



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PALERMO

CORSO DI LAUREA IN INGEGNERIA ELETTRONICA E FOTONICA

---

FACOLTÀ DI INGEGNERIA

DIPARTIMENTO DI ENERGIA, INGEGNERIA DELL'INFORMAZIONE E

MODELLI MATEMATICI

# Incremento dell'efficienza di celle solari DSSC tramite strato bloccante

**Tesi di Laurea di:**

Maurizio Salvatore Di Bella

**Relatori:**

Dott. Ing. Mauro Mosca

Dott. Ing. Roberto Macaluso

**Correlatore:**

Dott. Ing. Adriano Sacco

ANNO ACCADEMICO 2012-2013

---

MAGISTRALE



# Indice

Introduzione pag.3

## Capitolo 1

Energia Solare pag.7

1.1 Breve storia delle celle solari pag. 8

1.2 Materiali e Caratteristiche pag. 9

1.3 Principio di funzionamento dei dispositivi solari pag. 12

1.4 Tecnologie fotovoltaiche pag. 14

1.5 Mercato del Fotovoltaico pag. 20

1.6 Parametri e figure di merito delle celle fotovoltaiche pag.22

1.7 Modello circuitale pag.24

## Capitolo 2

Dye Sensitized Solar Cells pag.27

2.1 Struttura DSSC pag. 28

2.1.1 Substrati pag. 30

2.1.2 Fotoanodo pag. 30

2.1.3 Contro-elettrodo pag. 32

2.1.4 Colorante pag. 34

2.1.4.1 Colorante Metallo-Organico pag.35

2.1.4.2 Colorante Organico pag.36

2.1.4.3 Colorante Inorganico pag.36

2.1.5 Elettrolita pag. 37

<b>2.2</b>	<b>Principio di funzionamento</b>	<b>pag. 39</b>
<b>2.2.1</b>	<b>Assorbimento della luce</b>	<b>pag. 43</b>
<b>2.2.2</b>	<b>Separazione delle cariche</b>	<b>pag. 44</b>
<b>2.2.3</b>	<b>Trasporto di carica</b>	<b>pag. 45</b>
<b>2.2.4</b>	<b>Ricombinazione</b>	<b>pag. 47</b>
<b>2.3</b>	<b>Strato Bloccante</b>	<b>pag. 49</b>
<b>2.3.1</b>	<b>Esempi Strati Bloccanti</b>	<b>pag. 51</b>

## **Capitolo 3**

	<b>Apparati sperimentali, Fabbricazione delle celle e caratterizzazioni</b>	<b>pag. 56</b>
<b>3.1</b>	<b>Deposizione mediante LASER Impulsati (PLD)</b>	<b>pag. 56</b>
<b>3.1.2</b>	<b>Parametri dei vari campioni</b>	<b>pag. 58</b>
<b>3.2</b>	<b>Fabbricazione delle celle</b>	<b>pag. 60</b>
<b>3.2.1</b>	<b>Foto-anodi in TiO<sub>2</sub></b>	<b>pag. 61</b>
<b>3.2.2</b>	<b>Preparazione colorante e Processo di Sensitizzazione</b>	<b>pag. 63</b>
<b>3.2.3</b>	<b>Realizzazione Contro-elettrodo</b>	<b>pag. 64</b>
<b>3.2.4</b>	<b>Elettrolita</b>	<b>pag. 65</b>
<b>3.2.5</b>	<b>Membrane in PDMS</b>	<b>pag. 66</b>
<b>3.2.6</b>	<b>Clamping</b>	<b>pag. 67</b>
<b>3.2.7</b>	<b>Contatti</b>	<b>pag. 68</b>
<b>3.3</b>	<b>Tecniche di caratterizzazione delle DSSCs</b>	<b>pag. 68</b>
<b>3.3.1</b>	<b>Efficienza Quantica Esterna (EQE)</b>	<b>pag. 68</b>
<b>3.3.2</b>	<b>Caratteristica I-V</b>	<b>pag. 71</b>
<b>3.3.3</b>	<b>Spettroscopia d'impedenza elettrochimica (EIS)</b>	<b>pag. 74</b>

**3.3.4 Open Circuit Voltage Decay** pag. 79

**3.3.5 LabVIEW** pag. 82

## **Capitolo 4**

**Risultati Sperimentali** pag. 83

**4.1 Studi iniziale** pag. 83

**4.2 Ottimizzazione delle prestazioni fotovoltaiche** pag. 87

**4.2.1 Risultati delle misure sulle celle** pag. 90

## **Capitolo 5**

**Conclusioni** pag. 97

**Bibliografia** pag. 98

# Introduzione

In questi ultimi decenni la continua richiesta d'energia e l'aumento globale dei consumi hanno portato ad un crescente interesse per le fonti di approvvigionamento energetico alternative rispetto ai combustibili fossili.

In particolare in molti stati si sta investendo su nuovi mercati energetici sia a causa di problemi di natura economica (i periodici aumenti del prezzo del greggio, i blocchi nella distribuzione del gas, i problemi nel Medio Oriente) sia di natura ambientale. Infatti lo sfruttamento di una parte di queste risorse ha causato enormi danni come l'inquinamento atmosferico, le emissioni di gas serra, il riscaldamento globale ed il potenziale cambiamento climatico.

L'AIE (International Energy Agency) [1], l'organizzazione internazionale intergovernativa che ha il compito di coordinare le politiche energetiche dei paesi membri, si sta interessando dello sviluppo sostenibile, incentivando lo sviluppo delle fonti alternative e coordinando la ricerca su nuove fonti di energia, in modo da preservare l'ambiente dai cambiamenti climatici. Secondo i dati di quest'agenzia si stima che i consumi mondiali raddoppieranno entro il 2050, passando dagli attuali 435 mila petajoule (PJ) fino ad oltre 807 mila petajoule (PJ), mentre la produzione mondiale di elettricità aumenterà entro il 2050, portandosi dagli attuali 16 mila terawatt/ora (TWh) fino a circa 46 mila terawatt/ora (TWh). Risulta quindi facile intuire come una continua crescita della richiesta di energia in tempi ristretti, porterà ad un totale esaurimento dei combustibili fossili, che richiedono intere ere geologiche per generarsi.

Tra le fonti rinnovabili lo sfruttamento diretto dell'energia solare è sicuramente l'ambito sul quale si pongono le maggiori speranze e che attira l'interesse da parte della comunità scientifica.

Il Sole fornisce un'energia alla Terra pari a circa 120000 TW sotto forma di radiazioni elettromagnetiche, quindi ricoprendo lo 0,16 % della superficie terrestre con sistemi di conversione dell'energia solare aventi un'efficienza del 10 % si otterrebbero 20 TW di potenza, quantità ben maggiore rispetto alle attuali necessità energetiche mondiali.

L'energia solare arriva sulla Terra come radiazione elettromagnetica che va dall'infrarosso all'ultravioletto e che deve essere catturata portando i sistemi dal loro stato fondamentale ad uno stato a maggiore energia (creazione di una coppia elettrone-lacuna in un semiconduttore, eccitazione di un colorante, riscaldamento di un mezzo, etc.). L'energia così immagazzinata può essere direttamente convertita in energia elettrica. Tale conversione può avvenire attraverso vie alternative: si può ottenere energia elettrica per mezzo di sistemi termici (la radiazione scalda dell'acqua al fine di ottenere un vapore ad alta pressione che viene successivamente fatto espandere in una turbina); mediante biomasse vegetali; si può ottenere energia

elettrica in modo diretto mediante le celle fotovoltaiche, che si dividono in celle a stato solido (silicio mono- e poli-cristallino, o amorfo) in cui la separazione di carica è ottenuta grazie a giunzioni p-n; oppure celle fotovoltaiche a giunzione liquida, in cui la separazione di carica è ottenuta grazie alla giunzione elettrolita-semiconduttore.

Il materiale semiconduttore più utilizzato per la produzione di celle fotovoltaiche è il silicio il quale garantisce un'efficienza del 20 %. Anche se tali dispositivi hanno però il grosso difetto di essere ancora costosi e non facilmente smaltibili trascorso il loro tempo di vita. Inoltre il prezzo dell'energia solare prodotta mediante i sistemi fotovoltaici attualmente disponibili dovrebbe ridursi di 5 – 10 volte per poter competere con il costo dell'energia elettrica prodotta mediante combustibili fossili.

La ricerca ha portato ad alcune alternative molto interessanti tra cui spiccano le cosiddette Dye Sensitized Solar Cells (DSSC). Queste sono celle fotoelettrochimiche che accoppiano un materiale nanocristallino semiconduttore ad ampio band gap ad un monostrato di molecole di colorante al quale è demandato il compito di assorbire la radiazione. Queste celle forniscono efficienze più basse (10 %) rispetto alle comuni celle al silicio, ma hanno costi potenziali di produzioni notevolmente inferiori in quanto i materiali utilizzati sono notevolmente più economici. Il materiale semiconduttore ad ampio gap sul quale la ricerca ha concentrato maggiori attenzioni e che offre maggiori speranze è l'ossido di titanio.

In questa tesi sono state analizzate le problematiche relative alle celle solari DSSC e su possibili soluzioni tecnologiche atte ad incrementare l'efficienza. In particolare ci si è concentrati sulla realizzazione ed sul testing di celle solari fabbricate con diversi spessori di strato bloccante realizzati tramite la tecnica della Pulsed Laser Deposition, che ha permesso di apportare miglioramenti rispetto alla cella DSSC standard.

Questo lavoro di tesi è frutto della collaborazione del gruppo di ricercatori del TFL (Thin Film Lab) dell'Università degli Studi di Palermo, del Center for Space Human Robotics dell'Istituto Italiano di Tecnologia (IIT) sito a Torino e del Politecnico di Torino che si occupano di sviluppare e testare le Dye Sensitized Solar Cells.

Nella prima parte si darà un quadro complessivo del mercato delle fonti energetiche, in particolare quelle rinnovabili, soffermando l'attenzione sul fotovoltaico. In seguito verranno introdotte le celle DSSC, spiegando struttura e meccanismi di funzionamento come l'assorbimento della luce, la separazione, il trasporto e la ricombinazione di carica e verrà spiegato il ruolo dello strato bloccante. Successivamente si esamineranno i materiali utilizzati per la realizzazione delle diverse componenti delle DSSC.

Nella seconda parte verrà illustrata la fase sperimentale svolta presso i laboratori dell'IIT di Torino e del TFL dell'Università degli Studi di Palermo. Nello specifico verrà illustrata la fabbricazione degli strati bloccanti (*blocking layer*) tramite la tecnica PLD e le procedure di fabbricazione e la caratterizzazione relativa a celle DSSC. Verranno esposti i risultati relativi al confronto tra queste e i miglioramenti apportati grazie all'inserimento di tale strato.

# Capitolo 1

## Energia solare

I dispositivi fotovoltaici utilizzano la radiazione emessa dal sole, che varia in base alla latitudine, all'orario, alle condizioni atmosferiche e alle diverse lunghezze d'onda dello spettro.

La radiazione solare è l'energia elettromagnetica irradiata dal Sole in seguito a reazioni di fusione termonucleare dell'idrogeno in atomi di elio. Essa viene emessa dalla fotosfera solare ad una temperatura di 6000K ed ha uno spettro simile a quello di un corpo nero avente la stessa temperatura. Durante l'attraversamento dell'atmosfera terrestre, la radiazione solare subisce effetti diversi. Si definisce la costante solare come l'intensità di radiazione solare che si ha sulla Terra ed è circa  $1353 \text{ kW/m}^2$  [2]. Attraversando l'atmosfera terrestre, la radiazione solare viene attenuata a causa di scattering con le molecole dell'aria, particelle di polvere, aerosol. In particolare, parte della radiazione solare viene riflessa verso lo spazio, principalmente grazie alle nubi; un'altra parte si diffonde in tutte le direzioni a causa dello scattering con le molecole di azoto, ossigeno, vapore d'acqua, anidride carbonica e ozono; un'altra parte viene assorbita dalle molecole costituenti l'atmosfera le quali, riscaldandosi, emettono radiazione infrarossa; ed infine una parte raggiunge la superficie della Terra.

A seconda della composizione dell'atmosfera, la distribuzione spettrale della radiazione solare che incide sulla superficie terrestre varia: se ci mettiamo al suolo, per esempio, l'intervallo di lunghezze d'onda dell'energia solare è compreso tra  $0,2 \mu\text{m}$  e  $2,5 \mu\text{m}$  e può essere suddiviso principalmente in tre regioni:

- $200 \text{ nm} - 380 \text{ nm}$ : ultravioletto (6,4 % dell'energia totale presente nello spettro);
- $380 \text{ nm} - 780 \text{ nm}$ : visibile (48 %);
- $780 \text{ nm} - 2500 \text{ nm}$ : infrarosso (45,6 %).

La densità di potenza della radiazione solare si riduce con l'aumentare dello spessore dello strato d'aria attraversato, ed assume valori che variano tra  $1000$  e  $300 \text{ W/m}^2$ . Il valore  $1 \text{ kW/m}^2$  ( $100 \text{ mW/cm}^2$ , definito anche come 1 Sun) corrisponde al massimo irraggiamento al suolo su superficie orizzontale con il Sole allo Zenith e atmosfera perfettamente trasparente.

Dall'energia solare possiamo ottenere direttamente energia elettrica convertendola tramite le celle fotovoltaiche.

In questo lavoro ci occuperemo di Celle Fotovoltaiche a Giunzione Liquida, ma prima verrà effettuata una panoramica generale sulle celle fotovoltaiche.

## 1.1 Breve storia delle celle solari

I primi lavori che hanno portato all'utilizzo dell'energia solare per la produzione di elettricità risalgono agli inizi del diciannovesimo secolo grazie agli studi di Becquerel su un dispositivo che può essere considerato come l'antenato della cella elettrochimica, costituito da due elettrodi immersi in una soluzione di un alogenuro. Tale dispositivo, se illuminato, permetteva il passaggio di corrente tra i due elettrodi: tale fenomeno prese il nome di effetto fotovoltaico e venne spiegato fisicamente quasi un secolo dopo da Einstein, che teorizzò l'effetto fotoelettrico [2].

Lo studio su tale effetto fu approfondito da Heinrich Hertz, ed in seguito da Willoughby Smith, William Adam e Richard Day verso la fine dell'ottocento, i quali conclusero che tali celle erano in grado di convertire la luce in elettricità con una efficienza compresa fra 1% e il 2%.

Lo studio sulla fotosensibilità di alcuni materiali fu intrapreso da Daguerre, poi da Talbot, che studiarono rispettivamente lo ioduro e i semiconduttori alogenuri di argento.

Nel 1873 Vogel scoprì che utilizzando coloranti organici si riusciva ad estendere la risposta ad un intervallo di lunghezze d'onda maggiore, superiore a quella degli alogenuri d'argento che era intorno ai 460 nm. Il primo ad introdurre i coloranti fotosensibilizzatori nell'elettrochimica fu Moser, mentre la nascita della fotoelettrochimica moderna è attribuita a Gerischer, Brattain e Garret.

Bisogna aspettare il 1954 quando nei Bell Telephone Laboratories venne sviluppata e creata la prima cella solare al Si con un'efficienza del 4,5% per opera di Daryl Chapin, Calvin Fuller e Gerald Pearson. Tale efficienza è stata calcolata come rapporto fra la potenza generata e quella della sorgente [3]. Quest'efficienza era maggiore rispetto a quella delle prime celle elettrochimiche in quanto i tre ricercatori avevano introdotto delle impurità nel silicio, drogandolo in modo da realizzare una giunzione p-n, così da aumentarne le proprietà di assorbimento della radiazione e di trasporto elettrico. Per la prima volta tali celle al silicio furono applicate nel 1958 nel satellite Vanguard 1 che, grazie all'energia da esse prodotta, gli hanno permesso di restare a tempo indeterminato in orbita geostazionaria. Quindi dalla metà degli anni '70 le celle al silicio furono applicate in campo aerospaziale e in seguito vennero applicate all'elettronica di consumo, nei sistemi per la comunicazione e la trasmissione dei segnali.

Tuttavia solo a partire dagli anni '90 il fotovoltaico è diventato d'interesse per la produzione d'energia [3]. E' evidente che per incentivare l'uso di solare fotovoltaico terrestre sono necessari maggiori sforzi finalizzati a migliorare l'efficienza di



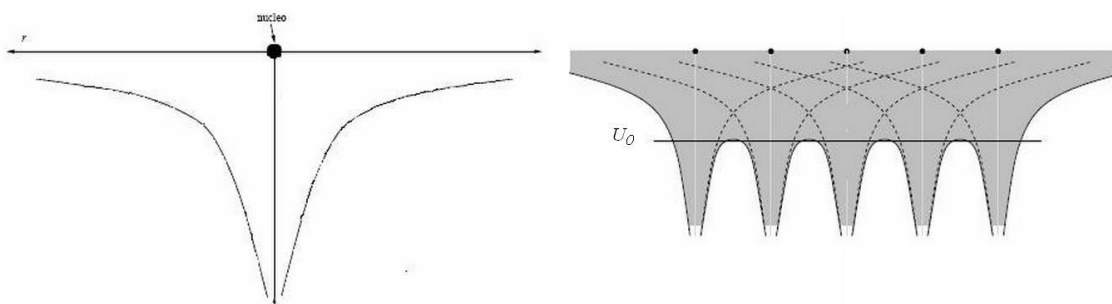
conversione energetica delle celle. Tali tentativi possono essere riassunti principalmente con l'aumento dei tempi di vita dei moduli (raggruppamenti di celle), la riduzione dei costi di produzione, dei costi di installazione, dell'impatto ambientale della produzione e del costo della distribuzione di celle solari [2].

## 1.2 Materiali e Caratteristiche

Tutti i materiali presenti in natura possono essere divisi in tre grosse famiglie in funzione delle loro caratteristiche elettriche: metalli, semiconduttori e isolanti. Essi si differenziano in base alla posizione delle bande che ne caratterizzano la struttura elettronica:

- . Banda di valenza;
- . Banda proibita;
- . Banda di conduzione.

Le bande sono un insieme di livelli energetici possibili o proibiti per gli elettroni e nascono dalla descrizione del solido cristallino attraverso un sistema a singola particella, dove l'elettrone è sottoposto ad un potenziale attrattivo periodico che descrive il reticolo. Tale potenziale, rappresentato in figura 1.1, è ottenuto dalla sovrapposizione del potenziale degli ioni visti come fissi, secondo l'approssimazione di disaccoppiamento adiabatico, intorno ai siti reticolari dove ci sono i punti critici dell'energia, minimi o massimi.

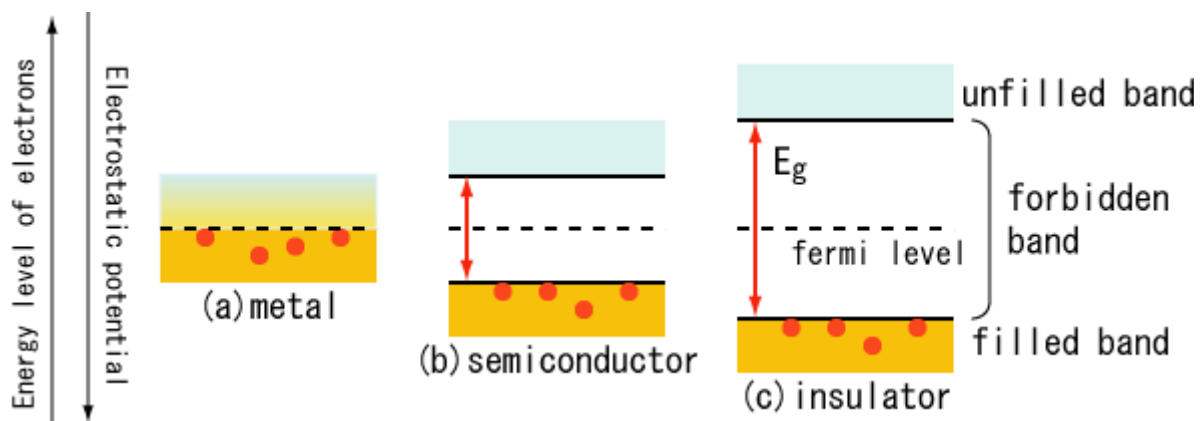


**Figura 1.1:**  
Andamento del  
potenziale del

potenziale atomico  $U(r)$  (sinistra) e del potenziale visto da un elettrone all'interno di un solido (destra). Esso è dato dalla sovrapposizione dei potenziali generati dai singoli nuclei (curve tratteggiate).

Quando gli atomi isolati si uniscono per formare il cristallo, la struttura dei livelli energetici degli elettroni più esterni e le corrispondenti funzioni d'onda vengono drasticamente modificate.

Mentre i livelli energetici e le funzioni d'onda degli elettroni degli strati interni non vengono apprezzabilmente cambiati, di modo che tali elettroni rimangono vincolati ai singoli atomi, i livelli più esterni risultano sensibilmente alterati dalla presenza degli atomi vicini; al posto dei singoli livelli energetici nettamente distinti presenti nell'atomo isolato si ha formazione di una fitta banda di livelli energetici a cui corrispondono stati elettronici delocalizzati (figura 1.2). In altri termini, un elettrone che occupa uno dei livelli della banda non è vincolato ad un atomo ma è condiviso da diversi atomi del cristallo. Sono proprio gli elettroni appartenenti a tale banda, chiamata banda di valenza, non essendo confinati all'interno di un singolo atomo, a contribuire alla conduzione elettrica.



**Figura 1.2:** Disposizione delle bande di energia per materiali conduttori(a), semiconduttori(b) e isolanti(c).

Al di sopra della banda di valenza si ha la formazione di altre bande di energia, separate una dall'altra da intervalli proibiti di energia, chiamati gap energetici. La disposizione di tali bande ci permette di suddividere i materiali in conduttori, semiconduttori ed isolanti.

È noto che il processo di conduzione elettrica in un solido consiste in un moto di elettroni orientato nella direzione in cui viene applicato un campo elettrico dall'esterno. In termini di energia ciò significa che un materiale può condurre se gli elettroni della banda di valenza possono, acquistando energia dal campo, occupare degli stati energetici liberi. Nei conduttori, data la sovrapposizione delle bande (vedi fig. 1.2(a)), gli elettroni di valenza, anche sotto l'azione di un debole campo elettrico, hanno la possibilità di occupare un gran numero di stati liberi della banda di conduzione e quindi in tali materiali il fenomeno della conduzione non solo è possibile, ma richiede dall'esterno una quantità minima di energia.

Molto differente è la situazione negli isolanti: in questo caso, come è indicato schematicamente in fig. 1.2(c), gli elettroni di valenza, fortemente legati al loro nucleo, riempiono totalmente la banda di valenza e non possono occupare, a causa del

valore notevole della banda interdotta, gli stati liberi della banda di conduzione, tranne che non venga loro impartita dall'esterno una energia molto elevata (ad esempio, nel caso della rottura degli isolanti). Quindi in condizioni normali nei materiali isolanti il processo di conduzione è impossibile. Il caso intermedio è rappresentato dai materiali semiconduttori, che hanno la distribuzione delle bande del tipo indicato in fig. 1.2(b), con valori della banda interdotta  $E_g$  pari ad  $E_c - E_v$ , dell'ordine dell'elettron-volt.

Se valutiamo l'energia di eccitazione termica, considerando che la temperatura ambiente è circa 300 K, e l'energia corrispondente è pari a  $k_B T = 0,025$  eV ( $k_B$  è la costante di Boltzmann), otteniamo che negli isolanti l'eccitazione termica non basta a promuovere elettroni dagli stati occupati a quelli permessi vuoti a causa dell'elevato gap mentre nei metalli quest'energia permette agli elettroni di essere eccitati in stati elettronici non occupati e quindi disponibili per contribuire alla conduzione elettrica, qualora il solido sia sottoposto ad un campo elettrico.

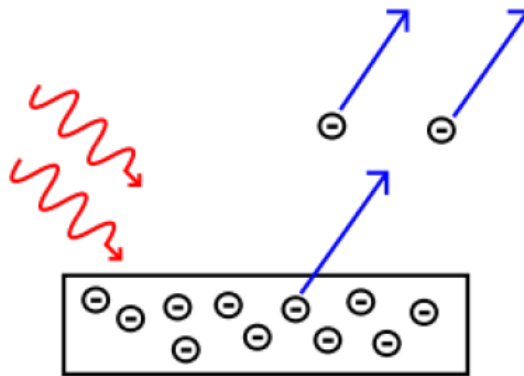
I semiconduttori possono essere considerati come degli isolanti a piccolo gap, dove l'ultima banda è totalmente occupata (la banda di valenza) mentre quella di conduzione è totalmente vuota. Queste due bande sono separate da un intervallo proibito  $E_g$ , dell'ordine di pochi eV. Quindi un certo numero di elettroni verrà a trovarsi nella banda di conduzione, avendo ricevuto dall'agitazione termica l'energia necessaria a compiere il "salto". Questi elettroni, promossi nella banda di conduzione, possono adesso muoversi sotto l'azione di un campo elettrico; tali stati vuoti nella banda di valenza (BV), prendono il nome di lacune; il materiale presenterà dunque una certa conduttività elettrica, intermedia fra quella elevata di un conduttore metallico e quella quasi nulla di un buon isolante.

I semiconduttori ideali, privi di difetti e impurità vengono definiti intrinseci, mentre se sostituiamo alcuni atomi del reticolo cristallino con atomi di specie diverse, stiamo drogando il semiconduttore che diventa estrinseco. Ciò permette di aumentare il numero di portatori disponibili per la conduzione, cioè otteniamo un eccesso di elettroni o di lacune a seconda del tipo di atomo introdotto, donatore o accettore. Dal punto di vista del diagramma a bande drogare vuol dire introdurre dei livelli aggiuntivi nella gap proibita, rispettivamente nelle prossimità della banda di conduzione per i primi e di quella di valenza per i secondi.

Quindi per agitazione termica nei semiconduttori estrinseci, nel caso degli accettori gli elettroni passeranno dalla BV ai livelli introdotti dal drogante, facendo sì che le lacune create in BV assicurino la conduzione; nel caso dei donatori, gli elettroni sono promossi dai livelli introdotti dal drogante alla banda di conduzione, assicurando un trasporto di tipo elettronico. Inoltre se droghiamo due regioni affacciate dello stesso semiconduttore in modo opposto otteniamo una giunzione p-n.

### 1.3 Principio di funzionamento dei dispositivi solari

Le celle solari si basano sull'utilizzo di materiali semiconduttori nei quali grazie all'assorbimento ottico di onde elettromagnetiche, si genera un flusso di corrente. Il meccanismo si basa sullo scambio di energia tra onde elettromagnetiche e gli elettroni stessi, i quali raggiungono livelli energetici superiori oppure fuoriescono dal materiale se raggiungono il livello di vuoto, come si può vedere in figura 1.3.



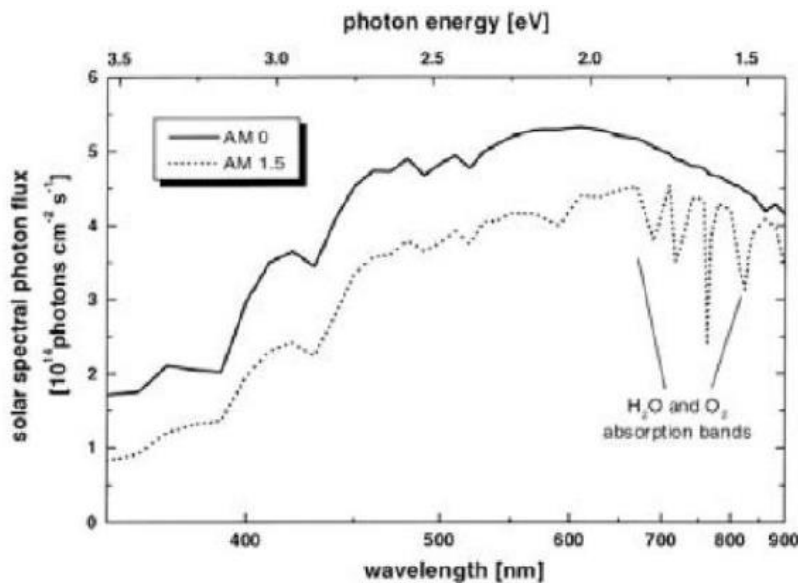
**Figura 1.3:** Emissione di elettroni per effetto fotoelettrico

Il processo di emissione di elettroni per effetto fotoelettrico può avvenire solo in presenza di radiazione elettromagnetica, la cui energia sia sufficiente per le transizioni degli elettroni tra i livelli energetici del materiale ed obbedisce alla seguente formula:

$$h\nu = \Phi + E_k \quad (1.1)$$

dove  $h$  è la costante di Planck,  $\nu$  è la frequenza della radiazione elettromagnetica incidente,  $\Phi$  è il lavoro di estrazione del materiale e  $E_k$  l'energia cinetica dell'elettrone emesso. In una cella solare, però non si verifica l'emissione di elettroni, ma lo spostamento degli stessi a stati eccitati con un livello energetico superiore (effetto fotoelettrico interno); comunemente l'assorbimento di fotoni avviene per energie uguali o superiori al band-gap nei semiconduttori, mentre per le molecole organiche si considera la differenza di energia tra HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) e LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital).

Per questo motivo materiali o molecole differenti possono assorbire porzioni differenti dello spettro solare: in figura 1.4 è mostrato il flusso di fotoni a seconda dell'energia o della lunghezza d'onda [1]. Si può notare la distinzione tra AM (Air Mass) 0, corrispondente allo spettro osservabile nello spazio, e AM 1.5, la condizione media misurabile sulla terra: più precisamente si tratta dell'intensità misurabile al livello del mare quando il sole forma un angolo di  $48.2^\circ$  dallo zenit.



**Figura 1.4:** Flusso di fotoni proveniente dal sole a seconda dell'energia (riportata sulla parte superiore del grafico) o della lunghezza d'onda (scala in basso): AM (Air Mass) 0 corrisponde allo spettro osservabile nello spazio, AM 1.5 è la condizione media misurabile sulla terra [1].

L'energia luminosa incidente genera una differenza di potenziale (tensione) che può essere usata per generare corrente elettrica.

Quindi per avere l'effetto fotoelettrico interno è necessario collegare il semiconduttore ad un generatore di tensione per avere un moto ordinato di cariche che generi una corrente elettrica, mentre nel processo fotovoltaico si ha l'interazione dei fotoni della radiazione luminosa con i portatori di carica, sia elettroni che lacune di una giunzione p-n di un semiconduttore ottenendo così il passaggio di corrente senza ricorrere a un generatore di tensione[4].

Un dispositivo fotovoltaico è capace di convertire la radiazione incidente in energia elettrica. Nel processo di conversione fotovoltaica è possibile individuare le seguenti fasi:

- Assorbimento della luce che causa una transizione del materiale assorbente dallo stato fondamentale allo stato eccitato;
- Conversione dello stato eccitato in una coppia di cariche positiva e negativa;
- Meccanismo di trasporto che permette il moto della particella positiva e negativa in direzioni opposte, rispettivamente verso l'anodo e il catodo.

Le cariche negative, ovvero gli elettroni, durante il loro percorso verso il catodo, perdono la loro energia alimentando un carico esterno e infine ritornano all'anodo. Gli elettroni terminano il loro percorso tornando all'anodo completando l'ultima fase

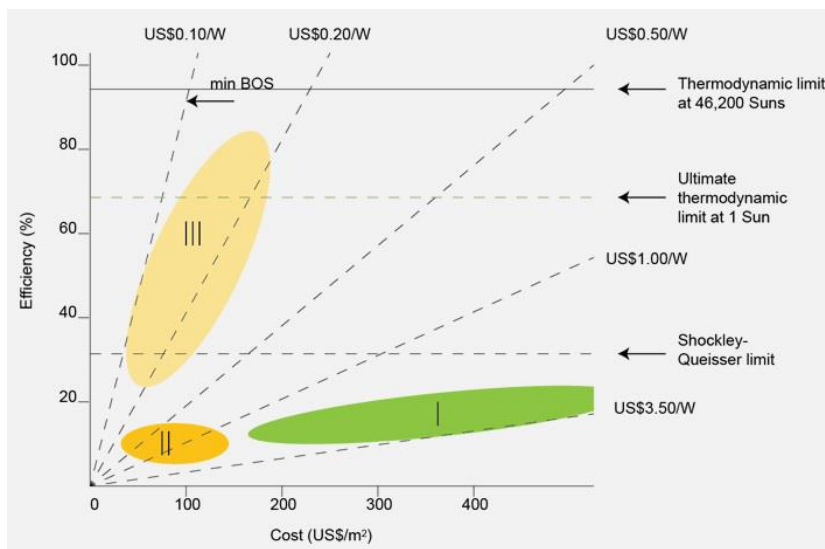
della conversione fotovoltaica, ricombinandosi con un portatore di carica positiva all'anodo e facendo tornare il materiale allo stato fondamentale.

## 1.4 Tecnologie fotovoltaiche

Nel campo del fotovoltaico troviamo come materiale più diffuso il silicio non tanto per le sue proprietà di assorbimento della luce, bensì per il fatto che l'industria dei semiconduttori produce enormi quantitativi di silicio d'alta qualità. Le celle al silicio possono essere catalogate a seconda della qualità del materiale di partenza. Le celle in silicio (Si) monocristallino hanno un'efficienza compresa tra il 16,5% e il 22%, quelle in silicio policristallino tra il 14,5% e il 20%; infine le celle in silicio amorfo (a-Si), che appartengono alla categoria delle celle a film sottile assieme a quelle in CIS (*Copper, Indium, Selenide*) CIGS (*Copper, Indium, Gallium, Diselenide*) e CdTe (Telloruro di Cadmio) hanno un'efficienza che varia, a seconda dei diversi tipi, tra il 7% e il 15% [3].

La fisica e la chimica di questi processi sono legate al tipo di cella e ai materiali utilizzati. L'efficienza di una cella solare dipende dall'efficienza dei singoli passaggi e può essere migliorata con l'ingegnerizzazione dei materiali utilizzati e del design del dispositivo.

Una panoramica generale sull'evoluzione e lo sviluppo delle tecnologie utilizzate si può avere individuando tre generazioni di celle solari che sono presentate sinteticamente nella figura 1.5.



**Figura 1.5:** Le tre generazioni delle celle solari in rapporto all'efficienza ed ai costi di produzione[9].

In figura 1.5 abbiamo un grafico riassuntivo delle tre generazioni e i due limiti che caratterizzano tali dispositivi: quello termodinamico e quello di Shockley-Queisser.

Il primo sancisce il limite entro il quale si può raggiungere l'efficienza massima di conversione della luce solare; il sole viene modellizzato con un corpo nero alla temperatura di circa 6000 K e la cella ad una temperatura di 300 K. L'efficienza in questo caso è prossima a quella di Carnot:

$$\eta=1-T_1/T_2 \quad (1.2)$$

Dove  $T_2$  è la temperatura del sole,  $T_1$  è quella della cella e la massima resa teorica è pari a 93,3% [3].

Il secondo limite teorizzato considera una cella solare a giunzione singola al silicio e si attesta al 33% di efficienza. Tale valore venne calcolato da William Shockley e Hans Queisser nel 1961 esaminando la quantità di energia elettrica che viene estratta per ogni fotone incidente. Shockley e Queisser ricavarono tale limite attraverso una teoria termodinamica che si basa sul principio del bilancio dettagliato [4], applicando le seguenti semplificazioni:

- Il sole viene visto come un corpo nero a 6000 K;
- La cella solare, supponendo che presenti un comportamento uniforme rispetto alla temperatura, è considerata come un corpo nero a 300 K;
- Lo spessore della zona attiva è tale da assorbire tutti i fotoni con energia superiore al gap energetico;
- Tutti i fotoni con tale energia generano coppie elettrone-lacuna;
- La ricombinazione avviene mediante processi radiativi;
- Tutte le coppie di portatori che non sono soggette alla ricombinazione radiativa sono estratte;
- Tutti i portatori eccitati rilassano tramite l'emissione di fononi.

Il limite ricavato teoricamente da Shockley e Queisser è dovuto principalmente a due tipi di perdite legate allo spettro solare:

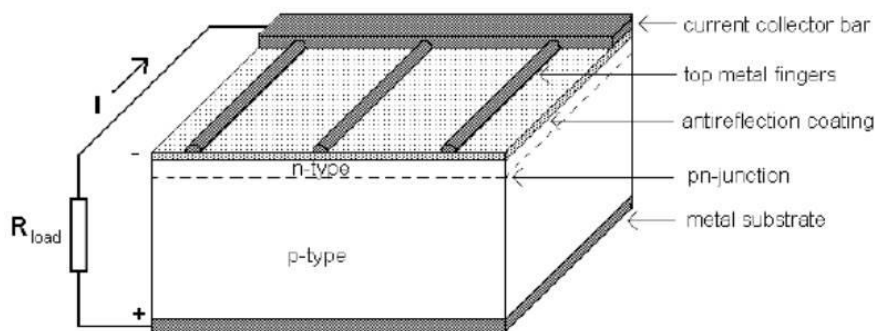
1) Solo una parte dello spettro solare ha l'energia necessaria a causare una transizione dalla banda di valenza a quella di conduzione, ovvero i fotoni con energia superiore al gap del silicio (1.2 eV) poco meno dell'80%;

2) I fotoni con energia superiore alla banda proibita danno luogo alla transizione ma perdono l'energia in eccesso generando calore in seguito alla termalizzazione dell'elettrone in banda di conduzione [5].

Il limite Shockley-Queisser potrebbe essere superato agendo in tre direzioni: modificando il band gap dei materiali semiconduttori, riducendo la dissipazione termica ed aumentando la concentrazione della radiazione solare.

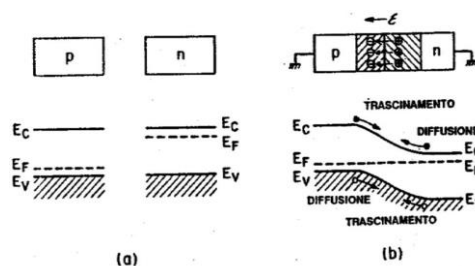
Passiamo alla descrizione delle tre generazioni; la prima è quella delle celle solari formate da wafer di Si mono e policristallino; gli svantaggi sono i costi dei processi di produzione, la necessità di spessori elevati (intorno ai 300  $\mu\text{m}$ ) a causa del basso coefficiente di assorbimento, e la fragilità di tali wafer che ne pregiudica il trasporto e la manipolazione. Il Si ha un ruolo preponderante nel settore fotovoltaico grazie all'ampia capacità tecnologica di trattare il semiconduttore fino a renderlo un dispositivo fotovoltaico, all'abbondanza dello stesso in natura; ma ciò nonostante la produzione di moduli fotovoltaici è vincolata ai costi elevati delle tecniche di produzione del Si ultra puro[3].

I dispositivi appartenenti a questo gruppo sono basati su giunzioni  $p-n$ , formati da due tipi diversi di semiconduttore uno drogato  $p$  e l'altro  $n$ , un rivestimento antiriflesso, dei collettori di corrente ed un substrato metallico per la collezione delle cariche fotogenerate dal lato  $n$  (elettroni) e da quello  $p$  (lacune) vedi figura 1.6.



**Figura 1.6:** Cella solare a giunzione  $p-n$  standard in una delle sue prime configurazioni.

Tale dispositivo elettronico si ottiene crescendo su un substrato di tipo  $p$  una zona di tipo  $n$ . Il silicio di tipo  $p$  è drogato con impurità appartenenti al III gruppo, mentre quello  $n$  è drogato con quelle appartenenti al gruppo V. A causa della diffusione nella zona di contatto si genera un flusso di cariche opposte, tali da creare una zona svuotata di cariche mobili. Quindi si viene così a formare uno strato idealmente privo di portatori di carica. Poiché però sono rimasti sui due lati rispettivamente gli atomi donatori e accettori, con carica non nulla dopo aver ceduto o acquisito elettroni, si forma un campo elettrico all'interfaccia. Dopo un certo intervallo di tempo, si ottiene una situazione di equilibrio dove si ha un flusso netto nullo e i livelli di Fermi dei due materiali si portano allo stesso valore, come in figura. 1.7.



**Figura 1.7:** Semiconduttori uniformemente drogati prima dell'equilibrio (a) Giunzione all'equilibrio e rispettivo diagramma a bande(b) [6].



In condizioni di equilibrio termodinamico, le distribuzioni di carica nella regione di svuotamento assumono valori costanti, mentre l'estensione della regione di svuotamento è inversamente proporzionale alla percentuale di drogaggio. Se si applica un campo elettrico è possibile sbilanciare le concentrazioni di portatori (elettroni e lacune) variandone quindi il flusso e di conseguenza le correnti. Quando polarizziamo in modo diretto, applicando una tensione positiva, riduciamo la tensione ai capi della regione di svuotamento e la corrente di trascinamento, legata al campo elettrico. Allo stesso tempo aumenta quella di diffusione, causando un'iniezione di portatori minoritari: elettroni iniettati nel lato  $p$  e lacune nel lato  $n$ . La situazione opposta si verifica in polarizzazione inversa, dove aumenta la tensione ai capi della regione svuotata e la corrente di trascinamento a discapito della corrente di diffusione. La corrente inversa si riduce ed i portatori iniettati sono i maggioritari: elettroni iniettati nel lato  $n$  e lacune nel lato  $p$ .

Quando tale dispositivo viene illuminato, i fotoni aventi energia maggiore del gap energetico vengono assorbiti eccitando gli elettroni che passano dalla banda di valenza a quella di conduzione, e si creano lacune in banda di valenza. Affinché una giunzione possa essere utilizzata come un dispositivo fotovoltaico è richiesta un'alta cristallinità del semiconduttore, in modo che i portatori possano muoversi nel materiale con un grande libero cammino medio.

In condizioni d'illuminazione si ha un elevato numero di portatori all'interno della cella, ovvero nella giunzione; nella regione di svuotamento o entro la loro lunghezza di diffusione, si generano portatori minoritari (lacune nel lato  $n$  ed elettroni nel lato drogato  $p$ ) che sono trascinati dal campo elettrico di built-in ai lati opposti della giunzione[7].

I portatori maggioritari (lacune nel lato  $p$  e elettroni nel lato  $n$ ) si accumulano nelle rispettive regioni, generando una tensione tra i lati opposti della giunzione e tra i contatti elettrici, e collegando un carico agli elettrodi questo viene percorso da un flusso di corrente.

Il comportamento delle celle di prima generazione può essere riassunto in tre fasi:

- 1) L'assorbimento della luce nelle giunzioni  $p-n$  avviene attraverso la promozione di elettroni del semiconduttore in banda di conduzione;
- 2) La separazione di carica è ottenuta mediante il campo elettrico interno;
- 3) La raccolta delle cariche avviene ai contatti elettrici[6].

L'utilizzo di semiconduttori in dispositivo bulk, dallo spessore di centinaia di micron, ha destato il problema del consumo elevato di silicio, il cui prezzo è andato crescendo: la soluzione si è presentata con le celle a film sottile o di seconda generazione.

In quest'ultima si sfruttano materiali con un coefficiente di assorbimento ottico molto superiore rispetto a quello del Si cristallino e si hanno quindi spessori 100 volte più sottili rispetto alle precedenti, depositate su substrati in vetro. I materiali utilizzati sono il solfuro di cadmio (CdS), il silicio amorfo (a-Si), il diselenuro di rame ed indio (CIGS), il tellururo di cadmio (CdTe). Il processo di generazione di carica in questi tipi di dispositivi sfrutta gli stessi principi fisici descritti per le celle in Si monocristallino. Il vantaggio di tali celle è la riduzione dei costi di manifattura, in quanto l'assemblaggio non avviene per singolo pannello, ma su larga superficie. Inoltre la flessibilità che, unita alla possibilità di integrare substrati plastici, ha permesso di creare pannelli arrotolabili e adatti a superfici curve. Le tecnologie impiegate sono più economiche e produttive, come la CVD (Chemical Vapor Deposition) o addirittura tecniche di stampa, con inchiostri contenenti semiconduttori.

I materiali per il fotovoltaico di seconda generazione hanno un maggiore coefficiente di assorbimento rispetto al silicio cristallino, essendo per la maggior parte semiconduttori a gap diretto. Tutte le celle di seconda generazione sono realizzabili attraverso tecniche di stampa a basso costo, le cosiddette tecniche roll-to-roll. Prevedono però la deposizione di metalli rari quali l'indio o di sali di cadmio, materiali tossici ed inquinanti, sotto forma d'inchiostri su supporti flessibili. Ad eccezione del silicio amorfo, gli altri materiali utilizzati sono altamente tossici e possono causare problemi soprattutto per quanto riguarda lo smaltimento dei rifiuti a fine vita.

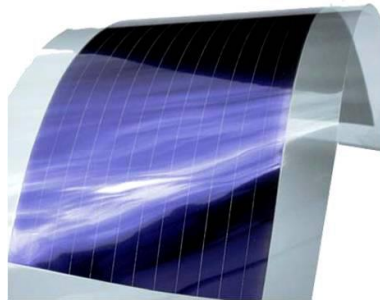
Anche le celle a silicio amorfo, rispetto al silicio cristallino, assorbono più efficacemente la radiazione. Ciò ha permesso di ridurre gli spessori sino a 300 volte, raggiungendo inoltre miglioramenti nei valori d'efficienza grazie all'impiego di celle a tripla giunzione, arrivando al 6,4% nei moduli [3]. Tali celle si ottengono sovrapponendo tre celle con materiali a diverso band gap, grazie alla diversa concentrazione di a-Si e Ge, tale da assorbire lunghezze d'onda diverse, preferenzialmente la luce rossa, verde e blu. Spesso si introduce uno strato riflettente in Al/ZnO, così che il film sottile della cella assorbe anche a livelli di irradiazione più bassa ed in presenza di luce diffusa [3].

Le CIGS sono le celle a film sottile che complessivamente raggiungono efficienze maggiori, arrivando a prestazioni simili alle celle in silicio policristallino con efficienze che vanno dal 13 al 19,5%, ma si differenziano da queste in quanto spesso le loro prestazioni migliorano col passare del tempo [3], vedi figura 1.9.

Le CdTe hanno anch'esse prestazioni paragonabili alle celle al Si cristallino, col vantaggio di usare solo l'1% del materiale che viene impiegato nella produzione nel fotovoltaico a base di silicio cristallino. Il CdTe è un semiconduttore a gap diretto, questa caratteristica della struttura a bande facilita l'assorbimento della radiazione luminosa. Esistono, inoltre, altri vantaggi, quali ad esempio il buon assorbimento in condizione di luce diffusa, di nuvolosità e nelle ore del giorno caratterizzate da una riduzione d'efficienza (l'alba ed il tramonto). Queste celle garantiscono inoltre buone

prestazioni anche con l'aumento della temperatura; infine lo smaltimento e il riciclaggio ha costi minori dei moduli al Si. Tuttavia un grosso limite di questo materiale è legato alle sostanze tossiche ed inquinanti che si generano in fase di produzione [3].

Le CIS sono moduli integrati orizzontalmente a base di diselenuro di rame ed indio che riescono ad assorbire gran parte dello spettro solare anche in condizioni meteorologiche avverse. Hanno una buona affidabilità ed efficienze paragonabili a quelle del Si cristallino, inoltre il loro aspetto estetico le rende interessanti anche dal punto di vista dell'integrazione architettonica.



**Figura 1.9:** Pannello in CIGS su materiale polimerico.

All'inizio degli anni '90 si svilupparono le prime celle della cosiddetta “terza generazione”, che include le celle organiche polimeriche, le organiche di tipo “a piccole molecole”, le celle sensibilizzate a colorante a giunzione liquida e le celle sensibilizzate a colorante a giunzione solida. Queste ultime due categorie appartengono alle DSSC (Dye-Sensitized Solar Cells). Le DSSCs differiscono da quelli appartenenti alle generazioni precedenti poiché non sono formate da giunzioni p-n.

Le celle organiche polimeriche sono costituite da un anodo di vetro conduttivo e un catodo metallico tra cui è posto il “polymer blend”, ossia una miscela eterogenea di due polimeri immiscibili, uno conduttivo e donatore di elettroni, e uno drogante e accettore di elettroni, che creano l'interfaccia necessaria alla separazione delle cariche e al loro trasporto verso gli elettrodi. Tali celle hanno diversi vantaggi tra cui il basso costo dei materiali, l'utilizzo di tecnologie semplici ed economiche (spin casting, screen printing, fotolitografia) e la possibilità di realizzare celle flessibili. Tuttavia l'efficienza di questi dispositivi è bassa a causa dell'elevata ricombinazione di carica. Le celle solari organiche di tipo Small Molecules sono realizzate con molecole di basso peso molecolare. La differenza rispetto alle celle organiche polimeriche precedentemente presentate è legata alla presenza di un doppio strato polimerico che funziona come un'eterogiunzione. L'interfaccia ottenuta consente una maggiore dissociazione degli eccitoni.

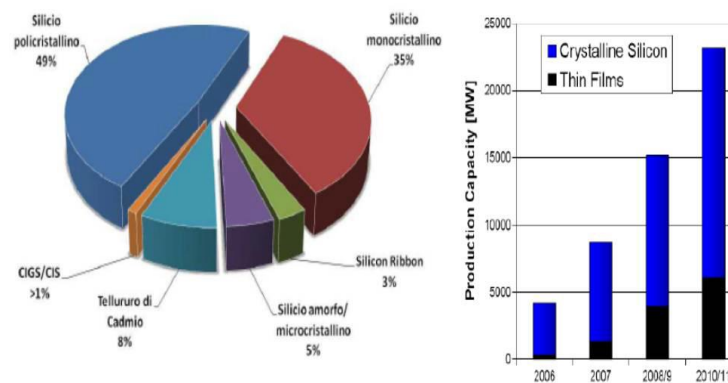
Le Dye Sensitized Solar Cells (DSSC) sono celle fotoelettrochimiche definite celle a giunzione liquida (o ibrida). L'efficienza raggiunta recentemente nei laboratori di

Michael Graetzel è superiore al 10% [8]. Tra i vantaggi di questo tipo di dispositivi vi sono i bassi costi di produzione (0.3 €/Wp ca. dove Wp indica la potenza nominale in uscita dalla cella cioè i watt di picco) e il breve tempo di rientro dell'investimento iniziale (inferiore a 1 anno) [3].

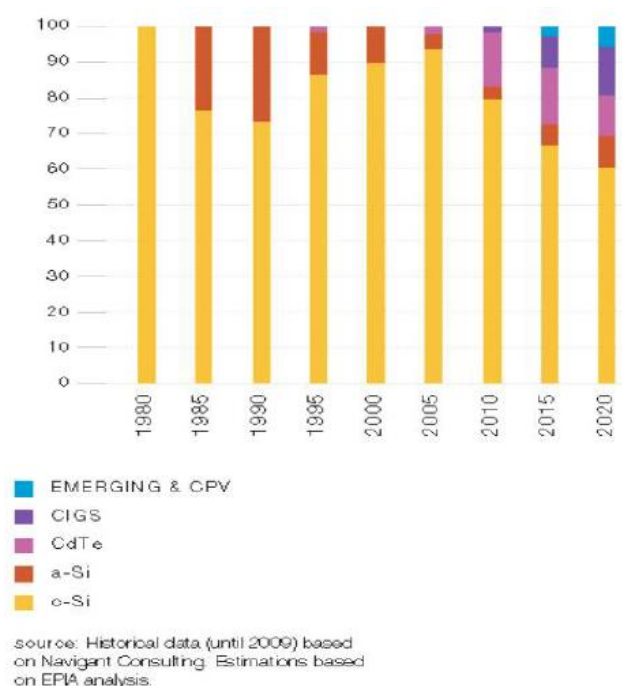
Le DSSC consentono diverse opportunità nell'ambito del design grazie alla possibilità di colorazione, alla flessibilità e alla leggerezza dei materiali utilizzati. Inoltre consentono di catturare la luce da diversi angoli e in ambienti chiusi quindi anche in casa e negli uffici. La struttura ed il principio di funzionamento delle DSSC, dispositivi oggetto di questa tesi, saranno approfonditi nel capitolo 2.

## 1.5 Mercato del Fotovoltaico

La produzione fotovoltaica mondiale delle diverse celle appartenenti alle “tre generazioni” è riassunta nella figura 1.10, dove sono rappresentate, in primo luogo, le percentuali di produzione delle tipologie di celle descritte (a), e in secondo luogo il tasso di penetrazione nel mercato delle celle a film sottile rispetto a quelle al silicio cristallino (b). E' inoltre possibile aver un quadro dell'evoluzione nella produzione delle diverse tipologie delle celle considerando il periodo che va dal 1980 al 2009 e le rispettive previsioni sino al 2020, grazie al grafico in figura 1.11. Da questo grafico è evidente il crescente interesse nel mercato fotovoltaico per le celle in CIGS, CdTe e per le tecnologie emergenti a discapito del silicio cristallino ed amorfo che comunque continuano ad occupare più del 70% del mercato produttivo.



**Figura 1.10:** a) Produzione mondiale FV. b) Tasso di penetrazione nel mercato delle celle a film sottile rispetto a quelle al silicio cristallino.



**Figura 1.11:** Evoluzione delle tecnologie solari.

La sostenibilità di una tecnologia può essere valutata attraverso tre indicatori: il tempo di recupero, le emissioni di CO<sub>2</sub> e lo smaltimento. Il tempo di recupero è legato sia all'energia dell'intero sistema fotovoltaico, sia alle condizioni d'irradiazione locale. Per quanto riguarda le emissioni di CO<sub>2</sub>, a differenza dei combustibili fossili, nel settore fotovoltaico vengono prodotte soprattutto durante i processi di fabbricazione, mentre le emissioni degli impianti in funzione sono poco al di sopra di quelle prodotte dall'eolico e dalle biomasse ma molto inferiori a quelle dei combustibili fossili e delle centrali elettriche. Infine lo smaltimento delle celle solari ed il loro riciclaggio viene considerato economico e fattibile, a parte qualche criticità legata ad alcuni materiali presenti nelle celle a film sottile, come sottolineato in precedenza. Per queste ragioni da circa un decennio la produzione di energia solare è la fonte rinnovabile che cresce più di ogni altra. Per far sì che il solare diventi la fonte primaria d'energia servono una riduzione dei costi di produzione e tecnologie più efficienti di quelle al silicio. La riduzione dei costi può avvenire attraverso due strade: l'aumento delle prestazioni e la riduzione dei costi diretti di manifattura. Le strategie che portano a questi risultati sono l'alta efficienza e la riduzione dei costi di produzione. Per quanto riguarda la prima strategia, le strade da percorrere sono lo sviluppo di metodi di produzione e l'ingegnerizzazione del dispositivo e dei materiali. Grazie all'ingegnerizzazione di materiali come il GaAs o il grafene, si sono sviluppati sistemi che sfruttano effetti quantistici attraverso celle multiple, che consentono il raggiungimento di efficienze record; i costi di produzione di questi materiali, tuttavia, sono elevati e perciò sono destinati ad applicazioni esclusive come quelle spaziali. La seconda strategia prevede la riduzione dei costi di fabbricazione a cui si può arrivare producendo celle in materiali plastici su larga area o in materiali organici realizzati

attraverso processi continui tipo roll-to-roll. In questo caso si riduce sia il prezzo della produzione ma anche l'efficienza, quindi servono superfici maggiori per produrre la potenza desiderata.

## 1.6 Parametri e figure di merito delle celle fotovoltaiche

Indipendentemente dalla struttura del dispositivo e dai materiali usati, il principio di funzionamento di una cella solare è sempre lo stesso e si basa sull'effetto fotovoltaico. Una cella solare permette di trasformare l'energia solare in energia elettrica. A tutti gli effetti essa è sostituibile ad una batteria all'interno di un circuito, cioè è in grado di produrre una tensione e, allo stesso tempo, di far circolare una corrente su un carico esterno. Esistono condizioni operative che permettono di definire i parametri caratteristici delle celle solari.

Se illuminiamo il dispositivo e lo cortocircuitiamo, otteniamo il massimo della corrente erogabile  $I_{sc}$  (corrente di corto circuito). Un altro parametro fondamentale si ricava in condizioni di circuito aperto, quando non può fluire corrente nella cella ed la tensione di circuito aperto  $V_{oc}$ . A partire da questi valori è possibile identificare il punto di potenza massima (MPP, *maximum power peak*), cioè il punto della caratteristica I-V che massimizza il prodotto della corrente per la tensione. Per qualsiasi valore intermedio di resistenza di carico  $R_L$  il circuito genera un potenziale che va da 0 a  $V_{oc}$ , a cui corrisponderà una corrente  $I$  tale che  $V = R_L * I$ . La corrente è proporzionale all'area illuminata  $A$ , per cui spesso ci si riferisce alla densità di corrente  $J_{sc} = I_{sc}/A$ .

Confrontando la cella solare con una batteria, si vede che per quest'ultima la potenza che viene fornita al carico è costante, mentre la cella solare fornisce una potenza costante per ogni livello di illuminazione, mentre la differenza di potenziale dipende dal carico  $R_L$ .

Se effettuiamo l'integrale su tutto spettro della radiazione incidente per l'efficienza quantica,  $QE(E)$  definita come la probabilità che un fotone con energia  $h\nu$  possa generare una transizione, per la carica  $q$ , otteniamo la  $J_{sc}$  [3]. Quindi possiamo ricavare la densità di corrente nel seguente modo:

$$J_{sc} = q \int b_s(E)QE(E)dE \quad (1.3)$$

dove  $b_s(E)$  è la densità di flusso di fotoni incidenti, che corrisponde al numero di fotoni incidenti sulla superficie nell'unità di tempo con energia compresa tra  $E$  e  $E+dE$ . L'efficienza quantica è un parametro fondamentale per una qualunque cella solare perché ne regola l'efficienza complessiva. Le performance di una cella solare sono, inoltre, caratterizzate dal Fill Factor (FF) definito come il rapporto tra la densità

di potenza di MPP e il prodotto tra la densità corrente di corto circuito per la tensione di circuito aperto:

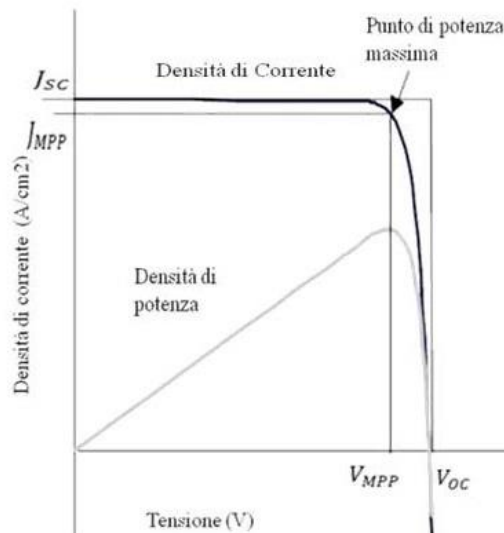
$$FF = \frac{V_{MPP} J_{MPP}}{V_{OC} J_{SC}}$$

Questo parametro indica il rapporto tra la massima potenza effettivamente estraibile e la massima potenza idealmente ottenibile, cioè ci da informazione di quanto la caratteristica reale si discosta da quella ideale al suo punto di lavoro.

La massima densità di potenza è data dal  $V_{MPP} * J_{MPP}$  che graficamente corrisponde al rettangolo interno rappresentato in figura 1.12. Questo parametro permette di riscrivere la potenza massima in uscita dalla cella come:

$$P_{MAX} = V_{OC} J_{SC} FF$$

Se il Fill Factor fosse massimo, quindi pari ad 1, la curva seguirebbe il rettangolo esterno di figura 1.12 con un andamento ideale.



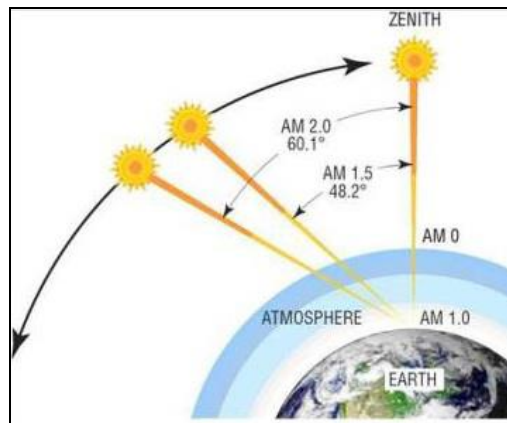
**Figura 1.12:** Caratteristica I-V e densità di potenza di una cella solare. Sono evidenziati i valori di  $V_{MPP}$  e di  $J_{MPP}$  del punto operativo ideale.

Infine un ulteriore parametro valido per tutti i tipi di celle fotovoltaiche è l'efficienza di conversione energetica definita come la densità di potenza massima generata dalla cella ( $P_{MAX}$ ) divisa per la densità di potenza incidente ( $P_{light}$ ) su un'area di riferimento della cella, che può essere espressa come:

$$\eta = \frac{P_{MAX}}{P_{light}}$$

La potenza nominale in uscita di una cella è riportata in  $W_p$  ovvero in watt di picco. I simulatori di luce solare solitamente usano le STC

L'efficienza della cella dipende dall'intensità della luce, dalla distribuzione spettrale dell'intensità e dalla temperatura. Per questo motivo è necessario definire uno standard che rendesse possibile confrontare le misure effettuate nei diversi laboratori. Tali condizioni sono chiamate Standard Test Conditions (STC), prevedono un'intensità di radiazione di  $1000 \text{ W/m}^2$ , una temperatura di riferimento per la misura di  $25^\circ\text{C}$  ed una distribuzione spettrale pari a quella di AM 1.5. In queste condizioni si assume che il cammino ottico della radiazione attraverso l'atmosfera terrestre sia il massimo, a differenza dell'AM 0 che corrisponde all'irradiazione al livello del mare con il sole allo Zenit, dove il cammino è il minimo.



**Figura 1.13:** Air Mass al variare dell'angolo di incidenza della radiazione solare con l'atmosfera terrestre

## 1.7 Modello circuitale

Polarizzando una cella solare non illuminata e collegando ad essa un carico, attraverso la cella scorre una corrente  $I_{dark}(V)$ , definita corrente di buio. Questa corrente definisce un limite inferiore alla capacità di rilevazione della corrente fotogenerata nel caso di illuminazione. Per cui valori elevati di  $I_{dark}(V)$  pregiudicano la sensibilità del dispositivo. La densità di corrente di buio in un dispositivo ideale è definita come:

$$J_{dark} = J_0(e^{qV/kBT} - 1) \quad (1.4)$$



dove  $J_0$  è una costante.

In tali condizioni la cella si comporta essenzialmente come un diodo.

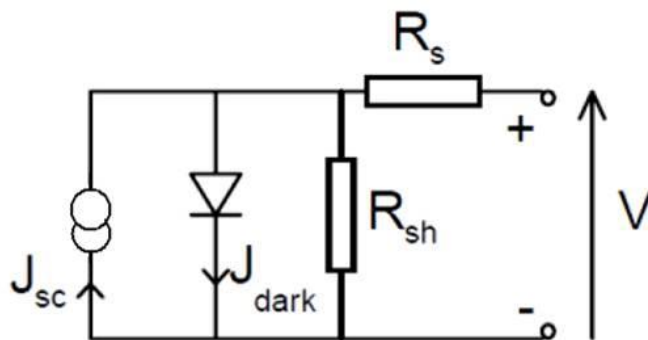
Quando, invece, la cella viene illuminata ma non polarizzata ( $V=0$ ) si misura la  $J_{SC}$  in condizioni di corto circuito. Per questo motivo la densità di corrente netta che scorre in un circuito alimentato da una cella solare è:

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

La differenza di potenziale raggiunge il suo valore massimo  $V_{OC}$ , quando la cella ha i morsetti isolati ed idealmente in queste condizioni la densità di corrente è nulla. Ponendo  $J(V)=0$  è possibile ricavare la tensione di circuito aperto che avrà un andamento di tipo logaritmico.

$$V_{OC} = \frac{k_B T}{q} \ln \frac{J_{SC} + 1}{J_0}$$

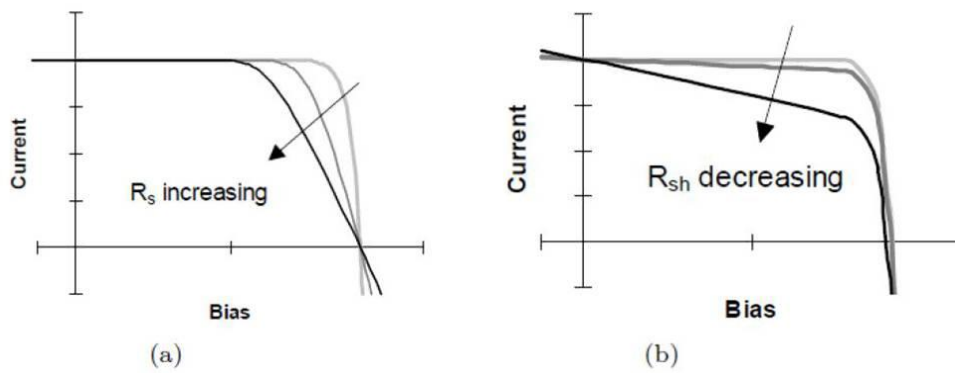
La tensione di circuito aperto aumenta logaritmicamente col crescere della fotocorrente e dell'intensità della luce incidente. In polarizzazione inversa la cella si comporta come un fotorilevatore; elettricamente è equivalente ad un generatore di corrente in parallelo ad un diodo. Se viene sottoposta alla radiazione produce fotocorrente proporzionale all'intensità luminosa [3]. In generale il circuito equivalente di una cella solare può essere modellizzato a partire dal modello del fotorilevatore dove va inclusa la dissipazione di potenza attraverso le resistenze dei contatti e attraverso le correnti di fuga intorno al dispositivo. Si includono questi fenomeni di dissipazione attraverso due resistenze parassite,  $R_s$  in serie e  $R_{sh}$  in parallelo, come mostrato in figura 1.14.



**Figura 1.14:** Modello circuitale di un dispositivo fotovoltaico.

La prima di queste resistenze è legata al passaggio della corrente sulla superficie dei contatti. La seconda resistenza è dovuta alle perdite di corrente attraverso la cella, ed

è un problema rilevante nei dispositivi con rettificazione limitata. Valori elevati di  $R_s$  e  $R_{sh}$  portano ad una riduzione del Fill Factor, come mostrato in figura 1.15.



**Figura 1.15:** Dipendenza delle caratteristiche  $I$ - $V$  dalla resistenza serie e parallelo.

# Capitolo 2

## Dye Sensitized Solar Cells

Le Dye Sensitized Solar Cells, DSSCs, anche dette celle di Grätzel (dal nome del loro inventore) sono particolari celle solari a basso costo, più economiche delle tradizionali celle al silicio, sia per i materiali utilizzati che per i processi di fabbricazione. Esse appartengono alla classe di celle solari di terza generazione sviluppatasi agli inizi degli anni '90.

In tali celle l'assorbimento ottico della radiazione luminosa ed il processo di separazione di carica sono possibili grazie ad uno strato di colorante che funge da sensibilizzante (cioè assorbe la luce), ancorato alla superficie di un semiconduttore con un ampio band gap, caratterizzato da una struttura nanocristallina mesoporosa. I coloranti utilizzati in questi dispositivi possono essere di diverse tipologie, dai coloranti naturali derivati dalle antocianine, ai composti a base di rutenio. In base alla scelta del colorante si hanno prestazioni differenti.

Le caratteristiche principali che un colorante deve possedere sono:

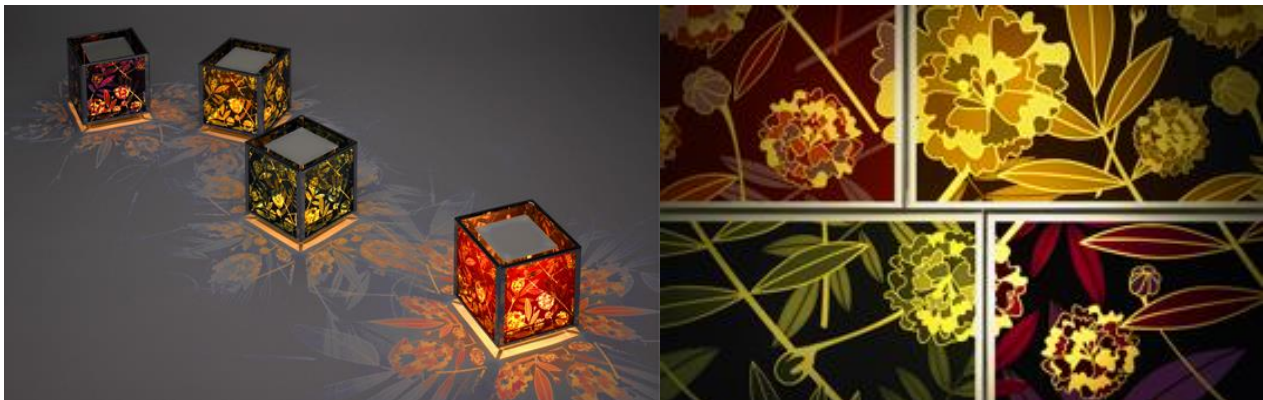
- Spettro di assorbimento il più ampio possibile;
- Capacità d'iniettare efficacemente gli elettroni nella banda di conduzione del semiconduttore al quale è ancorato;
- Rigenerarsi il più velocemente possibile per un numero elevato di cicli.

Il processo di separazione di carica avviene attraverso l'accoppiamento colorante-semiconduttore. Il semiconduttore utilizzato è un ossido nanocristallino, come il  $\text{TiO}_2$  o lo  $\text{ZnO}$ , depositato sull'anodo formato da un sottile strato di ossido trasparente conduttivo TCO (transparent conductive oxide), nel nostro caso FTO (fluorine doped tin oxide), depositato su un supporto trasparente in vetro o plastica. I semiconduttori utilizzati nelle celle foto-elettrochimiche, a differenza del silicio monocristallino, sono ottenibili con una tecnologia a basso costo di fabbricazione, evitando in questo modo le tecniche di produzione ad alta energia, ad alte temperature ed i processi in vuoto.

Grazie alle caratteristiche brevemente descritte, tali celle presentano una buona compatibilità con substrati flessibili e possono trovare applicazione sia in piccoli dispositivi domestici che, su larga area, in applicazioni architettoniche e decorative.

La prima società a commercializzare le DSSC è stata l'australiana Dyesol [9], sia sviluppando la tecnologia che ingegnerizzando la produzione.

Successivamente la G24 Innovation [10] ha iniziato la prima produzione roll-to-roll di questi dispositivi. Numerose aziende giapponesi, quali ad esempio la Sony e la Sanyo, hanno linee di ricerca dedicate allo sviluppo di celle DSSC ed alcuni esempi di prodotti commercializzati sono mostrati in figura 3.1. Attualmente tra le società leader del settore si trova la Solaronix, azienda svizzera fondata nel 1993 dai fratelli Andreas & Toby Meyer. L'azienda fornisce componenti e prodotti chimici a laboratori, università, istituti di ricerca, imprese e grandi aziende [11].



a)

b)



c)



d)

**Figura 2.1:** Esempi di pannelli e di applicazioni di DSSC: a) lampade Flower Power; b) pannelli-finestra DSSC prodotti dalla Sony, che utilizzano i disegni stampati sul "vetro" per produrre energia da utilizzare a seconda delle proprie esigenze [12]; c) raccolta di diversi tipi di pannelli DSSC [13]; d) Settori di applicazioni delle DSSC.

## 2.1 Struttura delle DSSC

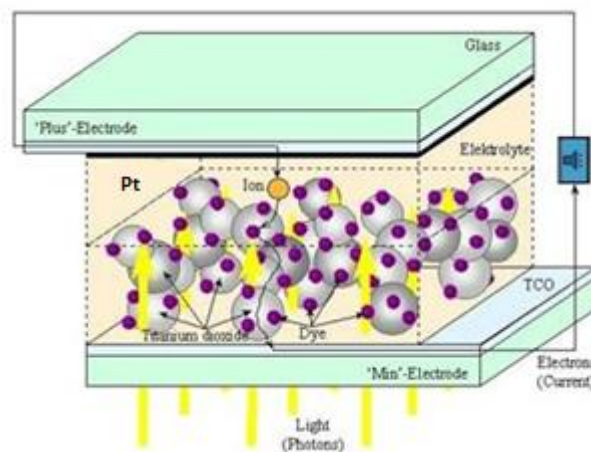
La più semplice cella DSSC è realizzata come rappresentato in figura 2.2.

Il fotoanodo è costituito da un substrato di vetro rivestito da un sottile strato conduttore (FTO) sul quale si deposita un film di ossido semiconduttore. Sul film di ossido si vanno a legare le molecole di colorante (*dye*).

Il catodo (il contro-elettrodo) è costituito da un altro substrato di vetro ricoperto da FTO sul quale a sua volta è depositato uno strato di catalizzatore (platino).

La connessione elettrica tra anodo e catodo avviene tramite un elettrolita liquido, basato sull'azione della coppia ioduro/triioduro ( $I/I_3^-$ ).

Quando la cella viene illuminata si genera una tensione tra i due elettrodi e attraverso un carico esterno si misura la corrente prodotta.



**Figura 2.2:** Rappresentazione della struttura di una DSSC standard.

Le prime celle realizzate nel 1991 da Grätzel [14] utilizzavano un film sottile di  $TiO_2$  su cui si ancorava un singolo strato di molecole di colorante e l'efficienza era al di sotto dell'1% rispetto alla luce incidente. Successivamente furono eseguite tutta una serie di prove per aumentarne l'efficienza utilizzando diversi tipi di colorante, si provò che solo le molecole di colorante a contatto con la superficie dell'elettrodo semiconduttore permettevano la separazione delle cariche contribuendo alla corrente. Quindi i ricercatori del gruppo di Grätzel utilizzarono un elettrodo in  $TiO_2$  nanoporoso in modo da massimizzare la superficie interna, permettendo un maggior contatto tra il  $TiO_2$ , il colorante e l'elettrolita. La molecola del colorante ha infatti una dimensione fisica molto maggiore della sua sezione d'urto ottica: per ottenere un consistente assorbimento di luce è cruciale avere a disposizione una grande area per il colorante[26]. La nanostrutturazione dello strato di ossido di titanio permette di avere un'area di esposizione molto maggiore rispetto alla dimensione geometrica del film, conseguentemente si aumenta l'assorbimento della luce. In questa configurazione lo spessore del  $TiO_2$  è solitamente intorno ai 10  $\mu m$ , mentre la dimensione media del diametro dei pori è dell'ordine dei 20 nm con una superficie interna mille volte maggiore di quella planare corrispondente.

I materiali utilizzati come coloranti inorganici sono basati su Rutenio, quelli sotto forma di quantum dot e quelli organici.

Come semiconduttore, si utilizza soprattutto il  $\text{TiO}_2$  (anatasio) anche se sono stati introdotti altri semiconduttori come  $\text{SnO}_2$  e  $\text{ZnO}$  [15].

Riguardo l'elettrolita, il più utilizzato è quello liquido, sebbene la ricerca stia spingendo verso un elettrolita gel o solido.

Di seguito verranno analizzate le caratteristiche delle varie componenti e dei materiali che costituiscono la struttura della DSSC presentata: substrati, fotoanodi, controelettrodi, coloranti ed elettrolita. In seguito analizzeremo la soluzione adottata per migliorarne l'efficienza.

### 2.1.1 Substrati

Gli elettrodi si ottengono a partire da un substrato di vetro o plastica ricoperto da un film TCO. Tale strato conduttivo agisce come un collettore di corrente. Tra i TCO i più utilizzati ci sono l'FTO e l'ITO (Indium Tin Oxide). Tra i due si preferisce l'uso dell'ITO perché in grado di resistere e rimanere stabile a temperature comprese tra i 400 e i 500 °C, necessarie per il processo di deposizione dell'ossido semiconduttore ed resistività di strato pari a 15  $\Omega/\text{cm}$ .

### 2.1.2 Fotoanodo

Per realizzare i fotoanodi si utilizzano ossidi semiconduttori nanostrutturati ad ampio gap, spesso maggiore di 3 eV, che sono stabili rispetto alla fotocorrosione, trasparenti a quasi tutto lo spettro solare e ben si prestano alla sensitizzazione con un colorante [16]. L'ossido semiconduttore più usato per la fabbricazione di fotoanodi in celle DSSC è la titania ( $\text{TiO}_2$ ). Sono disponibili in letteratura anche lavori che si occupano di altri ossidi, quali  $\text{ZnO}$  (considerato la più promettente alternativa al  $\text{TiO}_2$ ),  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  [15].

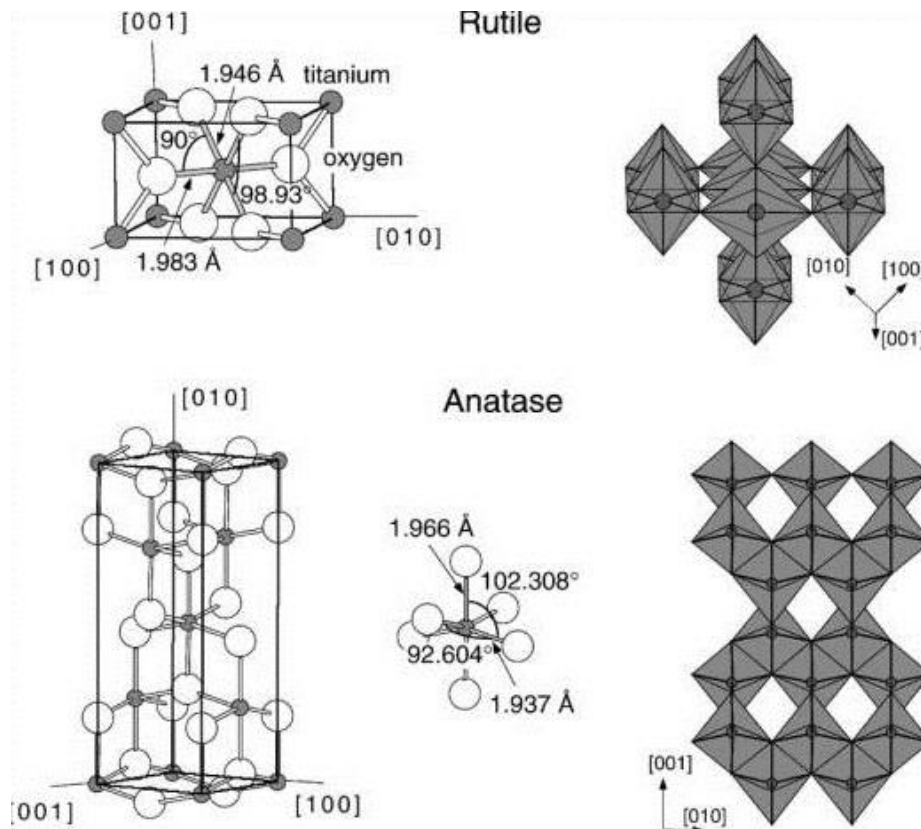
L'ossido di titanio è uno tra i materiali semiconduttori più studiato dalla comunità scientifica. Il grande interesse verso la titania è dovuto alle sue caratteristiche di semiconduttore ad ampio gap e alla capacità di attuare processi foto-indotti che risultano promettenti per applicazioni in molti campi.

Il titanio è il nono elemento per abbondanza nella crosta terrestre (0,6% della massa) ed è presente in molte rocce ignee e nei sedimenti da esse derivanti. Si trova principalmente nei seguenti minerali: anatasio, brookite, ilmenite, leucosene, perovskite, rutilo, e sfeno nonché nei titanati e in molti minerali ferrosi.

Le forme cristalline in cui la  $\text{TiO}_2$  si presenta sono tre: anatasio, rutilo e brookite.

L'anatasio è un cristallo piramidale, stabile a basse temperature con struttura tetragonale, più allungata rispetto a quella del rutilo, mentre la brookite ha struttura ortorombica (vedi figura 2.3). La densità dell'anatasio è 3,89  $\text{g}/\text{cm}^2$ , l'indice di

rifrazione è pari a 2,5, mentre dal punto di vista elettronico è caratterizzato da un gap energetico di 3,2 eV ed ha un picco d'assorbimento ottico a 388 nm, nella regione dell'ultravioletto. Per avere un assorbimento della luce anche nella regione visibile è quindi necessaria una sensibilizzazione su uno spettro maggiore di lunghezze d'onda, e lo si realizza utilizzando il colorante [17].



**Figura 2.3:** Strutture cristalline dell'ossido di titanio in forma Rutile e Anatasio.

Il rutile è la fase del biossido di titanio più comune, caratterizzato da una struttura in cui ogni atomo di titanio è circondato ottaedricamente da sei atomi di ossigeno. La densità del rutile è pari a 4.26g/cm<sup>2</sup>, ha un indice di rifrazione pari a 2.72 ed è in grado di assorbire il 4% della luce incidente nel vicino UV. Questa forma cristallina ha un energy gap di 3.0eV ed il suo picco di assorbimento è a 413 nm [17].

Infine l'ultima forma del TiO<sub>2</sub>, la brookite non è utilizzata nelle DSSC ed è di difficile produzione.

L'uso del TiO<sub>2</sub> per queste applicazioni è legata alla reperibilità del materiale, ai costi contenuti, alla compatibilità ambientale ed alla non tossicità.

Per le celle solari Dye-Sensitized si utilizza la TiO<sub>2</sub> in fase anatasio in quanto ha una maggiore conducibilità elettrica e una migliore fotorisposta rispetto al rutile; si è inoltre visto che in tale forma si favorisce l'ancoraggio del dye migliorando le prestazioni del dispositivo [18], [19]. Il film di anatasio è composto da grani di

dimensioni fino a 20 nm, su cui si ancorano le molecole di colorante. Grazie alla struttura nanoporosa si riesce a aumentare l'area attiva di un fattore 1000 rispetto alla corrispondente area geometrica, riducendo inoltre la probabilità di diffusione della luce incidente nell'ambiente. Più grande è tale fattore più il film sarà poroso e conseguentemente si ottiene un'area superficiale più grande; tale caratteristica è determinante per le prestazioni del dispositivo in quanto, un'area superficiale ampia vuol dire una grande superficie di ossido a contatto con il dye e quindi maggiori probabilità di generazione di foto-elettroni.

Esistono diversi metodi di produzione basati sulla preparazione di paste attraverso tecniche sol-gel o colloidali e l'utilizzo di paste commerciali. La pasta di  $\text{TiO}_2$  viene depositata sul vetro conduttivo tramite tecniche di tape casting, screen printing o spray painting. Successivamente è sottoposta ad un processo di sinterizzazione a circa  $520^\circ\text{C}$  per 30 minuti. Il processo di sinterizzazione migliora l'interconnessione tra le nanoparticelle e garantisce un'adesione più efficace tra il  $\text{TiO}_2$  e il film di TCO.

La ricottura viene condotta in aria, in modo che i residui organici derivanti dalle paste colloidali di  $\text{TiO}_2$  possano essere rimossi facilmente in un ambiente contenente ossigeno, garantendo un adsorbimento più efficace delle molecole di colorante sulle nanoparticelle di  $\text{TiO}_2$ . Tale fenomeno ha effetti negativi su alcuni tipi di TCO, in particolare sull'ITO dove si ha un aumento della resistività dello strato conduttivo a causa della diffusione degli atomi di ossigeno presenti in aria; l'FTO, invece, non risente di instabilità termica in quanto è altamente resistente al calore, pur avendo proprietà ottiche meno performanti rispetto all'ITO.

### 2.1.3 Contro-elettrodo

Il contro-elettrodo deve essere rivestito da un catalizzatore, affinché la reazione di riduzione del  $\text{I}_3^-$  al catodo abbia una cinetica sufficientemente veloce, cioè sia in grado di accelerare il processo di ossidoriduzione dell'elettrolita. Come nel caso dell'anodo, il contro-elettrodo è in vetro o in materiale plastico ricoperto da un film sottile di ossido conduttivo. I principali catalizzatori con cui si riveste il catodo sono: platino, grafite [20] e PEDOT [poli(3,4-etilenediossiofene)] [21]. La scelta di tale materiale influisce sulla caratteristica  $I-V$  della cella e sullo spettro di foto-corrente. In questo lavoro di tesi sul contro-elettrodo di FTO/vetro è stato depositato del Platino. Esaminiamo adesso le principali caratteristiche dei catalizzatori più utilizzati.

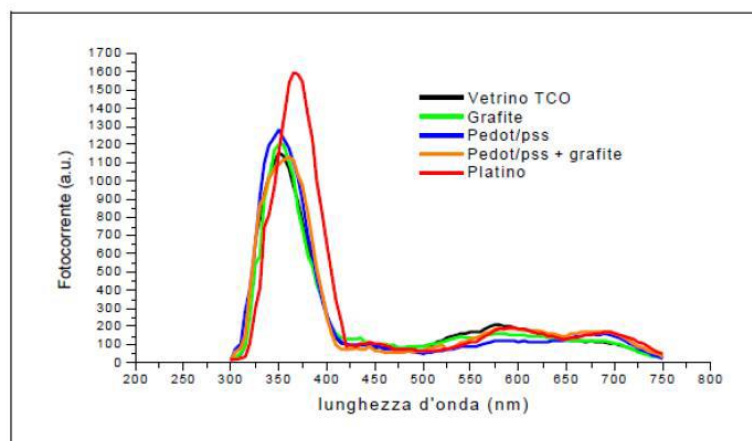
Il *Platino* garantisce alti valori di tensione e di corrente. Può essere depositato sul TCO elettrochimicamente, per deposizione da fase vapore o per evaporazione termica. Tuttavia a causa del prezzo elevato di questo materiale, si preferisce usare altri materiali per applicazioni low-cost.



La *Grafite* permette un processo di fabbricazione del contro-elettrodo semplice ed economico rispetto agli altri casi. Infatti è stato il primo materiale utilizzato per tale scopo nella realizzazione delle celle DSSC. Il problema maggiore si ha nella deposizione dove si ottiene scarsa omogeneità e poca adesione che vanno a ridurre le prestazioni del catalizzatore[3],[22].

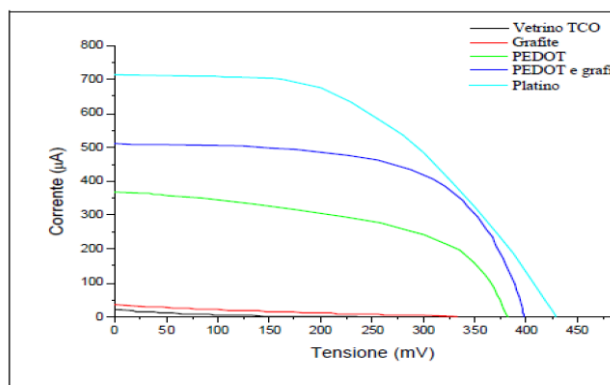
Il *PEDOT* è un polimero che, una volta drogato con PSS (poli-stirene sulfonato), diventa conduttivo, anche se non ha un elevato rendimento. Tuttavia la sua solubilità permette l'uso di tecniche di spin coating per la deposizione con un buon controllo dello spessore dello strato. Se al PEDOT viene unita la grafite si aumentano le prestazioni, anche se ma a causa dei grani non si riesce a controllarne lo spessore[3],[22].

Per comprendere meglio la scelta del catalizzatore depositato sul contro-elettrodo, possiamo osservare il grafico di figura 2.4 dove sono riportati i valori della fotocorrente in funzione della lunghezza d'onda per una cella costruita con  $\text{TiO}_2$  e dye naturale. Dalla figura notiamo che tutti i materiali siano allineati nello stesso range di lunghezza d'onda e che la scelta del platino come catalizzatore offre le migliori prestazioni.



**Figura 2.4:** Valori di foto corrente per una cella in  $\text{TiO}_2$  e dye basato su Rutenio, con differenti contro elettrodi.

In figura 2.5 sono rappresentati i valori della fotocorrente in funzione della tensione per una cella costruita con  $\text{TiO}_2$  e colorante N719 e contro-elettrodi con diversi catalizzatori. Notiamo che al variare della tensione, aver scelto il platino permette di ottenere le migliori prestazioni.



**Figura 2.5:** Fotocorrente al variare del materiale scelto per il contro-elettrodo.

## 2.1.4 Colorante

Un buon colorante, idealmente, dovrebbe avere un ampio spettro di assorbimento della luce e dovrebbe garantire un legame, sia chimico che fisico, il più possibile stabile con l'ossido semiconduttore. Infine se sottoposto a illuminazione dovrebbe garantire non meno di  $10^8$  processi di ossidoriduzione con la coppia redox dell'elettrolita senza danneggiarsi [23].

In una DSSC l'effetto fotovoltaico ha inizio nel colorante che ha il ruolo di assorbire fotoni ed iniettare elettroni nello strato di semiconduttore sul quale viene chemisorbito. Con l'assorbimento di un fotone la molecola di colorante passa da uno stato fondamentale HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital), ad uno stato eccitato LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). L'elettrone che si trova nell'orbitale energetico più alto può essere iniettato nella banda di conduzione dell'ossido[2].

Dal punto di vista dei livelli energetici lo stato eccitato del colorante deve essere posizionato leggermente al di sopra della banda di conduzione del  $\text{TiO}_2$  e lo stato fondamentale della molecola deve trovarsi poco al di sotto del livello energetico della coppia redox dell'elettrolita. Il colorante non deve aggregarsi sulla superficie del semiconduttore per evitare il decadimento dallo stato eccitato a quello fondamentale. Inoltre il colorante dovrebbe essere così stabile da sostenere circa 20 anni di attività d'operazione sotto l'esposizione alla luce naturale, avere un buon assorbimento alla superficie del semiconduttore ed infine un'alta solubilità rispetto al solvente utilizzato nell'impregnazione del colorante[24].

Spesso per migliorare le prestazioni dei coloranti si usano additivi come il DCA [25], o acido desossicolico, o si aggiunge all'elettrolita il TBP, o 4-tetra butylpyride [25]. Il DCA serve a evitare l'aggregazione del colorante sulla superficie del semiconduttore, aumentando di conseguenza l'iniezione di elettroni.

Il colorante adoperato nelle celle può essere metallo-organico e organico. Il primo è caratterizzato da un costo maggiore a causa dei precursori impiegati, dei processi di sintesi e dei delicati passi di purificazione, che tuttavia garantiscono il raggiungimento di efficienze più alte, a differenza di quello organico, che però è a basso costo e ecocompatibile.

#### 2.1.4.1. Colorante Metallo-Organico

I dye più comunemente utilizzati nella fabbricazione delle DSSCs sono spesso derivati del rutenio o dell'osmio, presentano un'elevata stabilità, sia termica che fisica, e soddisfano le richieste legate ai cicli redox e alla risposta alle radiazioni nel visibile. Tra i derivati del rutenio, i *polypyridyl ruthenium sensitizer* sono spesso utilizzati in quanto sono saldamente ancorati alla superficie del film semiconduttore del fotoanodo tramite i gruppi carbossilati (*carboxilate*) o fosfonati (*phosphonate*). In particolare tale legame risulta particolarmente efficace con la superficie di TiO<sub>2</sub>.

I derivati del rutenio possono essere divisi in tre gruppi:

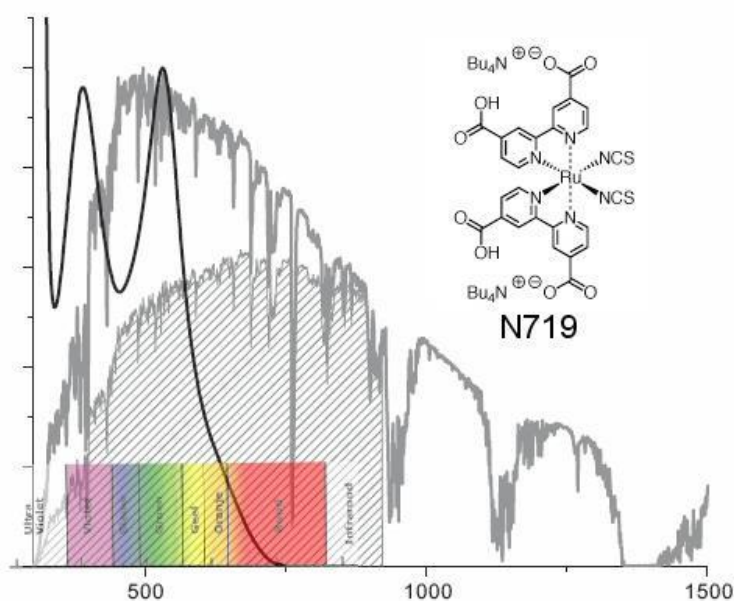
- *Carboxylate polypyridyl ruthenium dye*;
- *Phosphonate ruthenium dye*;
- *Polynuclear bipyridyl ruthenium dye*.

Tra i coloranti appartenenti al primo gruppo abbiamo: il cis - RuL<sub>2</sub> (NCS)<sub>2</sub> e il Ru (2,2',2''-(COOH)<sub>3</sub>-terpy) (ncs)<sub>3</sub>, l'N719, lo Z907 e il K19. Il cis-RuL<sub>2</sub> (NCS)<sub>2</sub>, detto anche N3, garantisce una transizione degli elettroni dai suoi gruppi carbossilato al TiO<sub>2</sub> in un tempo compreso tra i femtosecondi ed i picosecondi, con un'efficienza d'iniezione unitaria [26]. L'N719 è una diretta evoluzione dell'N3 ed è il colorante maggiormente utilizzato, grazie alla sua stabilità ed alla bassa tendenza alla formazione di aggregati. Il Ru (2,2',2''-(COOH)<sub>3</sub>-terpy) (ncs)<sub>3</sub> è un altro composto ampiamente usato, noto anche come black dye in quanto ha uno spettro di IPCE (*Incident Photon Current conversion Efficiency*, vedi capitolo 3), in funzione della lunghezza d'onda, molto più largo rispetto al N3 [26].

I coloranti appartenenti al secondo gruppo sono caratterizzati da un gruppo fosfonato che permette al colorante di ancorarsi più efficacemente al film di ossido. Tuttavia, a causa della scarsa coniugazione dei gruppi fosfonati con il resto della molecola, l'iniezione elettronica risulta poco efficace.

All'ultima categoria appartengono i coloranti non mononucleari i quali non sono in grado di penetrare le cavità del film microporoso diversamente dai coloranti degli altri gruppi.

Grazie ai precedenti studi sugli spettri di assorbimento dei diversi dye si è arrivati alla conclusione che quello maggiormente usato per la fabbricazione di celle DSSC è l'N719, il cui spettro è riportato in fig. 2.6.



**Figura 2.6:** Spettro di assorbimento dell’N719 (linea nera) e spettro solare sulla terra (linea grigia).

### 2.1.4.2. Colorante Organico

Tra i coloranti organici, le porfirine e le ftalocianine rivestono un ruolo particolarmente importante. Le porfirine sono in grado di coordinare facilmente diversi metalli. Le ftalocianine sono composti eterociclici con una struttura molecolare molto simile alle porfirine. Lo spettro di assorbimento delle porfirine non comprende lunghezze d’onda del rosso e dell’infrarosso, che appartengono invece allo spettro di assorbimento delle ftalocianine. Per ottenere spettri di assorbimento che vanno dal visibile all’infrarosso, vengono utilizzate delle combinazioni delle due, che vanno a completarsi a vicenda [16]. Esempi di coloranti organici sono il norbixin e il bixin. Entrambi presentano picchi di assorbimento della luce tra i 400 nm e i 550 nm. Il coefficiente di assorbimento massimo del norbixin è circa lo stesso dell’N719, mentre il bixin ha un coefficiente di assorbimento tredici volte superiore rispetto a quello dell’N719; nonostante ciò entrambi presentano valori di efficienza molto bassa a causa di un tasso di iniezione di portatori di carica non soddisfacente [9].

### 2.1.4.3. Colorante Inorganico

Un’ alternativa è data dai semiconductor quantum dots, particelle formate da un ridotto numero di atomi che appartengono ai gruppi II-VI o III-V, con dimensioni particolarmente piccole [28]. Possiedono un ampio spettro di assorbimento, che può

essere variato cambiando le dimensioni delle particelle. Possono essere utilizzati su strati di ossido semiconduttore molto sottile ma presentano fenomeni di foto corrosione dovuti al contatto con la specie elettrolitica in forma liquida.

### 2.1.5 Elettrolita

Il compito dell'elettrolita è quello di restituire al dye l'elettrone che ha ceduto al semiconduttore inseguito all'assorbimento di un fotone, cioè ha il ruolo di rigenerare il colorante ossidato e di trasportare le lacune. La cessione dell'elettrone avviene grazie all'ossidazione della specie  $T_3$  mentre l'elettrolita riacquista un elettrone grazie alla riduzione della specie  $T$  all'interfaccia con il catalizzatore del contro-elettrodo. L'elettrolita influenza le performance e la stabilità della cella: infatti, sotto illuminazione la tensione generata è proprio data dalla differenza tra il livello di Fermi nell'ossido ed il potenziale redox dell'elettrolita.

Le caratteristiche che la coppia redox deve possedere sono un potenziale termodinamicamente favorevole rispetto a quello del dye, in modo da massimizzare la tensione in uscita della cella sotto illuminazione; un'elevata solubilità nel solvente utilizzato per garantire un'alta concentrazione di portatori di carica; un alto coefficiente di diffusione all'interno del solvente per permettere un trasporto di carica efficiente; nessuna caratteristica di assorbimento spettrale significative all'interno del visibile, in modo da non andare in competizione con il dye nel processo di assorbimento della luce; un'alta stabilità delle forme ridotte ed ossidate della coppia per preservare un'operatività prolungata nel tempo; un tempo di reazione lento con gli elettroni presenti sul  $TiO_2$  e sul TCO, in modo da limitare la ricombinazione; infine un'alta reversibilità della coppia redox per favorire i trasferimenti di carica veloci.

Il solvente non deve causare il desorbimento del colorante né essere soggetto a problemi di congelamento o di espansione, per non danneggiare la cella. Le caratteristiche fondamentali per un buon solvente sono [26]:

- Bassa volatilità, alla temperatura di 40-80°C, (nel caso di elettrolita liquido) e solubilità in modo da garantire un'alta concentrazione di carica;
- Bassa viscosità per permettere una diffusione rapida delle cariche;
- Alta costante dielettrica per facilitare la dissoluzione della coppia redox;
- Basso costo e bassa tossicità.

I solventi più utilizzati sono: acetonitrile, methoxyacetonitrile, methoxypropionitrile, glutaronitrile, butyronitrile, ethylene carbonate e propylene carbonate.

Attualmente il più utilizzato è l'acetonitrile, in quanto garantisce un'efficienza maggiore, pur essendo molto volatile e con punto d'ebollizione a 82°C, temperature che possono raggiungere le celle esposte alla luce sui tetti. L'alta volatilità, inoltre, risulta essere un problema per quanto concerne la sigillatura dei dispositivi.

Tra i solventi che possono sostituire l'acetonitrile, il più indicato è il methoxypropionitrile, caratterizzato da una minore tossicità e da una temperatura di ebollizione di 160°C[26].

Utilizzando, invece, il TBP si favorisce l'innalzamento della banda di conduzione dell'ossido semiconduttore per cui la  $V_{oc}$ , che è data dalla differenza tra il margine inferiore della banda di conduzione del semiconduttore e l'energia della coppia redox, aumenta. Questa può essere anche una conseguenza della riduzione della corrente di buio, legata alla ricombinazione tra gli elettroni iniettati in banda di conduzione e la coppia redox. L'effetto complessivo di tali incrementi è un aumento del FF e quindi dell'efficienza di conversione[36]. Inoltre per eliminare la dark current e migliorare il processo di conversione fotoelettrica, vengono utilizzati degli additivi, il più comune è a base di TBP (4-terbutylpyridine) e NMBI (N-metylbenzimidazole), che permettono di ridurre la ricombinazione in banda di conduzione dell'ossido.

Nelle DSSCs con elettrolita liquido il trasporto delle lacune avviene per diffusione, per questa ragione il trasporto è più lento rispetto a quanto avviene invece per un semiconduttore cristallino o la titania. E' possibile, minimizzando lo spessore dell'elettrolita ridurre il percorso che un portatore deve compiere al suo interno e quindi le tempistiche di trasporto.

L'elettrolita è costituito da una coppia redox disciolta in un solvente. Spesso può contenere al suo interno degli additivi per migliorarne le performance.

Gli elettroliti utilizzati possono essere classificati in liquidi a base solvente, liquidi privi di solventi, quasi solidi ed a stato solido.

*Elettroliti privi di solventi:* sono composti da liquidi ionici, le cui proprietà essenziali sono la minore volatilità e l'alta viscosità che rallenta la diffusione degli ioni.

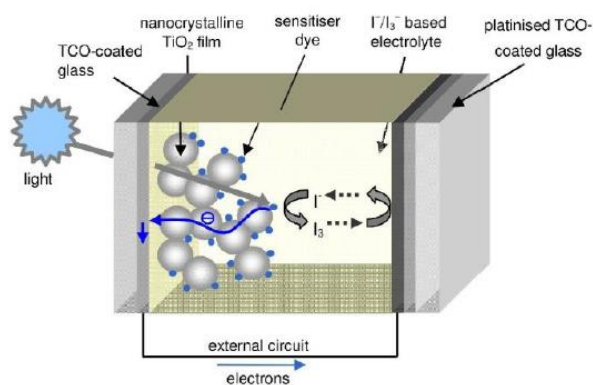
*Elettroliti in forma solida:* risolvono le problematiche dovute alla stabilità termica ed all'incapsulamento del dispositivo, ma apportano una notevole diminuzione dell'efficienza di conversione rispetto agli elettroliti liquidi. Si crede possibile un ulteriore miglioramento delle prestazioni. Il trasporto di cariche avviene grazie ad un semiconduttore di tipo  $p$  [28] o ad un materiale organico di tipo  $p$  (solido) che sostituisce l'elettrolita in forma liquida.

*Elettroliti quasi solidi:* si ottiene a partire da un elettrolita liquido a cui si unisce una matrice polimerica o delle nanoparticelle, mentre l'elettrolita solido può essere un polimero o un conduttore organico di lacune.

*Elettroliti in soluzione liquida:* è sicuramente il più utilizzato nel campo delle DSSCs, per la sua bassa viscosità, l'alta velocità delle specie ioniche, l'alta efficienza e l'elevata capacità di penetrazione all'interno dell'ossido nano cristallino [28]. Generalmente la coppia redox è composta da  $I_3^-/I^-$  in quanto non sono state ancora scoperte coppie redox con prestazioni migliori, nonostante in letteratura sia riportato anche l'uso di altre coppie come  $Br^-/Br_2$  o  $SCN^-/(SCN)_2$  [28]. Gli elettroliti in soluzione liquida hanno lo svantaggio di avere una bassa stabilità termica a lungo termine e la difficoltà relativa all'incapsulamento del dispositivo a causa della volatilità del solvente organico.

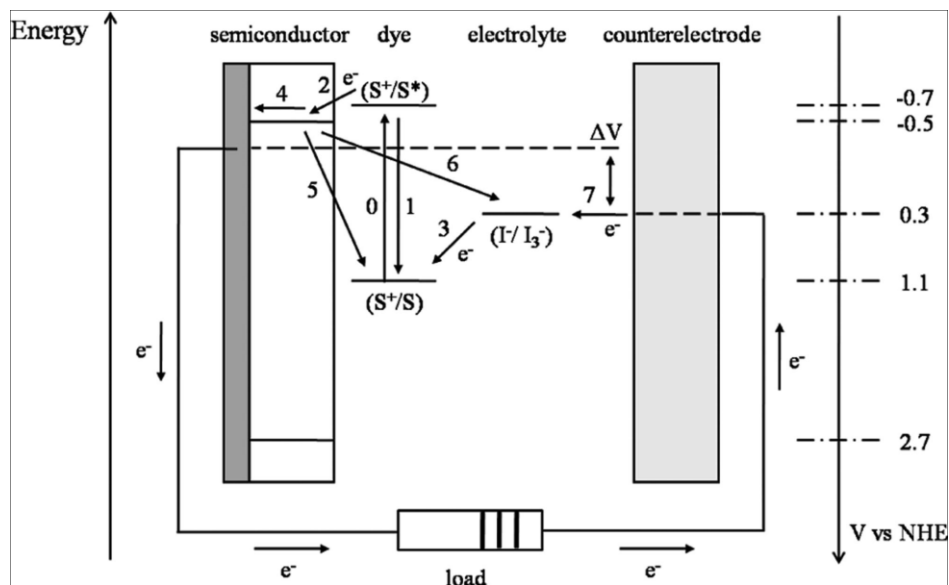
## 2.2 Principio di funzionamento

In una cella di Grätzel avviene un processo in cui un colorante assorbe l'energia solare che poi verrà trasformata in energia elettrica.



**Figura 2.6:** Schema di funzionamento di una cella DSSC

La struttura della cella è rappresentata schematicamente in Fig. 2.6. La cella è costituita da un film di ossido semiconduttore con elevato fattore di rugosità (nanocrystalline  $TiO_2$  film) depositato su di un elettrodo di vetro (glass), ricoperto da un sottile strato conduttore (TCO coated ovvero FTO), e messo a contatto con un elettrolita ( $I^-/I_3^-$  based electrolyte). La superficie del film di ossido nanocristallino è ricoperta da un monolayer di colorante (sensitized dye) che assorbe la radiazione ottica e provoca l'iniezione di un elettrone all'interno della banda di conduzione dell'ossido.



**Figura 2.7:** Processo di trasferimento degli elettroni e relativi processi di ricombinazione.

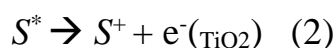
Analizziamo i vari processi di generazione e trasferimento di carica all'interno di una DSSC illustrati in figura 2.7 e descritti da Matthew nei suoi lavori e rappresentati da cinque equazioni seguenti.

1. I fotoni incidenti, aventi energia  $h\nu$ , vengono assorbiti dal colorante presente sull'ossido semiconduttore nano-cristallino ( $nc\text{-TiO}_2$ ), provocando la promozione dell'elettrone dallo stato fondamentale (ground state)  $S$  allo stato eccitato  $S^*$ . Tale fenomeno di assorbimento è schematizzato dalla seguente equazione:



La vita media dell'elettrone nello stato eccitato è di alcuni nanosecondi.

2. L'elettrone del colorante passa nella banda di conduzione del  $\text{TiO}_2$  (l'elettrone all'interno dell'ossido viene indicato come  $e^-(\text{TiO}_2)$ ), lasciando il colorante nello stato ossidato  $S^+$ . Tale fenomeno di iniezione dell'elettrone è schematizzato dalla seguente equazione:

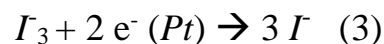


Il 60% degli elettroni iniettati provengono dallo stato di singoletto e il 40% da quello di tripletto; tale iniezione di carica è dell'ordine dei femtosecondi per quelli di singoletto, mentre per quelli di tripletto diminuisce di un ordine di

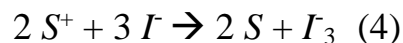


grandezza. La minore velocità del tripletto è dovuta al fatto che i suoi livelli energetici sono un po' più alti rispetto alla banda di conduzione della Titania.

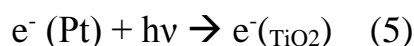
3. L'elettrone, mediante processi diffusivi e di hopping all'interno del TiO<sub>2</sub> nanostrutturato, arriva allo strato di FTO che funge da anodo, ovvero da elettrodo negativo.
4. Gli elettroni, raccolti al fotoanodo, fluiscono attraverso il carico esterno R e raggiungono il contro-elettrodo, ovvero il catodo.
5. Al contro-elettrodo gli elettroni vengono trasferiti al mezzo che trasporta le lacune, ovvero all'HTM (hole conducting medium). L'HTM più utilizzato è la coppia redox Ioduro/Iodio presente nell'elettrolita. Tale reazione è catalizzata dal sottile strato di Platino. Quindi gli elettroni vengono trasferiti allo ione triioduro I<sub>3</sub><sup>-</sup> nell'elettrolita per formare lo ioduro I<sup>-</sup>, secondo la relazione seguente:



6. Il ciclo si chiude con la rigenerazione del colorante ossidato grazie allo ioduro presente nell'elettrolita che fornisce l'elettrone perso precedentemente (equazione 3). Tale rigenerazione avviene con tempi dell'ordine dei nanosecondi ed è 100 volte più veloce della reazione di ricombinazione all'interfaccia TiO<sub>2</sub>/elettrolita. Tale fenomeno di rigenerazione è schematizzato dalla seguente equazione:



Nella cella tutti i processi sono di tipo rigenerativo in quanto nessuna sostanza chimica viene prodotta o consumata come mostrato dall'equazione 5 dove l'elettrone proveniente dal colorante dopo un giro completo perde l'energia acquisita e ritorna nel colorante. Proprio per questo si parla di "sistema chiuso".



La cella è in grado di fornire una tensione agli elettrodi e quindi sul carico esterno, come si può intuire dalla posizione dei livelli energetici nel sistema. La tensione fotoelettrica massima  $V_{oc}$  a circuito aperto è data dalla differenza di potenziale tra il

livello di Fermi del  $\text{TiO}_2$  ed il potenziale di riduzione della coppia  $\text{I}_3^- / \text{I}^-$  nell'elettrolita.

E' chiaro che le prestazioni della cella dipendono dalla posizione dei quattro livelli energetici coinvolti nelle transizioni elettroniche: stato eccitato del colorante (LUMO), ground state dello stesso (HOMO), livello di Fermi della titania (prossimo alla banda di conduzione della stessa) e dal potenziale redox dell'elettrolita.

Tuttavia tra le reazioni che avvengono all'interno di una DSSC ve ne sono alcune che si oppongono al trasporto degli elettroni e che generano perdite [2] come risulta dalla figura 2.9. Tra queste reazioni si hanno:

- Il decadimento radiativo del colorante eccitato (luminescenza);
- Il decadimento non radiativo del colorante eccitato;
- La ricombinazione dell'elettrone iniettato con il colorante ossidato prima che esso si sia rigenerato (processo 5);
- La ricombinazione dell'elettrone iniettato con la specie chimica ossidante, cioè con le lacune nell'elettrolita (processo 6).

Quest'ultimi due meccanismi di perdite sono legati al fatto che gli elettroni sono sempre distanti pochi nanometri dall'interfaccia semiconduttore/elettrolita durante il loro trasporto attraverso il film di ossido.

In particolare usando come coppia redox la Ioduro/Triioduro insieme al colorante N719 l'efficienza di rigenerazione, intesa come la probabilità che il colorante ossidato si rigeneri per mezzo degli elettroni donatori presenti nell'elettrolita piuttosto che ricombinarsi con gli elettroni dell'ossido semiconduttore, è circa pari a uno ed quindi il processo di ricombinazione 5 è trascurabile rispetto alla ricombinazione con l'elettrolita, processo 6.

Questo lavoro di tesi è focalizzato alla riduzione del fenomeno di ricombinazione degli elettroni all'interfaccia semiconduttore/dye/elettrolita.

Prima di andare a descrivere i diversi processi (vedi paragrafi 2.2.1 e 2.24) all'interno della cella è utile effettuare un confronto tra le DSSCs e le tradizionali celle solari basate su giunzioni *p-n* a semiconduttore[12], ponendo l'attenzione sulle funzioni di assorbimento, trasporto di carica, separazione delle cariche e conduzione dei portatori:

❖ A differenza delle celle solari convenzionali, le funzioni di *assorbimento* e *trasporto di carica* nelle DSSC sono svolte da due materiali differenti: il colorante serve per l'assorbimento dei fotoni mentre il  $\text{TiO}_2$  e l'elettrolita sono legati al trasporto delle cariche.

- ❖ La *separazione delle cariche* nelle celle tradizionali è ottenuta grazie al campo elettrico che si forma nella zona di giunzione tra le regioni *p* ed *n*, mentre nelle DSSC tale separazione è dovuta ad altri tipi di reazioni cinetiche ed energetiche che si hanno all'interfaccia tra colorante, semiconduttore ed elettrolita, senza che vi sia la formazione di un campo elettrico. Il moto degli elettroni nelle DSSC avviene per diffusione.
- ❖ Nelle celle a semiconduttore i due diversi tipi di cariche, elettroni e lacune, viaggiano nello stesso materiale, a differenza delle DSSC dove *gli elettroni si muovono* all'interno del  $\text{TiO}_2$  e le lacune, ovvero gli ioni ossidati  $\text{I}_3 / \text{I}^-$ , viaggiano attraverso l'elettrolita.
- ❖ Il trasporto dei portatori attraverso due materiali diversi riduce le richieste di materiali puri, diversamente dalle celle a semiconduttore, in quanto la *ricombinazione* non è legata ai difetti del materiale, bensì all'interfaccia semiconduttore-elettrolita.

## 2.2.1 Assorbimento della luce

L'assorbimento di un fotone incidente genera l'eccitazione di un elettrone dal livello HOMO a quello LUMO ed essendo tale livello parzialmente sovrapposto con il livello dell'ossido, l'elettrone è successivamente iniettato nella banda di conduzione del  $\text{TiO}_2$ . Il meccanismo di iniezione non è stato ancora perfettamente compreso, però si è concordi nell'affermare che esso ha tempi dell'ordine dei femtosecondi per i coloranti basati su complessi del rutenio adsorbiti sulla superficie dell'ossido.

Il colorante assorbe la radiazione luminosa generando eccitoni, questi all'interfaccia colorante- $\text{TiO}_2$ , si dissociano rilasciando elettroni fotogenerati nel  $\text{TiO}_2$  e molecole di colorante ossidate. Queste ultime dovranno essere ridotte in seguito dall'elettrolita [3],[12]. L'alta efficienza delle DSSC è legata a numerose proprietà chimiche ed effetti fisici ben bilanciati. La più importante è legata all'uso di semiconduttori a larga gap come elettrodi. Le sue proprietà sono incrementate grazie alla struttura interna porosa dove si legano le molecole di colorante che permettono l'assorbimento di una maggiore quantità di luce incidente. Il colorante è adsorbito sulla superficie dell'ossido grazie ad un legame chimico specifico, che permette anche un'efficace iniezione della carica nella banda di conduzione del semiconduttore.

## 2.2.2 Separazione delle cariche

La separazione di carica avviene grazie alla diseccitazione degli eccitoni all'interfaccia. Essa è dovuta alla delocalizzazione della densità degli stati ed al livello energetico che causa la generazione delle lacune e degli elettroni. Il salto energetico provoca una rottura di simmetria e fa sì che i due tipi di portatori si muovano in direzioni opposte. Il meccanismo di trasferimento di carica dipende molto dalla struttura elettronica della molecola del colorante assorbente e dal matching a livello energetico dello stato eccitato del colorante e della banda di conduzione del  $\text{TiO}_2$ [3]. Rispetto alle giunzioni *p-n* delle celle solari tradizionali, la dimensione delle singole particelle che compongono l'elettrodo è dell'ordine di poche decine di nanometri, per cui è troppo piccola per permettere la formazione dello strato di carica spaziale che permette la separazione dei portatori. Per tale motivo non si formano campi elettrici macroscopici tra le singole nanoparticelle dell'elettrodo[26].

L'elettrolita, che circonda le nanoparticelle, scherma i campi elettrici per una distanza tipica pari a un nanometro, tuttavia all'interfaccia semiconduttore-elettrolita è presente un debole campo elettrico dovuto alle molecole di colorante assorbite. Infatti le molecole di colorante solitamente hanno come unità leganti gruppi acidi  $\text{COOH}$ ; in seguito all'adsorbimento, il gruppo  $-\text{COOH}$  rilascia un protone  $\text{H}^+$  sulla superficie del semiconduttore, lasciando la superficie del colorante carica negativamente. La differenza di potenziale così generata (dell'ordine di 0.3 eV) separa le cariche e riduce la ricombinazione.

Tuttavia il meccanismo principale di separazione di carica resta legato alla posizione dei livelli energetici. Il LUMO si trova oltre la parte superiore della banda di conduzione del  $\text{TiO}_2$ , mentre l'orbitale HOMO è al di sotto del potenziale chimico di riduzione delle coppie ioduro/triioduro nell'elettrolita; entrambi i livelli esercitano una forza di trascinamento che separa i portatori. In queste condizioni si verifica un aumento dell'entropia che favorisce ulteriormente la separazione delle cariche.

Riassumendo abbiamo che l'iniezione di elettroni richiede che lo stato eccitato del dye sia energeticamente superiore al livello di conduzione del  $\text{TiO}_2$ , per permettere il trasferimento di un elettrone dal dye foto-eccitato all'ossido. Analogamente, la rigenerazione del dye, da parte della coppia redox, necessita che il catione del colorante sia più ossidante della coppia redox iodio/ioduro. La separazione di carica in una cella DSSC può, quindi, essere considerata come un processo a cascata dei due passi sopra descritti, ovvero, l'iniezione di elettroni nell'ossido e la conseguente ossidazione dell'elettrolita. In figura 2.9 sono riportati i valori tipici delle energie di interfaccia all'interno della cella.

Dalla figura, si nota che entrambe le reazioni, sono energeticamente favorite, il che le rende spontanee e possono essere ottenute con un'efficienza quantica vicino a uno in dispositivi ben funzionanti.

### 2.2.3 Trasporto di carica

Come precedentemente detto il trasporto degli elettroni si ha attraverso l'elettrodo nanostrutturato di  $\text{TiO}_2$  mentre il moto delle lacune avviene all'interno dell'elettrolita. L'insieme delle nanoparticelle del semiconduttore lavora non solo come superficie a larga area per l'ancoraggio delle molecole del colorante, ma anche come mezzo di trasporto per gli elettroni iniettati dal colorante [26].

A causa della struttura porosa del semiconduttore e dell'effetto di schermo dell'elettrolita, l'elettrodo può essere visto come un insieme di particelle singole, attraverso le quali gli elettroni si muovono tramite hopping da una particella alla successiva. La dimensione delle particelle non permette di avere uno strato di carica spaziale, né un campo elettrico built-in. Per questo motivo il trasporto elettronico non è legato al campo elettrico di deriva ma al gradiente di concentrazione elettronica che si forma al foto-anodo, grazie al quale gli elettroni si trasferiscono al contatto FTO tramite diffusione. Per descrivere tale processo si usa un modello multi-trappola, con un coefficiente di diffusione dipendente dalla concentrazione degli elettroni e dal livello di Fermi nel  $\text{TiO}_2$  (vedi paragrafo 2.2.4).

La diffusione degli elettroni è legata all'hopping attraverso le trappole superficiali situate a diverse profondità. Queste trappole elettroniche sono localizzate in stati energetici appena sotto il minimo della banda di conduzione della Titania e giocano un ruolo fondamentale nel trasporto elettronico. L'elettrodo in  $\text{TiO}_2$  è caratterizzato da portatori maggioritari, questo fa sì che la ricombinazione negli stati del bulk non porti a perdite. Al contrario le trappole elettroniche superficiali nel  $\text{TiO}_2$  portano a ricombinazioni che generano perdite, sia per la fotocorrente, che per la fototensione.

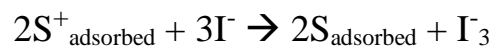
Inoltre, gli stati trappola sotto illuminazione provocano un abbassamento del quasilivello di Fermi degli elettroni, riducendo la fototensione ed influenzando il coefficiente di diffusione. Infatti, in condizioni di bassa illuminazione solo le trappole profonde partecipano al trasporto elettronico, riducendo il valore dei coefficienti di diffusione. Aumentando l'illuminazione si innalza il quasi-livello di Fermi, le trappole profonde vengono riempite mentre le trappole superficiali contribuiscono al moto degli elettroni andando ad aumentare il coefficiente di diffusione. In particolare, il riempimento degli stati di trappola aumenta la conducibilità dell'elettrodo di  $\text{TiO}_2$  [50]. La precisa natura e posizione delle trappole nel  $\text{TiO}_2$  è ancora soggetto a discussione, ma si è concordi nell'affermare che le trappole sono coinvolte nel trasporto degli elettroni nelle DSSCs possono trovarsi nel bulk, all'interfaccia ossido/elettrolita.

L'elettrolita nelle DSSC è solitamente composto da un solvente organico contenente la coppia redox  $\text{I}_3^- / \text{I}^-$  che lavora come mezzo per la conduzione delle lacune. In corrispondenza dell'elettrodo di titania il colorante ossidato a causa dell'iniezione dell'elettrone nel  $\text{TiO}_2$ , viene rigenerato dall' $\text{I}^-$  nell'elettrolita che a sua volta diviene

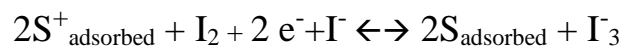
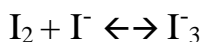
$I_3^-$  come mostrato nella reazione (3) mentre al contro-elettrodo  $I_3^-$  viene ridotto a  $I^-$  come nella reazione (4) del ciclo DSSC rappresentato in figura 2.7.

Ricapitolando,  $I_3^-$  prodotto in corrispondenza dello strato di titania diffonde attraverso l'elettrolita fino al contro-elettrodo dove si consuma. Per tale motivo  $I_3^-$  è indicato come una carica del tipo lacuna. Al contempo  $I^-$  viene prodotto al contro-elettrodo e si diffonde nell'elettrolita in direzione opposta al precedente, rigenerando il colorante ossidato[3].

Al fotoelettrodo il colorante è ossidato per aver iniettato l'elettrone nel  $TiO_2$  e rigenerato dal  $I^-$  presente nell'elettrolita secondo la seguente reazione:



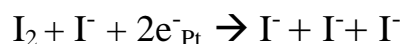
ovvero:



Al contro-elettrodo  $I_3^-$  è ridotto a  $I^-$  per effetto degli elettroni provenienti dal platino secondo la seguente reazione:



ovvero:

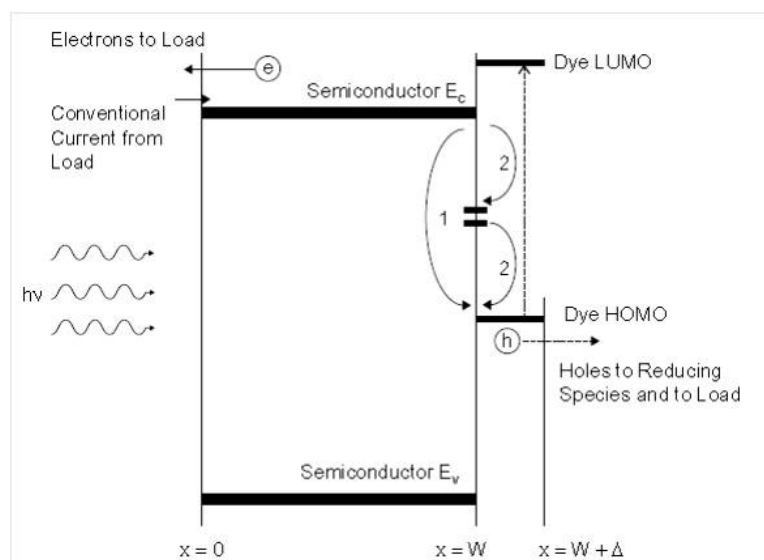


## 2.2.4 Ricombinazione

La ricombinazione degli elettroni e delle lacune generati all'interfaccia tra l'elettrodo di  $\text{TiO}_2$  nano-strutturato e il colorante può avvenire, per entrambe le particelle, sia dopo l'iniezione degli elettroni nell'ossido sia durante il loro spostamento nel  $\text{TiO}_2$  per raggiungere il contro-elettrodo.

Inizialmente la condizione di equilibrio per l'anodo è quella di buio. In presenza di illuminazione si crea un eccitone che, dissociandosi all'interfaccia, crea un campo elettrico e genera i portatori i quali si portano ai due lati della barriera.

Il campo prodotto dalla luce nelle condizioni stazionarie, promuove la ricombinazione e si oppone alla separazione delle cariche, mentre gli ioni mobili nell'elettrolita si ridistribuiscono e schermano efficacemente il campo elettrico rendendo possibile la separazione delle cariche.



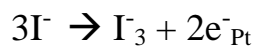
**Figura 2.8:** Modellizzazione dei processi di ricombinazione all'interfaccia [2].

In figura 2.8 sono rappresentate le ricombinazioni all'interfaccia con due percorsi possibili. Il percorso 1 è un processo diretto che porta un elettrone dalla banda di conduzione al HOMO del colorante, mentre nel percorso 2 la ricombinazione è mediata da più stati d'interfaccia. Entrambi i processi hanno effetto sul valore della  $V_{oc}$  [2].

Nelle celle in silicio la ricombinazione avviene in stati di trappola superficiali, prevalentemente localizzati nei difetti della superficie che diminuiscono le prestazioni delle celle. Per questo motivo sono richiesti materiali semiconduttori con elevata purezza e cristallinità. Al contrario nelle parti attive delle DSSC si ha un alto rapporto superficie/volume, perciò sembra che le DSSC siano meno soggette a ricombinazione dovuta a difetti superficiali. Questo accade perché in assenza di lacune nell'ossido semiconduttore, la ricombinazione tra gli elettroni e le lacune trasportate

dall'elettrolita è trascurabile tranne nel caso in cui ci si trovi a circuito aperto o se il ricoprimento del semiconduttore da parte del colorante è parziale.

La porosità della struttura del foto-anodo può causare la penetrazione dell'elettrolita sino al substrato in vetro conduttivo, favorendo la ricombinazione tra gli elettroni raccolti sul vetro conduttivo e le lacune dell'elettrolita. Tale ricombinazione è un processo che coinvolge due elettroni ed avviene in modo opposto rispetto alla reazione redox per il trasporto:



A tale ricombinazione è associata il tempo di vita medio degli elettroni, che nel nostro caso è molto lungo rispetto a altri, grazie all'utilizzo della coppia redox iodio/ioduro (1-20 ms con 1 sun di illuminazione ovvero 1000 W/m<sup>2</sup>). Tale processo può competere con il trasporto attraverso l'ossido visto che tali tempi sono paragonabili. Per avere un'efficiente produzione d'energia, il tempo di attraversamento dell'ossido deve essere minore del tempo di vita medio dell'elettrone. Così facendo gli elettroni raccolti all'elettrodo non si ricombineranno con l'elettrolita. Per descrivere le proprietà di trasporto si usa la lunghezza di diffusione  $L_n$ :

$$L_n = \sqrt{\tau_n D_n}$$

dove  $\tau_n$  è il tempo di vita media degli elettroni e  $D_n$  è il coefficiente di diffusione. Se  $L_n$  è più grande dello spessore dell'ossido tutti gli elettroni fotogenerati verranno raccolti.

Un'ulteriore fonte di perdita è rappresentata dalla ricombinazione degli elettroni con le molecole di colorante ossidato. Questo fenomeno può essere in prima approssimazione trascurato perché l'efficienza di rigenerazione è circa pari a uno per gli elettroliti basati su ioduro, come nel nostro caso.

L'obiettivo è quello di velocizzare le reazioni desiderate e di rallentare quelle non volute, cercando di ottenere costanti di velocità diverse. Più queste costanti sono diverse più l'efficienza aumenta.

Affinché il dispositivo mostri buone prestazioni le reazioni volute, come l'iniezione dell'elettrone dallo stato eccitato del colorante alla banda di conduzione del TiO<sub>2</sub> e la rigenerazione dello I<sup>-</sup>, devono avere dei tassi elevati (cioè molto veloci), mentre le reazioni parassite devono avvenire con costanti di velocità basse. Quindi, la differenza tra la velocità delle reazioni volute e quelle indesiderate deve essere la più alta possibile (vedi figura 2.9).

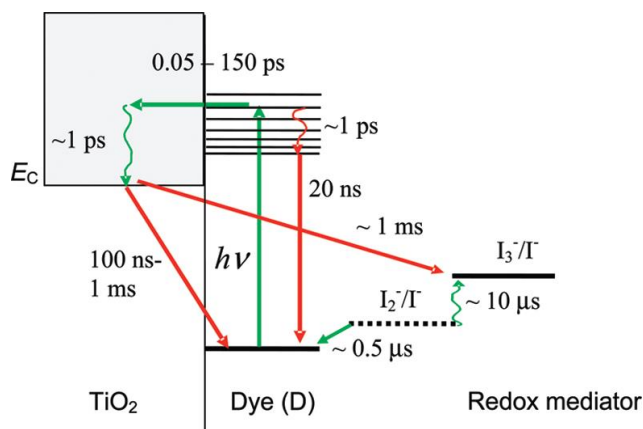
I processi di iniezione di elettroni nel TiO<sub>2</sub> avvengono con costante di tempo dell'ordine del femtosecondo, che deve essere confrontato con il decadimento dello stato eccitato al ground state del colorante (pari a 20-60ns nel nostro caso). Quindi



sicuramente l'iniezione è un processo ultraveloce ed è quindi notevolmente favorita rispetto alla diseccitazione radiativa.

La rigenerazione del  $I^-$  in condizioni standard è dell'ordine dei microsecondi.

Infine, la percolazione (infiltrazione) dell'elettrone attraverso la mesostruttura di  $TiO_2$  avviene con tempi caratteristici dell'ordine del ms.

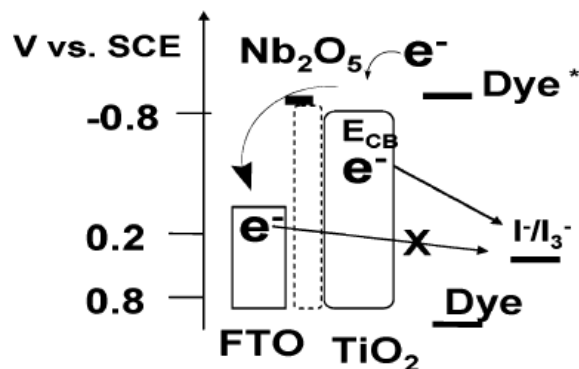


**Figura 2.9:** Ordine di grandezza dei processi.

## 2.3 Strato Bloccante

Come osservato nel paragrafo precedente una delle reazioni parassite che prevedono la riduzione dell'efficienza nelle DSSC è la ricombinazione elettrone-lacuna. Uno dei metodi applicativi applicati per ridurre la ricombinazione all'interfaccia semiconduttore/dye/elettrolita in questo lavoro di tesi è stato inserito uno strato bloccante (blocking layer) tra FTO e ossido in modo da evitare il contatto diretto tra l'elettrolita e gli elettroni raccolti sull'FTO, vedi figura 2.10. Mediante tale film sottile si vuole aumentare il tempo di vita degli elettroni in modo che il tempo di attraversamento dell'ossido risulti più breve rispetto a quello di ricombinazione e quindi migliorarne globalmente le prestazioni.

In letteratura esistono diversi esempi di blocking layer per le DSSCs realizzati con tecniche come la PLD (Pulsed Laser Deposition), lo Sputtering, l'ALD (Atomic Layer Deposition), ecc. Diversi materiali vengono usati come ossido di Niobio, ossido di Afnio, strati compatti di  $TiO_2$  drogati con Nb, ossido di zinco, ecc. Per comportarsi da strato bloccante un ossido deve essere innanzitutto un buon isolante e lo spessore depositato deve essere sottile per permettere un'efficiente iniezione di elettroni dalla banda di conduzione del  $TiO_2$  al livello di Fermi dell'FTO e allo stesso tempo deve ritardare la ricombinazione di carica.



**Figura 2.10:** Livelli energetici della struttura con blocking layer.

Quindi è necessario che risulti sottile per poter permettere il tunneling degli elettroni [38].

Lo strato bloccante contribuisce alla riduzione della ricombinazione tra gli elettroni iniettati nell'ossido e le coppie redox presenti nell'elettrolita. Esso gioca un ruolo fondamentale in termini di prestazioni del dispositivo finale. L'interfaccia FTO/elettrolita presenta diversi siti di ricombinazione che entrano in contatto con tale interfaccia e catturano gli elettroni iniettati prima di raggiungere l'FTO. [38]. Quindi i foto-elettroni, provenienti dal colorante, in banda di conduzione del  $\text{TiO}_2$  possono interagire con gli stati superficiali non occupati dell'FTO/ $\text{TiO}_2$ , vengono iniettati nell'elettrolita e poi reagiscono con gli ioni  $\text{I}_3^-$  per formare  $\text{I}^-$ . Questo è un processo continuo nel senso che un elettrone catturato reagisce con l'elettrolita, lascia uno stato libero e un altro elettrone può essere catturato da tale stato che è ritornato vuoto. Tali stati superficiali sono dovuti a legami chimici incompleti, legami liberi nell'ossido o sulla superficie dell'FTO generando stati energetici all'interno della gap in prossimità dell'interfaccia con l'elettrolita, i quali fungono da centri di ricombinazione. Lo strato bloccante inserito tra FTO e l'ossido di titanio permette di evitare il contatto diretto tra elettrolita e FTO, e riduce la ricombinazione dei portatori grazie al minor numero di stati liberi. L'utilizzo di un materiale compatto permette di migliorare la qualità dell'interfaccia e questo si riflette sulle prestazioni globali della cella. L'inserimento di tale strato deve bloccare il ritorno degli elettroni dal FTO all'elettrolita, ma non deve interferire con l'iniezione degli elettroni dal  $\text{TiO}_2$  all'FTO, cioè forma un potenziale di barriera che blocca il ritorno degli elettroni senza abbassare la conduttività per i portatori (vedi figura 2.8). Proprio per tale motivo accade che all'aumentare dello spessore dello strato bloccante, le prestazioni peggiorano perché è meno probabile l'effetto tunnel degli elettroni attraverso l'ossido isolante. Infatti risulta fondamentale poter controllare lo spessore di tale ossido visto che da esso dipendono le prestazioni e la riproducibilità dello stesso nelle celle [39].

I miglioramenti del blocking layer riguardano alcune grandezze tipiche come la  $V_{oc}$  (tensione a circuito aperto), la  $I_{sc}$  (corrente in cortocircuito),  $FF$  (fill factor) e

l'efficienza  $\eta$ . L'incremento della  $V_{oc}$  e della  $I_{sc}$ , rispetto a una cella senza blocking layer, implica che il numero di elettroni raccolti al foto-elettrodo è maggiore. A conferma di quanto detto, il tempo di vita dei portatori che risulterà aumentato. Passiamo a una breve sintesi dei diversi blocking layer presenti in letteratura.

### 2.3.1 Esempi di Strati Bloccanti

Un sottile strato di  $TiO_2$  drogato con Nb (NTO) su FTO è stato usato come strato bloccante per ridurre la ricombinazione. Esso svolge la funzione di strato bloccante e ha permesso di ottenere un contatto ohmico tra TCO e  $TiO_2$ . La tecnica usata per la deposizione è la PLD. Mediante tale strato si è riusciti a ridurre la ricombinazione e quindi ad aumentare il tempo di vita media; l'efficienza è aumentata del 21,2% rispetto al foto-anodo senza blocking layer (6,54%) e del 4,1% rispetto a quello con blocking layer in  $TiO_2$  compatto (7,14%), vedi figura 2.11. [28].

sample	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (mV)	$ff$	$\eta$ (%)
FTO	14.72	681	0.652	6.54
d- $TiO_2$ /FTO	15.14	696	0.678	7.14
NTO/FTO	16.26	714	0.662	7.69

**Fig.2.11:** Riepilogo dati misurati.

Uno strato bloccante di  $TiO_2$  drogato con Nb (NTO) è stato usato su ZnO drogato con Alluminio (AZO)/Ag/AZO (AAA) per ridurre la ricombinazione e ha permesso di ridurre la resistenza interna grazie alla formazione di un contatto ohmico tra lo strato di  $TiO_2$  e lo strato TCO in AAA. In questo caso è stata usata la PLD per lo strato bloccante (NTO), dc-sputtering per Ag e rf-sputtering per (AZO). Mediante tale strato si è riusciti a aumentare  $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$  e  $FF$  ed il massimo di tali parametri si è raggiunto usando uno spessore di 100 nm per NTO e 400 nm per AAA, rispetto al caso in cui il foto-anodo è realizzato solo con AAA. Le misure sono state effettuate mediante cella sigillata irreversibilmente mediante termoplastico (le celle sigillate irreversibilmente sono realizzate secondo la struttura che è descritta nel capitolo 3. Però le diverse componenti non possono essere riutilizzate). Nella figura 2.12 [29].

$J_{sc}$ ,  $E_{oc}$ , FF, and cell efficiency (CE) of the various NTO/AAA TCO-based DSSCs.

Samples	$E_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	CE (%)
Bare-AAA (400 nm)	0.590	2.477	0.406	0.59
NTO(100 nm)/AAA (100 nm)	0.765	2.433	0.656	1.22
NTO(100 nm)/AAA (200 nm)	0.785	3.652	0.609	1.75
NTO(100 nm)/AAA (400 nm)	0.795	5.843	0.699	3.25

**Fig.2.12:** Riepilogo dati misurati.

Un ulteriore esempio di strato bloccante è stato realizzato con TiO<sub>2</sub> compatto e come elettrodo trasparente è stato usato ZnO drogato con Ga (GZO). Il blocking layer ha permesso di proteggere l'elettrodo dal colorante e dall'ossidazione a alta temperatura dei processi successivi. Mediante deposizione per PLD del TiO<sub>2</sub> compatto si è riusciti a ridurre la ricombinazione degli elettroni all'interfaccia elettrodo/elettrolita. Dalle misure si evince un aumento dell'efficienza del 19,6 % se confrontato con DSSC con GZO/vetro e del 4,62 % rispetto al campione con elettrodo in FTO, vedi figura 2.13. Le misure sono state effettuate in celle sigillate. Infine notiamo che il lieve incremento del FF è dovuto al miglioramento nel contatto elettrico tra GZO e le nanoparticelle di TiO<sub>2</sub> [30].

Sample	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	$\eta$ (%)
GZO/TiO <sub>2</sub>	0.652	11.05	0.558	4.021
GZO	0.673	10.64	0.47	3.363
FTO	0.656	11.04	0.531	3.844

**Fig.2.13:** Riepilogo dati misurati.

Per migliorare le prestazioni delle DSSCs è possibile realizzare come strato bloccante uno strato compatto di nanocolonne in TiO<sub>2</sub> attraverso sputtering. In tale modo si è riusciti a ottenere un incremento delle prestazioni rispetto alle celle con strato compatto di TiO<sub>2</sub> del 53,37 % per la  $J_{sc}$  e del 59,34 % per l'efficienza vedi figura 2.14. Lo spessore del platino depositato nel contro-elettrodo è pari a 100 nm mentre quello dello strato bloccante è circa pari a 100 nm. L'elettrolita usato è LiI ed allo stesso è stato poi aggiunto il TBP (4-tetra butylpyride). Le celle sono state assemblate mediante struttura sigillata.[31].

La presenza di un percorso quasi unidirezionale permette di ridurre la ricombinazione elettronica tra il film poroso di titania e il substrato di ITO rispetto al percorso più tortuoso in assenza di strato bloccante.

TABLE 1: The parameters of DSSCs with and without TiO<sub>2</sub> compact layer (CPL) at different electrolytes.

Sample	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	$\eta$ (%)
CPL + LiI	0.563	27.33	0.599	9.21
LiI	0.526	17.82	0.617	5.78
CPL + LiI + TBP	0.681	11.82	0.609	4.90
LiI + TBP	0.692	5.31	0.561	2.06

**Fig.2.14:** Riepilogo dati misurati.

Un altro materiale usato come strato bloccante è Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mediante spray pyrolysis (si spruzzano soluzioni acquose di composti metallici su substrati mantenuti ad elevata temperatura). Esso permette di aumentare gli elettroni raccolti al foto-anodo come mostrano l'aumento della  $V_{oc}$ , del  $FF$  e dell'efficienza, vedi figura 2.15. Il valore ottimale fa riferimento al numero maggiore di spruzzi che ha prodotto uno spessore dell'ordine dei 100 nm. I risultati ottenuti mostrano l'efficacia dello strato bloccante nel rendere unidirezionale il trasporto di carica all'interfaccia elettrolita-colorante/TiO<sub>2</sub>-FTO. Le misure sono state effettuate mediante celle sigillate irreversibilmente (HIM-ILAN della Mitsui-Dupont Polychemical) [32].

Spray number of Nb precursor	$V_{oc}$ (mV)	$J_{sc}$ (mA cm <sup>-2</sup> )	FF	$\eta$ (%)
0	557 ± 6	9.10 ± 0.2	0.56 ± 0.02	2.80 ± 0.1
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -10	600 ± 5	8.90 ± 0.2	0.57 ± 0.02	3.04 ± 0.1
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -30	602 ± 3	9.07 ± 0.5	0.59 ± 0.02	3.18 ± 0.2
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -50	631 ± 10	8.10 ± 0.6	0.66 ± 0.02	3.35 ± 0.1
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -100	633 ± 2	9.00 ± 0.1	0.58 ± 0.01	3.25 ± 0.05

**Fig.2.15:** Riepilogo dati misurati.

Un'altra struttura in grado di ridurre la ricombinazione di carica è realizzata usando uno strato compatto di TiO<sub>2</sub>/PSS (polistirene solfonato di sodio) mediante la tecnica del Layer by layer. Quest'ultima tecnica permette di depositare strutture a film sottile usando la deposizione sequenziale di monostrati su un substrato a partire da soluzioni di polimeriche[<http://eng.thesaurus.rusnano.com/wiki/article1563>]. Sono stati realizzati tre diversi foto-anodi, usando solo lo strato nanostrutturato di TiO<sub>2</sub> per la cella di riferimento, un altro avente come blocking layer un film di TiCl<sub>4</sub> su TiO<sub>2</sub> e un terzo con strato bloccante in TiO<sub>2</sub>/PSS. Le caratteristiche  $I$ - $V$  mostrano un aumento di  $V_{oc}$  circa pari a 50 mV e un incremento della  $J_{sc}$  di 6,8 % con il film di TiCl<sub>4</sub> e del 19% con la struttura TiO<sub>2</sub>/PSS. Mentre l'efficienza globale è migliorata del 28 % passando dai 5,7% al 7,3% con il foto-anodo di TiO<sub>2</sub>/PSS, vedi figura 2.16. La struttura usata è quella a sandwich. Tale valore ottimale si è ottenuto con uno spessore di 30 bilayer (qualche nanometro) [33].

Photoelectrochemical parameters of DSCs with different photoanodes (AM 1.5 solar radiation;  $P_{irr} = 78 \text{ mW cm}^{-2}$ ).

Photoanode	$V_{oc}/V$	$J_{sc}/\text{mA cm}^{-2}$	ff	$\eta/\%$
MesoTiO <sub>2</sub>	$0.68 \pm 0.02$	$10.2 \pm 0.5$	$0.64 \pm 0.03$	$5.7 \pm 0.3$
TiCl <sub>4</sub> -mesoTiO <sub>2</sub>	$0.70 \pm 0.02$	$10.9 \pm 0.5$	$0.64 \pm 0.03$	$6.5 \pm 0.3$
TiO <sub>2</sub> /PSS-mesoTiO <sub>2</sub>	$0.73 \pm 0.01$	$12.6 \pm 0.5$	$0.62 \pm 0.03$	$7.3 \pm 0.3$

**Fig.2.16:** Riepilogo dati misurati.

Blocking layer in Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sono stati anche depositati mediante sputtering. Mediante tale tecnica si è riusciti a ridurre la ricombinazione degli elettroni con gli ioni, riuscendo così a raccogliere molti più elettroni all'FTO rispetto alla cella di riferimento senza tale strato. L'efficienza è stata incrementata del 20% passando dal 3,5% al 4,5%, mentre la  $V_{oc}$  è aumentata di 50 mV; anche il  $FF$  e la  $J_{sc}$  sono aumentati, vedi figura 2.17. Lo spessore del blocking layer è di 5 nm. All'aumentare dello spessore le prestazioni globali peggiorano perché viene superato lo spessore necessario affinché si abbia il tunneling degli elettroni. Quindi è fondamentale poter controllare lo spessore di tale ossido al fine di ottimizzare le prestazioni globali [34].

thickness of blocking layer	electrodes	$V_{oc}/\text{mV}$	$J_{sc}/\text{mA cm}^{-2}$	FF	$\eta (\%)$
	bare FTO	$663 \pm 5$	$7.91 \pm 0.2$	$0.66 \pm 0.01$	$3.5 \pm 0.1$
2–3 nm	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 1 min	$711 \pm 3$	$9.22 \pm 0.3$	$0.68 \pm 0.01$	$4.4 \pm 0.1$
5 nm	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 2 min	$710 \pm 4$	$9.32 \pm 0.4$	$0.68 \pm 0.02$	$4.5 \pm 0.1$
13 nm	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 5 min	$710 \pm 7$	$7.58 \pm 0.3$	$0.66 \pm 0$	$3.6 \pm 0.1$
26 nm	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 10 min	$694 \pm 10$	$7.31 \pm 0.4$	$0.47 \pm 0.02$	$2.4 \pm 0.1$
80 nm	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 30 min	$589 \pm 20$	$5.13 \pm 0.3$	$0.32 \pm 0.01$	$1.0 \pm 0.1$

**Fig.2.17:** Riepilogo dati misurati.

Un altro materiale utilizzato come strato bloccante è l'HfO<sub>2</sub> Depositato tramite ALD (Atomic Layer Deposition), consistente in un processo basato su una serie di reazioni chimiche da fase vapore, ha permesso un aumento dell'efficienza di conversione del 66%, passando dal 3,6 % rispetto alla cella realizzata con strato bloccante in TiO<sub>2</sub> depositato con la tecnica Sol-Gel (è un processo chimico ottenuto dalla sintesi di soluzioni colloidali, il *sol*. Esse costituiscono i precursori per la successiva formazione di un *gel*. Il gel è un reticolo inorganico continuo contenente una fase liquida interconnessa, attraverso reazioni di idrolisi e condensazione. Post-trattamenti termici di essiccazione e solidificazione vengono generalmente impiegati per eliminare la fase liquida dal gel, promuovere un ulteriore condensazione) al 6% del dispositivo finale. Le misure  $I$ - $V$  effettuate mostrano una riduzione della corrente in assenza di luce e uno spostamento della tensione a circuito aperto di circa 100 mV verso le tensioni positive, oltre ad un incremento della  $J_{sc}$  e del  $FF$ , vedi figura 2.18. Inoltre l'andamento del tempo di vita media dei portatori in funzione della tensione è più grande, cioè tale strato è in grado di ridurre le perdite per ricombinazione. Lo spessore dell'ossido depositato è pari a 3,2 nm [35].

Type of compact layer	V <sub>OC</sub> (mV)	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	η (%)	E (%)
Sol-gel TiO <sub>2</sub>	600	10.0	0.60	3.6	–
ALD HfO <sub>2</sub>	680	14.3	0.62	6.0	66

**Fig.2.18:** Riepilogo dati misurati.

Per migliorare le prestazioni globali in questo lavoro di tesi si è deciso di depositare uno strato bloccante (blocking layer) in materiale ossidico. Nello specifico sono state realizzate diverse deposizioni di film di ossido di Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e di HfO<sub>2</sub> mediante PLD (pulsed laser deposition) al fine di ridurre le perdite dovute alla ricombinazione degli elettroni iniettati nel semiconduttore con l'elettrolita. Quindi grazie a tale strato bloccante si evita il contatto diretto tra l'elettrolita e il semiconduttore riducendo tale processo di perdita (processo 6), vedi figura 2.9.1.

# Capitolo 3

## Apparati sperimentali, Fabbricazioni delle celle e Caratterizzazioni

In questo capitolo verrà illustrato il processo tecnologico seguito per la fabbricazione delle DSSCs con struttura microfluidica, inclusa la descrizione delle apparecchiature utilizzate. Successivamente verranno presentate le tecniche e i sistemi di misura utilizzati per la caratterizzazione delle celle realizzate. Al fine di dimostrare la ripetibilità della fabbricazione dei dispositivi e la validità dei risultati ottenuti a livello sperimentale sono stati prodotti e misurati campioni “formalmente” identici.

### 3.1 Deposizione mediante LASER Impulsato (PLD)

La tecnica **PLD** (pulsed laser deposition) utilizza laser impulsati di potenza, i quali permettono di agire sugli atomi del materiale da depositare conferendo loro un'energia tale da rompere i legami; in questo modo si liberano così particelle che si vanno a depositare sul substrato da ricoprire, ricostruendo la stechiometria di partenza. Gli impulsi emessi dal laser hanno durata dell'ordine dei nano secondi ( $\sim 6$  ns) e l'energia a essi associata è molto elevata. Quindi impulsi che colpiscono il target hanno un'energia tale da far evaporare il materiale che sublima, evitando che possa fondere. Inoltre si evita che si formino dei residui (*droplet*) di materiale, i quali non aderirebbero al substrato investito [36]. Il sistema usato per la deposizione è quello del *Laboratorio di Film Sottili* (TFL) del DEIM dell'Università di Palermo. Esso è caratterizzato da un laser a Nd:YAG (YG780, della Quantel), triplicato in frequenza, il quale funziona ad impulsi Q-Switching. La radiazione utilizzata è quella della terza armonica (355 nm), mentre l'energia misurata è all'incirca 80 mJ per impulso, con una frequenza di ripetizione di 4 Hz. Mediante un sistema di specchi si fa in modo che il fascio laser giunga in una campana di acciaio (Leybold) in cui viene creato il vuoto tramite l'utilizzo di una pompa meccanica per il pre-vuoto e una turbo molecolare per il vuoto vero e proprio. Tramite l'apertura di una valvola, inoltre, la campana può essere riempita d'ossigeno.

Il fascio laser incide su un target costituito da una pastiglia di materiale sinterizzato; quest'ultimo è posizionato nella parte bassa della campana mentre a 9,5 cm di distanza da esso viene sistemato il substrato da ricoprire. Quest'ultimo è fissato su un riscaldatore il quale permette di portarlo alla temperatura voluta (fino a 1200 C°).

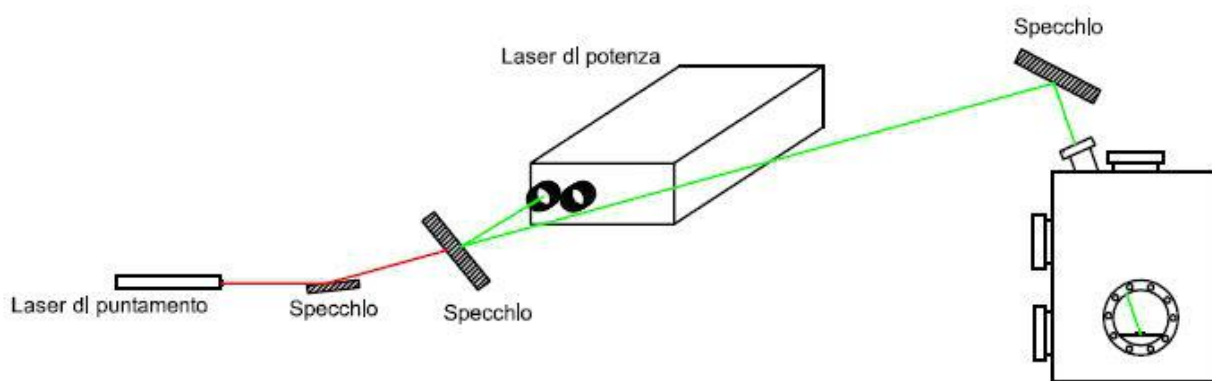
Per evitare che gli impulsi colpiscano il target sempre nello stesso punto il target, quest'ultimo è in grado di muoversi grazie a un sistema di motorini passopasso; così facendo il fascio va a incidere ciclicamente su quasi tutta la superficie del materiale



evitando la formazione di crateri profondi. In particolare il fascio laser, ad ogni ciclo di lavoro, esegue una traiettoria a serpentina.

La campana d'acciaio è munita di diverse finestre di quarzo che permettono di visionare le varie fasi del processo e verificare, tramite un puntatore laser a semiconduttore, la corretta centratura tra fascio laser, target e substrato.

Tutto il sistema è controllato attraverso un Notebook in cui è presente un programma, realizzato in ambiente LabVIEW, tramite il quale è possibile settare tutti i vari parametri, come ad esempio il numero dei cicli di lavoro, la velocità di spostamento del target, la dimensione della serpentina, il rapporto di sovrapposizione del fascio. La figura 3.1 mostra uno schema di principio dell'apparato appena descritto.



**Figura 3.1** - Apparato di deposizione PLD.

I principali parametri su cui si può agire nelle deposizioni sono la pressione dell'ossigeno, la potenza degli impulsi, la temperatura del substrato, densità di energia del laser, il numero di impulsi emessi.

La pressione dell'ossigeno all'interno della camera permette di mantenere la stechiometria dell'ossido da depositare e quindi la qualità del film depositato e la densità dei centri di nucleazione. In base alla potenza associata agli impulsi possiamo variare lo spessore del film depositato in quanto all'aumentare di essa aumenta la quantità di materiale ablaso. E' ovvio che esiste un valore minimo di potenza necessaria per poter evaporare il materiale. Il numero di impulsi totale che colpisce il target permette di variare lo spessore dell'ossido da depositare in modo diretto in quanto l'utente può impostare tale numero. La temperatura del substrato influenza la densità di nucleazione, la quale generalmente diminuisce se aumenta la temperatura. La densità di energia del laser, infine, è regolabile mediante una lente. Variando la posizione di tale lente, e quindi la densità di energia degli impulsi varierà l'uniformità del film depositato. Nello specifico tanto più si focalizza il fascio sul target, tanto più ampia sarà la piuma di materiale evaporato dal target che andrà a colpire il substrato determinando un film abbastanza uniforme. Se, invece, si focalizza poco il fascio, la piuma sarà poco larga e il materiale depositato non sarà uniforme sul substrato.

### 3.1.2 Parametri dei vari campioni

Come visto nel capitolo precedente, diversi esempi di materiali, sono stati usati come strato bloccante in letteratura. In tale tesi si è deciso di usare due tipologie di ossidi, l' $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e  $\text{HfO}_2$ . Inizialmente sono state effettuate diverse deposizioni a vario spessore per studiare come tali materiali svolgano il ruolo di blocking layer, analizzandone le caratteristiche elettriche e morfologiche. In base ai risultati ottenuti si è deciso di procedere alla realizzazione di più campioni per tipologia in modo tale da poter effettuare un'analisi statistica e confrontare i risultati mettendo in luce i miglioramenti ottenuti. Di seguito riportiamo le condizioni di deposizione dei vari campioni al variare degli spessori per entrambi gli ossidi.

Tutte le deposizioni sono state effettuate in atmosfera di ossigeno alla pressione di  $10^{-2}$  mbar, posizione della lente a 11,5 cm e il substrato è stato mantenuto alla temperatura di circa 400 °C. Prima di iniziare la deposizione viene effettuato un ciclo di pulizia del target (circa 600 impulsi) che serve a eliminare eventuali residui di materiale vario; per proteggere il substrato viene inserito uno shutter meccanico che verrà disinserito prima di iniziare la deposizione. La dicitura *FTO/vetro & Si* indica la contemporanea presenza del substrato di FTO/vetro e di Silicio; quest'ultimo è necessario per poter effettuare le misure di spessore al FESEM (Field-Emission Scanning Electron Microscope) e le misure di diffrazione ai raggi X (XRD).

Prima di effettuare la deposizione della Titania, tutti i vetrini con FTO vengono puliti con una procedura che prevede due fasi.

Per i foto-anodi con il blocking layer:

1. Nella prima fase si procede con una pulizia tramite bagno ad ultrasuoni in acetone per 10 minuti, risciacquo in isopropanolo ed asciugatura con aria compressa.
2. Dopo la precedente fase si posiziona il vetrino con FTO nel riscaldatore all'interno della campana insieme al substrato di Silicio che è stato pulito come descritto al punto 1 e si avvia la procedura di deposizione dell'ossido isolante mediante il sistema PLD.

Tale fase di pulizia è necessaria affinché l'ossido e successivamente la Titania possano aderire sul vetrino di FTO/ossido depositato.

Nome campione	Materiale depositato	Numero di Cicli	Rapporto di sovrapposizione	Substrati	Numero di Impulsi
12042013	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5 + 5	60%	FTO/vetro	2956 + 2960
15042013	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5	60%	FTO/vetro	2956
S1	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	15	80%	Si	12120
8052013	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	30	60%	FTO/vetro	18048
20052013	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	40	60%	FTO/vetro	24092
100713	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	15	60%	FTO/vetro	9120
190913	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2	80%	FTO/vetro	1648
7102013	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	44	80%	FTO/vetro & Si	36000
221113	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	45	80%	FTO/vetro & Si	36076
121113	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1	80%	FTO/vetro & Si	824
81113	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	49	95%	FTO/vetro & Si	45488

**Tabella 1:** Parametri PLD Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Nome campione	Materiale depositato	Numero di Cicli	Rapporto di sovrapposizione	Substrati	Numero di Impulsi
220513	HfO <sub>2</sub>	15	60%	FTO/vetro	11980
120613	HfO <sub>2</sub>	8	80%	FTO/vetro	6364
S2	HfO <sub>2</sub>	8	80%	Si	6520
190713	HfO <sub>2</sub>	5	80%	FTO/vetro	3888
220713	HfO <sub>2</sub>	4	80%	FTO/vetro	2620
16092013	HfO <sub>2</sub>	1	80%	FTO/vetro	720
18092013	HfO <sub>2</sub>	2	80%	FTO/vetro	1648
100713	HfO <sub>2</sub>	3	80%	FTO/vetro	2476
111113	HfO <sub>2</sub>	1	50%	FTO/vetro & Si	468

**Tabella 2:** Parametri PLD HfO<sub>2</sub>.

Nome campione	Materiale depositato	Numero di Cicli	Rapporto di sovrapposizione	Substrati	Numero di Impulsi
A	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	15	60%	FTO/vetro & Si	9000
F	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	10	60%	FTO/vetro & Si	6100
I	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5	60%	FTO/vetro & Si	3016

N	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2	60%	FTO/vetro &Si	1652
C	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	15	60%	FTO/vetro &Si	9116
P	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1	60%	FTO/vetro &Si	664
E	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	10	60%	FTO/vetro &Si	5980
G	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5	60%	FTO/vetro &Si	2960
R	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1	60%	FTO/vetro &Si	824
B	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	15	60%	FTO/vetro &Si	8804
D	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	10	60%	FTO/vetro &Si	5736
L	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5	60%	FTO/vetro &Si	2960
M	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2	60%	FTO/vetro &Si	1648
S	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,5	60%	FTO/vetro &Si	416
H	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5	60%	FTO/vetro &Si	3012
O	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2	80%	FTO/vetro &Si	1572
U	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,5	40%	FTO/vetro &Si	416
Q	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1	80%	FTO/vetro &Si	824
T	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,5	40%	FTO/vetro &Si	416

**Tabella 3:** Parametri PLD Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

### 3.2 Fabbricazione delle celle

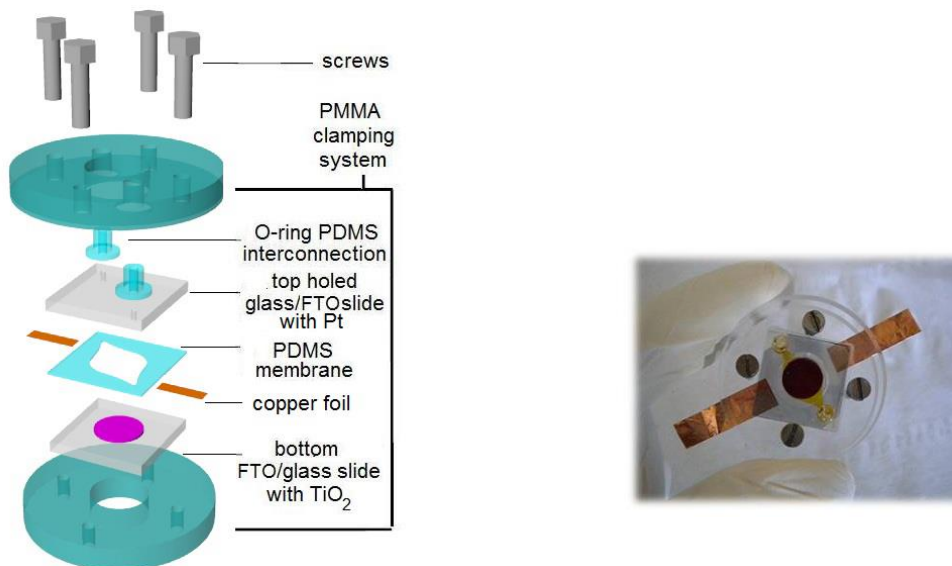
Il vantaggio principale della DSSC con struttura microfluidica è legato alla possibilità di poter assemblare rapidamente la cella, senza la necessità di passaggi termici per la sigillatura, e disassemblarla dopo la sua caratterizzazione, consentendo in primo luogo eventuali studi e analisi sulle componenti utilizzate e, non meno importante, la possibilità di riutilizzare una parte delle componenti. Inoltre, sfruttando l'approccio microfluidico è possibile inserire in modo controllato le sostanze liquide come l'elettrolita all'interno della camera microfluidica. Tale struttura è stata ideata e testata dal gruppo di ricercatori dell'IIT. Queste caratteristiche rendono tale dispositivo molto utile nel settore della ricerca e nello studio dei materiali.

Questa struttura si basa sull'inserimento di una camera microfluidica tra i due elettrodi della cella, vedi figura 3.2: il confinamento dell'elettrolita è ottenuto tramite una membrana in polidimetilsilossano (PDMS), per cui è possibile un controllo dello spessore della camera in fase di fabbricazione della membrana e quindi la quantità di elettrolita all'interno della cella. L'elettrolita viene introdotto dopo l'assemblaggio della cella, per mezzo di due fori realizzati nel contro-elettrodo ed allineati con i due

fori del clamping di polimetilmetacrilato (PMMA) che compone la parte esterna del housing microfluidico.

La geometria della camera detta a “doppia goccia”, a causa della sua forma (vedi figura 3.2), consente il riempimento e il successivo svuotamento della cella con l'elettrolita, evitando la formazione di bolle e favorendo l'evacuazione dell'aria. L'elettrolita viene introdotto, all'interno della camera microfluidica, attraverso un tubo controllato da una siringa inserito all'interno di una delle due interconnessioni di PDMS. Il collegamento con l'esterno è realizzata mediante due lamine rettangolari in rame, posizionate rispettivamente sui due FTO ed isolate elettricamente dalla membrana di PDMS per evitare cortocircuiti. Nei prossimi paragrafi saranno presentati le componenti ed i materiali utilizzati nelle DSSCs realizzate.

Un aspetto negativo nell'utilizzo della struttura microfluidica è legato alla sua scarsa durata nel tempo. Infatti il PDMS è un materiale permeabile all'ossigeno e (parzialmente) all'umidità. Tali elementi esterni provocano una rapida degradazione delle performance della cella. Infatti la cella microfluidica è utilizzata principalmente per test di durata temporale limitata, mentre per un'analisi del comportamento elettrico nel tempo è necessario fabbricare celle sigillate irreversibilmente. In questo lavoro, essendo interessati alle proprietà di riduzione della ricombinazione degli strati bloccanti (proprietà che non risentono di un effetto a lungo termine dovuto all'invecchiamento) si è preferito utilizzare la struttura microfluidica per i vantaggi di fabbricazione sopra descritti.



**Fig. 3.2:** A sinistra, struttura della cella DSSC Microfluidica; a destra foto della cella microfluidica realizzata.

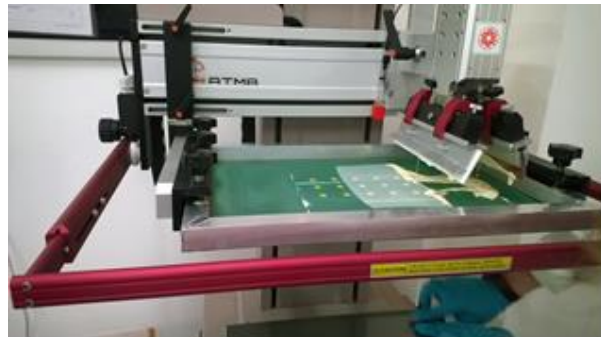
### 3.2.1 Foto-anodi in TiO<sub>2</sub>

La deposizione del film di TiO<sub>2</sub> è avvenuta mediante Screen Printer, vedi figura 3.3. La Screen Printer è una macchina in grado di depositare la pasta di Titania su più

campioni e in modo più uniforme rispetto a altre tecniche di tipo manuale. Tale processo è molto veloce e permette di ottimizzare i tempi di sperimentazione rispetto a altre tecniche. Tale macchina è dotata di un telaio sul quale viene depositata (18NR-A0) la pasta di Titania; l'uniformità è garantita dal movimento automatizzato delle spatole sullo stesso. Nel telaio sono presenti delle zone porose di forma circolare e area di  $785 \text{ mm}^2$  attraverso le quali la pasta viene depositata sui campioni (vedi figura 3.4). I campioni vengono inseriti nel porta campioni, posto su un piano dotato di fori collegati a una pompa per il vuoto al fine di impedire il movimento durante la stesura della pasta sui vetrini. Terminata la fase preparatoria si aziona la macchina che porterà il telaio sui campioni e le spatole spingeranno la pasta sulle zone porose depositandola.



**Fig.3.3:** Screen Printer.



**Fig.3.4:** Telaio 43-T Screen Printer.

Una volta depositato il film, esso viene lasciato ad evaporare a temperatura ambiente per 30 minuti, successivamente viene riscaldato a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  per 10 min mediante hot-plate ed infine viene sottoposto ad un trattamento di sinterizzazione a circa  $525 \text{ }^\circ\text{C}$  per 30 minuti. Questo trattamento termico garantisce una maggiore interconnessione elettrica tra le nanoparticelle di  $\text{TiO}_2$  in forma anatasio, e permette l'evaporazione totale del solvente presente nella pasta. Tale fenomeno è evidenziato dal cambiamento del colore del film depositato che passa dal bianco dopo la deposizione, all'azzurro durante la fase di evaporazione del solvente, al marrone durante la

combustione dei reagenti organici, per poi tornare nuovamente bianco alla fine del processo di annealing, ottenendo i fotoanodi rappresentati in figura 3.5.



**Figura 3.5:** Foto-anodo dopo la PLD (sinistra) e foto-anodo di TiO<sub>2</sub> al termine del trattamento termico (destra).

Lo spessore di tale film monolayer, al termine di tutti i trattamenti termici è pari a  $8 \pm 0,5\% \mu\text{m}$ .



**Fig.3.6:** 18NR-AO della Dyesol's.

Per la realizzazione del film di TiO<sub>2</sub> si è usata la 18NR-AO della Dyesol's (figura 3.6) che è una pasta di tipo opaca contenente circa l'11 % wt di TiO<sub>2</sub> nanocristallino in forma anatasio, dove la dimensione delle particelle è compresa tra 15 nm e 20 nm [37]. Tali particelle sono disciolte all'interno di una soluzione contenente etanolo, acqua e dei leganti organici.

### 3.2.2 Preparazione Colorante e Processo di Sensitizzazione

Il colorante utilizzato per la realizzazione delle celle è un dye a base di rutenio, l'N719 (vedi paragrafo 2.1.4.1) commercializzato dalla Solaronix con il nome di Ruthenizer 535 bis [36], (vedi fig. 3.7). La polvere di colorante viene diluita in etanolo. Quindi mettiamo in un becker 90 ml di etanolo e versiamo 0,036g di N719; il tutto viene messo in un bagno ad ultrasuoni per 30 minuti. Trascorso tale tempo il colorante nelle provette, versando 15 ml (vedi figura 3.9).



**Fig.3.7:** A sinistra l’N719 in polvere, a destra disciolto in etanolo.

Il foto-anodo precedentemente fabbricato viene successivamente sensitizzato con le molecole di colorante. Per far ciò bisogna riscaldare l'anodo a una temperatura di 75/80°C, mediante hot-plate per 5 minuti, per ridurre gli effetti dell'umidità ed aumentare il tasso di adsorbimento. A questa temperatura è possibile immergere il foto-anodo nel colorante. Tale immersione permette alle molecole del dye di agganciarsi e di ricoprire il più possibile la struttura porosa di cui è caratterizzato il film. L’immersione nel colorante dura 18 ore; trascorso tale tempo si estraggono i campioni che vengono sciacquati in etanolo e asciugati con getto a bassa pressione di Azoto per far evaporare l’etanolo residuo.

### 3.2.3 Realizzazione Contro-elettrodo

Il contro-elettrodo è stato realizzato depositando su vetrini con FTO precedentemente forati, un sottile strato di platino, che svolge la funzione di catalizzatore durante il funzionamento della cella. La deposizione del platino è stata effettuata per sputtering.

Le fasi per la realizzazione dei contro-elettrodi sono le seguenti:

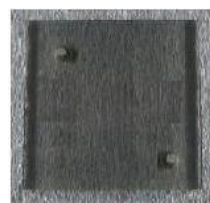
1. Foratura dei vetrini: realizzazione di due buchi allineati in diagonale, mediante trapano a colonna con punta diamantata da 1,5 mm, con foratura dal lato conduttivo per evitare crepe. Durante tale operazione ciascun vetrino è stato posizionato all’interno di una vaschetta contenente acqua in modo da raffreddare la punta e il vetrino stesso evitandone la rottura.
2. Lavaggio dei vetrini in soluzione Piranha (soluzione 1:3  $\rightarrow$  H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ovvero 90 ml di acido solforico e 30 ml di perossido di idrogeno). Si tratta di un processo fortemente ossidante che permette di rimuovere la maggior parte della materia organica, rendendo le superfici idrofiliche. Tale immersione dura 10 minuti. Successivamente i vetrini vengono risciacquati in acqua distillata e immersi per altri 10 minuti in acqua distillata; infine vengono asciugati con azoto.



3. Tali vetrini vengono posizionati sull'hot plate con l'FTO verso l'alto per 2 minuti a una temperatura di 100 °C per essere sicuri che eventuali residui d'acqua evaporino completamente.
4. Dopo il raffreddamento, si effettua la deposizione di un film sottile di Platino per Sputtering mediante Q 150 ES della Quorum (vedi figura 3.8). Il valore della corrente di scarica è 50 mA e il tempo di deposizione 10 secondi. Lo spessore di Platino così depositato è circa pari a 5 nm.



**Fig.3.8:** Macchina per lo Sputtering.



**Fig.3.9:** Contro-elettrodo.

### 3.2.4 Elettrolita

L'elettrolita usato è lo Iodolyte AN-50 prodotto dalla Solaronix, (vedi figura 3.10). Tale elettrolita liquido ha bassa viscosità e la concentrazione di  $I_3^- / I^-$  è di 50 mM in acetonitrile. Esso è particolarmente indicato per celle ad alte prestazioni e presenta una temperatura di evaporazione prossima agli 80°C.



**Fig.3.10:** Elettrolita AN-50.

### 3.2.5 Membrane in PDMS

La scelta del PDMS per la realizzazione delle membrane e delle interconnessioni per creare la camera microfluidica è legata alle sue caratteristiche: ottimo isolante elettrico, otticamente trasparente, biocompatibile, inerte, non si lega né al vetro, né al metallo, né alla plastica in fase di solidificazione, aderisce alle superfici lisce, non è tossico né infiammabile, ha un'elevata resistenza alla temperatura, agli attacchi chimici, all'ossidazione, all'invecchiamento ed infine permette il controllo dello spessore delle membrane.

Il PDMS, polidimetilsilossano, è un elastomero siliconico, la cui formula chimica è  $(\text{H}_3\text{C})_3\text{SiO}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  dove  $n$  indica il numero di ripetizioni del monomero  $[\text{SiO}(\text{CH}_3)_2]$ . Esso si ottiene miscelando un prepolimero liquido, chiamato base, insieme ad un agente reticolante. La base dell'oligomero del PDMS (Dow Corning Sylgard 184) contiene dei gruppi vinilici (vinyl terminated) il cui numero non viene fornito dal produttore, mentre l'agente reticolante possiede almeno 3 silicon hybrid bond per ogni molecola e una certa quantità di platino che è il catalizzatore nella reazione di reticolazione [26]. Aumentando il mixing ratio (polimero : agente reticolante), quindi utilizzando una percentuale maggiore di polimero, si ha una riduzione della rigidità del materiale, un aumento della deformabilità e una riduzione del modulo elastico, mentre la densità varia poco. Agendo sullo stesso possiamo variare le proprietà meccaniche, come la rigidità e l'energia di adesione.

La concentrazione più comunemente usata è la 10:1 (polimero : agente reticolante), che permette di ottenere un network polimerico con il minimo numero di difetti, riducendo la quantità di specie che non hanno reagito. Sfruttando questi difetti dovuti alle variazioni del mixing ratio, il PDMS viene utilizzato sia per le membrane sia per le interconnessioni in base alla concentrazione delle due componenti che lo costituiscono [26]. Le membrane in PDMS, sono state realizzate utilizzando una percentuale utilizzate sono state di 5:1 (polimero : agente reticolante). Per la preparazione sono state pesate le due componenti, miscelate per circa 10 minuti e lasciate degasare per 90 minuti a temperatura ambiente per eliminare le bolle d'aria intrappolate all'interno del composto.

Infine tale miscela viene colata in stampi di PMMA(polimetilmetacrilato), aventi spessore di 200  $\mu\text{m}$ . Dopo la colatura, le membrane vengono fatte reticolare in forno ad una temperatura di 70 °C per 40 minuti; il tutto è lasciato raffreddare per alcune ore in modo da poterli staccare senza che si danneggino.

Per la preparazione delle interconnessioni si utilizza una concentrazione polimero:agente reticolante diversa, pari a 15:1, ottenendo del PDMS più deformabile, il quale permette il passaggio all'interno dell'interconnessione di un tubo collegato ad una siringa, attraverso il quale si introduce l'elettrolita nella cella. Le interconnessioni si ottengono mediante due passaggi successivi. Col primo si realizza la base dell'interconnessione, che dovrà aderire al vetro del contro-elettrodo, mentre con la seconda colatura e successiva reticolazione, realizzata direttamente sulla base

precedentemente reticolata, si realizza la parte cilindrica forata che permette l'ingresso del tubo.



**Fig.3.11:** Stampo per le membrane (a sinistra) e esempio di membrana a doppia goccia (a destra).

### 3.2.6 Clamping

I clamping realizzati in PMMA (polimetilmetacrilato) permettono la chiusura non permanente della cella. Il sistema di chiusura dell'housing microfluidico è realizzato con un sistema di quattro viti che bloccano i due clamping.



**Fig.3.12:** Clamping in PMMA per le celle microfluidiche.

Il PMMA, ovvero il polimetilmetacrilato, è un materiale plastico formato da polimeri di metacrilato di metile. La realizzazione di lastre in PMMA si ha mediante un processo di estrusione o per colata, in particolare i clamping sono stati ottenuti a partire da lastre di PMMA dello spessore di 5 mm, che vengono lavorate mediante una fresa con un tornio elettronico a controllo numerico. Sia sul clamping superiore che su quello inferiore vengono realizzati quattro fori, successivamente filettati, per l'alloggiamento delle viti. Nella parte centrale di entrambi si ricava un foro sufficientemente grande predisposto per la regione attiva della cella, mentre solo nei clamping superiori sono presenti due ulteriori fori, al cui interno si inseriscono le

interconnessioni di PDMS attraverso le quali si immette l'elettrolita nella cella dopo il suo assemblaggio.

### **3.2.7 Contatti**

I contatti utilizzati per prelevare la fotocorrente generata sono realizzati con due lamine in rame, di forma rettangolare, posizionate sul lato conduttivo del vetrino sia al foto-anodo che al contro-elettrodo ed isolati elettricamente grazie alla membrana di PDMS. Questa struttura permette un completo allineamento degli elettrodi e la riduzione degli stress meccanici.

## **3.3 Tecniche di caratterizzazione delle DSSCs**

Il controllo del corretto funzionamento e lo studio sui miglioramenti apportati alle celle realizzate è stato possibile grazie a una serie di tecniche di caratterizzazione che hanno permesso di ricavare informazioni relative alla qualità della cella e delle singole componenti che la costituiscono. Tali tecniche hanno permesso di valutare l'efficienza, la tensione di circuito aperto, la corrente di cortocircuito, il Fill Factor e lo spettro di fotocorrente; infine, l'analisi della spettroscopia d'impedenza ha permesso di valutare le perdite all'interno della cella ed è stato possibile associare un circuito equivalente che rispecchia il comportamento della cella.

In questo paragrafo vengono descritte le varie tecniche e gli strumenti di misura utilizzati che hanno permesso di ottenere questi parametri.

Tutte le caratterizzazioni di tipo elettrico sono state effettuate mediante gli strumenti di misura presenti nel laboratorio fotovoltaico dell'IIT, quali il simulatore solare, il potenziostato ed il sistema per la valutazione dell'efficienza quantica. Gli strumenti sono tutti equipaggiati con un sistema di acquisizione che permette il dialogo tra il computer e le apparecchiature di laboratorio scritto in LabVIEW.

### **3.3.1 Efficienza Quantica Esterna (EQE)**

L'efficienza quantica (QE) indica il rapporto tra l'occorrenza di eventi generazione di portatori ed il numero di quanti assorbiti, in funzione della lunghezza d'onda. Nel caso in cui tutti i fotoni di una determinata lunghezza d'onda che sono assorbiti generano portatori, la QE relativa a tale lunghezza d'onda sarà pari ad uno; mentre nel caso in cui l'energia dei fotoni è inferiore al gap energetico allora l'efficienza quantica è nulla. Le celle solari sono affette da fenomeni di ricombinazione, che non

permettono il trasferimento di tutti i portatori generati al circuito esterno, pertanto la QE dipende dall'efficienza di creazione e di raccolta delle cariche agli elettrodi.

Esistono due tipologie di QE: l'efficienza quantica esterna (EQE) e quella interna (IQE). L'EQE è il rapporto tra il numero dei portatori di carica raccolti dalla cella solare e il numero di fotoni incidenti (riflessi e assorbiti), mentre l'IQE è il rapporto tra gli elettroni raccolti ed soli i fotoni assorbiti.

Per questo motivo risulta che l'IQE è maggiore dell'EQE. Entrambi questi rapporti permettono di valutare le prestazioni della cella in funzione della lunghezza d'onda della luce incidente. Un parametro chiave è il valore massimo EQE(max) o IQE(max) che fornisce informazioni sulla qualità del materiale usato e del dispositivo fabbricato [51]. Mentre è possibile che l'IQE(max) sia pari ad uno, nel caso in cui tutti i fotoni assorbiti sono convertiti in elettroni ad una data lunghezza d'onda, l'EQE(max) raggiunge al massimo 0,90 [51].

Inoltre è possibile ricavare la densità di corrente  $J_{SC}$  effettuando l'integrale su tutte le lunghezze d'onda dell'EQE per lo spettro di riferimento AM 1,5. Tale valore può essere utilizzato come verifica, se confrontato con i dati forniti dal simulatore solare, attraverso le misure corrente-tensione  $I-V$ .



**Fig.3.13:** Sistema di rilevazione dell'efficienza quantica (SpeQuest) utilizzato nelle caratterizzazioni delle celle (a sinistra) e relativa area di lavoro (a destra).

Spesso la misura dell'efficienza quantica esterna è chiamata IPCE (Incident Photon-to-electron Conversion Efficiency).

Durante questo lavoro di tesi la misura dell'EQE è stata effettuata in DC attraverso lo strumento Quantum Efficiency Evaluation System (SpeQuest mostrato in figura 3.13), che è in grado di generare una luce monocromatica tra i 300 e i 1700 nm. La luce bianca prodotta dalla lampada viene filtrata ed inviata ad un monocromatore collegato ad un sistema di controllo [57]. Il fascio monocromatico di luce è inviato sulla cella da caratterizzare tramite una guida d'onda. La cella genera una corrente in

risposta al fascio monocromatico che viene misurata dal sistema di acquisizione che lo analizza tramite software.

Prima di effettuare la misura della cella DSSC il sistema viene calibrato utilizzando una cella al silicio che permette di ottenere lo spettro di emissione della lampada per ogni lunghezza d'onda inviata sulla cella. Il risultato visualizzato sul programma di acquisizione è uno spettro simile a quello solare. Successivamente si collega allo strumento la cella DSSC, ottenendo la curva IPCE in funzione della lunghezza d'onda, (vedi figura 3.16) dove solitamente intorno ai 530 nm [27] vi è il picco relativo al colorante N719 [38]. Le misure IPCE sono state effettuate nel range 350-800 nm e l'area attiva del foto-anodo investita dalla luce della lampada è stata di 0,22 cm<sup>2</sup>. Per delimitare tale area attiva è stata realizzata una maschera in materiale plastico scuro, che si inserisce nel foro realizzato sul clamping della cella (vedi figura 3.14).

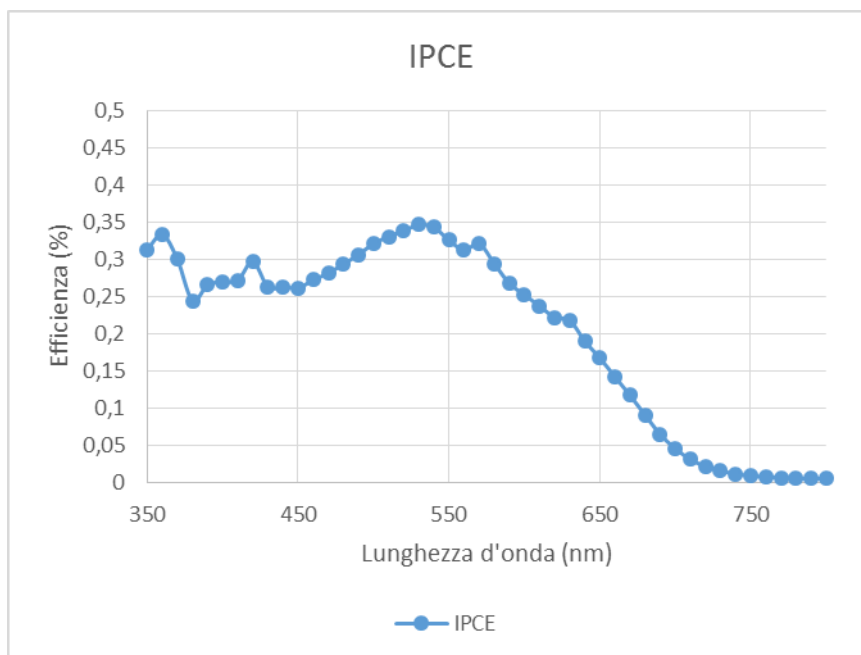


**Fig.3.14:** Cella DSSC e relativa maschera da 0.22cm<sup>2</sup>.

La corrente misurata durante la caratterizzazione delle celle è acquisita attraverso un SMU, Source Measure Unit. Questo strumento è direttamente connesso al computer mediante USB, mentre il dialogo tra lo strumento e il computer è gestito tramite un software scritto in LabVIEW. Lo strumento utilizzato, riportato in figura 3.15, è il modello 2440 della Keithley. Tale strumento può essere utilizzato sia come multimetro sia come generatore di tensione; tale funzione è indispensabile per la caratterizzazione delle celle, in quanto uno dei compiti della SMU è generare dei segnali di corrente/tensione, in particolare una rampa, e al tempo stesso leggere il valore di corrente erogata dalla cella al variare della tensione. I valori ottenuti sono salvati in forma matriciale su un file in formato .XLS, dove a ogni lunghezza d'onda è associato il relativo valore di IPCE misurato.



**Fig.3.15:** Vista frontale e posteriore dell'SMU utilizzato.



**Fig.3.16:** Esempio IPCE misurata della cella E.

### 3.3.2 Caratteristica I-V

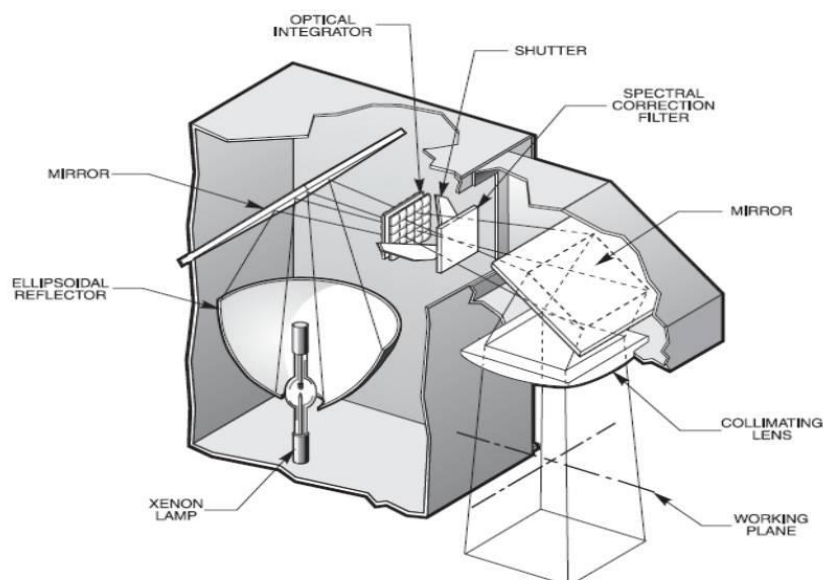
La caratteristica I-V del dispositivo ci permette di valutare la tensione di circuito aperto, la corrente di cortocircuito, il Fill Factor e l'efficienza della cella in esame. La caratterizzazione consiste nel misurare la corrente erogata dalla cella per diversi valori di tensione ed è resa possibile grazie all'utilizzo di un simulatore solare calibrato e di un SMU (Source Measure Unit), vedi paragrafo 3.3.1. I valori ottenuti sono salvati in forma matriciale su di un file in formato .XLS e contengono

informazioni su tutti i parametri fotovoltaici (corrente di cortocircuito, tensione di circuito aperto, Fill Factor ed efficienza della cella) [26].

Il simulatore solare permette di poter fare misure con una potenza ottica ed uno spettro di radiazione simile a quello solare. Il simulatore solare utilizzato è il 91195 della Newport al cui interno è presente una lampada allo Xenon [26] in grado di erogare potenze variabili fino ad un massimo di 450 W.

L'utilizzo di simulatori solari permette di effettuare misure standardizzate con la possibilità di regolare la potenza luminosa incidente sulla cella in modo che le misure effettuate in giorni, periodi dell'anno o orari diversi avvengano sempre alle stesse condizioni.

Uno schema strutturale del simulatore solare è riportato in figura 3.17. L'elemento fondamentale del simulatore solare è la lampada allo Xenon (XENON LAMP) collocata all'interno di un dissipatore termico. La luce da essa emessa viene focalizzata da un riflettore ellissoidale e riflessa da uno specchio. Tale radiazione riflessa viene fatta passare attraverso un filtro (spectral correction filter), che simula l'assorbimento dell'atmosfera terrestre e che per questo prende il nome di AM Filter. La radiazione filtrata viene poi proiettata sulla zona di lavoro (working plane) per mezzo di uno specchio e collimata attraverso una lente, mentre il passaggio della luce all'interno della zona di lavoro è controllato da uno shutter meccanico. La zona di lavoro è un quadrato (10 x 10 cm) e si trova all'interno di una piccola camera in acciaio al fine di evitare contaminazioni da radiazioni esterne e soprattutto per evitare la fuoriuscita di radiazione UV presente nello spettro della lampada verso l'esterno (vedi figura 3.25).



**Fig.3.17:** Struttura simulatore solare Newport 91195 [26].

Il controllo sulla potenza della lampada è realizzato mediante un alimentatore della Newport (Xenon Arc Lamp Power Supply, vedi figura 3.18) che consente di variare



la potenza della lampada con un feedback di controllo in corrente ottenuto grazie alla presenza di un fotodiodo all'interno dell'area di lavoro.



**Fig.3.18:** Alimentatore Newport Xenon Arc Lamp Power Supply e dispositivo per il feedback.

Prima di poter effettuare le misure, lo strumento viene calibrato attraverso una cella standard al silicio collegata a un dispositivo in grado di leggere sia la potenza incidente sulla cella che la sua temperatura, vedi figura 3.19. L'uso di celle standard al silicio permette una perfetta calibrazione degli strumenti sia perché si conosce la loro risposta sia perché sono stabili nel tempo. Le misure eseguite sono tutte caratterizzate da una densità di potenza incidente pari a 1 sun ovvero  $1000 \text{ W/m}^2$  con spettro AM 1,5.

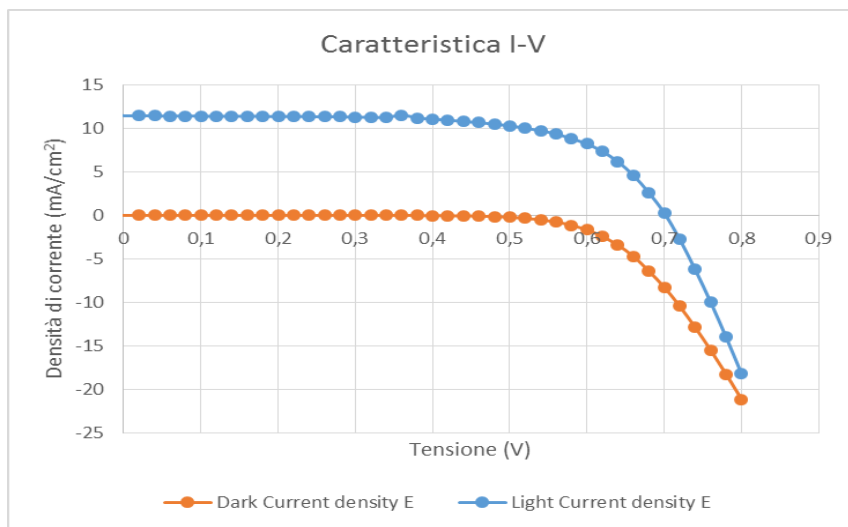


**Fig.3.19:** Cella solare in silicio e apparato standard per la calibrazione del simulatore (a sinistra); interno del simulatore solare dove viene posizionata la cella al Silicio per la calibrazione e la DSSC per la caratterizzazione I-V (a destra).

Per poter effettuare le misure bisogna impostare alcuni parametri relativi alla cella ed al sistema di misura. I parametri che l'utente imposta sul programma sono:

1. Tensione iniziale;
2. Tensione finale;
3. Il valore dell'incremento della tensione tra due misurazioni;
4. L'area attiva (vedi paragrafo 3.3.1) della cella in  $\text{cm}^2$ .

Successivamente si collega la cella DSSC allo strumento come mostrato in figura 3.19 e si effettuano le misure tensione-corrente sia in condizioni di buio che sotto illuminazione per poter valutare i parametri del dispositivo (vedi figura 3.20). Anche in tale misura l'area attiva del foto-anodo è pari a  $0,22 \text{ cm}^2$ .



**Fig.3.20:** Esempio di caratteristica  $I$ - $V$  misurata relativa alla cella E.

### 3.3.3 Spettroscopia d'impedenza elettrochimica (EIS)

La Spettroscopia d'impedenza elettrochimica (EIS) viene effettuata mediante un potenziostato e permette di analizzare i processi elettronici e ionici nelle DSSCs mediante l'interpretazione della risposta in frequenza del dispositivo. Attraverso l'utilizzo di un circuito equivalente, si possono ricavare la velocità di trasporto di elettroni ed il loro tempo di vita nel film di  $\text{TiO}_2$ . Questa tipologia di spettroscopia effettua misure della risposta in corrente in funzione della frequenza in seguito all'applicazione di una tensione AC [26]. Un importante vantaggio dell'EIS è la possibilità di utilizzare una tensione alternata avente una piccola ampiezza (piccolo segnale), quindi si sottopone la DSSC ad una piccola perturbazione. Infatti nelle misure EIS viene applicata alla cella una tensione di polarizzazione sovrapposta a una tensione di piccolo segnale che permette il flusso di una corrente alternata  $I_{AC}$ .

Tra la tensione di piccolo segnale  $V_{AC}$  e la  $I_{AC}$  corrispondente, si ha uno sfasamento pari a  $\phi$  in quanto:

$$V_{AC} = \Delta V e^{i\omega t} \quad (3.1)$$

mentre

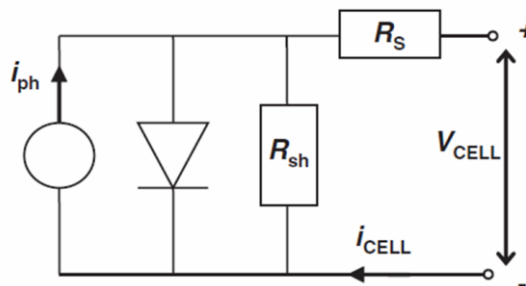
$$I_{AC} = \Delta I e^{i(\omega t - \phi)} \quad (3.2)$$

Dal rapporto tra la tensione e la corrente, espresse in forma fasoriale, si ottiene l'impedenza:

$$Z_{EIS}(\omega) = \left| \frac{\Delta V}{\Delta I} \right| e^{i\phi} \quad (3.3)$$

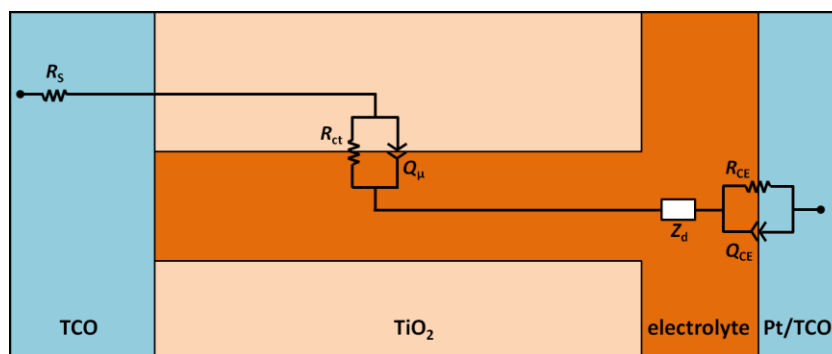
Quindi in una cella elettrochimica, i processi di trasporto e quelli di trasferimento di carica sono descritti da equazioni non lineari che collegano l'energia al flusso di particelle. Però quando la tensione applicata è paragonabile alla tensione termica, in condizioni di piccolo segnale, le equazioni che descrivono la redistribuzione di carica nella cella dovuta alla tensione esterna possono essere approssimate in modo lineare. Secondo tale approssimazione il rapporto tra la corrente e il potenziale elettrochimico è l'impedenza (eq. 3.3). In una DSSCs, dato che esistono differenti processi di ricombinazione e di trasporto che hanno costanti di tempo molto diverse fra loro, mediante tale tecnica è possibile distinguere tutti questi meccanismi: processi di diffusione-ricombinazione elettronica nel  $\text{TiO}_2$  e all'interfaccia semiconduttore/elettrolita, il meccanismo di diffusione delle specie redox nell'elettrolita e infine il trasferimento di carica al contro-elettrodo. Mediante tale analisi possiamo studiare il comportamento della cella in termini di circuito equivalente. Solitamente la caratteristica  $I$ - $V$  di una DSSC viene rappresentata abbastanza bene utilizzando un modello circuitale semplice composto da diodo, generatore di corrente e resistenze (vedi figura 3.21) corrispondente alla seguente equazione:

$$i_{CELL} = i_{ph} - i_0 \left( e^{-\frac{V_{CELL} + i_{CELL} R_s}{mV_{th}}} - 1 \right) + \frac{V_{CELL} + i_{CELL} R_s}{R_{sh}} \quad (3.4)$$



**Fig. 3.21:** Modello circuitale equivalente con diodo delle celle solari.

dove  $i_{ph}$  è la fotocorrente modellizzata mediante generatore di corrente ideale, il diodo rappresenta la  $i_0$  dell'equazione 3.4 cioè è la corrente di saturazione inversa, nota come dark current (corrente in assenza di illuminazione),  $m$  fattore di idealità del diodo, e  $R_S$  e  $R_{sh}$  sono le resistenze serie e parallelo della cella. Tutti questi parametri possono essere determinati mediante il fitting dei dati sperimentali ottenuti dalle misure  $I-V$ . Però nel processo di fitting la  $R_S$  viene considerata come una costante, ma ciò non è vero per le DSSCs perché tale resistenza serie rappresenta due contributi: 1) la variazione di resistenza al variare del trasporto di carica che dipende dalla corrente; 2) il numero di cariche totali che arrivano al contro-elettrodo. Per tale motivo il modello circuitale che è usato per fare i fitting delle misure EIS è il modello a linea di trasmissione, TLM (transmission line model) [107]. Il modello usato in questo lavoro di tesi è una versione semplificata del TLM dove si assume che per tensioni prossime alla  $V_{oc}$  la titania sia in uno stato sufficientemente conduttivo tale da considerare trascurabile la resistenza di trasporto all'interno del materiale. Il modello TLM può allora essere semplificato come mostrato in figura 3.22.



**Fig.3.22:** Modello circuitale semplificato di una DSSC con strato conduttivo in  $TiO_2$ .

In tale modello abbiamo che:

- $R_{ct}$  è la resistenza di trasferimento dei portatori associata alla ricombinazione degli elettroni all'interfaccia  $TiO_2 + \text{colorante/elettrolita}$ ;
- $Q_{\mu}$  è la capacità associata all'interfaccia  $TiO_2 + \text{colorante/elettrolita}$ ;
- $Z_d$  è l'impedenza associata alla diffusione delle specie Redox nell'elettrolita, nota come impedenza di Nernst;
- $R_{CE}$  è la resistenza associata al trasporto di carica al contro-elettrodo;
- $Q_{CE}$  è la capacità all'interfaccia elettrolita/contro-elettrodo;
- $R_s$  è la resistenza associata allo strato di FTO e ai contatti.

Il trasporto di carica nell'elettrolita è un processo dominato dalla diffusione dei portatori che è descritto dall'impedenza di Nernst, ed è pari a:

$$Z_d = R_d \sqrt{\frac{\omega_d}{j\omega}} \tanh\left(\sqrt{\frac{j\omega}{\omega_d}}\right) \quad (3.5)$$

dove  $R_d$  è la resistenza di diffusione dell'elettrolita:

$$R_d = \frac{k_B T \delta}{N^2 q^2 C_{I_3^-} D_{I_3^-}} \quad (3.6)$$

e  $\omega_d$  è la frequenza caratteristica di diffusione nell'elettrolita:

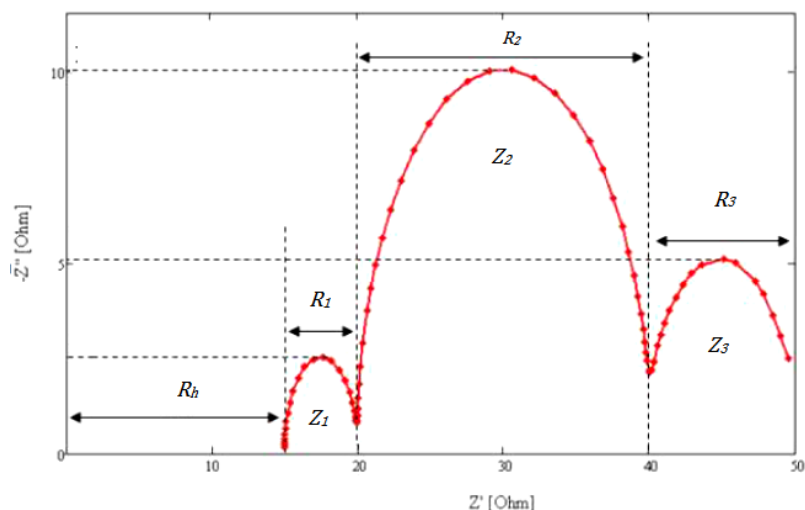
$$\omega_d = \frac{D_{I_3^-}}{\delta^2} \quad (3.7)$$

$N$  indica il numero totale di elettroni trasferiti al contro-elettrodo e  $C_{I_3^-}$  è la concentrazione degli  $I_3^-$  (l'impedenza di diffusione è dominata principalmente dal triioduro che è presente in minore quantità rispetto allo ioduro e si diffonde più lentamente). La  $\omega_d$  dipende dal coefficiente di diffusione e dallo spessore dello strato di diffusione  $\delta$  (circa pari a metà dello spessore occupato dall'elettrolita).

Ogni interfaccia (foto-anodo/elettrolita e contro-elettrodo/elettrolita) è schematizzata con il parallelo  $RQ$  dove la  $R$  indica la resistenza vista dalle cariche, e la  $Q$  indica la carica accumulata all'interfaccia. Si preferisce schematizzare le capacità utilizzando gli elementi a fase costante per rendere conto della natura "porosa" dei materiali coinvolti. Quindi l'impedenza totale è data dalla somma di tre impedenze e ciascuna è associata a una parte ben precisa della cella.

Gli spettri dell'EIS sono convenzionalmente rappresentati attraverso i diagrammi di Nyquist e di Bode. Nel diagramma di Nyquist si rappresentano sull'asse delle ascisse i valori reali dell'impedenza del dispositivo e su quello delle ordinate i valori immaginari, al variare della frequenza. Nel diagramma di Nyquist delle celle DSSCs sono presenti tre archi, legati a tre distinti fenomeni dissipativi, come si può notare dal diagramma di figura 3.23.

Alle alte frequenze è presente un piccolo arco ( $Z_1$ ) che ci dà informazioni sul trasferimento di carica dal contro-elettrodo all'elettrolita e con  $R_1$ , larghezza di tale arco ( $R_{ce}$  di figura 3.22), è indicata la resistenza che si oppone al trasferimento di carica; il secondo arco ( $Z_2$ ) è legato al trasferimento di carica all'interfaccia tra l'elettrolita e l'ossido di titanio, dove  $R_2$  indica infatti la resistenza di ricombinazione all'interfaccia ( $R_{ct}$  in figura 3.3.2); il terzo arco ( $Z_3$ ) si trova a basse frequenze e corrisponde ai fenomeni di diffusione della carica nell'elettrolita, dove  $R_3$  è la resistenza a essa associata; infine  $R_h$  è la  $R_s$  presente nel modello precedente.



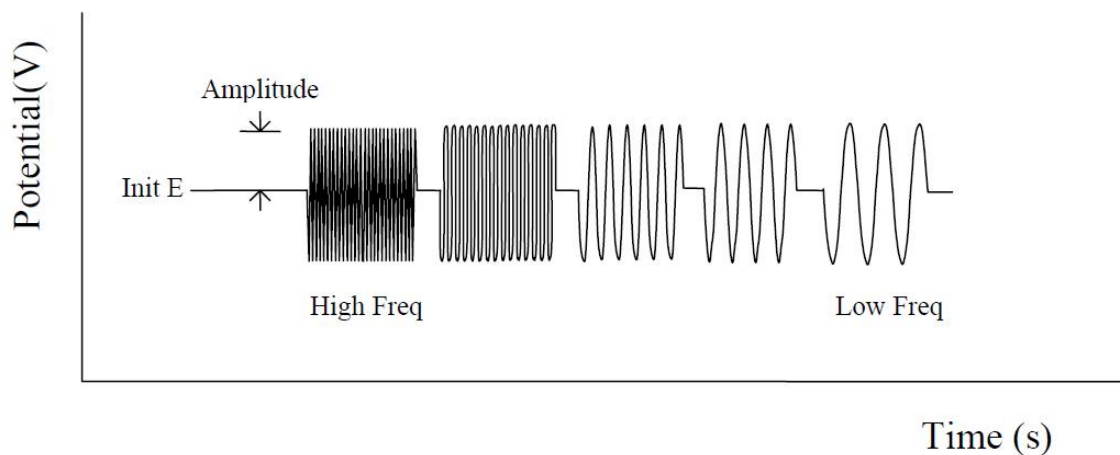
**Fig.3.23:** Esempio di diagramma di Nyquist.

Il potenziostato è lo strumento che permette di effettuare le misure di spettroscopia d'impedenza. Il potenziostato presente nel laboratorio di caratterizzazioni fotovoltaiche del centro IIT di Torino è il Model 700D della CH Instruments, vedi figura 3.25. Lo strumento offre la possibilità di effettuare differenti tecniche di analisi elettrochimiche [59]. La prima tecnica di analisi utilizzata è stata la EIS ed la seconda è stata la OCVD, Open Circuit Voltage Decay, (vedi paragrafo seguente). Il potenziostato comunica con il computer per mezzo della porta USB e la comunicazione è gestita da un software (NOVA) in dotazione con lo strumento stesso e alla fine delle misure fornisce un file con estensione .nox contenente i risultati di tutte le misure; mediante tale software si selezionamø il tipo misura ed i parametri.

Lo strumento prevede cinque connettori per il collegamento del DUT (device under test) a seconda delle diverse misure che si possono fare e sono:

- working electrode;
- reference electrode;
- counter electrode;
- analog ground;
- sensing electrode;

Per le misure di spettroscopia d'impedenza effettuate, sono stati utilizzati solo quattro terminali: il reference e il counter si collegano al catodo, mentre il working ed il sensing all'anodo. Per la misura devono essere inseriti: un valore iniziale di tensione, indicato con "Init E", che rappresenta il valore medio del segnale sinusoidale generato per la misura; il valore di "Amplitude", cioè l'ampiezza del segnale sinusoidale; i valore iniziali e finali di frequenza che varia. In figura 3.24 è schematizzato il significato dei parametri passati allo strumento.



**Fig.3.24:** Tensione applicata alla cella in funzione del tempo per effettuare misure di A.C. Impedance Spectroscopy.



**Fig.3.25:** Potenziostato e Simulatore Solare.

Tali misure sono state effettuate in condizioni di assenza di luce, effettuando 5 step di misure al variare della frequenza (il valore di “Init E” varia da  $V_{oc} + 0,1V$  a  $V_{oc} - 0,1V$  con passi di  $0,05 V$ , dove la tensione di circuito aperto è quella ottenuta dalle precedenti misure  $I-V$ ). L’ampiezza del piccolo segnale è pari a  $10 mV$ , il range di frequenze  $0,1 Hz \div 26 kHz$ .

### 3.3.4 Open Circuit Voltage Decay

Tramite il potenziostato è possibile effettuare misure di OCVD, Open Circuit Voltage Decay, che permette di stimare il tempo di vita degli elettroni fotogenerati [54].

Tale tecnica è modellizzata in condizione di illuminazione e di circuito aperto, considerando la densità di elettroni come soggetta a due fenomeni:

- La fotogenerazione di elettroni iniettati nel semiconduttore dalla diseccitazione dell'eccitone del colorante  $G = \alpha_{abs}I_0$ ;
- La ricombinazione  $U(n) = k_n n$ .

In condizione d'illuminazione stazionaria il bilancio delle densità elettroniche è dato da:

$$\frac{dn}{dt} = -U(n) - G = k_n n - \alpha_{abs}I_0 \quad (3.8)$$

In queste condizioni la  $V_{oc}$  è pari alla differenza del quasi livello di Fermi del semiconduttore  $E_{Fn}$  e l'energia di Fermi della coppia redox  $E_{F0}$ :

$$V_{OC} = \frac{E_{Fn} - E_{F0}}{e} = \frac{k_B T}{e} \ln \left( \frac{n}{n_0} \right) \quad (3.9)$$

dove  $k_B T$  è l'energia termica e  $n_0$  è la concentrazione di elettroni in assenza di luce. E' possibile mediante tale misura ricavare informazioni sulla ricombinazione grazie al legame che vi è tra la  $V_{oc}$  e la  $I_0$ , o nel caso della Open Circuit Voltage Decay, si possono ottenere tali informazioni monitorando il transitorio della  $V_{oc}$  (, cioè si analizza il decadimento della  $V_{oc}$  partendo dalla condizione di equilibrio sotto illuminazione e arrivando alla condizione di equilibrio al buio [54].

La misura di OCVD, pur prevedendo l'utilizzo di una perturbazione significativa, può essere seguita in primo luogo in quanto il sistema viene portato alla  $V_{oc}$  tramite un transitorio ed in seguito perché i gradienti dei portatori sono bassi. Queste condizioni rendono possibile la misura della  $V_{oc}(t)$  come una successione di stati stazionari.

Il decadimento ha inizio da uno stato di non equilibrio ottenuto esponendo la cella a un'illuminazione costante  $I_0$ . Dopo un intervallo di tempo (solitamente 10 s), si interrompe l'illuminazione e si registra la  $V_{oc}(t)$ . Durante il decadimento  $n$  evolve dal valore stazionario a quello di equilibrio in assenza di luce, per cui si ha  $V_{oc} = 0$  e  $n = n_0$ . Il transitorio viene descritto, nel caso di sistemi lineari, da:



$$\frac{dn}{dt} = -U(n) \quad (3.10)$$

da cui si ricava:

$$\tau_n = \frac{n}{U(n)} \quad (3.11)$$

Le DSSCs non hanno un comportamento lineare, bensì del secondo ordine rispetto alla concentrazione di elettroni per cui  $U(n)$  è proporzionale ad  $n^2$ . Combinando le equazioni di  $\tau_n$  e della  $V_{oc}$  si ottiene una nuova espressione per  $\tau_n$ :

$$\tau_n = -\frac{k_B T}{e} \left( \frac{dV_{oc}}{dt} \right)^{-1} \quad (3.12)$$

Considerando una generica ricombinazione non lineare:

$$U(n) = -k_r n^\beta \quad (3.13)$$

dove  $\beta$  è una costante e  $k_r$  è la costante del tasso di ricombinazione, considerando ancora l'espressione (3.11), si ricava un'espressione generale per  $\tau_n$ :

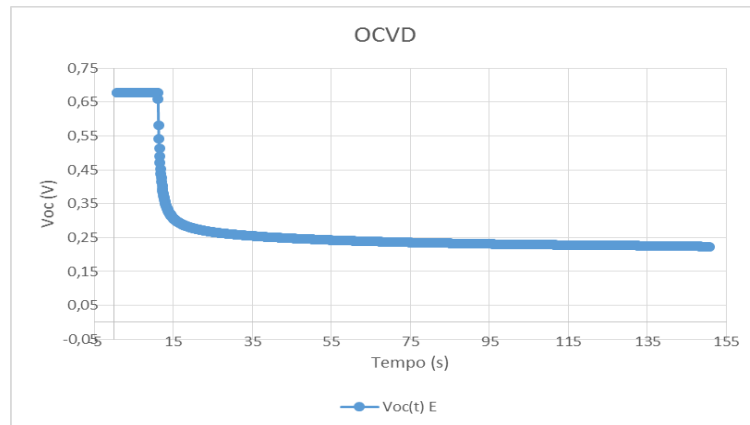
$$\tau_n = \frac{1}{k_r n^{\beta-1}} \quad (3.14)$$

Il collegamento dei terminali del potenziostato avviene come dell'EIS, mentre i parametri da impostare sono:

- Runtime: indica la durata della misura (150 secondi);
- Sample interval: indica l'intervallo di campionamento (0,1 secondi);
- High E limit: indica il massimo valore di tensione leggibile (1 V);
- Low E limit: indica il minimo valore di tensione leggibile (-1 V).

Dopo il collegamento della cella ed il settaggio dei parametri, bisogna disinserire lo shutter meccanico del simulatore solare, permettendo il passaggio della radiazione nella zona di lavoro e quindi sulla cella, e si avvia la misura. Trascorsi 10 s dall'inizio del rilevamento si inserisce lo shutter in modo da monitorare il decadimento della  $V_{oc}$  a partire dal valore di equilibrio sotto illuminazione fino ad arrivare a quello di

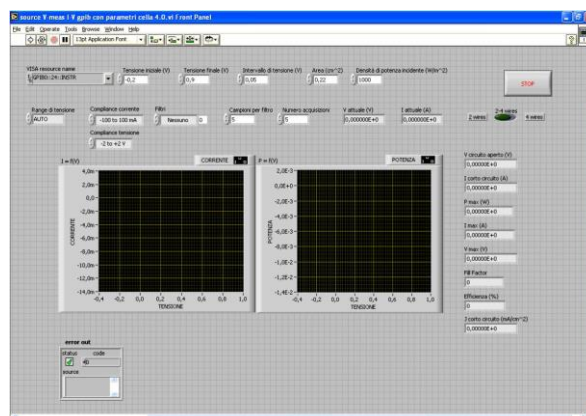
equilibrio al buio, vedi figura 3.26. Anche in tale misura l'area attiva del foto-anodo è pari a 0,22 cm<sup>2</sup>.



**Fig.3.26:** OCVD del campione E.

### 3.3.5 LabVIEW

LabVIEW (Laboratory Virtual Instrumentation Engineering Workbench) è il software che permette la comunicazione con gli strumenti utilizzati durante le caratterizzazioni ed è l'ambiente di sviluppo integrato per il linguaggio di programmazione visuale del National Instruments [27]. LabVIEW è scritto in Linguaggio G (Graphic Language) ossia grafico, poiché la definizione di strutture dati, algoritmi, la fase di analisi, l'avvio della misurazione, il salvataggio dei dati e la loro lettura avviene attraverso icone ed altri oggetti grafici. Nella figura 3.26 è mostrata l'interfaccia utilizzata in LabVIEW per la comunicazione con l'unità SMU.



**Fig.3.26:** Main del programma in LabVIEW per misure I-V.

# Capitolo 4

## Risultati Sperimentali

In quest'ultima parte del lavoro verranno presentati i risultati ottenuti durante l'attività sperimentale condotta in questo lavoro di tesi.

Le singole componenti e le tecniche di realizzazione a cui si fa riferimento in questo capitolo sono state descritte all'interno del capitolo 3 dove sono stati illustrati gli apparati sperimentali e le tecniche di caratterizzazione. Nella prima fase di tale tesi sono state realizzate diverse deposizioni con diversi cicli di due differenti ossidi ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e  $\text{HfO}_2$ ), a cui è seguita una seconda fase in cui sono stati realizzati un certo numero di campioni in modo da perfezionare ed ottimizzare il processo di fabbricazione e rendere i dati affidabili dal punto di vista statistico.

### 4.1 Studio iniziale

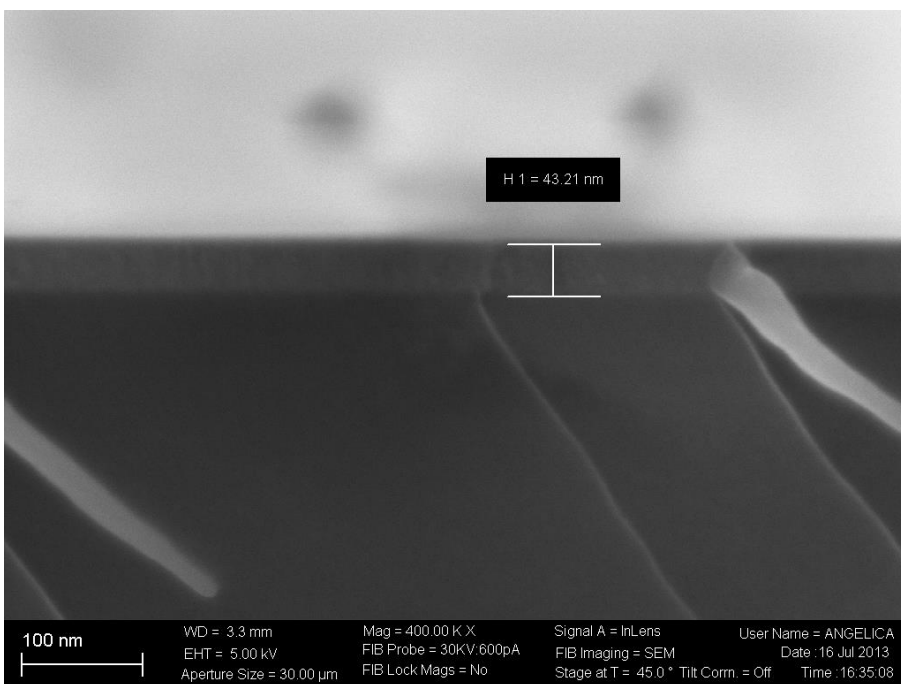
Durante la fase iniziale si è deciso di realizzare diversi campioni per verificare quale dei due ossidi avesse un comportamento migliore come blocking layer. In letteratura ci sono diversi esempi di materiali usati come ossidi con diverse tecniche di deposizione, e in tale tesi si è deciso di concentrarsi su due tipi di ossidi,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (ossido di Niobio) e  $\text{HfO}_2$  (ossido di Afnio), che hanno una costante dielettrica più alta rispetto a altri materiali. Quindi lo spessore dello strato bloccante da depositare è sottile per permettere l'attraversamento dello stesso da parte degli elettroni per effetto Tunnel. Tali ossidi sono stati depositati sul substrato di FTO/vetro per la realizzazione dei foto-anodi delle celle, e su silicio per permettere di effettuare misure di spessore e di morfologia della superficie. La PLD è stata usata come tecnica di deposizione di film sottili in quanto permette di ottenere ossidi amorfi, di buona qualità e con ottima ripetibilità. I campioni realizzati con  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  sono 10, mentre quelli con l' $\text{HfO}_2$  sono 8 (vedi tabella 1 e 2, capitolo 3).

Prima di effettuare le caratterizzazioni elettriche si è effettuata una caratterizzazione morfologica degli ossidi depositati con lo scopo di verificarne anche l'uniformità lo spessore. Riportiamo le immagini ricavate al FESEM per entrambe le tipologie di ossidi e i relativi valori misurati. Tale macchina è presente nel laboratorio dell'IIT.

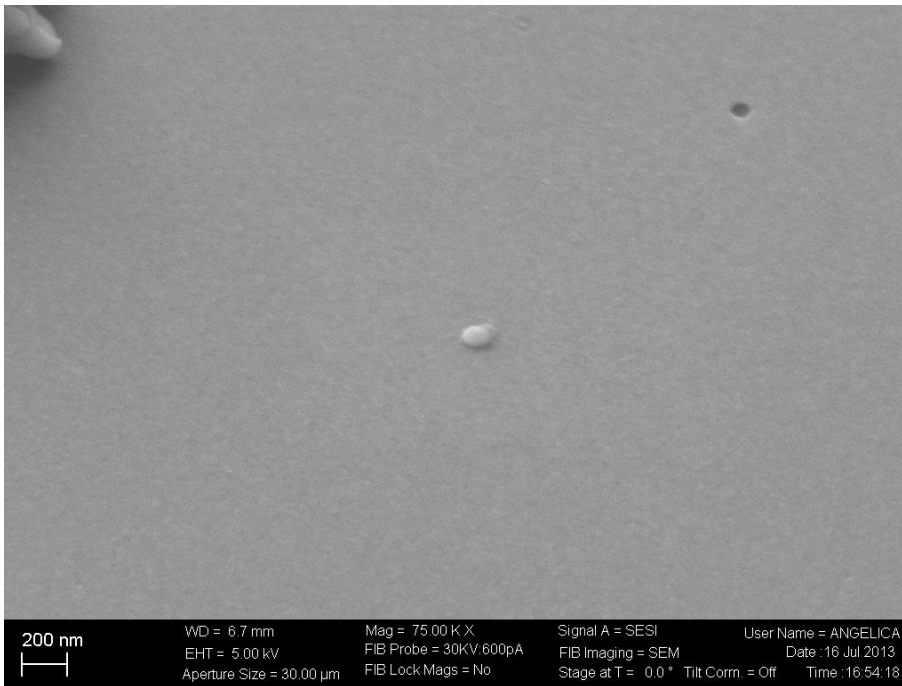


**Fig.4.0:** Immagine a 45° del campione di Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

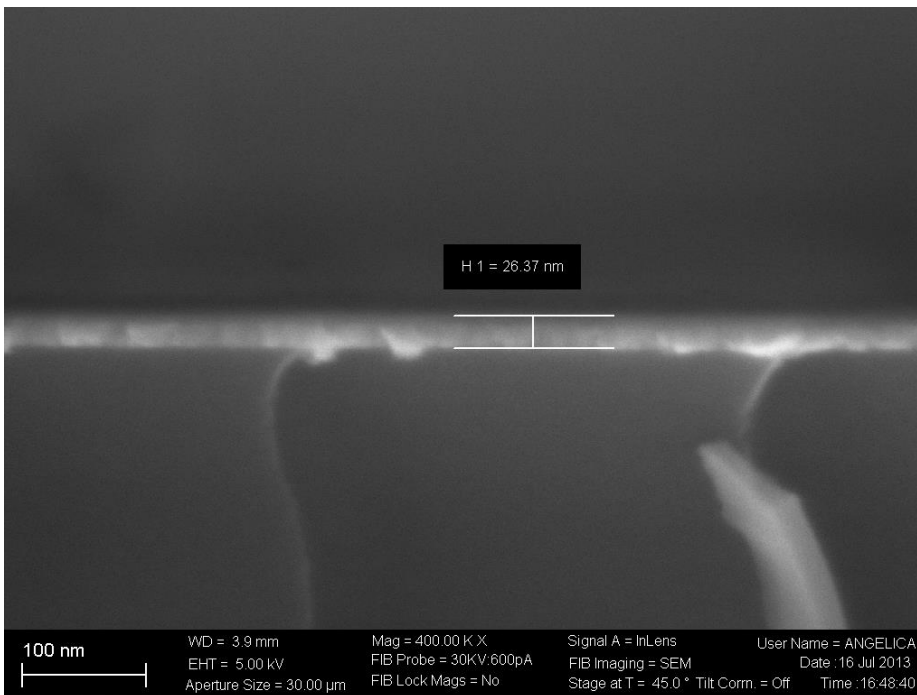
La figura 4.0 mostra che il film di ossido di Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (campione S1) si è depositato uniformemente sul substrato di silicio; la figura 4.1, invece, permette di osservare l'interfaccia tra i due materiali rendendo possibile la misurazione dello spessore di tale film che risulta circa pari a 43 nm.



**Fig.4.1:** Immagine cross del campione di Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

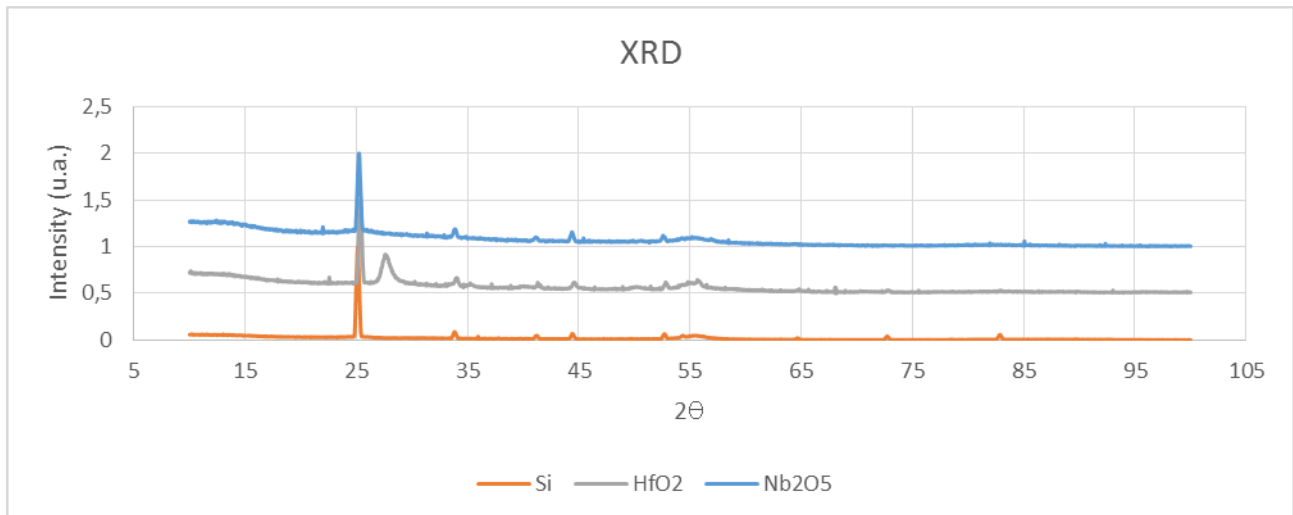


**Fig.4.2:** Immagine a 45° del campione di HfO<sub>2</sub>.



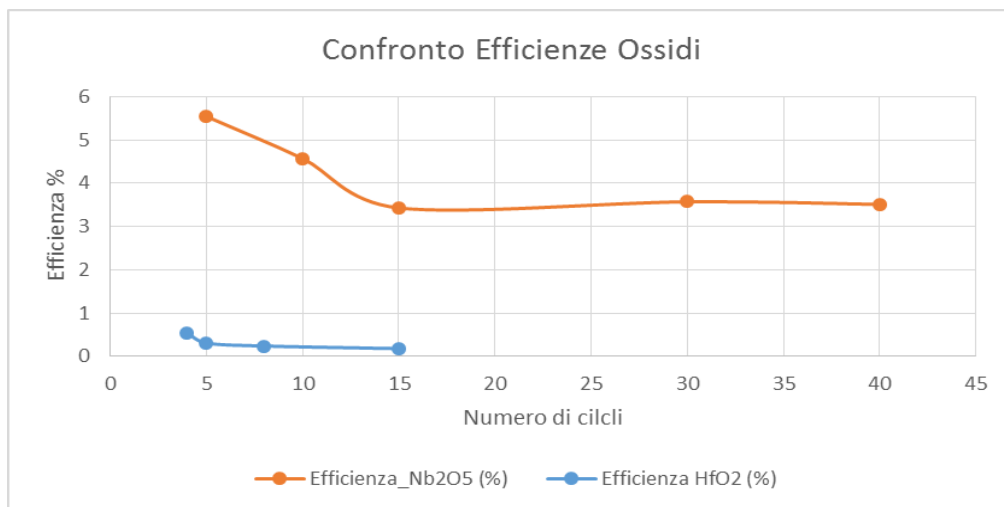
**Fig.4.3:** Sezione del campione di HfO<sub>2</sub>.

Anche per il campione di HfO<sub>2</sub> (campione S2) vediamo che il film risulta depositato in modo uniforme, fig.4.2; mentre dall'immagine cross, fig.4.3, è stato possibile misurare lo spessore del film che risulta circa pari a 26 nm.



**Fig.4.4:** Spettro di diffrazione dei campioni e del Silicio.

Inoltre l'analisi ai raggi X, effettuata presso i laboratori del Politecnico, evidenzia che il comportamento di entrambi gli ossidi è amorfo, sia prima che dopo l'annealing per 30 minuti a 520 °C, visto che le curve dei due ossidi si sovrappongono fra di loro e a quella del Silicio, cioè i tutti i picchi sono riconducibili al silicio. La figura 4.4 mostra i risultati ottenuti dall'analisi ai raggi X dopo il processo di annealing di entrambi i campioni.



**Fig.4.5:** Confronto tra le efficienze.

Dopo aver realizzato i foto-anodi con i vetri relativi a tali campioni, sono state assemblate le celle con la struttura microfluidica illustrata nel capitolo 3, e si è poi passati alla loro caratterizzazione. Ogni cella è stata caratterizzata in termini di caratteristica *I-V*, Efficienza Quantica (IPCE) e EIS. Mettendo a confronto i dati relativi alle diverse celle si è visto che tra i due ossidi il più adatto a assolvere il compito di blocking layer è l' $\text{Nb}_2\text{O}_5$  perché ha permesso di migliorare le prestazioni globali delle celle e l'efficienza associata a tali celle risulta molto più alta di quelle

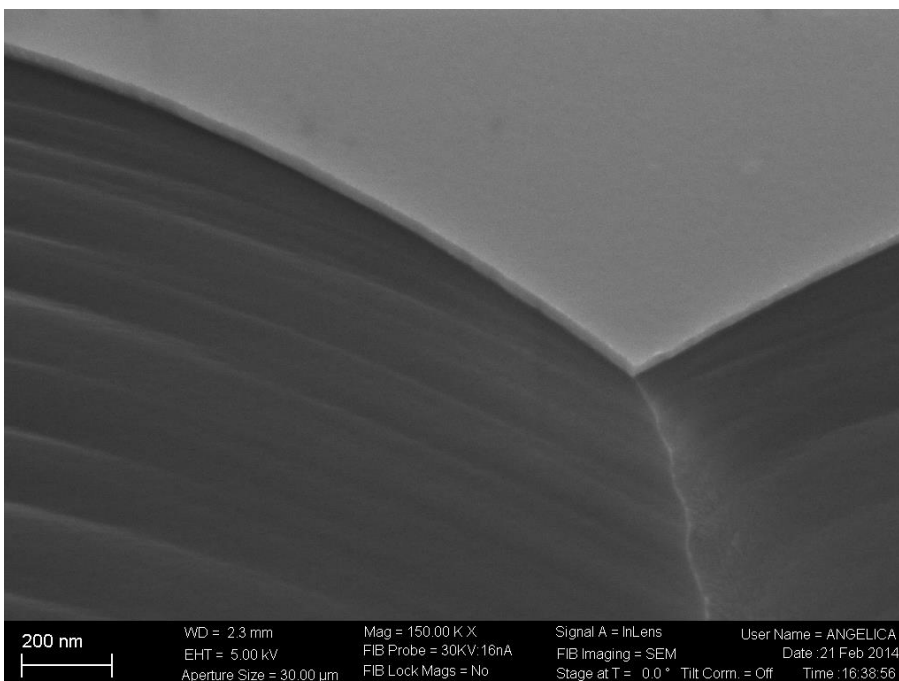
realizzate con l'altro ossido (vedi figura 4.5). Infatti per le celle con  $\text{HfO}_2$  l'efficienza si è mantenuta molto bassa in quanto tale ossido sembra bloccare gli elettroni fotogenerati. Dall'analisi dei dati relativi all'ossido di niobio si evince come per spessori via via maggiori l'efficienza tenda a diminuire, come si può osservare dalla figura 4.5. Lo studio che segue sarà concentrato sulla caratterizzazione di un certo numero di celle aventi come blocking layer  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , essendo risultato il più performante dall'analisi iniziale.

## 4.2 Ottimizzazione delle prestazioni fotovoltaiche

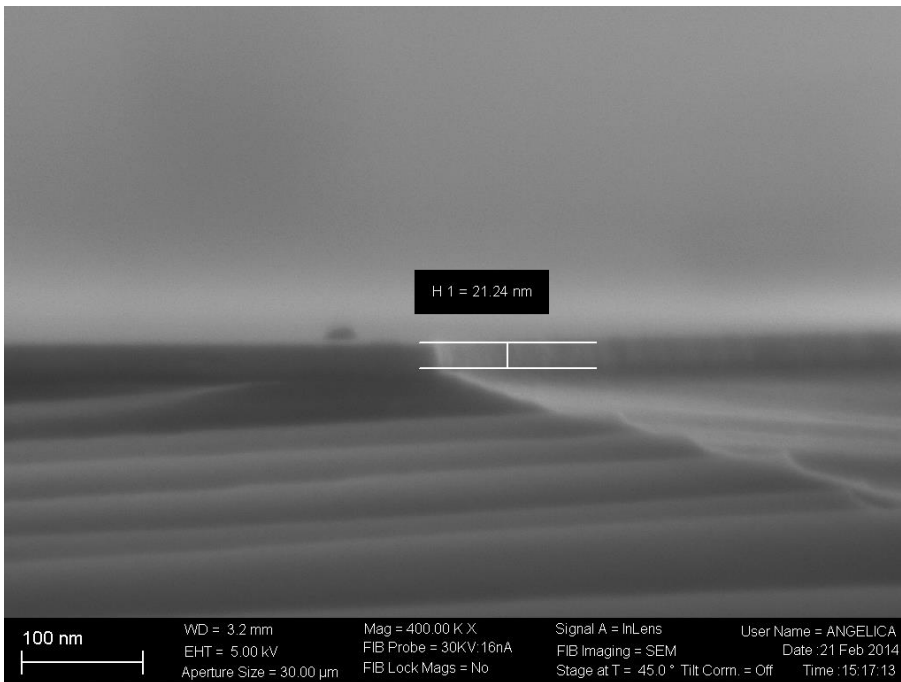
In questa seconda fase sono stati realizzati un certo numero di campioni in modo tale da rendere i dati affidabili dal punto di vista statistico. Dai risultati ottenuti in precedenza si è deciso di depositare piccoli spessori di film visto il trend positivo ottenuto dal precedente studio. Quindi sono stati realizzati 19 campioni con spessori variabili, circa 3 per ogni tipologia. Nella tabella 3, presente nel capitolo precedente, viene mostrato un breve riepilogo su quest'ultime deposizioni.

Dalle varie immagini ottenute dal FESEM si vede che in tutti i campioni il film di ossido di  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (vedi il campione G di figura 4.6) si è depositato uniformemente sullo substrato di silicio, ed dall'osservazione dell'interfaccia tra i due materiali è stato possibile misurare lo spessore di tale film che risulta circa pari a 21 nm come mostrato dal campione G di figura 4.7.

A partire dalle misure di spessore è stata creata una tabella e un relativo grafico dove vengono messi in relazione il numero di impulsi con lo spessore misurato.



**Fig.4.6:** Immagine a 45° del campione G.



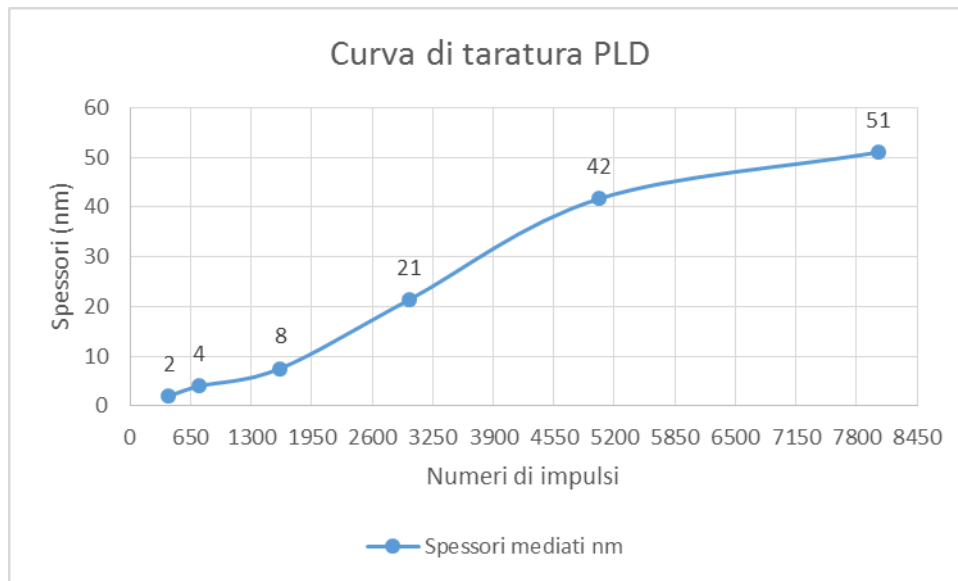
**Fig.4.7:** Immagine cross del campione G.

Numero Impulsi	Spessori (nm)
416	2
744	4
1612	8
2996	21
5030	42
8032	51

**Tabella 4:** Spessori film di Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> depositati per PLD.

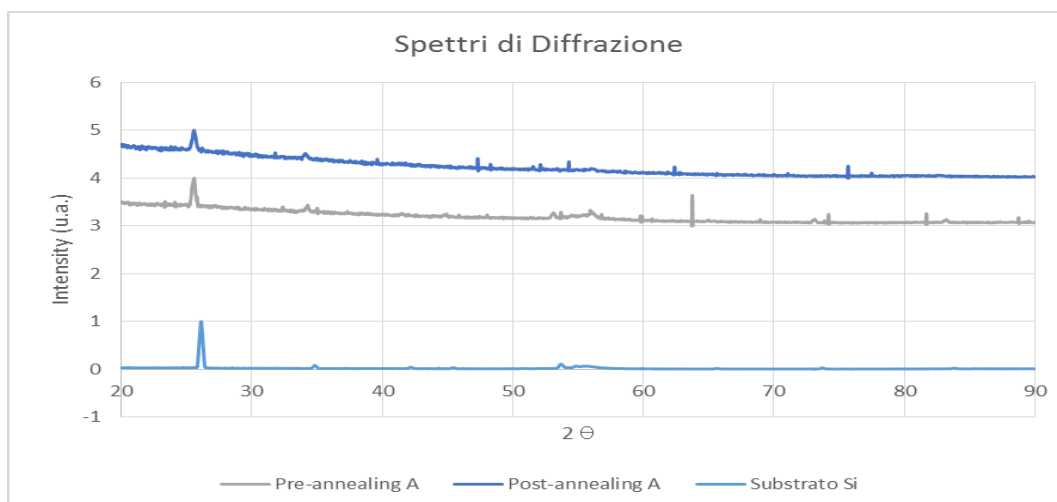
I valori ricavati nella tabella 4 sono ottenuti come valori medi delle misure effettuate sui substrati di silicio. Gli spessori corrispondenti a pochi impulsi presentano una fluttuazione sul valore indicato di circa il 20%; ma all'aumentare dello spessore tale fluttuazione si riduce sempre più.





**Fig.4.8:** Curva di taratura film Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Inoltre l'analisi ai raggi X effettuata conferma che la composizione di tale ossido è amorfo, sia prima che dopo l'annealing per 30 minuti a 520 °C. Infatti lo spettro di diffrazione relativo all'ossido mostra gli stessi picchi del substrato di Silicio, cioè tutti i picchi sono riconducibili al silicio. Quindi non si evidenziano strutture cristalline relative all'ossido depositato. La figura 4.9 mostra i risultati ottenuti dall'analisi ai raggi rispettivamente prima e dopo il processo di annealing relativi al campione A.



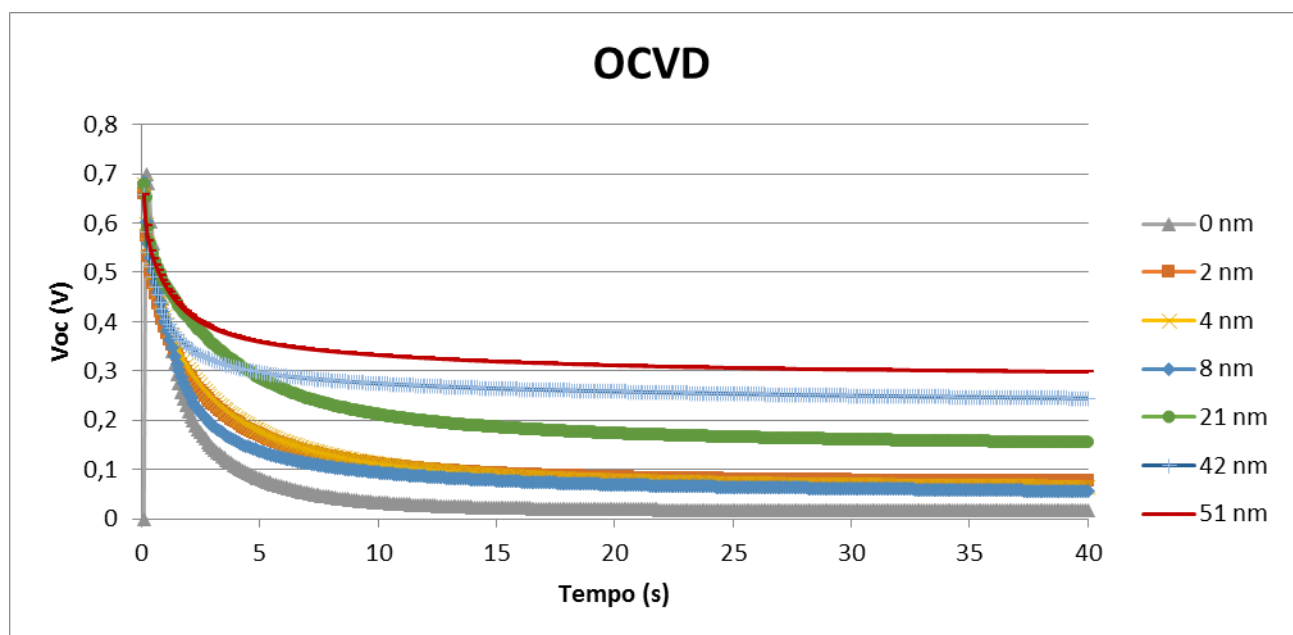
**Fig.4.9:** Spettro di diffrazione del campione A e del Silicio.

## 4.2.1 Risultati delle misure sulle celle

Successivamente alle caratterizzazioni morfologiche e strutturali, si è proceduto con la valutazione delle performance fotovoltaiche delle celle fabbricate utilizzando tali film come blocking layer e la comparazione dei risultati ottenuti con quelle delle celle standard o di riferimento (cioè fabbricate senza il blocking layer e indicate con i codici Z1, Z2, Z3).

I risultati che andremo a analizzare fanno riferimento ai valori medi relativi alle celle standard e a quelle con il blocking layer.

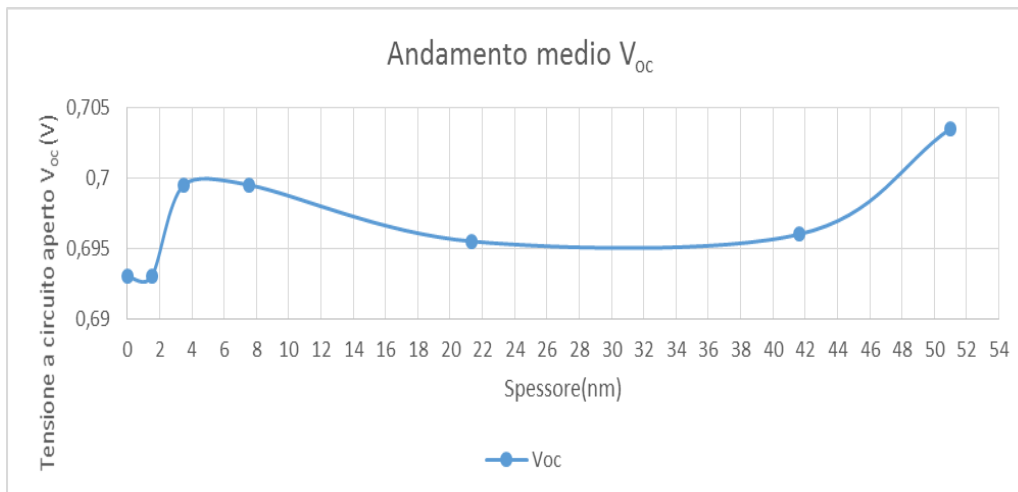
Le misure di OCVD mostrano come la presenza del blocking layer abbia permesso di aumentare il tempo di vita media degli elettroni fotogenerati rispetto a quello degli stessi nelle celle standard, (vedi figura 4.10). Si è quindi riusciti a ridurre la ricombinazione, infatti all'aumentare dello spessore di film il tempo di vita media risulta maggiore, cioè l'elettone si ricombina con gli ioni dell'elettrolita dopo un tempo maggiore.



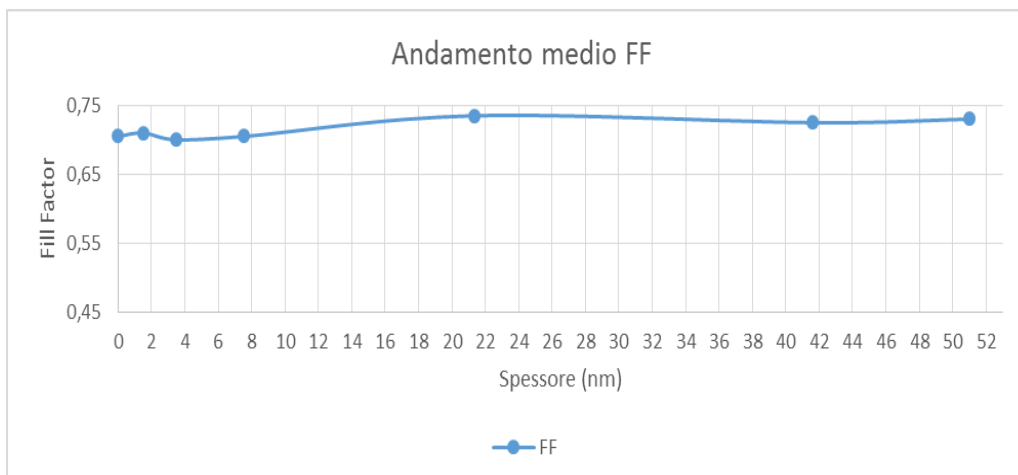
**Fig.4.10:** Risultati delle misure OCVD effettuate su celle fabbricate con blocking layer a spessore variabile e sulla cella di riferimento Z2.

Tale miglioramento si ripercuote sulle prestazioni globali della cella. Infatti se andiamo a vedere l'andamento della tensione  $V_{oc}$  al variare dello spessore notiamo un lieve aumento rispetto al riferimento: essa è aumentata da 0,693 V a 0,704 V, e all'aumentare dello spessore andrà ancora aumentando perché è stata ridotta la ricombinazione, (vedi figura 4.11). L'andamento del Fill Factor è poco influenzato dal blocking layer come mostrato in figura 4.12.

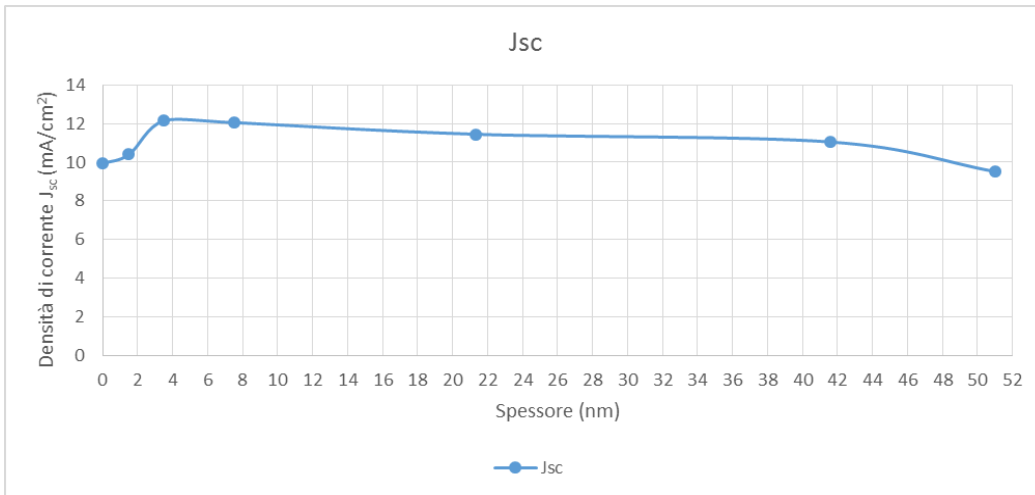
Una delle grandezze che risente maggiormente del blocking layer è la densità di corrente  $J_{sc}$ , infatti questa tende ad aumentare all'aumentare dello spessore passando da 9,90 mA per il riferimento a 12,15 mA relativo al film spesso 4 nm, per poi decrescere; rispetto alla cella di riferimento abbiamo quindi ottenuto un incremento medio di circa il 23%, vedi figura 4.13.



**Fig.4.11:** Andamento dei valori medi della  $V_{oc}$  al variare dello spessore dello strato bloccante (Lo spessore pari a zero indica le celle di riferimento standard).

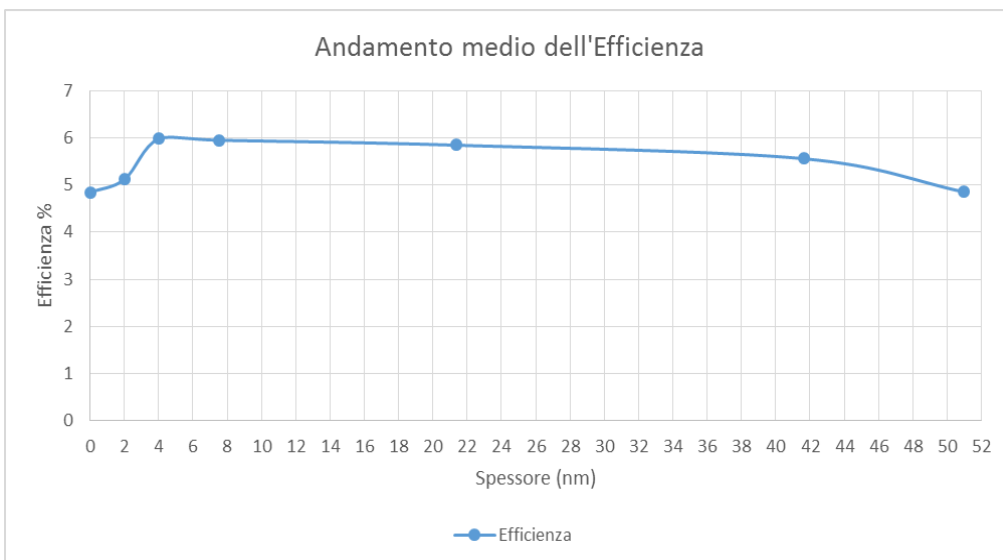


**Fig.4.12:** Andamento dei valori medi del  $FF$  al variare dello spessore dello strato bloccante (Lo spessore pari a zero indica le celle di riferimento standard).

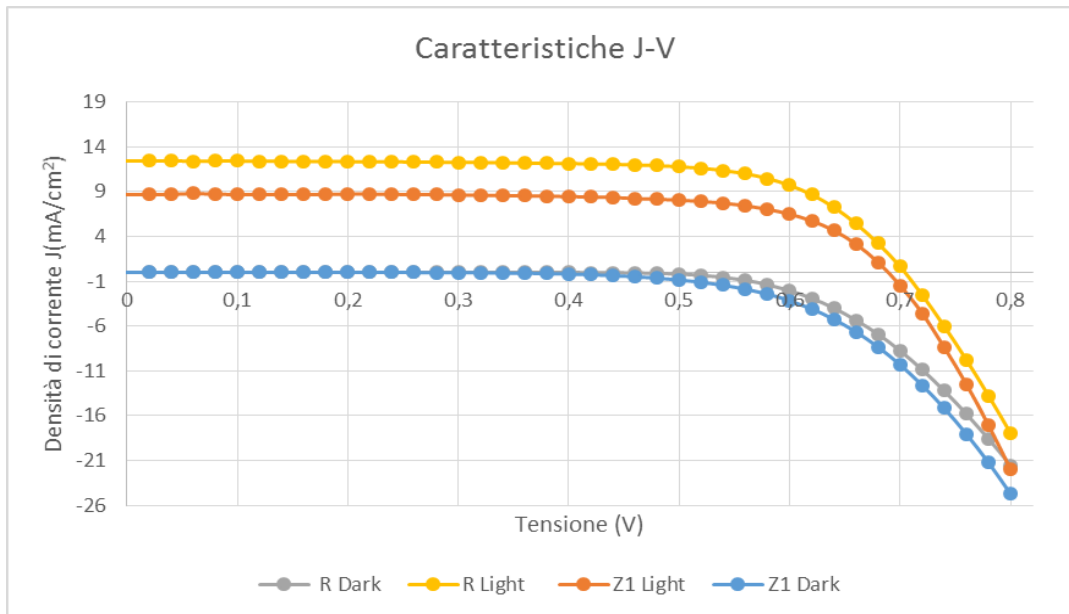


**Fig.4.13:** Andamento dei valori medi della  $J_{sc}$  al variare dello spessore dello strato bloccante (Lo spessore pari a zero indica le celle di riferimento standard).

Infine abbiamo che il miglioramento dei parametri precedenti migliora l'efficienza globale delle DSSCs. La presenza dello strato bloccante ha permesso di aumentare l'efficienza media delle DSSCs rispetto a quelle standard. Infatti all'aumentare dello spessore riduciamo la ricombinazione e l'efficienza aumenta, raggiungendo un massimo a 4 nm, per poi diminuire quando lo spessore risulta elevato perché si riduce la probabilità di tunneling degli elettroni attraverso lo strato bloccante. Quindi l'aumento dell'efficienza è circa pari al 23% rispetto alla cella standard e tale parametro è passato da 4,85% al 5,98%, come mostrato in figura 4.14. Tale massimo di efficienza è stato ottenuto con uno spessore circa pari a 4 nm.

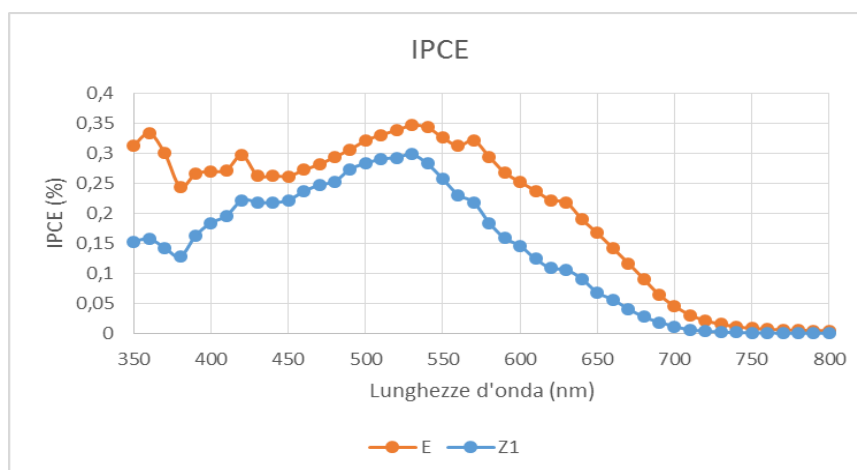


**Fig.4.14:** Andamento dei valori medi della  $\eta$  al variare dello spessore dello strato bloccante (Lo spessore pari a zero indica le celle di riferimento standard).



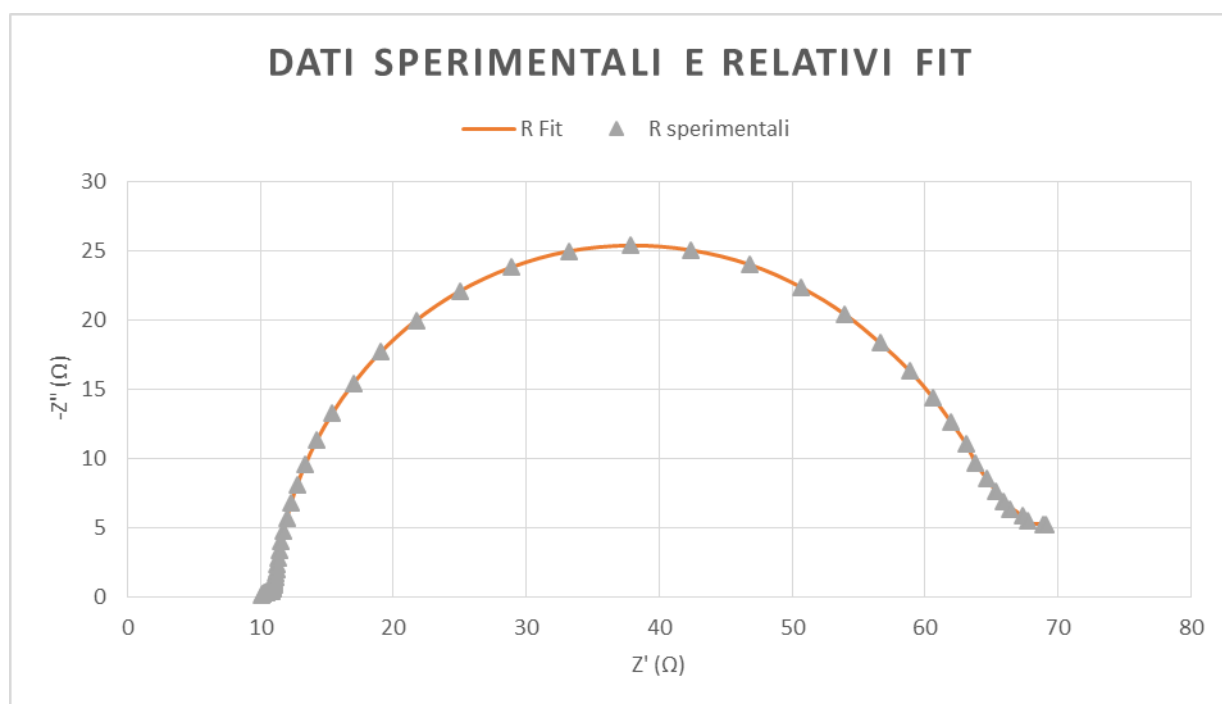
**Fig.4.15:** Caratteristica  $I$ - $V$  della cella R e della cella di riferimento Z1 in presenza e in assenza di luce.

Le caratteristiche  $I$ - $V$  mostrano un miglioramento della tensione di circuito aperto e della densità di corrente rispetto alle celle standard, vedi grafico di figura 4.15. Confrontando le caratteristiche in assenza di luce notiamo come la caratteristica relativa alla dark current mostra una riduzione della densità di corrente apportato dallo strato bloccante ed allo stesso modo la caratteristica in presenza di luce mostra un aumento della densità di corrente a parità e della tensione a circuito aperto. Tale densità di corrente è stata ulteriormente analizzata mediante misure di IPCE. Da tale spettro notiamo che lo strato bloccante migliora le prestazioni delle celle in termini di efficienza quantica come mostra la traslazione verso l'alto dello spettro relativo al campione R, vedi figura 4.16. Inoltre dalla figura è possibile dedurre la  $J_{sc}$  effettuando l'integrale dell'efficienza su tutto lo spettro AM 1,5 e tale aumento è dovuto all'incremento degli elettroni raccolti al foto-anodo.



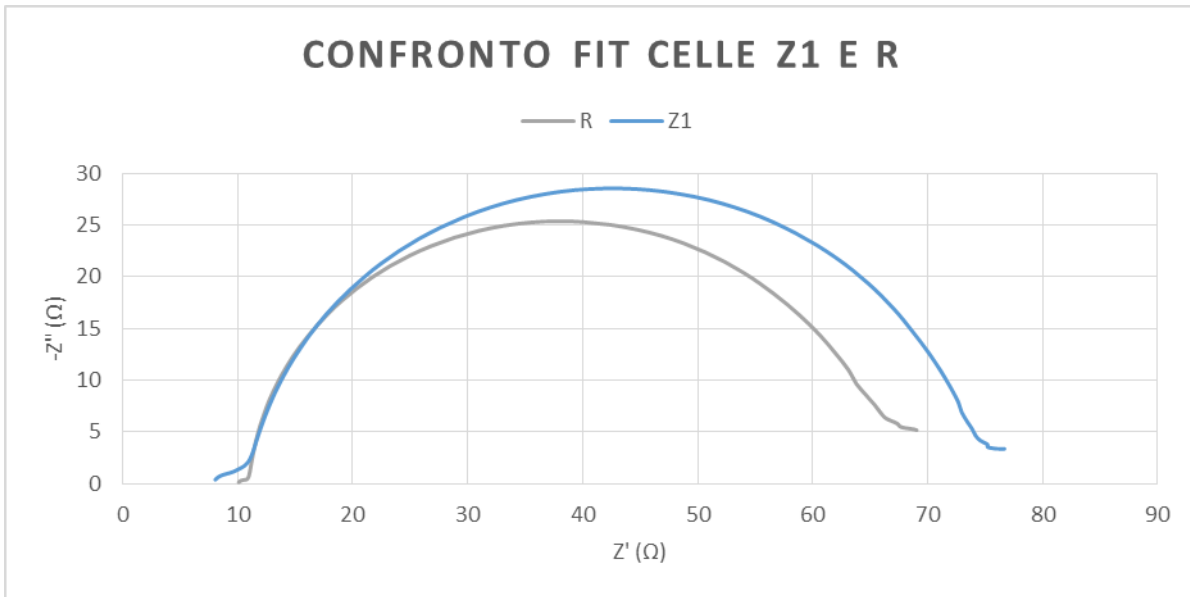
**Fig.4.16:** Andamento IPCE della cella R e della cella standard Z1.

Infine, per valutare quantitativamente l'incremento del tempo di vita media sono state effettuate misure di spettroscopia d'impedenza elettrochimica. Dai dati sperimentali fittati secondo il modello visto nel capitolo precedente, si ottiene che le curve sperimentali e quelle fittate risultano sovrapposte, (vedi figura 4.17), cioè si è riusciti ad adattare la curva relativa a tale modello alla curva sperimentale e ad estrapolare correttamente i dati (come il tempo di vita medio) mediante tale modello. Per ogni cella sono state ricavate 5 curve a partire dalle quali è stato possibile ricavare l'andamento di alcuni parametri in un intorno della tensione di circuito aperto, come verrà mostrato in seguito.



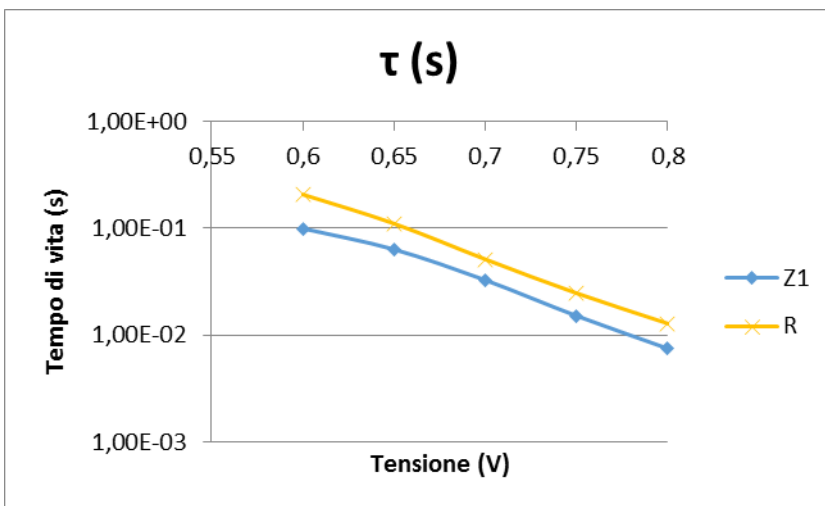
**Fig.4.17:** Diagramma di Nyquist relativo alla curva sperimentale e quella ottenuta tramite fitting utilizzando il circuito equivalente di figura 3.22 della cella R alla tensione di 0,7 V.

In figura 4.18 notiamo l'aumento della resistenza serie associata all'FTO/ $\text{Nb}_2\text{O}_5$  della cella R dovuto al blocking layer, mentre si ha un miglioramento dell'impedenza al contro-elettrodo, quindi la resistenza a esso associata diminuisce. L'arco centrale mostra una riduzione della ricombinazione tra l'elettrolita e il semiconduttore nanostrutturato, come si vede dalla riduzione della resistenza da parte dell'ossido al passaggio degli elettroni. Il restante arco, quello relativo alle basse frequenze. E' visibile parzialmente, per cui non si possono effettuare speculazioni al riguardo.

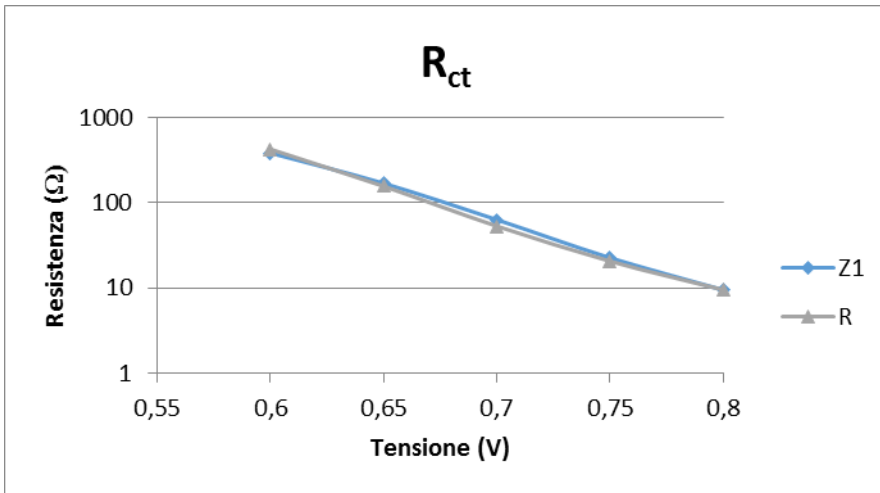


**Fig.4.18:** Diagramma di Nyquist relativi ai fitting delle celle R e Z1 alla tensione di 0,7 V.

Dalle curve precedenti sono stati ricavati il tempo di vita media dei portatori, la resistenza  $R_{ct}$  e la capacità  $C_{\mu}$ . Il grafico di figura 4.20 mostra l'andamento della costante di tempo in funzione della tensione applicata dal confronto tra le curve relative ai due campioni (R e Z1) si vede il miglioramento dovuto al blocking layer che ha permesso di aumentare tale tempo di vita. Il miglioramento apportato alla tensione di circuito aperto è circa pari al 57 %, cioè si è passati da 33 ms a 52 ms.

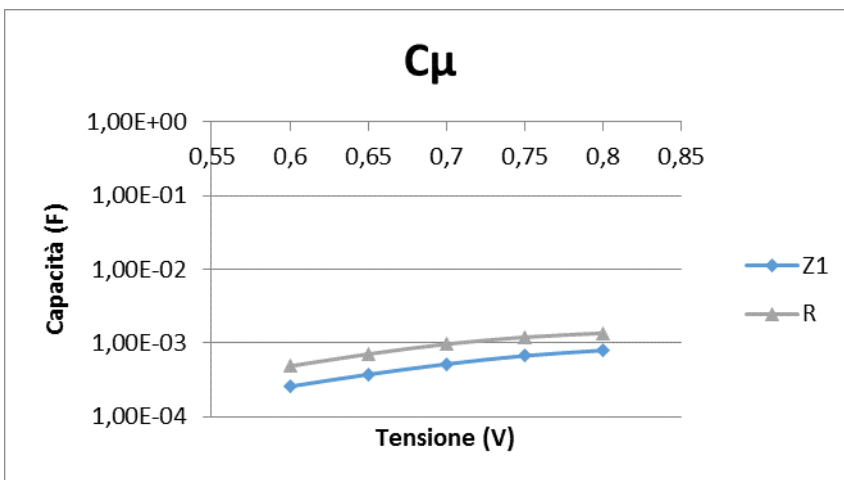


**Fig.4.20:** Tempo di vita medio dei portatori in corrispondenza a piccole variazioni nell'intorno della  $V_{oc}$  per le celle Z1 e R.



**Fig.4.21:** Andamento della  $R_{ct}$  in corrispondenza a piccole variazioni nell'intorno della  $V_{oc}$  per le celle Z1 e R.

Le figure 4.20 e 4.21 mostrano rispettivamente l'andamento della resistenza di trasferimento dei portatori e la capacità associata all'interfaccia ossido semiconduttore e elettrolita. Notiamo una leggera diminuzione di tale resistenza, mentre la capacità risulta aumentata di circa 80 %, cioè si è passati da 0,52 mF a 0,99 mF. In entrambi i casi gli andamenti teorici previsti coincidono con quelli misurati.



**Fig.4.21:** Andamento della  $C_{\mu}$  in corrispondenza a piccole variazioni nell'intorno della  $V_{oc}$  per le celle Z1 e R.



# Capitolo 5

## Conclusioni

Durante questo lavoro di tesi sono state fabbricate, analizzate e ottimizzate celle DSSCs, utilizzando diversi materiali come semiconduttori nanostrutturati, coloranti a base di rutenio, ossidi isolanti, elettroliti e platino. Il lavoro di tesi si è sviluppato a partire dalla deposizione di ossidi isolanti e successiva fase di assemblaggio e testing di celle con struttura microfluidica. Diversi sono stati i passi eseguiti e ripetuti per la realizzazione delle celle. Infatti sono state assemblate e misurate durante l'intero lavoro circa 40 celle che hanno permesso di apportare dei miglioramenti alle celle DSSCs.

Lo studio iniziale ha permesso di confrontare due ossidi isolanti ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e  $\text{HfO}_2$ ) ed dai dati ottenuti si è visto che il più appropriato è risultato l' $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Successivamente sono stati realizzati un certo numero di celle con diversi spessori di blocking layer che hanno permesso di ottenere dei risultati sperimentali validi dal punto di vista statistico.

Gli effetti delle celle con lo strato bloccante hanno riguardato: l'aumento della corrente di corto circuito, l'incremento dell'efficienza di conversione (il cui valore medio è circa 6 %), l'aumento dell'efficienza quantica esterna e l'aumento del tempo di vita media degli elettroni. Lo spessore ottimale di tale ossido depositato per PLD è risultato circa pari a 4 nm. Inoltre le misure hanno mostrato che per spessori di ossido superiori le prestazioni globali peggiorano perché un numero sempre minore di portatori può attraversare l'ossido per tunneling.

Tutte le misure effettuate hanno evidenziato le migliori performance delle celle con strato bloccante rispetto alle celle standard.

Per quanto riguarda le tecnologie impiegate nella deposizione degli ossidi nanostrutturati si può affermare che l'utilizzo della Screen Printer permette di depositare film di ossido nanostrutturato in modo molto più uniforme e ripetibile rispetto ad altre tecniche.

I risultati ottenuti confermano che tali dispositivi necessitano di un'ulteriore fase di ottimizzazione dello spessore dell'ossido usato come blocking layer; si ritiene che un'ulteriore riduzione dello spessore potrebbe ancora incrementare l'efficienza delle celle.

# Bibliografia

- [1] IEA, <http://www.iea.org/>.
- [2] S. Fonash, Solar Cell Devices Physics, 2010.
- [3] M. Pagliaro, Il nuovo fotovoltaico Dal \_lm sottile alle celle al colorante, Dario Flaccovio Editore, 2008.
- [4] H. J. Queisser, Detailed balance limit for solar cell e\_cieny, Mater Sci Eng, B, 159{160, 2009.
- [5] [http://en.wikipedia.org/wiki/Shockley-Queisser\\_limit#cite\\_note-advanced-4](http://en.wikipedia.org/wiki/Shockley-Queisser_limit#cite_note-advanced-4)
- [6] S. Sze, Dispositivi a semiconduttore, Hopeli, 1991.
- [7] M. Pagliaro, G. Palmisano, R. Ciriminna "il nuovo fotovoltaico"
- [8] T. Ishigaki, Brookite \_ rutile phase transformation of TiO<sub>2</sub> studied with monodispersed particles, Acta Mat., 52, 5143-5150, 2004.
- [9] N. M. Gomez-Ortiz, I. A. Vazquez-Maldonado, A. R. Perez- Espada, G. J. Mena-Rejon, J. A. Azamar-Barrios, G.Oskam (2010) "Dye-sensitized solar cells with natural dyes extracted from achiote seeds" . s. l. : Solar Energy Material and Solar Cells, 94, 40-44
- [10] [www.g24i.com](http://www.g24i.com).
- [11] [www.solaronix.com](http://www.solaronix.com)
- [12] <http://www.sony.net/Fun/design/activity/sustainable/dssc.html>.
- [13] <http://en.wikipedia.org/wiki/File:Dye.sensitized.solar.cells.jpg>.
- [14] B. O'Regan e Gratzel, M. A low-cost, high e\_cieny solar cell based on dye sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> \_lms, Nature, 335, 737{740, 1991.
- [15] M. Gr • atzel, Solar energy Conversion by Dye-Sensitized Photovoltaic Cells, Inorg. Chem, 44, 6841-6851, 2005.
- [16] D. Cahen, Nature of Photovoltaic Action in Dye-Sensitized Solar Cel, J. Phys . Chem. B, 104, 2053-2059, 2000.
- [17] U. Diebold, The surface science of titanium nanoxide, Surf Sci Rep, 48, 53-229, 2003.
- [18] Chih-Ming Chen, E\_ects of annealing conditions on the properties of TiO<sub>2</sub>/ITO-based photoanode and the photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells, J Alloy Compd, 509, 872{877, 2011.
- [19] Weiwei Tana, Electrophoretic deposition of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> \_lms on Ti

- substrates for use in exible dye-sensitized solar cells, *Electrochim Acta*, 54, 4467-4472, 2009.
- [20] A. G. M. Kay, Low cost photovoltaic modules based on dye sensitized nanocrystalline titanium dioxide and carbon powder, *Sol Energ Mater Sol Cell*, 44, 99-117, 1996.
- [21] S. Y. Jiangbin Xia, Strategy to improve the performance of dye-sensitized solar cells: Interface engineering principle, *Sol Energy*, vol. 85, 2011.
- [22] J. Halme, Dye-sensitized nanostructured and organic photovoltaic cells: technical review and preliminary tests, Master's Thesis, 2002 (Non pubblicato).
- [23] A. Hagfeldt, M. Grätzel (2000), "Molecular photovoltaics" *Acc. Chem. Research*, 33, 5, 269-277
- [24] Fan-Tai Kong et al., Review of Recent Progress in Dye-Sensitized Solar Cells, *Adv Optoelectron*, 2007, 13, 2007.
- [25] A. Mishra, Metal-Free Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells: From Structure: Property Relationships to Design Rules, *Angew Chem Int Edit*, 48, 2474-2499, 2009.
- [26] Tesi di I. Berardone, Realizzazione ed ottimizzazione dei celle DSSC a base di ossidi nanostrutturati e coloranti organici innovativi , (2012).
- [27] Tesi di A. Sacco, Novel Dye-sensitized Solar Cell architecture based on microfluidic housingsystem , (2013).
- [28] Tesi di M. Gerosa, Towards quasi-solid-state dye sensitized solar cell: effects of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles inclusion in liquid electrolyte, (2012).
- [28] Sangwook Lee, Jun Hong Noh, Hyun Soo Han, Nb-Doped TiO<sub>2</sub>: A New Compact Layer Material for TiO<sub>2</sub> Dye-Sensitized Solar Cells, *J. Phys. Chem. C* 2009, 113, 6878-6882.
- [29] Jin-He Qi , Ying Li, Thanh-Tung Duong , Hyung-Jin Choi , Soon-Gil Yoon, Dye-sensitized solar cell based on AZO/Ag/AZO multilayer transparent conductive oxide film, *Journal of Alloys and Compounds* 556 (2013) 121-126.
- [30] Ji-Hong Kim, Kyung-Ju Lee, Ji-Hyung Roh, Sang-Woo Song, Jae-Ho Park, In-Hyung Yee and Byung-Moo Moon, Ga-doped ZnO transparent electrodes with TiO<sub>2</sub> blocking layer/nanoparticles for dye-sensitized solar cells, *Kim et al. Nanoscale Research Letters* 2012, 7:11
- [31] Lung-Chien Chen, Cheng-Chiang Chen, and Bo-Shiang Tseng, Improvement of Short-Circuit Current Density in Dye-Sensitized Solar Cells Using Sputtered Nanocolumnar TiO<sub>2</sub> Compact Layer, Hindawi Publishing Corporation, *Journal of Nanomaterials*, Volume 2010, Article ID 374052

- [32] Jiangbin Xia, Naruhiko Masaki, Kejian Jiang, Shozo Yanagida, Fabrication and characterization of thin Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> blocking layer for ionic liquid-based dye-sensitized solar cells, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 188 (2007) 120–127
- [33] A.O.T. Patrocínio, L.G. Paterno, N.Y. Murakami Iha, Layer-by-layer TiO<sub>2</sub> films as efficient blocking layers in dye-sensitized solar cells, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 205 (2009) 23–27
- [34] Jiangbin Xia, Naruhiko Masaki, Kejian Jiang, and Shozo Yanagida, Sputtered Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as a Novel Blocking Layer at Conducting Glass/TiO<sub>2</sub> Interfaces in Dye-Sensitized Ionic Liquid Solar Cells, *J. Phys. Chem. C* 2007, 111, 8092-8097
- [35] Braden Bills, Mariyappan Shanmugam, Mahdi Farrokh Baroughi, Effects of atomic layer deposited HfO<sub>2</sub> compact layer on the performance of dye-sensitized solar cells, *Thin Solid Films* 519 (2011) 7803–7808
- [36] G. Randazzo, Fabrication and characterisation of organic MOSFETs,(2013).
- [37] <http://www.dyesol.com/products/dsc-materials/pastes/18nrao-active-opaque-titania-paste.html>
- [38] Aravind Kumar Chandiran , Mohammad K. Nazeeruddin ,and Michael Grätzel, The Role of Insulating Oxides in Blocking the Charge Carrier Recombination in Dye-Sensitized Solar Cells, *Adv. Funct. Mater.* 2013
- [39] Braden Bills, Mariyappan Shanmugam, Mahdi Farrokh Baroughi, Effect of atomic layer deposited HfO<sub>2</sub> compact layer on the performance of DSSCs, *Thin Solid Films* 519 (2011) 7803–7808