



**Politecnico
di Torino**

Corso di Laurea in INGEGNERIA ELETTRONICA

POLITECNICO DI TORINO

Tesi di Laurea

**Studio e sviluppo di fotoanodi
decorati con nanoparticelle
d'oro per aumentare l'efficienza
di celle solari a colorante
organico (DSSC)**

Relatori

prof. Janner Davide Luca (DISAT)
Dr. Ing. Giardino Matteo (DISAT)
Dr. Pugliese Diego (DISAT)

Candidato

Federica EMANUEL
matricola: 279893

ANNO ACCADEMICO 2021-2022

Ringraziamenti

Volevo ringraziare la mia famiglia per avermi supportato in questo percorso di studi, senza di loro non avrei raggiunto questo importante traguardo.

Un ringraziamento al Dr. Ing. Andrea Tiano e al Dr. Diego Pugliese che mi hanno seguito durante vari passaggi di costruzione e analisi delle celle solari.

Un ringraziamento particolare al Dr. Ing. Matteo Giardino che mi ha seguito e consigliato per tutto il progetto della Tesi.

Indice

Elenco delle tabelle	5
Elenco delle figure	6
1 Dye-Sensitized Solar Cells	15
1.1 Materiali impiegati	16
1.1.1 Strato trasparente conduttivo TCO	16
1.1.2 Semiconduttore	16
1.1.3 Colorante	17
1.1.4 Elettrolita	18
1.1.5 Catalizzatore	18
1.2 Principio di funzionamento	18
1.3 Effetto Plasmonico	19
1.4 Preparazione degli elettrodi e assemblaggio della DSSC	23
1.4.1 Pulizia del fotoanodo	23
1.4.2 Deposizione dello strato di TiO_2	24
1.4.3 Trattamento con plasma	27
1.4.4 Crescita delle nanoparticelle d'oro	30
1.4.5 Preparazione del colorante	33
1.4.6 Immersione nel colorante e assemblaggio della cella	35
2 Caratterizzazione del materiale	43
2.1 Preparazione dei vetrini	43
2.1.1 Taglio dei vetrini	43
2.1.2 Sonicazione e stesura del TiO_2	44
2.2 Misure profilometriche	44
2.2.1 Profilometro	44
2.2.2 Misurazioni eseguite	46
2.3 Scanning Electron Microscope (SEM)	48

2.3.1	Microscopio SEM	48
2.3.2	Misurazioni eseguite	50
2.4	Atomic Force Microscopy	52
2.4.1	AFM	52
2.4.2	Misurazioni eseguite	54
3	Caratterizzazioni elettriche	57
3.1	Caratterizzazione IV	57
3.1.1	Multimetro	59
3.2	Caratterizzazione IV mediante l'uso di una scheda Arduino	62
3.2.1	Schema di principio	63
3.2.2	Calcoli per la realizzazione del circuito	63
3.2.3	Millefori e PCB	69
3.2.4	Consumi e costi	71
4	Risultati e conclusioni	73
4.1	Diodo	74
4.2	Fotodiodo	76
4.3	Dye-Sensitized Solar Cells	79
	Bibliografia	87

Elenco delle tabelle

3.1	Caratteristiche LTC6252	65
3.2	Caratteristiche dell'LD1117V	65
3.3	Valori delle resistenza per attenuare la tensione di riferimento del DAC	66
3.4	Legenda dei fili di collegamento del circuito millefori	71
4.1	Risultati fotodiode	79
4.2	Risultati DSSC senza oro	83
4.3	Risultati DSSC con nanoparticelle d'oro	83

Elenco delle figure

1	Fornitura totale di energia nel mondo [25]	9
2	Elettricità consumata nel mondo [25]	10
3	Produzione di elettricità solare nel mondo [25]	10
4	Esempio di celle solari di prima e seconda generazione [37] . . .	11
5	Esempi di celle fotovoltaiche multigiunzione e a concentrazione [38] [39]	12
6	Esempi di celle fotovoltaiche a colorante organico DSSC [40] [41]	13
1.1	Schema della struttura di una DSSC [42]	15
1.2	Spettro di assorbimento colorante N719 [46]	17
1.3	Diagramma dell'energia di una DSSC [42]	19
1.4	Interfaccia dielettrico metallo	20
1.5	Relazione di dispersione [14]	21
1.6	Risonanza plasmonica di superficie localizzata [15]	21
1.7	Esempio di DSSC con nanoparticelle d'oro	23
1.8	Fotoanodi durante il processo con la soluzione piranha	24
1.9	Risultato ottenuto con la tecnica detta <i>Doctor Blade</i>	25
1.10	Fotoanodi pronti per il processo di Sinterizzazione	26
1.11	Fotoanodi prima del processo di Sinterizzazione	26
1.12	Strumentazione per plasma ad ossigeno e sue impostazioni . . .	28
1.13	Fotoanodi dopo il trattamento con plasma	28
1.14	Fotoanodi dopo aver subito il trattamento del vapor d'acqua . .	29
1.15	Fotoanodi dopo essere stati coperti con APTMS e lavati con etanolo	29
1.16	Fotoanodi prima e dopo l'inserimento delle nanoparticelle d'oro	30
1.17	Fotoanodi dopo essere stati immersi un notte nelle nanoparti- celle d'oro a cui è stato aggiunto il tape	30
1.18	Crescita delle nanoparticelle di oro sul fotoanodo	32
1.19	Fotoanodo su cui è stato fatto crescere l'oro per 4 minuti	33

1.20	Fotoanodi dopo il processo di crescita dell'oro	33
1.21	Colorante ottenuto	35
1.22	Fotoanodi messi a scaldare sulla piastra a 70°C per 2 minuti	35
1.23	Immersione dei fotoanodi nel colorante	37
1.24	Asciugatura dopo l'immersione dei fotoanodi nel colorante	38
1.25	Fotoanodi su cui è stata applicata la pasta d'argento	39
1.26	Controelettrodo a cui è stata applicata la pasta d'argento	39
1.27	Cella a colorante organico assemblata	40
1.28	Cella a colorante organico assemblata	40
1.29	Schema ideale dei passaggi fondamentali fatti per la realizzazione della cella DSSC	41
2.1	Schema ideale su come realizzare i vetrini	44
2.2	Schemi di profilometri a contatto	46
2.3	Vetrino durante la misura	47
2.4	Profilo della superficie come ottenuto dalla misura	47
2.5	Profilo della misura a cui è stata sottratta la retta dei minimi quadrati ottenuta considerando le sezioni in cui non è presente il TiO ₂	48
2.6	Schema di principio di un microscopio SEM [22]	49
2.7	Scansione al microscopio SEM delle particelle di TiO ₂ senza nanoparticelle d'oro	50
2.8	TiO ₂ con nanoparticelle di oro fatte crescere per minuti diversi	51
2.9	Principio di funzionamento di un AFM in modalità a contatto statico [36]	53
2.10	AFM in modalità a contatto dinamico [31]	54
2.11	Superficie dello strato di TiO ₂ misurata con il microscopio atomico	55
3.1	Circuito equivalente di una cella solare [47]	58
3.2	Esempio della caratteristica IV di una cella solare	59
3.3	Principio di funzionamento di un multimetro analogico e digitale [44] [45]	60
3.4	Circuito di un microamperometro elettronico [24]	61
3.5	Modifica in ingresso per ottenere il voltmetro partendo dal circuito del microamperometro	62
3.6	Circuito che realizza la caratteristica IV della cella	64
3.7	Potenziometro all'ingresso non invertente dell'amplificatore differenziale	68

3.8	Progettazione del PCB equivalente al circuito realizzato sulla basetta millefori (Le piste rosse appartengono al primo strato, mentre quelle verdi al secondo. Lo strato arancio è quello dei 3.3 V, quello blu della massa diffusa)	69
3.9	Circuito realizzato su basetta millefori	70
3.10	Retro del circuito realizzato su basetta millefori	70
4.1	Misura della tensione ai capi del diodo e del fotodiodo	73
4.2	Diodo e fotodiodo impiegati per verificare il funzionamento del circuito	74
4.3	Caratteristica del diodo	75
4.4	Caratteristica del diodo filtrata	75
4.5	Caratteristica del diodo con la tensione di rampa	76
4.6	Caratteristica del fotodiodo non illuminato	77
4.7	Caratteristica del fotodiodo illuminato	77
4.8	Caratteristica del fotodiodo filtrata	78
4.9	Parte positiva della caratteristica del fotodiodo	78
4.10	Parte positiva della caratteristica del fotodiodo filtrata	79
4.11	Caratteristica IV della DSSC senza oro avente la tensione di rampa come ascissa	80
4.12	Caratteristica IV della DSSC senza oro filtrata avente la ten- sione di rampa come ascissa	81
4.13	Caratteristica IV della DSSC senza oro avente la tensione ai capi della cella come ascissa	81
4.14	Parte positiva della caratteristica della DSSC senza oro	82
4.15	Parte positiva della caratteristica della DSSC senza oro filtrata	82
4.16	Caratteristica IV della DSSC con nanoparticella d'oro avente la tensione di rampa come ascissa	84
4.17	Caratteristica IV della DSSC con nanoparticelle d'oro filtraata avente la tensione di rampa come ascissa	84
4.18	Caratteristica IV della DSSC con nanoparticelle d'oro avente la tensione generata ai capi della cella come ascissa	85
4.19	Parte positiva della caratteristica della DSSC con nanoparti- celle d'oro	85
4.20	Parte positiva della caratteristica della DSSC con nanoparti- celle d'oro filtrata	86

Introduzione

Come si può vedere dalla Figura 1, negli ultimi 50 anni la fornitura di energia nel mondo è cresciuta costantemente fino a raggiungere i 606EJ (exaJoule) = 14474MToE (megatonne of oil equivalent) nel 2019, cioè più del doppio di quella apportata negli anni '70. Si può notare come ancora oggi le principali risorse energetiche siano i combustibili fossili come gas, carbone e petrolio. Negli ultimi anni, però, l'utilizzo di queste fonti di energia è stato messo in discussione perché sono le principali fonti di emissione di CO₂ nell'atmosfera e dei cambiamenti climatici. Solo nel 2019 la quantità di CO₂ emessa è stata di 33622MToE dovuta per il 44% al carbone [25].

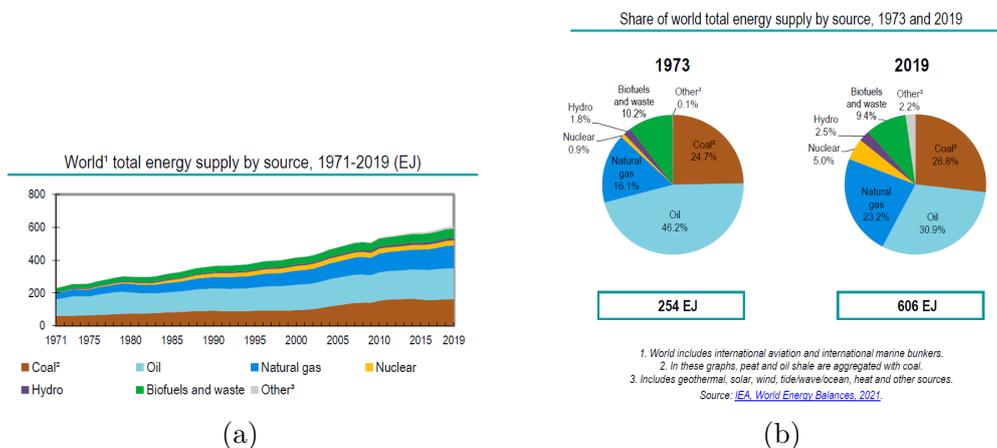


Figura 1: Fornitura totale di energia nel mondo [25]

Visto che il consumo di elettricità cresce di anno in anno (Figura 2), l'utilizzo dei combustibili fossili come principale fonte di energia non è più sostenibile.

Negli ultimi 20 anni la ricerca scientifica ha iniziato ad investire molto per trovare altre fonti di energia in sostituzione ai combustibili fossili, come l'energia

eolica, idroelettrica, termica e solare. Quest'ultima è cresciuta notevolmente nell'ultimo periodo fino a raggiungere i 681TWh nel 2019 [25] (Figura 3).

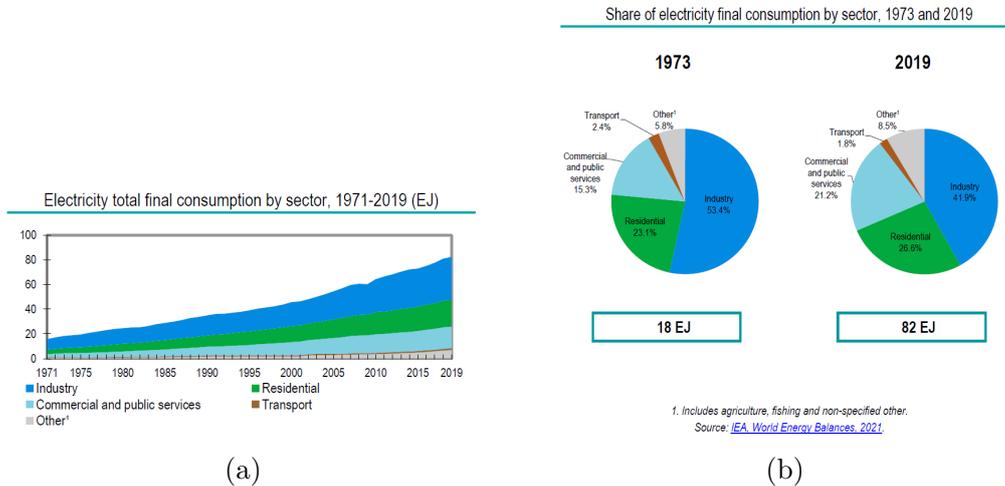


Figura 2: Elettricità consumata nel mondo [25]

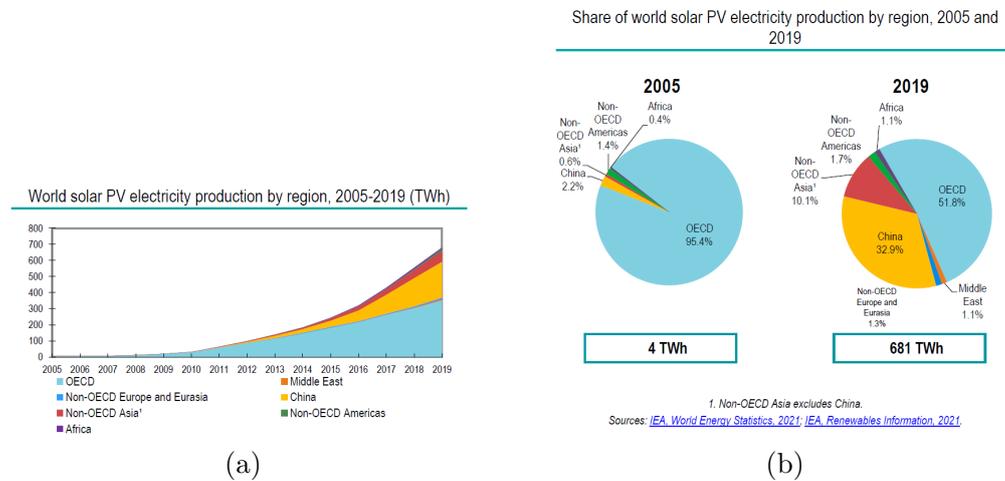


Figura 3: Produzione di elettricità solare nel mondo [25]

I pannelli fotovoltaici prendono il nome dal processo di conversione della luce (fotoni) in elettricità [26]. Nell'effetto fotovoltaico la luce viene assorbita provocando il passaggio degli elettroni dallo stato fondamentale (banda di valenza) allo stato eccitato (banda di conduzione). Questo fenomeno è stato osservato per la prima volta da Alexandre Edmond Becquerel nel 1839

ma solo nel 1954 gli scienziati dei Bell Laboratories sfruttarono il fenomeno fotovoltaico creando una cella solare funzionante basata sul silicio [27] [26]. Le celle solari sono costituite da materiali semiconduttori aventi giunzioni p-n che generano una corrente proporzionale alla luce incidente. Il semiconduttore più utilizzato è il silicio avente energy gap pari a 1,12eV a 300K. Il silicio viene utilizzato sia in forma monocristallina che policristallina (Figura 4). Nel primo caso la struttura è formata da un reticolo cristallino di atomi di silicio, mentre nel secondo caso la struttura è formata da regioni di reticoli cristallini separati da confini irregolari detti "*grain boundaries*". Questi due tipi di strutture (più costosa la prima, più economica la seconda) costituiscono le celle solari di *prima generazione*.

Le celle di *seconda generazione* sono le celle a film sottile (Figura 4) costituite da una struttura amorfa del silicio. In questo modo le celle solari non sono più rigide potendo così essere impiegate in strutture curve o elementi architettonici. La loro efficienza è minore rispetto a quelle di prima generazione come anche i costi di produzione.



Figura 4: Esempio di celle solari di prima e seconda generazione [37]

Altri tipi di celle solari sono:

- Celle fotovoltaiche multigiunzione
Sono costituite da strati di semiconduttore a energy gap diverso disposti uno sull'altro in modo tale da avere il materiale con energy gap maggiore sulla superficie. I fotoni non assorbiti nel primo strato sono trasmessi al secondo così da assorbire la parte rimanente di radiazione solare e così via. In laboratorio queste celle hanno raggiunto efficienze del 40% [28] (Figura 5 a).

- Celle fotovoltaiche a concentrazione

Il concentratore fotovoltaico utilizza lenti di Fresnel che permettono di concentrare la luce solare in una cella che ha dimensioni ridotte. In questo modo si ha un contenimento dei costi e l'utilizzo di semiconduttori a maggiore efficienza [28] (Figura 5 b).

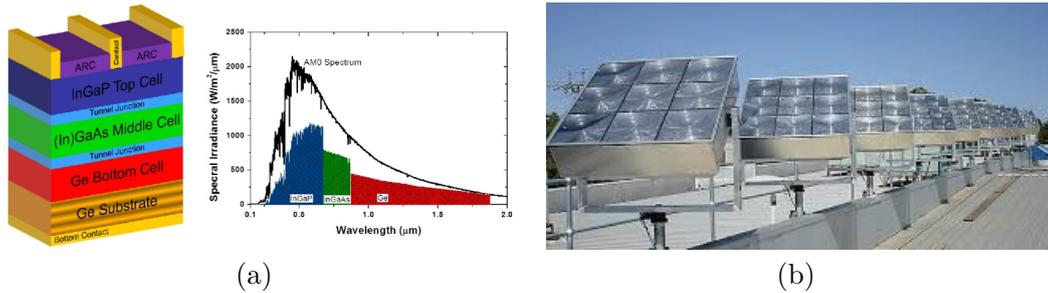


Figura 5: Esempi di celle fotovoltaiche multigiunzione e a concentrazione [38] [39]

Il voler diminuire i costi di produzione ha portato ad inizio anni '90 allo sviluppo delle celle solari di *terza generazione*. Queste celle fotovoltaiche si basano sulla tecnologia dei nanomateriali e tra queste vi sono le *Dye-Sensitized Solar Cells* (Figura 6), su cui si concentrerà il lavoro di questo progetto.

Le DSSC sono celle a colorante organico che promettono buone prestazioni come [29]:

- basso costo di produzione e basso costo di investimento rispetto al fotovoltaico convenzionale
- essendo trasparenti possono catturare la luce da entrambe le angolazioni e avendo colorazioni diverse in base al colorante utilizzato hanno più opportunità di essere usate come elemento di design
- flessibilità
- leggerezza

Queste celle verranno descritte in modo dettagliato nel Capitolo 1, mentre nella sezione 1.3 verrà introdotto lo scopo principale della tesi, cioè sfruttare l'effetto plasmonico dato dalle nanoparticelle d'oro per aumentare l'efficienza della cella.

Nei Capitoli 2 e 3 della tesi verranno descritte le varie tecniche di caratterizzazione delle celle, focalizzandosi sulla caratterizzazione tensione-corrente (Capitolo 3 sezione 3.2.4). Questo tipo di caratterizzazione è fondamentale per determinare le prestazioni delle celle solari, in particolare per conoscerne l'efficienza. Durante questo progetto è stato sviluppato un circuito per poter effettuare questa caratterizzazione utilizzando una scheda Arduino ottenendo uno strumento di misura relativamente a basso costo. Il circuito è stato realizzato su una scheda millefori, anche se un circuito equivalente di PCB viene comunque proposto.

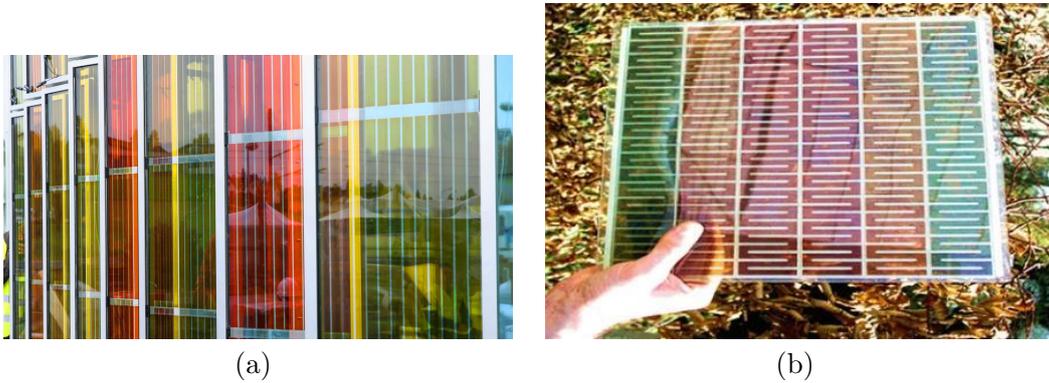


Figura 6: Esempi di celle fotovoltaiche a colorante organico DSSC [40] [41]

Capitolo 1

Dye-Sensitized Solar Cells

Dye-Sensitized Solar Cells (DSSC), in italiano celle a colorante organico, sono delle celle solari elettrochimiche appartenenti alla categoria delle *"thin film solar cells"*. Sviluppate nel 1991 da Brian O'Regan e Michael Grätzel, le DSSCs hanno suscitato molto interesse visto che il processo di fabbricazione è molto semplice e i materiali impiegati sono a basso costo e a basso impatto ambientale [1]. Il loro funzionamento si basa sull'assorbimento di fotoni provenienti dalla luce solare, i quali promuovono nello stato eccitato gli elettroni del colorante presente all'interno della cella. Gli elettroni spostandosi per diffusione al carico esterno permettono la produzione di corrente elettrica [2] (Figura 1.1). Le DSSCs sono composte da due elettrodi (anodo fotosensibile e catodo), da uno strato di semiconduttore, dal colorante (responsabile dell'assorbimento dei fotoni) e dall'elettrolita.

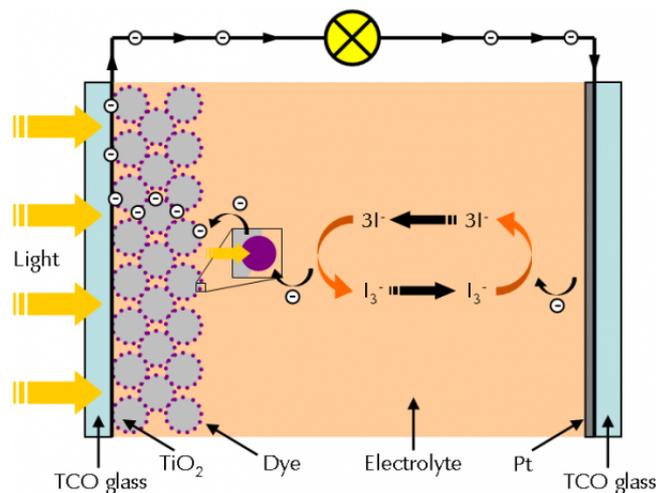


Figura 1.1: Schema della struttura di una DSSC [42]

Come si vede in Figura 1.1, il fotoanodo è di vetro trasparente per permettere il passaggio della luce ed è rivestito con uno strato conduttivo trasparente (TCO). Uno strato sottile di semiconduttore viene depositato sul fotoanodo, il quale viene successivamente immerso nel colorante. Il catodo, anch'esso di vetro, viene ricoperto da uno strato sottile di catalizzatore (solitamente platino). Tra i due elettrodi viene inserito l'elettrolita che permette il trasferimento degli elettroni.

1.1 Materiali impiegati

1.1.1 Strato trasparente conduttivo TCO

Lo strato trasparente conduttivo è un film di ossido di circa 200 nm. Gli ossidi più utilizzati sono Fluoride-doped Tin Oxide (FTO) e Indium-doped Tin Oxide (ITO). Le tecniche più comuni di deposizione sono: la deposizione di vapori chimici metallorganici, la deposizione in soluzione, la pirolisi a spruzzo e lo sputtering dell'ossido sul vetro. Questo strato deve avere elevata capacità di trasmissione della luce e conduttività elettrica in modo da lasciar passare la corrente nei due elettrodi. Devono anche avere un band gap elevato in modo che i fotoni della luce incidente possano passare attraverso senza venire assorbiti [32].

1.1.2 Semiconduttore

Il semiconduttore ha il compito di trasportare la carica dal colorante al fotoelettrodo, per cui deve avere un elevato band gap intorno ai 3 eV per evitare di assorbire i fotoni della luce incidente e per ridurre il più possibile i fenomeni di ricombinazione che possono verificarsi durante il trasporto della carica dal colorante al fotoelettrodo.

Il semiconduttore più utilizzato è il biossido di titanio TiO_2 perché è non tossico, a basso costo ed è molto presente in natura [3]. Il suo band gap è di 3,2 eV e ha una struttura altamente porosa. Quindi se l'area su cui viene depositato il TiO_2 , detta area attiva, è elevata si avrà che un elevato numero di molecole di colorante che possono depositarsi sulla struttura nanocristallina del TiO_2 [3].

Solitamente il TiO_2 viene usato sotto forma di pasta opaca costituita da nanoparticelle con distribuzione bimodale con dimensioni 20 e 200 nm. Le prime sono le particelle attive usate effettivamente per il trasporto della carica, le seconde sono le particelle che creano il fenomeno di diffusione (*scattering*)

ed hanno il compito di massimizzare il percorso dei fotoni aumentando la probabilità che essi vengano assorbiti dal colorante.

1.1.3 Colorante

Il colorante ha il compito di assorbire la luce. I coloranti maggiormente impiegati sono quelli a base rutenio. L’N719 di colore rosso è il più utilizzato perché presenta un buon assorbimento nello spettro del visibile (Figura 1.2) e permette di raggiungere una densità di corrente di cortocircuito maggiore [4]. Possono essere però utilizzati altri tipi di colorante come quelli naturali.

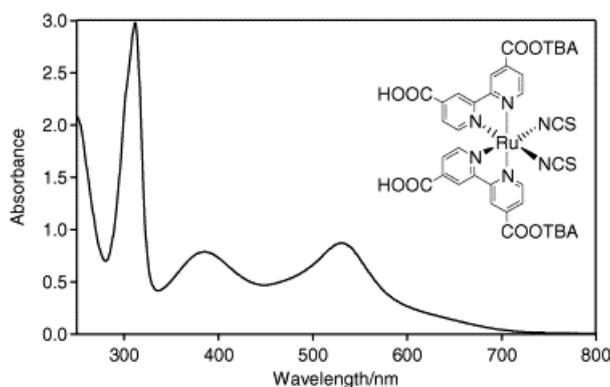


Figura 1.2: Spettro di assorbimento colorante N719 [46]

Il colorante deve avere le seguenti caratteristiche:

- il suo spettro di assorbimento deve essere in grado di assorbire in un intervallo di lunghezze d’onda il più ampio possibile che va dall’UV-visibile fino al vicino-infrarosso (NIR).
- Gli orbitali molecolari altamente occupati (HOMO level) devono trovarsi al di sotto del potenziale della reazione redox, mentre gli orbitali molecolari con il minor tasso di occupazione (LUMO level) devono trovarsi al di sopra della banda di conduzione del semiconduttore. In questo modo quando i fotoni incidenti eccitano allo stato a maggiore energia gli elettroni del colorante, questi possono essere trasportati per diffusione dal semiconduttore. Allo stesso tempo il colorante può essere rigenerato dalla reazione redox che avviene nell’elettrolita [3].

1.1.4 Elettrolita

L'elettrolita ha il compito di rigenerare il colorante ossidato. È composto dal solvente e da una coppia redox, solitamente I^-/I_3^- per la sua alta efficienza anche se ha degli svantaggi come la fotodegradazione, elevata volatilità e corrosività per TiO_2 /vetro/Pt [3] e ha un basso potenziale redox che limita la V_{oc} . Recentemente si stanno cercando alternative al triioduro come l'utilizzo del rame o del cobalto ma presentano ancora dei problemi. Per il rame uno dei problemi è la variazione della geometria delle molecole in base allo stato di ossidazione che costringe ad aggiungere dei leganti per avere una situazione intermedia tra le due geometrie ed il fatto che la cella presenta un'efficienza minore rispetto a quella con il triioduro [34]. Per il cobalto il problema è la minore stabilità nel tempo [33].

1.1.5 Catalizzatore

Al catodo, o contro-elettrodo, viene applicato sul vetro conduttivo uno strato di platino utilizzato come catalizzatore. La deposizione avviene mediante tecniche di vapor deposition o sputtering deposition. Il platino catalizza la reazione redox dell'elettrolita liquido abbassando l'energia di attivazione. Anche se ha elevati costi è il materiale che fornisce le più alte prestazioni [3].

1.2 Principio di funzionamento

Il principio di funzionamento della DSSC consiste in quattro step (Figura 1.3): assorbimento della luce dovuto al colorante, diffusione degli elettroni nel semiconduttore, trasporto della carica e rigenerazione del colorante.

1. le molecole sono inizialmente nel loro stato fondamentale (S). Quando i fotoni incidenti colpiscono la cella, le molecole di colorante passano allo stato eccitato.



2. le molecole di colorante nello stato eccitato ossidandosi perdono elettroni che passano per diffusione nella banda di conduzione (BC) del TiO_2 che si trova al di sotto del LUMO level del colorante.



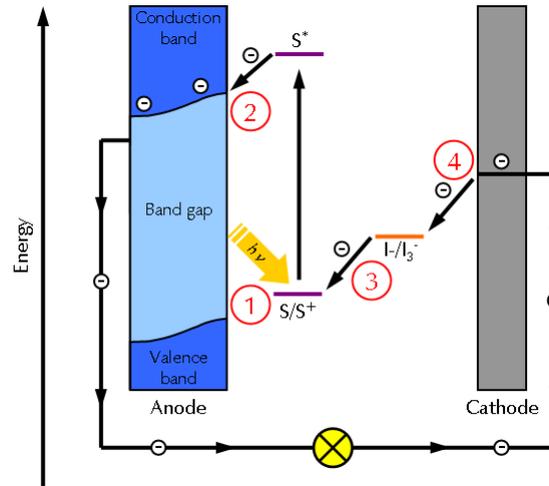
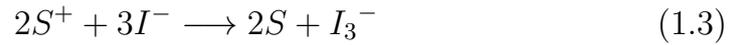


Figura 1.3: Diagramma dell'energia di una DSSC [42]

3. le molecole di colorante ossidate si riducono acquistando elettroni da parte dello ioduro I^- che riporta il colorante alla forma originale.



4. lo ioduro ossidato viene ridotto attraverso la donazione di elettroni degli ioni triioduro I_3^- trasportando così gli elettroni tra il catodo e il colorante chiudendo il ciclo del trasporto della carica.



1.3 Effetto Plasmonico

Il plasmon è una quasi-particella derivata dalla quantizzazione della frequenza di plasma, che è un'oscillazione rapida della densità elettronica nei mezzi conduttori come i metalli nella banda di radiazione ultravioletta [12]. Queste oscillazioni possono essere descritte come instabilità nella funzione dielettrica $\epsilon(\omega)$ di un gas di elettroni liberi [12]. La frequenza di plasma di un gas di elettroni liberi è data da [11]:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{\epsilon_0 m^*}} \quad (1.5)$$

dove:

- $n \rightarrow$ densità degli elettroni
- $e \rightarrow$ carica elettrica
- $\epsilon_0 \rightarrow$ permittività nel vuoto
- $m^* \rightarrow$ massa ridotta



Figura 1.4: Interfaccia dielettrico metallo

All'interfaccia tra il materiale dielettrico (Figura 1.4), in cui la parte reale della permittività dielettrica cambia segno, e il metallo le oscillazioni degli elettroni sono dette plasmoni di superficie. Queste oscillazioni generano un campo elettromagnetico all'esterno del metallo e l'onda elettromagnetica dispersiva accoppiata ai plasmoni di superficie viene detta polaritone plasmonico di superficie SPP (in inglese, surface plasmon polariton) [11] [13]. Il SPP esiste solo per la polarizzazione TM e la relazione di dispersione che si ha all'interfaccia metallo dielettrico è data da:

$$\beta = k_0 \sqrt{\frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2}} \quad (1.6)$$

dove:

- $k_0 \rightarrow$ numero d'onda nel vuoto
- $\epsilon_1 \rightarrow$ funzione d'onda $\epsilon(\omega)$ del metallo ($z < 0$)
- $\epsilon_2 \rightarrow$ permittività dielettrica positiva ($z > 0$)

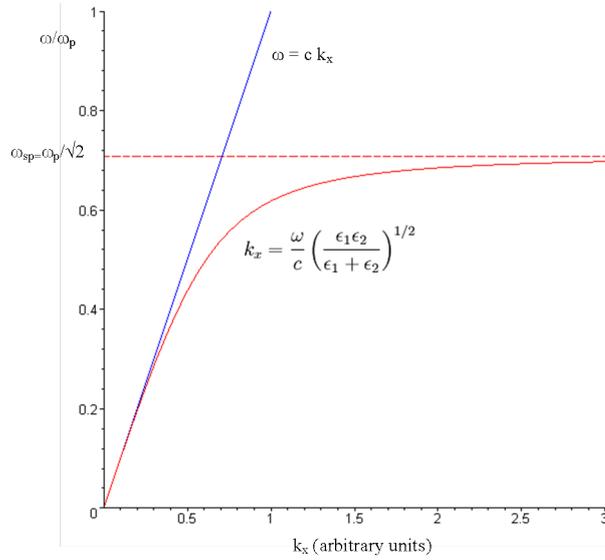


Figura 1.5: Relazione di dispersione [14]

La curva di dispersione in Figura 1.5 mostra come il limite asintotico sia la frequenza plasmonica ω_{sp} pari a [14]:

$$\omega_{sp} = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + \epsilon_2}} \quad (1.7)$$

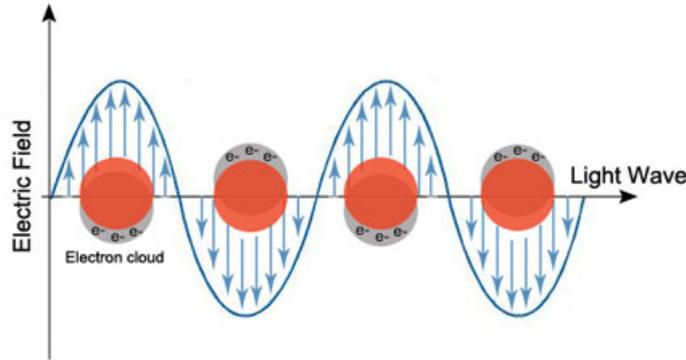


Figura 1.6: Risonanza plasmonica di superficie localizzata [15]

Se si considera una particella sferica di dimensioni d tale che $d \ll \lambda$ e λ è la lunghezza d'onda del campo elettromagnetico accoppiato, si parla di risonanza plasmonica di superficie localizzata (in inglese, Localized surface plasmon resonance (LSPR)) (Figura 1.6). In questo caso la nanoparticella si comporta

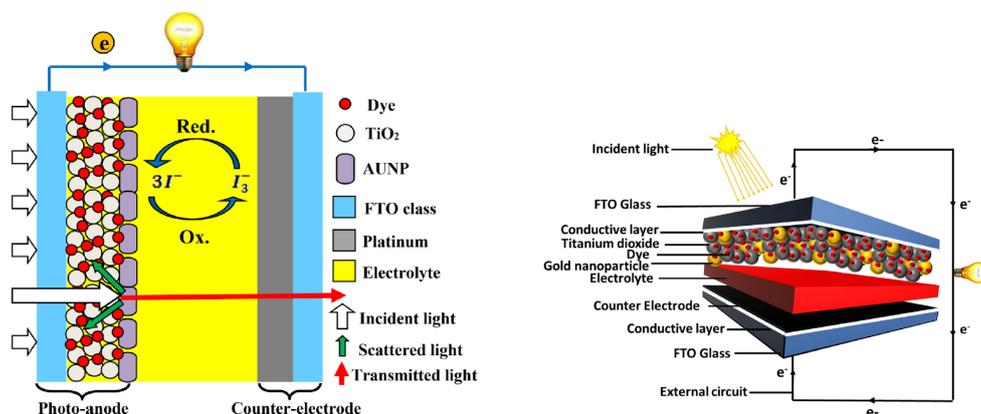
come un dipolo elettrico. Quando la luce incidente colpisce le nanoparticelle la nube di elettroni inizia ad oscillare perché gli elettroni vengono richiamati dalla forza di attrazione della particella. Si crea quindi una risonanza che porta ad un'amplificazione del campo vicino e dentro alla particella e ad un massimo dell'assorbimento della frequenza di risonanza plasmonica. Questa risonanza può essere adattata facendo spostare la frequenza in basso (blue-shift) o in alto (red-shift) rispetto a quella iniziale perché lo spostamento dipende dalle forze coulombiane associate alla polarizzazione delle particelle [11] [15].

L'obiettivo di questo progetto è quello di sfruttare l'effetto plasmonico che caratterizza le nanoparticelle d'oro per aumentare l'efficienza delle celle solari a colorante organico. L'effetto plasmonico comporta un aumento dell'assorbimento della luce e della sua diffusione (scattering) che prolunga il percorso ottico permettendo così che più fotoni vengano assorbiti (Figura 1.7). Inoltre, viene ridotta la ricombinazione delle cariche nel fotoanodo che è responsabile dell'efficienza di conversione nelle DSSCs. Se la ricombinazione si riduce vengono generati più elettroni facendo aumentare l'efficienza [8]. Le nanoparticelle di metalli come oro o argento sono costituite da una risonanza plasmonica di superficie localizzata che può essere adattata nelle regioni del visibile e del vicino infrarosso in cui la maggior parte dei coloranti assorbono [1][7]. Le nano particelle d'oro sono preferibili perché sono più stabili e hanno una maggiore conduttività e resistono meglio all'elettrolita.

Le nanoparticelle possono essere aggiunte alla pasta di TiO_2 o al colorante. In questo progetto le nanoparticelle d'oro di dimensioni di 10 nm sono state aggiunte alla pasta di TiO_2 .

Uno dei problemi che si possono avere è che aggiungendo le nanoparticelle di oro una parte della superficie del TiO_2 venga occupata e così una parte minore di colorante, responsabile dell'assorbimento della luce, venga assorbito. Bisogna quindi bilanciare in maniera opportuna le concentrazioni di colorante e nanoparticelle di oro in modo da avere un aumento della corrente fotogenerata e così dell'efficienza della cella. La fotocorrente, infatti, è principalmente determinata dalla quantità di colorante assorbito, dalla capacità di diffusione della luce e/o dall'effetto plasmonico delle nanoparticelle metalliche [9].

In sintesi, quando la luce colpisce la cella solare una parte dei fotoni viene assorbita dal colorante e una parte viene trasmessa. Grazie all'aggiunta delle nanoparticelle d'oro questi fotoni trasmessi vengono riflessi indietro in modo da aumentare la capacità di assorbimento del colorante aumentando l'efficienza.



(a) percorso della luce con l'inserimento delle nanoparticelle d'oro [10] (b) DSSC con nanoparticelle d'oro [2]

Figura 1.7: Esempio di DSSC con nanoparticelle d'oro

1.4 Preparazione degli elettrodi e assemblaggio della DSSC

La costruzione di una Dye-Sensitized Solar Cell consiste solitamente nella preparazione del fotoanodo e del contro-elettrodo e nel loro assemblaggio.

1.4.1 Pulizia del fotoanodo

I vetri che costituiranno il fotoanodo sono stati messi all'interno di un becher con lo strato conduttivo rivolto verso l'alto e ricoperti di acetone. Il becher, chiuso con del parafilm per evitare l'evaporazione del solvente, viene immerso in un bagno caldo per dieci minuti (procedimento chiamato *sonicazione*). Questo processo viene usato per eliminare eventuali residui organici e sporcizie mediante l'uso di solventi organici (acetone in questo caso).

Dopo la sonicazione si sciacquano i vetri con isopropanolo prendendoli con le pinze ed inclinandoli. Se non si effettuasse questo lavaggio le prestazioni della cella peggiorerebbero a causa della possibile presenza di residui organici rimasti. Una volta asciugati con azoto si verifica, mediante l'uso di un multimetro in modalità continuità resistiva, che la faccia conduttiva sia sempre rivolta verso l'alto.

Per essere sicuri che eventuali residui organici non siano più presenti sul fotoanodo si sottopongono i vetri ad un processo più aggressivo con una soluzione Piranha Basica (14mL di H₂O + 10mL NH₃ + 2mL H₂O₂). Questo

procedimento prevede l'inserimento dei vetrini in un becher, i quali vengono ricoperti da questa soluzione, e riscaldati a 50°C per 10 minuti (Figura 1.8).

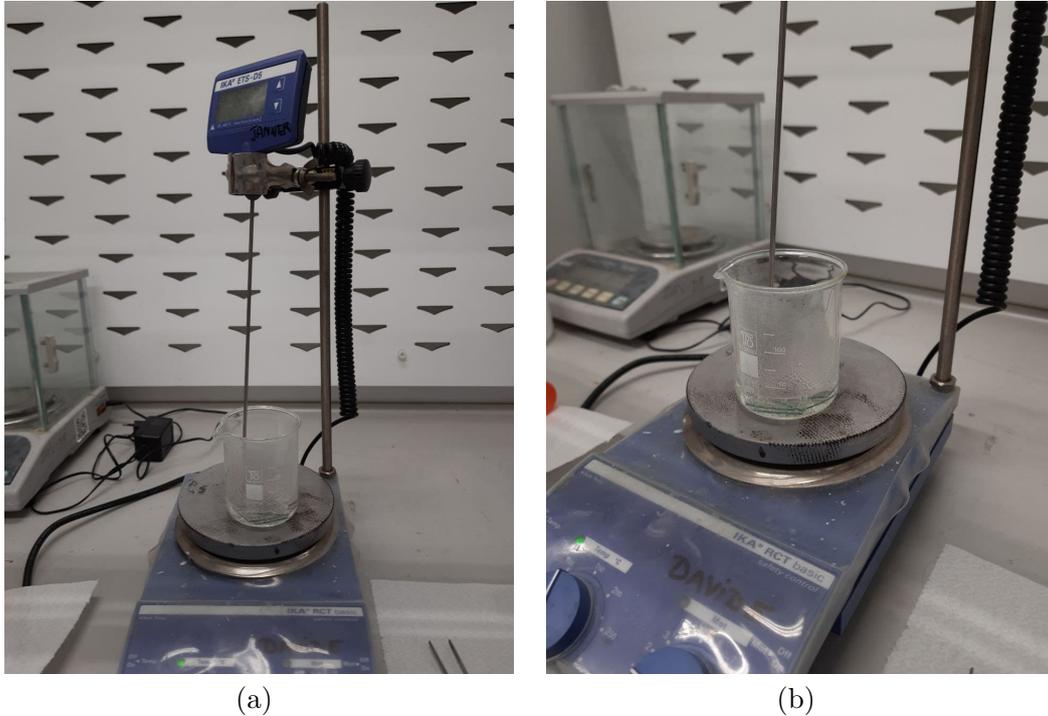


Figura 1.8: Fotoanodi durante il processo con la soluzione piranha

Trascorsi i 10 minuti i vetrini vengono immersi in acqua per essere sciacquati e asciugati successivamente con azoto. Dopo aver verificato nuovamente se la faccetta conduttiva sia rivolta verso l'alto, i vetrini vengono posti su una piastra a 100°C per 2 minuti per completare la fase di asciugatura.

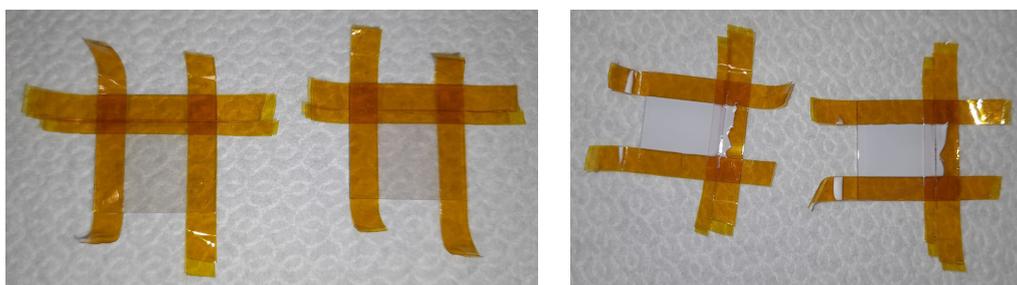
1.4.2 Deposizione dello strato di TiO_2

Per depositare lo strato di TiO_2 si deve creare una maschera in modo da ottenere una zona attiva ben definita. Sono quindi stati messi due strati di nastro adesivo (Kapton) che resiste alle alte temperature ($\cong 200^\circ\text{C}$) per creare uno spessore maggiore su tre lati dei vetrini.

Lo spessore della pasta di TiO_2 è molto importante perché determina la lunghezza effettiva del percorso degli elettroni per raggiungere l'elettrodo. Uno strato troppo spesso aumenta la superficie effettiva dell'assorbimento del colorante massimizzando la collezione dei fotoni ma lo svantaggio è che

aumenta il percorso degli elettroni aumentando così il tasso di ricombinazione che diminuisce l'efficienza della cella e la resistività media del sistema [4]. Solitamente si cerca quindi di avere uno strato sottile (intorno ai $10\div 12\ \mu\text{m}$) di TiO_2 .

Viene quindi depositato lo strato di TiO_2 mediante la tecnica detta *Doctor Blade*. Con una spatola si mette un certo quantitativo di pasta di TiO_2 sul bordo del vetrino con il nastro adesivo. Utilizzando un vetrino da microscopio inclinato di 45° si stende la pasta di TiO_2 sul fotoanodo (Figura 1.9).



(a) Fotoanodi prima della deposizione della pasta di Titania

(b) Fotoanodi dopo che è stato applicato lo strato di TiO_2

Figura 1.9: Risultato ottenuto con la tecnica detta *Doctor Blade*

Ora la pasta appena depositata deve asciugare in modo che i solventi che la costituiscono evaporino. I vetrini vengono quindi lasciati 30 minuti a riposo e in seguito messi 10 minuti su una piastra a $50\ ^\circ\text{C}$.

Una volta tolto il nastro adesivo i vetrini vengono sottoposti ad un processo chiamato *sinterizzazione*, in cui i fotoanodi vengono inseriti in un forno a cui viene data una rampa di temperatura con uno step di $5^\circ\text{C}/\text{min}$ fino a 450°C (Figura 1.10 e 1.11). Questa temperatura viene mantenuta per 30 minuti.



Figura 1.10: Fotoanodi pronti per il processo di Sinterizzazione

Visto che la pasta di TiO_2 è molto spessa il solvente non evapora prima dell'inserimento in forno. Avendo inserito uno step di 5°C l'evaporazione può avvenire molto rapidamente quindi sullo strato di TiO_2 si potrebbero creare delle imperfezioni (crepe). Si è deciso, inizialmente, di inserire una rampa di temperatura di $1^\circ\text{C}/\text{min}$ in modo che l'evaporazione del solvente avvenga più lentamente. Durante la preparazioni di altri vetrini è stato osservato che con $3^\circ\text{C}/\text{min}$ i fotoanodi ottenuti andavano bene, quindi è stato scelto quest'ultimo valore come impostazione del forno.



Figura 1.11: Fotoanodi prima del processo di Sinterizzazione

1.4.3 Trattamento con plasma

I vetrini vengono ora inseriti in una strumentazione per sottoporre la loro superficie ad un trattamento in plasma ad ossigeno (Figure 1.12 e 1.13).

Il plasma viene generato da un'onda alle radiofrequenze ad una pressione che può andare da quella atmosferica al vuoto. Per avere alte prestazioni si usa una camera in cui viene fatto il vuoto mediante l'uso di una pompa da vuoto che mantiene stabile le condizioni di operazione [35]. L'onda alle radiofrequenze può essere generata da un campo elettrico attraverso due elettrodi con area diversa (conductively coupled plasma CPP) o da un campo magnetico attraverso un solenoide avvolto attorno alla camera in cui viene fatto il vuoto (inductively coupled plasma ICP). Tra la sorgente a radiofrequenze e gli elettrodi viene messo un circuito di adattamento che protegge la sorgente dalla potenza riflessa [35]. La potenza riflessa se è troppo alta c'è il rischio che la sorgente non riesca a generare il plasma e che il trattamento avvenga ad una potenza diversa da quella impostata.

Il plasma viene generato insufflando del gas all'interno della camera in cui viene fatto il vuoto. La sorgente a radiofrequenze fa oscillare gli elettroni che interagiscono con il gas provocando la ionizzazione e la dissociazione in radicali generati attraverso l'impatto con gli elettroni accelerati. Se l'ampiezza dell'onda a radiofrequenze è sufficientemente elevata, gli elettroni avranno abbastanza velocità. Così, quando impatteranno con gli atomi o le molecole saranno in grado di fargli emettere elettroni creandone degli altri e generando così ioni positivi o radicali altamente reattivi [35]. In base al tipo di gas (aria, argon, ossigeno) che viene inserito si hanno effetti fisici diversi. In questo caso è stato usato ossigeno che genera un attacco chimico andando ad attivare la superficie dei fotoanodi. Visto che il plasma è ricco di radicali va a ionizzare la superficie pulendola.

I parametri impostati sul macchinario sono:

- potenza: 60 W
- pressione ossigeno: 40 Pa (il range va dai 35 ai 50 Pa)
- flusso di gas fatto transitare: 50 SCCM (cm^3 di gas al minuto in condizioni standard \rightarrow 1atm, 0°C)
- tempo di processo: 10 minuti



Figura 1.12: Strumentazione per plasma ad ossigeno e sue impostazioni

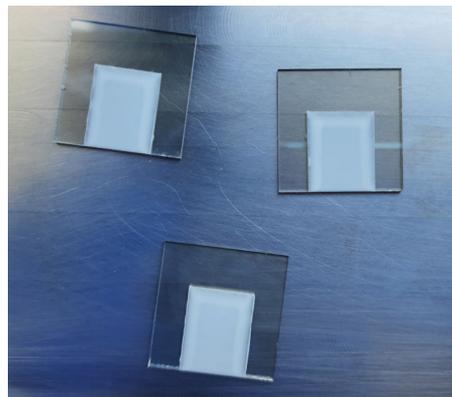


Figura 1.13: Fotoanodi dopo il trattamento con plasma

Dopo il trattamento con il plasma i vetri subiscono il trattamento con il vapor d'acqua (Figura 1.14). Gli elettrodi vengono esposti al vapor d'acqua per 10 secondi, poi si fanno asciugare in modo da evitare che rimanga dell'acqua. Questo passaggio è molto importante perché successivamente i vetri vengono immersi in una soluzione di (3-amminopropil) trietossisilano (APTMS) al 2,5% in massa che è molto sensibile alla condensa. Lo scopo di questa soluzione è di legarsi ai gruppi OH liberi, mentre se fosse presente dell'acqua questa reagirebbe con la soluzione creando dei polimeri. La soluzione da preparare è una soluzione di APTMS al 2,5% in massa in etanolo su un totale di 20g. Vanno quindi inseriti 9,5g di etanolo e poi 0,5g di APTMS.

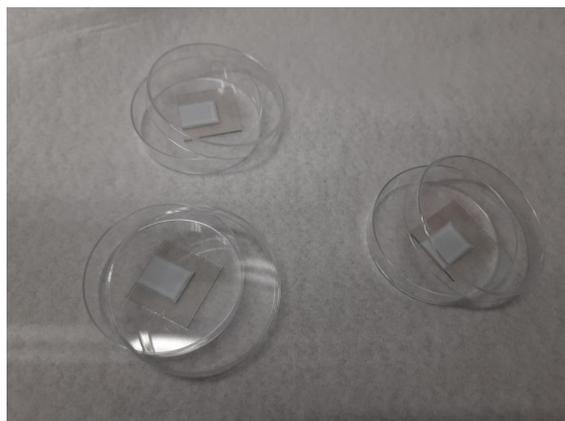


Figura 1.14: Fotoanodi dopo aver subito il trattamento del vapor d'acqua

Una volta asciugati i vetrini vanno quindi messi in un holder rettangolare oppure in delle piastre Petri in cui viene messa la soluzione appena preparata; si aspettano 2 ore perché sul TiO_2 la soluzione di APTMS reagisce con più difficoltà. Inizialmente il tempo di attesa è stato di 3 ore perché non si sapeva bene come l'APTMS reagisse con il TiO_2 .

Dopo le 2 ore si lavano gli elettrodi con etanolo per 3-4 volte tenendoli inclinati mediante l'uso di una pinza (l'etanolo non va spruzzato direttamente sullo strato di TiO_2). Si lasciano asciugare per 15 minuti tenendoli inclinati su una piastra Petri coprendoli leggermente con il tappo (Figura 1.15). Se non dovesse asciugarsi l'etanolo dopo 15 minuti, i vetrini verrebbero spruzzati con azoto.

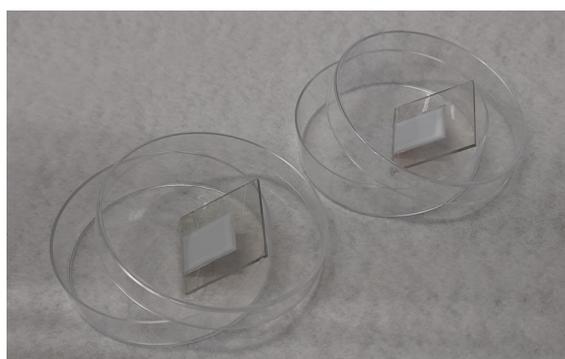


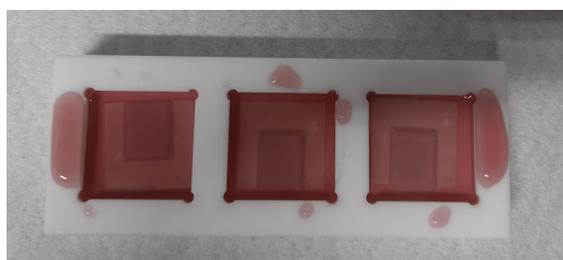
Figura 1.15: Fotoanodi dopo essere stati coperti con APTMS e lavati con etanolo

Una volta asciugati, gli elettrodi vengono messi in un holder che contiene i vetrini separatamente. Ogni fotoanodo viene ricoperto con le nanoparticelle

d'oro di dimensione 10nm e coperto con il tappo delle piastre Petri (Figura 1.16). L'holder viene chiuso con della carta stagnola per una notte intera.



(a) Fotoanodi prima dell'inserimento delle nanoparticelle d'oro



(b) Fotoanodi dopo essere stati ricoperti per una notte intera con le nanoparticelle d'oro

Figura 1.16: Fotoanodi prima e dopo l'inserimento delle nanoparticelle d'oro

1.4.4 Crescita delle nanoparticelle d'oro



Figura 1.17: Fotoanodi dopo essere stati immersi un notte nelle nanoparticelle d'oro a cui è stato aggiunto il tape

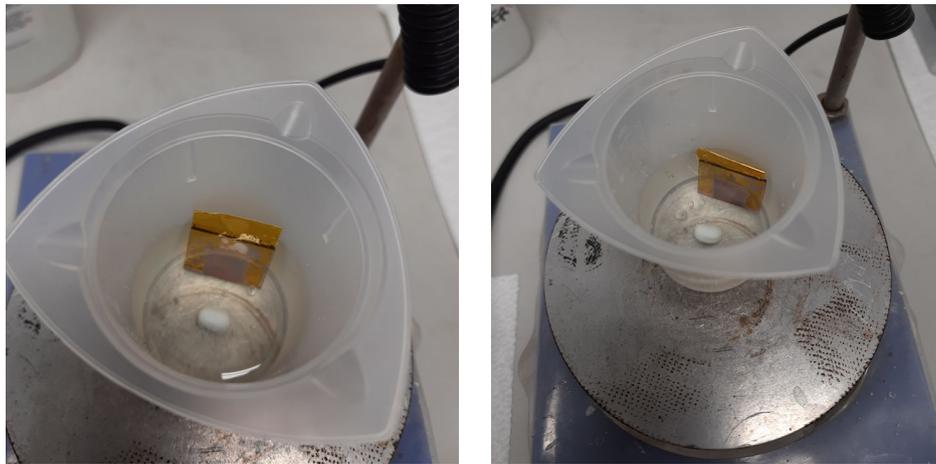
Passata la notte, i vetrini vengono rimossi dall'holder, lavati con etanolo e lasciati asciugare per 15 minuti. Dalla Figura 1.17 si può notare come la zona attiva ha assunto una colorazione rosea, a conferma della presenza delle nanoparticelle di oro.

Una volta asciugati, ai fotoanodi viene aggiunto sulla parte posteriore senza FTO un tape adesivo. Questo non permette che la crescita dell'oro avvenga anche sul retro del fotoanodo evitando così eventuali riflessioni causate dalle nanoparticelle di oro. In più quando il tape viene rimosso verranno tolte le eventuali nanoparticelle di oro che si possono essere formate durante il processo di crescita sulla parte posteriore del vetrino.

Una volta posizionato il tape avviene il processo di crescita. Si prepara una soluzione contenete 42,9 mL di acqua, 1,3mL di acido tetracloroaurico 10 millimolare e 0,79 mL di acqua ossigenata al 30%. In un becher viene inserita l'acqua pesata e sotto agitazione magnetica si aggiungono l'oro, il vetrino ed infine l'acqua ossigenata. Appena si inserisce quest'ultima si fa partire un timer che conti il periodo di crescita (Figura 1.18). In questo caso l'oro viene fatto crescere per 4, 6 e 7 minuti.

Durante la fase di crescita la soluzione si decolora mentre la parte ricoperta dall'ossido si scurisce a dimostrazione che la reazione di crescita sta avvenendo (Figura 1.19). Non bisogna andare oltre gli 8 minuti perché si è notato che già con 6 minuti è presente una quantità sufficiente di oro sull'ossido.

Finito il tempo di crescita gli elettrodi vengono sciacquati con acqua e poi con etanolo e si lasciano asciugare tenendoli inclinati su una piastra Petri. Si deve anche rimuovere il tape adesivo in modo che non rimangano delle gocce d'acqua non facendo asciugare in modo uniforme il fotoanodo. Una volta asciugati si può notare sulla superficie dell'ossido uno strato color oro (Figura 1.20 b).



(a)

(b)



(c)

Figura 1.18: Crescita delle nanoparticelle di oro sul fotoanodo

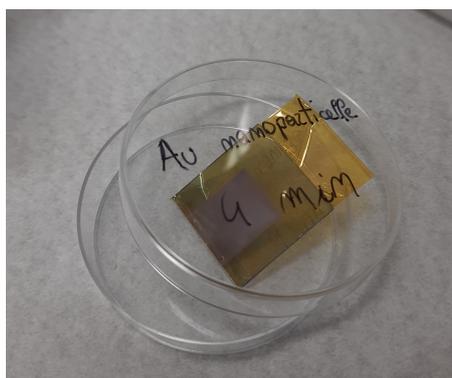
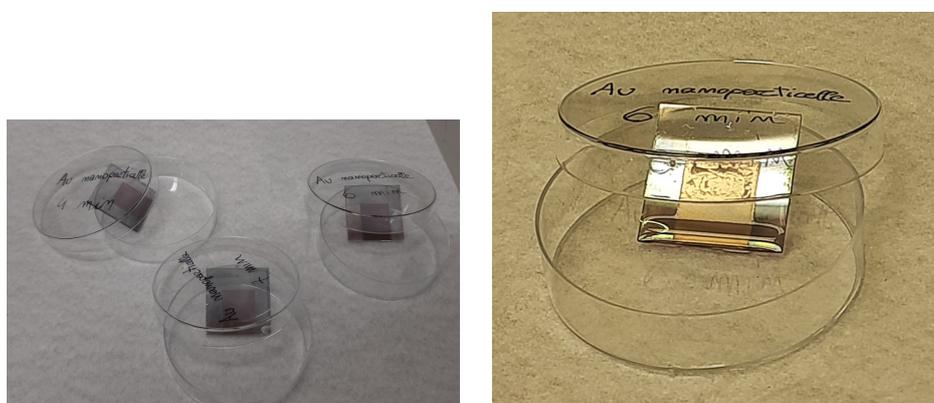


Figura 1.19: Fotoanodo su cui è stato fatto crescere l'oro per 4 minuti



(a) Fotoanodi durante l'asciugatura

(b) Fotoanodo su cui è stato fatto crescere l'oro per 6 minuti

Figura 1.20: Fotoanodi dopo il processo di crescita dell'oro

1.4.5 Preparazione del colorante

I fotoanodi devono essere immersi nel colorante responsabile dell'assorbimento della luce. Si preparano 30 mL di colorante con concentrazione 0,35 millimolare. Il solvente utilizzato è l'etanolo.

Calcoli

$$MM_{\text{colorante}} = 741,7 \text{ g/mol} \quad (1.8)$$

$$m_{\text{colorante}} = \text{mol} \times MM = 3,5 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 3 \cdot 10^{-2} \text{ L} \times 7,417 \cdot 10^2 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 7,8 \text{ mg} \quad (1.9)$$

$$\rho_{etanol} = \frac{m}{V} = 0,789 \frac{g}{mL} \quad (1.10)$$

$$m_{etanol} = \rho_{etanol} \times V = 0,789 \frac{g}{mL} \times 30mL = 23,67g \quad (1.11)$$

Procedimento

Per preparare la soluzione di colorante si deve eseguire questa procedura:

- Si pesa la navicella in una bilancia e si fa la tara
- Si pesa il colorante mettendolo nella navicella. In questo caso sono stati pesati 8,1 mg.
- Si pesa la falcon e si fa la tara.
- Si estrae la falcon dalla bilancia e si piega un bordo della navicella in modo che un bordo appoggi sulla falcon. Con la spruzzetta si spruzza etanolo in modo da recuperare il colorante dai bordi.
- Si porta a volume il solvente pesando con la bilancia. I grammi di etanolo pesati sono stati 23,84 g.
- Si agita un po' la falcon.
- Si fa il bagno ad ultrasuoni per 360 s.
- Si controlla in controluce che non ci siano residui.
- Si mette il parafilm e la stagnola sulla falcon (se è necessario la falcon va messa in frigorifero. Prima dell'utilizzo del colorante la falcon va tirata fuori dal frigo un po' di ore prima per permette al colorante di ricondizionarsi)(Figura 1.21).

Con le quantità pesate la concentrazione del colorante ottenuta è:

$$V_{etanol} = \frac{m}{\rho} = \frac{23,84g}{0,789g/mL} = 30,22mL \quad (1.12)$$

$$concentrazione_{colorante} = \frac{m}{V \times MM} = \frac{8,1 \cdot 10^{-3}g}{30,22 \cdot 10^{-3}L \times 741,7g/mol} = 0,36millimolare \quad (1.13)$$



Figura 1.21: Colorante ottenuto

1.4.6 Immersione nel colorante e assemblaggio della cella



(a) Fotoanodo con oro cresciuto 7 minuti (b) Fotoanodo con oro cresciuto 4 minuti

Figura 1.22: Fotoanodi messi a scaldare sulla piastra a 70°C per 2 minuti

Una volta preparato il colorante bisogna immergerci i fotoanodi in modo che la pasta di Titania lo assorba. I vetri sono stati quindi preriscaldati a 70°C

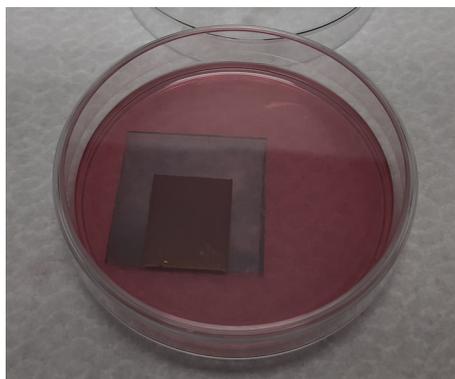
per 2 minuti su una piastra (Figura 1.22) (questo processo facilita l'assorbimento del colorante da parte della Titania) e poi immersi nel colorante per una notte intera (Figura 1.23).

Trascorso il tempo di immersione i vetrini vengono messi in delle piastre Petri. Vengono poi inclinati con una pinza, sciacquati con etanolo e asciugati con azoto con un getto non tanto forte (Figura 1.24).

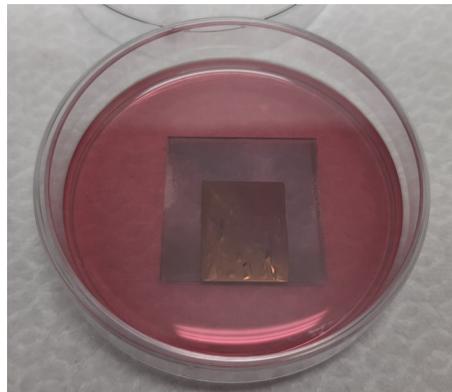
Su entrambe gli elettrodi (sullo strato conduttivo del fotoanodo e sullo strato con il platino del contro-elettrodo) si applica una goccia di pasta d'argento (Figure 1.25 e 1.26). Questo permette di ridurre la resistività della cella e migliorare le misure di caratterizzazione. La pasta deve essere fatta essiccare per 40 minuti sotto cappa mettendo gli elettrodi in delle piastre Petri con il tappo inclinato. Così si evita che la polvere possa depositarsi sulla superficie dei vetrini.

La cella ora è pronta per essere chiusa. Viene posata una goccia di elettrolita (*Iodolyte AN50*) sulla zona attiva del fotoanodo e si chiude la cella mettendo il contro-elettrodo sopra il fotoanodo (Figure 1.27 e 1.28). La cella viene chiusa con delle pinze. Questa operazione deve essere fatta molto velocemente perché l'elettrolita evapora rapidamente.

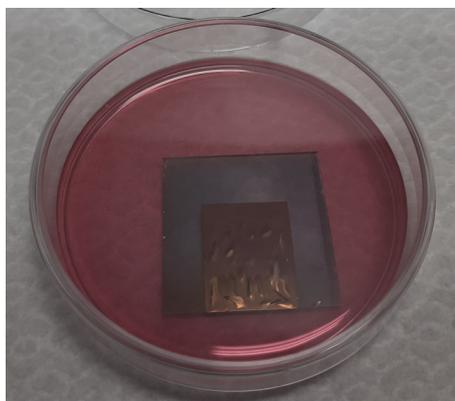
In Figura 1.29 sono schematizzati i passaggi fondamentali per realizzare la DSSC.



(a) Fotoanodo cresciuto con oro per 4 minuti



(b) Fotoanodo cresciuto con oro per 6 minuti

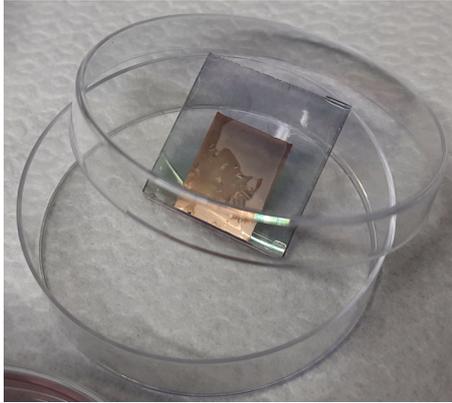


(c) Fotoanodo cresciuto con oro per 7 minuti

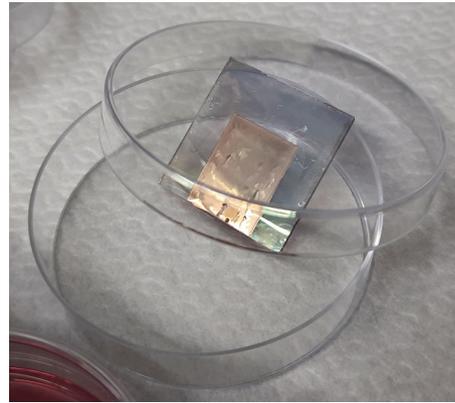


(d) Fotoanodo senza oro

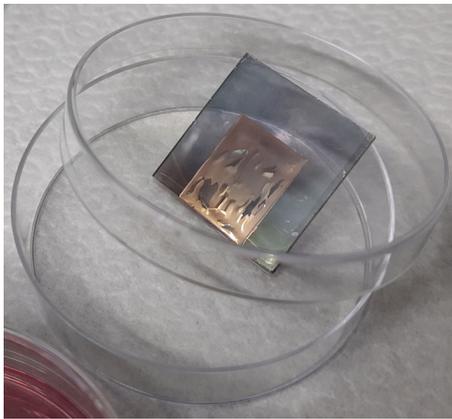
Figura 1.23: Immersione dei fotoanodi nel colorante



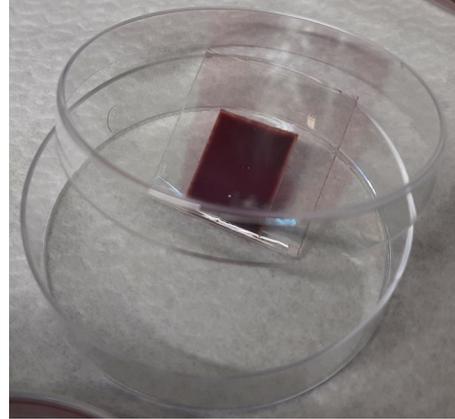
(a) *Fotoanodo cresciuto con oro per 4 minuti*



(b) *Fotoanodo cresciuto con oro per 6 minuti*

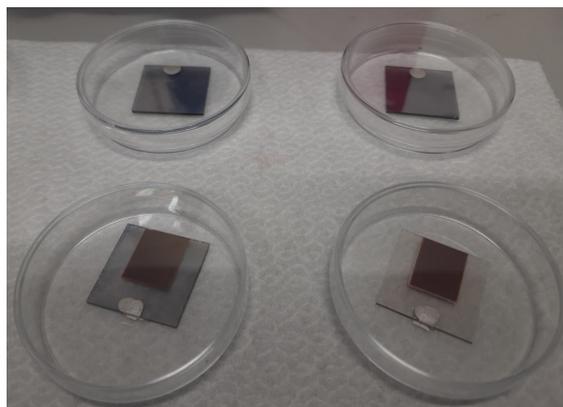


(c) *Fotoanodo cresciuto con oro per 7 minuti*

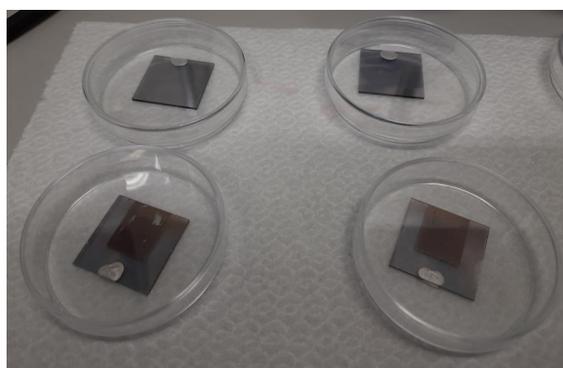


(d) *Fotoanodo senza oro*

Figura 1.24: Asciugatura dopo l'immersione dei fotoanodi nel colorante



(a) Fotoanodo cresciuto con oro per 4 minuti e fotoanodo senza oro



(b) Fotoanodi cresciuti con oro per 6 e 7 minuti

Figura 1.25: Fotoanodi su cui è stata applicata la pasta d'argento

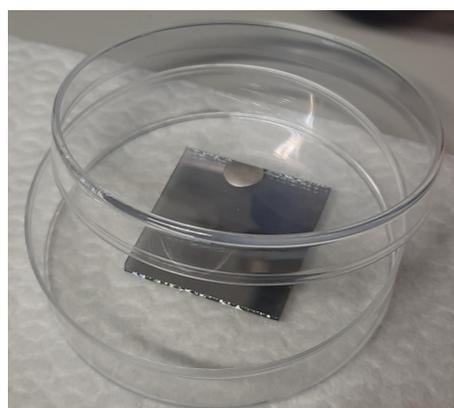


Figura 1.26: Controelettrodo a cui è stata applicata la pasta d'argento

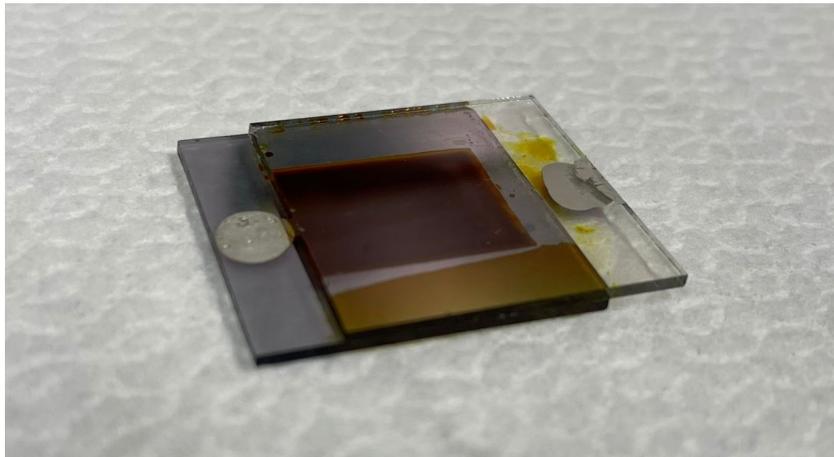


Figura 1.27: Cella a colorante organico assemblata

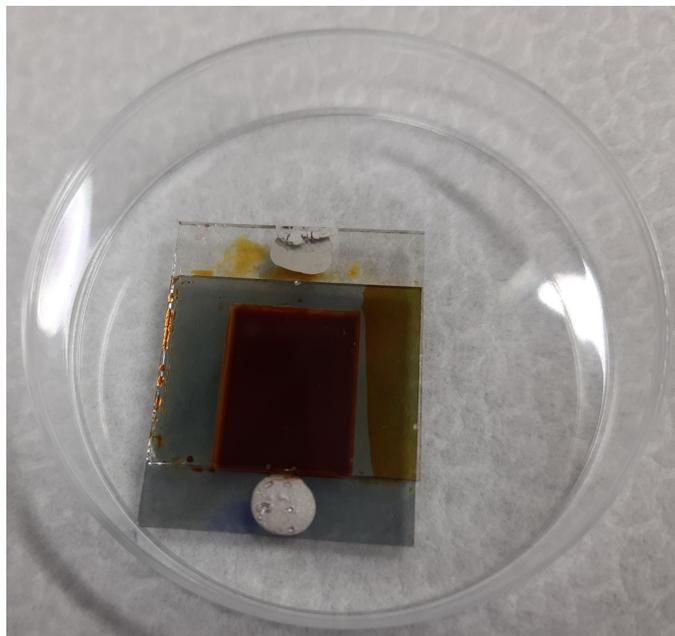


Figura 1.28: Cella a colorante organico assemblata

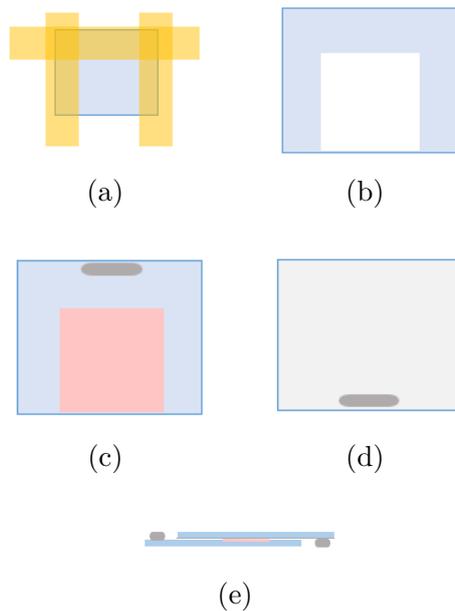


Figura 1.29: Schema ideale dei passaggi fondamentali fatti per la realizzazione della cella DSSC

Capitolo 2

Caratterizzazione del materiale

2.1 Preparazione dei vetrini

Per alcune misure di caratterizzazione della pasta di TiO_2 è stato necessario realizzare dei fotoanodi più piccoli per riuscire ad inserirli negli appositi strumenti. In questo caso non è necessario utilizzare un anodo con lo strato conduttivo perché ciò che si vuole andare a verificare è la morfologia del TiO_2 e non la conduttività della cella.

2.1.1 Taglio dei vetrini

Devono essere preparati degli anodi (in questo caso 20) della dimensione 1,5cm x 1,5cm. Per fare ciò sono stati presi quattro vetrini da microscopio e tagliati con una troncatrice di precisione con lama diamantata. I vetrini sono stati fissati insieme uno sopra l'altro utilizzando del Teflon. Questo permette di tagliare più vetrini in una volta sola e di tenerli allineati in modo da evitare di tagliarli storti. Con una penna è stato segnato il punto dove effettuare il taglio; in questo caso, si riescono a ricavare 5 vetrini.

I vetrini da microscopio da tagliare vengono fissati da una estremità su un supporto in modo che tale estremità risulti allineata al supporto. Questo supporto va fissato allo strumento in modo che risulti leggermente inclinato rispetto alla lama. La lama deve essere sempre ben oliata per evitare di rovinare lo strumento. Con la manopola graduata situata a lato si allinea il punto del vetrino in cui deve essere tagliato con la lama. Si fa partire lo

strumento e con un'altra manopola si regola la velocità del taglio. Quando i vetrini sono quasi del tutto tagliati con una pinza si tengono per evitare che cadano nella vaschetta dell'olio.

2.1.2 Sonicazione e stesura del TiO_2

Una volta tagliati i venti vetrini, vengono sonicati prima con acetone e poi con etanolo per rimuovere i residui del lubrificante usato durante il taglio. Si prendono quindi due becher e si riempiono uno con acetone e uno con etanolo, si inseriscono i vetrini nel becher con acetone, si effettua la sonicazione, si inseriscono poi in etanolo e si effettua nuovamente la sonicazione. La durata di ogni processo è di 360 secondi.

Una volta asciugati, è possibile stendere la pasta di Titania sui vetrini. Ai lati è stato messo del nastro adesivo che resiste alle alte temperature largo circa 3mm in modo da ottenere una zona attiva larga circa 9 mm. Depositando un po' di pasta su un estremo, tramite la tecnica detta *Doctor Blade*, è stata depositata la pasta di TiO_2 sulla zona attiva (Figura 2.1). Dopo aver aspettato 30 minuti, i vetrini vengono messi su una piastra a 50°C per 10 minuti. Questo processo permette di far evaporare il solvente dalla pasta di Titania. I vetrini vengono messi in seguito nel forno a 450°C per 30 minuti. La rampa di temperatura impostata è di 3°C al minuto.



Figura 2.1: Schema ideale su come realizzare i vetrini

2.2 Misure profilometriche

2.2.1 Profilometro

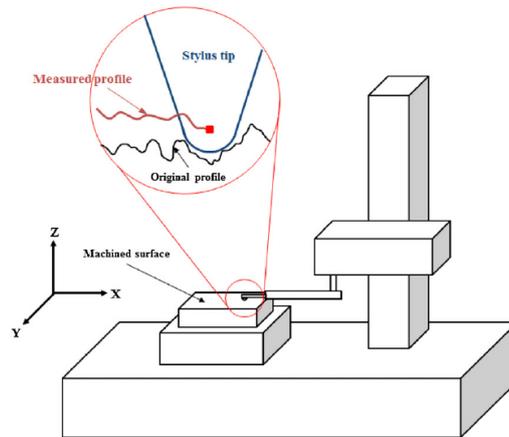
Il profilometro è uno strumento per il rilevamento e la misura della geometria superficiale e della forma di pezzi, solitamente componenti meccanici, con elevata precisione (tipicamente 0,001 mm o 0,0001 mm)[16]. La rilevazione del profilo può essere a due dimensioni, in cui la misura consiste in una

sola scansione lineare lungo l'asse x, o a tre dimensioni, in cui la misura è composta da più scansioni traslate lungo l'asse y in modo da coprire l'intera area del campione in esame.

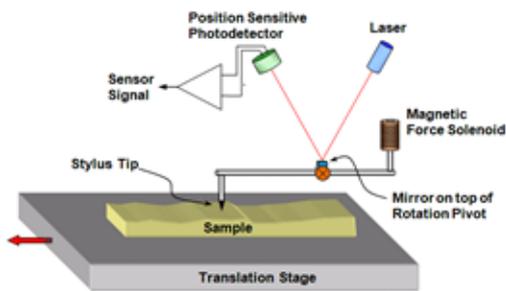
Il profilometro per le rilevazioni in 2D è costituito da una unità di movimento lineare lungo l'asse x (drive unit o traversa) che muove l'unità di misura. L'unità di misura contiene il motore che muove un cursore sopra ad una guida molto precisa e ad elevata linearità. Al cursore viene fissato il tastatore, il quale con una apposita punta, scelta in base alla misura da eseguire, rileva il profilo del campione in esame. Per poter muovere verticalmente l'unità di misura la traversa viene montata su una colonna con movimento verticale preciso. Il tastatore può essere a contatto, quando la punta va a contatto con il pezzo da misurare, oppure ottico sfruttando un raggio laser o luce bianca [17].

Il tastatore a contatto può essere di tipo induttivo oppure laser. Quello induttivo è costituito da una induttanza differenziale che cambia l'ampiezza del segnale di uscita in base alla posizione del nucleo interno a cui è collegata meccanicamente la punta di misura [19]. Questo tipo di tastatore è adatto a misurare materiali duri. Il tastatore a contatto di tipo laser misura lo spostamento verticale di uno specchietto tramite un raggio laser (interferometro) (Figura 2.2,b).

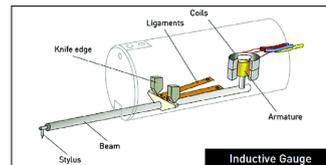
I tastatori ottici sono costituiti da una fonte di luce, lenti ottiche e sensori di immagine e sono più adatti a misure non distruttive di campioni particolarmente delicati [17].



(a) profilometro generico [48]



(b) tastatore a contatto di tipo laser [18]



(c) tastatore a contatto di tipo induttivo [43]

Figura 2.2: Schemi di profilometri a contatto

2.2.2 Misurazioni eseguite

Dopo aver fissato con apposito tape il campione sulla slitta per evitare che trasli durante la misura, si sposta la punta facendone variare la sua coordinata x e la coordinata y della slitta in modo da portare il campione nella posizione desiderata. Una volta che la punta è nella posizione corretta si abbassa in modo che la punta sia a contatto con il vetrino (Figura 2.3). Si fa quindi partire la misura impostando via software la distanza da percorrere lungo l'asse x durante la misura. In questo caso le dimensioni del vetrino sono 15 mm x 15 mm e lo strato della pasta di TiO_2 è circa 9 mm di larghezza; quindi, è stato settato un movimento di 12 mm. Finita la misura si ottiene il profilo del campione in esame. La misura è stata ripetuta in più punti del vetrino in modo da poter calcolare uno spessore medio rappresentativo del campione.

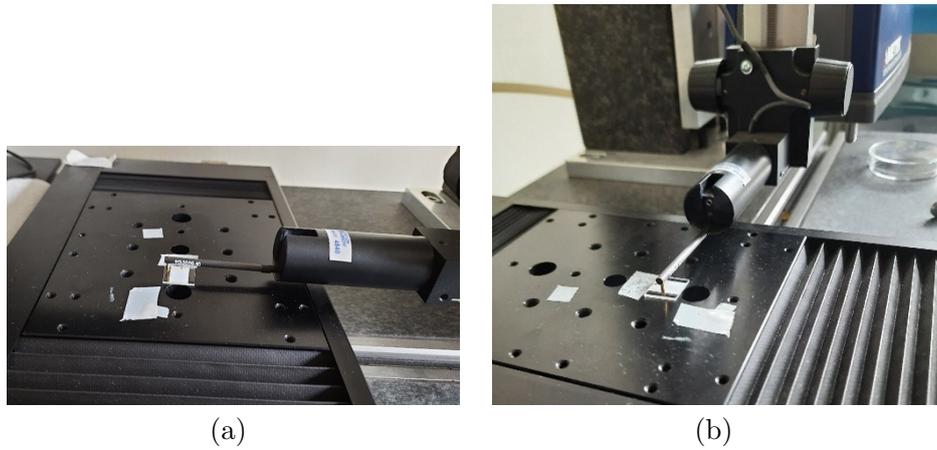


Figura 2.3: Vetrino durante la misura

Dai profili ottenuti è stato calcolato lo spessore medio della pasta di TiO_2 utilizzando il metodo dei minimi quadrati. Il profilo è stato inizialmente corretto sottraendo la retta dei minimi quadrati considerando solo le due sezioni estreme corrispondenti al piano del supporto in vetro (Figure 2.4 e 2.5).

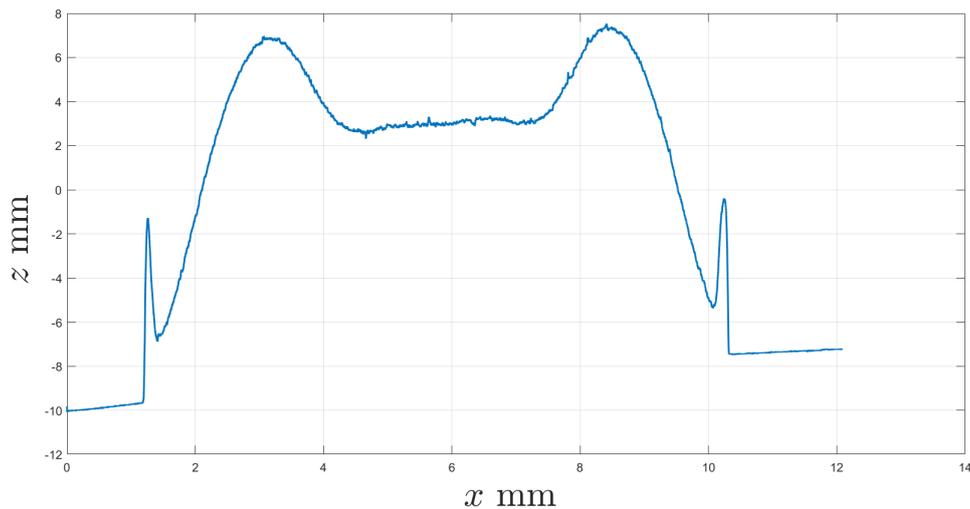


Figura 2.4: Profilo della superficie come ottenuto dalla misura

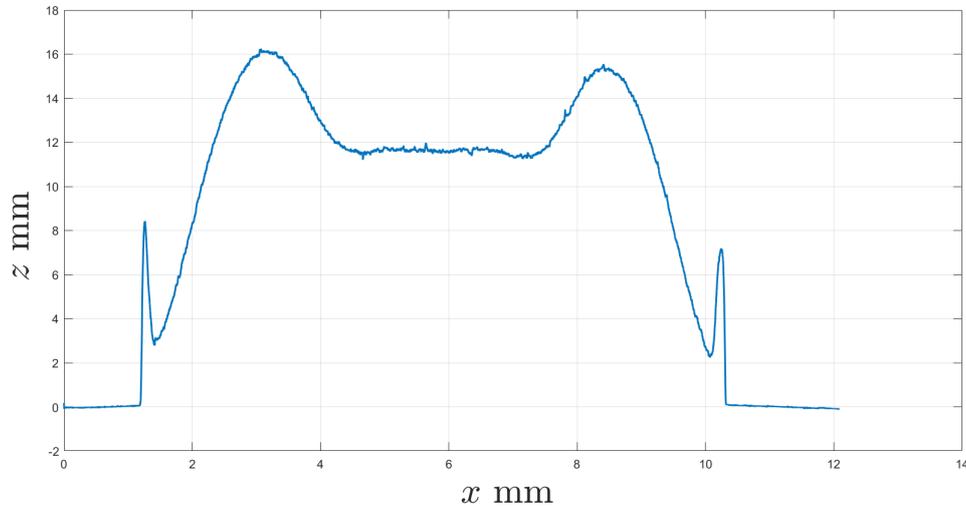


Figura 2.5: Profilo della misura a cui è stata sottratta la retta dei minimi quadrati ottenuta considerando le sezioni in cui non è presente il TiO_2

Lo spessore medio ottenuto dalle quattro misure effettuate è di $10,68 \mu\text{m}$ ed è in linea con quanto detto nel Capitolo 1 sezione 1.4.2.

2.3 Scanning Electron Microscope (SEM)

2.3.1 Microscopio SEM

I microscopi elettronici a scansione (SEM) usano un fascio di elettroni per ottenere immagini di campioni con una risoluzione fino alla scala nanometrica [20]. Gli elettroni sono emessi da una sorgente ad emissione di campo (FESEM), nel nostro caso la sorgente è una punta di tungsteno rivestita da uno strato di ossido di zirconio (punta in W/ZrO), e collimati in un fascio che poi, grazie ad una serie di lenti, viene focalizzato sulla superficie del campione [20]. Le interazioni del fascio di elettroni con il campione producono un segnale costituito da elettroni secondari e retro-diffusi (back-scattered) che permettono la visualizzazione delle immagini e da raggi X utilizzati per ottenere informazioni sulla composizione del campione sfruttando uno spettrometro a raggi X a dispersione di energia (EDS) collegato al SEM [23]. Gli elettroni secondari emessi dal campione forniscono le informazioni sulla morfologia e la topografia del campione, mentre gli elettroni retro-diffusi

interagendo fortemente con il campione ne mostrano il contrasto nella composizione degli elementi [20] [21].

Le parti principali di un microscopio SEM sono (Figura 2.6):

- Colonna lungo la quale viaggia il fascio di elettroni. All'interno, in cui è sempre presente il vuoto, sono contenute le lenti elettromagnetiche
- Sorgente di elettroni. Si trova in cima alla colonna ed è costituita da degli elettrodi che generano il fascio di elettroni che viene poi accelerato verso il basso. Ci sono due tipi di sorgenti: ad emissione termoionica e ad emissione di campo. Nel primo caso le sorgenti più comuni sono un filamento di tungsteno o esaboruro di lantanio LaB_6 . Nel secondo caso l'emissione di campo può essere un'emissione di campo Shottky o emissione di campo fredda [23].
- Rilevatori. Convertono il segnale proveniente dal campione in impulsi elettrici per essere processati e visualizzati [23]. Il più utilizzato è il rivelatore Everhart-Thornley (ET) ed è impiegato principalmente per la rilevazione degli elettroni secondari. A causa del suo piccolo angolo solido non rileva una quantità significativa di elettroni retrodiffusi. Si usa quindi un rivelatore di elettroni retrodiffusi (BSE). Nei microscopi a scansione elettronica ad emissione di campo si usa un rivelatore Through-The-Lens (TTL) per aumentare la risoluzione degli elettroni secondari [23].
- Camera dello strumento nella quale si posiziona il campione
- Computer e display per visualizzare le immagini

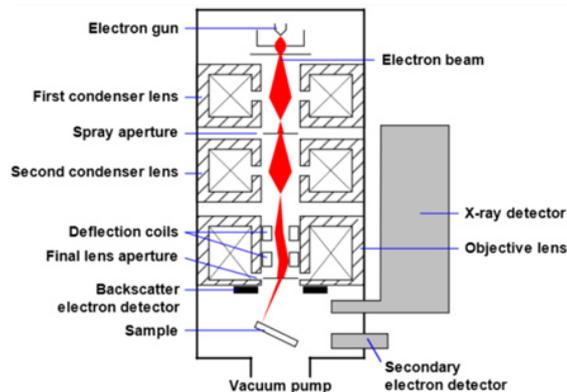


Figura 2.6: Schema di principio di un microscopio SEM [22]

I parametri che si possono cambiare sono l'ingrandimento (mag), la dimensione dell'apertura (aperture size) per focalizzare il fascio di elettroni insieme a delle lenti magnetiche per ottenere uno spot molto stretto e l'inclinazione dello stage. Nelle misurazioni effettuate il campione è sempre stato tenuto a 0° . Un altro parametro che può essere modificato è la tensione EHT (electron high tension) utilizzata per accelerare il fascio di elettroni ed aumentare la risoluzione. Normalmente è settata a 5 kV.

2.3.2 Misurazioni eseguite

Lo strato di TiO_2 è stato osservato al microscopio SEM per valutarne la morfologia delle particelle. Le misure sono state fatte a diversi ingrandimenti partendo da un ingrandimento a 1000x fino a 250000x.

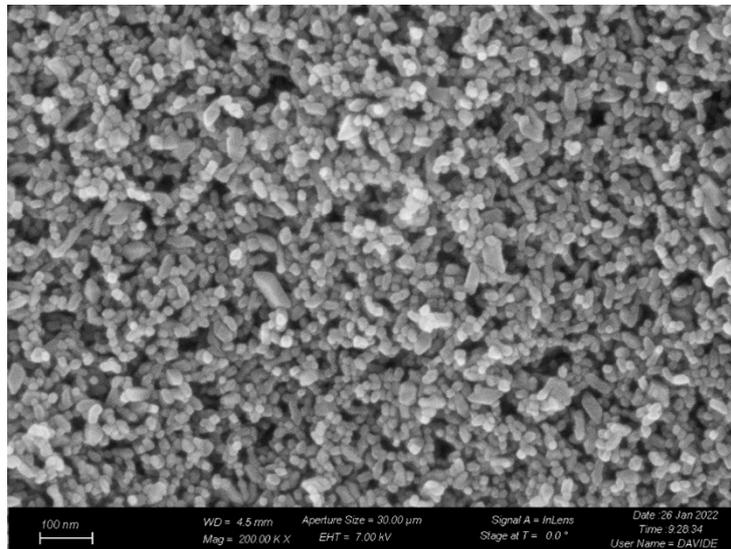
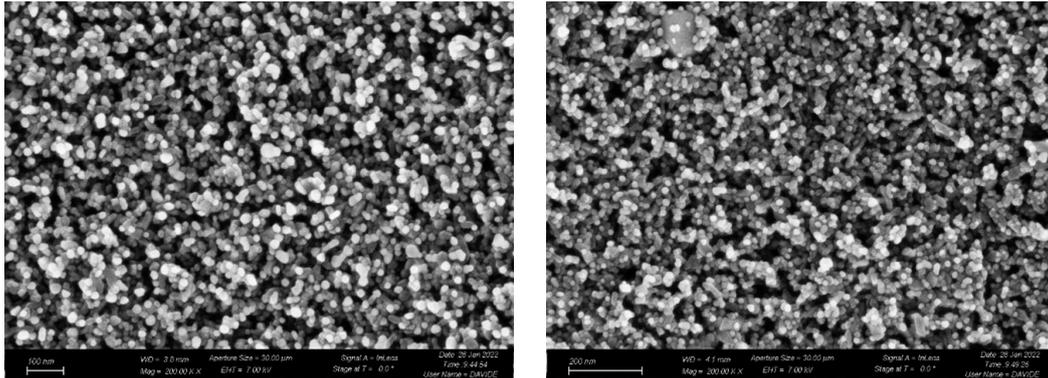


Figura 2.7: Scansione al microscopio SEM delle particelle di TiO_2 senza nanoparticelle d'oro

Anche se il TiO_2 è un semiconduttore in questo caso la sua conduttività è molto bassa e quindi il fascio di elettroni che viene iniettato per effettuare la misura può causare degli accumuli di carica. Questi accumuli possono dare vita a degli artefatti nell'immagine. Per evitarli si metallizza la superficie con un film sottile di platino (5 nm), cromo (1 nm) o tungsteno (1 nm) che aumentano la conduttività del campione e disperdono la carica. Per aumentare ulteriormente la conduttività viene depositata ai lati del vetrino della pasta d'argento che ha bassa resistività. Per queste misurazioni è stato utilizzato

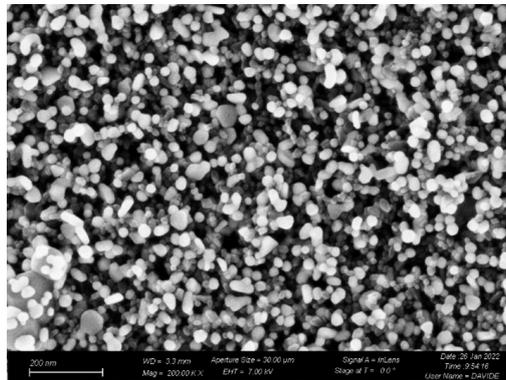
il platino perché il cromo e il tungsteno tendono ad ossidarsi. Lo svantaggio del platino è che crea dei grani la cui presenza causa dello scattering che dà origine a rumore come si può vedere nella Figura 2.7.

Sono stati anche misurati gli anodi in cui sono state fatte crescere le nanoparticelle d'oro 10 nm. I tempi di crescita analizzati sono 4, 6 e 8 minuti con un ingrandimento 200000x.



(a) TiO_2 con nanoparticelle d'oro cresciute per 4 minuti

(b) TiO_2 con nanoparticelle d'oro cresciute per 6 minuti



(c) TiO_2 con nanoparticelle d'oro cresciute per 8 minuti

Figura 2.8: TiO_2 con nanoparticelle di oro fatte crescere per minuti diversi

Dalle Figure 2.8 a, b e c si può notare come le nanoparticelle siano uniformemente distribuite sulla superficie e abbiano forma sferica e più piccola rispetto alle particelle di TiO_2 . Questo permette una migliore interazione tra le nanoparticelle d'oro e la pasta di TiO_2 [2]. Inoltre, il numero di nanoparticelle aumenta all'aumentare del tempo di crescita.

La dispersione delle nanoparticelle di oro sulla superficie delle particelle di

semiconduttore è molto importante per le prestazioni delle DSSC. Infatti, se si ha una bassa concentrazione di nanoparticelle l'aumento della distanza tra le molecole di colorante e le nanoparticelle di oro sopprime l'effetto plasmonico [5].

2.4 Atomic Force Microscopy

2.4.1 AFM

Il microscopio a forza atomica (AFM) è un microscopio il cui principio di funzionamento si basa su un cantilever costituito da una punta solitamente in silicio e un sistema di misurazione (Figura 2.9). Il gruppo cantilever/punta viene solitamente chiamato sonda. Un raggio laser riflesso dal cantilever monitora i movimenti su e giù lungo l'asse z della sonda quando entra in contatto con il campione. La riflessione è rilevata da un fotorilevatore sensibile alla posizione ed in base alla posizione del cantilever si hanno informazioni sulla topografia del campione [31].

Molto importante è la lunghezza del cantilever perché determina la qualità dell'immagine che dipende dalla sua costante di molla o rigidità. La relazione tra le dimensioni del cantilever e la costante di molla, k , è definita dall'equazione [31]:

$$k = \frac{Ewt^3}{L^3} \quad (2.1)$$

dove w = larghezza del cantilever; t = spessore del cantilever; L = lunghezza del cantilever ed E = modulo di Young del materiale del cantilever. Il sistema di misurazione è costituito da un feedback solitamente di tipo proporzionale-integrativo-derivativo (PID) che cerca di mantenere costante il setpoint impostato. Il setpoint cambia in base al tipo di acquisizione dell'AFM: deflessione del cantilever in modalità statica oppure l'ampiezza dell'oscillazione del cantilever in modalità di intercettazione [31]. In fase di misurazione si andranno a regolare i guadagni PID del sistema in retroazione in modo da correggere l'errore.

Nei microscopi AFM si possono avere due modalità di acquisizione:

- a contatto statico
 1. modalità ad altezza costante
 2. modalità di feedback a forza costante o deflessione
- a contatto dinamico

1. tapping mode
2. phase imaging mode

Modalità a contatto statico

In questa modalità la punta entra in contatto con il campione. La misura può avvenire in due modalità: ad altezza costante o a forza costante. Nel primo caso la sonda viene tenuta ad un'altezza fissa e viene misurata la distanza tra questa altezza e il punto in cui la sonda tocca il campione. Questo metodo non viene spesso usato perché si possono danneggiare punta e campione. Nel secondo caso (Figura 2.9) la deflessione del cantilever è il parametro di feedback [31]. La punta è in continuo contatto con il campione e viene misurata la forza meccanica di contatto.

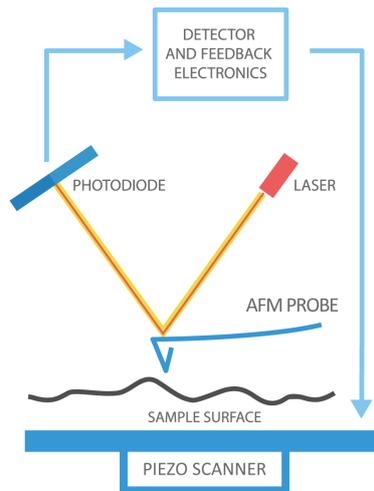


Figura 2.9: Principio di funzionamento di un AFM in modalità a contatto statico [36]

Oltre al problema del possibile danneggiamento delle punta o del campione, si può avere anche il problema legato all'umidità che si potrebbe formare tra la punta e il campione rischiando di far rimanere incollata la punta alla superficie in esame [30]. Per questi motivi si preferiscono microscopi atomici a contatto dinamico.

Modalità a contatto dinamico

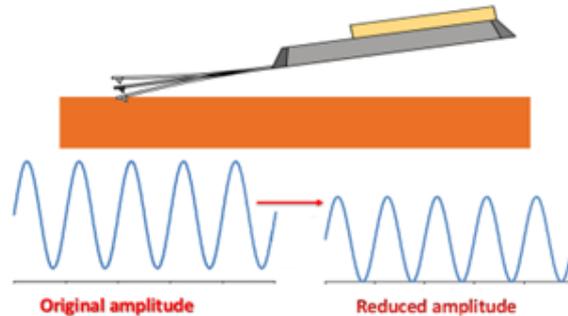


Figura 2.10: AFM in modalità a contatto dinamico [31]

Nella modalità a contatto dinamico il cantilever viene messo in oscillazione vicino alla frequenza di risonanza mediante l'uso di un materiale piezoelettrico. Nella modalità tapping il parametro di feedback è l'ampiezza di oscillazione che cambierà in base alla presenza di forze di Van der Waals e interazioni dipolo-dipolo quando la punta si avvicina al campione (Figura 2.10). Anche se la punta picchietta sul campione, al contrario della modalità a contatto statico, il danno che si crea sul campione è minore. Questo è dovuto al fatto che il contatto è molto breve anche se la forza è più intensa [30].

Nel phase imaging mode viene modulata la fase. Questa modalità si usa quando si vuole un contrasto basato sulle diverse proprietà del materiale perché in base alle interazioni attrattive o repulsive con il campione si ha uno spostamento di fase verso frequenze più basse o più alte rispettivamente [31]. Lo spostamento di fase dipendendo dalle proprietà del materiale in alcuni casi può rendere difficile interpretare l'immagine ottenuta perché combinazioni tra proprietà possono portare a dei contrasti simili [31].

2.4.2 Misurazioni eseguite

L'AFM utilizzato è un microscopio atomico nella modalità tapping mode. Dopo aver fissato il campione sul portacampione con un apposito liquido polimerico viene fatta partire la misura. Bisogna quindi trovare la frequenza di risonanza ed impostare i guadagni del controllore PID che monitora l'errore. L'immagine ottenuta deve essere processata perché può essere soggetta ad errori come rotazione, disallineamento, campione non perfettamente in piano o punti in cui il feedback non riesce perfettamente a compensare l'errore. Si

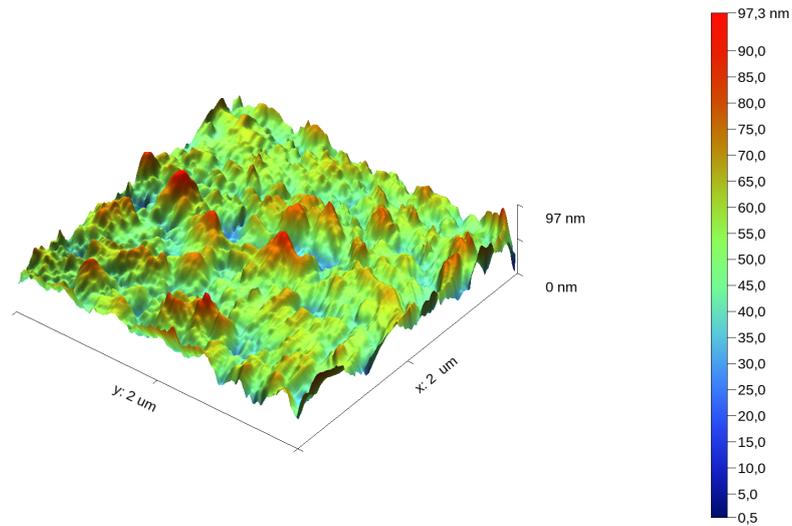


Figura 2.11: Superficie dello strato di TiO_2 misurata con il microscopio atomico

usa quindi un apposito software (in questo caso Gwyddion) per eliminare tutti questi errori.

Dall'immagine 2.11 si può vedere come venga dimostrata la polidispersività delle nanoparticelle, infatti la dimensione media delle nanoparticelle è intorno ai 60 nm ma con picchi intorno ai 90 nm. Questo è dovuto al fatto che sono presenti sia nanoparticelle piccole, quelle d'oro, che grosse, quelle di TiO_2 .

Capitolo 3

Caratterizzazioni elettriche

3.1 Caratterizzazione IV

Una delle tecniche più comuni per verificare le prestazioni di una cella solare è la misurazione della caratteristica corrente-tensione. Solitamente questa misura viene effettuata illuminando la cella solare con una sorgente di luce opportuna applicando un potenziale esterno tra gli elettrodi. Questo potenziale viene fatto variare da 0 a V_{OC} fornendo una rampa di tensione a gradini discreti. Il tempo tra un gradino e il successivo deve essere sufficiente a permettere l'assestamento dei processi interni alla cella. La durata della rampa sarà quindi di alcuni secondi. La misura viene effettuata anche non illuminando la cella (*dark condition*). In questo caso la caratteristica che si ottiene è quella di un diodo, dimostrando che la cella si comporta come tale quando non è illuminata. La misura in dark condition permette di valutare la corrente foto-generata I_{ph} dalla cella solare visto che quando è illuminata, la caratteristica IV della cella trasla di un quantitativo pari alla corrente prodotta dalla cella. La traslazione aumenta all'aumentare dell'intensità della luce.

Dalla caratteristica IV si può ricavare il grafico della potenza massima che idealmente corrisponde all'area di un rettangolo ottenibile moltiplicando la corrente per la tensione (Figura 3.2). Gli elementi parassiti, però, fanno allontanare tale grafico dall'idealità riducendone la potenza massima e di conseguenza l'area del rettangolo. Questi elementi parassiti sono: la resistenza in serie al circuito ideale e la resistenza di shunt (Figura 3.1). La

prima deriva dalle interconnessioni, dai contatti e dalla resistenza bulk del semiconduttore; introduce una tensione parassita che causa una diminuzione della pendenza della curva vicino a V_{OC} riducendo così la corrente di corto circuito misurabile. La seconda è presente a causa di difetti e impurità durante la fabbricazione. Creando una corrente parassita riduce la pendenza della curva vicino a I_{SC} diminuendo la tensione di circuito aperto misurabile.

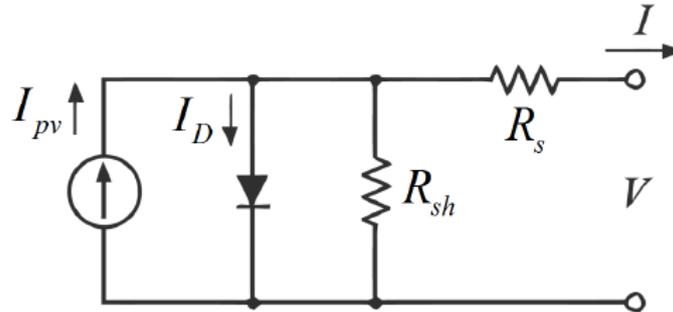


Figura 3.1: Circuito equivalente di una cella solare [47]

Dal grafico che si ottiene dalla caratteristica IV è possibile ricavare diversi parametri molto importanti come:

- la corrente di corto circuito I_{SC}
- la tensione di circuito aperto V_{OC}
- la potenza massima P_{max}
- il fill-factor FF , che misura la forma della curva. Più il suo valore si avvicina a 1 più la cella avrà un comportamento migliore

$$FF = \frac{P_{max}}{I_{SC}V_{OC}} \quad (3.1)$$

- l'efficienza η . Più il suo valore è elevato più le prestazioni della cella aumentano.

$$\eta = \frac{FF I_{SC} V_{OC}}{P_{in}} = \frac{P_{max}}{P_{in}} \quad (3.2)$$

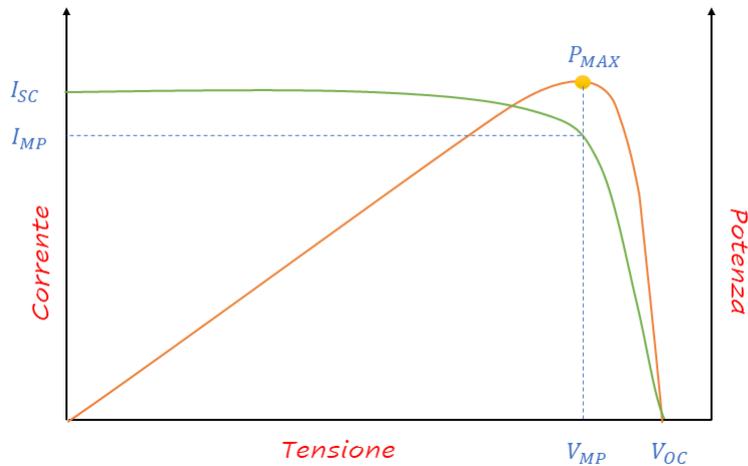


Figura 3.2: Esempio della caratteristica IV di una cella solare

Gli strumenti solitamente impiegati sono un alimentatore programmabile per fornire la rampa di tensione ed un multimetro per misurare la corrente e la tensione prodotta dalla cella.

3.1.1 Multimetro

Un multimetro è uno strumento di misura che permette di misurare diverse grandezze elettriche come corrente, tensione e resistenza. Si dividono in due tipologie: analogico e digitale (Figura 3.3). La prima categoria, in uso da molto più tempo, fornisce i valori mediante un indice che si sposta su una scala graduata di un galvanometro. Nella seconda, ormai largamente usata perché fornisce misure più accurate rispetto alla prima, la lettura avviene mediante un display.

Il multimetro analogico è costituito da un galvanometro il cui principio di funzionamento si basa su un magnete permanente e una bobina mobile tenuta in posizione zero da una molla a cui è attaccato un indicatore. Quando la corrente attraversa la bobina essa inizierà a ruotare e la molla opponendosi al movimento fa in modo che lo spostamento dell'indicatore sia proporzionale all'intensità di corrente. Essendo uno strumento meccanico la sua banda è molto limitata.

Al contrario i multimetri digitali si basano su convertitori analogico/digitale e sample and hold. I dati vengono processati mediante un microcontrollore

o microprocessore che permette anche di implementare diverse funzioni e di collegare lo strumento a dispositivi esterni come pc e stampanti.

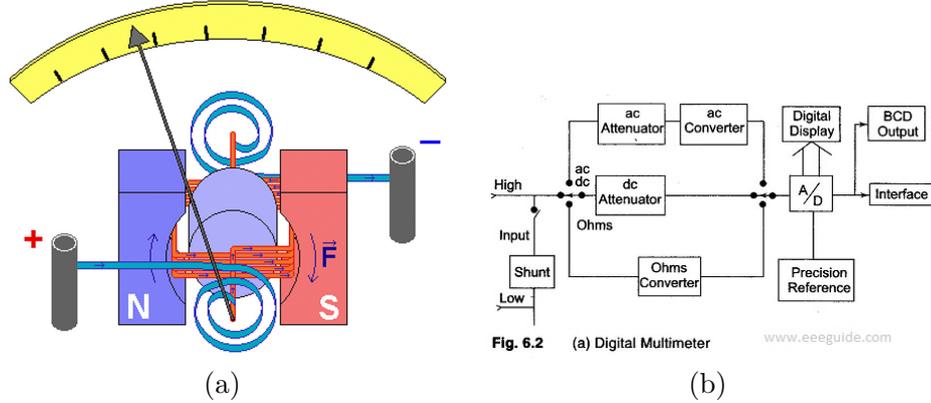


Figura 3.3: Principio di funzionamento di un multimetro analogico e digitale [44] [45]

Dovendo misurare la corrente e la tensione prodotta dalla cella solare il multimetro viene utilizzato come amperometro e come voltmetro, rispettivamente.

Microamperometro elettronico a circuito integrato

Nella figura riportata di seguito (Figura 3.4) viene illustrato il funzionamento di un microamperometro elettronico. La serie di resistenze permette di selezionare il fondo scala dello strumento tra $1 \mu\text{A}$ e 100 mA andando a modificare la R_{shunt} in parallelo allo strumento. In questo caso il blocco di resistenze in serie tra l'ingresso non invertente e la massa (ground) è del valore totale di $3 \text{ k}\Omega$. Come strumento indicatore è stato adoperato un milliamperometro con 1 mA fondo scala [24]. La corrente I_0 che attraversa lo strumento indicatore è pari alla corrente che scorre nella resistenza di carico R_L ed è pari a:

$$I_0 = \frac{V_{out}}{R_L} = \frac{1}{R_L} V_{in} \left(1 + \frac{R_2}{R_1} \right) = \frac{1}{R_L} I_{in} R \left(1 + \frac{R_2}{R_1} \right) = I_{in} R \frac{R_1 + R_2}{R_L R_1} \quad (3.3)$$

Con i valori riportati sul circuito la corrente in uscita è pari a:

$$I_0 = I_{in} \frac{R}{3} \quad (3.4)$$

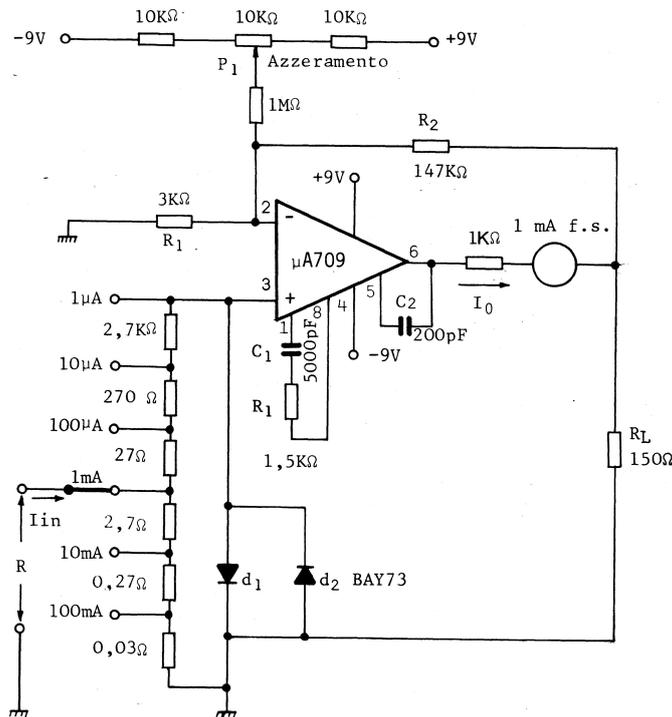


Figura 3.4: Circuito di un microamperometro elettronico [24]

In questo modo, se la corrente in ingresso è pari alle portate massime consentite, l'indicatore dello strumento andrà sempre a fondo scala.

Ai fini del calcolo, la resistenza da $1\text{ k}\Omega$ si può trascurare in quanto il suo effetto è compensato dalla retroazione. Questa resistenza serve a dare maggiore dinamica all'uscita (pin 6) dell'amplificatore operazionale.

Il potenziometro P_1 viene utilizzato per eliminare eventuali offset causati dall'amplificatore operazionale [24]. I diodi d_1 e d_2 sono inseriti per proteggere sia lo strumento indicatore che l'amplificatore operazionale contro eccessive tensioni e correnti di ingresso. I condensatori C_1 e C_2 servono per mantenere la stabilità ad alte frequenze dell'amplificatore operazionale ed evitare che entri in auto-oscillazione.

Millivoltmetro elettronico

Partendo dal circuito in Figura 3.4 si può ricavare lo schema di un millivoltmetro. In Figura 3.4, la massima caduta di tensione ai capi del partitore è di 3 mV [24]. Per mantenere questa tensione di fondo scala bisogna inserire un partitore in ingresso in modo che le varie tensioni di fondo scala da

misurare vengano ripartite in modo da ottenere i 3 mV. Per esempio, se si vuole un fondo scala di 10 V occorre ripartirli per ottenere sull'ingresso non invertente 3 mV. Si possono quindi inserire due resistenze del valore di $R_1 = 9997 \text{ k}\Omega$, posta tra l'ingresso e il pin non invertente, e $R_2 = 3 \text{ k}\Omega$ posta tra il non invertente e ground. Quindi ciò che cambia è l'ingresso (Figura 3.5). Il selettore per variare il fondo scala in tensione selezionerà la resistenza in serie all'ingresso.

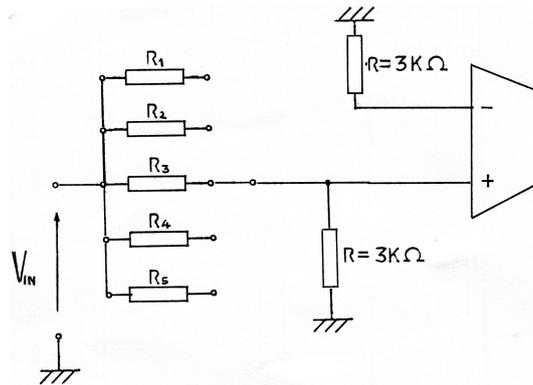


Figura 3.5: Modifica in ingresso per ottenere il voltmetro partendo dal circuito del microamperometro

3.2 Caratterizzazione IV mediante l'uso di una scheda Arduino

Partendo da quanto descritto prima si è deciso di realizzare il multimetro utilizzando una scheda “Arduino Portenta H7 Lite”. Il processore principale è l’STM32H747 dual core che include un Cortex® M7 a 480 MHz e un Cortex® M4 a 240 MHz. Il procedimento utilizzato per la misura si basa sul fornire una rampa di tensione da 0 a 1 V alla cella solare in esame e leggerne la corrente foto-generata e la tensione ai suoi capi. Per fare ciò vengono sfruttati i convertitori digitali/analogici e analogici/digitali della scheda. Il DAC viene usato per generare la rampa di tensione mentre vengono impiegati due ADC per leggere la corrente proveniente dalla cella e per misurare una tensione di riferimento con cui si ricaverà la tensione della cella. Per comandare la generazione della rampa è stato aggiunto un pulsante attivo basso mentre per leggere i valori dalla porta seriale ed elaborare i dati ottenuti è stato usato Matlab.

3.2.1 Schema di principio

La caratteristica della cella non illuminata, come è stato descritto in precedenza, è quella di un diodo. Quando la cella viene illuminata la caratteristica traslerà verso il basso di un quantitativo pari alla corrente foto-generata secondo la legge:

$$I_{cella} = I_{ph} - I_0(e^{\frac{qV}{k_B T}} - 1) \quad (3.5)$$

Visto che i convertitori non possono leggere valori negativi è stato deciso di traslare la caratteristica di una quantità pari a $\frac{V_{ref}}{2}$ (Figura 3.6). Come tensione di riferimento si è scelta la tensione di 3.3 V che proviene da un generatore di riferimento a 3.3 V con tensione di ingresso pari a 9 V provenienti da una batteria esterna. In questo modo traslando la caratteristica di 1.65 V si è sicuri di non avere valori negativi all'ingresso dei convertitori. Nell'algoritmo poi, viene riportata la caratteristica alla giusta posizione sottraendo questa $\frac{V_{ref}}{2}$ (viene misurata utilizzando un convertitore ADC per avere risultati più corretti a causa delle possibili oscillazioni che tale tensione potrebbe avere).

A questa tensione di riferimento viene sommata la rampa in uscita dal convertitore digitale/analogico mediante l'uso di un sommatore. Il potenziale quindi applicato ai due elettrodi della cella in esame è pari a $\frac{V_{ref}}{2} + V_{rampa}$. La resistenza di shunt R_{shunt} è collegata tra la cella solare e $\frac{V_{ref}}{2}$ in modo da avere all'ingresso dell'amplificatore differenziale a singola alimentazione la tensione generata dalla cella e la tensione della rampa. Visto che questa tensione che entra al ramo invertente dell'amplificatore differenziale è molto bassa è stata amplificata con un guadagno pari a 10. All'ingresso del convertitore analogico/digitale si avrà quindi $\frac{V_{ref}}{2} - (V_{rampa} + V_{cella})$. Nell'algoritmo verranno sottratte la tensione di riferimento e la tensione della rampa per ottenere così la tensione della cella e, mediante opportune conversioni, la corrente.

3.2.2 Calcoli per la realizzazione del circuito

In base ai vari paper letti ho osservato che le DSSC presentano in genere una V_{OC} non superiore a 0.8 V e una I_{SC} massima intorno ai 20 mA. Si è quindi deciso di fornire alla cella una rampa di tensione da 0 a 1 V massimo e di considerare come range della corrente generata dalla cella ± 30 mA. Gli amplificatori operazionali devono quindi essere scelti in modo da garantire il passaggio dei 30 mA. In aggiunta deve essere un amplificatore rail-to-rail per permettere di arrivare agli estremi dell'alimentazione (0 V e 1 V). In base a

3 – Caratterizzazioni elettriche

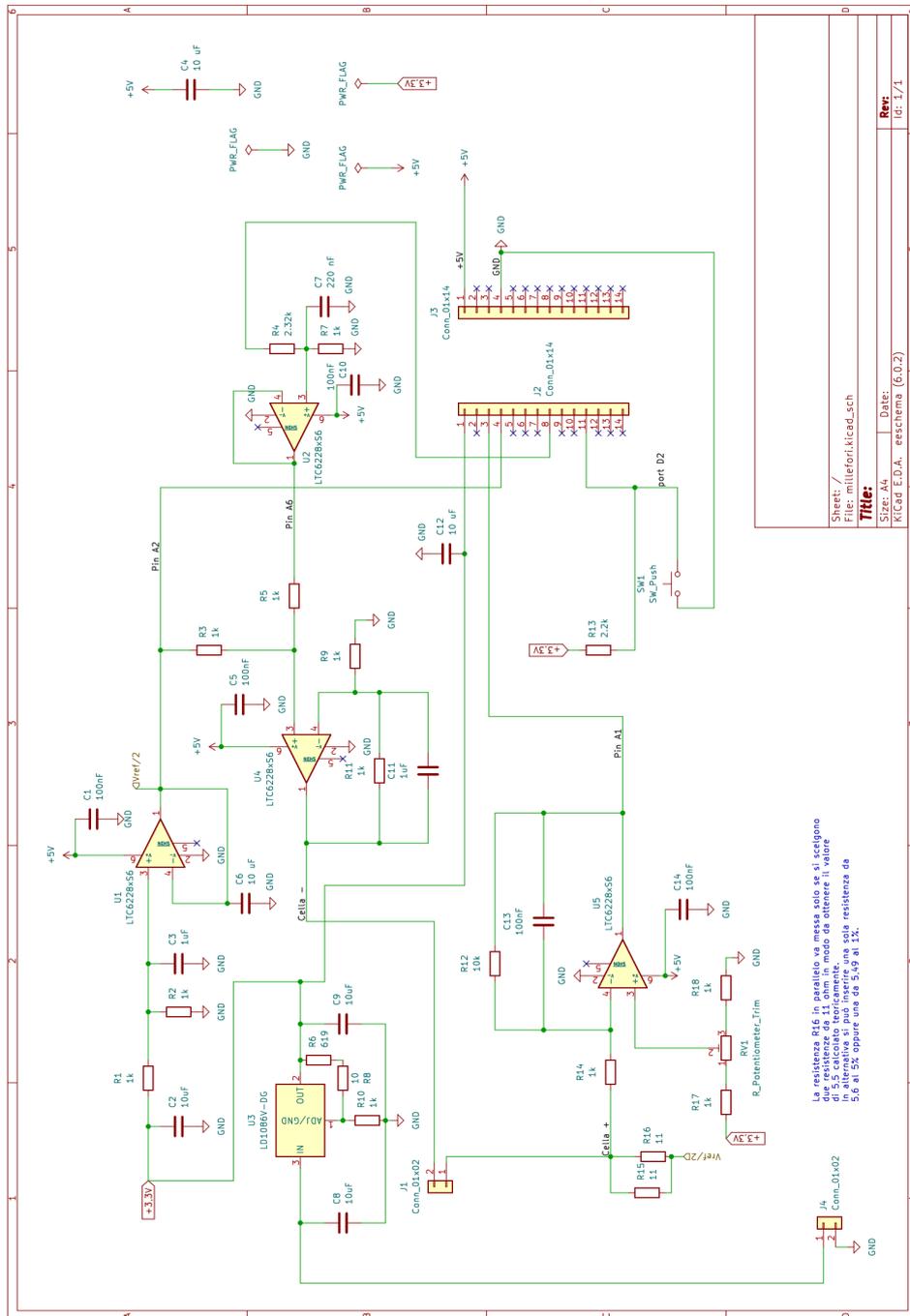


Figura 3.6: Circuito che realizza la caratteristica IV della cella

queste caratteristiche è stato impiegato un LTC6252¹ le cui caratteristiche sono riportate in Tabella 3.1.

Tabella 3.1: Caratteristiche LTC6252

Output Swings	Rail-to-Rail
Low Broadband Voltage Noise	$2.75\text{nV}/\sqrt{\text{Hz}}$
Supply Voltage Range	2.5V to 5.25V
Large Output Current	90mA

Circuito di ingresso

La tensione di riferimento di 3.3 V viene ricavata mediante l'uso di un regolatore di tensione. È stata impiegata questa soluzione perché i 3.3 V generati internamente dalla scheda Arduino possono non essere stabili e presentare un rumore elevato. Utilizzando un regolatore di tensione è possibile avere una tensione di riferimento stabile e a basso rumore. Il regolatore scelto è il LD1117V² nel package TO-220 che è un regolatore a bassa caduta e genera in uscita una tensione fissa regolabile accettando tensioni in ingresso fino a 15 V. Le sue caratteristiche sono riportate in Tabella 3.2

Tabella 3.2: Caratteristiche dell'LD1117V

Output voltage options	1.2 V, 1.8 V, 2.5 V, 3.3 V, 5.0 V
Dropout Voltage	1V
Output current	950 mA
Output Type	Adjustable
Voltage Regulation Accuracy	1 %
Output noise voltage	$100 \mu\text{V}$ (B = 10 Hz to 10 kHz, $T_J = 25 \text{ }^\circ\text{C}$)
Quiescent current	5 mA

Dovendo misurare anche delle correnti negative bisogna stare nella dinamica del convertitore A/D. Lo zero di riferimento è stato quindi fissato a $\frac{V_{ref}}{2}$ in modo da poter scendere sotto lo zero restando sempre nella dinamica del

¹nel circuito in Figura 3.6 è stato usato un diverso amplificatore operazionale perché quello desiderato non era disponibile come libreria sul software utilizzato

²nel circuito in Figura 3.6 è stato usato un diverso regolatore di tensione perché quello desiderato non era disponibile come libreria sul software utilizzato

convertitore.

Avendo scelto due resistenze identiche del valore di $1\text{ k}\Omega$ è stato possibile ottenere metà della tensione di riferimento con un partitore di tensione. Il condensatore da $1\text{ }\mu\text{F}$ serve per stabilizzare la tensione.

Questa tensione deve rimanere costante quindi è stato necessario inserire un voltage follower perché se si prelevasse corrente direttamente dal partitore la sua tensione varierebbe.

L'uscita del voltage follower viene misurata. In questo modo si ha l'esatto valore della tensione di riferimento da sottrarre poi alla tensione in uscita dall'amplificatore differenziale.

DAC

Il DAC della scheda è a 12 bit. Il range, quindi, andrà da 0 a 4095 che dovrà corrispondere all'intervallo $0\div 1\text{ V}$ della rampa. Il fattore di scala sarà quindi 4095.

$$V_{rampainbit} = \text{fattore scala} \times V_{rampa} \quad (3.6)$$

Dal convertitore analogico/digitale usciranno quindi valori che vanno da 0 a 4095.

La tensione di riferimento del DAC dipende da che tensione di riferimento è stata scelta per il circuito. Avendo scelto di utilizzare un regolatore di tensione esterno anche il pin AREF deve essere collegato al regolatore in modo da non utilizzare il riferimento interno del DAC impostato a 3.1 V .

La dinamica del convertitore deve essere attenuata in modo da ottenere la dinamica desiderata da 0 a 1 V (Tabella 3.3).

$$V_{out} = V_{in} \frac{R_a}{R_a + R_b} \quad (3.7)$$

Tabella 3.3: Valori delle resistenze per attenuare la tensione di riferimento del DAC

Riferimento da regolatore di tensione esterno
$V_{in} = 3.3\text{ V}$
$V_{out} = 1\text{ V}$
$R_a = 1\text{ k}\Omega$
$R_b = 2.32\text{ k}\Omega$

Sul datasheet della scheda è riportato che la corrente massima in uscita dalle porte I/O è di 8 mA, dovendo così essere amplificata. L'uso del voltage follower permette di ottenere l'amplificazione della corrente senza che la tensione venga modificata e anche per separare il partitore di tensione dalla resistenza R_5 che fa parte del sommatore.

Sommatore

Le tensioni $\frac{V_{ref}}{2}$ e quella generata dal convertitore devono essere sommate. Si utilizza un sommatore con resistenze tutte uguali dal valore di 1 k Ω in modo che $V_{out}=V_1+V_2=\frac{V_{ref}}{2}+V_{rampa}$.

Amplificatore differenziale

La resistenza di shunt R_{shunt} , necessaria per misurare la corrente, è collegata a $\frac{V_{ref}}{2}$. In questo modo la $\frac{V_{ref}}{2}$ viene eliminata evitando così che venga amplificata dall'amplificatore differenziale. Il valore della resistenza è pari al rapporto tra un decimo della $\frac{V_{ref}}{2}$ (viene tenuto conto del guadagno dell'amplificatore) e la massima corrente ipotizzata.

$$R_{shunt} = \frac{\frac{V_{ref}/2}{10}}{30mA} = \frac{0.165V}{30mA} = 5.5\Omega \quad (3.8)$$

Per la scelta della resistenza si possono avere diverse soluzioni. Si possono mettere in parallelo due resistenze da 11 $\Omega \pm 1\%$, utilizzare una resistenza da 5.6 $\Omega \pm 5\%$ oppure una da 5.49 $\Omega \pm 1\%$. In questo caso è stata scelta la seconda opzione inserendo una resistenza da 5.6 $\Omega \pm 5\%$.

L'amplificatore differenziale serve sia per amplificare la tensione ai capi della resistenza di shunt, sia per traslare nuovamente la caratteristica IV. Come guadagno dell'amplificatore è stato impostato $A=10$, quindi le resistenze scelte sono: $R_{12}=10$ k Ω e $R_{14}=1$ k Ω . È possibile avere un offset all'ingresso dell'ADC. Per eliminarlo si può inserire un potenziometro in modo che l'uscita dell'amplificatore sia nulla quando il circuito non è alimentato (Figura 3.7).

ADC

Il convertitore analogico/digitale è a 16 bit. La corrente viene misurata all'uscita dell'amplificatore differenziale moltiplicando per la resistenza di shunt. La dinamica ipotizzata è 60 mA ma se si calcola la tensione che si ha ai capi della resistenza (ipotizzando di scegliere quella da 5.6 Ω) si ottiene

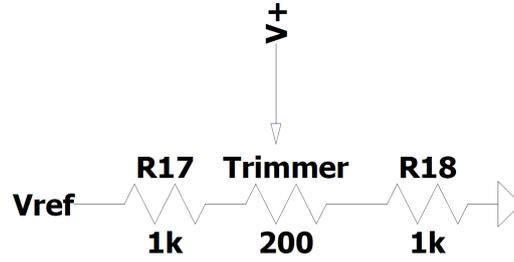


Figura 3.7: Potenziometro all'ingresso non invertente dell'amplificatore differenziale

$60mA \times 5.6\Omega = 0.336V$, che moltiplicati per il guadagno dell'amplificatore superano la tensione di riferimento massima dal convertitore ADC. Bisogna quindi correggere il fondo scala della corrente partendo dalla dinamica dell'ADC.

Il fattore di scala della corrente sarà pari a:

$$DinamicaADC = Fondoscalacorrente \times R_{shunt} \times Guadagnoamplificatore \quad (3.9)$$

$$Fondoscalacorrente = \left[\frac{DinamicaADC}{R_{shunt} \times Guadagnoamplificatore} \right] \times 1000 \quad (3.10)$$

$$FTscalaI = \frac{(Fondoscalacorrente)}{2^{16}} \quad (3.11)$$

I valori da impostare (ipotizzando sempre la resistenza da 5.6Ω) sono:

$$FTscalaI = \frac{\left[\frac{3.3V}{5.6\Omega \times 10} \right] \times 1000}{2^{16}} = 899.18 \cdot 10^{-6}mA \quad (3.12)$$

Per calcolare il fattore di scala della tensione bisogna considerare la tensione ai capi della resistenza di shunt:

$$FTscalaV = \frac{(FTscalaI \times R_{shunt})}{1000} \quad (3.13)$$

Anche in questo caso si avrà:

$$FTscalaV = \frac{(899.18 \cdot 10^{-6}mA \times 5.6\Omega)}{1000} = 5.04 \cdot 10^{-6}V \quad (3.14)$$

3.2.3 Millefori e PCB

Anche se non è stato possibile realizzarlo, uno schema equivalente di PCB è stato comunque realizzato (Figura 3.8). Il PCB è stato creato basandosi su 4 strati: i primi due sono gli strati in cui vengono fatte passare le piste di collegamento del segnale e dell'alimentazione a 5 V, il terzo strato è il 3.3 V e l'ultimo è quello della massa diffusa. Quest'ultimo strato permette così di ridurre eventuali disturbi.

Il circuito è stato quindi realizzato con una basetta millefori (Figure 3.9 e 3.10) cercando di replicare il più possibile il PCB. Per ridurre i disturbi sono stati utilizzati due fili diversi per il ground del segnale e dell'alimentazione. Questi sono stati riportati in un unico punto e da lì collegati al ground della scheda. I condensatori sono stati collegati il più vicino possibile alle alimentazioni e al segnale di riferimento. La basetta ha dimensioni $7 \times 9 \text{ cm}^2$ che rispettano quelle ipotizzate per il PCB.

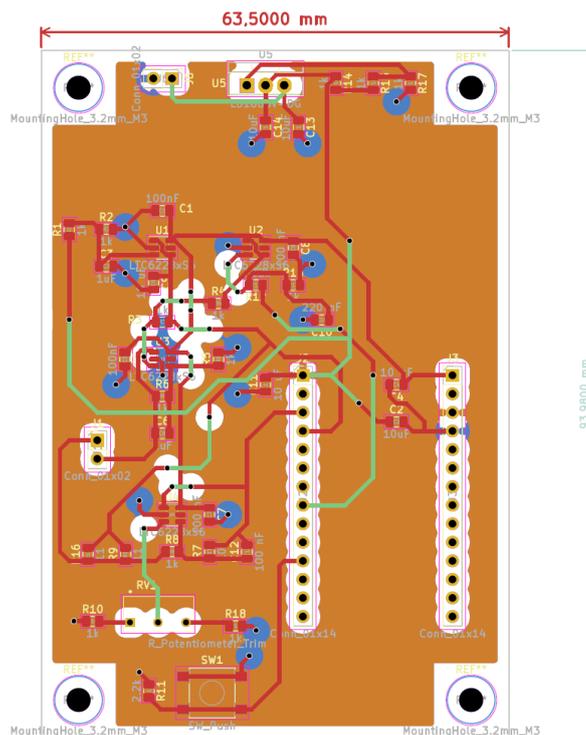


Figura 3.8: Progettazione del PCB equivalente al circuito realizzato sulla basetta millefori (Le piste rosse appartengono al primo strato, mentre quelle verdi al secondo. Lo strato arancione è quello dei 3.3 V, quello blu della massa diffusa)

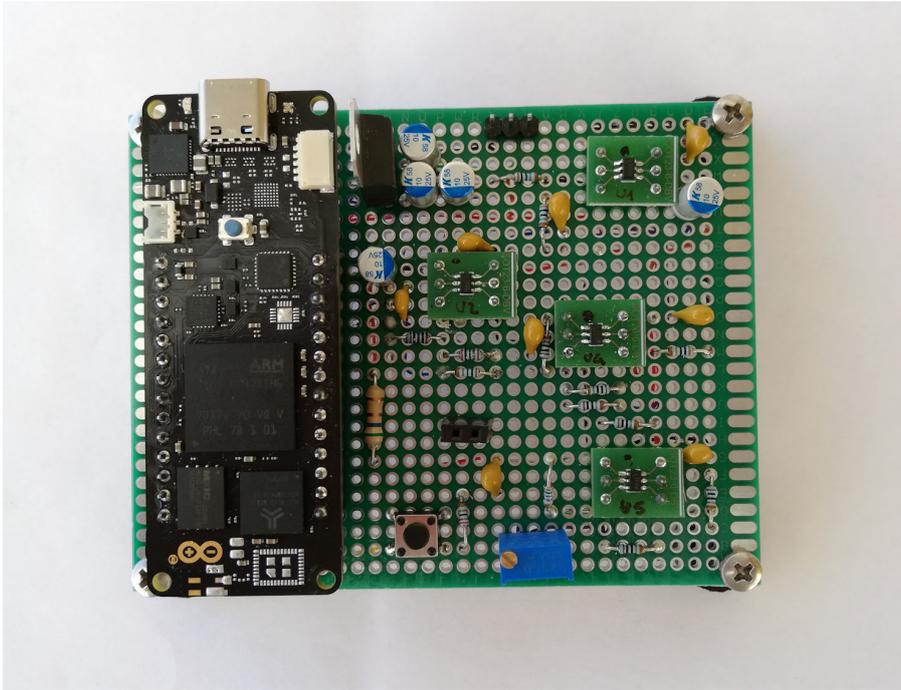


Figura 3.9: Circuito realizzato su basetta millefori

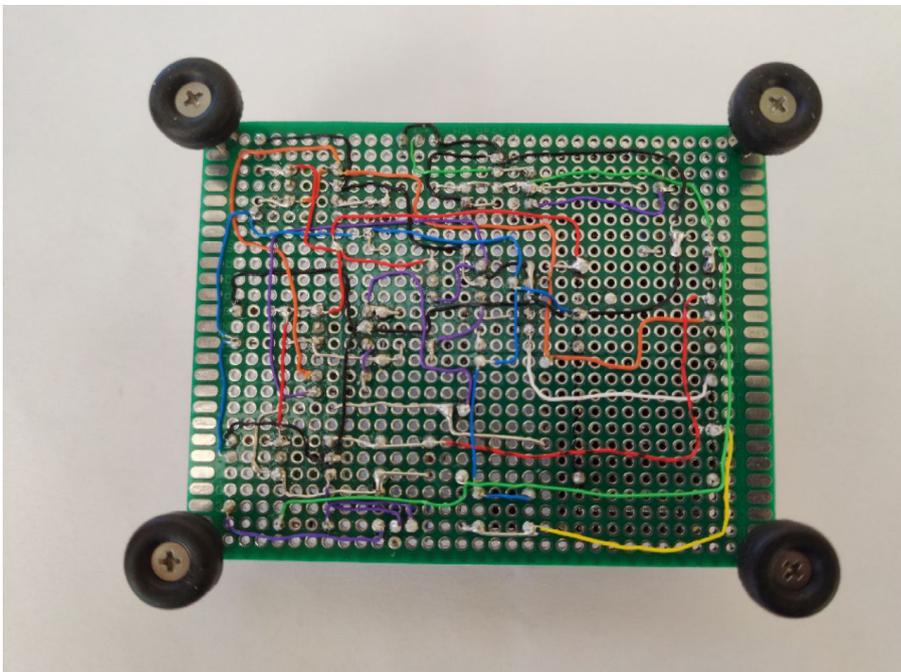


Figura 3.10: Retro del circuito realizzato su basetta millefori

Tabella 3.4: Legenda dei fili di collegamento del circuito millefori

Colore filo	Collegamento
Filo blu	massa segnale
Filo nero	massa alimentazione 5V
Filo rosso	alimentazione 5V
Filo arancione	$\frac{V_{ref}}{2}$
Filo verde	segnale 3,3V
Filo viola	collegamenti del segnale
Filo giallo	segnale proveniente dal pulsante
Filo bianco	segnale proveniente dal DAC
Filo rosso e nero	segnale diretto all'ADC che misura la tensione/corrente della cella

3.2.4 Consumi e costi

Per valutare i consumi del circuito realizzato è stato messo un amperometro in serie tra la batteria ed il circuito per misurare la corrente. La corrente misurata dalla batteria è di 5.41 mA ad una tensione di 9.20 V per cui la potenza consumata è di:

$$P = I \times V = 5.41mA \times 9.20V = 49.77mW \simeq 50mW \quad (3.15)$$

Per quanto riguarda i costi, questi risultano molto contenuti se si confrontano con i source meter presenti in commercio. Infatti il costo maggiore è quello della scheda Arduino, pari a 63 €, mentre la batteria, la basetta millefori e la componentistica varia ha un costo che si aggira sui 30 €; quindi molto inferiore alle migliaia di euro di un comune source meter.

Capitolo 4

Risultati e conclusioni

Per verificare il corretto funzionamento del circuito sono stati provati un diodo, un fotodiodo (Figura 4.2) ed infine le celle solari costruite.

Per controllare che la tensione di circuito aperto fosse corretta, il diodo e il fotodiodo sono stati misurati con un multimetro in modalità *diodo* per vedere la caduta di tensione ai loro capi (Figura 4.1).

Il circuito fornisce una rampa di tensione da 0 a 1 V ma è stato deciso di fornire anche la rampa inversa (da 1 a 0 V) per vedere eventuali fenomeni di isteresi.

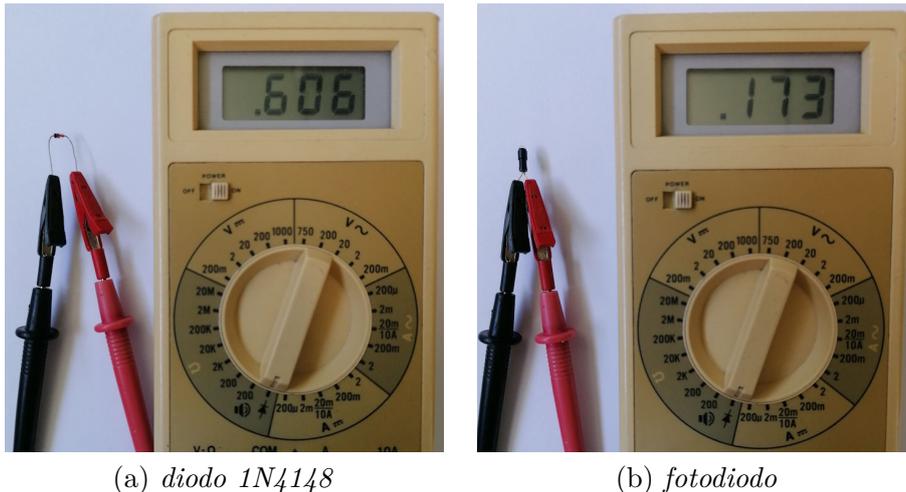


Figura 4.1: Misura della tensione ai capi del diodo e del fotodiodo

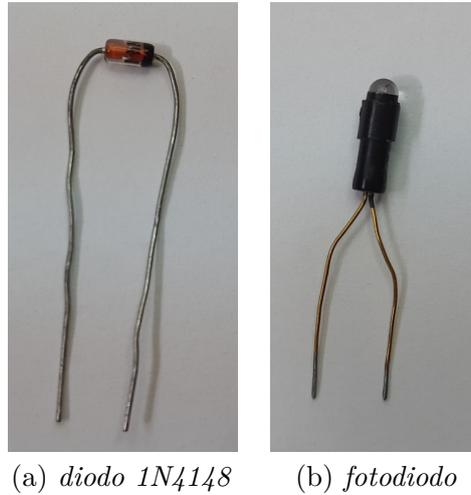


Figura 4.2: Diodo e fotodiodo impiegati per verificare il funzionamento del circuito

In totale la misura dura 14 secondi, 7 secondi a rampa, e i punti acquisiti sono 300. Facendo varie prove è risultata la soluzione ottimale perché permette di ottenere una misura veloce ma allo stesso tempo il dispositivo sotto esame ha il tempo di assestarsi tra uno step e il successivo. Questo è molto importante per i processi chimici che avvengono all'interno della cella.

Tra uno step e il successivo è presente un rumore di circa $10 \mu\text{A}$ che risulta comunque accettabile perché è un ordine di grandezza in meno del fondo-scala della corrente pari a 60 mA . L'incertezza che ne risulta è pari al 2,5% utilizzando il modello deterministico. Per ottenere una misura più pulita la caratteristica è stata filtrata con Matlab utilizzando un filtro di Savitzky Golay di grado 1.

I grafici riportati mostrano la caratteristica IV ottenuta sia con la tensione ai capi della cella/diodo che con la tensione di rampa fornita.

4.1 Diodo

Come si può vedere dalle Figure 4.3, 4.4 e 4.5, la caratteristica del diodo che si ottiene è corretta e si avvicina molto a quella teorica. Non presenta fenomeni di isteresi perché le due curve sono completamente sovrapposte. Anche la tensione di soglia è quella che ci si aspetta di ottenere, cioè intorno agli 0.6 V. Quando si raggiunge la tensione di circa 0.78 V il circuito di misura va in saturazione dovuto al fatto che gli operazionali pur essendo rail-to-rail hanno

comunque un minimo di caduta di tensione che può limitare la dinamica del circuito.

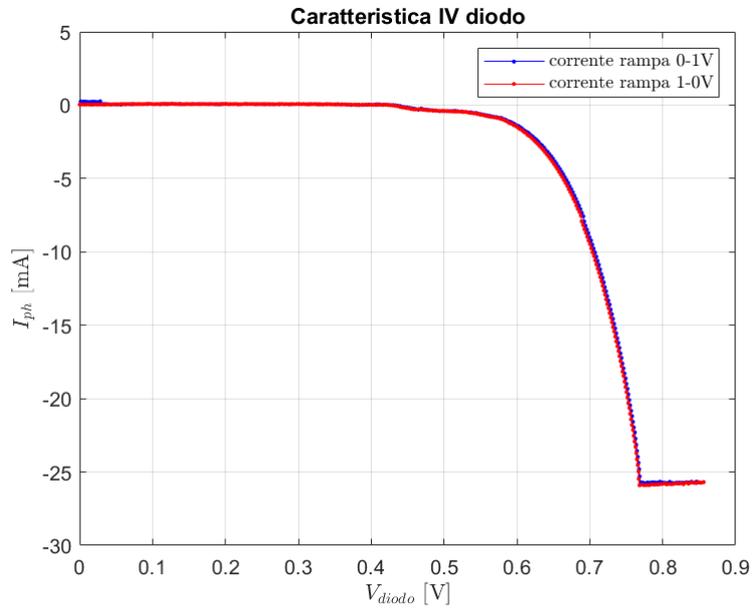


Figura 4.3: Caratteristica del diodo

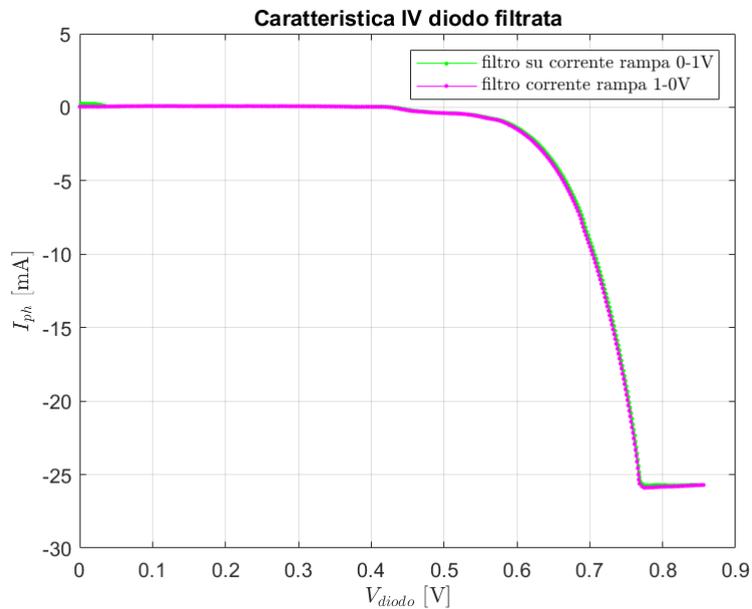


Figura 4.4: Caratteristica del diodo filtrata

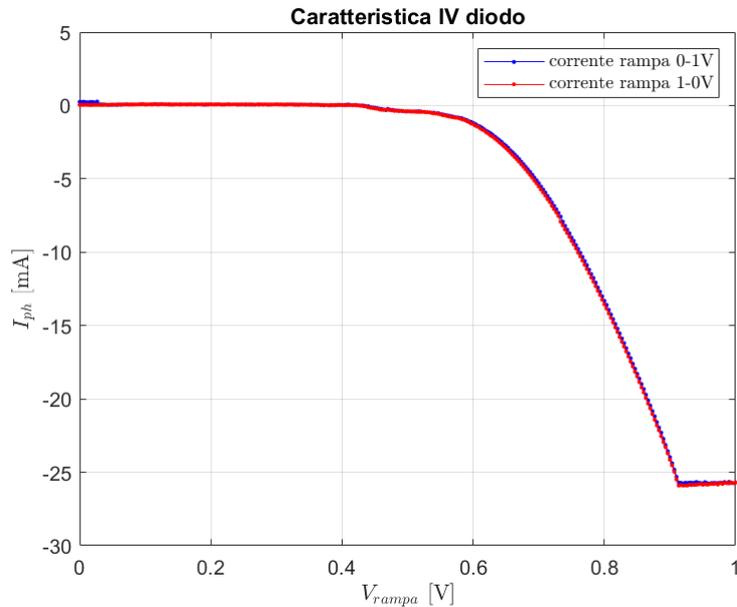


Figura 4.5: Caratteristica del diodo con la tensione di rampa

4.2 Fotodiodo

Il fotodiodo è stato illuminato con una luce led con flusso luminoso di 1070 lumen che corrispondono a 1.57 W. Quando non è illuminato la sua caratteristica corrisponde a quella di un diodo come si vede in Figura 4.6. Una volta illuminato, la caratteristica trasla verso l'alto fino a raggiungere una corrente di corto circuito I_{SC} pari a 1.95 mA (Figure 4.7 e 4.8). Le Figure 4.9 e 4.10 riportano solo la parte della caratteristica positiva in cui si ha la corrente fotogenerata. Si può notare come la tensione ai capi del fotodiodo sia pari a 0.15 V, prossima a quella misurata con il multimetro. Nelle figure è stata anche riportata la curva della potenza generata. Per il fotodiodo sono stati quindi misurati la potenza massima, l'efficienza e il fill factor, i cui valori si trovano nella Tabella 4.1.

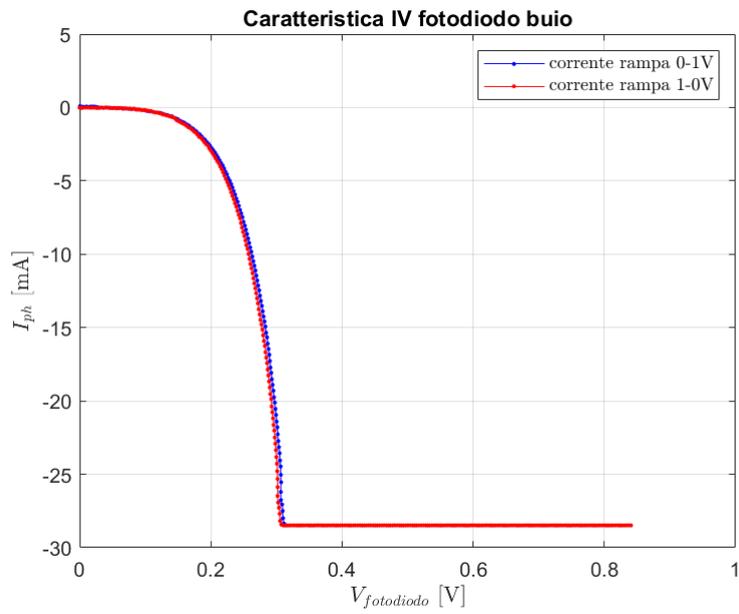


Figura 4.6: Caratteristica del fotodiode non illuminato

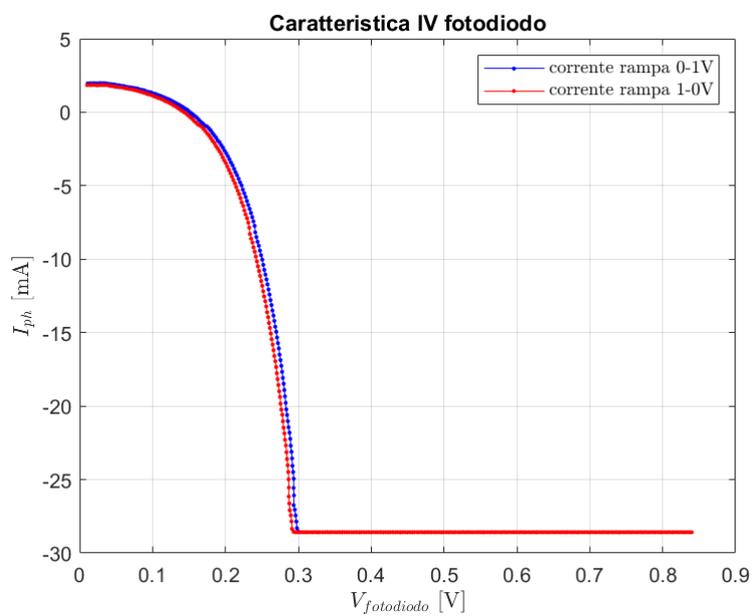


Figura 4.7: Caratteristica del fotodiode illuminato

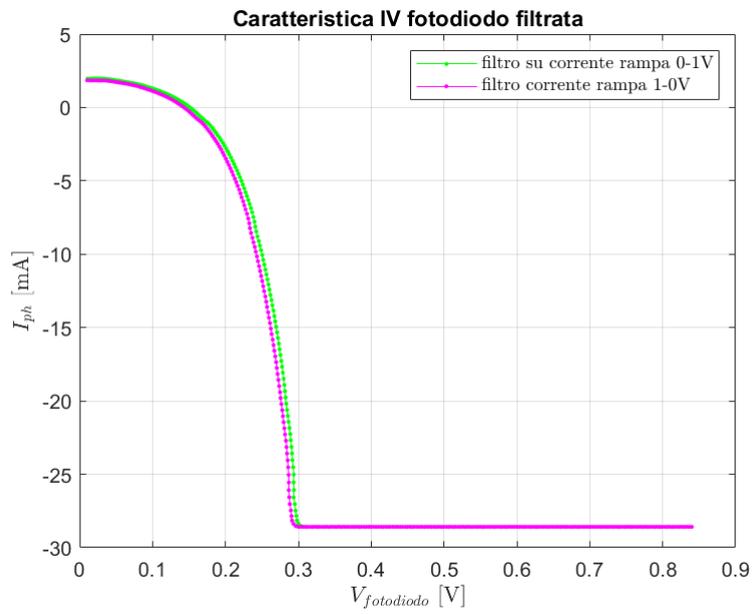


Figura 4.8: Caratteristica del fotodiode filtrata

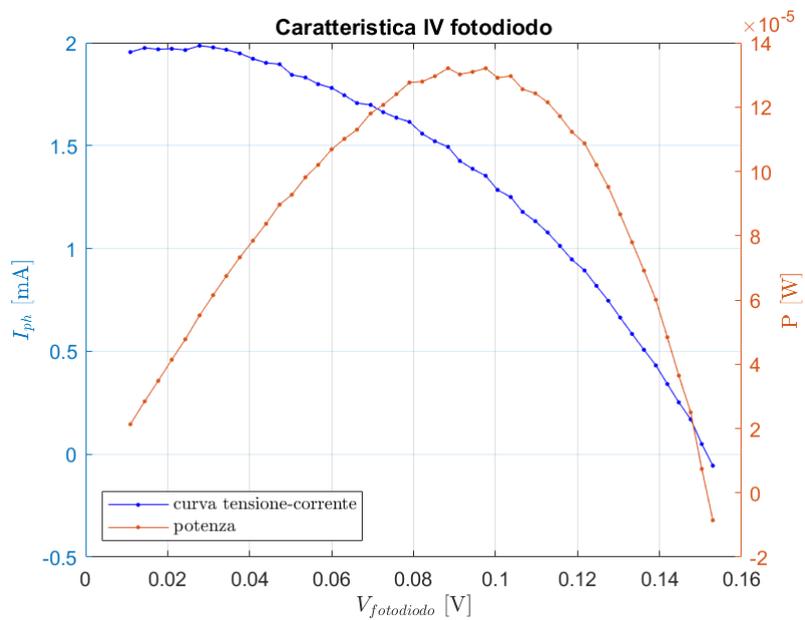


Figura 4.9: Parte positiva della caratteristica del fotodiode

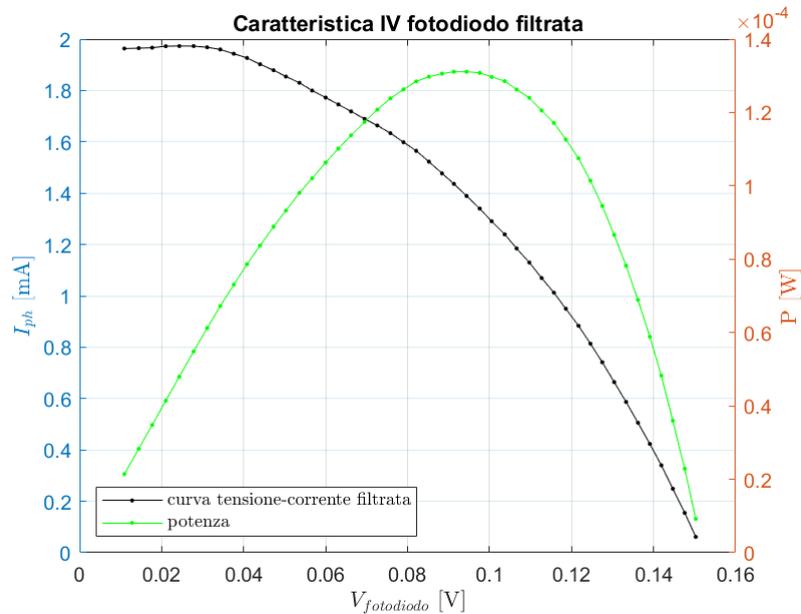


Figura 4.10: Parte positiva della caratteristica del fotodiode filtrata

Tabella 4.1: Risultati fotodiode

Fotodiode		
	Caratteristica non filtrata	Caratteristica filtrata
Pmax	0.132 mW	0.131 mW
Efficienza	0.0084%	0.0083%
FF	0.45	0.44
Imax	1.50 mA	1.43 mA
Vmax	0.09 V	0.09 V
Isc	1.95 mA	1.96 mA
Voc	0.15 V	0.15 V

4.3 Dye-Sensitized Solar Cells

Le celle solari sono state inserite nel sun simulator, strumento che è in grado di generare 1 sole pari a 1000 W/m^2 . Avendo un'area attiva di $1.92 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$ la potenza che incidente sulla cella corrisponde a 0.192 W.

Sono state misurate sia la cella senza oro, usata come riferimento, che la cella con le nanoparticelle d'oro cresciute per 6 minuti.

DSSC senza oro

Dalle Figure 4.11, 4.12 e 4.13 ottenute si può vedere come illuminando la cella la caratteristica rimanga simile a quella del diodo ma traslata verso l'alto. La corrente fotogenerata in questo caso è intorno ai 20 mA ($I_{SC}=21.3$ mA). Anche in questo caso sono stati riportati i grafici della parte positiva della caratteristica con anche la potenza generata (Figure 4.14 e 4.15). Si può vedere come la tensione di circuito aperto sia intorno a 0.7 V, in linea con quanto ipotizzato. L'efficienza che si ottiene è 4.52%. I parametri calcolati sono stati riportati in Tabella 4.2. La curva presenta un'isteresi verso la fine della rampa inversa (da 1 a 0 V). Questo può essere dovuto al fatto che l'elettrolita evapora velocemente e peggiora quindi le prestazioni della cella.

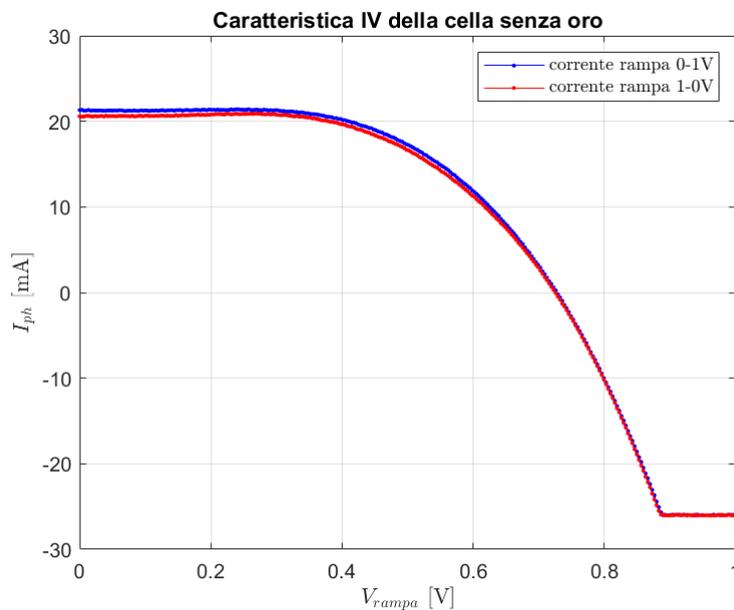


Figura 4.11: Caratteristica IV della DSSC senza oro avente la tensione di rampa come ascissa

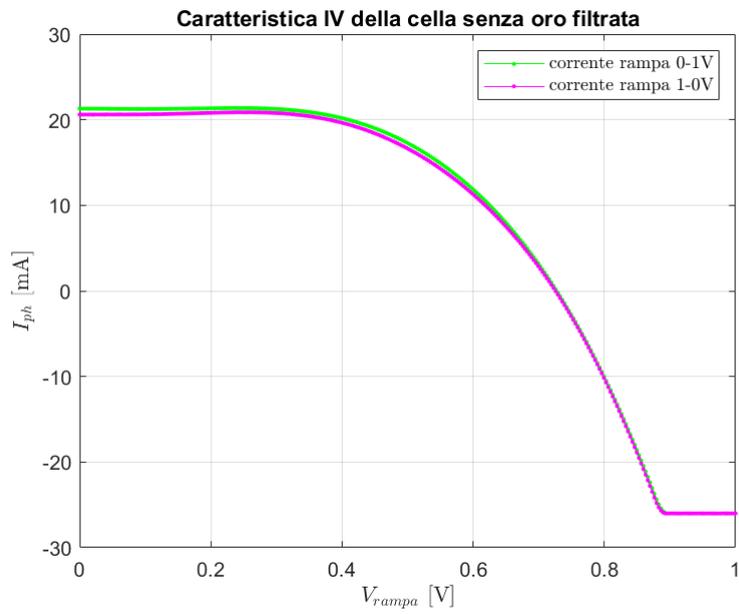


Figura 4.12: Caratteristica IV della DSSC senza oro filtrata avente la tensione di rampa come ascissa

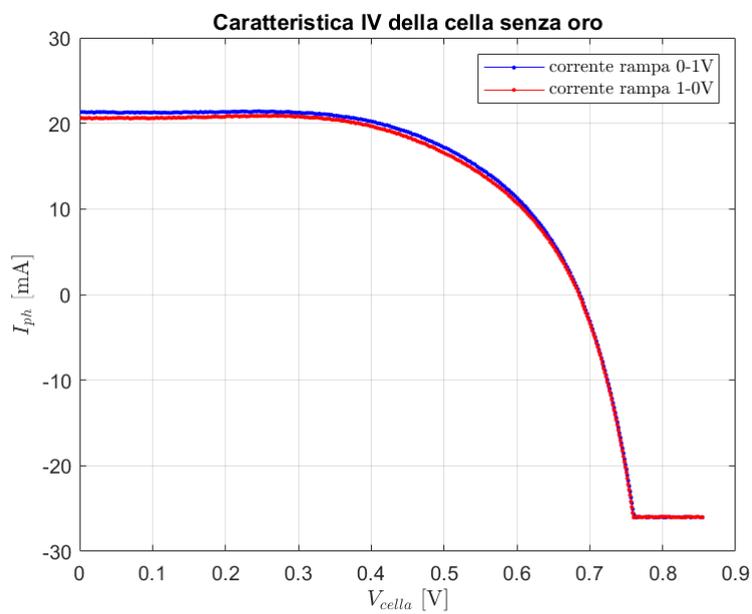


Figura 4.13: Caratteristica IV della DSSC senza oro avente la tensione ai capi della cella come ascissa

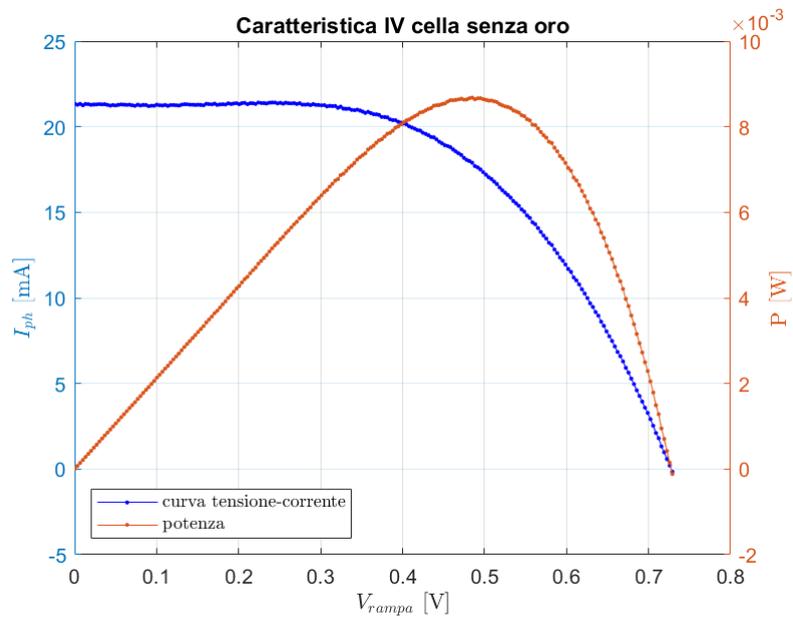


Figura 4.14: Parte positiva della caratteristica della DSSC senza oro

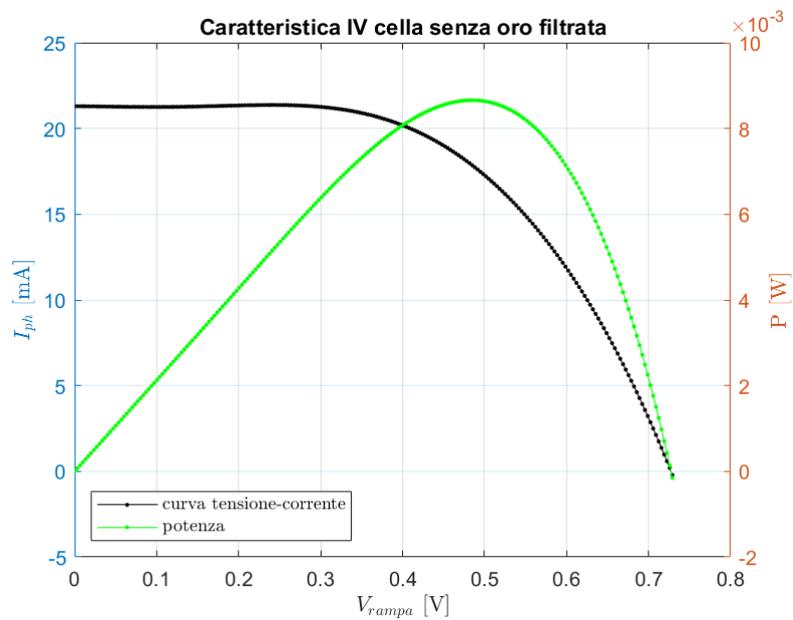


Figura 4.15: Parte positiva della caratteristica della DSSC senza oro filtrata

Tabella 4.2: Risultati DSSC senza oro

DSSC senza oro		
	Caratteristica non filtrata	Caratteristica filtrata
Pmax	8.68 mW	8.66 mW
Efficienza	4.52%	4.51%
FF	0.56	0.56
Imax	17.90 mA	17.86 mA
Vmax	0.48 V	0.48 V
Isc	21.30 mA	21.30 mA
Voc	0.73 V	0.73 V

DSSC con nanoparticelle d'oro

Dalle Figure 4.16, 4.17 e 4.18 si può vedere come la corrente fotogenerata sia maggiore di quella senza nanoparticelle d'oro come ci si aspettava. In questo caso infatti, la corrente fotogenerata è 24.2 mA e la V_{OC} è pari a 0.76 V (Figure 4.19 e 4.20). L'efficienza è 5,27% con un incremento del 26.2% di aumento rispetto alla cella senza oro. L'aumento di efficienza è dovuto alla presenza delle nanoparticelle d'oro che sfruttano la risonanza plasmonica per aumentare l'assorbimento della luce come indicato nella sezione 1.3. I parametri calcolati sono riportati in Tabella 4.3. Anche in questo caso è presente una leggera isteresi dovuta all'elevata volatilità dell'elettrolita.

Tabella 4.3: Risultati DSSC con nanoparticelle d'oro

DSSC con np d'oro		
	Caratteristica non filtrata	Caratteristica filtrata
Pmax	10.11 mW	10.11 mW
Efficienza	5.27%	5.26%
FF	0.55	0.57
Imax	20 mA	20 mA
Vmax	0.51 V	0.51 V
Isc	24.17 mA	24.2 mA
Voc	0.76 V	0.76 V

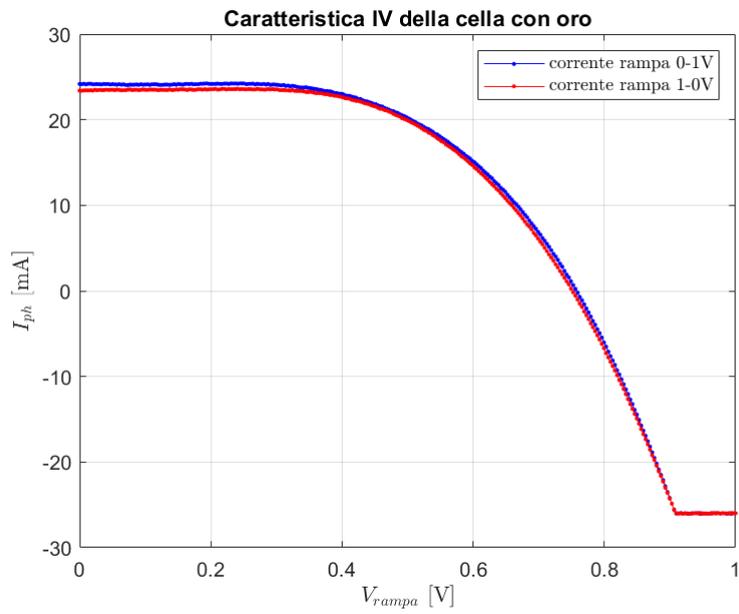


Figura 4.16: Caratteristica IV della DSSC con nanoparticella d'oro avente la tensione di rampa come ascissa

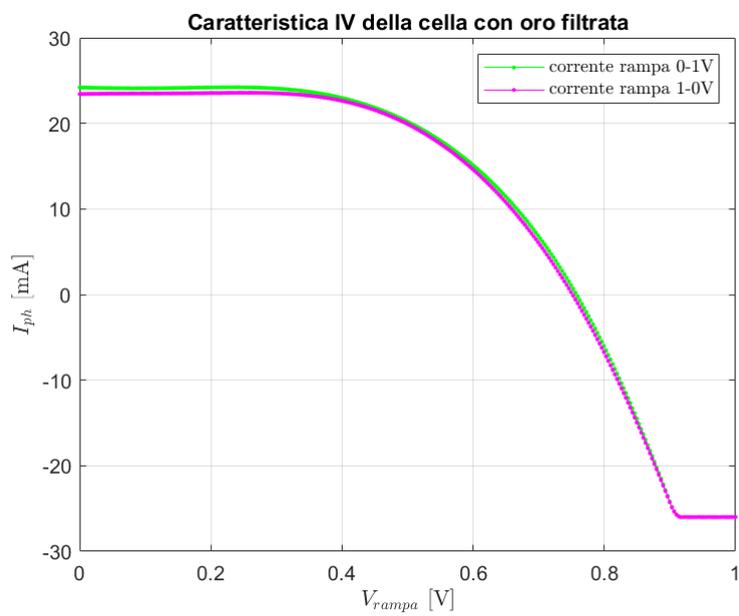


Figura 4.17: Caratteristica IV della DSSC con nanoparticelle d'oro filtrata avente la tensione di rampa come ascissa

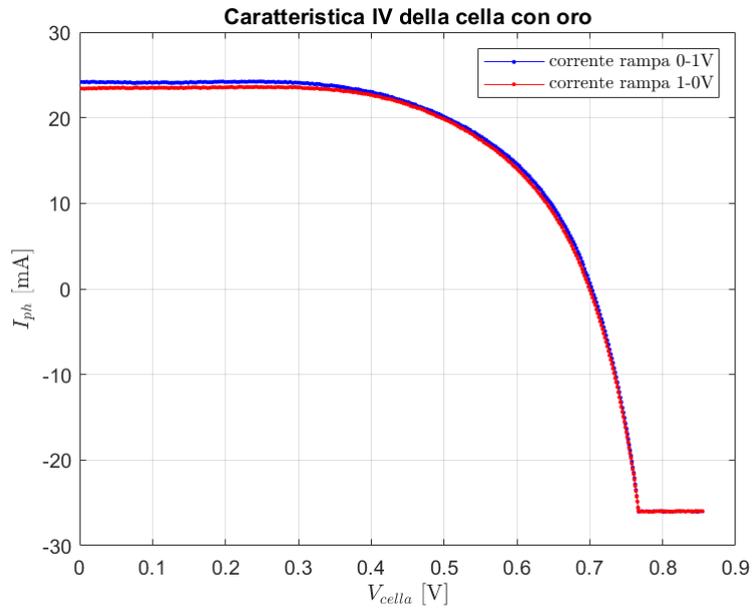


Figura 4.18: Caratteristica IV della DSSC con nanoparticelle d'oro avente la tensione generata ai capi della cella come ascissa

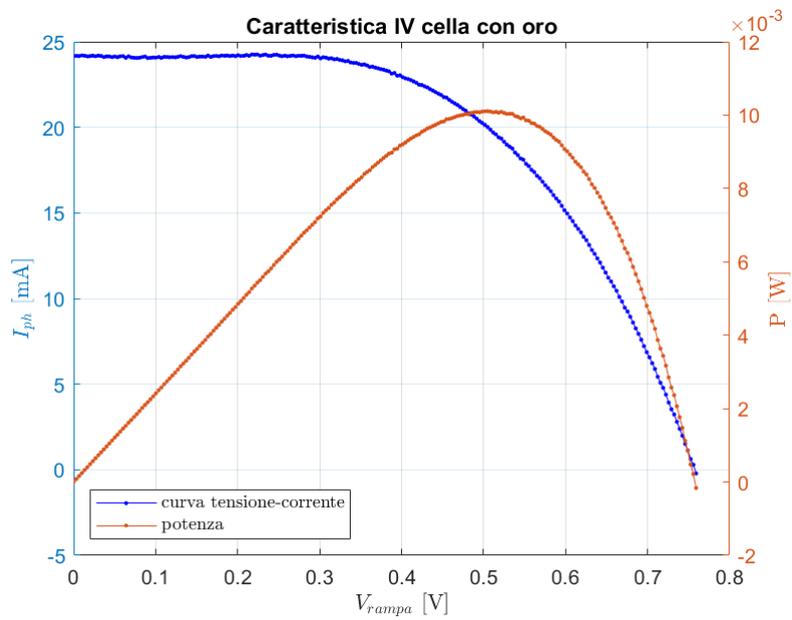


Figura 4.19: Parte positiva della caratteristica della DSSC con nanoparticelle d'oro

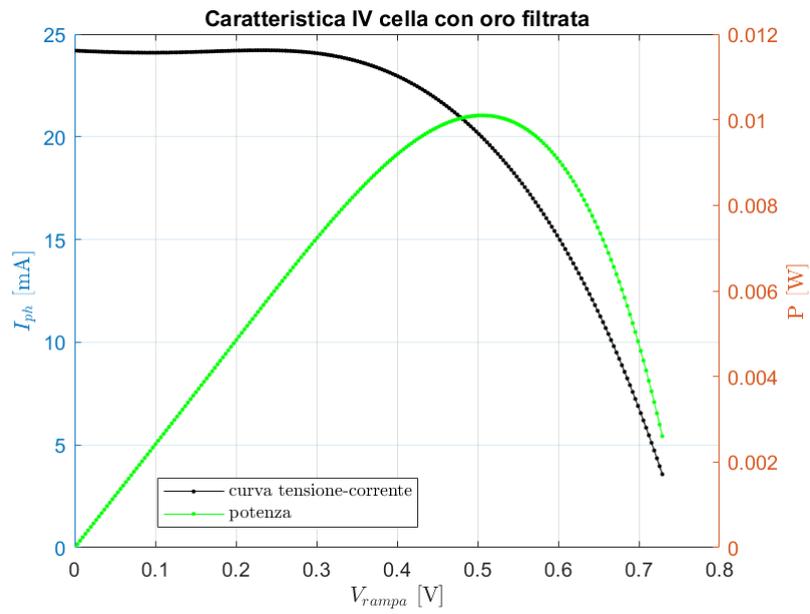


Figura 4.20: Parte positiva della caratteristica della DSSC con nanoparticelle d'oro filtrata

Bibliografia

- [1] Shuichi Mayumi^{1,2*}, Yutaka Ikeguchi¹, Daisuke Nakane¹, Yasuaki Ishikawa², Yukiharu Uraoka² e and Mamoru Ikeguchi. *Effect of Gold Nanoparticle Distribution in TiO₂ on the Optical and Electrical Characteristics of Dye-Sensitized Solar Cells*. 12 (2017). <https://doi.org/10.1186/s11671-017-2285-4>
- [2] Kabir, Daiyaan, Taseen Forhad, William Ghann, Balvin Richards, Mohammed M. Rahman, Md Nizam Uddin, Md Refat J. Rakib, et al. *Dye-sensitized solar cell with plasmonic gold nanoparticles modified photoanode*. *Nano-Structures & Nano-Objects* 26 (2021): 100698. <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2021.100698>
- [3] Sharma, Khushboo, Vinay Sharma, e S. S. Sharma. *Dye-Sensitized Solar Cells: Fundamentals and Current Status*. *Nanoscale Research Letters* 13, n. 1 (28 novembre 2018): 381. <https://doi.org/10.1186/s11671-018-2760-6>
- [4] Codrin Andrei, Elena Lestini, Stephen Crosbie, Caoimhe de Frein, Thomas O'Reilly, e Dominic Zerulla. *Plasmonic Enhancement of Dye Sensitized Solar Cells via a Tailored Size-Distribution of Chemically Functionalized Gold Nanoparticles*. *PLOS ONE* 9, n. 10 (ottobre 2014): 1–12. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0109836>
- [5] H.K. Jun, M.A. Careem, A.K. Arof. *Plasmonic effects of quantum size gold nanoparticles on dye-sensitized solar cell*. 3 (2016): S73–79. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2016.01.010>
- [6] Kaur, Navdeep, Aman Mahajan, Viplove Bhullar, Davinder Paul Singh, Vibha Saxena, A. K. Debnath, D. K. Aswal, Devarani Devi, Fouran Singh, e Sundeep Chopra. *Fabrication of plasmonic dye-sensitized solar cells using ion-implanted photoanodes*. *RSC Adv.* 9, n. 35 (2019): 20375–84. <https://doi.org/10.1039/C9RA02657F>
- [7] Truta, Liliana, Sónia Pereira, Carolina Hora, Tito Trindade, e Maria Goreti Sales. *Coupling gold nanoparticles to Dye-Sensitized Solar Cells*

- for an increased efficiency. *Electrochimica Acta* 300 (1 marzo 2019).
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.01.050>
- [8] Meen, Teen-Hang, Jenn-Kai Tsai, Shi-Mian Chao, Yu-Chien Lin, Tien-Chuan Wu, Tang-Yun Chang, Liang-Wen Ji, et al. *Surface plasma resonant effect of gold nanoparticles on the photoelectrodes of dye-sensitized solar cells*. *Nanoscale Research Letters* 8, n. 1 (30 ottobre 2013): 450.
<https://doi.org/10.1186/1556-276X-8-450>
- [9] Zhang, Lu, e Zhong-Sheng Wang. *Gold nanoparticles as an ultrathin scattering layer for efficient dye-sensitized solar cells*. *Journal of Materials Chemistry C* 4, n. 16 (2016): 3614–20.
<https://doi.org/10.1039/C6TC00592F>
- [10] Ali, Abdulrahman K., Sule Erten-Ela, Khaleel I. Hassoon, e Çagatay Ela. *Plasmonic enhancement as selective scattering of gold nanoparticles based dye sensitized solar cells*. *Thin Solid Films* 671 (1 febbraio 2019): 127–32. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.12.033>.
- [11] Maier, Stefan A. *Plasmonics: fundamentals and applications* / Stefan A. Maier. New York: New York: Springer, 2007.
- [12] Wikipedia, the free encyclopedia. *Frequenza di plasma*.
https://it.wikipedia.org/wiki/Frequenza_di_plasma
- [13] Wikipedia, the free encyclopedia. *Surface plasmon*.
https://en.wikipedia.org/wiki/Surface_plasmon
- [14] Wikipedia, the free encyclopedia. *Surface plasmon polariton*.
https://en.wikipedia.org/wiki/Surface_plasmon_polariton.
- [15] Wikipedia, the free encyclopedia. *Localized surface plasmon*.
https://en.wikipedia.org/wiki/Localized_surface_plasmon
- [16] Wikipedia, the free encyclopedia. *profilometer*.
<https://en.wikipedia.org/wiki/Profilometer#>
- [17] GD&T Basics / Engineer Essentials LLC. *What is a Profilometer?*.
<https://www.gdandtbasics.com/what-is-a-profilometer/>
- [18] AUSTRALIA SURFACE METROLOGY LAB. *Stylus Profilometry*.
<https://australiasurfacemetrologylab.org/new-page>
- [19] Dr C, Babu Rao and Raj, Baldev. *Study of engineering surfaces using laser-scattering techniques*. *Sadhana*. n.28 (04-2003): 739-761.
<https://doi.org/10.1007/BF0270645>
- [20] Thermo Fisher Scientific. *Principles of Scanning Electron Microscopy*.
<https://www.thermofisher.com/it/en/home/materials-science/learning-center/applications/scanning-electron-microscope-sem-electron-column.html>

- [21] Microbe Notes. *Scanning Electron Microscope (SEM)- Definition, Principle, Parts, Images*. (11 Novembre 2021). <https://microbenotes.com/scanning-electron-microscope-sem/#:~:text=The%20Scanning%20electron%20microscope%20works,view%20crystallized%20elements%20and%20photons>.
- [22] Nanoscience Instruments. *Scanning Electron Microscopy*. <https://www.nanoscience.com/techniques/scanning-electron-microscopy/>
- [23] Anwar Ul-Hamid *A Beginners' Guide to Scanning Electron Microscopy*. Springer 2018.
- [24] Pizziola, A. *Il disegnatore elettronico: corso completo di disegno ed applicazioni di elettronica industriale, per le classi 3.-4.-5. dell'Istituto tecnico industriale e Istituto Professionale, per corsi da disegatori elettronici, per tecnici elettronici, per progettisti*. Quarta edizione. Torino: Edizioni ISEAT, 1975.
- [25] International Energy Agency. *Key World Energy Statistics 2021*. Statistics report, settembre 2021. www.iea.org.
- [26] NREL Transformig ENERGY. *Solar Photovoltaic Technology Basics*. <https://www.nrel.gov/research/re-photovoltaics.html>
- [27] Wikipedia, the free encyclopedia. *Effetto fotovoltaico*. https://it.wikipedia.org/wiki/Effetto_fotovoltaico
- [28] energoclub Dalle fossili alle rinnovabili. *Fotovoltaico di terza generazione*. <https://www.energoclub.org/page/fotovoltaico-di-terza-generazione>
- [29] Hagfeldt, Anders, Gerrit Boschloo, Licheng Sun, Lars Kloo, e Henrik Pettersson. *Dye-Sensitized Solar Cells*. Chemical Reviews 110, n. 11 (10 novembre 2010): 6595–6663. <https://doi.org/10.1021/cr900356p>.
- [30] Wikipedia, the free encyclopedia. *Microscopio a forza atomica*. https://it.wikipedia.org/wiki/Microscopio_a_forza_atomica
- [31] Nanosurf — Swiss Manufacturer of Atomic Force Microscopes. *AFM Working Principle*. <https://www.nanosurf.com/en/support/afm-operating-principle>
- [32] Wikipedia, the free encyclopedia. *Transparent conducting film* [https://en.wikipedia.org/wiki/Transparent_conducting_film#:~:text=TCO%20films%20can%20be%20deposited,laser%20deposition%20\(PLD\)%2C%20however](https://en.wikipedia.org/wiki/Transparent_conducting_film#:~:text=TCO%20films%20can%20be%20deposited,laser%20deposition%20(PLD)%2C%20however)
- [33] Bella, Federico, Simone Galliano, Claudio Gerbaldi, e Guido Viscardi. *Cobalt-Based Electrolytes for Dye-Sensitized Solar Cells: Recent Advances towards Stable Devices*. Energies 9 (19 maggio 2016): 384. <https://doi.org/10.3390/en9050384>.

- [34] Colombo, Alessia, Claudia Dragonetti, Dominique Roberto, e Francesco Fagnani. *Copper Complexes as Alternative Redox Mediators in Dye-Sensitized Solar Cells*. *Molecules* (Basel, Switzerland) 26, n. 1 (2 gennaio 2021): 194. <https://doi.org/10.3390/molecules26010194>.
- [35] Lishan, David. *Plasma Etching: Comparing PE, RIE and ICP-RIE*, 1 ottobre 2020. https://www.researchgate.net/publication/347595123_Plasma_Etching_Comparing_PE_RIE_and_ICP-RIE

Bibliografia immagini

- [36] NanoAndMore GMBH The Word of Scannig Probes and More. *What is Atomic Force Microscopy (AFM)*. <https://www.nanoandmore.com/what-is-atomic-force-microscopy>
- [37] FabioOrecchini.it OBIETTIVO ZERO EMISSIONI. *PANNELLI FOTOVOLTAICI MIGLIORI TRA SILICIO MONOCRISTALLINO, POLICRISTALLINO E FILM SOTTILE*. 23 novembre 2020. <https://www.fabioorecchini.it/pannelli-fotovoltaici-migliori-silicio-monocristallino-policristallino-film-sottile/>
- [38] SPIE - The International Society of Optics and Photonics. David Forbes and Seth Hubbard. *Solar-cell-efficiency enhancement using nanostructures. State-of-the-art, triple-junction, quantum-dot-enhanced photovoltaic devices exhibit increased output current and increased efficiency..* 26 July 2010. <https://spie.org/news/3124-solar-cell-efficiency-enhancement-using-nanostructures?SSO=1>
- [39] Consulente energia - Il Tuo Consulente Personale per il Risparmio Energetico. *PANNELLI A CONCENTRAZIONE VS. TRADIZIONALI*. <http://www.consulente-energia.com/fotovoltaico-confronto-tra-pannelli-a-concentrazione-e-al-silicio-tradizionali.html>
- [40] EPFL, Ecole polytechnique fédérale de Lausanne NEWS. *Romande Energie / Mediacom EPFL's campus has the world's first solar window* . <https://actu.epfl.ch/news/epfl-s-campus-has-the-world-s-first-solar-window-3/>
- [41] IEEE Spectrum. Dexter Johnson. *Conspiracy Theories Immaterial to Nanomaterial Science for Photovoltaics The material science required for making solar power cost competitive with fossil fuels is not easy and has little to do with alleged conspiracies of big oil*. 08 Nov 2011. <https://spectrum.ieee.org/conspiracy-theories-immaterial-to-nanomaterial-science-for-photovoltaics>

- [42] GAMRY INSTRUMENTS. *DSSC: Dye Sensitized Solar Cells Basic Principles and Measurements*. <https://www.gamry.com/application-notes/physechem/dssc-dye-sensitized-solar-cells/>
- [43] Arvinth Davinci, M., N.L. Parthasarathi, Utpal Borah, e Shaju K. Albert. *Effect of the tracing speed and span on roughness parameters determined by stylus type equipment*. *Measurement* 48 (1 febbraio 2014): 368–77. <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2013.11.023>.
- [44] Wikipedia, the free encyclopedia. *Strumenti di misura per grandezze elettriche*. https://it.wikipedia.org/wiki/Strumenti_di_misura_per_grandezze_elettriche
- [45] EEUGUIDE.COM Online Electrical and Electronics Study. *Working Principle of Digital Multimeter*. <https://www.eeeguide.com/working-principle-of-digital-multimeter/>
- [46] Wang, Zhong-Sheng, Hiroshi Kawauchi, Takeo Kashima, e Hironori Arakawa. *Significant influence of TiO₂ photoelectrode morphology on the energy conversion efficiency of N719 dye-sensitized solar cell*. *Michael Graetzel Festschrift, a tribute for his 60th Birthday, Dye Sensitized Solar Cells* 248, n. 13 (1 luglio 2004): 1381–89. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2004.03.006>.
- [47] IJIREEICE ISSN - International Journal of Innovative Research in Electrical, Electronics, Instrumentation and Control Engineering. Deepika Lavanya N , Pooja Shree C.P, Raveena E, Vandana G. *Three Way System Hybrid Vehicles Solar, Lithium-Ion Battery and Dynamo Mechanism*. Vol. 5, Special Issue 3, May 2017. <https://ijireeice.com/wp-content/uploads/2017/06/IJIREEICE-REPSE-1.pdf>
- [48] Lee, Dong-Hyeok, e Nahm Gyoo Cho. *Assessment of surface profile data acquired by a stylus profilometer*. *Measurement Science & Technology - MEAS SCI TECHNOL* 23 (1 ottobre 2012). <https://doi.org/10.1088/0957-0233/23/10/105601>.