

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

Dipartimento di Fisica e Astronomia “Augusto Righi”
Corso di Laurea in Fisica

Sviluppo di un apparato sperimentale per la caratterizzazione fotoelettrochimica di campioni con gradienti di proprietà fisiche

Relatore:
Prof. Luca Pasquini

Presentata da:
Giacomo Errani

Correlatore:
Dott. Alberto Piccioni

Anno Accademico 2024/2025

Sommario

Una cella fotoelettrochimica è un dispositivo a semiconduttore in grado di promuovere una reazione chimica utilizzando l'energia della radiazione solare. Questo lavoro analizza le prestazioni di una cella con fotoanodo di ossido di titanio allo scopo ultimo di produrre idrogeno verde tramite foto-elettrolisi della molecola d'acqua. Si vuole altresì massimizzarne le prestazioni, ricercando lo spessore ottimale che consenta di bilanciare l'assorbimento della luce solare con i fenomeni di ricombinazione elettrone-lacuna. Si utilizza un approccio sperimentale innovativo basato sulla realizzazione di fotoanodi con gradienti di spessore e l'analisi punto a punto delle curve caratteristiche di fotocorrente prodotta, in luce UV a 385 nm e curve di assorbimento.

Indice

Introduzione	4
1 Cella fotoelettrochimica	6
1.1 Struttura	6
1.2 Semiconduttori	9
1.3 Assorbimento dei fotoni	9
1.3.1 Assorbimento diretto	10
1.3.2 Assorbimento indiretto	10
1.3.3 Coefficiente di assorbimento	10
1.3.4 Il problema dello spessore	10
1.3.5 Il problema del gap energetico	13
1.4 Spazi di carica	15
1.5 Giunzione liquido-fotoanodo	16
1.5.1 Potenziale di bias	18
1.6 Efficienza	20
1.6.1 Efficienza quantica	20
2 Produzione del campione	21
2.1 Sputtering	21
2.2 Annealing	26
3 Apparato sperimentale per misure opto-elettroniche	27
3.1 Sorgente luminosa	28
3.1.1 Monocromatore	28
3.1.2 Oscuramento della sorgente	29
3.2 Sistema di acquisizione dati	29
3.3 Tipologie di misure effettuate	29
3.4 Progettazione del sistema di misura a monocromatore	30
3.4.1 Software di controllo e acquisizione LabVIEW	30
3.4.2 Architettura del programma	33
3.4.3 Software di controllo e acquisizione del potenziostato (NOVA)	34

4	Misure e risultati	36
4.1	Ciclovoltammetria	37
4.2	Assorbanza e coefficiente di trasmissione	37
4.3	Fotocorrente e Efficienza quantica esterna (IPCE)	40
	Conclusioni	42
	Appendice	43
A	Confronto tra campioni	43
	Bibliografia	45
	Ringraziamenti	46

Introduzione

Negli ultimi anni lo scenario energetico globale è stato in rapido mutamento: la domanda di energia in tutti i settori, ma in particolar modo nei trasporti e nell'industria pesante, è cresciuta e destinata a crescere in modo significativo.

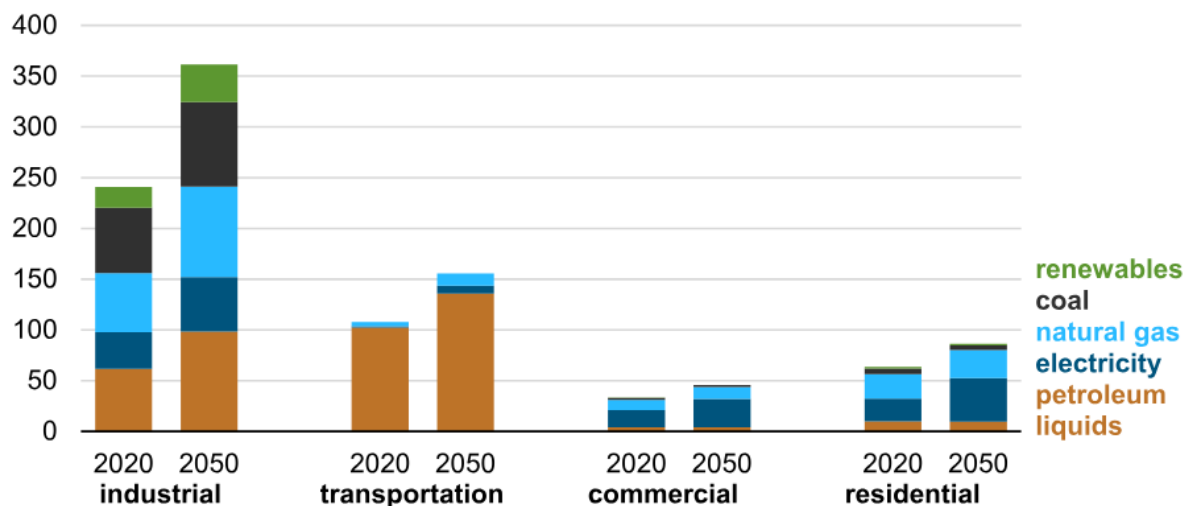


Figura 1: Consumo energetico per settore di impiego e fonte, attuale e stimato al 2050. In ordinata l'energia espressa in unità di 10^{15} BTU. [1]

Attualmente la maggioranza dell'energia è fornita da fonti fossili, come petrolio, carbone e gas naturale (figura 1). Questo mix energetico tuttavia non è sostenibile nel lungo termine, sia per questioni ambientali legate all'inquinamento e al riscaldamento globale, sia per questioni di approvvigionamento, indipendenza energetica, disponibilità delle risorse e in generale ragioni geopolitiche.

Le fonti rinnovabili come solare fotovoltaico, eolico ed idroelettrico parrebbero la soluzione definitiva, assieme ad una conversione per quanto possibile all'elettrico. Tuttavia queste fonti presentano numerosi problemi: intermittenza, non programmabilità, difficoltà a stoccare energia su larga scala con i sistemi di accumulo tradizionali (batterie agli acidi di piombo, ioni e polimeri di litio, ...).

La necessità di stoccare energia in maniera efficiente e poco onerosa, oltre a quella di sostituire ove non conveniente convertire ad elettrico (ad esempio nei forni industriali) i combustibili tradizionale ha portato gli scienziati a considerare l'idrogeno.

La sua combustione, infatti, avviene mediante celle a combustibile, con produzione diretta ed efficiente di energia elettrica e rilascio di vapore acqueo come prodotto di combustione e può essere prodotto in numerosi modi. Tra questi, quelli che classificano l'idrogeno come "verde", ovvero prodotto tramite fonti rinnovabili, sono

- Elettrolisi alimentata da pannelli fotovoltaici
- PEC, photoelectrochemical splitting, ovvero tramite rottura delle molecole d'acqua ad opera della fotocorrente prodotta da uno strato di semiconduttore all'interno di una cella fotoelettrochimica [5]

Questo lavoro analizza gli aspetti teorici e applicativi della seconda opzione, concentrandosi in particolar modo sull'ottimizzazione della produzione di fotocorrente ovvero della produzione di idrogeno. Inoltre, vengono analizzate le prestazioni in luce UV a 385 nm e curve di assorbimento. L'utilizzo di campioni con gradienti di proprietà fisiche e un sistema di misura in grado di effettuare misure punto a punto sul campione consente di esaminare innumerevoli casistiche con un solo campione e una sola analisi, abbattendo tempi e costi rispetto ad un approccio più classico in cui i campioni presentano proprietà uniformi su tutto il dominio spaziale.

Il mio operato si è concentrato in particolar modo sulla progettazione e sull'automazione del sistema di misura a monocromatore, in grado di effettuare le suddette misure in funzione della lunghezza d'onda estratta da una luce bianca.

Capitolo 1

Cella fotoelettrochimica

1.1 Struttura

In generale, una cella fotoelettrochimica è un dispositivo siffatto (vedi [5]):

1. Un serbatoio contenente una soluzione acquosa in cui è disciolto un elettrolita. In questo lavoro si è usata una soluzione tampone di KOH 0.1 M allo scopo di migliorare (essendo elettrolita) la conducibilità elettrica del fluido e limitare i fenomeni resistivi all'interno della cella.
2. Finestra in quarzo trasparente a tutte le lunghezze d'onda per massimizzare la luce in ingresso nella cella (il vetro classico, a titolo di esempio, blocca le lunghezze d'onda inferiori a 350 nm).
3. Tubi per il trasporto della soluzione elettrolita in ingresso e uscita, nonché per l'evacuazione dei gas prodotti (idrogeno e ossigeno molecolari).
4. **Elettrodo di lavoro (WE)**: in questo elettrodo avviene la reazione fotoelettrochimica di interesse. In questo lavoro si tratta dello strato di semiconduttore ed è un fotoanodo, ovvero le lacune fotogenerate migrano verso la giunzione col fluido di lavoro e svolgono la semireazione di ossidazione dell'acqua. Questo elettrodo da solo non è sufficiente a compiere la reazione completa: gli elettroni fotogeniti si allontanano dall'interfaccia col fluido e devono essere riconvogliati in esso. Ciò è ad opera del contro elettrodo (figura 1.2)
5. **Controelettrodo (CE)**: chiude il circuito tra WE e fluido di lavoro, consentendo agli elettroni fotogenerati nel fotoanodo WE di raggiungere la soluzione e compiere la semireazione di riduzione. In questo lavoro è realizzato in platino.
6. **Elettrodo di riferimento (RE)**: questo elettrodo rappresenta il punto di riferimento rispetto cui sono misurati i potenziali in gioco nella cella. In questo caso

è un elettrodo di argento immerso in una soluzione di Ag/AgCl in comunicazione con la cella tramite membrana porosa.

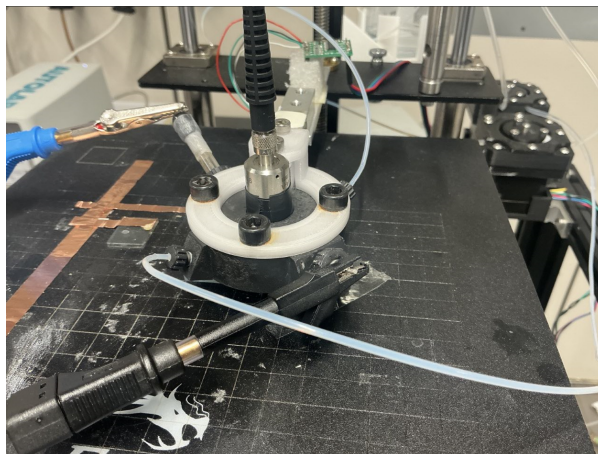


Figura 1.1: Cella elettrolitica utilizzata nell'esperimento. L'elettrodo nero è il CE. L'elettrodo blu è il RE. Il WE è lo strato di semiconduttore posto sul substrato FTO, nascosto sotto la cella. Il nastro adesivo di rame visibile a sinistra è il suo collegamento con il WE del potenziostato. Il tubo flessibile trasporta la soluzione elettrolitica in ingresso e elettrolita e gas in uscita. La finestra di quarzo è al centro della struttura circolare bianca, non visibile poiché collegata mediante fibra ottica alla sorgente luminosa.

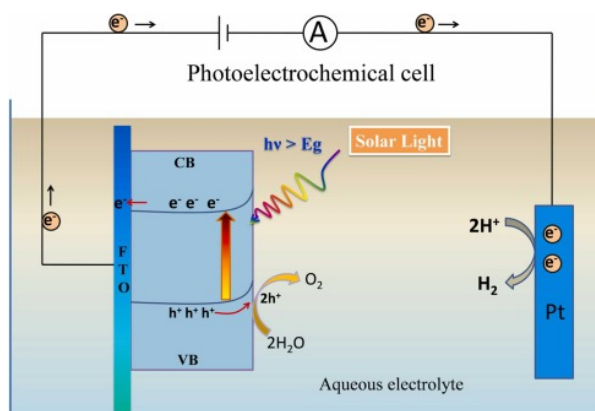
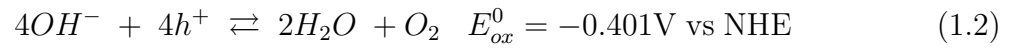
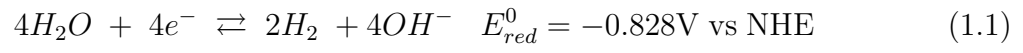
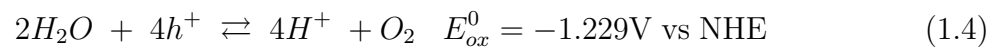
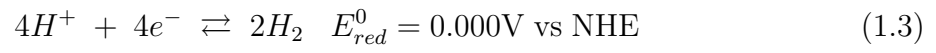


Figura 1.2: Schema di principio del funzionamento della PEC. Si noti che le due semireazioni avvengono su due elettrodi diversi: ossidazione sull'anodo e riduzione sul catodo. [4]

Reazione di interesse la reazione di rottura delle molecole d'acqua avviene, se in ambiente basico:



Mentre in ambiente acido:



In entrambi i casi la reazione è endoergonica [5].

1.2 Semiconduttori

Un semiconduttore è un materiale la cui conducibilità elettrica si colloca tra quella di un isolante e quella di un metallo. Questa proprietà deriva dalla struttura a bande elettroniche: in un semiconduttore a temperatura zero, la banda di valenza è completamente occupata, mentre la banda di conduzione è vuota. Le due bande sono separate da un intervallo proibito di energia, il band gap E_g , tipicamente dell'ordine di 0.1–3 eV, a seconda del materiale.

La conducibilità nei semiconduttori nasce dalla presenza di portatori di carica liberi: elettroni nella banda di conduzione e lacune (ossia stati vuoti nella banda di valenza) che si comportano come quasiparticelle cariche positive.

A seguito dell'ingresso di un fotone nel semiconduttore e la sua interazione con un atomo del reticolo si può avere (a patto che il fotone trasporti energia superiore all'energy gap) assorbimento dello stesso. Il processo porta al salto di un elettrone della banda di valenza a quella di conduzione, lasciando una vacanza nella banda di valenza. Si è così creata una coppia elettrone-lacuna. Entrambe le particelle (nota: la lacuna tecnicamente è assenza di elettrone ma può essere trattata come particella di opportuna massa e carica elettrica) possono muoversi liberamente o sotto l'effetto di campi elettrici presenti nel semiconduttore (ad esempio nella regione di svuotamento nei pressi di una giunzione), interagire con altri atomi o ricombinarsi. [5]

1.3 Assorbimento dei fotoni

Esistono 2 meccanismi per l'assorbimento dei fotoni: diretto e indiretto

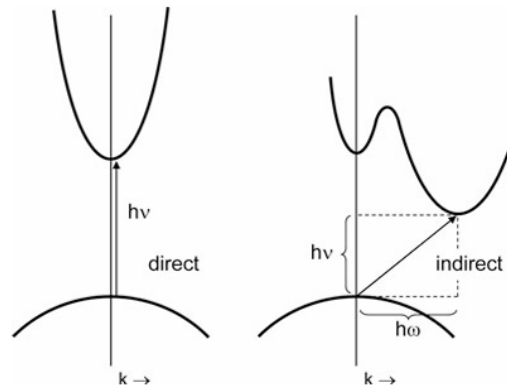


Figura 1.3: Meccanismi di generazione delle coppie elettrone-lacuna. Si noti che nel caso dell'assorbimento indiretto è necessario un fonone di opportuna energia $h\omega$. [5]

1.3.1 Assorbimento diretto

In questa modalità, un fotone incidente per cui $h\nu > E_g$ libera una coppia elettrone-lacuna. Il processo è mediato interamente dal fotone, purché il numero d'onda associato al minimo della banda di conduzione e al massimo della banda di valenza sia lo stesso. Questo processo è estremamente efficiente e richiede solo pochi μm di fotoanodo per avvenire. E' tipico del silicio amorfo [5].

1.3.2 Assorbimento indiretto

In questa modalità, minimo della banda di conduzione e massimo della banda di valenza si trovano in corrispondenza di vettori d'onda differenti. Non è sufficiente l'energia del fotone per generare la coppia elettrone-lacuna. E' necessaria una variazione della quantità di moto del cristallo, ovvero l'emissione di un fonone. Questo processo è sfavorito rispetto all'assorbimento diretto e richiede una maggiore spessore ($10^2 \mu m$) del fotoanodo per avvenire. E' tipico di materiali dotati di struttura cristallina, ad esempio il silicio cristallino e il TiO_2 nella struttura cristallina di anatasio, ovvero quella utilizzata nell'esperimento [5].

1.3.3 Coefficiente di assorbimento

E' possibile definire, assumendo che nei pressi dei rispettivi estremi della banda di valenza e conduzione abbiano forma parabolica, per data lunghezza d'onda e tipologia di assorbimento (diretto o indiretto) il coefficiente di assorbimento α :

$$\alpha = \frac{A(h\nu - E_g)^m}{h\nu} \quad (1.5)$$

Dove h è la costante di Planck, ν la frequenza del fotone incidente, E_g l'energia di gap del semiconduttore, m una costante che vale $1/2$ per assorbimento diretto e 2 per indiretto, A una costante determinabile sperimentalmente [5].

1.3.4 Il problema dello spessore

In questo lavoro il fotoanodo in esame è a base di TiO_2 nella struttura cristallina anatasio. Dunque la produzione delle coppie elettrone-lacuna è di tipo indiretto e richiede uno spessore mediamente maggiore rispetto a semiconduttori con gap diretto. Questo tuttavia pone un problema: il trasporto delle cariche fotogenerate deve essere sufficientemente veloce da impedirne la ricombinazione prima che la lacuna raggiunga la giunzione semiconduttore-liquido e l'elettrone il CE. Si rende necessario cercare un compromesso tra assorbimento della luce ed effettiva possibilità di sfruttare le cariche fotogenerate [5].

Le cariche fotogenerate si muovono attraverso il reticolo cristallino del semiconduttore per diffusione. Questo processo è descritto dall'equazione:

$$L = \sqrt{D\tau_R} \quad (1.6)$$

dove:

- Costante di diffusione D : rappresenta la capacità di muoversi attraverso il reticolo.
- Vita media del portatore di carica τ_R : rappresenta il tempo medio entro cui avviene la ricombinazione del portatore di carica con uno di carica opposta.
- Lunghezza di diffusione L_D : distanza media percorsa prima di ricombinarsi.

La diffusività è calcolabile mediante l'equazione di Einstein-Nernst:

$$D = \frac{kT\mu}{e} \quad (1.7)$$

Dove k è la costante di Boltzmann, T la temperatura assoluta (in kelvin), μ la mobilità del portatore di carica ed e la carica elementare [5].

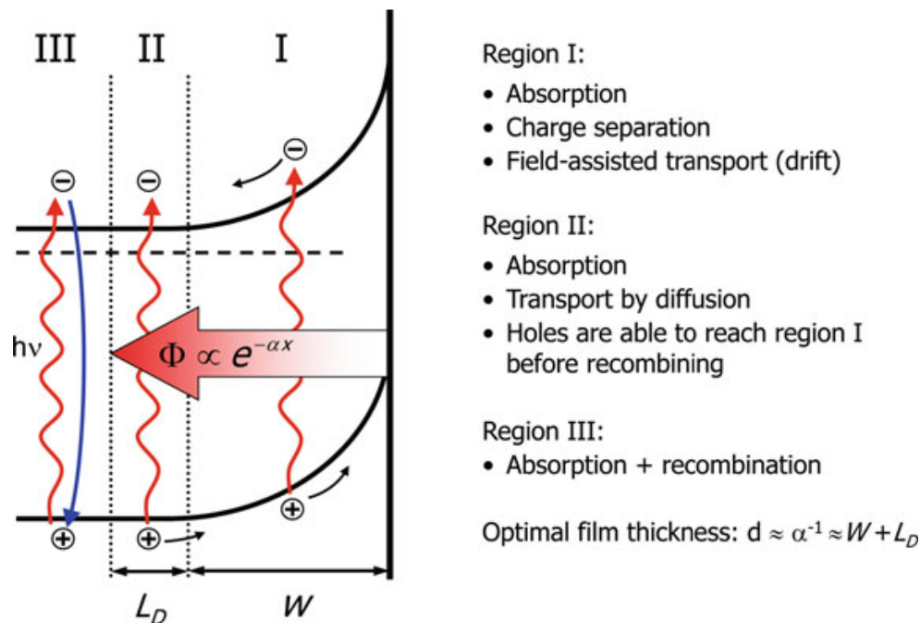


Figura 1.4: Regioni di assorbimento luminoso del fotoanodo. Si noti la decrescita esponenziale dell'intensità luminosa con la distanza dalla superficie. Solo le coppie fotogenerate nelle regioni I e II sono utilizzabili, mentre quelle generate nella III sono sprecate. [5]

Il processo di formazione delle cariche avviene in due regioni: la depletion region della giunzione liquido-semiconduttore (punto di ingresso della luce, regione I in figura 1.4) e la regione di spessore L_D immediatamente adiacente (regioni II e III in figura 1.4). La luce, infatti, penetra con intensità decrescente all'allontanarsi dalla regione di ingresso secondo la legge di Lambert-Beer (valida considerando una singola componente monocromatica, [3]):

$$g(x) = \Phi a e^{-ax} \quad (1.8)$$

dove $g(x)$ è il numero di coppie fotogenerate, Φ il flusso luminoso, a il coefficiente di assorbimento monocromatico e x la distanza dalla regione di ingresso della luce.

Dunque la maggioranza dei fotoni è assorbita nella depletion region con conseguente fotogenerazione delle coppie elettrone-lacuna e loro separazione ad opera del campo elettrico lì presente. I fotoni non assorbiti possono generare coppie elettrone-lacuna oltre la depletion region, tuttavia se ciò avviene oltre una distanza pari a L_D (regione III in figura 1.4) da essa non possono raggiungere quest'ultima ed essere separate prima della ricombinazione. Ciò porta ad una perdita di efficienza.

La fotocorrente prodotta in questo sistema è [3]:

$$J_{tot} = -q\Phi[1 - e^{-aW}/(1 + aL_p)] - qp_0D_p/L_p \quad (1.9)$$

La mobilità è un parametro fondamentale nei semiconduttori indiretti dato che determina se le coppie elettrone-lacuna fotogenerate potranno essere sfruttate per svolgere la reazione desiderata. Essa dipende dall'ampiezza delle bande di valenza e conduzione, secondo le seguenti equazioni:

$$m^* = \frac{\hbar^2}{(\frac{\partial^2 E}{\partial k^2})} \quad \mu = \frac{q\tau}{m^*} \quad (1.10)$$

Dove m^* è la massa equivalente quantistica del portatore di carica, E l'energia associata al livello energetico su cui si trova il portatore, k il numero d'onda, q la carica del portatore e τ la sua vita media.

Una mobilità elevata si ottiene dunque con bande energetiche ampie e molto incurvate. Questo si realizza quando la sovrapposizione tra orbitali di atomi adiacenti è massima. Questo accade ad esempio nel silicio con gli orbitali sp^3 .

Nel caso del TiO_2 , la sovrapposizione è buona tra gli orbitali s e p , ma molto scarsa per i $3d$, il che porta a bassi valori di mobilità. [5]

Materiale	Elettroni ($cm^2/(V \cdot s)$)	Lacune ($cm^2/(V \cdot s)$)
Si	1500	450
TiO_2	0.1	$2 \cdot 10^{-3}$

Tabella 1.1: Mobilità di elettroni e lacune per Si e TiO_2

Alla luce delle considerazioni sopra esposte, si può affermare che la funzione $J(W)$, ove J è la densità di fotocorrente prodotta in un punto fissato (x,y) e $W=W(x,y)$ lo spessore del campione nel medesimo punto, presenta un massimo per $W = W^*$ ovvero per lo spessore ottimale.

Per quanto riguarda l'assorbanza, ci aspettiamo che sia tanto maggiore quanto maggiore è lo spessore del campione dato che i fotoni devono attraversare una regione di spazio più ampia e ciò aumenta le probabilità di assorbimento.

1.3.5 Il problema del gap energetico

Affinché sia possibile fotogenerare una coppia elettrone-lacuna, i fotoni incidenti devono avere energia $h\nu > E_g$, dove E_g è l'energia di gap tra la banda di valenza e di conduzione (differenza tra il minimo della banda di conduzione E_{cond} e il massimo della banda di valenza E_{val}).

Maggiore è questo gap, maggiore è l'energia che un fotone deve avere per poter fotogenerare la coppia, maggiore sarà la frequenza del fotone richiesta e minore la sua lunghezza d'onda. Ne segue che se il gap è troppo elevato, molte lunghezze d'onda del visibile restano escluse e non contribuiscono alla fotogenerazione. Questo causa un'enorme perdita di efficienza, per cui è necessario utilizzare materiali con gap ridotto il più possibile.

Allo stesso tempo, affinché avvengano le due semireazioni, il potenziale a cui si trovano lacune ed elettroni fotogenerati (equivalente in volt dell'energia da loro posseduta ovvero il livello energetico su cui si trovano ovvero E_{cond} per gli elettroni ed E_{val} per le lacune) deve essere maggiore del potenziale di reazione per la semireazione di ossidazione e minore per quella di riduzione.

Nel caso del silicio, il gap è 10 eV, corrispondente a una lunghezza d'onda massima per i fotoni pari a 123 nm. Queste lunghezze d'onda sono ben al di sotto del visibile e poco sfruttabili in un'applicazione pratica. Dunque, nonostante le ottime proprietà di trasporto della carica, il silicio non è adeguato allo scopo. Nel caso del TiO_2 il gap risulta essere 3.2 eV corrispondente a 386 nm. Assorbe solo la parte blu del visibile e l'ultravioletto.

Per quanto riguarda i vincoli sui potenziali di reazione, si faccia riferimento alla figura 1.5. Si osservi come l'energia di elettroni e lacune si trovino a valori accettabili per lo svolgimento delle semireazioni di interesse [5].

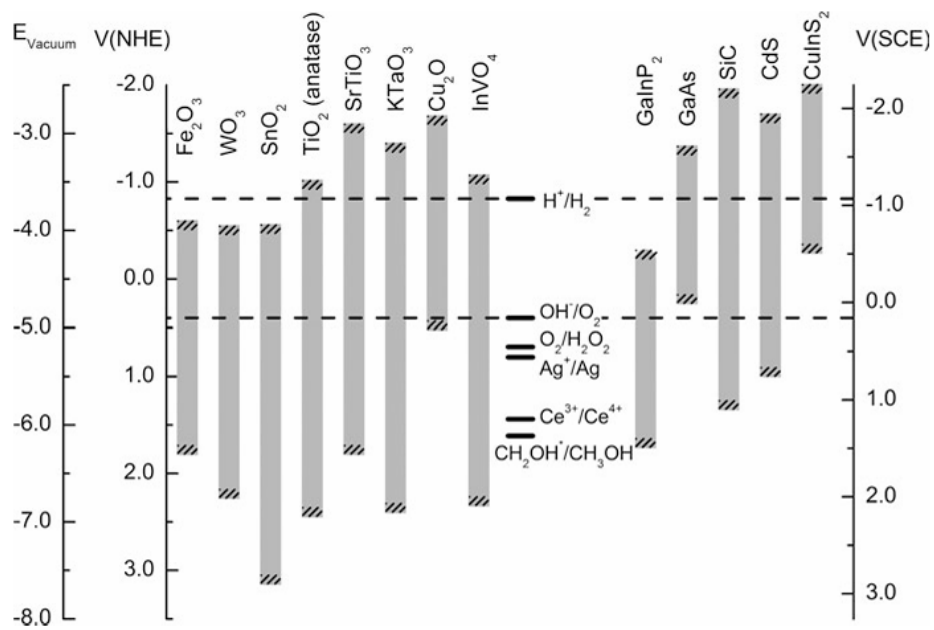


Figura 1.5: Gap energetico di alcuni semiconduttori, con particolare attenzione ai potenziali di reazione di alcune importanti semireazioni e potenziali di elettroni e lacune fotogenerate. [5]

1.4 Spazi di carica

Quando un semiconduttore presenta una discontinuità nella sua struttura (ad esempio una giunzione tra due regioni con differente drogaggio, livello di fermi, i contatti con il filo metallico di un circuito o una giunzione con un fluido) si generano degli spazi di carica e si ha una giunzione. In questi spazi, le cariche fisse presenti su entrambi i lati della giunzione rimangono immobili, mentre le cariche mobili si riarrangiano in base alla natura della giunzione. Questo processo, passato un transitorio immediatamente dopo la formazione della giunzione, porta ad un nuovo stato di equilibrio. In questo stato, è presente un campo elettrico che permane nei pressi della giunzione e in tutto lo spazio di carica. A seconda delle condizioni in cui si viene a trovare questa regione, si distinguono le seguenti casistiche [5]:

- **Depletion layer:** regione prossima alla superficie priva di portatori mobili, contenente solo cariche fisse. La densità di carica è limitata dalla concentrazione dei dopanti (10^{16} – 10^{18} cm⁻³); lo spessore tipico è dell'ordine di decine–centinaia di nm. Lo spessore W può essere stimato come:

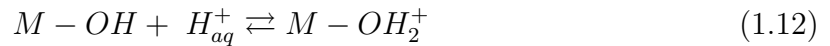
$$W = \sqrt{\frac{2 \varepsilon \Delta V}{q N_D}}$$

dove ε è la costante dielettrica del semiconduttore, ΔV la caduta di potenziale nello strato di svuotamento, q la carica elementare e N_D la concentrazione dei donatori (per semiconduttori n-type). L'espressione è analoga per un semiconduttore p-type.

- **Inversion layer:** si forma quando lo spostamento del livello di Fermi oltre la metà del bandgap porta all'inversione del tipo di conduzione ($n \rightarrow p$ o $p \rightarrow n$). In questa zona i portatori minoritari superano i maggioritari. Densità di carica fino a 10^{20} cm⁻³; spessore tipico 1–15 nm.
- **Deep depletion layer:** si osserva quando i portatori minoritari richiesti per sostenere l'inversione sono consumati più velocemente di quanto vengano generati (ad esempio da reazioni superficiali). La regione non è in equilibrio termico e il livello di Fermi locale non è ben definito.
- **Accumulation layer:** si forma per adsorbimento di cariche superficiali di segno opposto a quelle presenti nel volume adiacente di semiconduttore, che attraggono i portatori maggioritari verso la superficie. Lo strato è molto sottile (1–15 nm), limitato dalla densità di stati elettronici.

1.5 Giunzione liquido-fotoanodo

Quando un semiconduttore è immerso in una soluzione acquosa, gli ioni H^+ e OH^- presenti in essa sono adsorbiti e desorbiti continuamente sulla superficie. Dopo un transitorio iniziale, si raggiunge uno stato di equilibrio dinamico in cui avvengono le seguenti reazioni



Dove M rappresenta il metallo costituente il semiconduttore, in questo caso il titanio Ti. La carica totale che si accumula sulla superficie dipende dal pH della soluzione elettrolitica e può essere positiva, negativa o nulla. Il pH a cui è nulla è detto PZC (point of zero charge) [5].

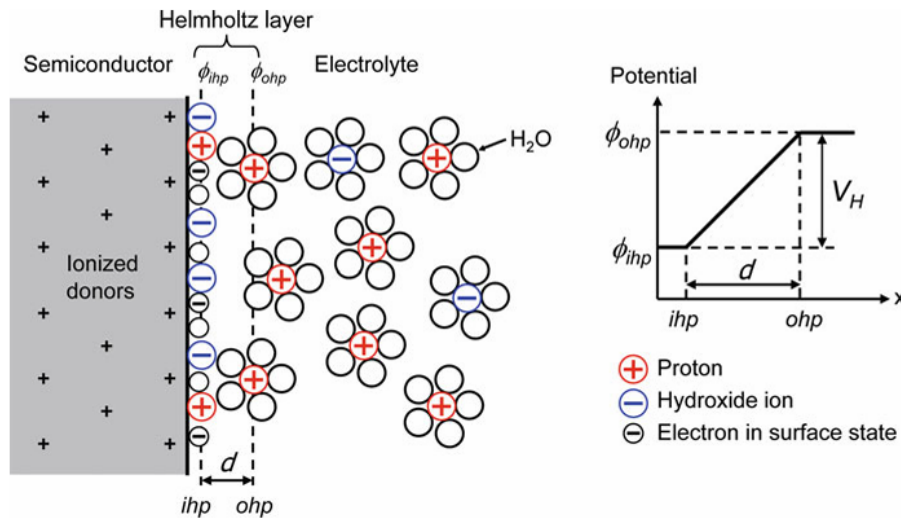


Figura 1.6: A sinistra, schema dell'interfaccia semiconduttore-liquido. Il livello di helmholtz presenta due piani: ihp (interno) su cui si collocano gli ioni H^+ e OH^- adsorbiti alla superficie e le cariche mobili fotogenerate. ohp (esterno) rappresenta la distanza minima a cui gli ioni presenti in soluzione possono avvicinarsi all'interfaccia. A destra, andamento del potenziale elettrico nel livello di helmholtz. [5]

La figura 1.6 mostra la giunzione semiconduttore-liquido e l'andamento di potenziale in essa. Il livello di helmholtz rappresenta la porzione di regione di svuotamento sul lato del fluido.

La neutralità elettrica del sistema è garantita dalle cariche opposte a quelle accumulate sulla giunzione: nello specifico i donatori ionizzati nel semiconduttore e ioni in soluzione di cariche opposte. L'avvicinamento di queste ultime è limitato a $5 \text{ \AA}$ a causa dell'alone

di solvatazione che circonda gli ioni in soluzione [5].

Data la presenza di ioni e la variazione di concentrazione nonché polarità delle cariche attraverso la giunzione e attraverso il livello di helmholtz verso la soluzione, quest'ultimo si comporta come una capacità ($10 - 20 \mu F/cm^2$) e presenta una differenza di potenziale [5]:

$$V_H = \xi d = \frac{Q_s d}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (1.13)$$

Dove Q_s è la carica adsorbita sulla superficie delle giunzione, d la larghezza del livello di helmholtz e ξ il campo elettrico in esso presente.

E' possibile valutare l'entità di queste reazioni mediante le loro costanti cinetiche chimiche ([5]):

$$\frac{[M - O][H_{aq}^+]}{[M - OH]} = k_a = \exp\left(\frac{-(\Delta G_a - eV_h)}{kT}\right) \quad (1.14)$$

$$\frac{[M - OH_2^+]}{[M - OH][H_{aq}^+]} = k_a = \exp\left(\frac{-(\Delta G_b - eV_h)}{kT}\right) \quad (1.15)$$

Usando la condizione che $V_H = 0$ al PZC si ottiene:

$$V_H = \frac{2.3kT}{e}(PZC - pH) \quad (1.16)$$

Si osserva una variazione di questo potenziale pari a -59mV per unità di pH.

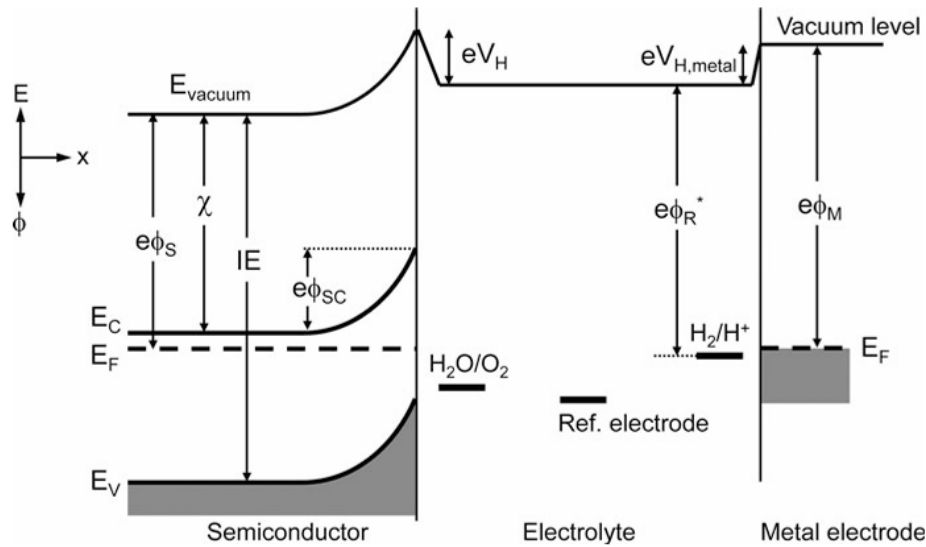


Figura 1.7: Struttura energetica della giunzione semiconduttore-liquido e liquido-metallo. [5]

La figura 1.7 mostra i livelli energetici della banda di conduzione e valenza, le variazioni del potenziale nella giunzione e li confronta con i potenziali di ossidoriduzione. E' interessante osservare che, almeno in linea teorica, la variazione del potenziale di helmholtz con il pH consentirebbe di migliorare la resa delle semireazioni dato che si ridurrebbe la differenza tra il potenziale effettivamente disponibile per esse e quello minimo richiesto [5]. Tuttavia, una variazione del pH varia anche i potenziali di ossidoriduzione dell'acqua della stessa quantità. Per cui non è possibile ottimizzare il processo in questo modo. Altre reazioni, in cui la dipendenza dei potenziali di ossidoriduzioni dal pH è diverso potrebbe essere utilizzabile.

1.5.1 Potenziale di bias

E' invece possibile variare il potenziale dei livelli energetici tramite l'applicazione di una tensione esterna, al fine, come discusso sopra, di ottimizzare la reazione. Il potenziale si applica tra il WE e il RE.

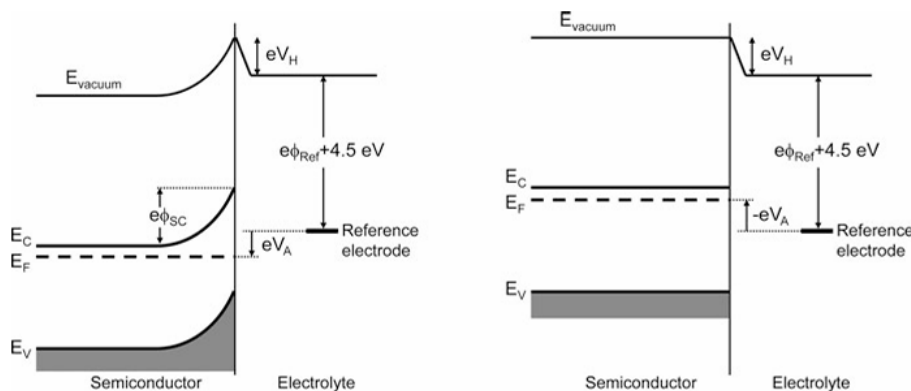


Figura 1.8: Variazione del potenziale (e dell'energia) delle bande del semiconduttore a seguito dell'applicazione di un potenziale di bias esterno. [5]

La figura 1.8 mostra la variazione dei livelli energetici di conduzione e valenza a seguito dell'applicazione di una tensione esterna, detta di bias. Questa tensione, a priori, si dovrebbe distribuire su tutto lo spazio tra WE e RE, ovvero tra semiconduttore, la sua regione di svuotamento e il livello di helmholtz. Dal punto di vista circuitale il livello di svuotamento e quello di helmholtz si comportano come condensatori in serie, per i quali è possibile definire la capacità equivalente [5]:

$$\frac{1}{C_{EQ}} = \frac{1}{C_{DR}} + \frac{1}{C_H} \quad (1.17)$$

Dove C_{DR} è la capacità della regione di svuotamento del semiconduttore e C_H quella del livello di helmholtz.

Possiamo ora valutare come si distribuisce la tensione di bias applicata alla capacità equivalente sulle 2 capacità. La carica totale Q immagazzinata nelle due capacità è la stessa, dunque:

$$\frac{\Delta V_{DR}}{\Delta V_H} = \frac{C_H}{C_{DR}} \quad (1.18)$$

Poiché $C_H \gg C_{DR}$ il potenziale di bias è in pratica applicato solo al semiconduttore. Si tratta di un risultato importantissimo, dato che è possibile variare il potenziale delle bande di valenza e conduzione nei pressi della giunzione. Questo consente di portare i relativi potenziali (ed energia) a livelli ottimali per svolgere le semireazioni di ossidoriduzione [5].

1.6 Efficienza

Un aspetto fondamentale per applicazioni su larga scala della PEC è l'efficienza. Assumendo che tutti i portatori di carica fotogenerati contribuiscano alla rottura delle molecole d'acqua, si definisce l'efficienza *solar to hydrogen*:

$$\eta_{STH} = \frac{P_{electrical}^{out} - P_{electrical}^{in}}{P_{light}} = \frac{j_{photo}(V_{redox} - V_{bias})}{P_{light}} \quad (1.19)$$

Il potenziale di redox vale 1.23 V. Assumendo illuminazione solare uniforme e assenza di bias ($V_{bias} = 0$) si ha:

$$\eta_{STH} = 1.23 \cdot j_{photo} \% \quad (1.20)$$

dove la fotocorrente è espressa in mA/cm^2 . E' richiesto un valore minimo di 8 mA/cm^2 per raggiungere un'efficienza del 10%, il minimo valore che garantisce sostenibilità economica [5].

1.6.1 Efficienza quantica

Al fine di valutare le lunghezze d'onda ottimali per il funzionamento della PEC e ricercare colli di bottiglia nell'assorbimento della luce, è utile valutare l'efficienza quantica esterna IPCE (incident photon-to current efficiency):

$$\frac{hc}{e} \left(\frac{j_{photo}(\lambda)}{\lambda P(\lambda)} \right) \quad (1.21)$$

Dove h è la costante di Planck, c la velocità della luce, e la carica elementare, λ la lunghezza d'onda, P la potenza della radiazione.

Rappresenta una misura di quanti fotoni tra quelli che colpiscono il semiconduttore danno effettivo contributo alla fotogenerazione di portatori di carica. Una valutazione più accurata si ha tramite l'APCE (absorbed photon-to-current efficiency) che tiene conto delle perdite dei fotoni per riflessione nell'ingresso dello strato di semiconduttore:

$$APCE(\lambda) = \frac{IPCE(\lambda)}{A(\lambda)} \quad (1.22)$$

dove $A(\lambda)$ è il coefficiente di assorbimento per una data lunghezza d'onda [5].

Capitolo 2

Produzione del campione

Il campione di semiconduttore è realizzato presso il laboratorio di sintesi dei materiali del dipartimento di fisica e astronomia di Bologna. E' costituito da uno strato di semiconduttore TiO_2 nella configurazione cristallina di anatasio depositato su un substrato di FTO.

Il processo produttivo è articolato nelle seguenti fasi [6].

1. Sputtering: l'ossido di titanio è depositato sul substrato sparandolo su di esso tramite torce al plasma.
2. Annealing: il campione è cotto ad alta temperatura per ore affinché assuma la struttura cristallina desiderata.

2.1 Sputtering

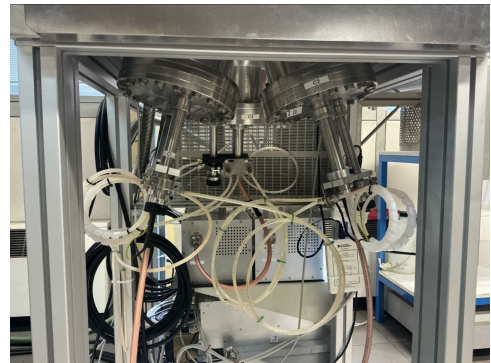
Questo processo si svolge all'interno di una camera ad alto vuoto ($4 \cdot 10^{-7}$ bar) mostrata in figura 2.1. La camera è provvista di:

- 2 pompe per il vuoto, una scroll (figura 2.1d) e una turbomolecolare (figura 2.1c).
- Valvola di immissione Argon (con flussimetro).
- Sensore di pressione calibrato per basso vuoto.
- Sensore di pressione calibrato per alto vuoto.
- 3 catodi dagli alimentatori in figura 2.1d raffreddate ad acqua con scarico a perdere. Gli alimentatori forniscono corrente sotto forma di onde RF e sono dotati di sistema di raccordo dell'impedenza per minimizzare la corrente riflessa (ed aumentare l'efficienza) a causa delle differenti impedenze tra cavo e disco di materiale da sputterare.

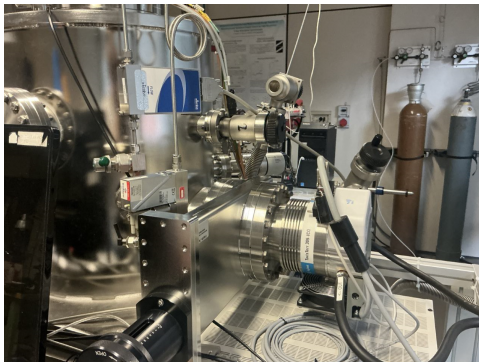
- Supporto per il substrato.



(a) Camera a vuoto.



(b) Catodi di sputtering.



(c) Sistema di iniezione dell'Argon e pompa turbomolecolare per alto vuoto.

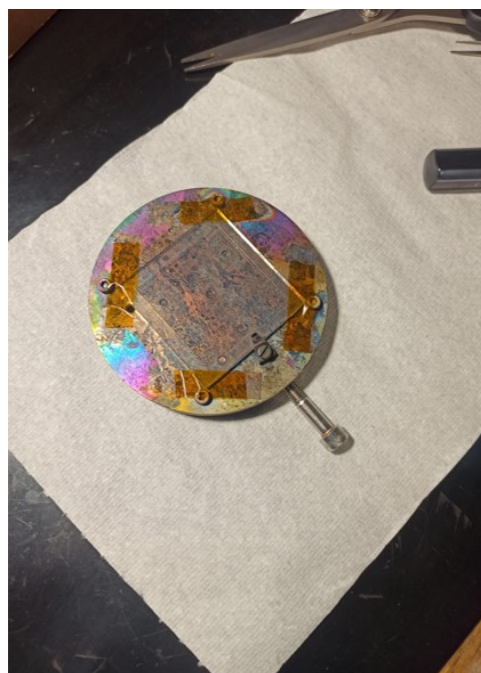


(d) Al centro, pulsanti di controllo. In basso, alimentatori delle torce. In basso a destra, pompa scroll per il vuoto.

Figura 2.1: Apparato per lo sputtering visto dall'esterno.



(a) Interno della camera a vuoto. In basso, i 3 catodi. In alto al centro, il supporto per il substrato del campione da produrre.



(b) Substrato.

Figura 2.2

Preparazione del campione

- Si monta uno strato di FTO (dimensione variabile da 5x5 cm a 8x8 cm) sul supporto e si applica ad esso una maschera sui lati, che riduce l'area utile ai fini dello sputtering a 3.5x3.5 cm o 7x7 cm.
- Si posiziona il supporto all'interno della camera, regolandone orientamento, otturatore, distanza delle torce e otturatori delle torce in base a quanto si vuole accentuare il gradiente di spessore e a quanto si vuole farlo spesso.
- Si chiude la camera, si fa il vuoto, si inietta un flusso di argon e si avviano le torce.

L'avvio delle torce deve essere graduale. Si porta la potenza a 20W gradualmente per avviare la ionizzazione degli atomi di argon. Dopodiché si alza gradualmente fino alla potenza desiderata.

Lo sputtering procede come segue:

1. L'argon si ionizza, formando Ar^+ .
2. Sulla torcia (tra catodo sotto il metallo e i bordi) si forma un potenziale negativo, detto DC bias, che accelera gli ioni Ar^+ verso il disco di TiO_2 .

3. Gli ioni di argon impattano sul disco, liberando l'ossido di titanio, che è proiettato verso il resto della camera. Parte di queste molecole finirà sull'FTO andando a formare lo strato desiderato.

Un campo magnetico, generato da magneti permanenti posti sotto il target, confina attorno ad essa gli elettroni strappati all'argon e aumenta le probabilità di collisione di quest'ultimo col il disco.

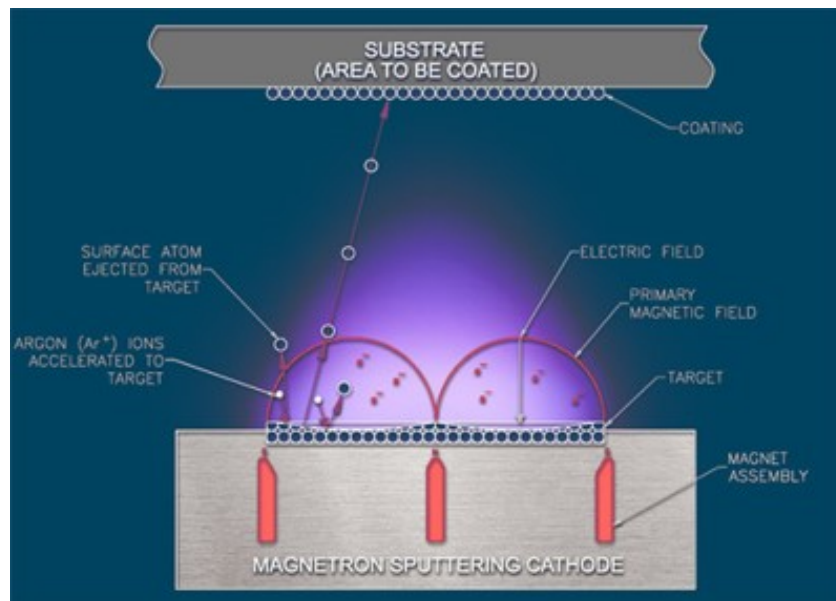


Figura 2.3: Schema della torcia catodica e del processo di sputtering.

Campioni realizzati

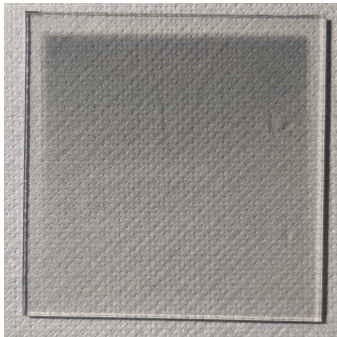
Nel complesso sono stati realizzati 4 campioni. I parametri di generali sputtering sono riportati in tabella 2.1. I parametri dei singoli campioni sono riportati in tabella 2.2.

Parametro	Valore
Flusso argon	10 sccm
Flusso ossigeno	0 sccm
Temperatura	20°C
Pressione di lavoro	$8 \cdot 10^{-3}$ bar
Pressione iniziale	$4 \cdot 10^{-7}$ bar
Potenza catodo	75 W
Densità di potenza	3.5 W/cm^2
Apertura dell'otturatore del catodo	100 %

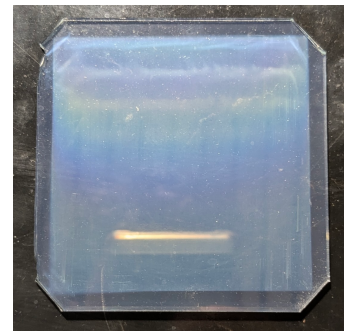
Tabella 2.1: Parametri di lavoro della camera di sputtering.

Campione	Tempo di sputtering (min)	DC bias (V)	Distanza dal catodo (cm)
24	120	340	13.5
25	240	329	10
26	120	326	10
32	60	321	10

Tabella 2.2: Parametri di sputtering dei singoli campioni.



(a) Campione appena prodotto.



(b) Campione dopo la ricottura.

Figura 2.4: Foto del campione TiO_2_32

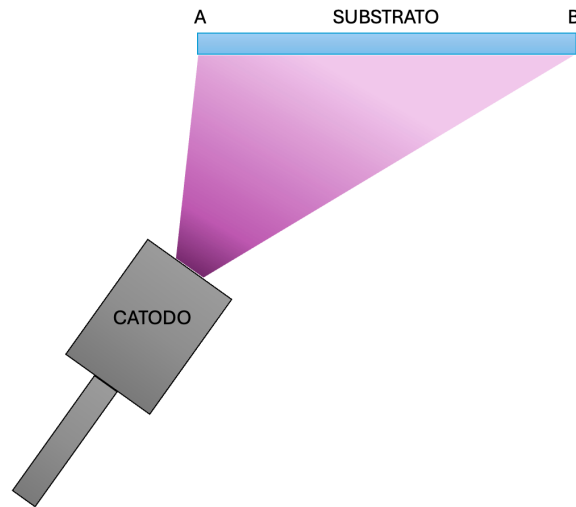


Figura 2.5: Schema della camera di sputtering. Si noti che il catodo è più vicino al punto A che al punto B.

I campioni sono prodotti in modo da avere un gradiente di spessore. Ciò si ottiene posizionando il substrato in posizione fissa (senza alcuna rotazione del supporto, vedi figura 2.5) rispetto al catodo, che per via della sua posizione nella camera sarà più vicino ad una regione dell'FTO (A) rispetto ad un'altra (B). Nelle regioni più vicine si deposita più materiale, meno in quelle lontane, come osservabile in figura 2.4a. La presenza di un gradiente di spessore è ben visibile prima dell'annealing del campione, quanto il TiO_2 , essendo molto difettivo, risulta scuro. Dopo l'annealing il materiale assume la forma cristallina dell'anatasio, ed avendo un energy gap di circa 3.2 eV risulta trasparente.

2.2 Annealing

Il campione preparato è cotto per 6 ore a 400 °C in aria. Questo processo fa sì che il materiale assuma la struttura cristallina anatasio grazie alla completa ossidazione e ricristallizzazione del film, che dopo la deposizione è un ossido sub-stechiometrico amorfo (vedi figura 2.6).

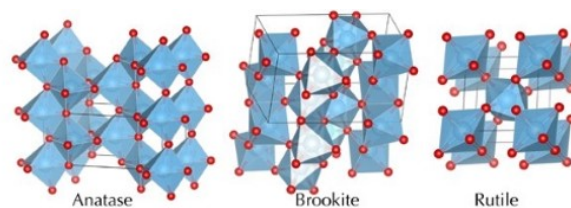


Figura 2.6: Possibili strutture cristalline del TiO_2 . [7]

Capitolo 3

Apparato sperimentale per misure opto-elettroniche

L'apparato sperimentale è costituito da una cella PEC montata su una stampante 3d modificata per consentirle il movimento nelle 3 possibili direzioni. Il movimento interessa il piano di lavoro su cui si colloca il campione da esaminare.

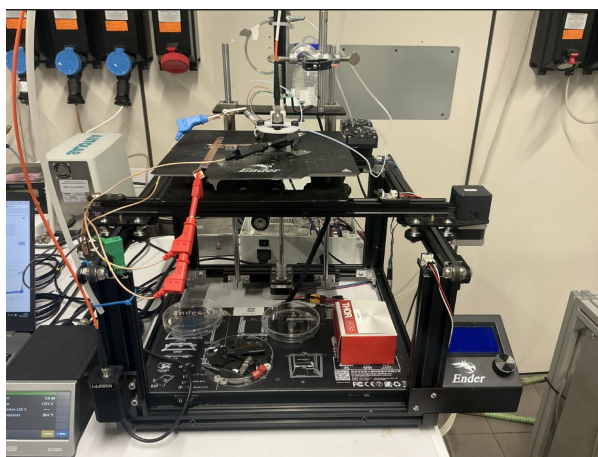


Figura 3.1: Apparato sperimentale

La cella è così equipaggiata:

- Controelettrodo di platino
- Elettrodo di riferimento Ag/AgCl
- Tubi per la soluzione elettrolitica
- Finestra di quarzo

- Orifizio sul lato inferiore (per portare la soluzione in contatto con il campione)
- O-ring

Il sistema di movimento è equipaggiato con:

- Sensori di fine corsa
- Sensore di pressione (tra cella e lastra del campione)

Il sistema di pompaggio dell'elettrolita è costituito da:

- Tubi flessibili
- Pompa peristaltica (lavora in aspirazione)
- Serbatoio
- Valvola peristaltica

3.1 Sorgente luminosa

Sono state utilizzate 2 sorgenti luminose:

- Un led UV (Thorlabs M385FP1) con il relativo controller (Thorlabs DC 2200), utilizzata per le misure di fotocorrente prodotta e OCP. La potenza luminosa è 3.5 mW @ 385 nm.
- Una lampada allo xenon con monocromatore (per le misure di trasmissione in funzione della lunghezza d'onda)

Entrambe le sorgenti sono state collegate alla cella mediante fibra ottica.

3.1.1 Monocromatore

Il monocromatore è un dispositivo in grado di selezionare una lunghezza d'onda da un fascio incidente mediante i fenomeni di interferenza e diffrazione. E' costituito da una camera dotata di ingresso della luce, dapprima proiettata su una grata, che seleziona la lunghezza d'onda, poi su un filtro che elimina le armoniche successive associate alla lunghezza d'onda selezionata. Sia grata che filtri sono montati su alberi rotanti azionati da un motore stepper controllato da apposita scheda integrata nel dispositivo, con la quale si comunica via porta seriale USB.

Si possono selezionare 3 grate e 6 filtri. Dei filtri, solo 3 sono trasparenti alla luce e sono posizionati in alternanza con gli altri 3, opachi. Scopo dell'alternanza è la possibilità di passare molto rapidamente tra filtro trasparente e opaco, come spiegato nel paragrafo successivo.

3.1.2 Oscuramento della sorgente

Per effettuare misure in diverse condizioni di illuminazione (luce, buio, alternanza veloce di luce e buio) l'apparato deve essere in grado di bloccare a comando il flusso luminoso.

Per quanto riguarda il led UV, questo può essere acceso e spento a piacimento tramite impulso elettrico alla scheda di controllo.

Per quanto riguarda la lampada allo xenon, essa non può essere accesa e spenta a comando, sia per costruzione sua sia perché ciò abbatterebbe la sua vita utile. Il monocromatore è dotato, sulla ruota dei filtri, di filtri opachi che agiscono da shutter. Il motore della ruota dei filtri si occupa di selezionare il filtro opaco più vicino a quello attualmente utilizzato.

3.2 Sistema di acquisizione dati

Il sistema è costituito da:

- PC con software labview che coordina il tutto: muove la cella, aziona le pompe, aziona le sorgenti luminose, avvia le procedure di misura.
- Software NOVA, che comanda il potenziostato ed esegue le misure tramite esso

Il sistema implementa le misure delle seguenti grandezze fisiche:

Potenziali e correnti di cella Le differenze di potenziali tra gli elettrodi e le correnti in gioco nella PEC sono misurate tramite potenziostato. Questo dispositivo è in grado di tenere costante corrente durante una misura, adattandosi alle variazioni che avvengono nella cella, oppure di aprire il circuito per misure OCP.

In condizioni di potenziale costante, è possibile misurare la corrente (in particolare la fotocorrente ovvero la corrente a cella illuminata).

Intensità luminosa trasmessa Un fotodiodo montato sotto la cella consente invece di misurare l'intensità luminosa (della sorgente e trasmessa dalla cella). Il fotodiodo è digitale, ovvero l'ADC è integrato in esso e presenta una curva di calibrazione in funzione della lunghezza d'onda da misurare precaricata in fabbrica e determinata nello specifico per questo esemplare. L'intervallo di misura è da 350 nm a 800 nm.

3.3 Tipologie di misure effettuate

L'apparato sopra descritto è in grado di effettuare le seguenti misure:

- Ciclovoltammetrie (CV [2]): il potenziale tra WE e RE varia linearmente nel tempo tra un valore massimo e minimo mentre si misura la corrente. Al raggiungimento del massimo, la variazione prosegue allo stesso modo verso il minimo. Questa tecnica consente di valutare l'entità della corrente che si instaura in funzione della differenza di potenziale e della sua derivata (ovvero se, a parità di valore, sta crescendo o calando).
- Cronoamperometrie (CA): si applica un potenziale costante tra WE e RE e si misura la variazione della corrente nel tempo.
- Intensità luminosa trasmessa: tramite il fotodiodo posizionato sotto il campione e allineato con il fascio luminoso.
- Spessore del fotoanodo (solo per il campione 32): tramite interferometria.

Le misure CV possono essere fatte nelle condizioni di illuminazione dark, light o chopped. Nella configurazione chopped si alternano rapidamente situazioni di dark e light al fine di osservare l'effetto della variazione di condizioni sullo stato stazionario (i transienti non sono misurati).

Nel caso della misura CA, oltre alle condizioni di dark, light, chopped, si può avere anche variazione della lunghezza d'onda della luce incidente.

3.4 Progettazione del sistema di misura a monocromatore

Il mio lavoro in laboratorio si è concentrato principalmente sulla progettazione di un software di misura in grado di effettuare misure CA e intensità luminosa trasmessa punto a punto su un campione di TiO_2 che presenta un gradiente di spessore. Le misure sono effettuate al variare della lunghezza d'onda della luce incidente, ottenuta tramite monocromatore a partire da un simulatore solare, ovvero una lampada allo xenon.

3.4.1 Software di controllo e acquisizione LabVIEW

La progettazione del software labview si è svolta in due fasi: la prima di realizzazione di un programma con le seguenti funzioni:

- Impostazione diretta di lunghezza d'onda, grata e filtro.
- Impostazione automatica di grata e filtro ottimali data la lunghezza d'onda.
- Scansione di un intervallo di lunghezze d'onda (selezionate in sequenza), rimanendo per un tempo dato in ingresso su ogni lunghezza d'onda.

- Scansione chopperata.
- Misura di fotocorrente in dark, light e differenza con scheda Ni DAQmx.
- Visualizzazione grafici della fotocorrente in tempo reale (fuori dalla scansione), in funzione della lunghezza d'onda (in scansione).
- Salvataggio dati su file con schema di assegnamento nomi personalizzabile.

L'interfaccia è mostrata in figura 3.2.

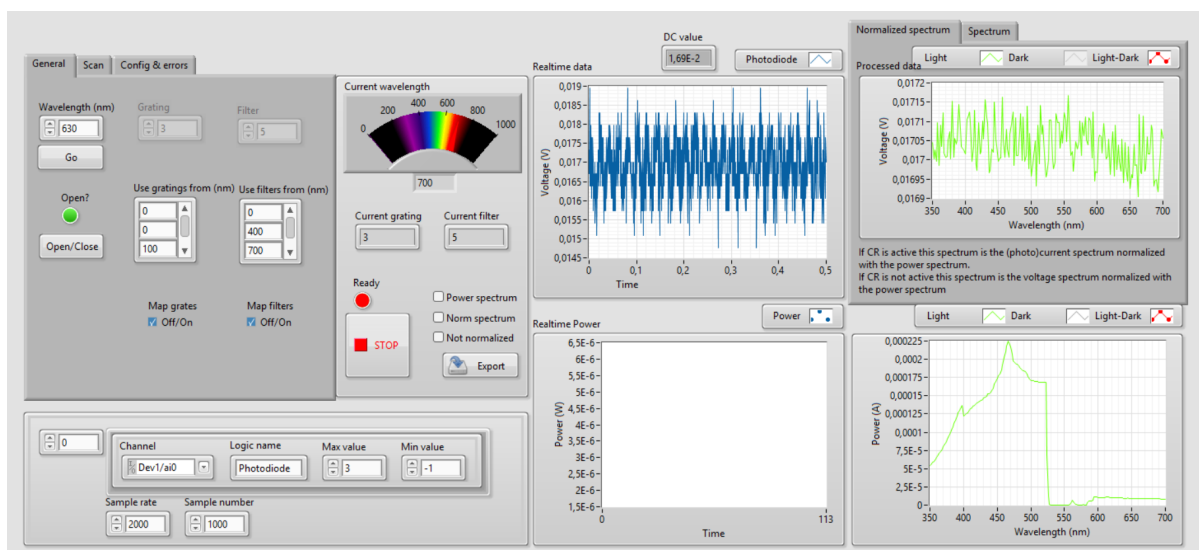
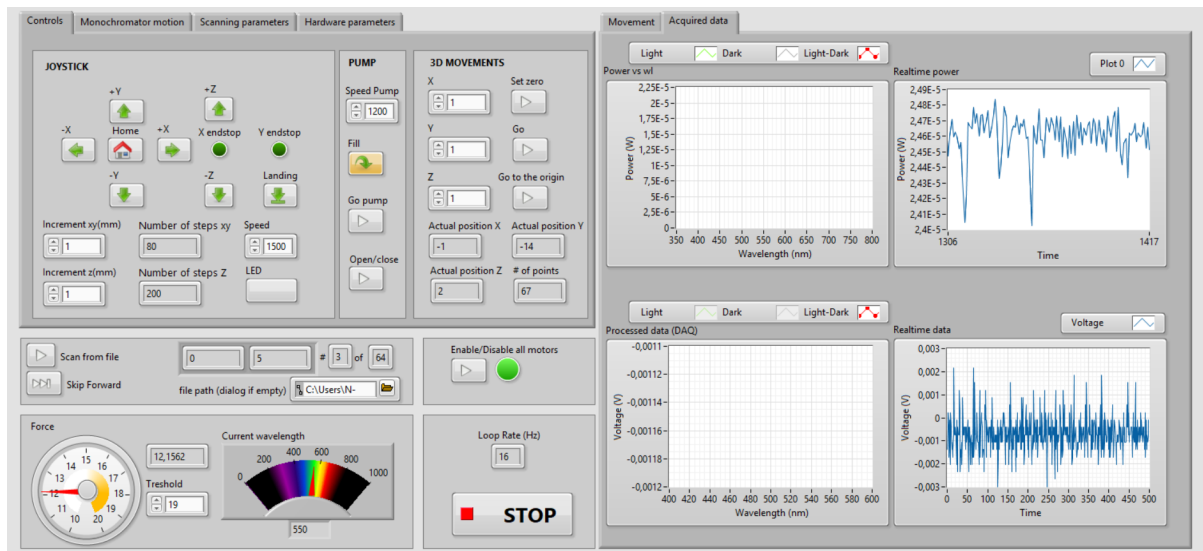
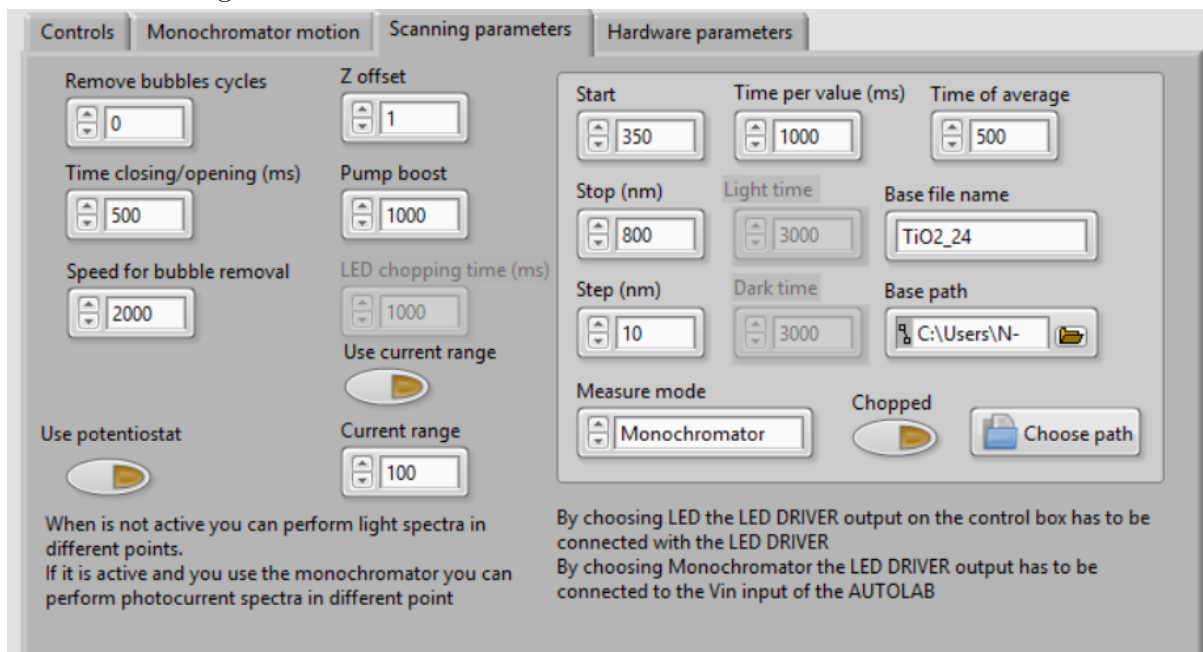


Figura 3.2: Interfaccia del programma di controllo e scansione in lunghezza d'onda da me realizzato.

In un secondo momento si è proceduto a integrarlo all'interno di un programma preesistente, "Multi motor with potentiostat final.vi", che svolge le operazioni di movimento del piano di lavoro della cella, pompaggio elettrolita, abbassamento e controllo aderenza della cella al campione. L'interfaccia è mostrata in figura 3.3.



(a) Interfaccia principale con comandi di movimento, controllo motori e pompa, impostazione canali ADC, grafici della fotocorrente e potenza luminosa trasmessa attraverso il campione, indicatore di lunghezza d'onda attuale.



(b) Parametri di scansione

Figura 3.3: Programma di acquisizione e scansione multipunto combinato monocromatore-led.

Azionamento del monocromatore Il monocromatore è dotato di una scheda di controllo elettronica con interfaccia seriale via USB. I comandi vengono eseguiti mediante scrittura sui relativi registri, ognuno dotato di un ID numerico, un parametro index (per comandi con più parametri) e un parametro value.

La comunicazione seriale avviene tramite subVi del produttore, che consentono di avviare la sessione di comunicazione, scrivere e leggere i registri, chiudere la sessione. Poiché questo sistema richiede numerosi parametri ridondanti in input al subvi e la leggibilità degli ID è estremamente complessa, ho realizzato subvi wrapper per tutti i comandi di uso comune.

Comunicazione col potenziostato e azionamento motori La comunicazione con questi apparati avviene tramite un dispositivo arduino, progettato dal dott. Piccioni, sul quale è installato uno sketch che consente il comando diretto dei pin di arduino con tutte le relative funzioni tramite subVI di labview. In particolare, la comunicazione con il potenziostato avviene tramite 1 pin digitale di output e 2 di input. I pin di input, utilizzando un codice binario, consentono di comunicare 4 comandi preimpostati.

I motori, sia della valvola spurgabolle, sia della pompa, sia del moto del piano di lavoro, sono motori stepper comandati tramite apposito chip A4988. Questo riceve da arduino il numero di step da compiere e si occupa di eseguirli.

Spurgo delle bolle Dal momento che, a riposo, la cella è priva di elettrolita e piena di aria, nel momento in cui si inietta la soluzione di lavoro alcune bolle rimangono intrappolate nella cella, ad esempio nei pressi dell'orifizio sul fondo, ove si colloca il WE. Per ovviare a questo problema, il sistema è dotato di una valvola sulla mandata del serbatoio dell'elettrolita (si ricorda che la pompa lavora in aspirazione dalla cella sulla linea di ritorno della soluzione).

Durante il ciclo di rimozione bolle, la valvola si chiude per un tempo configurabile da software. Durante questo tempo la pompa continua ad aspirare, creando un forte gradiente di pressione tra cella e atmosfera. All'apertura della valvola, poiché il serbatoio dell'elettrolita è esposto alla pressione atmosferica, la differenza di pressione causa una forte spinta capace di staccare le bolle dalle superfici e spingerle fuori dalla cella. Il ciclo è ripetuto 5 volte per essere sicuri di averle rimosse tutte. Esse infatti sono particolarmente problematiche se si depositano sul WE, dato che l'elettrolita non vi entra in contatto e tutte le considerazioni sull'elettrolisi non sono più valide.

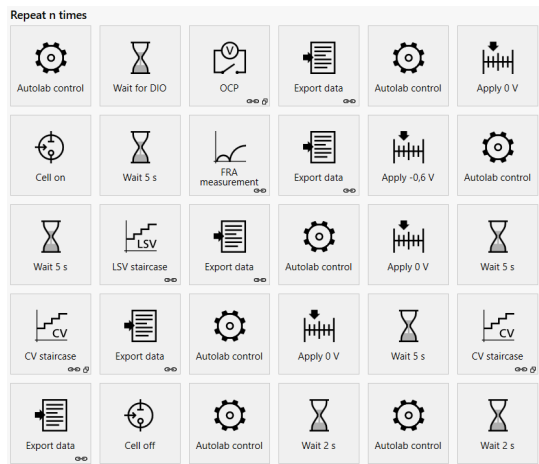
3.4.2 Architettura del programma

Il programma è costituito da una macchina a stati finiti (realizzata tramite ciclo while con case struture). Gli stati sono:

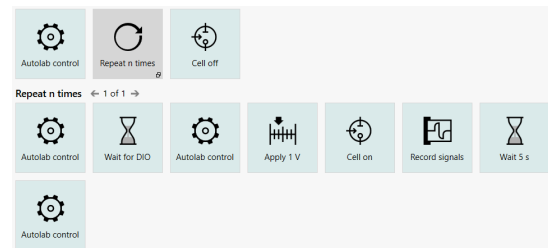
- Idle: il programma accetta comandi. Vengono eseguite azioni semplici in background, come le interazioni con le modifiche delle impostazioni e la pressione dei pulsanti.
- Set WL: il programma sta azionando il monocromatore per portarsi in una configurazione specifica impostata dall'utente.
- Scan: il programma sta effettuando una scansione di un dato intervallo di lunghezze d'onda, coordinando monocromatore, ADC e potenziostato.
- Stop: il programma deve essere fermato, tutte le risorse di sistema chiuse e i cicli while terminato.

L'acquisizione in tempo reale dei dati tramite ADC è gestita da un ciclo while parallelo e non è interrotta durante i cambi di stato.

3.4.3 Software di controllo e acquisizione del potenziostato (NOVA)



(a) Script per le misure di ciclovoltammetria. Il programma esegue anche altre misure, ma solo le CV in light sono considerate ai fini di questa tesi.



(b) Script per le misure CA. I numerosi comandi autolab control determinano il coordinamento tra labview e potenziostato.

Figura 3.4: Script di acquisizione dati e controllo del potenziostato, realizzati tramite il software dedicato del produttore, Nova.

Il potenziostato è controllato tramite porta seriale mediante il programma ufficiale del produttore, NOVA. Esso consente di realizzare procedure di acquisizione dati trascinando

blocchi (ad esempio: CA, LSV, CV), impostare i parametri della cella (Set voltage, Set current) e molto altro. I programmi utilizzati sono mostrati in figura 3.4. Il software in figura 3.4a è stato realizzato dal dott. Piccioni, mentre quello in figura 3.4b da me.

Dal momento che la gestione delle condizioni di lavoro della cella (posizionamento sul punto del campione da indagare, scansione in lunghezza d'onda, pompaggio dell'elettrolita) nonché dell'acquisizione dati è effettuata dal software labview, NOVA deve solamente impostare i parametri di lavoro (potenziale tra WE e RE) ed effettuare le CA quando richiesto.

Per quanto riguarda l'avvio della misura, questo deve avvenire solo quando il software labview ha terminato il posizionamento della cella, avviato il pompaggio dell'elettrolita e rimosso le bolle. Prima di avviare la CA il potenziostato attende un input digitale che segnala che l'apparato di misura è pronto.

Queste misure tuttavia per loro natura durano per un determinato intervallo di tempo variabile in base all'intervallo di lunghezze d'onda analizzato, ad eventuali pause del programma, cicli di rimozione bolle e molto altro. Non è possibile (o comunque estremamente scomodo) conoscere questo intervallo in ogni occasione. Dunque ho impostato un intervallo molto lungo (3 ore) con un'opzione di interruzione anticipata al rilevare di una tensione sull'ingresso V_{ext} del potenziostato. Questo è azionato da arduino, su comando di labview, al termine di ogni procedura di misura.

Il tutto si ripete N volte, dove N è il numero di punti da analizzare. Ciò è dettato da NOVA: al termine della procedura esso invia a labview, tramite segnale digitale sui pin di arduino, un segnale di stop.

Capitolo 4

Misure e risultati

In questo capitolo sono riportati gli esiti delle misure precedentemente descritte con annessi i parametri rilevanti. Per ogni campione sono stati esaminati 64 punti arrangiati in una matrice 8x8 coprente tutto il campione, ottenendo così misure su un dominio spaziale discreto. Per estenderle al continuo, come riportato nelle mappe, è stata effettuata un'interpolazione. Le misure sono state svolte muovendo la cella a partire dall'angolo in basso a sinistra del campione secondo il seguente schema:

1. Si sale lungo una colonna fino al bordo superiore del campione.
2. Si riparte dal basso del campione ma nella colonna subito a destra.

Le misure di ciclovoltammetria sono state tutte effettuate in condizione di luce accesa utilizzando come sorgente luminosa il led UV. Le misure di assorbanza sono state effettuate mediante monocromatore e lampada allo xenon.

Sono riportate solo le mappe del campione che è risultato avere le prestazioni ottimali in termini di densità di fotocorrente prodotta (campione 32). Gli altri campioni prodotti hanno consentito di determinare i parametri ottimali per sintetizzare il 32. Sono riportati in appendice.

E' utile definire la seguente notazione: indichiamo con W_{min}^i lo spessore minimo del campione i-esimo e con W_{max}^i lo spessore massimo.

4.1 Ciclovoltammetria

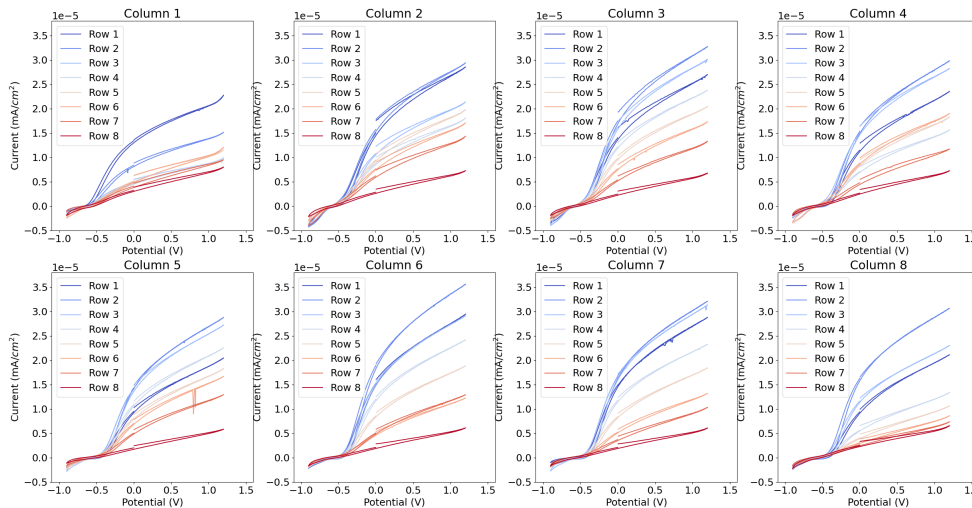


Figura 4.1: Ciclovoltammetria in condizioni di luce accesa UV 3.5 mW @ 385 nm. Campione 32.

Curve di ciclovoltammetria per ogni punto (figura 4.1). I punti sono raggruppati in grafici per colonna in modo da mostrare efficacemente l'effetto del gradiente sulla fotocorrente, dato che quest'ultimo si sviluppa in colonna. L'intervallo di scansione del potenziale è da -0.9 V a 1.2 V. La sorgente luminosa è accesa.

4.2 Assorbanza e coefficiente di trasmissione

Per poter valutare l'efficienza della cella è necessario valutare la frazione di fotoni assorbiti (gli unici che possono dare origine ad una coppia elettrone-lacuna).

Questa aumenta con lo spessore in accordo con quanto descritto nel paragrafo 1.3.4. Questo pone un limite ai coefficienti di assorbimento raggiungibili: infatti sopra una certa soglia di spessore (di cui si è discusso nel paragrafo A) la fotocorrente prodotta inizia a calare. Migliorare ulteriormente l'assorbimento di fotoni sarebbe inutile dato che questi non produrrebbero più un effetto utile ottimale.

Per determinare il tasso di assorbimento (A) si misurano tasso di trasmissione (T) e di riflessione (R) e si determina il rapporto di fotoni assorbiti con la relazione:

$$A = 1 - R - T \quad (4.1)$$

Non essendo possibile misurare con precisione la riflessione, non è al momento possibile estrarre il rapporto di assorbimento. Tuttavia è possibile stimare un limite superiore per l'assorbanza:

$$\alpha = 1 - \log_{10}(T)$$

Si sottolinea che, avendo trascurato sia la riflessione speculare sia quella diffusa, i grafici successivi mostreranno un'assorbanza elevata anche nelle zone spettrali dove è noto che la titania non assorbe luce, ovvero sopra i 400-450 nm. Pertanto le mappe di assorbimento hanno un valore puramente qualitativo, ma sono utili per confrontare zone di spessore diverso dello stesso campione o campioni diversi.

La misura del rapporto di trasmissione T e dell'assorbanza è stata effettuata punto a punto nell'intervallo di lunghezze d'onda $[350 \text{ nm}; 800 \text{ nm}]$.

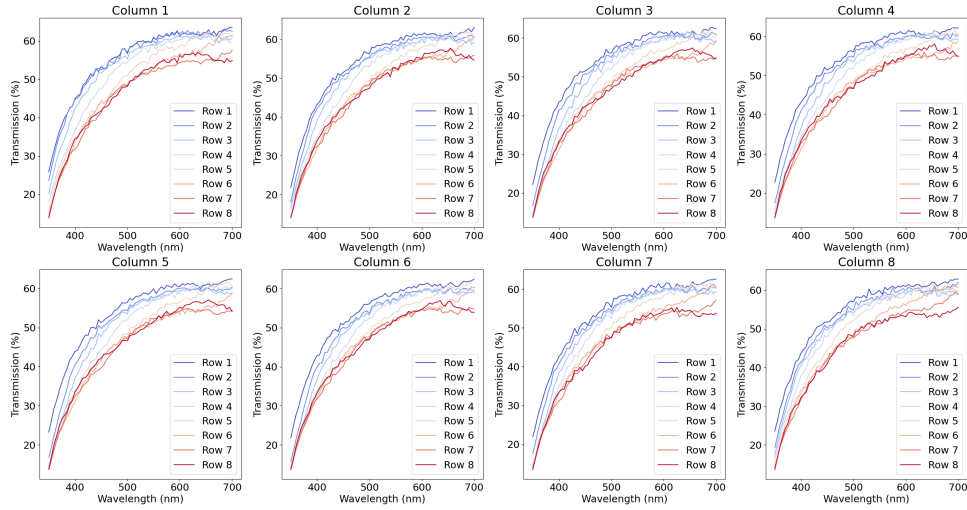


Figura 4.2: Coefficiente di trasmissione (T) in funzione della lunghezza d'onda.

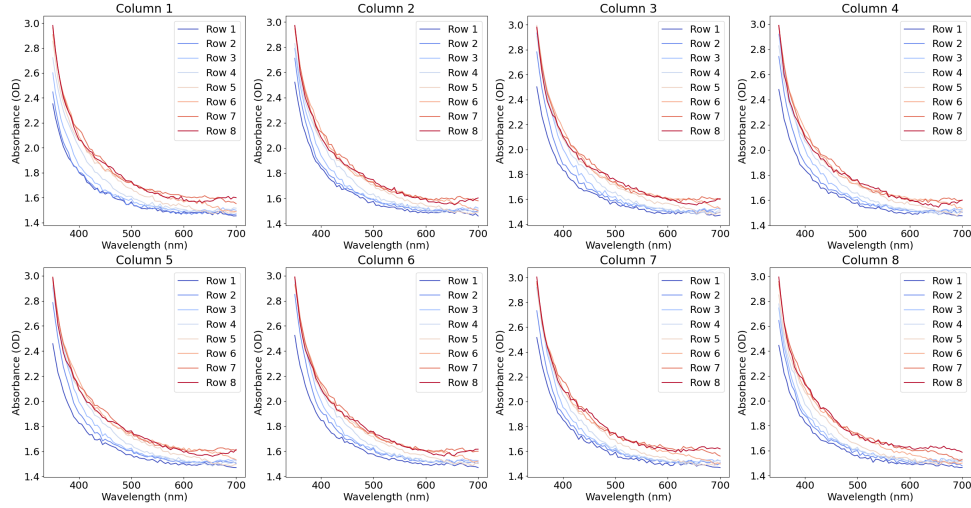
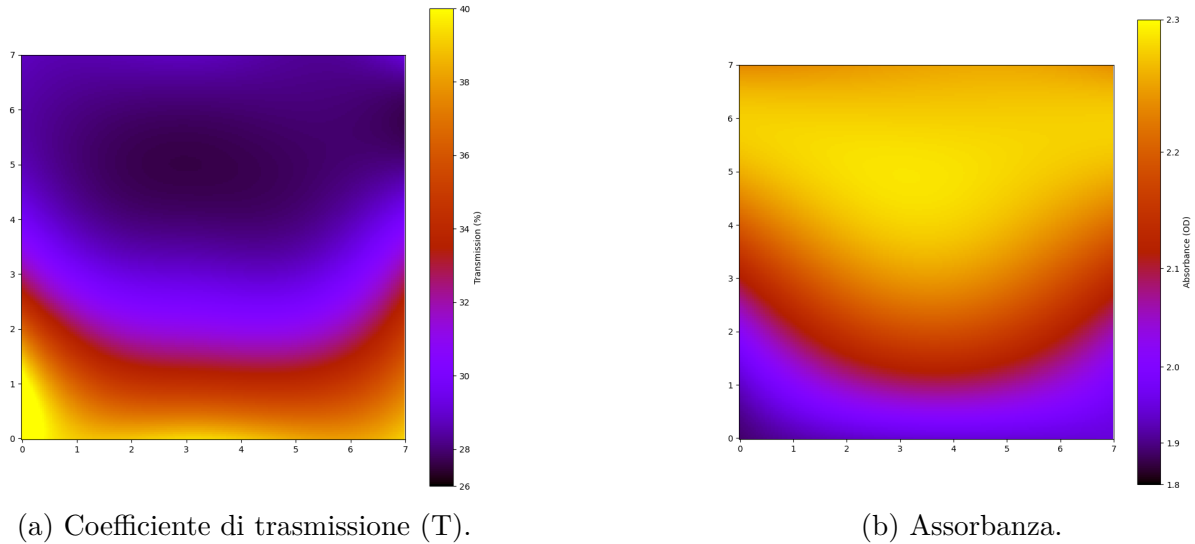


Figura 4.3: Assorbanza (α) in funzione della lunghezza d'onda.

Per quanto riguarda T, si osserva un andamento crescente in funzione della lunghezza d'onda (figura 4.2), mentre per l'assorbanza crescente (figura 4.3).

Ciò è dovuto al fatto che il gap energetico del campione ha un valore stimato di circa 3.2 eV corrispondente alla lunghezza d'onda di 386 nm. L'andamento crescente di T e decrescente di A è coerente con una minore assorbimento del fotone per lunghezze d'onda più elevate ovvero energie minori dell'energy gap.



(a) Coefficiente di trasmissione (T).

(b) Assorbanza.

Figura 4.4: Rapporto di trasmissione e assorbanza per il campione 32 a 385 nm.

A 385 nm si osservano i risultati ottimali (rispetto alle altre lunghezze d'onda). Il rapporto di trasmissione è minimo (29%) nei punti a spessore maggiore del campione, come atteso dal fatto che il rapporti di assorbimento deve aumentare (assumendo le variazioni di R trascurabili rispetto a quelle di A). Analogamente l'assorbanza è massima ove è massimo lo spessore del campione e vale 2.3.

4.3 Fotocorrente e Efficienza quantica esterna (IP-CE)

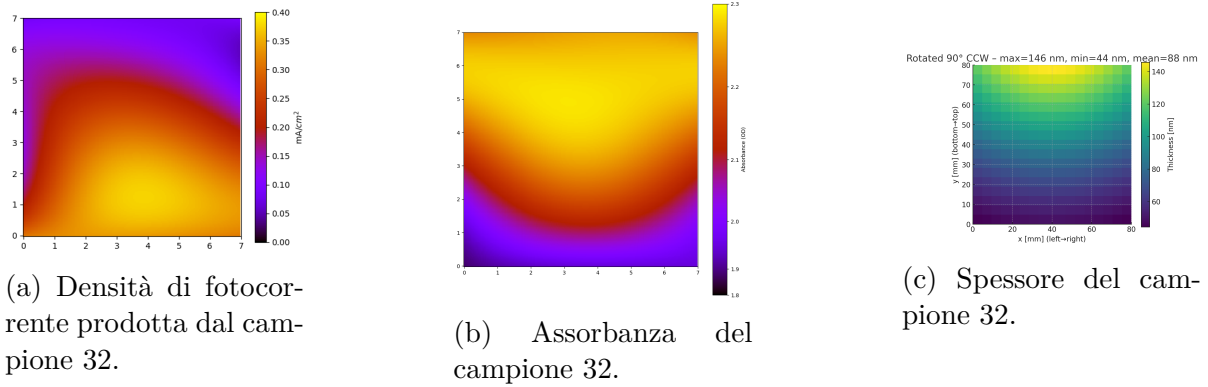


Figura 4.5: Confronto tra densità di fotocorrente prodotta, assorbanza e spessore. Si noti che la fotocorrente prodotta risulta massima nei punti a minimo spessore del campione.

La figura 4.5 mostra il confronto tra fotocorrente prodotta, assorbanza e spessore del campione.

Il fatto che la massima produzione di fotocorrente (figura 4.5a) si riscontri nei punti a minimo spessore del campione (figura 4.5c) indica che lo spessore ottimale W^* è stato superato: infatti, nonostante con il suo aumento aumenti il numero di fotoni assorbiti (come osservato in figura 4.5b), il loro effetto utile è ridotto dato che le coppie elettrone-lacuna si ricombinano prima di essere separate (vedi paragrafo 1.3.4).

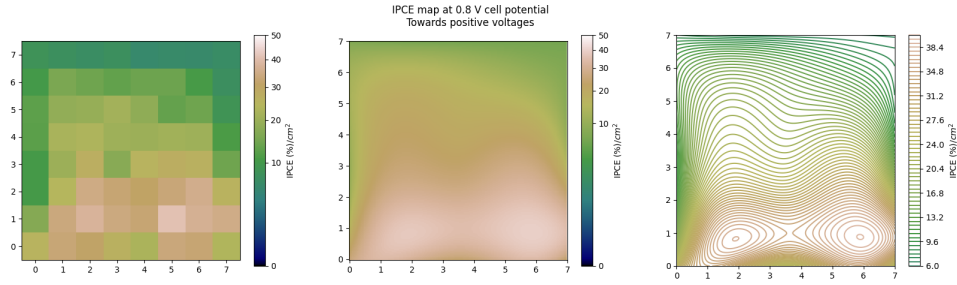


Figura 4.6: IPCE a 385 nm.

Si osserva che le regioni ove la fotocorrente è maggiore (figura 4.5a) corrispondono alle regioni ove l'IPCE è maggiore (figura 4.6). Questo poiché l'IPCE rappresenta il rapporto tra numero di coppie elettrone-lacuna fotogenerate che danno un contributo effettivo alla fotocorrente (il campo elettrico della regione di svuotamento della giunzione liquido-semiconduttore riesce a separarle prima che si ricombinino e danno luogo ad una corrente tra WE e RE) e i fotoni incidenti. A parità di fotoni incidenti, maggiore è l'IPCE, maggiore è la fotocorrente prodotta. Nei punti a massima fotocorrente si registra un'IPCE per unità di area (cm^2) del 44%.

Conclusioni

In questo lavoro è stata descritta la struttura di una PEC, il suo principio di funzionamento, la possibile applicazione alla produzione di idrogeno verde e la teoria alla base dei fotoanodi adatti allo scopo. In particolare sono stati elencati i materiali utilizzabili e le proprietà richieste, con un focus sull'ossido di titanio e il processo produttivo dei relativi fotoanodi con gradienti di spessori.

In seguito è stato descritto un sistema di misura in grado di effettuare misure punto a punto sul fotoanodo, consentendo di analizzare numerosi spessori (a causa della presenza di un gradiente) in un'unica acquisizione dati, velocizzando sensibilmente la ricerca. Detto sistema è stato ampliato integrandolo con un monocromatore in grado di inviare sul campione diverse lunghezze d'onda dello spettro del visibile e ultravioletto, consentendo di valutare l'efficienza massima della cella in funzione della lunghezza d'onda.

Si è osservato che il campione 32 (film sottile di ossido di titanio di spessore minimo 44 nm, medio 88nm e massimo 146 nm) presenta la maggior produzione di fotocorrente in alto verso destra. I campioni 25 e 26, più spessi, hanno mostrato una minore produzione e decrescente con lo spessore, indice che si è superato il valore ottimale. Il campione 24 presenta valori di fotocorrente minori del 32 ma con andamento crescente, indice che lo spessore ottimale è maggiore del suo spessore massimo.

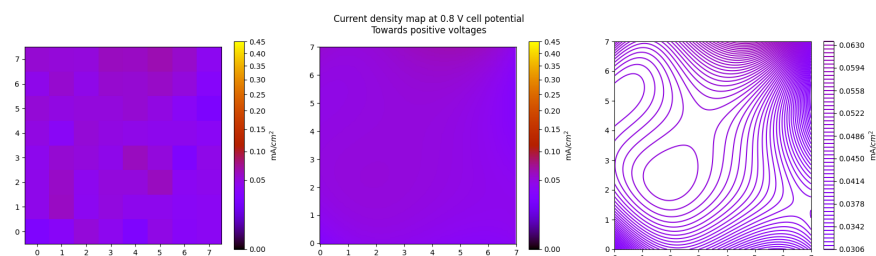
Il fatto che il punto di massima produzione del campione 32 si trovi nel minimo spessore del campione, ovvero 44 nm, (il gradiente è crescente lungo le colonne) indica che si è superato lo spessore ottimale dato l'andamento decrescente della fotocorrente.

L'andamento dell'assorbanza è risultato decrescente con la lunghezza d'onda come atteso dal momento che l'energia del fotone decresce e risulta inferiore all'energy gap del fotoanodo. A parità di lunghezza d'onda, è risultata maggiore nei punti a spessore maggiore come atteso dalla teoria.

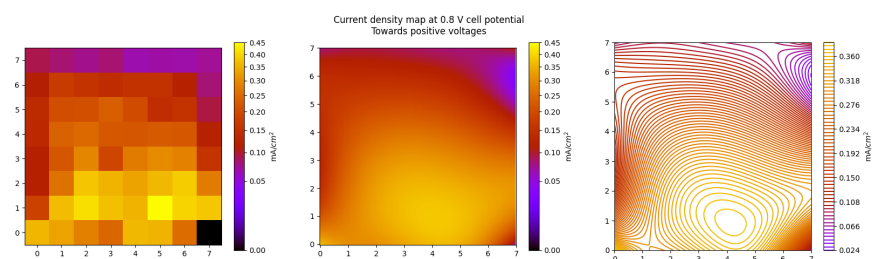
L'andamento dell'efficienza quantica esterna nel campione 32 è risultato coerente con l'andamento della fotocorrente, come atteso dal fatto che maggiore fotocorrente prodotta significa maggior numero di coppie elettrone-lacuna che producono un effetto utile. Il calo dell'IPCE in corrispondenza dei punti a massimo spessore indica che, pur essendovi maggiore assorbimento di fotoni, questi non generano effetto utile a causa dei fenomeni di ricombinazione.

Appendice

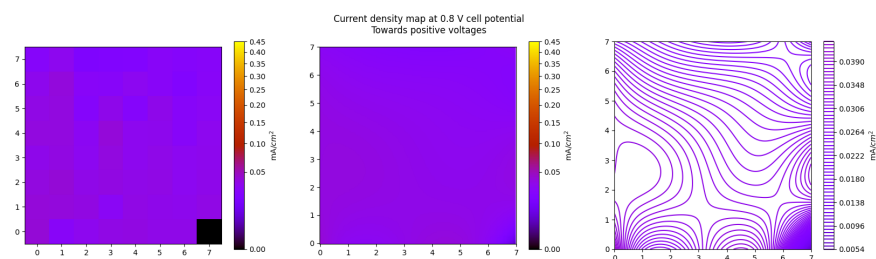
A Confronto tra campioni



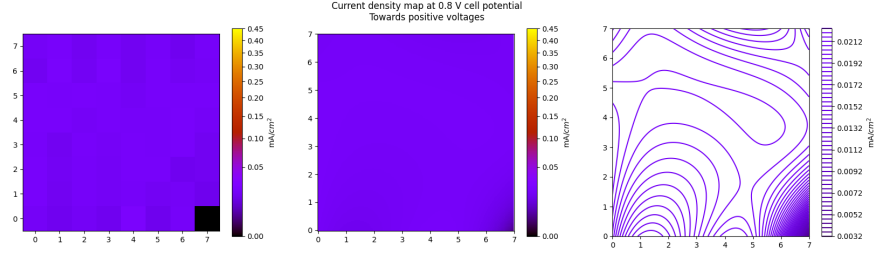
(a) Campione 24



(b) Campione 32



(c) Campione 26



(d) Campione 25

Figura 7: Rappresentazione della fotocorrente in funzione della posizione. La risoluzione di analisi del campione è una matrice 8x8 di punti della medesima area ed equidistanziati.

Sono riportate le mappe della fotocorrente prodotta in funzione della posizione, sia del campione principale analizzato (il 32) sia dei campioni precedenti grazie ai quali abbiamo potuto ottimizzare la produzione del campione 32 (figura 7). L'analisi è stata effettuata nella condizione di potenziale esterno di bias pari a 0.8V. I dati sono stati estratti a partire dalle curve di ciclovoltammetria in condizioni di potenziale crescente.

Dalla figura è evidente come la densità di fotocorrente prodotta in condizioni di illuminazione (ovvero le condizioni operative per la produzione di idrogeno) sia maggiore nel campione 32, in particolare il punto nella riga 2 colonna 5 e vale 0.45 mA/cm^2 .

Si osserva che detta fotocorrente è crescente nel passare tra il campione 24 e 32 (con un rapido incremento del massimo da 0.10 mA/cm^2 a 0.45 mA/cm^2). Dopodiché si ha un calo verso 0.06 mA/cm^2 nel campione 26 e 0.02 mA/cm^2 nel campione 25. L'andamento suggerisce $W_{max}^{24} < W^*$ essendo la fotocorrente crescente con il gradiente di spessore. Nei campioni 32, 26, 25 si osserva la tendenza opposta (particolarmente marcata nel caso del campione 32): la fotocorrente cala con il crescere dello spessore. Si ha $W_{min}^{32} > W^*$ e relazioni analoghe per i campioni 26, 25.

Ne segue che $W_{max}^{24} < W^* < W_{min}^{32}$.

Spessore dei campioni In base ai parametri produttivi impostati e ai valori di fotocorrente misurati è possibile ordinare i campioni per spessore atteso. In particolare si è osservato che, per ogni campione, lo spessore massimo risulta minore dello spessore minimo del campione successivo. Ciò consente di stabilire una relazione d'ordine di spessore ben posta e consistente. Nella relazione sono riportati i numeri identificativi dei campioni:

$$24 < 32 < 26 < 25 \quad (2)$$

Bibliografia

- [1] U.S. Energy Information Administration. *International Energy Outlook 2021 Reference case*. URL: https://www.eia.gov/outlooks/ieo/pdf/IEO2021_Narrative.pdf.
- [2] Noémie Elgrishi et al. “A Practical Beginner’s Guide to Cyclic Voltammetry”. In: *Journal of Chemical Education* 95.2 (2018), pp. 197–206. DOI: 10.1021/acs.jchemed.7b00361. eprint: <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.7b00361>. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.7b00361>.
- [3] Wolfgang W. Gärtner. “Depletion-Layer Photoeffects in Semiconductors”. In: *Phys. Rev.* 116 (1 1959), pp. 84–87. DOI: 10.1103/PhysRev.116.84. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.116.84>.
- [4] Xiaobin Liu Huaqiang Zhuang. “Construction of g-CN-based photoelectrodes towards photoelectrochemical water splitting: A review”. In: *Journal of alloys and compounds* (2023).
- [5] Michael Gratzel Roel van de Krol. *Photoelectrochemical hydrogen production*. Springer, 2012. ISBN: 9781461413790.
- [6] Kevin Sivula e Roel Van de Krol. “Semiconducting materials for photoelectrochemical energy conversion”. In: *Nature Reviews Materials* 1 (gen. 2016), p. 15010. DOI: 10.1038/natrevmats.2015.10.
- [7] Chin Trento. *TiO2 polymorphic structures: Rutile vs Anatase*. 2024. URL: <https://www.samaterials.it/titanium-dioxide-polymorphs-rutile-vs-anatase.html>.

Ringraziamenti

Giunto alla fine di questo lavoro di tesi intendo ringraziare tutte le persone che mi hanno supportato in questo periodo. In particolare i miei genitori, sempre pronti ad ascoltarmi anche e soprattutto quando parlo di questioni fisiche per loro equivalenti all'aramaico antico.

Ringrazio tutti i miei amici tra cui Maurizio, Roy, Martin, Stella, il gruppo Sabato e la parrocchia di Mezzano per tutti i bei momenti trascorsi in questo periodo di scrittura di tesi e in particolare Matteo Sacchetti per avermi ispirato alla ricerca della mia vera strada, ovvero Ingegneria Energetica.

Infine ringrazio l'aula arancione e tutti i suoi iconici partecipanti per le risate e il supporto reciproco in questi 3 anni di studio matto e disperatissimo.

Ultimo ma non per importanza, ringrazio il Prof. Luca Pasquini per avermi offerto la possibilità di lavorare nel suo laboratorio affinando le mie competenze di programmazione LabVIEW automatizzando e integrando macchine molto diverse tra loro e il dott. Alberto Piccioni per avermi seguito con pazienza ed essere sempre stato di supporto nel bene e nel male.