



Ricerca di Sistema elettrico

Realizzazione di celle a base di perovskite a singola giunzione

E. Calabrò, E. Lamanna, N. Yaghoobinia, F. Matteocci, A. Agresti,
S. Pescetti, V. La Ferrara, A. Di Carlo

REALIZZAZIONE DI CELLE A BASE DI PEROVSKITE A SINGOLA GIUNZIONE

E. Calabrò¹, E. Lamanna¹, N. Yaghoobinia¹, F. Matteocci¹, A. Agresti¹, S. Pescetti¹, V. La Ferrara², A. Di Carlo¹

¹Università degli Studi di Roma "Tor Vergata"

²ENEA

Settembre 2017

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2016

Area: Generazione di energia elettrica con basse emissioni di carbonio

Progetto: B.1.2 "Ricerca su Tecnologie Fotovoltaiche Innovative"

Obiettivo: Celle solari a base di film sottili innovativi di perovskiti e kesteriti – Subtask a.1 "Celle solari a singola giunzione a base di perovskite ibrida"

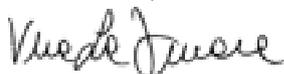
Responsabile del Progetto: Paola Delli Veneri, ENEA



Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Celle solari a base di perovskite ibrida organico/inorganico ad alta efficienza per celle tandem perovskite/Si"

Responsabile scientifico ENEA: Vera La Ferrara

Responsabile scientifico Università di Tor Vergata: Aldo Di Carlo



Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	6
2.1 TRASPORTATORI DI CARICA PER ELETTRONI E PER LACUNE	6
2.1.1 <i>Trasportatori di carica per lacune</i>	6
2.1.2 <i>Trasportatori di carica per elettroni (ETL)</i>	11
2.2 STRATO ASSORBITORE IN PEROVSKITE	15
2.2.1 <i>Sviluppo della tecnica “Crystal Engineering”</i>	15
2.2.2 <i>Tecnica “Solvent Engineering” per alta efficienza</i>	18
2.3 STABILITÀ	21
2.3.1 <i>Stabilità intrinseca</i>	21
2.3.2 <i>Stabilità estrinseca</i>	25
3 CONCLUSIONI.....	27
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	28

Sommario

Il lavoro presentato in questo report è volto ad ottimizzare materiali e processi per realizzare celle a perovskiti a singola giunzione con efficienze superiori al 18%. Questo traguardo è stato raggiunto lavorando sia sull'ottimizzazione dello strato di assorbitore in perovskite che sugli strati di trasporto di carica. In particolare per quanto riguarda la perovskite si sono affrontate nuove strategie di sintesi basate sulla Crystal Engineering in cui intermedi di $PbI_2:DMF$ permettono una migliore nucleazione e cristallizzazione della Perovskite. I metodi di deposizione sono stati ottimizzati anche migliorando la tecnica della Solvent Engineering. Questo, assieme ad un drogaggio dello strato mesoporoso di TiO_2 con Cs, ha permesso di raggiungere efficienze di cella pari al 18.4%. Per quanto riguarda i trasportatori di lacune (HTL) si è dimostrato che il P3HT, HTL alternativo allo Spiro-OMeTAD, permette di raggiungere anche efficienze massime del 18% se il peso molecolare del P3HT viene aumentato fino a 124 kDa e se lo spessore del TiO_2 mesoporoso viene aumentato a 500 nm. Si è continuato ad ottimizzare l' SnO_2 come trasportatore di elettroni (ETL) nella cella ad architettura planare. Questo ha permesso di raggiungere efficienze di cella superiori al 18%. La stabilità della cella è stata affrontata andando ad studiare gli effetti di degradazione intrinseca. A tal fine è stato sviluppato un metodo di incapsulamento per eliminare gli effetti della degradazione estrinseca dovuti alla penetrazione di ossigeno e acqua. Questo protocollo si basa sull'uso di Kapton come sigillante primario, e vetro come sigillante secondario incollato sulla cella attraverso una resina curabile con luce. Si è reso anche necessario sigillare i bordi con una ulteriore resina. In questa maniera si è dimostrato che la perovskite MAPI subisce una degradazione sia in temperatura che in illuminazione. Per questo motivo si sono sviluppate perovskite multicatone che hanno dimostrato una stabilità maggiore.

1 Introduzione

Le celle solari a Perovskite continuano ad essere oggetto di una intensa ricerca scientifica. La possibilità di depositare i vari strati che compongono la cella tramite tecniche di stampa sia su substrato rigido che flessibile, permette di individuare innumerevoli applicazioni che non siano penalizzate dall'efficienza come accade per altre tecnologie fotovoltaiche di III generazione, ad esempio le celle sensibilizzate a colorante e le celle organiche. Ottenere una efficienza alta con celle a perovskiti è frutto di una precisa strategia di ottimizzazione che riguarda non solo il materiale assorbente (perovskite) ma anche gli strati di trasporto della carica come l' Hole Transporting Layer (HTL) e l' Electron Transporting Layer (ETL). Per quanto riguarda l'assorbitore gli sviluppi recenti mostrano come sia l'efficienza che la stabilità siano associati al numero di cationi utilizzati nella perovskite. La perovskite convenzionale è a base di MetilAmmonio, Piombo e Iodio (MAPI), mentre quelle di nuova generazione contemplano l'uso di diversi cationi come il Cesio, Formamidio, Rubidio e MetilAmmonio.[1] Le celle con perovskite multicatione presenta una evidente complessità di fabbricazione e una possibile segregazione dei diversi componenti. Tale sforzo di sintesi è però compensato dalla migliore efficienza rispetto a MAPI e da positivo impatto sulla stabilità. [1]

I trasportatori di lacune a stato solido possono essere suddivisi in tre principali categorie: inorganici, polimerici e basati su piccole molecole organiche. La Figura 2.1.1.1 mostra il diagramma dei livelli energetici dei componenti utilizzati nelle PSC e delle PCE riportate per i HTM migliori [2]. Gli HTM inorganici, quali CuI, CuSCN e NiO, nonostante le loro buone proprietà di trasporto (alta mobilità delle lacune) e basso costo, soffrono dallo svantaggio che il solvente usato per la loro deposizione può parzialmente sciogliere la perovskite, compromettendo la stabilità dei dispositivi stessi [3]. I materiali polimerici hanno l'inconveniente di un processo complesso di purificazione, di bassa solubilità, e di una scarsa infiltrazione nel materiale nanostrutturato, svantaggi che fino ad ora hanno favorito principalmente l'uso di piccole molecole organiche solubili come lo SPIRO-OMeTAD per la fabbricazione di PSC.

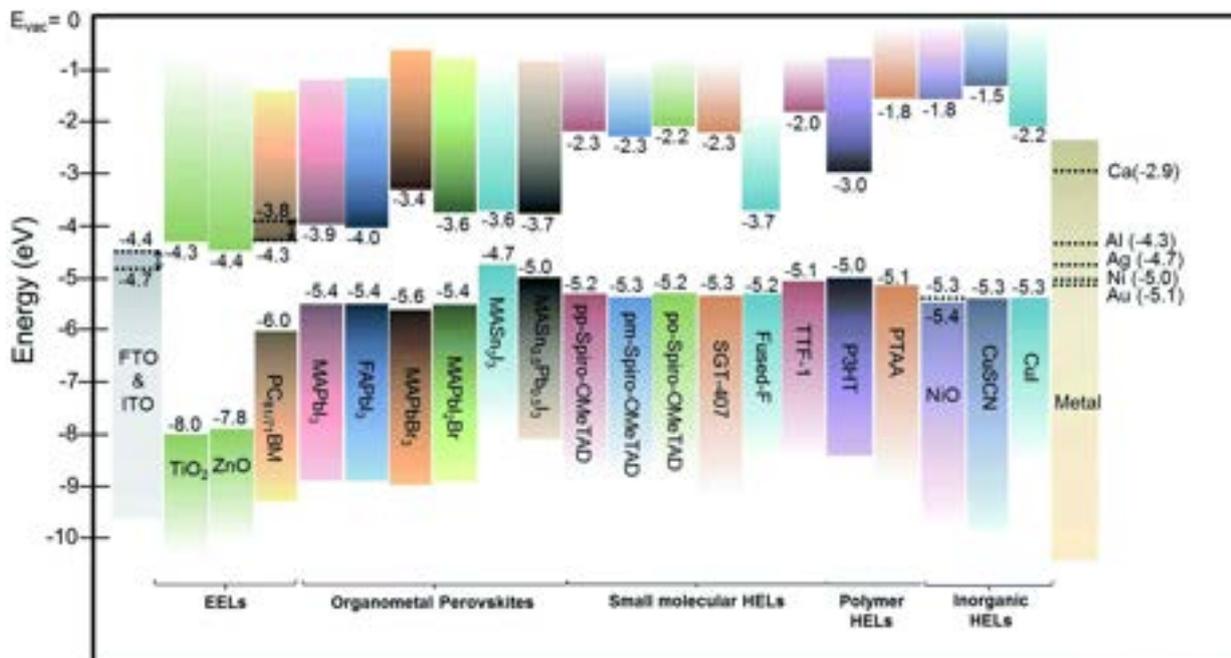


Figure 2.1.1.1: Diagramma dei livelli energetici dei componenti utilizzati nelle celle solari perovskite, compresi gli assorbitori a perovskite HTL, ETL e gli elettrodi metallici. [Chueh et al. Energy Environ. Sci., 2015, 8, 1160-1189]

Per quanto riguarda gli ETL lo sviluppo è sicuramente più limitato rispetto agli HTL e principalmente si limita a TiO_2 , SnO_2 , ZnO_2

Il presente report riguarda l’ottimizzazione dei vari strati che formano la cella a base di perovskite al fine di arrivare ad efficienze maggiori del 18%.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Trasportatori di carica per elettroni e per lacune

2.1.1 Trasportatori di carica per lacune

Limiti dello SPIRO-OMeTAD come trasportatori di lacune (HTM)

Uno dei principali problemi degli HTM realizzati con piccole molecole è la loro limitata resistenza agli stress termici che ne compromette la stabilità della cella stessa nel tempo [4]. Per dimostrare l’effetto dannoso della temperatura sullo strato drogato di Spiro-OMeTAD, il comportamento rettificante del dispositivo FTO / Spiro-OMeTAD / Au è stato valutato sotto stress termico ($60\text{ }^\circ\text{C}$) per 234 ore (Fig. 2.1.1.2). Durante lo stress si osserva un enorme aumento della resistenza di diodo (diminuzione della corrente) fino ad arrivare ad un aumento dell’80% dopo 172 h. Questo indica chiaramente l’effetto deleterio della temperatura sullo Spiro-OMeTAD. Importante è osservare che dopo un ulteriore stress, fino ad arrivare a 236h, la caratteristica IV diviene di tipo resistivo con alte correnti. Questo comportamento è associato alla diffusione dell’oro usato come controlettrodo all’interno della cella come dimostrato in Ref. [5]. Questi dati mostrano come sia importante trovare degli HTL alternativi, principalmente polimerici che permettano di limitare gli effetti termici.

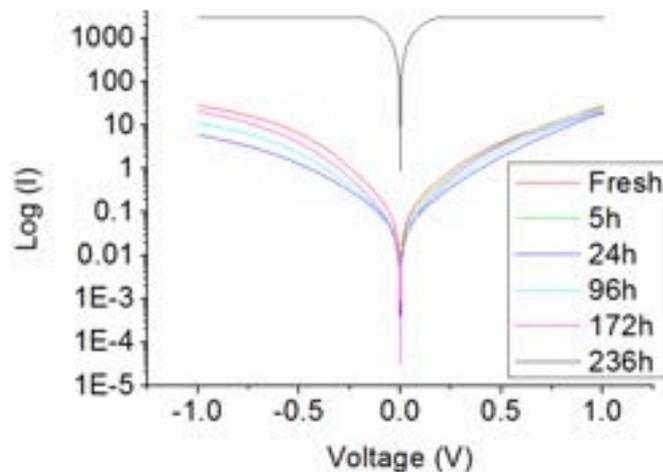


Figure 2.1.1.2. Caratteristiche Corrente-Tensione del diodo FTO/Spiro-OMeTAD/Au diode-like sotto stress termico di 60°C e 50% di umidità relativa.

Trasportatori di lacune Polimerici basati su P3HT

Al fine di sostituire lo Spiro-OMeTAD con un trasportatore di lacune polimerico, abbiamo fabbricato celle PSC con Poly 3-hexylthiophene (P3HT). Questo polimero è molto utilizzato nell'ambito dell'elettronica organica ed anche nel fotovoltaico organico (OPV). Nel lavoro svolto abbiamo studiato l'effetto del peso molecolare (MW) del P3HT sulle prestazioni delle (PSCs). Lo studio ha rivelato la notevole influenza del MW sull'efficienza delle PSC: l'efficienza aumenta all'aumentare del MW. Le PSC basate su P3HT con un MW di 124 kDa possono raggiungere un'efficienza media complessiva del 16,2%, doppia rispetto a quelli con un MW di 44 kDa. Contrariamente alle PSC basate su Spiro-OMeTAD, i parametri fotovoltaici dei dispositivi basati su P3HT aumentano aumentando lo spessore dello strato TiO_2 mesoporoso da 250 nm a 500 nm. Inoltre, per uno spessore dello strato di titanio Titania di 500 nm l'efficienza dei PSC a base di P3HT con un elevato MW è più grande dei PSC a base Spiro-OMeTAD con lo stesso spessore dello strato di titania. La relazione tra il MW del P3HT e le prestazioni della cella è associata alla riduzione della ricombinazione di carica e all'aumento dell'assorbimento della luce P3HT all'aumentare del MW.

a) Fabbricazione dei dispositivi

Il primo layer ad essere depositato è il TiO_2 compatto (c- TiO_2) utilizzando la tecnica della Spray Pyrolysis, che consiste nel depositare per spray, con l'ausilio di un aerografo, una soluzione di 0.16 M Diisopropoxytitaniumbis(acetylacetonate) (TAA) e 0.4 M Acetylacetone (ACAC) in etanolo sul substrato di vetro conduttivo mantenuto ad elevata temperatura (450°C). Successivamente uno strato di TiO_2 mesoporoso viene realizzato deponendo per spin-coating una soluzione di pasta di TiO_2 (18 NR-T, Dyesol) in etanolo (1:4 in peso) sul substrato con c- TiO_2 e poi portando il substrato, con una rampa di riscaldamento piuttosto lenta, ad oltre 480°C. Lo strato attivo di perovskite viene invece realizzato con la tecnica doppio step. Si depone così per spin-coating prima una soluzione supersatura di ioduro di piombo (PbI_2 , 500 mg ml^{-1} , 1.08 M) in N,N-dimethylformamide (DMF) con un'accelerazione di 6000 giri al minuto (rpm) per 10 secondi; dopo una scaldatura del layer appena depositato a 70°C per 10 minuti il substrato di PbI_2 viene immerso in una soluzione di ioduro di metilammonio (MAI) in isopropanolo (10 mg ml^{-1}) per dieci minuti. A conversione ultimata (il substrato assume la tipica colorazione scura della perovskite) il campione è risciacquato con isopropanolo e cotto a 100 °C per 10 minuti. Gli HTL utilizzati (elencati di seguito) sono poi depositi per spin coating: Spiro-OMeTAD in clorobenzene (CB) con concentrazione di 73.2 mg ml^{-1} ; P3HT in CB (0.16 mM) con differenti pesi molari (MW) 44 kDa, 54 kDa, 77 kDa, 94 kDa and 124 kDa. Le soluzioni di

P3HT sono state riscaldate a 55°C per evitare la formazione di gel e sono state drogate con 11.4 µl di tert-butylpyridina (TBP) e 12 µl of Lithium Bis(Trifluoromethanesulfonyl)Imide (Li-TFSI) in acetonitrile (520mg ml⁻¹). Lo Spiro-OMeTAD è stato drogato allo stesso modo ma aggiungendo anche 7.2 µl di soluzione di cobalto 209 in acetonitrile (375 mg ml⁻¹). Infine i campioni sono stati introdotti in una camera di alto vuoto per (10⁻⁶ mbar) per evaporare termicamente il contatto finale di oro con spessore di 80 nm.

I dispositivi, una volta opportunamente mascherati, sono stati testati con un simulatore solare (ABET Sun 2000, classe A) a AM1.5G e 100 mW.cm⁻²; la calibrazione del sistema di misura è stata effettuata con una cella di riferimento al silicio (Soluzioni RERA RR-1002). La potenza incidente è stata misurata con un sensore Skye SKS 1110.

b) Risultati

Nella **tabella 2.1.1.1** e nella **Figura 2.1.1.3** sono riportati i valori medi dei parametri fotovoltaici relativi a celle solari a perovskite (PSCs) basate su P3HT con differenti MW e due diversi spessori per lo strato mesoporoso (250 nm e 500 nm), il tutto confrontato con gli stessi parametri estratti per celle di riferimento basate su Spiro-OMeTAD. L'efficienza di conversione (PCE) delle celle solari è aumentata con l'aumento del MW del P3HT indipendentemente dagli spessori mp-TiO₂. La relazione tra PCE e MW è dovuta principalmente all'aumento della densità di corrente di cortocircuito (J_{sc}) e del fill factor (FF). Al contrario, la tensione a circuito aperto (V_{oc}) non presenta una correlazione diretta con il MW del P3HT utilizzato nei dispositivi. Confrontando i due HTM, osserviamo che per le PSCs basate su P3HT, l'aumento dello spessore dello strato mp-TiO₂ comporta un aumento di J_{sc}, mentre si riscontra un andamento opposto per le celle basate su Spiro-OMeTAD. Risultati simili sono stati riportati in letteratura da Ding et al [6], che ha valutato l'impatto del PTB7 MW sulle prestazioni fotovoltaiche organiche mostrando un miglioramento di J_{sc} e FF senza alcuna variazione in V_{oc} all'aumentare del MW. Gli autori hanno attribuito questi effetti alla più bassa densità dei centri di ricombinazione e alla migliore morfologia dello strato attivo di perovskite nei campioni con MW maggiori.

La dipendenza osservata della PCE dal MW del P3HT può essere spiegata in parte considerando che, con l'aumento del MW, e dunque con un aumento della lunghezza della catena polimerica, il trasporto di carica è facilitato [7-9]. Questo effetto influenzerà principalmente la J_{sc} (Figura 1a) e il FF (Figura 1c) che aumentano con l'incrementare del MW, come è stato recentemente riportato anche per celle solari polimeriche e ibride TiO₂/P3HT [10]. Inoltre, come verrà discusso più avanti, l'assorbimento della luce dello strato di P3HT aumenta aumentando il MW e questo contribuisce ad un miglioramento della PCE.

Tabella 2.1.1.1: Valori medi dei parametri fotovoltaici di PSC basate su spiro-OMeTAD e P3HT sotto irraggiamento AM1.5G (1 SUN).

Sample	mp-TiO ₂ thickness (nm)	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF	PCE (%)
P3HT-44kDa	250	0.951 ±0.019	10.74 ±0.69	0.480 ±0.019	4.92 ±0.60
	500	0.942 ±0.046	9.55 ±1.28	0.530 ±0.067	4.87 ±1.44
P3HT-54kDa	250	0.963 ±0.018	13.42 ±0.74	0.550 ±0.019	7.12 ±0.60
	500	1.011 ±0.018	14.52 ±2.66	0.528 ±0.051	7.87 ±2.14
P3HT-77kDa	250	0.950 ±0.018	13.71 ±0.45	0.620 ±0.016	8.07 ±0.24
	500	1.017 ±0.013	18.31 ±1.80	0.629 ±0.039	11.66 ±0.62
P3HT-94kDa	250	0.98 ±0.012	13.80 ±0.66	0.643 ±0.015	8.69 ±0.40
	500	1.031 ±0.012	21.81 ±0.24	0.659 ±0.051	14.82 ±1.05
P3HT-124kDa	250	0.984 ±0.012	15.55 ±0.73	0.627 ±0.011	9.59 ±0.54
	500	1.024 ±0.009	23.19 ±1.20	0.686 ±0.065	16.27 ±1.48
Spiro	250	1.033 ±0.022	21.87 ±1.20	0.719 ±0.012	16.24 ±0.66
	500	1.046 ±0.020	17.39 ±0.70	0.692 ±0.056	12.56 ±0.81

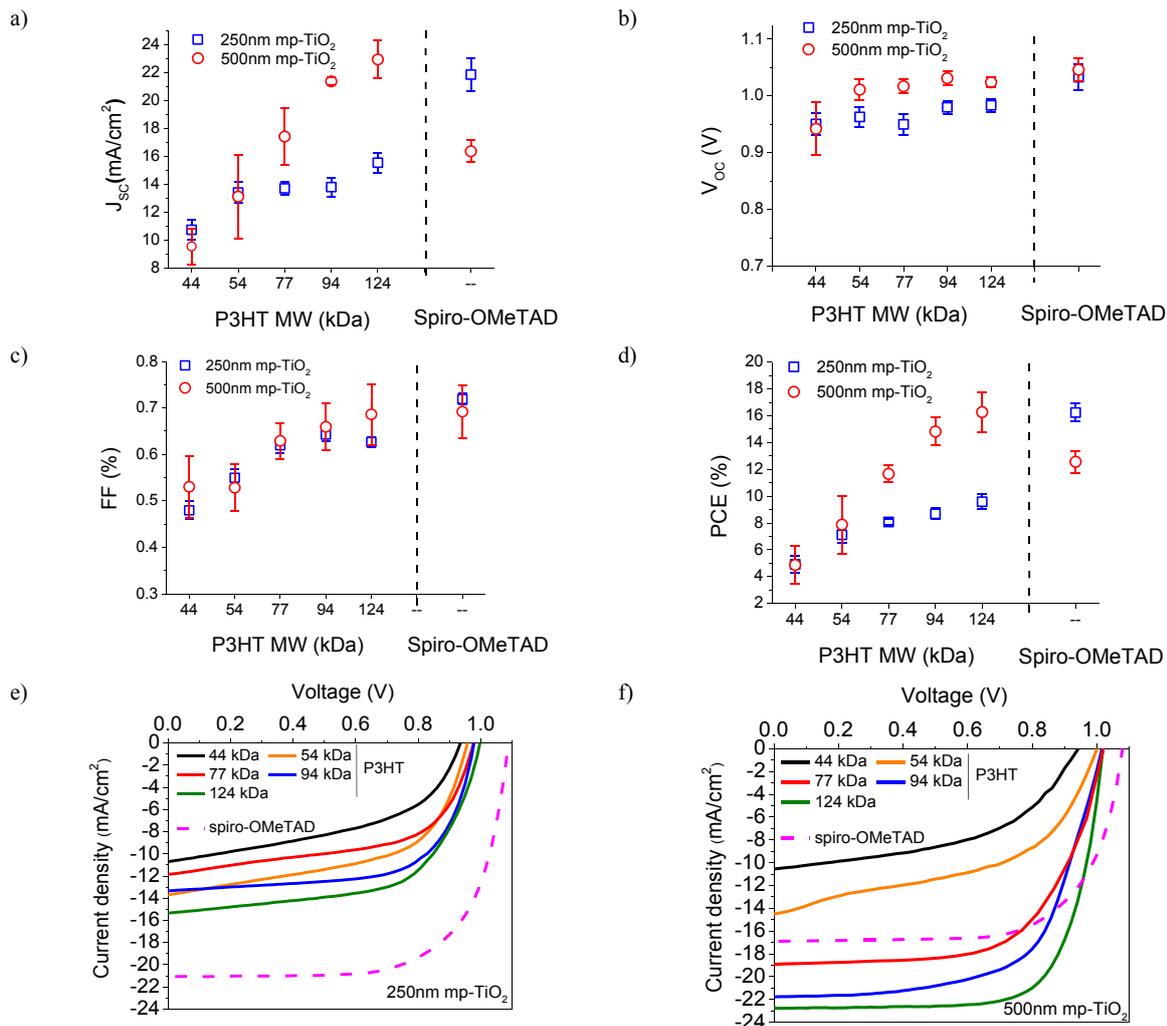


Figura 2.1.1.3: Statistiche dei parametri fotovoltaici, a) J_{sc} , b) V_{oc} , c) FF e d) PCE, per spiro-OMeTAD e per celle a perovskite a base di P3HT con differenti MW. Sono inoltre considerati due spessori mp-TiO₂ (250 nm e 500 nm). Le curve JV tipiche di PSC con 250 nm e 500 nm di mp-TiO₂ sono riportate rispettivamente in Fig. (e) e (f).

La relazione tra FF e MW può essere facilmente collegata alla riduzione dei processi di ricombinazione elettrone-lacuna con l'aumentare del MW. I diagrammi JV in assenza di illuminazione (Figura 2.1.1.4) suggeriscono processi di ricombinazione più bassi per il P3HT con maggior MW. In particolare, i campioni realizzati con P3HT con MW di 124 kDa mostrano una corrente di ricombinazione più bassa per l'intero intervallo di tensione scansionato. Le dinamiche associate ai processi di ricombinazione possono essere esaminate mediante il test di decadimento della tensione di circuito aperto (OCVD) in cui l'illuminazione a 1 SUN viene improvvisamente spenta e il profilo di decadimento della V_{oc} registrato allo stesso tempo. Per questa analisi è stato valutato solo i sotto-insieme di dispositivi con spessore dello strato di TiO₂ mesoporoso di 500 nm, confrontando P3HT con diversi MW con il riferimento di spiro-OMeTAD. Essendo i campioni realizzati tutti con lo stesso strato di TiO₂ e perovskite, i risultati ottenuti da OCVD permettono di associare la cinetica di ricombinazione di carica libera espressa in termini del tempo di decadimento (Figura 2b), alla diversa composizione dell'HTM. Come riportato in Figura 2b, le celle solari a base di P3HT con più alti MW presentano tempi di decadimento più elevati che possono essere attribuiti ad un rallentamento dei processi di ricombinazione, riducendo il percorso di ricombinazione e aumentando l'estrazione di carica. Questo spiega facilmente l'aumento del FF in funzione del MW.

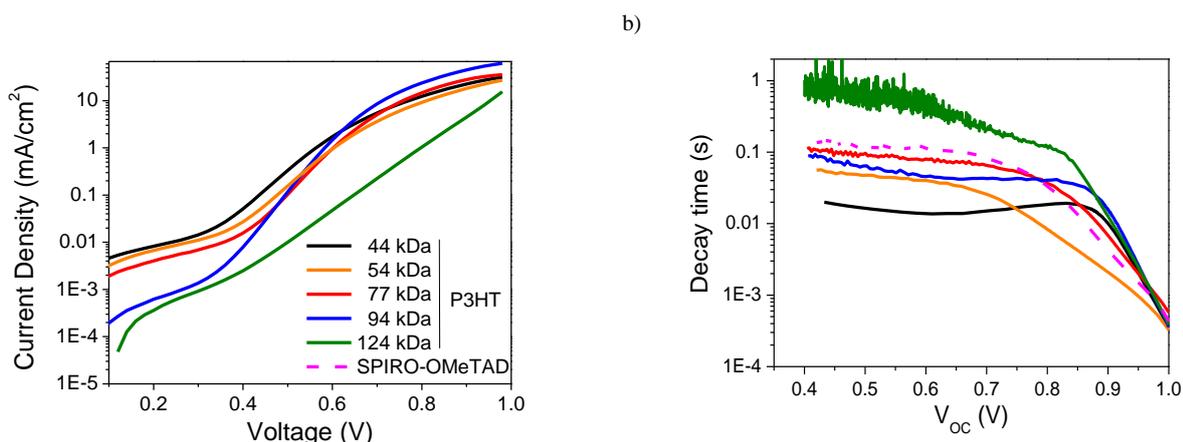


Figura 2.1.1.4: a) Caratteristiche JV di buio e b) valori dei tempi di decadimento della Voc estratti dall'analisi OCVD per le PSC realizzati con diversi MW di P3HT e con spiro-OMeTAD.

La relazione tra Jsc e MW è determinata anche dalla peculiare dipendenza dell'efficienza quantica esterna (EQE) e dell'assorbimento luminoso rispetto al MW del P3HT. Gli spettri di EQE (**Figura 2.1.1.5**) per le celle con mp-TiO₂ da 500 nm mostrano un ampio picco nell'intervallo tra 300 nm e 800 nm dovuto all'assorbimento dello strato perovskite. I valori EQE per le celle che impiegano P3HT aumentano con l'aumentare del MW, raggiungendo un valore massimo superiore al 90% a lunghezza d'onda di 450nm. Per tali spessori mp-TiO₂, la cella a base di Spiro mostra un valore di EQE inferiore rispetto a quello delle migliori celle a P3HT, in accordo con la **Figura 2.1.1.3b**.

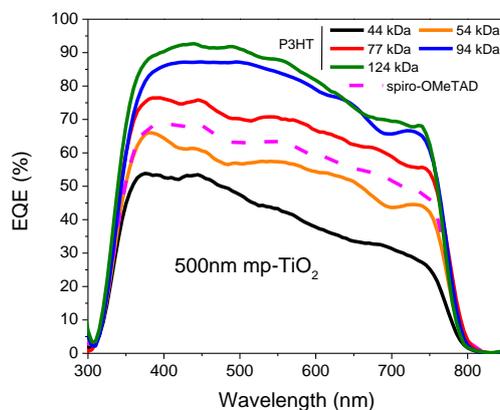


Figura 2.1.1.5: Spettri di EQE per PSCs basate su spiro-OMeTAD e P3HT con uno spessore dello strato mesoporoso di TiO₂ di circa 250 nm (a) e 500 nm (b).

Per comprendere la relazione tra EQE e MW, sono stati acquisiti spettri di assorbimento degli strati P3HT su vetro aventi lo stesso spessore di quello utilizzato nei relativi dispositivi completi, ovvero 120 nm ± 20 nm (Figura 2.1.1.6). Generalmente osserviamo che aumentando il MW del P3HT anche l'assorbanza del P3HT incrementa, come già suggerito in letteratura da Q. Peng et al. [11] per più bassi valori di MW (4-10 kDa). Questo fenomeno potrebbe essere spiegato con il migliore allineamento delle catene [12] all'aumentare del MW.

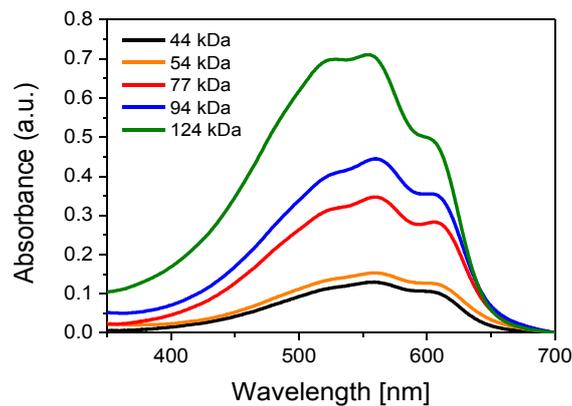


Figura 2.1.1.6: Spettro di assorbimento del P3HT depositato su vetro (spessore = 120nm ± 20 nm) variando il MW.

Possiamo dunque concludere che l'aumento dell'efficienza nelle PSCs basate su P3HT come l'aumento del MW è attribuibile a due effetti concomitanti: l'aumento del tempo di vita medio dell'elettrone e l'incremento dell'assorbanza del P3HT.

2.1.2 Trasportatori di carica per elettroni (ETL)

Per lo sviluppo di celle solari a perovskite a bassa temperatura (<200°C) lo studio si concentra in particolare sull'utilizzo di materiali alternativi all'ossido di Titanio (TiO₂), il quale richiede un processo ad alta temperatura (>450°C) per avere performanti proprietà elettroniche ed essere utilizzato come Electron Transport Layer (ETL). Tale materiale viene utilizzato anche come strato mesoporoso per incrementare l'iniezione degli elettroni in configurazione diretta delle celle solari a perovskite (*n-i-p*). Le caratteristiche principali che un ETL deve avere sono l'allineamento con tra le bande di conduzione con lo strato attivo, l'estrazione degli elettroni ed effetto bloccante per le lacune unite ad una elevata trasparenza per non limitare la raccolta di radiazione solare incidente. L'utilizzo di un materiale che permette di avere tali proprietà in un singolo strato permette inoltre la rimozione dello strato mesoporoso di TiO₂ con una riduzione notevole dei costi per l'assenza di processi ad alta temperatura e una diminuzione dei tempi di realizzazione di un dispositivo fotovoltaico a base di perovskite. Uno dei materiali più promettenti per tale applicazione a bassa temperatura (LT) e qui studiato durante l'attività qui presentata è l'ossido di stagno (SnO₂).

SnO₂

L'SnO₂ si presta ottimamente come ETL grazie alla sua larga band gap (3,8 eV) che permette l'iniezione degli elettroni dalla banda di conduzione della perovskite via della sua banda di conduzione inferiore (-4 eV l'SnO₂ e -3,9eV la MAPI) e blocca il passaggio di lacune tra l'elevata barriera di potenziale (figura 2.1.2.1).

L'attività di ricerca si è focalizzata sull'ottimizzazione della tecnica di deposizione e sul trattamento termico di tale strato. In particolare la tecnica utilizzata per la deposizione dell'SnO₂ è lo spin coating, La soluzione di partenza viene realizzata sciogliendo il precursore SnCl₂·2H₂O (Sigma-Aldrich) in etanolo con concentrazione 0,1M. L'ottimizzazione dello spessore e della qualità è stata modificata mediante 3 procedure:

- 1) durante la deposizione si è introdotto un passaggio a 500 rpm con una accelerazione di 500 rpm/s prima di 2500 rpm per 30 secondi. Ciò permette una migliore stesura del materiale ottenendo film compatti ed uniformi con spessori di ~30 nm (figura 2.1.2.2);

- 2) l'introduzione di un passaggio a 100°C di 5 minuti prima dell'annealing finale a 180°C per tre ore per favorire una graduale evaporazione del solvente prevenendo la formazione di pinholes nello strato bloccante;
- 3) Trattamento UV di 1 h per completare l'ossidazione dello stagno in ossido di stagno e per indurre una migliore bagnabilità per la deposizione dello strato di perovskite.

Misure di I-V in dark mostrano come il comportamento rettificante dell'ossido di stagno dopo tale ottimizzazione sia incrementato fino ad avere a due ordini di grandezza di differenza tra corrente catodica e corrente anodica (figura 2.1.2.3).

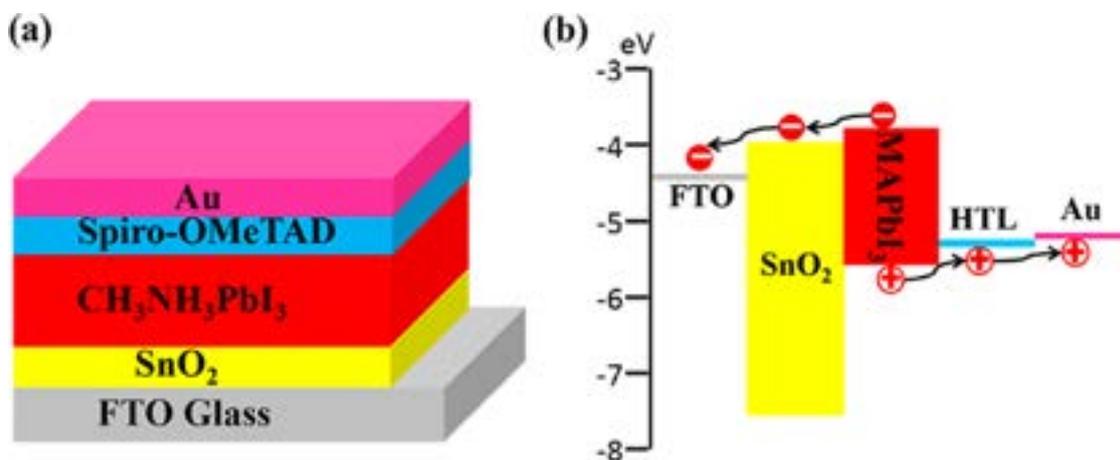


Figura 2.1.2.1- Struttura dispositivo planare PSC a struttura diretta con SnO₂ come ETL (a); diagramma dell'allineamento delle bande e percorso favorito delle cariche dalla perovskite ai relativi contatti.

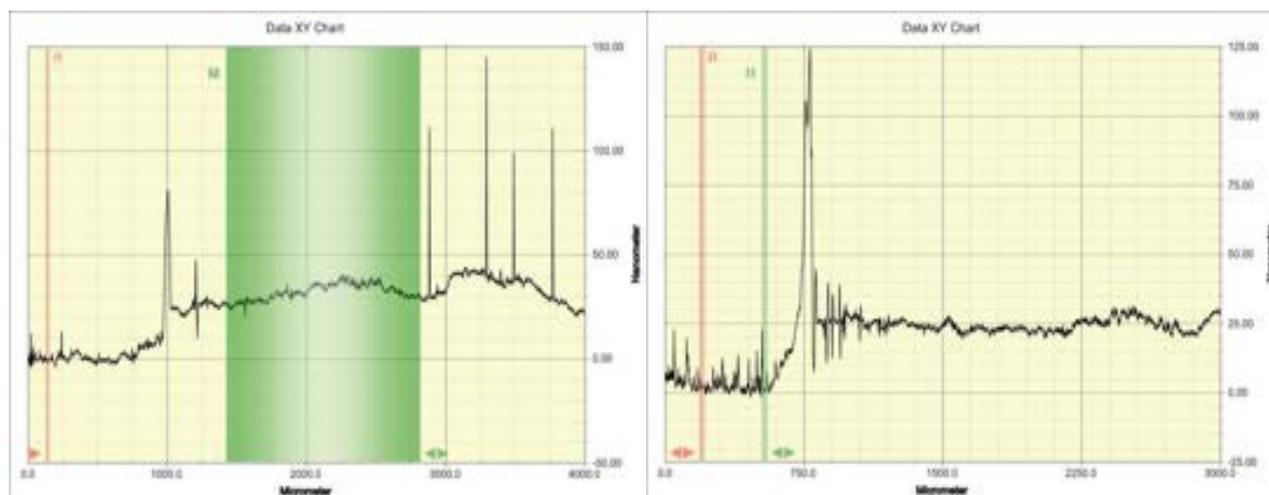


Figura 2.1.2.2: Strato di ossido di stagno prima dell'ottimizzazione dello spessore (sinistra) e dopo (destra), con spessori medi di ~40 nm e ~25 nm rispettivamente.

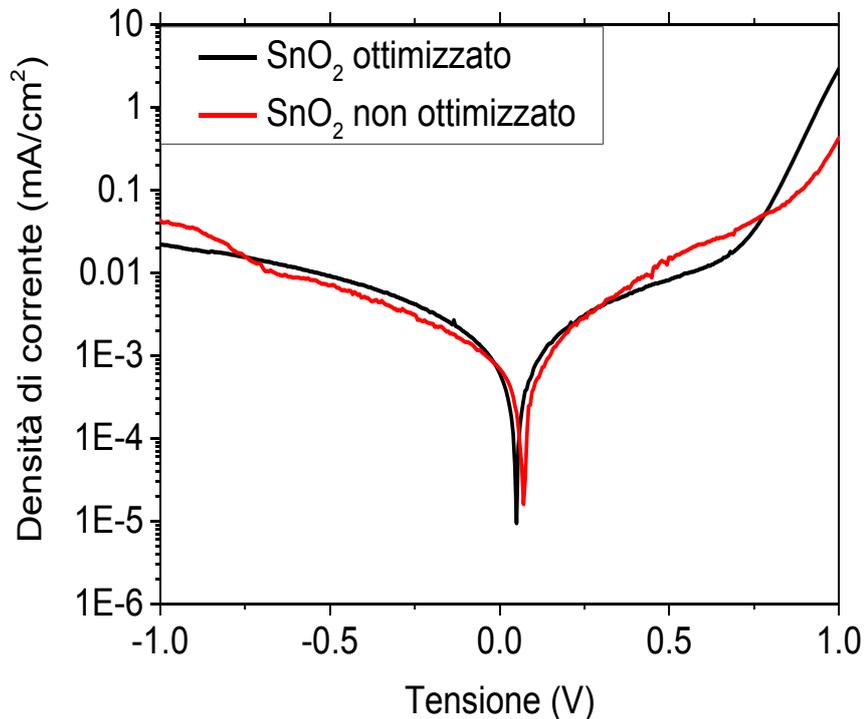


Figura 2.1.2.3: misure di I-V in dark per campioni con ETL (SnO₂) non ottimizzato (curva rossa) ed ottimizzato (curva nera).

Le trasmittanze effettuate su tali strati rivelano come sia incrementata la trasparenza del substrato di partenza privo di ETL. La deposizione di tale materiale quindi ha anche un effetto antiriflesso dovuto alla una diminuzione della rugosità dell'FTO nudo (figura 2.1.2.4).

La perovskite viene depositata sull'ossido di stagno mediante la tecnica del solvent engineering [13], dove una soluzione stechiometrica costituita da Ioduro di Piombo (PbI₂ ottenuto dalla TCI 99,99%) e Ioduro di metil ammonio (MAI dalla Sigma-Aldrich 99,98%) con concentrazione molare pari a 1,41 M che vengono disciolti in una miscela di DMF:DMSO (rapporto 9:1 v/v). La soluzione viene lasciata in agitazione per 12h a temperatura ambiente per una completa solubilizzazione. La formazione della perovskite avviene mediante la tecnica dello spin coating depositando 65 µl di soluzione sull'ossido di stagno, con una rampa di 1000 rpm per 10 s con accelerazione di 200 rpm/s seguita da 5000 rpm per 45 s con accelerazione di 1000 rpm/s. durante questa seconda fase viene versato 0,7 ml di etere dietilico per permettere una corretta cristallizzazione della perovskite, con successiva crescita della tale tramite un processo termico di due passaggi: 50°C per 2 minuti e 100°C per 5 minuti.

La conseguenza dell'ottimizzazione sull'ossido di stagno è chiaramente osservabile dall'incremento delle prestazioni del dispositivo fotovoltaico. Infatti la efficienze raggiunte prima e dopo i processi studiati mostrano un incremento del 20% su piccola area, passando ad una PCE massima pari al 17,3% partendo dal 14,4% (figura 2.1.2.5). In particolare è evidente l'incremento del Fill Factor dovuto alla riduzione della resistenza serie.

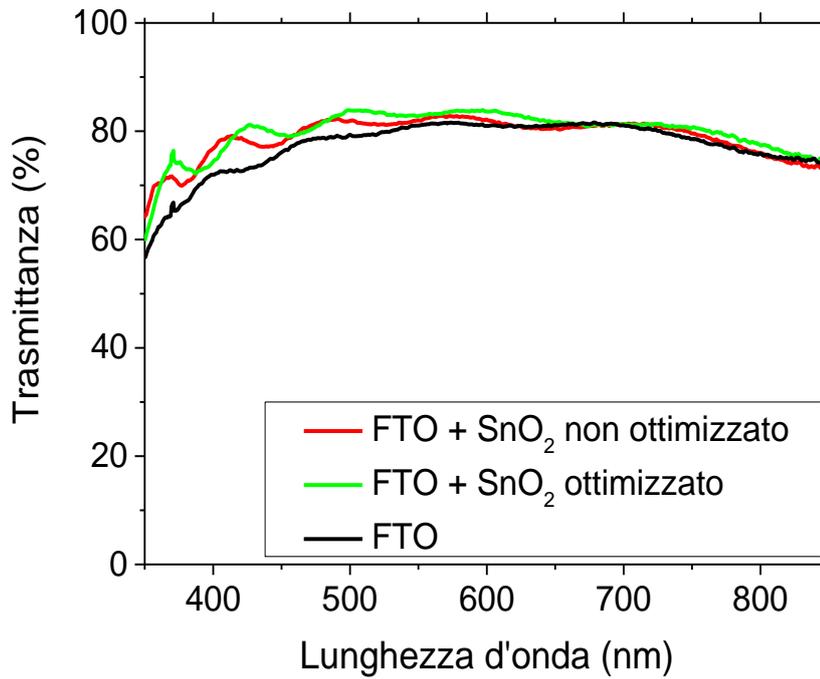


Figura 2.1.2.4: Spettri di trasmittanza dell'ossido di stagno depositato su FTO.

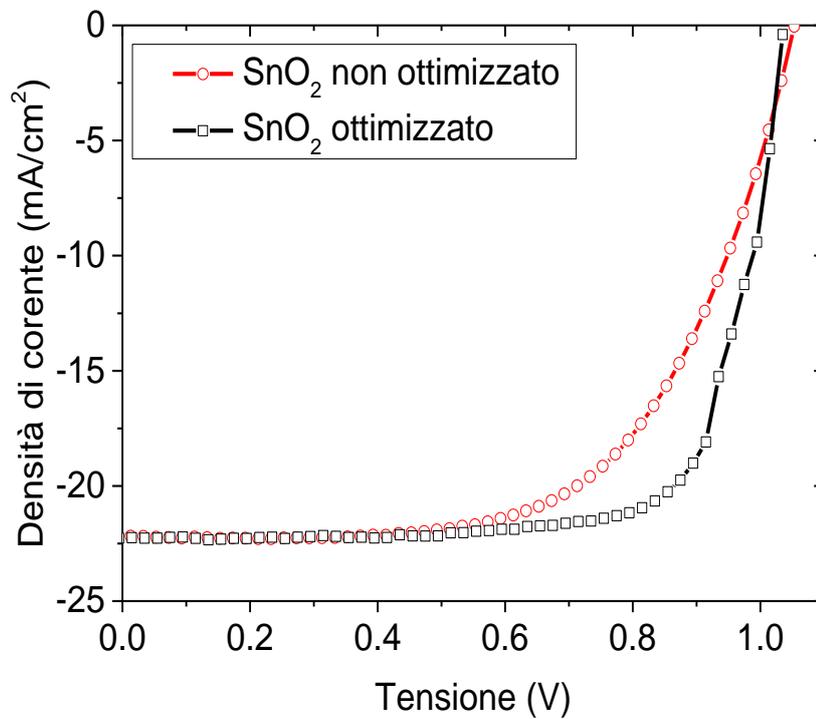


Figura 2.1.2.5: Curve I-V dei migliori dispositivi planari con SnO₂ come ETL prima (curva rossa) e dopo (curva nera) l'ottimizzazione di tale strato.

Per un ulteriore incremento delle performance lavorando sullo sviluppo di ETL a bassa temperatura, si può andare a lavorare drogando l'ossido di stagno con sottili strati di materiali accettori di elettroni incrementando l'iniezione ed il trasferimento di carica. Una ulteriore strada per incrementare l'efficienza e la stabilità di tali dispositivi prevede l'utilizzo di una perovskite con formulazione differente, che prevede l'utilizzo di diversi cationi metallici ed organici, in modo da migliorare ulteriormente l'allineamento tra le bande dello strato attivo e dell'ETL ed incrementare la V_{oc} .

2.2 *Strato assorbitore in perovskite*

2.2.1 Sviluppo della tecnica "Crystal Engineering"

In questa sezione proponiamo una ottimizzazione della tecnica di deposizione dello strato assorbitore di perovskite, chiamata Crystal Engineering (CE). La CE ha permesso di ottenere la formazione di un film cristallino di perovskite MAPbI_3 utilizzando la tecnica di deposizione sequenziale interamente in aria. Per confronto sono state anche realizzate celle con il metodo di deposizione sequenziale ordinaria [14], denominato nel seguito con la sigla "OM". Viene inoltre anche dimostrata la scalabilità della tecnica CE realizzando moduli a perovskite ottenuti collegati in serie diverse celle. Con la metodologia di deposizione proposta, si è ottenuto un netto miglioramento dei parametri cristallini del film di perovskite MAPbI_3 utilizzando metodi di crescita standard già impiegati in letteratura. Nel primo passo, abbiamo controllato la nucleazione e la crescita cristallina dello strato PbI_2 ottimizzando la procedura di riscaldamento del substrato prima della deposizione per la pre-attivazione della superficie di mp-TiO_2 e l'evaporazione lenta del solvente. Nel secondo passo, si è agito sul tasso di nucleazione della perovskite MAPbI_3 , controllando la crescita del cristallo mediante reazione di scambio di ligandi assistita dal solvente grazie ad un preciso programma di riscaldamento del film depositato. In tutti gli esperimenti, le prestazioni fotovoltaiche delle celle e dei moduli fabbricati con l'approccio CE hanno mostrato un promettente miglioramento rispetto al tradizionale metodo di fabbricazione sequenziale per PSC MAPbI_3 .

Fabbricazione dello strato assorbente di perovskite con Crystal Engineering

Le condizioni di deposizione del layer di PbI_2 sono determinanti al fine di ottenere un'opportuna cristallinità del film deposto e una successiva crescita della perovskite. In particolare la deposizione è stata ottimizzata per entrambi i substrati di piccola ($2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$) e larga area (10 cm^2) utilizzando due diverse soluzioni di PbI_2 in DMF, che differiscono fra loro in molarità (535 mg ml^{-1} per le celle di piccola area e 500 mg ml^{-1} per i moduli di larga area). Le soluzioni così preparate sono state deposte calde (70°C) per spin-coating a 6000 rpm per 10 secondi, sul substrato mesoporoso di TiO_2 a sua volta preriscaldato a 70°C . Per controllare la velocità di evaporazione del solvente dalla superficie dello strato di PbI_2 appena depositato, i dispositivi di piccola area sono stati riscaldati da temperatura ambiente a 40°C per 1 min, mantenendoli a questa temperatura per 2 min, poi successivamente a 60°C per un totale di 2 min. I moduli invece sono stati riscaldati progressivamente da temperatura ambiente fino a 50°C in 2 minuti, rimanendo a 50°C per ulteriori 2 min, ed infine portati a 70°C per due minuti circa.

Nella seconda fase, i substrati di PbI_2 , una volta raffreddati, vengono immersi in una soluzione di ioduro di metilammonio ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ in 2-propanolo anidro, 10 mg ml^{-1}) per 1, 2, 10 e 30 min a temperatura ambiente mentre la soluzione è mantenuta in agitazione meccanica durante tutto il tempo di immersione. Quindi i substrati sono lavati immediatamente con 2-propanolo mediante spin-coating a 6000 rpm per 10 sec. Infine, substrati di perovskite così ottenuti sono stati riscaldati a 70°C per 2 min, ed infine a 115°C per 4.

Risultati del CE su celle di piccolo area

Entrambi le metodologie OM e CE sono state utilizzate per realizzare celle complete aventi diversi HTL (Spiro-OMeTAD, P3HT) ed eliminando l'HTL in una struttura detta HTL-free, dove il contatto finale d'oro è direttamente evaporato sullo strato perovskite.

La distribuzione statistica delle PCE è riportata in Figura 2.2.1.1 mentre le curve caratteristiche J-V dei dispositivi realizzati con l'approccio CE sono mostrate in Figura 2.2.1.2.

Il confronto di Figura 2.2.1.1 mostra che per ogni classe di PV di HTL, le prestazioni sono notevolmente migliorate quando si impiega CE piuttosto che quello OM. Per quanto riguarda i dispositivi con spiro, la PCE il valore medio di PCE aumenta dal $12,00 \pm 0,70\%$ per le OM-PSCs al $16,64 \pm 0,38\%$ per le CE-PSCs. Allo stesso modo, i valori medi di PCE dei dispositivi basati su P3HT e HTL migliorano quando la deposizione CE è impiegata nella realizzazione dei dispositivi, rispettivamente dal $9,38 \pm 0,63\%$ al $15,11 \pm 1,33\%$ e dal $3,32 \pm 0,86\%$ al $6,65 \pm 0,33\%$. Si nota che l'efficienza massima raggiunto nel caso dello spiro-OMeTAD è del 17,5% mentre nel caso del P3HT raggiunge il 18%. E' da notare anche che i valori della PCE, in particolare quelli per i dispositivi basati su P3HT, possono essere considerati come valori record se confrontati con quelli riportati in letteratura per celle a perovskite base MAPbI_3 con stessa architettura. L'approccio CE [15] porta dunque ad un miglioramento dei parametri fotovoltaici, in particolare la tensione a circuito aperto (V_{oc}) e la densità di corrente di cortocircuito (J_{sc}) incrementano se confrontate con quelle ottenute nel caso di dispositivi realizzati con tecnica OM. La più alta J_{sc} è legata alla migliore iniezione di carica dalla perovskite agli strati trasportatori di carica, alla minore ricombinazione superficiale e al miglioramento dell'efficienza di collezione di carica agli elettrodi, come confermato dalle misure elettriche transienti (vedi quanto segue).

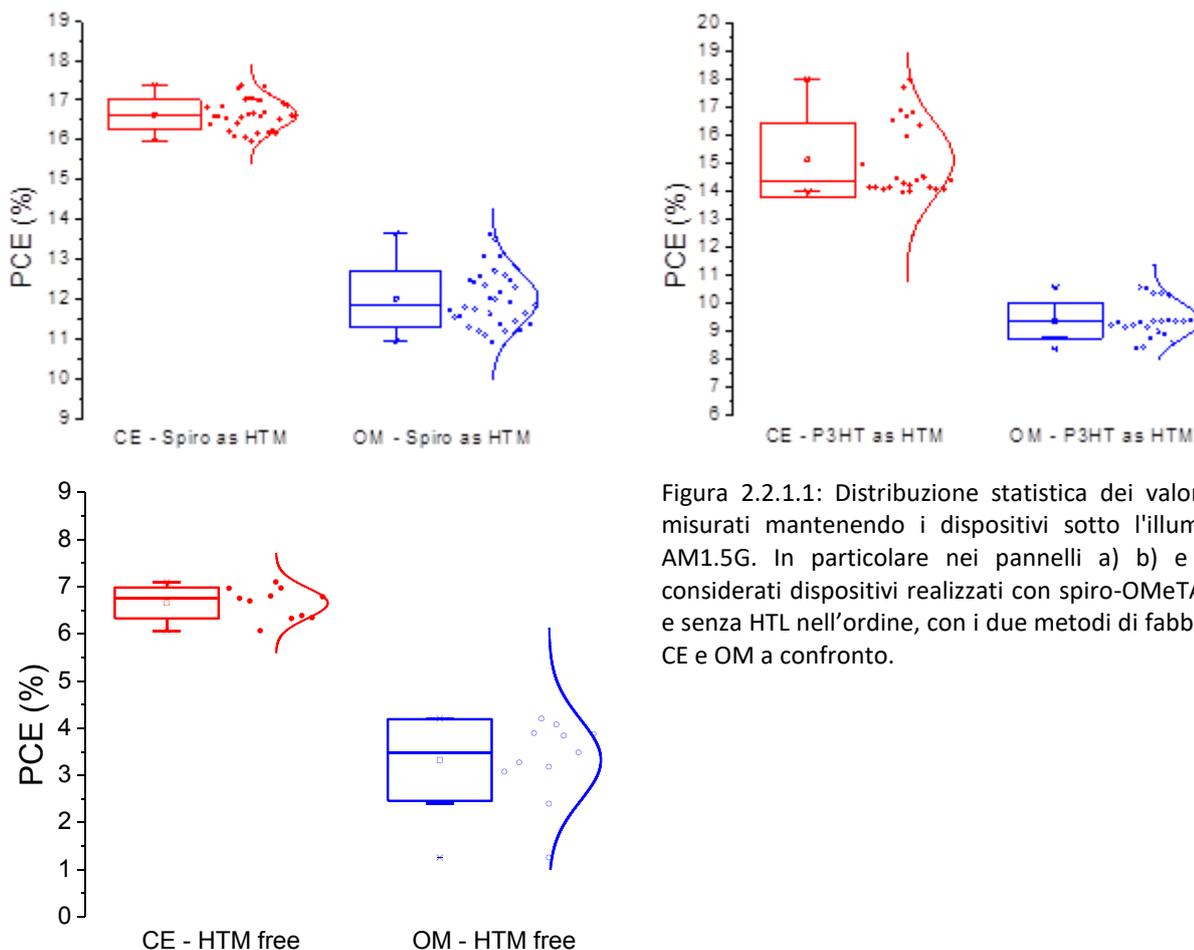


Figura 2.2.1.1: Distribuzione statistica dei valori di PCE misurati mantenendo i dispositivi sotto l'illuminazione AM1.5G. In particolare nei pannelli a) b) e c) sono considerati dispositivi realizzati con spiro-OMeTAD, P3HT e senza HTL nell'ordine, con i due metodi di fabbricazione CE e OM a confronto.

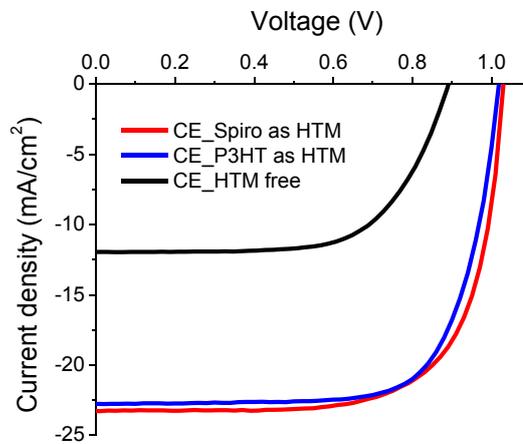


Figura 2.2.1.2: Curve J-V dei dispositivi realizzati utilizzando l'approccio CE (d).

Large area perovskite solar modules.

Il processo CE è stato poi ottimizzato per ottenere moduli perovskite di larga area (area attiva 10,1 cm²) per entrambe le strutture con P3HT e Spiro-OMeTAD come HTL. L'approccio CE si è dimostrato efficace anche per dispositivi di così larga area, raggiungendo una PCE su area attiva del 13,03% e 12,1% rispettivamente per moduli basati su spiro-OMeTAD e P3HT. In Figura 2.2.1.3 è riportato l'andamento della potenza massima erogabile dal modulo (MPP) in condizione di illuminazione standard (AM1.5G, 1 SUN) per entrambe le strutture testate. La forte riduzione della PCE nei primi dieci secondi del test ad MPP è dovuta principalmente al lento spostamento delle vacanze di cationi nello strato attivo di perovskite che influenza enormemente l'estrazione di carica come riportato da Domanski et al. [16] L'elevata stabilità ottenuta per i moduli solari perovskite a base MAPbI₃ usando spiro-OMeTAD e P3HT come HTL, dimostra l'efficacia del metodo CE anche per dispositivi di larga area attiva.

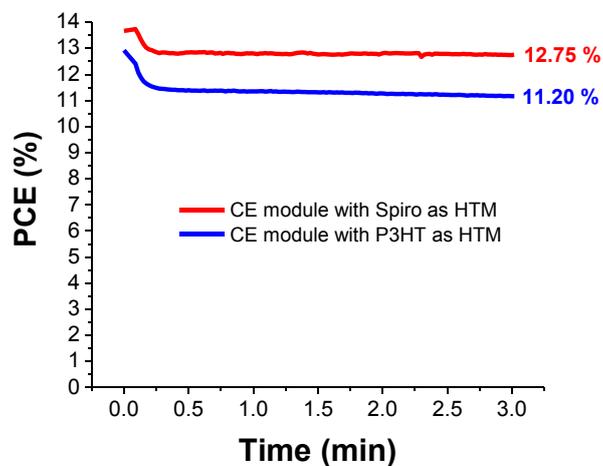


Fig. 2.2.1.3: PCE dei moduli con spiro e P3HT come HTL al punto di massima potenza durante i primi 3 minuti di illuminazione ad 1SUN (AM1.5G).

Le misure di stabilità dei moduli realizzati con procedura CE basati su spiro-OMeTAD e P3HT come HTL sono in Figura 2.2.1.4. Le misure sono state eseguite sottoponendo i moduli ad una illuminazione costante (1000 W/m², LED bianco), facendo lavorare i moduli sempre al punto di massima erogazione di potenza. Dopo un brusco calo di PCE nei primi minuti, l'efficienza rimane abbastanza costante intorno al 70% dell'efficienza iniziale.

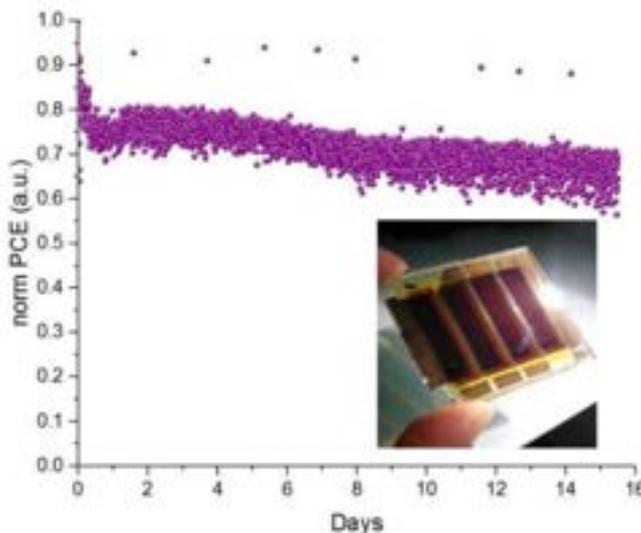


Figura 2.2.1.4: Andamento temporale della PCE del modulo CE con spiro-OMeTAD tenuto costantemente sotto illuminazione ad 1 SUN, normalizzato al valore di PCE iniziale.

2.2.2 Tecnica “Solvent Engineering” per alta efficienza

In questa sezione, il CHOSE presenta i risultati riguardo la realizzazione di celle solari PSC ad alta efficienza (>18%). La struttura del dispositivo è stata ottimizzata in termini di processo al fine di scalare il processo su larga area mediante deposizione per spin coating. Le principali architetture testate sono la struttura mesoscopica e quella planare che differiscono per il processo che viene definito rispettivamente ad alta temperatura per la mesoscopica e a bassa temperatura per la planare. Tale distinzione è dovuta alla natura del electron transport layer (ETL) che nel caso della mesoscopica è il biossido di titanio che necessita temperature superiori ai 450°C e l’ossido di stagno che invece viene trattato a temperature inferiori ai 200°C. In figura vengono riportate entrambe le strutture dei dispositivi mesoscopici e planari.

I due ETL differiscono anche per la natura cristallina dei layer, infatti abbiamo riscontrato che per garantire una buona estrazione dei portatori all’interfaccia con la perovskite, il TiO₂ deve risultare cristallino (in forma anatase) mentre l’ossido di stagno deve essere uno strato amorfo.

Deposizione della perovskite

La deposizione della perovskite è stata ottimizzata in aria al fine di procedere poi al processo su larga area il quale risulta complesso in un ambiente inerte in glove box. La perovskite ha formula MAPbI₃ e mostra un'efficienza di conversione massima attorno al 20%.

La tecnica di deposizione è definita “solvent engineering” o “solvent quenching” in quanto si basa sulla deposizione di un solvente non miscibile con quello della perovskite (DMF/DMSO) durante la fase di spin coating (vedi Fig. 2.2.2.1). Tali solventi (etere dietilico o clorobenzene) vengono denominati “antisolvent” ed hanno la caratteristica di rimuovere il DMF/DMSO dal film di perovskite prima della cristallizzazione

dello stesso. Il loro utilizzo è fondamentale al fine di ottenere un film di perovskite compatto privo di difetti con spessori pari a 500nm.

Di seguito viene definita la procedura di realizzazione composta di tre stadi:

- 1) 80 μl di soluzione di MAPbI_3 (DMF/DMSO) vengono posti sul campione e si attendono circa 5 s per consentire alla soluzione di bagnare il substrato. Quindi viene azionato lo *spin coater* che realizza un primo passaggio a 1000 rpm per 10 s, seguito, senza soluzione di continuità da una fase a 5000 rpm per 45 s.
- 2) Durante la seconda parte del programma di *spin* a 38 s dal termine, si rilascia sul campione l'antisolvente (in questo caso etere dietilico).
- 3) Al termine della rotazione il campione viene messo su un piatto caldo a 50°C per due minuti e poi trasferito su un altro piatto a 100°C sul quale subisce un *annealing* di 10 minuti per favorire la cristallizzazione.

È possibile vedere come pochi secondi dopo essere stati posti a 100°C i campioni assumono la tipica colorazione bruna dello strato di perovskite.

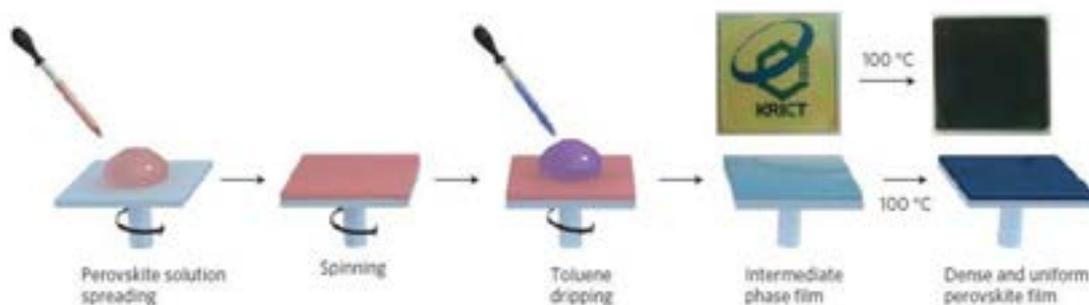


Figura 2.2.2.1 – Sequenza dei passaggi della tecnica del solvent engineering per la deposizione della perovskite.

Risultati: Struttura Mesoscopica

Visto il successo ottenuto dalle procedure di drogaggio dello strato mesoporoso di TiO_2 è stata seguita una strategia simile impiegando due diverse soluzioni:

- Una di sali di litio (Li-TFSI) in acetonitrile, più concentrata rispetto a quella usata per il doping dello spiro-OMETAD. In seguito alla sinterizzazione della titania, 150 μl di questa soluzione vengono depositi per *spin coating* sul substrato alla velocità finale di 4000 rpm (raggiunta con un'accelerazione di 1000 rpm/s) per 30 secondi. Successivamente i campioni vengono sottoposti ad un ulteriore processo di calcinazione a 450°C per 30 minuti.
- La seconda soluzione è di carbonato di cesio (Cs_2CO_3) in acqua, depositata anche essa per *spin coating* a 4000 rpm per 30 secondi. La calcinazione, in questo caso, avviene a 300°C per 30 minuti.

La peculiarità di questa strategia è che mostra il suo effetto dopo un certo periodo di assestamento, generalmente 1 o 2 giorni, per cui si nota un effettivo miglioramento delle prestazioni dei dispositivi nei giorni seguenti alla realizzazione dei dispositivi, quantificabili in 1 o 2 punti percentuali di efficienza.

Il dispositivo più efficiente ottenuto durante questo periodo è stata proprio una cella realizzata drogando l'm-TiO₂ con carbonato di cesio. Il campione in questione aveva un'efficienza del 18.4% misurata il giorno successivo alla conclusione del dispositivo (vedi Fig. 2.2.2.2) . La V_{oc} della cella era di 1.064 V e la J_{sc} pari a 23.3 mA/cm².

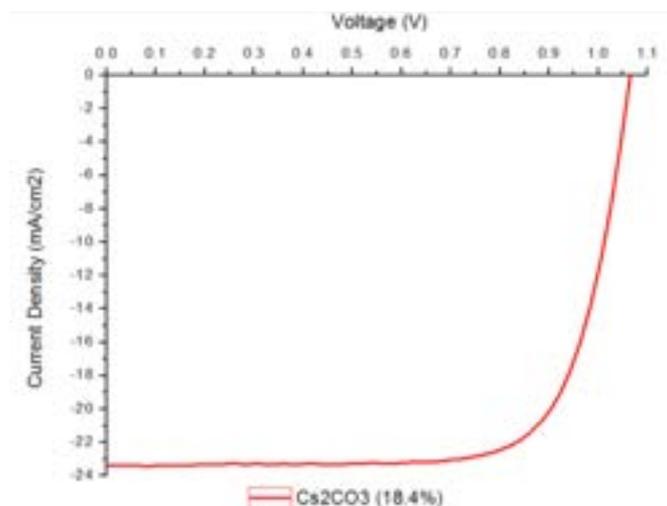


Figura 2.2.2.2 – Curva IV del miglior dispositivo realizzato preparando lo strato assorbitore con la tecnica della Solvent Engineering drogando lo strato mesoporoso di TiO₂ con carbonato di cesio.

Una caratteristica di questi dispositivi con m-TiO₂ drogato è lo strano comportamento della curva I-V per bassi valori di tensione: la corrente non si mantiene costante, ma tende a diminuire. Questo fenomeno potrebbe essere da imputare a effetti capacitivi dovuti alla presenza di un dielettrico all’interfaccia tra perovskite e titania: ciò sarebbe confermato dal fatto che durante una scansione in *forward*, dunque con tensioni che vanno da 0 a V_{oc}, questo effetto non si manifesta. Dai risultati ottenuti il carbonato di cesio appare come il candidato ideale per la realizzazione di dispositivi PSC ad alta efficienza.

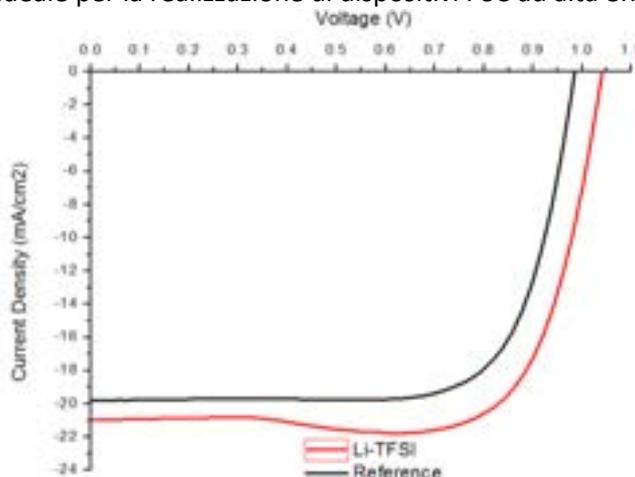


Figura 2.2.2.3 – Curva JV di un dispositivo con strato mesoporoso drogato tramite sali di litio (linea rossa) in comparazione ad una cella realizzata con la procedura standard (in nero). Pur risultando evidente il miglioramento in termini di prestazioni, risalta anche lo strano comportamento della curva nella regione prossima alla J_{sc} dovuto molto probabilmente ad un effetto di migrazione degli ioni di Litio.

Risultati: Struttura Planare

Parallelamente alla struttura mesoscopica, si è sviluppato un processo a bassa temperatura per la realizzazione di un dispositivo planare utilizzando uno strato nanometrico di SnO_x come ETL. Lo spessore dello strato è di 20nm analizzato tramite caratterizzazione SEM in sezione riportato in figura 2.2.2.4

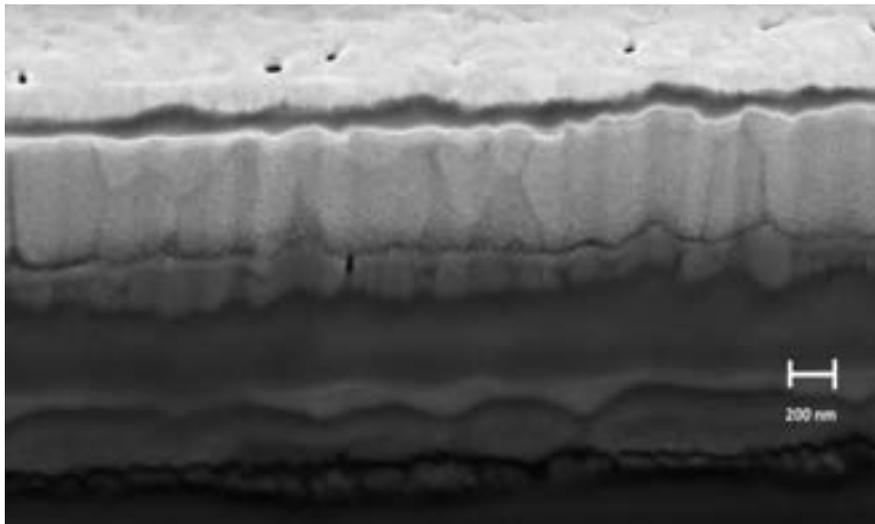


Fig.2.2.2.4 Immagine SEM in sezione della struttura planare PSC con Ossido di Stagno amorfo

La deposizione di SnO_x non presenta pin holes grazie al trattamento della superficie mediante esposizione ad una sorgente UV e all'ottimizzazione del processo di annealing. Il trattamento UV sullo strato di SnO_x aiuta inoltre la bagnabilità della superficie per ottenere una deposizione ottimale dello strato di perovskite. La struttura del dispositivo per quanto riguarda tecniche di deposizione e materiali rimane inalterata rispetto alla struttura mesoporosa utilizzando la tecnica di deposizione per "solvent engineering", lo strato di Spiro-OMeTAD come HTL e l'oro come contatto inferiore.

In Fig.2.2.2.5 è riportata la scansione IV della cella PSC planare misurata sotto Sun (AM1.5G, 1000 W/m²).

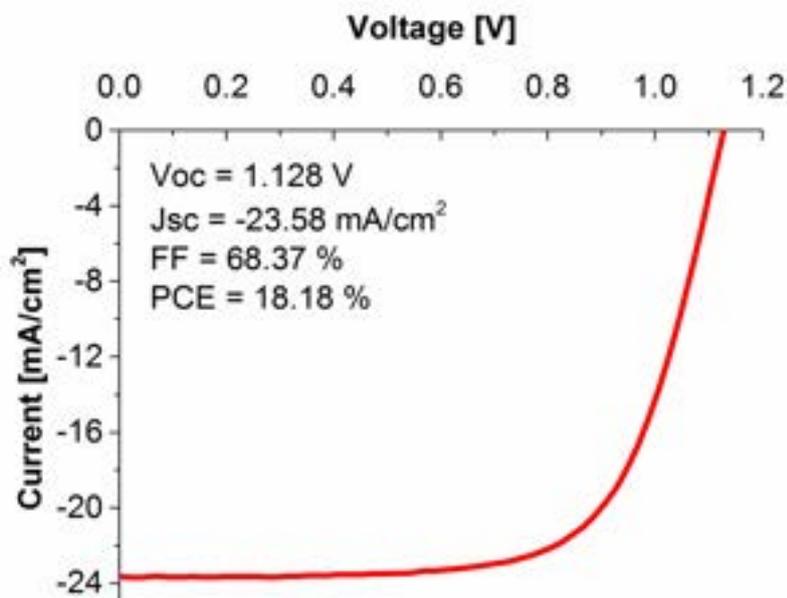


Fig. 2.2.2.5 Curva IV del dispositivo PSC planare

2.3 Stabilità

2.3.1 Stabilità intrinseca

La perovskite standard con formula CH₃NH₃PbI₃, generalmente indicata con l'acronimo MAPI, è stata sicuramente la più sviluppata in letteratura con ottimi risultati in termini di efficienza di conversione su dispositivi fotovoltaici completi. Nonostante le molteplici ottimizzazioni in termini di concentrazioni relative dei composti presenti nella soluzione di perovskite e in termini di deposizione di quest'ultima, le efficienze

ottenute con la perovskite MAPI non hanno mai superato il 20%. Inoltre, a causa della transizione di fase tetragonale/cubica a temperature operative (55°C), questo tipo di perovskite risulta fortemente instabile se sottoposta a stress termico e viene facilmente degradata dall'umidità. Non ultimo, anche nel caso di anioni multipli (iodio e bromo) la perovskite così ottenuta ($\text{MAPbBr}_x\text{I}_{(3-x)}$) presenta forti fenomeni di segregazione degli alogenuri e formazione di stati trappola quando esposta a radiazione solare prolungata. Pensare di rimpiazzare lo ioduro di metilammonio (MAI) con lo ioduro di formamidinio (FAI) aiuta sicuramente a ridurre la gap e quindi a migliorare il light harvesting del dispositivo, ma la risultante perovskite nella forma FAPbI_3 è fortemente instabile, già a temperatura ambiente, tendendo a cristallizzare in una fase non foto-attiva detta fase esagonale δ (fase gialla) o in un'altra fase stavolta foto-attiva chiamata fase α (fase nera) che però è molto sensibile al solvente utilizzato e all'umidità. Dall'altra parte, invece, perovskiti completamente inorganiche come la CsPbBr_3 sono risultate altamente stabili in condizioni di stress termico prolungato anche se la fase nera (ovvero quella foto-attiva) è stabile solo se mantenuta a temperature superiori ai 300°C. Recentemente è stato dimostrato che una perovskite contenente due cationi e due alogenuri nella forma $\text{MA}_{0.17}\text{FA}_{0.83}\text{Pb}(\text{I}_{0.83}\text{Br}_{0.17})_3$ riesce a combinare i vantaggi legati alla ridotta bandgap con una maggiore stabilità della fase foto-attiva nell'intervallo di temperature in cui ricade il normale funzionamento della cella fotovoltaica. Nonostante però la presenza del MAI forzi la cristallizzazione della perovskite nella fase nera, è comunque impossibile eliminare tutte le impurezze di fase gialla, che influenzano negativamente la crescita del cristallo e la morfologia finale del film con conseguente decremento dell'efficienza di collezione di carica, limitando le performance del dispositivo finale. Questo effetto può essere completamente eliminato aggiungendo ioni cesio (Cs) in piccola quantità nella soluzione precursore; il Cs infatti aiuta la regolare cristallizzazione nella fase nera della perovskite ottenuta da FA grazie ad una stabilizzazione entropica del sistema. Tutto questo permette di ottenere film di perovskite molto puri, senza difetti e sensibilmente più robusti sia in presenza di umidità che quando soggetti a stress termici. L'indipendenza della morfologia finale del film di perovskite dalle effettive condizioni ambientali in fase di realizzazione permette dunque di realizzare il film attivo in atmosfera non controllata, agevolandone il processo di upscaling e l'accoppiamento con i dispositivi in silicio.

Il lavoro di ricerca si è dunque focalizzato sullo studio di stabilità di fotoelettrodi (PEs) che differiscono per formulazione chimica della perovskite, sotto prolungate condizioni di irraggiamento e temperatura.

In particolare lo strato di perovskite è stato depositato su un substrato mesoporoso con la seguente struttura: vetro/FTO/ TiO_2 compatto (cTiO_2)/ TiO_2 mesoporoso (mTiO_2).

Su tali substrati sono stati depositati 4 tipologie di film di perovskite:

- standard doppio step (**DS**) a singolo catione ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$),
- doppio step a singolo catione ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) con trattamento di ingegnerizzazione dei cristalli (**CE**)
- singolo step a doppio catione (**DC**) con formulazione $(\text{FAPbI}_3)_{0.83}(\text{MAPbBr}_3)_{0.17}$,
- singolo step a triplo catione (**TC**) con formulazione $(\text{FAPbI}_3)_{0.83}(\text{MAPbBr}_3)_{0.17}$ (5% CsI)

I processi di realizzazione dei fotoelettrodi e gli spessori dei singoli layer sono quelli normalmente utilizzati per la realizzazione di celle solari complete ottimizzate in termini di efficienza di conversione (PCE). Quindi dopo un'attenta pulizia dei substrati di vetro/FTO con successivi bagni ultrasonici in acetone ed etanolo, un sottile layer di cTiO_2 è stato deposto per spray-pirolisi a temperatura costante di 455°C. Successivamente una soluzione di TiO_2 mesoporoso (paste Dyesol) in etanolo è stata deposta per spin-coating e poi sottoposta a processo di sintering (30 minuti a 480°C). In particolare sono state testate due differenti paste di TiO_2 mesoporoso (Dyesol 18NRT vs Dyesol 30 NRD) che differiscono per la dimensione delle nanoparticelle del TiO_2 . Infine è stata depositata la perovskite in accordo con le 4 tipologie sopra riportate. Nel caso della perovskite DS e CE il primo layer ad essere depositato è lo ioduro di piombo (PbI_2) seguito da un'immersione del substrato in una soluzione di MAI in 2-propanolo (10 mg/ml). Le differenze in termini di soluzioni precursore e deposizione sono già state dettagliate nel paragrafo 2.2 di questo report.

Nel caso invece della perovskite singolo step a doppio e triplo catione, la soluzione di perovskite è stata depositata in un unico step per spin-coating. In fase di cristallizzazione (durante la spinnata) la crescita del cristallo è stata controllata versando sul campione una piccola quantità di un solvente ortogonale (detto

anche anti-solvente) a quello della soluzione di perovskite. Si sono ottenute così per lo strato attivo di perovskite superfici lisce e regolari.

I foto-elettrodi così realizzati sono stati quindi sottoposti a prolungata illuminazione sotto simulatore solare (classe B) calibrandone la potenza luminosa ad 1 SUN, come in normali condizioni di test delle performance (standard test conditions- STC). La temperatura dei campioni è stata monitorata tramite termocoppia e il relativo andamento durante lo stress è riportato in figura 2.3.1.1

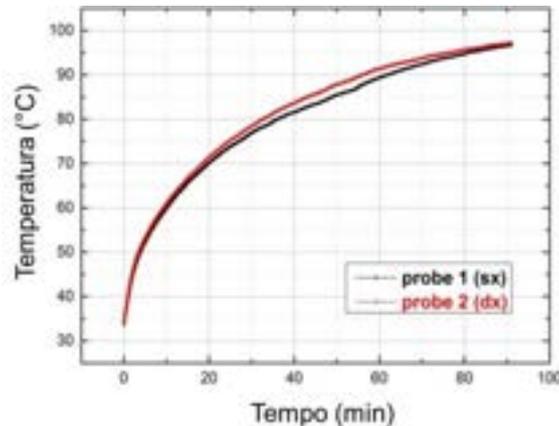


Figura 2.3.1.1: Andamento temporale della temperatura registrata da termocoppia sotto simulatore solare (classe B) per circa 90 minuti. La temperatura tende asintoticamente a 100°C.

Dalla Fig. 2.3.1 è possibile notare come solo dopo poche ore la temperatura del campione abbia superato quella critica (55°C) in termini di stabilità della perovskite, alla quale si verifica la transizione dalla fase tetragonale a quella cubica.

I campioni sono stati analizzati durante lo stress a diversi step temporali (0 min, 10 min, 40 min, 130 min, 310 min, 550 min, 850 min, 1090 min, 1270 min, 2110 min) eseguendo caratterizzazioni spettroscopiche. In particolare, ad ogni step sono stati acquisiti spettri di fotoluminescenza (PL) per la valutazione della foto-stabilità.

In termini di foto-luminescenza la stabilità è stata valutata monitorando l'intensità di emissione ad ogni step di caratterizzazione. Infatti un incremento dell'emissione di fotoluminescenza è sintomatico di una forte degradazione dell'interfaccia mesoporoso/perovskite con una riduzione dell'iniezione di carica elettronica dal materiale assorbitore al TiO₂. Di seguito sono riportati due confronti che mostrano i profili di intensità di PL durante lo stress per campioni realizzati con le due differenti paste di TiO₂ mesoporoso (dyesol 18NRT e 30NRD) per le perovskiti singolo catione (Fig.2.3.1.2) e multicatione (Fig.2.3.1.3).

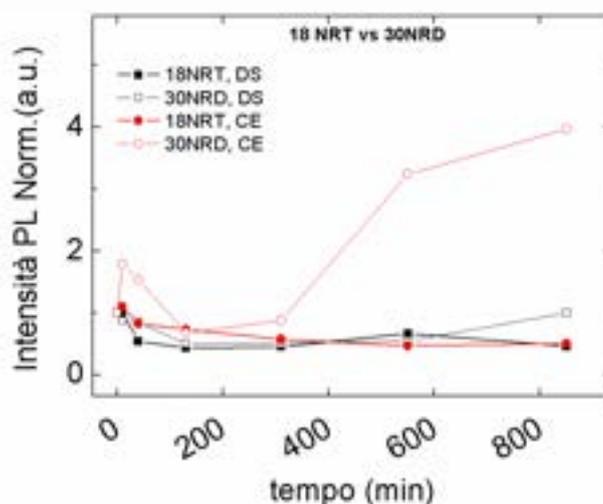


Figura 2.3.1.2: Andamento temporale normalizzato dell'intensità di emissione di PL per campioni di perovskite singolo catione DS e CE cresciuti su substrati mesoporosi, realizzati mediante l'utilizzo di entrambe le paste di TiO₂ Dyesol 18NRT e 30NRD.

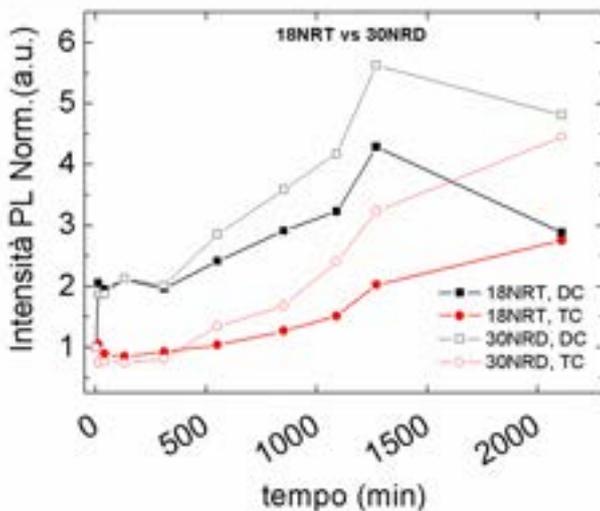


Figura 2.3.1.3: Andamento temporale normalizzato dell'intensità di emissione di PL per campioni di perovskite multi catione DC e TC cresciuti su substrati mesoporosi, realizzati mediante l'utilizzo di entrambe le paste di TiO₂ Dyesol 18NRT e 30NRD.

Dal primo confronto risulta evidente una stabilizzazione del fotoelettrodo ottenuta utilizzando la pasta 18NRT per la perovskite CE mentre il tipo di pasta di TiO₂ è ininfluente nel caso della perovskite DS. Al contrario le perovskite multicatione risultano più stabili se cresciute su substrati mesoporosi realizzati con pasta Dyesol 18NRT (Fig.2.3.1.3). In particolare la combinazione mesoporoso 18NRT+perovskite TC risulta essere la più stabile sotto illuminazione prolungata. Per questo motivo si è selezionata la pasta Dyedol 18NRT per il successivo confronto.

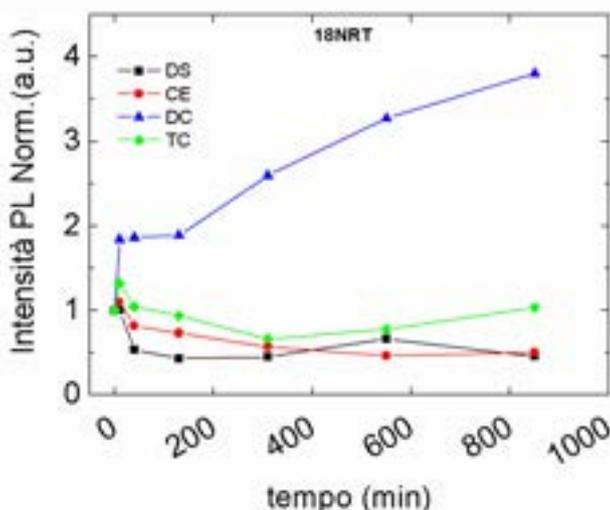


Fig. 2.3.1.4: Andamento temporale normalizzato dell'intensità di emissione di PL per campioni di perovskite singolo e multi catione cresciuti su substrati mesoporosi, realizzati mediante l'utilizzo di pasta di TiO₂ Dyesol 18NRT.

Proseguendo con l'analisi dell'emissione di PL, il confronto riportato in figura 2.3.1.4 riporta gli andamenti dell'intensità di PL durante l'invecchiamento per le 4 tipologie di perovskite testate; in questo caso tutti i campioni sono già stati realizzati su un substrato mesoporoso realizzato con pasta 18NRT Dyesol (con spessore ottimizzato in funzione della stabilità). Il confronto evidenzia due andamenti differenti per le

perovskiti singolo e multi catione; mentre infatti le perovskiti DS e CE riducono l'intensità di emissione per effetto dell'illuminazione prolungata, per quelle multicatione (ed in particolare per la DC) si registra un incremento di tale intensità. Questo è spiegabile come segue: nel caso di perovskiti singolo catione come la DS e la CE è il layer di perovskite (intrinsecamente poco stabile) a subire la degradazione maggiore, con una insorgenza della fase gialla (PbI_2) responsabile di un forte quenching dell'emissione di PL. Al contrario, le perovskiti multicatione, intrinsecamente più stabili, soffrono in prima battuta di una maggiore degradazione dell'interfaccia mesoporoso/perovskite e dunque di una graduale riduzione dell'efficienza d'iniezione di carica dalla perovskite all'ETL che porta ad un aumento delle ricombinazioni radiative all'interno dello stesso layer assorbitore e dunque aumentata intensità di emissione. Tenendo conto di questi due processi di degradazione concorrenti, si può affermare dal grafico di figura 2.3.1.4 che la perovskite TC mantiene praticamente inalterato la sua intensità di emissione anche alla fine dello stress, risultando così più stabile sotto prolungate condizione di illuminazione e riscaldamento rispetto alle altre tipologie di perovskite.

2.3.2 Stabilità estrinseca

Lo scopo di questa sezione è quello di sviluppare una strategia di incapsulamento testando diverse tipologie di sigillatura e confrontandole utilizzando test di vita accelerati su celle incapsulate. Le applicazioni di perovskiti ibride di alogenuri metallici (nel nostro caso con formula $MAPbI_3$) sono attualmente oggetto di ampie analisi, ma esiste una forte preoccupazione per la stabilità a lungo termine dei dispositivi fabbricati con questa classe di materiali. Per la tecnologia fotovoltaica a perovskite la stabilità della cella e la presenza del piombo sono le due principali problematiche da risolvere. Riguardo la stabilità del dispositivo, il nostro obiettivo riguarda lo sviluppo di una strategia di incapsulamento di celle solari a perovskiti scalabile su larga area.

Per valutare la stabilità dei PSC è fondamentale separare il degrado intrinseco dei materiali e delle interfacce che costituiscono la cella a perovskite dalla degradazione causata da fattori esterni, quali condizioni ambientali e umidità. A tal fine, allo stesso modo delle altre tecnologie di PV a film sottile, è necessario sviluppare un metodo di incapsulamento efficace e robusto. A tal fine abbiamo sviluppato ed ottimizzato una tecnica di incapsulamento in grado di isolare il degrado intrinseco delle celle PK dai fattori estrinseci come riportato in una nostra recente pubblicazione su dispositivi PK di area attiva pari al 1cm^2 [17]

La procedure di realizzazione della tecnica di incapsulamento sono:

- Laminazione della cella PK utilizzando il nastro adesivo Kapton depositato sull'area attiva del dispositivo
- Deposizione di una colla curabile sotto illuminazione su tutta la zona attiva della cella PK
- Posizionamento di un vetro protettivo
- Trattamento della colla sotto Sun Simulator a 1 Sun per 30 secondi
- Deposizione di una colla curabile UV sul bordo del vetro protettivo
- Trattamento della colla UV sotto irraggiamento UV per 40 anni che mascherano l'area attiva del modulo PK utilizzando un adesivo nero

Tale procedura è in grado di minimizzare le perdite di efficienza di conversione (PCE) dovute all'effetto dell'umidità stabilizzando la cella per oltre 1300 ore. A differenza, le celle a perovskite non sigillate hanno registrato una drastica perdita di PCE pari ad oltre il 20% nelle prime 50 h. Questa procedura di sigillatura viene quindi sfruttata per valutare la stabilità intrinseca dei PSC in diversi test accelerati di stabilità di durata della vita, come il damp heat o humidity test (test sotto condizioni di umidità e temperatura), il dry heat o thermal test (temperatura) e il light soaking (stress sotto luce e polarizzazione). Nella Figura 2.3.2.1 sono riportati i risultati del test di stabilità mostrando il comportamento del PCE normalizzato stressando la cella con luce, temperatura ed umidità.

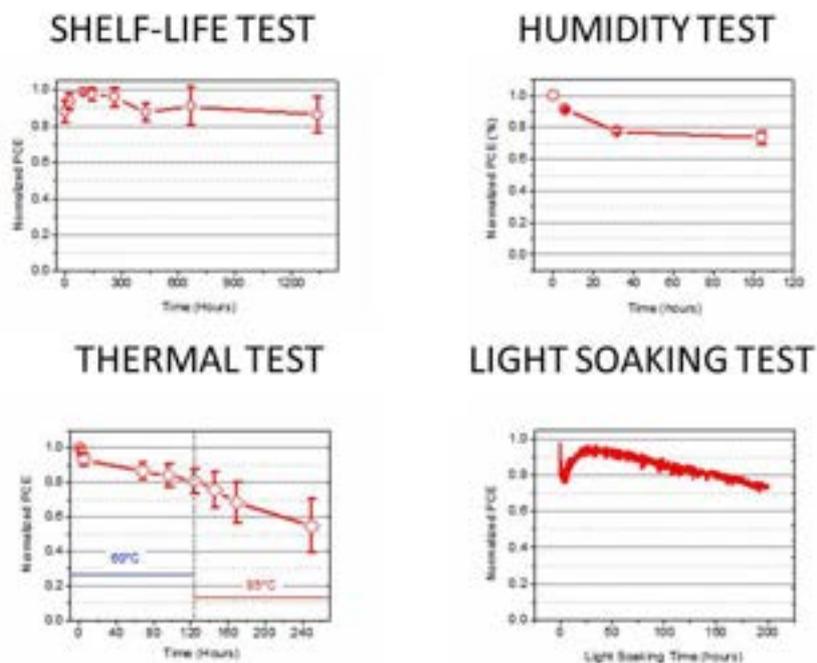


Fig. 2.3.2.1 Risultati ottenuti durante i test di stabilità per celle incapsulate di area attiva pari a 1cm²

I test di stabilità possono essere riassunti come segue:

- Shelf-Life Test (> 1000h): dimostrare la stabilità meccanica dell'incapsulante in condizioni non particolarmente rigide in termini di temperatura e umidità (RH @ 30RH%);
- Humidity Test (> 100h): per testare l'incapsulante in termini di resistenza ad alti livello di umidità e temperatura moderata (40-50 ° C a 95RH%);
- Thermal Test (> 250h): per valutare l'effetto della temperatura mantenendo la cella a temperature pari a 60 ° C e 85 ° C.
- Light soaking Test (> 200h): per testare il dispositivo sotto esposizione di luce che controlla il dispositivo in condizioni di funzionamento efficace a MPP.

I risultati mostrano che grazie alla tenuta dell'incapsulante, l'umidità non influisce sull'integrità della cella e la riduzione di PCE osservata è dovuta principalmente all'effetto termico indotto durante il damp heat test (40-50 ° C) per lunghi periodi di tempo. A temperature superiori si riscontra una riduzione di PCE dello 0,1%/ora a 60 ° C e allo 0,21%/ora a 85 ° C, indotta dal degrado dello Spiro-OMeTAD usato come hole transport layer. Durante il light soaking è stata riscontrata una riduzione relativa di PCE pari a 0,14%/ora e un T80 (parametro corrispondente al tempo per ridurre l'efficienza all'80% del valore iniziale) di 140 h . Ulteriori caratterizzazioni dei parametri fotovoltaici mostrano un aumento dei siti di trappola indotti dalla luce durante il light soaking anche se tale effetto è ancora sotto studio. Inoltre, la caratterizzazione STEM in sezione (Fig. 2.3.2.2) viene eseguita per confrontare la morfologia perovskite di cellule fresche e invecchiate a causa di stress di calore, luce e umidità confermando l'efficacia del processo di incapsulamento proposto.

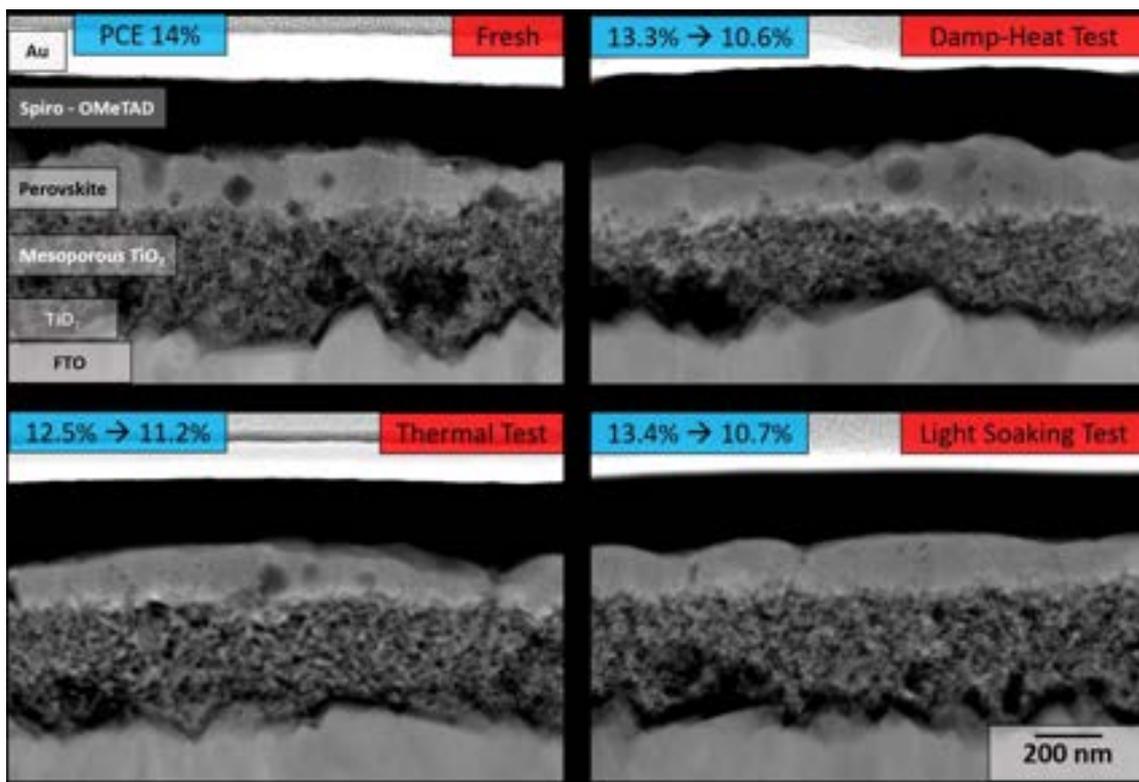


Figura 2.3.2.2 Analisi STEM in sezione della cella prima e dopo i test accelerati di stabilità

Ulteriori sviluppi nella composizione chimica della perovskite sono attualmente in opera al fine di incrementare l'efficienza e la stabilità intrinseca della cella mediante la sostituzione del catione metilammonio con un mix di cationi (Cesium e Formamidinium).

3 Conclusioni

Il report presenta lo studio fatto volto all'ottimizzazione dello strato di assorbimento in perovskite e agli strati di trasporto di carica. In particolare per quanto riguarda la perovskite si sono affrontate nuove strategie di sintesi basate sulla Crystal Engineering in cui intermedi di $PbI_2:DMF$ permettono una migliore nucleazione e cristallizzazione della Perovskite. I metodi di deposizione sono stati ottimizzati anche migliorando la tecnica della Solvent Engineering. Questo, assieme ad un drogaggio dello strato mesoporoso di TiO_2 con Cs, ha permesso di raggiungere efficienze di cella pari al 18.4%. Per quanto riguarda i trasportatori di lacune (HTL) si è dimostrato che il P3HT, HTL alternativo allo Spiro-OMeTAD, permette di raggiungere anche efficienze massime del 18% se il peso molecolare del P3HT viene aumentato fino a 124 kDa e se lo spessore del TiO_2 mesoporoso viene aumentato a 500 nm. Si è continuato ad ottimizzare l' SnO_2 come trasportatore di elettroni (ETL) nella cella ad architettura planare. Questo ha permesso di raggiungere efficienze di cella superiori al 18%.

È stato inoltre condotto uno studio sulla stabilità delle celle, valutando il degrado intrinseco dei materiali e delle interfacce che costituiscono la cella a perovskite e il degrado causato da fattori esterni, quali condizioni ambientali e umidità. In particolare è stato sviluppato un metodo di incapsulamento per eliminare gli effetti del degrado estrinseco dovuti alla penetrazione di ossigeno e acqua. Questo protocollo si basa sull'uso di Kapton come sigillante primario, e vetro come sigillante secondario incollato sulla cella attraverso una resina curabile con luce. Si è reso anche necessario sigillare i bordi con una ulteriore resina. In questa maniera si è dimostrato che la perovskite MAPI subisce una degradazione sia in temperatura che

in illuminazione. Per questo motivo si sono sviluppate perovskite multicatione che hanno dimostrato una stabilità maggiore.

Lo studio della stabilità è di fondamentale importanza per il successo di questa tecnologia PV e sarà ulteriormente investigato nel prossimo anno.

4 Riferimenti bibliografici

- [1] M. Saliba et al. *Energy Environ. Sci.*, 9, 1989 (2016); *Science* 354, 206 (2016)
- [2] W. Ke, D. Zhao, C. R. Grice, A. J. Cimaroli, J. Ge, H. Tao, H. Lei, G. Fang, Y. Yan, *J. Mater. Chem. A*, 2015, 3, 23888.
- [3] G. Sfyri, C. V. Kumar, G. Sabapathi, G. Lingamallu, K. S. Andrikopoulos, E. Stathatos, P. Lianos, *RSC Adv.*, 2015, 5, 69813.
- [4] T. Malinauskas, D. Tomkute-Luksiene, R. Sens, M. Daskeviciene, R. Send, H. Wonneberger, V. Jankauskas, I. Bruder, V. Getautis, *ACS Applied Materials & Interfaces* 2015, 7, 11107.
- [5] K. Domanski, J.-P. Correa-Baena, N. Mine, M. K. Nazeeruddin, A. Abate, M. Saliba, W. Tress, A. Hagfeldt, M. Grätzel, *ACS Nano* 2016.
- [6] Z. Ding, J. Kettle, M. Horie, S. W. Chang, G. C. Smith, A. I. Shames, E. A. Katz, *J. Mater. Chem., A*, 2016, 4, 7274.
- [7] R. J. Kline, M. D. McGehee, E. N. Kadnikova, J. Liu, J. M. J. Fréchet, M. F. Toney, *Macromolecules*, 2005, 38, 3312.
- [8] R. J. Kline, M. D. McGehee, E. N. Kadnikova, J. Liu, J. M. J. Fréchet, *Adv. Mater.*, 2003, 15, 1519.
- [9] J.-F. Chang, J. Clark, N. Zhao, H. Sirringhaus, D. W. Breiby, J. W. Andreasen, M. M. Nielsen, M. Giles, M. Heaney, I. McCulloch, *Phys. Rev. B*, 2006, 74, 115318.
- [10] M.-C. Wu, C.-H. Chang, H.-H. Lo, Y.-S. Lin, Y.-Y. Lin, W.-C. Yen, W.-F. Su, Y.-F. Chen, C.-W. Chen, *J. Mater. Chem.*, 2008, 18, 4097.
- [11] M. S. Vezie, S. Few, I. Meager, G. Pieridou, B. Dörling, R. S. Ashraf, A. R. Goñi, H. Bronstein, I. McCulloch, S. C. Hayes, M. Campoy-Quiles, J. Nelson, *Nat. Mater.*, 2016, 15, 746.
- [12] K. Koynov, A. Bahtiar, T. Ahn, R. M. Cordeiro, H. H. Hörhold, C. Bubeck, *Macromolecules*, 2006, 39, 8692.; A. Bahtiar, K. Koynov, T. Ahn, C. Bubeck, *J. Phys. Chem. B.*, 2008, 112, 3605.
- [13] N. Ahn, D.-Y. Son, I.-H. Jang, S.M. Kang, M. Choi, N.-G. Park, *Journal of the American Chemical Society*, 137 (2015) 8696-8699.
- [14] J. Burschka, N. Pellet, S. J. Moon, R. Humphry-Baker, P. Gao, M. K. Nazeeruddin and M. Grätzel, *Nature*, 2013, 499, 316.
- [15] Z. H. Bakr, Q. Wali, A. Fakharuddin, L. Schmidt-Mende, T. M. Brown and R. Jose, *Nano Energy*, 2017, 34, 271.
- [16] K. Domanski, J. P. Correa-Baena, N. Mine, M. K. Nazeeruddin, A. Abate, M. Saliba, W. Tress, A. Hagfeldt and M. Grätzel, *ACS Nano*, 2016, 10, 6306.
- [17] F. Matteocci et al. *Nano Energy*, DOI: 10.1016 / j.nanoen .2016.09.041

CV breve del responsabile scientifico dell'attività, Prof. Aldo Di Carlo

Aldo Di Carlo riceve la laurea in fisica (con lode) all'Università di Roma "La Sapienza" e il grado di Dottore di Ricerca presso l'Università Tecnica di Monaco di Baviera. Nel 1996 è ricercatore presso il Dipartimento di Ingegneria Elettronica dell'Università di Roma "Tor Vergata" e nel 2001 Professore Associato. Dal dicembre 2012 è Professore Ordinario presso lo stesso dipartimento. Le sue ricerche vertono sullo studio e fabbricazione di dispositivi elettronici e optoelettronici, la loro analisi e la loro ottimizzazione. Negli ultimi anni le sue ricerche si sono particolarmente incentrate sullo sviluppo di celle fotovoltaiche organiche, in particolar modo Dye Solar Cell e Perovskite Solar Cells, e sullo scaling-up di tale tecnologia per applicazioni industriali. Di Carlo è Co-Direttore del Polo Solare Organico della Regione Lazio per la fabbricazione delle celle solari organiche ed ibride organiche/inorganiche, in cui operano più di 30 ricercatori e dal quale sono nati 5 spin-off e un consorzio pubblico-privato per l'industrializzazione delle celle DSC.

Aldo Di Carlo è coordinatore locale di tre progetti H2020 (MOSTOPHOS sulla simulazione di LED organici e CHEOPS sulle celle a perovskite, GRAPHENE Flagship) e tre progetti FP7 (NEWLED sullo sviluppo di LED al GaN, DESTINY sulle celle fotovoltaiche organiche, CHEETAH sul fotovoltaico). È stato Coordinatore Europeo del Progetto FP7 ULTRADSSC sulla caratterizzazione risolta in tempo delle celle solari DSSC, e del progetto EU FP7 OPTHER sugli Amplificatori per THz. È stato il coordinatore scientifico locale di diversi progetti di ricerca sia Italiani che Europei, tra cui: due progetti FP7 STREP (SMASH sui Led GaN e HYMEC su memorie organiche), due Progetti Europei Marie Curie (CLERMONT e CLERMONT II sulle microcavità), Progetto Europeo FP6 STREP (STIMSCAT su Laser a polaritoni), Progetto MADESS II, (Amplificatori ottici in semiconduttori), Progetto INFN-PRA (Experimental and theoretical investigation of optical and transport phenomena in superlattice long-wavelength infrared quantum cascade lasers), Progetto Finalizzato Nanoelettronica PF22 (Emettitori di Luce a Semiconduttore Organico)

Di Carlo è autore o coautore di più di 300 pubblicazioni scientifiche internazionali (H-factor=39, Citazioni=4875, fonte SCOPUS), di 13 brevetti, di diversi articoli di review sulle celle fotovoltaiche ibride e sui modelli atomistici per lo studio delle nanostrutture organiche e inorganiche, di diversi capitoli di libri e di due libri in italiano "Appunti di Optoelettronica: I materiali semiconduttori" e "Appunti di Optoelettronica: fibre ottiche e componenti a semiconduttore" entrambi editi dalla casa editrice Aracne.