



Ricerca di Sistema elettrico

## Realizzazione di celle a base di perovskite nei laboratori dell'ENEA di Portici

V. La Ferrara, A. De Maria, G. Rametta, A. Bruno  
L.V. Mercado, A. Citarella, P. Delli Veneri

REALIZZAZIONE DI CELLE A BASE DI PEROVSKITE NEI LABORATORI DELL'ENEA DI PORTICI  
V. La Ferrara, A. De Maria, G. Rametta, A. Bruno, L.V. Mercaldo, A. Citarella, P. Delli Veneri  
ENEA, DTE-FSN-DIN, Centro Ricerche Portici

Settembre 2018

#### Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2017

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



## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	6
2.1 FABBRICAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DI CELLE SOLARI NON INCAPSULATE A BASE DI PEROVSKITE SU $TiO_2$ IN GLOVE BOX CON UMIDITÀ RELATIVA E CARRIER VARIABILE.....	6
2.1.1 <i>Precursori e tecniche di deposizione dei dispositivi</i> .....	6
2.1.2 <i>Caratterizzazione dei dispositivi</i> .....	6
2.1.3 <i>Glove box con umidità relativa controllata</i> .....	7
2.1.4 <i>Dispositivi con metodo sequenziale in diverse condizioni</i> .....	7
2.1.5 <i>Dispositivi con metodo a singolo step in diverse condizioni</i> .....	11
2.2 FABBRICAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DI CELLE SOLARI NON INCAPSULATE A BASE DI PEROVSKITE SU NANOROD DI ZNO.....	12
2.2.1 <i>Crescita di nanorod di ZnO su ZnO:Al</i> .....	12
2.2.2 <i>Deposizione della perovskite e realizzazione delle celle solari: ottimizzazione del processo in glove box</i> ..	12
2.2.3 <i>Caratterizzazione delle celle solari</i> .....	13
2.3 PROGETTAZIONE, ACQUISTO E INSTALLAZIONE DI UN SISTEMA GLOVE BOX CON EVAPORATORE TERMICO.....	13
3 CONCLUSIONI.....	15
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	15
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	16

## Sommario

La maggior parte delle celle solari a perovskite (PSC), del tipo  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , attualmente presenti in letteratura, è fabbricata in condizioni atmosferiche altamente controllate utilizzando glove-box in ambiente dry, al fine di ottenere dispositivi con elevate prestazioni. I dispositivi a base di  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  hanno raggiunto infatti efficienze certificate pari al 22%. Nonostante ciò tali celle soffrono di seri problemi di stabilità nel tempo. Infatti tale materiale tende a degradare facilmente in presenza di luce, ossigeno oppure umidità. In questa annualità abbiamo quindi realizzato celle in presenza di umidità controllata inserendo i substrati nella glove box, acquistata l'anno scorso, assemblata in modo tale che potesse funzionare sia come glove box standard con valori di ossigeno e RH prossimi allo zero ma anche come glove box ad umidità variabile in cui cioè fosse possibile controllare sia i valori di umidità relativa, in un intervallo tra 0% e 65%, che il gas carrier (azoto o aria). Per investigare l'influenza dell'umidità abbiamo realizzato celle  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , partendo da substrati vetro/compact-TiO<sub>2</sub>/mesoporoso TiO<sub>2</sub> oppure vetro/compact-TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> realizzati presso il C.H.O.S.E (centre for Hybrid and Organic Solar Energy) dell'Università "Tor Vergata" di Roma. La deposizione della perovskite è avvenuta in presenza di azoto oppure aria e con un'umidità variabile depositando le soluzioni sia con tecnica singolo step, spinning con antisolvente, oppure con metodo sequenziale, spinning e dipping, trovando le condizioni ottimali per realizzare perovskite anche in condizioni estreme con umidità elevata e in presenza di aria. È stato trovato che in condizioni fino al 40% di umidità relativa è possibile ottenere efficienze comparabili a quelle ottenute in ambiente completamente dry trovando infatti efficienze tra il 12 e il 13%. Quando, invece, le condizioni di umidità relativa sono impostate a valori superiori, pari a circa il 65% , abbiamo trovato che il modo per ottenere celle funzionanti nella procedura sequenziale è aggiungere l'acido cloridrico come additivo nella soluzione del primo precursore mentre nella procedura a singolo step fondamentale è ottimizzare il tempo di dripping dell'antisolvente prima che avvenga la conversione della perovskite durante la fase di spinning.

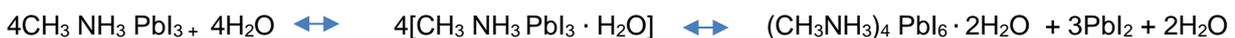
La seconda parte dell'attività si è focalizzata sulla sostituzione dello strato TiO<sub>2</sub>, come electron transport material (ETM), con uno strato di AZO (film di ossido di zinco drogato alluminio) depositato tramite sputtering su cui vengono cresciuti nanorod di ossido di zinco. L'ottimizzazione dei parametri di processo ha condotto ad ottimi risultati rispetto alla scorsa annualità: efficienza (PCE) al 10.9%, tensione a circuito aperto ( $V_{oc}$ ) pari a 930 mV e densità di corrente di corto circuito pari a circa 20.4 mA/cm<sup>2</sup> confermando l'ottima scelta di voler sostituire il film TiO<sub>2</sub> (bassa mobilità elettronica e processo di deposizione non facilmente scalabile a causa delle alte temperature di lavorazione) con il film AZO/nanorod di ZnO (compatibile con la tecnologia delle celle solari a base di silicio e dell'architettura tandem). Infine in quest'annualità è stata acquistata una glove box con evaporatore termico integrato e connesso alle glove box preesistenti per garantire una realizzazione completa dei dispositivi in ambiente dry.

## 1 Introduzione

La maggior parte delle celle solari a perovskite (PSC), del tipo  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , attualmente presenti in letteratura, è fabbricata in condizioni atmosferiche altamente controllate utilizzando glove-box in  $\text{N}_2$  dry, al fine di ottenere dispositivi con elevate prestazioni. I dispositivi a base di  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  hanno raggiunto infatti efficienze certificate pari al 22% [1]. Nonostante ciò, tali celle soffrono di seri problemi di stabilità nel tempo. Infatti tale materiale tende a degradare facilmente in presenza di luce, ossigeno oppure umidità [2,3]. È inoltre noto che quando l'umidità è presente durante il processo di deposizione della perovskite quest'ultima forma un composto intermedio idrato non stabile e quindi la tecnica deve essere migliorata agendo sui parametri di processo.

In questa annualità abbiamo quindi realizzato celle in presenza di umidità controllata inserendo i substrati nella glove box, acquistata l'anno scorso, assemblata in modo tale che potesse funzionare sia come glove box standard con valori di ossigeno e RH prossimi allo zero ma anche come glove box ad umidità variabile in cui cioè fosse possibile controllare sia i valori di umidità relativa in un intervallo tra 0% e 65% che il gas carrier (azoto o aria).

Il meccanismo con il quale le molecole di acqua inducono al deterioramento della perovskite non è ancora chiaro ma ci sono indicazioni sulla formazione di un composto intermedio idrato [4,5] che rende instabile il materiale:



Recentemente, alcuni gruppi hanno mostrato comunque che agendo sui parametri di processo è fattibile realizzare dispositivi ad alta efficienza anche in presenza di elevata umidità relativa [6-8]. Ciò risulta possibile quando, in presenza di umidità relativa, si controlla la proporzione degli additivi presenti nella soluzione precursore rispetto alla concentrazione del  $\text{Pb}^{2+}$ . Utilizzando formulazioni di precursori in cui i solventi e l'ambiente umido non sono adeguatamente bilanciati si ha la formazione di difetti chimici che possono agire come centri di ricombinazione riducendo le efficienze. D'altra parte sebbene sia noto che l'ambiente umido produca variazioni sia nel materiale che nelle proprietà elettriche dei dispositivi ci sono ancora pochi lavori che studiano ciò in dettaglio, per questo motivo le questioni rimangono aperte.

Sembrerebbe, inoltre, che l'influenza dell'umidità si abbia sia con il metodo di deposizione a singolo step (cioè quando i due precursori,  $\text{PbI}_2/\text{DMF}/\text{DMSO}$  e  $\text{CH}_3\text{NH}_3/\text{IPA}$ , usati per la perovskite, sono miscelati in una soluzione) che con il metodo sequenziale in cui è prevista inizialmente la deposizione del  $\text{PbI}_2$ , tramite spinning o evaporazione utilizzando la prima soluzione precursore  $\text{PbI}_2/\text{DMF}$ , e la conversione in perovskite tramite successiva immersione (dipping in  $\text{CH}_3\text{NH}_3/\text{IPA}$ ) del  $\text{PbI}_2$ .

Per investigare l'influenza dell'umidità abbiamo realizzato, quindi, celle a base di perovskite,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , in presenza di azoto oppure aria e con un'umidità tra lo 0 e il 65% utilizzando i metodi suindicati e scegliendo i migliori parametri di deposizione (additivi, rate di spinning, heating dei campioni, etc) al fine di ottenere dispositivi con buone prestazioni anche in presenza di umidità relativa.

Nel caso della tecnica sequenziale è stato verificato come l'aggiunta dell'additivo HCl nella soluzione del primo precursore permette il miglioramento delle prestazioni delle celle in presenza di elevati valori di umidità relativa. Invece nella procedura a singolo step l'uniformità e la buona cristallizzazione del film viene raggiunta determinando, volta per volta a seconda dell'umidità relativa presente nell'ambiente di lavoro, l'esatto tempo di dripping dell'antisolvente necessario per una veloce evaporazione degli antisolventi in soluzione.

La seconda parte dell'attività si è focalizzata sulla sostituzione dello strato  $\text{TiO}_2$ , come electron transport material (ETM), con uno strato di AZO (film di ossido di zinco drogato alluminio) depositato tramite sputtering su cui vengono cresciuti nanorod di ossido di zinco. L'ottimizzazione dei parametri di processo ha condotto ad ottimi risultati rispetto alla scorsa annualità: efficienza (PCE) al 10.9%, tensione a circuito aperto ( $V_{oc}$ ) pari a 930 mV e densità di corrente di corto circuito pari a circa  $20.4 \text{ mA}/\text{cm}^2$  confermando l'ottima scelta di voler sostituire il film  $\text{TiO}_2$  (bassa mobilità elettronica e processo di deposizione non facilmente scalabile a causa delle alte temperature di lavorazione) con il film AZO/nanorod di ZnO (compatibile con la tecnologia delle celle solari a base di silicio e dell'architettura tandem). Infine in quest'annualità è stata acquistata una glove

box con evaporatore termico integrato e connesso alle glove box preesistenti per garantire una realizzazione completa dei dispositivi in ambiente dry.

## 2 Descrizione delle attività svolte e risultati

### 2.1 *Fabbricazione e caratterizzazione di celle solari non incapsulate a base di perovskite su TiO<sub>2</sub> in glove box con umidità relativa e carrier variabile*

#### 2.1.1 *Precursori e tecniche di deposizione dei dispositivi*

La perovskite di ioduro di piombo di metilammonio, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>, è stata depositata su substrati del tipo vetro/compact TiO<sub>2</sub> (c-TiO<sub>2</sub>)/ mesoporoso TiO<sub>2</sub> (m-TiO<sub>2</sub>) e vetro/c-TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> forniti dal gruppo del C.H.O.S.E. come descritto nelle precedenti annualità. Le tecniche di deposizione della perovskite sono due:

1. **Singolo step su vetro/c-TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>:** La soluzione di ioduro di metilammonio (MAI) e PbI<sub>2</sub> in N,N-dimetilformamide (DMF)/dimetilsolfossido (DMSO) (9:1 v/v) viene depositata su substrati tramite spin-coating in due step: prima rampa a 1000 rpm con accelerazione pari a 200 rpm per 10s e seconda rampa a 5000 rpm con accelerazione pari a 1000 rpm per 45 s. La rimozione dei solventi e la conseguente iniziale formazione della perovskite è indotta dall'aggiunta, durante il secondo step di spinning, del dietilere (procedura nota come crystal engineering [8]). La qualità del film dipende dalla tempistica del processo di dripping, che porta ad una visibile criticità dell'omogeneità del film se viene immerso in tempi sbagliati. In particolare se il dietilere viene messo prima dei 10 secondi dall'inizio del secondo step si notano alcune striature sul film di perovskite, mentre dopo i 12 secondi si nota una superficie opaca con formazione di diversi aggregati. I substrati sono poi asciugati su piastra prima a 50°C per 2 minuti e poi a 100°C per 10 minuti.
2. **Metodo sequenziale – spinning e dipping vetro/c-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>:** Una soluzione 1 M PbI<sub>2</sub> in N,N-dimetilformamide (DMF) è stata depositata mediante spin-coater sui substrati. I film, dopo una fase di riscaldamento a 70 ° C per 10 minuti, sono immersi nella soluzione MAI (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I in isopropanolo 10 mg/ml), precedentemente sintetizzato come riportato in [9], per 15 minuti e quindi lavati con alcol isopropilico e pentano. Alla fine i film sono stati messi su piastra a 100°C per 15 minuti per eliminare i residui di solvente. Per verificare le potenzialità dell'utilizzo dell'HCl su campioni realizzati in presenza di valori alti di umidità relativa, alla soluzione di PbI<sub>2</sub>/DMF sono state aggiunte diverse concentrazioni di HCl (0,5-10% vol).

Tutti i dispositivi sono stati completati con Spiro-OMeTAD, opportunamente drogato, come materiale trasportatore di lacune (HTM) e elettrodi di Au con spessore di 100 nm. L'area attiva delle celle è risultata essere circa 0.1 cm<sup>2</sup>.

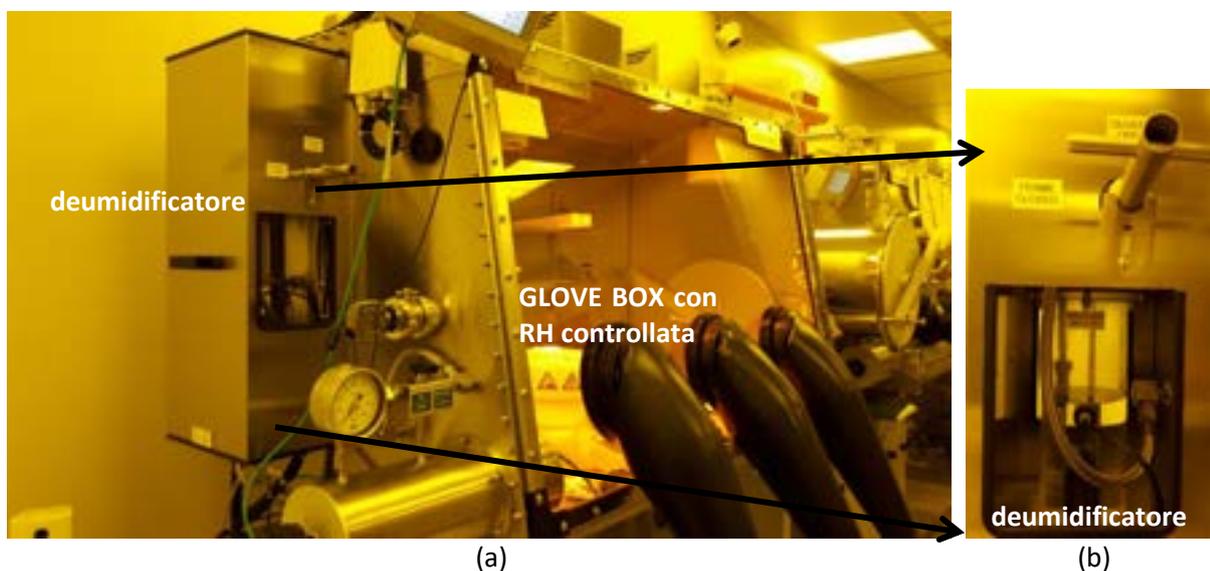
#### 2.1.2 *Caratterizzazione dei dispositivi*

La distribuzione delle dimensioni delle particelle nelle soluzioni è stata misurata mediante la tecnica Dynamic Light Scattering (DLS) utilizzando un sistema Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments). Questo strumento utilizza una sorgente laser He-Ne da 4mW alla lunghezza d'onda di 632,8 nm, un angolo di misurazione di 173 ° e utilizza una tecnologia NibS (Non Invasive Back Scatter). I dati grezzi sono stati analizzati utilizzando il software "DTS (Versione 4.2)" (Malvern Instruments Ltd., Malvern, Regno Unito). La caratterizzazione morfologica della perovskite è stata effettuata mediante il Quanta 200 FEI Dual Beam, che integra un fascio ionico ad alta concentrazione (FIB) e un microscopio elettronico a scansione (SEM) con filamento di tungsteno. Le immagini sono state ottenute con ioni di gallio, a basse dosi di ioni, accelerate a 30 keV, mediante la modalità di imaging FIB, che mostra un contrasto di canalizzazione più forte dagli strati di film PbI<sub>2</sub> rispetto alle immagini SEM, a causa del rilevamento di elettroni a bassa energia e profondità di penetrazione inferiore.

I dispositivi sono stati caratterizzati in condizioni ambientali misurando le caratteristiche elettriche (J-V) con un simulatore solare (AM1.5G) a doppia lampada AAA classe WACOM. Dalle curve J-V, sono state valutate la tensione a circuito aperto ( $V_{oc}$ ), la densità di corrente di cortocircuito ( $J_{sc}$ ), il fattore di riempimento (FF) e la PCE. L'efficienza quantica esterna (EQE) è stata misurata in condizioni di cortocircuito con un setup Bentham PVE300.

### 2.1.3 *Glove box con umidità relativa controllata*

In figura 1a è mostrata la glove box in cui è possibile variare le condizioni ambientali controllando sia l'umidità relativa (tra 0% e il 70%) che il carrier di lavoro (azoto oppure aria). In figura 1b è riportato il dettaglio del sistema per la produzione del gas umidificato.



**Fig. 1** (a) Glove box in cui si può lavorare sia in ambiente inerte  $N_2$  con  $O_2 < 1$  ppm e  $RH < 1\%$  che introducendo aria e variando l'umidità relativa in un range tra 0 e 65%. (b) dettaglio dell'umidificatore necessario per l'introduzione del vapore acqueo

In condizioni di umidità il gas scelto per l'ambiente di lavoro viene convogliato nel recipiente pieno di acqua facendo gorgogliare l'acqua all'interno e producendo gas umidificato che a sua volta viene riinserto in glove box.

### 2.1.4 *Dispositivi con metodo sequenziale in diverse condizioni*

Un primo set di dispositivi è stato realizzato partendo da substrati  $glass/c-TiO_2/m-TiO_2$  e depositando la perovskite con il metodo sequenziale a doppio step, spinning e dipping. Sono quindi state realizzate celle di riferimento all'interno della glove box con ambiente azoto,  $O_2 < 1$  ppm e  $RH < 1\%$ , e celle sempre in glove box ma con carrier di aria e variando l'umidità all'interno della glove box tra il 40% e il 65%.

In figura 2 sono mostrate le curve J-V dei dispositivi realizzati, come descritto sopra, e caratterizzati in ambiente non controllato e senza incapsulamento. Abbiamo trovato che le celle fabbricate in aria al 40% di umidità risultavano migliori di quelle realizzate in ambiente dry, mentre le celle realizzate in aria ma con il 65% di umidità hanno mostrato un netto peggioramento delle performance (tabella I).

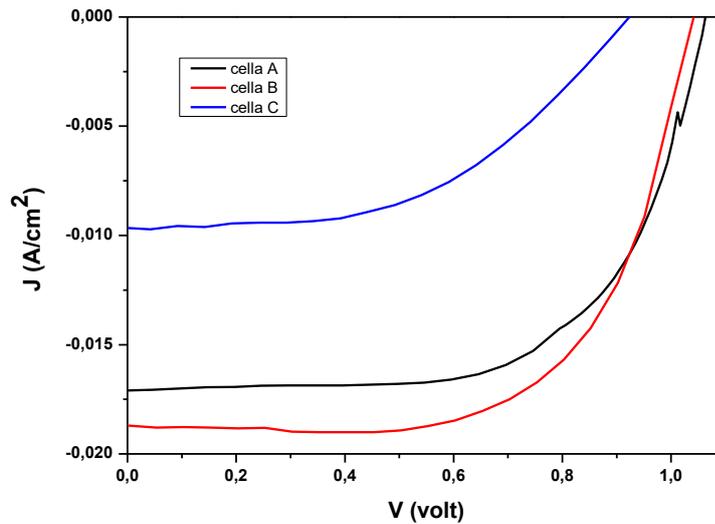


Fig. 2 Curve J-V delle celle realizzate tramite procedura sequenziale in diversi ambienti di lavoro

Tabella I: parametri caratteristici delle celle in diversi ambienti

Celle	RH (%)	Carrier	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	FF (%)	PCE (%)
A	0	N2	17.06	1.06	63.0	11.4
B	40	aria	18.7	1.04	64.5	12.6
C	65	aria	9.6	0.92	50.0	4.5

Per migliorare le prestazioni in condizioni di umidità relativa elevata (RH = 65%), si è aggiunto un additivo, l'acido cloridrico, alla soluzione precursore di  $PbI_2/DMF$  testando l'intervallo di concentrazione (0,5-10% vol). La figura 3 mostra le curve J-V di celle realizzate con concentrazione crescente di HCl.

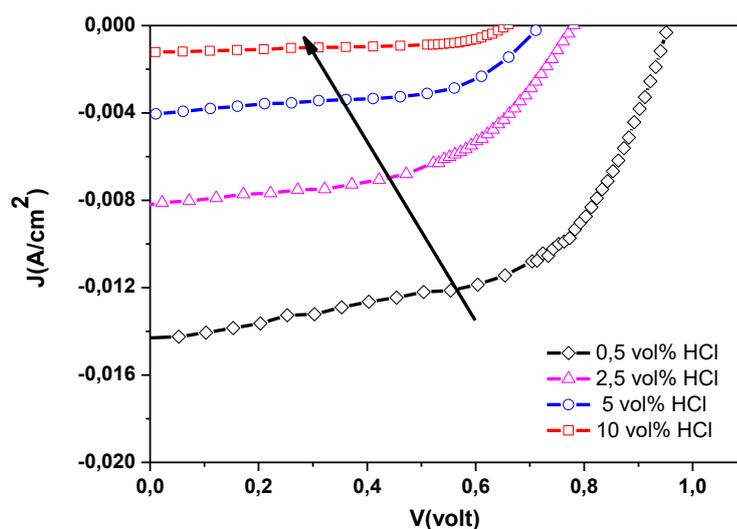


Fig. 3 Curve J-V di dispositivi realizzati a RH=65% con diverse concentrazioni di HCl nella soluzione del precursore  $PbI_2/DMF$ .

Si osserva un miglioramento dei parametri fotovoltaici quando è aggiunto lo 0.5 vol% di HCl e l'efficienza del dispositivo aumenta dal 4.5 % al 7.7%, come riportato in tabella1.

L'aggiunta di HCl in concentrazione superiore invece causa un peggioramento delle performance (Fig. 2). In tabella 2 sono riportati i parametri di cella nel caso dell'aggiunta dello 0.5 vol% di HCl.

HCl (% vol)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	FF (%)	PCE (%)
0	9.6	0.92	50	4.5
0.5	14.4	0.96	56	7.7

Tab. 2: Parametri fotovoltaici di dispositivi con e senza lo 0.5 vol% di HCl, fabbricati a RH=65%

Le curve J-V dei dispositivi, realizzate ad alta umidità (circa il 65%) e mantenute sotto vuoto, vengono registrate dopo 20 giorni e confrontate con dispositivi incontaminati con o senza trattamento HCl (rispettivamente Fig. 4 e Fig. 5). È evidente che il trattamento con HCl aumenta la stabilità delle celle solari di perovskite.

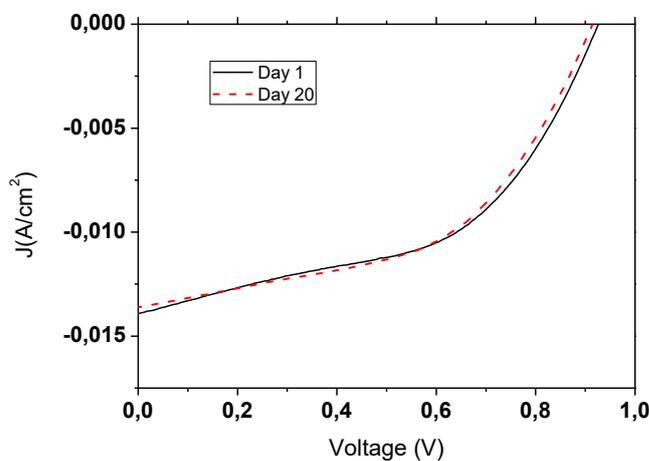


Fig. 4 Confronto tra le curve J-V di un dispositivo fabbricato a RH=65% con 0.5 vol% di HCl dopo 1 giorno e dopo 20 giorni dalla realizzazione.

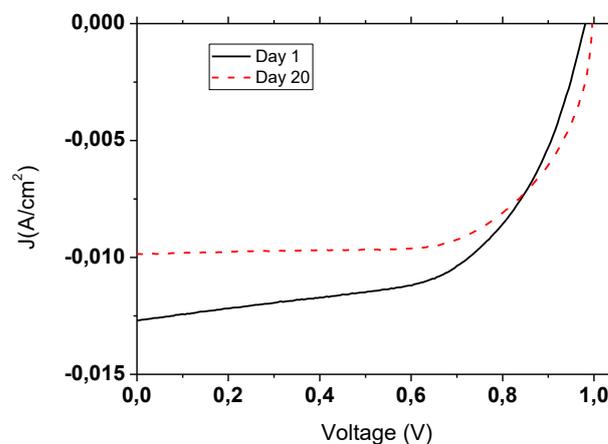


Fig.5 Confronto tra le curve J-V di un dispositivo fabbricato a RH=65% senza HCl dopo 1 giorno e dopo 20 giorni dalla realizzazione.

L'effetto benefico dell'additivo HCl è anche evidenziato nelle misurazioni EQE. Gli spettri EQE di celle preparate a diversa umidità relativa con e senza HCl sono riportati in figura 6. A RH = 65% l'aggiunta di HCl

consente di migliorare l'EQE praticamente nell'intero intervallo spettrale, rendendo la risposta paragonabile a quella del dispositivo preparato a RH = 40%.

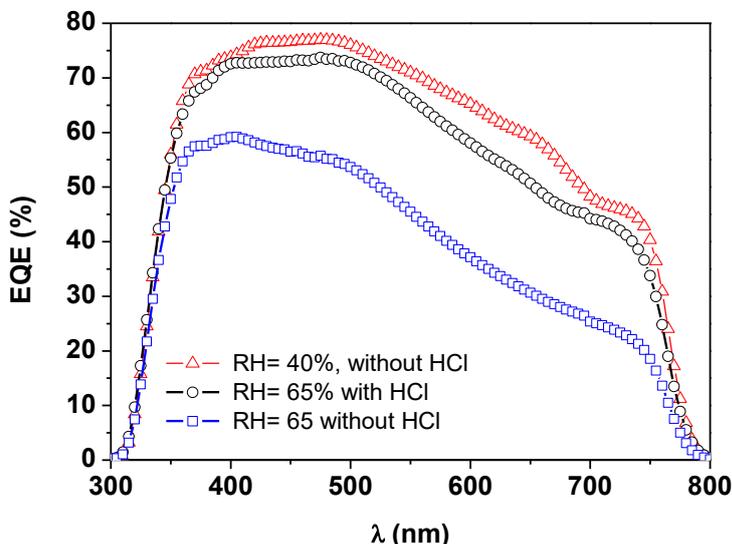


Fig. 6 Spettri EQE di dispositivi realizzati a differenti valori di RH, con e senza HCl.

Per comprendere il ruolo dell'additivo HCl nel processo di fabbricazione con metodo sequenziale della  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , è stata utilizzata la tecnica DLS analizzando quantitativamente le soluzioni dei precursori in termini di distribuzione delle dimensioni delle particelle  $\text{PbI}_2$  (figura 7). Ad alta RH (65%) la soluzione senza HCl (curva magenta in figura 7) mostra aggregati di particelle micrometriche, molto più grandi delle particelle nanometriche presenti nella soluzione con HCl (curva blu). D'altra parte, a bassa RH (42% nel presente esperimento) l'additivo HCl non influenza la distribuzione granulometrica che è già nell'intervallo nanometrico anche senza HCl (curva nera VS curva blu in figura 7). Inoltre, la distribuzione delle dimensioni delle particelle rimane molto simile e nanometrica in tutte le soluzioni con HCl per RH nell'intervallo 42% - 65% (curve nere, rosse e blu). Pertanto, l'analisi DLS dimostra che l'aggiunta di HCl migliora la dispersione delle soluzioni dei precursori quando si opera in condizioni di elevata umidità. Li et al. propongono una maggiore affinità di HCl al  $\text{PbI}_2$  rispetto all' $\text{H}_2\text{O}$  accelerando la formazione della perovskite e garantendo in questo modo una maggiore uniformità su substrati planari in presenza di valori elevati di umidità relativa [10].

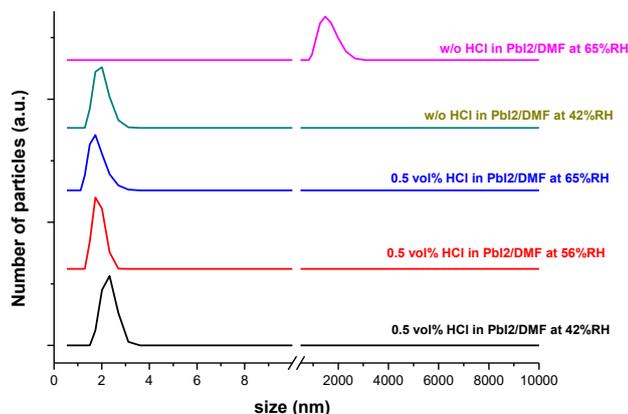
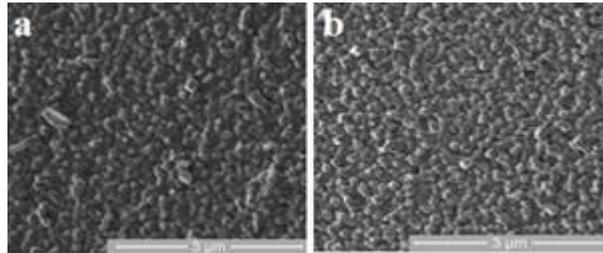


Fig.7 Distribuzione DLS delle dimensioni di particelle nelle soluzioni di  $\text{PbI}_2/\text{DMF}/\text{HCl}$  con diverse concentrazioni di HCl e a diversi valori di RH.

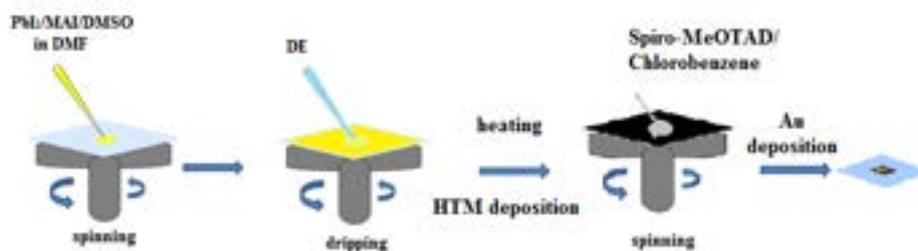
Inoltre, caratterizzando morfologicamente i film di  $\text{PbI}_2$ , si è visto che le diverse soluzioni di precursore determinano una diversa morfologia degli strati. In particolare, l'assenza di grossi aggregati consente di ottenere un rivestimento di  $\text{PbI}_2$  più omogeneo come mostrato in fig. 8, dove vengono confrontate le immagini FIB di  $\text{PbI}_2$  ottenute al 65% RH senza HCl (figura 8a) e con HCl allo 0,5% (figura 8b). Ciò potrebbe spiegare il miglioramento delle prestazioni delle celle solari riportato nella Tabella 2, poiché è noto che è necessario un film di perovskite compatto e uniforme per ottenere PSC efficienti e quindi avendo usato il procedimento sequenziale di spinning e dipping la qualità finale dello strato di perovskite dipende fortemente dalla morfologia del film precursore  $\text{PbI}_2$ .



**Fig. 8** Immagini FIB di film di  $\text{PbI}_2$  depositati a RH=65%: a) senza HCl e b) con 0.5 vol% di HCl aggiunto alla soluzione di precursore.

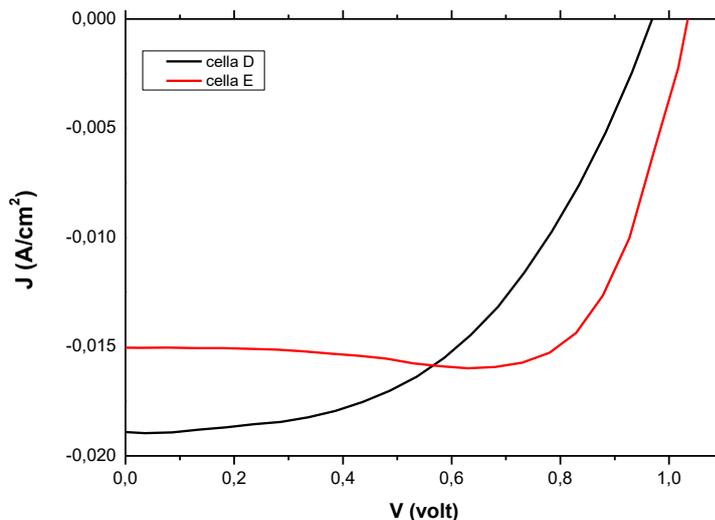
### 2.1.5 Dispositivi con metodo a singolo step in diverse condizioni

Altri dispositivi sono stati realizzati partendo da substrati vetro/c-TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> ma utilizzando la procedura a singolo step, fabbricandoli sempre in glove box con umidità e carrier variabili. Il processo di deposizione è schematizzato in fig. 9.



**Fig.9** Schema del processo di fabbricazione delle celle solari a perovskite  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

I risultati (figura 10 e tabella III) mostrano che, anche in questo caso, le migliori prestazioni si hanno in presenza di aria con il 40% di umidità relativa, mentre ci sono state difficoltà nella conversione della perovskite quando l'umidità relativa era attorno al 65%. Per tali dispositivi era fondamentale trovare l'esatto tempo di dripping del dietiletere durante lo spinning prima della conversione in perovskite, ma in queste condizioni estreme è necessario fare altre prove di deposizione per ottimizzare le condizioni di preparazione. Anche per questa tipologia di dispositivi la caratterizzazione è stata fatta in ambiente non controllato e senza incapsulamento.



**Fig. 10** Curve J-V delle celle realizzate tramite procedura a singolo step in diversi ambienti di lavoro

Tabella III: parametri caratteristici delle celle realizzate tramite procedura a singolo step in diversi ambienti

Celle	RH (%)	Carrier	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	FF (%)	PCE (%)
D	0	N <sub>2</sub>	18.9	0.97	49.6	9.2
E	40	aria	15.0	1.02	77.9	11.9

Quindi, dai risultati mostrati, si può notare che le celle solari a base di perovskite del tipo  $CH_3NH_3PbI_3$  possono essere realizzate sia in ambiente dry che in ambiente umido agendo sulle condizioni di lavoro. Inoltre i dispositivi preparati in ambiente umido si sono mostrati più stabili non risentendo dell'aging dovuto all'umidità.

## 2.2 *Fabbricazione e caratterizzazione di celle solari non incapsulate a base di perovskite su nanorod di ZnO*

Durante questa annualità abbiamo inoltre migliorato le condizioni di crescita dei nanorod di ossido di zinco e la deposizione del film di perovskite aumentando in questo modo l'efficienza a circa 11%.

### 2.2.1 *Crescita di nanorod di ZnO su ZnO:Al*

Nanorod di ZnO sono cresciuti tramite chemical bath deposition (CBD) su un film di AZO (Al-doped ZnO) di spessore pari a 700 nm depositato su un substrato di vetro mediante sputtering (target ceramico altamente puro costituito dall'98% di ZnO e il 2% di  $Al_2O_3$ ), come descritto nella precedente annualità. I substrati di AZO alloggiati in un supporto di teflon sono stati immersi nella soluzione acquosa equimolecolare dei precursori (25mM o 50mM) di hexa-methylene-tetramine (HMTA, Aldrich 99%) e di zinc nitrate hexahydrate,  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (Carlo Erba 99%).

Il sistema di reazione per la crescita di nanorod è stato posto in stufa per uniformare la diffusione del calore in tutta la soluzione, a 90°C, ed è stato fatto reagire per 3 h. Alla fine del processo, l'array di nanorod di ZnO è stato rimosso dal bagno precursore, lavato diverse volte prima con acqua deionizzata, poi con etanolo e successivamente asciugato con flusso di azoto.

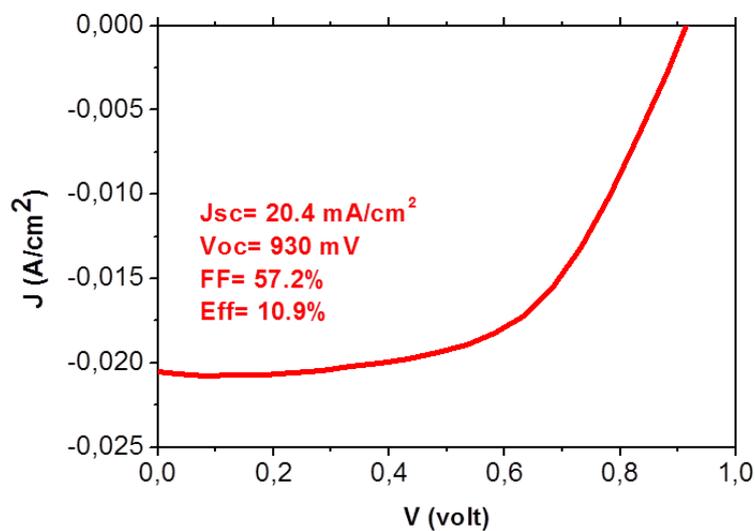
Le caratteristiche morfologiche dei nanorod di ZnO sono state acquisite mediante l'apparato Dual Beam Quanta 200 3D della FEI, come descritto nella sezione 2.1.2.

### 2.2.2 *Deposizione della perovskite e realizzazione delle celle solari: ottimizzazione del processo in glove box*

Il film di perovskite ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ) è stato depositato su ZnO-nanorods/AZO/vetro spin-coating mediante il metodo singolo step, in cui entrambi i precursori, metilammonio ioduro (MAI) e  $\text{PbI}_2$ , sono presenti in un'unica soluzione di N,N-dimetilformammide (DMF)/dimetilsolfossido (DMSO) come già descritto per i dispositivi su c-TiO<sub>2</sub> ottimizzando il tempo con il quale è stata effettuata l'aggiunta del dietilere per questo tipo di substrato.

### 2.2.3 Caratterizzazione delle celle solari

Differenti serie di celle solari a perovskite sono state realizzate e caratterizzate. Nella figura 11 è riportata a la curva J-V del miglior dispositivo realizzato (concentrazione del precursore di 25 mM).



**Fig. 11** Curva J-V della cella solare a perovskite su ZnO nanorods, cresciuti in 25 mM di soluzione precursore, con le migliori prestazioni.

Per questo dispositivo è stata raggiunta una efficienza del 10.9%. Le curve J-V sono state acquisite dopo aver pre-condizionato la cella con 10 minuti di light soaking e dopo aver applicato una polarizzazione iniziale (pre-bias) di 2 V. I dispositivi sono stati caratterizzati in ambiente non controllato e senza incapsulamento

## 2.3 Progettazione, acquisto e installazione di un sistema glove box con evaporatore termico

In questa annualità abbiamo inoltre acquistato una glove box con evaporatore termico integrato e connessa alle precedenti. L'acquisto si è reso necessario per la capacità di depositare i contatti metallici in ambiente anidro e quindi senza contaminazione di acqua nel caso si realizzassero celle in ambienti completamente dry. Quest'ultima glove box è stata collegata con il sistema preesistente composto dalle altre 2 glove box tramite una porta a ghigliottina, per consentire il trasferimento dei dispositivi realizzati tramite spinning per il successivo completamento dei dispositivi tramite evaporazione termica di contatti in oro. Una panoramica del laboratorio clean room con le tre glove box è riportata in figura 12°, mentre le figure 12b e 12c mostrano la terza glove box con l'evaporatore termico integrato.

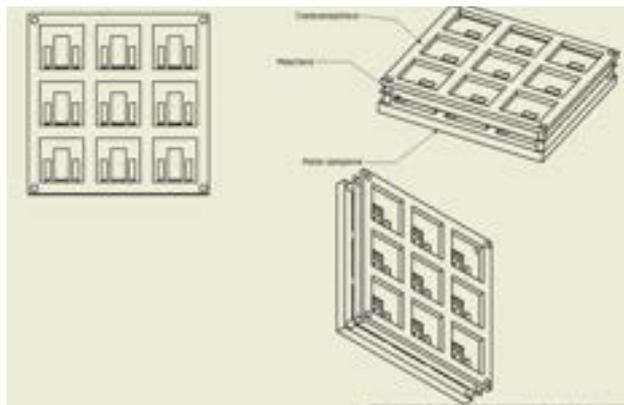


Fig. 12 (a) foto delle tre glove box installate in clean room classe 1000 del Centro Enea di Portici



Fig. 12 (b) foto della glove box con evaporatore integrato (c) particolare dell'evaporatore termico

L'evaporatore termico ad alto vuoto per evaporazione da sorgenti termiche ad effetto Joule, integrato nella glove box, è in grado di depositare film di metalli (come ad esempio Al, Ag, Au, Cr) e film di  $\text{MoO}_3$  su campioni di area fino a 10 cm x 10 cm oppure su 9 substrati 2 cm x 2 cm alloggiati sul porta-campioni con maschera e contromaschera le cui geometrie sono definite in figura 13. Il sistema di deposizione garantisce un rate di deposizione molto lento e pari almeno a 0.1-0.2 Å/s.



**Fig. 13** Disegno del porta-campioni con maschera e contromaschera per alloggiare i dispositivi nella camera di evaporazione.

### 3 Conclusioni

In questa annualità l'attività è proseguita con la fabbricazione di celle a base di perovskite del tipo  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  realizzate nella glove box in cui è stato possibile lavorare in ambiente dry senza umidità oppure introducendo aria e umidità relativa nel range tra 0 e 65%. I metodi di deposizione sono stati sia il metodo sequenziale che quello a singolo step trovando che, con i giusti parametri ottimizzati, questo tipo di perovskite può essere realizzata in entrambi gli ambienti. L'efficienza raggiunta è tra il 12% e 13% quando l'umidità relativa è nel range tra 0 e 40%. Nel caso in cui l'umidità relativa nell'ambiente di lavoro raggiunga valori elevati, maggiori del 40%, non è facile ottenere dispositivi efficienti. Nel caso della procedura sequenziale, l'ambiente umido può essere parzialmente neutralizzato aggiungendo come additivo nella soluzione del primo precursore l'acido cloridrico che migliora la dispersione delle nanoparticelle di  $\text{PbI}_2$  in DMF in presenza di acqua accelerando la formazione della perovskite. Al contrario quando si utilizza la tecnica a singolo step in ambiente molto umido non è immediato ottenere una buona conversione della perovskite in quanto determinante è l'ottimizzazione del tempo di dripping dell'antisolvente, tecnica che aiuta a velocizzare l'evaporazione dei solventi presenti nella soluzione.

La seconda parte dell'attività sulle perovskiti  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  ha interessato l'impiego dell'architettura semplificata in cui la configurazione standard vetro/FTO/c-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub> è sostituita con vetro/AZO/nanorod di ZnO ottenendo un'ottimizzata efficienza rispetto a quella presentata lo scorso anno, pari a circa l'11%.

A fine annualità è stata inoltre acquistata una nuova glove box con evaporatore termico integrato, connessa alle precedenti per garantire una fabbricazione controllata di tutti i dispositivi.

### 4 Riferimenti bibliografici

- [1] W.S. Yang, B.-W. Park, E.H. Jung et al. "Iodide management in formamidinium lead halide based perovskite layers for efficient solar cells, *Science* 2017 356, 1376-1379
- [2] Z. Wang, Z. Shi, T. Li et al. A prospective on the substitution of the A cation and X anion, *Agew. Chem. Int. Ed.* 2017, 56, 1190-1212
- [3] N.H. Tiep, Z. ku, H.J.Fan, Recent advances in improving the stability of perovskite solar cells, *Adv. Energy mater.* 2016, 6, 1501420
- [4] A.M.A. Leguy, Y. Hu, M. Campoy-Quiles et al. Reversible hydration of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  in films single crystals and solar cells, *Chem. Mater.* 2015, 27, 3397-3407
- [5] J. Yang, B.D. Siempelkamp, D. Liu et al, Investigation of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  degradation rates and mechanisms in controlled humidity environments using in situ techniques, *ACS nano* 2015, 9, 1955-1963

- [6] L. Contreras-Bernal, C. Aranda, M. Valles-Pelarda, et al.: Homeopathic Perovskite Solar Cells: Effect of Humidity during Fabrication on the Performance and Stability of the Device. *J.Phys.Chem.C* 2018, 122, 5341–5348; DOI:10.1021/acs.jpcc.8b01558
- [7] John Ciro, Rafael Betancur, Santiago Mesa, Franklin Jaramillo: High performance perovskite solar cells fabricated under high relative humidity conditions, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, [163](#), 38-42 (2017) doi.org/10.1016/j.solmat.2017.01.004
- [8] N. Yaghoobi Ni, M. Zendejdel, L. Cinà, F. Matteocci and A. Di Carlo, A crystal engineering approach for scalable perovskite solar cells and module fabrication: a full out of glove box procedure , *J. Mater. Chem. A*, 2018,6, 659-671
- [9] M. J. Carnie, C. Charbonneau, M.L. Davies, J. Troughton. T. M. Watson, K. Wojciechowski, H. Snaith, D.A. Worsley, A one-step low temperature processing route for organolead halide perovskite solar cells, *Chem. Commun.* 49 (2013) 7893-7895.
- [10] G. Li, T. Zhang, Y. Zhao, “Hydrochloric acid accelerated formation of planar CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite with high humidity tolerance” *J. Mater. Chem. A*, 3, 19674-19678 (2015), doi: 10.1039/c5ta06172e

## 5 Abbreviazioni ed acronimi

HTM	hole transport material (materiale trasportatore di lacune)
ETM	electron transport material (materiale trasportatore di elettroni)
FTO	fluorine doped tin oxide (ossido di stagno drogato fluoro)
c-TiO <sub>2</sub>	biossido di titanio compatto oppure blocking
m-TiO <sub>2</sub>	biossido di titanio mesoporoso oppure <i>scaffold</i>
MAI	ioduro di metilammonio
CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub>	perovskite ad alogenuri di piombo
J-V	densità di corrente-tensione
EQE	efficienza quantica esterna
DMF	dimetilformammide
IPA	alcool isopropilico
V <sub>oc</sub>	tensione di circuito aperto
J <sub>sc</sub>	densità di corrente di corto circuito
PCE	efficienza di conversione di potenza
FF	fill factor
AZO	ossido di zinco drogato alluminio
HMTA	esametilenetetrammina
FIB	Focused Ion Beam
C.H.O.S.E.	Centre for Hybrid and Organic Solar Energy