



Sviluppo di strati trasportatori di elettroni e realizzazione di celle a perovskite

A. De Maria, V. La Ferrara, G. Rametta,
G. Sannino, L.V. Mercaldo, M. L. Addonizio,
M. Della Noce, A. Citarella, P. Delli Veneri

SVILUPPO DI STRATI TRASPORTATORI DI ELETTRONI E REALIZZAZIONE DI CELLE A PEROVSKITE

A. De Maria, V. La Ferrara, G. Rametta, G. Sannino, L.V. Mercaldo, M. L. Addonizio, M. Della Noce, A. Citarella, P. Delli Veneri

ENEA, DTE-FSD-DIN

Dicembre 2019

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - I annualità

Obiettivo : *Tecnologie*

Progetto: 1.1 Fotovoltaico ad alta efficienza

Work package: Studio e sviluppo di materiali innovativi per applicazioni fotovoltaiche

Linea di attività: Materiali Innovativi: Sviluppo di strati trasportatori di elettroni e realizzazione di celle a perovskite

Responsabile del Progetto: Paola Delli Veneri ENEA

Responsabile del Work package: Paola Delli Veneri ENEA

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	6
2.1 FABBRICAZIONE DEI DISPOSITIVI.....	6
2.2 CARATTERIZZAZIONI PRELIMINARI DELLO STRATO ETM	7
2.3 OTTIMIZZAZIONE DEI PARAMETRI DI PROCESSO E CARATTERIZZAZIONE DEI DISPOSITIVI.....	11
3 CONCLUSIONI.....	16
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	17

Sommario

L'attenzione della comunità scientifica e dell'industria in ambito fotovoltaico è sempre più focalizzata sullo sviluppo di celle solari a base di perovskite con le quali ottenere elevate efficienze di conversione, congiuntamente all'utilizzo di tecniche di deposizione economicamente vantaggiose e potenzialmente scalabili. Lo sviluppo di celle a perovskite è anche portato avanti in vista di una loro applicazione in celle solari tandem in accoppiamento con celle solari in silicio. Le celle solari a perovskite sono tipicamente realizzate da uno strato assorbitore in perovskite e dagli strati collettori per le lacune (HTM) e per gli elettroni (ETM) che devono favorire il trasporto di una delle cariche, impedendo al contempo il passaggio della carica opposta.

In questo lavoro vengono indagate le potenzialità di film di SnO_2 e di compositi, realizzati abbinando SnO_2 con ZnO e In_2O_3 ($\text{SnO}_2:\text{ZnO}$ oppure $\text{SnO}_2:\text{In}_2\text{O}_3$), quando utilizzati come ETM di celle solari in perovskite. Gli ETM sviluppati sono stati testati in celle solari fabbricate su vetro ricoperto con differenti film di ossido trasparente e conduttore (TCO), quali ossido di stagno drogato con fluoro (FTO) di tipo commerciale, ossido di stagno drogato con indio (ITO) o ossido di zinco drogato con alluminio (AZO), questi ultimi entrambi depositati per sputtering. Gli ETM sono stati depositati a partire da dispersione colloidale acquosa di SnO_2 , in cui sono state eventualmente aggiunte le nanoparticelle degli altri ossidi. Sull'ETM è stato depositato lo strato assorbitore in perovskite del tipo $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ e il dispositivo è stato completato con il materiale trasportatore di lacune, un film di Spiro-MeOTAD opportunamente drogato, e con l'elettrodo posteriore in Au.

I dispositivi, non incapsulati, sono stati caratterizzati misurando le caratteristiche elettriche (J-V) e l'efficienza quantica esterna (EQE). I dispositivi con le migliori prestazioni sono stati quelli depositati su ITO con $\text{SnO}_2:\text{In}_2\text{O}_3$ come ETM, che hanno raggiunto un'efficienza di conversione fotovoltaica del 16.4%. Utilizzando il composito $\text{SnO}_2:\text{ZnO}$ come ETM si è osservata la scomparsa quasi totale dell'isteresi nelle curve J-V delle celle solari con esso fabbricate.

1 Introduzione

Negli ultimi anni le celle solari a base di perovskite (PSC) hanno fortemente attratto l'attenzione della comunità scientifica e dell'industria in ambito fotovoltaico grazie alle enormi potenzialità mostrate da questa tipologia di cella per ottenere elevate efficienze di conversione fotovoltaica, congiuntamente all'utilizzo di tecniche di deposizione economicamente vantaggiose e potenzialmente scalabili. Lo sviluppo di celle a perovskite è anche portato avanti in vista di una loro applicazione in celle solari tandem in accoppiamento con celle solari in silicio.

Una delle architetture utilizzate per la realizzazione delle PSC è la cosiddetta configurazione n-i-p nella quale su un vetro ricoperto da un film di ossido trasparente e conduttore (TCO) vengono depositati in successione il materiale per il trasporto degli elettroni (ETM), lo strato assorbitore in perovskite, lo strato trasportatore di lacune (HTM) e l'elettrodo posteriore. In questa tipologia di dispositivo il materiale trasportatore di elettroni (ETM) rappresenta lo strato finestra per la cella solare e deve svolgere il suo ruolo di membrana selettiva per gli elettroni. Deve, quindi, soddisfare vari requisiti tra cui un corretto allineamento della banda di conduzione rispetto a quella della perovskite, un'alta trasparenza alla radiazione, una bassa concentrazione di difetti e alta capacità di trasporto [1]. Il TiO_2 , che è stato fino ad ora l'ETM maggiormente usato per ottenere celle ad elevata efficienza, presenta tuttavia alcuni svantaggi, come ad esempio una bassa mobilità elettronica e un processo di deposizione ad alta temperatura che lo rende incompatibile con l'accoppiamento con celle a eterogiunzione di silicio, architettura di cella in Si con la quale è stato ottenuto il record attuale di efficienza per celle tandem perovskite/silicio [2].

Nello scorso triennio è stato già avviato lo sviluppo di film di ossidi a basse temperature ($<200^\circ\text{C}$), quali l'ossido di stagno (SnO_2), che coniuga le adeguate proprietà ottiche ed elettriche, con le basse temperature di processo [3], con l'obiettivo di sviluppare dispositivi ad alta efficienza utilizzabili anche per la realizzazione di celle solari tandem [4]. Tuttavia, rispetto ai già esplorati TiO_2 e ZnO , la banda di conduzione dell' SnO_2 , pur essendo conforme all'utilizzo come ETM in celle PSC, risulta meno allineata a quella delle perovskiti ibride comunemente usate, come ad esempio $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPI), generando sgraditi fenomeni di ricombinazione di carica nei dispositivi. Per ovviare a questi inconvenienti, senza perdere i vantaggi di processo dell' SnO_2 , è necessario modularne opportunamente il livello di Fermi. Recenti studi sulle PSC mostrano che ciò può essere fatto seguendo due possibili approcci: l'introduzione nell'ETM di elementi dopanti [5] o la realizzazione di un composito realizzato abbinando all' SnO_2 un secondo ossido semiconduttore. Quest'ultimo approccio, già utilizzato con successo nelle dye cell [6], nelle PSC potrebbe non solo migliorarne le prestazioni ma anche ridurre gli indesiderati fenomeni di isteresi nelle curve caratteristiche J-V, che spesso sono presenti in questo tipo di dispositivi [7]. L'attività svolta è stata focalizzata sullo sviluppo di ETM a base di SnO_2 , seguendo il secondo approccio. In particolare, sono stati investigati gli effetti dell'introduzione di nanoparticelle di ZnO e In_2O_3 in una dispersione colloidale acquosa di SnO_2 (commerciale) utilizzata per realizzare film ETM a bassa temperatura. Il materiale composito risultante, depositato su differenti TCO, quali FTO, AZO e ITO, ha costituito il film di ETM utilizzato in dispositivi con MAPI come materiale fotoassorbitore. I dispositivi sono stati completati con lo strato HTM, Spiro-MeOTAD, opportunamente drogato, e con elettrodo in oro, secondo la configurazione rappresentata in figura 1, e le loro prestazioni fotovoltaiche sono state misurate e confrontate.

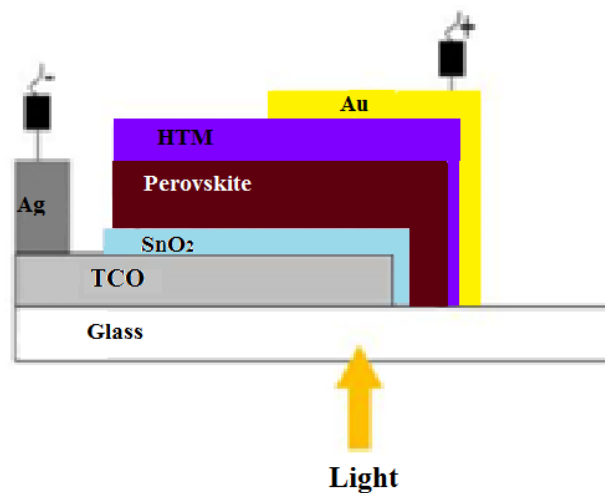


Figura 1: Architettura di una cella solare a perovskite

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Fabbricazione dei dispositivi

Per fabbricare i dispositivi in studio si è partiti dalla deposizione e ottimizzazione dello strato di SnO_2 su film di ossidi trasparenti conduttivi (TCO).

Lo strato di SnO_2 è stato depositato, mediante spin coating di varie sospensioni acquose realizzate a partire da SnO_2 commerciale al 15% wt (Alfa Aesar), indicata come $\text{SnO}_{2\text{pristine}}$, su substrati di vetro con differenti TCO: ossido di indio drogato con fluoro (FTO commerciale), ossido di zinco drogato con alluminio (AZO) oppure ossido di indio drogato con stagno (ITO), depositati nei nostri laboratori tramite sputtering.

Prima della deposizione dello strato ETM, i substrati di TCO vengono lavati sequenzialmente in un bagno ad ultrasuoni immergendoli in soluzioni di acqua deionizzata, acetone e etanolo e infine asciugati in flusso di azoto. Al fine di migliorare la bagnabilità dei substrati e, quindi, ottimizzare la deposizione di SnO_2 , i TCO sono stati sottoposti a trattamento UV- O_3 per un tempo variabile dai 15 ai 60 minuti, a temperatura ambiente. Tale trattamento ha il vantaggio di migliorare le proprietà d'interfaccia tra i due materiali in contatto, come la bagnabilità e quindi l'adesione della soluzione [8]. I radicali di ossigeno attivi prodotti dall'UV- O_3 portano ad una parziale idrossilazione dei legami stagno-ossigeno sostituendo con stagno-idrossido e aumentando quindi l'idrofilicità della superficie.

La soluzione di partenza, $\text{SnO}_{2\text{pristine}}$, è stata diluita in acqua deionizzata ottenendo una soluzione SnO_2 (1:1) ed è stata utilizzata come nostro ETM di riferimento. Altre soluzioni sono state preparate aggiungendo alla $\text{SnO}_{2\text{pristine}}$ un ugual volume di sospensioni in acqua di nanoparticelle di ZnO oppure di In_2O_3 , in concentrazione di 15 mg/mL, ottenendo delle sospensioni lattiginose. Queste ultime venivano sonicate per 30 min e poi centrifugate a 8000 rpm per 60 s, per ottenere il surnatante da utilizzare per la deposizione. I film risultanti sono indicati come $\text{SnO}_2:\text{ZnO}$ oppure $\text{SnO}_2:\text{In}_2\text{O}_3$.

Le deposizioni sono state eseguite in camera bianca a 22°C e RH < 45 % controllata tramite igrometro. Per ottenere un film omogeneo e di spessore con adeguate proprietà ottiche i parametri di deposizione tramite spinning, quali velocità, accelerazione e tempo di deposizione, sono stati ottimizzati.

Sopra lo strato di ETM (substrati rivestiti di SnO_2 o dei nanocompositi risultanti) è stata depositata la perovskite di ioduro di piombo di metilammonio, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPI), come già descritto nella precedente annualità, utilizzando la tecnica nota come crystal engineering [9], dove la perovskite viene deposta fuori glove box.

La soluzione di ioduro di metilammonio (MAI) e PbI_2 in N,N-dimetilformammide (DMF)/dimetilsolfossido (DMSO) (9:1 v/v) viene depositata sui substrati tramite spin-coating: 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

45s. A 10-12s dall'inizio di quest'ultimo step si aggiungono 0.5 mL di dietiletere (dripping). I substrati sono poi asciugati su piastra, prima a 50°C per 2 minuti e poi a 100°C per 10 minuti. Tutti i dispositivi vengono completati all'interno di glove box, in atmosfera inerte e controllata, depositando Spiro-OMeTAD e 100 nm di oro come elettrodo. La soluzione di Spiro-OMeTAD in clorobenzene (73 mg/mL), preventivamente drogata con 28 μ L of TBPY, 17 μ L di soluzione di Li-TFSI (520 mg/mL in acetonitrile) e 7.5 μ L di soluzione di FK 209 Co(III) TFSI (375 mg/mL in acetonitrile), viene depositata tramite spin-coating a 2000 rpm per 30 s. Il contatto in oro è depositato tramite l'evaporatore termico della Morfield, inserito nella glove box, con cui è possibile controllare il rate di deposizione fino a 0.1 Å/s. L'area attiva delle celle è risultata essere circa 0.1 cm². L'intero processo di fabbricazione è schematizzato in figura 2.

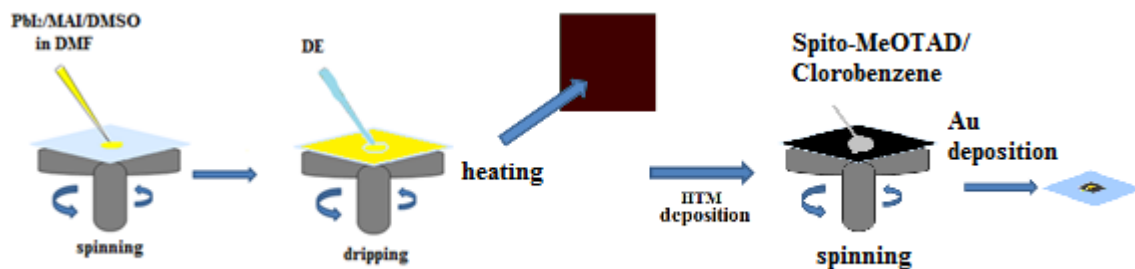


Figura 2: Schema di deposizione della perovskite e fabbricazione dei dispositivi

2.2 Caratterizzazioni preliminari dello strato ETM

Le soluzioni di SnO₂ (1:1) sono state caratterizzate mediante la tecnica Dynamic Light Scattering (DLS) [10] al fine di verificare la variazione nella distribuzione dimensionale delle particelle in seguito alla diluizione, ai processi di sonicazione e di centrifugazione, sia sulla soluzione tal quale che dopo l'aggiunta di nanoparticelle di ZnO in un caso e di In₂O₃ in un altro caso.

La tecnica DLS consente di misurare il diametro idrodinamico di nanoparticelle, polimeri, colloidi, dispersi o solubilizzati in solventi liquidi sia di natura organica che inorganica ottenendo anche una distribuzione dimensionale nel caso fossero presenti diverse popolazioni di nanoparticelle e/o aggregati.

Il campione viene illuminato da un raggio laser, nel nostro caso si tratta di un laser He-NE 4 mW che opera ad una lunghezza d'onda di 632.8 nm montato su uno Zetasizer Nano ZS della Malvern Instruments. Le variazioni d'intensità generate dal movimento browniano delle particelle in sospensione all'origine dello scattering, vengono rilevate da un detector. Mediante un autocorrelatore, la velocità delle variazioni d'intensità viene misurata, e il coefficiente di diffusione delle particelle calcolato dalla funzione di correlazione. L'equazione di Stokes Einstein consente poi di convertire il coefficiente di diffusione in diametro idrodinamico.

Sui grafici di seguito riportati, sono mostrati i dati DLS delle nostre caratterizzazioni.

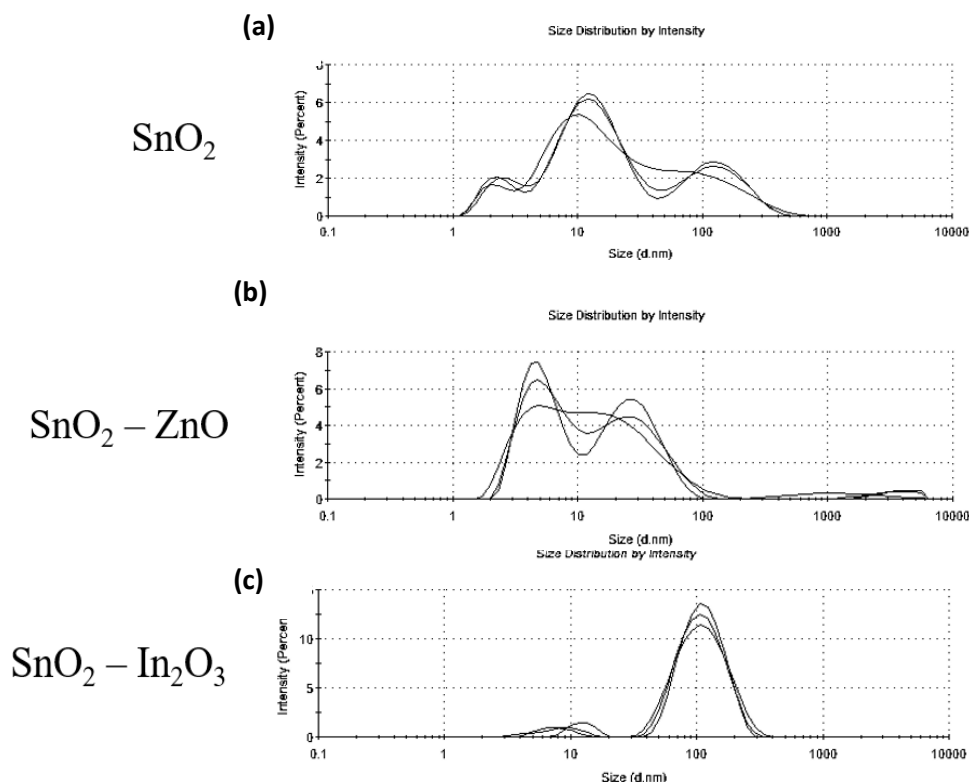


Figura 3: Distribuzione DLS delle sospensioni dei precursori dello strato ETM: (a) sospensione acquosa di SnO_2 (1:1) (b) sospensione $\text{SnO}_2\text{-ZnO}$ e (c) sospensione $\text{SnO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$.

Dalle distribuzioni di figura 3a, si nota che nella sospensione di SnO_2 (1:1) sono presenti tre diverse popolazioni di particelle tra 3-110 nm, la popolazione più rappresentativa è a ~14 nm; in quella contenente nanoparticelle di ZnO (fig 3b), le dimensioni vanno da 8-80 nm e non si può individuare una popolazione dominante; nel caso delle nanoparticelle di In_2O_3 (fig. 3c) invece si osserva quasi esclusivamente un'unica popolazione centrata a 110 nm. È stata analizzata alla DLS anche la sospensione colloidale di partenza le cui dimensioni degli aggregati risultano essere di circa 350 nm. Come da specifiche del produttore, la sospensione di SnO_2 ha un pH alcalino; l'aggiunta delle nanoparticelle dei due ossidi anfoteri, con diametro ≤ 100 nm, ne modifica il pH e di conseguenza la distribuzione delle nanoparticelle. Su quest'ultima, ovviamente, agiscono anche il processo di sonicazione che tende a rompere i cluster di dimensioni maggiori e di centrifugazione che tende a diminuire la popolazione di particelle più grandi. Ciò potrebbe condurre ad un film ETM più omogeneo che si ripercuote sull'interfaccia con la perovskite.

Lo strato ETM nella cella in configurazione n-i-p rappresenta il cosiddetto strato finestra, quello cioè da cui la radiazione solare entra nello strato assorbitore, esso deve, quindi, risultare il più possibile trasparente alla stessa radiazione. Per valutare le proprietà ottiche dei materiali realizzati, sui vari campioni sono state eseguite misure di trasmittanza ottica utilizzando lo spettrofotometro UV/Vis/NIR lambda 900 della Perkin Elmer. In figura 4 è mostrato lo spettro di trasmittanza dei film di SnO_2 (1:1) e dei nanocompositi ottenuti aggiungendo ZnO o In_2O_3 , tutti depositati su ITO/vetro. Gli spettri di tali campioni sono praticamente sovrapposti e dal plot di tauc è stata valutata per i differenti layer una gap ottica di circa 3.6 eV. Si può, quindi, dire che l'aggiunta di nanoparticelle non comporta modifiche dal punto di vista ottico delle proprietà dell' SnO_2 .

Sono stati anche analizzati ETM ottenuti con strato singolo o multiplo di SnO_2 per valutare eventuali effetti di tipo ottico e di ricoprimento del substrato, ma non sono stati notati effetti evidenti. Si è, quindi, deciso di continuare la sperimentazione depositando un solo strato di SnO_2 per velocizzare il processo di fabbricazione delle celle solari.

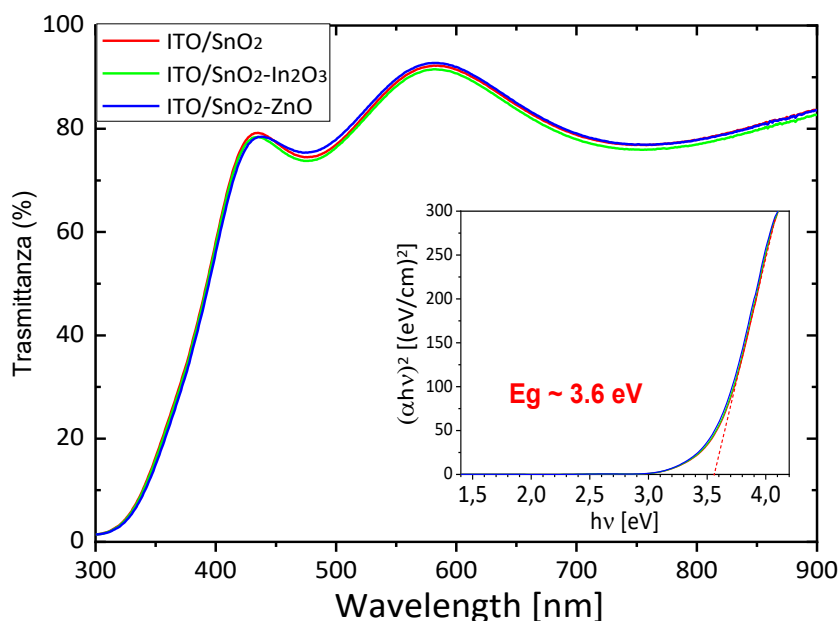


Figura 4: Spettri di trasmittanza dei film di SnO₂ (1:1) e dei nanocompositi ottenuti aggiungendo ZnO o In₂O₃, tutti depositati su ITO/vetro

Per ottenere informazioni sull'efficacia di raccolta di carica all'interfaccia ETM/perovskite, è stato monitorato il quenching della fotoluminescenza (figura 5) su dispositivi semifiniti (senza HTM e relativo elettrodo) e le aree indagate sono state osservate tramite microscopio ottico (figura 6).

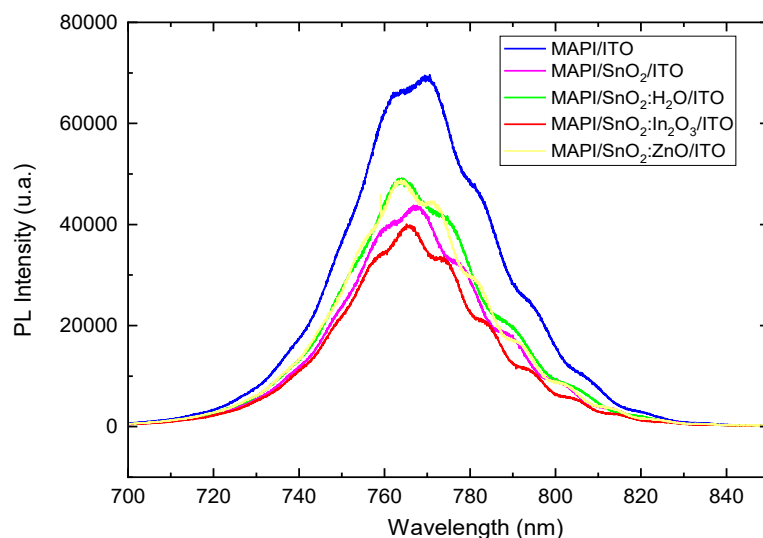


Figura 5: Spettri di fotoluminescenza di film di MAPI su: ITO, SnO₂pristine/ITO, SnO₂:H₂O (1:1)/ITO; SnO₂:In₂O₃/ITO; SnO₂:ZnO/ITO, come indicato nella legenda.

Gli spettri di fotoluminescenza sono stati acquisiti a temperatura ambiente utilizzando lo spettrometro per misure Raman inVia Reflex della Renishaw. Come sorgente di eccitazione è stato utilizzato un laser a ioni di Ar con emissione a 514 nm e i campioni sono stati illuminati dal lato della perovskite.

Le misure di fotoluminescenza mostrano in tutti i casi un picco di emissione intorno a 770 nm, dovuto alla ricombinazione radiativa delle cariche fotogenerate nello strato di perovskite. Nel caso in cui il film è posto

direttamente a contatto con l'elettrodo (ITO), il picco è più intenso. L'abbassamento del picco con l'introduzione di uno strato dedicato ad estrarre elettroni è indicativo di una ridotta disponibilità di questi a dar luogo a ricombinazione radiativa con cariche opposte ed è quindi indicativo dell'efficacia dell'ETM stesso nella sua funzione. Dalle intensità relative dei picchi di fotoluminescenza possiamo evincere un miglioramento nella raccolta di carica, rispetto alla configurazione senza ETM, praticamente equivalente in tutte le alternative prese in esame, con un lieve vantaggio registrato con $\text{SnO}_2 : \text{In}_2\text{O}_3$.

Le micrografie ottiche, acquisite contestualmente alle misure di fotoluminescenza, mediante il microscopio abbinato allo spettrofotometro, in figura 6, mostrano, che il film di MAPI depositato su ITO o su SnO_2 pristine risulta molto poroso, indicando una copertura disuniforme. Nel caso dei substrati con SnO_2 (1:1), $\text{SnO}_2:\text{In}_2\text{O}_3$ e $\text{SnO}_2:\text{ZnO}$, invece, la MAPI risulta molto più uniforme, segno di una efficace copertura dovuta anche ad una diluizione maggiore.

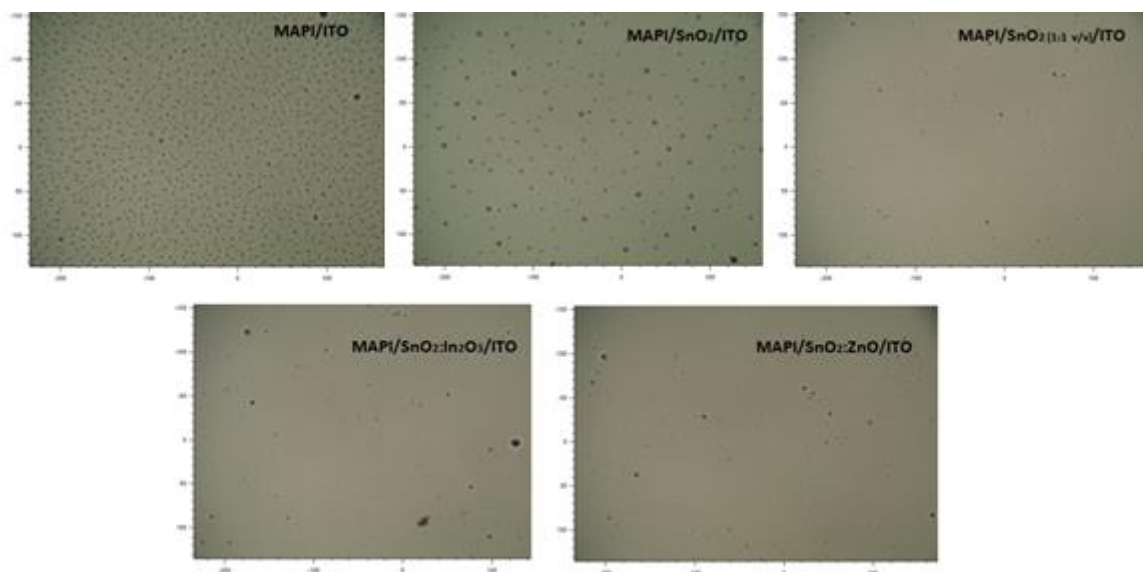


Figura 6: Micrografie ottiche (x20) di film di MAPI su: ITO; SnO_2 pristine/ITO; SnO_2 (1:1)/ITO; $\text{SnO}_2 : \text{In}_2\text{O}_3$ /ITO; $\text{SnO}_2:\text{ZnO}$ /ITO.

La morfologia della MAPI è stata ulteriormente investigata con l'ausilio del microscopio elettronico a scansione Thermo Fisher Scientific, Phenom ProX. Nella figura seguente (fig. 7) sono riportate le immagini SEM, acquisite a 10 KV (33000X), della MAPI su: (a) SnO_2 (1:1); (b) $\text{SnO}_2 : \text{In}_2\text{O}_3$; (c) $\text{SnO}_2:\text{ZnO}$. Si nota che la dimensione dei grani di MAPI nei primi due casi, (a) SnO_2 (1:1) e (b) $\text{SnO}_2 : \text{In}_2\text{O}_3$, è mediamente uguale e varia nel range 10-20 μm . Nel caso della MAPI cresciuta su $\text{SnO}_2:\text{ZnO}$ (c), si osservano cristalli molto più piccoli con diametro medio che è circa la metà dei precedenti (5-8 μm).

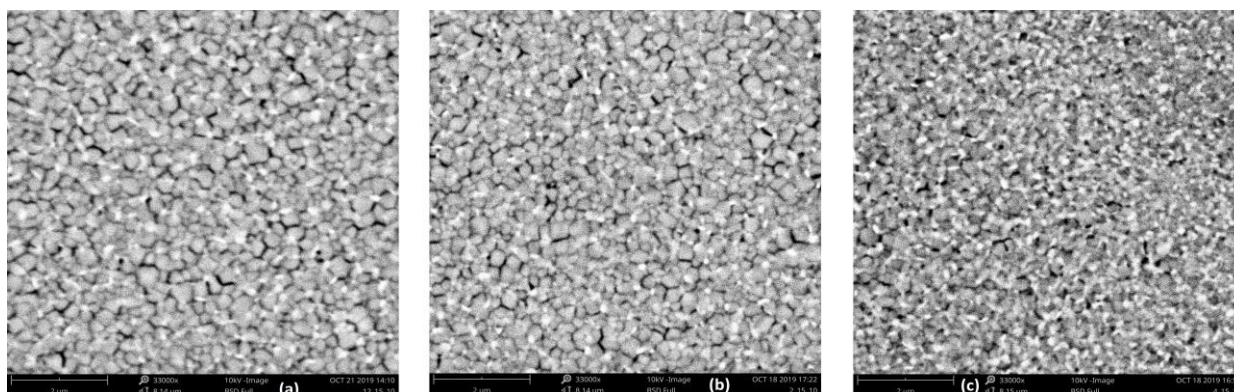


Figura 7: Immagini SEM di MAPI su diversi ETM: (a) SnO_2 (1:1); (b) $\text{SnO}_2 : \text{In}_2\text{O}_3$; (c) $\text{SnO}_2:\text{ZnO}$

2.3 Ottimizzazione dei parametri di processo e caratterizzazione dei dispositivi

L'ottimizzazione del processo di fabbricazione dei dispositivi è iniziata con la deposizione dello strato ETM sul TCO, ottimizzando quindi la durata del trattamento UV-O₃, necessario per garantire un'adeguata bagnabilità dei TCO alla soluzione. A titolo di esempio si riportano in figura 8 le immagini relative alla bagnabilità del substrato glass/ITO con la soluzione di SnO₂ (1:1).



Figura 8: Substrato con soluzione di SnO₂ (1:1), da sinistra a destra: substrato senza trattamento UV-O₃; dopo 15 min di trattamento; dopo 30 min di trattamento

Come mostrato in figura, un trattamento UV-O₃ di 30 minuti fornisce una bagnabilità adeguata alle nostre esigenze. Quindi dopo aver trattato per 30 min i substrati con TCO sono stati messi sullo spin-coater per procedere alla deposizione del film di SnO₂. Il procedimento di deposizione è stato ottimizzato utilizzando sei diverse combinazioni di velocità e accelerazioni di rotazione. In figura 9 si possono osservare le micrografie degli strati ETM depositati con i differenti parametri di processo. Le condizioni migliori per ottenere un substrato liscio e senza fori sono risultate essere: rotazione di 6000 rpm, raggiunta in 1 secondo, per 50 s. In queste condizioni lo spessore del film ETL ottenuto, misurato con il profilometro, è risultato pari a circa 30 nm.

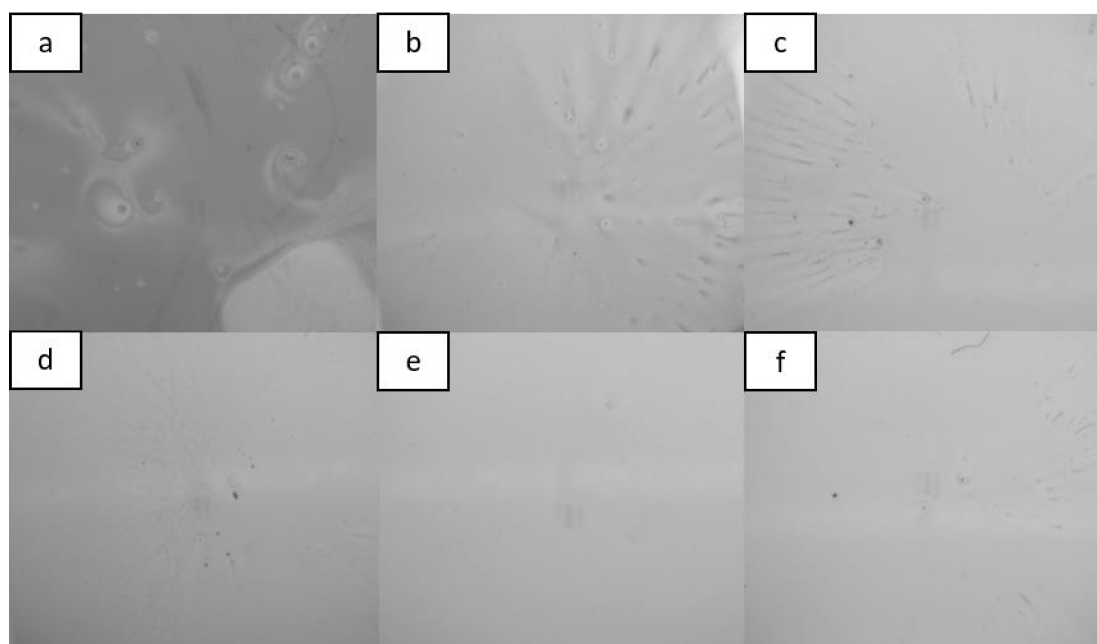


Figura 9: Micrografie ottiche degli strati ETM depositati con i seguenti parametri di processo: a) 1000 rpm – 1000 rpm/s - 40 s; b) 3000 rpm – 3000 rpm/s - 50 s; c) 4000 rpm – 4000 rpm/s - 50 s; d) 5000 rpm – 5000 rpm/s - 50 s; e) 6000 rpm – 6000 rpm/s - 50 s; f) 7000 rpm – 7000 rpm/s - 50 s.

Un trattamento preliminare UV-O₃ è stato necessario anche sull'ETM prima della deposizione della perovskite. In questo caso sono stati sufficienti 7 min di trattamento come si evince dall'immagine mostrata in figura 10.

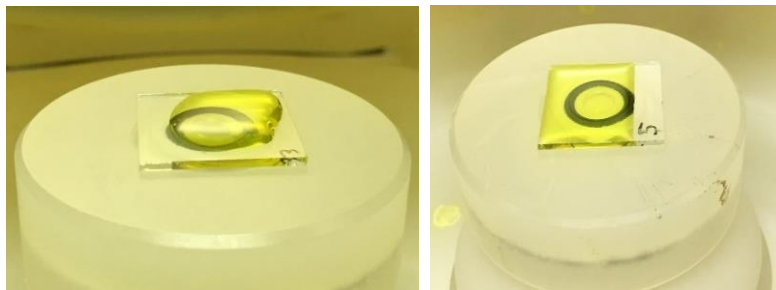


Figura 10: Campione con soluzione dei precursori della perovskite su un ETM senza trattamento UV-O₃ (sinistra) e dopo 7 min di trattamento UV-O₃ (destra).

Durante la deposizione della perovskite, la rimozione dei solventi e la conseguente iniziale formazione della perovskite è indotta dall'aggiunta, dripping, dell'antisolvente dietiletere. In pratica dopo aver messo la soluzione di $\text{PbI}_2:\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}:\text{DMF}:\text{DMSO}$ sul substrato, durante la rotazione, prima che la superficie diventi opaca per la rapida vaporizzazione del DMF, si aggiunge il dietiletere come antisolvente, che è immiscibile con il DMSO ma rimuove il DMF. Ciò permette di ottenere un film trasparente e uniforme, perché è favorita la formazione della perovskite dall'addotto $\text{PbI}_2:\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}:\text{DMSO}$ [11,12]. La qualità del film dipende dalla tempistica del processo di dripping, che porta ad una visibile criticità dell'omogeneità del film se viene immesso in tempi sbagliati. In particolare, nei dispositivi realizzati, è stato valutato che se il dietiletere viene messo troppo presto (<10 s) dall'inizio del secondo step si notano alcune striature sul film di perovskite, mentre oltre un certo tempo (>12 s) si nota una superficie opaca con formazione di diversi aggregati, come si evince dal confronto delle immagini SEM relative alla cristallizzazione della MAPI a diversi tempi di dripping. In figura 11 (a) è riportata la microscopia relativa al caso dell'aggiunta dell'antisolvente a $t > 12$ s, in cui si osservano aggregati "a nastri"; confrontata con quella relativa all'aggiunta dell'antisolvente dopo 9 s dall'inizio del secondo step (b), che è risultato il tempo di dripping ottimale per ottenere un film omogeneo. Il film trasparente poi si converte in un film scuro, indice della completa cristallizzazione della perovskite, dopo averlo tenuto su una piastra a 100°C per 20 minuti in modo che il DMSO evapori completamente (figura 12).

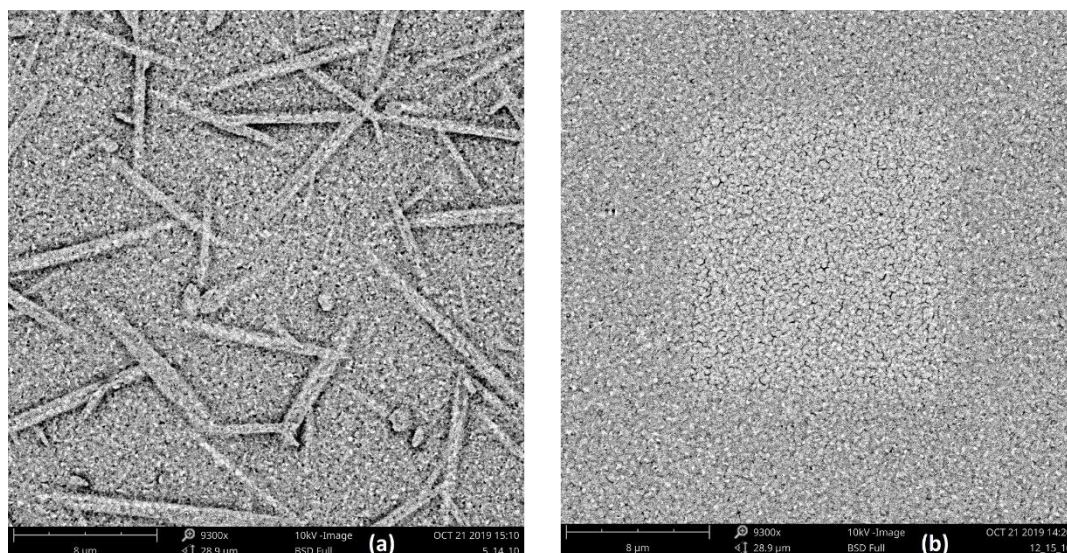


Figura 11: Immagini SEM della MAPI cristallizzata a diversi t di dripping con dietiletere: (a)>12 s; (b)= 9 s

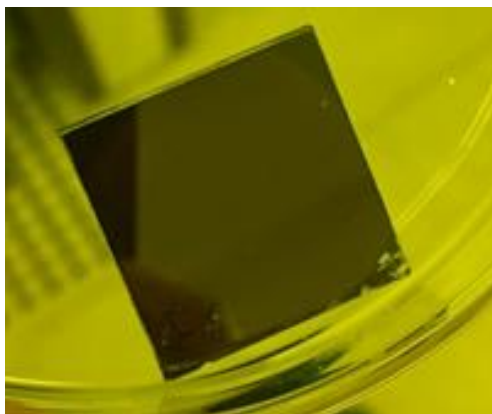


Figura 12: Immagine del film di perovskite depositata con i parametri di deposizione ottimizzati su ETM/TCO/vetro.

I dispositivi, non incapsulati, sono stati caratterizzati fuori glove box in condizioni ambientali misurando le caratteristiche elettriche (J-V) e l'efficienza quantica esterna (EQE). Le curve J-V sono state acquisite tramite un simulatore solare (AM1.5G) a doppia lampada AAA classe WACOM e con un software che controlla l'acquisizione in modo da tenere il dispositivo ad una fissata tensione fino a che la corrente raggiunga un valore stabile. La EQE è stata invece misurata tramite l'apparato Bentham PVE300. 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 calcolata, così, l'efficienza della cella solare (PCE).

In figura 13 è riportato il confronto delle caratteristiche J-V di tre celle solari preparate con la stessa procedura e in cui è stato usato $SnO_{2pristine}$ depositato sui differenti TCO utilizzati per lo studio (AZO, FTO, ITO). Risulta evidente che la cella con migliori prestazioni è quella realizzata sul film di ITO depositato nei nostri laboratori. In particolare la curva J-V del dispositivo realizzato su ITO presenta una forma più squadrata rispetto alle altre curve, che si traduce in un miglior FF, ed, inoltre, si osserva per lo stesso dispositivo un rilevante incremento della corrente di corto circuito, come confermato dalle misure di EQE riportate in figura 14. Il dispositivo realizzato con ITO come contatto trasparente e conduttore presenta valori più alti di EQE in quasi tutto l'intervallo spettrale, risultato che può essere legato ad una migliore raccolta delle cariche nel caso in cui lo strato trasportatore di elettroni sia realizzato dalla combinazione ITO/ SnO_2 .

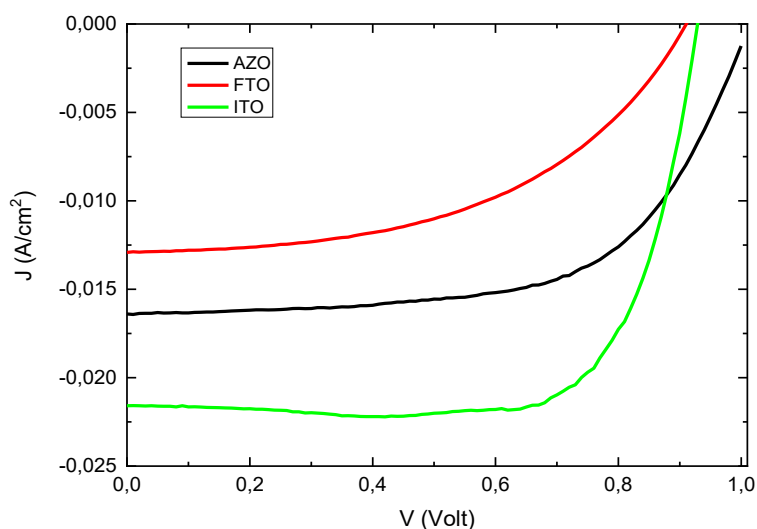


Figura 13: Confronto delle caratteristiche J-V delle celle solari a perovskite con i differenti TCO utilizzati in questo studio (AZO,ITO,FTO) e utilizzando $SnO_{2pristine}$ come ETM.

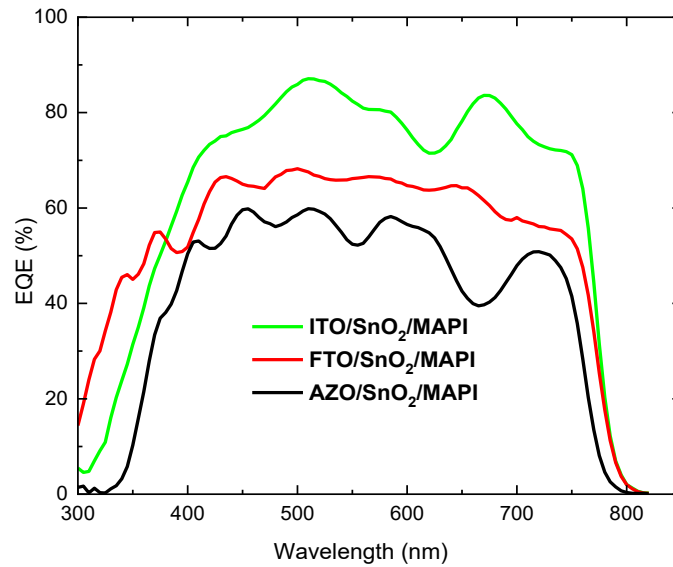


Figura 14: Confronto degli spettri EQE dei dispositivi con differente TCO con i differenti TCO utilizzati in questo studio (AZO,ITO,FTO) e utilizzando SnO_2 pristine come ETM.

Ottimizzando i parametri di deposizione, come precedentemente descritto, su ITO/ SnO_2 pristine, il dispositivo con le migliori prestazioni mostra un'efficienza del 14.8%, $\text{FF}=73.3\%$, $\text{Jsc} = 21.8 \text{ mA/cm}^2$ e $\text{Voc}=929 \text{ mV}$ (curva J-V colore verde figura 13)

Nel caso di aggiunta di nanoparticelle all' SnO_2 , è stato osservato un miglioramento dei parametri fotovoltaici quando è stato utilizzato $\text{SnO}_2:\text{In}_2\text{O}_3/\text{ITO}$ come strato trasportatore di elettroni. La figura 15 mostra la curva J-V del miglior dispositivo misurato con $\text{SnO}_2:\text{In}_2\text{O}_3/\text{ITO}$: è stata valutata un'efficienza pari a 16.4 %, con un FF di 70.3% e una $\text{Voc} = 0.99\text{V}$. Utilizzando, invece, film di $\text{SnO}_2:\text{ZnO}$, non sono stati evidenziati miglioramenti rispetto al solo SnO_2 . Il risultato ottenuto è in accordo con quanto rilevato dalle misure di fotoluminescenza, dove un miglioramento nella raccolta di carica era stato previsto per $\text{SnO}_2:\text{In}_2\text{O}_3$, miglioramento previsto in considerazione della riduzione dell'intensità di fotoluminescenza per questo materiale (figura 5).

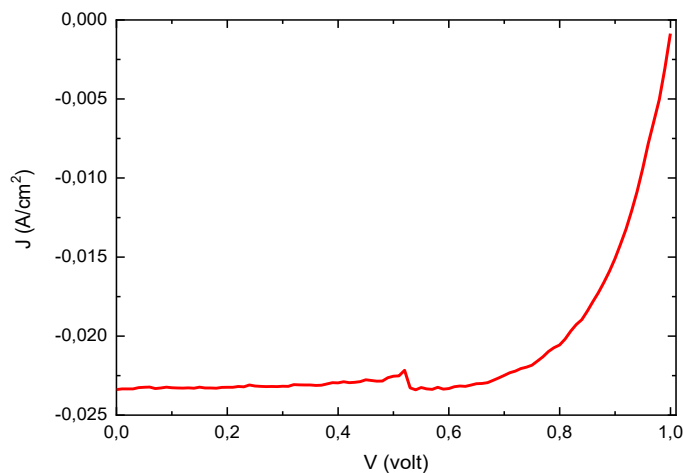


Figura 15: Dispositivo con le migliori prestazioni realizzato su $\text{SnO}_2:\text{In}_2\text{O}_3/\text{ITO}$

Un altro punto cruciale su cui la ricerca sta focalizzando la propria attenzione è la presenza di fenomeni di isteresi in questo tipo di dispositivi [13], la dipendenza cioè della misura della caratteristica J-V dalla direzione di scansione in tensione. Tali fenomeni possono essere causati da diversi fattori, quali ferroelettricità intrinseca alla perovskite [14], migrazione ionica [15] o effetto capacitivo [16]. Essenzialmente il comportamento isteretico nelle curve caratteristiche J-V di molti dispositivi a perovskite sembra essere legata essenzialmente alla mobilità degli ioni coinvolti [17], come ad esempio gli alogenuri o MA^+ , che sotto un campo elettrico esterno andrebbero verso gli elettrodi accumulandosi e provocando un'inversione puntuale di campo. La presenza di difetti nella perovskite favorirebbe ulteriormente l'aggravarsi del fenomeno [18].

In ogni caso, la presenza di fenomeni di isteresi può inficiare la valutazione dell'efficienza dei dispositivi, come verificato anche nel corso della sperimentazione eseguita nello scorso triennio, ed è, quindi, auspicabile definire delle architetture di dispositivo in perovskite in cui tali fenomeni siano ridotti o, meglio ancora, eliminati. Pertanto, la comunità scientifica sta cercando di agire su più fronti per sopprimere questo comportamento, da una parte migliorando la cristallinità della perovskite e dall'altra potenziando l'estrazione di elettroni o lacune da parte dei materiali preposti (ETM e HTM) [19].

Diversi studi hanno mostrato che l'introduzione di un elemento dopante nello strato SnO_2 tradizionale [19, 20] o la formazione di SnO_2 con un secondo ossido di un nanocomposito [21], riducendo la presenza di ricombinazioni di carica indesiderate e migliorando l'allineamento all'interfaccia ETM/perovskite, possono determinare la riduzione dei fenomeni di isteresi.

Le caratteristiche J-V dei dispositivi studiati in questa attività ottenute cambiando la direzione di acquisizione delle curve (reverse scan, da $V \geq V_{oc}$ a $V \leq 0$ o forward scan, da $V \leq 0$ a $V \geq V_{oc}$) e mantenendo fissati gli altri parametri di acquisizione hanno evidenziato la presenza di isteresi sia nel caso dei dispositivi con SnO_2 (1:1) che con $SnO_2:In_2O_3$ (fig.16a e 16b). Nei dispositivi realizzati con $SnO_2:ZnO$, invece, le curve acquisite con le due modalità sono quasi sovrapponibili (fig. 16c).

Il comportamento isteretico delle celle può essere quantificato introducendo l'indice di isteresi (HI, Hysteresis Index). In letteratura ci sono diverse proposte per quantificare l'indice HI: differenza tra le correnti nello scan forward e reverse per un definito bias [22, 23], rapporto tra la massima potenza di uscita nei due scan, rapporto tra gli integrali dei due scan [24], oppure attraverso la seguente formula [21]

$$HI = (PCE_{reverse} - PCE_{forward}) / PCE_{reverse}$$

dove $PCE_{reverse}$ e $PCE_{forward}$ sono, rispettivamente, le efficienze di conversione di potenza relative al reverse scan e al forward scan. Utilizzando quest'ultimo approccio nella presente sperimentazione, è stato calcolato un HI [SnO_2 (1:1)] pari a 0,28, un HI [$SnO_2:In_2O_3$] pari a 0,25, e un HI [$SnO_2:ZnO$] pari a 0,04. La sostanziale diminuzione di questo parametro indica che l'introduzione delle nanoparticelle di ZnO nell'ETM sopprime quasi totalmente l'isteresi, ciò potrebbe essere originato dall'elevata resistenza ai processi di ricombinazione all'interfaccia $SnO_2:ZnO/MAPi$ [5].

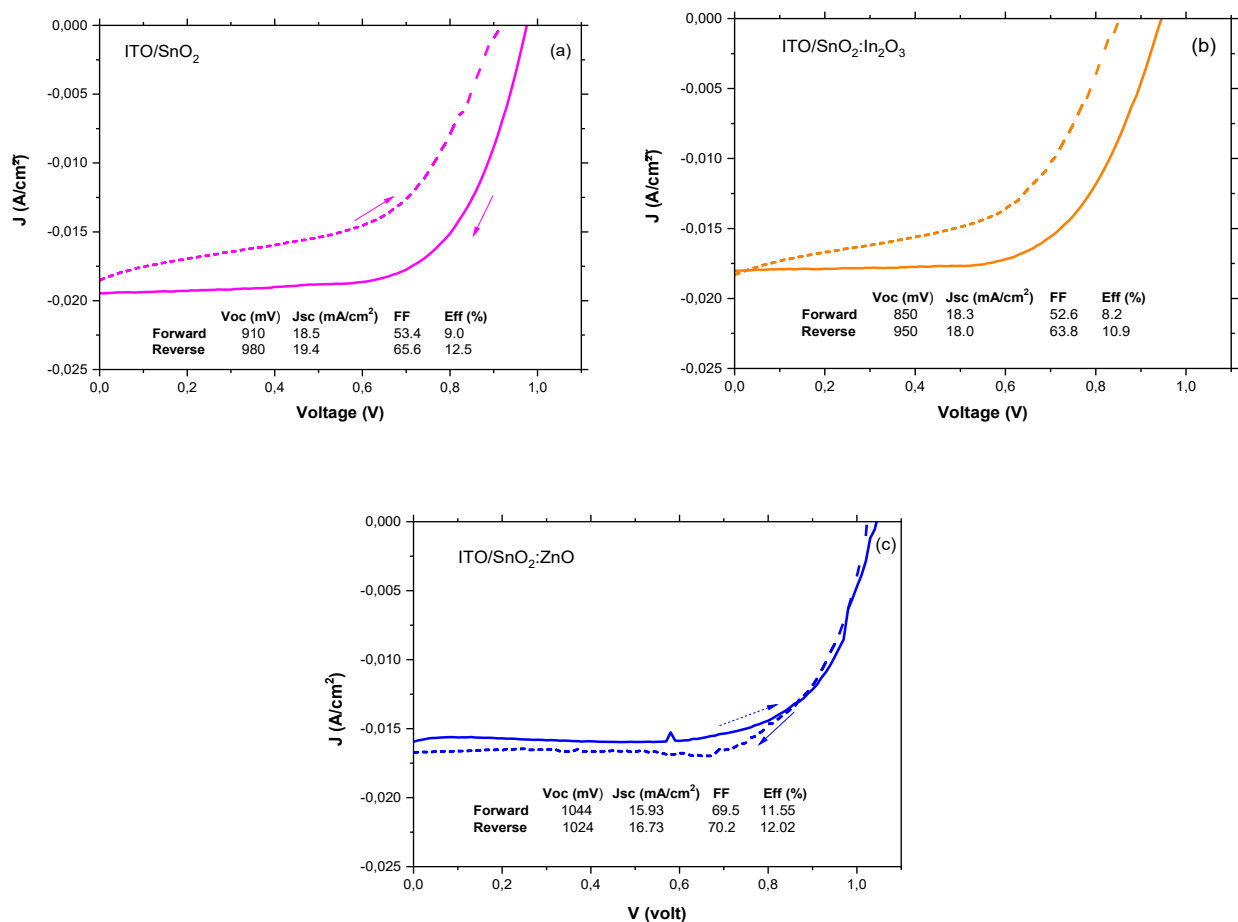


Figura 16: Caratteristiche J-V con forward e reverse scan per valutare l'isteresi dei dispositivi: (a) ITO/SnO₂ (b) su ITO/SnO₂:In₂O₃ (c) ITO/SnO₂:ZnO

3 Conclusioni

La linea di attività ha avuto l'obiettivo di indagare le potenzialità dell'SnO₂ e di compositi, realizzati abbinando l'SnO₂ con ZnO e In₂O₃ (SnO₂:ZnO oppure SnO₂:In₂O₃), quando utilizzati come ETM per celle solari in perovskite.

In una prima fase di sperimentazione è stato studiato e valutato l'utilizzo di SnO₂ come strato ETM su diversi TCO (FTO, AZO, ITO). L'ottimizzazione dei processi di deposizione dello strato ETM e della MAPI, ha permesso di ottenere risultati soddisfacenti in dispositivi con architettura glass/ITO/SnO₂_{pristine}/MAPI/Spiro-OMeTAD/Au, raggiungendo una PCE del 14.8%.

Nella seconda parte dell'attività, l'attenzione è stata focalizzata nel potenziare le proprietà di SnO₂ e migliorarne l'interfaccia con la perovskite. A tale scopo sono stati realizzati ossidi compositi del tipo SnO₂:In₂O₃ e SnO₂:ZnO, introducendo le nanoparticelle dei secondi ossidi nella soluzione colloidale acquosa di SnO₂. Ciò ha permesso di modificare il livello Fermi dell'ETM senza modificare il processo di deposizione, che possiede le caratteristiche di essere di facile realizzazione e di utilizzare basse temperature. Nel caso dei compositi, le migliori prestazioni sono state ottenute con SnO₂:In₂O₃, ottenendo come migliore risultato un'efficienza del 16.4 %. I dispositivi realizzati con SnO₂:ZnO, pur non presentando un miglioramento delle prestazioni rispetto a quelli con SnO₂, mostrano la scomparsa quasi totale dell'isteresi nelle curve J-V.

I risultati incoraggianti ottenuti in questa linea di attività saranno estesi nel prossimo futuro, valutando l'introduzione di elementi drogati nell'ossido di stagno in abbinamento con altre formulazioni chimiche di perovskiti (perovskiti a multi-catione/anione).

4 Riferimenti bibliografici

1. V. La Ferrara, A. De Maria, G. Rametta, M. Della Noce, L.V. Mercaldo, C. Borriello, A. Bruno, P. Delli Veneri, "ZnO nanorods/AZO photoanode for perovskite solar cells fabricated in ambient air", *Mater. Res. Express*, 4 (2017), 085025
2. M. A. Green, E. D. Dunlop, D. H. Levi, J. Hohl - Ebinger, M. Yoshita, A. W.Y. Ho - Baillie, "Solar cell efficiency tables (version 54)", *Progress Photovolt. Res. Appl.*, 27 (2019) 565–575.
3. W. Ke, G. Fang, Q. Liu, L. Xiong, P. Qin, H. Tao, J. Wang, H. Lei, B. Li, J. Wan, G. Yang, and Y. Yan, "Low-Temperature Solution-Processed Tin Oxide as an Alternative Electron Transporting Layer for Efficient Perovskite Solar Cells", *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 6730-6733.
4. E. Lamanna, E. Calabrò, F. Matteocci, N. Yaghoobi Nia, A. L. Palma, A. Agresti, S. Pescetelli, V. La Ferrara, M. Tucci, P. Delli Veneri, A. Di Carlo, Realizzazione di celle solari a singola giunzione a base di perovskite ibrida organico/inorganico e di celle tandem perovskite/c-Si, Report RdS/PAR2018/001
5. N. Zhou, Q. Cheng, L. Li and H. Zhou, "Doping effects in SnO₂ transport material for high performance planar perovskite solar cells" *J. Phys. D: Appl. Phys.* 51 (2018) 394001-11
6. D. Niinobe, Y. Makari, T. Kitamura, Y. Wada, S. Yanagida, "Origin of enhancement in open-circuit voltage by adding ZnO to nanocrystalline SnO₂ in dye-sensitized solar cells", *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 17892-17900
7. J. Song Song, E. Zheng, X-F. Wang, W. Tian, T. Miyasaka, "Low-temperature-processed ZnO–SnO₂ nanocomposite for efficient planar perovskite solar cells", *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 144 (2016) 623-630
8. P.F. Méndez, S. K. M. Muhammed, E. M. Barea, . Masi and I. Mora-Seró, "Analysis of the UV–Ozone-Treated SnO₂ Electron Transporting Layer in Planar Perovskite Solar Cells for High Performance and Reduced Hysteresis" *Sol. RRL* 2019, 3, 1900191.
9. N. Yaghoobi Nia, M. Zendejdel, F. Cinà, F. Matteocci, A. Di Carlo, A Crystal Engineering Approach for Perovskite Solar Cells and Modules Fabrication out of the Glove Box, *Journal of Materials Chemistry A*, 6 (2017).
10. B. J. Berne and R. Pecora, *Ann. Rev. Phys. Chem.* 1974, 25, 2336 .
11. Y. Ren, B. Duan, Y. Xu, Y. Huang, Z. Li, L. Hu, T. Hayat, H. Wang, J. Zhu and S. Dai, "New insight into solvent engineering technology from evolution of intermediates via one-step spin-coating approach", *Sci China Mater* 60 (2017) 392-398.
12. Z. Arain, C. Liu, Y. Yang, M. Mateen, Y. Ren, Y. Ding, X. Liu, Z. Ali, M. Kumar and S. Dai, "Elucidating the dynamics of solvent engineering for perovskite solar cells", *Sci China Mater* 62 (2019) 161-172
13. H. J. Snaith, A. Abate, J. M. Ball, G. E. Eperon, T. Leijtens, N. K. Noel, S. D. Stranks, J. T.-W. Wang, K. Wojciechowski, W. Zhang, "Anomalous Hysteresis in Perovskite Solar Cells", *J. Phys. Chem. Lett.* 5 (2014) 1511–1515
14. J.M. Frost, K.T. Butler, A. Walsh, "Molecular ferroelectric contributions to anomalous hysteresis in hybrid perovskite solar cells", *Apl. Mater.* 2 (2014) 081506–081515
15. S. Meloni, T. Moehl, W. Tress, M. Franckevicius, M. Saliba, Y.H. Lee, P. Gao, M.K. Nazeeruddin, S.M. Zakeeruddin, U. Rothlisberger, M. Graetzel, "Ionic polarization-induced current-voltage hysteresis in CH₃NH₃PbX₃ perovskite solar cells", *Nat. Commun.* 7 (2016) 10334–10342.
16. B. Chen, M. Yang, X. Zheng, C. Wu, W. Li, Y. Yan, J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, K. Zhu, S. Priya, "Impact of capacitive effect and ion migration on the hysteretic behavior of perovskite solar cells", *J. Phys. Chem. Lett.* 6 (2015) 4693–4700.
17. C. Li, A. Guerrero, Y. Zhong and S. Huettnner, "Origins and mechanisms of hysteresis in organometal halide perovskites", *J. Phys. Condens. Matter* 29 (2017) 193001-193021
18. W. Chena, K. Sun, C. Mab, C. Leng, J. Fua, L. Hua, M. Lia, M. Wang, Z. Zang, X. Tang, H. Shi, S. Lub, "Eliminating J-V hysteresis in perovskite solar cells via defect controlling", *Organic Electronics* 58(2018) 283-289

19. Z. Liu, K. Deng, J. Hu, and L. Li, "Coagulated SnO₂ Colloids for High-Performance Planar Perovskite Solar Cells with Negligible Hysteresis and Improved Stability", *Angew. Chem. Int. Ed.* 58 (2019) 11497 – 11504
20. Z. Ma, W. Zhou, Z. Xiao, H. Zhang, Z. Li, J. Zhuang, C. Peng, Y. Huang, "Negligible hysteresis planar perovskite solar cells using Ga-doped SnO₂ nanocrystal as electron transport layers", *Organic Electronics* 71 (2019) 98-105
21. H. Guo, H. Zhang, J. Yang, H. Chen, Y. Li, L. Wang, and X. Niu, "TiO₂/SnO₂ Nanocomposites as Electron Transporting Layer for Efficiency Enhancement in Planar CH₃NH₃PbI₃-Based Perovskite Solar Cells", *ACS Appl. Energy Mater.* 1 (2018) 6936–6944
22. R. S. Sanchez, V. Gonzalez-Pedro, J.-W. Lee, N.-G. Park, Y. S. Kang, I. Mora-Sero, J. Bisquert, "Slow Dynamic Processes in Lead Halide Perovskite Solar Cells. Characteristic Times and Hysteresis", *J. Phys. Chem. Lett.* 5 (2014) 2357-2363.
23. H.-S. Kim, N.-G. Park, "Parameters affecting I–V hysteresis of CH₃NH₃PbI₃ Perovskite Solar Cells: Effects of Perovskite Crystal Size and Mesoporous TiO₂ Layer", *The journal of physical chemistry letters* 5 (2014), 2927-2934.
24. G. A. Nemnes, Cristina Besleaga, A. G. Tomulescu, Alexandra Palici, L. Pintilie, A. Manolescu, Ioana Pintilie, "How measurement protocols influence the dynamic J-V characteristics of perovskite solar cells: theory and experiment", *Solar Energy* 173, (2018) 976