

# Ricerca di Sistema elettrico



Semiconduttori organici di tipo n per applicazione come ETL  
in celle solari in perovskite (LA1.14)

Antonio Carella, Roberto Centore, Fabio Borbone



SEMICONDUTTORI ORGANICI DI TIPO N PER APPLICAZIONE COME ETL IN CELLE SOLARI IN PEROVSKITE (LA1.14)

Antonio Carella, Roberto Centore, Fabio Borbone

Università degli Studi di Napoli, Dipartimento di Scienze Chimiche

Dicembre 2024

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dell'Ambiente e della Sicurezza Energetica - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2022-2024

Obiettivo: Decarbonizzazione

Progetto: 1.1 "Fotovoltaico ad alta efficienza"

Linea di attività: 1.14

Responsabile del Progetto: Paola Delli Veneri, ENEA

Responsabile Linea di Attività: Università degli Studi di Napoli "Federico II"- Scienze Chimiche

Mese inizio previsto: 16

Mese inizio effettivo: 16

Mese fine previsto: 36

Mese fine effettivo: 36

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di Collaborazione: "Semiconduttori organici di tipo n per applicazione come ETL in celle solari in perovskite"

Responsabile scientifico ENEA: Antonella De Maria

Responsabile scientifico Co-beneficiario: Antonio Carella

## Indice

1	Risultati attesi .....	4
2	Risultati ottenuti.....	5
3	Prodotti attesi .....	6
4	Prodotti sviluppati .....	7
5	Analisi degli scostamenti su attività e risultati.....	8
6	Sintesi delle attività svolte .....	9
7	Dettaglio delle attività svolte.....	10
8	Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte.....	17
9	Pubblicazioni scientifiche .....	18
10	Eventi di disseminazione .....	19

## Indice delle figure

Figura 1 - Struttura prototipo della classe di materiali investigati e varianti apportate .....	10
Figura 2 - Sintesi dei derivati FID, TID, FIDM e TIDM.....	11
Figura 3 - Sintesi dei derivati TID8 e TIDM8.....	13
Figura 4 - Grafico JV di una cella p-i-n di rappresentativa del miglior dispositivo contenente TID come ETL; la curva continua rappresenta lo scan diretto, quella tratteggiata l'inverso.....	15
Figura 5 - Grafico JV di una cella p-i-n di rappresentativa del miglior dispositivo contenente TID-TEG come ETL; la curva continua rappresenta lo scan diretto, quella tratteggiata l'inverso.....	15

## Indice delle tabelle

Tabella 1 - . Alcune proprietà dei materiali sintetizzati.....	12
----------------------------------------------------------------	----

## 1 Risultati attesi

Sintesi di una serie di semiconduttori organici per cui sono attese le seguenti proprietà:

- Proprietà di trasporto di carica unipolare di tipo n;
- Mobilità elettronica (misurata attraverso la fabbricazione di un transistor ad effetto di campo) superiore a  $5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$
- Alta affinità elettronica, con valori di LUMO, misurati per via elettrochimica, inferiori a -4.0 eV
- Buona processabilità da soluzione e ottenimento di film sottili omogenei e compatti.
- Utilizzo dei materiali sintetizzati come ETL in celle solari a perovskite in collaborazione con ENEA

## 2 Risultati ottenuti

### Lista dei risultati ottenuti

- Sintesi di nuovi semiconduttori organici, derivati dell'isoindigo
- I semiconduttori organici hanno proprietà di trasporto preferenzialmente di tipo n
- I semiconduttori sintetizzati hanno mostrato una mobilità elettronica variabile in un range da  $10^{-3}$   $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  a  $10^{-2}$   $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ , rispettando sostanzialmente i valori attesi.
- Tutti i semiconduttori sintetizzati presentano una elevata affinità elettronica con valori di LUMO, misurati per via elettrochimica, inferiori a -4.0 eV
- Attraverso l'ottimizzazione delle procedure di spin coating e opportune modifiche della struttura molecolare sono stati ottenuti film sottili omogenei e compatti.
- Diversi tra i materiali sintetizzati sono stati testati come ETL in celle solari in perovskite; due di questi hanno fornito risultati promettenti.

### 3 Prodotti attesi

Report tecnico scientifico dal titolo: "Semiconduttori organici di tipo n per applicazione come ETL in celle solari in perovskite".

## 4 Prodotti sviluppati

Il presente Report tecnico-scientifico dal titolo "Semiconduttori organici di tipo n per applicazione come ETL in celle solari in perovskite" RdS\_PTR22-24\_PR1.1\_LA1.14\_407

## 5 Analisi degli scostamenti su attività e risultati

Le proprietà dei nuovi materiali sintetizzati rispettano sostanzialmente quelle desiderate. Una possibile criticità, prevista nel piano di rischio, riguardava la possibile scarsa compatibilità tra semiconduttori organici (idrofobici) e il layer perovskitico (polare). Tale criticità è stata affrontata introducendo nella struttura molecolare dei nuovi materiali dei sostituenti polari (code ossietileniche). Tale approccio ha effettivamente portato a una maggiore affinità e ad un conseguente incremento dell'efficienza dei dispositivi.

Non si segnalano quindi scostamenti su attività e risultati previsti.

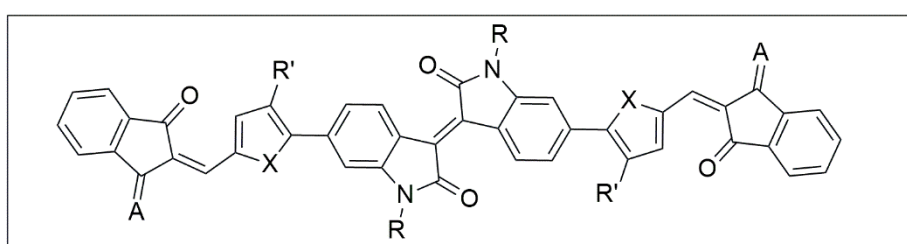
## 6 Sintesi delle attività svolte

L'attività di ricerca è stata incentrata sulla preparazione di una serie di semiconduttori organici, implementando una serie di variazioni strutturali a partire da una struttura prototipo basata su un core centrale attrattore (isoindigo), legata in maniera simmetrica a degli eterocicli donatori e terminata con dei gruppi attrattori ausiliari. Le molecole sintetizzate sono state pienamente caratterizzate dal punto di vista chimico-fisico e utilizzate come ETL in celle solari a perovskite ad architettura inversa. È stato svolto un attento lavoro di ottimizzazione delle condizioni di *processing* e la risposta elettrica fornita, sotto l'illuminazione di un simulatore solare, dai dispositivi ha suggerito ulteriori modifiche strutturali arrivando infine alla preparazione di dispositivi con una efficienza massima del 9.4 % e una ridotta isteresi.

## 7 Dettaglio delle attività svolte

L'attività di ricerca portata avanti si è incentrata prevalentemente sulla sintesi di semiconduttori organici e sulla loro caratterizzazione chimico-fisica attraverso diverse tecniche di indagine (analisi NMR e di massa, spettrofotometria UV/Vis, voltammetria ciclica, analisi calorimetrica). Le proprietà elettriche dei materiali sintetizzati sono state quindi valutate realizzando dei transistor ad effetto di campo (OFET) e caratterizzandoli elettricamente. I materiali più promettenti sono stati quindi utilizzati come *electron transport layers* in celle solari a perovskite. In Figura 1 viene riportata la struttura prototipo dei materiali sintetizzati e le varie modifiche strutturali realizzate.

### STRUTTURA PROTOTIPO



GRUPPO 1	GRUPPO 2	GRUPPO 3
$R = \text{---} \begin{matrix} \text{C}_8\text{H}_{17} \\ \text{C}_{10}\text{H}_{21} \end{matrix} \text{---}$ $R' = \text{H}$	$R = \text{---} \begin{matrix} \text{C}_8\text{H}_{17} \\ \text{C}_{10}\text{H}_{21} \end{matrix} \text{---}$ $R' = \text{C}_8\text{H}_{17}$	$R = \text{---} \text{---} (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2 \text{OCH}_3 \text{---}$ $R' = \text{H}$
$X = \text{O} \quad A = \text{O} \quad \text{FID}$ $X = \text{O} \quad A = \begin{matrix} \text{---} \\ \text{CN} \\ \text{---} \end{matrix} \quad \text{FIDM}$ $X = \text{S} \quad A = \text{O} \quad \text{TID}$ $X = \text{S} \quad A = \begin{matrix} \text{---} \\ \text{CN} \\ \text{---} \end{matrix} \quad \text{TIDM}$	$X = \text{S} \quad A = \text{O} \quad \text{TID8}$ $X = \text{S} \quad A = \begin{matrix} \text{---} \\ \text{CN} \\ \text{---} \end{matrix} \quad \text{TIDM8}$	$X = \text{O} \quad A = \text{O} \quad \text{FID-TEG}$ $X = \text{O} \quad A = \begin{matrix} \text{---} \\ \text{CN} \\ \text{---} \end{matrix} \quad \text{FIDM-TEG}$ $X = \text{S} \quad A = \text{O} \quad \text{TID-TEG}$ $X = \text{S} \quad A = \begin{matrix} \text{---} \\ \text{CN} \\ \text{---} \end{matrix} \quad \text{TIDM-TEG}$

Figura 1 - Struttura prototipo della classe di materiali investigati e varianti apportate

Questa tipologia di composti presenta una struttura molecolare basata su una unità centrale di isoindigo a forte carattere elettron-accettore, simmetricamente legata a gruppi elettron-donatori (tiofenici o furanici) e terminata con dei gruppi elettron accettori terminali. Riguardo questi ultimi sono stati presi in considerazione l'indandione (ID) e un suo derivato (IDM), sostituito in posizione 2 con un gruppo dicianovinile. L'anello isoindigo centrale è stato funzionalizzato con una coda alchilica lunga e ramificata atta a garantire la necessaria solubilità. I primi derivati investigati sono stati i composti **FID**, **FIDM**, **TID** e **TIDM** (gruppo 1, vedi Figura 1). La sintesi è stata effettuata attraverso una strategia *multistep* che consiste in 4 passaggi (Figura 2):

1. Sintesi del core attrattore attraverso una reazione di condensazione tra 6-bromoisatina e 6-bromoossindolo in acido acetico, catalizzata da HCl;
2. Alchilazione dell'azoto con un bromuro di 2-ottildodecile, in DMF catalizzata da  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ;

3. Reazione di *cross-coupling* palladio catalizzata con derivati boronici della furaldeide (serie F) o della tiofeneldeide (serie T) per estendere il backbone molecolare;
4. Introduzione dei gruppi accettori terminali (ID o IDM) mediante reazione di condensazione di Knoevenagel

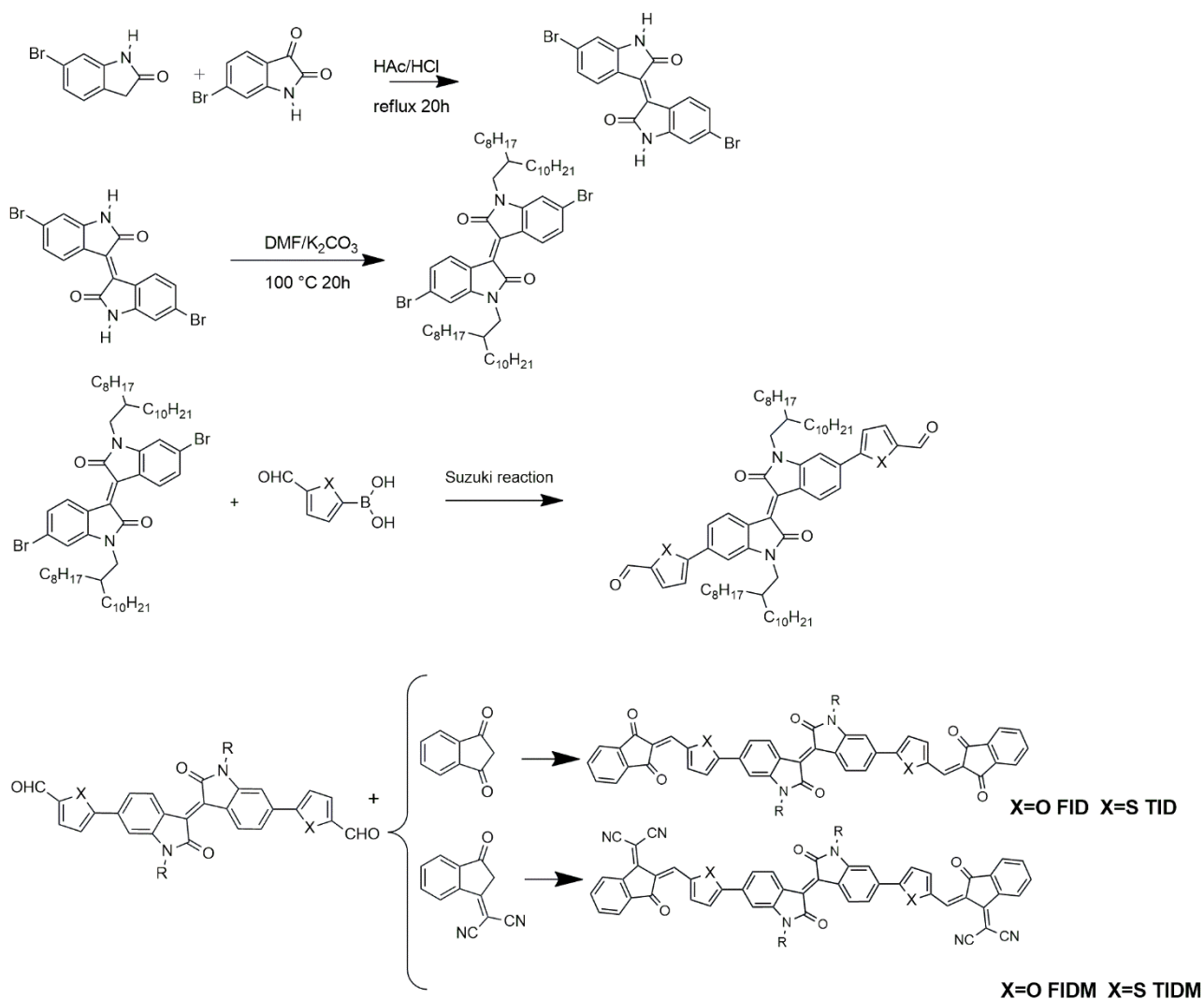


Figura 2 – Sintesi dei derivati **FID**, **TID**, **FIDM** e **TIDM**.

Tali materiali erano già stati precedentemente studiati in un nostro precedente lavoro [1] mostrando proprietà elettroniche e di trasporto interessanti in vista di una possibile loro applicazione come *electron transport layers* organici in celle solari a perovskite. In questa prima fase sono state ottimizzate le reazioni di sintesi e si è lavorato in particolare sui processi di purificazione dei semiconduttori finali, utilizzando diverse procedure di cristallizzazione solvente non solvente. La purezza dei materiali finali è stata accertata attraverso diverse tecniche analitiche, come spettroscopia NMR e spettrometria di massa. I materiali sintetizzati sono stati inoltre caratterizzati otticamente (spettrofotometria UV/Vis in soluzione e come film sottili) e termicamente (analisi DSC). Una caratterizzazione elettrochimica condotta tramite voltammetria ciclica ha consentito di valutare le energie di LUMO dei vari materiali, trovando valori significativamente inferiori a 4.0 eV e pertanto compatibili con il loro utilizzo come ETL in celle a perovskite: durante il funzionamento di tale dispositivo è infatti necessario che l'energia del LUMO dell'ETL sia più bassa dell'energia della banda di conduzione della perovskite per permettere un efficace trasferimento di carica. I materiali preparati sono quindi stati

deposti, attraverso la tecnica dello *spin-coating*, come film sottili su substrati con un opportuno layout, fabbricando in questo modo dei transistor ad effetto di campo (architettura *bottom-gate/bottom-contact*). La caratterizzazione elettrica ha permesso di determinare che tutti i semiconduttori preparati avevano proprietà di trasporto di tipo n (semiconduttori *n-type*) e valori di mobilità compresi tra  $10^{-3}$  e  $10^{-2}$   $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ .

Tabella 1. Alcune proprietà dei materiali sintetizzati

	$E_g(\text{eV})$	HOMO	LUMO	$\mu_{el}^{MAX}(\text{cm}^2/\text{Vs})$
<b>FID</b>	1.65	-5.90	-4.33	$1.1\cdot 10^{-2}$
<b>TID</b>	1.66	-5.99	-4.25	$1.2\cdot 10^{-3}$
<b>FIDM</b>	1.61	-6.03	-4.27	$1.9\cdot 10^{-3}$
<b>TIDM</b>	1.60	-5.87	-4.42	$2.2\cdot 10^{-3}$
<b>TID8</b>	1.72	-	-	$2.1\cdot 10^{-4}$
<b>TIDM8</b>	1.64	-	-	$1.0\cdot 10^{-4}$
<b>TID-TEG</b>	1.61	-5.76	-4.12	$1.0\cdot 10^{-4}$
<b>TIDM-TEG</b>	1.55	-	-	

- a) *Bandgap* ottica determinata graficamente dagli spettri di assorbimento in fase film; b) determinata da misure elettrochimiche; c) determinata attraverso la formula:  $\text{LUMO} = -(E_g + \text{HOMO})$ ; d) misurata realizzando e caratterizzando OFET avente il materiale indicato come strato attivo

Una prima modifica strutturale implementata per questi sistemi ha previsto l'introduzione di una coda alchilica (ottile) sull'anello tiofenico. L'obiettivo era quello di incrementare la solubilità per poter ottenere film più spessi. Sono stati così realizzati due nuovi materiali (**TID8** e **TIDM8**, gruppo 2 in Figura 3). La sintesi di tali derivati ha comportato la risoluzione di alcuni problemi e la modifica della strategia di sintesi inizialmente provata. In particolare è stato necessario preparare un derivato boronico del core *isoindigo* attraverso una borilazione di Myaura; questo derivato è stato quindi successivamente utilizzato in una reazione di cross-coupling con la 2-bromo-3-ottil-tiofen-5-aldeide e infine sono stati introdotti gli accettori ausiliari terminali (vedi Figura 3). L'identità chimica di tutti i materiali finali e dei precursori è stata accertata attraverso spettroscopia NMR e spettrometria di massa. Come atteso i materiali preparati presentano una solubilità, in cloroformio, notevolmente migliorata. I semiconduttori **TID8** e **TIDM8** sono stati accuratamente caratterizzati per quanto concerne le loro proprietà ottiche sia in soluzione che come film sottili.

Dopo la sintesi di questo primo set di materiali, una seconda fase ha visto innanzitutto l'ottimizzazione del processo di fabbricazione di una cella solare a perovskite ad architettura inversa, in particolare per una cella da adottare come riferimento in cui il PCBM fungeva da riferimento. La cella è stata fabbricata attraverso i seguenti step:

- Pulizia dei substrati mediante lavaggio in diversi solventi trattamento UV/ozono;
- Deposizione del PTAA come strato HTL attraverso spin-coating di una soluzione 2.5 mg/ml in clorobenzene;

- Deposizione di uno strato di PFN-Br per spin-coating da una soluzione di DMF (0.5 mg/ml) e successivo annealing a 100 °C;
- Deposizione dello strato di perovskite (triplo catione, da soluzione di DMF/DMSO, composizione  $\text{Cs}_{0.05}(\text{FA}_{0.83}\text{MA}_{0.17})_{0.95}\text{Pb}(\text{I}_{0.83}\text{Br}_{0.17})_3$ ) e *annealing* a 100°C per un'ora;
- Deposizione via spin-coating del PCBM da soluzione di clorobenzene e *annealing* a 100°C per 2 minuti;
- Deposizione di batocuproina (BCP) per spin-coating da soluzione etanolica (0.5 mg/ml)
- Evaporazione degli elettrodi di argento

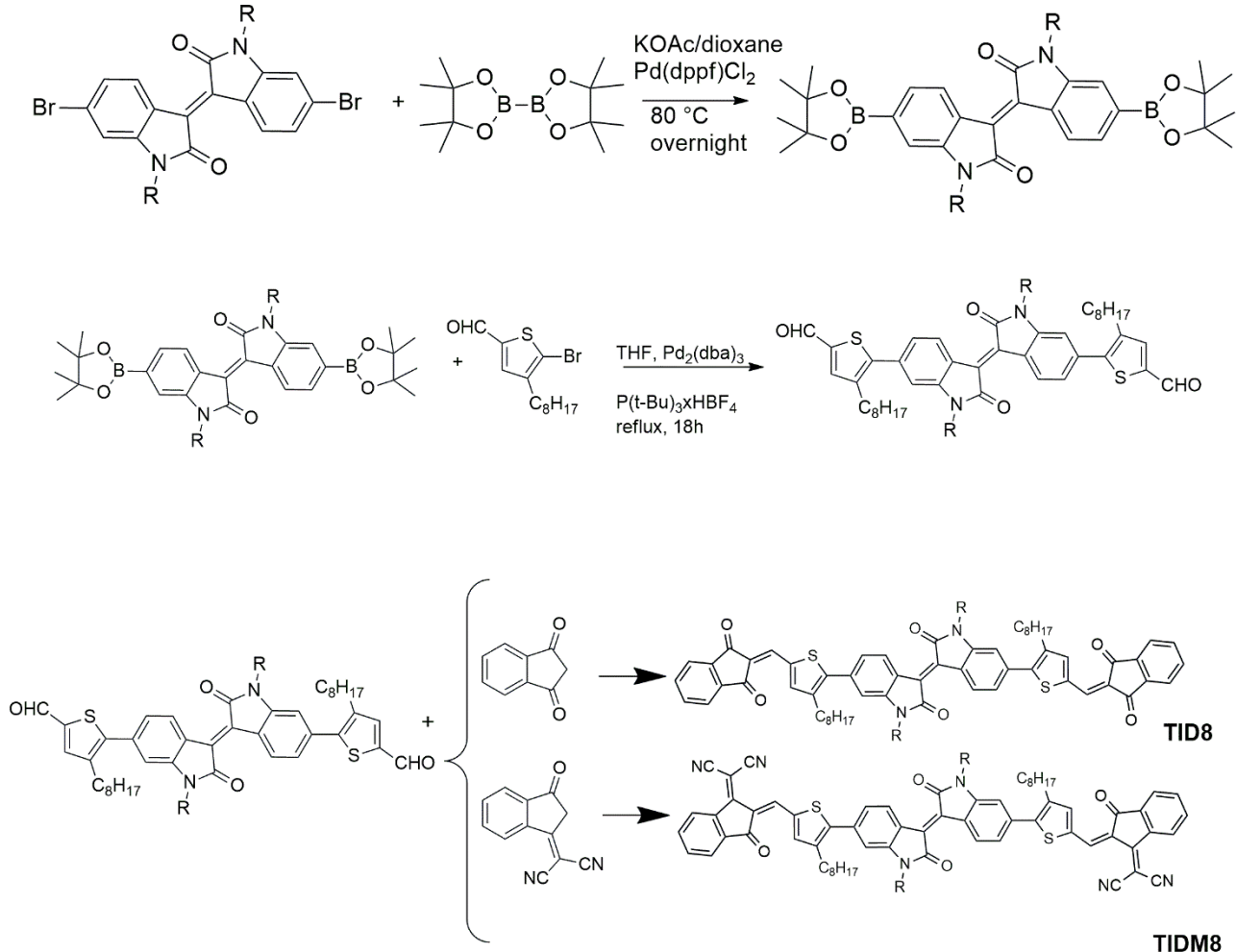


Figura 3 - Sintesi dei derivati **TID8** e **TIDM8**.

Uno dei passaggi critici nell'ottimizzazione è stata la deposizione del *layer* polare di perovskite sullo strato di PTAA, idrofobico. A questo riguardo è stato necessario utilizzare un *buffer layer* costituito da PFN-Br. L'ottimizzazione ha portato all'ottenimento di dispositivi che in maniera assolutamente ripetibile fornivano una efficienza intorno al 17-18 %. Le celle di riferimento sono caratterizzate da una bassa isteresi, una  $J_{sc}$  intorno a 22 mA/cm<sup>2</sup>, una  $V_{oc}$  intorno a 1.1 V e un *fill factor* FF superiore al 70 %.

Dopo l'ottimizzazione della cella di riferimento si è passato al test delle prime sei molecole la cui sintesi è stata descritta precedentemente. Nella preparazione delle nuove celle è stata seguita la stessa procedura utilizzata per la cella di riferimento fino alla deposizione degli ETL di nostra sintesi. Si è proceduto a una ottimizzazione delle condizioni di deposizione dei nuovi ETL, provando diversi solventi e parametri di *spin-coating*. Per quanto riguarda le molecole del

gruppo 1 si è riusciti ad ottenere dei film in apparenza omogenei e compatti sciogliendo i materiali in una miscela cloroformio/clorobenzene 9/1 in volume in concentrazione pari a 5 mg/ml (**TID** e **TIDM**, meno solubili) o 10 mg/ml (**FID** e **FIDM**). Per quanto riguarda invece i materiali del gruppo 2 non è stato invece possibile ottenere dei buoni film: se da un lato l'introduzione di code alchiliche aggiuntive ha avuto un effetto benefico sulla solubilità del sistema dall'altro ne ha indubbiamente aumentato la sua idrofobicità, riducendo in questo modo la compatibilità con lo strato polare di perovskite su cui i nuovi ETL vengono direttamente depositati. Si è quindi deciso di escludere da ulteriori analisi le molecole del gruppo 2. Le celle contenenti ETL del gruppo 1 sono poi state completate aggiungendo gli elettrodi argento e inserendo o non inserendo lo strato *buffer* di BCP. In questa fase non sono stati ottenuti risultati soddisfacenti. In presenza di BCP nessuno dei dispositivi è risultato funzionante. Si è ipotizzato che essendo il LUMO dei materiali investigati circa 0.4 V inferiore a quello del PCBM, lo strato di BCP, la cui energia di LUMO è posizionata a -2.9 eV, potrebbe avere un effetto bloccante sul trasporto di elettroni (dove invece nel caso del PCBM è possibile un trasporto tramite effetto tunnel). Si è quindi deciso di rimuovere lo strato di BCP deponendo gli elettrodi di argento direttamente sopra lo strato di ETL. Anche in questo caso i risultati non sono stati pienamente soddisfacenti: l'unica molecola che ha dato un certo numero di dispositivi funzionanti è stata **TID**, con un'efficienza massima, tuttavia, del 3 %. Si è ipotizzato che il problema fosse da ritrovarsi nella scarsa compatibilità tra le nostre molecole, fortemente idrofobiche, e lo strato di perovskite polare. Si è quindi proposta una nuova variazione nella struttura del sistema molecolare prototipo, introducendo delle code ossietileniche (molecole del gruppo 3, vedi Figura 1): si è infatti ritenuto che l'introduzione di atomi di ossigeno nelle catene laterali del *backbone* del sistema molecolare investigato potesse generare interazioni significative con gli ioni metallici dello strato perovskitico, migliorando quindi la compatibilità di questo con gli ETL organico. Seguendo la strategia di sintesi precedentemente descritta, si è variato esclusivamente il punto 2, alchilando il *core* di isoindigo con il 1-bromo-2-[2-(2-metosietossi)etossi]etano; sono state così sintetizzate quattro nuove molecole (**FID-TEG**, **FIDM-TEG**, **TID-TEG** e **TIDM-TEG**, vedi gruppo 3, Figura 1). Tutte le molecole sono state pienamente caratterizzate per quel che riguarda le loro proprietà chimico-fisiche. La loro solubilità è risultata essere lievemente ridotta a causa delle catene laterali più corte rispetto alla struttura prototipo (gruppo 1). Le nuove molecole sono quindi state testate come ETL nella fabbricazione di nuove celle a perovskite, utilizzando il protocollo già precedentemente messo a punto. Test preliminari non soddisfacenti ci hanno suggerito di escludere le molecole contenenti anelli furanici da ulteriore investigazione e ci si è concentrati in particolari su due sole molecole, **TID** (contenente una coda puramente alchilica) e **TID-TEG** (con coda ossietilenica). Nel nuovo set di prove abbiamo introdotto una variante nelle condizioni di deposizione dell'ETL che si è rivelata essere fondamentale. Nello specifico si è deciso di ridurre significativamente la concentrazione della soluzione di ETL utilizzata per lo spin-coating, portandola a 1 mg/ml. Nonostante un valore di concentrazione così ridotto, gli spessori dei film (misurati attraverso ellissometria) sono stati intorno ai 15 nm. La riduzione dello strato di ETL ha permesso di ottenere dispositivi funzionanti con una certa ripetibilità. Per quanto riguarda i dispositivi contenenti **TID**, si sono ottenute efficienze massime intorno al 5 % (vedi Figura 4); come immaginato, i dispositivi contenenti un derivato più compatibile con la perovskite, **TID-TEG**, la situazione è migliorata arrivando ad efficienze che avvicinavano il 10 % (vedi Figura 5).

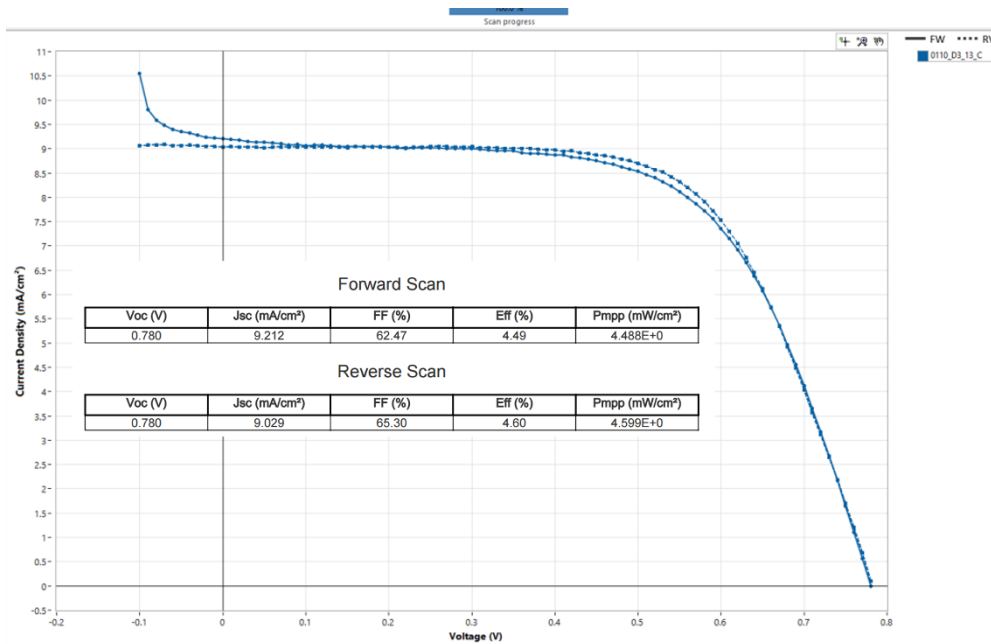


Figura 4 - Grafico JV di una cella p-i-n di rappresentativa del miglior dispositivo contenente **TID** come ETL; la curva continua rappresenta lo scan diretto, quella tratteggiata l'inverso.

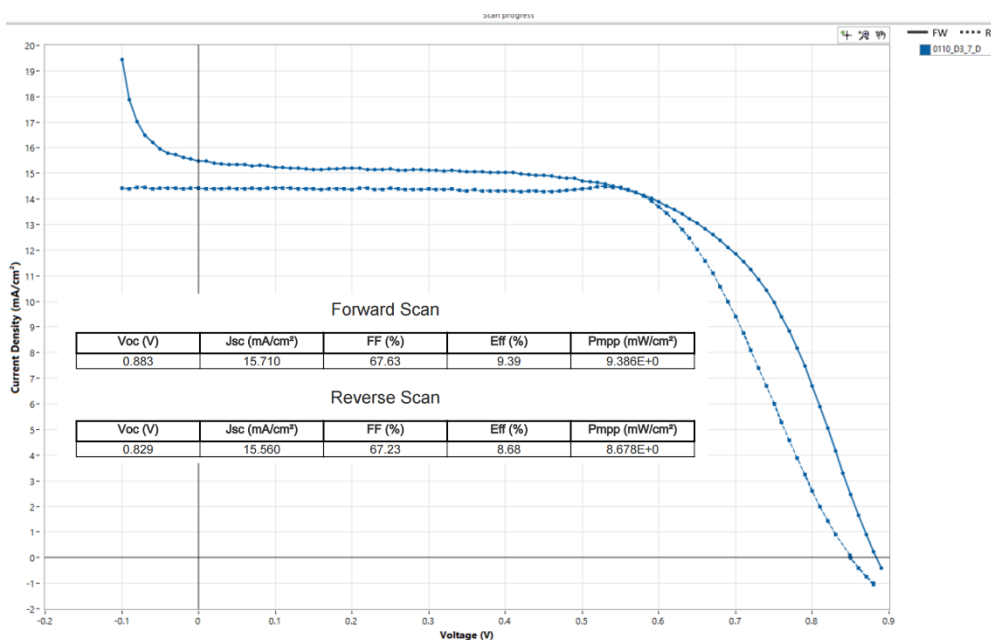


Figura 5 - Grafico JV di una cella p-i-n di rappresentativa del miglior dispositivo contenente **TID-TEG** come ETL; la curva continua rappresenta lo scan diretto, quella tratteggiata l'inverso.

Entrambi i materiali danno luogo a dispositivi con  $V_{oc}$  inferiore a quelle misurate per i dispositivi di riferimento (*PCBM based*) e questa caratteristica è legata a valori di energia di LUMO più bassi. I valori di  $J_{sc}$  misurati per i dispositivi contenenti **TEG-TID** sono più alti (seppur leggermente inferiori ai dispositivi con PCBM) e questa proprietà può essere presumibilmente associata alla migliore compatibilità con la perovskite che comporta una migliore qualità dell'interfaccia. La buona performance per quanto riguarda i parametri elettrici diversi dalla  $V_{oc}$  della cella ( $J_{sc}$  e FF) è da considerarsi un risultato molto promettente; attraverso un opportuno design molecolare, infatti, si può pensare di modulare il valore di LUMO molecolare in modo da aumentarlo, impattando in maniera positiva sui valori di  $V_{oc}$  e sulla prestazione complessiva della cella. Ulteriori ottimizzazioni, riguardanti lo studio dell'effetto dello spessore di ETL e

l'ottimizzazione delle condizioni di *annealing* sono attualmente in corso al fine di migliorare le proprietà elettriche dei dispositivi.

Va infine sottolineato che, dal punto di vista della sintesi di nuovi materiali, sono state investigate diverse variazioni strutturali rispetto a quelle descritte, realizzando sistemi molecolari caratterizzati da *core* accettori centrali diversi dall'isoindigo (ad esempio dichetopirrolopirrolo e tienoisoindigo). Questo lavoro preliminare rappresenta senz'altro un'ottima base per lo sviluppo di nuovi semiconduttori organici potenzialmente interessanti come ETL per celle solari a perovskite.

## 8 Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte

Non sono stati attivati contratti di consulenza.

## 9 Pubblicazioni scientifiche

Non sono ancora stati pubblicati lavori sulle attività svolte.

## 10 Eventi di disseminazione

7th International Conference on perovskite solar cells and optoelectronics (PSCO), Perugia, 16-18 settembre 2024, Presentazione Poster: Gaetano Odore, Antonella De Maria, Gabriella Rametta, Gennaro V. Sannino, Lucia V. Mercaldo, Paola Delli Veneri, Gaetano L. Panariello, Antonio Carella, "Isoindigo derivatives as etl in perovskite solar cells"