



Ricerca di Sistema elettrico

Sviluppo di celle a base di perovskite in differenti condizioni ambientali

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

SVILUPPO DI CELLE A BASE DI PEROVSKITE IN DIFFERENTI CONDIZIONI AMBIENTALI

V. La Ferrara, A. De Maria, L.V. Mercaldo, G. Rametta, A. Citarella, P. Delli Veneri (ENEA)

Settembre 2016

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2015

Area: Generazione di Energia Elettrica con Basse Emissioni di Carbonio

Progetto: 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”

Responsabile del Progetto: Paola Delli Veneri, ENEA



1 Indice

SOMMARIO.....	4
2 INTRODUZIONE	5
3 ATTIVITÀ SPERIMENTALE	6
3.1 ARCHITETTURA CON TiO ₂ MESOPOROSO.....	6
3.2 ARCHITETTURA CON AZO E NANOROD DI ZNO.....	7
3.3 DEPOSIZIONE DELLA PEROVSKITE	8
3.4 CARATTERIZZAZIONE	9
4 RISULTATI E DISCUSSIONE.....	9
4.1 STABILITÀ DELLA SOLUZIONE DEL PRECURSORE PBI ₂ /DMF.....	9
4.2 CELLE HTM-FREE SU TiO ₂ MESOPOROSO	10
4.3 CELLE CON HTM SU TiO ₂ MESOPOROSO	10
4.3.1 <i>Influenza della velocità di spinning</i>	10
4.3.2 <i>Influenza dell'umidità relativa sul processo di fabbricazione delle celle</i>	11
4.3.3 <i>Spessore dello strato m-TiO₂</i>	12
4.3.4 <i>Influenza dell'umidità relativa sulla caratterizzazione delle celle e stabilità</i>	13
4.4 CELLE CON AZO E NANOROD DI ZNO	15
4.4.1 <i>Caratterizzazione delle celle su AZO e nanorod di ZnO</i>	16
5 CONCLUSIONI	18
6 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	18
7 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	19

Sommario

Le celle solari a base di perovskite hanno un grande potenziale per la tecnologia fotovoltaica ad alta efficienza, ma i dispositivi mostrano sostanziale instabilità dovuta principalmente all'umidità che gioca un ruolo cruciale sia durante il processo di fabbricazione che quello di caratterizzazione.

Per tale motivo i dispositivi a base di perovskiti sono convenzionalmente realizzati *in glove-box*, apparato in cui è possibile lavorare in atmosfera inerte con un'umidità trascurabile (al di sotto del 1% di umidità relativa). Tuttavia la preparazione *in glove-box* non è compatibile con la scalabilità del processo pertanto è necessario focalizzare lo studio sulla possibilità di realizzare tali celle in ambienti con percentuali più elevate di umidità relativa.

In questo contesto, durante la presente annualità, sono state realizzate diverse architetture di cella *fuori glove-box* in presenza di umidità relativa (RH) a differenti percentuali. Il processo di deposizione della perovskite è stato condotto *in clean room* in cui è possibile fissare la temperatura dell'ambiente di lavoro ma non l'umidità relativa che è strettamente dipendente dalle condizioni atmosferiche esterne al laboratorio.

La perovskite del tipo $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, è stata depositata, mediante *il metodo sequenziale*, partendo dai precursori, PbI_2 e $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$, su due tipi di substrati: vetro/ FTO/ c-TiO₂/m-TiO₂ oppure vetro/ FTO/ c-TiO₂/m-TiO₂/AZO/NRs ZnO. Diverse serie di campioni sono state realizzate registrando i valori di umidità relativa presenti durante il processo di fabbricazione. I risultati riportati si riferiscono a serie di celle fabbricate in condizioni di umidità relativa pari al 15%, 38% e 65%, rappresentativi delle percentuali di umidità riscontrate maggiormente durante l'anno nei nostri laboratori.

I dispositivi sono stati preparati con e senza HTM (*celle HTM e celle HTM-free*) e ultimati con l'elettrodo posteriore di 100 nm di oro depositato mediante evaporazione e-beam. I dispositivi sono stati caratterizzati morfologicamente tramite microscopia ionica (FIB), mentre i parametri di cella sono stati ottenuti tramite misure J-V e misure EQE in condizioni ambientali non controllate.

Nel caso di celle con TiO₂ mesoporoso l'efficienza migliore registrata è stata l'11% mentre nel caso delle celle con AZO/NRs ZnO è stata pari al 4,8%, valori comparabili con quelli riportati in letteratura quando la fabbricazione e la caratterizzazione avviene in condizioni ambientali non controllate.

2 Introduzione

Le condizioni ambientali, in particolare l'umidità relativa (RH), influenzano il processo di fabbricazione e caratterizzazione delle celle solari a base di perovskiti risultando in valori di efficienza minori rispetto al caso in cui le celle con la stessa architettura vengano realizzate in atmosfera inerte dove l'umidità è trascurabile (in genere glove-box con $RH < 1\%$) [1]. Tuttavia la preparazione in glove-box non è compatibile con la scalabilità del processo, pertanto è necessario focalizzare lo studio sulla possibilità di realizzare tali celle in ambienti con percentuali più elevate di umidità relativa. Nonostante sia evidente la correlazione tra le prestazioni delle celle e le condizioni ambientali, sono ancora pochi i lavori che studiano l'influenza dell'umidità sulla fabbricazione di tali dispositivi. In particolare si trovano studi sull'effetto dell'umidità relativa durante il processo di asciugatura del film di perovskite dopo che lo stesso è stato depositato in glove-box tramite spin coating a singolo step (cioè quando i due precursori, PbI_2/DMF e CH_3NH_3/IPA , usati per la perovskite, sono miscelati in una soluzione) [2-5]. Interessante è il lavoro presentato da Zhou et al. [2] in cui in maniera dettagliata vengono discusse le prestazioni dei dispositivi a diverse percentuali di umidità. Il risultato è che i dispositivi migliori si ottengono dopo un'asciugatura in un range di umidità tra il 30% e il 40%. Sfyri et al., [6], invece mostrano come sia possibile realizzare film di perovskiti sempre tramite processo a singolo step ma fuori glove-box con un'umidità relativa pari al 50-60%. L'influenza dell'umidità relativa è stata riportata anche quando la perovskite viene realizzata tramite processo a doppio step (cioè spinning del primo precursore e spinning del secondo)[7-9]. Park et al. [7] realizzano perovskiti su scaffold di TiO_2 mesoporoso tramite questo metodo in ambiente con RH attorno al 40% mostrando che in presenza di tale umidità è fondamentale ottimizzare il preheating dei substrati prima della deposizione del PbI_2 . Xu et al [8] mostrano come la RH influenzi la crescita di cristalli di perovskite, trovando che fino ad un'umidità relativa al di sotto del 60% si possano ottenere buoni risultati.

Un altro metodo di deposizione del film di perovskite è il metodo sequenziale in cui è prevista la deposizione del PbI_2 , tramite spinning o evaporazione, e la conversione in perovskite tramite successiva immersione (dipping) del substrato nella soluzione del secondo precursore. Anche in questo caso c'è un solo lavoro in letteratura che studia l'effetto della RH durante la fabbricazione. Gangishetty et al [9] in particolare realizzano celle planari a perovskite tramite metodo sequenziale, del tipo evaporazione e successivo dipping. L'effetto della RH durante il dipping è stato investigato in un intervallo tra 1% e 60%, mostrando migliori prestazioni in presenza di un'umidità del 40%.

In questo contesto, durante la presente annualità, sono state studiate diverse architetture di cella realizzate fuori glove-box e preparate in presenza di umidità relativa (RH) a differenti percentuali. Il processo di deposizione della perovskite è stato condotto in clean room in cui è possibile fissare la temperatura dell'ambiente di lavoro ma non l'umidità relativa che è strettamente dipendente dalle condizioni atmosferiche esterne al laboratorio.

La perovskite del tipo $CH_3NH_3PbI_3$, è stata depositata mediante il metodo *sequenziale, del tipo spinning e dipping*, partendo dai precursori PbI_2/DMF e CH_3NH_3I/IPA , su due tipi di substrati: vetro/FTO/c- $TiO_2/m-TiO_2$ oppure vetro/FTO/c- $TiO_2/m-TiO_2/AZO/NRs ZnO$. Diverse serie di campioni sono state realizzate registrando i valori di umidità relativa presenti durante il processo di fabbricazione. I risultati riportati si riferiscono a serie di celle fabbricate in condizioni di RH pari al 15%, 38% e 65%, rappresentativi delle percentuali di umidità riscontrate maggiormente durante l'anno nei nostri laboratori.

Una prima serie di dispositivi è stata realizzata utilizzando un'architettura semplificata nella quale lo strato assorbente è a contatto diretto con il metallo che costituisce l'elettrodo posteriore, la cosiddetta architettura Hole Transport Material Free (HTM-free), seguendo le indicazioni derivanti dai risultati ottenuti nel corso della precedente annualità. I dispositivi sono stati realizzati su substrati di vetro/FTO/c- $TiO_2/m-TiO_2$ sviluppati presso il C.H.O.S.E. dell'Università di Roma "Tor Vergata". I risultati di seguito riportati mostrano efficienze raddoppiate rispetto a quelle trovate nella scorsa annualità quando le celle venivano realizzate esclusivamente su substrati commerciali.

L'attività di ricerca è proseguita completando l'architettura delle celle con lo strato trasportatore di lacune (Spiro-MeOTAD). Su questa seconda serie di dispositivi, sono stati variati differenti parametri (velocità di spinning, spessore del m- TiO_2 , stabilità della sospensione di PbI_2/DMF) per ottimizzare il processo di

deposizione della perovskite, che, come già sottolineato, è fortemente influenzato dalla percentuale di umidità relativa. La morfologia e le interfacce degli strati (cross section) che compongono le celle sono state investigate tramite FIB. Le celle sono state caratterizzate misurando J-V ed EQE in condizioni ambientali non controllate. I valori migliori, quali l'efficienza (η) all' 11%, e la tensione a circuito aperto (V_{oc}) di 1.06V, sono stati ottenuti per dispositivi realizzati in condizioni di RH pari al 38%. Primi studi sono stati eseguiti sulla riproducibilità di tali dispositivi e sulla loro stabilità.

La seconda parte dell'attività ha indagato in maniera preliminare la possibilità di sostituire il TiO_2 . Tale materiale presenta alcuni svantaggi, come una bassa mobilità elettronica e un processo di deposizione ad alta temperatura (> 450°C) difficilmente scalabile. Si è pensato quindi di sostituirlo con nanorod di ZnO (NRs ZnO) che esibiscono una più alta mobilità elettronica grazie alla grande area superficiale e un metodo di fabbricazione, quale quello chimico, semplice e adattabile nei processi industriali in quanto realizzato a bassa temperatura (<90°C). I livelli di energia dei NRs ZnO sono comunque comparabili con quelli del TiO_2 e pari a 3.37 eV a 300 K. Per realizzare i nanorod è necessaria la presenza di un seme che agisca come sito di nucleazione, capace, cioè, di attivare la crescita di queste nanostrutture [10] e che abbia caratteristiche di qualità e uniformità. Si è deciso, quindi, di utilizzare l'ossido di zinco drogato alluminio (AZO) deposto tramite sputtering, tecnica scalabile che garantisce una copertura uniforme e un controllo accurato dei parametri di deposizione [11, 12]. Inoltre la possibilità di utilizzare l'AZO è particolarmente interessante nella prospettiva di realizzare celle tandem perovskite/c-Si in quanto tale strato è utilizzato come contatto trasparente e conduttore nella realizzazione delle celle a eterogiunzione a-Si/c-Si e quindi potrebbe costituire una valida interfaccia nella definizione dell'architettura delle celle tandem. In questa fase preliminare si è partiti dai substrati disponibili, vetro/FTO/c- TiO_2 , sui quali sono stati depositati film di AZO e NRs ZnO. Sono stati quindi completati i dispositivi in ambiente non controllato, ottenendo un'efficienza massima del 4.4%, valore che risulta maggiore del 25% rispetto ai risultati ottenuti nell'unico lavoro presente in letteratura (Wang et al. [11]) nel quale sono mostrate celle con efficienza pari al 3.6%, ottenute con un'architettura analoga.

3 Attività sperimentale

3.1 Architettura con TiO_2 mesoporoso

Nella prima parte dell'attività di ricerca sono state realizzate celle solari a base di perovskite $CH_3NH_3PbI_3$ partendo da substrati vetro/FTO/c- TiO_2 /m- TiO_2 a diverso spessore di mesoporoso.

I substrati di partenza sono vetro ricoperto da uno strato, FTO (Fluorine tin oxide), che funge da elettrodo. Su questi tramite spray pyrolysis viene formato un film compatto di 40 nm di TiO_2 come blocking layer e quindi tramite spin coating si deposita lo strato trasportatore di elettroni di TiO_2 mesoporoso, di tre diversi spessori, 150nm, 210nm e 300 nm. La geometria del substrato è tale da realizzare quattro celle da 0.1 cm² di area. In Fig. 1 è schematizzato il substrato di partenza.

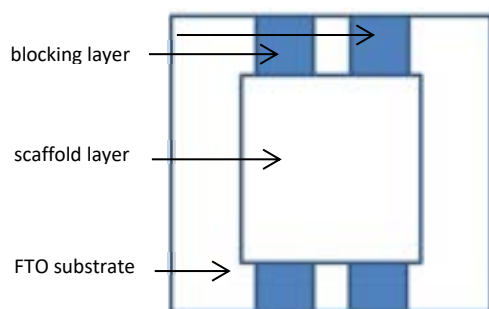


Figura 1: Schema del substrato utilizzato per la deposizione della perovskite: strato *blocking* (c- TiO_2) sul vetro/FTO, ricoperto da uno strato *scaffolding* (m- TiO_2). La geometria del substrato è tale da realizzare quattro celle da 0.1 cm² di area

L'intero processo di deposizione della perovskite, nonché le fasi successive di caratterizzazione, sono state eseguite in clean room monitorando la percentuale di umidità relativa tramite igrometro. In queste condizioni sono stati cambiati i parametri di deposizione così come lo spessore del TiO₂ utilizzato, per poter ottimizzare le prestazioni dei dispositivi.

3.2 Architettura con AZO e nanorod di ZnO

Nella seconda parte dell'attività sono state realizzate celle a base di perovskite partendo dai substrati vetro/FTO/c-TiO₂/AZO/NRs ZnO. Film di AZO, di spessore tra 15 e 30 nm, sono stati depositati su substrati di partenza commerciali della Solaronix, vetro/FTO/c-TiO₂ (fig. 2) (2x2 cm²). I substrati sono stati collocati in una soluzione acquosa equimolare di Zn(NO₃)₂·6H₂O e esametilenetetrammina (HMTA) a 90°C. La morfologia dei NRs è stata ottimizzata variando i diversi parametri di reazione (tempo, concentrazioni, asciugatura, ecc). Lo schema dell'apparato di crescita dei nanorod è mostrato in figura 3.

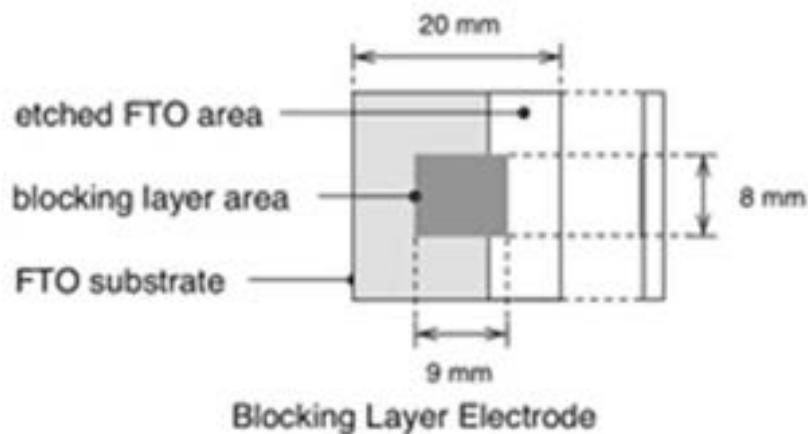


Figura 2: Substrati vetro/FTO/c-TiO₂ utilizzati per la deposizione dell'AZO e la crescita dei NRs

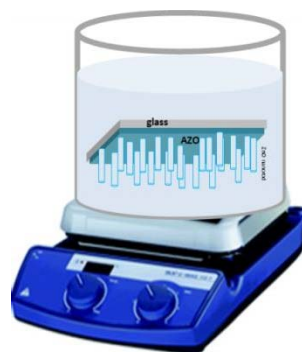


Figura 3: schema dell'apparato di crescita dei nanorod di ZnO

3.3 Deposizione della perovskite

Il processo di deposizione della perovskite utilizzato è quello sequenziale (Fig. 4): *spin coating* della soluzione del primo precursore e *dipping* nella soluzione del secondo. Il primo precursore è stato preparato dissolvendo la polvere di PbI_2 in N,N-dimetilformamide (DMF) per ottenere una soluzione 1 M, poi posta su un agitatore magnetico a 70°C per 1h. Pochi microlitri di questa soluzione sono depositati sui substrati precedentemente riscaldati per 10 min a 70°C e depositati, tramite spin-coating, ad una velocità di deposizione variabile nel range 4000-8000 rpm per 15 s. Lo step successivo consiste nell'immergere (*dipping*) il film di PbI_2 in una soluzione di ioduro di metilammonio (MAI) in alcool isopropilico (0.063 M) per 10 min, che consente una completa conversione in perovskite. Il precursore MAI è stato precedentemente sintetizzato facendo reagire la metilammina (33% in peso in etanolo) con acido iodidrico (57% in peso in acqua) per 2 h sotto flusso di azoto, secondo una procedura riportata in letteratura [13]. Una volta rimossi i campioni dalla soluzione di MAI sono lavati in IPA ed asciugati su piastra riscaldante a 70°C per 10 min. Su alcuni substrati, raffreddati a temperatura ambiente, sono stati depositati 100 nm di oro, come elettrodo posteriore, mediante un evaporatore a fascio elettronico, per ottenere la configurazione HTM-free, dove la perovskite funge da assorbitore di luce e trasportatore di lacune. Su altri substrati sopra la perovskite è stato depositato per spin coating uno strato di Spiro-MeOTAD con i comuni droganti per ottenere le celle complete di HTM. Anche in questo caso le celle sono state ultimate con 100 nm di oro.

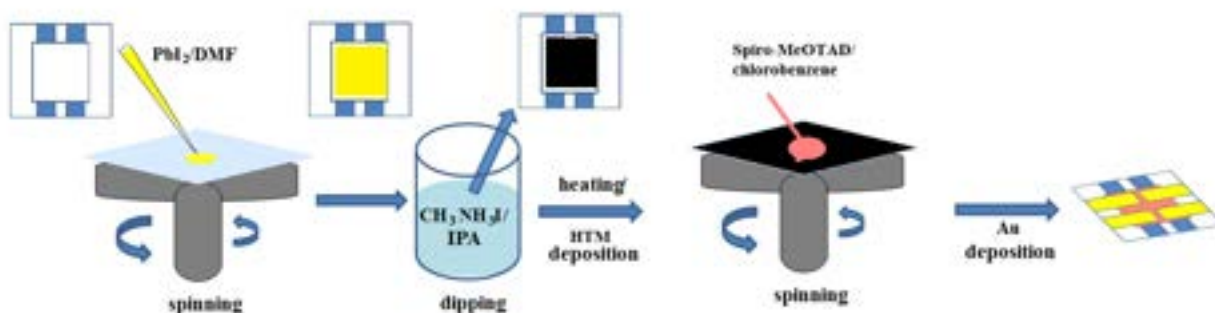


Figura 4 : Schema del processo sequenziale utilizzato:1) deposizione tramite spin coating del film di PbI_2 partendo dalla soluzione PbI_2/DMF e successivo riscaldamento per l'eliminazione del solvente. 2) dipping del film di PbI_2 .

Gli schemi delle due architetture di celle realizzate, con e senza lo strato trasportatore di lacune (HTM), sono riportate in Fig. 5.

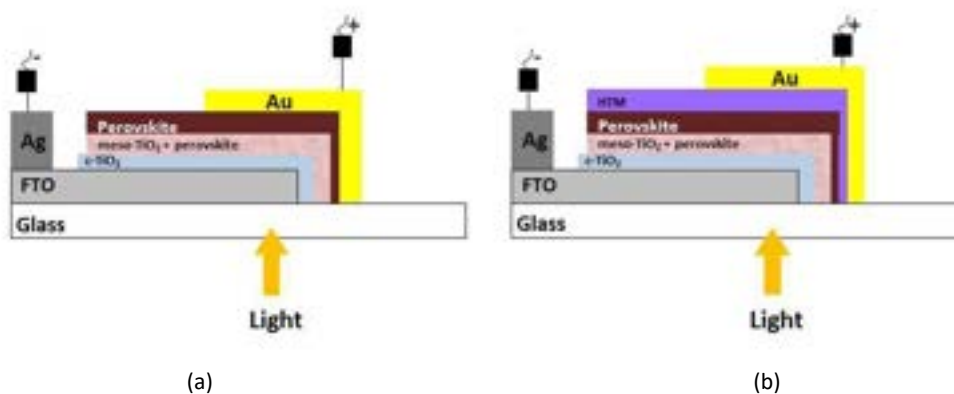


Figura 5: Schemi delle due architetture utilizzate: (a) vetro/FTO/c-TiO₂/m-TiO₂/perovskite/oro, (b) vetro/FTO/c-TiO₂/m-TiO₂/perovskite/HTM/oro

3.4 Caratterizzazione

Il ricoprimento superficiale e la morfologia dei film sono stati investigati tramite il Dual Beam Quanta 200 3D della FEI che è un apparato composto da un doppio fascio: uno elettronico (scanning electron microscopy, SEM) e uno ionico (focused ion beam, FIB). Il FIB lavora con ioni di gallio accelerati, a 30keV, sulla superficie del campione da analizzare. Tali ioni urtano contro il campione e rimuovono atomi dalla superficie. I campioni sono messi su uno stage perpendicolare alla colonna ionica (52° tilt). Prima di realizzare le *cross section*, uno strato di Platino (Pt) viene deposto tramite un iniettore di gas organometallico inserito sempre nel FIB. Subito sotto la striscia di platino, una sezione del dispositivo è realizzata utilizzando il fascio di ioni con una corrente di 50pA che definisce la dimensione del fascio. Abbassando la corrente, e conseguentemente la dimensione del fascio, è possibile rimuovere eventuale materiale deposto sulla superficie della parete scavata e quindi acquisire immagini tiltando lo stage a 0°.

La qualità della perovskite e, quindi, le prestazioni delle celle, sono correlate all'uniformità del film di PbI_2 , dipendente dalla stabilità della dispersione della polvere di PbI_2 in DMF. Per valutare tale stabilità è stata utilizzata la tecnica del Dynamic Light Scattering (Zetasizer nanoZS della Malvern Instrument) che permette di misurare, tramite l'utilizzo di un laser He-Ne, le dimensioni di molecole, nanoparticelle o colloidali dispersi o solubilizzati in un liquido, mediante la misura delle fluttuazioni dell'intensità della luce diffusa (coefficiente di diffusione) dovuta al moto browniano delle particelle, in funzione del tempo. Le caratterizzazioni delle celle complete sono state fatte con misure densità di corrente-tensione (J-V) sotto illuminazione con un simulatore WACOM a doppia lampada in condizioni standard (25°C, AM 1.5g, 1000 W/m^2) applicando una maschera con apertura 0.04 cm^2 . Le misure di efficienza quantica esterna (EQE) sono acquisite con un setup commerciale Bentham PVE300.

4 Risultati e Discussione

4.1 Stabilità della soluzione del precursore PbI_2 /DMF

Mediante la tecnica Dynamic Light Scattering (DLS) abbiamo quindi misurato la stabilità della soluzione PbI_2 e DMF a temperatura 20°C per un periodo di 30 minuti sia il giorno stesso della preparazione (Fig. 6a) che il giorno successivo (Fig. 6b). In Fig. 6a le dimensioni degli aggregati sospesi risultano essere circa 1.8 micron, mostrando una stabilità della sospensione appena preparata. Il campione quindi viene lasciato a temperatura ambiente e dopo 24 h risulta sedimentato e cristallizzato. Per procedere con una successiva caratterizzazione è stato quindi necessario riscaldare la sospensione di PbI_2 a 70°C con stirring per 1h. La sospensione è stata poi misurata dopo il suo raffreddamento a $T=20^\circ\text{C}$. I dati mostrano (Fig. 6b) una tendenza all'aggregazione della polvere di PbI_2 e quindi una instabilità del campione se utilizzato il giorno successivo alla preparazione.

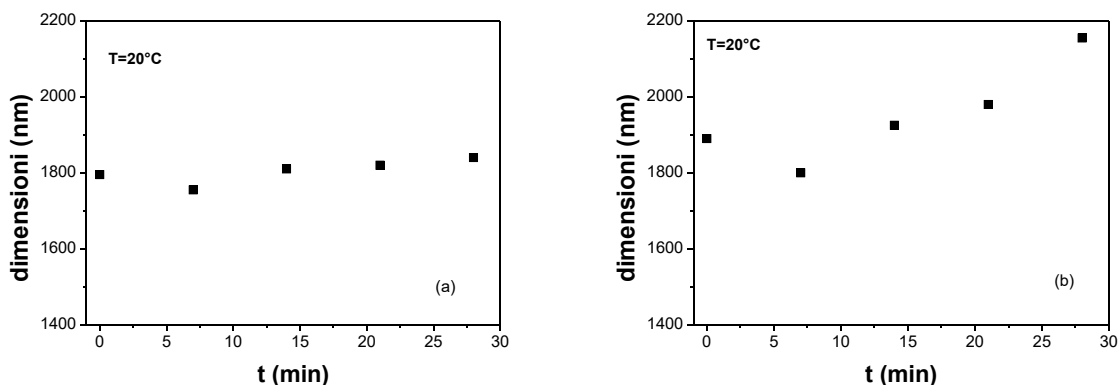


Figura 6 : dimensioni degli aggregati che si formano nella soluzione PbI_2 /DMF in funzione del tempo: misure acquisite (a) a $T=20^\circ\text{C}$ della soluzione appena preparata; (b) a $T=20^\circ\text{C}$ dopo 24h di storage della soluzione.

4.2 Celle HTM-free su TiO₂ mesoporoso

La prima parte di attività è focalizzata sulle celle HTM-free, vetro/FTO/c-TiO₂/m-TiO₂/perovskite/oro, con uno spessore di m-TiO₂ pari a 300 nm. In Fig. 7a e 7b sono mostrati rispettivamente la curva J-V e lo spettro EQE di un tipico dispositivo (*cella new*) realizzato al 38% di umidità relativa. I parametri di cella sono riportati in tabella I e confrontati con il dispositivo HTM-free realizzato nella scorsa annualità partendo invece da substrati commerciali (*cella old*). E' evidente che rispetto alla precedente annualità i parametri sono migliorati avendo sostituito il substrato di partenza.

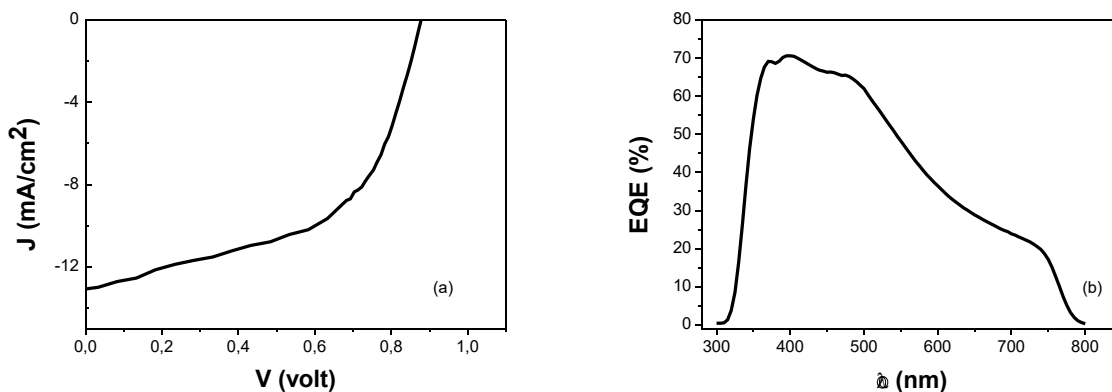


Figura 7 : (a) J-V e (b) EQE della cella HTM-free

Campione	V _{oc} (mV)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
Cella new	878	13	53	6.1
Cella old	715	10.4	44.9	3.4

Tabella I : Parametri delle celle HTM-free valutati dalle misure JV-light

Per poter migliorare le prestazioni delle celle si è proseguito completando l'architettura con lo strato HTM di Spiro-OmeTAD, ottimizzando in questo modo il trasporto delle lacune sull'elettrodo posteriore.

4.3 Celle con HTM su TiO₂ mesoporoso

4.3.1 Influenza della velocità di spinning

Per la realizzazione di celle con HTM, partendo da substrati di spessore pari a 210 nm di m-TiO₂, è stato innanzitutto ottimizzato il processo di deposizione del film di PbI₂ tramite spinning a differenti velocità, per modulare lo spessore dell'overlayer di perovskite, responsabile del trasporto di carica. In Fig. 8 sono riportate le cross section realizzate tramite FIB di tali dispositivi. Come si può osservare al diminuire della velocità di spinning aumenta lo spessore dell'overlayer di perovskite.

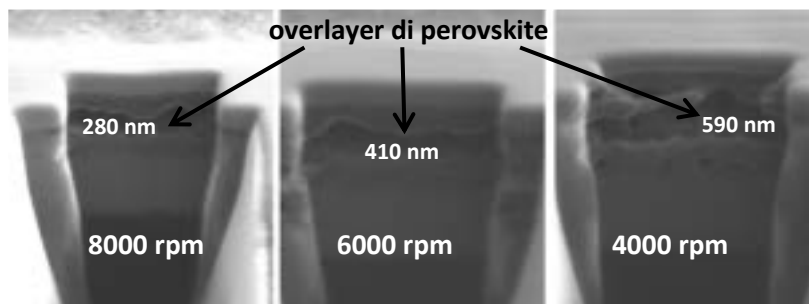


Figura 8: Cross section, realizzate tramite FIB, di dispositivi a diverse velocità di deposizione di PbI₂.

In Fig. 9 sono riportati gli spettri EQE delle celle corrispondenti fabbricate al 38% di umidità relativa. Si evince che la velocità di spinning che ha permesso di ottenere i nostri migliori risultati è quella a 6000 rpm di velocità di deposizione, fissando gli altri parametri di processo (tempo, concentrazione dei precursori, condizioni ambientali).

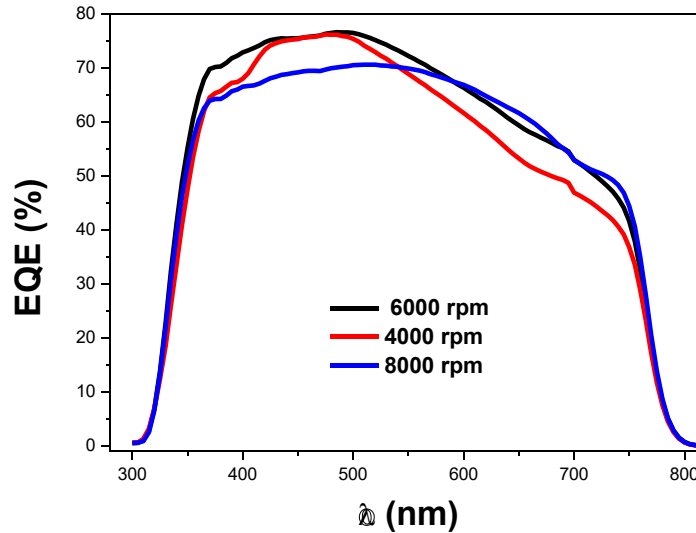


Figura 9: Spettri EQE di dispositivi realizzati a diverse velocità di deposizione del film di PbI_2 su substrati con uno spessore di 210 nm di m-TiO_2 .

4.3.2 Influenza dell'umidità relativa sul processo di fabbricazione delle celle

Si è quindi condotto uno studio di come l'umidità relativa influenzi le prestazioni delle celle. Utilizzando substrati con spessore di m-TiO_2 pari a 210 nm dopo la deposizione del film di PbI_2 si è provveduto alla conversione dello strato suddetto tramite dipping in atmosfera con diversa umidità relativa, 15%, 38% e 65%, monitorata tramite igrometri. In figura 10 sono riportati gli spettri EQE e le curve J-V acquisite in diverse condizioni di RH. In Tab. II i parametri di cella sono riportati per confronto.

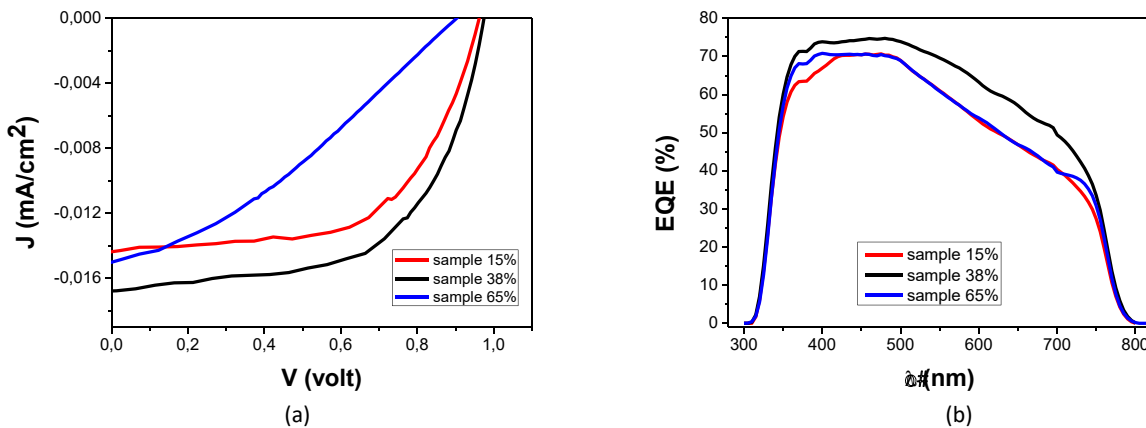


Figura 10: (a) J-V e (b) EQE della celle vetro/FTO/c-TiO₂/m-TiO₂ 210 nm/perovskite/HTM/oro fabbricate in condizioni di 15%, 38% e 65% di RH, utilizzando substrati con spessore del m-TiO_2 pari a 210 nm.

RH (%)	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
65	903	15	33	4.5
38	975	16.8	59.2	9.7
15	962	14.4	59.7	8.3

Tabella II: parametri caratteristici delle celle fabbricate a differente umidità relativa

Da tali risultanti è evidente che le migliori celle si hanno quando la RH durante la fabbricazione è attorno al 38%.

4.3.3 Spessore dello strato m-TiO₂

Un'ulteriore ottimizzazione sulle prestazioni delle celle si è ottenuta cambiando lo spessore di m-TiO₂. In Fig. 11 gli spettri EQE di tre serie di celle a diverso spessore di mesoporoso sono riportate evidenziando che i risultati migliori si ottengono per uno spessore pari a 150 nm e RH=38% durante il processo di fabbricazione. In tabella III sono riportati i parametri delle celle ricavati dalle misure J-V.

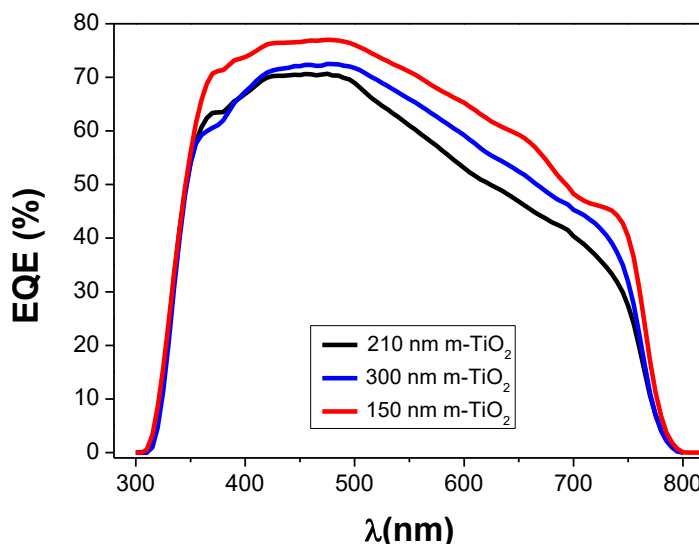


Figura 11: Spettri EQE di dispositivi realizzati su substrati con diversi spessori di m-TiO₂, con RH=38%.

Spessore m-TiO ₂ (nm)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
150	1.06	15.7	65	11
210	0.96	14.4	59.7	8.3
300	0.93	16.1	50.3	7.5

Tabella III: parametri caratteristici delle celle fabbricate partendo da differenti spessori di TiO₂ con RH=38%

Tale risultato è confrontabile con quello di Zhou et al.. Gli autori mostrano per la prima volta come le prestazioni dei dispositivi sono influenzate dalla percentuale di umidità relativa durante la lavorazione. In Fig. 12 è riportata la tabella del lavoro di Zhou et al. a diversi RH. Le celle realizzate in un range tra il 30 e il 40% hanno un'efficienza pari a circa il 12%, in linea con i nostri risultati.

Per verificare che un valore di umidità relativa intorno al 40% fosse ottimale anche al variare dello spessore dello scaffold, le celle ottenute partendo da substrati con 150 nm di m-TiO₂ sono state fabbricate anche con RH= 65%. Gli spettri EQE mostrati in Fig. 13a confermano che il 38% è il valore migliore per fabbricare i nostri dispositivi. Inoltre tale valore di RH permette una buona riproducibilità come mostrato in Fig. 13b.

	Humidity (%)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
hot plate	10	0.921 ± 0.035	18.6 ± 0.9	63 ± 4	11.0 ± 0.9
	20	0.928 ± 0.034	18.5 ± 0.9	64 ± 4	11.2 ± 0.9
	30	0.954 ± 0.028	18.9 ± 0.9	67 ± 3	12.2 ± 0.8
	40	0.941 ± 0.030	18.6 ± 1.0	66 ± 3	12.0 ± 0.9
	50	0.870 ± 0.040	17.1 ± 1.0	61 ± 5	9.1 ± 1.0
	60	0.791 ± 0.067	14.1 ± 1.2	56 ± 6	7.1 ± 1.1
	70	0.763 ± 0.082	14.5 ± 1.3	54 ± 6	6.0 ± 1.1
	80	0.755 ± 0.088	14.3 ± 1.5	52 ± 6	5.5 ± 1.0
	90	0.714 ± 0.088	14.0 ± 1.6	52 ± 6	5.2 ± 1.1

Figura 12: dati riportati nel lavoro di Zhou et al. [2]

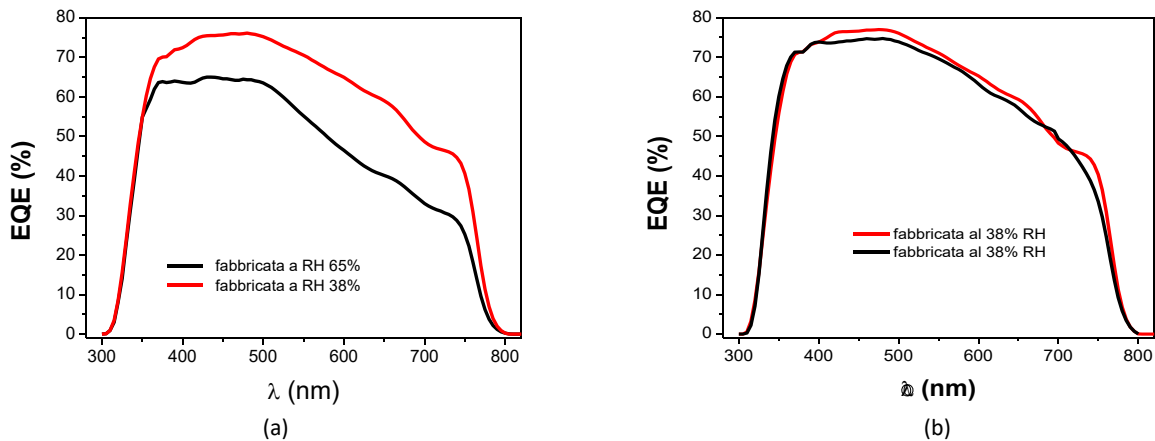
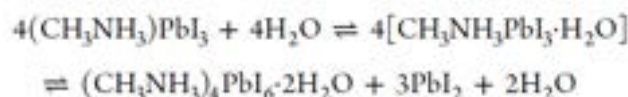


Figura 13: (a) spettri EQE di dispositivi realizzati in condizioni di differente umidità, (b) EQE di dispositivi ottenuti in giorni differenti con valore costante di umidità pari al 38%. Tutti i dispositivi sono stati preparati su substrati con 150 nm di m-TiO₂.

4.3.4 Influenza dell'umidità relativa sulla caratterizzazione delle celle e stabilità

Dagli studi condotti abbiamo verificato che la permanenza delle celle in ambiente non controllato determina un degrado delle prestazioni delle stesse celle. Questo degrado è probabilmente tanto veloce nelle prime fasi di esposizione delle celle all'aria da rendere difficoltosa la valutazione della loro efficienza iniziale. In figura 14 è mostrata la EQE del dispositivo misurata dopo pochi minuti di esposizione all'aria, che si calcola a partire dal momento nel quale il dispositivo viene scaricato dall'evaporatore dopo la deposizione del contatto di oro posteriore e passa quindi da condizioni di vuoto spinto all'aria, e la EQE dello stesso dispositivo a valle della misura J-V. In quest'ultimo caso si osserva un netto peggioramento della EQE per lunghezze d'onda maggiori di circa 550 nm (2,3 eV), valore corrispondente alla energy gap dello Ioduro di Piombo. La riduzione del segnale EQE è, quindi, probabilmente dovuta alla parziale riconversione della perovskite in PbI₂, per la presenza dell'acqua nell'ambiente, così come riportato da Leguy et al [14]:



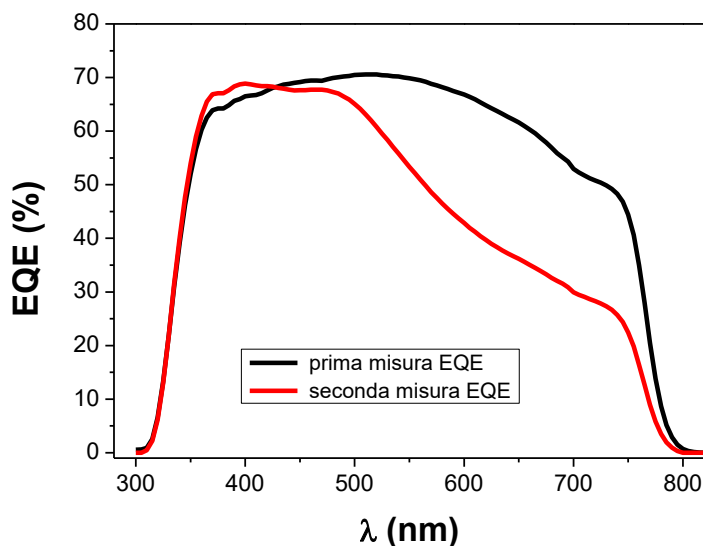


Figura 14: spettri EQE di un dispositivo misurato a pochi minuti dalla sua esposizione in aria e a valle della misura di J-V.

Questo degrado iniziale sembra essere così accentuato solo nei primi minuti di esposizione del dispositivo all'aria. Infatti, come è mostrato dalla Fig. 15, ripetendo la misura J-V il giorno successivo a quello in cui è stata effettuata la prima caratterizzazione della cella non è evidente un suo ulteriore degrado ($V_{oc} = 1V$, $J_{sc} = 13mA/cm^2$, $FF = 66\%$ ed efficienza pari a 8.6%)

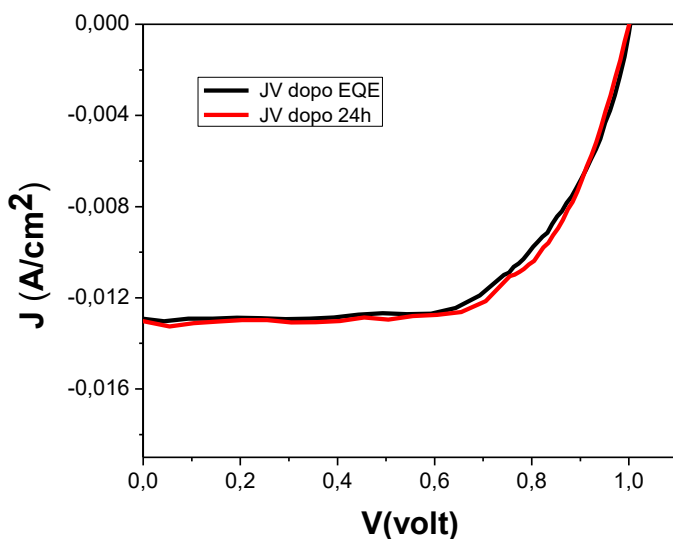


Figura 15: J-V dati riportati nel lavoro di Zhou et al. [2]

Questa analisi fa capire la difficoltà di valutare l'efficienza iniziale del dispositivo: nel caso in esame ad esempio il valore di corrente valutato dalla J-V ($13 mA/cm^2$) è pari a circa il 15% in meno di quello valutato dalla prima misura effettuata sul dispositivo, e cioè dalla EQE, pari a $15.6mA/cm^2$. Pertanto è plausibile affermare che tutti i valori di efficienza di dispositivo discussi nella presente relazione sottostimano in maniera non facilmente quantificabile il reale valore iniziale di efficienza. E', tuttavia, importante decidere un protocollo di caratterizzazione nel caso in cui le celle siano misurate in condizioni ambientali non controllate, in presenza di una consistente percentuale di umidità relativa, in modo da poter effettuare dei confronti relativi tra i vari dispositivi.

Per quanto riguarda uno studio di stabilità su tempi più lunghi, è stato verificato che i dispositivi rimangono stabili per un periodo di almeno 40gg. Tale studio è stato eseguito utilizzando il dispositivo con efficienza

iniziale pari al 11% di tabella III. Come è evidente dalle J-V in figura 16, il dispositivo dopo 40 giorni mantiene in massima parte la sua efficienza iniziale, perdendo solo lo 0.9% del valore iniziale. Misure sono in corso per monitorare un più lungo periodo di storage.

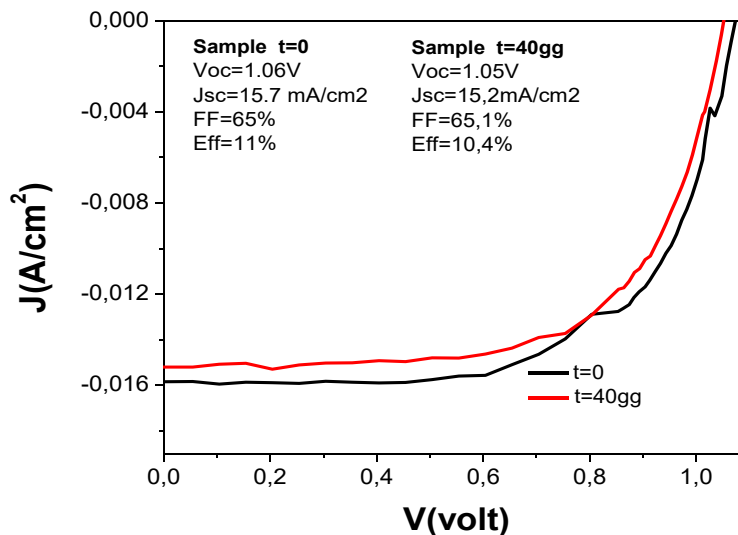


Figura 16: Caratteristiche J-V di una cella monitorata al tempo zero e dopo 40 giorni

4.4 Celle con AZO e nanorod di ZnO

Per quanto riguarda l'attività sulle celle a base di perovskite partendo da substrati vetro/FTO/c-TiO₂/AZO/NRs ZnO, sono stati innanzitutto depositati 15nm o 30 nm di AZO come seme per la crescita dei nanorod. Nelle Fig. 17 e 18 sono riportate le immagini, acquisite tramite FIB, dei nanorod di ZnO cresciuti sui due diversi spessori di AZO. In particolare dalle immagini si può notare la morfologia dei nanorod e la copertura superficiale degli stessi: i nanorod cresciuti su uno strato più sottile di AZO hanno una sezione minore dei nanorod ottenuti su 30 nm di AZO e sono di altezza superiore. In Fig. 19 viene anche mostrata una tipica cross section realizzata al FIB del dispositivo completo realizzato sui nanorod che consente di mettere in evidenza i diversi strati che compongono la cella solare.

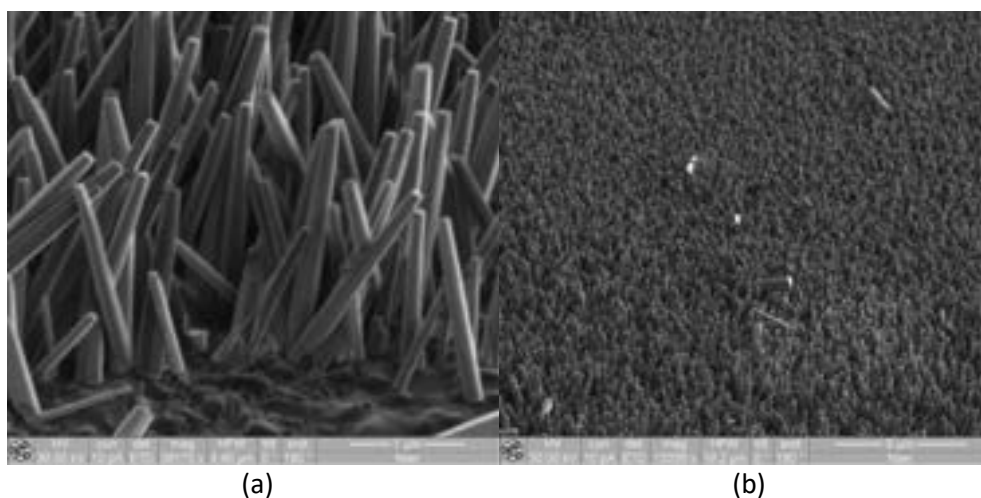


Figura 17: Immagini FIB di NRs ZnO cresciuti su: 15 nm di AZO depositati su FTO/c-TiO₂

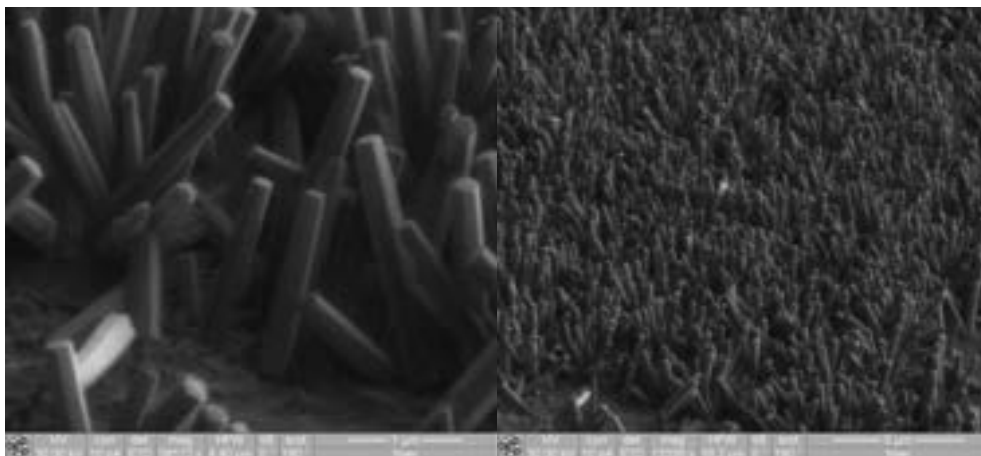


Figura 18: Immagini FIB di NRs ZnO cresciuti su: 30 nm di AZO depositati su FTO/c-TiO₂

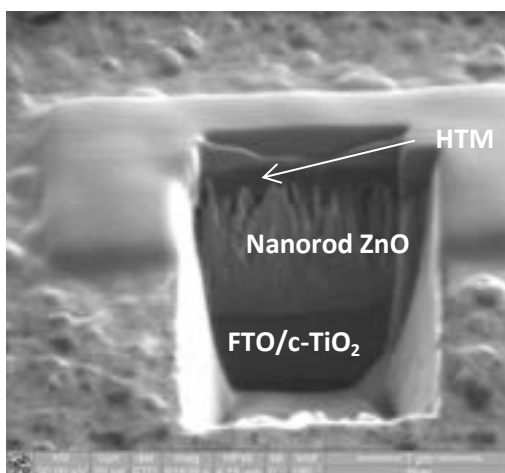


Figura 19: cross section di un tipico dispositivo realizzato su NRs ZnO

4.4.1 Caratterizzazione delle celle su AZO e nanorod di ZnO

In figura 20 vengono mostrati gli spettri EQE acquisiti in ambiente non controllato delle celle solari fabbricate con RH pari a 38%, utilizzando i due differenti spessori di AZO considerati (15 e 30 nm). La migliore prestazione si è avuta con 15 nm di AZO, probabilmente grazie alla più elevata area specifica dei nanorod che consente di migliorare la raccolta delle cariche fotogenerate. Anche nel caso dei dispositivi realizzati su nanorod di ZnO si conferma che le condizioni ottimali per la loro fabbricazione si ottengono per valori di umidità relativa intorno al 40%. Infatti dalla figura 21, dove sono mostrate le EQE di due celle ottenute in condizioni differenti di umidità relativa fissando lo spessore dell’AZO (15 nm), è evidente il grande incremento in termini di EQE (e quindi di corrente di corto circuito) ottenuto quando RH scende dal 65% al 38%.

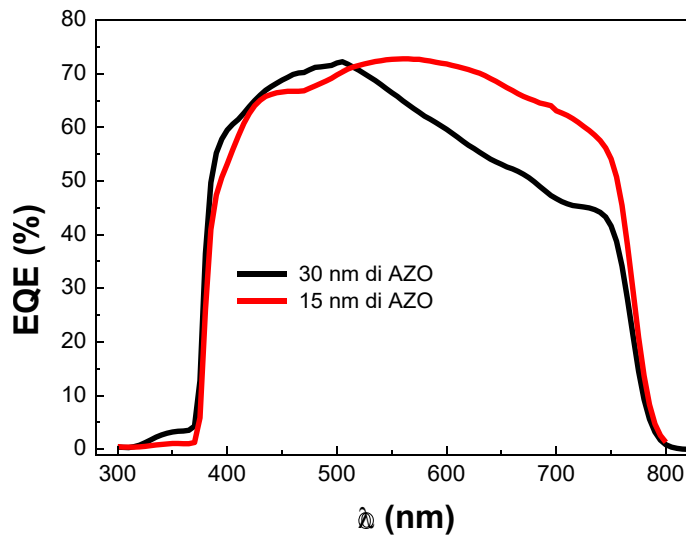


Figura 20: spettri EQE di celle realizzate su vetro/FTO/c-TiO₂/AZO/NRS ZnO con differenti spessori di AZO.

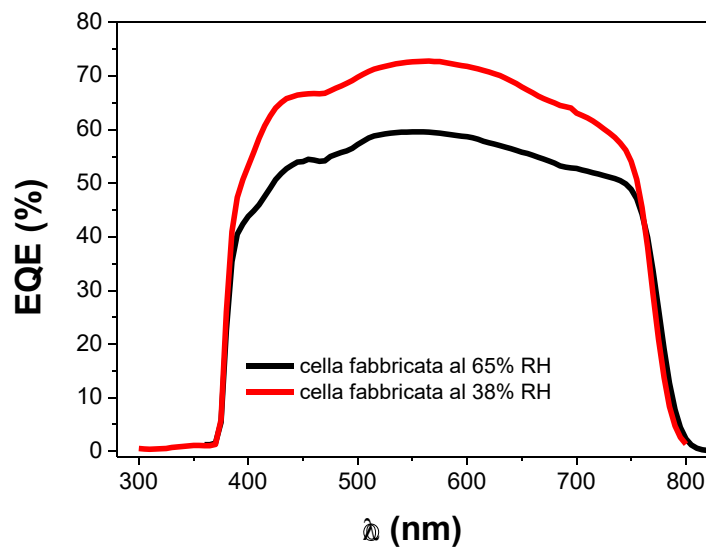


Figura 21: spettri EQE di celle realizzate in presenza di diversa umidità relativa (38% e 65%) su vetro/FTO/c-TiO₂/AZO/NRS ZnO con 15 nm di AZO.

Celle	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	Fill Factor (%)	Efficienza (%)
Sample 38%	670	16.1	43.8	4.8
Sample 65%	390	14.2	48.3	2.7

Tabella IV: parametri caratteristici delle celle fabbricate a differente umidità relativa partendo da substrati vetro/FTO/c-TiO₂/AZO/NRS ZnO con 15 nm di AZO.

L'efficienza di conversione valutata sui nostri dispositivi risulta ben al di sopra (incremento del 25%) di quella riportata in letteratura per la stessa tipologia di cella in condizioni ambientali non controllate [11].

5 Conclusioni

Nella presente annualità sono state realizzate diverse celle a base di perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, ottenute tramite processo sequenziale in clean room, fuori glove box, dove è stato possibile fissare la temperatura dell'ambiente di lavoro ma non l'umidità relativa che invece era fortemente influenzata dalle condizioni atmosferiche esterne al laboratorio. Diverse serie di campioni sono state realizzate e di volta in volta il valore di umidità relativa è stato registrato attraverso igrometri. I risultati qui riportati si riferiscono a serie di celle fabbricate in condizioni di umidità relativa pari al 15%, 38% e 65%, che corrispondono alle percentuali di umidità più spesso registrate.

Partendo da un substrato del tipo vetro/FTO/c-TiO₂ sono state realizzate celle con diverso strato trasportatore di elettroni: TiO₂ mesoporoso oppure nanorod di ZnO, ottenendo i migliori risultati quando la fabbricazione avveniva per valori di umidità relativa pari al 38%.

Per quanto riguarda le celle realizzate su substrati con TiO₂ mesoporoso l'efficienza migliore è stata pari al 11%, valore in linea con studi presenti in letteratura su dispositivi della stessa architettura e nelle stesse condizioni di lavoro.

Nel caso delle celle fabbricate utilizzando i nanorod di ZnO abbiamo ottenuto un'efficienza pari al 4.8%, valore che risulta superiore del 25% rispetto al risultato riportato in letteratura su dispositivi realizzati in ambiente non controllato. L'attività proseguirà valutando la possibilità di utilizzare substrati completamente realizzati in casa in cui il materiale trasportatore di elettroni sia a base di ossido di zinco.

6 Riferimenti bibliografici

1. J. Burschka, N. Pellet, S.-J. Moon, R. Humphry-Baker, P. Gao, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, "Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells", *Nature* 499, (2013) 316–319
2. Q. Zhou, Z. Jin, H. Li, J. Wang, "Enhancing performance and uniformity of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3-x\text{Cl}_x$ perovskite solar cells by air-heated oven assisted annealing under various humidities", *Scientific Reports*, DOI: 10.1038/srep21257, (2016)
3. H. Gao, C. Bao, F. Li, T. Tu, J. Yang, W. Zhu, X. Zhou, G. Fu, Z. Zou, "Nucleation and crystal growth of organo-inorganic lead halide perovskites under different relative humidity", *ACS appl. Mater. Interfaces*, 7, (2015) 9110-9117
4. J. You, Y.M. Yang, Z. Hong, T.-B. Song, L. Meng, Y. Liu, C. Jiang, H. Zhou, W.-H. Chang, G. Li, Y. Yang, "Moisture assisted perovskite film growth for high performance solar cells", *Applied Physics Letters*, 105 (2014) 183902
5. K. K. Bass, R. E. McAnally, S. Zhou, P. I. Djurovich, M. E. Thompson, B. C. Melot, "Influence of moisture on the preparation, crystal structure, and photophysical properties of organohalide perovskites" *Chem. Commun.*, (2014), 50,15819
6. G. Sfyri, C. V. Kumar, D. Raptis, V. Dracopoulos, P. Lianos, " Study of perovskite solar cells synthesized under ambient conditions and of the performance of small cell modules" *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 134 (2015) 60-63
7. H. S. Ko, J.-W. Lee, N.G. Park, "15.76% efficiency perovskite solar cells prepared under high relative humidity: importance of PbI_2 morphology in two step deposition of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ", *Journal of Materials Chemistry A*, 3, (2015) 8808-8815
8. Y. Xu, L. Zhu, J. Shi, X. Xu, J. Xiao, J. Dong, H. Wu, Y. Luo, D. Li, Q. Meng, "The effect of humidity upon the crystallization process of two step spin-coated organic-inorganic perovskites", *Chem. Phys. Chem.*, 17 (2016) 112-118
9. M. K. Gangishetty, R. W. J. Scott, T. Kelly, "Effect of relative humidity on crystal growth, device performance and hysteresis in planar heterojunction perovskite solar cells", *Nanoscale*, 8 (2016) 6300-6307
10. D.Y. Son, J.-H. Im, H.-S. Kim, N.-G. Park, "11% efficient perovskite solar cell based on ZnO nanorods: An effective charge collection system", *J. Phys. Chem. C*, 118 (2014) 16567-16573

11. H. Wang, L. Yan, J. Liu, J. Li, H. Wang, "Fabrication of well aligned ZnO nanorod photoanodes for perovskite solar cells", *J Mater Sci: Mater Electron* 27 (2016) 6872.
12. S. Hou, C. Li, "Aluminum-doped zinc oxide thin film as seeds layer effects on the alignment of zinc oxide nanorods synthesized in the chemical bath deposition", *thin solid films* 605 (2016) 37-43
13. Carnie, M. J., Charbonneau, C., Davies, M.L., Troughton. J., Watson, T. M., Wojciechowski, K., Snaith, H. J., Worsley D. A.: "A one-step low temperature processing route for organolead halide perovskite solar cells", *Electronic Supplementary Information (ESI) for Chem Commun.*, 2013, 49, pp. 7893-7895.
14. A. M. A. Leguy, Y. Hu, M. Campoy-Quiles, M. I. Alonso, O. J. Weber, P. Azarhoosh, M. van Schilfgaarde, M. T. Weller, T. Bein, J. Nelson, P. Docampo, P. R. F. Barnes, "Reversible Hydration of CH₃NH₃PbI₃ in Films, Single Crystals and Solar Cells, *Chem. Mater.* 2015, 27, 3397-3407

7 Abbreviazioni ed acronimi

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