



Ricerca di Sistema elettrico

## Sviluppo di strati sottili di $\text{TiO}_2$ per il trasporto di elettroni in dispositivi planari a base di perovskite

Antonio Aronne,  
Maria Luisa Addonizio, Claudio Imperato



UNIVERSITÀ DI NAPOLI  
FEDERICO II

## SVILUPPO DI STRATI SOTTILI DI $\text{TiO}_2$ PER IL TRASPORTO DI ELETTRONI IN DISPOSITIVI PLANARI A BASE DI PEROVSKITE

Antonio Aronne<sup>1</sup>, Maria Luisa Addonizio<sup>2</sup>, Claudio Imparato<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Dipartimento di Ingegneria Chimica, dei Materiali e della Produzione Industriale dell'Università di Napoli Federico II, <sup>2</sup>ENEA

Settembre 2018

### Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

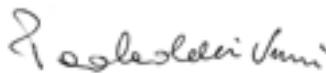
Piano Annuale di Realizzazione 2017

Area: Generazione di energia elettrica con basse emissioni di carbonio

Progetto: B.1.2: Ricerca su tecnologie fotovoltaiche innovative

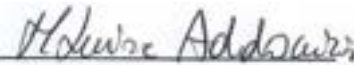
Obiettivo: Celle solari a base di film sottili innovativi di perovskiti e kesteriti. Subtask a.1 Celle solari a singola giunzione a base di perovskite ibrida

Responsabile del Progetto: Paola Delli Veneri- ENEA



Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Sviluppo di strati sottili di  $\text{TiO}_2$  per il trasporto di elettroni in dispositivi planari a base di perovskite".

Responsabile scientifico ENEA: Dott.ssa Maria Luisa Addonizio



Responsabile scientifico Università di Napoli Federico II: prof. Antonio Aronne

## Indice

|   |    |
|---|----|
| SOMMARIO.....   | 4  |
| 1 INTRODUZIONE .....  | 5  |
| 2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....                                    | 7  |
| 2.1 METODOLOGIE SPERIMENTALI UTILIZZATE .....   | 7  |
| 2.2 SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DEI FILM DI TiO <sub>2</sub> PURO .....                 | 10 |
| 2.3 SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DEI FILM DI IBRIDI A BASE DI TiO <sub>2</sub> .....     | 14 |
| 2.4 SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DEI FILM DOPPIO STRATO A BASE DI TiO <sub>2</sub> ..... | 22 |
| 2.5 SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DEI FILM DI TiO <sub>2</sub> DROGATO CON Zr .....       | 24 |
| 2.6 DEPOSIZIONE DI PEROVSKITE SU FILM DI TiO <sub>2</sub> .....                         | 28 |
| 3 CONCLUSIONI.....  | 30 |
| 4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI .....   | 31 |
| 5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....  | 32 |
| 6 CURRICULUM SCIENTIFICO DEL GRUPPO DI LAVORO IMPEGNATO NELL'ATTIVITÀ .....             | 33 |

## Sommario

Il presente report illustra l'attività di ricerca riguardante lo sviluppo di una procedura semplice, economica e versatile che utilizza basse temperature di processo per l'ottenimento di film sottili di  $\text{TiO}_2$  da utilizzare per la realizzazione dello strato che funge da trasportatore di elettroni in celle solari a base di perovskite in configurazione planare, come previsto dall'accordo di collaborazione tra il Centro Ricerca ENEA di Portici e il Dipartimento di Ingegneria Chimica, dei Materiali e della Produzione Industriale dell'Università di Napoli Federico II.

La sperimentazione ha riguardato la sintesi sol-gel di film sottili, sia mono- che multi-strato, costituiti sia da  $\text{TiO}_2$  puro che da ibridi a base di  $\text{TiO}_2$ , questi ultimi ottenuti utilizzando come fase organica l'acetilacetone (2,4-Pentandione) ed il dibenzoilmetano (1,3-Difenil-1,3-propandione). La realizzazione di questi processi di sintesi ha richiesto l'ottimizzazione sia delle condizioni di idrolisi del precursore molecolare del titanio, il titanio (IV) n-butossido, che dei parametri di ottenimento dei film per *spin-coating*. Si sono ottenuti sia film cristallini che amorfi. I film cristallini di  $\text{TiO}_2$  puro sono stati impiegati per la realizzazione di dispositivi che hanno mostrato sia valori di densità di corrente (intorno ai 22 mA/cm<sup>2</sup>) che di tensione a circuito aperto (prossimi a 1,0 V) molto elevati anche se presentano *fill factor* troppo basso, compromettendo l'efficienza energetica complessiva del dispositivo.

La produzione dei film amorfi, ottenuti a seguito di trattamenti termici inferiori a 150 °C, è stata esplorata in quanto essa rappresenta la pre-condizione per poter estendere questa tecnologia a dispositivi che utilizzano substrati polimerici flessibili contraddistinti da un basso costo di produzione. Essa ha riguardato non solo i film ibridi ma anche quelli a doppio strato e quelli drogati con zirconio. Essi mostrano promettenti valori di resistività e di porosità, che sembrano migliori nel caso dei film a doppio strato. In tutti i casi l'irraggiamento UV produce sia un aumento della densità dei film che un considerevole miglioramento delle caratteristiche elettriche. Infine per valutare la qualità dell'interfaccia strato trasportatore di elettroni/perovskite ottenuta utilizzando le diverse tipologie di film preparati, si sono esaminate le caratteristiche morfologiche di alcune interfacce, realizzate depositando strati di perovskite di diverso spessore su alcuni dei film ibridi preparati.

## 1 Introduzione

Le celle solari ibride organico-inorganico a base di perovskite rappresentano una delle tecnologie più promettenti per l'ottenimento di dispositivi fotovoltaici a basso costo [1]. L'idea guida che ha portato allo sviluppo di questi dispositivi è quella di individuare per ciascun componente della cella il materiale più idoneo, in termini di ampia disponibilità ed abbondanza, di facilità di ottenimento mediante procedure di sintesi a basso costo, al fine di realizzare una cella solare ad alta efficienza. Lo strato attivo di questi dispositivi è costituito da trihalogenuri organometallici a struttura perovskitica, la cui formula generale può essere espressa come  $AMX_3$ , dove si indica con A un catione monovalente quali il cesio ( $Cs^+$ ), il metilammonio ( $CH_3NH_3^+$ ), il formamidinio ( $HN=CHNH_3^+$ ); con M un catione bivalente quali il piombo ( $Pb^{2+}$ ), lo stagno ( $Sn^{2+}$ ); con X un anione alogenuro, quali il cloruro ( $Cl^-$ ), il bromuro ( $Br^-$ ), lo ioduro ( $I^-$ ) [2-5]. Questi materiali esibiscono una serie di caratteristiche molto favorevoli, quali elevata efficienza di assorbimento nell'intervallo spettrale del visibile, una lunghezza di diffusione dei portatori di carica (cioè la distanza media che un portatore di carica percorre tra la sua generazione e la successiva ricombinazione) dell'ordine dei micron, un band gap variabile tra 1,1 e 2,3 eV a seconda del tipo di catione e/o di alogenuro utilizzati, contribuendo in modo rilevante alla sensazionale crescita dell'efficienza di conversione energetica riscontrata per questo tipo di celle solari, passando dal 3,8% nel 2009 [6] al 22,1% nel 2016 [7-8], una crescita mai registrata in così poco tempo per un materiale fotovoltaico [9].

L'efficienza energetica di queste celle solari oltre che dipendere dalle caratteristiche dello strato attivo è influenzata in modo rilevante dalle caratteristiche dinamiche dei portatori di carica lungo l'intero dispositivo e quindi dal tipo di architettura del dispositivo, cioè dal modo in cui vengono realizzate le interfacce tra lo strato di perovskite e i due elettrodi: lo strato che funge da trasportatore di elettroni (*electron transport layer*, ETL) e l'altro che funge da trasportatore di lacune (*hole transport layer*, HTL) agli elettrodi [10]. Infatti a seguito dell'assorbimento della radiazione solare da parte dello strato attivo si generano al suo interno coppie di portatori di cariche (elettrone-lacuna) che devono attraversare lo strato di perovskite e raggiungere, attraverso le interfacce, gli elettrodi. In particolare lo strato ETL svolge un ruolo primario nel determinare l'efficienza energetica dell'intero dispositivo in quanto serve sia ad estrarre e trasportare gli elettroni foto-generati sia a bloccare le lacune elettroniche per evitare la ricombinazione della coppia [11]. Pertanto le principali caratteristiche dello strato ETL che devono essere controllate sono quelle elettroniche con particolare riferimento alla conducibilità elettrica, all'allineamento dei livelli energetici con quelli dello strato di perovskite, in particolare quello tra i livelli di Fermi tra i due materiali che influenza fortemente il valore del voltaggio di cella a circuito aperto ( $V_{oc}$ ), la sua morfologia, e queste non possono che dipendere dalla procedura di ottenimento del materiale.

Sebbene il tipo di architettura che sembra finora garantire migliore efficienza e stabilità è quello in cui uno strato mesoporoso di  $TiO_2$  o  $Al_2O_3$  viene inserito all'interfaccia perovskite/ETL per migliorare l'efficienza del trasporto di carica all'interfaccia (architettura mesoscopica), recentemente grande interesse ha suscitato un'architettura di dispositivo più semplice del tipo: elettrodo frontale (ossido trasparente e conduttivo tipicamente costituito da FTO, ossido di stagno drogato con fluoro, e/o ITO, ossido di stagno drogato con indio)/ETL/perovskite/HTL/elettrodo metallico posteriore (architettura planare), in cui lo strato ETL è direttamente in contatto con quello della fase attiva. Il crescente interesse per quest'ultimo tipo di architettura nasce dalla possibilità di realizzare moduli fotovoltaici leggeri e flessibili utilizzando substrati polimerici, che richiedono l'utilizzo di tecniche di sintesi a bassa temperatura (inferiore ai 150 °C) dei vari componenti della cella, ed alla realizzazione di alcuni tipi di architetture tandem, in cui la cella superiore di tipo perovskitico viene assemblata su quella inferiore a film sottile a base di silicio [12].

In un dispositivo planare l'influenza delle caratteristiche dello strato ETL sull'efficienza energetica della cella assume maggior rilievo. Pertanto la ricerca di materiali con caratteristiche elettroniche idonee e soprattutto l'ottimizzazione della loro procedura di ottenimento utilizzando tecniche di sintesi non dispendiose, sia da un punto di vista energetico che economico, rappresenta ancora un'affascinante sfida per la comunità scientifica internazionale.

Tra gli ossidi semiconduttori proposti come materiali per la realizzazione di strati ETL per celle solari a base di perovskite senz'altro l'ossido di titanio ( $\text{TiO}_2$ ) è quello più utilizzato ed è il materiale di cui è costituito lo strato ETL dei dispositivi più efficienti finora realizzati [13].

In questo contesto è in atto da alcuni anni una proficua attività di ricerca tra il Centro Ricerche ENEA di Portici e il Dipartimento di Ingegneria Chimica, dei Materiali e della Produzione Industriale dell'Università di Napoli Federico II rivolta alla preparazione ed alla caratterizzazione ottica, morfologica ed elettrica di film sottili di  $\text{TiO}_2$  puro e di film ibridi organico-inorganico a base di  $\text{TiO}_2$ , adatti a realizzare l'interfaccia anodica TCO/perovskite in celle solari a perovskite con struttura planare. Questi film vengono preparati mediante la tecnica sol-gel, una metodologia di sintesi da soluzione semplice e versatile che consente di ottenere film densi e privi di difetti dell'ossido metallico a partire da una soluzione colloidale di un suo precursore molecolare mediante una serie di stadi successivi, che prevedono dapprima l'idrolisi e la policondensazione della soluzione iniziale per permettere la formazione dei legami  $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$  e generare una soluzione stabile, la soluzione scorta finale, da cui poter ottenere successivamente i film mediante *spin-coating*. Durante questo stadio le reazioni di policondensazione si completano e, contemporaneamente, si ha l'evaporazione del solvente e delle molecole ottenute come sottoprodotto delle reazioni di policondensazione, con la formazione di un film umido (*gel*), che deve poi essere trasformato nel prodotto finale mediante opportuni trattamenti termici. Utilizzando tale procedura di sintesi è possibile modulare le caratteristiche chimico-fisiche del prodotto finale mediante il controllo dei parametri di processo quali il tipo di precursore molecolare del titanio, l'agente complessante utilizzato per modulare la velocità di idrolisi dell'alcolossido metallico, il pH dell'ambiente di reazione, le condizioni con cui viene realizzato il processo di spin-coating, le temperature e i tempi dei trattamenti termici richiesti per densificare i film umidi ed ottenere il prodotto finale.

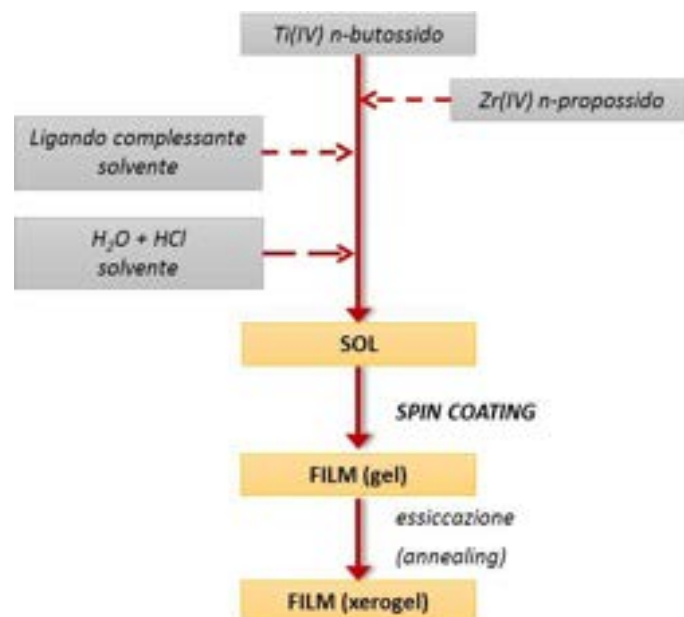
Nell'ambito dell'accordo di collaborazione di quest'anno, la sperimentazione si è articolata in diversi filoni paralleli. Uno ha riguardato lo studio e l'ottimizzazione dei parametri di processo per l'ottenimento di film sottili mono- e multi-strato sia di  $\text{TiO}_2$  puro che ibridi. Si sono esplorate diverse condizioni di idrolisi del precursore del titanio, il titanio (IV) n-butossido, ricorrendo o alla diluizione della soluzione di partenza o all'utilizzo di agenti complessanti per il controllo della sua reattività. I film di  $\text{TiO}_2$  puro sono stati preparati sia in forma amorfa che cristallina con finalità diverse. La produzione dei film amorfi, ottenuti a seguito di trattamenti termici inferiori a  $150\text{ }^\circ\text{C}$ , rappresenta la precondizione per poter estendere questa tecnologia a dispositivi che utilizzano substrati polimerici flessibili, mentre i film nanocristallini di  $\text{TiO}_2$  anatasio sono stati preparati come riferimento per il loro impiego in prototipi di dispositivi realizzati in collaborazione con il Centro di Ricerca ENEA di Portici. I film ibridi sono stati ottenuti utilizzando come agenti complessanti del  $\text{Ti}^{4+}$  sia l'acetilacetone (2,4-pentandione, *Hacac*) che un suo derivato difenililico (1,3-Difenil-1,3-propandione, dibenzoilmetano, *dbm*) al fine di valutare l'effetto della componente organica sulle caratteristiche dei film, quali la conducibilità elettrica e la trasparenza alla radiazione solare. In particolare, sulla base dei dati preliminari ottenuti nella sperimentazione svolta nella precedente annualità e su recenti dati di letteratura [13-15], si è investigato l'effetto dell'irraggiamento UV che, modificando la struttura del film mediante rimozione/decomposizione parziale e/o completa della componente organica, ne migliora la compattezza e quindi la performance di conduzione elettrica. Inoltre, per alcuni film ibridi si è esplorata la possibilità di funzionalizzare l'interfaccia TCO/ETL mediante l'aggiunta di un altro strato sottile di  $\text{TiO}_2$  puro amorfo, ottenuto dopo un trattamento termico a bassa temperatura ( $80\text{ }^\circ\text{C}$ ), realizzando la sequenza FTO/ $\text{TiO}_2$  amorfo/ $\text{TiO}_2$ -ibrido nel tentativo di migliorare il trasferimento di elettroni all'interfaccia. Infine, si è incominciata ad esplorare la possibilità di modificare la struttura elettronica dei film di  $\text{TiO}_2$  attraverso un opportuno drogaggio con Zr che dovrebbe migliorare l'allineamento dei potenziali di banda tra lo strato di ETL e quello perovskitico riducendo così la tipica isteresi nelle curve densità di corrente-voltaggio mostrata dall'ossido metallico [16, 17]. Questo ha comportato la messa a punto delle condizioni di idrolisi della soluzione iniziale che conteneva entrambi i precursori, quello del titanio e quello dello zirconio, lo zirconio (IV) n-propossido, al fine di ottenere soluzioni scorta stabili da cui ottenere i film. Infine, si sono esaminate le caratteristiche morfologiche dell'interfaccia ETL/perovskite realizzata depositando uno strato di perovskite di differente spessore su alcuni film realizzati in questa sperimentazione.

## 2 Descrizione delle attività svolte e risultati

### 2.1 Metodologie sperimentali utilizzate

Nella preparazione delle soluzioni scorta per la sintesi dei film sono stati utilizzati i seguenti reagenti: titanio(IV) n-butossido,  $Ti(OBu)_4$  (97+%), zirconio(IV) n-propossido (70 wt% in 1-propanolo), acetilacetone, (*acacH*, 99+%), dibenzoilmetano (*dbm*, 99%), 1-propanolo (99.80+%), cicloesano (99%), acido cloridrico (37 wt%), tutti forniti dalla Sigma-Aldrich, e acqua deionizzata. La sintesi è stata svolta mediante il metodo sol-gel associato allo spin coating. La procedura generale di preparazione e deposizione dei sol è illustrata nello Schema 1 e descritta in maggiore dettaglio nelle sezioni relative ai diversi campioni. Sono state preparate quattro tipologie di film:

- film di  $TiO_2$  puro, amorfi (da una soluzione diluita di  $Ti(IV)$  n-butossido) e cristallini (mediante trattamento termico di film amorfi);
- film ibridi di  $TiO_2$  con acetilacetone o dibenzoilmetano, come complessanti organici aggiunti al precursore prima della soluzione idrolitica;
- film doppio strato  $TiO_2/TiO_2$ -acetilacetonato;
- film di  $TiO_2$  drogato con zirconio, aggiungendo l'opportuna quantità di  $Zr(IV)$  n-propossido al precursore di  $Ti$ , e impiegando acetilacetone come complessante organico.



**Schema 1. Procedura generica adottata per la preparazione di film a base di  $TiO_2$ .**

Tre diversi tipi di substrati sono stati utilizzati per la deposizione dei film: vetrini di boro-alluminosilicato, di dimensioni 3 cm x 3 cm, per la caratterizzazione generale; wafer di silicio (100) per la spettroscopia FTIR e vetrini ricoperti da FTO (Solaronix) per la costruzione dei prototipi di celle solari. Un accurato lavaggio dei substrati è necessario per garantire una deposizione uniforme del film. Per i substrati in vetro è stata seguita una procedura in più fasi, coadiuvando la pulizia in bagno a ultrasuoni.

1. Acqua deionizzata e detergente, in bagno a ultrasuoni (3 min);
2. Soluzione di NaOH 0,75 M, in ultrasuoni (15 min);
3. Acetone (risciacquo);

4. Etanolo, in ultrasuoni (5 min);
5. Soluzione di lavaggio H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/NH<sub>4</sub>OH = 5:1:1 (v/v) (10 min a ca. 70 °C).

L'ultimo passaggio in una soluzione ossidante di perossido di idrogeno e idrossido d'ammonio ha lo scopo di rimuovere gli ultimi residui organici dalla superficie, in alternativa a un trattamento UV/ozono o al plasma. Tra uno *step* e l'altro i vetrini sono stati sciacquati con acqua deionizzata ed al termine della procedura sono stati asciugati con un leggero getto d'aria. Per i vetrini coperti da FTO lo stadio di lavaggio nella soluzione di NaOH è stato sostituito da acqua deionizzata.

Lo strumento impiegato per la deposizione è uno *spin coater* Laurell WS-650 Series. Sono state adoperate velocità di rotazione di 2000 o 4000 rpm, con accelerazione di 1000 o 2000 rpm/s, per un tempo di 30 s.

L'essiccazione dei film è stata effettuata in stufa a 80 °C per 10 min; nel caso dei film multistrato, l'essiccazione è stata ripetuta dopo ciascuna deposizione. I trattamenti di *annealing* sono stati condotti sui film a 150 o 400 °C per 1 h in un forno tubolare con un gradiente di riscaldamento di 10 °C/min o 5 °C/min.

Una selezione di campioni è stata sottoposta ad un trattamento UV, irradiando i film sotto una lampada UV ad elevata intensità per un tempo compreso fra 10 e 30 min; questi sono indicati dalla sigla "-uv" aggiunta al nome.

La morfologia e le proprietà di superficie dei substrati sono state analizzate mediante microscopia ottica in trasmissione (Zeiss mod. Axiopot) e microscopia a forza atomica (AFM, Veeco mod. NSIV).

La natura amorfa o cristallina dei film è stata studiata mediante diffrazione ai raggi X, utilizzando un diffrattometro Panalytical X'Pert PRO MRD con radiazione CuK $\alpha$  ( $\lambda = 0.154056$  nm). La configurazione ad incidenza radente è stata scelta per ottenere la massima sensibilità nel determinare la struttura cristallina dei film. Gli spettri ai raggi X ad incidenza radente (GIXRD) sono stati registrati ad un angolo di incidenza pari a 0,5°. La dimensione media dei nanocristalli di TiO<sub>2</sub> (*d*) è stata determinata utilizzando la formula di Scherrer:

$$d = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta}$$

dove *K* è una costante (*K* = 0.9),  $\lambda$  è la lunghezza d'onda dei raggi X (nm),  $\beta$  l'ampiezza a mezza altezza del picco principale di diffrazione (rad) e  $\theta$  è l'angolo di Bragg (rad).

Lo spessore dei film è stato misurato tramite un profilometro (Profiler v. 8, KLA Tencor), dopo aver inciso il film con un bisturi. Lo spessore è stato misurato in più punti del film, considerando poi il valore medio dei dati raccolti.

L'indice di rifrazione dei film ed il loro spessore è stato derivato da misure ellissometriche utilizzando un ellissometro Woollam VB400.

La porosità di un film (*p*), noto il suo indice di rifrazione a una data lunghezza d'onda, ad esempio 550 nm (*n*), può essere ricavata mediante la seguente formula:

$$p = \frac{n^2 - 1}{n_d^2 - 1}$$

dove *n<sub>d</sub>* è l'indice di rifrazione a 550 nm di un film di TiO<sub>2</sub> anatasio di riferimento (*n<sub>d</sub>* = 2.52) [18, 19].

Le proprietà di trasmittanza e riflettanza della radiazione sono state misurate mediante spettrofotometria nell'intervallo UV-vis-NIR con l'ausilio di uno spettrofotometro a doppio raggio della Perkin Elmer modello Lambda 900 (L900) dotato di sfera integratrice operante nell'intervallo 200–2500 nm.

La struttura e composizione di alcuni film è stata analizzata tramite spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier (FTIR), su uno spettrometro Nicolet, mod. Nexus, dotato di un detector DTGS KBr. Gli spettri sono stati registrati in trasmittanza su film depositati su wafer di silicio nell'intervallo 4000-400 cm<sup>-1</sup>.

La resistività elettrica è stata ricavata a partire da misure di corrente, applicando tensioni crescenti (da 1 a 80 V) dopo aver realizzato dei contatti paralleli di argento. La resistività  $\rho$  (in  $\Omega \cdot \text{cm}$ ) è data dalla formula:

$$\rho = \frac{V L S}{I d}$$

dove V indica la tensione (V), I la corrente (A), L, d e S indicano rispettivamente lunghezza dei contatti, distanza tra i contatti e spessore del film (cm).

Prove preliminari di fabbricazione di celle solari a perovskite con architettura planare sono state svolte utilizzando come substrati film di TiO<sub>2</sub> cristallino, depositati su FTO a partire da una soluzione di titanio n-butossido. Questa tipologia di film, dalla preparazione simile a quella riportata in altri lavori, è stata scelta per semplificare il confronto con risultati di letteratura e permettere l'ottimizzazione delle condizioni di preparazione della cella. Lo strato di perovskite (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>) è stato depositato per spin coating in seguito a irradiazione UV della superficie del film di TiO<sub>2</sub>. Uno strato di Spiro-MeOTAD, utilizzato come trasportatore di lacune, è stato depositato per spin coating. I parametri delle celle così ottenute sono stati misurati con simulatore solare in condizioni AM1.5.

## 2.2 Sintesi e caratterizzazione dei film di TiO<sub>2</sub> puro

La preparazione di film di TiO<sub>2</sub> puro mediante sol-gel richiede particolari precauzioni. Il precursore molecolare del Ti, il titanio n-butossido, essendo molto sensibile all'idrolisi, presenta una forte reattività in presenza delle normali condizioni di umidità richiedendo stringenti condizioni per la sua manipolazione. Infatti per la preparazione della soluzione iniziale la quantità richiesta di precursore viene prelevata per pesata sotto dry-box e mescolata con l'opportuna quantità di 1-propanolo assoluto. In questo caso il controllo dell'idrolisi è stato ottenuto agendo sul grado di diluizione della soluzione iniziale utilizzando come valori della concentrazione 0,10 M e 0,30 M. La soluzione scorta 0,10 M ha mantenuto la sua integrità per oltre due settimane mentre quella di concentrazione 0,30 M presentava dopo 15 giorni la formazione di piccole particelle di osso-idrossido di titanio. In ogni caso tutti i film sono stati preparati tra 3 e 7 giorni da quando la soluzione iniziale è stata esposta all'aria. Dalla soluzione scorta 0,10 M sono stati ottenuti i film mono-strato T1 e bi-strato T2 utilizzando una velocità di spinning di 2000 rpm. Questi film, essiccati alla temperatura di 80 °C (film *dried*), risultano amorfi, pertanto i film nanocristallini di TiO<sub>2</sub> anatasio sono stati ottenuti per successivo trattamento termico a 400 °C per 1 ora (*annealing*). Al fine di incrementare lo spessore film mono-strato T1-a si è utilizzato un programma di velocità di spinning che prevedeva il raggiungimento della velocità di 2000 rpm attraverso uno stadio iniziale in cui la velocità è stata mantenuta per 5 s al valore di 1000 rpm. Invece nel caso del film bi-strato T2-a la velocità di spinning è stata mantenuta costantemente al valore di 2000 rpm. Infine il film mono-strato nanocristallino T3-a è stato preparato a partire dalla soluzione scorta di concentrazione 0,30 M utilizzando lo stesso programma di velocità di spinning utilizzato per il film mono-strato T1-a. Le condizioni utilizzate per la preparazione dei film di TiO<sub>2</sub> puri sono riassunte in Tabella 1.

**Tabella 1. Condizioni di preparazione dei film di TiO<sub>2</sub> amorfi (T) e cristallini (T-a), relativo spessore e trasmittanza media nell'intervallo 380-1000 nm.**

| Film | [Ti]<br>(mol/L) | Velocità<br>spinning<br>(rpm) | Temp.<br>annealing<br>(°C) | Strati | Spessore<br>(nm) | Trasmittanza<br>media |
|------|-----------------|-------------------------------|----------------------------|--------|------------------|-----------------------|
| T1   | 0,10            | 2000                          | -                          | 1      | 21               | 90%                   |
| T2   | 0,10            | 2000                          | -                          | 2      | 42               | 87%                   |
| T1-a | 0,10            | 1000/<br>2000                 | 400                        | 1      | 11               |                       |
| T2-a | 0,10            | 2000                          | 400                        | 2      | 17               |                       |
| T3-a | 0,30            | 1000/<br>2000                 | 400                        | 1      | 56               | 81%                   |

Le proprietà ottiche ed elettriche dei film sono fortemente influenzate dal loro spessore, per cui la determinazione di questo parametro riveste una rilevante importanza nella caratterizzazione delle loro caratteristiche chimico-fisiche. Per questo motivo lo spessore di alcuni film è stato determinato attraverso due tecniche indipendenti: la profilometria e l'ellissometria. L'accordo dei dati risulta molto soddisfacente e consente di stabilire che i valori riportati in Tabella 1 sono affetti da un errore inferiore al 5%. Dall'analisi di questi dati sembra evidente che sia la concentrazione della soluzione iniziale sia il programma della velocità di spinning adottato rivestono un effetto rilevante sullo spessore, come atteso. Infatti partendo da una soluzione di concentrazione pari a 0,10 M lo spessore per singolo strato dei film essiccati a 80 °C si aggira intorno a 20 nm adottando una velocità di spinning pari a 2000 rpm. Il trattamento di *annealing* necessario per promuovere la cristallizzazione riduce fortemente il valore dello spessore, quasi dimezzandolo, come conseguenza del fatto che a temperatura più elevata si completa la rimozione del solvente e dei sottoprodotti

della reazione di policondensazione. L'effetto combinato dell'aumento della concentrazione iniziale al valore di 0,30 M e del programma di spinning che prevede uno stadio intermedio a 1000 rpm consentono di ottenere un film mono-strato (T3-a) che a seguito del trattamento di *annealing* presenta un considerevole spessore di 56 nm.

La morfologia della superficie, osservata principalmente mediante microscopio ottico (Figura 1), mostra generalmente un'elevata regolarità ed uniformità, sebbene impiegando una soluzione di solo titanio butossido, senza ligandi stabilizzanti, è più facile la formazione di aggregati dovuti alla parziale idrolisi in soluzione, che possono presentarsi come impurità sulla superficie dello strato depositato. L'effetto della crescita dei grani sull'aspetto della superficie di film trattati a 400 °C è osservabile ad elevato ingrandimento (Figura 1, campione T3-a).

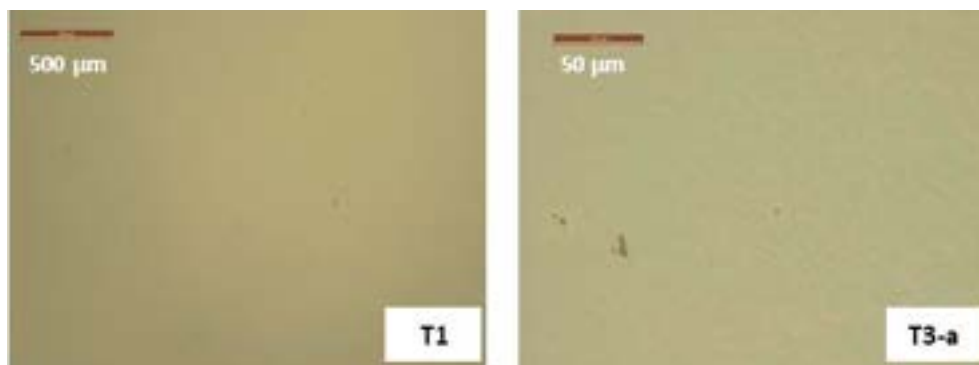


Figura 1. Immagini di microscopia ottica su due film di TiO<sub>2</sub>, amorfo (T1) e cristallino (T3-a), a diversi ingrandimenti.

Il comportamento alla cristallizzazione dei film di questa serie, è mostrato in Figura 2: per ciascuno di essi si osserva la formazione di nanocristalli di anatase, il polimorfo più stabile del TiO<sub>2</sub> a bassa temperatura, in una matrice amorfa. La dimensione media dei nanocristalli, valutata dalla formula di Scherrer, risulta essere pari a circa 8 nm. L'intensità relativa dei picchi di diffrazione risulta leggermente inferiore per il film T1-a, che presenta lo spessore più basso.

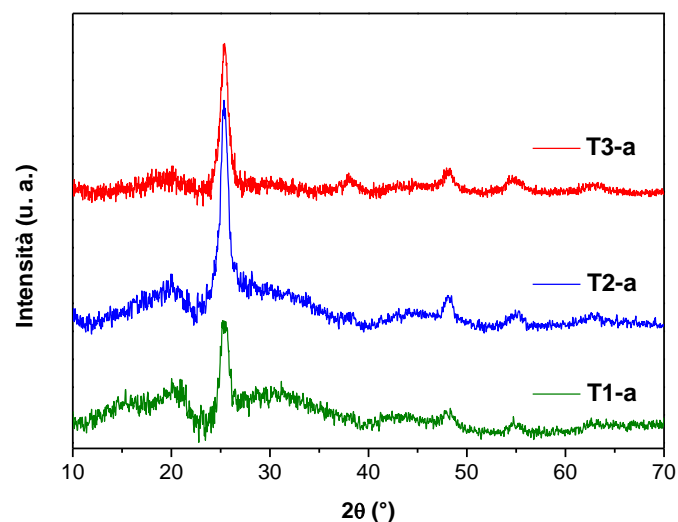
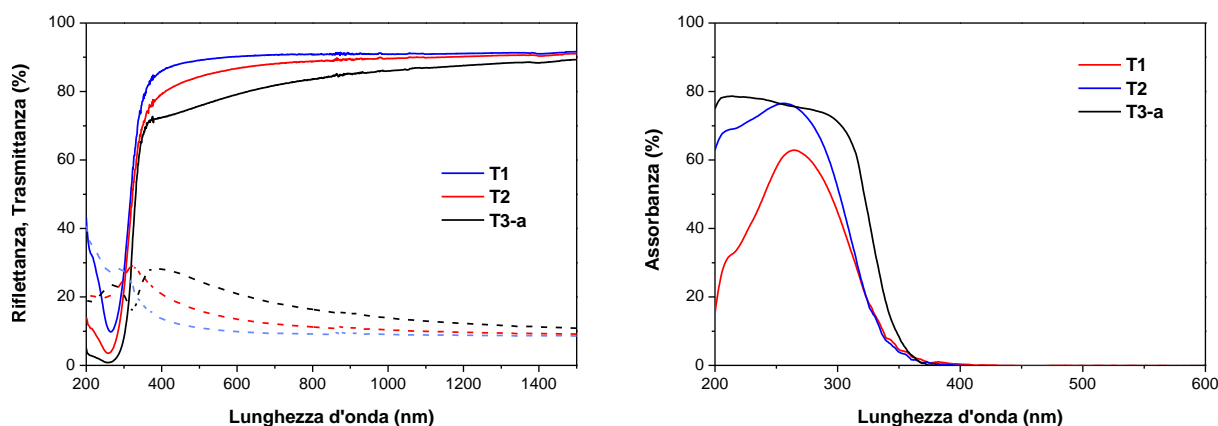


Figura 2. Spettri di diffrazione GIXRD dei film T1-a, T2-a e T3-a dopo *annealing* a 400 °C per 1 h.

Le caratteristiche ottiche dei film devono essere tali da soddisfare il requisito imposto dal loro utilizzo nel dispositivo fotovoltaico, che è quello di esibire un'elevata trasparenza in un ampio intervallo di valori di lunghezza d'onda. Tale requisito è stringente per quei dispositivi che utilizzano una configurazione in cui il film si trova a contatto con l'elettrodo frontale, poiché determina la frazione di luce che raggiunge lo strato attivo di perovskite. In Figura 3 vengono mostrati gli spettri di trasmittanza, riflettanza ed assorbanza registrati nell'intervallo 200-1500 nm (UV-vis-NIR) per i film T1, T2 e T3-a. In Tabella 1 sono riportati i valori medi di trasmittanza nell'intervallo di maggior interesse (380-1000 nm), che rappresentano un indice della trasparenza dello strato. È evidente l'influenza dello spessore dei film sui valori di trasmittanza. Infatti il film più sottile, il T1, presenta i valori di trasmittanza più elevati nell'intero intervallo di lunghezze d'onda esplorato, mentre quello più spesso, il T3-a, presenta i valori di trasmittanza più bassi, anche in relazione alla sua struttura nanocristallina, conservando comunque un valore di trasmittanza media pari all'81%.



**Figura 3. Spettri UV-vis-NIR dei film T1, T2 e T3-a mostrati in trasmittanza (curve a tratto pieno) ed in riflettanza (curve tratteggiate) a sinistra, ed in assorbanza a destra.**

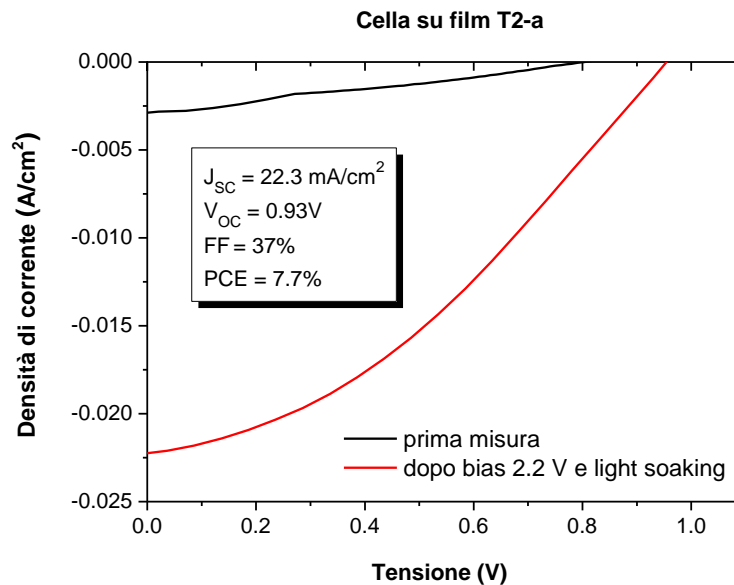
Per quanto riguarda gli spettri di assorbanza, essi presentano una banda di assorbimento nell'intervallo UV tipica dell'ossido di titanio sia in forma amorfa, T1 e T2, che cristallina, T3-a. I corrispondenti valori di energia di *band gap*, valutati tramite la linearizzazione del relativo Tauc plot (o alpha plot), risultano intorno ai 3.4 eV per i campioni amorfi e 3.3 eV per quello cristallizzato. Tali valori sono leggermente superiori rispetto a quelli relativi a campioni massivi di TiO<sub>2</sub>, come comunemente riscontrato nel caso di film sottili (nanometrici). Le bande di assorbimento appaiono codate, estendendosi fino a 380 nm circa, prevalentemente nei film amorfi. Le code indicano la presenza di stati energetici diffusi ai limiti delle bande di valenza e di conduzione, riconducibili anche al disordine strutturale nei campioni amorfi.

La caratterizzazione elettrica dei film è stata eseguita elaborando le misure di intensità di corrente al variare della tensione applicata sui film tramite contatti in argento. Tutti i film amorfi di questa serie mostrano un comportamento ohmico, mentre quelli sottoposti a trattamento termico hanno fornito valori di resistenza maggiori e una relazione meno lineare tra potenziale applicato e intensità di corrente. Ad esempio per il film T2 si è riscontrato un valore di resistività pari  $3 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ . Tale valore a seguito di un trattamento UV diminuisce di circa un ordine di grandezza passando a  $4 \cdot 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ , confermando l'effetto benefico di questo tipo di trattamento sulle caratteristiche elettriche dei film.

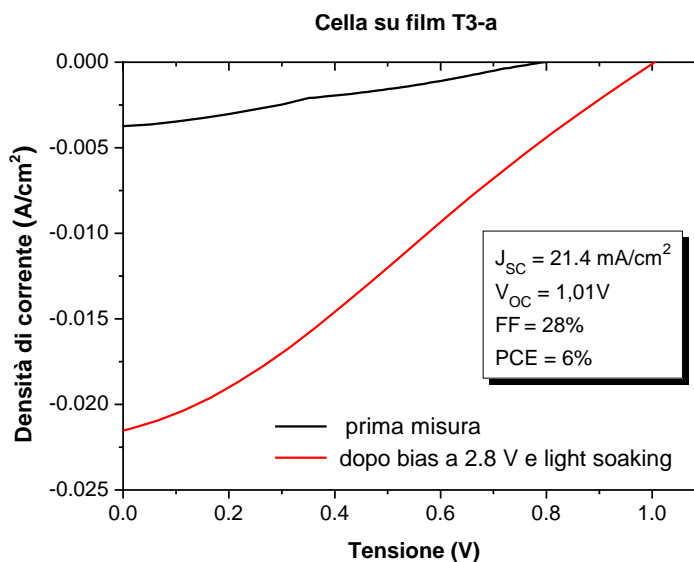
Sulla base di questa caratterizzazione preliminare che è stata eseguita depositando i film su vetri di boro-alluminosilicato, i film T2-a e T3-a sono stati depositati su substrati di FTO per il loro utilizzo in prototipi di dispositivi realizzati in collaborazione con il Centro ENEA di Portici. Le curve di densità di corrente in funzione della tensione applicata alla cella relative a due dispositivi a perovskite in configurazione planare realizzati utilizzando come strato ETL i film T2-a e T3-a vengono illustrati rispettivamente nelle Figure 4 e 5.

Come si può osservare per entrambi i dispositivi, in seguito ad un'esposizione prolungata alla sorgente luminosa, con applicazione di un potenziale, sia i valori di densità di corrente (intorno ai 22 mA/cm<sup>2</sup>) che

quelli di tensione a circuito aperto (prossimi a 1,0 V) risultano molto elevati, e paragonabili a quelli delle più efficienti celle a perovskite riportate in letteratura [3, 9, 12]. Il fill factor (FF) risulta invece troppo basso, compromettendo l'efficienza energetica complessiva del dispositivo.



**Figura 4. Curve di foto-corrente di dispositivi fotovoltaici a perovskite in configurazione planare che utilizzano come strato ETL film T2-a.**



**Figura 5. Curve di foto-corrente di dispositivi fotovoltaici a perovskite in configurazione planare che utilizzano come strato ETL film T3-a.**

### 2.3 Sintesi e caratterizzazione dei film di ibridi a base di TiO<sub>2</sub>

Per la preparazione dei film ibridi sono state utilizzate due diverse molecole organiche: l'acetilacetone (2,4-pentandione, *Hacac*) ed il dibenzoilmetano (1,3-difenil-1,3-propandione, *dbm*). Entrambe possiedono due gruppi carbonilici coniugati che nella forma enolica sono in grado di comportarsi come agenti complessanti dello ione Ti<sup>4+</sup>. Nel caso del *dbm* la forma enolica è fortemente stabilizzata per risonanza grazie alla presenza degli anelli aromatici che conferiscono alla molecola anche un forte carattere idrofobico, a differenza dell'*Hacac* che presenta spiccate caratteristiche idrofiliche. Pertanto per la sintesi dei film nei due sistemi è stato necessario prevedere procedure di ottimizzazione diverse.

Per quanto riguarda il sistema TiO<sub>2</sub>-acetilacetato (TiO<sub>2</sub>-*acac*) la procedura di sintesi era già stata precedentemente ottimizzata identificando i valori di alcuni parametri chiave, quali il rapporto molare ligando/Ti pari 0,50, la concentrazione della soluzione del precursore del titanio pari a 0,15 M e la velocità di spinning pari 2000 rpm. In qualche caso si sono esplorate piccole variazioni rispetto a queste condizioni con lo scopo di incrementare lo spessore dei film mono-strato, come nel caso dei film A1-a ed A3-a. Il primo è stato ottenuto utilizzando una procedura di spinning che prevedeva il raggiungimento della velocità di 2000 rpm attraverso uno stadio iniziale in cui la velocità è stata mantenuta per 5 s al valore di 1000 rpm, mentre il secondo è stato ottenuto da una soluzione scorta in cui la concentrazione del precursore del titanio era 0,30 M, il doppio di quella utilizzata per gli altri film di questa serie. Eccetto il film mono-strato A4, che risulta amorfo in quanto è stato trattato a 150°C, tutti gli altri film di questa serie risultano nanocristallini come conseguenza del trattamento di 1 ora a 400 °C. Nel caso del film bi-strato A2-b si è anche esplorata una temperatura di cristallizzazione più elevata pari a 500 °C. Le condizioni utilizzate per la preparazione dei film ibridi TiO<sub>2</sub>-*acac* e TiO<sub>2</sub>-*dbm* sono riassunte in Tabella 2.

**Tabella 2. Condizioni di preparazione dei film ibridi a base di TiO<sub>2</sub>, relativo spessore e trasmittanza media nell'intervallo 380-1000 nm.**

| Film | Ligando     | Ligando/<br>Ti<br>(mol/mol) | [Ti]<br>(mol/L) | Velocità<br>spinning<br>(rpm) | Temp.<br>annealing<br>(°C) | Strati | Spessore<br>(nm) | Trasmitt.<br>media |
|------|-------------|-----------------------------|-----------------|-------------------------------|----------------------------|--------|------------------|--------------------|
| A1-a | <i>acac</i> | 0,50                        | 0,15            | 1000/<br>2000                 | 400                        | 1      | 18               |                    |
| A2-a | <i>acac</i> | 0,50                        | 0,15            | 2000                          | 400                        | 2      | 31               |                    |
| A2-b | <i>acac</i> | 0,50                        | 0,15            | 2000                          | 500                        | 2      | 29               |                    |
| A3-a | <i>acac</i> | 0,50                        | 0,30            | 2000                          | 400                        | 1      | 44               | 78%-               |
| A4   | <i>acac</i> | 0,50                        | 0,15            | 2000                          | 150                        | 1      | 46               | 86%                |
| D1   | <i>dbm</i>  | 0,20                        | 0,15            | 2000                          | -                          | 1      | 140              | 84%                |
| D2   | <i>dbm</i>  | 0,20                        | 0,15            | 4000                          | -                          | 1      |                  |                    |
| D1-a | <i>dbm</i>  | 0,20                        | 0,15            | 2000                          | 400                        | 1      | 73               | 83%                |

A differenza dell'acetilacetone, il dibenzoilmetano è stato impiegato raramente nella sintesi di ossidi metallici, nonostante sia un efficace chelante per molti metalli di transizione. Utilizzando condizioni simili alla preparazione degli altri sol a base TiO<sub>2</sub>, si è osservato che il *dbm* non è in grado di stabilizzare il sol, dunque si verifica precipitazione in seguito all'aggiunta della soluzione idrolitica. Questo comportamento è legato alla diversa struttura delle due molecole: il *dbm* coordinato a ioni Ti<sup>4+</sup> espone due anelli benzenici, più

ingombranti dei gruppi metilici, rendendo il complesso e i suoi aggregati più idrofobici. Nel processo sol-gel le interazioni fra i complessanti dei metalli e il solvente sono essenziali nel determinare l'esito del processo, ad esempio la gelazione o precipitazione. Pertanto è stato scelto un solvente misto (cicloesano/1-propanolo), in modo da ridurre la polarità del mezzo di reazione. Questo approccio si è rivelato efficace per ottenere sol stabili anche con concentrazioni di *dbm* inferiori a quelle necessarie con *Hacac*, quali un rapporto molare  $dbm/Ti = 0,20$ . Tali sol  $TiO_2-db m$  sono rimasti stabili per tempi lunghi (oltre 3 mesi), senza mostrare sostanziale precipitazione.

La morfologia superficiale dei film ibridi preparati con *Hacac* è simile a quella dei film di  $TiO_2$  puro e degli altri film studiati, con una superficie generalmente uniforme e regolare. Un'eccezione è rappresentata dai film preparati con *dbm*, che presentano un'elevata rugosità, come è intuibile dalla microscopia ottica (Figura 6) ed evidente dalla microscopia a forza atomica (AFM, Figura 7).

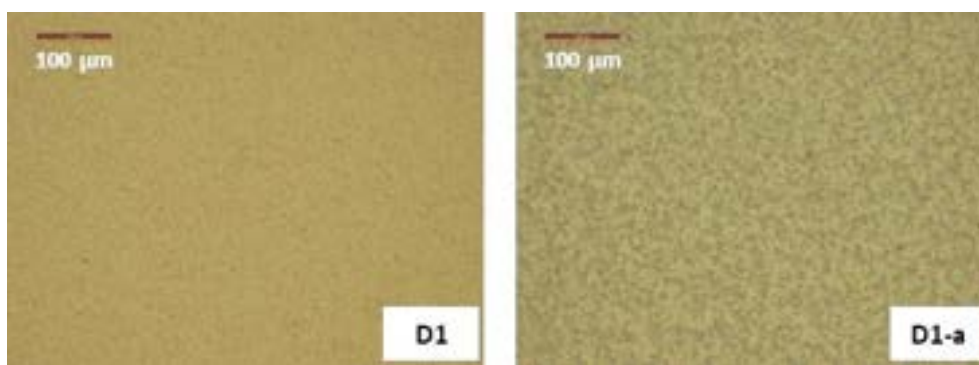


Figura 6. Immagini di microscopia ottica (ingrandimento 100x) su due film di  $TiO_2-db m$ , amorfo (D1) e parzialmente cristallizzato dopo *annealing* (D1-a).

La rugosità RMS del film ibrido D1, con uno spessore di 140 nm, è stata stimata intorno ai 52 nm, quella del campione ottenuto dopo *annealing* a 400 °C intorno ai 28 nm, diminuita proporzionalmente allo spessore del film D1-a che risulta essere di 73 nm. Nel sol  $TiO_2-db m$  i ligandi chelati al Ti, fortemente idrofobici, e la presenza di cicloesano, un solvente apolare non coordinante, potrebbero favorire l'assemblaggio di cluster molecolari piuttosto grandi rispetto a ciò che avviene in altri sistemi ibridi. Durante lo spin coating, la maggiore volatilità del cicloesano rispetto al n-propanolo potrebbe contribuire alla formazione di una struttura disordinata, in quanto l'evaporazione del solvente è accompagnata da un incremento della sua polarità, inducendo aggregazione delle particelle, ricoperte da uno strato di *dbm*. La morfologia rugosa è sostanzialmente conservata anche dopo il trattamento termico, che rimuove il componente organico, confermando il suo ruolo nell'indirizzare la struttura finale (*structure-directing agent*).

Molte applicazioni, tra le quali le celle a perovskite planari, richiedono strati lisci ed uniformi, tuttavia in altri casi una morfologia irregolare può produrre benefici, ad esempio laddove serve un'ampia area di interfaccia, come nelle celle solari a colorante o in quelle a perovskite mesoscopiche, che utilizzano uno *scaffold* di ossido per estendere la superficie di contatto con la fase attiva, oppure laddove risulta utile un maggiore *scattering* della radiazione.

I film ibridi essiccati a 80 °C o riscaldati a 150 °C per 1 h sono amorfi. Anche in questo caso l'*annealing* a 400 °C per 1 h promuove la formazione di nanocristalli di anatasio (Figura 8). La dimensione media dei cristalli è pari a circa 8 nm per i film ibridi  $TiO_2-acac$ , mentre nel film D1-a la cristallizzazione risulta parzialmente inibita. Ciò è probabilmente legato alla maggiore stabilità termica del ligando, in quanto la cristallizzazione è solitamente avviata in seguito alla rimozione del componente organico. L'incremento della temperatura di trattamento a 500 °C, con l'obiettivo di aumentare la cristallinità del film, porta una leggera crescita dei cristalli (dimensione media di circa 11 nm) nel campione A2-b.

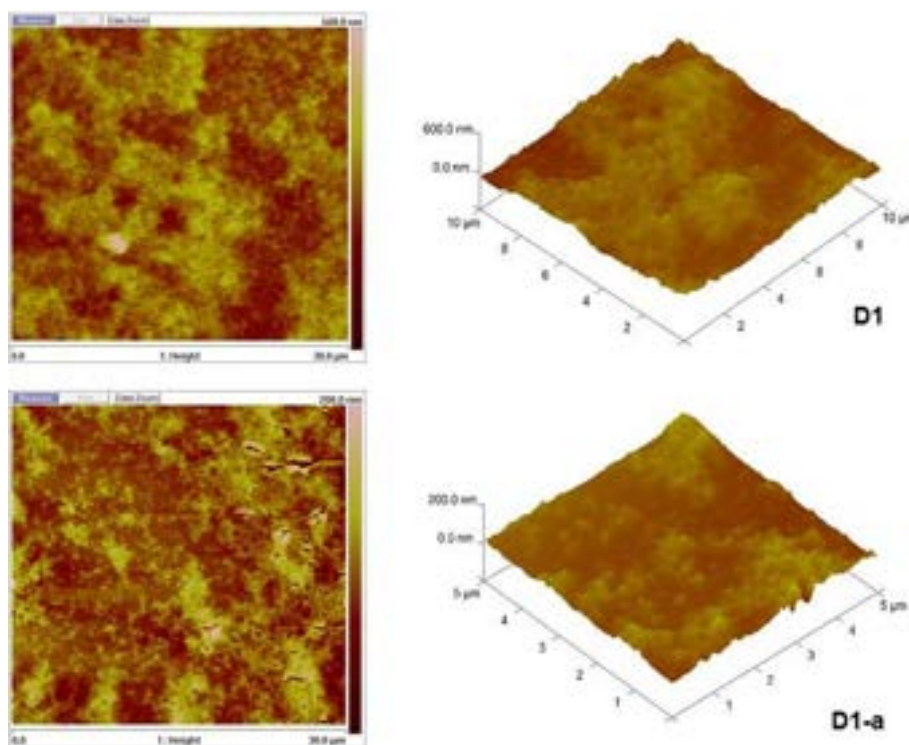


Figura 7. Immagini AFM delle superfici di due film di  $TiO_2$ -*dbm*, amorfo (D1) e parzialmente cristallizzato dopo *annealing* (D1-a).

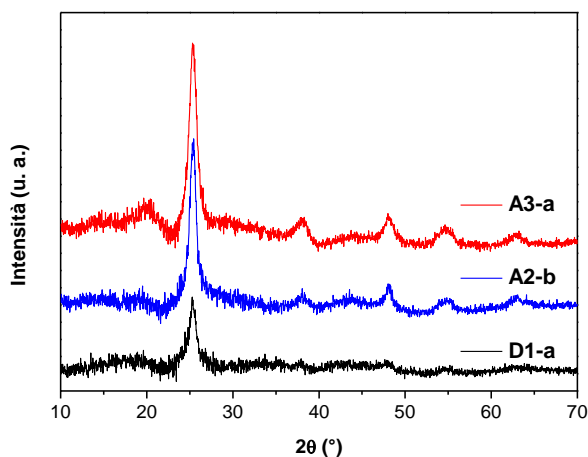
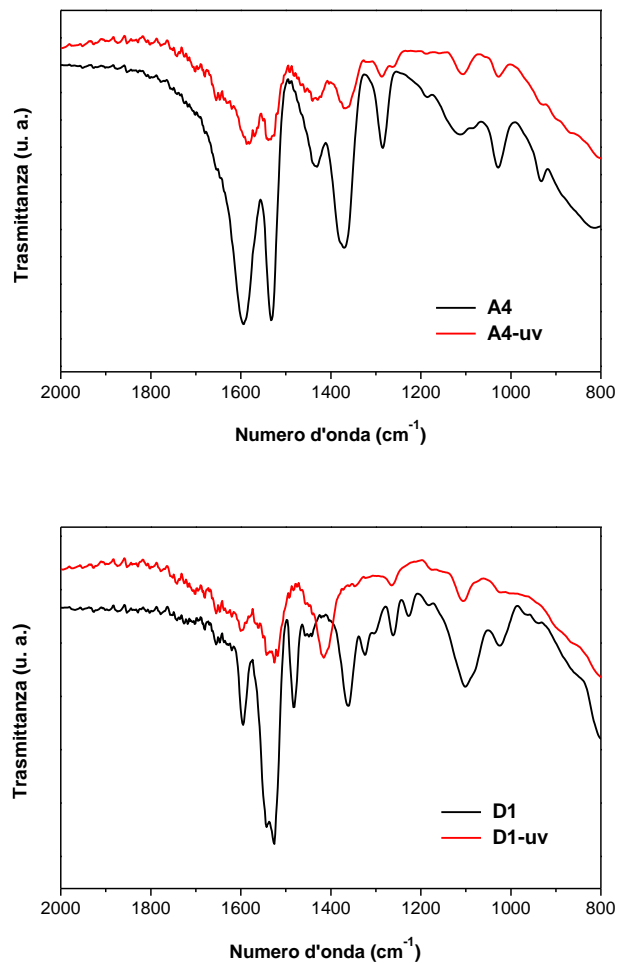


Figura 8. Spettri di diffrazione GIXRD dei film A3-a, A2-b e D1-a, dopo *annealing* a 400 °C per 1 h.

La composizione ibrida dei film di questa serie è confermata dagli spettri FT-IR, registrati su film depositati su un substrato di Si (Figura 9). Nonostante lo spessore limitato degli strati, gli spettri, di cui è riportato l'intervallo di maggiore interesse, mostrano chiaramente le principali bande di assorbimento dell'*acac* e del *dbm* complessati al Ti come enolati. In particolare, per il campione A4 le bande a 1593 e 1434  $cm^{-1}$  possono essere attribuite allo stretching asimmetrico e simmetrico dei gruppi carbonilici dell'*acac*, impegnati nel legame di coordinazione con ioni  $Ti^{4+}$  [20]. Sono invece assenti bande intorno ai 1700  $cm^{-1}$ , legate ai C=O dell'acetilacetone libero. La coordinazione di  $\beta$ -dichetoni come chelanti porta alla formazione di anelli a 6 termini con delocalizzazione di carica, caratterizzati quindi da un'elevata stabilità. Dal confronto con analoghi gel ibridi  $TiO_2$ -*acac* emerge che nei film le bande corrispondenti a questi legami sono leggermente spostate a numeri d'onda più alti, suggerendo che la coordinazione sia meno forte che nei materiali *bulk* [20]. Questo

spostamento può essere dovuto all'*annealing* a 150 °C. Le altre bande visibili sono attribuite a *stretching* di legami C-O e C-C e a vibrazioni dei metili.



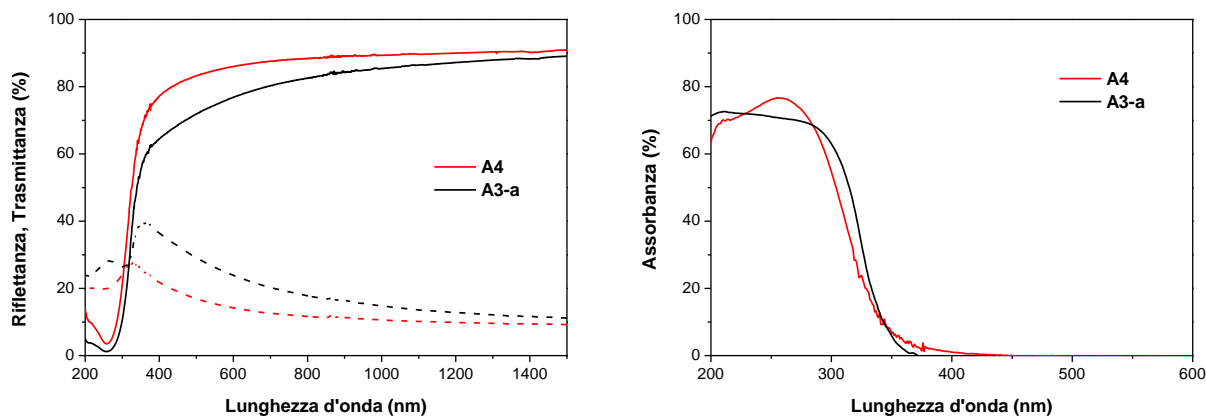
**Figura 9. Spettri FT-IR in trasmittanza di un film TiO<sub>2</sub>-acac (A4, in alto) e un film TiO<sub>2</sub>-dbm (D1, in basso), prima e dopo irradiazione UV per 15 min.**

Lo spettro FT-IR del film D1 presenta le bande caratteristiche del dibenzoilmetano, che anche in forma solida esiste prevalentemente in forma enolica in quanto essa risulta fortemente stabilizzata per risonanza grazie alla presenza dei due gruppi fenilici. La presenza della banda a 1360 cm<sup>-1</sup>, assente nel composto libero, è stata assegnata allo stretching del legame C-O dei gruppi carbonilici complessati al Ti<sup>4+</sup>. È interessante notare la trasformazione indotta dal trattamento UV, che si riflette negli spettri FT-IR (Figura 9). In entrambi i campioni irradiati sono ancora visibili i segnali relativi ai ligandi organici, sebbene con intensità decisamente ridotta. Il film A4 irradiato mostra le bande a numeri d'onda praticamente invariati, suggerendo che la coordinazione Ti-acac sia ancora presente. Il film D1 irradiato evidenzia invece una variazione: le bande a 1480 e 1360 cm<sup>-1</sup> sono scomparse, sostituite da una nuova banda a 1414 cm<sup>-1</sup>. Questo comportamento è analogo a quanto riportato in letteratura dal gruppo di Segawa, a seguito dell'irradiazione UV di un film di TiO<sub>2</sub> contenente *dbm*, ed è ricondotto alla rottura del legame di coordinazione [21].

La formazione di complessi a trasferimento di carica ligando-metallo può costituire il primo step nella decomposizione fotocatalitica di composti organici, in seguito al trasferimento di un elettrone dal ligando alla banda di conduzione dell'ossido. Specialmente sotto irradiazione UV, ha luogo l'eccitazione di elettroni nella banda di conduzione del TiO<sub>2</sub>. L'ossidazione di un composto organico adsorbito o coordinato può essere così favorita dall'azione delle lacune fotogenerate o delle specie reattive all'ossigeno (ROS) formate in situ,

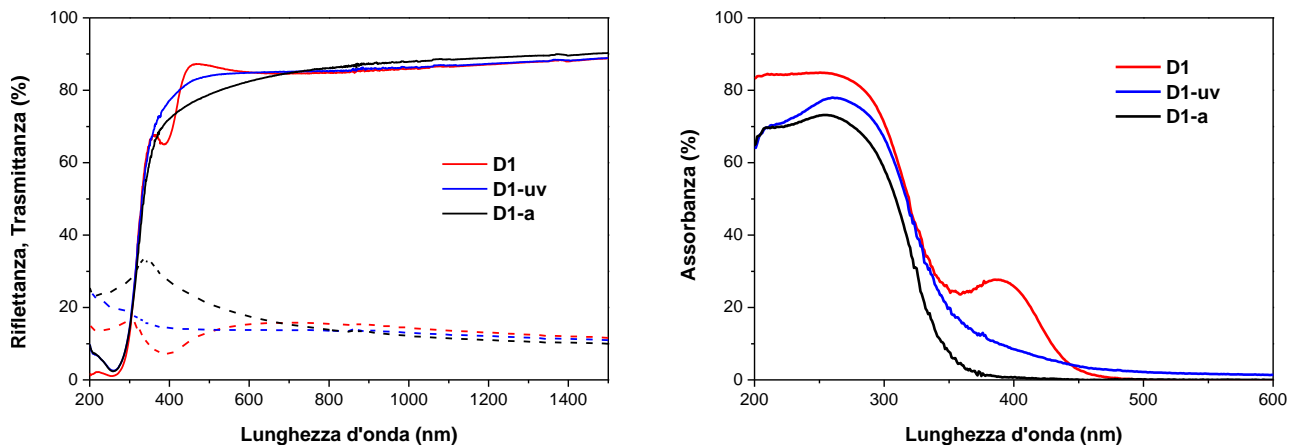
come i radicali ossidrilici e superossido. Si può ipotizzare che questo tipo di meccanismo induca almeno il parziale degrado dei componenti organici nei film ibridi studiati. Va osservato che *acac* e *dbm* risultano comunque relativamente resistenti al trattamento UV rispetto ad altri ligandi, quali acido citrico e dietanolammina, che al contrario sembrano essere completamente rimossi per effetto dell'irradiazione (dati non riportati).

Le proprietà ottiche dei film ibridi  $TiO_2$ -*acac* non si discostano molto da quelle osservate per i film di  $TiO_2$  (Figura 10). La trasmittanza è compresa tra l'80 e il 90% nell'intervallo visibile e nel vicino IR, e la banda di assorbimento è quella tipica del  $TiO_2$ , con un corrispondente band gap intorno ai 3.3 eV. La coda di assorbimento nel visibile appare più estesa rispetto a quella osservata per i film di  $TiO_2$  indicando la presenza del complesso  $Ti$ -*acac*. Questi film non mostrano rilevanti variazioni negli spettri UV-vis-NIR in seguito a trattamento UV, confermando una certa stabilità della struttura ibrida all'irradiazione. Nel film cristallizzato (A3-a) si può osservare un aumento di riflettanza nel visibile, una concomitante riduzione della trasparenza (trasmittanza media intorno al 78%) ed un leggero allargamento della banda di assorbimento, unito alla scomparsa della coda, a causa dell'allontanamento del ligando organico.



**Figura 10. Spettri UV-vis-NIR dei film A4 e A4-a, mostrati in trasmittanza (curve a tratto pieno) ed in riflettanza (curve tratteggiate) a sinistra, ed in assorbanza a destra.**

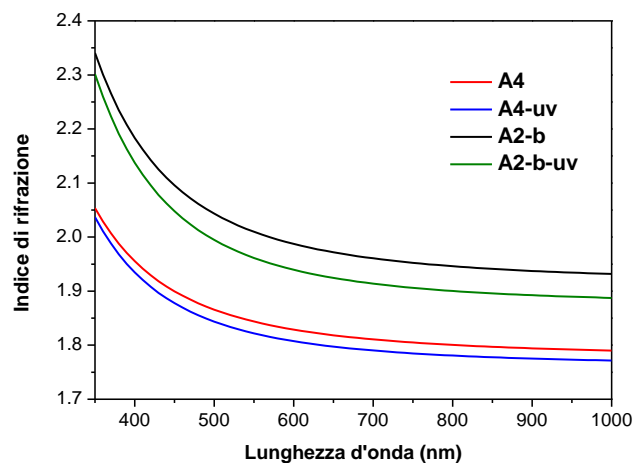
Il film  $TiO_2$ -*dbm* mostra una banda di assorbimento aggiuntiva molto marcata, centrata a 390 nm ed estesa fino a 480 nm (Figura 11), originata dal trasferimento di carica ligando-metallo. Questa caratteristica si traduce visivamente in una leggera colorazione gialla del film. L'elevata delocalizzazione di carica dovuta alla struttura del *dbm* ne rende più forte il carattere elettrone-donatore, producendo un trasferimento di carica più efficace rispetto ad altri ligandi. L'energia di band gap corrispondente a questa transizione è intorno a 2.6 eV. Tuttavia la trasparenza complessiva del film è piuttosto elevata (trasmittanza media dell'84% nell'intervallo fra 380 e 1000 nm).



**Figura 11. Spettri UV-vis-NIR dei film D1 (prima e dopo irradiazione UV) e D1-a, mostrati in trasmittanza (curve a tratto pieno) ed in riflettanza (curve tratteggiate) a sinistra, ed in assorbanza a destra.**

La dissociazione del complesso *Ti-dbm* a seguito dell'irradiazione UV per 15 minuti appare evidente dall'analisi del profilo di assorbimento del campione D1-uv. Questi dati sono in accordo con quelli riportati da Segawa, che ha osservato la graduale scomparsa della banda di assorbimento in funzione del tempo di irradiazione del film [20]. L'ampio assorbimento risultante nel visibile è legato al *dbm* ed a possibili prodotti della sua decomposizione. Il valore medio di trasmittanza intorno alla regione visibile rimane circa 84%. L'effetto dell'*annealing* a 400 °C è paragonabile a quello ottenuto su altri campioni.

L'ellissometria è una tecnica che consente di raccogliere una serie di dati riguardanti le caratteristiche microstrutturali ed ottiche di film sottili, come spessore, rugosità, indice di rifrazione e coefficiente di estinzione. Gli spessori determinati dall'elaborazione di misure ellissometriche hanno fornito un ottimo accordo con i valori misurati mediante profilometria.



**Figura 12. Indice di rifrazione nell'intervallo 350-1000 nm per campioni  $\text{TiO}_2\text{-acac}$  amorfi e cristallini prima e dopo irraggiamento UV.**

L'indice di rifrazione di una selezione di film è stato misurato in un ampio intervallo di lunghezze d'onda. I risultati per alcuni film della serie  $\text{TiO}_2\text{-acac}$  sono riportati in Figura 12. Si può osservare che gli indici di rifrazione sono più bassi rispetto al valore tipico per campioni di  $\text{TiO}_2$  anatasio completamente cristallini, densi e privi di difetti (circa 2.5 nell'intervallo del visibile). Valori come quelli determinati sono solitamente

riscontrati per film preparati da soluzione e in particolare per gelazione, per via della struttura amorfa o non perfettamente cristallizzata, contenente molecole organiche e caratterizzata da una certa porosità [18, 22]. Come atteso, la cristallizzazione (film A2-b) comporta un aumento di indice di rifrazione, approssimativamente da 1.8 a 2 nell'intervallo del visibile, legata alla struttura più ordinata e densa. I corrispondenti valori stimati di porosità variano dal 55% al 43%, indicando che il film dopo annealing conserva ancora un certo disordine strutturale. La variazione è leggermente più marcata nel caso di film di TiO<sub>2</sub> puro. L'irradiazione UV provoca una lieve diminuzione dell'indice di rifrazione in entrambi i film, amorfo e cristallino, si può ipotizzare che sia legato all'allontanamento di residui di solvente rimasti intrappolati nella struttura a seguito dell'irradiazione UV.

L'effetto dell'irraggiamento UV sullo spessore e sulla resistività dei film ibridi è riportato in Tabella 3. Come atteso, lo spessore dei film cristallini non risulta sostanzialmente modificato dal trattamento UV sia per i film TiO<sub>2</sub>-*acac* che per quelli TiO<sub>2</sub>-*dbm*, a differenza di quanto accade per i film amorfi dove si registra una sostanziale diminuzione. Inoltre a parità di altre condizioni i film TiO<sub>2</sub>-*dbm* mostrano spessori più elevati. Per quanto riguarda le proprietà elettriche, i film ibridi tal quali mostrano in genere resistività piuttosto elevate, che aumentano per i film più sottili e con un contenuto di organico più elevato. Il trattamento UV si conferma estremamente influente nel migliorare la conducibilità dei film. Su campioni TiO<sub>2</sub>-*acac* (A4) si sono esplorati tempi diversi di irradiazione (10, 20 e 30 min). La resistività misurata è risultata ridotta di almeno due ordini di grandezza, attestandosi intorno a 3·10<sup>5</sup>Ω cm, e variando in un intervallo relativamente ristretto con la durata dell'irradiazione. Un analogo comportamento si riscontra per i film della serie TiO<sub>2</sub>-*dbm*. È interessante sottolineare che i film TiO<sub>2</sub>-*acac* cristallini non hanno mostrato comportamento ohmico, mentre sul film cristallino D1 è stata misurata una discreta conducibilità, che è aumentata di due ordini di grandezza in seguito all'irradiazione UV.

**Tabella 3. Effetto dell'irraggiamento UV sullo spessore e sulla resistività dei film ibridi a base di TiO<sub>2</sub>.**

| Film | Spessore (nm) | Resistività (Ω cm) | Spessore dopo UV (nm) | Resistività dopo UV (Ω cm) |
|------|---------------|--------------------|-----------------------|----------------------------|
| A2-b | 29            |                    | 27                    |                            |
| A3-a | 44            |                    | 43                    |                            |
| A4   | 46            | 7·10 <sup>7</sup>  | 40                    | 3·10 <sup>5</sup>          |
| D1   | 140           |                    | 104                   | 1·10 <sup>6</sup>          |
| D2   | -             |                    | 94                    | 4·10 <sup>5</sup>          |
| D1-a | 73            | 6·10 <sup>6</sup>  | 70                    | 8·10 <sup>4</sup>          |

Un'ulteriore indagine sull'effetto del trattamento UV è stata svolta osservando la variazione dell'angolo di contatto di una goccia d'acqua con la superficie (Figura 13). Un film TiO<sub>2</sub>-*acac* è inizialmente poco idrofilico, con un angolo di contatto > 90°. Dopo essere stato sottoposto all'irradiazione per tempi diversi, la sua idrofilicità aumenta indipendentemente dalla durata del trattamento. L'aumento è estremamente più marcato nel caso di un film depositato su FTO invece che su vetro, dove la goccia d'acqua si spande completamente sulla superficie, denotando un angolo di contatto molto basso (Figura 13, lato destro).

L'idrofilicità o super-idrofilicità fotoindotta è un fenomeno peculiare per rivestimenti di alcuni ossidi metallici, tra cui  $\text{TiO}_2$ , che consiste in un aumento, anche consistente, del carattere idrofilico della superficie dopo l'esposizione a radiazione UV. Questo aumento di bagnabilità può conservarsi per tempi più o meno lunghi al buio [23]. Sulla sua origine sono state avanzate diverse ipotesi: la formazione di vacanze d'ossigeno o di gruppi idrossilici a ponte, che favorirebbero l'adsorbimento di molecole d'acqua, o meccanismi simili a quelli fotocatalitici, che eliminerebbero la contaminazione organica superficiale, oltre all'effetto del riscaldamento indotto dall'irraggiamento. In ogni caso il meccanismo non è ancora stato del tutto chiarito [24].

La differenza nel comportamento tra i film a seconda del substrato sembra indicare diverse proprietà superficiali. Un substrato conduttivo, quale FTO, potrebbe giocare un ruolo nel maggiore incremento di idrofilicità, tuttavia altri fattori, come il tempo trascorso dall'irradiazione, possono essere presi in considerazione. L'effetto osservato su alcuni film di  $\text{TiO}_2$  puro è comparabile a quello osservato per i film A4 depositati su vetro.



**Figura 13. Fotografie di film  $\text{TiO}_2$ -acac (A4) depositati su vetro (sinistra) e FTO (destra), prima e dopo irradiazione UV, con una goccia d'acqua che mostra la variazione dell'angolo di contatto con la superficie.**

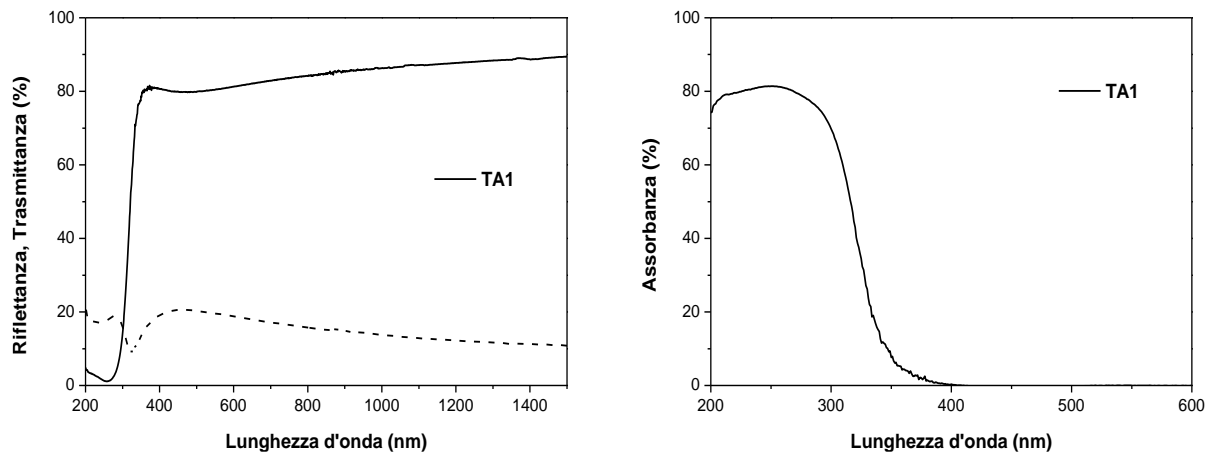
## 2.4 Sintesi e caratterizzazione dei film doppio strato a base di $TiO_2$

La possibilità di depositare film multistrato consente di produrre rivestimenti con composizione mista. Al fine di migliorare le caratteristiche dello strato ETL si è esplorata la possibilità di modificare l'interfaccia TCO/ETL mediante l'introduzione di uno strato sottile di  $TiO_2$  puro amorfo, ottenuto dopo un trattamento termico a bassa temperatura (80 °C), realizzando la sequenza TCO/ $TiO_2$  amorfo/ $TiO_2$ -*acac* nel tentativo di migliorare il trasferimento di elettroni all'interfaccia. Infatti, in questo modo è possibile limitare gli svantaggi derivanti dalla presenza di componenti organici all'interno del film, e conservare una funzionalizzazione efficace della parte più superficiale, dato che l'effetto degli additivi è spesso svolto principalmente all'interfaccia con un altro strato del dispositivo. Rispetto a una semplice funzionalizzazione con un ricoprimento di composto organico sulla superficie del  $TiO_2$ , questo approccio può favorire la formazione di una struttura ibrida omogenea, dalla composizione controllata, in cui non vi sia una netta separazione fra gli strati inorganico ed organico. Le condizioni di sintesi adottate per le prove preliminari su questi film doppio strato sono riportate in Tabella 4. In particolare vengono indicate le principali caratteristiche di processo relative allo strato costituito dal film ibrido, mentre lo strato formato dal film di  $TiO_2$  è stato ottenuto utilizzando gli stessi parametri di processo impiegati per il film T1 (vedi Tabella 1), eccetto che la concentrazione del precursore del Ti nella soluzione iniziale assume il valore di 0,15 M. Le velocità di spinning impiegate sono riferite all'ottenimento di entrambi gli strati.

**Tabella 4. Condizioni di preparazione dei film a doppio strato  $TiO_2$  puro –  $TiO_2$ -acetilacetionato (TA).**

| Film | Ligando     | Ligando/<br>Ti<br>(mol/mol) | [Ti]<br>(mol/L) | Velocità<br>spinning<br>(rpm) | Temp.<br>annealing<br>(°C) | Strati |
|------|-------------|-----------------------------|-----------------|-------------------------------|----------------------------|--------|
| T-A1 | <i>acac</i> | 0,5                         | 0,15            | 2000                          | -                          | 1+1    |
| T-A2 | <i>acac</i> | 0,5                         | 0,15            | 4000                          | -                          | 1+1    |

Lo spessore relativo degli strati può essere modulato agendo su parametri quali la concentrazione del precursore del metallo e la velocità di *spinning*. Raddoppiando la velocità di spinning per entrambi gli strati, è stata ottenuta una riduzione di spessore complessivo da 71 a 48 nm. L'irradiazione UV ha un effetto trascurabile sullo spessore di questi campioni (Tabella 5). La morfologia superficiale di questi film non si differenzia da quella dei film di  $TiO_2$  o  $TiO_2$ -*acac*, e anche le proprietà ottiche (Figura 14) sono sostanzialmente invariate, fatta eccezione per un leggero abbassamento di trasmittanza nell'intervallo del visibile, con un valore medio dell'83% nell'intervallo 380-1000 nm.



**Figura 14. Spettri UV-vis-NIR del film T-A1, mostrati in trasmittanza (curve a tratto pieno) ed in riflettanza (curve tratteggiate) a sinistra, ed in assorbanza a destra.**

I film non sono stati sottoposti a trattamenti termici dopo l'essiccazione a 80 °C, in quanto dal confronto tra altri campioni è emerso che, a differenza di quanto si potrebbe ipotizzare, un riscaldamento a 150 °C non ha generalmente un effetto positivo sulla conducibilità elettrica, che tende invece a diminuire. I risultati delle misure elettriche sono stati promettenti (Tabella 5). Il film T-A1 tal quale, ad esempio, mostra già un valore di resistività piuttosto basso, che si riduce di quasi un ordine di grandezza in seguito al trattamento UV. Il film T-A2 non segue la comune tendenza di aumento della resistività con la riduzione dello spessore, mostrando un valore ancora inferiore. Questi film risultano più conduttivi di quelli delle serie TiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>-acac di spessore simile (ad esempio T2 e A4). L'effetto positivo dell'accoppiamento dei due strati a diversa composizione sulla conducibilità elettrica può essere approfondito e questo approccio potrebbe essere esteso per la funzionalizzazione di strati di ossido metallico con altri composti organici.

**Tabella 5. Effetto dell'irraggiamento UV sullo spessore e sulla resistività dei film ibridi doppio strato base di TiO<sub>2</sub>.**

| Film | Spessore (nm) | Resistività (Ω cm) | Spessore dopo UV (nm) | Resistività dopo UV (Ω cm) |
|------|---------------|--------------------|-----------------------|----------------------------|
| T-A1 | 71            | 8·10 <sup>5</sup>  | 70                    | 1·10 <sup>5</sup>          |
| T-A2 | 48            |                    | 47                    | 3·10 <sup>4</sup>          |

## 2.5 Sintesi e caratterizzazione dei film di TiO<sub>2</sub> drogato con Zr

Il drogaggio del biossido di titanio con metalli di transizione è un comune metodo per modificarne la struttura elettronica. L'impiego dello zirconio è stato proposto in alcune ricerche per migliorare le prestazioni di strati trasportatori di elettroni (ETL) a base di TiO<sub>2</sub>. È stato riportato che il drogaggio con una percentuale limitata (come il 2% o 5%) di zirconio è efficace in quanto causa uno spostamento del potenziale della banda di conduzione a valori più bassi e può incrementare la densità e il tempo di vita dei portatori di carica nel dispositivo [16,17]. La tecnica sol-gel consente di introdurre elementi droganti, quali ioni Zr<sup>4+</sup>, nella matrice di un ossido metallico, ottenendone un'elevata dispersione.

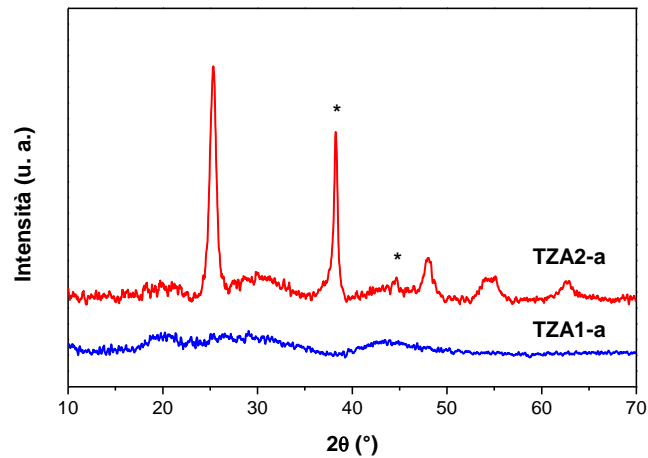
Il propossido di zirconio è il precursore scelto nel presente lavoro. Essendo estremamente sensibile all'idrolisi, è stato prelevato sotto dry-box e diluito in propanolo prima dell'aggiunta alla soluzione di butossido di titanio. L'acetilacetone è stato usato come agente complessante per entrambi i metalli. Sono state testate due diverse percentuali di drogaggio: 1% e 5% in moli rispetto al titanio. Per entrambe sono stati caratterizzati sia film amorfi essiccati a 80 °C che quelli ottenuti dall'annealing a 400 °C per 1 h. Le condizioni di preparazione dei film sono elencate insieme agli spessori in Tabella 6.

Variando la concentrazione dei metalli nella soluzione iniziale ed il programma di spinning sono stati ottenuti film amorfi di spessore di circa 43 e 104 nm, valori che risultano dimezzati dopo il trattamento termico. Si può notare che a parità di condizioni questi film risultano più spessi degli analoghi non contenenti zirconio. L'effetto del trattamento a 400 °C è diverso sui due campioni, come mostrato dai profili di diffrazione a raggi-X (Figura 15): TZA2 cristallizza come anatasio (dimensione media dei cristalli intorno ai 10 nm), mentre TZA1 rimane amorfo. Dato che il primo presenta la percentuale maggiore di drogaggio si deve escludere che l'introduzione dello zirconio inibisca la cristallizzazione. Il maggiore spessore del film TZA2 ne favorisce probabilmente la cristallizzazione, come rilevato in altri campioni analizzati. Il picco base di diffrazione dell'anatasio è collocato ad un angolo 2θ pari a 25.33°, dunque senza evidenti deviazioni rispetto al valore di riferimento dovute all'intercalazione di ioni Zr<sup>4+</sup> nel reticolo cristallino.

**Tabella 6. Condizioni di preparazione, spessori e valori medi di trasmittanza nell'intervallo 380-1000 nm dei film di TiO<sub>2</sub>:Zr con diversa percentuale di drogaggio.**

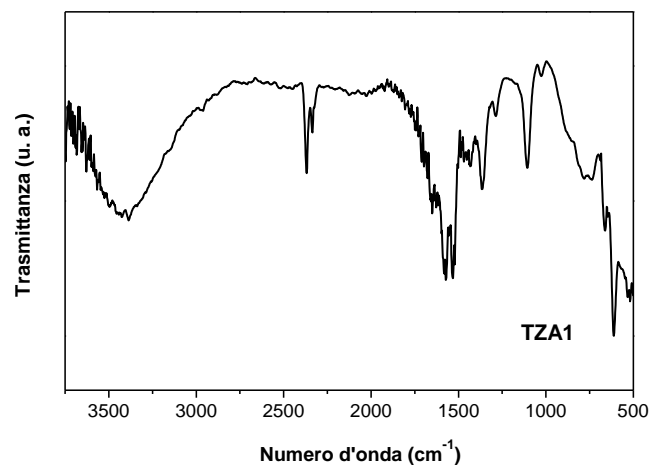
| Film   | Zr/Ti<br>(mol %) | Ligando/<br>(Ti+Zr)<br>(mol/mol) | [Ti]+[Zr]<br>(mol/L) | Velocità<br>spinning<br>(rpm) | Temp.<br>annealing<br>(°C) | Strati | Spessore<br>(nm) | Trasmitt.<br>media |
|--------|------------------|----------------------------------|----------------------|-------------------------------|----------------------------|--------|------------------|--------------------|
| TZA1   | 1 %              | 0,5                              | 0,15                 | 2000                          | -                          | 1      | 43               | 87%                |
| TZA2   | 5 %              | 0,5                              | 0,3                  | 1000+<br>2000                 | -                          | 1      | 104              | 87%                |
| TZA1-a | 1 %              | 0,5                              | 0,15                 | 2000                          | 400                        | 1      | 21               | 86%                |
| TZA2-a | 5 %              | 0,5                              | 0,3                  | 1000+<br>2000                 | 400                        | 1      | 48               | 80%                |

Lo spettro FT-IR di un campione ibrido drogato con Zr (Figura 16) mostra le tipiche bande dell'acetilacetato complessato ai metalli nella regione tra 1000 e 2000 cm<sup>-1</sup>, con un leggero spostamento a numeri d'onda più bassi rispetto a quello del campione A4 (Figura 9). I segnali al di sotto dei 700 cm<sup>-1</sup> sono caratteristici dei legami metallo-ossigeno nell'ossido, mentre l'ampia banda fra 3000 e 3700 cm<sup>-1</sup> indica una considerevole densità di gruppi OH superficiali e di acqua adsorbita.



**Figura 15. Spettri di diffrazione GIXRD dei film TZA1-a e TZA2-a dopo *annealing* a 400 °C per 1 h. Gli asterischi indicano picchi di diffrazione dovuti all'alluminio del portacampione.**

Gli spettri UV-vis-NIR dei campioni della serie "TZA" sono mostrati nelle Figure 17 e 18. Si può notare che il film contenente l'1% di Zr subisce minime variazioni dei suoi profili di trasmittanza, riflettanza ed assorbanza in seguito a trattamento UV o *annealing*, mantenendo un'elevata trasparenza (trasmittanza media dell'87%, Tabella 6) ed un'energia di band gap di circa 3.3 eV. Quando il contenuto di Zr è pari al 5% la variazione in seguito ad *annealing*, appare più marcata, in quanto ha luogo la cristallizzazione: il film amorfo (TZA2) esibisce maggiore trasmittanza nel visibile ed un band gap leggermente ridotto, di 3.1 eV, rispetto a quello cristallizzato (TZA2-a, 3.3 eV).



**Figura 16. Spettro FT-IR in trasmittanza di un film TiO<sub>2</sub>:Zr con *acac* (TZA1).**

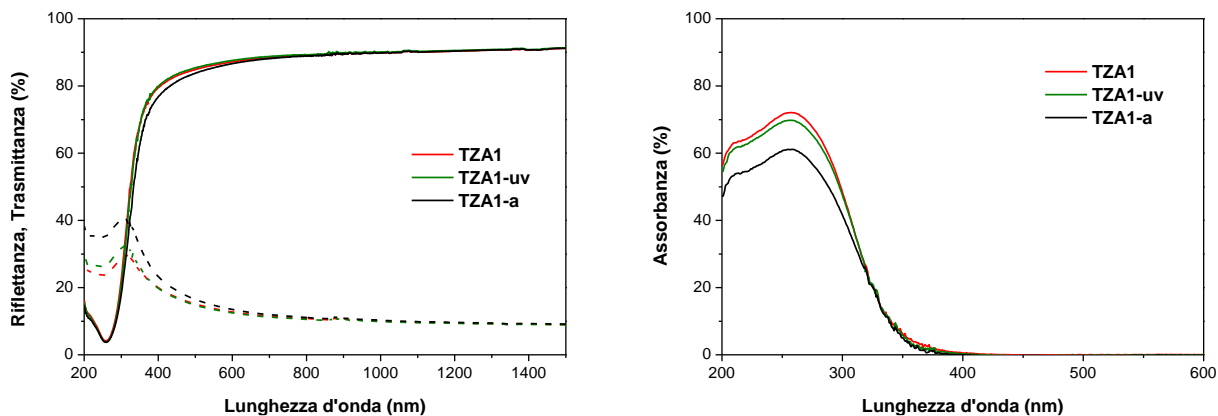


Figura 17. Spettri UV-vis-NIR del film TZA1 tal quale, dopo irradiazione UV e dopo *annealing* a 400 °C, mostrati in trasmittanza (curve a tratto pieno) ed in riflettanza (curve tratteggiate) a sinistra, ed in assorbanza a destra.

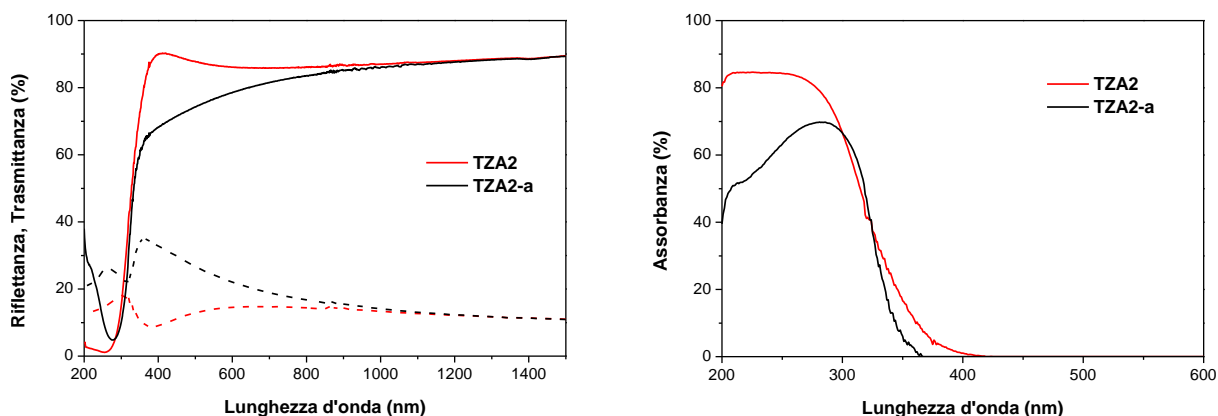
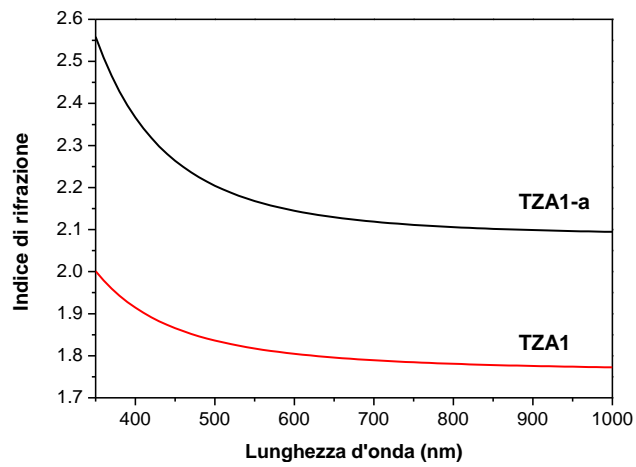


Figura 18. Spettri UV-vis-NIR del film TZA2, tal quale e dopo *annealing* a 400 °C, mostrati in trasmittanza (curve a tratto pieno) ed in riflettanza (curve tratteggiate) a sinistra, ed in assorbanza a destra.

I dati di ellissometria mostrano una forte modifica avvenuta contestualmente al trattamento termico anche nel film TZA1. Gli andamenti dell'indice di rifrazione sono riportati in Figura 19. L'indice di rifrazione aumenta da circa 1.8 a oltre 2.1, con una corrispondente riduzione della porosità dal 57% al 31% circa. Ciò indica che nonostante non sia avviata la cristallizzazione si ha una forte compattazione del film, anche in seguito all'allontanamento del componente organico, in accordo con il dimezzamento dello spessore. Per TZA2 si osservano risultati simili.



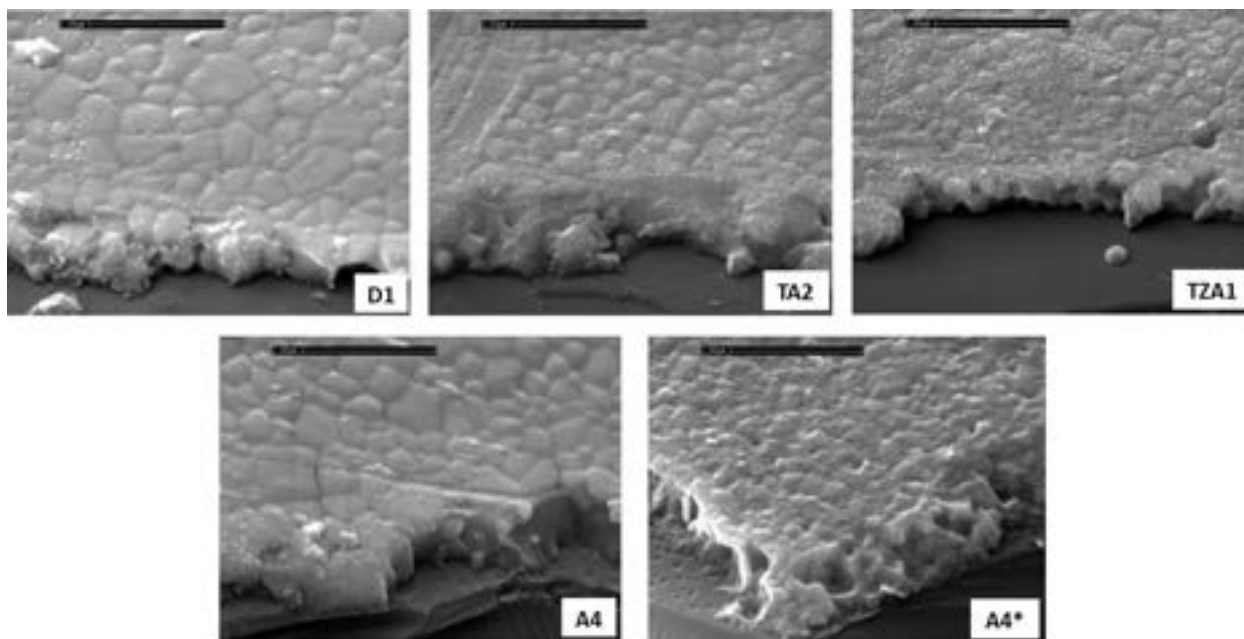
**Figura 19.** Indice di rifrazione nell'intervallo UV-vis-NIR per campioni TZA1 tal quale e dopo *annealing* a 400 °C.

Infine, le misure elettriche indicano una resistività confrontabile con quelle dei campioni non drogati, se non più bassa ( $7 \cdot 10^6 \Omega \text{ cm}$  nel campione TZA1). Dopo irradiazione UV si ha anche in questo caso una netta riduzione di resistività ( $1 \cdot 10^5 \Omega \text{ cm}$ ) sia per il campione TZA1 essiccato a bassa temperatura che per quello trattato a 400 °C.

## 2.6 Deposizione di perovskite su film di $TiO_2$

Per il corretto funzionamento di una cella solare a base di perovskite è necessario che lo strato di materiale attivo possieda un'elevata cristallinità, compattezza ed uniformità, e mostri un efficace contatto all'interfaccia con gli strati trasportatori di elettroni e lacune. Dato che la deposizione della perovskite avviene sullo strato ETL (ad eccezione dei dispositivi a configurazione inversa), la morfologia e le caratteristiche superficiali di tale strato influenzano fortemente la crescita della perovskite e il contatto elettrico che si forma all'interfaccia. Con lo scopo di evidenziare l'effetto delle caratteristiche del film di  $TiO_2$ , uno strato di perovskite ibrida,  $CH_3NH_3PbI_3$ , è stato depositato su una selezione di film ibridi amorfi dopo irradiazione UV. I quattro film di  $TiO_2$  utilizzati come substrati sono: due film ibridi, con *Hacac* (A4) e *dbm* (D1), uno ibrido a doppio strato (TA2) e uno drogato con Zr (TZA1). Variando i parametri di *spin coating* sono stati ottenuti rivestimenti di diverso spessore di perovskite, pari a circa 400 nm (campioni indicati con il nome del substrato di  $TiO_2$  corrispondente), o 600 nm (campione A4\*, realizzato sul film A4).

Le caratteristiche strutturali e morfologiche delle interfacce ETL/perovskite sono state studiate tramite microscopia ottica, SEM e AFM. Le immagini SEM mostrano una vista in sezione (angolo di tilt  $45^\circ$ ) del film di perovskite, (Figura 20).



**Figura 20. Immagini SEM (vista laterale) degli strati di perovskite ( $CH_3NH_3PbI_3$ ) depositati su film ibridi amorfi di  $TiO_2$ .**

Lo strato di perovskite è sufficientemente uniforme su tutti i film di  $TiO_2$  utilizzati ed è costituito da grani cristallini come evidente dalle immagini SEM, e in modo ancora più marcato dalle immagini AFM (Figura 21). I film di perovskite depositati su D1 ed A4 mostrano grani di grandi dimensioni con una struttura compatta che partono dal substrato e si accrescono fino alla superficie. La crescita è accompagnata da una elevata uniformità superficiale, nonostante la rugosità del substrato D1 (v. Paragrafo 2.3) ed i grani hanno dimensioni medie di circa 700 nm. La perovskite depositata su TA2 e TZA1 ha grani più piccoli, dimensioni medie circa 400 nm ed una struttura meno compatta. La stessa morfologia, come si evince dalle immagini SEM, è presentata dal film di perovskite più spesso depositato sul campione A4\*, che mostra una superficie più rugosa, ed una struttura porosa con grani di dimensioni più piccole impacchettati tra loro.

I risultati suggeriscono dunque che i film di perovskite più sottili (400 nm) depositati su film di TiO<sub>2</sub> ibridi (*Hacac* (A4) e *dbm* (D1)) crescono con una struttura cristallina più uniforme e compatta dando luogo a grani di dimensioni medie maggiori.

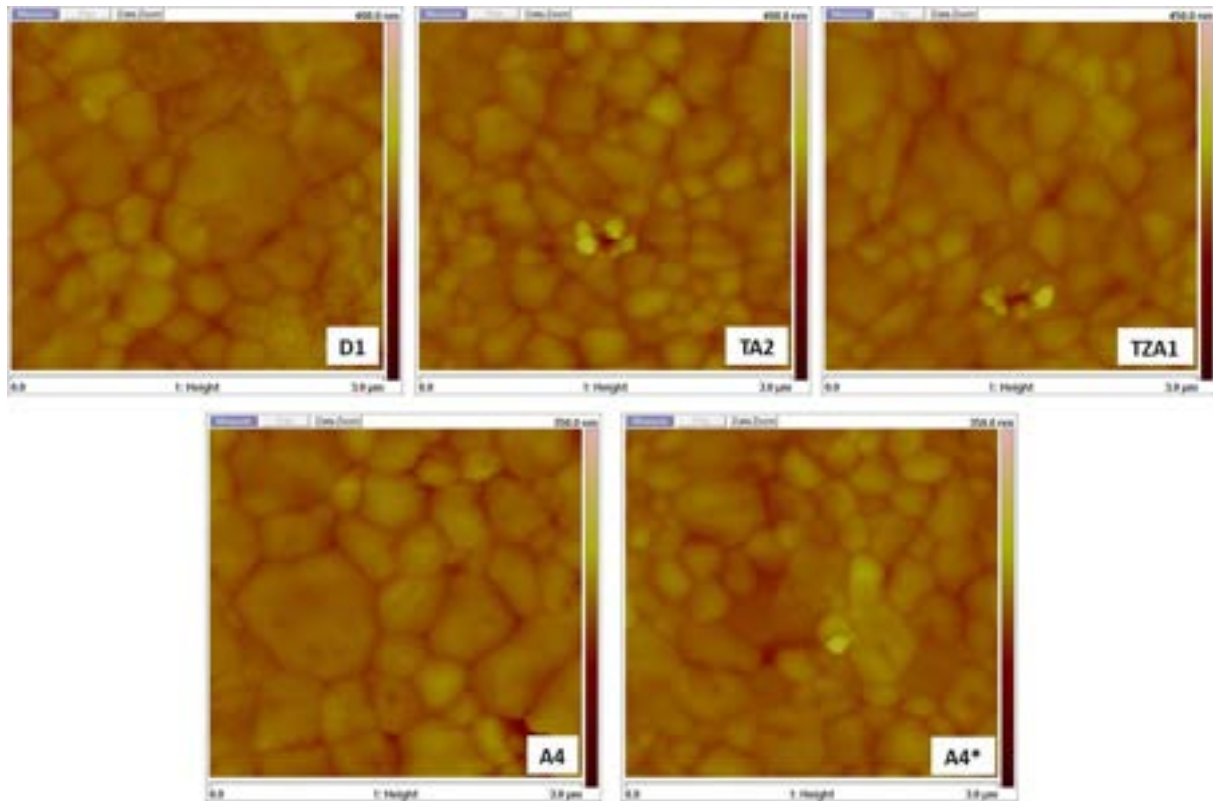


Figura 21. Immagini AFM della superficie degli strati di perovskite (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>) depositati su film ibridi amorfi di TiO<sub>2</sub>.

### 3 Conclusioni

Lo scopo dell'attività di ricerca era quello di ottenere film sottili di  $\text{TiO}_2$ , puri ed ibridi, mediante una procedura di sintesi semplice, economica e versatile, da utilizzare per la realizzazione dello strato che funge da trasportatore di elettroni in celle solari a base di perovskite in configurazione planare, così come previsto dall'accordo di collaborazione tra il Centro Ricerca ENEA di Portici e il Dipartimento di Ingegneria Chimica, dei Materiali e della Produzione Industriale dell'Università di Napoli Federico II.

Sulla base dei risultati ottenuti nelle precedenti annualità lo studio dei film ibridi è stato ampliato sia utilizzando un nuovo ligando organico, il dibenzoilmetano, che realizzando film a doppio strato, in cui soltanto lo strato superiore contiene il composto organico. È stata intrapresa una sperimentazione sulle proprietà di film ibridi e cristallini drogati con zirconio, con lo scopo di modulare i potenziali di banda e le proprietà di trasporto di carica dello strato. I film studiati sono stati confrontati con film di  $\text{TiO}_2$  non modificato, sia amorfi che cristallini, in modo da evidenziare le modifiche generate dall'aggiunta di complessanti organici o del drogante. È stata approfondita l'influenza di un trattamento di irradiazione UV sulle proprietà ottiche ed elettriche dei film. Inoltre sono state svolte delle prime prove di fabbricazione di celle solari a perovskite ad architettura planare, impiegando come strati trasportatori di elettroni film di  $\text{TiO}_2$  di riferimento depositati per spin coating di una soluzione del precursore di titanio.

I nuovi film ibridi  $\text{TiO}_2$ -dibenzoilmetano mostrano proprietà interessanti, legate sia al forte trasferimento di carica dal ligando al metallo, che rende i film responsivi alla luce visibile, sia alla morfologia rugosa della superficie indotta dal carattere idrofobico del dibenzoilmetano. La deposizione di film a doppio strato con una funzionalizzazione organica limitata allo strato superiore mostra un effetto favorevole sulla conducibilità elettrica rispetto ai film di  $\text{TiO}_2$  puro o interamente ibridi. Questo approccio può quindi risultare vantaggioso nello sviluppo di film ibridi più stabili e performanti. L'introduzione di zirconio all'1% e al 5% in moli sembra non indurre forti modifiche sulle proprietà ottiche e morfologiche e consentire una sufficiente conducibilità elettrica. Un'analisi più approfondita potrebbe determinare il ruolo del drogaggio sulla struttura elettronica dei film. Il trattamento UV, anche per tempi brevi (10 min) si è confermato come un metodo efficace per incrementare la conducibilità dei film di uno o due ordini di grandezza e la bagnabilità della superficie. Allo stesso tempo l'irradiazione UV induce un parziale degrado dei componenti organici, pertanto la loro stabilità va valutata in funzione delle caratteristiche finali desiderate.

La deposizione della perovskite  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  su diversi film ibridi di  $\text{TiO}_2$  esaminati ha mostrato la crescita dei cristalli di perovskite, accompagnata da una soddisfacente uniformità della morfologia superficiale.

L'analisi delle prestazioni dei primi prototipi di cella solare a perovskite su film di  $\text{TiO}_2$  puro hanno evidenziato elevati valori di  $J_{\text{SC}}$  e  $V_{\text{OC}}$ , mentre il *fill factor* è risultato al momento basso, limitando l'efficienza del dispositivo e suggerendo la necessità di ottimizzare le procedure operative in vista di test che coinvolgano i film amorfi e ibridi prodotti.

In conclusione questo progetto di ricerca ha riguardato la preparazione e caratterizzazione di varie tipologie di film a base di  $\text{TiO}_2$ , includendo film ibridi amorfi, con diversi componenti organici, ottenuti a bassa temperatura, e film cristallini. L'impiego di complessanti organici offre numerosi vantaggi: consente di preparare sol stabili per lunghi tempi, di modulare diverse proprietà dei film depositati, quali spessore e responsività alla radiazione. I risultati hanno evidenziato in generale caratteristiche favorevoli all'applicazione di interesse, in termini di morfologia superficiale, trasparenza e conducibilità elettrica. I film essiccati a 80 °C e non sottoposti a successivi trattamenti di *annealing* (ad esempio a 150 °C) risultano maggiormente conduttivi. A parità di composizione, i film più spessi hanno presentato in genere minore resistività, tuttavia considerazioni sulla distanza di trasporto delle cariche suggeriscono una preferenza per film di spessore limitato (intorno ai 40-60 nm) per celle solari planari a perovskite. L'irradiazione UV è stata dimostrata cruciale nell'incrementare sia la bagnabilità delle superfici di  $\text{TiO}_2$ , favorendo la deposizione omogenea della perovskite, sia la conducibilità. Tra i ligandi organici esaminati, acetilacetone e dibenzoilmetano si sono mostrati parzialmente resistenti all'irradiazione UV, in seguito alla quale non hanno determinato un decremento complessivo di trasparenza dei film.

I film ibridi che appaiono più promettenti sono probabilmente quelli di TiO<sub>2</sub>-acetilacetato, specialmente nella configurazione a doppio strato, in cui sono depositati su un primo strato di TiO<sub>2</sub> puro. Anche i film TiO<sub>2</sub>-dibenzoilmetano possono risultare interessanti, in quanto, nonostante la marcata rugosità superficiale, essi hanno consentito una crescita omogenea della perovskite.

## 4 Riferimenti bibliografici

1. H. J. Snaith, "Perovskites: The Emergence of a New Era for Low-Cost, High-Efficiency Solar Cells", *J. Phys. Chem. Lett.*, 4 (2013) 3623-3630.
2. N. Pellet, P. Gao, G. Gregori, T.-Y. Yang, M. K. Nazeeruddin, J. Maier, M. Grätzel, "Mixed-organic-cation perovskite photovoltaics for enhanced solar-light harvesting", *Angew. Chem., Int. Ed.*, 53 (2014) 3151-3157.
3. N. J. Jeon, J. H. Noh, W. S. Yang, Y. C. Kim, S. Ryu, J. Seo, S. I. Seok, "Compositional engineering of perovskite materials for high-performance solar cells", *Nature*, 517 (2015) 476-480.
4. M. Saliba, T. Matsui, J.-Y. Seo, K. Domanski, J.-P. Correa-Baena, M. K. Nazeeruddin, S. M. Zakeeruddin, W. Tress, A. Abate, A. Hagfeldt, M. Grätzel, "Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: improved stability, reproducibility and high efficiency", *Energy Environ. Sci.*, 9 (2016) 1989-1997.
5. M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. N. Murakami and H. J. Snaith, "Efficient hybrid solar cells based on mesostructured organometal halide perovskites", *Science*, 338 (2012) 643-647.
6. A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, "Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells", *J. Am. Chem. Soc.*, 131 (2009) 6050-6051.
7. M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E. D. Dunlop, D. H. Levi, A. W. Y. Ho-Baillie, "Solar cell efficiency tables (version 49)", *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, 25 (2017) 3-13.
8. W. S. Yang, B.-W. Park, E.-H. Jung, N. J. Jeon, Y. C. Kim, D. U. Lee, S. S. Shin, J. Seo, E. K. Kim, J. H. Noh, S. I. Seok, "Iodide management in formamidinium-lead-halide-based perovskite layers for efficient solar cells", *Science*, 356 (2017) 1376-1379.
9. J.-P. Correa-Baena, A. Abate, M. Saliba, W. Tress, T. J. Jacobsson, M. Grätzel and A. Hagfeldt, "The rapid evolution of highly efficient perovskite solar cells", *Energy Environ. Sci.*, 10 (2017) 710-727.
10. H. Zhou, Q. Chen, G. Li, S. Luo, T.-B. Song, H.-S. Duan, Z. Hong, J. You, Y. Liu, Y. Yang, "Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells", *Science* 345 (2014) 542-546.
11. G. Yang, H. Tao, P. Qin, W. Ke, G. Fang, "Recent progress in electron transport layers for efficient perovskite solar cells", *J. Mater. Chem. A*, 4 (2016) 3970-3990.
12. E. H. Anaraki, A. Kermanpur, L. Steier, K. Domanski, T. Matsui, W. Tress, M. Saliba, A. Abate, M. Grätzel, A. Hagfeldt, J.-P. Correa-Baena, "Highly efficient and stable planar perovskite solar cells by solution-processed tin oxide", *Energy Environ. Sci.*, 9 (2016) 3128-3134.
13. I. Jeong, H. Jung, M. Park, J. S. Park, H. J. Son, J. Joo, J. Lee, M. J. Ko, "A tailored TiO<sub>2</sub> electron selective layer for high-performance flexible perovskite solar cells via low temperature UV process", *Nano Energy*, 28 (2016) 380-389.
14. L. Huang, J. Xu, X. Sun, C. Li, R. Xu, Y. Du, J. Ni, H. Cai, J. Li, Z. Hu, J. Zhang, "Low-temperature photochemical activation of sol-gel titanium dioxide films for efficient planar heterojunction perovskite solar cells", *J. Alloys Compd.* 735 (2018) 224-233.
15. S. Park, K.-H. Kim, J.-W. Jo, S. Sung, K.-T. Kim, W.-J. Lee, J. Kim, H. J. Kim, G.-R. Yi, Y.-H. Kim, M.-H. Yoon, and S. K. Park, "In-Depth Studies on Rapid Photochemical Activation of Various Sol-Gel Metal Oxide Films for Flexible Transparent Electronics", *Adv. Funct. Mater.* 25 (2015) 2807-2815.
16. T. Bu, M. Wena, H. Zou, J. Wua, P. Zhou, W. Li, Z. Ku, Y. Peng, Q. Li, F. Huang, Y.-B. Cheng, J. Zhong, "Humidity controlled sol-gel Zr/TiO<sub>2</sub> with optimized band alignment for efficient planar perovskite solar cells", *Sol. Energy* 139 (2016) 290-296.

17. H. Nagaoka, F. Ma, D.W. Dequillettes, S.M. Vorpahl, M.S. Glaz, A.E. Colbert, M.E. Ziffer, D.S. Ginger, "Zr incorporation into TiO<sub>2</sub> electrodes reduces hysteresis and improves performance in hybrid perovskite solar cells while increasing carrier lifetimes", *J. Phys. Chem. Lett.* 6 (2015) 669-675.
18. N.R. Mathews, E.R. Morales, M.A. Cortés-Jacome, J.A. Toledo Antonio, "TiO<sub>2</sub> thin films - Influence of annealing temperature on structural, optical and photocatalytic properties", *Sol. Energy.* 83 (2009) 1499-1508.
19. A. Kumar, S. Mondal, S.G. Kumar, K.S.R. Koteswara Rao, N.R. Mathews, E.R. Morales, M.A. Cortés-Jacome, J.A. Toledo Antonio, "High performance sol-gel spin-coated titanium dioxide dielectric based MOS structures", *Mater. Sci. Semicond. Process.* 40 (2015) 77-83.
20. F. Sannino, P. Pernice, C. Imparato, A. Aronne, G. D'Errico, L. Minieri, M. Perfetti, D. Pirozzi, "Hybrid TiO<sub>2</sub>-acetylacetonate amorphous gel-derived material with stably adsorbed superoxide radical active in oxidative degradation of organic pollutants", *RSC Adv.* 5 (2015) 93831-93839.
21. H. Segawa, S. Inque, K. Watanabe, R. Ohashi, H. Nitani, M. Nomura, "A study of photoreactions in photosensitive TiO<sub>2</sub> hybrid gel films induced by UV irradiation", *J. Ceram. Soc. Japan.* 123 (2015) 793-799.
22. E. Blanco, J.M. González-Leal, M. Ramírez-del Solar, "Photocatalytic TiO<sub>2</sub> sol-gel thin films: Optical and morphological characterization", *Sol. Energy* 122 (2015) 11-23.
23. S.-H. Nam, S.-J. Cho, C.-K. Jung, J.-H. Boo, J. Šícha, D. Heřman, J. Musil, J. Vlček, "Comparison of hydrophilic properties of TiO<sub>2</sub> thin films prepared by sol-gel method and reactive magnetron sputtering system", *Thin Solid Films* 519 (2011) 6944-6950.
24. J. Schneider, M. Matsuoka, M. Takeuchi, J. Zhang, Y. Horiuchi, M. Anpo, D.W. Bahnemann, "Understanding TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: Mechanisms and Materials", *Chem. Rev.* 114 (2014) 9919-9986.

## 4 Abbreviazioni ed acronimi

AFM: *Atomic Force Microscopy* (microscopia a forza atomica)

ETL: *Electron Transport Layer* (strato trasportatore di elettroni)

HTL: *Hole Transport Layer* (strato trasportatore di lacune)

Hacac: acetilacetone (2,4-pentandione)

acac: acetilacetone

dbm: dibenzoilmetano (1,3-Difenil-1,3-propandione)

FTIR: *Fourier Transform Infrared* (spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier)

FTO: *Fluorine-doped Tin Oxide* (ossido di stagno drogato con fluoro, SnO<sub>2</sub>:F)

GIXRD: *Grazing Incidence X-Ray Diffraction* (Diffrazione a raggi-X ad incidenza radente)

rpm: *round per minute* (giri al minuto)

SEM: *Scanning Electron Microscopy* (microscopia elettronica a scansione)

Spiro-MeOTAD: 2,2',7,7'-tetrakis-(N,N-di-4-methoxyphenylamino)-9,9'-spirobifluorene

TCO: *Transparent Conductive Oxide* (ossido trasparente e conduttivo)

UV-vis-NIR: *Ultraviolet-Visible-Near Infrared* (Ultravioletto-visibile-vicino Infrarosso)

## 5 Curriculum scientifico del gruppo di lavoro impegnato nell'attività

Il gruppo di ricerca coordinato dal prof. Antonio Aronne, operante presso il Dipartimento di Ingegneria Chimica, dei Materiali e della Produzione Industriale dell'Università di Napoli Federico II, ha una consolidata esperienza nel campo della sintesi di materiali amorfi di tipo inorganico e ibridi, organico-inorganico e bio-organico-inorganico, ottenuti sia mediante innovative metodologie di sintesi da bassa temperatura (sol-gel) che attraverso procedure di sintesi tradizionali da alta temperatura (fusione e tempra di miscele di ossidi). L'ottimizzazione della procedura e del tipo di sintesi viene eseguita a seconda della diversa finalizzazione del materiale.

Materiali a diverso grado di porosità, in forma di film sottili trasparenti o polveri, sono stati ottenuti mediante sol-gel, che sono stati utilizzati come sensori, nano-catalizzatori eterogenei, elementi costitutivi di celle fotovoltaiche a film sottile. In particolare, recentemente l'attività si è focalizzata sulla sintesi di materiali ibridi a base di ossidi semiconduttori quali  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZrO}_2$  e sullo studio delle loro proprietà elettroniche e di superficie al fine di migliorarne le caratteristiche funzionali per il loro impiego nei processi avanzati di ossidazione di inquinanti e come strati sottili per il trasporto di elettroni in dispositivi planari a base di perovskite.

Vetri e vetroceramici speciali sono stati ottenuti mediante fusione e tempra di miscele di ossidi al fine di studiare le relazioni che intercorrono tra le trasformazioni strutturali alla nanoscala (nanostructuring) della matrice amorfa e le proprietà ottiche non-lineari, quali la generazione di seconda armonica e l'amplificazione Raman.