



**MISSION
INNOVATION**

accelerating the clean energy revolution

POA MATERIALI AVANZATI PER L'ENERGIA

**PROGETTO IEMAP - Piattaforma Italiana Accelerata per i Materiali per
l'Energia**

D4.1 - Sperimentazione su film sottili di perovskiti alogenate, trasportatori di carica e TCO per applicazione in celle solari

L.V. Mercaldo, M.L. Addonizio, B. Alfano, E. Bobeico,
A. De Maria, M. Della Noce, M. Ferrara, V. La Ferrara,
L. Lancellotti, M.L. Miglietta, T. Polichetti, G. Rametta,
G.V. Sannino, I. Usatii, P. Delli Veneri



D4.1 - SPERIMENTAZIONE SU FILM SOTTILI DI PEROVSKITI ALOGENATE, TRASPORTATORI DI CARICA E TCO PER APPLICAZIONE IN CELLE SOLARI

L.V. Mercaldo, M.L. Addonizio, B. Alfano, E. Bobeico, A. De Maria, M. Della Noce, M. Ferrara, V. La Ferrara, L. Lancellotti, M.L. Miglietta, T. Polichetti, G. Rametta, G.V. Sannino, I. Usatii, P. Delli Veneri
ENEA, TERIN FSD DIN

Maggio 2022

Report MISSION INNOVATION

Ministero della Transizione Ecologica - ENEA

Mission Innovation 2021-2024 - I annualità

Progetto: IEMAP

Work package: *WP4 - Materiali per fotovoltaico*

Linea di attività: *LA4.1 - Sperimentazione su film sottili di perovskiti alogenate e trasportatori di carica per applicazione in celle solari*

Responsabile del Progetto: Massimo Celino ENEA

Responsabile della LA: Lucia V. Mercaldo ENEA

Indice

SOMMARIO	4
1 INTRODUZIONE	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI	6
2.1 FILM DI PEROVSKITE: APPROCCIO, ATTREZZATURA, FABBRICAZIONE E CARATTERIZZAZIONE	6
2.2 REALIZZAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DI TRASPORTATORI DI CARICA E BUFFER LAYERS	16
2.2.1 ETL a base di SnO ₂	16
2.2.2 HTL organici	18
2.2.3 Ulteriori film con possibile ruolo di trasportatori o buffer	19
2.2.4 Studi esplorativi su grafene prodotto attraverso esfoliazione da fase liquida della grafite	22
2.2.5 Prove di introduzione di SAM all'interfaccia ETL/perovskite	25
2.3 REALIZZAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DI FILM DI TCO	27
2.4 RACCOLTA DATI DI FABBRICAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DEI DIVERSI MATERIALI PER IL DATABASE	32
2.5 CELLE SOLARI DI TEST	37
2.6 PROBLEMATICHE RELATIVE ALLA CARATTERIZZAZIONE DI CELLE SOLARI IN PEROVSKITE	41
3 CONCLUSIONI	44
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	45

Sommario

Questo report (Deliverable D4.1) descrive le attività svolte nell'ambito della linea LA4.1, inquadrata all'interno del WP4 dedicato ai "Materiali per il fotovoltaico" del progetto IEMAP. La linea dà l'avvio al tema, da portare avanti e completare nelle annualità seguenti nell'ambito delle due LA successive, dello sviluppo di materiali appartenenti alla classe delle perovskiti ad alogenuri metallici e di processi realizzativi di celle solari planari di nuova generazione a base di tali materiali che risultino interessanti in ottica industriale, tema da sviluppare interagendo con la costituenda piattaforma di progettazione accelerata dei materiali sviluppata nel WP1, a partire dal contributo alla costituzione di un database.

Le attività qui descritte sono state realizzate presso il laboratorio TERIN-FSD-DIN del Centro ENEA di Portici. Sono stati studiati film sottili di perovskite ibrida organica-inorganica ad alogenuri di Pb con differenti formulazioni chimiche, fabbricati via spin coating, mirando a bandgap intorno a 1.6 eV. Parallelamente si è lavorato su diversi film da utilizzare come possibili strati di supporto da affiancare alla perovskite nelle architetture di cella solare planare. Sono stati quindi fabbricati e caratterizzati materiali da utilizzare come trasportatori selettivi di carica e/o strati buffer e possibili elettrodi finestra costituiti da film di ossidi trasparenti e conduttivi (TCO), ottenuti a seconda dei casi con metodi chimici o fisici. Sono poi stati testati prototipi di celle solari planari tipo *nip* costituite dalla sequenza glass/TCO/ETL/Perovskite/HTL/metal e sono state effettuate prime valutazioni sulle potenzialità dei materiali esaminati, in particolare in riferimento a layer ETL basati su SnO₂. Le prestazioni migliori sono state ottenute utilizzando SnO₂ da nanoparticelle in celle con assorbitori in triplo-catione e spiro-OMeTAD come HTL. Si è osservata assenza di isteresi, fill factor (FF) di 75 – 80 % e tensione di circuito aperto (V_{oc}) massima di 1.1 V, mentre le prove di drogaggio dell'SnO₂ per il momento non hanno fornito miglioramenti. Nell'ambito degli studi sui dispositivi, ci si è anche soffermati su problematiche specifiche che possono insorgere nella caratterizzazione di celle solari in perovskite. Dati e metadati sono stati raccolti in un file Excel disponibile per il database in allestimento in WP1, con diverse schede dedicate alle classi di materiali investigate (assorbitori, trasportatori, TCO) in cui si è provveduto ad individuare le principali voci utili da catalogare.

1 Introduzione

Il presente report descrive le attività svolte nell'ambito della linea LA4.1, inquadrata all'interno del WP4 dedicato ai "Materiali per il fotovoltaico" del progetto IEMAP. Tra i nuovi materiali per il PV la classe delle perovskiti ad alogenuri metallici si sta imponendo come una delle più promettenti grazie ai rapidissimi progressi in termini di efficienza, che nell'arco di pochi anni ha raggiunto il 25.5%, e grazie al potenziale basso costo [1]–[5]. Si tratta di una vasta classe di materiali con la possibilità in molti casi di variare la band-gap e quindi potenzialmente adattarla all'applicazione quale assorbitore della radiazione solare in celle solari a giunzione singola e multi-giunzione. La presente linea e, a seguire, le LA4.2 e LA4.3 mirano sulle tre annualità del progetto allo sviluppo di materiali appartenenti a questa classe e di processi realizzativi che consentano di ottenere celle solari di nuova generazione con prestazioni elevate e stabili nel tempo e che risultino facilmente scalabili su aree potenzialmente interessanti in un'ottica industriale di medio-lungo termine. Parallelamente, lo sviluppo di competenze e la raccolta di dati e informazioni verranno utilizzati per supportare la messa a punto della piattaforma IEMAP di progettazione accelerata dei materiali sviluppata nel WP1 e testarla. Il tema viene quindi sviluppato interagendo con la costituenda piattaforma, a partire dal contributo alla costituzione di un database.

L'architettura di cella solare presa in considerazione in questa attività è l'architettura planare tipo *nip* su vetro costituita dalla sequenza glass/TCO/ETL/Perovskite/HTL/metal (figura 2.1.1). Gran parte delle celle in perovskite più efficienti adottano questa sequenza. Il cuore del dispositivo è lo strato di perovskite deputato ad assorbire la radiazione solare e generare le coppie elettrone lacuna. Questo è disposto all'interno di uno stack di strati che hanno il compito di trasportare verso l'esterno in maniera selettiva gli elettroni su una faccia e le lacune sulla faccia opposta, grazie ad un opportuno allineamento dei livelli energetici dei materiali coinvolti. Il primo film sul vetro è l'elettrodo frontale posto sul lato illuminato dalla radiazione. Tale elettrodo deve dunque garantire sufficiente trasparenza ed è tipicamente costituito da un ossido trasparente e conduttivo (TCO). Nell'architettura *nip*, sul TCO viene applicato lo strato trasportatore di elettroni (ETL) e, a seguire, l'assorbitore in perovskite. La struttura è completata dal trasportatore di lacune (HTL) seguito dal rispettivo elettrodo in metallo. Inoltre alle varie interfacce può essere utile inserire degli opportuni strati buffer. Alternativamente, si parla di ETL e HTL nella forma di double layer o più layer. Nello sviluppo di nuove celle, insieme al materiale assorbitore della radiazione (la perovskite nel caso specifico) ci sono dunque vari strati di supporto da mettere a punto, individuando i materiali più adatti a completare il dispositivo per il trasporto selettivo di elettroni e di lacune e come elettrodi.

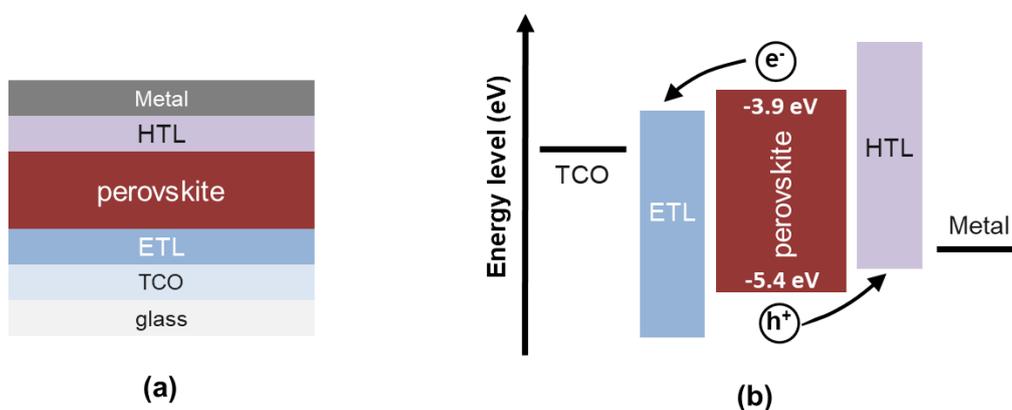


Figura 2.1.1. Schema delle celle solari planari investigate (a) e diagramma illustrativo dei livelli energetici (b). Come riferimento sono stati riportati i valori approssimativi degli estremi della banda di conduzione (bottom level) e di valenza (top level) della perovskite a singolo catione (MAPI).

In questa linea si è lavorato su diversi materiali con i vari ruoli. Come materiale assorbitore sono stati fabbricati via spin coating film sottili di perovskite al piombo tipo MAPbI_3 con catione metilammonio (MA^+) e film con formulazione a triplo catione [con MA^+ , formamidinio (FA^+), Cesio (Cs^+)] e alogeno misto [iodio (I^-) e

bromo (Br)]. Per la perovskite a triplo catione è stata effettuata un'indagine morfologica sugli effetti della filtrazione della soluzione, della temperatura di annealing e dell'antisolvente.

Come trasportatori/buffer, sono stati studiati SnO₂ ottenuto con diversi metodi e con introduzione di elementi droganti, Spiro-OMeTAD, PTAA, LiF, MoO_x, film sottili drogati di silicio e ossido di silicio a fase mista amorfa/nanocristallina, grafene da esfoliazione chimica. Come elettrodo finestra in TCO sono stati studiati diversi materiali fabbricati per sputtering: ITO commerciale e in-house, anche realizzato a potenza ridotta, AZO, IZO.

La caratterizzazione dei film fabbricati ha compreso un ampio spettro di indagini di tipo ottico, elettrico e strutturale. Le proprietà ottiche dei film sono state valutate mediante misure di trasmittanza e riflettanza con spettrofotometro Perkin Elmer Lambda 900, misure ellissometriche con strumento ad angolo variabile VASE della Woollam, e misure di fotoluminescenza mediante spettroscopio microraman (Renishaw inVia Reflex) con eccitazione via laser a 514 nm; le proprietà elettriche mediante misure di sheet resistance con tecnica a quattro punte, misure di resistività, numero e mobilità dei portatori di carica mediante tecnica di Hall in configurazione Van der Pauw, misure di workfunction (WF) con tecnica Scanning Kelvin probe (KP technology); le proprietà strutturali/morfologiche mediante spettroscopia microraman e microscopia SEM. Per i vari materiali studiati, i dati collezionati (proprietà dei materiali, tipologia di strumentazione e procedure/parametri di fabbricazione) sono stati raccolti in un file excel disponibile per il database in allestimento in WP1. Con una selezione dei materiali studiati sono state realizzate celle solari di test in architettura planare, poi caratterizzate con misure di caratteristica corrente-tensione sotto luce solare simulata in condizioni AM1.5G ed efficienza quantica esterna. Ci si è anche soffermati su problematiche specifiche che possono insorgere nella caratterizzazione di celle solari in perovskite.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Film di perovskite: approccio, attrezzatura, fabbricazione e caratterizzazione

Le perovskiti alogenate studiate in questi ultimi anni per l'applicazione fotovoltaica (ma non solo) sono materiali dalla formula chimica generale ABX₃, dove A è un catione organico come MA⁺ (ossia CH₃NH₃⁺), FA⁺ (ossia CH(NH₂)₂⁺), oppure inorganico come Cs⁺, Rb⁺ o una loro combinazione, B è tipicamente Pb²⁺, Sn²⁺ (o loro combinazione) e l'anione X è un alogeno come I⁻, Br⁻, Cl⁻ o loro combinazione. Questa classe di materiali ha suscitato un grande interesse sia nel mondo accademico che nell'industria grazie ai rapidi sviluppi che hanno portato in circa un decennio l'efficienza di conversione fotovoltaica per dispositivi di piccola area a valori prossimi a quelli delle celle solari più tradizionali in silicio cristallino [1]–[5]. Questo successo è dovuto alle eccezionali proprietà optoelettroniche, tra cui alto coefficiente di assorbimento ottico, alta mobilità e lunghi tempi di vita dei portatori di carica, bandgap regolabile, e alla versatilità dei metodi di fabbricazione anche di basso costo [6]. Stabilità dei dispositivi e upscaling dei processi di fabbricazione sono i principali aspetti su cui si sta investigando per rendere concretizzabile la commercializzazione [4], [5] e l'ingegneria composizionale gioca un ruolo chiave per ottenere celle efficienti e stabili. D'altra parte la ricca diversità composizionale con ampia scelta di cationi e anioni dà modo di esplorare un vasto range di proprietà optoelettroniche.

Gran parte delle attività di ricerca nell'ambito del fotovoltaico a perovskite, inclusi gli studi che hanno portato ai record di efficienza, segue l'approccio sperimentale tradizionale con routine manuali che prevedono processi iterativi di tipo "trial and error" e l'intervento decisionale del ricercatore. L'esplorazione di nuove perovskiti sta intanto creando una forte domanda per approcci di fabbricazione automatizzati ad alta produttività, per accelerare lo screening e l'identificazione di numeri elevati di nuove composizioni chimiche. Come già in altri settori, di recente anche in questo campo alcuni centri hanno quindi avviato lo sviluppo di approcci per accelerare la scoperta e messa a punto dei materiali tramite le Materials Acceleration Platforms (MAPs) che ricorrono all'intelligenza artificiale e a metodi sperimentali totalmente automatizzati ad high-throughput. Delle MAP di recente sono state sviluppate al MIT (USA) e presso l'Università di Nuernberg-Erlangen (Germania) [7],[8]. Quest'ultima ha messo a punto l'infrastruttura AMANDA (Autonomous Materials and Device Application Platform) che integra in modo automatizzato o semi-automatizzato tutte le

funzioni necessarie, cioè maneggiamento delle soluzioni, fabbricazione di film e dispositivi, caratterizzazione, in combinazione con approcci di machine learning. Amanda comprende diverse Materials Acceleration Platforms (MAPs), tra cui una dedicata a “solution-processed thin-film devices”, incluse le celle solari organiche e le celle in perovskite da soluzione (Figura 2.1.1).

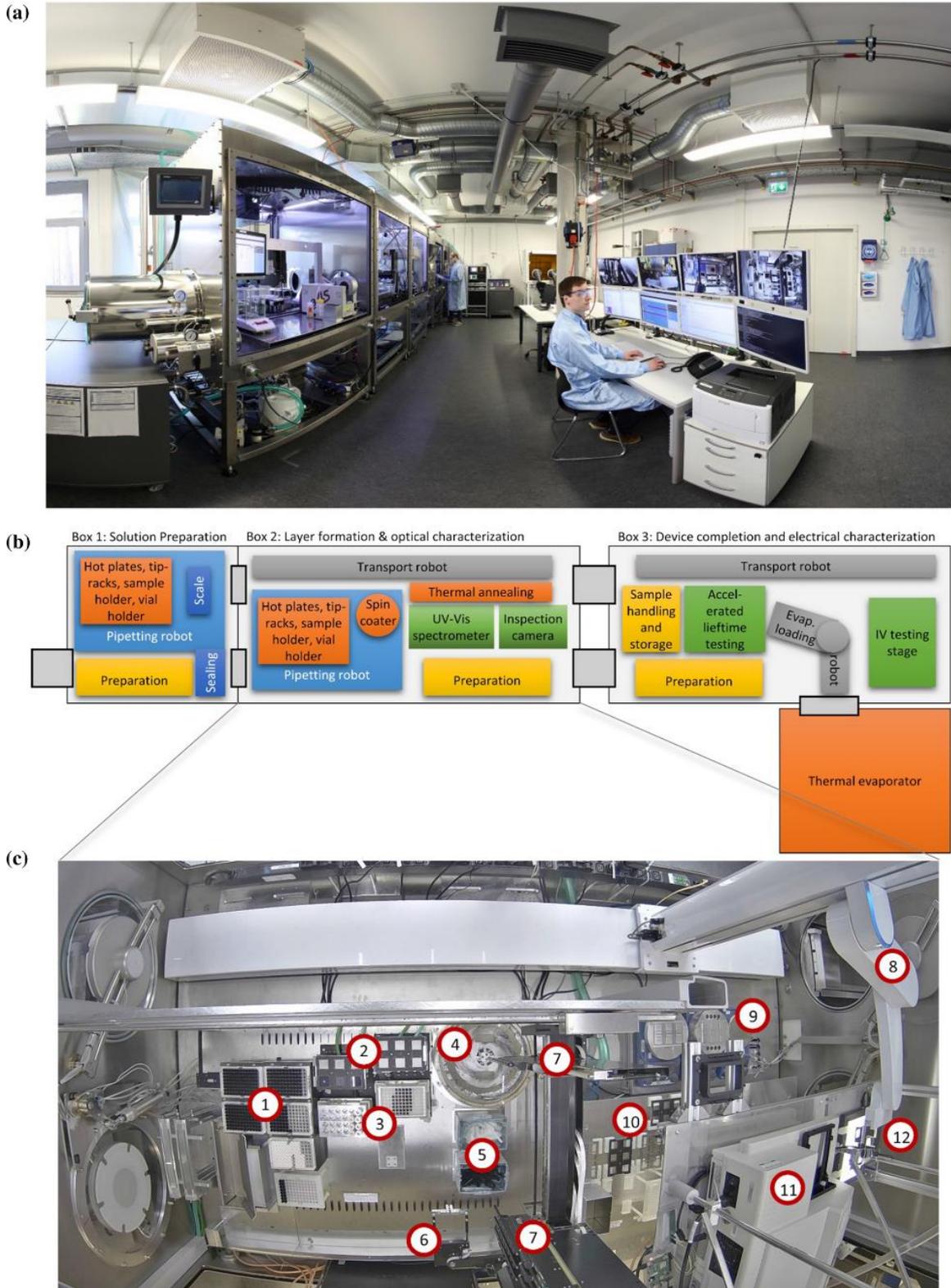


Figura 2.1.1. Panoramica dell’infrastruttura AMANDA e della sua linea L1, dedicata alla produzione e caratterizzazione di “solution-processed thin-film devices” con le sue componenti che includono vari robot di “pipettaggio” e di trasferimento quale esempio di laboratorio completamente automatizzato (da ref. [8]).

Nelle MAP, il ricorso a grandi laboratori completamente autonomi è rilevante, potendo garantire high throughput. Di contro, un approccio sperimentale di questo tipo non è facilmente esportabile in tutti i contesti richiedendo investimenti notevoli. Le barriere iniziali sono enormi, ma anche a seguire va considerato un uso elevatissimo di consumabili (e relativi costi) e necessità di dedicare interi team di ingegneri per il funzionamento e la manutenzione. Accanto a questi approcci, in numero limitato, con impiego di laboratori autonomi complessi, si possono esplorare strade più tradizionali o ibride (con automazione parziale per step specifici). In questa LA (e nel prosieguo), nell'interazione con la piattaforma di progettazione l'approccio sperimentale è appunto di tipo tradizionale con ricorso a strumentazione allo stato dell'arte disponibile presso i laboratori del Centro ENEA di Portici.

Per la fabbricazione degli assorbitori in perovskite, nonché di diversi layer di supporto e di dispositivi completi, si è utilizzata la linea attrezzata di glove box già installata presso le camere bianche del laboratorio TERIN-FSD-DIN (Figura 2.1.2) e diversi banchi disponibili. La linea comprende tre glove box con differenti funzionalità dedicate alla fabbricazione di celle solari in perovskite da soluzione. La prima glove box (glove box standard a quattro guanti) permette di operare in atmosfera inerte (N_2) con $O_2 < 1\text{ppm}$ e con umidità trascurabile $H_2O < 1\text{ppm}$. La seconda glove box ("humidity glove box" a tre guanti) è dotata di un sistema di controllo automatico per regolare l'umidità relativa in un range che va dal 5% al 70% e permette di operare in condizioni di atmosfera inerte N_2 oppure aria dry. Una ulteriore glove box di tipo standard è dotata di un evaporatore termico. Le prime due glove box, che compongono il sistema, sono connesse tra di loro attraverso una precamera con connessione a "T". Le due glove box possono essere controllate da remoto, tramite applicazione software, in modo da verificare anche a distanza in tempo reale i valori di ossigeno, umidità relativa, pressione. La glove box con evaporatore termico integrato è utilizzata per depositare i contatti metallici in ambiente anidro e quindi senza contaminazione di acqua nel caso si realizzassero celle in ambienti completamente dry. Quest'ultima glove box è collegata alle altre 2 glove box tramite una porta a ghigliottina, per consentire il trasferimento dei dispositivi realizzati tramite spinning per il successivo completamento dei dispositivi tramite evaporazione termica di contatti in oro. Di recente sulla linea è stata integrata un'ulteriore glove box in cui è interfacciato il portello di accesso ad un sistema da vuoto per deposizione di perovskiti via co-evaporazione (glove box in primo piano in figura 2.1.2). Tale metodo di fabbricazione verrà preso in esame successivamente nell'ambito della linea LA4.2.



Figura 2.1.2. Foto della linea di glove box attrezzate del laboratorio TERIN-FSD-DIN del Centro ENEA di Portici.

In questa annualità ci si è soffermati su metodi da soluzione e in particolare sulla tecnica dello spin-coating combinata con dripping di un anti-solvente [9] (figura 2.1.3). In contesti di ricerca su scala di laboratorio è la procedura più semplice e rapida per la fabbricazione di film di perovskite di alta qualità per applicazione

fotovoltaica e con essa sono ottenute le attuali efficienze record [3]. La soluzione con gli opportuni precursori viene spinnata sul substrato e nell'ultimo stadio di spinnaggio viene immesso l'anti-solvente che promuove il cosiddetto "quenching" con rapida rimozione del solvente iniziale residuo dando modo di formare un film di perovskite altamente uniforme. La procedura è completata da un annealing finale.

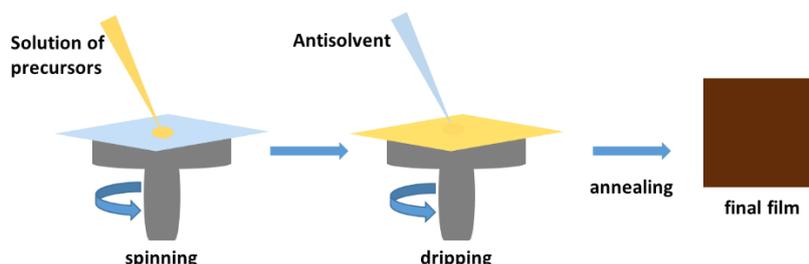


Figura 2.1.3. Schema del metodo di fabbricazione adottato.

È stata valutata la possibilità di attrezzare il laboratorio di fabbricazione già esistente con strumentazione atta a rendere semiautomatici parte dei processi. Sono stati valutati dei dispenser automatici di soluzioni programmabili e ad alta precisione abbinati a spin-coater, della tipologia illustrata al link www.ossila.com/products/spin-coater-syringe-pump-bundle, ossia dei driver per siringhe in grado di movimentare volumi stabiliti di soluzioni con rate specifici. In particolare si è valutata la possibilità di utilizzare una tale apparecchiatura per la fase del dripping di antisolvente. In base all'esperienza diretta in laboratorio e all'assenza di riscontri di rilievo in letteratura si è però reputato che l'attrezzatura individuata, almeno in questa fase, non fosse determinante per l'ottimizzazione dei materiali né rilevante per eventualmente incrementare la resa dei processi di fabbricazione. Si è quindi preferito continuare con l'approccio totalmente manuale.

Le formulazioni chimiche studiate in questa annualità sono state la MAPbI_3 (o MAPI) a singolo catione e la $\text{Cs}_{0.05}\text{FA}_{0.80}\text{MA}_{0.15}\text{PbI}_{2.5}\text{Br}_{0.5}$ a triplo catione e alogeno misto. In letteratura si è osservato che la combinazione con MA, FA e piccola percentuale di Cs dà luogo a migliore stabilità e resilienza verso variazioni delle condizioni di processo, consentendo una maggiore riproducibilità di prestazioni dei dispositivi [10]. In entrambi i casi gli assorbitori hanno una bandgap intorno a 1.6 eV di interesse per le applicazioni in celle solari a singola giunzione ed anche, in prospettiva, per celle tandem in accoppiamento con celle in silicio.

Sono stati ottimizzati i processi di fabbricazione dei due materiali. Per quanto riguarda la MAPI [11], nel dettaglio la soluzione di ioduro di metilammonio (MAI) e PbI_2 in N,N-dimetilformamide (DMF)/dimetilsolfossido (DMSO) (9:1 v/v) è depositata tramite spin-coating con una prima rampa a 1000 rpm con accelerazione pari a 200 rpm per 10s e seconda rampa a 5000 rpm con accelerazione pari a 1000 rpm per 45s, aggiungendo a 9s dall'inizio della seconda rampa il dietiletere (dripping). I campioni sono poi asciugati su piastra, prima a 50°C per 2 minuti e poi a 100°C per 10 minuti. In questo caso il materiale è depositato in aria. Prima che la superficie diventi opaca per la rapida vaporizzazione del DMF, si aggiunge il dietiletere come antisolvente (dripping). La qualità del film dipende dai parametri del processo di dripping, che ha richiesto un lavoro di ottimizzazione.

La perovskite a triplo catione è depositata in glove box con azoto [12]. La soluzione precursore di perovskite è stata preparata miscelando PbI_2 (1.10 M), PbBr_2 (0.22 M), FAI (1.05 M, ioduro di formamidinio), MABr (0.20 M, bromuro di metilammonio) in DMF:DMSO (4:1, v/v), e aggiungendo una soluzione 1.50M di CsI in DMSO. I parametri di spinning sono: prima rampa a 1000rpm, 200rpm/s per 10s e seconda rampa a 6000rpm, 2000rpm/s per 20s con l'anti-solvente clorobenzene (CBZ) aggiunto pochi secondi prima della fine del processo di spinning. I campioni sono infine trattati termicamente a 100 °C per un'ora. In figura 2.1.4 è mostrata un'immagine SEM di un campione (immagine acquisita con strumento Zeiss FESEM/EDS, LEO 1530-2) da cui si può osservare in dettaglio la morfologia superficiale compatta. A destra in figura è riportata una

fotografia di un campione con spessore di circa 400 nm in cui è evidente l'aspetto lucido e il colore scuro dovuto al materiale molto assorbente.



Figura 2.1.4. Immagine SEM ad alta risoluzione di un film di perovskite a triplo catione e fotografia di un film.

Per la perovskite a triplo catione è stata effettuata un'indagine morfologica utilizzando un SEM da banco (Thermo Fisher Scientific Phenom pro X SEM) sugli effetti della filtrazione della soluzione, del riscaldamento della soluzione, del suo utilizzo a tempi diversi dalla preparazione, della durata dell'annealing e dell'uso di diverse miscele di solventi come antisolvente.

Sono state innanzitutto effettuate misure di Dynamic light scattering (DLS) con Zetasizer Nano ZS nel tempo ($t=0h, 3h, 21h$) della soluzione di perovskite tri-catione 1.2M. Le misure sono state effettuate analogamente per soluzione filtrata con un filtro in PTFE da $0.45 \mu m$. Dall'analisi DLS si osserva che col passare del tempo si vengono a formare degli aggregati all'interno della soluzione di perovskite quando la soluzione non viene filtrata (fig. 2.1.5), mentre la soluzione filtrata (fig. 2.1.6) è più stabile nel tempo e non sembrano formarsi aggregati.

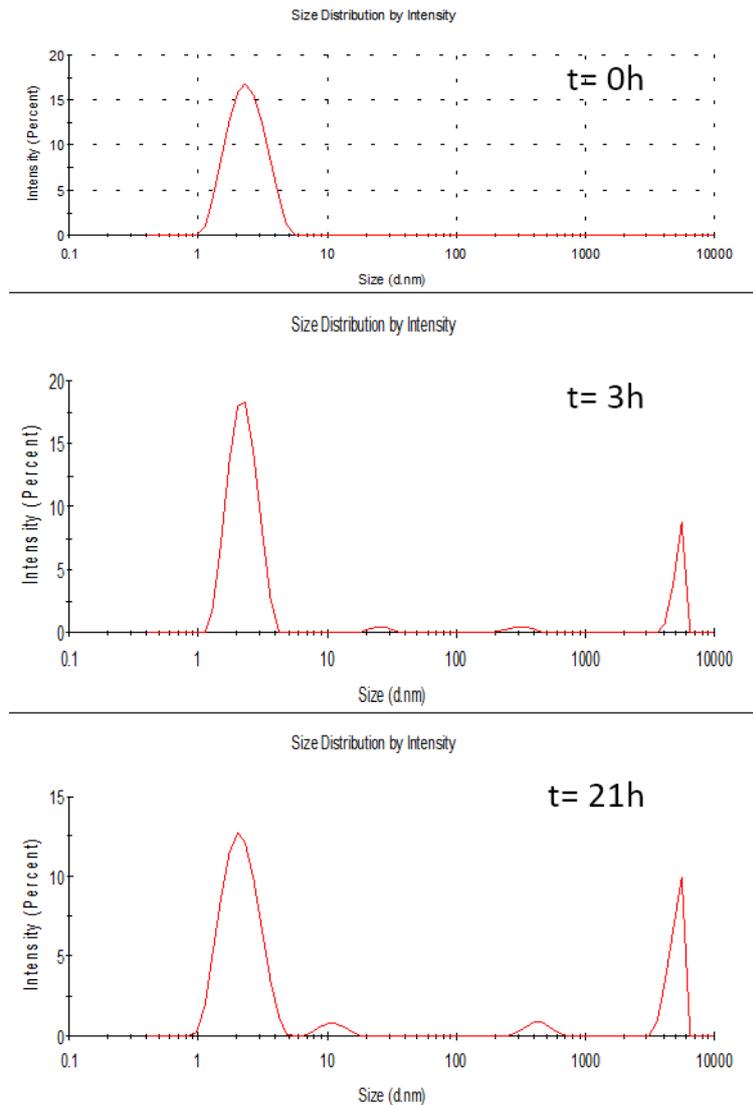


Figura 2.1.5. DLS della soluzione non filtrata al variare del tempo.

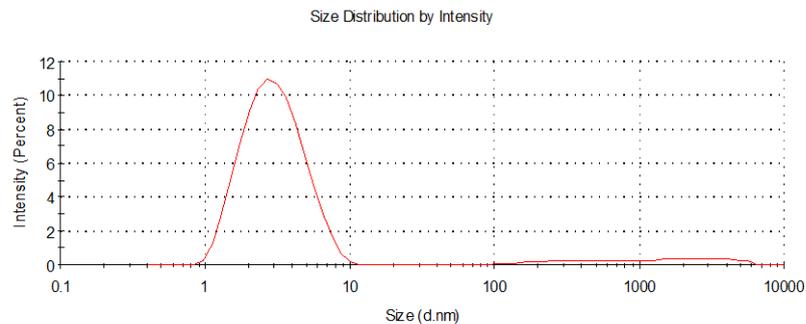


Figura 2.1.6. DLS della soluzione filtrata.

I campioni realizzati, con perovskite filtrata e non, sono stati caratterizzati morfologicamente al SEM. Nonostante le differenze osservate mediante DLS, non sembrano esserci evidenti variazioni nei grani utilizzando la soluzione al tempo $t=0$ o a $t=3h$, né effettuando un annealing finale più lungo alla temperatura fissata di $100^{\circ}C$ (figure 2.1.7 e 2.1.8).

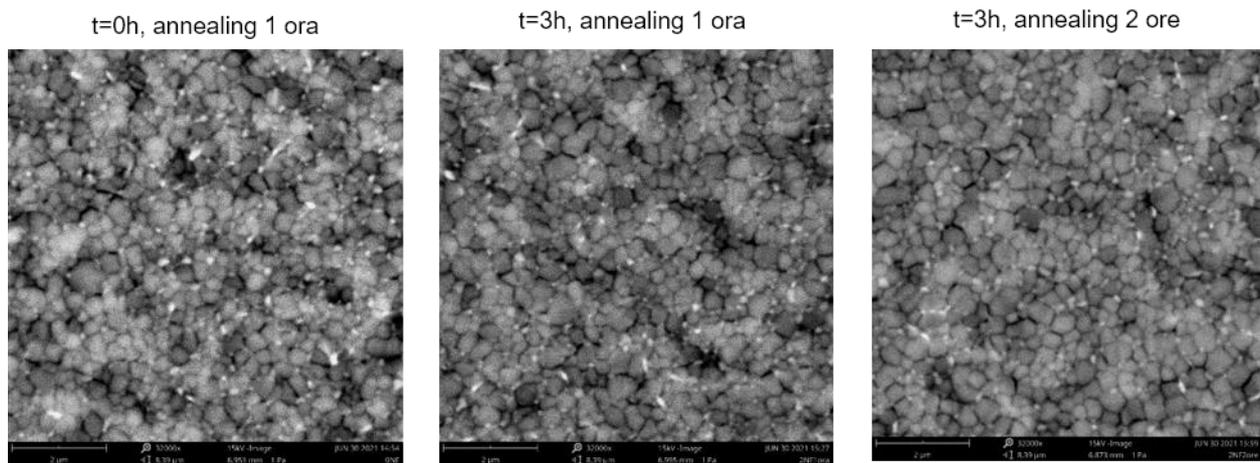


Figura 2.1.7. Immagini SEM di campioni ottenuti con la soluzione per perovskite non filtrata al tempo zero e dopo 3h e aumentando il tempo di annealing.

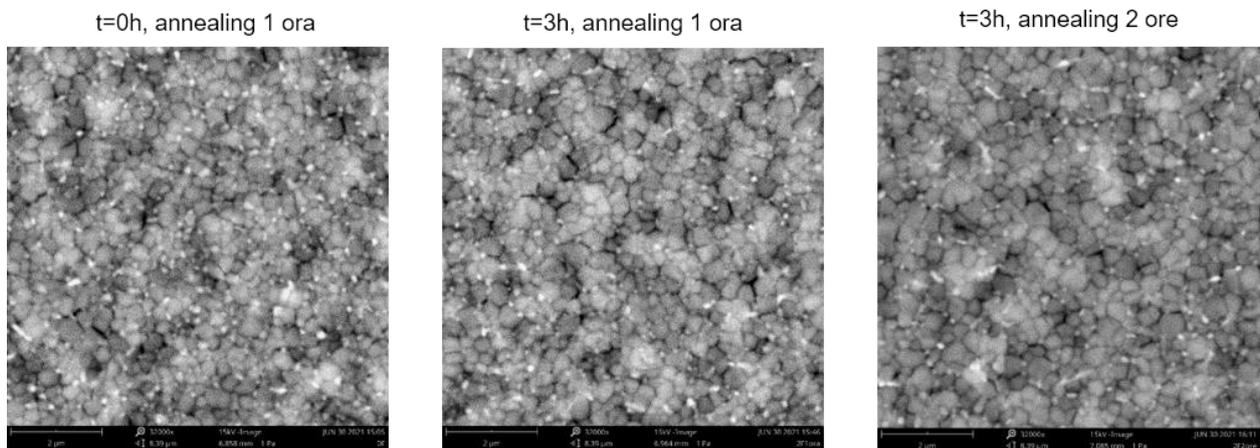


Figura 2.1.8 Immagini SEM di campioni ottenuti con la soluzione per perovskite filtrata al tempo zero e dopo 3h e aumentando il tempo di annealing.

Altri batch di campioni sono stati realizzati per un confronto tra effetti di soluzione a temperatura ambiente e soluzione riscaldata a 70°C e per un confronto tra effetti di soluzione preparata da poche ore o da tempi più lunghi (fino a 21 h). Anche in queste condizioni non sembrano esserci evidenti modifiche dei grani (figure 2.1.9 e 2.1.10).

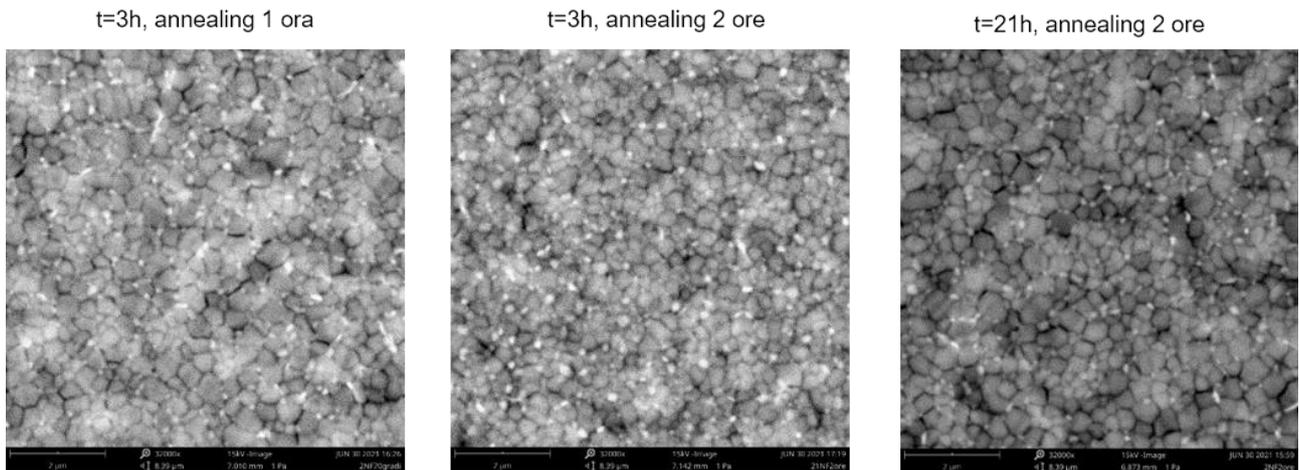


Figura 2.1.9. Immagini SEM di campioni ottenuti da soluzione di perovskite non filtrata dopo 3 h dalla sua preparazione, riscaldata a 70°C (a sinistra) e a temperatura ambiente (al centro), e dopo 21 h dalla sua preparazione a temperatura ambiente (a destra), con tempi di annealing di 1 ora e 2 ore.

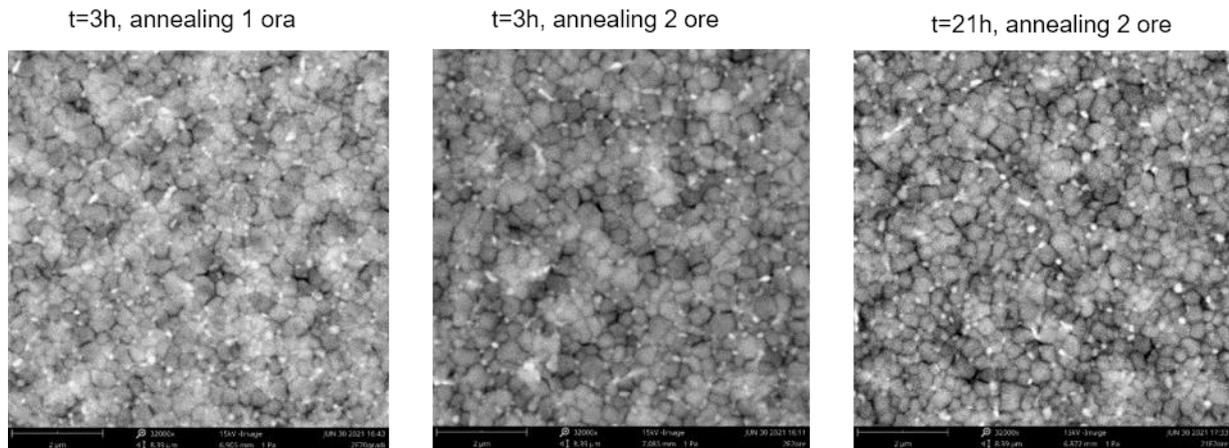


Figura 2.1.10. Immagini SEM di campioni ottenuti da soluzione di perovskite filtrata dopo 3 h dalla sua preparazione, riscaldata a 70°C (a sinistra) e a temperatura ambiente (al centro), e dopo 21 h dalla sua preparazione a temperatura ambiente (a destra), con tempi di annealing di 1 ora e 2 ore.

Nelle prove riportate sopra sono stati utilizzati 200 μL di CBZ come antisolvente. È stato poi considerato un volume di 400 μL e sono testati diversi solventi, combinando CBZ con butanolo, IPA, anisolo, etil acetato, dietilere. Nei vari casi è stato poi effettuato un annealing di 1 ora e 30 minuti. Dall'analisi morfologica solo la combinazione CBZ + dietilere sembra aver migliorato leggermente il film rispetto al riferimento con solo CBZ, rendendolo più compatto (figura 2.1.11).

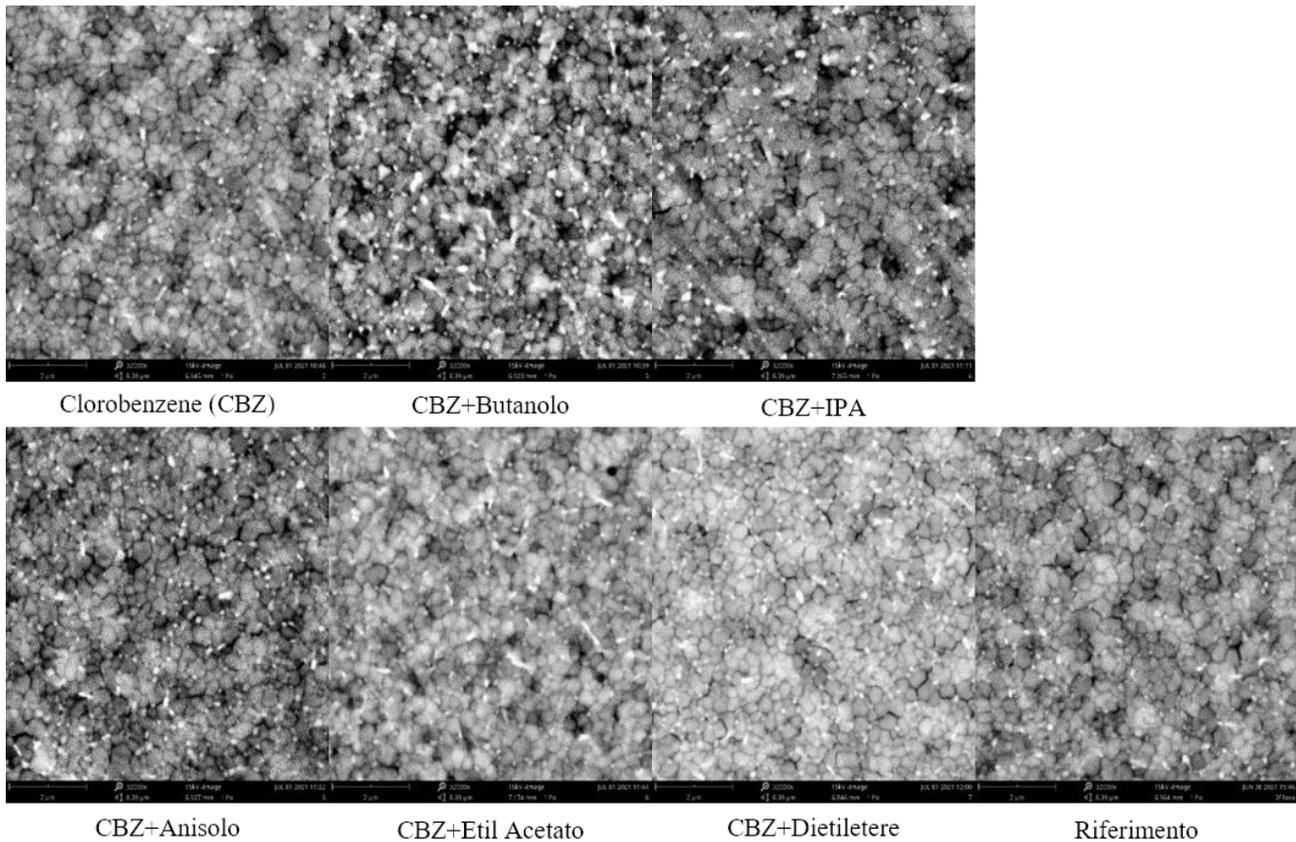


Figura 2.1.11. Immagini SEM di campioni ottenuti con diverso antisolvente.

I materiali MAPI e tri-catione depositati su vetro sono stati caratterizzati otticamente mediante misure allo spettrofotometro e all'ellissometro e con misure di fotoluminescenza. Per l'analisi ellissometrica, si è proceduto con modello del materiale bulk con oscillatori di Tauc-Lorentz multipli [11],[12], con aggiunta di un layer di roughness superficiale. In alternativa è stata effettuata l'inversione punto per punto. Per entrambi gli approcci è stato utilizzato il software WVase32 della Woollam.

La fotoluminescenza mostra il picco di emissione per la triplo-catione centrato a circa 1.62 eV e a energia leggermente più bassa per la MAPI (figura 2.1.12). Più evidenti risultano le differenze dall'analisi ottica via ellissometria. Innanzitutto, dall'analisi risultano spessori di 464 nm per la MAPI, con roughness superficiale di 8 nm, e di 408 nm con roughness di 5 nm per la triplo-catione. In fig. 2.1.13 sono poi mostrate le costanti ottiche ottenute dall'analisi, insieme al coefficiente di assorbimento ricavato dalla conversione $\alpha=4\pi k/\lambda$. Passando da MAPI a tri-catione si osserva una lieve riduzione dell'indice di rifrazione che risulta essere ~ 2.6 a 500 nm. Entrambi i materiali presentano un coefficiente di assorbimento ideale per l'applicazione fotovoltaica e dall'espansione del grafico di α in prossimità della bandap (figura d), è evidente la differente bandgap. In particolare, in termini del parametro empirico E_{04} (energia per la quale α raggiunge il valore di 10^4 cm^{-1}), si osserva 1.61 eV per MAPI e 1.64 eV per tri-catione e la bandgap da plot di Tauc è 1.60 eV e 1.63 eV rispettivamente. Un'ulteriore stima della bandgap si ha da misure di efficienza quantica di celle solari complete, come riportato in Sezione 2.5. A differenza di questi risultati che sono relativi a film depositati su vetro, in quel caso è possibile avere una stima per il materiale effettivo all'interno del dispositivo.

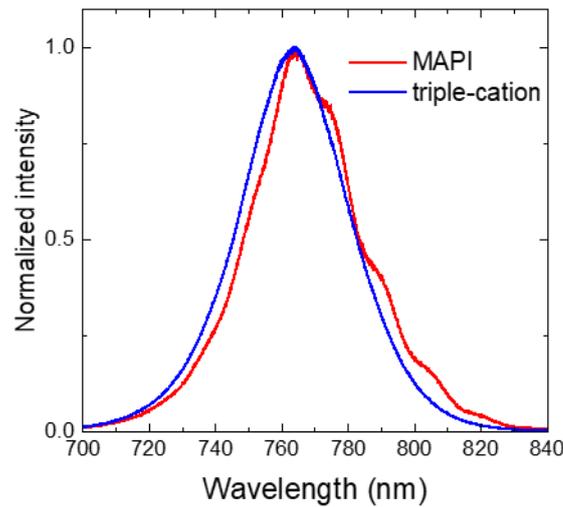


Figura 2.1.12. Spettri normalizzati di fotoluminescenza di film di MAPI e tri-catione con eccitazione a 514 nm.

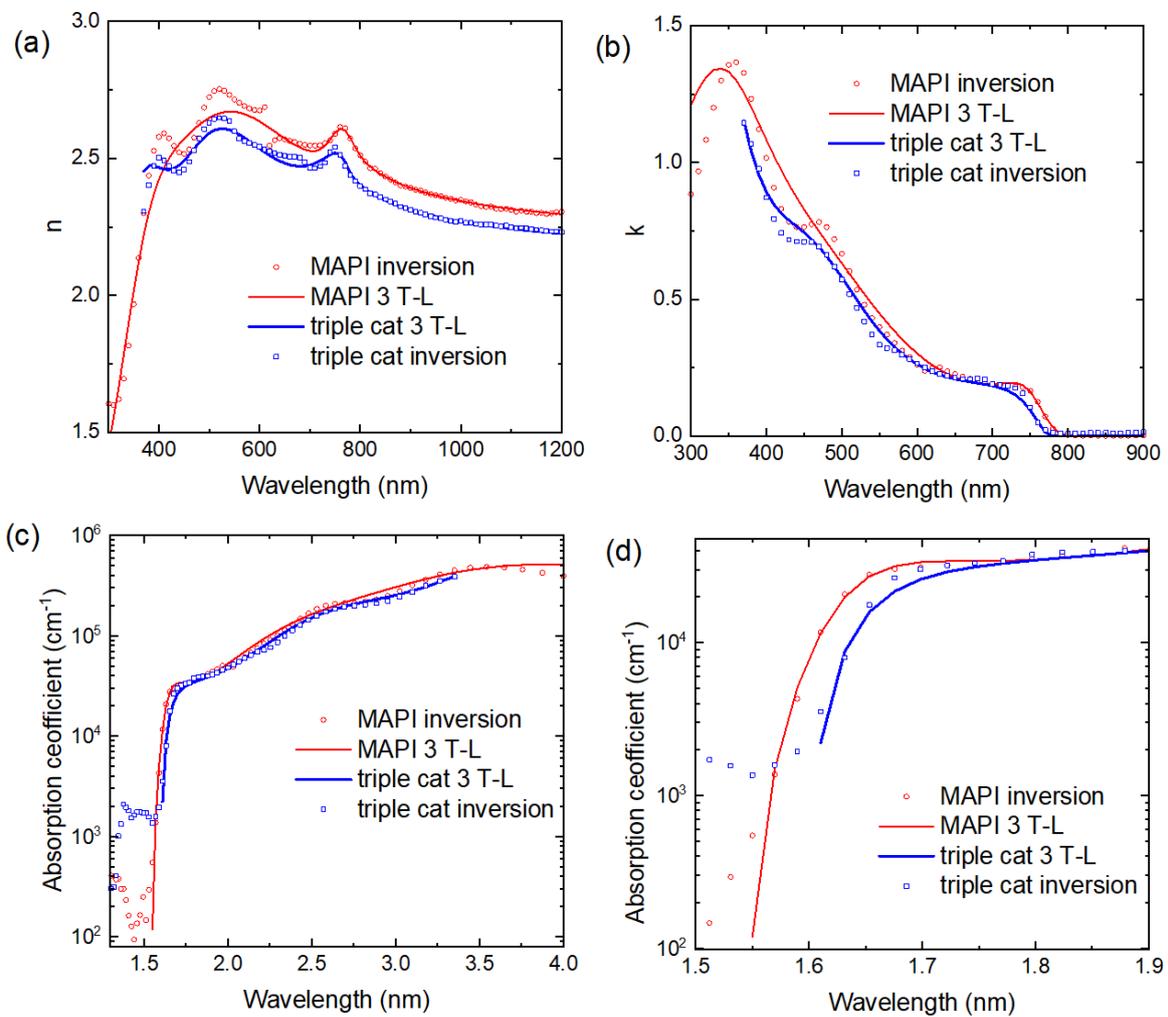


Figura 2.1.13. Risultati da analisi ellissometrica di film di MAPI e di triplo-catione: spettri di (a) indice di rifrazione, (b) coefficiente di estinzione, (c,d) coefficiente di assorbimento, con (d) zoom del grafico in (c) intorno alla bandap.

2.2 Realizzazione e caratterizzazione di trasportatori di carica e buffer layers

In questa sezione sono riportati gli studi relativi a trasportatori di carica e buffer layers. Per ricoprire questo ruolo, tali film devono garantire il dovuto allineamento delle bande di energia per estrarre selettivamente elettroni o lacune (secondo lo schema in figura 2.1.1b), mantenere basse le perdite parassite di tipo ottico, non introdurre perdite elettriche in termini di resistenza serie, garantire la formazione di buone interfacce. A parte le proprietà dei singoli strati, la qualità delle interfacce che si formano tra i vari strati durante la fabbricazione dei dispositivi è infatti fondamentale per ridurre i meccanismi di ricombinazione, permettendo di ottenere celle solari con alte prestazioni. In questa annualità è stato effettuato uno screening di diversi materiali, alcuni più consolidati nell'uso in celle solari in perovskite e alcuni più innovativi ancora da testare, depositati con diverse tecniche, sia fisiche che chimiche.

2.2.1 ETL a base di SnO₂

L'SnO₂ è considerato uno tra gli ETL più promettenti grazie all'alta bandgap, elevata mobilità elettronica e la possibilità di essere ottenuto con processi a bassa temperatura [15]. Diversi studi sono in corso per modificare le caratteristiche del materiale al fine di ottimizzarne proprietà di trasporto, allineamento tra le bande e morfologia della superficie, come gli studi in [16], [17] dove si è ottenuta una riduzione dei fenomeni di isteresi e un miglioramento dell'efficienza di conversione delle celle solari drogando l'SnO₂ con rutenio e con gallio.

In questa annualità abbiamo indagato film ottenuti mediante spin coating a partire da soluzioni differenti e film modificati aggiungendo un drogante. Sulla base dei risultati promettenti in letteratura sono stati testati il rutenio e il gallio come droganti. Si è partiti con due tipologie differenti di SnO₂, chiamate type 1 e type 2 nella tabella riassuntiva di sezione 2.4 (tabella 2.4.2).

Il materiale di tipo 1 è ottenuto da SnCl₂·H₂O in etanolo. Sono state preparate soluzioni con concentrazioni 0.050M, 0.075M, 0.100M. Le soluzioni sono state utilizzate per la deposizione su substrati di vetro/ITO tramite spin-coating (1°step=1500 rpm-500rpm/s-10s; 2°step= 5000rpm-1000rpm/s-10s). I campioni sono stati sottoposti ad annealing partendo da 80 °C e arrivando in 20 minuti a 180 °C, mantenendo poi i substrati a quella temperatura per un'ora ottenendo infine la formazione dello strato di SnO₂. Il procedimento ha portato alla produzione di film trasparenti, come mostrato da caratterizzazione ottica. In particolare in figura 2.2.1 sono riportati gli spettri di trasmittanza di tre campioni ottenuti con le tre soluzioni. All'aumentare della concentrazione si osserva uno shift verso lunghezze d'onda maggiori dovuto essenzialmente a una variazione di spessore, come confermato da misure con profilometro che hanno dato valori crescenti al crescere della concentrazione della soluzione: 15-20 nm per la soluzione 0.050M, 20-30 nm per la 0.075M e 40-50 nm per la 0.100M. In figura per confronto è riportato anche lo spettro di un film di tipo 2 che descriveremo più avanti (Alfa Aesar, curva nera). In tutti i casi i valori di trasmittanza verificano l'idoneità dei film all'uso in celle solari.

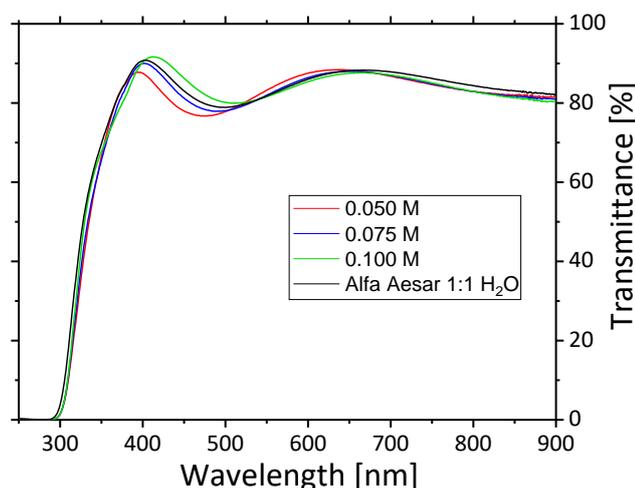


Figura 2.2.1. Spettri di trasmittanza di film di SnO₂ di tipo 1 ottenuti da soluzioni a concentrazione diversa e di SnO₂ di tipo 2 (curva nera) depositati su vetro/ITO.

Da analisi SEM/EDX, in alcuni punti ben visibili al SEM (zone indicate da frecce in figura 2.2.2), è stata rilevata anche presenza di Cl, segno che in alcune zone l' SnCl_2 non si è trasformato nell'ossido. Infine, nel campione 0.100M è stata individuata la presenza di carbonio, che proviene probabilmente dall'etanolo che non è stato del tutto eliminato con il processo di annealing.

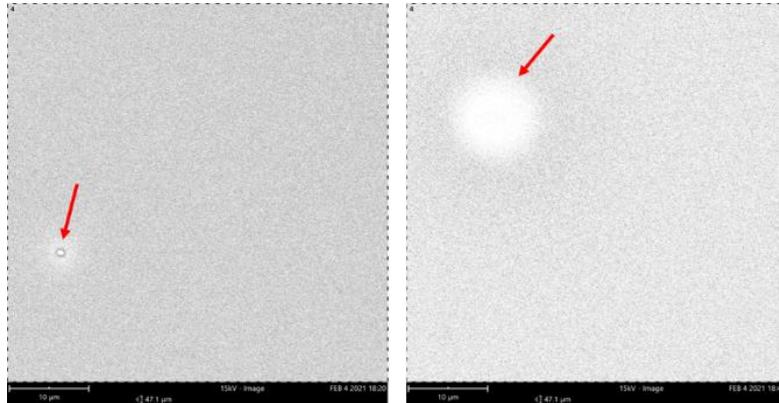


Figura 2.2.2. Immagini SEM di film di SnO_2 di tipo 1 in cui si osservano zone in cui è presente SnCl_2 .

Per questa tipologia di SnO_2 , è stato valutato il drogaggio con rutenio e con gallio, effettuando prove direttamente sui dispositivi (Sezione 2.5), non essendoci effetti facilmente evidenziabili da caratterizzazione ottica.

L' SnO_2 di tipo 2 è ottenuto, sempre mediante spin-coating, da sospensioni acquose realizzate con SnO_2 commerciale al 15% wt (Alfa Aesar). La soluzione di partenza è diluita in acqua deionizzata ottenendo una soluzione SnO_2 (1:1). Da Dynamic Light Scattering (DLS), si ricava che nella sospensione di SnO_2 (1:1) sono presenti tre diverse popolazioni di particelle tra 3-110 nm, con la popolazione più rappresentativa a ~14 nm (distribuzioni in figura 2.2.3).

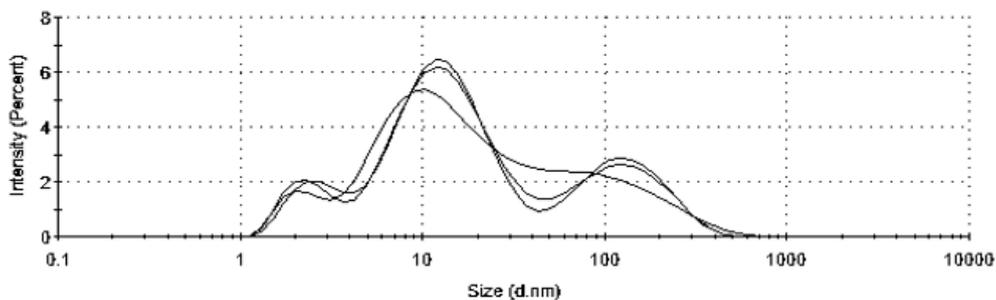


Figura 2.2.3. DLS della sospensione di SnO_2 (1:1) per la preparazione di SnO_2 di tipo 2.

Relativamente alle proprietà ottiche, la trasmittanza di un film di tipo 2 di spessore 35-45 nm è inclusa insieme agli spettri dei film di tipo 1 in figura 2.2.1 con risultati molto simili. Per entrambe le tipologie di materiali è stata effettuata un'analisi ellissometrica relativa a campioni su vetro. Gli spettri ottenuti sono riportati in figura 2.2.4. I due film misurati hanno caratteristiche leggermente differenti, con indice di rifrazione e coefficiente di estinzione del materiale di tipo 2 entrambi più bassi. Si può ipotizzare un certo grado di porosità (percentuale di vuoti nel materiale che dà luogo a n efficace e k efficace più bassi) legato alla fabbricazione da sospensione di nanoparticelle.

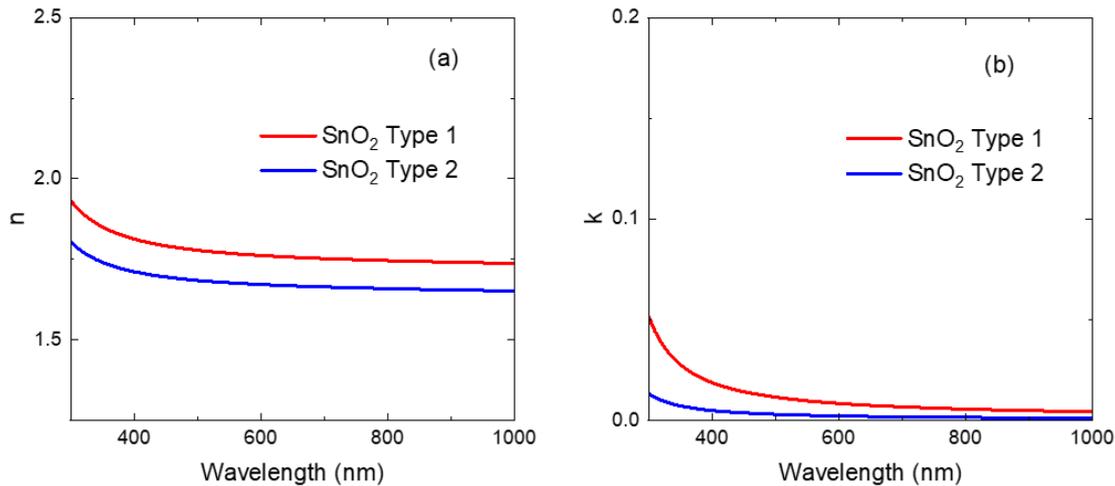


Figura 2.2.4. Costanti ottiche da analisi ellissometrica di film di SnO₂ di tipo 1 e tipo 2 su vetro.

2.2.2 HTL organici

Tra i materiali organici utilizzabili come HTL, sono stati fabbricati e caratterizzati film di Spiro-OMeTAD e politriarilammina (PTAA), che al momento sono tra i materiali più utilizzati come trasportatori in celle solari in perovskite con alte prestazioni. L'uso dello spiro-OMeTAD come HTL in celle a perovskite ha consentito un importante miglioramento dell'efficienza [18]. Nonostante l'introduzione di diversi possibili HTL, questo resta un materiale con appropriato allineamento delle bande e, quando drogato, alta mobilità dei portatori, risultando in alte efficienze. La stabilità, soprattutto ad alta temperatura, è un punto critico e i droganti possono indurre degrado del dispositivo.

Si è lavorato sulla fabbricazione e sulla caratterizzazione ottica dei film prodotti. Lo Spiro-OMeTAD è stato realizzato tramite spin-coating in glove box con azoto. La soluzione di Spiro-OMeTAD in clorobenzene è stata drogata con 4-t-butilpiridina, una soluzione di Li-TFSI e una soluzione di FK 209 Co(III) TFSI. I parametri di spinning sono 4000 rpm, 4000 rpm/s, 30s. Per il PTAA è stata utilizzata una soluzione in toluene drogata con TBPY e Li-TFSI e parametri di spinning 3500 rpm, 3500rpm/s, 20s.

Film depositati su substrati di vetro sono stati caratterizzati otticamente con misure di trasmittanza e analisi ellissometrica appena depositati e nel tempo (da 1 a 8 giorni), conservando i campioni in aria. Per lo spiro-OMeTAD negli spettri di trasmittanza (figura 2.2.5) si nota una coda decrescente ad alta lunghezza d'onda dovuta ad assorbimento da elettroni liberi legato al drogaggio. La coda diventa più accentuata col passare del tempo. Ciò può essere interpretato quale manifestazione di un aumento dei portatori liberi che comporta un aumento dell'assorbimento in questo range spettrale. È infatti noto che l'esposizione all'aria induce un aumento della conducibilità del materiale ed è infatti prassi esporre per alcune ore all'aria i dispositivi fabbricati prima di misurarli per ottenere efficienze più alte [18]. La trasmittanza del film di PTAA invece non mostra code di assorbimento né evoluzione nel tempo. In generale il film inoltre è molto più trasparente. Dall'analisi ellissometrica si osserva che gli spessori sono molto diversi, con il PTAA molto più sottile. Da fit ellissometrico si è ottenuto 35 nm contro 155 nm per lo spiro-OMeTAD. Da profilometro lo spessore è confermato come 35 nm per PTAA, mentre per spiro-OMeTAD si è ottenuto tipicamente ~200 nm. In figura 2.2.6 sono mostrati gli spettri $n(E)$ e $k(E)$. In particolare per il film di spiro-OMeTAD è presentato lo spettro ricavato al giorno 0 per il campione as-deposited e al giorno 1 dopo permanenza in aria. Gli indici di rifrazione dei due materiali risultano simili, con la curva $n(E)$ di PTAA solo leggermente più bassa in quasi tutto il range. Il film di spiro-OMeTAD, oltre a presentare una coda elevata ad alta lunghezza d'onda che si sviluppa dopo permanenza in aria (Day1 vs. Day0 in figura), è comunque leggermente più assorbente nell'intero range di interesse. La trasmittanza molto più alta del PTAA in figura 2.2.5 è comunque anche dovuta allo spessore molto inferiore del film. Va segnalato che quelli qui misurati sono tipici spessori dei due materiali quando applicati come HTL in celle solari.

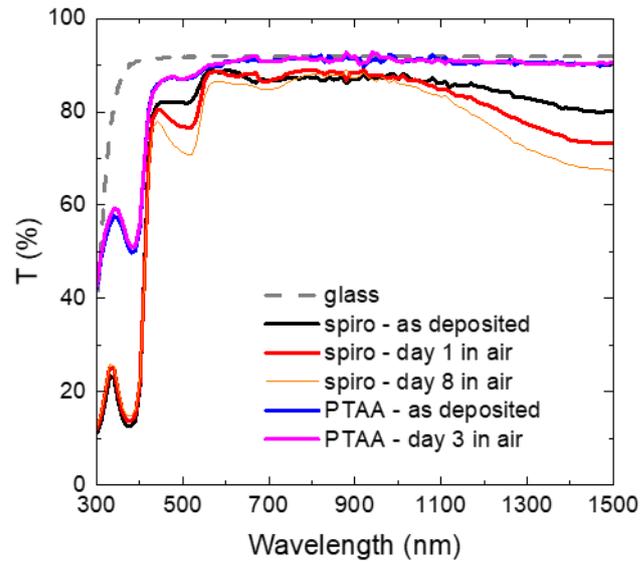


Figura 2.2.5. Trasmissione di film di spiro-OMeTAD e di PTAA su vetro (spettri misurati con ellissometro WVase Woollam in modalità trasmissione).

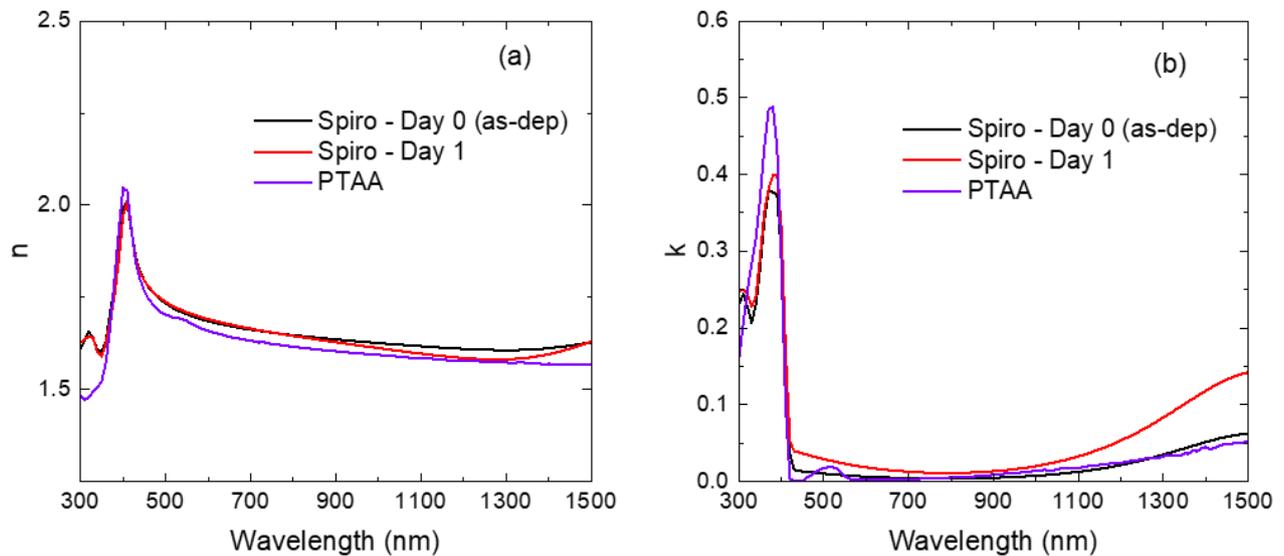


Figura 2.2.6. Costanti ottiche di film di Spiro-OMeTAD e PTAA su vetro.

2.2.3 Ulteriori film con possibile ruolo di trasportatori o buffer

Film sottili drogati di silicio e ossido di silicio a fase mista

Tra i possibili trasportatori è stata considerata la classe dei film sottili drogati di silicio e ossido di silicio a fase mista amorfa/nanocristallina, comprendente materiali già ampiamente utilizzati per celle solari a film sottili di silicio e per celle in silicio cristallino in architettura ad eterogiunzione [19], [20]. Questa tipologia di materiali inorganici non è ancora stata indagata nel caso del fotovoltaico a perovskite, molto probabilmente anche a causa della tecnica di fabbricazione lontana dai tipici approcci in uso nel fotovoltaico in perovskite. Tali film sono infatti depositati in ultra alto vuoto mediante Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) per cui le maggiori potenzialità possono essere viste in prospettiva soprattutto per l'applicazione in celle solari tandem perovskite/silicio, dove nella realizzazione della cella bottom in silicio si fa già uso di tale

tecnica di fabbricazione. Andrà ovviamente indagata la compatibilità dei materiali per garantire interfacce di buona qualità elettronica.

Oltre a bande energetiche potenzialmente idonee (per silicio amorfo e cristallino/nanocristallino l'estremo inferiore della banda di conduzione è -3.9 eV e -4.05 eV rispettivamente e l'estremo superiore della banda di valenza è 5.65 eV e 5.15 eV), i vantaggi di questa tipologia di materiali sono nell'elevato controllo dello spessore e nella possibilità, grazie alla presenza di nanocristalli di silicio, di regolare entro certi intervalli la conducibilità dei film (che può essere utile per ridurre la resistenza serie nell'applicazione dei film come trasportatori in celle solari) su valori generalmente più elevati rispetto al caso di film drogati omogenei di silicio amorfo. Nel caso dell'ossido di silicio a fase mista, con nanocristalli di silicio in matrice amorfa di ossido di silicio [21], si aggiunge la possibilità di variare anche la trasparenza e in generale le costanti ottiche n e k con un tuning del contenuto di ossigeno nella componente amorfa in ossido di silicio.

I campioni sono stati depositati nel sistema multicamera della MVSystems. I film sono fabbricati a partire da opportune miscele gassose contenenti silano (SiH_4) come precursore per il silicio e droganti boro e fosforo attraverso i gas diborano (B_2H_6) e fosfina (PH_3) in alta diluizione di idrogeno per garantire la formazione di silicio nanocristallino. Per i film di SiO_x c'è inoltre l'aggiunta di CO_2 in opportuna proporzione con il silano [19]. I dettagli sui precursori e le condizioni di pressione in camera e potenza della scarica sono riportati in Tabella 2.4.2 nella sezione 2.4. I film depositati su vetro, con spessori di circa 30 nm, hanno conducibilità di 0.07 S/cm, 1.0 S/cm e 0.1 S/cm rispettivamente per (n)nc- SiO_x , (n)nc-Si e (p)nc-Si.

In figura 2.2.7 sono mostrati gli spettri Raman da cui è evidente la fase mista dei campioni, data la compresenza di picco della fase cristallina intorno a 520 cm^{-1} e di banda amorfa a 480 cm^{-1} . In figura 2.2.8 sono mostrate le costanti ottiche ottenute da analisi ellissometrica. È evidente che questi materiali hanno indici di rifrazione ben più elevati di quelli studiati in precedenza e un assorbimento rilevante sotto i 500 nm, leggermente più basso per il materiale a base di SiO_x . In questi casi, è comunque fattibile l'uso con spessori dell'ordine di 10-20 nm con perdite ottiche contenute, o si può ipotizzare un uso sul retro del dispositivo.

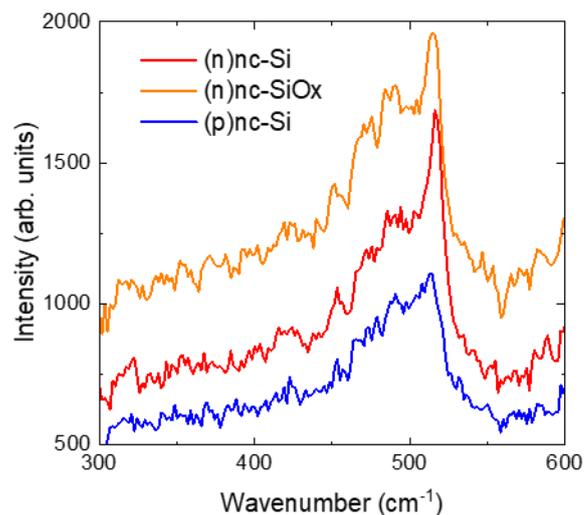


Figura 2.2.7. Spettri Raman di film nanocristallini drogati di silicio e di ossido di silicio ottenuti utilizzando la riga a 514 nm di un laser a ioni di Ar.

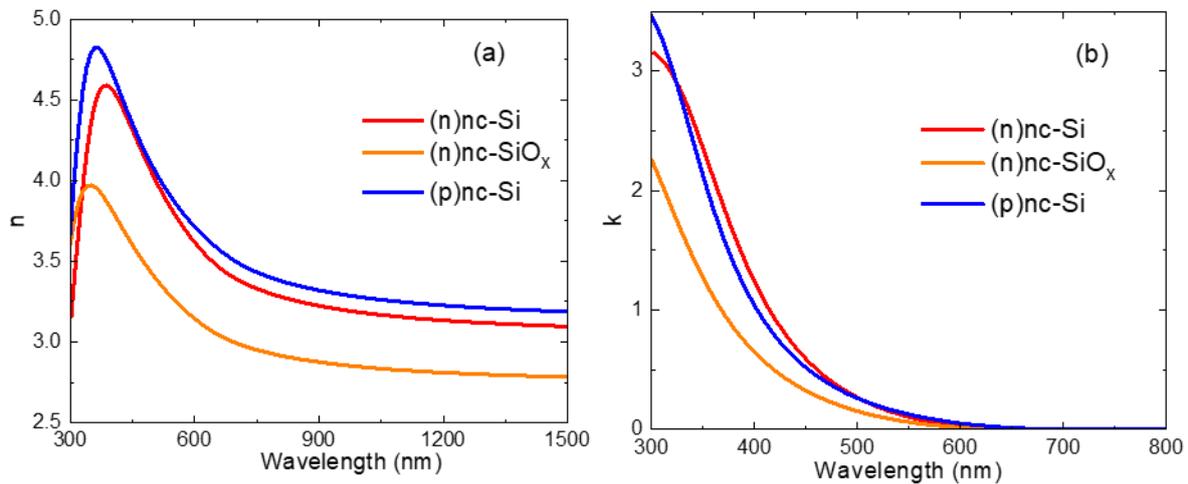


Figura 2.2.8. Costanti ottiche ricavate da ellissometria di film nanocristallini drogati di silicio e ossido di silicio.

Fluoruro di litio

Il fluoruro di litio (LiF) è un possibile trasportatore di elettroni, spesso utilizzato come interlayer o buffer in combinazione con altri film anche in celle tandem perovskite/silicio con efficienze record [22]. Sono stati depositati su vetro film di diversi spessori mediante evaporazione termica, controllando in maniera accurata i rate di crescita, in considerazione dei ridottissimi spessori da utilizzare (dell'ordine del nanometro) trattandosi di materiale isolante elettricamente. Il materiale è stato caratterizzato con misure ellissometriche che hanno confermato, come riportato anche in letteratura e nei database più comuni, assorbimenti trascurabili negli intervalli spettrali di interesse (spettri $n(E)$ e $k(E)$ sperimentali sovrapponibili a quelli dei database classici) e che hanno consentito anche di avere un riscontro sugli spessori dei film realizzati, confermando la possibilità di controllare la crescita su spessori di circa 1 nm. Per campioni di 100 nm depositati su wafer di silicio la workfunction misurata mediante tecnica Scanning Kelvin Probe risulta pari a 4.25 eV (figura 2.2.9).

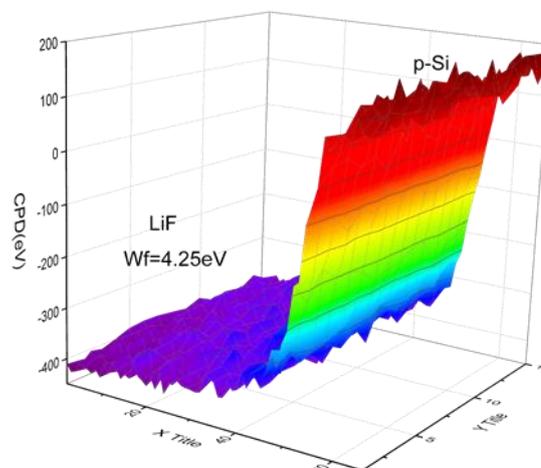


Figura 2.2.9. Mappa della differenza di potenziale di contatto di un film di LiF depositato su wafer di c-Si p-type.

Ossido di molibdeno

Gli ossidi di metalli di transizione sono una classe sotto indagine per la realizzazione di strati trasportatori di lacune o di buffer layer in diverse tecnologie fotovoltaiche, dalle celle in silicio alle celle polimeriche e alle

celle in perovskite [23]–[27]. Nell’ambito di questa classe è stato preso in esame l’ossido di molibdeno (MoO_x) ottenuto da evaporazione termica che risulta tipicamente substechiometrico ($x < 3$). Sulla base dell’alta WF (fino a 6.9 eV) e alta bandgap (~ 3 eV), questo materiale è un eccellente candidato come HTL con basse perdite ottiche indipendentemente dalla specifica tecnologia fotovoltaica. Un punto di debolezza è la sensibilità del materiale all’umidità che implica la necessità di evitare o comunque contenere l’esposizione all’aria.

Film di MoO_x sono stati depositati su vetro a partire da polveri stechiometriche di purezza elevata (99.95 %) a pressione base $< 5 \times 10^{-7}$ mbar senza riscaldamento intenzionale del substrato. Dall’analisi ellissometrica si è valutato lo spessore dei film, per un feedback sul rate di crescita fissato a 1 \AA/s , e le costanti ottiche, riportate in figura 2.2.10, da cui si evidenzia l’assorbimento trascurabile ($k \sim 0$ per $\lambda > 400 \text{ nm}$ e quindi nel range di rilevanza per l’applicazione fotovoltaica), da confrontare con gli spettri mostrati in precedenza per i layer più convenzionali quali Spiro-OMeTAD e PTAA o per i film a base di Si e SiO_x . La WF, misurata mediante Scanning Kelvin probe su film di spessore di 250 nm, risulta 5.95 eV immediatamente dopo la deposizione. Il valore si abbassa a 5.52 eV dopo esposizione all’aria per 24 ore, confermando la sensibilità del materiale all’aria.

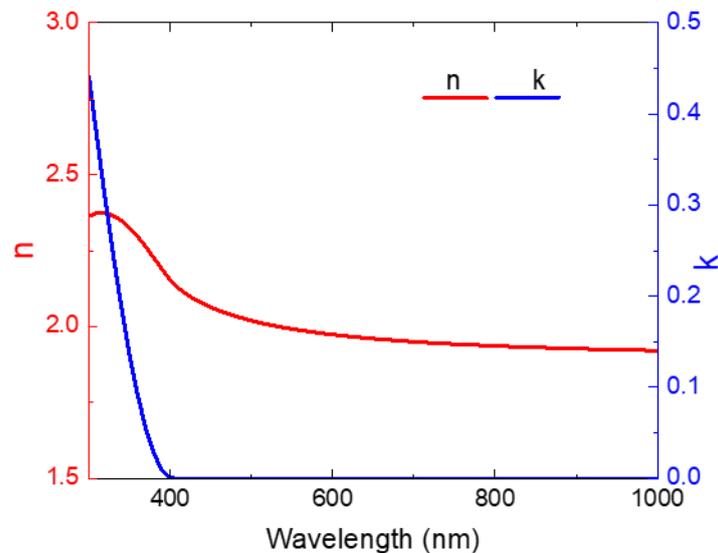


Figura 2.2.10. Costanti ottiche di film di MoO_x da evaporazione termica.

2.2.4 Studi esplorativi su grafene prodotto attraverso esfoliazione da fase liquida della grafite

È stato avviato uno studio preliminare sulla preparazione e caratterizzazione di strati grafene prodotti attraverso esfoliazione da fase liquida della grafite per verificarne le potenzialità nell’impiego come trasportatori di carica e/o buffer.

Il metodo di sintesi è altamente eco-sostenibile, potenzialmente scalabile e a basso costo. Partendo da grafite commerciale (NGS Naturgraphit GmbH Winner Company, Germania), attraverso un approccio Top-Down di esfoliazione sono-assistita in solvente, noto come Liquid Phase Exfoliation (LPE), i fiocchi di grafite vengono dispersi in una miscela di alcol isopropilico, IPA (Carlo Erba RS per HPLC-grado isocratico) ed acqua ultrapura (Milli-Q Tipo 1) ad una concentrazione di 1 mg/ml. La dispersione è sottoposta ad un trattamento ad ultrasuoni a bassa potenza ($\sim 30 \text{ W}$) per circa 48 h, ad una temperatura media di $50 \text{ }^\circ\text{C}$. Successivamente, la dispersione è centrifugata per 45 min a 500 rpm per rimuovere cristalli di grafite non esfoliata. La concentrazione finale di grafene è dell’ordine di 0,1 mg/ml.

L’avvenuta esfoliazione della grafite viene verificata mediante spettroscopia Raman, ponendo a confronto lo spettro Raman della grafite naturale con quello del materiale esfoliato, depositato per drop casting su substrato di silicio ossidato (300 nm di SiO_2), impiegando un ingrandimento 100x e, come sorgente di eccitazione, la lunghezza d’onda di emissione 514,5 nm di un laser Ar, con una potenza incidente di 10 mW.

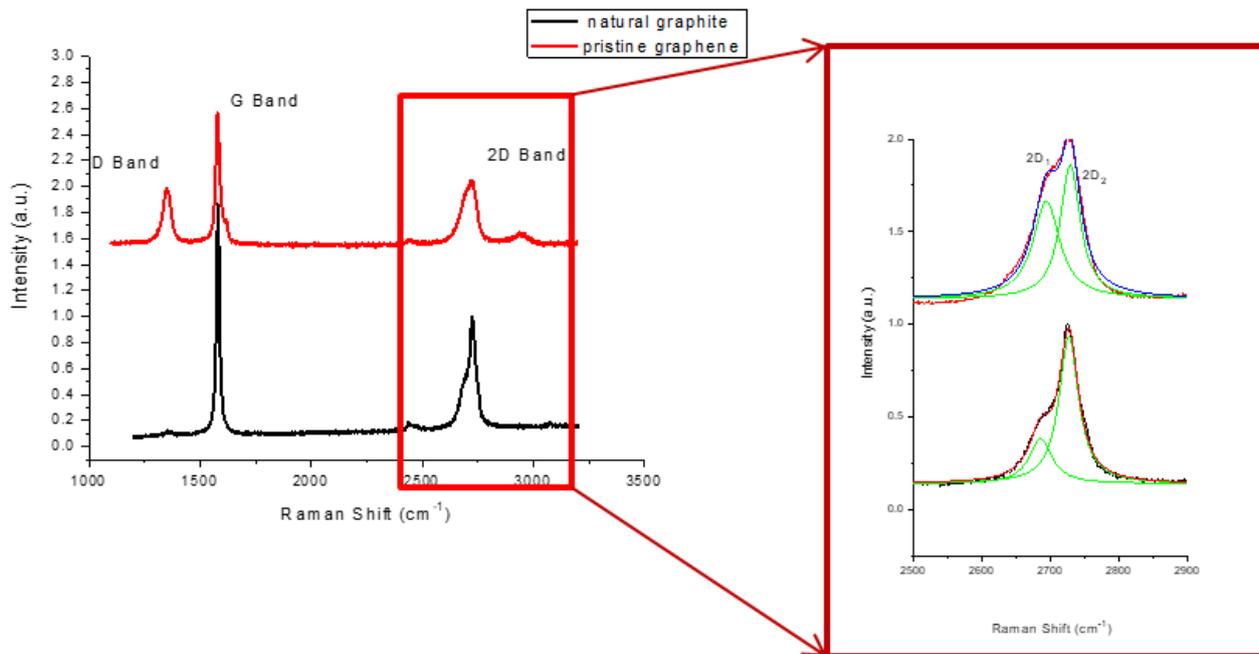


Figura 2.2.11. Spettro Raman di un film di grafene depositato per drop casting su substrato di ossido di Si a confronto con lo spettro Raman della grafite di partenza.

In Fig. 2.2.11 sono riportati i due spettri a confronto. Lo spettro della grafite presenta tre picchi caratteristici: D, G e 2D alle frequenze di 1350 cm^{-1} (breathing mode vibration) 1582 cm^{-1} (vibrazioni in piano) and 2700 cm^{-1} (overtone del breathing mode), rispettivamente. Il breathing mode, relativo al picco D, risulta attivo solo in presenza di difetti ed è quasi completamente assente nel materiale bulk che, essendo microcristallino, risulta poco difettato nel piano basale. Nel materiale esfoliato invece, l'emergere del picco D è stato attribuito all'aumento del numero di difetti di bordo, conseguente alla riduzione della dimensione laterale dei fiocchi indotta dal processo di esfoliazione [28]. La forma del picco 2D, con le sue due componenti 2D₁ e 2D₂, fornisce un'informazione sul numero di strati, infatti essa rimane pressoché invariata partendo dalla grafite bulk fino ad arrivare ad un'esfoliazione in meno di cinque strati. Al di sotto dei 5 strati la componente 2D₁ aumenta in intensità, mentre si osserva la tendenza opposta per il picco 2D₂, risultando in una banda più ampia in cui i due picchi si sovrappongono [29]; nell'esplosivo è chiaramente visibile un allargamento dell'intera larghezza a mezza altezza (FWHM) nel materiale esfoliato, ma anche un reciproco aumento/diminuzione dei componenti 2D₁ e 2D₂, indicando un'esfoliazione della grafite fino a meno di cinque strati.

Le caratterizzazioni morfologiche sono state effettuate utilizzando il microscopio elettronico a scansione (SEM) e a trasmissione (TEM). Nella Figura 2.2.12 è riportata la micrografia SEM di un film di grafene depositato per drop casting su substrato di Si.

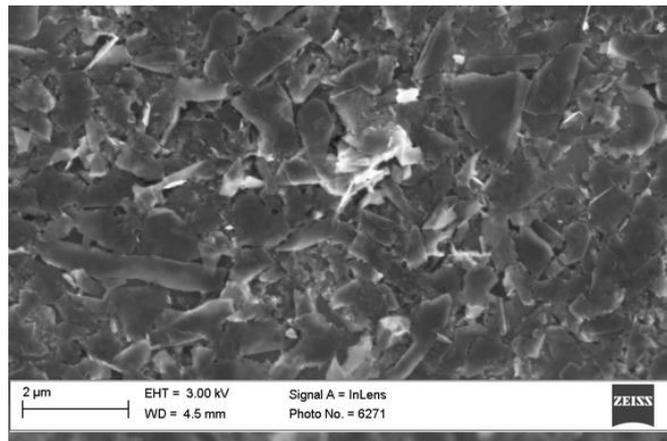


Figura 2.2.12. Immagine SEM del film di grafene depositato per drop casting su substrato di Si ottenuta con strumento Zeiss FESEM/EDS, LEO 1530-2.

L'immagine mostra fiocchi di grafene di diversa dimensione laterale parzialmente sovrapposti tra di loro. La dimensione laterale del fiocco è compresa tra 300-500 nm. Lo spessore del fiocco è determinato dal numero dei piani di grafene. Il materiale esfoliato è fortemente eterogeneo. Questa morfologia è ulteriormente confermata dalle immagini TEM (Figura 2.2.13) dove si può apprezzare la trasparenza dei fiocchi, indicativa dell'estrema sottigliezza e quindi dei pochissimi piani che costituiscono ogni fiocco di grafene.

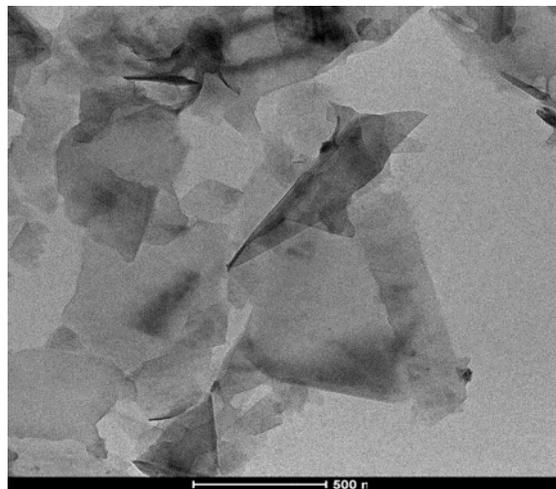


Figura 2.2.13. Immagine TEM di grafene, da indagine realizzata presso l'istituto IPCB del CNR (Pozzuoli).

Misure di sheet resistance (R_{sh}) mediante sonda a 4 punte non hanno dato valori misurabili, molto probabilmente a causa di una struttura non connessa elettricamente. A livello preliminare, per stimare la resistività del materiale prodotto, è stata effettuata una filtrazione della dispersione idroalcolica a base di grafene utilizzando un filtro di nitrato di cellulosa, in modo da raccogliere tutto il materiale esfoliato presente nella dispersione; il filtro è stato posto in vuoto in stufa per una notte a 40°C. Dopo la filtrazione è stato misurato il diametro della parte interna del filtro su cui viene raccolto il grafene. Inoltre il filtro è stato pesato prima e dopo la filtrazione in modo da ottenere la misura della massa del grafene per differenza. Assumendo che il materiale abbia una densità di massa pari a quella della grafite, ossia compresa tra 2.09 e 2.23 g/cm³, e ritenendo con buona approssimazione il film deposto di forma cilindrica, ne è stato ricavato il volume e da qui lo spessore, risultato pari a 60 nm. In questo caso la sonda a 4 punte misura una resistenza di strato di 4.4 x10³ Ω/sq, da cui, con lo spessore stimato, si ricava una resistività di 2.58x10⁻² Ωcm.

Per il prosieguo (linea LA4.2), si valuterà la realizzazione di film mediante spray coating e caratterizzazione delle proprietà ottiche ed elettriche, cercando di ottenere film elettricamente connessi con Rsh misurabile. Accanto alla esfoliazione chimica, sarà considerato anche il grafene prodotto tramite deposizione chimica da vapore (CVD).

2.2.5 Prove di introduzione di SAM all'interfaccia ETL/perovskite

Un potenziale approccio per migliorare sia la stabilità che i problemi di isteresi nelle PSCs è l'utilizzo di Self-Assembled Monolayer (SAM), monolayer formati da molecole che possiedono un gruppo di ancoraggio con cui si legano alla superficie sulla quale sono depositate, una coda, che viene scelta a seconda delle proprietà di interfaccia che si vogliono modificare, e uno spacer, che determina la distanza tra i primi due e la distanza tra le molecole nel monolayer. È stato dimostrato in diversi studi che l'utilizzo dei SAM è un metodo efficace per modificare le proprietà all'interfaccia tra lo strato trasportatore di cariche e la perovskite [30], [31]. A seconda del SAM scelto si può andare a regolare la bagnabilità dello strato sottostante, aumentare la stabilità della perovskite all'umidità, passivare stati trappola sulla superficie dell'ETL o della perovskite, modificare la workfunction e le interazioni chimiche all'interfaccia.

In questo studio abbiamo preso in considerazione le molecole in figura 2.2.14, basate su acido isoftalico o benzoico, che hanno come gruppo di ancoraggio uno o due carbossili e come spacer un fenile, e che interagiscono con la perovskite o con un Bromo o con un gruppo amminico. I SAM vengono preparati, generalmente, tramite processi di deposizione da soluzione, come spin-coating o dip coating. Abbiamo verificato la solubilità di questi composti in tre solventi: etanolo, dimetilformammide (DMF) e dimetilsolfossido (DMSO). I composti risultano insolubili o poco solubili in etanolo, mentre sono solubili in DMF e DMSO (figura 2.2.15).

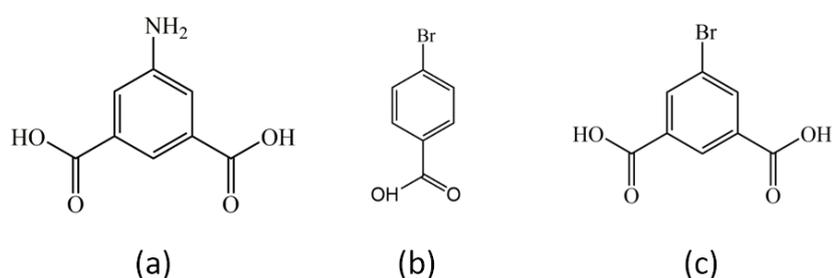


Figura 2.2.14. a) acido 5-ammino isoftalico (NH₂-isoFtA) b) acido 4-bromo benzoico (Br-BA) c) acido 5-Bromo isoftalico (Br-isoFtA).

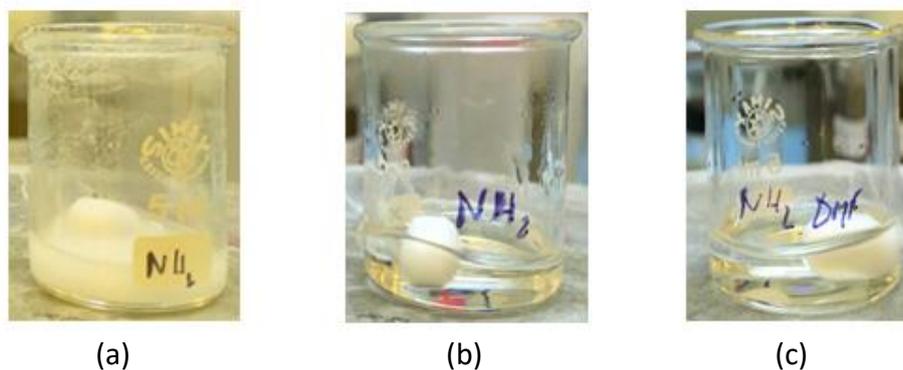


Figura 2.2.15. NH₂-isoFtA in (a) etanolo, (b) DMSO e (c) DMF.

Per indagare se l'inserimento del monolayer ha un effetto sulla bagnabilità della superficie, è stato misurato l'angolo di contatto dell'acqua con la superficie dell'SnO₂ puro e con una superficie di SnO₂ trattata in tre diversi modi: per dip coating con DMF (DMF), dip coating con una soluzione 5 mM di NH₂-isoFtA in DMF (CB-NH₂) e per spin coating utilizzando una soluzione 0.5 M di NH₂-isoFtA in DMF (Spin-NH₂). Sono in programma le prove con gli altri solventi e per gli altri due tipi di SAM.

Tabella 2.2.1. Risultati di misure di angolo di contatto con acqua (media di 4 misure).

Superficie	Angolo di contatto
SnO ₂ puro	52.0 ± 0.9
SnO ₂ trattato con DMF	31.2 ± 0.2
SnO ₂ trattato con CB-NH ₂	45.7 ± 0.9
SnO ₂ trattato con Spin-NH ₂	60 ± 2

Dai risultati in tabella 2.2.1, si nota che il trattamento in DMF rende la superficie più idrofila. Quando viene inserito l'acido 5-ammino isoftalico, la superficie è solo leggermente più idrofila del riferimento di SnO₂ puro. Probabilmente le molecole che formano il monolayer rendono la superficie più idrofoba, ma la presenza di DMF la rende ugualmente più affine all'acqua rispetto al riferimento. Infatti, quando il SAM è depositato per spin-coating, dove il tempo di contatto con DMF è minimo, si ottiene un angolo di contatto più alto. Inoltre, il fatto che l'errore sia più del doppio rispetto ai risultati ottenuti per gli altri campioni, indica che questa tecnica di deposizione forma un monolayer meno omogeneo. In base ai risultati di questa indagine, per le prove successive ci si soffermerà sul dip coating come tecnica di deposizione del SAM.

Tramite scanning Kelvin probe è stata inoltre confrontata la workfunction dell'SnO₂ con quella dell'SnO₂ trattato per dip coating con una soluzione 5 mM di NH₂-isoFtA in DMF. I risultati mostrano un abbassamento di circa 0.1 eV quando sulla superficie è presente il SAM (figura 2.2.16).

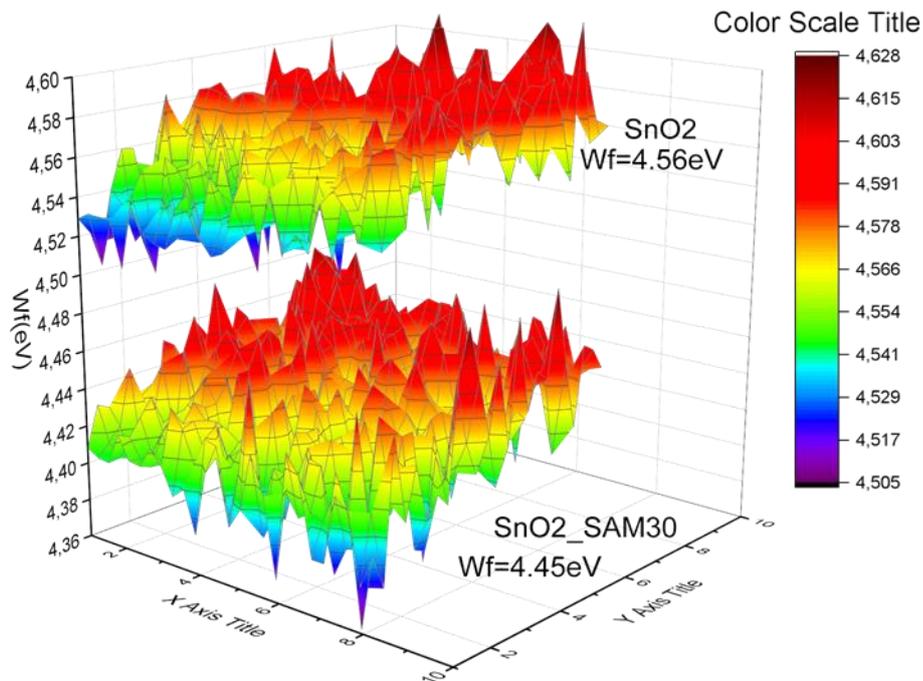


Figura 2.2.16. Mappa della workfunction di una superficie di SnO₂ e una superficie di SnO₂ trattata con una soluzione di NH₂-isoFtA in DMF.

2.3 Realizzazione e caratterizzazione di film di TCO

L'elettrodo finestra è un layer rilevante della cella solare. Questo è tipicamente realizzato con un film di ossido trasparente e conduttivo (TCO), che deve garantire una efficace conduzione laterale dei portatori di carica generati e al contempo mantenere al minimo le perdite ottiche parassite in modo da massimizzare la luce trasmessa nello strato assorbitore. Le proprietà elettriche ed ottiche del TCO sono quindi determinanti al fine di ottenere dispositivi ad alta efficienza. Ai film di TCO utilizzati come elettrodo frontale nelle celle solari è richiesto di avere alta conducibilità elettrica laterale, bassa resistenza di contatto con lo strato adiacente, basso assorbimento ottico dall'ultravioletto (UV) all'infrarosso (IR) e un indice di rifrazione appropriato per il migliore accoppiamento ottico. Tuttavia, queste proprietà possono entrare in conflitto tra loro. Le perdite ottiche sono soprattutto dovute all'assorbimento nel range UV-VIS-NIR nel layer da parte dei portatori liberi (free carrier absorption o FCA). Da un punto di vista elettrico, per ridurre al minimo le perdite di potenza elettrica la resistenza di strato (sheet resistance, R_{sh}) deve essere mantenuta a valori bassi mediante opportuna regolazione di spessore dello strato, densità e mobilità dei portatori di carica. L'incremento della densità dei portatori e dello spessore del film incidono però negativamente sulla trasparenza del TCO nella regione NIR. Ne consegue che è rilevante mirare al miglioramento delle proprietà di trasporto dei portatori.

Le celle solari di test nelle indagini di questa annualità sono state fabbricate su substrati commerciali di ossido di indio drogato stagno (ITO) su vetro della Kintec con R_{sh} di 10 Ω/sq e spessore di 180 nm che sono stati caratterizzati elettricamente e otticamente (si veda la tabella relativa ai TCO in sezione 2.4). In parallelo si è lavorato sulla fabbricazione e caratterizzazione di TCO prodotti "in-house". Per un confronto diretto con l'ITO commerciale sono stati depositati film di ITO per sputtering utilizzando un impianto della Material Research Corporation (sistema multitarget MRC, mod.643.) Lo spessore è stato fissato in modo da avere una R_{sh} di circa 10 Ω/sq come per il film commerciale. I film sono depositati a potenza di 400 W, valore fissato in studi precedenti in quanto corrispondente a proprietà ottiche ed elettriche del materiale ottimizzate (resistività minimizzata) e velocità di crescita del materiale appropriata in vista di un utilizzo industriale. È stato utilizzato un target ceramico di ITO (10% in peso SnO_2) e il processo è stato effettuato in atmosfera di argon senza riscaldare intenzionalmente il substrato.

In figura 2.3.1 sono riportati gli spettri di trasmittanza del film in-house e del prodotto commerciale. Parametri ottici ed elettrici di rilievo sono riportati nella tabella riassuntiva generale in Sezione 2.4 (Tabella 2.4.3). In figura è evidente che il film commerciale presenta un assorbimento da elettroni liberi più alto nella regione spettrale NIR, dovuto ad un livello di drogaggio due volte più alto rispetto al film di ITO prodotto nel nostro laboratorio come hanno mostrato le misure di effetto Hall (si veda la Tabella 2.4.3). All'alta concentrazione di portatori può essere attribuito lo shift nella regione blu dello spettro (più alto valore di E_g) dell'ITO commerciale. Inoltre, dall'analisi di mappe 2D della workfunction da tecnica scanning Kelvin probe, su area $5 \times 10 \text{ mm}^2$ (figura 2.3.2), risultano valori medi assoluti di 4.82 eV e 4.62 eV rispettivamente per ITO di laboratorio e ITO commerciale.

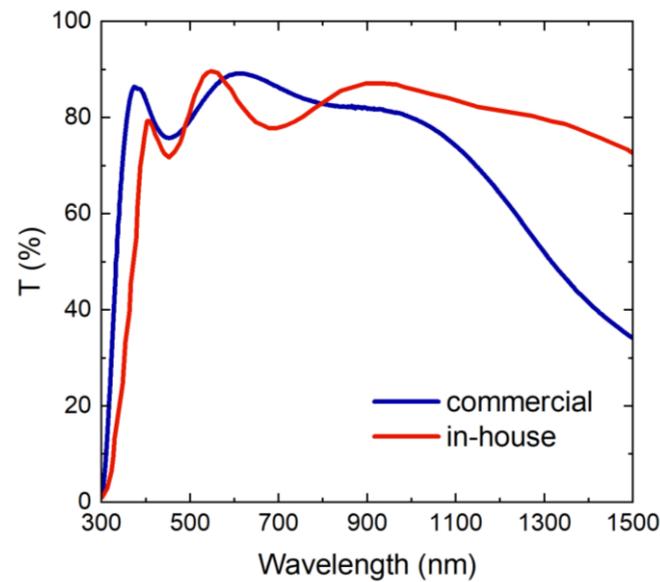


Figura 2.3.1. Spettri di trasmittanza di film di ITO commerciale (180 nm) e di ITO in-house (285 nm).

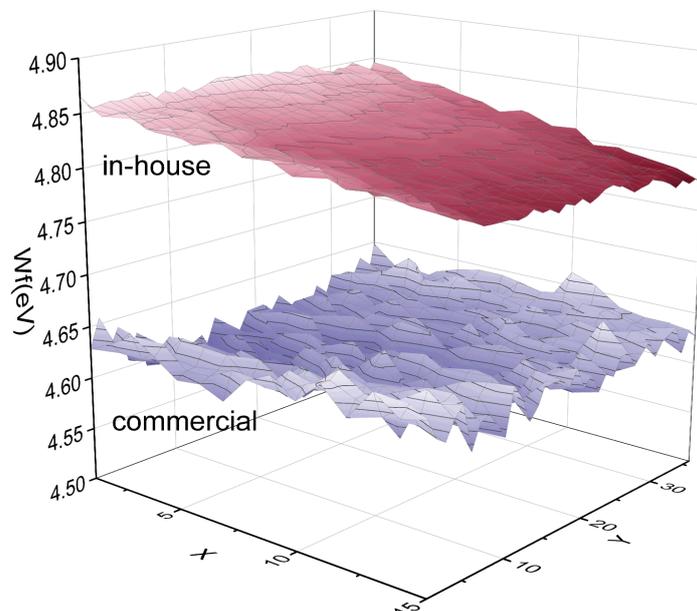


Figure 2.3.2. Mappe 2D di workfunction di film di ITO commerciale e in-house.

Sono stati studiati anche film di ITO depositati a potenza di sputtering inferiore, in quanto oltre all'uso come elettrodo finestra, il TCO può trovare applicazione anche come elettrodo posteriore per celle solari semitrasparenti dove è necessario prestare attenzione ai possibili effetti di danneggiamento da parte del processo di sputtering sui layer sottostanti. Nell'ottica di ridurre l'impatto del processo sugli strati sottostanti delle celle solari è di grande utilità una sperimentazione che abbia l'obiettivo di individuare regimi di sputtering più "soft". È stato, pertanto, condotto uno studio circa la possibilità di ridurre la potenza del processo di sputtering per la deposizione dell'ITO. I film di ITO messi a punto nei laboratori ENEA sono depositati a 400 W, valore che aveva consentito di ottimizzarne le proprietà ottiche ed elettriche per l'uso in dispositivi fotovoltaici. A partire da questa condizione è stato depositato su substrato di vetro un set di campioni a potenza RF decrescente fino a 180 W, aventi uno spessore di circa 80 nm. Al decrescere della potenza si è osservato un lievissimo incremento della resistività da $3.57 \times 10^{-4} \text{ ohm} \cdot \text{cm}$ a $5.32 \times 10^{-4} \text{ ohm} \cdot \text{cm}$, con una riduzione del numero dei portatori liberi e un incremento della mobilità, come ottenuto da misure

di effetto Hall (valori riportati nella tabella della Sezione 2.4). L'alta mobilità accompagnata dalla riduzione della densità dei portatori liberi potrebbe determinare dei vantaggi per l'utilizzo nei dispositivi, come discusso in precedenza. In particolare la riduzione della densità dei portatori liberi valutata per il campione depositato alla potenza più bassa determina per tale materiale l'incremento dell'indice di rifrazione n in tutto il range spettrale d'interesse, come rilevato dall'analisi ellissometrica dei campioni mostrata in figura 2.3.3. Inoltre il campione presenta minori valori del coefficiente di estinzione k rispetto a quello depositato a 400 W in tutto il range UV/Vis/NIR ed in particolare si osserva una riduzione dell'FCA grazie al più basso numero di portatori liberi presente nell'ITO depositato a 180 W.

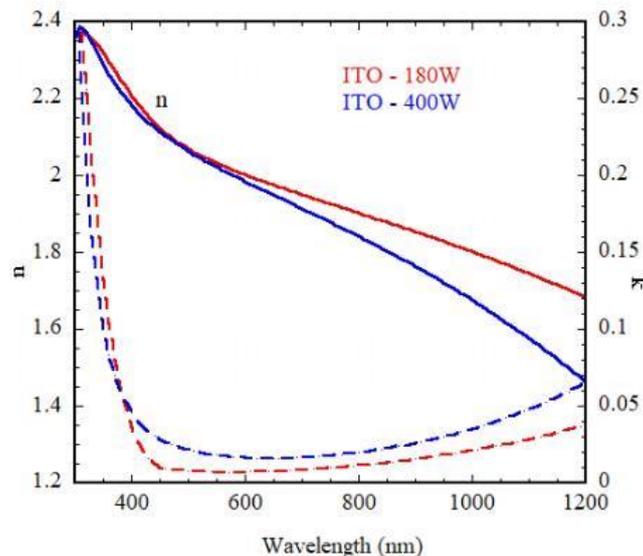


Figura 2.3.3: Costanti ottiche di film di ITO depositati a 180 W (linea rossa) e 400 W (linea blu).

Sono stati inoltre studiati film di IZO. L'IZO è un ossido misto di indio e zinco, $\text{In}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_x$. Le deposizioni sono state effettuate per sputtering (MRC) utilizzando un target ceramico, composto da In_2O_3 e ZnO (90/10 wt%) con purezza 99.9% e come gas di sputtering Argon e miscela Ar/O_2 .

Le proprietà di film di IZO sono state ottimizzate variando i principali parametri di deposizione, come il flusso di ossigeno nel gas di sputtering e la potenza RF di sputtering (nell'intervallo tra 400 e 700 W, corrispondente a una variazione di densità di potenza tra 0.88 ed 1.54 W/cm^2). La pressione in camera di deposizione, invece, dopo una prima fase esplorativa è stata mantenuta costante a 4 mTorr.

Le proprietà ottiche ed elettriche dei film di IZO depositati a potenze di alimentazione del target differenti hanno mostrato poca sensibilità alla variazione di potenza RF di sputtering, avendo registrato solo una leggera diminuzione della resistività all'aumentare della potenza, diminuzione determinata da un leggero aumento della concentrazione di portatori liberi con conseguente minore trasparenza dei film. La variazione del contenuto di O_2 nel gas di sputtering, invece, influenza notevolmente le proprietà sia ottiche che elettriche dei film di IZO. Le proprietà elettriche dei film di IZO, come evidente in Figura 2.3.4, non variano significativamente fino ad una pressione parziale dell' O_2 pari a 0.2%, ma al di sopra di questo valore di soglia la R_{sh} aumenta in modo considerevole, con un valore più che raddoppiato (circa 50 ohm/sq) per valori di O_2 pari allo 0.4%. Dalla Figura 2.3.4 si osserva anche che, all'aumentare del contenuto di O_2 nel gas di sputtering, la velocità di crescita del deposito diminuisce, indicando che, a parità di condizioni, ad alti contenuti di O_2 si ottengono film più sottili.

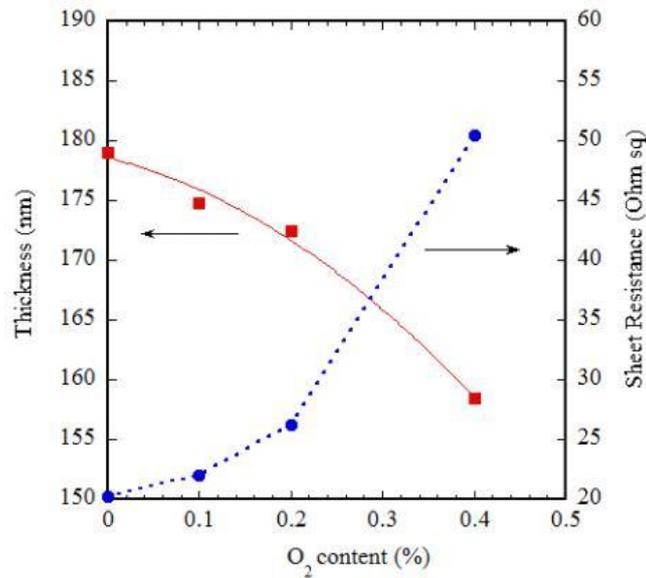


Figura 2.3.4. Variazione dello spessore e della sheet-resistance dei film di IZO al variare del contenuto di Ossigeno nel gas di sputtering.

In figura 2.3.5a è riportato l'andamento della trasmittanza e della riflettanza al variare del contenuto di ossigeno nella miscela gassosa. Si nota che tutti i film depositati presentano alta trasmittanza nella regione visibile e NIR dello spettro, con valore medio di trasmittanza superiore all'80%. La figura 2.3.5b evidenzia che una apprezzabile variazione dell'assorbanza ottica avviene al variare del contenuto di O₂ nel processo. All'aumentare del contenuto di ossigeno nel gas di sputtering il leggero miglioramento della trasparenza nella regione UV-VIS può essere attribuito alla parziale saturazione dei difetti da vacanza di ossigeno (Vo), con conseguente diminuzione della densità dei portatori e, come beneficio, un minor assorbimento ottico nella regione NIR.

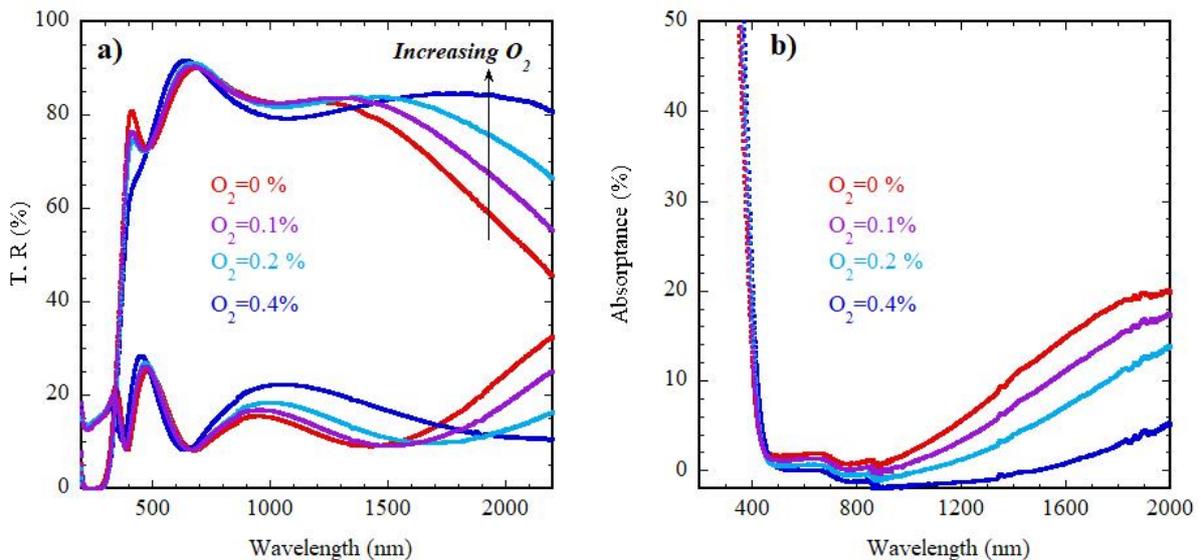


Figura 2.3.5. Spettri di trasmittanza, riflettanza (a) e assorbanza (b) di film di IZO depositati a contenuti differenti di O₂ nel gas di sputtering.

Al fine di valutare la dipendenza delle proprietà elettriche dallo spessore del film sono stati depositati una serie di campioni di spessore differente da 70 fino a 250 nm e i valori di R_{sh} e di resistività elettrica misurati al variare dello spessore sono mostrati in Figura 2.3.6. Si osserva che all'aumentare dello spessore la R_{sh} diminuisce fino ad un valore di circa 10 ohm/sq, mentre la resistività si riduce fino a 3.3 x 10⁻⁴ ohm cm ad uno spessore di circa 250 nm e dopo questo punto tende a restare costante indipendentemente dallo spessore

usato. Questo indica che fino a 250 nm le proprietà del film sono altamente dipendenti dalla superficie (comportamento bidimensionale), mentre per film più spessi la resistività è dipendente dalle proprietà di bulk del materiale (comportamento tridimensionale). Infine, è stato osservato che all'aumentare dello spessore dei film la trasmittanza nella regione del vicino infrarosso diminuisce, a causa dell'assorbimento ottico da elettroni liberi come conseguenza dell'aumento della concentrazione di portatori (incremento di doping efficace per film spessi). Questo abbassamento della trasmittanza nella regione rossa dello spettro deve comunque risultare contenuto al fine di avere alti valori di foto-generazione. L'assorbimento all'interno del layer di IZO è prossimo allo zero nell'intervallo di lunghezze d'onda di interesse per film di spessore 80 nm ed aumenta all'aumentare dello spessore fino a raggiungere valori del 5% dopo i 200 nm di spessore.

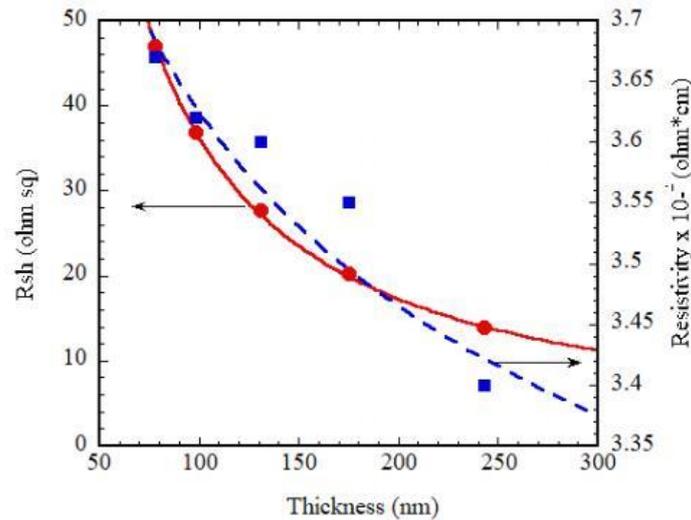


Figura 2.3.6. Dipendenza della Sheet resistance e della resistività elettrica dallo spessore dei film di IZO.

A valle del processo di ottimizzazione delle proprietà ottiche ed elettriche dei film in funzione dei parametri di deposizione, in particolare potenza e pressione parziale di ossigeno nel gas di sputtering, sono state determinate le migliori condizioni di processo come riportato in Tabella 2.4.3. Usando differenti pressioni parziali di O₂ si ottengono film di IZO con proprietà optoelettroniche che variano in un ampio range. Considerato il range di risposta spettrale delle perovskiti in esame, film di IZO ottenuti con contenuto di O₂ nel gas di sputtering inferiore allo 0.1%, incluso il caso limite di Ar puro, sono adatti all'applicazione in celle solari grazie al buon compromesso tra alta trasparenza e buona conducibilità.

Infine sono stati studiati film di ossido di zinco drogato alluminio (AZO) nell'ottica di eliminare possibilmente l'utilizzo di indio. Film di AZO su vetro sono stati fabbricati mediante Sputtering (MRC) a frequenza standard di 13.56 MHz con gas Argon a partire da un target di AZO (ZnO:Al₂O₃ al 2% in peso) ad una pressione di processo di 6 mTorr. Il processo di deposizione è stato ottimizzato utilizzando un segnale RF con potenza pari a 1kW (densità di circa 2.2 W/cm²). I film risultanti hanno caratteristiche opto-elettroniche appropriate per applicazioni nel fotovoltaico grazie a una resistività di circa 1.2 x 10⁻³ Ohm*cm, valutata misurando R_{sh} mediante sonda a quattro punte e spessore da ellissometria, e grazie alle proprietà ottiche mostrate in figura 2.3.7 (spettri di n, k in (a) e trasmittanza in (b)). Dallo spettro k(E) riportato in termini di coefficiente di assorbimento, mediante plot di Tauc è stata ricavata la bandgap del materiale che risulta essere 3.6 eV. La workfunction del materiale da scanning kelvin probe risulta essere 4.57 eV, paragonabile alla workfunction misurata per l'ITO commerciale.

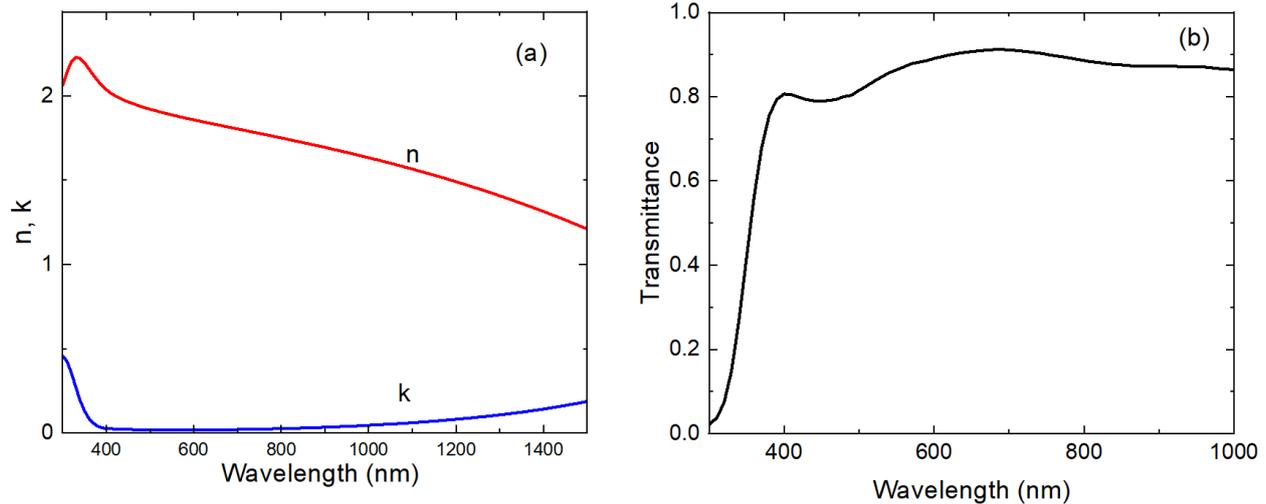


Figura 2.3.7. Costanti ottiche di film di AZO (a) e spettro di trasmittanza di un campione di 180 nm (b).

2.4 Raccolta dati di fabbricazione e caratterizzazione dei diversi materiali per il database

Nelle sezioni precedenti sono stati riportati i dettagli di fabbricazione e i risultati delle caratterizzazioni dei film investigati nelle tre diverse classi (assorbitori, trasportatori, TCO). Si è poi provveduto a selezionare le voci da catalogare relativamente ai processi di fabbricazione e alle proprietà dei film in relazione all'impiego in celle solari in modo da renderle poi disponibili per il database. È stato quindi compilato un file Excel con tre schede, nominate "absorber", "transport layers & buffers", "TCO" che raccolgono le informazioni ottenute dalla campagna sperimentale per le voci selezionate. I materiali ancora in fase di sviluppo non sono stati al momento inseriti. In alcuni casi le misure non sono complete ma mostrano un sufficiente dettaglio per cui tali materiali sono stati inseriti in tabella anche se con dati parziali (dove ritenuto rilevante, le caratterizzazioni mancanti saranno completate nel prosieguo delle attività). Le tre tabelle che seguono mostrano lo stato attuale del file compilato relativamente alle tre schede (la sigla "n.a." in tabella sta per "not applicable/not available"). La compilazione è aperta per integrazioni nelle annualità seguenti. Sono inoltre disponibili gli spettri delle costanti ottiche dei materiali, come discusso nelle sezioni precedenti, che si rivelano particolarmente utili anche per poter effettuare simulazioni ottiche di single layer, di stack e di celle solari che impieghino tali materiali.

Tabella 2.4.1. Dati e metadati raccolti relativamente ai materiali assorbitori in film sottile.

name	formula	method	precursor materials	precursor details	solvents	solution details	antisolvent	Relevant fabrication parameters	Experimental conditions	film appearance	annealing Temperature (°C)	annealing time (s)	Eg (eV)	refr. Index @500 nm
MAPbI ₃ (MAPI)	CH ₃ NH ₃ PbI ₃	spin-coating	MAI; PbI ₂	freshly prepared	DMF; DMSO (9:1)	1.40 M	Diethyl Ether (DE)	1 st step = 1000 rpm - 200 rpm/s - 10s; 2 nd step = 5000 rpm - 1000 rpm/s - 45s	deposition in air; DE added in one shot at the 9 s of the second step	Shining dark brown film	first: 50°C, second: 100°C	first: 120, second: 600	1.60	2.6

CsFAMA (Triple cation)	Cs _{0.05} (CHN ₂ H ₄) _{0.80} (CH ₃ NH ₃) _{0.15} PbI _{2.5} Br _{0.5}	spin-coating	FAI; MABr; PbI ₂ ; PbBr ₂ ; CsI;	First PbI ₂ (1.10 M), PbBr ₂ (0.22 M), FAI (1.05 M), MABr (0.20 M) in DMF: DMSO (4:1, v/v), then add CsI (1.50M) in DMSO	DMF: DMSO (4:1)	1.20 M	Chlorobenzene (CBZ)	1°step =1000 rpm-200rpm/s-10s; 2°step =6000 rpm-2000rpm/s-20s	RH<1 ppm, O ₂ <1 ppm; CBZ added in one shot at the 18 s of the second step	Shining dark brown film	100°C	3600	1.63-1.64	2.6
------------------------	---	--------------	--	--	-----------------	--------	---------------------	---	---	-------------------------	-------	------	-----------	-----

Tabella 2.4.2. Dati e metadati raccolti relativamente ai materiali trasportatori in film sottile.

name	formula	layer type	method	precursor materials	precursor details	solvents	solution details	dopants and/or additives	Relevant fabrication parameters	annealing Temperature (°C)	annealing time (s)	refr. Index @500 nm	Workfunction (eV)	Thickness (nm)
SnO ₂ type1	SnO ₂	ETL	spin-coating	SnCl ₂ ·2H ₂ O	freshly prepared	EtOH	0.050 M	n.a.	1°step =1500 rpm-500rpm/s-10s; 2°step = 5000rpm-1000rpm/s-10s	80 (starting temperature) and 180	3600 (at 180°C reached in 20 min)	1.78	n.a.	15-20
SnO ₂ type1	SnO ₂	ETL	spin-coating	SnCl ₂ ·2H ₂ O	freshly prepared	EtOH	0.075 M	n.a.	1°step =1500 rpm-500rpm/s-10s; 2°step = 5000rpm-1000rpm/s-10s	80 (starting temperature) and 180	3600 (at 180°C reached in 20 min)	n.a.	n.a.	20-30

SnO ₂ type1	SnO ₂	ETL	spin-coating	SnCl ₂ ·2H ₂ O	freshly prepared	EtOH	0.100 M	n.a.	1°step =1500 rpm-500rpm/s-10s; 2°step = 5000rpm-1000rpm/s-10s	80 (starting temperature) and 180	3600 (at 180°C reached in 20 min)	n.a.	n.a.	40-50
SnO ₂ type1 doped with Ru 2%mol	Ru-SnO ₂	ETL	spin-coating	SnCl ₂ ·2H ₂ O; RuCl ₃	freshly prepared	EtOH	0.100 M	Ruthenium	1°step =1500 rpm-500rpm/s-10s; 2°step = 5000rpm-1000rpm/s-10s	80 (starting temperature) and 180	3600 (at 180°C reached in 20 min)	n.a.	n.a.	40-50
SnO ₂ type1 doped with Ru 4%mol	Ru-SnO ₂	ETL	spin-coating	SnCl ₂ ·2H ₂ O; RuCl ₃	freshly prepared	EtOH	0.100 M	Ruthenium	1°step =1500 rpm-500rpm/s-10s; 2°step = 5000rpm-1000rpm/s-10s	80 (starting temperature) and 180	3600 (at 180°C reached in 20 min)	n.a.	n.a.	40-50
SnO ₂ type1 doped with Ga 2%mol	Ga-SnO ₂	ETL	spin-coating	SnCl ₂ ·2H ₂ O; Ga(NO ₃) ₃	freshly prepared	EtOH	0.100 M	Gallium	1°step =1500 rpm-500rpm/s-10s; 2°step = 5000rpm-1000rpm/s-10s	80 (starting temperature) and 180	3600 (at 180°C reached in 20 min)	n.a.	n.a.	40-50
SnO ₂ type1 doped with Ga 4%mol	Ga-SnO ₂	ETL	spin-coating	SnCl ₂ ·2H ₂ O; Ga(NO ₃) ₃	freshly prepared	EtOH	0.100 M	Gallium	1°step =1500 rpm-500rpm/s-10s; 2°step = 5000rpm-1000rpm/s-10s	80 (starting temperature) and 180	3600 (at 180°C reached in 20 min)	n.a.	n.a.	40-50

SnO ₂ type 2	SnO ₂	ETL	spin-coating	Commercial solution SnO ₂ Nano particles 15% w/w (Alpha Aesar)	freshly prepared	H ₂ O	SnO ₂ sol:H ₂ O (1:1)	n.a.	6000 rpm-6000rpm/s-30s	100 (starting temperature) and 150	3600 (at 150°C reached in 10 min)	1.68	4.5-4.6	35-45
PTAA	[C ₆ H ₄ N(C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃)C ₆ H ₄] _n	HTL	spin coating	PTAA	freshly prepared	toluene	10 mg/mL	TBPy (1%), Li-TFSI (0.7%)	3500 rpm-3500rpm/s-20s	No annealing	n.a.	1.70	n.a.	35
Spiro-OMeTAD	C ₈₁ H ₆₈ N ₄ O ₈	HTL	spin coating	Spiro-OMeTAD	freshly prepared	CBZ	0.060 M	TBPy (2.8%), Li-TFSI (1.7%), FK209 Co (0.75%)	4000 rpm-4000rpm/s-30s	No annealing	n.a.	1.74	n.a.	200
MoO _x	MoO _x	HTL or buffer	thermal evaporation from a W boat	MoO ₃ Granulate 3-6 mm	99.95% purity	n.a.	n.a.	n.a.	Room temperature, high vacuum (P< 5E-7 mbar); dep rate 1 Å/s	n.a.	n.a.	2.02	5.95 (as-deposited); 5.42 (after 24h storage in air)	dependent on dep time (250 for WF measurement)
LiF	LiF	ETL or buffer	thermal evaporation from a W boat	LiF Granulate 3-6 mm	99.95% purity	n.a.	n.a.	n.a.	Room temperature, high vacuum (P< 5E-7 mbar); dep rate 0.2 Å/s	n.a.	n.a.	1.35	4.25	dependent on dep time (100 for WF measurement)
(n)nc-SiO _x	SiO _x	ETL	PECVD	H ₂ , CO ₂ , SiH ₄ , PH ₃ gas mixture	CO ₂ /SiH ₄ = 0.7; SiH ₄ /H ₂ = 0.007; PH ₃ /SiH ₄ = 0.02	n.a.	n.a.	dopant: PH ₃ gas diluted 2% in SiH ₄	Power =6W, Pressure=2.5Torr, T _{sub} strate =150°C; dep rate 0.7 Å/s	n.a.	n.a.	3.41	n.a.	dependent on dep time (30 for conductivity measurement)

(n)nc-Si	Si	ETL	PECVD	H ₂ , SiH ₄ , PH ₃ gas mixture	SiH ₄ /H ₂ = 0.007; PH ₃ /SiH ₄ = 0.02	n.a.	n.a.	dopant: PH ₃ gas diluted 2% in SiH ₄	Power =6W, Pressure=2.5Torr, T _{substrate} =150°C; dep rate 0.7 Å/s	n.a.	n.a.	4.03	n.a.	dependent on dep time (30 for conductivity measurement)
(p)nc-Si	Si	HTL	PECVD	SiH ₄ , H ₂ , B ₂ H ₆ gas mixture	B ₂ H ₆ /SiH ₄ = 0.005; SiH ₄ /H ₂ = 0.01	n.a.	n.a.	dopant: B ₂ H ₆ gas diluted 2% in H ₂	Power =15W, Pressure=1.0Torr, T _{substrate} =150°C; dep rate 0.4 Å/s	n.a.	n.a.	4.08	n.a.	dependent on dep time (30 for conductivity measurement)

Tabella 2.4.3. Dati e metadati raccolti relativamente agli ossidi trasparenti e conduttori (TCO) in film sottile.

name	method	target	ambient gas	pressure (mTorr)	power (W)	annealing data	R _{sheet} (Ω/sq)	Resistivity (Ω x cm)	Workfunction (eV)	thickness (nm)	Eg (eV)	Charge carrier density (cm ⁻³)	Mobility (cm ² /Vs)
ITO Kintec	commercial product	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	10	1.8E-04	4.62	180	3.83	1.20E+21	n.a.
ITO (thick)	RF-sputtering	ITO ceramic target (10 wt % SnO ₂)	Ar	4	400	no annealing	11	3.2E-04	4.82	285	3.65	5.50E+20	n.a.
ITO (thin)	RF-sputtering	ITO ceramic target (10 wt % SnO ₂)	Ar	4	400	no annealing	46.5	3.5E-04	n.a.	76	3.58	3.50E+20	23
ITO reduced power	RF-sputtering	ITO ceramic target (10 wt % SnO ₂)	Ar	4	180	no annealing	69	5.3E-04	n.a.	77	3.58	1.76E+20	42
IZO	RF-sputtering	IZO ceramic target (10 wt % ZnO)	Ar	4	500	no annealing	59	4.7E-04	n.a.	80	3.54	2.80E+20	53

AZO	RF-sputtering	doped ZnO target (2 wt% Al ₂ O ₃)	Ar	6	1000	no annealing	138	1.1E-03	4.57	80	3.6	5.00E+20	11
-----	---------------	--	----	---	------	--------------	-----	---------	------	----	-----	----------	----

2.5 Celle solari di test

La realizzazione e caratterizzazione di dispositivi completi è il principale banco di prova per i diversi possibili ETL e HTL. Sono state realizzate celle solari secondo la sequenza di Figura 2.1.1 utilizzando substrati glass/ITO della Kintec, quindi mantenendo fisso l'ITO commerciale come TCO. Come elettrodo posteriore si è utilizzato in tutti i casi un film di oro di 80 nm depositato per evaporazione termica. Come HTL è stato testato per il momento spiro-OMeTAD e si è lavorato principalmente sul confronto di differenti ETL.

Per la fabbricazione dei dispositivi, innanzitutto i substrati vengono puliti mediante sonicazione con acetone ed etanolo e poi sottoposti a trattamento con UV/ozono per migliorare la bagnabilità della superficie. In sequenza vengono poi depositati i vari strati: ETL, assorbitore in perovskite e HTL, secondo le procedure descritte nelle sezioni dedicate. Viene infine depositato il contatto metallico posteriore in oro, utilizzando l'evaporatore termico della Morfield, inserito nella serie di glove box. Le geometrie delle celle sono illustrate schematicamente in figura 2.5.1. Su ogni substrato da 2 x 2 cm², sono definite tre celle di area attiva pari a circa 0.3 cm², corrispondente all'intersezione tra il contatto frontale in ITO e il contatto metallico posteriore. Le celle vengono misurate singolarmente utilizzando delle maschere che definiscono l'area di illuminazione pari a circa 0.1 cm² (aperture area).

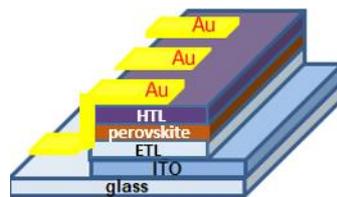


Figura 2.5.1. Schema delle geometrie dei dispositivi realizzati.

I dispositivi, non incapsulati, sono caratterizzati fuori glove box in condizioni ambientali misurando le caratteristiche J-V sotto illuminazione e l'efficienza quantica esterna (EQE). Le curve J-V sono state acquisite ad AM1.5G utilizzando simulatori solari di classe spettrale A con lampada allo Xeno (Spectrolab) o doppia lampada Xeno+alogeno (Wacom), effettuando scansioni sia a tensione applicata decrescente che crescente (reverse e forward scan, rispettivamente) per osservare il manifestarsi o meno di fenomeni di isteresi frequenti per celle solari in perovskite. Tranne i casi in cui non è diversamente specificato, sono state effettuate scansioni veloci, generalmente con step di 0.01V e delay di 5 ms. Dettagli e considerazioni sulla calibrazione dello spettro del simulatore sono riportati nella sezione 2.6. La EQE è stata misurata con il banco Bentham PVE300.

Per quanto riguarda i dispositivi che utilizzano SnO₂ di tipo 1 come ETL (vedi sezione 2.2.1) sono stati realizzati batch di celle con assorbitore in perovskite a triplo-catione. In tabella 2.5.1 sono riportati i parametri fotovoltaici da reverse scan per dispositivi a diverso spessore di ETL. Dai dati in tabella non è evidente una variazione sistematica della resistenza serie (R_s) al crescere dello spessore dell'ETL, ma globalmente le prestazioni migliori si osservano con ETL più spesso, grazie a correnti e resistenza di shunt (R_{shunt}) più alte. In particolare il miglioramento della R_{shunt} a spessore più alto può essere legato alla riduzione di possibili canali di shunt da pinholes che ci si può attendere statisticamente meno rilevanti con ETL più spesso. Curve J-V di celle rappresentative in direzione reverse e forward sono riportate in figura 2.5.2. In tutti i casi è presente isteresi, con prestazioni in "forward scan" peggiori rispetto a "reverse scan".

Tabella 2.5.1. Parametri fotovoltaici da J-V in reverse scan per alcuni dispositivi a diverso spessore di SnO₂ di tipo 1 come ETL (da soluzione a diversa concentrazione).

Solution	d _{ETL} (nm)	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	Efficiency (%)	R _s (Ω)	R _{shunt} (Ω)
0.050M	15-20	1.08	18.0	64.6	12.6	8.1	9.9 x 10 ²
0.050M	15-20	1.08	17.9	70.5	13.6	3.7	1.2 x 10 ³
0.075M	20-30	1.09	17.8	71.6	14.0	2.9	2.3 x 10 ³
0.075M	20-30	1.08	21.0	64.5	14.6	9.6	3.1 x 10 ⁴
0.100M	40-50	1.10	19.2	72.1	15.2	2.2	6.3 x 10 ³
0.100M	40-50	1.08	20.7	70.6	15.8	5.8	3.6 x 10 ³

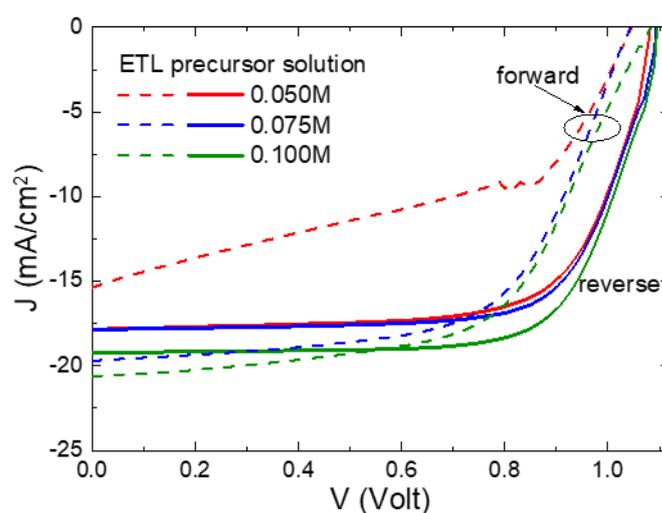


Figura 2.5.2. Curve J-V rappresentative di celle solari in perovskite a triplo-catione con SnO₂ di tipo 1 come ETL e spiro-OMeTAD come HTL.

Con gli ETL più spessi ottenuti con soluzione 0.100M, è stato studiato l'effetto dell'introduzione di drogante, considerato per migliorare le proprietà di trasporto del layer e quindi con possibile effetto migliorativo sulla resistenza serie e di conseguenza sul FF delle celle, possibilmente riducendo anche i fenomeni di isteresi. È stato considerato drogaggio con rutenio al 2 mol% e drogaggio con gallio a 2 e 4 mol%. I batch sono stati preparati lo stesso giorno per mantenere condizioni ambientali simili nel confronto tra i dispositivi. Analogamente, le misure dei dispositivi sono state effettuate tutte lo stesso giorno, per consentire un confronto significativo. I risultati delle caratterizzazioni J-V sono mostrati in figura 2.5.3. I dispositivi basati su SnO₂ drogato al 2 mol% in rutenio hanno V_{oc} più basse rispetto ai dispositivi con SnO₂ puro (pannello a). Per il drogaggio al gallio, la figura mostra curve J-V con forma ad "S" (pannello b) o con correnti molto basse (pannello c) per le celle basate rispettivamente su SnO₂ drogato con Ga al 2 e 4 mol%. Le prove di drogaggio non hanno quindi portato miglioramenti, anzi le prestazioni dei dispositivi sono risultate in tutti i casi peggiori rispetto al riferimento con SnO₂ non drogato.

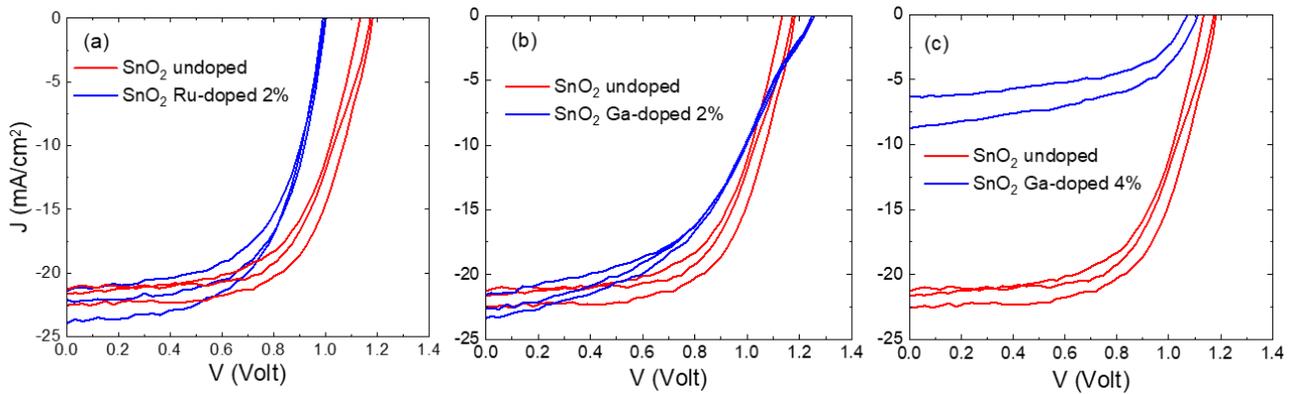


Figura 2.5.3. Curve J-V in reverse scan di celle solari a perovskite tri-catione con ETL in SnO₂ puro (curve rosse) e SnO₂ drogato (curve blu) con (a) 2 mol% in Ru, (b) 2 mol% in Ga, (c) 4 mol% in Ga.

I risultati migliori sono stati ottenuti utilizzando come ETL l'SnO₂ di tipo 2 da sospensioni acquose commerciali di nanoparticelle. Una statistica parziale dei parametri fotovoltaici di celle con assorbitori in triplo-catione con questa tipologia di ETL, con dati aggregati relativi a celle realizzate in diversi giorni anche in condizioni ambientali differenti, è riportata in figura 2.5.4. Il FF, parametro fortemente legato alla qualità dei trasportatori, è particolarmente alto, attestandosi in molti casi intorno all'80%.

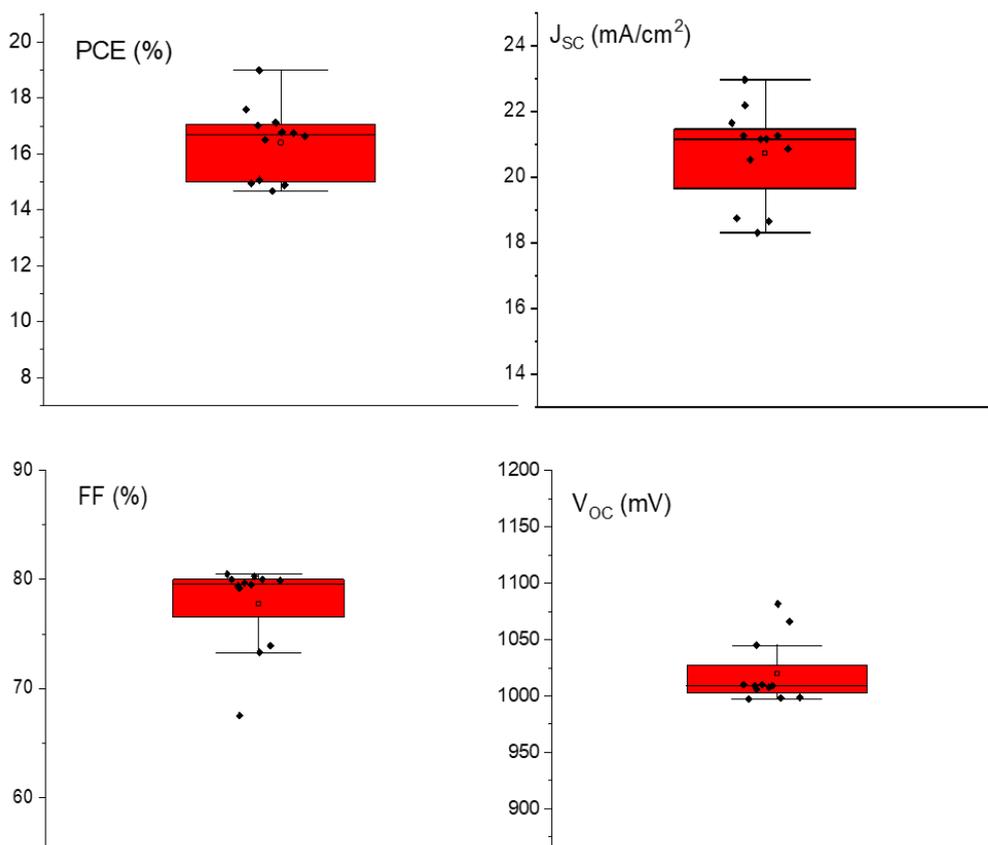


Figura 2.5.4. Statistica parziale aggregata dei parametri fotovoltaici di celle solari con assorbitori triplo-catione e SnO₂ tipo 2.

Inoltre a differenza dei test con SnO₂ di tipo 1, le celle con SnO₂ tipo 2 non presentano isteresi, come evidente in figura 2.5.5 in cui sono riportate le caratteristiche J-V in direzione reverse e forward di una cella solare rappresentativa acquisite con scansioni lente (step 50 mV, delay 900 ms). In figura sono inclusi i parametri

fotovoltaici stimati. Il valore di V_{oc} misurato in questo caso (1104 mV) è tra i più alti raggiunti per le celle di questo studio. Valori di V_{oc} simili sono stati raggiunti anche con SnO_2 di tipo 1 (tabella 2.5.1), dove però vanno probabilmente risolti problemi di interfaccia ETL/perovskite per migliorare gli altri parametri fotovoltaici ed eliminare l'isteresi. L'introduzione di SAM o buffer all'interfaccia è una possibile strategia.

In figura 2.5.6 è mostrata l'efficienza quantica della stessa cella ripetuta nel tempo nell'arco di dieci giorni conservando la cella in vuoto. Gli spettri misurati risultano sovrapponibili e la corrente integrata è consistente con il valore misurato da caratteristica J-V. La EQE è misurata in modalità DC. Problematiche specifiche che possono insorgere nella caratterizzazione delle celle solari in perovskite, sia J-V che EQE, sono discusse nella sezione seguente.

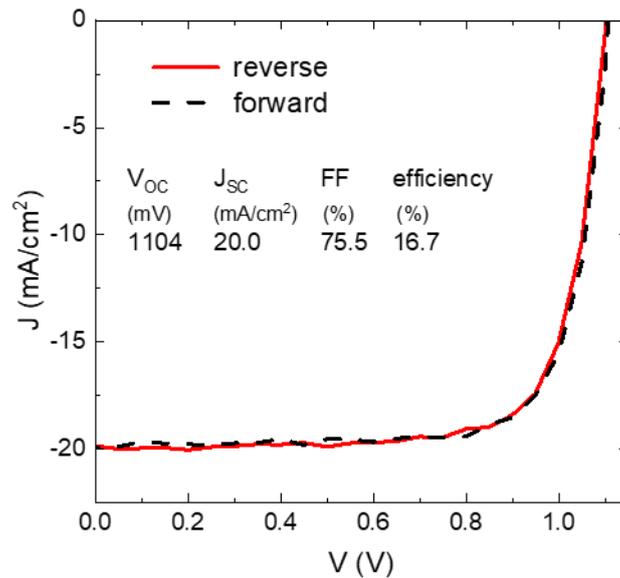


Figura 2.5.5. Caratteristica J-V in direzione reverse e forward di una cella solare rappresentativa con assorbitore in triplo-catione e SnO_2 tipo 2 come ETL (step 50 mV, delay 900 ms).

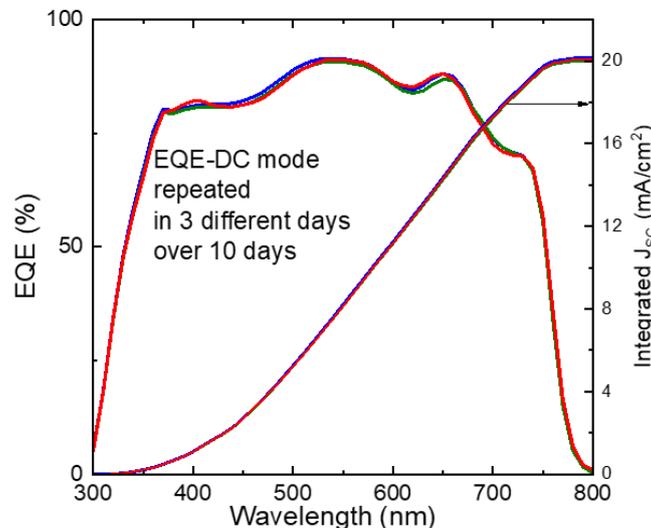


Figura 2.5.6. Efficienza quantica esterna della cella di figura 2.5.5 ripetuta nel tempo in modalità DC.

In figura 2.5.7 sono infine mostrate a confronto le risposte spettrali di due celle solari con questa tipologia di ETL con assorbitore MAPI a singolo catione e con triplo-catione. Dall'estensione in lunghezza d'onda degli spettri è evidente la bandgap diversa degli assorbitori, con MAPI che consente di raccogliere la radiazione solare in un range più ampio dando modo quindi di ottenere una corrente più alta. In questo caso specifico,

con spessori simili intorno a 400 nm, si è ottenuto 21.2 mA/cm^2 contro 20.0 mA/cm^2 . Lo spessore ridotto dell'assorbitore e le interfacce flat nella struttura della cella sono concause delle evidenti frange di interferenza nello spettro. Dagli spettri di EQE(E) è possibile quantificare i valori di bandgap degli assorbitori. Uno dei metodi più frequentemente utilizzati è quello della valutazione tramite derivata prima [32], come mostrato in figura 2.5.4(b). I valori qui determinati (1.60 eV per MAPI e 1.64 eV per triplo-catione) come stima della bandgap del materiale effettivo all'interno del dispositivo sono consistenti con quelli ottenuti da analisi ottica dei film su vetro.

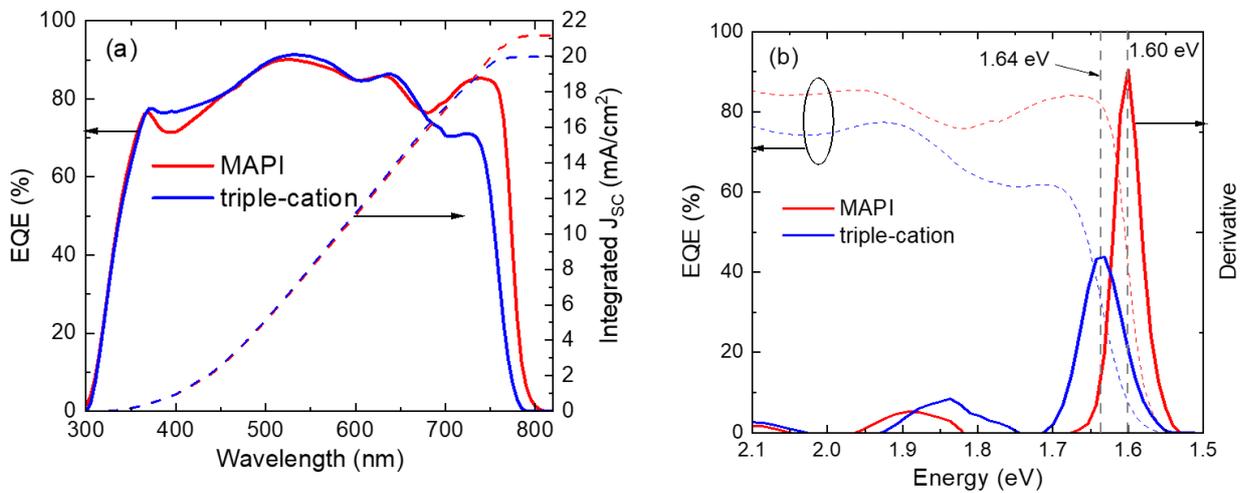


Figura 2.5.7. Efficienza quantica esterna di celle solari con assorbitore MAPI e triplo-catione e ETL in SnO_2 tipo 2. In (a) è mostrata anche la J_{sc} integrata e in (b) la derivazione della bandgap degli assorbitori.

2.6 Problematiche relative alla caratterizzazione di celle solari in perovskite

Le celle solari in perovskite presentano diverse sfide nell'ambito della caratterizzazione per cui c'è attenzione nella comunità scientifica verso la definizione di "best practices" e, in prospettiva, di protocolli standardizzati [33]–[36]. Tra i parametri più problematici risulta la densità di corrente di corto circuito (J_{sc}), che può andare facilmente incontro a sovrastima [36]. Le cause principali sono imprecisioni nella definizione dell'area di dispositivi molto spesso ben al di sotto di 1 cm^2 , calibrazione non corretta del simulatore solare e aspetti intrinseci di dipendenza da rate e direzione delle scansioni J-V e pre-condizionamento dei dispositivi [33], [36]–[38]. In molti casi è presente isteresi, ma anche in assenza di isteresi le celle solari in perovskite sono caratterizzate da una risposta complessa a variazioni di tensione applicata durante le scansioni J-V. Le condizioni di test devono indubbiamente fornire una risposta che riflette quella che è poi l'applicazione fotovoltaica e quindi una risposta "steady-state" libera da effetti transienti. Sebbene non siano stati ancora fissati protocolli standardizzati, le "best practices" raccomandate includono l'esecuzione di scansioni sufficientemente lente da registrare, per ogni fissato valore di tensione, un valore stabilizzato di corrente. Nelle indagini di routine o nelle campagne di caratterizzazione relativa per messa a punto di processi o layer può essere un aspetto non cruciale che diventa invece rilevante nella verifica delle performance assolute raggiunte.

La corretta calibrazione del simulatore solare è un altro aspetto fondamentale. Tipicamente si utilizza una cella certificata in silicio cristallino per calibrare l'intensità dello spettro simulato in modo da raggiungere le condizioni di spettro solare standard AM1.5G (Air Mass 1.5 global) con potenza integrata sull'intero range spettrale di 100 mW/cm^2 . Con le perovskiti che, per le principali formulazioni, hanno bandgap ben più alta del silicio si può frequentemente presentare il problema di una calibrazione non idonea che comporta una sovrastima della J_{sc} , pur utilizzando simulatori di alta classe spettrale. Nella caratterizzazione di celle in perovskite risulta fondamentale determinare e applicare, dove necessario, il cosiddetto mismatch factor:

$$M = \frac{\int E_{AM1.5}(\lambda)S_{ref}(\lambda)d\lambda}{\int E_{sim}(\lambda)S_{ref}(\lambda)d\lambda} \frac{\int E_{sim}(\lambda)S_{test}(\lambda)d\lambda}{\int E_{AM1.5}(\lambda)S_{test}(\lambda)d\lambda}$$

dove $E_{AM1.5}(\lambda)$ è l'irradianza dello spettro di riferimento, $E_{sim}(\lambda)$ l'irradianza del simulatore, $S_{test}(\lambda)$ la risposta spettrale della cella da testare e $S_{ref}(\lambda)$ la risposta spettrale della cella di riferimento, con la relazione

$$S(\lambda) = \frac{q\lambda}{hc} EQE(\lambda)$$

a legare $S(\lambda)$ alla $EQE(\lambda)$. È stato verificato con prove sperimentali quanto può essere rilevante l'errore nella valutazione della J_{SC} quando si utilizza la procedura standard di calibrazione del simulatore, soprattutto quando lo spettro del simulatore è piuttosto basso nel range spettrale rosso/NIR (figura 2.6.1). Calibrando sul range esteso della cella di riferimento in silicio cristallino (bandgap 1.1 eV), l'intensità dello spettro risulta innalzata a basse lunghezze d'onda per compensare le carenze spettrali ad alta lunghezza d'onda. Nel range ristretto di risposta della cella solare in perovskite (bandgap 1.63 eV), l'irradianza dello spettro simulato risulta evidentemente eccessiva, implicando una sovrastima della J_{SC} . Il fattore di mismatch calcolato per questo esempio è $M=1.26$ e i risultati della caratterizzazione J-V della cella vanno necessariamente corretti (dividendo la corrente misurata per tale fattore). Il mismatch risulta invece fortemente ridotto se si calibra l'intensità del simulatore con cella di riferimento in silicio opportunamente filtrata in modo da rispondere nello stesso range spettrale della cella da misurare, come illustrato nell'esempio di figura 2.6.2. Nell'esempio risulta $M=0.99$ e quindi la correzione è trascurabile e può essere omessa.

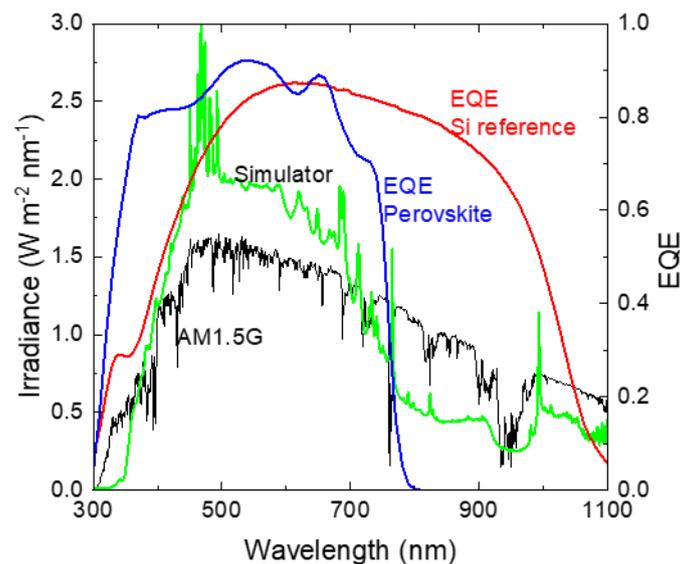


Figure 2.6.1. Esempio di calibrazione di un simulatore solare a basso contenuto spettrale in range NIR mediante cella di riferimento in silicio cristallino. Sono mostrati spettro standard, spettro del simulatore misurato con spettroradiometro (in verde), EQE della cella di riferimento in Si ed EQE di una cella in perovskite tri-catione.

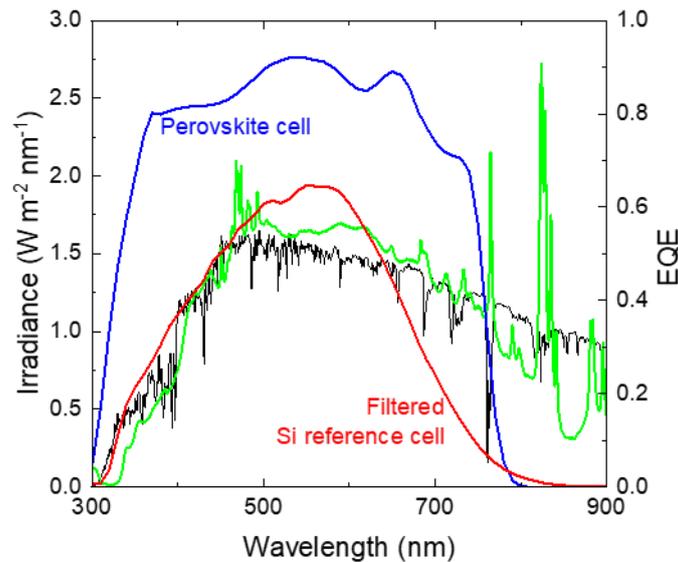


Figure 2.6.2. Calibrazione di un simulatore solare mediante cella di riferimento in silicio cristallino filtrata (spettro del simulatore misurato con spettroradiometro riportato in verde).

Gli effetti degli spettri del simulatore sulla caratterizzazione J-V sono mostrati in figura 2.6.3. Con lo spettro di figura 2.6.1, senza correggere con il fattore di mismatch, la misura fornirebbe una J_{SC} di oltre 25 mA/cm². Applicando il fattore M, si ottiene J_{SC} di 20 mA/cm² (curva rossa), coincidente con il valore ottenuto dall'integrazione della EQE. Lo spettro con mismatch trascurabile fornisce J_{SC} di 20 mA/cm² senza necessità di correzione. L'esempio in figura 2.6.1 con $M=1.26$ è piuttosto estremo ma realistico e non è infrequente ottenere M tra 1.1 e 1.2, quindi con una possibile sovrastima del parametro J_{SC} anche di oltre 4 mA/cm², con conseguente sovrastima significativa dell'efficienza della cella solare.

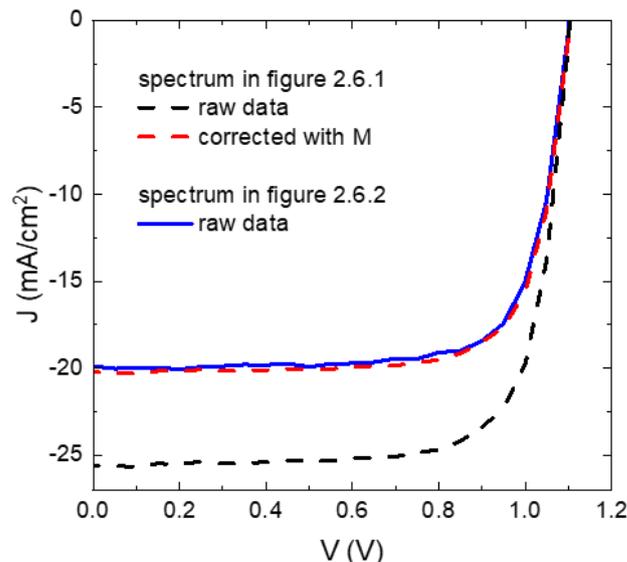


Figure 2.6.3. Caratteristiche J-V (reverse scan) di una cella in perovskite tri-catione ottenute sotto illuminazione con i due spettri di figura 2.6.1 e 2.6.2 e correzione in base al fattore di mismatch M.

L'indagine mostra la rilevanza della conoscenza dello spettro utilizzato e della determinazione (e dove necessario dell'utilizzo) del fattore di mismatch, soprattutto se si impiega il procedimento standard di calibrazione mediante cella di riferimento in silicio cristallino. L'indagine inoltre mostra la rilevanza del

confronto dei risultati della caratterizzazione J-V con misure di EQE, metodo complementare per la stima di J_{sc} .

Anche la misura di EQE di celle in perovskite presenta delle complicazioni, data la possibile dipendenza dalla frequenza di chopper. È stato quindi effettuato uno screening delle condizioni di misura. Una selezione delle condizioni testate è mostrata in figura 2.6.4. Frequenze elevate, come utilizzate nella caratterizzazione di celle in silicio cristallino, risultano inadeguate anche in presenza di luce bianca di bias. Condizioni opportune risultano la modalità DC o la bassa frequenza con applicazione di luce di bias. Le misure riportate nella sezione precedente sono state acquisite in modalità DC.

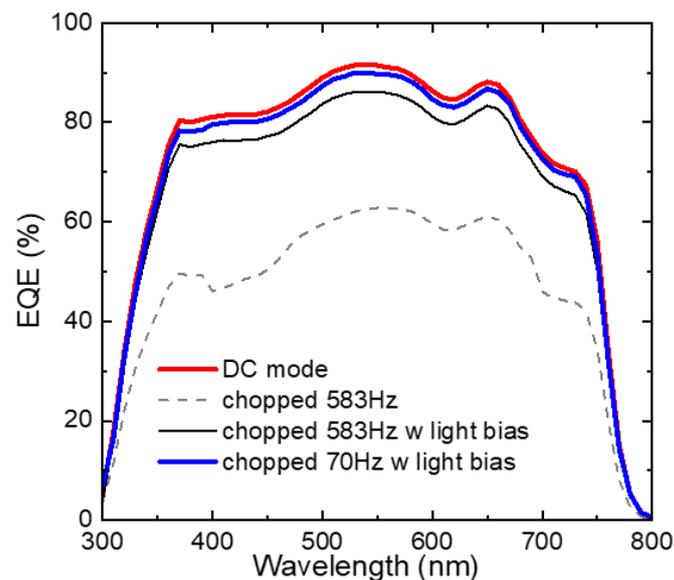


Figure 2.6.4. Spettri EQE di una cella in perovskite tri-catione acquisiti in diverse condizioni.

3 Conclusioni

Sono stati messi a punto processi di fabbricazione mediante spin coating e dripping di film sottili di perovskiti a singolo catione (MAPbI_3) e a triplo catione ($\text{Cs}_{0.05}\text{FA}_{0.80}\text{MA}_{0.15}\text{PbI}_{2.5}\text{Br}_{0.5}$) con valori di bandgap intorno a 1.6 eV, di interesse per le applicazioni in celle solari a singola giunzione e in celle tandem. Parallelamente sono stati fabbricati e caratterizzati opportuni materiali di supporto nella cella solare, come trasportatori selettivi di carica, elettrodi trasparenti e possibili strati buffer. La realizzazione e caratterizzazione di dispositivi completi è il principale banco di prova per i diversi possibili ETL e HTL. Sono stati realizzati prototipi di cella solare in perovskite di tipo planare con architettura glass/TCO/ETL/Perovskite/HTL/metal (tipo nip) che hanno consentito di effettuare prime valutazioni sulle potenzialità dei materiali esaminati, in particolare in riferimento a layer ETL basati su SnO_2 . Le prestazioni migliori sono state raggiunte utilizzando SnO_2 da nanoparticelle in celle con assorbitore in triplo-catione e spiro-OMeTAD come HTL. Si è osservata assenza di isteresi, FF di 75 - 80 % e V_{oc} massima di 1.1 V, mentre le prove di drogaggio dell' SnO_2 per il momento non hanno fornito miglioramenti. Sono state inoltre indagate problematiche specifiche che possono insorgere nella caratterizzazione di celle solari in perovskite, sia J-V che EQE. La campagna sperimentale ha dato modo inoltre di collezionare diversi dati (proprietà dei materiali e procedure/parametri di fabbricazione) a disposizione del database della piattaforma IEMAP, rendendo così facilmente fruibili metodi realizzativi e caratteristiche di diversi materiali per un possibile impiego degli stessi aperto ai partner di progetto e più in generale anche all'esterno del progetto. Nel prosieguo si continuerà con l'esplorazione sia di materiali assorbitori che di film di supporto. Per i primi in particolare si allargherà l'indagine relativa ai metodi di

fabbricazione comprendendo anche l'evaporazione termica in vuoto, più facilmente scalabile e intrinsecamente solvent-free.

4 Riferimenti bibliografici

- [1] S. D. Stranks and H. J. Snaith, "Metal-halide perovskites for photovoltaic and light-emitting devices," *Nature Nanotech*, vol. 10, no. 5, pp. 391–402, May 2015, doi: 10.1038/nnano.2015.90.
- [2] M. A. Green, E. D. Dunlop, J. Hohl-Ebinger, M. Yoshita, N. Kopidakis, and X. Hao, "Solar cell efficiency tables (version 59)," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 30, no. 1, pp. 3–12, 2022, doi: 10.1002/pip.3506.
- [3] J. Jeong *et al.*, "Pseudo-halide anion engineering for α -FAPbI₃ perovskite solar cells," *Nature*, vol. 592, no. 7854, pp. 381–385, Apr. 2021, doi: 10.1038/s41586-021-03406-5.
- [4] S. H. Reddy, F. Di Giacomo, and A. Di Carlo, "Low-Temperature-Processed Stable Perovskite Solar Cells and Modules: A Comprehensive Review," *Advanced Energy Materials*, vol. 12, no. 13, p. 2103534, 2022, doi: 10.1002/aenm.202103534.
- [5] J. Yan, T. J. Savenije, L. Mazzarella, and O. Isabella, "Progress and challenges on scaling up of perovskite solar cell technology," *Sustainable Energy Fuels*, vol. 6, no. 2, pp. 243–266, Jan. 2022, doi: 10.1039/D1SE01045J.
- [6] P. Gao, M. Grätzel, and M. K. Nazeeruddin, "Organohalide lead perovskites for photovoltaic applications," *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, no. 8, pp. 2448–2463, Jul. 2014, doi: 10.1039/C4EE00942H.
- [7] S. Sun *et al.*, "Accelerated Development of Perovskite-Inspired Materials via High-Throughput Synthesis and Machine-Learning Diagnosis," *Joule*, vol. 3, no. 6, pp. 1437–1451, Jun. 2019, doi: 10.1016/j.joule.2019.05.014.
- [8] J. Wagner, C. G. Berger, X. Du, T. Stubhan, J. A. Hauch, and C. J. Brabec, "The evolution of Materials Acceleration Platforms: toward the laboratory of the future with AMANDA," *J Mater Sci*, vol. 56, no. 29, pp. 16422–16446, Oct. 2021, doi: 10.1007/s10853-021-06281-7.
- [9] N. J. Jeon, J. H. Noh, Y. C. Kim, W. S. Yang, S. Ryu, and S. I. Seok, "Solvent engineering for high-performance inorganic–organic hybrid perovskite solar cells," *Nature Mater*, vol. 13, no. 9, pp. 897–903, Sep. 2014, doi: 10.1038/nmat4014.
- [10] M. Saliba *et al.*, "Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: improved stability, reproducibility and high efficiency," *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, no. 6, pp. 1989–1997, Jun. 2016, doi: 10.1039/C5EE03874J.
- [11] G. V. Sannino *et al.*, "Development of SnO₂ Composites as Electron Transport Layer in Unencapsulated CH₃NH₃PbI₃ Solar Cells," *Solids*, vol. 2, no. 4, Art. no. 4, Dec. 2021, doi: 10.3390/solids2040026.
- [12] V. La Ferrara, A. De Maria, G. Rametta, and P. Delli Veneri, "The effect of storage cycle on improvement in the photovoltaic parameters of planar triple cation perovskite solar cells," *Mater. Adv.*, vol. 2, no. 16, pp. 5396–5405, Aug. 2021, doi: 10.1039/D1MA00345C.
- [13] M. Shirayama *et al.*, "Optical Transitions in Hybrid Perovskite Solar Cells: Ellipsometry, Density Functional Theory, and Quantum Efficiency Analyses for CH₃NH₃PbI₃," *Phys. Rev. Applied*, vol. 5, no. 1, p. 014012, Jan. 2016, doi: 10.1103/PhysRevApplied.5.014012.
- [14] E. Raoult *et al.*, "Optical Characterizations and Modelling of Semitransparent Perovskite Solar Cells for Tandem Applications," *36th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, pp. 757–763, Oct. 2019, doi: 10.4229/EUPVSEC20192019-3BV.2.53.
- [15] W. Ke *et al.*, "Low-Temperature Solution-Processed Tin Oxide as an Alternative Electron Transporting Layer for Efficient Perovskite Solar Cells," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, no. 21, pp. 6730–6733, Jun. 2015, doi: 10.1021/jacs.5b01994.
- [16] S. Akin, "Hysteresis-Free Planar Perovskite Solar Cells with a Breakthrough Efficiency of 22% and Superior Operational Stability over 2000 h," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 11, no. 43, pp. 39998–40005, Oct. 2019, doi: 10.1021/acsami.9b13876.

- [17] Z. Ma *et al.*, “Negligible hysteresis planar perovskite solar cells using Ga-doped SnO₂ nanocrystal as electron transport layers,” *Organic Electronics*, vol. 71, pp. 98–105, Aug. 2019, doi: 10.1016/j.orgel.2019.05.011.
- [18] Z. Hawash, L. K. Ono, and Y. Qi, “Moisture and Oxygen Enhance Conductivity of LiTFSI-Doped Spiro-MeOTAD Hole Transport Layer in Perovskite Solar Cells,” *Advanced Materials Interfaces*, vol. 3, no. 13, p. 1600117, 2016, doi: 10.1002/admi.201600117.
- [19] L. V. Mercaldo, I. Usatii, and P. D. Veneri, “Advances in thin-film Si solar cells by means of SiO_x alloys,” *Energies*, vol. 9, no. 3, 2016, doi: 10.3390/en9030218.
- [20] L. V. Mercaldo *et al.*, “Potentials of mixed-phase doped layers in p-type Si heterojunction solar cells with ZnO:Al,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 169, pp. 113–121, 2017, doi: 10.1016/j.solmat.2017.05.014.
- [21] L. V. Mercaldo, P. Delli Veneri, I. Usatii, E. M. Esposito, and G. Nicotra, “Properties of mixed phase n-doped silicon oxide layers and application in micromorph solar cells,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 119, pp. 67–72, Dec. 2013, doi: 10.1016/j.solmat.2013.05.030.
- [22] A. Al-Ashouri *et al.*, “Monolithic perovskite/silicon tandem solar cell with >29% efficiency by enhanced hole extraction,” *Science*, vol. 370, no. 6522, pp. 1300–1309, Dec. 2020, doi: 10.1126/science.abd4016.
- [23] M. Y. Ameen, P. Shamjid, T. Abhijith, T. Radhakrishnan, and V. S. Reddy, “Stability enhancement of P3HT:PCBM polymer solar cells using thermally evaporated MoO₃ anode buffer layer,” *Physica B: Condensed Matter*, vol. 530, pp. 201–207, Feb. 2018, doi: 10.1016/j.physb.2017.11.050.
- [24] J. Dréon *et al.*, “23.5%-efficient silicon heterojunction silicon solar cell using molybdenum oxide as hole-selective contact,” *Nano Energy*, vol. 70, p. 104495, Apr. 2020, doi: 10.1016/j.nanoen.2020.104495.
- [25] C. Liu, W. Li, J. Chen, J. Fan, Y. Mai, and R. E. I. Schropp, “Ultra-thin MoO_x as cathode buffer layer for the improvement of all-inorganic CsPbI₃ perovskite solar cells,” *Nano Energy*, vol. 41, pp. 75–83, Nov. 2017, doi: 10.1016/j.nanoen.2017.08.048.
- [26] I. J. Park *et al.*, “Highly Efficient and Uniform 1 cm² Perovskite Solar Cells with an Electrochemically Deposited NiO_x Hole-Extraction Layer,” *ChemSusChem*, vol. 10, no. 12, pp. 2660–2667, 2017, doi: 10.1002/cssc.201700612.
- [27] F. Sahli *et al.*, “Improved Optics in Monolithic Perovskite/Silicon Tandem Solar Cells with a Nanocrystalline Silicon Recombination Junction,” *Advanced Energy Materials*, vol. 8, no. 6, p. 1701609, 2018, doi: 10.1002/aenm.201701609.
- [28] Y. Hernandez *et al.*, “High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite,” *Nature Nanotech*, vol. 3, no. 9, Art. no. 9, Sep. 2008, doi: 10.1038/nnano.2008.215.
- [29] A. C. Ferrari and D. M. Basko, “Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene,” *Nature Nanotech*, vol. 8, no. 4, Art. no. 4, Apr. 2013, doi: 10.1038/nnano.2013.46.
- [30] C.-C. Chueh, C.-Z. Li, and A. K.-Y. Jen, “Recent progress and perspective in solution-processed Interfacial materials for efficient and stable polymer and organometal perovskite solar cells,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 8, no. 4, pp. 1160–1189, Apr. 2015, doi: 10.1039/C4EE03824J.
- [31] X. Li *et al.*, “Improved performance and stability of perovskite solar cells by crystal crosslinking with alkylphosphonic acid ω -ammonium chlorides,” *Nat Chem*, vol. 7, no. 9, pp. 703–711, Sep. 2015, doi: 10.1038/nchem.2324.
- [32] R. Carron *et al.*, “Bandgap of thin film solar cell absorbers: A comparison of various determination methods,” *Thin Solid Films*, vol. 669, pp. 482–486, Jan. 2019, doi: 10.1016/j.tsf.2018.11.017.
- [33] J. A. Christians, J. S. Manser, and P. V. Kamat, “Best Practices in Perovskite Solar Cell Efficiency Measurements. Avoiding the Error of Making Bad Cells Look Good,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 6, no. 5, pp. 852–857, Mar. 2015, doi: 10.1021/acs.jpcllett.5b00289.
- [34] R. B. Dunbar *et al.*, “How reliable are efficiency measurements of perovskite solar cells? The first inter-comparison, between two accredited and eight non-accredited laboratories,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 43, pp. 22542–22558, Nov. 2017, doi: 10.1039/C7TA05609E.
- [35] M. V. Khenkin *et al.*, “Consensus statement for stability assessment and reporting for perovskite photovoltaics based on ISOS procedures,” *Nat Energy*, vol. 5, no. 1, Art. no. 1, Jan. 2020, doi: 10.1038/s41560-019-0529-5.

- [36] T. Song, D. J. Friedman, and N. Kopidakis, “Comprehensive Performance Calibration Guidance for Perovskites and Other Emerging Solar Cells,” *Advanced Energy Materials*, vol. 11, no. 23, p. 2100728, 2021, doi: 10.1002/aenm.202100728.
- [37] M. Saliba, M. Stollerfoht, C. M. Wolff, D. Neher, and A. Abate, “Measuring Aging Stability of Perovskite Solar Cells,” *Joule*, vol. 2, no. 6, pp. 1019–1024, Jun. 2018, doi: 10.1016/j.joule.2018.05.005.
- [38] B. Chen, M. Yang, S. Priya, and K. Zhu, “Origin of J–V Hysteresis in Perovskite Solar Cells,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 7, no. 5, pp. 905–917, Mar. 2016, doi: 10.1021/acs.jpcllett.6b00215.