

**MISSION
INNOVATION**

accelerating the clean energy revolution

POA MATERIALI AVANZATI PER L'ENERGIA**PROGETTO IEMAP - Piattaforma Italiana Accelerata per i Materiali per
l'Energia**

D4.31 - Database contenente le informazioni circa materiali, caratterizzazione e performance a livello di dispositivo di test per la piattaforma IEMAP

A. Alberti, C. Aruta, N. Camaioni, S. Colona, P. De Padova, I.
Deretzis, A. Di Carlo, A. Di Trolio, C. Dionigi, R. Felici, G. Mannino,
A. Rizzo, F. Ronci, G. Ruani, S. Sanna, M. Seri, E. Stecca, A. M. Testa,
S: Valastro, G. Zammillo

D4.31 - DATABASE CONTENENTE LE INFORMAZIONI CIRCA MATERIALI, CARATTERIZZAZIONE E PERFORMANCE A LIVELLO DI DISPOSITIVO DI TEST PER LA PIATTAFORMA IEMAP

A. Alberti, C. Aruta, N. Camaioni, S. Colona, P. De Padova, I. Deretzis, A. Di Carlo, A. Di Trollo, C. Dionigi, R. Felici, G. Mannino, A. Rizzo, F. Ronci, G. Ruani, S. Sanna, M. Seri, E. Stecca, A. Testa, S. Valastro, G. Zammillo - CNR

Maggio 2022

Report MISSION INNOVATION

Ministero della Transizione Ecologica - ENEA

Mission Innovation 2021-2024 - I annualità

Progetto: Piattaforma Italiana Accelerata per i Materiali per l'Energia (Italian Energy Materials Acceleration Platform - IEMAP)

Work package: WP4 - Materiali per fotovoltaico

Linea di attività: LA 4.13 Analisi e screening di materiali per assorbitore e trasportatori di carica per struttura a tre terminali per la parte PV e di accumulo e feedback alla piattaforma IEMAP

Responsabile del Progetto: Massimo Celino, ENEA

Responsabile della LA: Aldo Di Carlo, CNR

Indice

SOMMARIO	4
1 INTRODUZIONE	5
2 DATABASE ASSOCIATO ALLA LA 4.13	5
2.1 ASSORBITORE A PEROVSKITE $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{BR}_x)_3$	5
2.1.1 <i>Curve di assorbimento</i>	5
2.1.2 <i>Immagini SEM</i>	5
2.1.3 <i>Curve J-V</i>	6
2.2 ASSORBITORI CON PEROVSKITE INORGANICA ED IBRIDA CON FORMAMIDE (FA)	7
2.3 ASSORBITORE A PEROVSKITE ED IDROSSIETILCELLULOSA (HEC)	8
2.4 TRASPORTATORI DI CARICA	9
2.4.1 <i>TiO₂ e BaTiO₃ depositati per Pulsed Laser Deposition (PLD)</i>	9
2.4.2 <i>TiO₂ depositato tramite sputtering</i>	9
2.4.3 <i>HTL (PACZ, PTAA, PTAA-PFN, PTAA-PFNBr)</i>	10
2.5 CELLE ORGANICHE	11
2.6 SUPERCAPACITORI	12
2.6.1 <i>Nanostrutture SrO_{0,5}: MnO_{0,5}</i>	12
2.6.2 <i>Film di MoS₂</i>	13
2.7 BATTERIE	14
3 CONCLUSIONI	15
4 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI	16

Sommario

La generazione di dati della LA 4.13 ottenuti dalle misure effettuate sui materiali per celle a perovskite, supercapacitori e batterie e dalla caratterizzazione di alcuni dispositivi (*test vehicle*) ottenuti con questi materiali ha permesso di creare un Database funzionale per la piattaforma IEMAP. In questo report vengono descritti i contenuti del Database e alcune immagini tipiche che possono essere realizzate con i dati presenti nel Database stesso

1 Introduzione

I dati generati dalle misure chimiche-fisiche dei materiali prodotti nella LA 4.13 e le caratterizzazioni chimico-fisiche/elettriche dei dispositivi prodotti con tali materiali permettono di associare in maniera fattiva il materiale alle sue diverse caratterizzazioni e permette l'uso e il ri-uso dei dati per ulteriori analisi e correlazioni. Lo scopo della piattaforma IEMAP è quello di permettere un uso di questi dati e di sviluppare analisi degli stessi anche sfruttando algoritmi avanzati da data mining e machine learning.

I dati prodotti dalla LA 4.13 sono stati categorizzati e associati ad un Database che viene descritto nelle seguenti sezioni.

2 Database associato alla LA 4.13

2.1 Assorbitore a Perovskite $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$

2.1.1 Curve di assorbimento

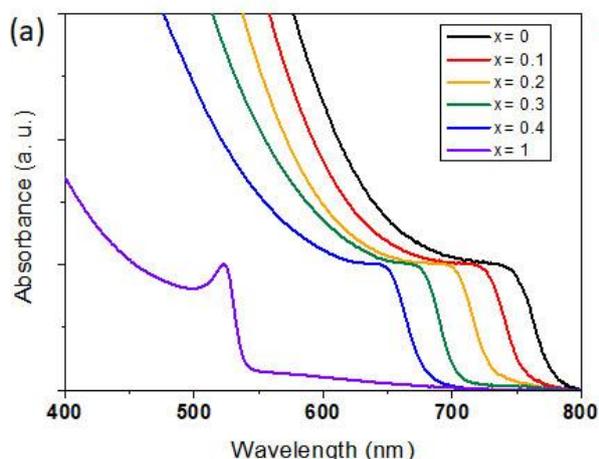


Figura 1. Assorbimento di film di perovskite con composizione $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ con contenuto crescente di Br..

Le curve di assorbimento della perovskite $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ al variare della concentrazione di Br si trovano nel Database nel seguente file di testo

[LA4_13-Database/MAPb\(I1-xBrx\)3/MAPb\(I1-xBrx\)3-Absorption/Absorption_data_Br_0_02_03_04_1.dat](#)

Un esempio di curve di assorbimento ottenute dal file è riportato in Figura 1.

2.1.2 Immagini SEM

Le immagini al SEM del $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$, mostrate in Figura 2, sono riportate nel Database come file .tif nella seguente cartella:

[LA4_13-Database/MAPb\(I1-xBrx\)3/MAPb\(I1-xBrx\)3-SEM/](#)

per concentrazioni di bromo $x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ e 1 .

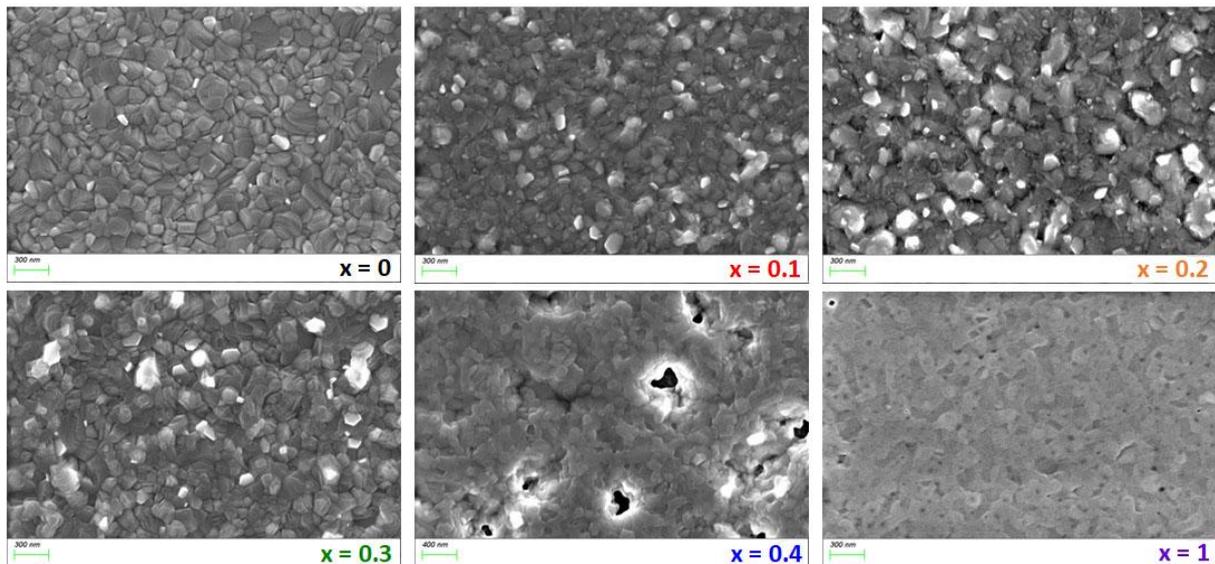


Figura 2. Immagini con microscopio a scansione elettronica (SEM) dei film di perovskite x è rapporto di Br nella composizione $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$

2.1.3 Curve J-V

I film ad ampio gap sono stati testati in configurazione invertita in celle solari complete: Indium tin oxide (ITO)/ Polyalkenyl carbazole (PACz)/perovskite/ Phenyl-C61-butyric acid methyl ester (PCBM)/ Bathocuproine (BCP)/Ag.

Le caratteristiche elettriche (curve J-V) come riportate nell'esempio di Figura 3, sono riportate per le differenti concentrazioni di Br nella perovskite $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ nel Database nella cartella

[LA4_13-Database/MAPb\(I1-xBrx\)3/MAPb\(I1-xBrx\)3-JVcurves](#)

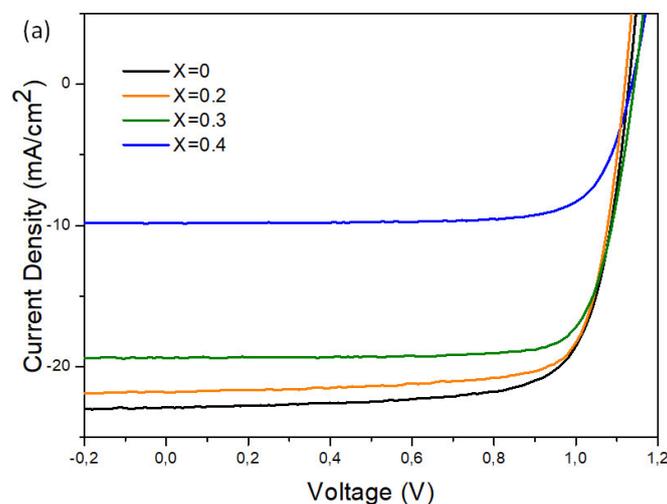


Figura 3. Caratteristiche tensione densità di corrente (J-V) al variare della composizione della perovskite sotto illuminazione.

2.2 Assorbitori con perovskite inorganica ed ibrida con Formamide (FA)

La caratteristiche elettriche JV delle perovskiti a larga gap inorganiche di tipo CsPbBr_3 sono riportate nel database nelle seguenti cartelle

LA4_13-Database/CsPbBr3/JV-dark/DEV1
LA4_13-Database/CsPbBr3/JV-dark/DEV4
LA4_13-Database/CsPbBr3/JV-dark/DEV5

per differenti dispositivi (DEV1 – DEV5). I file sono in formato .txt e riportano i dati sia sotto illuminazione di un sole che al buio. Nelle stesse cartelle sono riportati i grafici in formato ORIGIN (.opj). In alcuni casi i grafici sono riportati anche dopo un periodo di shelf-life di alcuni mesi.

La caratteristiche elettriche JV della perovskite ibrida $\text{FA}_{0.83}\text{Cs}_{0.17}\text{Pb}(\text{I}_{0.77}\text{Br}_{0.23})_3$ dove la formamide in co-solvente è aggiunto ai precursori sono riportate nel database nelle seguenti cartelle

LA4_13-Database/ Perovksite_ibrida_FAcosolvent /JV-dark/DEV1
LA4_13-Database/ Perovksite_ibrida_FAcosolvent /JV-dark/DEV3
LA4_13-Database/ Perovksite_ibrida_FAcosolvent /JV-dark/DEV5
LA4_13-Database/ Perovksite_ibrida_FAcosolvent /JV-dark/DEV8
LA4_13-Database/ Perovksite_ibrida_FAcosolvent /JV-dark/DEV9
LA4_13-Database/ Perovksite_ibrida_FAcosolvent /JV-dark/DEV10

per differenti dispositivi (DEV1 – DEV10). I file sono in formato .txt e riportano i dati sia sotto illuminazione di un sole che al buio. Nelle stesse cartelle sono riportati i grafici in formato ORIGIN (.opj). In alcuni casi i grafici sono riportati anche dopo un periodo di shelf-life di alcuni mesi.

La caratteristiche elettriche JV della perovskite ibrida $\text{FA}_{0.83}\text{Cs}_{0.17}\text{Pb}(\text{I}_{0.77}\text{Br}_{0.23})_3$ dove la formamide è aggiunta insieme agli altri precursori sono riportate nel database nelle seguenti cartelle

LA4_13-Database/ Perovksite_ibrida_FA /JV-dark/DEV1
LA4_13-Database/ Perovksite_ibrida_FA /JV-dark/DEV2
LA4_13-Database/ Perovksite_ibrida_FA /JV-dark/DEV3
LA4_13-Database/ Perovksite_ibrida_FA /JV-dark/DEV4
LA4_13-Database/ Perovksite_ibrida_FA /JV-dark/DEV5
LA4_13-Database/ Perovksite_ibrida_FA /JV-dark/DEV6
LA4_13-Database/ Perovksite_ibrida_FA /JV-dark/DEV7
LA4_13-Database/ Perovksite_ibrida_FA /JV-dark/DEV8
LA4_13-Database/ Perovksite_ibrida_FA /JV-dark/DEV9
LA4_13-Database/ Perovksite_ibrida_FA /JV-dark/DEV10

per differenti dispositivi (DEV1 – DEV10). I file sono in formato .txt e riportano i dati sia sotto illuminazione di un sole che al buio. Nelle stesse cartelle sono riportati i grafici in formato ORIGIN (.opj). In alcuni casi i grafici sono riportati anche dopo un periodo di shelf-life di alcuni mesi.

Esempi tipici delle caratteristiche elettriche di queste perovskiti sono riportate in Figura 4

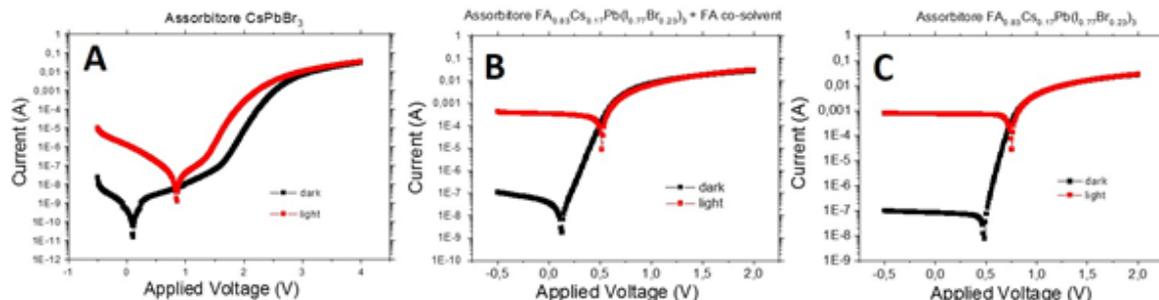


Figura 4. Caratterizzazione optoelettronica in luce di simulatore solare e buio di diodi multistrato con a) perovskite inorganica CsPbBr₃; b) perovskite ibrida + formamide in co-solvente aggiunta ai precursori; c) perovskite ibrida con FA aggiunta insieme agli altri precursori.

2.3 Assorbitore a Perovskite ed idrossietilcellulosa (HEC)

Per le celle semitrasparenti sono state utilizzate formulazioni di perovskite ed idrossietilcellulosa (HEC). Le curve J-V della perovskite ed idrossietilcellulosa sono state misurate sotto solar simulator con illuminazione AM1.5G i valori di tensione sono in Volt e le correnti in Ampere (vedi figura 5). I dati delle caratteristiche (formato txt) sono riportati nel database nelle seguenti cartelle

[LA4_13-Database/MAPb3_HEC/J-Vcurves/Dripping](#) (perovskite ottenute con il metodo del Dripping)

[LA4_13-Database/MAPb3_HEC/J-Vcurves/OneStep](#) (perovskite ottenute con il metodo OneStep)

I dati delle curve di trasmittanza (file Excel) riportate in Figura 5 sono nel Database nel file

[LA4_13-Database/MAPb3_HEC/Transmittance/MAPI3_HEC transmittance.xlsx](#)

Le immagini SEM delle due perovskite ottenute per dripping e per One Step sono riportati nel database della cartella

[LA4_13-Database/MAPb3_HEC/SEM](#)

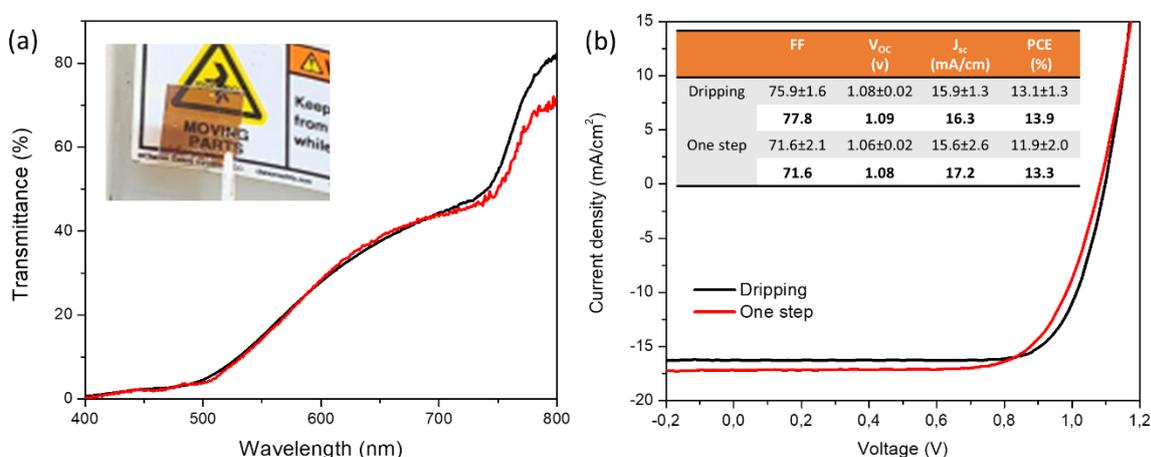


Figura 5. Trasmittanza e caratteristiche elettriche delle cella semitrasparente ottenuta con l'utilizzo di additivi polimerici trasparenti nella regione del visibile (sia dripping e one step)

2.4 Trasportatori di carica

2.4.1 TiO₂ e BaTiO₃ depositati per Pulsed Laser Deposition (PLD)

Tramite Pulsed Laser Deposition (PLD), sono stati cresciuti strati sottili di ossido di titanio (TiO₂) e titanato di bario (BaTiO₃), con il più alto grado di perfezione dal punto di vista cristallografico.

Per la caratterizzazione strutturale dei film si sono effettuate delle misure di diffrazione con un diffrattometro del tipo θ - 2θ . La radiazione utilizzata era la k del rame con una lunghezza d'onda di 1.54 Å. La divergenza del fascio incidente era di 0.01°. Le misure di raggi-x sono state effettuate nell'intervallo compreso tra 20° e 50° in 2θ con un passo di 0.05°. I film di ossido di titanio (TiO₂) e titanato di bario (BaTiO₃) sono stati cresciuti su substrati di titanato di stronzio (SrTiO₃) a varie temperature, fluensa del laser e pressione di ossigeno. La struttura del TiO₂ è tetragonale con i parametri reticolari pari a (4.653 Å, 4.653 Å, 2.969 Å), mentre quella del BaTiO₃ è cubica con un parametro reticolare di 4.036 Å. Per confronto la struttura del substrato SrTiO₃ è cubica con un parametro reticolare di 3.945 Å.

I dati (.txt) delle misure di diffrazione a raggi-X sono riportati nel database nei seguenti files

[LA4_13-Database/PLD/xrd_tio2.txt](#)

[LA4_13-Database/PLD/xrd-batio3.txt](#)

2.4.2 TiO₂ depositato tramite sputtering

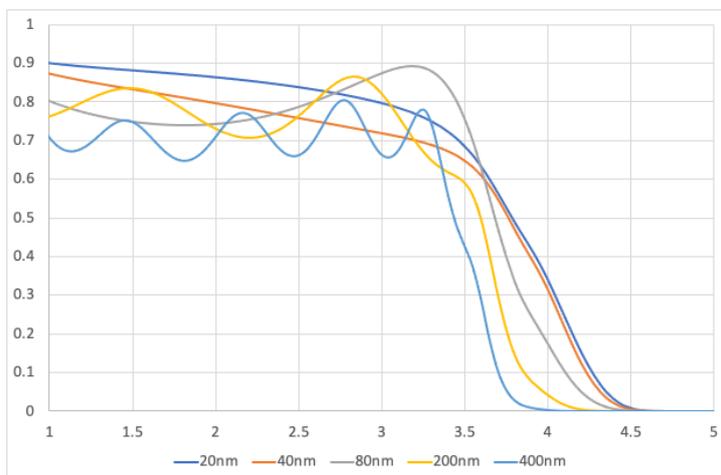


Figura 6 Trasmittanza di strati TiO₂ di spessore variabile, depositati tramite sputtering reattivo con processi di tipo gig-lox

TiO₂ depositato su vetrino (corning glass 2947) mediante deposizione di sputtering pulsato CC. Il processo è stato personalizzato presso il CNR-IMM e consiste nello sputtering da una fonte di titanio sotto "grazing incidence" assistita da ossidazione locale. I dati della trasmittanza (Figura 6) a vari spessori sono nell'atabase nella cartella

[LA4_13-Database /TiO2/Transmittance_TiO2.xlsx](#)

2.4.3 HTL (PACZ, PTAA, PTAA-PFN, PTAA-PFNBr)

Diversi Hole Transporting Layers (HTLs) basati su polimeri e molecole organiche sono stati testati nella configurazione di cella solare invertita p-i-n. Sono stati testati Poly[bis(4-phenyl)(2,4,6-trimethylphenyl)amine (PTAA), PTAA con un sottile interlayer di Poly [(9,9-bis(3'-(N,N-dimethylamino)propyl)-2,7-fluorene)-alt-2,7-(9,9-dioctylfluorene)] (PFN) e PFN dibromide (PFN-Br). Alcuni esempi di curve tensione corrente sono mostrati in figura Figura 7

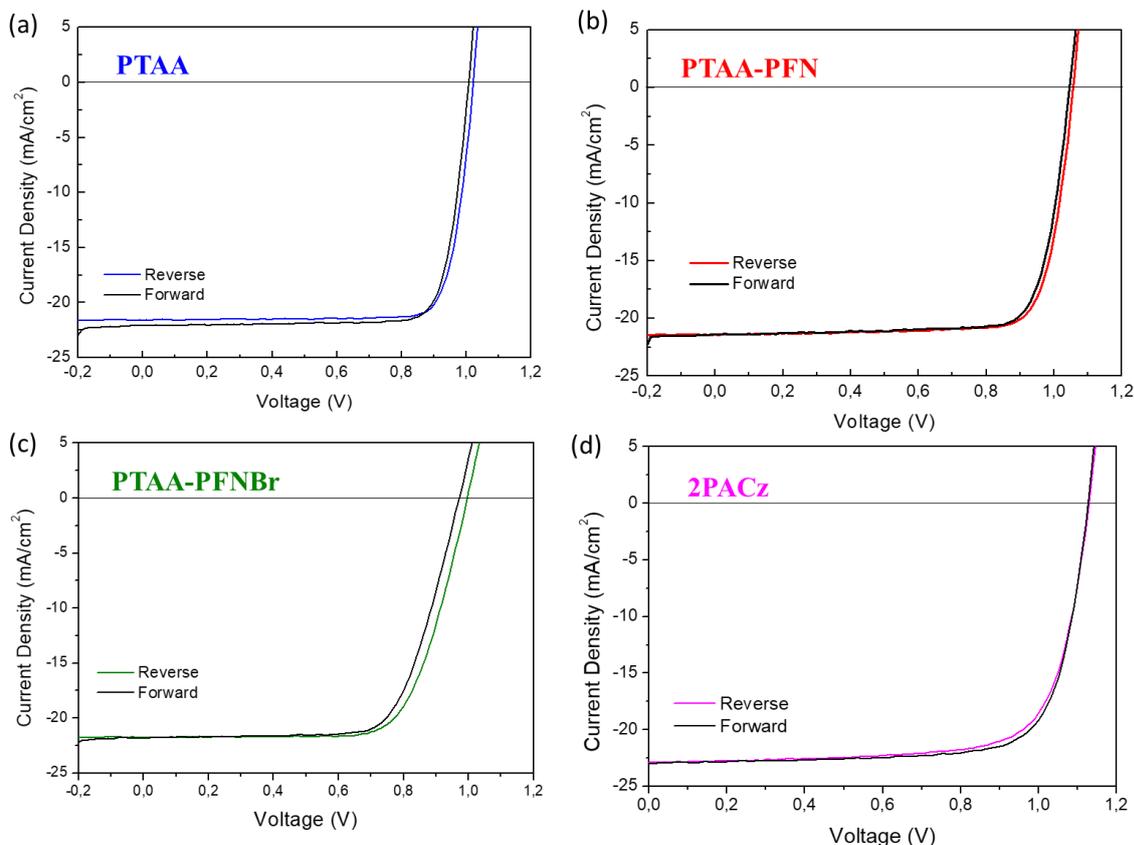


Figura 7. Prestazioni massime delle celle fotovoltaiche ottenute in configurazione indiretta al variare dello strato trasportatore di lacune o interlayer: (a) PTAA; (b) PTAA con interlayer isolante di PFN (c) PTAA con interlayer di PFN-Br e (d) self assembled monolayer di PACz in sostituzione dello strato trasportatore di lacune.

I dati delle caratteristiche J-V in formato txt, per diversi campioni e per misure in forward (fow) e in reverse (rev) si trovano nel database nelle seguenti cartelle (divise per HTL)

[LA4_13-Database/HTL/PACZ-JV](#)

[LA4_13-Database/HTL/PTAA-JV](#)

[LA4_13-Database/HTL/PTAA-PFN-JV](#)

[LA4_13-Database/HTL/PTAA-PFNBr-JV](#)

Il confronto tra i parametri fotovoltaici (J_{sc} , V_{oc} , FF, Efficienza) dei diversi HTL è riportato nel database nel seguente file

[LA4_13-Database/HTL/confronto_HTL.xlsx](#)

2.5 Celle Organiche

I dati relativi alle caratteristiche elettriche sotto illuminazione della cella OPV ottenuta con il nuovo polimero coniugato (PATTD) sono reperibili all'interno del Database al seguente link

[LA4_13-Database/OPV/PATTD/PATTD-J-V-OneSun.dat](#)

Il file ha un formato di testo.

Le curve J-V delle celle OPV a base di HBG-1:PCBM processate da ODCB (orto-diclorobenzene, solvente convenzionale) e o-xylene (solvente non clorurato a minor impatto ambientale) prima e dopo stress a 85 °C (Figura 8) sono riportati nel Database nel folder

[LA4_13-Database/OPV/PATTD/ODCB_o-xylene](#)

I file sono formato di testo .txt

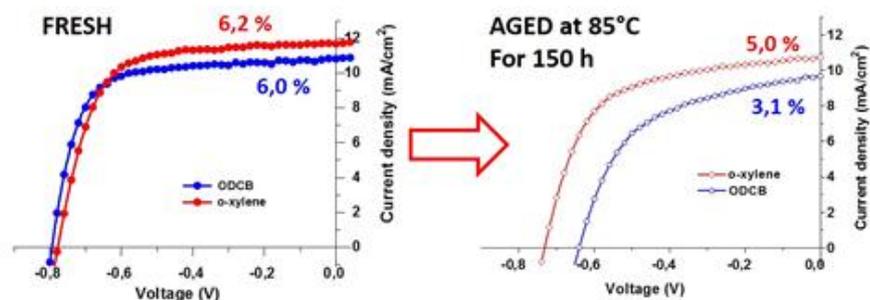


Figura 8. Curve J-V di celle solari a base di HBG-1:PCBM processate tramite blade-coating da ODCB e o-xylene prima e dopo stress termico (85°C per 150 ore al buio).

Lo studio AFM del MoOx (sublimato) con WOx (processato da soluzione) riportato in Figura 9 è stato inserito nel Database nella seguente cartella

[LA4_13-Database/OPV/WO_MoO/](#)

Le immagini AFM sono in formato tiff.

Sempre nella stessa cartella sono riportati gli spetti di assorbimento di WOx e MOx sia fresh che aged. Il formato è un file di testo .txt

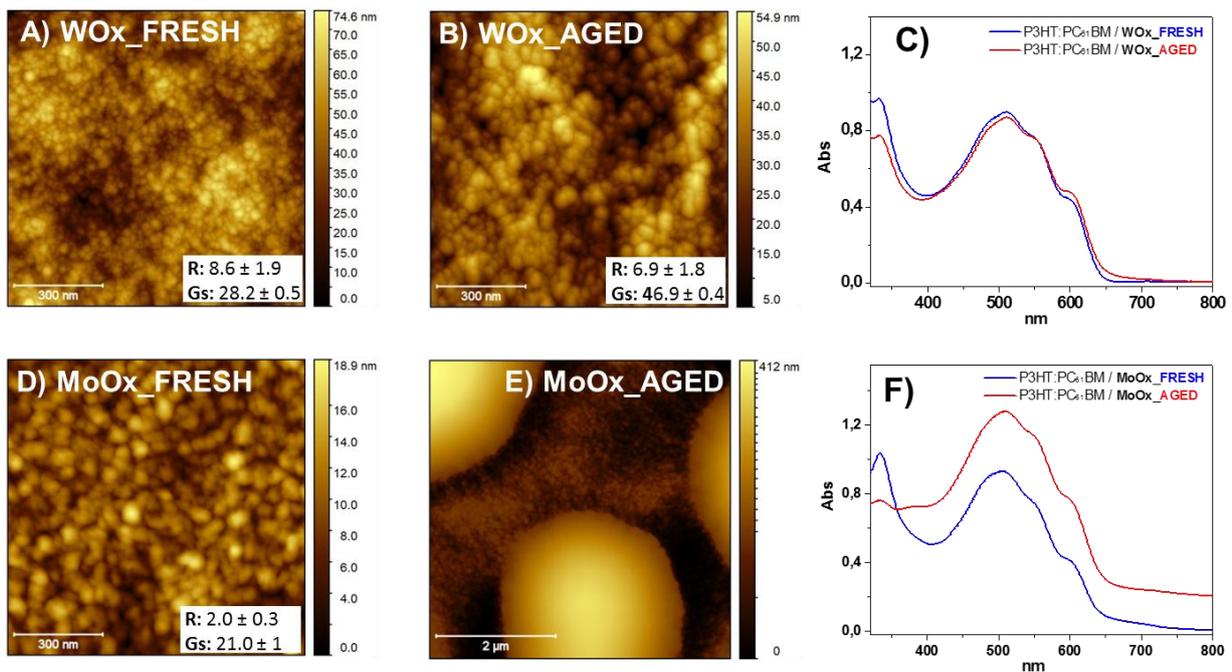


Figure 9. Immagini AFM e spettri di assorbimento dello strato di WOx e MoOx (prima e dopo stress termico) direttamente registrate su celle di (1:1 wt/wt) P3HT:PC₆₁BM come riportate nel Database

2.6 Supercapacitori

2.6.1 Nanostrutture SrO_{0,5}: MnO_{0,5}

Le immagini SEM dei supercapacitori ottenuti con le nanostrutture di ossido di stronzio e ossido di manganese, SrO_{0,5}: MnO_{0,5} (vedi Figura 10) sono riportate in formato tiff nel database nella seguente cartella

[LA4_13-Database/SuperCap/SrO-MnO/](#)

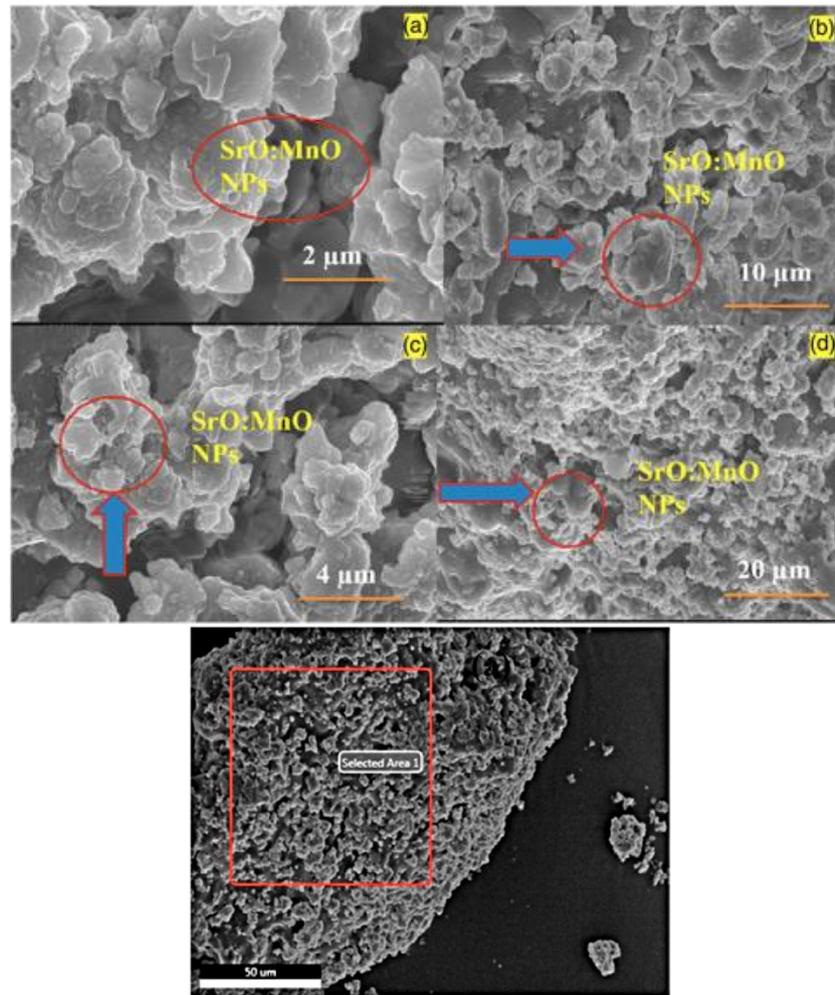


Figura 10 Immagini SEM della polvere SrO 0,5 : MnO 0,5 registrate a differenti ingrandimenti:

2.6.2 Film di MoS₂

I film di MoS₂ sono stati depositati mediante PLD su substrati cristallini di zaffiro e silicio utilizzando un laser Nd: Yag impulsato ($t = 7$ ns) che opera a una lunghezza d'onda di 355 nm, variando la temperatura del substrato, la pressione del gas di fondo durante la deposizione e la fluena del laser. Il target è costituito da una pasticca commerciale di MoS₂ di 2.5 cm di diametro. Il controllo dello spessore degli strati è stato realizzato variando il numero degli impulsi laser. Le condizioni ottimali per la crescita di strati di MoS₂ in singola fase sono le seguenti: $T = 700^\circ\text{C}$, $p = 10^{-5}$ mbar, $F = 2$ J/cm²

Lo studio degli strati depositati è stato effettuato mediante spettroscopia Raman, che è generalmente utilizzata per caratterizzare film sottili di pochi strati atomici. I pochi strati di MoS₂ mostrano due picchi nello spettro Raman distintivi del carattere 2D: il modo vibrazionale E_{2g} in piano, a circa 383 cm⁻¹, e il modo fuori piano A_{1g} a circa 407 cm⁻¹.

Nel caso di film MoS₂ depositati su zaffiro è stato osservato che il carattere 2d si realizza in strati di spessore inferiore a 5 monolayer per i quali lo spostamento Raman dei picchi è ≤ 24 cm⁻¹.

I campioni sono ottenuti con un numero decrescente di impulsi laser: 3000, 300, 150, 70, fino a 20 impulsi.

MoS₂_p3000_Raman (su Silicio) = 3000 impulsi laser

MoS₂_p300_Raman (su zaffiro) = 300 impulsi laser

MoS₂_p150_Raman (su zaffiro) = 150 impulsi laser

MoS₂_p70_Raman (su zaffiro) = 70 impulsi laser
 MoS₂_p20_Raman (su zaffiro) = 20 impulsi laser

I dati dell'analisi Raman effettuati su questi film di MoS₂ sono riportati nel database nella seguente cartella

[LA4_13-Database/SuperCap/MoS2/](#)

Un esempio di spettro Raman riportato nella cartella è rappresentato in Figura 11

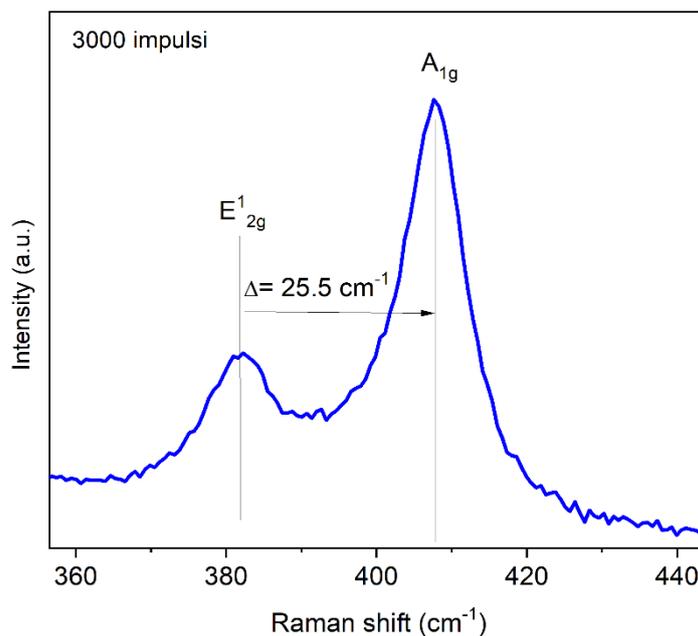


Figura 11 Tipico spettro Raman di film di MoS₂ depositato su substrato di Silicio per PLD.

2.7 Batterie

Gli spettri XRD dei MXeni sintetizzati sono riportati nel Database nella seguente cartella

[LA4_13-Database/Batterie/MXenes/XRD](#)

Sono in formato ASCII (.txt) con due colonne. Un esempio di plot ottenuto da questi file è mostrato in figura 12

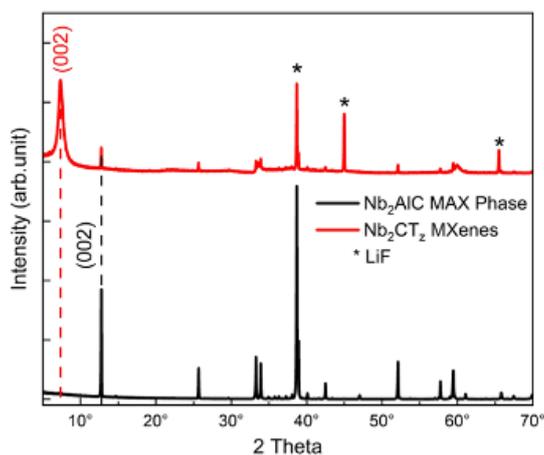


Figura 12 – Esempi di caratterizzazione XRD di MXeni

Le immagini SEM dei MXeni sintetizzati sono riportati nel Database nella seguente cartella

[LA4_13-Database/Batterie/MXenes/SEM](#)

Con file in formato .tiff. Un esempio di immagine SEM contenuto nella cartella di cui sopra è riportato in Figura 13.

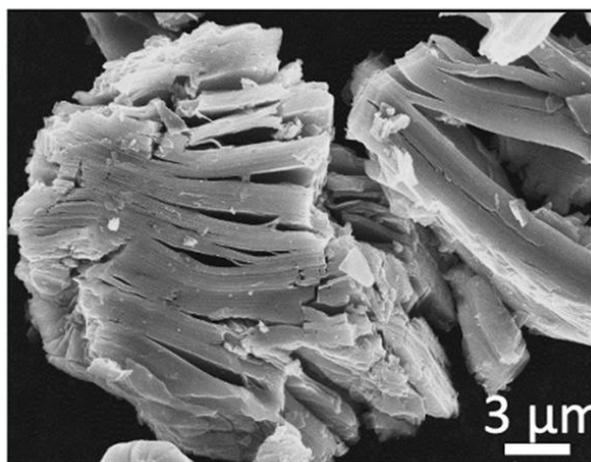


Figura 13 – Esempi di immagine SEM di MXeni

3 Conclusioni

Le attività svolte in questo LA 4.13 hanno portato alla generazione di dati che hanno permesso di strutturare un ampio database di materiali e caratterizzazioni collegati allo scopo della LA. Questo database è stato descritto in questo report e verrà arricchito con ulteriori dati generati nelle prossime LA.

4 Abbreviazioni ed acronimi

ACRONIMO	SIGNIFICATO
BCP	Bathocuproine
ETL	Electron transporting layer
FA	Formamide
<i>Gig-lox</i>	<i>sputtering deposition in Grazing Incidence Geometry assisted by Local Oxidation</i>
HTL	hole transporting layer
ITO	Indium tin oxide
PACz	Polyalkenyl carbazole
PCBM	Phenyl-C61-butyric acid methyl ester
PFN	Poly [(9,9-bis(3'-(N,N-dimethylamino)propyl)-2,7-fluorene)-alt-2,7-(9,9-dioctylfluorene)]
PTAA	Poly[bis(4-phenyl)(2,4,6-trimethylphenyl)amine]
SEM	Scanning Electron Microscopy
XPS	X-Ray Photoemission Spectroscopy
XRD	X-Ray Diffraction