

**MISSION
INNOVATION**

accelerating the clean energy revolution

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

D1.16 - Utilizzo dei nanocristalli quali materiali attivi in device e relative caratterizzazioni

Liberato Manna, Luca De Trizio

**ISTITUTO
ITALIANO DI
TECNOLOGIA**

D1.16 - Utilizzo dei nanocristalli quali materiali attivi in device e relative caratterizzazioni

Liberato Manna (IIT), Luca De Trizio (IIT)

Dicembre 2024

Report MISSION INNOVATION

Ministero dell'Ambiente e della Sicurezza Energetica - ENEA

Mission Innovation 2021-2024 - III annualità

Progetto: Piattaforma accelerata per i Materiali per l'Energia

Work package: 1

Linea di attività 1.14: Esplorazione sistematica di precursori e leganti per migliorare la qualità dei materiali

Responsabile del Progetto: Massimo Celino (ENEA)

Responsabile della LA: Liberato Manna (IIT)

Indice

1	Risultati attesi	5
2	Risultati ottenuti	5
2.1	Avanzamento della ricerca rispetto allo stato dell'arte internazionale con riferimento ai risultati ottenuti.....	12
3	Prodotti attesi.....	12
4	Prodotti ottenuti.....	12
5	Analisi degli scostamenti su attività e risultati	12
6	Sintesi delle attività svolte.....	12
7	Dettaglio delle attività svolte	13
8	Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte.....	14
9	Pubblicazioni scientifiche	14
10	Eventi di disseminazione	15
11	Descrizione dei risultati ottenuti	15

Indice delle figure

Figura 1 pagina 5
Figura 2 pagina 6
Figura 3 pagina 7
Figura 4 pagina 10
Figura 5 pagina 11

Indice delle tabelle

Tabella 1 pagina 10

1 Risultati attesi

L'obiettivo è testare i materiali ottenuti in dispositivi optoelettronici, con particolare attenzione alle celle fotovoltaiche prototipo da 1 cm^2 , includendo lo studio e la reportistica sulle loro figure di merito.

2 Risultati ottenuti

I nanocristalli di InAs hanno dimostrato un'efficiente generazione di eccitoni multipli (coppie elettrone-lacuna), un aspetto vantaggioso se si vuole utilizzare questi sistemi per ottenere alti valori di fotocorrente e device fotovoltaici ad alte prestazioni. La previsione teorica dell'efficienza di conversione energetica, secondo il limite di Shockley-Queisser per una cella solare a giunzione singola p-n, è di circa il 32%. Tuttavia, le principali sfide che limitano le prestazioni delle celle fotovoltaiche (PV) basate su nanocristalli di InAs sono l'intrappolamento dei portatori in eccesso e i difetti indotti dalle tensioni strutturali. L'intrappolamento dei portatori di carica nei film di nanocristalli di InAs è fortemente influenzato dalla densità di difetti superficiali presenti in questi nanocristalli, i quali causano ricombinazione non radiativa. Nonostante le sfide esistenti, i progressi nelle tecniche di crescita offrono soluzioni promettenti per migliorare l'efficienza di questi dispositivi. Ad esempio, la crescita di una shell adeguata attorno a questi nanocristalli ha permesso di passivare i siti di trappole superficiali permettendo la loro integrazione in device optoelettronici come i diodi emettitori di luce (LED).

Nelle attività relative a questo deliverable abbiamo testato l'applicabilità dei nanocristalli di InAs (sintetizzati tramite le procedure di sintesi descritte nelle precedenti deliverables) come strato attivo nella fabbricazione di celle solari. È stata utilizzata un'architettura di dispositivo standard per valutare le prestazioni fotovoltaiche dei nanocristalli di InAs nelle celle solari: FTO/SnO₂/InAs/Spiro-OMeTAD/Au. Le prestazioni fotovoltaiche delle celle sono state valutate utilizzando una sorgente luminosa allo Xenon da 1000 W. Per correggere la discrepanza spettrale rispetto allo spettro solare AM 1.5G, è stato impiegato un simulatore solare per la calibrazione. Le caratteristiche corrente-densità di tensione (J-V) sono state registrate con un misuratore di sorgente Keithley 2400, applicando una tensione esterna e misurando la risposta della corrente con una scansione di 10 mV/s. Le misurazioni sono state eseguite utilizzando una maschera metallica nera con un'area attiva definita di 0.16 cm^2 .

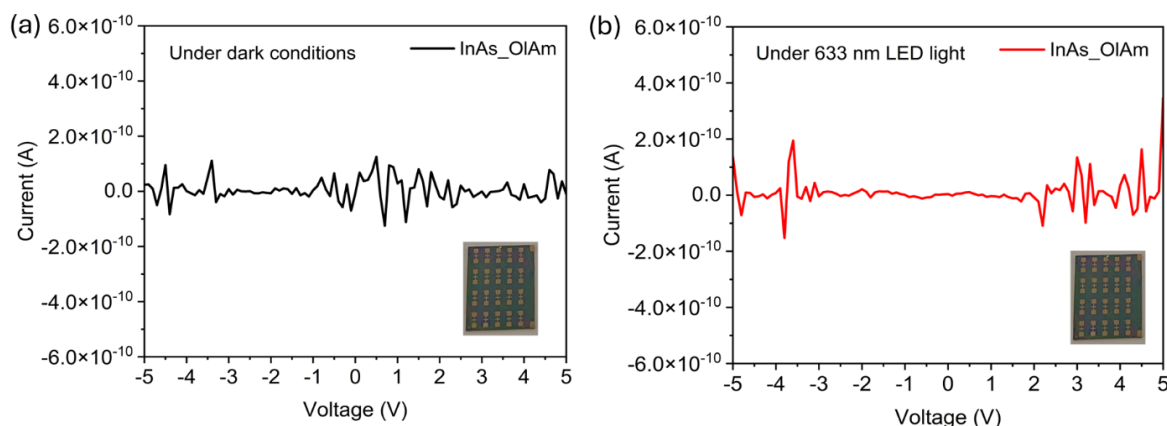


Figura 1. Caratteristiche I-V del dispositivo a base di nanocristalli di InAs: (a) in condizioni di buio, (b) sotto illuminazione LED a 633 nm.

Durante la misurazione della densità di corrente e della tensione, non abbiamo osservato le caratteristiche J-V delle celle solari a base di InAs. Le misurazioni sono state ripetute con una maschera metallica nera avente un'area attiva di 0.08 cm^2 , ma i dispositivi non hanno mostrato curve J-V. I QDs di InAs sintetizzati sono tipicamente passivati da leganti nativi isolanti a lunga catena, nel nostro caso oleilammina (OIAM). Questi leganti a lunga catena sono elettricamente isolanti e ostacolano il trasporto di carica tra i nanocristalli stessi e gli strati di interfaccia nei film sottili. Successivamente, abbiamo misurato le curve corrente-tensione (I-V) dei nanocristalli di InAs in una configurazione di dispositivo laterale: Si-SiO₂/InAs/Au. Abbiamo osservato che i dispositivi non mostravano alcuna risposta I-V né al buio né sotto illuminazione, probabilmente a causa della presenza dei leganti a lunga catena OIAM.

Abbiamo inoltre eseguito misurazioni I-V dei dispositivi a base di nanocristalli di InAs a diverse temperature (da temperatura ambiente fino a 300°C). A temperatura ambiente, i dispositivi non mostrano passaggio di corrente, suggerendo una natura altamente resistiva, probabilmente dovuta alla presenza dei leganti a lunga catena OIAM, che limitano il trasporto di carica. A temperature di 100°C e 200°C , le caratteristiche I-V rimangono sostanzialmente invariate. Tuttavia, a 300°C , i dispositivi mostrano un lieve incremento della corrente (nell'ordine dei nanoampere), specialmente nel "dispositivo 1", suggerendo una transizione nella conducibilità, che potrebbe essere attribuita al desorbimento dei leganti o all'attivazione termica dei portatori di carica, migliorando leggermente il trasporto di carica. La risposta dei dispositivi alle alte temperature potrebbe essere dovuta agli effetti termici sui film sottili rivestiti di nanocristalli di InAs, che portano a un lieve miglioramento delle prestazioni elettriche.

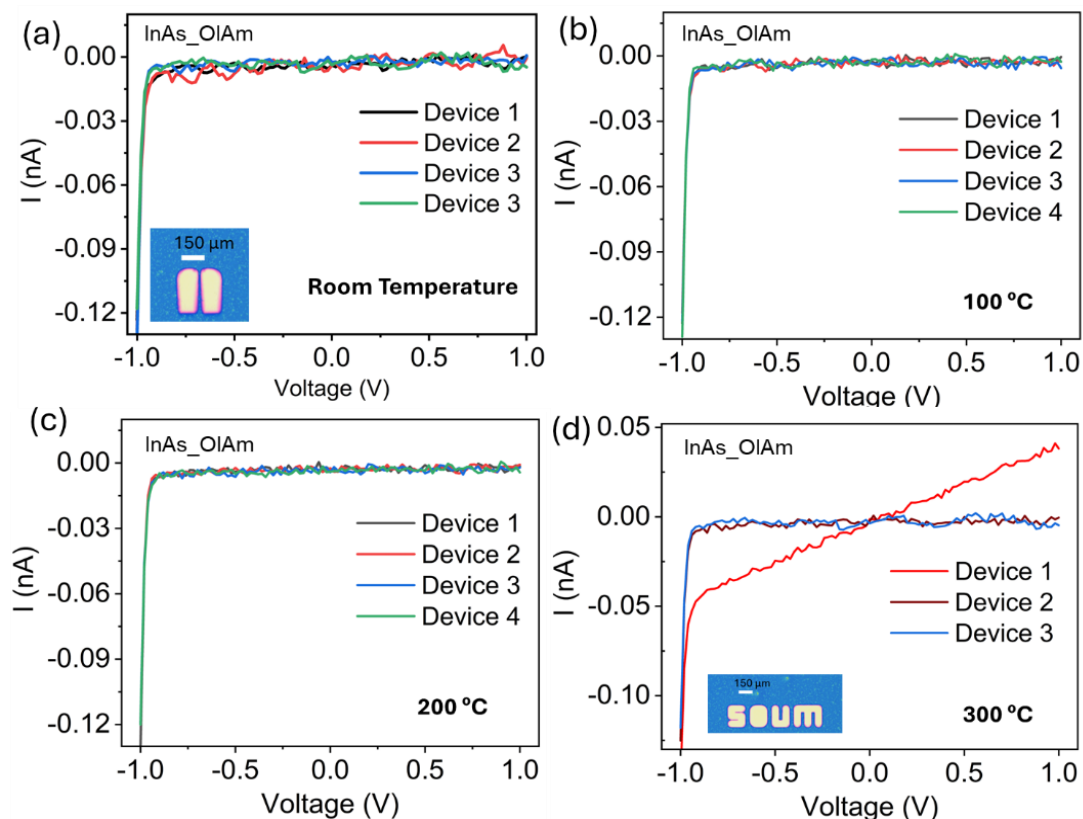


Figura 2. Caratteristiche I-V dipendenti dalla temperatura dei dispositivi a base di nanocristalli di InAs: (a) temperatura ambiente, (b) 100°C, (c) 200°C, (d) 300°C.

Affinché i nanocristalli colloidali mostrino una buona conducibilità elettrica, è essenziale sostituire i leganti a lunga catena con leganti più corti o più conduttivi. Leganti più corti possono ridurre la distanza tra i nanocristalli e permettere l'accoppiamento elettronico, favorendo un trasporto di carica più efficiente nei film sottili. Abbiamo modificato la superficie dei nanocristalli di InAs passivati con OIAm sostituendo quest'ultima con butilammia (BuAm), un legante più corto. Successivamente, abbiamo valutato le caratteristiche I-V dei film dei risultanti nanocristalli di InAs in una configurazione laterale Si-SiO₂/InAs/Au. Abbiamo osservato un lieve aumento della corrente sotto illuminazione, il che suggerisce una risposta fotoconduttiva, indicando che lo strato di InAs assorbe la luce e genera portatori di carica. Tuttavia, la variazione di corrente non è particolarmente pronunciata, probabilmente a causa della scarsa conducibilità elettrica del film.

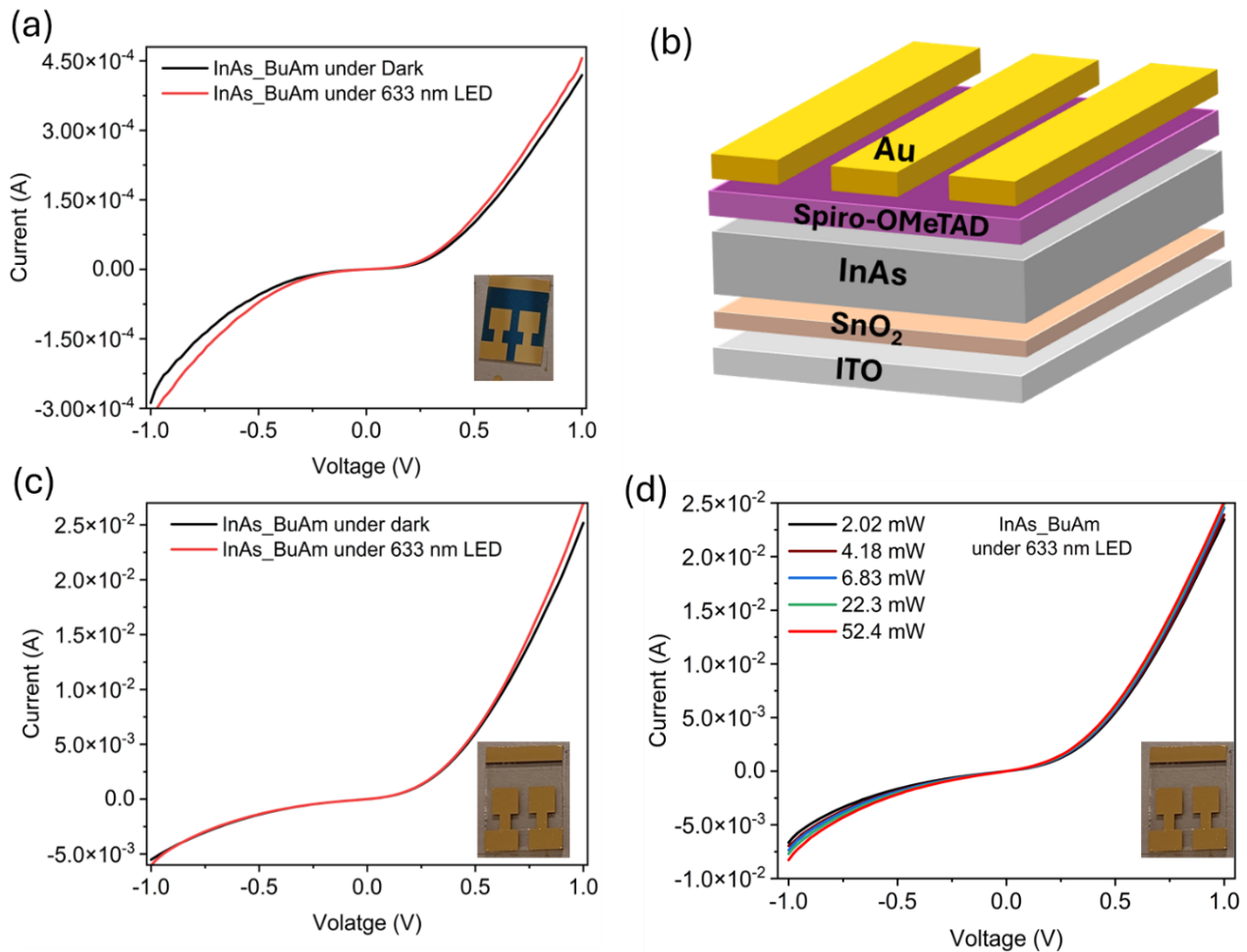


Figura 3. Caratteristiche I-V del dispositivo a base di nanocristalli di InAs passivati con BuAm: (a) al buio e sotto illuminazione LED a 633 nm, nella configurazione laterale del dispositivo Si-SiO₂/InAs/Au. (b) Configurazione del dispositivo verticale, ITO/ETL/InAs/HTL/Au. (c) Caratteristiche I-V del dispositivo verticale a base di nanocristalli di InAs passivati con BuAm, al buio e sotto illuminazione LED a 633 nm. (d) Curve I-V di un device ad architettura verticale misurate a diversa potenza di irraggiamento.

Abbiamo quindi realizzato dispositivi ad architettura verticale del tipo ITO/SnO₂/InAs/Spiro-OMeTAD/Au utilizzando i nanocristalli di InAs con superficie passivata da BuAm. In questi dispositivi, SnO₂ funge da strato di trasporto degli elettroni e Spiro-OMeTAD da strato di trasporto delle lacune. I risultati mostrano miglioramenti significativi nelle proprietà di trasporto di carica rispetto ai leganti a catena lunga. La risposta del dispositivo sotto illuminazione, con potenze comprese tra 2.02 mW e 52.4 mW, caratterizzata da curve I-V quasi sovrapposte, indica che il meccanismo di trasporto di carica non è significativamente influenzato dall'intensità luminosa, suggerendo un trasporto efficiente dei portatori grazie ai leganti BuAm più corti di Olam iniziale. Tuttavia, la minima variazione tra le curve in condizioni di buio e di illuminazione suggerisce che potrebbero essere necessarie ulteriori ottimizzazioni, come la passivazione dei difetti o l'aumento dello spessore dello strato attivo, per migliorare la risposta fotovoltaica del dispositivo.

In sintesi, abbiamo studiato il comportamento dei nanocristalli di InAs da noi sintetizzati per applicazioni optoelettroniche, in particolare nei dispositivi fotovoltaici. Sebbene gli InAs QDs mostrino promettenti proprietà ottiche ed elettroniche, la presenza di leganti isolanti a lunga catena limita il trasporto di carica. Il nostro studio dimostra che la sostituzione con leganti più corti, come BuAm, migliora la risposta fotoconduttiva. Tuttavia, ulteriori ottimizzazioni sono necessarie per migliorare le prestazioni del dispositivo.

In parallelo abbiamo sviluppato la sintesi di un nuovo sale di alogenuro, il trimetil(fenetil)fosfonio (TPEP-X) ($X = I^-$ e Br^-), contenente un gruppo fenilico aromatico, come agente di passivazione superficiale per le celle fotovoltaiche a perovskite (PSC) a base di film FAPbI₃. I sali TPEP-X ($X = I^-$ e Br^-) sono stati sintetizzati one-pot utilizzando per mezzo di reazione di sostituzione nucleofila tra trimetilfosfina e alogenuri fenil-alchilici, ottenendo un prodotto puro confermato tramite analisi di risonanza magnetica nucleare (NMR).

Lo ioduro di trimetil(fenetil)fosfonio (TMPEPI) è stato sintetizzato tramite una procedura one-pot basata sulla sostituzione nucleofila della trimetilfosfina (PMe₃) con lo 2-iodoetilbenzene, con una resa del ~80%.

Il sale TMPEPI è solubile a temperatura ambiente in diversi solventi organici, tra cui il cloroformio e l'alcool isopropilico, quindi è stato possibile discioglierlo facilmente in uno di questi solventi ed utilizzarlo nella passivazione superficiale di FAPbI₃ nelle PSC. L'utilizzo di TMPEPI per la passivazione dei film di perovskite ne migliora la qualità strutturale senza inficiare sulle proprietà ottiche: i) gli spettri UV-VIS indicano un assorbimento simile tra i film di controllo e quelli con TMPEPI, il che significa che il bandgap rimane invariato; ii) le immagini SEM rivelano che il TMPEPI favorisce la formazione di grani di FAPbI₃ più grandi ed uniformi, ed i pattern XRD mostrano picchi più netti a seguito di trattamento con TMPEPI, indicando quindi una migliore cristallinità. Complessivamente, il TMPEPI si comporta come un additivo efficace per migliorare la morfologia e cristallinità dei film di perovskite, aspetto vantaggioso per ottenere dispositivi ad alte prestazioni come le celle solari.

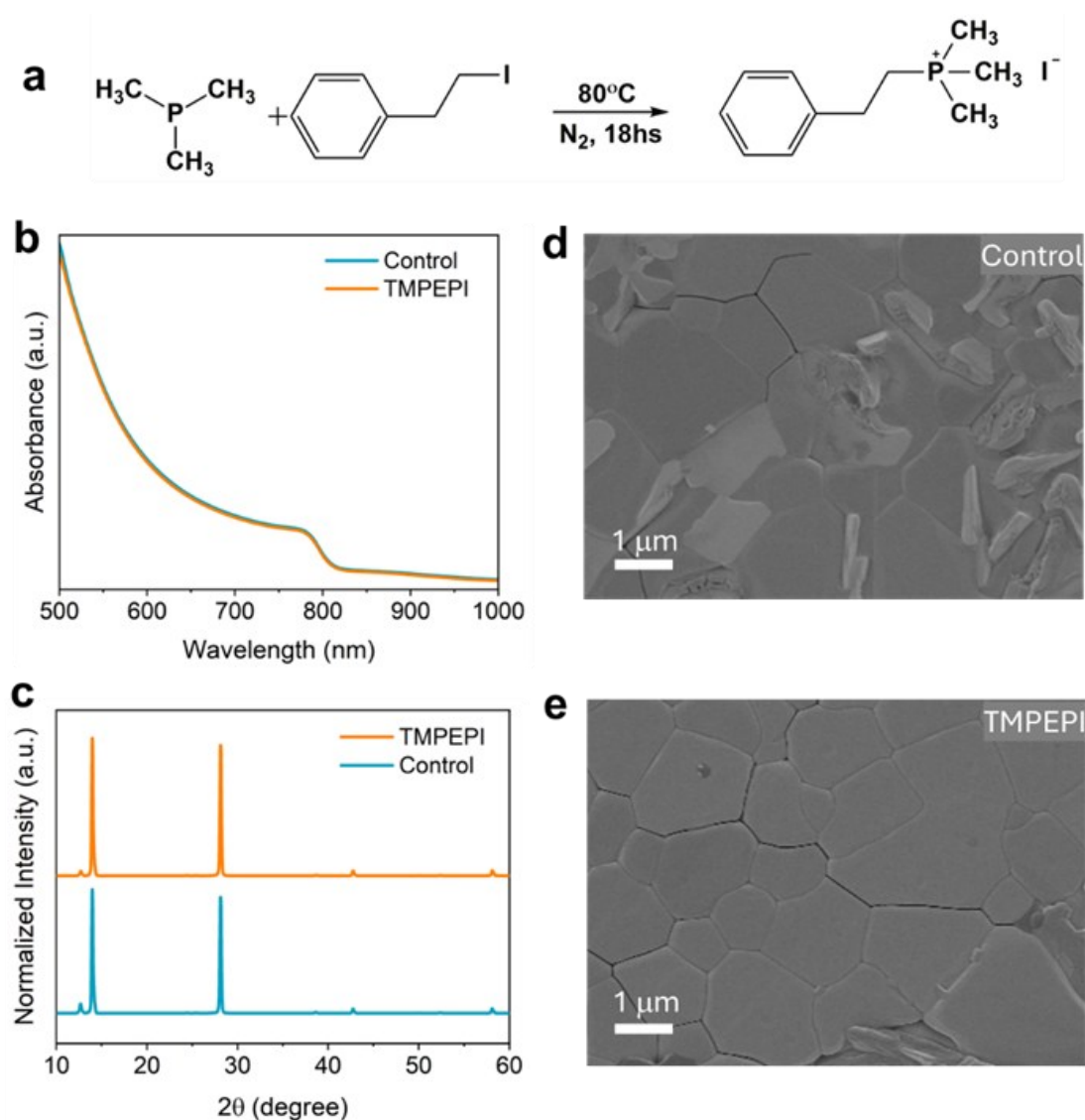


Figura 4. (a) Schema rappresentativo della sintesi generale del TMPEPI. (b) Spettri di assorbimento UV-Vis dei film sottili di FAPbI₃ di controllo e trattati con TMPEPI. (c) Spettri XRD dei film sottili di FAPbI₃ di controllo e trattati con TMPEPI. (d-e) Morfologie superficiali SEM dei film sottili di FAPbI₃ di controllo e trattati con TMPEPI.

I dispositivi PSC sono stati fabbricati trattando lo strato attivo di FAPbI₃ con TMPEP-X oppure fluorofenilettilammonio ioduro (FPEA-I) ed utilizzando una configurazione del dispositivo di tipo n-i-p ovvero FTO/c-TiO₂/SnO₂/perovskite 3D/TMPEP-X/spiro-OMETAD/Au.

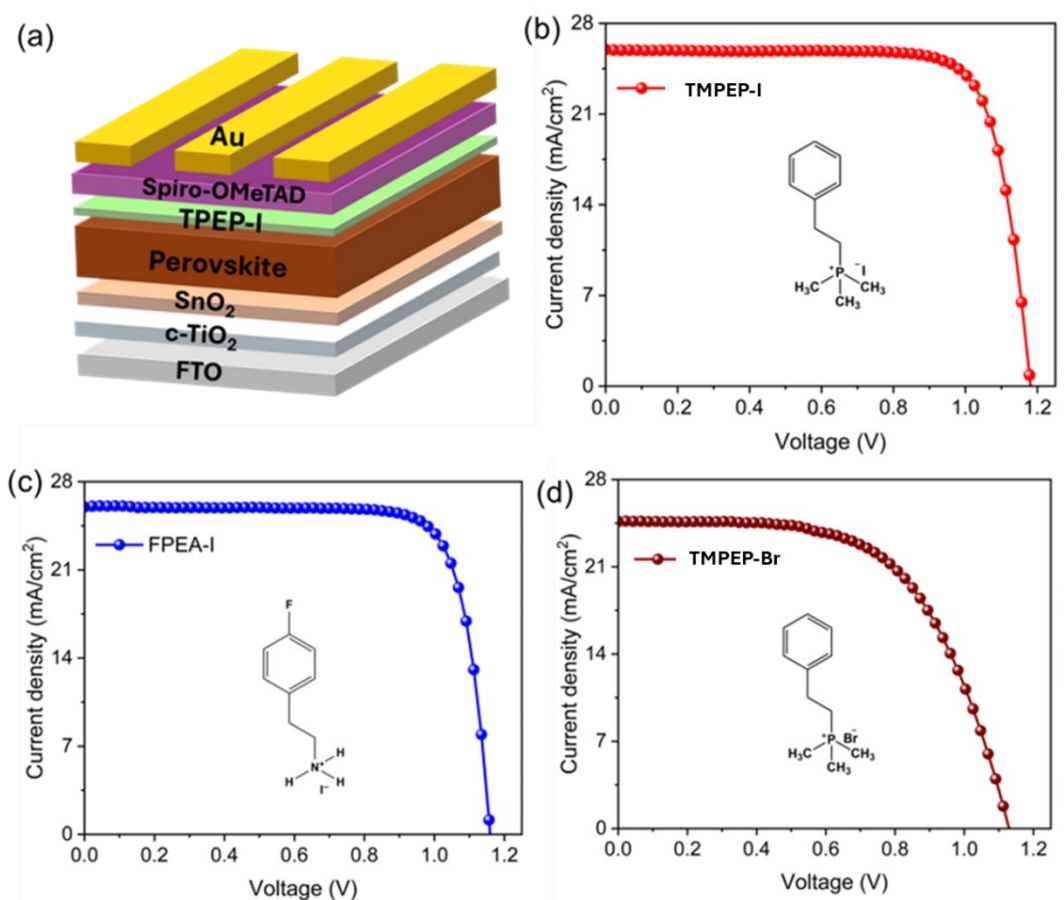


Figura 5. (a) Configurazione del dispositivo PSC. Curve J-V di (b) TMPEP-I, (c) FPEA-I, (d) TMPEP-Br.

Dal confronto tra i dispositivi trattati con i tre diversi sali di fosfonio è emerso che la PSC trattata con TMPEP-I è quella con più alto fill factor (FF), più alta tensione a circuito aperto (V_{oc}) efficienza (PCE) più elevata (24.2%). La PSC trattata con TPEP-Br ha mostrato prestazioni inferiori, con un FF del 60%, che ha influenzato la PCE riducendola al 16.8%. Questo calo potrebbe essere attribuito all'eterogeneità nella formazione del film, che influisce negativamente sulle prestazioni complessive delle PSC trattate con TPEP-Br. I parametri dei dispositivi trattati con TMPEP-X e FPEA-I sono riportati nella Tabella 1.

Tabella 1. Parametri dei dispositivi delle celle solari a perovskite fabbricate.

Campione	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
FPEA-I	1,16	25,98	78	23.4
TMPEP-I	1,18	25,97	81	24.66
TPEP-Br	1,12	24,59	61	16.8

2.1 *Avanzamento della ricerca rispetto allo stato dell'arte internazionale con riferimento ai risultati ottenuti*

Nel nostro studio, abbiamo investigato il potenziale dei nanocristalli di InAs come strato attivo per applicazioni fotovoltaiche e optoelettroniche. Sebbene l'InAs mostri proprietà ottiche ed elettroniche promettenti, i risultati ottenuti suggeriscono che le sue prestazioni rimangano limitate a causa di sfide intrinseche del materiale. Nel nostro caso, le celle solari a base di InAs non hanno mostrato caratteristiche J-V promettenti, il che significa che i dispositivi non sono stati in grado di generare una corrente fotoelettrica misurabile. Le misurazioni fotoconduttive eseguite hanno mostrato una risposta minima, il che significa che i nanocristalli di InAs soffrono di una scarsa estrazione delle cariche.

Le strategie da noi impiegate per migliorare la risposta dei device, ovvero lo scambio dei leganti originali (oleilammina) con leganti più corti e quindi meno elettricamente isolanti, come la butilammina, e riscaldamento dei dispositivi fino a 300°C, non hanno portato a risultati soddisfacenti.

Abbiamo dimostrato come il trattamento superficiale di FAPbI_3 con un sale aromatico di fosfonio porti a PSC stabili e ad alta efficienza con una PCE del 24.2% quando trattate con il sale TMPEP-I. Questa efficienza è superiore a quella che si ottiene con FPEA-I, in quale è attualmente ritenuto il sale migliore per la passivazione di queste celle. Questi risultati sui cationi organici a base di fosfonio forniscono nuove prospettive per l'implementazione di nuove molecole organiche aromatiche al fine di migliorare la stabilità e l'efficienza dei futuri dispositivi optoelettronici basati su perovskiti.

3 Prodotti attesi

Non ci sono altri prodotti oltre a questo rapporto.

4 Prodotti ottenuti

Non ci sono altri prodotti oltre a questo rapporto.

5 Analisi degli scostamenti su attività e risultati

Non si segnalano scostamenti sulle attività e sui risultati.

6 Sintesi delle attività svolte

Le attività svolte si sono focalizzate sulla produzione di device optoelettronici utilizzando come elementi attivi i nanocristalli sintetizzati nella precedente deliverable. I device ottenuti sono stati poi caratterizzati per valutarne l'efficienza e per estrapolare le caratteristiche rilevanti dei materiali nanocristallini impiegati.

7 Dettaglio delle attività svolte

Fabbricazione dei dispositivi a base di nanocristalli di InAs: Il vetro rivestito di ossido di stagno dopato con fluoro (FTO) o ossido di indio dopato con stagno (ITO) è stato utilizzato come substrato conduttore trasparente. I vetrini ottenuti sono stati puliti tramite ultrasuonificazione (soluzione acquosa di Hellmanex al 2% per 30 minuti), seguita da risciacquo con acqua deionizzata, acetone e successivamente isopropanolo (IPA). Infine, i substrati sono stati trattati con un pulitore al plasma di ossigeno per 15 minuti per rimuovere eventuali residui sulla superficie. Lo strato di trasporto elettronico di SnO_2 è stato depositato sui substrati ITO/FTO utilizzando nanoparticelle di SnO_2 dopate con acido etilen-diamminotetraacetico, seguite da un trattamento termico a 150°C per 15 minuti. La soluzione colloidale di nanocristalli di InAs è stata depositata tramite spin-coating a 2000 rpm per 30 s. Successivamente, i substrati ricoperti di InAs sono stati trattati termicamente a 180°C per 15 minuti su una piastra riscaldante. Al raggiungimento della temperatura ambiente, Spiro-OMeTAD (50 mM), strato utilizzato come conduttore di buche (HTM), è stato depositato dissolvendolo in clorobenzene. Spiro-OMeTAD è stato dopato aggiungendo il sale di litio bis-(trifluoromethylsulfonyl)imide (Li-TFSI) e 4-tert-butilpiridina (t-BP) nei rapporti molari 0.5 e 3.3, rispettivamente. 40 μL di soluzione di HTM sono stati depositati tramite spin-coating sopra lo strato di InAs a 4000 rpm per 30 s in atmosfera inerte (i.e. argon). Per la configurazione laterale del dispositivo, sono stati utilizzati substrati Si/SiO₂ seguiti da un processo di pulizia simile a quello menzionato in precedenza. Successivamente, la soluzione di nanocristalli di InAs è stata depositata per mezzo di spin-coating sui substrati Si/SiO₂ a 2000 rpm per 30 s. La fabbricazione dei dispositivi è stata completata con l'evaporazione in basso vuoto (10^{-5} torr) di uno strato di Au di 100 nm come catodo. Tutte le soluzioni sono state preparate all'interno di una glovebox in flusso di argon con condizioni controllate di umidità e ossigeno ($\text{O}_2 < 10$ ppm, $\text{H}_2\text{O} < 2$ ppm).

Caratterizzazione dei dispositivi: I parametri fotovoltaici dei dispositivi sono stati misurati utilizzando curve densità di corrente–tensione (J–V), registrate con un misuratore-sorgente Keithley 2400 sotto illuminazione simulata AM 1.5 G a 1000 W cm^{-2} (LOT, Quantum Design). È stata utilizzata una maschera metallica nera (di 0.16 o 0.08 cm^2) sull'area attiva di dimensione quadrata (0.5 cm^2) per ridurre l'influenza della luce diffusa. I dispositivi sono stati misurati a una velocità di scansione di 10 mV s^{-1} . Per i fotorivelatori a base di InAs (dimensione della maschera: 30 μm di lunghezza x 1 mm di larghezza), la caratterizzazione elettrica del dispositivo è stata condotta utilizzando una stazione di sonda Suss MicroTec dotata di un microscopio Olympus. Le misurazioni di tensione e corrente in corrente continua sono state effettuate utilizzando un misuratore-sorgente Keithley 2614B. Per eccitare il campione, un laser sintonizzabile della NKT Photonics, operante a 633 nm, è stato accoppiato con un cavo in fibra della Thor Labs. Una carta IR della Thor Labs è stata utilizzata per visualizzare il punto del laser a 633 nm. Le misurazioni di potenza sono state eseguite utilizzando un misuratore di potenza Thor Lab (PM130D). Tutte le misurazioni sono state effettuate in condizioni ambientali.

Per la fabbricazione delle celle solari a base di film di perovskiti abbiamo impiegato vetrini rivestiti con ossido di stagno drogato al fluoro (FTO) il quale viene utilizzato come substrato conduttore trasparente. La pulizia di questi substrati è stata eseguita tramite un processo di ultrasuonificazione (soluzione acquosa di Hellmanex al 2% per 30 minuti) seguito dal risciacquo con acqua deionizzata,

acetone e, infine, isopropanolo (IPA). Infine, i substrati sono stati trattati con un pulitore al plasma di ossigeno per 15 minuti per rimuovere eventuali residui sulla superficie. Uno strato compatto di TiO_2 è stato depositato sui substrati FTO tramite spray pyrolysis a 450°C utilizzando una soluzione precursore di titanio diisopropossido bis(acetilacetato) in etanolo anidro (1:19). I substrati sono stati quindi sottoposti a trattamento termico a 500°C per 30 minuti e lasciati raffreddare. Lo strato di trasporto di elettroni a base di SnO_2 è stato depositato sui substrati FTO utilizzando nanoparticelle di SnO_2 , seguito da un trattamento termico a 150°C per 15 minuti. La soluzione precursore per la preparazione del film di perovskite FAPbI_3 è stata preparata dissolvendo FAI (0.9 M), PbI_2 (1.05 M), MAI (0.05 M), CsCl (0.05 M) e MAcl (0.33 M) in DMF anidro: DMSO 4:1 (v:v). La soluzione di perovskite è stata depositata via spin-coating in due passaggi, a 1000 rpm per 10 s e a 5000 rpm per 30 s, rispettivamente. Durante il secondo passaggio, è stato gocciolato 1 mL di clorobenzene come antisolvente sul substrato 10 secondi prima della fine del processo di rotazione. I substrati rivestiti con perovskite sono stati sottoposti ad un trattamento termico a 150°C per un'ora in glovebox. Una volta a temperatura ambiente, su questi campioni sono stati depositati i sali di interesse (ovvero soluzioni al 0.5% di FPEA-I, TPEP-I o TPEP-Br in cloroformio) ed il tutto è stato sottoposto ad un trattamento termico a 100°C per 10 minuti. Una volta a temperatura ambiente, è stato depositato il layer per il trasporto delle buche (HTM) Spiro-OMeTAD (70 mM) dissolto in cloroformio. Spiro-OMeTAD è stato drogato con l'aggiunta di sale di litio bis-(trifluoromethylsulfonil)imide (Li-TFSI) e 4-tert-butilpiridina (t-BP) nei rapporti molari di 0.5 e 3.3, rispettivamente. 40 μL di ogni soluzione HTM sono stati depositati per spin-coating sopra il layer di perovskite a 4000 rpm per 30 s in una glovebox sotto flusso di argon. La fabbricazione del dispositivo è stata completata mediante evaporazione di uno strato di Au di 100 nm come catodo sotto vuoto ridotto (10^{-5} torr). Tutte le soluzioni sono state preparate all'interno di una glovebox riempita di argon con condizioni controllate di umidità e ossigeno ($\text{O}_2 < 10$ ppm, $\text{H}_2\text{O} < 2$ ppm). I parametri fotovoltaici del dispositivo sono stati misurati utilizzando curve corrente-densità (J-V), registrate con un misuratore di sorgente Keithley 2400 sotto illuminazione AM 1.5 G, 100 mW cm^{-2} da un simulatore solare da 450 W (ORIEL, 94023 A). È stata utilizzata una cella solare monocristallina certificata NREL per la calibrazione. Una maschera metallica nera (0.1 cm^2) è stata utilizzata sull'area attiva di dimensioni quadrate (0.5 cm^2) per ridurre l'influenza della luce diffusa. I dispositivi sono stati misurati a una velocità di scansione di 100 mV s^{-1} , con un ritardo pre-sweep di 10 s.

8 Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte

Non è stata utilizzata alcuna consulenza.

9 Pubblicazioni scientifiche

Nessuna

10 Eventi di disseminazione

L. Manna: presentazione al «Beilstein Nanotechnology Symposium – Nanocrystal Surfaces and Defects», Germany, October 17th 2023

L. Manna: presentazione alla conferenza Matsus 2023, Valencia, Spain, March 10th, 2023

M. Pegu: presentazione di un poster alla conferenza "Perovskite Solar Cells and Optoelectronics" 18-20/9/2023

11 Descrizione dei risultati ottenuti

I risultati ottenuti sono stati già descritti in maniera esauriente nelle sezioni precedenti.