



Ricerca di Sistema elettrico

Realizzazione di celle a base di perovskite nei laboratori dell'ENEA di Portici

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

REALIZZAZIONE DI CELLE A BASE DI PEROVSKITE NEI LABORATORI DELL'ENEA DI PORTICI

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

Settembre 2017

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2016

Area: Generazione di Energia Elettrica con Basse Emissioni di Carbonio

Progetto B.1.2: Ricerca su Tecnologie Fotovoltaiche Innovative

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

Responsabile del Progetto: Paola Delli Veneri, ENEA



Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	6
2.1 FABBRICAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DELLE CELLE SOLARI CON STRATO TRASPOSRTATORE DI ELETTRONI A BASE DI TiO ₂	6
2.1.1 <i>Fabbricazione dei dispositivi</i>	6
2.1.2 <i>Effetto della polarizzazione iniziale e della velocità di scansione sulle misure J-V</i>	6
2.1.3 <i>Effetto del drogaggio dell'HTM sulle prestazioni fotovoltaiche</i>	9
2.2 FABBRICAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DELLE CELLE SOLARI SU NANOROD DI ZNO	9
2.2.1 <i>Crescita di nanorod di ZnO su ZnO:Al</i>	9
2.2.2 <i>Ottimizzazione della qualità dei cristalli del seme di AZO</i>	10
2.2.3 <i>Effetti dei parametri di processo sulla crescita dei ZnO nanorods</i>	11
2.2.4 <i>Caratterizzazione morfologica, strutturale e ottica di nanorod di ZnO</i>	12
2.2.5 <i>Deposizione della perovskite e realizzazione delle celle solari</i>	14
2.2.6 <i>Caratterizzazione delle celle solari a perovskite</i>	14
2.3 PROGETTAZIONE, ACQUISTO E INSTALLAZIONE DI UN SISTEMA COMPOSTO DA DUE GLOVE BOX PER LA FABBRICAZIONE DI CELLE SOLARI A PEROVSKITE IN AMBIENTE INERTE E CONTROLLATO	16
3 CONCLUSIONI.....	17
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	18
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	18

Sommario

Nei laboratori dell'ENEA di Portici l'attività sulle perovskiti è proseguita con la fabbricazione e caratterizzazione, fuori glove box e senza incapsulamento, di celle a base di perovskite del tipo $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Sono state utilizzate due architetture di celle: la prima è una configurazione standard del tipo vetro/FTO/c-TiO₂/m-TiO₂/perovskite/Spiro-OMetad/Au, dove l'FTO (fluorine doped tin oxide) funge da contatto elettrico frontale trasparente, lo strato compatto di TiO₂ e quello mesoporoso (c-TiO₂/m-TiO₂) sono utilizzati come blocking layer per le lacune e materiale trasportatore di elettroni (ETM), lo Spiro-OMetad come trasportatore di lacune (HTM) e l'oro come elettrodo posteriore; la seconda architettura vetro/AZO/nanorod di ZnO/perovskite/Spiro-OMetad/Au, è invece una configurazione dove il film di AZO funge da elettrodo frontale trasparente, mentre i nanorod come strato ETM.

Sulla prima architettura di celle è stato ottimizzato il drogaggio dello strato HTM, ottenendo un'efficienza massima di dispositivo pari al 12.6%, quando l'umidità relativa era al 40%. Per tali dispositivi è stata anche indagata l'influenza che le procedure di misura utilizzate per le celle solari hanno sulla valutazione delle prestazioni delle stesse celle.

La seconda serie di celle invece è stata sviluppata su nanorod di ZnO cresciuti tramite deposizione chimica (Chemical bath deposition, CBD) su film di ZnO:Al (AZO) depositato tramite sputtering.

I nanorod, cresciuti in soluzione acquosa a basse temperature, sono risultati ottimi candidati per la sostituzione del TiO₂, la cui deposizione richiede invece elevate temperature. La peculiarità dell'architettura di cella utilizzata, rispetto a quella descritta nella scorsa annualità, è aver sostituito completamente l'FTO con l'AZO grazie alla possibilità di utilizzare questo strato con la doppia funzione di elettrodo trasparente e conduttore e di seme per la crescita dei nanorod di ZnO. Per ottenere celle solari con buone prestazioni, è stato ottimizzato il processo di crescita dei nanorod di ZnO per migliorare le loro proprietà morfologiche e strutturali, variando la concentrazione dei precursori, il tempo di crescita e la temperatura della soluzione. L'efficienza dei migliori dispositivi è risultata pari al 7%, valore superiore a quelli riportati in letteratura nelle stesse condizioni sperimentali.

È importante sottolineare che tutti i nostri dispositivi sono stati realizzati in ambiente non controllato, fuori glove box, con umidità relativa variabile e non sono stati incapsulati. Avendo riscontrato dalle attività svolte che le prestazioni delle celle sono influenzate dalle condizioni di umidità relativa durante il processo di fabbricazione, si è ritenuto indispensabile implementare le attrezzature del laboratorio per consentire un controllo accurato delle condizioni ambientali durante i processi di realizzazione delle celle. Si è, quindi, provveduto a progettare, acquistare ed installare un sistema composto da due glove box, una cosiddetta "standard glove box" in cui i valori di O₂ e H₂O sono < 1ppm, e l'altra chiamata "humidity glove box" in cui è possibile impostare, tramite un umidificatore, valori precisi di umidità controllata in ambiente inerte, azoto o aria secca. In questo modo nella prossima annualità fabbricheremo celle in diverse condizioni ambientali controllate e potremo approfondire il ruolo che ha l'umidità sulle performance dei dispositivi, confrontando i risultati delle celle realizzate in diversi ambienti di lavoro.

1 Introduzione

Durante la presente annualità sono state realizzate e caratterizzate celle a base di perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ fuori glove box e senza incapsulamento.

Una parte dello studio ha indagato le procedure di misura da utilizzare per ottenere una stima corretta dell'efficienza dei dispositivi. Infatti i parametri elettrici valutati sulle celle solari nelle misure della caratteristica I-V, e quindi la loro efficienza di conversione, possono dipendere dalle condizioni di misura (direzione e velocità della scansione in tensione, polarizzazione iniziale, light soaking e tempo di ritardo di acquisizione della corrente dopo ogni step di tensione). Quindi è in corso un intenso dibattito in letteratura per stabilire un protocollo di misura da seguire per acquisire i parametri fotovoltaici delle celle a perovskite [1-3] in modo da ottenere una giusta valutazione delle performance. Sono state quindi realizzate celle a perovskite con architettura standard del tipo vetro/FTO/c-TiO₂/m-TiO₂/perovskite/Spiro-OMETad/Au, dove l'FTO funge da contatto elettrico frontale trasparente, il c-TiO₂/m-TiO₂ lavora come blocking layer e materiale trasportatore di elettroni (ETM), lo Spiro-OMETad come HTM e l'oro come elettrodo posteriore. Le celle sono state caratterizzate investigando l'influenza sui parametri fotovoltaici delle condizioni di misura (polarizzazione elettrica iniziale dei dispositivi, velocità di scansione durante l'acquisizione dei dati della caratteristica J-V). Inoltre le prestazioni dei dispositivi sono state ottimizzate migliorando il drogaggio dello strato HTM. L'efficienza dei migliori dispositivi è risultata pari al 12.6%, quando l'umidità relativa era al 40%.

Una parte dell'attività sperimentale di questa annualità ha riguardato lo sviluppo di strati trasportatori di elettroni alternativi a quelli standard realizzati con TiO₂, partendo dai risultati presentati nella scorsa annualità in cui si era dimostrata la possibilità di realizzare celle solari sostituendo il TiO₂ mesoporoso con nanorod di ZnO cresciuti su film di AZO. In questa annualità le attività sperimentali hanno dimostrato la possibilità di semplificare la configurazione delle celle: l'AZO è stato infatti utilizzato sia come seme per la crescita dei nanorod di ZnO sia come elettrodo frontale delle celle al posto dell'FTO. Per ottenere celle con buone performance, è stato ottimizzato il processo di crescita dei nanorod di ZnO in modo da migliorare le loro proprietà morfologiche e strutturali, variando la concentrazione dei precursori, il tempo di crescita e la temperatura della soluzione. L'efficienza dei migliori dispositivi realizzati con ETL completamente a base di ZnO è risultata pari al 7%, valore superiore a quello riportato nella precedente annualità nella quale era stata ottenuta un'efficienza massima pari al 4.8%. Tale efficienza risulta inoltre essere di gran lunga superiore ai valori presenti in letteratura ottenuti con celle nelle stesse nostre condizioni sperimentali [4].

E' importante sottolineare che tutti i dispositivi sono stati realizzati in ambiente non controllato, fuori glove box, con umidità relativa variabile e non sono stati incapsulati.

Le attività svolte hanno evidenziato la necessità di controllare in maniera accurata le condizioni ambientali durante la preparazione dei dispositivi. Sia gli studi condotti lo scorso anno che quelli nel seguito descritti hanno, in particolare, evidenziato la forte dipendenza delle prestazioni dei dispositivi dall'umidità relativa registrata in laboratorio. Per tale motivo durante questa annualità si è provveduto a progettare, acquistare ed installare un sistema composto da due glove box, una cosiddetta "standard glove box" in cui i valori di O₂ e H₂O sono <1ppm, e l'altra chiamata "humidity glove box" in cui è possibile impostare, tramite un umidificatore, valori precisi di umidità controllata in ambiente inerte, azoto o aria secca. In questo modo nella prossima annualità potranno essere realizzate celle in diverse condizioni ambientali controllate e approfondendo il ruolo che le condizioni ambientali stesse hanno sulle prestazioni dei dispositivi.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Fabbricazione e caratterizzazione delle celle solari con strato trasportatore di elettroni a base di TiO_2

2.1.1 Fabbricazione dei dispositivi

Le celle solari a perovskite sono state fabbricate su substrati vetro/FTO/c- TiO_2 /m- TiO_2 forniti dall'Università di Roma "Tor Vergata" e ottimizzati nella scorsa annualità, secondo la configurazione mostrata in figura 1a. La perovskite è stata depositata in un sistema sotto flusso costante di azoto anidro in modo da mantenere il livello di umidità relativa sotto il 40% durante la fabbricazione del dispositivo. Il metodo di deposizione della perovskite è il cosiddetto metodo sequenziale a due step: spin coating della soluzione di $\text{PbI}_2/\text{N,N}$ -dimethylformamide sul substrato e successiva immersione del campione in una soluzione di $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}/2$ -propanol (MAI/IPA). Il campione viene, poi, lavato e asciugato. Lo Spiro-OMeTAD, utilizzato come materiale trasportatore di lacune, è stato depositato mediante spin coating sul film di perovskite. Infine, un elettrodo di oro dello spessore di 100 nm, è stato depositato con un evaporatore e-beam. L'area attiva delle celle è di 0.1 cm^2 . I dispositivi sono stati caratterizzati morfologicamente tramite Dual Beam Quanta 200 3D della FEI che è un apparato composto da un doppio fascio: uno elettronico (scanning electron microscopy, SEM) e uno ionico (Focused Ion Beam, FIB). Questo tipo di analisi ha permesso di investigare la struttura interna di una cella scavando una cross section tramite il fascio ionico, come riportato in figura 1b.

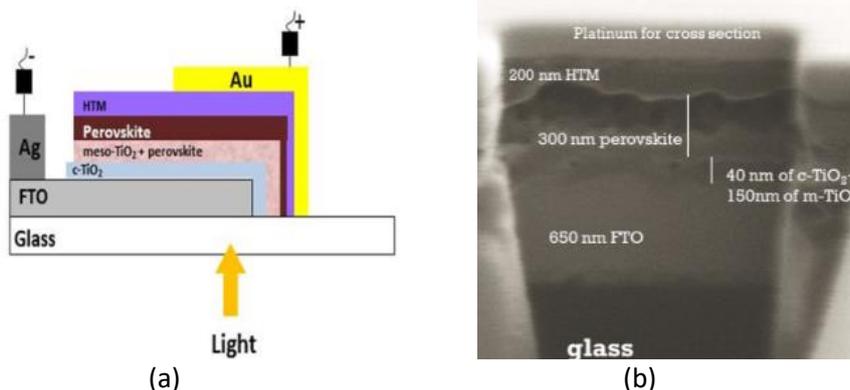


Figura1. (a) Schema di una cella solare a perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ su TiO_2 mesoporoso (b) immagine FIB di una tipica cross section di un dispositivo completo (sul campione viene depositato tramite il FIB uno strato di platino per proteggere la superficie dai danni degli ioni).

Le celle solari sono state poi caratterizzate per valutarne i parametri elettrici. Gli spettri di efficienza quantica esterna (EQE) sono stati registrati in condizioni di corto circuito usando un Bentham, PVE 300 setup e le curve della caratteristica J-V sono state acquisite sotto illuminazione con un simulatore WACOM a doppia lampada in condizioni standard.

2.1.2 Effetto della polarizzazione iniziale e della velocità di scansione sulle misure J-V

Durante l'analisi delle curve J-V si è notato come le prestazioni dei dispositivi dipendessero fortemente dal pre-condizionamento del campione e dalla velocità di scansione durante l'acquisizione dei dati. Prima di partire con le acquisizioni J-V è stata infatti applicata una tensione di polarizzazione e successivamente sono state confrontate le prestazioni dello stesso dispositivo al variare della velocità di scansione. In Fig. 2 sono mostrate le curve J-V con differente tensione di polarizzazione, sotto illuminazione continua. È evidente un forte miglioramento del Fill Factor dal 40.7% al 57.5% con conseguente aumento anche dell'efficienza dal 5.3% al 6.8% quando si applica un bias pari a 1.8V. Il miglioramento trovato dei parametri

fotovoltaici quando si applica una polarizzazione iniziale potrebbe essere dovuto all'attivazione di una rotazione privilegiata degli ioni MA^+ , producendo con l'allineamento dei dipoli un forte campo elettrico che potrebbe facilitare il trasferimento di cariche all'interfaccia con il TiO_2 mesoporoso. Quindi la cattura e l'estrazione di cariche, sotto illuminazione, favorisce una migrazione di ioni indotta dalla luce che può contemporaneamente contribuire a migliorare le prestazioni [1-3,5,6].

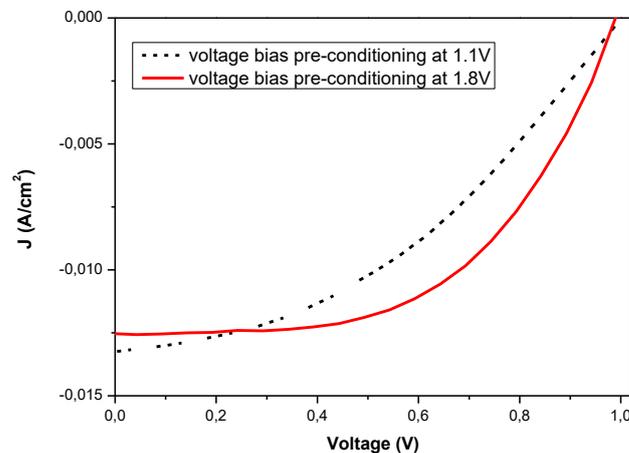


Figura 2. Curve J-V acquisite dopo l'applicazione di una tensione per 10 sec sotto illuminazione continua.

Fissando quindi tale polarizzazione iniziale si sono acquisite le curve J-V con differenti velocità di scansione, notando un miglioramento dei parametri fotovoltaici quando la velocità diventa molto elevata (tab. 1). L'aumento della velocità di scansione, in questo tipo di dispositivo, migliora i parametri fotovoltaici inducendo un trasporto di carica più veloce.

Tabella 1. Parametri fotovoltaici valutati a differenti velocità di scansione utilizzate durante la misura J-V

Scan rate (mV/s)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)
4	12.6	1.04	61	7.7
400	15.6	1.00	63	10.1

Un'altra serie di dispositivi, simili a quelli caratterizzati in ENEA, è stata inviata al "Research Centre of the Nanyang Technological University" a Singapore, dov'è stato possibile aumentare ulteriormente la velocità di scansione durante l'acquisizione. Le curve J-V, registrate presso l'Università di Singapore, sono state acquisite a 1000 mV/s, e sono mostrate in figura 3. Come riportato anche nella tabella, inserita in figura 3, si nota che, incrementando la velocità di scansione, il valore J_{sc} aumenta così come gli altri parametri.

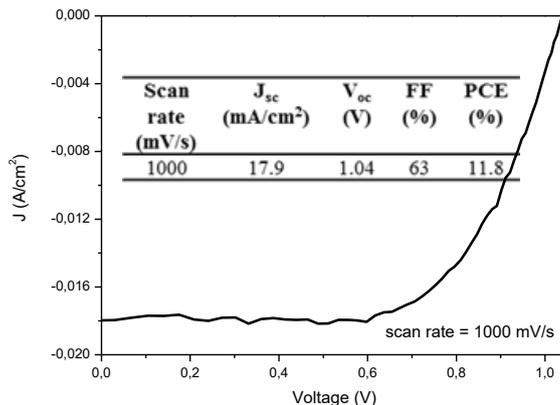


Figura 3. Curve J-V registrate a 1000 mV/s presso l’Università di Singapore

Un ulteriore fattore da tenere in conto riguarda poi l’ordine secondo il quale vengono effettuate le caratterizzazioni dei dispositivi (prima la misura EQE e dopo quella J-V, o viceversa). Si è infatti notato che la sequenza delle caratterizzazioni può influenzare considerevolmente il valore della densità di corrente di corto circuito (J_{sc}) dei dispositivi. La figura 4 mostra, infatti, la curva EQE di uno stesso dispositivo valutata prima e dopo la misura J-V. E’ evidente una riduzione della risposta spettrale per lunghezze d’onda maggiori di 500 nm nel caso in cui la misura di EQE avvenga a valle della caratterizzazione dello stesso dispositivo mediante misura della caratteristica J-V, dovuta in generale ad un fenomeno di degrado della perovskite che esposta all’aria tende a convertirsi in PbI_2 ($E_g = 2.3$ eV). Da notare che il valore di J_{sc} calcolato dalla misura EQE (ottenuto integrando il prodotto dei valori di EQE per il flusso di fotoni dello spettro solare ad AM 1.5G) è pari a 17.8 mA/cm², molto vicino al valore di J_{sc} 17.9 mA/cm² ottenuto dalla curva J-V con una velocità di scansione pari a 1000 mV/s (tabella inserita in figura 3). E’ ovvio che l’influenza delle condizioni utilizzate per eseguire le misure J-V sui parametri elettrici ricavate da tali misure dipendono dall’architettura del dispositivo e dai materiali utilizzati e non sono, quindi, facilmente generalizzabili. Sicuramente però, l’acquisizione dello spettro EQE prima della curva caratteristica J-V può consentire una corretta valutazione della J_{sc} del dispositivo, favorendo una stima più corretta dei parametri fotovoltaici.

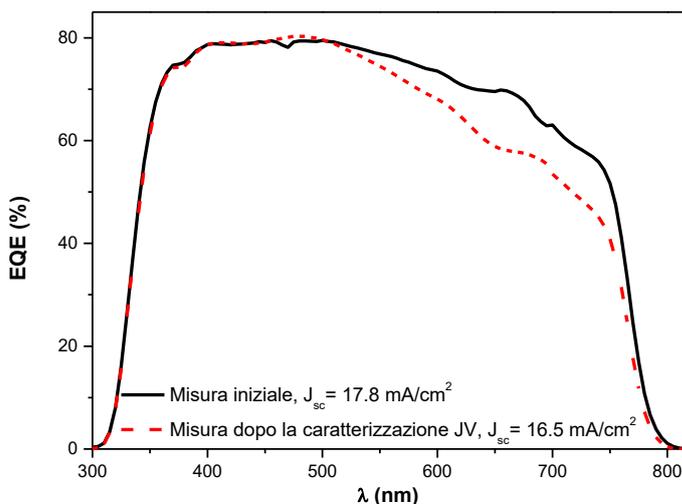


Figura 4. Spettro EQE registrato prima e dopo le acquisizioni J-V

2.1.3 Effetto del drogaggio dell'HTM sulle prestazioni fotovoltaiche

Al fine di migliorare le prestazioni dei dispositivi abbiamo variato il drogaggio dell'HTM. Nella figura 5 sono mostrate le curve J-V di dispositivi preparati con diversi dopanti, cioè due differenti complessi del Co (III), dello Spiro-OMeTAD. L'ottimizzazione del drogaggio dell'HTM ha consentito di ottenere la massima efficienza misurata su dispositivi realizzati in ambiente non controllato pari al 12,6% (tabella 2).

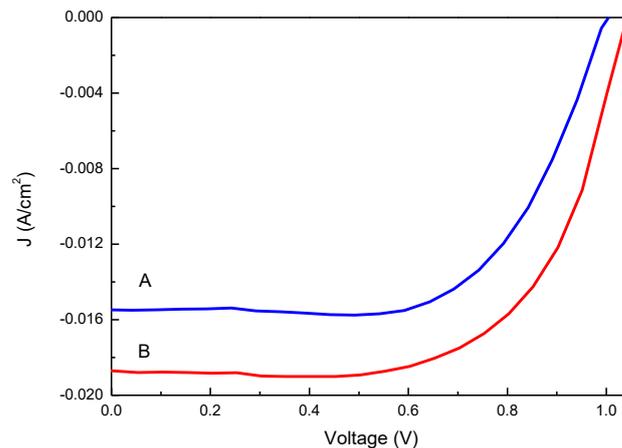


Figura 5. Curve J-V dei dispositivi realizzati con diversi complessi del Co (III) nello Spiro-OMeTAD

Tabella 2. Parametri fotovoltaici dei dispositivi realizzati a differenti percentuali di umidità relativa e con differenti drogaggi dello Spiro-OMeTAD

Device	Relative humidity (%)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)
A	40	15.6	1.00	63	10.1
B	40	18.7	1.04	65	12.6

2.2 Fabbricazione e caratterizzazione delle celle solari su nanorod di ZnO

2.2.1 Crescita di nanorod di ZnO su ZnO:Al

Una parte delle attività è stata focalizzata sullo sviluppo di nanorod di ZnO da utilizzare al posto del TiO₂ mesoporoso [7]. Tali nanorod sono stati cresciuti tramite chemical bath deposition (CBD) su un film di AZO (Al-doped ZnO) di spessore pari a 700 nm depositato su un substrato di vetro mediante sputtering (target ceramico altamente puro costituito dall'98% di ZnO e il 2% di Al₂O₃). Il film di AZO ha due funzioni nella cella: una è quella di essere un ossido trasparente conduttore (TCO) di ottima qualità messo a punto ed utilizzato come strato TCO anche nelle celle in silicio ad eterogiunzione; la seconda funzione è quella di agire come ottimo seme di nucleazione per i nanorod cresciuti da soluzione chimica [8]. Lo strato di AZO è stato trattato termicamente a 150°C per 30 minuti. I substrati di AZO alloggiati in un supporto di teflon sono stati immersi nella soluzione del precursore (figura 6). Le soluzioni utilizzate sono state preparate con differenti concentrazioni equimolari (25mM, 50mM, 70mM) di hexa-methylene-tetramine (HMTA, Aldrich 99%) e di zinc nitrate hexahydrate, Zn(NO₃)₂·6H₂O (Carlo Erba 99%) e sono state preparate in soluzione acquosa e agitate su un hot plate per 15 minuti.

La reazione di crescita dei nanorods di ZnO ha avuto la durata di 1 o 2 ore con lento stirring ad una temperatura prefissata. Nel processo di crescita impostato su due ore, dopo la prima ora, la soluzione è

stata sostituita con una nuova soluzione preparata seguendo sempre la stessa procedura. Alla fine del processo, l'array di nanorod di ZnO è stato rimosso dal bagno precursore, lavato diverse volte prima con acqua deionizzata, poi con etanolo e successivamente asciugato con flusso di azoto. La temperatura e il pH delle soluzioni sono state registrate diverse volte durante la sintesi con un pHmetro (Hanna Instruments) dotato di una sonda di temperatura. Il pH della soluzione è variato nell'intervallo 5,0 - 5,3 mentre la temperatura nell'intervallo 80-90 °C.

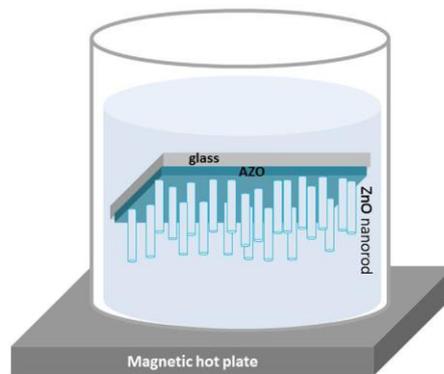


Figura 6. Schema dell'apparato usato per la crescita dei nanorods su substrato di vetro

Le caratteristiche morfologiche dei nanorod di ZnO sono state analizzate mediante l'apparato Dual Beam Quanta 200 3D della FEI, che è composto da una colonna di ioni altamente focalizzati (FIB) e una colonna elettronica (SEM) con filamento a tungsteno. Ciò ha permesso di valutare la lunghezza e il diametro dei ZnO nanorods. Le proprietà strutturali sono state determinate dalla diffrazione a raggi X (XRD). Per identificare l'orientazione e la cristallinità della geometria dei film sottili, è stato usato un diffrattometro Philips X'Pert MPD equipaggiato con tubo di Cu-sealed ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$). Le misure di trasmittanza sui nanorods di ZnO e sul film di AZO sono state fatte usando uno spettrometro UV/VIS/NIR (Lambda 900, Perkin-Elmer).

2.2.2 Ottimizzazione della qualità dei cristalli del seme di AZO

Le proprietà del film di AZO ed in particolare la loro cristallinità possono influenzare la crescita successiva dei nanorod di ZnO. Per investigare come cambia la cristallinità dell'AZO in funzione del processo di annealing, si sono registrati e messi a confronto spettri XRD di campioni di AZO as-deposited e sottoposti ad un processo di annealing eseguito a 150°C (temperatura spesso utilizzata nei processi di annealing delle celle solari complete di contatti metallici).

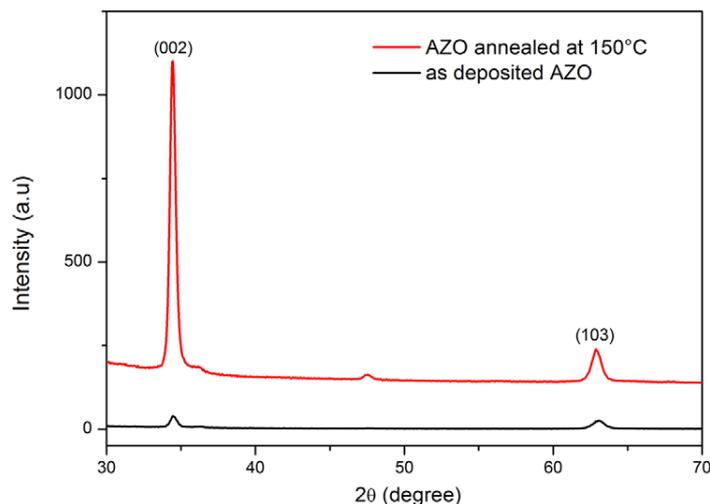


Figura 7. Spettri XRD del film di AZO trattato termicamente a 150°C (curva rossa) e as-deposited (curva nera)

Dalla figura 7 è evidente che entrambi i campioni mostrano una struttura esagonale di wurtzite di ZnO e che l'orientazione preferenziale dell'asse c è perpendicolare alla superficie, come chiaramente osservata dalla presenza di un più pronunciato picco di diffrazione di ZnO (002). Dopo il trattamento termico del film di AZO l'intensità del picco (002) aumenta e la larghezza totale a metà altezza (FWHM) si riduce da 0.53° a 0.45° , indicando un miglioramento nella qualità dei cristalli di AZO rispetto al film as-deposited. Sulla base di questi risultati, per avere dei buoni siti di nucleazione per la crescita dei nanorods di ZnO, l'AZO è stato prima trattato termicamente a 150°C e poi usato come seme per la deposizione chimica.

2.2.3 Effetti dei parametri di processo sulla crescita dei ZnO nanorods

La reazione chimica per la crescita di ZnO nanorods con zinco nitrato e esametiletetrammina (HMTA) è nota e ben descritta in letteratura [9]. Nella soluzione del precursore, gli ioni Zn^{2+} reagiscono con gli ioni OH^- che vengono rilasciati dall'idrolisi di HMTA, per formare un composto a base di Zn. Questo a sua volta si decompone in aggregati di ZnO cristallino che si depositano nel bulk della soluzione, essendo la reazione in fase omogenea. Se un seed layer è presente nella soluzione del precursore, alcuni cristalli di ZnO si depositano su di esso prima di precipitare in soluzione. Infatti, quando il seed layer (nel nostro caso il substrato AZO/glass) è stato immerso nella soluzione, i ZnO NRs sono cresciuti a partire dai grani di AZO e si sono ben orientati verticalmente grazie alla bassa tensione di interfaccia tra le specie in soluzione e i siti di nucleazione AZO dovuti allo stesso tipo di cristallo. Un seme di AZO favorisce quindi una nucleazione più veloce in fase eterogenea rispetto alle reazioni in fase omogenea. I nanorod di ZnO seguono la direzione dei nuclei cristallini presenti sull'AZO, consentendo una copertura uniforme ed una continuità elettrica attraverso tutta l'interfaccia di AZO/nanorod di ZnO. Pertanto la velocità di crescita dei nanorods dipende dalla reazione tra gli ioni Zn^{2+} e ioni OH^- le cui concentrazioni diminuiscono con l'avanzare dei tempi di reazione, modificandone la cinetica. La sintesi dei nanorod nella prima ora è lenta ed è indipendente dalla concentrazione iniziale (circa 2 nm min^{-1}). Il processo principale che si svolge nella fase iniziale potrebbe essere quello della formazione di nuclei di ZnO sul seme di AZO, facilitando la crescita dei nanorods. Dopo la prima ora, c'è un impoverimento delle specie ioniche. Se la stessa soluzione viene utilizzata per una seconda ora, il tasso di crescita è di 8 nm min^{-1} , mentre se nella seconda ora si sostituisce la soluzione vecchia con una nuova, il tasso aumenta a 32 nm min^{-1} a causa dell'aumento degli ioni liberi che consentono una crescita più veloce. La lunghezza e il diametro, degli array dei nanorod di ZnO, sono influenzati sia dalla concentrazione che dalla temperatura della soluzione. Per ottimizzare il tasso di crescita abbiamo valutato l'influenza della temperatura della soluzione. I risultati hanno evidenziato che il tasso di crescita aumenta a 90°C e ad alte concentrazioni del precursore, come riportato in tabella 3.

Tabella 3. Tasso di crescita per i nanrod di ZnO a differenti temperature e concentrazioni del precursore nella soluzione

Concentrazione del precursore (mM)	Tasso di crescita T = 80°C	Tasso di crescita T = 90°C
25	3	5
50	11	32
70	11	38

2.2.4 Caratterizzazione morfologica, strutturale e ottica di nanorod di ZnO

La figura 8 mostra gli spettri XRD dei campioni di nanorod di ZnO ottenuti da soluzioni con differenti concentrazioni del precursore, insieme allo spettro XRD del film di AZO di partenza.

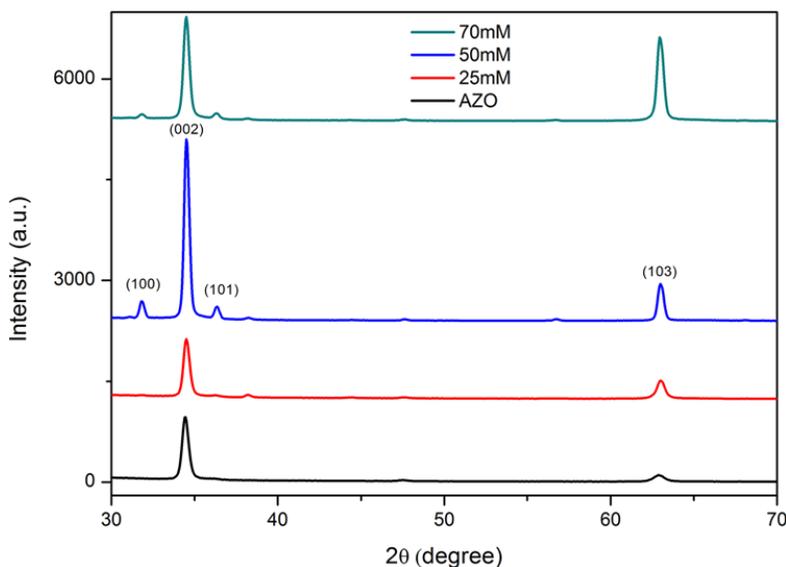


Figura 8. Spettro XRD del substrato di AZO e ZnO NRs cresciuti sullo strato di AZO usando differenti concentrazioni del precursore in soluzione

Tutti i campioni di nanorod di ZnO mostrano una struttura esagonale della wurtzite di ZnO, come è evidente dalla presenza del picco di intensità (002) corrispondente al piano di crescita lungo l’asse c perpendicolare alla superficie del substrato. L’intensità del picco aumenta con la concentrazione della soluzione fino a 50 mM, valore della concentrazione che quindi consente di ottenere una migliore cristallinità come confermato anche dal valore più basso di FWHM riportato in tabella 4

Tabella 4. Posizione del picco e FWHM calcolato dai dati XRD mostrati in figura 8

Campioni	Posizione picco 2θ (deg)	FWHM, θ (deg)
AZO	34.43	0.45
25 mM ZnO NRs	34.50	0.43
50 mM ZnO NRs	34.51	0.36
70 mM ZnO NRs	34.49	0.40

Lo spettro di XRD relativo ai campioni realizzati con la soluzione avente un concentrazione di 70mM, non mostra una crescita preferenziale lungo il piano (002), mentre la maggiore intensità del picco (103) può essere conseguenza di un disallineamento dei nanorod.

L'analisi morfologica conferma quest'ultima ipotesi, infatti i nanorods coprono interamente il substrato e sono verticalmente allineati a 25 mM (figura 10 (a,d) e 50 mM (figura 9 (b,e)) mentre i nanorod preparati a 70 mM (figura 9 (c,f)) mostrano una crescita più disordinata.

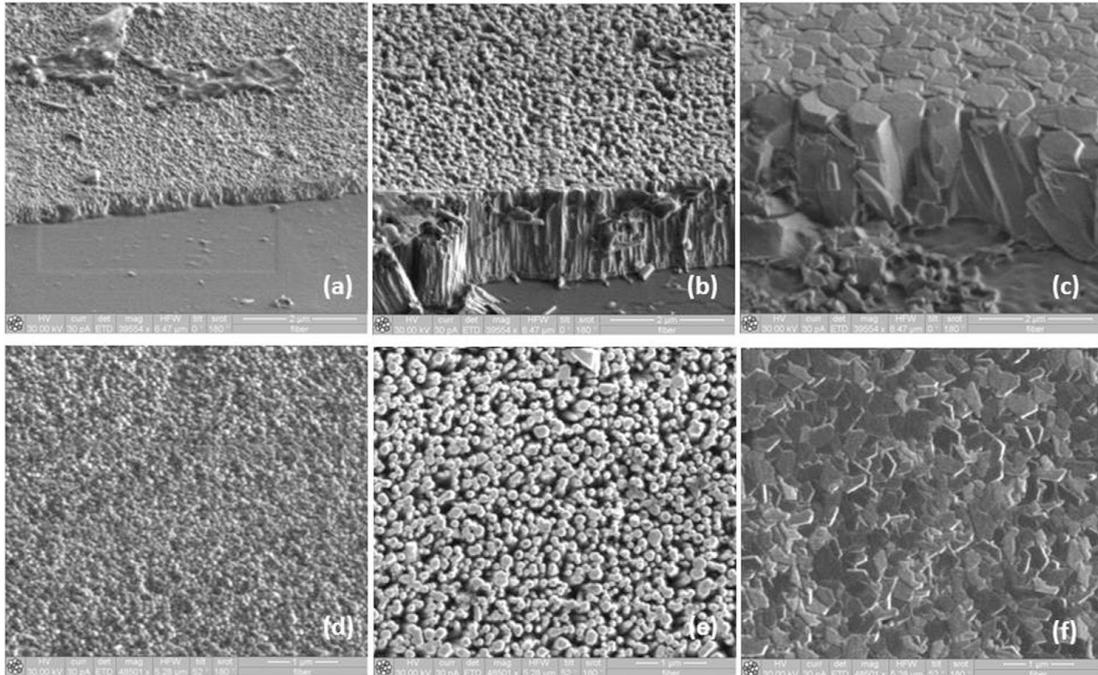


Figure 9. Immagine FIB (vista planare e cross section) del campione di ZnO nanorods ottenuti con differenti concentrazioni del precursore (a,d) 25 mM; (b,e) 50 mM (c,f) 70 mM

In figura 10 vengono infine mostrati gli spettri di trasmittanza dei film ZnO-nanorods/AZO acquisiti nell'intervallo di lunghezza d'onda 370-900 nm. Un valore di trasmittanza tipico, di circa l'80%, è stato misurato nel film di AZO nella regione del visibile/vicino agli infrarossi, mentre la trasmittanza dei nanorod di ZnO diminuisce con l'incremento della concentrazione del precursore a causa della crescente lunghezza e larghezza dei nanorod.

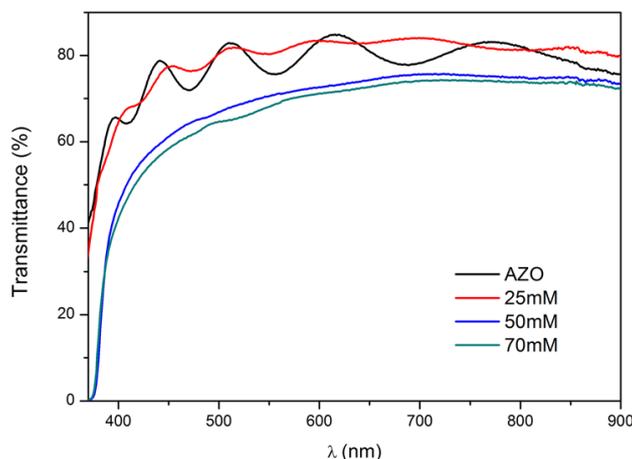


Figura 10. Spettri di trasmissione dello strato AZO seed e ZnO NRs preparati a diverse concentrazioni

2.2.5 Deposizione della perovskite e realizzazione delle celle solari

Il film di perovskite ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) è stato depositato su ZnO-nanorods/AZO/vetro seguendo una deposizione sequenziale a due fasi. La deposizione è avvenuta sotto cappa ad una temperatura di 22 °C e con un flusso dinamico di azoto inerte che ha mantenuto l'umidità relativa nell'intervallo fra il 30% al 40%. Il primo precursore è stato preparato con una concentrazione 1M di PbI_2 (Aldrich, 99%) in dimethylformamide e agitato per un'ora a 70 °C. La soluzione di PbI_2 è stata depositata mediante spin-coating. Il secondo precursore, lo ioduro di metilammonio (MAI), è stato sintetizzato facendo reagire metilamina (33% in peso in etanolo assoluto, Aldrich) con acido iodidrico (57% in peso in acqua, Aldrich) in etanolo, sotto flusso di azoto, a temperatura ambiente per 2 ore. Il precipitato è stato recuperato evaporando i solventi. Lo ioduro di metilammonio ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$) è stato essiccato a temperatura ambiente sotto vuoto per tutta la notte [9]. La conversione della perovskite è stata ottenuta attraverso l'immersione nella soluzione di MAI/IPA (10 mg ml^{-1}) per 15 minuti. I campioni sono stati poi lavati con alcool isopropilico e asciugati. L'HTM, soluzione di 75 mg ml^{-1} di 2,2',7,7'-tetrakis (N,N-di-p-methoxyphenylamine)9,9'-spirobifluorene (Spiro-OMeTAD) in clorobenzene drogata con 8 μl di tert-butylpyridine e 12 μl di lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide salt (Li-TFSI) (520 mg in 1 ml di acetonitrile), è stato depositato mediante spin-coating. I dispositivi sono stati completati con un elettrodo di Au, dello spessore di 100 nm, depositato attraverso evaporazione a fascio elettronico in condizioni di alto vuoto. L'area attiva di ciascuna cella solare è di $0,1 \text{ cm}^2$. L'architettura della cella solare è schematizzata in figura 11.

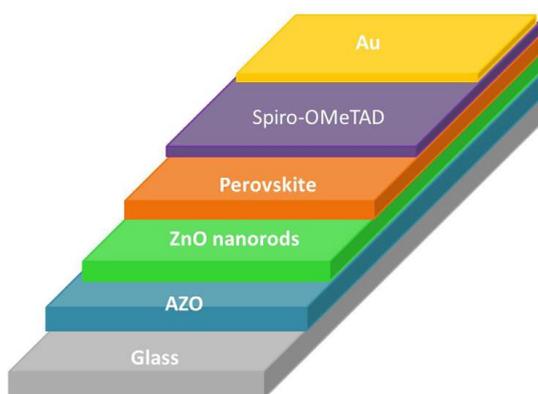


Figura 11. Architettura di una cella solare a perovskite con AZO come TCO e seme di crescita dei nanorod di ZnO.

2.2.6 Caratterizzazione delle celle solari a perovskite

Differenti serie di celle solari a perovskite sono state realizzate e caratterizzate, in figura 12 è mostrata una tipica cross-section del dispositivo realizzata con il FIB: sotto lo strato di platino realizzato prima di procedere allo scavo tramite fascio ionico sono evidenti gli strati di HTM, perovskite, nanorod di ZnO su substrato AZO/glass.

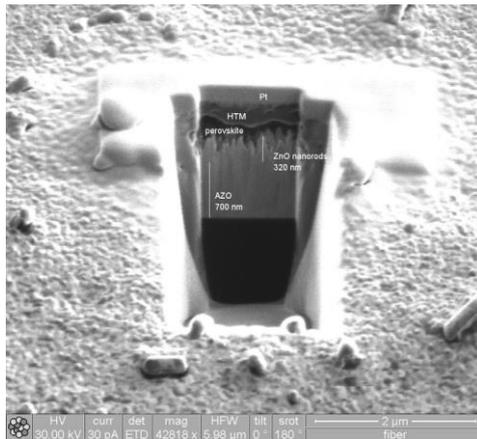


Figura 12. Tipica cross-section eseguita con il FIB, di una cella solare a perovskite

Tabella 5. Parametri fotovoltaici delle celle e dimensioni dei nanorod di ZnO

Concentrazione nitrato di zinco/HMTA (mM)	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)	Lunghezza nanorod (nm)	Larghezza nanorod (nm)
25	700	13.8	39.7	3.8	420	50
50	808	16.0	53.2	7.0	1970	120
70	778	8.4	36.4	2.4	2400	760

Le prestazioni fotovoltaiche dei migliori dispositivi e le dimensioni dei nanorod sono riportate nella tabella 5. L'efficienza dei dispositivi realizzati con soluzione di concentrazione 25 mM è molto bassa probabilmente perché il film di perovskite non riempie lo scaffold in quanto i nanorod crescono molto compatti (fig. 9a e 9d). Ciò impedisce un buona raccolta delle cariche fotogenerate, determinando una bassa efficienza delle celle solari realizzate in queste condizioni. Lo stesso problema è presente anche quando i nanorod sono ottenuti con una soluzione precursore a 70 mM. Anche in questo caso l'array è molto denso e non consente alla perovskite di infiltrarsi fra i nanorods (figure 9 (c) e (f)). I migliori risultati sono stati ottenuti con celle solari basati su ZnO NRs cresciuti in soluzioni con concentrazione del precursore di 50 mM. Infatti, in questo caso i nanorod di ZnO sono ben ordinati e separati l'uno dall'altro favorendo una buona infiltrazione della perovskite all'interno (fig. 9b e 9e). Nella figura 13 è riportata a sinistra la curva J-V e a destra la EQE del miglior dispositivo realizzato (concentrazione del precursore di 50mM).

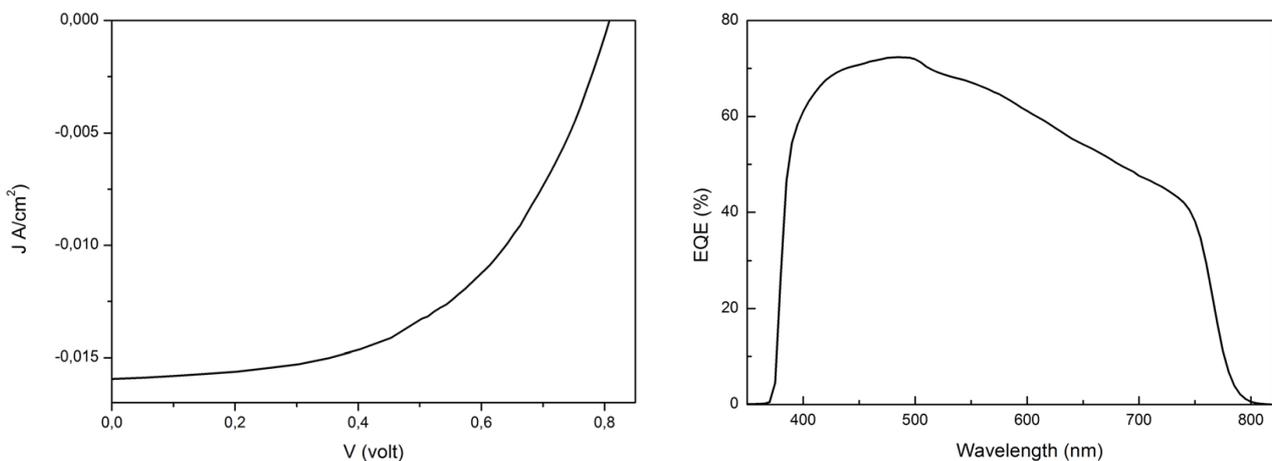


Figura 13. Curva J-V (sinistra) ed EQE (destra) della cella solare a perovskite su ZnO nanorods cresciuti in 50 mM di soluzione precursore

Per questo dispositivo è stata raggiunta una efficienza del 7.0% che a nostra conoscenza è il migliore valore ottenuto per celle solari a perovskite con ETM a base di nanorod di ZnO, fabbricate e caratterizzate in ambiente non controllato e senza essere incapsulate.

Preliminari test di stabilità sono stati realizzati misurando le prestazioni delle celle dopo 20 giorni, conservando i dispositivi sottovuoto fra una misurazione e l'altra (fig. 14). I dati mostrano una leggera diminuzione dal 7% al 6.9% evidenziando quindi una buona stabilità nelle performance.

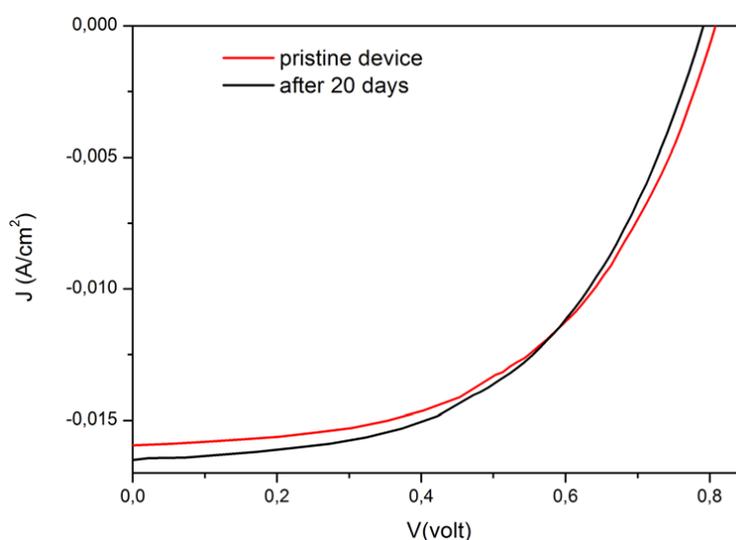


Figura 14. Confronto di curve J-V misurate sulla cella solare realizzata su ZnO nanorods subito dopo la realizzazione (curva rossa) e dopo 20 giorni (curva nera).

2.3 Progettazione, acquisto e installazione di un sistema composto da due glove box per la fabbricazione di celle solari a perovskite in ambiente inerte e controllato

Parallelamente alle attività sperimentali descritte nelle sezioni precedenti si è provveduto a progettare, acquistare e installare un sistema composto da due glove box che permetteranno di realizzare dispositivi sia in ambiente inerte che in umidità controllata. Gli studi svolti hanno infatti evidenziato la necessità di rifornirsi di un'appropriata attrezzatura che possa consentire un controllo accurato delle condizioni ambientali in cui si eseguono i vari step di processo.

Le due glove box hanno, quindi, funzionalità diverse:

- la prima glove box (standard glove box) 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) permette di operare in condizioni di atmosfera inerte N_2 , oppure aria dry, dotata di un sistema di controllo automatico per la regolazione dell'umidità relativa che potrà essere scelta dall'operatore in un range che va dal 5% al 70%.

Le due glove box, che compongono il sistema, sono connesse tra di loro attraverso una precamera, con connessione a "T" chiusura a tenuta. Nella precamera è inserito un piatto interno a scorrimento per facilitare il passaggio di materiali da una box all'altra. Le due glove box possono essere controllate da remoto, tramite applicazione software, in modo da verificare il corretto funzionamento conoscendo quindi in tempo reale i valori, per esempio, di ossigeno, umidità relativa, pressione. Per fabbricare dispositivi all'interno della "humidity glove box" è stato necessario acquistare uno spin coater e una piastra inseriti nella suddetta glove box. La "standard glove box" ha quattro guanti ambidestri, è modulare, con la possibilità di smontare i singoli pannelli laterali, che dovranno essere a tenuta tramite o-ring, per consentire future espansioni delle glove-box con camere aggiuntive. La glove box ha 1) un sistema di purificazione per lavorare in condizioni di atmosfera inerte (p.e. N_2) con $O_2 < 1\text{ppm}$ e $H_2O < 1\text{ppm}$, 2) un sistema di controllo a microprocessore in cui è possibile lavorare in modalità "risparmio energetico" regolando la pressione,

disattivando automaticamente la pompa da vuoto, riattivazione programmata, riduzione programmata del ventilatore, disattivazione automatica della lampada e settaggio automatico della soglia ossigeno e umidità/portata ventilatore, 3) un display per la lettura dei livelli e il loro settaggio, 4) un sistema di filtrazione solventi caricato a carbone attivo. La *Humidity control glove box*, 3 guanti ambidestri, ha le stesse specifiche tecniche della “standard glove box” con in più un sistema di umidificazione integrato in grado di produrre livelli di umidità relativa in un range tra il 5% e il 70 % in un ambiente che potrà avere atmosfera inerte di N₂ oppure aria dry, con sensore dedicato per la misura dell’umidità relativa. Il sistema è realizzato in modo da garantire la stabilità del valore di umidità relativa quando raggiunto per almeno 8 hr. Il sistema è stato installato alla fine di giugno nei laboratori dell’ENEA di Portici (figura 15) e consentirà di eseguire uno studio approfondito dell’influenza che le condizioni ambientali hanno sulle celle a base di perovskite.



Figura 15. Sistema composto da due glove box

3 Conclusioni

In questa annualità l’attività sulle perovskiti è proseguita con la fabbricazione e caratterizzazione, fuori glove box e senza incapsulamento, di celle a base di perovskite del tipo CH₃NH₃PbI₃. Sono state utilizzate due architetture di celle: la prima è una configurazione standard del tipo vetro/FTO/c-TiO₂/m-TiO₂/perovskite/Spiro-OMeTAD/Au; la seconda ha utilizzato come strato ETM nanorod di ZnO cresciuti su AZO, dove quest’ultimo funge sia da elettrodo frontale trasparente che da seme per la crescita tramite deposizione chimica dei nanorod di ZnO.

Una parte dello studio ha indagato le procedure di misura da utilizzare per ottenere una stima corretta dell’efficienza dei dispositivi. Si è valutato che l’acquisizione dello spettro EQE prima della curva caratteristica J-V può consentire una corretta valutazione della J_{sc} del dispositivo, favorendo una stima più corretta dei parametri fotovoltaici. Con un protocollo più accurato di misura dei dispositivi e ottimizzando il drogaggio dello Spiro-OMeTAD, sono state realizzate celle in configurazione standard la cui massima efficienza è stata pari al 12.6% con un’umidità relativa del 40%.

Per la serie di celle realizzate in configurazione semplificata dove l’AZO è stato usato sia come ossido trasparente conduttivo che come seme per la crescita dello strato ETM di nanorod di ZnO, è stato provato che la combinazione di questi materiali può essere utilizzata al posto di FTO/TiO₂. Ottimizzando il processo di crescita dei nanorod di ZnO, sono state ottenute celle con un’efficienza massima del 7% e una buona stabilità delle prestazioni per più di 20 giorni. Il valore di efficienza ottenuto è più alto di quanto riportato

in letteratura e pertanto può essere considerato come un promettente risultato per lo sviluppo di celle solari basate su nanorod-ZnO /AZO.

E' stata, infine progettata, acquistata ed installata un'attrezzatura costituita da due glove box, una "standard glove box" ed una "humidity glove box" che consentirà di eseguire uno studio approfondito dell'influenza che le condizioni ambientali hanno sulle celle a base di perovskite.

4 Riferimenti bibliografici

- [1] Tress, W., Marinova, N., Moehl, et al.: "Understanding the rate-dependent J–V hysteresis, slow time component, and aging in CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells: the role of a compensated electric field" *Energy Environ. Sci.*, 2015, 8, pp. 995-1004.
- [2] Snaith, H. J., Abate, A., Ball, J. M., et al.: "Anomalous Hysteresis in Perovskite Solar Cells", *J. Phys. Chem. Lett.* 2014, 5, pp. 1511–1515.
- [3] Unger, E. L., Hoke, E. T., Bailie, C. D., et al.: "Hysteresis and transient behaviour in current-voltage measurements of hybrid-perovskite absorber solar cells", *Energy Environ. Sci.*, 2014, 7, pp. 3690 - 3698.
- [4] Wang H, Yan L, Liu J, Li J and Wang H 2016 Fabrication of well-aligned ZnO nanorod photoanodes for perovskite solar cells *J. Mater.Sci., Mater. Electron.* 27 6872–80.
- [5] Kim, H. S., Park, N.G.: "Parameters affecting I-V hysteresis of CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells: Effects of perovskite crystal size and mesoporous TiO₂ layer," *J. Phys. Chem. Lett.*, 2014, 5, pp. 2927–2934.
- [6] Zou, Y., Holmes, R.J., "Temperature-Dependent Bias Poling and Hysteresis in Planar Organo-Metal Halide Perovskite Photovoltaic Cells" *Adv. Energy Mater.* 2016, 6, 1501994.
- [7] Chandiran A K, Abdi-Jalebi M, Nazeeruddin M K and Graetzel M 2014 Analysis of electron transfer properties of ZnO and TiO₂ photoanodes for dye-sensitized solar cells *ACS Nano* 8 2261–8.
- [8] Song J and Lim S 2006 Effect of seed layer on the growth of ZnO nanorods *J. Phys. Chem. C* 111 596–600.
- [9] Strano V, Urso R G, Scuderi M, Iwu K O, Simone F, Ciliberto E, Spinella C and Mirabella S 2014 Double role of HMTA in ZnO nanorods, *J. Phys. Chem C*, 118 28189-95.

5 Abbreviazioni ed acronimi

HTM	hole transport material (materiale trasportatore di lacune)
ETM	electron transport material (materiale trasportatore di elettroni)
FTO	fluorine doped tin oxide (ossido di stagno drogato fluoro)
c-TiO ₂	biossido di titanio compatto oppure blocking
m-TiO ₂	biossido di titanio mesoporoso oppure <i>scaffolding</i>
MAI	ioduro di metillammonio
CH ₃ NH ₃ PbI ₃	perovskite ad alogenuri di piombo
J-V	densità di corrente-tensione
EQE	efficienza quantica esterna
DMF	dimetilformammide
IPA	alcool isopropilico
V _{oc}	tensione di circuito aperto
J _{sc}	densità di corrente di corto circuito

PCE	efficienza di conversione di potenza
FF	fill factor
AZO	ossido di zinco drogato alluminio
HMTA	esametilenetetrammina
FIB	Focused Ion Beam
C.H.O.S.E.	Centre for Hybrid and Organic Solar Energy