



Ricerca di Sistema elettrico

Realizzazione di celle tandem perovskite/c-Si

E. Lamanna, F. Matteocci, M. Tucci, A. Di Carlo

REALIZZAZIONE DI CELLE TANDEM PEROVSKITE/c-Si

E. Lamanna, F. Matteocci, A. Di Carlo (Università degli Studi di Roma "Tor Vergata" - Dipartimento di Ingegneria Elettronica)
M. Tucci (ENEA)

Settembre 2016

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2015

Area: Generazione di Energia Elettrica con Basse Emissioni di Carbonio

Progetto: Ricerca su Tecnologie Fotovoltaiche Innovative

Obiettivo: Celle solari a base di film sottili innovativi di perovskiti e kesteriti "Sviluppo di architetture di dispositivo per celle tandem ad alta efficienza"

Responsabile del Progetto: Paola Delli Veneri, ENEA



Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Celle solari a base di perovskite ibrida organico/inorganico ad alta efficienza per celle tandem perovskite/c-Si"

Responsabile scientifico ENEA: Vera la Ferrara



Responsabile scientifico Università degli Studi di Roma "Tor Vergata": Aldo Di Carlo

Indice

| | |
|--|---|
| SOMMARIO..... | 4 |
| 1 INTRODUZIONE | 5 |
| 2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI..... | 5 |
| 2.1 CELLA TANDEM | 5 |
| 2.2 STRUTTURA DI UN DISPOSITIVO PSC..... | 8 |
| 2.3 PSC PLANARI A BASSA TEMPERATURA..... | 9 |
| 2.4 ANALISI DELLA TRASMITTANZA DEGLI STRATI DELLA PSC..... | 15 |
| 2.5 REALIZZAZIONE DELLE TANDEM | 16 |
| 3 CONCLUSIONI..... | 18 |
| 4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI | 19 |
| 5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI..... | ERRORE. IL SEGNA LIBRO NON È DEFINITO. |

Sommario

Il presente lavoro è volto alla realizzazione e alla caratterizzazione di celle solari a base di perovskite per applicazione in configurazione tandem con celle al silicio ad eterogiunzione silicio amorfo silicio cristallino. In questo rapporto sono riportate le caratteristiche peculiari delle celle tandem realizzate in configurazione a 2 terminali e le ottimizzazioni svolte sulla cella a perovskite in termini di materiali e tecniche di fabbricazione. In particolare sono state studiate le caratteristiche della cella a perovskite in termini di morfologia e trasmittanza degli strati costituenti al fine di realizzare una top cell che limiti gli assorbimenti parassitici senza peggiorare le prestazioni fotovoltaici. Peculiare attenzione è stata rivolta all'ottimizzazione di un processo a bassa temperatura in grado di preservare gli strati della cella ad eterogiunzione. I risultati ottenuti sono promettenti ed attualmente consentono il raggiungimento di efficienze di conversione pari al 12.7% utilizzando una temperatura di processo pari a 120°C nelle preparazione della perovskite e dello strato trasportatore di lacune. Sono state realizzate celle tandem perovskite/c-Si a due terminali, accoppiando meccanicamente le due celle componenti. Sui primi prototipi realizzati è stata misurata un'efficienza massima pari al 15.4%. Gli sviluppi futuri riguarderanno la realizzazione di una cella tandem monolitica sfruttando le tecniche di deposizione dell'ETL mediante sputtering a bassa temperatura di TiO_2 ed altri semiconduttori come l'ossido di stagno SnO_2 e l'ossido di zinco ZnO .

1 Introduzione

In questo rapporto tecnico si riportano i risultati ottenuti riguardo l'ottimizzazione di celle tandem perovskite/silicio accoppiate meccanicamente e la realizzazione di una cella a perovskite sfruttando la tecnica "vapor assisted solution process" mediante processo a bassa temperatura.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Cella tandem

In un dispositivo tandem il dispositivo a gap più larga viene impiegato come cella frontale, in modo tale che la radiazione con lunghezza d'onda maggiore raggiunga il dispositivo posto sul retro, mentre gran parte della radiazione con frequenza maggiore viene assorbita dalla cella frontale. Nel caso in esame la perovskite impiegata (MAPbI_3) ha una gap di 1.57 eV, mentre il silicio di 1.12 eV: dunque il dispositivo a perovskite viene posto davanti a quello in silicio, così che la radiazione incidente attraversi tutti gli strati della cella a perovskite prima di raggiungere il silicio. Il corretto funzionamento della cella tandem risiede in due punti fondamentali:

- 1) gli elettroni e le lacune che si muovono verso il contatto delle due celle top e bottom deve essere ricombinante;
- 2) è necessario evitare la formazione di barriere indesiderate fra i due dispositivi in modo da assicurare la massima tensione possibile, dato che il dispositivo tandem sfrutta maggiormente la fototensione piuttosto che la fotocorrente per realizzare alta efficienza.

In figura 1 si riporta lo schema di principio in sezione della cella perovskite/silicio con la relativa distribuzione delle bande di energia dei materiali che si vogliono utilizzare per la realizzazione pratica.

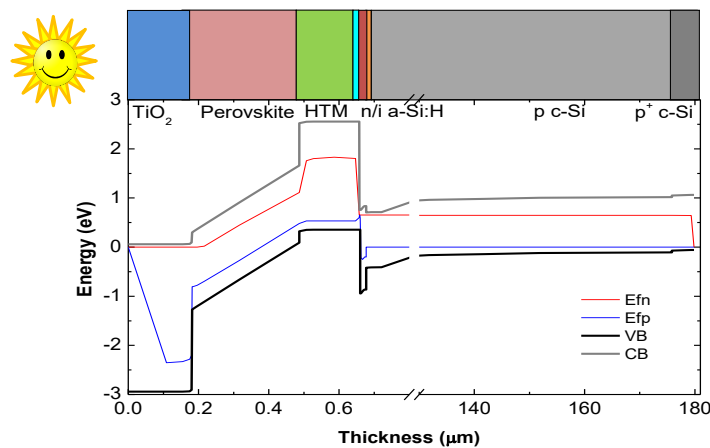


Figura 1. schema della cella tandem da realizzare e distribuzione delle bande di energia in presenza di irraggiamento solare AM1.5G

In particolare il diagramma a bande è ottenuto mediante simulazione numerica facendo riferimento alle proprietà dei singoli materiali riportate in Tabella 1. In base alle simulazioni numeriche del trasporto e della fotogenerazione nel dispositivo, effettuate a partire dal diagramma a bande di Figura 1, è possibile in linea di principio ottenere una efficienza di conversione fotovoltaica del dispositivo tandem anche superiore al 30%¹.

Tabella 1. Proprietà dei materiali utilizzate nella simulazione del diagramma a bande di Figura 1

| material | Energy gap Eg (eV) | Electron affinity χ (eV) | Thickness t (nm) | Mobility $\mu_{n,p}$ (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹) | Carrier density N (cm ⁻³) | Density of states DoS (cm ⁻³) |
|------------------|-----------------------|----------------------------------|---------------------|--|--|--|
| TiO ₂ | 3 | 4 | 180 | 100,50 | 1x10 ¹⁸ | 2.5x10 ¹⁵ |
| Perovskite | 1.57 | 3.8 | 320 | 10,1 | - | 2.5x10 ¹⁵ |
| HTM | 2.2 | 3 | 160 | 10,1 | 1x10 ¹⁸ | 5x10 ¹⁵ |
| interlayer | - | - | 2 | 10000 | 1x10 ²¹ | - |
| n a-Si:H | 1.72 | 3.9 | 10 | 1,0.1 | 1x10 ¹⁹ | 1x10 ¹⁷ |
| i a-Si:H | 1.72 | 3.9 | 5 | 1,0.1 | - | 5x10 ¹⁵ |
| c-Si | 1.124 | 4.05 | 1.8x10 ⁵ | 1107,424 | 1x10 ¹⁶ | 1x10 ¹⁰ |

La scelta degli spessori in gioco nella cella top riveste un ruolo fondamentale per definire le fotocorrenti che potranno essere generate dai due dispositivi Top e bottom durante l'esposizione al sole. Per valutare le spettralmente fotocorrenti in gioco nelle due celle è necessario valutare l'efficienza quantica esterna (EQE) della cella tandem. Dal grafico delle EQE di uno dei primi dispositivi tandem, realizzata in collaborazione con il gruppo di ricerca DTE-FSN-TEF del Centro ENEA della Casaccia di Roma, mostrato in Figura 2, si nota come i due spettri di assorbimento siano complementari: la perovskite assorbe nella regione spettrale con lunghezza d'onda 400-800 nm, mentre il silicio può assorbire nella regione dell'infrarosso.

La scelta del dispositivo in silicio cristallino richiede che esso sia realizzato con una tecnologia che consenta di massimizzare l'assorbimento delle lunghezze d'onda comprese tra i 700 e i 1200 nm, in modo tale che la corrente fotogenerata dal dispositivo in silicio non sia minore rispetto a quella della cella a perovskite, poiché la corrente dell'intero sistema tandem sarà limitata dal dispositivo meno performante per via della connessione serie tra i due.

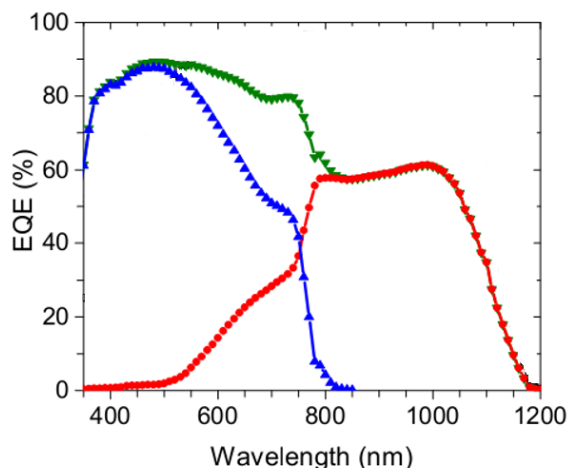


Figura 2. EQE della cella a perovskite (blu), della cella in silicio (rosso) e della cella tandem (verde).

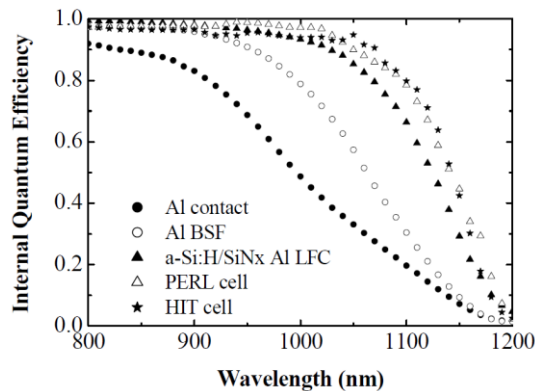


Figura 3. Confronto tra le efficienze quantiche interne di diverse tecnologie in silicio nell'IR.

Dalle misure di efficienza quantica interna mostrate in Figura 3 si può notare come le tecnologie più adatte allo scopo sono le celle PERL/PERC e le celle ad eterogiunzione (HIT). Si è scelto inoltre di utilizzare un dispositivo ad eterogiunzione silicio amorfo silicio cristallino in quanto garantisce una tensione di circuito aperto (V_{oc}) maggiore rispetto ad una cella convenzionale in silicio.

I dispositivi tandem perovskite/c-Si sono stati ottenuti mediante accoppiamento meccanico tra le due celle al fine di realizzare una struttura a 2 terminali, nella quale le celle sono connesse elettricamente in serie. Il dispositivo in silicio cristallino e quello a perovskite sono stati ottimizzati in modo indipendente e il contatto ohmico tra i due è stato ottenuto facendo toccare l'elettrodo frontale del dispositivo in silicio e quello posteriore della PSC (*Perovskite Solar Cell*) realizzato mediante *sputtering* di ITO, garantendo, dunque, la semitrasparenza dello stesso per fare in modo che la radiazione incidente possa raggiungere anche la cella sottostante¹. La struttura della tandem è schematizzata in figura 4.

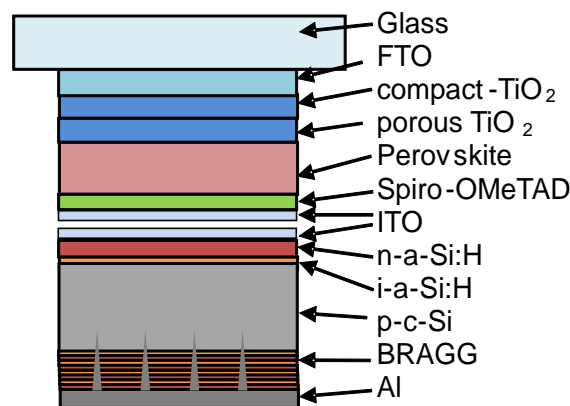


Figura 4. Schema della sezione della tandem meccanicamente accoppiata a 2 terminali.

Nel caso specifico lo strato di ITO è stato depositato in condizioni differenti sulla cella in silicio rispetto alla cella a perovskite in modo da ottenere due diverse workfunction per lo stesso tipo di film di ITO. In particolare sulla cella in silicio è stato depositato lo strato di ITO a temperatura di 200°C in modo che la sua workfunction fosse la più bassa possibile (4.4eV) così da allinearsi al livello di Fermi dello strato emettitore di tipo n-a-Si:H; invece sulla cella a perovskite lo strato di ITO è stato depositato a temperatura ambiente (25°C) in modo da ottenere una workfunction di circa 5eV tale da allinearsi meglio con il livello di Fermi nel film di Spiro-OMeTAD, semiconduttore di tipo p. Una volta realizzata la cella tandem. Il contatto fra i due film di ITO è di tipo ohmico in quanto i due film di ITO pur aventi workfunction diverse si comportano come un contatto di tipo metallico fra loro. Nella Figura 5 è riportata la Workfunction Φ_{ITO} dello strato di ITO al variare della temperatura di deposizione².

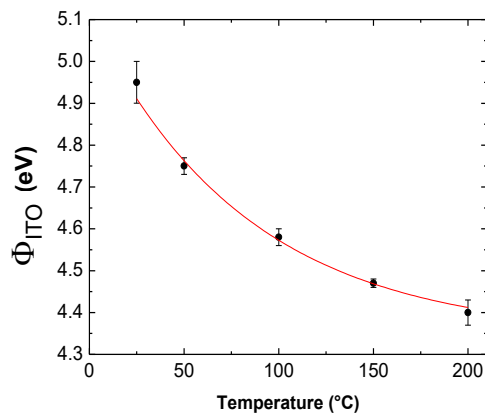


Figura 5. Variazione della Φ_{ITO} in funzione della temperatura di deposizione.

2.2 Struttura di un dispositivo PSC

La struttura di un dispositivo fotovoltaico a perovskite che garantisce attualmente le migliori performance è quella mesoscopica, la cui realizzazione inizia da un substrato di vetro reso conduttivo da uno strato di FTO sul quale viene depositato uno strato trasportatore di elettroni (ETL) compatto di 50 nm di diossido di titanio o titania (TiO_2) che, in virtù della maggiore mobilità elettronica rispetto a quella delle lacune, si occupa del trasporto selettivo degli elettroni fino al contatto di FTO. Al fine di favorire l'estrazione delle cariche tramite l'aumento della superficie di contatto con il materiale attivo, viene depositato anche uno strato mesoporoso di TiO_2 di 150 nm circa, in modo tale che la perovskite possa cristallizzare sia all'interno dei pori, che al di sopra di suddetto strato, formando un *capping layer* di circa 300 nm. La funzione di strato trasportatore di lacune (HTM) viene svolta dal 2,2',7,7'-tetrakis (*N,N*-di-*p*-metoxyphenyl-amine)9,9'-spirobifluorene (più comunemente noto come spiro-OMeTAD) consentendo che le lacune possano raggiungere il catodo in oro³. La struttura appena descritta è schematizzata in Figura 6.

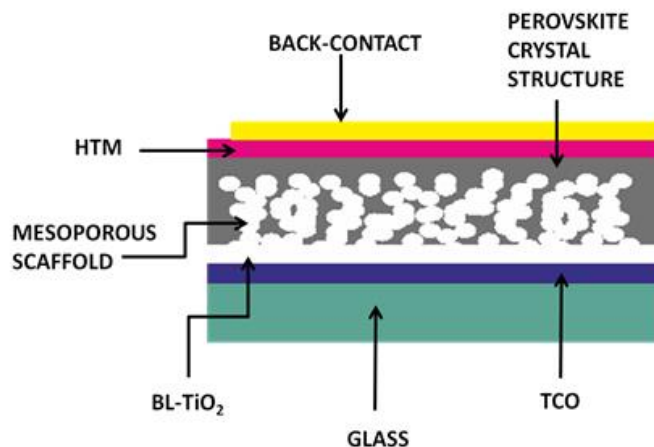


Figura 6. Schema della struttura mesoporosa per un dispositivo PSC.

In alternativa alla struttura mesoscopica, trova molto impiego anche quella planare, la quale prevede la deposizione dello strato di perovskite direttamente su quello compatto di titania, eliminando, quindi, lo strato mesoporoso la cui realizzazione prevede il raggiungimento di temperature elevate (450°C). L'efficienza di tali dispositivi è ancora leggermente inferiore rispetto a quella dei dispositivi che presentano lo strato mesoporoso⁴.

2.3 PSC planari a bassa temperatura

Per la realizzazione di dispositivi PSC da impiegare come cella frontale di una tandem monolitica risulta comunque utile sviluppare un processo a bassa temperatura in modo tale da non inficiare la passivazione dell'*emitter* della cella in silicio sottostante. A tal proposito, però, si rende necessaria anche la sostituzione del TiO_2 come ETM per via del processo di deposizione dello strato compatto di titania che avviene mediante spray pirolisi a 450°C .

Il primo tentativo di realizzare un processo a bassa temperatura è stato effettuato utilizzando uno strato di ossido di zinco (ZnO) come ETL. La valutazione delle potenzialità di questo materiale è stata fatta mediante caratterizzazioni riguardo lo spessore, la trasmittanza e le proprietà di rettificazione di uno strato di ZnO depositato mediante *spin coating* di una soluzione di acetilacetato di zinco (Zn(ACAC)) in etanolo, testando diverse concentrazioni della soluzione e diverse velocità di rotazione dello *spin coater*:

- Due soluzioni sono state preparate dissolvendo rispettivamente 20 mg/ml e 30 mg/ml di Zn(ACAC) in etanolo.
- Le soluzioni sono state depositate alle velocità di 500 rpm, 750 rpm e 1000 rpm.
- L'annealing è stato effettuato a 150°C per 30 minuti.

Nella figura 7 sono riportate le misure di trasmittanza al variare delle soluzioni preparate. Lo spessore degli strati ottenuti è compreso tra i 20 nm e i 40 nm. Gli strati ottenuti dalla soluzione più concentrata sembrano fornire una maggiore trasmittanza: questa peculiarità consentirebbe di utilizzare questo materiale anche come strato anti riflesso e comunque non introduce assorbimenti parassitici che possano minare le prestazioni del dispositivo.

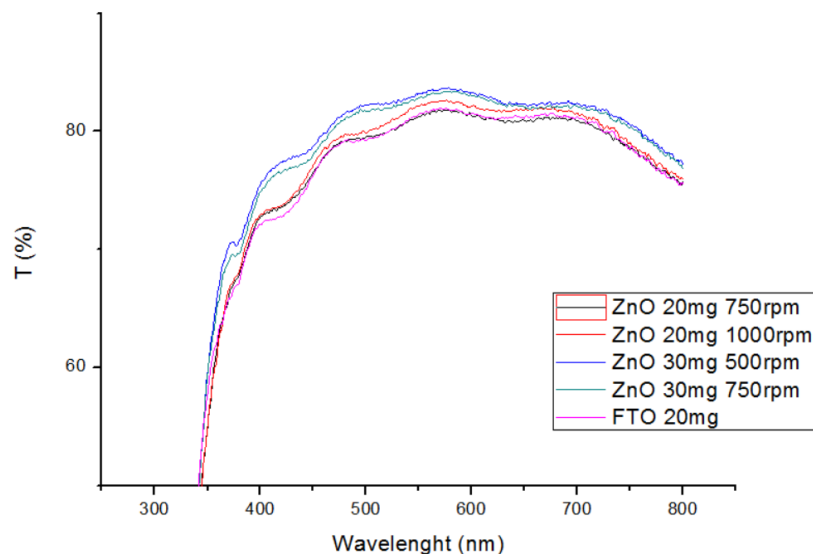


Figura 7. Misure di trasmittanza degli strati di ossido di zinco direttamente su FTO.

Le misure di I-V in dark hanno evidenziato un comportamento debolmente rettificante: dunque è stato deciso di tentare la realizzazione di un dispositivo mediante la tecnica del *solvent engineering*, una variante della deposizione *single step*⁵. Sfortunatamente, come è possibile evincere dalla figura 8, la deposizione non ha avuto esito positivo, dal momento che durante l'*annealing* pochi secondi dopo la cristallizzazione della perovskite i campioni hanno nuovamente cambiato aspetto assumendo un colore giallo, evidenziando il fatto che lo ioduro di piombo (PbI_2) si fosse depositato senza legarsi al MAI.

La procedura è stata ripetuta su dei substrati sui quali sono stati depositati tramite *sputtering* uno strato di ossido di zinco drogato alluminio (AZO) seguito da uno strato di ossido di zinco intrinseco. Questo per "simulare" il substrato sul quale sarebbe potuta avvenire la deposizione in caso di realizzazione di una tandem monolitica in cui l'AZO avrebbe agito da strato di ricombinazione e lo ZnO sarebbe stato l'ETL della

cella a perovskite. Il risultato è stato il medesimo e la cristallizzazione della perovskite non è avvenuta correttamente. Entrambi i tentativi hanno evidenziato un'incompatibilità tra l'ossido di zinco e la perovskite depositata mediante procedura *single step*.

Per ovviare a tale problema il lavoro si è concentrato sull'ottimizzazione della perovskite doppio step mediante tecnica "vacuum-vapor assisted solution processing" (V-VASP). Il principale vantaggio di questa tecnica è la possibilità di lavorare in aria senza l'utilizzo di un'atmosfera inerte come la glove box. In questo caso la conversione dello strato di PbI_2 in perovskite $CH_3NH_3PbI_3$ avviene utilizzando una camera in basso vuoto al fine di limitare l'esposizione all'umidità. L'esperimento svolto si è rivolto allo studio dei solventi utilizzati per la preparazione della soluzione di PbI_2 (di cui DMF, il GBL e il DMSO), i quali sono cruciali per ottenere una morfologia ottimale del PbI_2 al fine di ottimizzare la crescita della perovskite durante il secondo step. Le fasi di realizzazione della cella solare mediante tecnica V-VASP viene riportata in Figura 9.

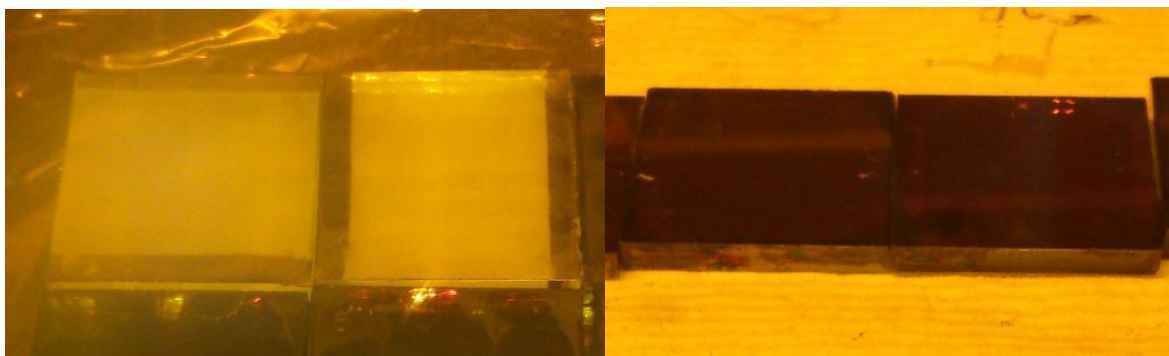


Figura 8. A sinistra i campioni con ZnO sui quali non è avvenuta la cristallizzazione della perovskite. A destra i campioni su TiO_2 con il film di perovskite formatosi in modo uniforme.

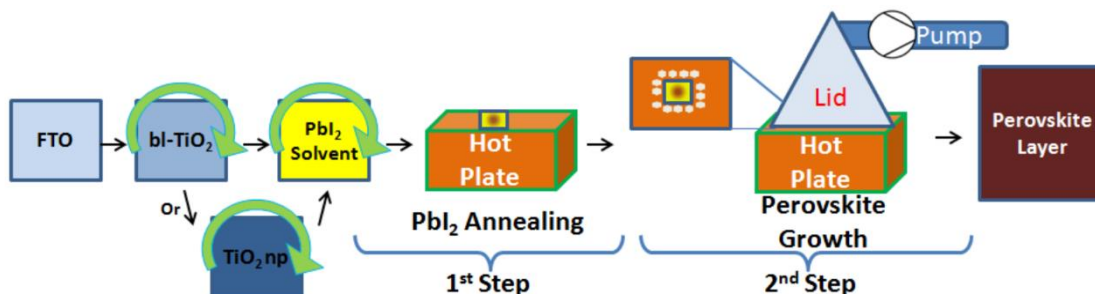


Figura 9. Processo di realizzazione di una cella a perovskite mediante tecnica V-VASP

Durante tale esperimento si è preferito utilizzare un blocking layer di TiO_2 come strato passivante l'elettrodo di FTO ad alta temperatura ($450^\circ C$). Tale strato sarà ottimizzato mediante tecnica sputtering per mantenere la temperatura sotto ai $150^\circ C$. La concentrazione della soluzione di PbI_2 è fissata a 400mg/ml come da ottimizzazione discussa nel report 1 per ogni solvente testato (DMF, GBL e DMSO).

Al fine di ottimizzare il tempo di annealing del PbI_2 e quindi la morfologia ottenuta, lo strato di PbI_2 deposto viene posto su un piatto caldo a $120^\circ C$ per 30 minuti, 1 ora e 2 ore.

In Figura 10, vengono riportate le immagini dei campioni di PbI_2 ed in Figura 11 gli spettri XRD al variare dei tempi di annealing e dei solventi utilizzati. Lo strato di PbI_2 realizzato con il solvente GBL risulta di un colore pallido rispetto agli altri strati indice di una scarsa solubilità del PbI_2 utilizzando tale solvente alla data concentrazione. Di conseguenza, la qualità della perovskite risultante è troppo scarsa per l'ottenimento di campioni ad alta efficienza. Di seguito quindi sono riportati solo i risultati ottenuti con soluzioni a base di DMF e DMSO.

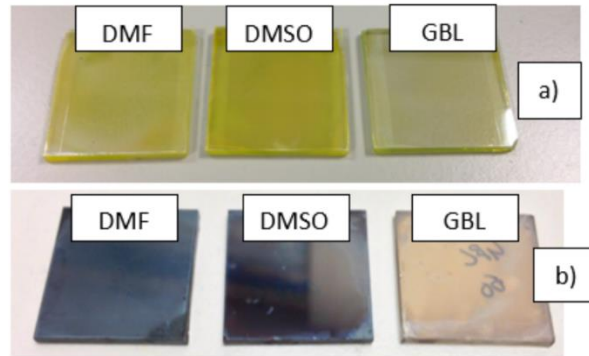


Figure 10. Immagini di campioni di PbI₂ (a) e perovskite (b) ottenuti al variare del solvente

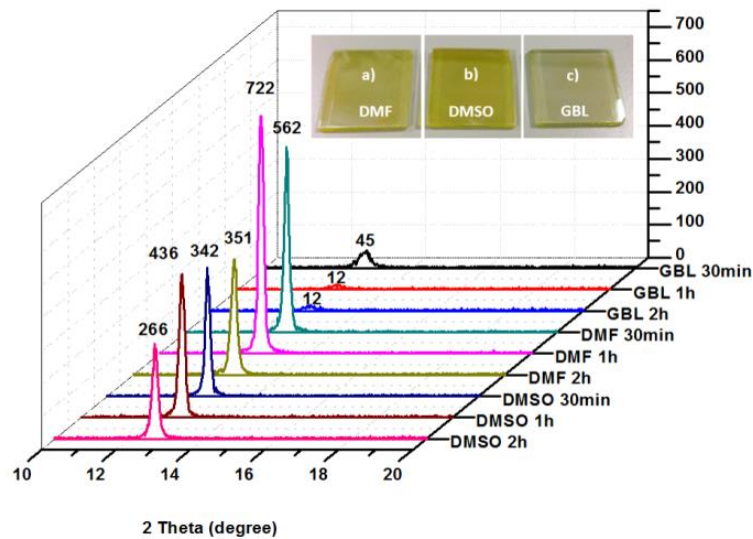


Figura 11. Immagine e spettri XRD (da 10 ° a 20 °) dei campioni di FTO/bl-TiO₂ con lo strato di PbI₂ depositi variando il solvente: DMF a), DMSO b) GBL c).

Lo strato di PbI₂ ottenuto con il DMSO appare più chiaro e riflettente rispetto a quello ottenuto col DMF indice di una minore rugosità superficiale, infatti il campione DMSO mostra una rugosità media di 6nm rispetto ai 14nm ottenuti col DMF.

In Figura 12 sono riportati gli spettri X-ray Diffraction (XRD) per ogni solvente testato al variare del tempo di annealing. Il picco caratteristico del PbI₂ è posto a 12.7° corrispondente al reticolo (001).

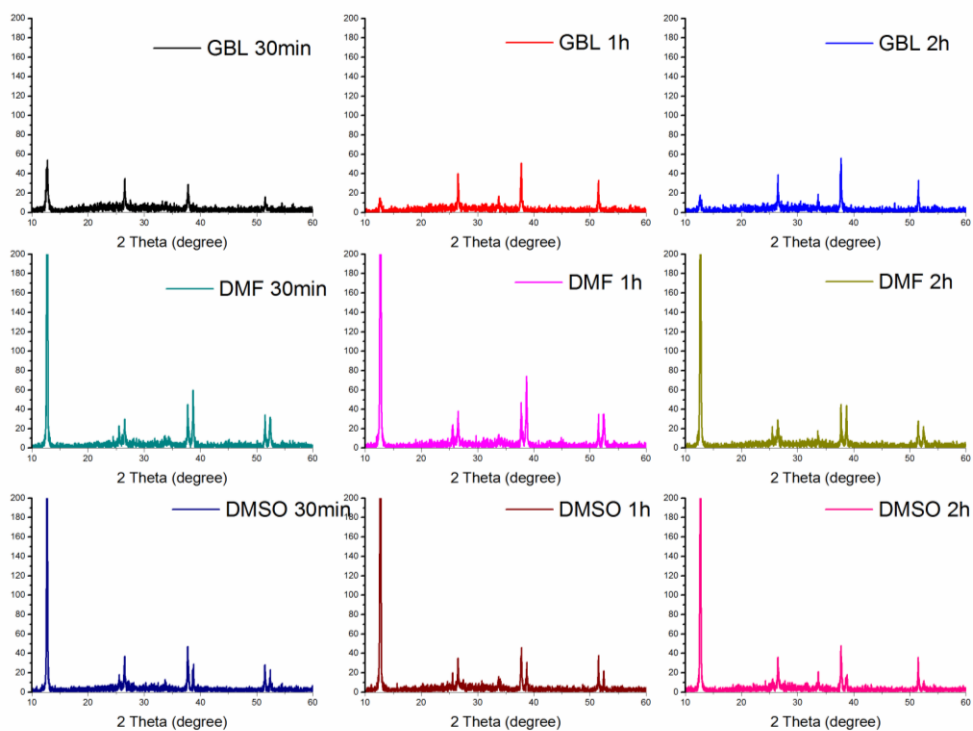


Figura. 12. Spettri XRD del Pbl₂ al variare del tempo di annealing e del solvente utilizzato. I picchi del Pbl₂ sono a 2 theta 12.7 °, 25.6 °, 38.7 °, 52.5 °.

Seppur gli spettri XRD non riportano evidenti differenze al variare del tempo di annealing, variazioni importanti vengono registrate in termini di rugosità come mostrato dalle immagini AFM riportate in figura 13. Dagli spettri XRD è possibile invece calcolare la dimensione dei cristalli di Pbl₂, analizzando l'ampiezza a metà altezza (full-width-at-half-maximum, FWHM) del picco primario a 12.7° che risulta essere inversamente proporzionale alla dimensione dei cristalliti. Dalla formula di Sherrer vengono calcolati una taglia cristallina di 60nm nel caso del DMF e 48nm per il DMSO.

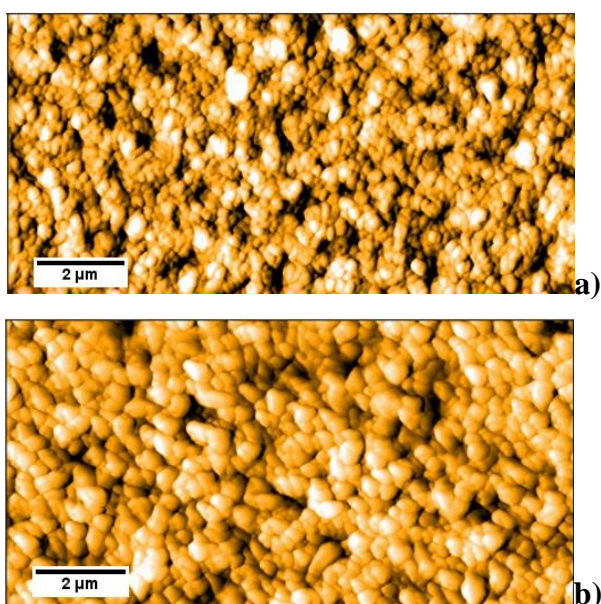


Figura 13. Immagini AFM: (a) Pbl₂ in DMSO (rugosità pari a 6 nm) e (b) Pbl₂ in DMF (rugosità pari a 14 nm) dopo 1 ora di annealing a 120 °C in aria.

Gli spettri XRD dei film di perovskite ottenuti nei due casi sono riportati in Figura 14. In entrambi i casi la conversione del PbI_2 in perovskite risulta completa vista l'assenza del picco identificativo del PbI_2 negli spettri XRD per 30min/DMSO e 1hr/DMF. Nel caso del DMSO 30 minuti di annealing sono sufficienti ad ottenere la morfologia desiderata di perovskite.

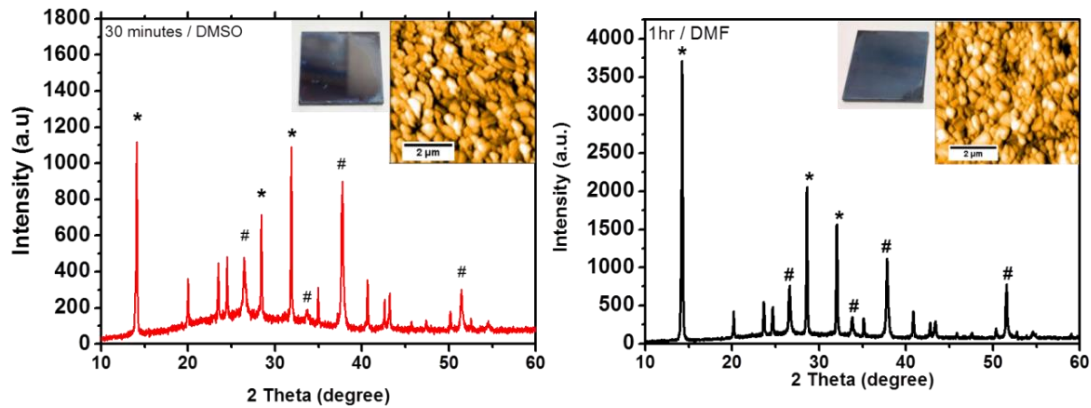


Figura 14. Spettri XRD, immagini AFM e foto della perovskite ottenuta con DMF a) e DMSO b). I tempi di annealing rispettivi dei solventi sono stati ottimizzati al fine di ottenere la più bassa rugosità dello strato.

I picchi principali della perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ erano registrati a 14.08° , 28° and 32° . La bassa ampiezza del picco principale a 14.08° per entrambi i solventi dimostra una elevata cristallinità e bassi difetti reticolari.

La elevata cristallinità e la bassa rugosità degli strati di perovskite permette di depositare efficientemente il layer di HTM limitando i percorsi di ricombinazione delle cariche all'interfaccia.

La figura 15 riporta le caratteristiche I-V delle celle planari ottenute sotto sun simulator AM 1.5G (100 mW cm^{-2}) al variare del solvente e dei tempi di annealing dello strato di PbI_2 . I parametri fotovoltaici sono invece riportati in tabella x.1.

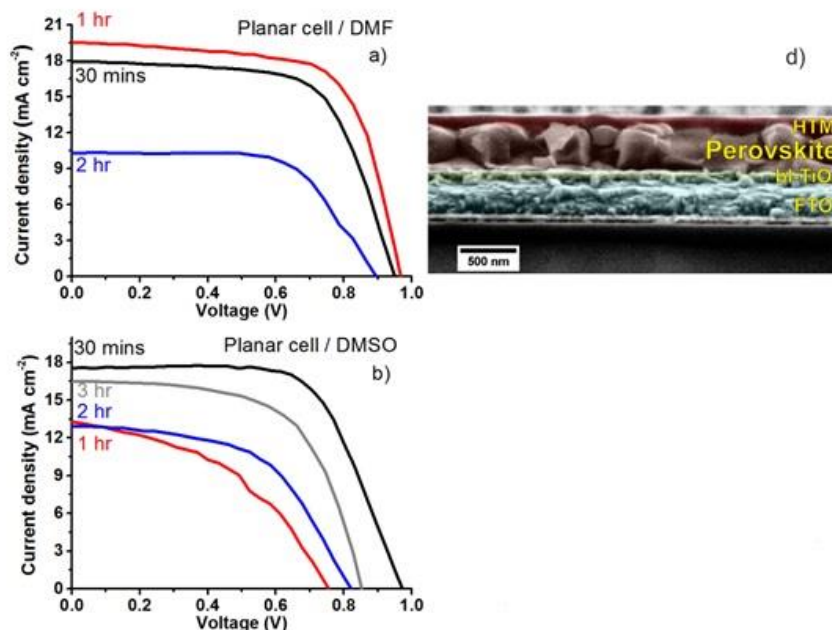


Figura 15. a) e b) Curve JV sotto illuminazione pari a 100 mW cm^{-2} AM1.5 e d) immagine SEM in sezione nel caso del DMF. Dal SEM in sezione risulta uno spessore di $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ pari a 400nm.

Tabella 2. Parametri fotovoltaici dei campioni ottenuti.

| Cell Parameters - devices with 10 pixels | | | Performance of Best Pixel | | | | | |
|--|------------------------|-----------|---------------------------|--|---------------|----------------------------|-----------------|--------------|
| Solvent | Perovskite growth time | Cell type | Average PCE [%] | | V_{oc} [mV] | J_{sc} [$mA\ cm^{-2}$] | Fill factor [%] | Best PCE [%] |
| DMF | 30 min | planar | 10.2 | | 950 | 17.9 | 65.7 | 11.2 |
| | 1hr | | 11 | | 967 | 19.5 | 67.5 | 12.7 |
| | 2hr | | 5.3 | | 900 | 10.3 | 63.9 | 5.9 |
| DMSO | 30 min | planar | 9 | | 972 | 17.5 | 65.2 | 11 |
| | 1hr | | 3.5 | | 757 | 13.3 | 44 | 4.4 |
| | 2hr | | 5.5 | | 820 | 12.8 | 54 | 5.7 |
| | 3hr | | 7.1 | | 852 | 16.5 | 61.2 | 8.6 |

Le prestazioni delle celle per 30minuti e 1 ora sono molto simili e pari a $V_{oc}= 950\ mV$, $J_{sc}=17.9\ mA\ cm^{-2}$, $FF= 65.7\%$, $PCE=11.2\%$ e il miglior campione a 1 ora presenta $V_{oc}= 967\ mV$, $J_{sc}=19.5\ mA\ cm^{-2}$, $FF= 67.5\%$, $PCE=12.7\%$. Invece, lo strato superiore a 2 ore presenta prestazioni peggiori specialmente per il parametro della corrente J_{sc} ($V_{oc}= 900\ mV$, $J_{sc}=10.3\ mA\ cm^{-2}$, $FF= 63.9\%$, $PCE=5.9\%$). Tale effetto viene attribuito alla differente morfologia della perovskite. Infatti, rispetto ai campioni di perovskite a 30min in DMF, la perovskite presenta delle dimensioni dei grani maggiori ma la connessione tra di loro risulta discontinua come riportato in Figura 16.

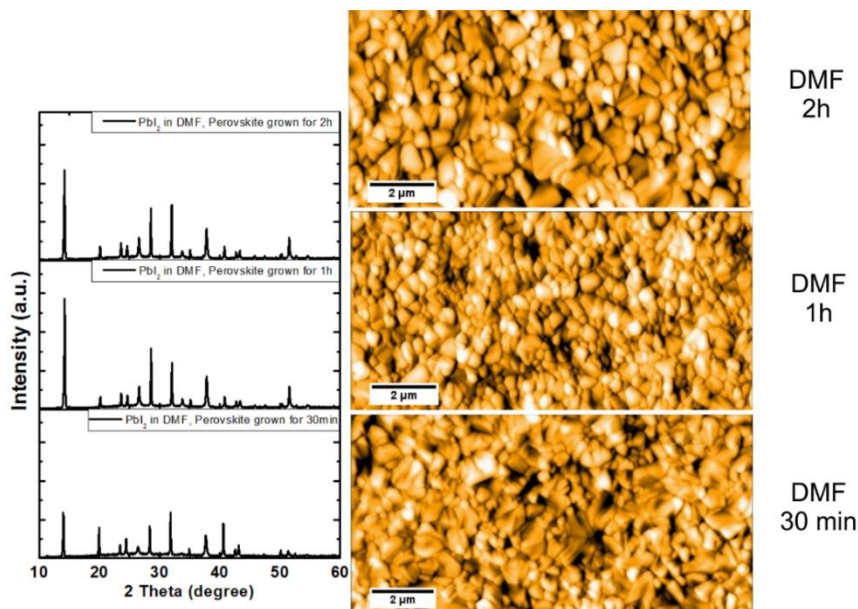


Figura. 16. Spettri XRD e immagini AFM al variare del tempo di annealing del PbI_2 in DMF layer. Rugosità 30 min: 30 nm, 1h: 26 nm, 2h: 30 nm

Nel caso del DMSO, 30 minuti risultano essere il tempo ottimale presentando i parametri più elevati e pari a $V_{oc}= 972\ mV$, $J_{sc}=17.5\ mA\ cm^{-2}$, $FF= 65.2\%$, $PCE=11\%$. Le prestazioni a 1h e 2 h risultano inferiori a causa della peggiore ricopertura della perovskite.

Ricordiamo, infine, che le efficienze ottenute possono essere ulteriormente incrementate riducendo lo spessore e migliorando la morfologia del TiO_2 compatto mediante tecniche a bassa temperatura come il magnetron sputtering.

2.4 Analisi della trasmittanza degli strati della PSC

Un elemento importante nella progettazione di un dispositivo tandem c-Si/perovskite consiste nell'accertarsi del fatto che gli strati del dispositivo a perovskite non introducano degli assorbimenti parassitici nella regione dell'IR, onde non penalizzare troppo la cella in silicio, minando, quindi, le prestazioni della cella tandem.

L'analisi della trasmittanza di ciascuno strato del dispositivo PSC ha consentito di comprendere quale di essi introducesse il maggiore assorbimento parassitico in ciascuna regione dello spettro. La sostituzione degli strati critici con materiali alternativi può permettere di aumentare la corrente generata dalla serie dei due dispositivi e, possibilmente, di aumentare l'efficienza della cella tandem.

Questa analisi è stata condotta realizzando dei substrati con i singoli materiali, esclusa la perovskite, e misurando mediante spettrofotometro la trasmittanza di ciascuno di essi. Ogni materiale è stato depositato in sequenza sullo strato precedente o singolarmente su un substrato di vetro (2.2 mm di spessore) e FTO. Da ciò è emerso che il maggior responsabile dell'assorbimento parassitico nella regione dell'infrarosso è l'FTO, che è, tuttavia, uno strato fondamentale per i dispositivi PSC, in quanto non tutte le varie alternative hanno la stessa capacità di resistere alle alte temperature o presentano minore conduttività, o ancora non hanno una funzione lavoro compatibile con i materiali utilizzati nei dispositivi PSC. L'ITO, che rappresenta in genere la prima alternativa all'FTO, pur essendo più trasparente e più conduttivo a parità di spessore, subisce un degrado eccessivo delle prestazioni per temperature superiori a 200°C . Un altro strato critico in termini di trasmittanza nell'IR è l'oro, che malgrado l'esiguo spessore di soli 2 nanometri, manifesta un colore blu quando viene depositato su vetro. Un possibile materiale che è stato individuato come possibile sostituto dell'oro è l'ossido di molibdeno non stechiometrico (MoO_x) realizzato, anche esso, per evaporazione termica e che, secondo la letteratura, sembra riportare buone prestazioni da buffer layer vista la sua elevata trasparenza⁶. L'ossido di molibdeno è, tuttavia, un materiale isolante ed è necessario, perciò, depositare spessori non più alti di 10 nm. Come previsto gli strati di titania non introducono attenuazioni rilevanti e non rappresentano una criticità in termini di trasparenza nell'IR. Nelle figure successive: 17, 18, 19, sono riportati i confronti di misure di trasmittanza dei singoli strati e delle combinazioni con i successivi film sottili componenti la cella top.

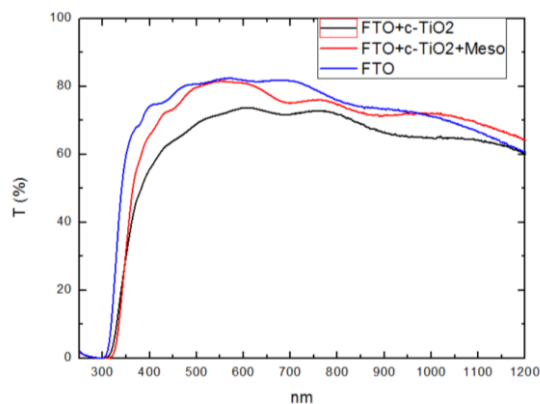


Figura 17. Misure di trasmittanza dei vari strati del contatto che si occupa dell'estrazione di elettroni, composto da FTO, titania compatta e titania mesoporosa.

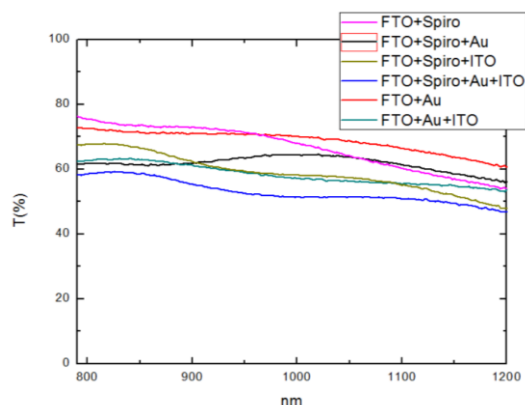


Figura 18. Trasmissione dei vari strati del contatto p del dispositivo PSC nella regione dell’infrarosso (800-1200 nm).

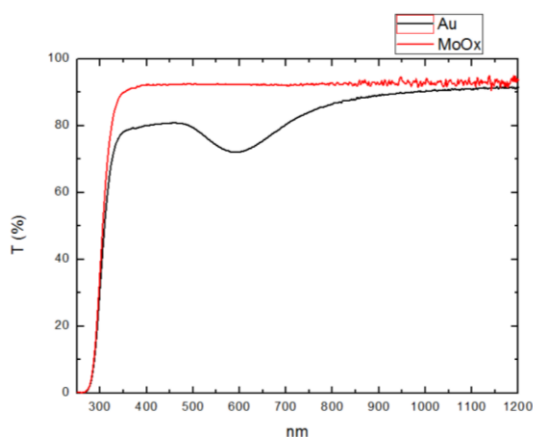


Figura 19. Misure di trasmissione di oro (in nero) e MoOx (in rosso), entrambi evaporati su vetro microslide da 1 mm.

Anche lo spiro-OMeTAD, come già accennato in precedenza, presenta assorbimento parassitico lungo tutto lo spettro. Una possibile alternativa a questo materiale è rappresentata da un’altra molecola organica nota come PTAA, che sembra poter garantire le stesse prestazioni con spessori più bassi; tuttavia, non è stato possibile testare questo HTM durante questo periodo.

2.5 Realizzazione delle tandem

Sono stati realizzati dei dispositivi tandem utilizzando dei dispositivi PSC con struttura mesoporosa prodotti mediante il *solvent engineering*: questa tecnica, per ora, è quella che consente di ottenere dispositivi con efficienza maggiore (fino a 18.4%) e con correnti di corto circuito (I_{sc}) più elevate. Un primo tentativo è stato effettuato impiegando l’ossido di molibdeno in alternativa all’oro come catodo del dispositivo PSC. Dopo aver evaporato MoO_x sull’HTL di spiro-OMeTAD, uno strato di ITO è stato depositato mediante *sputtering*, per garantire un contatto ohmico nella connessione serie con il dispositivo in silicio. Le due celle, di cui due campioni sono mostrati in Figura 20, sono state, quindi, accoppiate ponendole meccanicamente l’una sull’altra. In questo caso i risultati hanno disatteso le aspettative, in quanto tutti i dispositivi hanno manifestato un’eccessiva resistenza serie e un andamento ad “S” della caratteristica J-V per tensioni prossime alla V_{oc} (Figura 21).

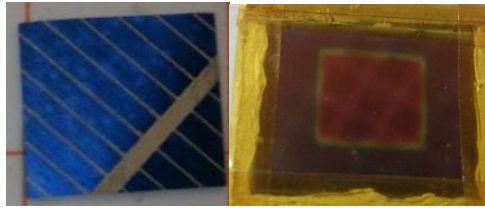


Figura 20. A sinistra la cella in silicio; a destra la cella a perovskite con contatto posteriore in MoOx/ITO (o oro/ITO) preparata per essere accoppiata con la cella in silicio.

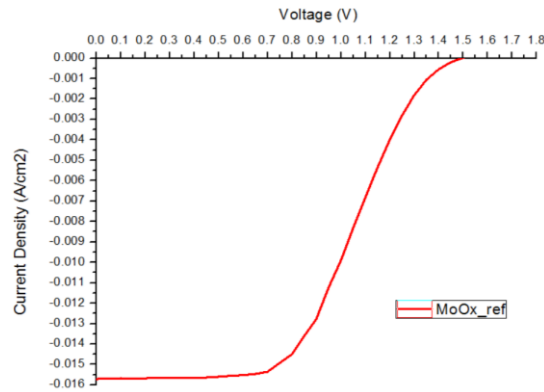


Figura 21. Caratteristica I-V dei dispositivi tandem con MoOx come buffer layer: è evidente la forma ad “S” seguita dalla curva che porta ad un’elevata resistenza serie.

Anche il successivo tentativo di diminuire lo spessore di questo strato non è andato a buon fine, mostrando nuovamente, seppur in forma attenuata, un incremento della resistenza serie. Ciò conferma la natura isolante di questo materiale, che deriva dalla difficoltà nell’ottenere la non stechiometria del composto.

Il risultato migliore è stato ottenuto utilizzando la cella in silicio cristallino come cella posteriore e realizzando il catodo della cella a perovskite evaporando 2 nm di oro sull’HTL. Il risultato ottenuto è stato un dispositivo tandem con efficienza del 15.4% su un’area attiva di 0.49 cm². La curva I-V della tandem, insieme a quella delle singole celle, è rappresentata in figura 22.

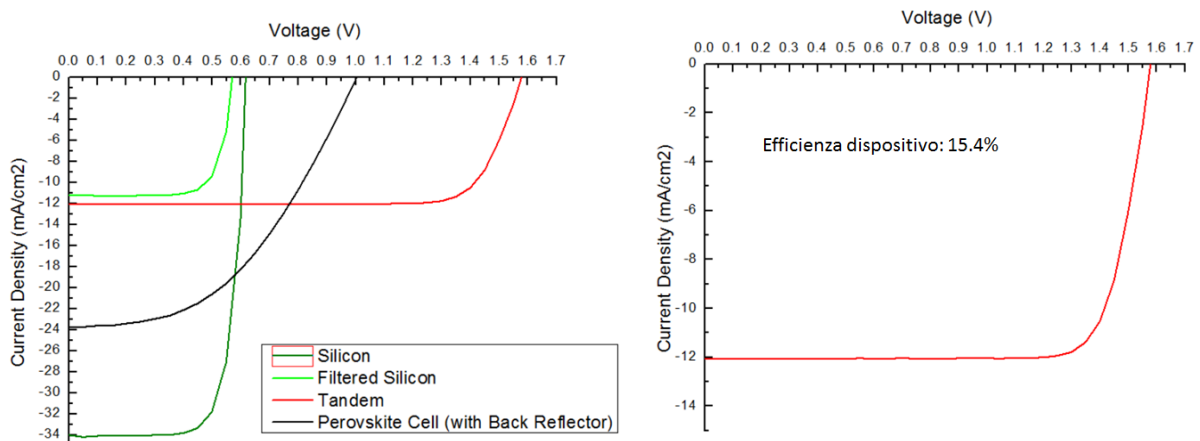


Figura 22. Sinistra: curve I-V dei vari dispositivi a confronto, la cella bifacciale in silicio (verde scuro), la cella bifacciale filtrata dalla perovskite (verde chiaro), la cella in perovskite (nero) e la tandem (rossa). Destra: curva caratteristica della tandem silicio/perovskite.

Come è possibile vedere dai grafici, la corrente del dispositivo tandem è approssimativamente simile alla corrente generata dalla cella in silicio quando è filtrata dalla perovskite; la differenza tra le due potrebbe essere dovuta all'approssimazione con la quale il dispositivo è stato filtrato quando misurato singolarmente. La tensione di circuito aperto ottenuta è esattamente pari alla somma della tensione della cella a perovskite (1 V) e di quella in silicio quando filtrata (560 mV), per un totale di 1.56 mV. Il Fill Factor ottenuto è dell'81%: un risultato molto positivo dovuto alla limitata resistenza di contatto tra le due celle; inoltre, il fatto che l'elemento limitante della tandem fosse proprio la cella in silicio, ha portato ad un valore di FF così alto non mostrando l'effetto di resistenza parallelo presente, invece, nel dispositivo a perovskite. Si è anche provato a realizzare celle solari su area maggiore (1 cm²); in tal caso si è osservato un minimo calo di efficienza dovuto all'aumento della resistenza serie, che ha portato ad una efficienza massima di 14.8%.

3 Conclusioni

Durante questa attività sono state affrontate le problematiche inerenti allo sviluppo di una cella solare tandem che combini la ben consolidata tecnologia in silicio con quella emergente basata su materiali a perovskite. In particolare è stata valutata la possibilità di depositare la perovskite con tecniche alternative a quelle comunemente impiegate nelle celle solari a perovskite con efficienza elevata e di utilizzare uno strato trasportatore di elettroni differente da quello generalmente utilizzato, la titanina, al fine di fabbricare un dispositivo mediante un processo che preveda temperature compatibili con la tecnologia in silicio per lo sviluppo di un'architettura tandem monolitica.

Sono state realizzate diverse celle tandem perovskite/c-Si a due terminali accoppiando meccanicamente le due celle componenti. Il miglior risultato conseguito è stato un dispositivo con efficienza del 15.4% su un'area attiva di 0.49 cm² realizzato impiegando una cella in silicio come bottom-cell. Aumentando l'area della cella ad 1 cm², si è notato, come previsto, un minimo calo di efficienza dovuto all'aumento della resistenza serie, che ha portato ad una PCE di 14.8%.

Rimangono, comunque, ampi margini di miglioramento, in virtù della forte limitazione in termini di corrente introdotta dalla cella posteriore in silicio. I tentativi di aumentare la trasparenza del dispositivo a perovskite sostituendo il buffer layer in oro, con l'ossido di molibdeno si sono rivelati efficaci in tal senso, con un netto aumento della corrente generata dalla serie delle due celle solari. Tuttavia, questo materiale ha introdotto uno svantaggio in termini elettrici dettato da un aumento della resistenza serie a causa delle sue forte carattere isolante e di un contatto non ohmico con l'HTM e con l'ITO.

L'obiettivo di ridurre ulteriormente gli assorbimenti parassitici può essere raggiunto andando ad agire sull'HTM, provando materiali alternativi allo spiro-OMeTAD, o ancora, sviluppando un processo a bassa temperatura che consenta di sostituire l'elettrodo in FTO con l'ITO, di gran lunga più trasparente e conduttivo. Lo stesso ITO potrebbe essere sostituito nella funzione di strato di ricombinazione con un materiale più trasparente nella regione IR.

L'aumento della gap del dispositivo a perovskite è un'altra strada percorribile per ottenere un aumento della corrente generata, grazie alla maggiore porzione di radiazione solare che riuscirebbe a raggiungere la cella in silicio. Per ottenere ciò, sarà necessario ottimizzare il processo di deposizione delle perovskiti miste iodio/bromo (MAPb(I_{1-x}Br_x)₃).

La direzione nella quale verteranno gli sforzi futuri sarà la produzione di un dispositivo tandem silicio/perovskite monolitico con efficienza elevata, che consenta di migliorare le prestazioni delle celle in silicio cristallino e portarle oltre il loro limite teorico di efficienza. La possibilità di realizzare questo obiettivo mediante il solution processing con costi molto contenuti, rende la fabbricazione di un dispositivo tandem silicio/perovskite un'opzione estremamente appetibile dal punto di vista della produzione di massa. In vista di un possibile futuro sviluppo industriale di questi dispositivi tandem, sarebbe opportuno valutare la stabilità a lungo termine, legata principalmente alla cella a perovskite, e studiare possibili strategie di sigillatura che possano migliorare anche il contatto tra i due dispositivi nel caso di architettura con accoppiamento meccanico a due terminali.

4 Riferimenti bibliografici

1. Matteocci, F.; Razza, S.; Casaluci, S.; Yaghoobiniya, N.; Di Carlo, A.; Serenelli, L.; Izzi, M.; Stracci, G.; Mittiga, A.; Tucci, M. In *Perovskite and a-Si: H/c-Si tandem solar cell*, Photovoltaic Specialist Conference (PVSC), 2015 IEEE 42nd, IEEE: 2015; pp 1-6.
2. G. de Cesare, D. Caputo, M. Tucci. Electrical properties of ITO/crystalline-silicon contact at different deposition temperatures, *IEEE El. Dev. Lett.* vol. 33 (3) pp.327-329 (2012).
3. Burschka, J.; Pellet, N.; Moon, S.-J.; Humphry-Baker, R.; Gao, P.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M., Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells. *Nature* **2013**, *499* (7458), 316-319.
4. Chen, Q.; De Marco, N.; Yang, Y. M.; Song, T.-B.; Chen, C.-C.; Zhao, H.; Hong, Z.; Zhou, H.; Yang, Y., Under the spotlight: The organic–inorganic hybrid halide perovskite for optoelectronic applications. *Nano Today* **2015**, *10* (3), 355-396.
5. (a) Jeon, N. J.; Noh, J. H.; Kim, Y. C.; Yang, W. S.; Ryu, S.; Seok, S. I., Solvent engineering for high-performance inorganic–organic hybrid perovskite solar cells. *Nature materials* **2014**, *13* (9), 897-903; (b) Chen, H.; Wei, Z.; He, H.; Zheng, X.; Wong, K. S.; Yang, S., Solvent Engineering Boosts the Efficiency of Paintable Carbon - Based Perovskite Solar Cells to Beyond 14%. *Advanced Energy Materials* **2016**.
6. Werner, J.; Weng, C.-H.; Walter, A.; Fesquet, L.; Seif, J. P.; De Wolf, S.; Niesen, B.; Ballif, C., Efficient Monolithic Perovskite/Silicon Tandem Solar Cell With Cell Area > 1 cm². *The journal of physical chemistry letters* **2016**.

Curricula del gruppo dell'Università di Tor Vergata

Fabio Matteocci ha ottenuto la Laurea Magistrale in Ingegneria Elettronica presso l'Università di Roma "Tor Vergata" nel 2009 e ha conseguito il Dottorato di Ricerca (Ph.D.) in Ingegneria Elettronica presso il C.H.O.S.E. (Center for Hybrid and Organic Solar Energy) nel 2014. È un Ricercatore presso il laboratorio del C.H.O.S.E. Il suo lavoro si basa, principalmente, sullo sviluppo di processi di fabbricazione scalabili per tecnologie fotovoltaiche a film sottile come DSC a stato solido e celle solari a perovskite.

Enrico Lamanna ha conseguito la Laurea Magistrale in Ingegneria Elettronica presso l'Università di Roma Tor Vergata nel 2016. Ha cominciato il Dottorato di Ricerca (Ph.D.) in Ingegneria Elettronica presso la stessa Università (Centre for Hybrid and Organic Solar Energy – C.H.O.S.E.). I suoi interessi di ricerca includono lo sviluppo di dispositivi fotovoltaici a perovskite, con enfasi sui dispositivi tandem silicio/perovskite.

Aldo Di Carlo ha conseguito la Laurea Magistrale in Fisica (con lode) presso l'Università di Roma "La Sapienza" nel 1991 e il Dottorato di Ricerca (Ph.D.) presso la Technische Universität München (Germania) nel 1995. Attualmente è Professore Ordinario di Optoelettronica e Nanoelettronica all'Università di Roma "Tor Vergata" e dal 2006 è anche co-direttore del C.H.O.S.E. (Center for Hybrid and Organic Solar Energy). La sua attività di ricerca si riguarda principalmente lo studio del trasporto elettronico e delle proprietà optoelettroniche di dispositivi a semiconduttori nanostrutturati e organici e la loro fabbricazione.