



Ricerca di Sistema elettrico

Celle solari a base di perovskite con architetture semplificate

V. La Ferrara, A. De Maria, G. Rametta,
A. Citarella, F. Villani, F. Loffredo,
G. Pandolfi, P. Delli Veneri

CELLE SOLARI A BASE DI PEROVSKITE CON ARCHITETTURE SEMPLIFICATE

V. La Ferrara¹, A. De Maria¹, G. Rametta¹, A. Citarella¹, F. Villani², F. Loffredo², G. Pandolfi², P. Delli Veneri¹

¹ ENEA DTE-FSN-DIN

² ENEA SSPT-PROMAS-NANO

Dicembre 2018

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2018

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 CELLE NON INCAPSULATE A BASE DI PEROVSKITE CON TECNICA CRYSTAL ENGINEERING E CONFRONTO CON DIVERSE ARCHITETTURE	6
2.1.1 <i>Fabbricazione dei dispositivi</i>	6
2.1.2 <i>Caratterizzazione dei dispositivi e discussione dei risultati</i>	6
2.2 STAMPA INKJET DI PEROVSKITE SU AZO	11
2.2.1 <i>Substrati</i>	11
2.2.2 <i>Inchiostri a base di perovskite</i>	11
2.2.3 <i>Stampa e trattamenti post-stampa</i>	11
2.2.4 <i>Caratterizzazione dei film</i>	11
2.2.5 <i>Dispositivi celle a base di film di perovskite stampate in umidità controllata</i>	11
2.2.6 <i>Risultati e discussioni</i>	12
3 CONCLUSIONI.....	16
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	16
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	17

Sommario

Nell'ottica di semplificare l'architettura delle celle e di utilizzare materiali i cui processi di crescita siano compatibili con la realizzazione di future celle tandem con il silicio, è stata considerata la possibilità di realizzare celle a perovskite senza uno strato di blocking per il contatto selettivo degli elettroni o comunque evitando il tipo strato blocking realizzato con un bi-strato planare-TiO₂/mesoporoso-TiO₂.

In questo trimestre sono stati quindi condotti studi preliminari su celle a perovskite non incapsulate realizzate mediante tecniche convenzionali utilizzando substrati con diversi ossidi trasparenti conduttori quali ossido di stagno e indio (ITO), ossido di stagno drogato con fluoro (FTO) e ossido di zinco drogato con alluminio (AZO), applicando in alcuni casi uno strato blocking per il contatto selettivo degli elettroni in SnO₂ (ossido di stagno). I risultati preliminari indicano che le celle singole depositate su vetro/AZO oppure su vetro/ITO/SnO₂ permettono di ottenere prestazioni interessanti in vista di possibili applicazioni a strutture di celle tandem.

Nel trimestre oggetto del presente rendiconto è stata inoltre investigata la possibilità di realizzare film di perovskite su queste tipologie di substrati non convenzionali anche mediante tecnologia di stampa inkjet (IJP). Nel dettaglio, in questa sezione di attività di ricerca, sono state condotte prove preliminari di stampa e caratterizzazione di film di perovskite prodotti a singolo step su substrati vetro/AZO. Diverse tipologie di film sono state ottenute al variare dei parametri di stampa e dei trattamenti post-stampa effettuati in vuoto e temperatura. La morfologia dei film è stata analizzata mediante microscopia ottica.

1 Introduzione

La maggior parte delle celle solari a base di perovskite sono realizzate partendo da substrati di vetro con film sottili di ossido trasparente conduttivo (TCO) e TiO_2 , come blocking layer, depositato quest'ultimo o con uno singolo strato compatto o con un bi-layer compatto- TiO_2 /mesoporoso- TiO_2 . I TCO più utilizzati sono l'FTO (fluorine-doped tin oxide) oppure l'ITO (indium tin oxide), materiali adatti alla trasmissione della radiazione solare incidente e contemporaneamente ottimi conduttori. Tali fotoelettrodi però sono realizzati con processi costosi, nel caso dell'ITO, oppure difficili da patternare, come l'FTO [1,2].

Alcuni studi si stanno concentrando sulla semplificazione dell'architettura delle celle a perovskite con la conseguente riduzione del numero degli strati. In quest'ottica l'attenzione è focalizzata sull'individuazione di materiali trasportatori di elettroni che possono essere depositati anche a bassa temperatura sostituendo ad esempio il TiO_2 , la cui crescita richiede processi ad alta temperatura o il TCO.

Un materiale interessante per le sue proprietà ottiche ed elettriche e da testare come strato TCO in celle a perovskite è l'AZO. L'alta trasparenza nella regione visibile e nel vicino infrarosso, l'elevata conducibilità, oltre ad un adeguato valore di livello energetico, che consente un buon trasferimento di carica dalla perovskite, sono proprietà fondamentali per l'impiego di questo materiale nelle celle solari [3]. Inoltre, il metodo di deposizione dell'AZO mediante *sputtering* consente di ottenere film uniformi e cristallini su larga area adatti quindi per un potenziale trasferimento ad applicazioni su scala industriale. Questo stesso materiale è stato già studiato nella precedente annualità avendolo inserito come TCO in strutture celle solari e con l'ulteriore funzionalità di fungere contemporaneamente da seme per la crescita di nanorod di ZnO [4] utilizzati come ETM.

Per quanto riguarda uno strato che abbia la funzione di strato blocking per il contatto selettivo degli elettroni, un materiale interessante è l' SnO_2 (ossido di stagno) che grazie alla mobilità elettronica 100 volte superiore rispetto a quella del TiO_2 e alla banda di conduzione allineata con quella dell'FTO permette di sostituire il TiO_2 , impiegando tecniche a bassa temperatura [5].

Nell'ottica di semplificare l'architettura delle celle e di utilizzare materiali i cui processi di crescita siano compatibili con la realizzazione di future celle tandem con il silicio, si è proceduto ad uno studio che testasse la possibilità di utilizzare solo un film di AZO nelle celle, senza quindi un blocking layer dedicato, o comunque evitando l'utilizzo del tipico blocking layer realizzato con un bi-strato planare- TiO_2 /mesoporoso- TiO_2 , sostituendolo con SnO_2 .

Nel trimestre oggetto del presente rendiconto sono stati quindi condotti studi preliminari su celle a perovskite non incapsulate partendo da vari substrati come descritto nel seguito. La perovskite è stata depositata tramite tecnica crystal engineering [6] e i dispositivi sono stati completati con Spiro-OMeTAD (strato trasportatore di lacune, HTM), opportunamente drogato, e con un elettrodo di Au. I primi risultati ottenuti mostrano che le architetture semplificate della cella, vetro/AZO oppure vetro/ITO/ SnO_2 , mostrano interessanti prestazioni per possibili applicazioni a celle tandem.

Inoltre, nel trimestre sono state condotte prove preliminari per uno studio di fattibilità di stampa mediante tecnologia inkjet printing (IJP) di film di perovskite in un'architettura semplificata vetro/AZO. Diverse tipologie di film sono state ottenute al variare dei parametri di stampa e dei trattamenti post-stampa effettuati in vuoto e temperatura. La morfologia dei film è stata analizzata mediante microscopia ottica.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Celle non incapsulate a base di perovskite con tecnica crystal engineering e confronto con diverse architetture

2.1.1 Fabbricazione dei dispositivi

La perovskite di ioduro di piombo di metilammonio, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, è stata depositata con tecnica nota come crystal engineering [6] su diversi tipi di substrati: substrati del tipo vetro/AZO, dove l'AZO di spessore pari a 700 nm è stato ottenuto tramite sputtering (target ceramico altamente puro costituito dall'98% di ZnO e il 2% di Al_2O_3) [7], substrati vetro/FTO/c-TiO₂ e substrati vetro/FTO/c-TiO₂/SnO₂ (forniti dal CHOSE). La soluzione di ioduro di metilammonio (MAI) e PbI_2 in N,N-dimetilformammide (DMF)/dimetilsolfossido (DMSO) (9:1 v/v) viene depositata sui substrati tramite spin-coating: prima rampa a 1000 rpm con accelerazione pari a 200 rpm per 10s e seconda rampa a 5000 rpm con accelerazione pari a 1000 rpm per 45s. La rimozione dei solventi e la conseguente iniziale formazione della perovskite è indotta dall'aggiunta, durante il secondo step di spinning, del dietilere. La qualità del film dipende dalla tempistica del processo di dripping, che porta ad una visibile criticità dell'omogeneità del film se viene immesso in tempi sbagliati. In particolare se il dietilere viene messo prima dei 10 secondi dall'inizio del secondo step si notano alcune striature sul film di perovskite, mentre dopo i 12 secondi si nota una superficie opaca con formazione di diversi aggregati. I substrati sono poi asciugati su piastra prima a 50°C per 2 minuti e poi a 100°C per 10 minuti. Tutti i dispositivi sono stati completati con Spiro-OMeTAD e 100 nm di oro come elettrodo. L'area attiva delle celle è risultata essere circa 0.1 cm². L'intero processo di fabbricazione è stato condotto in glove box con atmosfera controllata.

2.1.2 Caratterizzazione dei dispositivi e discussione dei risultati

I dispositivi sono stati caratterizzati fuori glove box in condizioni ambientali misurando le caratteristiche elettriche (J-V) con un simulatore solare (AM1.5G) a doppia lampada AAA classe WACOM e con un software che controlla l'acquisizione in modo da tenere il dispositivo ad una fissata tensione fino a che la corrente raggiunga un valore stabile. La scansione è fissata ad ogni 10mV oppure 400mV sempre con lo stesso dwell time pari a 100ms. Dalle curve J-V, sono state valutate la tensione a circuito aperto (V_{oc}), la densità di corrente di cortocircuito (J_{sc}), il fattore di riempimento (FF) e l'efficienza (PCE). In figura 1 vengono mostrate tipiche curve J-V ottenute partendo da substrati vetro/AZO. Una differente forma della curva è evidente al variare della velocità di scansione e quando le celle sono pre-polarizzate ad una tensione molto superiore alla V_{oc} . I migliori parametri ottenuti sono quelli relativi al dispositivo pre-polarizzato e con una maggiore velocità di scansione (tabella I).

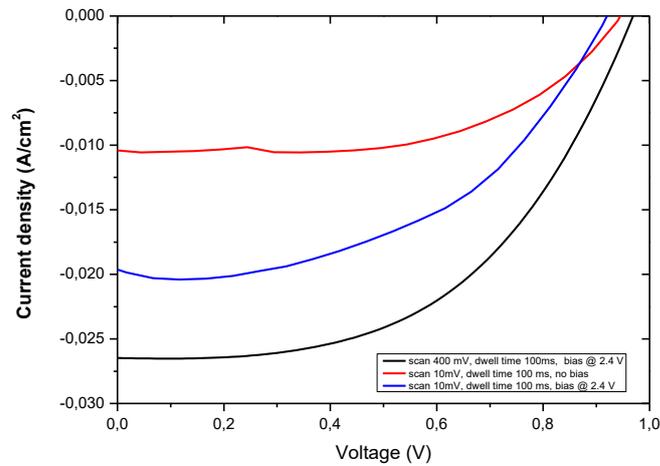


Figura 1 Curve J-V acquisite con diversa velocità di scansione e pre-polarizzazione su celle con substrati vetro/AZO

Altre prove sono state condotte nella glove box installata nelle camere bianche predisposta per variare il carrier durante la deposizione di perovskite con l'azoto oppure l'aria, mantenendo comunque a zero il valore di umidità relativa. In figura 2 sono mostrate le curve J-V dei dispositivi realizzati in ambienti diversi: dry air oppure azoto polarizzando sempre prima dell'acquisizione dei dati e cambiando la scansione tra i punti. In tabella II sono riportati i parametri caratteristici che migliorano quando velocizziamo lo scan sia in dry air che in azoto.

Tab. I Parametri caratteristici delle curve J-V con pre-polarizzazione oppure cambiando la velocità di acquisizione dei dati

Pre-Bias	Scansione (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)
no	10	10.4	0.94	58.8	5.7
2.4 V	10	19.8	0.91	50.6	9.2
2.4 V	400	26.5	0.97	51.8	13.3

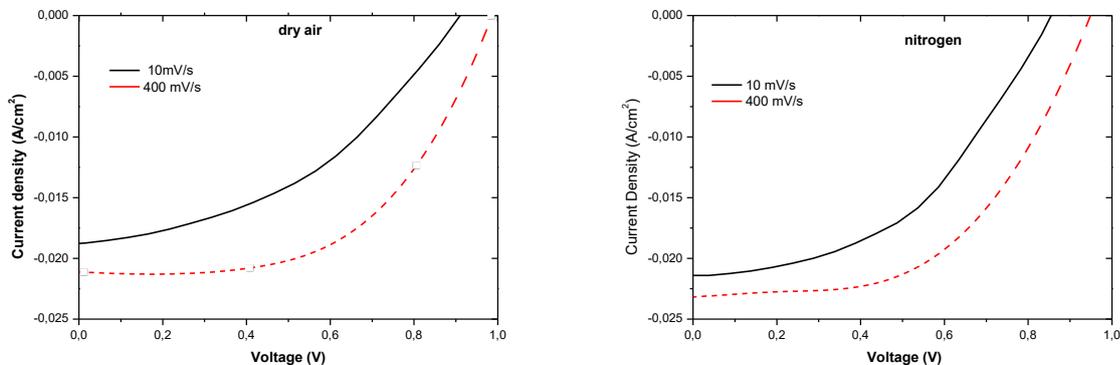


Fig. 2 curve JV delle celle ottenute partendo da substrati vetro/AZO: a) in dry air con diverso intervallo di scansione b) in N₂ con diverso intervallo di scansione

Tab. II Parametri caratteristici delle curve J-V acquisite pre-polarizzando le celle e cambiando la velocità di acquisizione dei dati

Ambiente di lavoro	Pre-bias	scansione (mV)	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)
Dry air	2.4V	10	18.7	0.91	42.4	7.2
Dry air	2.4V	400	21.1	0.99	55.8	11.6
N2	2.4V	10	21.4	0.83	47.7	8.5
N2	2.4V	400	23.2	0.95	52.6	11.6

Altre prove sono state eseguite su altri substrati, cioè vetro/FTO/c-TiO₂ e vetro/FTO/c-TiO₂/SnO₂, e confrontate con i risultati ottenuti dall’architettura semplificata vetro/AZO.

In figura 3 sono mostrate le curve J-V dei dispositivi realizzati su substrati vetro/FTO/c-TiO₂, fissando la scansione a 10 mV e il dwell time a 100 ms. Anche in questo caso la curva J-V polarizzata a 2.4 V risulta avere un’efficienza maggiore di quella non polarizzata (tabella III).

Da una prima analisi, l’AZO, pur semplificando l’architettura essendo sia TCO che ETM, non fa diminuire l’efficienza dei dispositivi che risulta consistente con quella ottenuta per le celle realizzate con FTO/TiO₂, pari al 9.2%.

Al fine di testare altri strati ETM, che abbiano proprietà vantaggiose, abbiamo depositato l’SnO₂ su vetro/FTO/c-TiO₂, confrontando i risultati ottenuti con quelli relativi a substrati con TiO₂ mesoporoso. Le curve J-V di tali dispositivi sono mostrati in figura 4, acquisite senza una prepolarizzazione e con una scansione ogni 10 mV e dwell time pari a 100 ms.

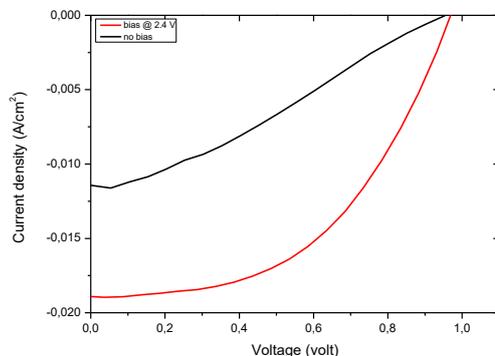


Fig. 3 Curve JV prepolarizzata (rossa) e non (nera) relativa a dispositivi su vetro/FTO/c-TiO₂, utilizzando la stessa scansione a 10 mV

Tab. III Parametri dei dispositivi vetro/FTO/compact TiO₂

Pre-Bias	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)
no	11.4	0.95	30.8	3.3
2.4 V	18.9	0.97	49.6	9.2

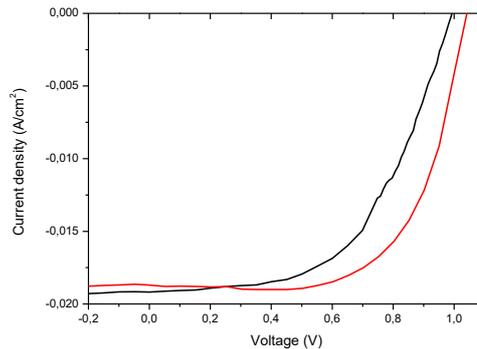


Fig. 4 Curve JV dei dispositivi su substrati vetro/FTO/c-TiO₂/SnO₂ (curva nera) e vetro/FTO/c-TiO₂/m-TiO₂ (curva rossa), entrambe acquisite senza polarizzazione e utilizzando una scansione a 10 mV e dwell time pari a 100 ms

Tab. IV parametri delle curve JV dei dispositivi mostrati in figura 4

substrato	Pre-Bias	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)
SnO ₂ sol gel	no	19.2	0.99	54.9	10.5
Meso TiO ₂	no	18.7	1.04	64.5	12.6

Nonostante la migliore efficienza, del 12.6%, si sia ottenuta con lo strato mesoporoso TiO₂, i dispositivi con SnO₂ mostrano efficienze promettenti, e sicuramente ottimizzabili, attestandosi attorno al 10.5%. E' evidente inoltre che nel caso di dispositivi realizzati utilizzando l'SnO₂ oppure il mesoporoso TiO₂ non è essenziale la pre-polarizzazione, condizione necessaria invece quando si utilizza l'AZO oppure con il compact TiO₂.

L' SnO₂ è stato testato su altri substrati senza il compact TiO₂ sempre allo scopo di semplificare le architetture. Le curve JV, in figura 5, acquisite senza prepolarizzare le celle, mostrano interessanti risultati anche in vista delle possibili applicazioni nel campo delle celle tandem di silicio.

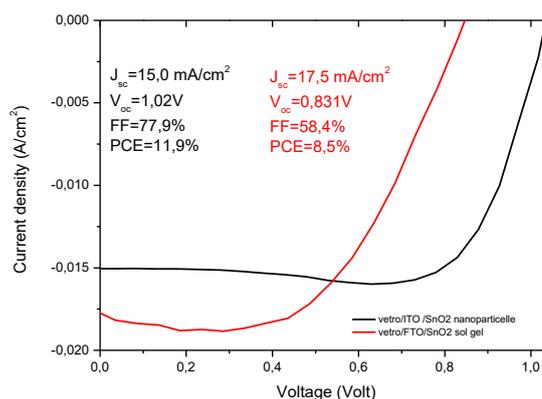


Fig. 5 Curve J-V delle celle realizzate su vetro/ITO/SnO₂ nanoparticelle (curva nera) e vetro/FTO/SnO₂ sol gel (curva rossa). I parametri sono inserite nel grafico

Da quest'analisi è evidente che si sono ottenuti buoni risultati semplificando l'architettura delle celle a base di perovskite, sia utilizzando l'AZO come TCO ed ETM, che sostituendo l'SnO₂ al posto del TiO₂.

Durante quest'attività ci siamo resi conto che non sempre si può utilizzare la stessa procedura di acquisizione delle curve J-V in quanto molto dipende dall'architettura dei dispositivi. Infatti alcune volte si è resa necessaria la polarizzazione e una scansione più veloce per ottenere misure ripetibili.

Recentemente è stato pubblicato un lavoro interessante che confronta le tecniche di misura di diversi laboratori al fine di identificare la corretta procedura [7]. Gli autori evidenziano come la tecnica di acquisizione (polarizzazione, scansione lenta o veloce) dipenda dalla degradazione dei dispositivi ma anche dalla corrente, che non sempre si stabilizza raggiungendo lo steady-state.

Altri autori [5] invece danno una spiegazione al motivo per cui sia necessario o meno polarizzare alcuni dispositivi rispetto ad altri. Ciò è dovuto a come sono allineate le bande energetiche per il trasporto di elettroni. Precondizionare i dispositivi realizzati sul compact TiO₂ è necessario rispetto a quelli realizzati con SnO₂ in quanto la polarizzazione facilita in questo caso l'iniezione degli elettroni dal TiO₂ all'FTO, per come sono posizionati i livelli energetici della banda di conduzione. In presenza di SnO₂ oppure del TiO₂ mesoporoso non risulta necessaria una pre polarizzazione in quanto i livelli energetici sono allineati: l'SnO₂ con l'FTO mentre il TiO₂ mesoporoso con la perovskite (figura 7). Quindi l'efficienza in questi casi non dipende né dalla polarizzazione né dallo scan rate.

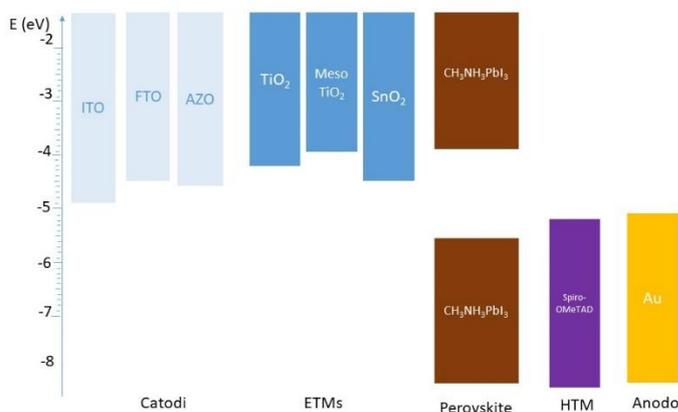


Fig 7 diagramma dei livelli di energia dei diversi materiali utilizzati in questo lavoro per la fabbricazione delle celle

Questa ipotesi è confermata dai nostri dispositivi con SnO₂ che non necessitano di polarizzazione. Per quanto riguarda i dispositivi con AZO, la polarizzazione è necessaria probabilmente perché, come il compact TiO₂, ha livelli energetici non allineati a quelli della perovskite rendendo difficile un veloce trasferimento di carica elettronica.

E' evidente comunque che tale studio affrontato rimane ancora un argomento da sviluppare in modo approfondito per individuare la corretta architettura e procedura di caratterizzazione.

2.2 Stampa inkjet di perovskite su AZO

2.2.1 Substrati

I substrati impiegati, costituiti da vetro ricoperto da uno strato di 700nm circa di ossido di Zn drogato Al (AZO) che funge da elettrodo, sono stati prodotti per sputtering presso il Centro ENEA di Portici.

Prima del loro utilizzo i substrati sono stati lavati con isopropanolo e asciugati in flusso di azoto. Al fine di ottimizzare la bagnabilità del sistema inchiostro-substrato, sono stati, inoltre, sottoposti a trattamento UV-O₃ per 150s alla potenza di lampada di 0.4mW/cm² seguito da un'ulteriore immersione in isopropanolo e asciugatura in azoto.

2.2.2 Inchiostri a base di perovskite

Inchiostri a base di perovskite in concentrazione 1M sono stati prodotti sciogliendo le opportune quantità dei due precursori, ioduro di metilammonio e ioduro di piombo (II) (CH₃NH₃I:PbI₂=1:1 molare) in una miscela dimetil solfossido (DMSO) e γ -butirro-lattone (GBL) avente un rapporto in volume 4:6. L'inchiostro è stato lasciato ad agitare per più di 12h a 65°C in aria prima di essere filtrato (con filtro 0.45 μ m in PTFE) e introdotto nella testa di stampa.

2.2.3 Stampa e trattamenti post-stampa

La deposizione è stata eseguita con la stampante DMP2831 della FUJIFILM-USA utilizzando 5 o 10 ugelli simultaneamente (volume nominale della singola goccia pari a 10pL).

Prove di stampa sono state condotte impostando diversa sovrapposizione tra gocce contigue. La condizione ottimale di stampa è risultata essere quella corrispondente ad una distanza tra gocce contigue pari a 30 μ m. Durante le prove la testa di stampa è stata riscaldata a 35°C mentre il piano sui cui è stato posto il substrato è stato lasciato a temperatura ambiente.

Per il trattamento post-stampa sono state investigate diverse condizioni di vuoto e temperatura, applicati o simultaneamente o in sequenza. A tal scopo è stata utilizzata la stessa cameretta da vuoto progettata e realizzata per l'attività del precedente rendiconto. Lo schema del set-up per il trattamento post-stampa è riportato in **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.**

2.2.4 Caratterizzazione dei film

La morfologia dei film ottenuti è stata osservata mediante microscopia ottica (Zeiss-AXIO Scope A1) in luce riflessa.

2.2.5 Dispositivi celle a base di film di perovskite stampate in umidità controllata

In Figura è mostrata l'architettura delle celle prodotte mediante stampa inkjet diretta dello strato funzionale a base di perovskite. Le celle sono state realizzate depositando per ciascun substrato due strisce di perovskite di dimensioni 6x14mm. Sul film di perovskite è stato depositato per spin-coating uno strato di Spiro-MeOTAD drogato avente funzione HTM. I contatti superiori di oro (100nm) sono stati depositati per evaporazione termica. L'area attiva era di circa 0.1cm².

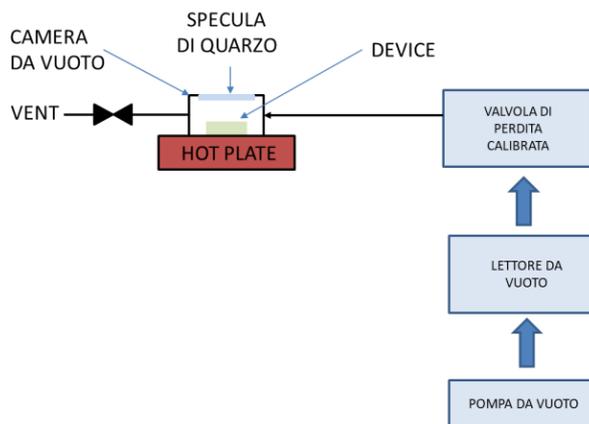


Figura 8. Schema della apparecchiatura da vuoto impiegata per i trattamenti post-stampa in vuoto e temperatura.

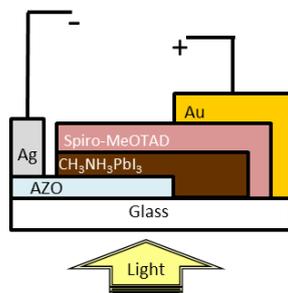


Figura 9. Schema dell'architettura utilizzata nella realizzazione di celle a base di perovskite: vetro/AZO/perovskite/HTM/oro.

2.2.6 Risultati e discussioni

In una prima fase del lavoro di ricerca sui film di perovskite stampati per IJP su nuovi substrati sono state effettuate prove di deposizione su substrati a base di AZO sottoposti a semplice lavaggio o a pre-trattamento chimico-fisico (Tabella). Nel dettaglio, a parità di processo post-stampa (Metodo A), è stato valutato l'effetto di un trattamento con UV-O₃ seguito da lavaggio in IPA sulla bagnabilità del sistema inchiostro-substrato (campioni serie 1-2 di Tabella) e di conseguenza sulla qualità e morfologia dello strato di perovskite stampato (Figura).

Le micrografie ottiche dei film stampati su substrato di AZO tal quale, e quindi non sottoposti a pre-trattamento (Figura A), mostrano un problema di mancata continuità del film. Sulle superfici dei campioni si evidenziano, infatti, interruzioni sistematiche della stampa. Ciò può essere associato ad una bassa bagnabilità del sistema che spinge l'inchiostro a ridurre il più possibile la superficie di contatto con il substrato, facendo contrarre le gocce deposte e riducendo la probabilità di coalescenza tra esse a formare un film continuo. Per risolvere questo problema su tutte le serie film successivamente prodotte è stato effettuato un trattamento chimico-fisico pre-stampa (150s di trattamento con UV-O₃ seguito da lavaggio in IPA) atto ad aumentare leggermente l'energia superficiale del substrato e aumentare la bagnabilità del sistema. Come si evidenzia in Figura B ciò ha permesso di eliminare totalmente i problemi di estinzione sistematici precedentemente riscontrati.

Tabella V. Tipologia di prove condotte per la realizzazione di perovskiti stampate su AZO con processo a singolo step: trattamenti pre-stampa impiegati, parametri di stampa e condizioni di processo post-stampa (pressione vuoto, temperature e tempi applicati)

Serie	Trattamento pre-stampa	Parametri stampa	Processo post-stampa					
			Tipologia di processo post-stampa	Trattamento in vuoto			Solo trattamento termico (fase 2)	
	UV-O ₃ e IPA	Numero di ugelli		P vuoto (mbar)	t vuoto (min)	T durante vuoto (°C)	T step termico (°C)	T step termico (min)
1	no	10	A Processo a singolo stadio: trattamento in vuoto ad alta T	110	2	65°	no	no
2	si	10						
3		5		0.17		90°		
4								
5	si	5	B Processo a doppio stadio: 1-trattamento in vuoto a T_{amb} 2-trattamento termico a T alta	0.17	2	T _{amb}	65°C	2
6							90°C	

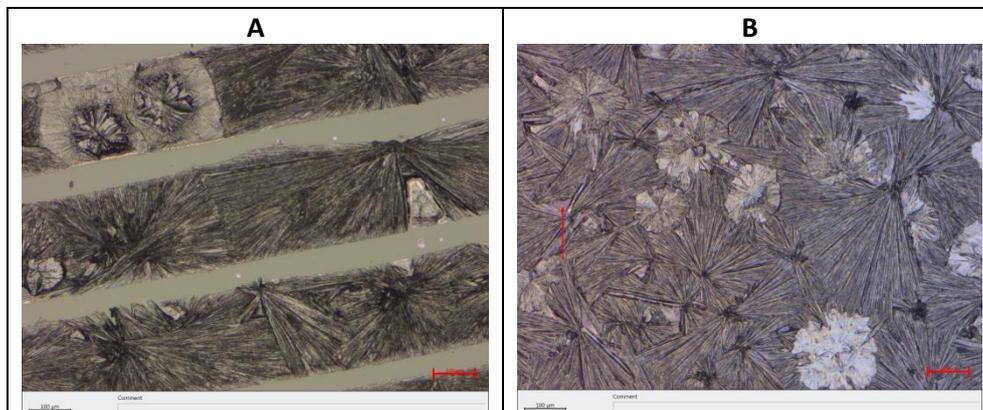


Figura 10. Microscopie ottiche (10x) della superficie di film di perovskite stampati su AZO tal quale (A - serie 1) e pre-trattato (B- serie 2). Entrambi i film sono stati sottoposti dopo stampa a 2min di trattamento in vuoto a P=110mbar su piastra a T=65°C.

Definito il trattamento superficiale da applicare al substrato, un ulteriore miglioramento della qualità del film stampato è stato prodotto variando il numero di ugelli e la tipologia di processo post-stampa.

Per quanto riguarda il primo punto si è scelto per le successive serie di dimezzare il numero di ugelli impiegati per ridurre la probabilità di interruzioni casuali del getto dovute ad irregolarità nell'emissione di qualche ugello che è tanto più probabili quanto maggiore è il numero di ugelli utilizzati in fase di stampa. Ovviamente questa condizione allunga i tempi di stampa, pur rimanendo un intervallo inferiore ad una decina di minuti.

Nei primi campioni prodotti (serie 1-2 di Tabella) il processo di asciugatura post-stampa e conversione del film è stato eseguito applicando un vuoto non troppo spinto caratterizzato da una pressione residua in camera pari a 110mbar. Questo trattamento è stato effettuato in un'unica fase applicando oltre al vuoto una temperatura di 65°C. Come si può osservare in Figura , tali condizioni comportano la formazione di strutture dendritiche di grandi dimensioni (300÷550µm) caratterizzate da una simmetria radiale. Questo tipo di morfologia può dar luogo a vacanze microscopiche e ad alta rugosità per questo motivo non è opportuna per un film che deve fungere da strato attivo in un dispositivo fotovoltaico.

Per cercare di ridurre la dimensione dei cristalliti e aumentare la regolarità del film si è operato in modo da favorire la formazione di più germi cristallini attraverso un'evaporazione più rapida del solvente indotta da un vuoto più spinto (la pressione residua nella camera è stata abbassata fino a 0.17mbar) (serie 3 di Tabella). Ciò ha comportato, come atteso, una riduzione delle dimensioni dei cristalliti (20÷30µm) (

Figura a, b), tanto più evidente nella serie 4 in cui si è operato sempre a 0.17mbar ma temperatura più alta (90°C,

Figura c, d). Di contro tutti i film trattati in queste condizioni presentano un accumulo di materiale al centro della superficie stampata come schematizzato in Figura . Questo stesso comportamento era stato evidenziato anche per i campioni depositi su vetro/FTO/c-TiO₂ indicando come effetto di ordine superiore rispetto a quello regolato dalle proprietà del sistema inchiostro-substrato.



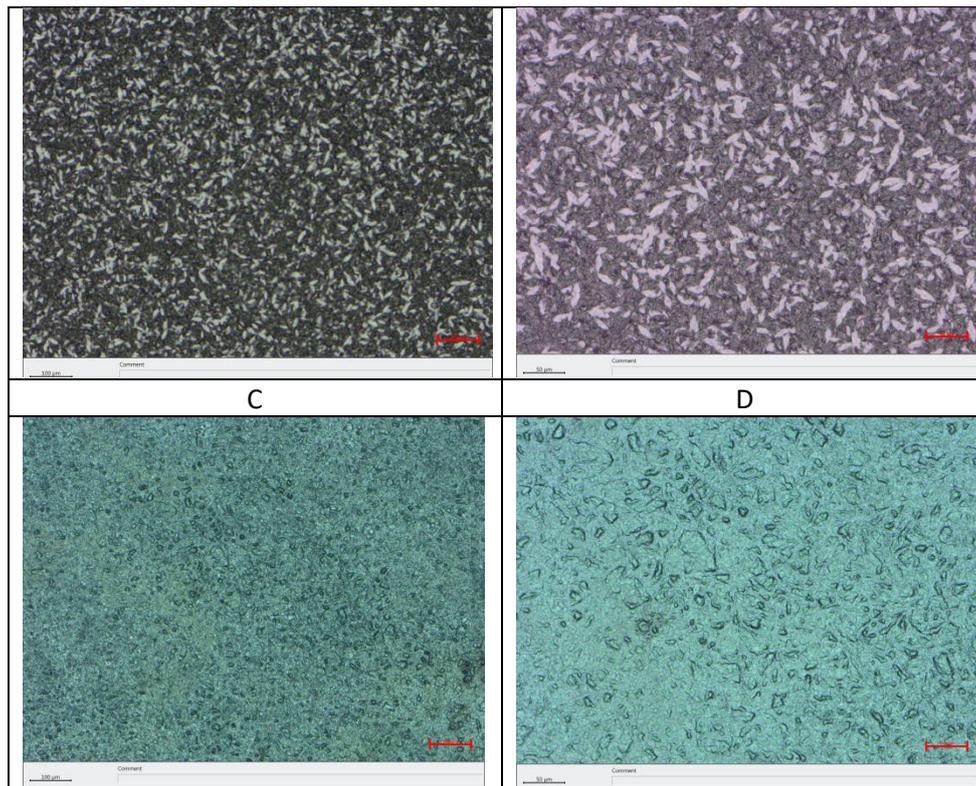
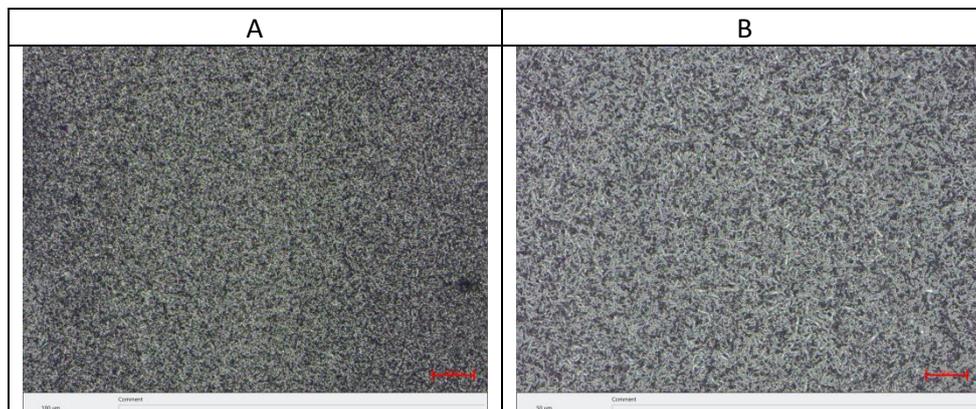


Figura 11. Microscopie ottiche a differente ingrandimento (10x e 20x) della superficie di film di perovskite stampati su AZO ottenute con 2.5min di vuoto a $P=0.17\text{mbar}$ su piastra riscaldata a diversa temperatura: $T=65^\circ\text{C}$ (A, B - serie 3), $T= 90^\circ\text{C}$ (C,D - serie 4).



Figura 12. Schematizzazione della tipologia di difetto riscontrato nel caso di film di perovskite stampati su vetro/AZO e sottoposti a trattamento post-stampa effettuato con Metodo A (Tabella 1) a temperature maggiori di 60°C .



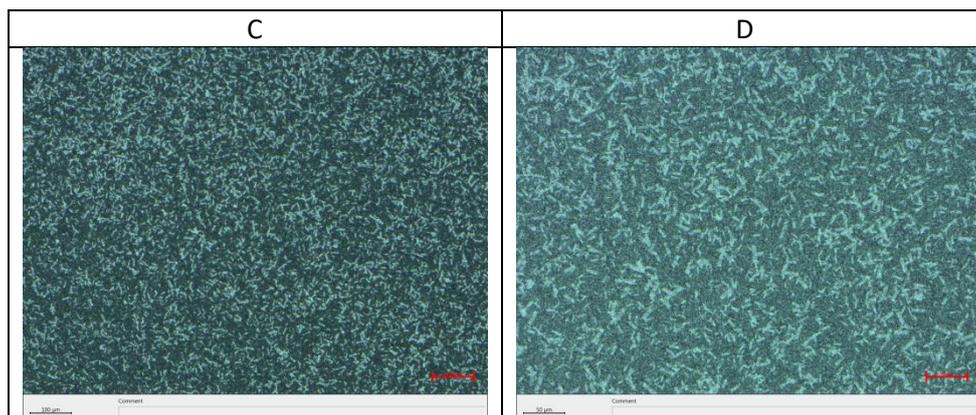


Figura 13. Microscopie ottiche a differente ingrandimento (10x e 20x) della superficie di film di perovskite stampati su AZO ottenuti dopo con 2.5min di vuoto a $P=0.17\text{mbar}$ seguiti da trattamento termico condotto a diversa temperatura: (A, B- serie 5)- $T= 65^{\circ}\text{C}$; (C, D - serie 6) - $T= 90^{\circ}\text{C}$.

Per ovviare a questo problema, sulla base dei risultati ottenuti sui campioni depositati su vetro/FTO/c-TiO₂, si è deciso di testare un trattamento post-stampa alternativo in cui la fase di asciugatura del film in vuoto è separata da quella di conversione condotta ad alta temperatura (Metodo B, serie 5 e 6). Ciò ha permesso anche in questo caso di eliminare il problema dell'accumulo di materiale al centro del campione. Il film risulta, infatti, macroscopicamente più omogeneo. Dal punto di vista morfologico si osserva un'ulteriore riduzione delle dimensioni dei grani cristallini (

Figura) con dimensioni di $10\div 20\mu\text{m}$.

Tutti i film prodotti nella presente attività soffrono purtroppo di un rapido degrado dell'interfaccia AZO/perovskite. Ciò è stato evidenziato rimuovendo parzialmente il campione e osservando la qualità del substrato sottostante che mostra chiaramente l'impronta delle tracce stampate. Al fine di investigare quanto ciò si rifletta sul funzionamento dei dispositivi finali, sono state realizzate celle di prova aventi la struttura schematizzata in Figura . In particolare sono stati impiegati i film della serie 5 e 6 che presentano

la maggiore omogeneità rispetto agli altri film prodotti su AZO. Dalle caratterizzazioni IV si evince che nessuna delle strutture completate funziona da diodo fotoattivo, confermando la presenza di criticità ancora da risolvere con ulteriori studi tesi sia a migliorare la qualità e la stabilità del film che l'interfaccia con il substrato.

3 Conclusioni

In questo trimestre, nell'ottica di semplificare le architetture delle celle a perovskite, sono stati condotti studi preliminari su celle non incapsulate partendo da substrati con diversi TCO (ITO, FTO, AZO) e utilizzando in alcuni casi un blocking layer per il contatto selettivo degli elettroni in SnO₂. Buoni risultati sono stati ottenuti sia utilizzando semplicemente AZO come strato trasportatore di elettroni che utilizzando l'SnO₂ come strato blocking al posto del TiO₂. Dal confronto con i diversi dispositivi è emerso che non sempre si può utilizzare la stessa procedura di caratterizzazione elettrica. Rimane quindi un argomento da sviluppare in modo più approfondito per individuare la corretta architettura e procedura di caratterizzazione.

Sulla stessa tipologia di substrato è stata investigata la possibilità di depositare la perovskite anche mediante stampa con tecnologia inkjet printing. Sono stati realizzati film stampati su AZO al variare dei parametri di processo e dei trattamenti post-stampa. Dall'analisi in microscopia ottica della morfologia dei film prodotti è emerso che i film con più alta omogeneità e dimensione dei grani cristallini di 10÷20µm sono quelli ottenuti attraverso la combinazione di pre-trattamenti chimico-fisici applicati al substrato (che hanno permesso di aumentarne l'energia superficiale) e trattamenti post-stampa costituiti da una fase di essiccazione veloce in vuoto (0.17mbar) a temperatura ambiente seguita da un riscaldamento ad alta temperatura condotto in aria. I film prodotti necessitano di ulteriori approfondimenti poiché mostrano ancora problemi di stabilità dell'interfaccia perovskite/AZO che probabilmente costituisce la principale causa del mancato funzionamento delle prime celle prodotte con questo tipo di struttura.

4 Riferimenti bibliografici

- [1] Q. Hu, J. Wu, C. Jiang, T. Liu, X. Que, R. Zhu, Q. Gong, Engineering of electronselective contact for perovskite solar cells with efficiency exceeding 15%, ACS Nano 8 (2014) 10161–10167.
- [2] W. Ke, G. Fang, J. Wan, H. Tao, Q. Liu, L. Xiong, P. Qin, J. Wang, H. Lei, G. Yang, M. Qin, X. Zhao, Y. Yan, Efficient hole-blocking layer-free planar halide perovskite thin-film solar cells, Nat. Commun. 6 (2015) 1–7.
- [3] Xingyue Zhao, Heping Shen, Ye Zhang, Xin Li, Xiaochong Zhao, Meiqian Tai, Jingfeng Li, Jianbao Li, Xin Li, and Hong Lin, Aluminum-Doped Zinc Oxide as Highly Stable Electron Collection Layer for Perovskite Solar Cells, ACS Appl. Mater. Interfaces 2016, 8, 7826–7833.
- [4] V. La Ferrara, A. De Maria, G. Rametta, M. Della Noce, L.V. Mercaldo, C. Borriello, A. Bruno, P. Delli Veneri, ZnO nanorods/AZO photoanode for perovskite solar cells fabricated in ambient air, Materials Research Express, 4 (2017) DOI: 10.1088/2053-1591/aa7fcd.
- [5] Y. Li et al., Mesoporous SnO₂ nanoparticle films as electrontransporting material in perovskite solar cells, RSC Adv., 2015, 5, 28424.
- [6] N. Yaghoobi Ni, M. Zendejdel, L. Cinà, F. Matteocci and A. Di Carlo, A crystal engineering approach for scalable perovskite solar cells and module fabrication: a full out of glove box procedure, J. Mater. Chem. A, 2018,6, 659-671.
- [7] R. B. Dunkar et al., How reliable are efficiency measurements of perovskite solar cells? The first inter-comparison, between two accredited and eight non-accredited laboratories, J. Mater. Chem. A, 2017,5, 22542-22558.

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)
MAI	ioduro di metillammonio
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	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