

Short Term Mobility Program – Anno 2017

Relazione scientifica finale

Fruitore: Dott.ssa Simonetta Orlandi (Ricercatore –III livello)

Istituto di afferenza: Istituto di Scienze e Tecnologie Molecolari (ISTM-CNR)

Dipartimento di afferenza: Dipartimento di Scienze Chimiche e Tecnologie dei Materiali

Istituzione ospitante: Politecnico Federale di Losanna in Sion (EPFL Valais) – Istituto di Scienza ed Ingegneria Chimica, Gruppo di Ingegneria Molecolare dei Materiali Funzionali (Direttore prof. M. K. Nazeeruddin)

Titolo del programma: **Perovskiti ibride 2D/3D per celle solari ad alta efficienza**

L'attività di ricerca svolta si inserisce nell'ambito di una collaborazione già in atto da qualche anno tra il gruppo di ricerca di cui faccio parte all'ISTM-CNR di Milano e il gruppo del Prof. Nazeeruddin presso l'EPFL - Valais per lo studio di celle solari a base di perovskiti.

Perovskiti ibride tridimensionali (3D) di formula generale ABX_3 (A = metilammonio MA, formamminio FA, B = Pb^{2+} , X = alogeno) sono emerse rapidamente come materiali promettenti per applicazioni optoelettroniche, in particolare per tecnologie fotovoltaiche.

Nonostante il notevole sviluppo raggiunto per quanto riguarda l'efficienza di conversione dell'energia solare in energia elettrica (PCE = power conversion efficiency), la bassa stabilità dei dispositivi alle condizioni ambientali, in particolare all'umidità, ne limita la commercializzazione.

Al fine di aumentare la stabilità del materiale senza riduzioni dell'efficienza di cella, il programma di ricerca si propone di studiare l'impiego di sali di ammonio idrofobici per modulare la dimensionalità del reticolo cristallino delle perovskiti. E' infatti noto che materiali perovskitici di tipo bidimensionale (2D) sono molto più stabili all'azione dell'umidità, ma le loro caratteristiche optoelettroniche non sono adatte per la realizzazione di celle solari ad alta efficienza. Abbiamo quindi pensato di realizzare strutture ibride 2D/3D per cercare di coniugare la stabilità intrinseca dei materiali bidimensionali all'elevata efficienza ottenuta con quelli tridimensionali.

Sali di ammonio di formula generale $(R-NH_3)I$, caratterizzati dalla presenza di un residuo alchilico (R) lineare o ramificato, contenente un differente numero di atomi di carbonio, sono stati preparati nei laboratori dell'ISTM-CNR di Milano e quindi utilizzati nello studio condotto presso i laboratori dell'EPFL di Sion.

Sono state inizialmente ottimizzate le condizioni (concentrazione, rapporti stechiometrici, solvente) per la preparazione di film di perovskite 2D di formula generale $(RNH_3)_2PbI_4$, a partire da soluzioni

contenenti i precursori (PbI_2 e $\text{R-NH}_3\text{I}$) ed utilizzando il metodo antisolvente per depositare il materiale mediante spin-coating su opportuno substrato. Per ognuno dei sali utilizzati è stata osservata la formazione di film di buona qualità che sono stati caratterizzati mediante misure spettroscopiche di assorbimento e di fotoluminescenza e mediante diffrazione ai raggi X (XRD). Uno dei nuovi materiali 2D è stato quindi utilizzato per la preparazione di un dispositivo fotovoltaico, seguendo il protocollo messo a punto nei laboratori EPFL. La struttura a strati del dispositivo preparato può essere così descritta: sulla superficie di un substrato di ossido conduttivo trasparente (ossido di stagno dopato con fluoro, FTO) è deposto uno strato compatto di biossido di titanio (TiO_2), seguito da uno strato di TiO_2 mesoporoso che funge da materiale trasportatore di elettroni (ETM). La perovskite è quindi infiltrata all'interno dell'ETM mediante spin-coating di una soluzione dei precursori in un opportuno solvente; segue lo strato di materiale trasportatore di lacune (HTM) deposto sempre mediante spin-coating e infine l'elettrodo metallico, solitamente Au, che si ottiene mediante tecniche di evaporazione sotto alto vuoto.

I dati relativi all'efficienza di cella non si sono rivelati molto elevati, come ci si attendeva per questo tipo di materiale, ma le misure di stabilità ottenute monitorando il PCE nel tempo hanno mostrato che le prestazioni rimangono costanti nelle prime 500 ore, confermando la maggiore stabilità di questi materiali nelle condizioni di esercizio.

Abbiamo quindi preparato soluzioni miste 2D/3D aggiungendo alla soluzione dei precursori della perovskite 3D (PbI_2 , MeNH_3I , FAI) quantità variabili della soluzione dei precursori dei materiali 2D (PbI_2 , RNH_3I) e abbiamo deposto i materiali mediante spin-coating con metodo antisolvente su strato di TiO_2 mesoporoso. I film ottenuti sono stati caratterizzati mediante metodi spettroscopici, microscopici e mediante XRD. L'analisi spettroscopica di assorbimento indica che i materiali ottenuti hanno caratteristiche ottiche tipiche di una perovskite di tipo 3D con un ampio assorbimento che si estende da 500 a 800 nm. Stesse conclusioni si possono trarre dall'analisi dello spettro di emissione che è sovrapponibile a quello di una perovskite tridimensionale che possiede un picco di emissione centrato a 780 nm. Lo spettro di diffrazione ai raggi X dei film ha segnali di riflessione molto simili a quello di un materiale 3D, fatta eccezione per l'intensità relativa dei picchi che sta ad indicare una crescita dei film con una orientazione preferenziale. Questa caratteristica è osservabile all'analisi con microscopio ottico dove sono evidenti cristalli di forma allungata. Conferme dell'orientazione preferenziale dei materiali ottenuti sono state evidenziate anche mediante misure di microscopia a scansione elettronica (SEM) della superficie dei film.

Per indagare ulteriormente la struttura dei materiali ed in particolare per cercare conferme sulla

presenza di materiale 2D all'interno dei film preparati, sono state eseguite nuove misure di fotoluminescenza campionando aree di dimensione micrometrica. In questo nuovo set di analisi, oltre alla fotoluminescenza della perovskite tridimensionale è stato possibile osservare un picco di fotoluminescenza di minore intensità attribuibile ad una struttura bidimensionale, la cui intensità aumenta con la percentuale di sale di ammonio RNH_3I presente nel campione.

Studi ulteriori sono in corso per la caratterizzazione strutturale dei materiali ibridi 2D/3D ottenuti.

I film 2D/3D sono stati utilizzati per la preparazione di celle solari, sempre seguendo il protocollo messo a punto nei laboratori dell'EPFL e descritto in precedenza. I risultati ottenuti hanno indicato che nel caso di uno dei materiali preparati, l'efficienza di cella è superiore a quella dello standard di riferimento costituito da sola perovskite 3D.

I test preliminari di stabilità indicano che il PCE si mantiene costante durante le prime 50 ore di utilizzo, risultato che sembra molto promettente, considerando che nelle stesse condizioni il campione di riferimento di perovskite 3D registra una diminuzione del 10% del PCE.

Attualmente sono in corso misure di stabilità in condizioni di umidità controllata per il monitoraggio dell'efficienza di cella per tempi prolungati di esercizio.

Data

19/02/2018

Il fruitore

Simonetta Orlandi