



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA
FACOLTÀ DI INGEGNERIA
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA DELL'INFORMAZIONE
CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA ELETTRONICA

***Caratterizzazione e studio della stabilità
di celle solari a base di perovskite
mediante stress termici accelerati***

Laureando
Stefano Murrone

Relatore
Andrea Cester

ANNO ACCADEMICO
2015/2016

Introduzione

Negli ultimi decenni la grande necessità di ricavare energia a basso costo da una fonte pulita ed abbondante ha portato a concentrare gli sforzi della ricerca nello sviluppo di dispositivi a basso costo ed alta efficienza, per convertire la luce solare in elettricità. Una delle soluzioni più recenti ed interessanti è la realizzazione di celle solari organiche e ibride organiche-inorganiche, come le celle sensibilizzate a colorante (*DSSC = Dye-Sensitized Solar Cells*) e le celle solari organiche ad eterogiunzione, sviluppate principalmente nelle ultime due decadi. Questi nuovi dispositivi offrono interessanti ed innovative proprietà, ma le efficienze e la stabilità richieste per competere con le attuali tecnologie nel mercato energetico non sono ancora state raggiunte.

Una nuova soluzione nel campo delle tecnologie fotovoltaiche è rappresentata dalle celle solari realizzate con soluzioni a base di perovskite (anche indicate con la sigla *PSC = Perovskite Solar Cells*): questa tipologia di celle si basa su un materiale semiconduttore di tipo organico-inorganico, che ha la struttura policristallina della perovskite ($CH_3NH_3PbX_3$, dove X è un anione alogeno). Questo materiale, ottimo assorbitore di luce, ha recentemente visto un interessante e rapido progresso a partire dalla prima pubblicazione di Miyasaka nel 2009 (1): partendo dalla struttura delle *DSSC* è stata realizzata la prima configurazione di cella solare sensibilizzata con perovskite, inserendo al suo interno il composto ibrido $CH_3NH_3PbX_3$ ed un ossido di titanio nanostrutturato ($m-TiO_2$). In seguito le celle solari a base di perovskite sono state assemblate con molte altre combinazioni e morfologie, con differenti composizioni chimiche e metodi di realizzazione. I primi risultati di efficienza, attorno al 2%-4%, sono in pochi anni cresciuti rapidamente, fino a raggiungere valori di oltre il 20% (2) nel corso dell'ultimo anno (2016). Tuttavia, nonostante le promettenti performance dimostrate dalle *PSC*, la stabilità e durabilità di questi dispositivi è ancora un grande problema che deve essere risolto.

In questo lavoro di tesi ho analizzato un piccolo gruppo di celle solari a base di perovskite (in particolare il composto organometallico $CH_3NH_3PbI_3$), di larga area ed incapsulate su vetro. Le celle sono state caratterizzate tramite caratteristiche IV, ciclovoltammetrie e misure di transienti, per comprendere in modo approfondito i fenomeni di degradazione delle *PSC*. Ho quindi studiato ed esaminato gli effetti dello *storage* in aria a temperatura ambiente e degli stress accelerati in temperatura su queste *PSC* al fine di determinarne la stabilità e comprendere i fenomeni che le contraddistinguono.

Sommario

L'argomento di questa tesi riguarda l'analisi e la caratterizzazione delle celle solari a base di perovskite, con l'obiettivo di studiarne e valutarne la stabilità e affidabilità nel corso del tempo. Ho svolto il presente lavoro di tesi presso il laboratorio MOSLAB del Dipartimento di Ingegneria dell'Informazione dell'Università degli Studi di Padova, nel periodo compreso tra ottobre 2015 e ottobre 2016. Nel laboratorio ho in parte assemblato e sviluppato un banco e un setup di misura dedicati allo studio di celle solari di piccole dimensioni, tramite i quali ho analizzato i dispositivi e ricavato le principali caratteristiche di questi ultimi. Ho anche effettuato degli stress termici accelerati su alcune delle celle solari analizzate ed ho infine confrontato tutti i risultati ed analizzato la stabilità dei dispositivi nel tempo e in funzione degli stress in temperatura.

Le celle solari a base di perovskite analizzate nel mio lavoro di tesi e provengono tutte dal laboratorio CHOSE del Polo Solare Organico dell'Università di Tor Vergata a Roma. Utilizzando tecniche di misura avanzate e degli stress accelerati in temperatura sulle celle ho potuto approfondire la natura e le caratteristiche di questi dispositivi e studiarne il loro comportamento nel corso del tempo, in particolare la dinamica di degradazione al variare delle temperature utilizzate.

Nel primo capitolo sono introdotti alcuni principi base riguardanti la perovskite e la sua struttura chimica. Sono presentati anche i principali composti utilizzati per la realizzazione di celle solari a base di perovskite ed è riportata in breve la struttura generale di questi dispositivi.

Nel secondo capitolo viene riassunta la tecnologia fotovoltaica, illustrandone le varie tipologie e descrivendone le principali figure di merito per poter valutare questo tipo di dispositivi. In seguito sono introdotte le celle solari di tipo organico/elettrochimico, con una breve descrizione dei principali dispositivi.

Nel terzo capitolo vengono descritte in dettaglio le celle solari a base di perovskite (PSC), vengono riportate la struttura generale, i materiali utilizzati per la loro realizzazione, il principio di funzionamento, le caratteristiche principali di questa nuova tecnologia e lo stato dell'arte.

Nel quarto capitolo vengono presentate le tecniche di misura e il particolare setup adottato per la caratterizzazione dei dispositivi, Vengono inoltre descritte le principali caratteristiche delle celle PSC analizzate in laboratorio per il presente lavoro di tesi.

Infine nel quinto e sesto capitolo sono presentati i risultati delle misure riguardanti celle solari PSC, rispettivamente di area attiva 1.2cm^2 e 1.05cm^2 accompagnati da considerazioni sulle caratteristiche rilevate.

Indice

Introduzione.....	3
Sommario	5
Capitolo 1: Struttura e proprietà delle perovskiti	11
1.1 Introduzione	11
1.2 Struttura chimica	13
1.3 Distorsioni e fattore di tolleranza	15
1.4 Perovskiti ibride organiche-inorganiche.....	18
Capitolo 2: Caratteristiche delle celle fotovoltaiche	21
2.1 Introduzione	21
2.2 Caratteristiche e materiali	24
2.3 Assorbimento della radiazione solare.....	26
2.4 Modello circuitale di una cella solare	27
2.5 Figure di merito.....	30
2.6 Principali tipologie di celle solari	33
2.6.1 Prima generazione.....	33
2.6.2 Seconda generazione	34
2.6.3 Terza generazione	35
2.7 Celle solari organiche.....	36
2.7.1 Celle solari polimeriche	38
2.7.2 Celle sensibilizzate a colorante	40

Capitolo 3: Celle solari a base di perovskite	43
3.1 Introduzione.....	43
3.2 Struttura e fabbricazione.....	44
3.3 Principio di funzionamento.....	47
3.4 Caratteristiche.....	52
3.4.1 Stabilità	54
3.4.2 Fenomeni di isteresi.....	55
3.4.3 Efficienza di conversione	57
3.5 Sviluppi futuri	59
Capitolo 4: Tecniche di misura e strumenti utilizzati	61
4.1 Introduzione.....	61
4.2 Descrizione delle PSC analizzate	62
4.3 Strumenti utilizzati e misure effettuate	66
4.3.1 Strumentazione utilizzata	66
4.3.2 Misure di caratterizzazione effettuate.....	71
4.3.3 Setup di misura utilizzato	78
Capitolo 5: Misure e risultati ottenuti sulle PSC di area 1.2cm ²	79
5.1 Introduzione.....	79
5.2 Notazione utilizzata e misure effettuate	79
5.2.1 Misure effettuate.....	80
5.3 Caratterizzazione di una singola PSC	81
5.3.1 Caratteristiche IV	81
5.3.2 Ciclovoltammetria	87
5.3.3 OCVD (Open-Circuit Voltage Decay)	92
5.3.4 ABVD (Applied Bias Voltage Decay)	96

5.3.5	EQE – IQE	102
5.4	Caratterizzazione di più PSC a confronto	105
5.4.1	Caratteristiche IV	105
5.4.2	Figure di merito.....	107
5.4.3	OCVD (Open-Circuit Voltage Decay).....	116
5.4.4	ABVD (Applied Bias Voltage Decay)	118
5.4.5	EQE – IQE	120
Capitolo 6:	Misure e risultati ottenuti sulle PSC di area 1.05cm ²	125
6.1	Introduzione	125
6.2	Notazione utilizzata e misure effettuate.....	126
6.2.1	Stress termico e suddivisione dei dispositivi.....	127
6.3	Caratterizzazione delle PSC stressate termicamente a confronto	130
6.3.1	Caratteristiche IV	130
6.3.2	Riassunto delle principali figure di merito ottenute.....	138
6.3.3	OCVD (Open-Circuit Voltage Decay).....	144
6.3.4	ABVD (Applied Bias Voltage Decay)	148
6.3.5	Ciclovoltammetria.....	153
6.3.6	EQE – IQE	159
Capitolo 7:	Conclusioni	163
	Bibliografia.....	167
	Indice delle Figure.....	171
	Indice delle Tabelle	183

Capitolo 1: Struttura e proprietà delle perovskiti

1.1 Introduzione

Le perovskiti sono una classe di materiali che condividono una struttura simile e che mostrano una molteplicità di proprietà molto interessanti, come ad esempio superconduttività, magnetoresistenza o piezoelettricità. La struttura di questo gruppo di composti è legata a quella di una particolare specie di minerale, composto da ossido di titanio e calcio (CaTiO_3 – titanato di calcio): il nome “*Perovskite*” è stato coniato nel 1840 da Gustav Rose (1798 – 1873), in onore del collezionista di minerali e Ministro della Corte Imperiale russa Lev Aleksevich von Petrovski, e fu attribuito a tali cristalli opachi di forma cubica¹, da lui trovati nei Monti Urali. I cristalli naturali hanno densità di circa $4000 - 4300 \text{ kg m}^{-3}$ e sono tipicamente di color marrone scuro o nero, a causa delle impurità (Figura 1.1); quando pura la perovskite è chiara con un indice di rifrazione pari a circa 2.38.

Nel corso degli anni si è adottata questa nomenclatura per indicare tutta quella classe di composti aventi la medesima struttura cristallina del CaTiO_3 . In natura esiste una grande molteplicità di composti della famiglia delle perovskiti e, vista la loro differente composizione chimica, questi mostrano una grande varietà di proprietà fisiche. Alcune perovskiti possiedono importanti proprietà ferroelettriche, piezoelettriche, magnetiche e magnetoelettriche, proprietà optoelettroniche o di superconduzione (3).

¹ La struttura cristallina di questo composto, inizialmente supposta cubica, è in realtà di tipo ortorombico.



Figura 1.1: Cristallo di perovskite S.S. (CaTiO_3).

Per questa elevata variabilità chimica, oltre alla più comune *perovskite calcica* (CaTiO_3 , chiamata oggi *perovskite s.s.*), sono presenti in natura più ossidi con la stessa organizzazione del reticolo cristallino, che hanno formula generale ABX_3 (Figura 1.2) e che d'insieme prendono il nome di *gruppo delle perovskiti*. Composti sintetici strutturalmente simili a CaTiO_3 sono stati realizzati artificialmente e sono invece conosciuti con il nome di *perovskiti sintetiche*.

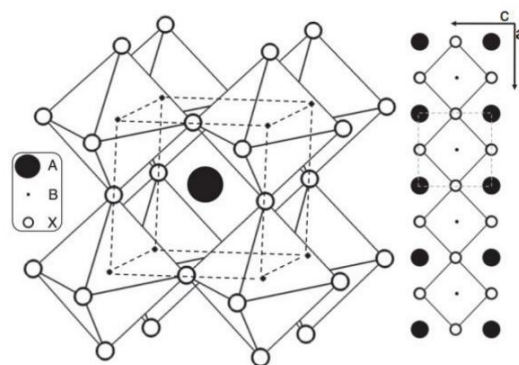


Figura 1.2: Struttura chimica generalizzata dei composti del gruppo delle perovskiti.

L'importanza delle perovskiti aumentò con la scoperta delle buone proprietà dielettriche e ferroelettriche del titanato di bario (BaTiO_3) negli anni '40: questo materiale fu rapidamente impiegato in ambito elettronico sotto forma di capacità e trasduttori. Nelle decadi seguenti numerosi tentativi di migliorare questo materiale portarono ad una intensa ricerca sulla struttura delle perovskiti, con la realizzazione e sintetizzazione di un grande numero di nuovi composti nella forma ABX_3 . Questi materiali mostrarono delle proprietà fisiche e chimiche molto interessanti, e la ricerca si allargò includendo diverse strutture che potessero essere tutte legate strutturalmente alla famiglia delle perovskiti,

Ad oggi sono conosciuti migliaia di composti che hanno la struttura tipica della perovskite: ad esempio un importante minerale con tale struttura è la *Bridgmanite* $(Fe,Mg)SiO_3$, uno dei composti più abbondanti nel sottosuolo terrestre; è tipicamente situata ad una profondità compresa tra 660 e 2900km, in cui questo composto rappresenta una percentuale del 38%, ed è stabile solo ad alte temperature e pressioni, tanto che non è possibile trovarla in superficie. È infatti attualmente riconosciuto che le perovskiti naturali siano componenti mineralogiche di settori del mantello litosferico (o sub-litosferico). Questa ipotesi deriva, oltre che da considerazioni petrochimiche, anche da natura, origine ed assetto strutturale delle rocce nelle quali si rinvennero.

1.2 Struttura chimica

Le perovskiti sono composti ionici la cui struttura base è piuttosto semplice: essa è descritta dalla formula generalizzata ABX_3 dove, per convenzione, con A si intende un catione metallico di grande raggio ionico, con B un catione metallico di piccolo raggio ionico, mentre X rappresenta un anione. Questi ultimi due atomi formano degli ottaedri BX_6 , in cui B si trova al centro e X nei vertici attorno a B . L'atomo A è un catione metallico di dimensioni maggiori rispetto a B e si colloca fra gli ottaedri BX_6 riequilibrando la carica della struttura cristallina. La struttura generica ABX_3 appena descritta è riportata nella Figura 1.3, in due diverse rappresentazioni equivalenti (4).

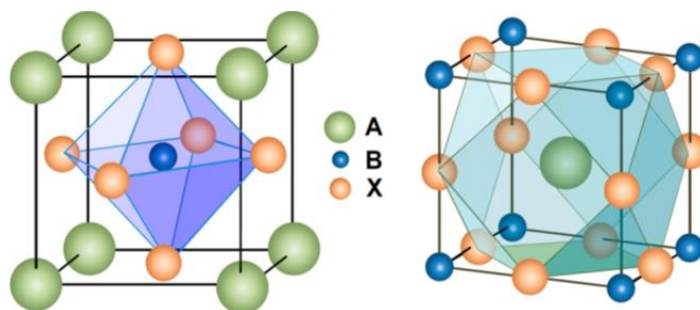


Figura 1.3: Struttura generica ABX_3 dei composti del gruppo delle perovskiti. Le due rappresentazioni sono equivalenti: a sinistra il catione B è al centro della cella e l'atomo A nella posizione $\langle 0,0,0 \rangle$ del reticolo, mentre a destra è l'opposto. Le linee riportate sono delle guide per rappresentare l'orientamento del cristallo e non indicano dei pattern di legame (4).

Nella cella elementare ed ideale della perovskite gli atomi A e B si dispongono secondo una struttura cubica a corpo centrato: l'arrangiamento degli atomi nella struttura può essere rappresentato in diversi modi, tra loro equivalenti. Il più semplice è pensare la perovskite strutturata con il catione B (carico positivamente) al centro della struttura cubica, i larghi cationi A (carichi positivamente) agli angoli della cella elementare e ciascuna faccia del cubo occupata al centro da un piccolo anione X carico negativamente (3). In alternativa si può rappresentare la struttura con lo ione A al centro, gli ioni B ai vertici della struttura e gli ioni X posizionati attorno ai due cationi A e B .

La simmetria in generale è quindi ortorombica: i cristalli sono tipicamente cubici, ottaedrici o combinazioni di queste forme base. La reale simmetria della *perovskite* s.s. e di alcuni altri minerali del gruppo è pseudocubica, perché lievemente distorta rispetto alla struttura ideale. Naturalmente la struttura ionica complessiva deve essere elettricamente neutra; se definiamo con q_A , q_B , q_X le cariche degli ioni A , B e X allora deve risultare:

$$q_A + q_B = -3q_X$$

A seconda di quali atomi/molecole sono utilizzati nella struttura, le perovskiti possono avere un insieme di interessanti proprietà. C'è una stretta correlazione tra le proprietà chimiche e fisiche di questi materiali complessi: questa flessibilità rende il gruppo delle perovskiti molto importante e la semplice sostituzione degli atomi in queste strutture può essere utilizzata per modificare in maniera controllata determinate proprietà dei composti. Questa flessibilità ha però un costo: la struttura ABX_3 della *perovskite* è affetta da variazioni strutturali, che dipendono dalla composizione esatta del materiale e anche dalla temperatura e pressione (tutti parametri che hanno significato molto importante per le proprietà fisiche).

La complessità della struttura cristallina delle perovskiti è causa di due fattori principali:

- o le strutture cristalline che prendono il nome “*perovskite*” sono molte, dalla struttura cubica semplice $SrTiO_3$ fino a strutture più complesse (sia presenti in natura che realizzate artificialmente);
- o sia le proprietà chimiche che quelle fisiche delle perovskiti possono essere variate semplicemente sostituendo o modificando uno o più tra gli elementi che formano la struttura (elementi A , B o X della formula).

Questo largo range di variazione e le rilevanti proprietà fisiche e chimiche delle perovskiti hanno fatto sì che venissero studiate intensivamente già dall'inizio del ventesimo secolo e che col tempo venissero sintetizzate diverse fasi e strutture più complesse.

Un esempio molto importante sono i composti ibridi organici-inorganici, come ad esempio la *perovskite* $(CH_3NH_3)PbX_3$, in cui un catione è rimpiazzato da una molecola organica e l'anione X è tipicamente Cl , Br , I o una combinazione di questi elementi. Questa classe di materiali artificiali sono oggi molto studiati in quanto alla base di una nuova categoria di celle fotovoltaiche: le celle solari a base di *perovskite* (o PSC). La loro distintiva struttura li rende perfetti per produrre delle celle solari a basso costo ed allo stesso tempo molto efficienti. Le perovskiti sono inoltre considerate un elemento chiave per contribuire allo sviluppo futuro di batterie per auto elettriche, sensori, laser e molto altro.

1.3 Distorsioni e fattore di tolleranza

In molti casi le perovskiti possiedono quindi una struttura leggermente differente da quella ideale descritta in precedenza. Esistono diversi meccanismi che determinano queste modifiche strutturali:

- distorsioni della struttura ottaedrica BX_6 ;
- spostamento dei cationi B dalla posizione centrale nella struttura ottaedrica;
- ribaltamento della struttura ottaedrica (di solito si verifica a causa di un catione troppo piccolo);
- ordinamento di uno o più tipi di cationi A o B o di anioni X ;

Molte delle proprietà fisiche delle perovskiti, che hanno reso questi materiali interessanti in differenti campi di ricerca, dipendono fondamentalmente dai dettagli di queste distorsioni. Per quantificare queste deformazioni si è soliti definire un parametro t , detto *fattore di tolleranza di Goldschmidt* (4). Da un punto di vista cristallografico, la struttura della perovskite ideale è considerata inflessibile, in modo tale che qualsiasi cambio di composizione debba essere accompagnato da un cambio del parametro reticolare a . Facendo riferimento alla struttura descritta in precedenza si vede facilmente che il parametro a è la semplice somma delle lunghezze dei legami anione-catione: il lato della cella cubica elementare pari al doppio della lunghezza di legame $B-X$, ovvero:

$$2(B - X) = a$$

La larghezza della gabbia cubo-ottaedrica, $\sqrt{2}a$, è invece uguale al doppio della lunghezza del legame $A-X$, da cui:

$$2(A - X) = \sqrt{2}a$$

Questo significa che la struttura ideale cubica e ottaedrica si forma quando il rapporto tra le lunghezze di legame è dato da:

$$\frac{(A - X)}{(B - X)} = \sqrt{2}$$

Per tenere conto delle possibili distorsioni, un parametro t viene aggiunto all'equazione precedente; la formula viene poi indicata in funzione del raggio ionico di ciascuno degli atomi, ottenendo:

$$r_A + r_x = t \cdot \sqrt{2}(r_B + r_x)$$

Questa relazione fu inizialmente trovata da Goldschmidt nel 1926, che la propose per prevedere la probabilità che una coppia di ioni possono avere di formare una struttura di tipo cristallino. Per questo motivo l'espressione seguente prende il nome di *regola di Goldschmidt*:

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)}$$

Il valore di t , detto *fattore di tolleranza*, è tipicamente compreso tra 0.7 e 1.1 e viene usato come indicazione del grado di distorsione di una struttura perovskitica rispetto alla struttura cubica ideale. I parametri r_A , r_B e r_X rappresentano rispettivamente i raggi ionici dei cationi A e B e dell'anione X. Secondo la *regola di Goldschmidt*, una perfetta struttura perovskitica si forma se il valore del fattore di tolleranza t è pari a 1: tanto più la struttura è cubica, tanto più il valore del fattore di tolleranza è vicino a 1; viceversa, più t si allontana da tale valore e più la struttura si deforma (4). È noto empiricamente che:

- o se $t > 1$, ovvero il catione A è grande e B piccolo, si ha una simmetria esagonale degli strati AX_3 ed una deformazione della struttura in cui lo ione B si sposta dal centro dell'ottaedro (Figura 1.4);
- o se $0.9 < t < 1$ la perovskite ha una struttura cubica;
- o se $0.75 < t < 0.9$, si determina una deformazione della struttura caratterizzata dalla rotazione/inclinazione degli ottaedri, composti dagli anioni che circondano il catione B, che dà luogo ad una struttura ortorombica (Figura 1.5b);
- o se $t < 0.75$ si ha invece una struttura di tipo esagonale.

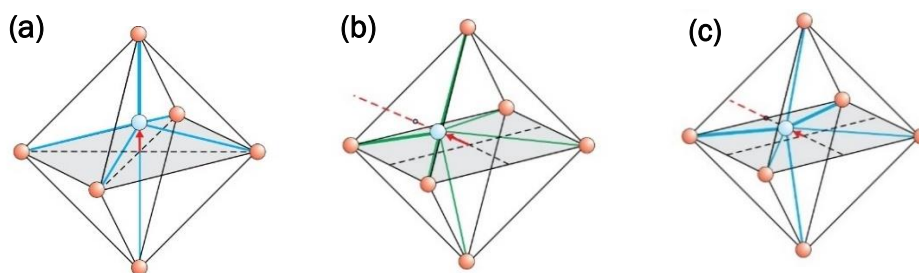


Figura 1.4: Distorsione per $t > 1$. Lo spostamento dello ione B comporta una transizione ad una fase: (a) tetragonale, (b) romboedrica, (c) ortorombica.

La struttura (idealmente rigida) ad ottaedri (BX_6) si può immaginare come composta da dei cardini flessibili che permettono una certa rotazione di questi ultimi. In molti casi si ha una leggera inclinazione degli ottaedri per permettere un incremento di stabilità: ciò avviene ad esempio nella *perovskite* s.s. stessa ($CaTiO_3$) che ha una simmetria ortorombica, diversa dalla struttura cubica ideale. (Figura 1.5). Questo fenomeno è legato direttamente alle dimensioni dei cationi A e B (come descritto in precedenza): al diminuire della dimensione degli ioni A infatti viene raggiunto un punto in cui questi sono troppo piccoli per rimanere in contatto con gli anioni nella struttura cubica. Per questo motivo i legami $B - X - B$ si piegano leggermente, inclinando gli ottaedri BX_6 per portare alcuni degli anioni X in contatto con i cationi A.

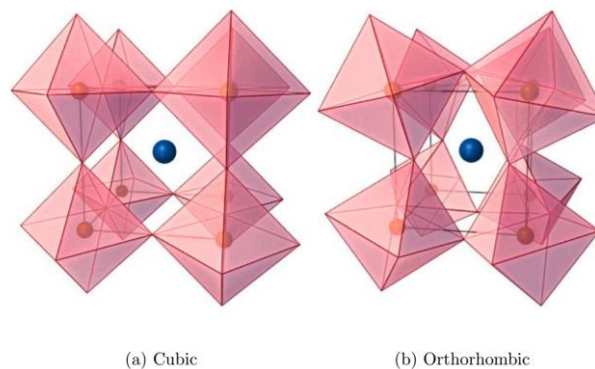


Figura 1.5: Distorsione della struttura perovskitica per $t < 1$: da cubica (a) ad ortorombica (b) tramite la rotazione degli ottaedri BX_6 .

L'inclinazione permette la riduzione delle dimensioni della cavità del sito A ed è un meccanismo per compensare il mismatch nelle lunghezze di legame $A - X / B - X$. L'inclinazione può avvenire lungo tre diversi assi degli ottaedri (Figura 1.6).

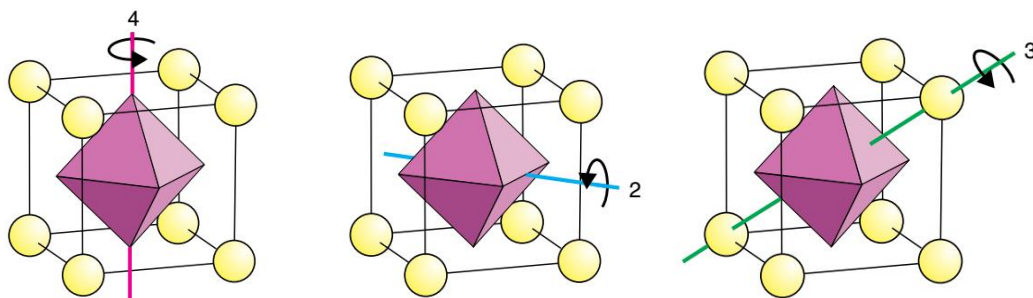


Figura 1.6: Alcuni tra i possibili assi di rotazione nell'ottaedro.

L'inclinazione di uno degli ottaedri inoltre determina completamente la rotazione del piano perpendicolare all'asse di rotazione e l'inclinazione dei piani adiacenti deve essere simile a quella del primo: questa può essere in fase con esso (cioè nello stesso senso), oppure fuori fase (cioè nella direzione opposta), come illustrato in Figura 1.7.

Queste rotazioni sono estremamente sensibili alle condizioni esterne, incluse la temperatura, la pressione e lo stress meccanico. Quest'ultimo aspetto è particolarmente importante nel caso di film sottili che sono cresciuti epitassialmente da un substrato. Spesso emergono rilevanti tensioni di compressione o allungamento nel film a causa di mismatch tra il parametro reticolare del substrato e quello del film: questo effetto può causare considerevoli cambiamenti nelle proprietà fisiche della regione di interfaccia, ma anche del film stesso. In aggiunta, sostituzioni chimiche nei siti A e B della struttura perovskitica possono alterare significativamente l'inclinazione e la rotazione degli ottaedri tra loro collegati.

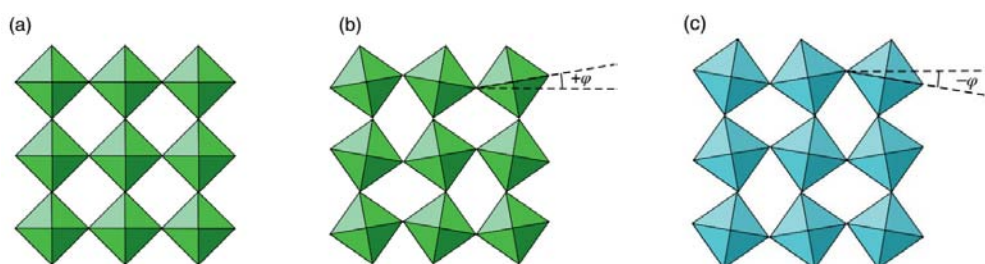


Figura 1.7: Inclinazione dei piani collegati agli ottaedri: (a) nessuna rotazione; (b) inclinazione di $+\varphi$; (c) inclinazione di $-\varphi$.

1.4 Perovskiti ibride organiche-inorganiche

Le perovskiti ibride organiche-inorganiche sono particolari composti in cui un catione A è rimpiazzato da una molecola organica, il catione B è una molecola inorganica e l'anione X è tipicamente Cl, Br, I o una combinazione di questi elementi. Le posizioni dell'atomo A nelle strutture delle perovskiti sono infatti larghe abbastanza per contenere un numero complesso di ioni, come ad esempio: ammonio (NH_4^+), metil-ammonio ($CH_3NH_3^+$) (frequentemente indicato con MA) e tetrametil-ammonio $[(CH_3)_4N]^+$ (indicato con TMA). I più importanti di questi sono i composti formati con gli elementi del Gruppo 14 (in particolare Ge, Sn e Pb), insieme agli Alogeni (in particolare Cl, Br and I). Il numero di valenza di questi ioni organici è +1, e devono quindi essere accoppiati con un catione B a valenza +2. Non è tuttavia frequente trovare questi larghi ioni B^{2+} nei siti B dell'ottaedro, quindi sono più frequentemente associati con un catione elettropositivo molto largo nello stato A, come avviene nel titanato di piombo ($PbTiO_3$). La struttura di questi materiali, riportata in Figura 1.8, è tipicamente cubica e lievemente distorta: i gruppi organici possono avere orientamenti preferiti che determinano particolari trasformazioni, con la conseguente formazione di microdomini interni alla matrice cristallina. Come in altri casi, queste strutture mostrano variazioni in base alle condizioni esterne: l'ordine degli stati A è sensibile alla temperatura e possono essere presenti rotazioni e distorsioni degli ottaedri; ad alte temperature la struttura è cubica, mentre all'abbassarsi della temperatura la simmetria cala e la rotazione degli ottaedri diventa più pronunciata, a seconda del valore del fattore di tolleranza di Goldschmidt (4).

Le celle solari a base di perovskite sono realizzate proprio con questo tipo di composti ibridi, che realizzano la parte fotosensibile dei dispositivi, ovvero l'elemento che genera portatori quando illuminata dalla luce solare. Dispositivi molto efficienti sono stati prodotti con la seguente combinazione di materiali, nella usuale forma delle perovskiti ABX_3 :

- A = un catione organico grande – tipicamente $(CH_3NH_3)^+$
- B = un catione inorganico piccolo – tipicamente Pb^{2+}
- X_3 = un anione alogeno piccolo – tipicamente cloruro (Cl^-) o ioduro (I^-)

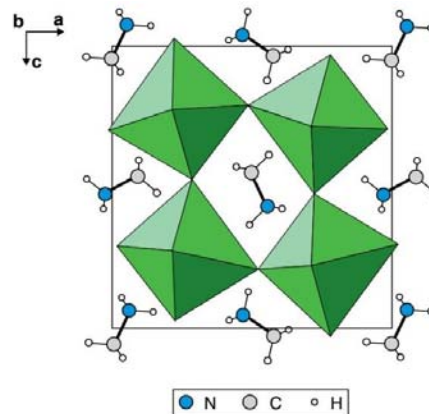


Figura 1.8: Struttura del $(CH_3NH_3)PbX_3$ – anche indicato come $(MAPbX_3)$. È mostrata la struttura cubica generale e solo uno strato della struttura, negli strati precedenti e successivi le molecole organiche sono ruotate di 180° rispetto alla figura.

Dal momento che questa struttura è generale, questi dispositivi a base di perovskite possono avere diversi nomi che si riferiscono a differenti classi di materiali o a specifiche combinazioni di questi ultimi (5). La scelta della combinazione tra i diversi materiali è quindi cruciale, come già detto, per determinare sia le proprietà ottiche che elettroniche di questi dispositivi (ad esempio band-gap, spettro di assorbimento, mobilità, lunghezza di diffusione dei portatori,...). L'esempio della struttura cristallina del $(CH_3NH_3)PbI_3$ è riportato in Figura 1.9 (6).

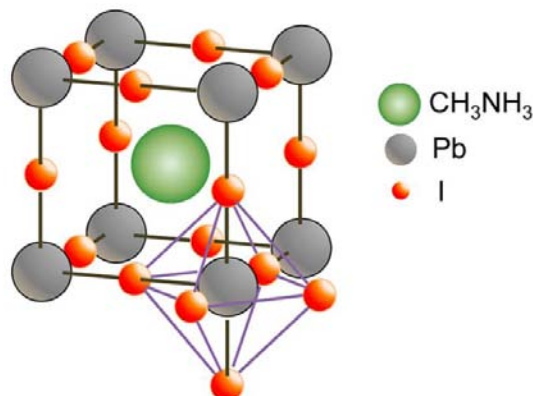


Figura 1.9: Struttura del $(CH_3NH_3)PbI_3$: cella elementare cubica con al centro la molecola organica $(CH_3NH_3)^+$ ed attorno ad essa gli ottaedri PbI_6 (6).

La struttura semplificata di una cella solare a base di perovskite è illustrata in Figura 1.10: lo strato di perovskite ibrida è inserito tra due materiali trasportatori di elettroni e lacune (tipicamente ossido di titanio e *Spiro-OMeTAD*), che guidano le cariche libere fotogenerate dalla perovskite verso i contatti della cella per essere estratte. Il tutto è incapsulato tra due substrati in plastica o vetro su cui sono depositati i contatti: uno di questi (*catodo*) è necessariamente trasparente e conduttivo per permettere alla radiazione solare di penetrare all'interno della cella, l'altro (*anodo*) è tipicamente realizzato in oro o argento (5). La struttura e i materiali utilizzati per questo tipo di dispositivi verranno presentati e descritti con più precisione nel Capitolo 3: di questo elaborato.

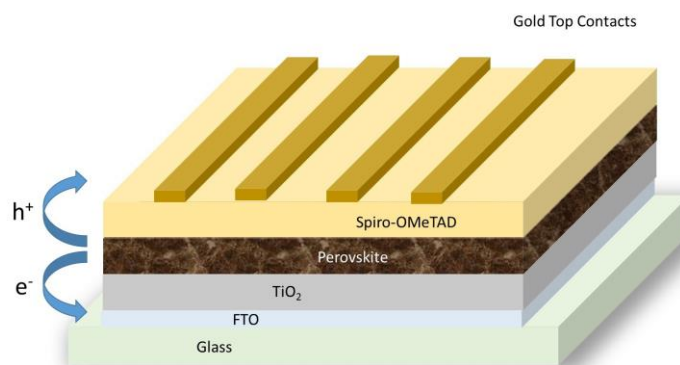


Figura 1.10: Esempio di struttura per una cella solare a base di perovskite.

Capitolo 2: Caratteristiche delle celle fotovoltaiche

2.1 Introduzione

La sempre più ridotta disponibilità di combustibili fossili a basso costo e di facile accesso, associata alla crescente domanda di energia, ai problemi di inquinamento ambientale e al cambiamento climatico è percepita da vasti strati dell'opinione pubblica e della classe politica, nonché dalla comunità scientifica. Tale tendenza è stata recentemente formalizzata anche dall'Unione Europea che ha stabilito l'equazione $20 + 20 - 20 = 2020$, ovvero incrementare il risparmio energetico e l'utilizzo di fonti rinnovabili del 20% riducendo allo stesso tempo la produzione di CO_2 del 20% entro l'anno 2020. Questa coscienza è presente anche in Italia, paese povero di risorse energetiche convenzionali proprie, e quindi inesorabilmente obbligato ad esplorare lo sfruttamento di fonti alternative.

Tra le fonti rinnovabili l'energia solare risulta essere sicuramente la più attraente: il sole riversa sulla terra $120000TW$ di radiazioni elettromagnetiche, in forma gratuita, abbondante, non inquinante e, sulla scala dei nostri tempi, inesauribile. La possibilità di utilizzare l'energia solare risulta particolarmente interessante anche perché questa può essere convertita in senza produrre prodotti inquinanti e scorie durante la conversione. Paesi come il nostro, inoltre, godono di una posizione geografica e di un clima privilegiati per lo sfruttamento di questa energia: si pensi che per soddisfare il fabbisogno elettrico complessivo italiano con le tecnologie oggi disponibili occorrerebbe coprire un'area pari allo 0.8% del territorio nazionale ($2440km^2$). Analogamente, a livello mondiale, sappiamo che l'energia irradiata dal Sole fornisce in un'ora l'energia che il mondo consuma in circa un anno. La natura intermittente di questa fonte energetica esclude di poter fare affidamento solo su di essa, ma il fotovoltaico può sicuramente dare un valido contributo, anche se parziale, al fabbisogno di energia. La forza di questa tecnologia è in particolare nell'utilizzo diffuso e una tale risorsa andrebbe catturata e trasformata con diverse tecniche, alcune già disponibili, altre in via di studio.

Fonte	Energia mondiale	Costo al kWh	Costo impianti	Gas serra, polveri, ossidi azoto,...	Scorie
Petrolio	35%	8-11 c€	Medio	Sì	Sì
Carbone	24%	4-10 c€	Medio	Sì	Sì
Gas naturale	21%	6-7 c€	Medio	Sì	No
Biomasse	11%	8-11 c€	Medio	Sì	Sì
Nucleare	6%	10-12 c€	Alto	No	Sì
Idroelettrico	2%	3-12 c€	Alto	No	No
Eolico	<1%	8-12 c€	Medio	No	No
Fotovoltaico	<1%	30-40 c€	Alto	No	No
Geotermico	<1%	5-8 c€	Alto	Sì	No

Tabella 2.1: Confronto di costo, diffusione ed inquinamento tra varie fonti energetiche. Fonte: Renewable Energy Sources Act (EGG-2010).

La causa della scarsa diffusione del fotovoltaico risiede probabilmente negli alti costi dei materiali. Sebbene in oltre 50 anni di studi e costanti perfezionamenti si sia riusciti a ridurre in maniera consistente il prezzo delle celle solari, il costo al kWh dell'energia prodotta per questa via resta molto elevato e quindi questa tecnologia copre di fatto solo una fetta molto marginale della produzione mondiale (vedi Tabella 2.1). Il mercato fotovoltaico è attualmente dominato da celle solari basate su giunzioni p-i-n di semiconduttori (tipicamente silicio). Questa tecnologia consente di ottenere rese di conversione di energia solare in elettricità dell'ordine del 10% fino al 35%. In genere è possibile reperire sul mercato celle fotovoltaiche a silicio con rese del 12-18% a prezzi accessibili. Tuttavia il silicio e la sua tecnologia di produzione hanno alti costi che non sembrano destinati a calare, rendendo la generazione di energia elettrica da tali dispositivi circa il doppio più costosa rispetto a quella prodotta con fonti convenzionali. Inoltre la tecnologia al silicio mostra una serie di svantaggi, quali:

- rigidità ed estetica del pannello;
- scarsa efficienza in condizioni di luce diffusa o cielo nuvoloso;
- minore efficienza per angoli di incidenza della luce differenti da quello ideale (circa 45°).

Un'alternativa emergente e molto più economica sono le celle solari a base di materiali organici o ibride organiche-inorganiche, che presentano una serie di interessanti proprietà: queste sono infatti caratterizzate da costi di produzione estremamente contenuti, leggerezza e flessibilità, possono essere depositate su diversi tipi di superficie (inclusi i tessuti), possono essere semi-trasparenti, flessibili ed in alcuni casi essere anche colorate a piacere.



Figura 2.1: Pannelli fotovoltaici in silicio monocristallino.

A partire dai primi esperimenti le efficienze delle celle fotovoltaiche organiche hanno oggi raggiunto valori molto alti e paragonabili a quelli di tecnologie ormai affermate da anni, con un progresso che ha assunto un andamento esponenziale a partire dagli ultimi anni. Le esigenze dei diversi settori tecnologici impongono miglioramenti continui delle caratteristiche strutturali ed ottiche di questi materiali: per questo motivo il settore è in forte evoluzione e sono presenti molti gruppi e società impegnate nello sviluppo di questa innovativa tecnologia. Il funzionamento delle celle organiche presenta strette analogie con quello delle celle inorganiche, ma anche vari ed importanti elementi di distinzione, che verranno discussi di seguito: le caratteristiche principali e di funzionamento di questi dispositivi verranno descritti in dettaglio alla fine di questo capitolo e nel prossimo (Capitolo 3:).

Nella Figura 2.2 è riportata la carta delle efficienze del National Renewable Energy Laboratory (NREL) aggiornata al 2016 (2). Il Laboratorio Nazionale per l'Energia Rinnovabile registra dal 1976 i valori dell'efficienza di conversione solare per le diverse tecnologie fotovoltaiche. I dispositivi inclusi in questo grafico hanno efficienze misurate in condizioni standard (densità di radiazione pari a $J = 1\text{kW/m}^2 = 100\text{mW/cm}^2$, temperatura di esercizio della $T = 25^\circ\text{C}$, distribuzione spettrale della radiazione secondo le norme IEC 60904-3 e AM1.5) e confermate da laboratori indipendenti. Si possono notare le grandi efficienze delle celle a multigiunzione (con record di efficienza oltre il 45% per celle a quattro giunzioni con concentratore), le efficienze solo in lieve crescita per le tecnologie ormai affermate (come le celle a base di silicio), e la breve ma rapida crescita di efficienza delle ultime celle solari organiche o ibride organiche inorganiche (in particolar modo le celle solari a base di perovskite, o PSC).

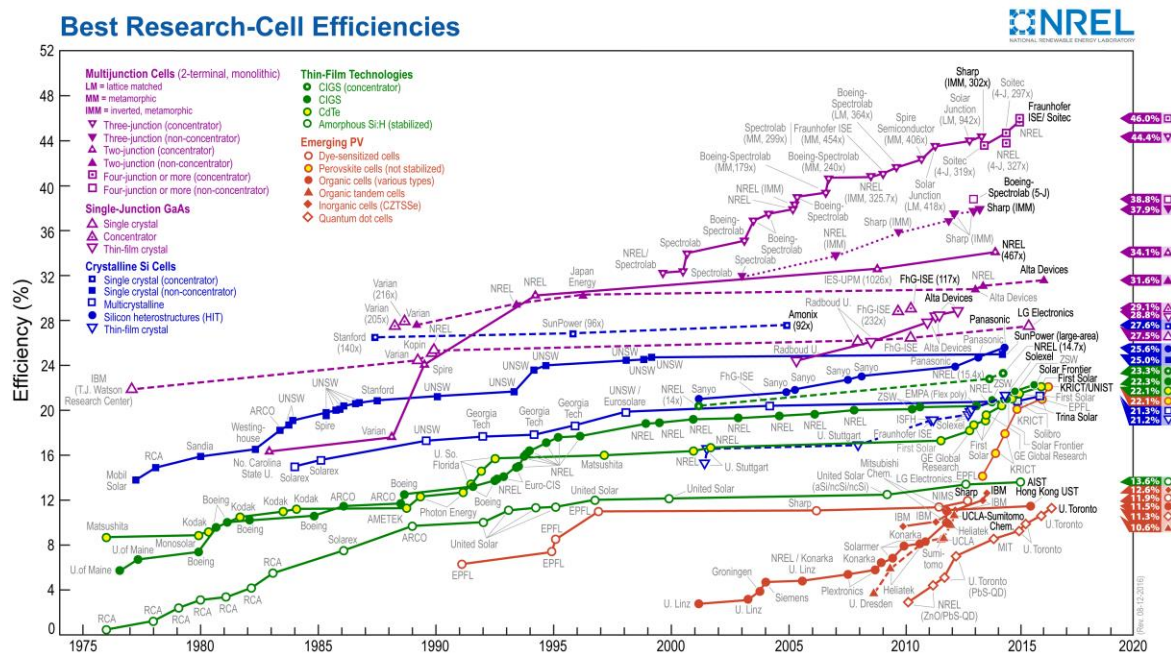


Figura 2.2: Carta delle efficienze certificate da NREL, con i record di efficienza per ciascuna tipologia di cella. Fonte: NREL Chart 2016 (2).

2.2 Caratteristiche e materiali

Una cella solare è un dispositivo in grado di trasformare la radiazione elettromagnetica proveniente dal sole, in corrente elettrica. Alla base del suo funzionamento vi sono due processi: l'assorbimento di luce e la generazione di corrente elettrica. Una cella fotovoltaica deve essere costituita da uno o più materiali opportunamente assemblati per permettere che entrambi questi processi siano svolti in maniera efficiente. Le proprietà elettriche dei materiali e le loro interazioni con i fotoni sono strettamente correlate, in quanto determinate dalla struttura elettronica dei materiali stessi e, quindi, dalla natura e dalla disposizione degli atomi che li compongono.

Tutte le celle solari sono costituite essenzialmente da due tipologie di materiali: quelli metallici, che costituiscono gli elettrodi, e quelli semiconduttori, che devono assorbire la luce e generare portatori di carica elettrica da convogliare agli elettrodi. È dunque opportuno ricordare che i metalli sono materiali nei quali la banda elettronica popolata di energia più elevata, la cosiddetta *banda di valenza*, è semi riempita. I semiconduttori e gli isolanti sono invece materiali nei quali la banda di valenza è completamente riempita e separata da un gap energetico dalla prima banda elettronica non occupata, detta *banda di conduzione*. La distinzione tra semiconduttori e isolanti dipende dall'entità di questo *band-gap*: elevato negli isolanti, basso nei semiconduttori, nullo nei conduttori, come riportato in Figura 2.3.

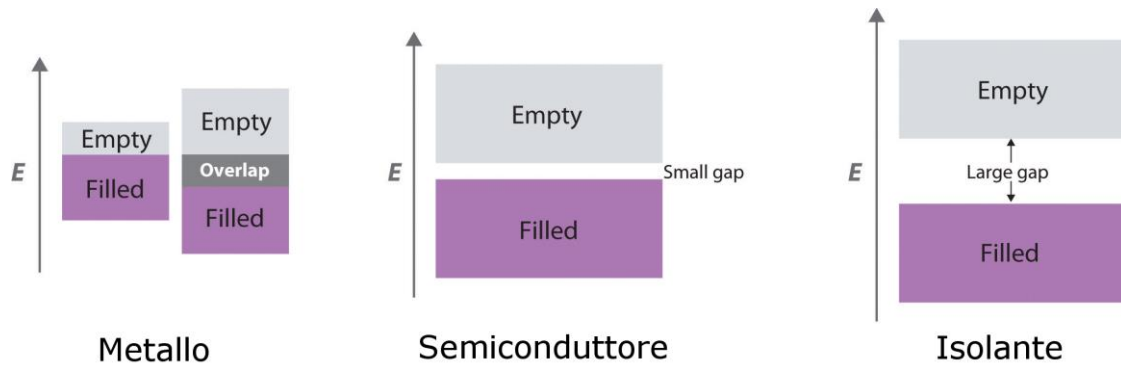


Figura 2.3: Band-gap per i diversi tipi di materiali: metalli, semiconduttori ed isolanti.

Nei metalli, in cui la banda di valenza è semi riempita, il band-gap è nullo, e a temperatura $T > 0K$ ci sono sempre alcuni elettroni che si trasferiscono dai più alti livelli energetici occupati ai primi non occupati all'interno della stessa banda. Quando un elettrone viene eccitato a un livello superiore non occupato o parzialmente occupato acquista mobilità e diventa un portatore di carica negativo; allo stesso tempo lascia una lacuna (carica positiva) nel livello di provenienza incrementando la mobilità degli elettroni rimasti in questo livello. Poiché il band-gap è nullo nei metalli, questi sono buoni conduttori a qualsiasi temperatura e per lo stesso motivo sono in grado di assorbire e rimettere fotoni, apparendo opachi e riflettenti. Quando il band-gap è maggiore di zero si parla invece di materiali semiconduttori o isolanti, a seconda della grandezza del gap e della temperatura. In questo caso infatti, alcuni elettroni sono in grado di popolare la banda di conduzione creando un corrispondente numero di lacune nella banda di valenza, ma, poiché i portatori di carica sono pochi, la conducibilità di questi materiali è scarsa. Tuttavia è possibile “drogare” questi materiali sostituendo, per esempio, alcuni atomi con degli atomi sostitutivi contenenti o un elettrone in meno nel guscio di valenza o un elettrone in più. In entrambi i casi il numero di portatori di carica aumenta rispetto a quello dei semiconduttori intrinseci e di conseguenza cresce la conducibilità del materiale.

Un importante parametro caratteristico dei solidi è l'energia di Fermi (E_F), che è il valore di energia per il quale l'occupazione elettronica media, derivata dalla statistica di Fermi-Dirac, è pari a $\frac{1}{2}$. Alle temperature di interesse coincide con il potenziale chimico elettronico ovvero con l'energia libera media necessaria per estrarre un elettrone dal materiale. Nei metalli l'energia di Fermi, che è anche detta funzione di lavoro, cade a metà della banda di valenza, mentre nei semiconduttori giace all'interno del band-gap. Quando si considerano materiali diversi a contatto tra loro, alla giunzione i potenziali chimici devono eguagliarsi e i livelli di Fermi dei due materiali devono allinearsi. Nella zona prossima alla superficie di contatto si stabilirà quindi un campo elettrico dovuto agli elettroni che migrano da un materiale all'altro finché non si raggiunge una situazione di equilibrio.

2.3 Assorbimento della radiazione solare

Qualsiasi materiale è in grado di assorbire fotoni con energia $h\nu$ (dove h è la costante di Planck e ν la frequenza) se questa è maggiore o uguale alla differenza di energia (*energy-gap*) tra il più basso livello energetico non occupato da elettroni e il più alto livello energetico occupato. Nei solidi cristallini (materiali inorganici) questo valore è il band-gap, ovvero la differenza di energia tra il più basso livello energetico della banda di conduzione e il più alto livello energetico della banda di valenza. Nei materiali organici invece il gap corrisponde alla differenza di energia tra il più basso orbitale molecolare non occupato (*LUMO* = *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) e il più alto orbitale molecolare occupato (*HOMO* = *Highest Occupied Molecular Orbital*).

In linea di principio è possibile costruire dispositivi in grado di funzionare come celle solari utilizzando anche diversi tipi di materiale e diverse architetture strutturali. Gli elementi costitutivi indispensabili sono rappresentati da almeno un materiale semiconduttore, caratterizzato da un gap che garantisca l'assorbimento di fotoni nel visibile, e da una coppia di elettrodi, dei quali uno trasparente o semitrasparente, ai quali convogliare i portatori di carica.

Una classica cella solare è tipicamente composta da una giunzione p-i-n di due semiconduttori. Quando questa viene irradiata con onde elettromagnetiche, i fotoni, se hanno una frequenza ν tale che la loro energia $E = h\nu$ risulti maggiore o uguale a quella del band-gap del materiale, possono essere assorbiti provocando l'eccitazione di elettroni dalla banda di valenza a quella di conduzione. Se il dispositivo è collegato con un circuito elettrico esterno gli elettroni si muoveranno nella banda di conduzione del materiale n verso il catodo mentre le lacune migreranno nel materiale p verso l'anodo. In questo modo nel circuito circolerà una corrente elettrica. I livelli energetici rappresentativi dell'anodo e del catodo corrispondono all'energia di Fermi dei metalli costituenti gli elettrodi in condizione di corto circuito e sono allineati all'energia di Fermi della giunzione p-i-n. Il principio di funzionamento di una cella solare al silicio è rappresentato in Figura 2.4.

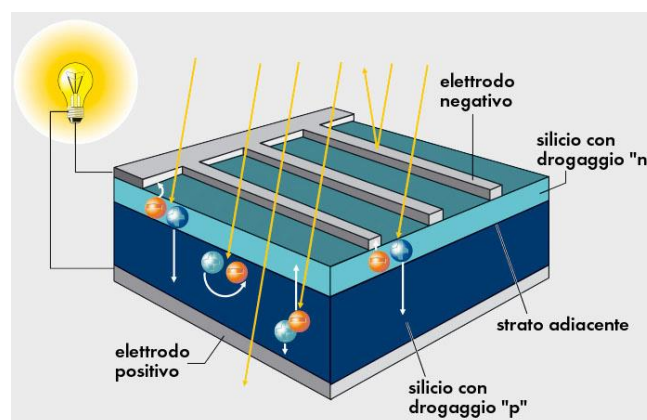


Figura 2.4: Funzionamento di una cella solare a giunzione p-i-n.

Alcuni materiali organici e polimerici sono classificati come semiconduttori e sono in grado di assorbire fotoni: in particolare più sono estesi il sistema coniugato e la delocalizzazione elettronica, tanto più il gap *HOMO-LUMO* diminuisce fino ad essere compatibile con l'assorbimento di fotoni. Tipicamente materiali organici come il pentacene, coloranti organici o polimeri coniugati sono in grado di soddisfare le condizioni di assorbimento di fotoni desiderate. Nei materiali organici di questo tipo l'assorbimento di fotoni genera stati eccitati (detti *eccitoni*, coppie legate di elettroni e lacune) attraverso il trasferimento di elettroni dall'*HOMO* al *LUMO*, ma questo fenomeno non porta necessariamente alla formazione di portatori di carica come nel caso dei materiali semiconduttori inorganici. Gli eccitoni fotogenerati nelle sostanze organiche sono fortemente legati e non dissociano spontaneamente in cariche separate. La loro dissociazione richiede circa 100meV di energia, quindi è necessario un campo elettrico di una certa intensità. Perché un eccitone si dissocia, questo deve giungere in prossimità di una giunzione con un altro materiale con caratteristiche elettroniche diverse, in grado di estrarre l'elettrone dalla molecola eccitata creando una coppia di portatori liberi (elettrone/lacuna). Una volta separate, il trasporto di queste cariche libere verso gli elettrodi nei materiali organici procede per *hopping*, tra stati localizzati, e non dentro ad una banda di conduzione come avviene per i semiconduttori inorganici. Pertanto si avrà a che fare con valori di mobilità più bassi (anche a causa del disordine molecolare) e con fotocorrenti molto sensibili alla temperatura.

2.4 Modello circuitale di una cella solare

In generale una cella fotovoltaica ideale può essere schematizzata come un generatore di corrente in parallelo al quale è posto un diodo (Figura 2.5). La fotocorrente generata da una cella solare sotto illuminazione, in condizioni di corto circuito, è fortemente legata alla quantità di luce incidente su di essa.

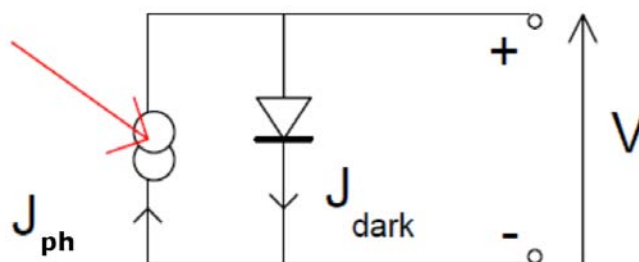


Figura 2.5: Circuito equivalente per una cella solare ideale.

La tensione ai capi di questo semplice circuito, quando i terminali sono isolati (ovvero si chiudono su un'impedenza infinita) è detta tensione di circuito aperto ed è indicata dal simbolo V_{OC} (*Open Circuit Voltage*). La corrente erogata dalla cella quando questi terminali sono cortocircuitati (impedenza nulla) è invece detta *corrente di corto circuito*, ed è indicata con I_{SC} (*Short Circuit Current*). Per qualunque altro carico R_L connesso ai terminali della cella, la tensione V varia tra $0V$ e V_{OC} generando una corrente I , legata alla nota relazione $V = R \cdot I$; analogamente la corrente I assume valori compresi tra $0A$ e I_{SC} . La densità di fotocorrente generata in queste condizioni operative (J_{SC}) è legata alla radiazione incidente mediante l'efficienza quantica della cella (*Quantum Efficiency* – QE). L'efficienza $QE(E)$ è la probabilità per cui ad un fotone incidente sulla cella con energia E corrisponda l'estrazione di un elettrone utile verso il circuito esterno.

Si ha di conseguenza:

$$J_{SC} = q \int b_s(E) \cdot QE(E) \cdot dE$$

dove $b_s(E)$ è la densità spettrale del flusso di fotoni incidenti, ovvero il numero di fotoni con energia compresa tra E ed $E+dE$, incidente su una porzione di area unitaria in un tempo unitario. L'efficienza quantica (QE) dipende fortemente dal coefficiente di assorbimento dei materiali di cui è composta la cella solare, dall'efficienza di separazione di carica, e dall'efficienza di estrazione della stessa. Quando viene connesso un carico si sviluppa di conseguenza una differenza di potenziale ai capi della cella solare. La caduta di tensione su R_L tende a polarizzare direttamente il diodo, producendo una corrente che scorre in senso opposto a quella fotogenerata: questa corrente inversa è detta *dark current* o I_{DARK} , in analogia con la corrente che si ha in condizioni di buio. Le celle solari infatti, se non sottoposte ad illuminazione, assumono un comportamento da diodo, in cui la densità di corrente varia come:

$$J_{DARK}(V) = J_0(e^{qV/k_B T} - 1)$$

dove J_0 è una costante, k_B è la costante di Boltzmann e T è la temperatura espressa in gradi kelvin.

Dunque la corrente effettivamente uscente dalla cella solare, legata alla caratteristica corrente-tensione del dispositivo, può essere approssimata dalla somma della corrente fotogenerata di corto circuito e della *dark current*. La corrente che circola su un eventuale carico è quindi data da:

$$I(V) = I_{PH} - I_{DARK}(V)$$

o analogamente, in funzione della densità di corrente:

$$J(V) = J_{PH} - J_{DARK}(V)$$

Approssimando il diodo come un dispositivo ideale quest'ultima formula diventa:

$$J(V) = J_{PH} - J_0(e^{qV/k_B T} - 1)$$

Quando i contatti sono isolati, ovvero la cella è chiusa su un'impedenza infinita, la tensione assume il suo massimo valore V_{OC} . Sempre ipotizzando il diodo come ideale, si ha quindi:

$$V_{OC} = \frac{k_B T}{q} \ln \left(\frac{J_{PH}}{J_0} + 1 \right)$$

che evidenzia come la tensione di circuito aperto cresca in modo logaritmico con l'intensità della luce che incide sulla zona attiva della cella solare. Il prodotto tra corrente e tensione risulta positivo fin tanto che la tensione sta nel range tra 0 e V_{OC} , e la cella genera effettivamente potenza. Se la tensione V diventa minore di zero, la cella illuminata invece di generare potenza la consuma; allo stesso modo per tensioni V maggiori di V_{OC} la cella torna a consumare potenza anziché generarla (in quanto la corrente I diventa minore di 0). Il circuito elettrico equivalente di cella solare è allora assimilabile ad un generatore di corrente posto in parallelo ad un diodo (Figura 2.5). Quando la cella è illuminata, se ideale, produce una corrente proporzionale alla intensità della radiazione luminosa, e questa fotocorrente si divide tra il diodo e il carico, in un rapporto che dipende dal carico stesso e dalla intensità luminosa.

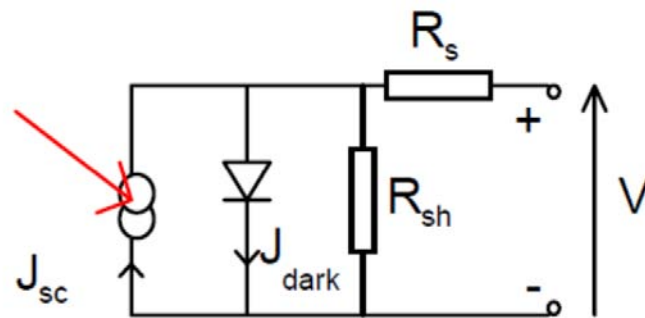


Figura 2.6: Modello equivalente di una cella solare reale, con resistenza serie R_s e resistenza parallelo R_{sh} .

Tuttavia in una cella solare reale la potenza generata viene però anche dissipata, in parte sulle resistenze di contatto ed in parte a causa di correnti perdita (*leakage current*). Questi effetti sono assimilabili all'effetto di due resistenze parassite applicate alla cella, una in serie (denominata R_s) ed una in parallelo (R_{sh}), come illustrato in Figura 2.6. La resistenza serie è legata alla resistenza del substrato ed alle resistenze di contatto che nascono tra le superfici dei vari materiali che compongono il dispositivo, e ha un effetto importante qualora vi fossero alte densità di corrente. La resistenza parallelo

(*shunt*) è legata alle correnti di perdita attorno al dispositivo e tiene conto del fatto che una parte dei portatori generati ricombina senza raggiungere i contatti. Questa diminuisce se sono presenti difetti nella struttura del semiconduttore, quali impurità o irregolarità. L'effetto della variazione della resistenza serie o parallelo sulla caratteristica IV sono illustrate nella Figura 2.7. Includendo gli effetti delle resistenze parassite, la densità di corrente erogata al carico diviene:

$$J(V) = J_{PH} - J_0 \left(e^{\frac{qV}{k_B T}} - 1 \right) - \frac{V + J(V) \cdot R_S}{R_{SH}}$$

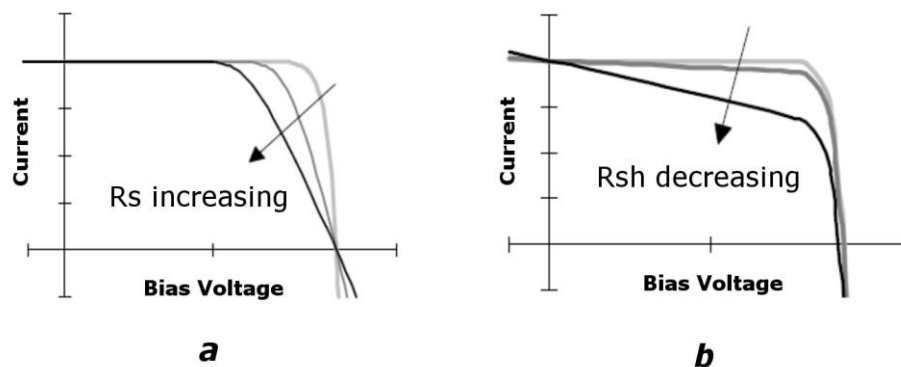


Figura 2.7: Effetto dell'aumento della resistenza parassita serie (a) e della diminuzione della resistenza parassita parallelo (b) sulle curve di caratterizzazione IV di una cella solare.

2.5 Figure di merito

Descriviamo brevemente i diversi parametri che caratterizzano una cella solare. Questi parametri (o *figure di merito*) stabiliscono quanto efficace è una cella solare a convertire la luce solare in elettricità. Indipendentemente dalla struttura dai materiali con cui sono composte, il fenomeno alla base del funzionamento delle celle solari è l'effetto fotovoltaico e si possono definire le stesse figure di merito per qualsiasi tipologia di questi dispositivi.

Come detto in precedenza, il range operativo di una cella solare, ossia l'intervallo di tensione nel quale essa fornisce potenza al carico, va da 0 a V_{OC} . Se la tensione risulta $V < 0$ oppure $V > V_{OC}$, la cella illuminata assorbe potenza anziché generarla. La densità di potenza erogabile da una cella solare è definita come:

$$P = J \cdot V$$

dove J è la densità di corrente e V la tensione sulla cella, come già indicato.

La potenza generata raggiunge il suo valore massimo (P_{max}) in corrispondenza di un determinato punto di lavoro della cella solare, a cui corrispondono dei valori ben precisi di tensione e densità di corrente, indicati con V_m e J_m . Per cui il carico ideale per cui la cella solare eroga la massima potenza è dato da V_m/J_m e di conseguenza il valore massimo di potenza raggiungibile è:

$$P_{max} = J_m \cdot V_m$$

Una figura di merito fondamentale per le celle solari è il cosiddetto *fattore di forma* o *Fill Factor (FF)*, che è definito dal rapporto

$$FF = \frac{P_{max}}{J_{sc} \cdot V_{oc}} = \frac{J_m \cdot V_m}{J_{sc} \cdot V_{oc}} = \frac{I_m \cdot V_m}{I_{sc} \cdot V_{oc}}$$

Questo descrive la “quadratura” della caratteristica J-V, ovvero di quanto si discosta la caratteristica J-V dalla caratteristica ideale della cella operante al suo punto di lavoro (Figura 2.8).

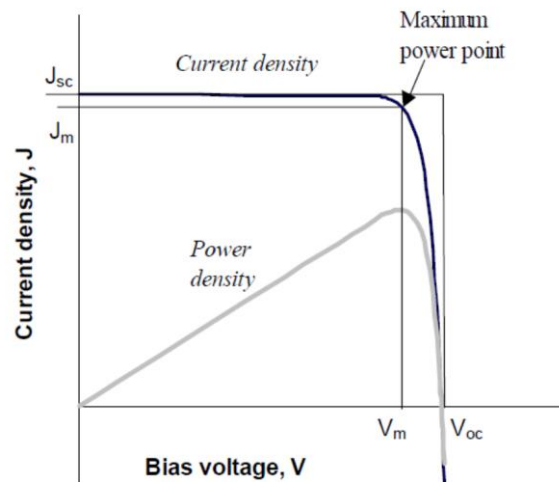


Figura 2.8: Caratteristica J-V e P-V di una cella solare. In figura sono evidenziati i valori operativi V_m e J_m del punto operativo ideale del dispositivo, il punto di massima potenza generata (mpp), la tensione di circuito aperto e la corrente di corto circuito.

Se la cella fosse ideale la corrente di uscita sarebbe costante, indipendentemente dal carico utilizzato, per $V < V_{oc}$. In queste condizioni risulterebbe $V_m = V_{oc}$, $J_m = J_{sc}$ e di conseguenza $FF = 1$. Essendo un indice di idealità, il FF è fortemente dipendente da elementi parassiti quali resistenze serie e/o parallelo.

Un'altra figura di merito importante è l'efficienza o *rendimento* della cella (indicata con la lettera η), che corrisponde al rapporto tra la densità potenza generata al punto di lavoro ideale (massima densità di potenza erogabile) e la densità di potenza della radiazione incidente sulla cella (indicata con P_i). L'efficienza η è quindi definita dal rapporto:

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_i} = \frac{J_m \cdot V_m}{P_i} = \frac{J_{sc} \cdot V_{oc}}{P_i} \cdot FF$$

L'efficienza è legata evidentemente alla corrente di corto circuito e alla tensione di circuito aperto della cella mediante il Fill Factor ed è una misura della capacità della cella di convertire la radiazione incidente in corrente elettrica.

Oltre ad un rendimento elettrico è possibile definire un'efficienza quantica esterna o *EQE* (*External Quantum Efficiency*) definita dal rapporto tra il numero di coppie elettrone lacuna estratte ed il numero di fotoni incidenti sulla cella:

$$EQE = \frac{\text{numero coppie elettrone/lacuna estratte}}{\text{numero fotoni incidenti sulla cella}}$$

A questa è direttamente associata e l'efficienza quantica interna o *IQE* (*Internal Quantum Efficiency*), che misura l'efficienza del processo di generazione della carica ed è definita come il rapporto tra il numero di coppie elettrone lacuna estratte ed il numero di fotoni assorbiti dallo strato attivo della cella:

$$IQE = \frac{\text{numero coppie elettrone/lacuna estratte}}{\text{numero fotoni assorbiti dallo strato attivo}}$$

L'efficienza quantica esterna ed interna sono legate dalla semplice relazione $EQE = \alpha \cdot IQE$ dove α indica il rapporto tra la radiazione assorbita nello strato attivo e la radiazione totale incidente.

Tutti questi parametri sono fondamentali per comprendere ed analizzare le performance di una cella solare, e sono definiti in base a particolari condizioni: lo standard comunemente utilizzato per definire queste figure di merito (*Standard Test Condition - STC*) è lo spettro ottenuto con *Air Mass 1.5 G*, che corrisponde ad una densità di potenza incidente pari a $P_i = 1kW/m^2 = 100mW/cm^2 = 1sun$, ad una temperatura di 25 °C.

2.6 Principali tipologie di celle solari

La maggior parte delle celle solari attualmente in commercio sono composte da silicio, ma nel corso degli anni sono stati sviluppati numerosi tipi di dispositivi fotovoltaici, realizzati con diversi materiali e con diverse proprietà. Al giorno d'oggi esiste una vasta gamma di tecnologie fotovoltaiche ed esse sono generalmente classificate in tre generazioni, a seconda del materiale di base utilizzato, del loro costo e del livello di maturità raggiunto (Figura 2.9).

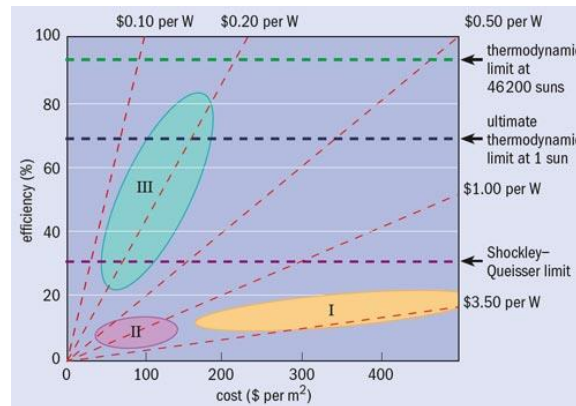


Figura 2.9: Efficienza e costi per le tre generazioni di celle fotovoltaiche.

2.6.1 Prima generazione

La *prima generazione* di celle solari è basata su wafer in silicio monocristallino e policristallino. La sua commercializzazione iniziò nel 1963, quando la *Sharp Corporation*® produsse il primo modulo in silicio cristallino ed in Giappone venne installato il primo sistema fotovoltaico. Questi dispositivi utilizzano una singola giunzione tra due semiconduttori (uno di tipo n e uno di tipo p), che viene in seguito incapsulata e completata per realizzare il dispositivo fotovoltaico. Circa il 90% delle celle solari nel mondo sono realizzate a partire da wafer di silicio cristallino (c-Si), tagliato da grandi lingotti: questi sono cresciuti in laboratori con un elevato grado di purezza e tramite processi che richiedono un gran dispendio energetico e molto tempo per essere completati.



Figura 2.10: Diversi esempi di celle solari e pannelli di prima generazione basati principalmente su silicio di tipo monocristallino o policristallino.

Le celle di prima generazione mostrano efficienze comprese tra il 15% e il 20% e sono attualmente le più diffuse e dominanti nel mercato fotovoltaico. I punti di forza di queste celle solari sono la loro grande stabilità e le buone prestazioni. Tuttavia questi dispositivi richiedono molta energia per la realizzazione e sono necessariamente installati su pannelli rigidi. Dopo più di venti anni di ricerca e sviluppo in questo campo con ottimi risultati, l'industria fotovoltaica dovette riconoscere che l'economia delle celle prodotte secondo queste metodologie era dominata principalmente dal costo delle materie prime. Non era più possibile abbattere le spese di produzione se non cambiando l'orizzonte tecnologico.

2.6.2 Seconda generazione

Negli anni '70 si arrivò alla *seconda generazione*, la tecnologia dei materiali a film sottile. Le celle solari di prima generazione sono realizzate a partire da sottili wafer con spessore di circa $200\mu\text{m}$, le celle solari a film sottile sono invece dispositivi circa 100 volte più sottili, costituite da strati di semiconduttore di circa $1\text{-}4\mu\text{m}$ di spessore, depositati su substrati economici.

La maggior parte di queste celle sono sempre realizzate in silicio, ma in una differente forma, conosciuta con il nome di *silicio amorfo* (*a-Si*), in cui gli atomi sono riarrangiati in modo casuale invece di essere ordinati secondo una precisa struttura cristallina. Altri dispositivi appartenenti a questa generazione sono realizzati con altri materiali: i principali sono le celle a base di *Cd-Te* (*tellururo di cadmio*), e le celle *CIGS* (*di-seleniuro di rame indio gallio*). Indipendentemente dal semiconduttore coinvolto, dal momento che vengono eliminati i wafer, questa tecnologia offre buone prospettive di una notevole riduzione nel costo dei materiali, a parità di assorbimento della luce a confronto con celle solari della generazione precedente.



Figura 2.11: Pannello solare a film sottile di seconda generazione, realizzato su un substrato in plastica flessibile.

Grazie al loro spessore molto ridotto, della leggerezza e flessibilità, le celle di seconda generazione possono essere applicate facilmente su svariate superfici, come vetro, polimeri o metalli e possono essere assemblati su strutture flessibili e leggere. Tuttavia ciò che queste celle guadagnano in flessibilità lo perdono in prestazioni, infatti la loro efficienza si attesta attorno al 10%-15%: questo è uno dei motivi per cui, nonostante i vantaggi pratici, questo tipo di celle hanno avuto solo un piccolo impatto nel mercato dei dispositivi fotovoltaici. Inoltre la loro realizzazione include ancora processi sotto vuoto e trattamenti ad alte temperature, e quindi ad alto consumo energetico, e sono in parte basate su materiali non molto diffusi sulla superficie terrestre, il che risulta un fattore altamente limitante per la loro diffusione.

Oggi le celle solari a film sottile cominciano ad essere distribuite sul mercato in quantità significative. Sul fronte dell'efficienza, con il tempo, ci si aspetta che la tecnologia di seconda generazione cresca costantemente per colmare il divario tra le sue prestazioni e quelle dei dispositivi di prima generazione.

2.6.3 Terza generazione

Una classe di celle solari a film sottile emersa di recente è stata chiamata *terza generazione*: questa fa riferimento a dispositivi che hanno il potenziale di superare gli attuali limiti di efficienza e che sono basati su materiali innovativi. Le ultime tecnologie combinano le migliori caratteristiche della prima e seconda generazione di celle: promettono cioè un'alta efficienza, sono realizzate con materiali diversi dal silicio, come ad esempio polimeri organici, cristalli di perovskite, nanotubi e coloranti, e utilizzano processi e tecnologie per la realizzazione a basso costo, spesso ricavati dalle tecnologie tipiche della stampa. Idealmente scelte di questo tipo dovrebbero rendere queste celle meno costose e più facili da realizzare rispetto alla prima e seconda generazione. L'obiettivo è chiaramente migliorare le celle solari attualmente in commercio rendendole più efficienti e rendendo l'energia solare meno costosa in modo che possa essere utilizzata più facilmente e da più persone.

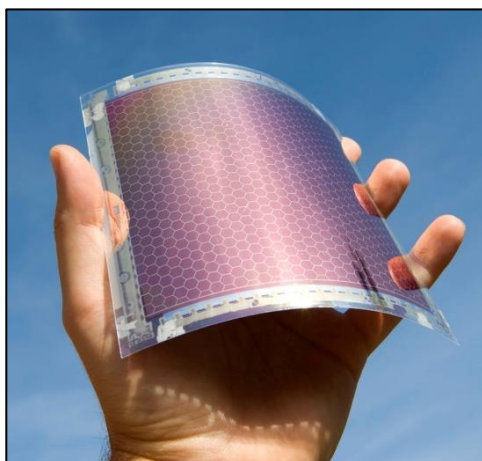


Figura 2.12: Celle solari di terza generazione realizzate con materiali organici, trasparenti, colorate e su substrati in plastica o vetro.

Una nuova classe di celle solari attualmente molto studiate sono le celle solari a base di perovskite, che mostrano un grande potenziale di efficienza, di oltre il 20% per dispositivi non stabilizzati e di area molto piccola (2). Altri dispositivi interessanti sono le celle polimeriche, che offrono molti vantaggi, come una produzione su larga scala semplice, veloce ed economica e l'utilizzo di materiali che sono poco costosi. Tuttavia le performance e la stabilità di queste nuove celle solari sono ancora limitate se confrontate con la prima generazione: la maggior parte del lavoro e dello sviluppo di questi dispositivi è quindi realizzato nei laboratori e non è ancora disponibile sul mercato.

A questa categoria di celle appartengono anche le celle a multigiunzione (realizzate con diversi strati o diversi materiali semiconduttori), molto costose ma ad alte prestazioni (sono attualmente le celle con la maggior efficienza assoluta). Queste tuttavia hanno solo poche possibilità di applicazioni commerciali, in quanto hanno un costo di produzione elevatissimo, e sono quindi limitate a pochi utilizzi particolari.

2.7 Celle solari organiche

Negli ultimi anni c'è stato un grande interesse nella ricerca di celle solari fotovoltaiche realizzate con materiali più economici ma allo stesso tempo con buone prestazioni, appartenenti alla cosiddetta *terza generazione*. Tra queste rientrano anche le recenti celle fotovoltaiche organiche, ovvero tutti quei dispositivi la cui parte fotoattiva è basata (almeno in parte) su composti organici del carbonio. Nella realizzazione di questo tipo di celle fotovoltaiche risulta primaria la ricerca di materiali a basso costo, facilmente reperibili ed a basso impatto ambientale (sia nella produzione che nello smaltimento), tutte caratteristiche condivise dalle ultime celle solari sviluppate, di tipo organico o ibrido (organico-inorganico). La struttura e il funzionamento di questi dispositivi sono simili ma non uguali a quelli delle tradizionali celle al silicio: i materiali utilizzati (organici o ibridi) vengono tipicamente interposti tra due elettrodi conduttivi, uno dei quali almeno è in grado di far penetrare la luce dall'esterno garantendo un certo grado di trasparenza. Lo strato fotoattivo della cella, tipicamente molto sottile, assorbe la luce incidente e genera carica libera, che viene successivamente estratta dagli elettrodi. Il tutto è realizzato su un substrato tipicamente in vetro o plastica flessibile. A seconda del tipo di cella e dei materiali utilizzati cambia il tipo di assorbimento della luce e la separazione delle cariche nella cella. La gamma di celle solari organiche è ormai molto ampia e si ritrova in diversi stadi di ricerca e maturazione tecnologica. Questa categoria di dispositivi comprende: le celle organiche o polimeriche (*bulk-heterojunction*, la cui parte attiva è totalmente organica o polimerica), le celle sensibilizzate a colorante (*DSSC*, la cui regione attiva è costituita da un pigmento, da ossido di titanio e da un elettrolita), le celle ibride organiche/inorganiche (in particolare le celle solari a base di perovskite, *PSC*). Le tipologie più importanti di questo tipo di celle saranno descritte brevemente in questo e nel prossimo capitolo.

Tutti questi dispositivi sono molto interessanti, non solo per l'utilizzo di materiali organici, ma anche in quanto le tecniche di fabbricazione sono più semplici da attuare e con costi di produzione molto ridotti. Infatti, il grande vantaggio dei materiali organici o ibridi risiede nel fatto che questi possono essere depositati su larghe aree e a costi molto ridotti, spesso direttamente in soluzione liquida, come veri e propri inchiostri o paste. È possibile quindi usare metodi tipici dell'industria della stampa e applicarli nel campo del solare organico, eliminando così gli alti costi di materiale e di processo tipici dell'industria a semiconduttore, in cui la purezza e le alte temperature richieste per la liquefazione, cristallizzazione e drogaggio dei materiali inorganici provocano un enorme dispendio energetico ed economico, oltre a causare inquinamento e scarichi nocivi per l'ambiente.

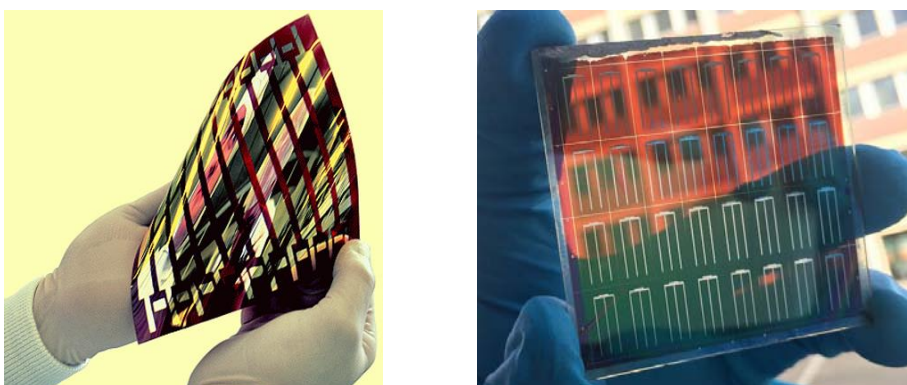


Figura 2.13: Esempio di celle solari organiche su substrato in plastica flessibile o vetro. Si può notare la trasparenza e la particolare colorazione dei dispositivi.

I materiali organici o ibridi, invece, una volta depositati assumono la forma di vere e proprie pellicole, che sono fino ad oltre mille volte più sottili dei wafer in silicio. I materiali sono anche compatibili con film o rotoli di plastica e depositabili su substrati trasparenti flessibili con sensibili vantaggi nei costi, nel trasporto, nel risparmio di materiale e nella facilità d'installazione. I processi di fabbricazione da impiegare sono facilmente estensibili alla produzione di pannelli su larghe aree e su substrati flessibili o film di plastica. In futuro, attraverso anche lo sviluppo di tecniche di incapsulamento efficaci per substrati flessibili, ciò può aprire una vasta serie di nuove possibilità di integrazione, di applicazioni e di mercati: un semplice esempio può essere la possibilità di rivestire, con delle pellicole fotovoltaiche, una gran varietà di superfici (non necessariamente piane) rendendole produttrici di energia al contatto con la luce.

Si prevede che lo sviluppo dei vantaggi esposti e i miglioramenti in efficienza e tempi di vita possano portare nel prossimo futuro il costo del fotovoltaico dai circa $6-12\text{€}/W_p$ dei pannelli in silicio odierni a circa $2\text{€}/W_p$ o meno, rendendo finalmente competitivo il fotovoltaico con le fonti di energia odierne e aprendo un vasto numero di possibilità e applicazioni.

2.7.1 Celle solari polimeriche

Le celle solari polimeriche (Figura 2.14) possiedono la classica struttura a “pila” o “sandwich”, dove la zona attiva di materiale organico è composto dalla mescolanza (*blend*) di due polimeri (uno di tipo accettore e uno di tipo donatore), alla cui interfaccia, avviene la separazione dei portatori di carica. Questo strato organico è semplicemente compreso tra i due elettrodi di anodo e catodo (uno dei quali semitrasparente). L’evoluzione della chimica organica ha consentito lo sviluppo di una moltitudine di polimeri (tra i più importanti il *P3HT* e il *PCBM*) permettendo di ottenere innumerevoli modifiche alle proprietà ottiche ed elettriche della cella.

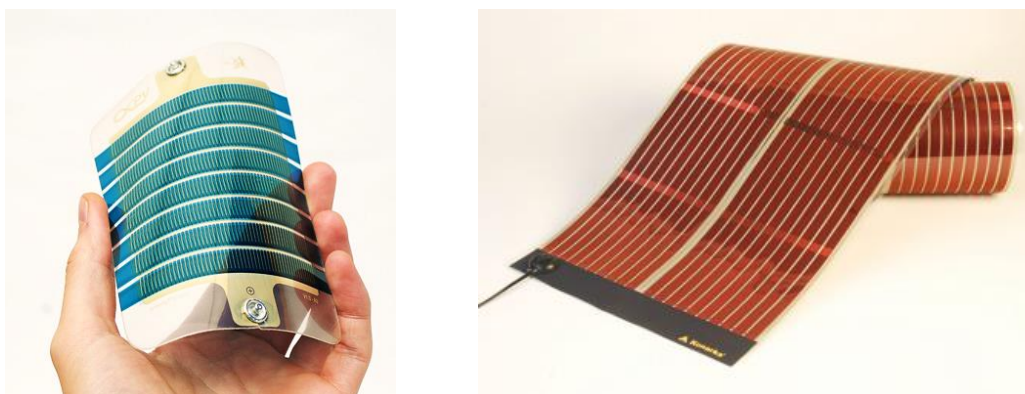


Figura 2.14: Una cella solare polimerica su substrato flessibile in plastica.

Una cella singola ha tipicamente una forma quadrata o rettangolare ed il suo incapsulamento è realizzato in vetro o plastica (a seconda del materiale il dispositivo è quindi rigido o pieghevole). La regione attiva è data dalla mescolanza (*blend*) di materiali polimerici, come ad esempio il *PCBM* e il *P3HT*, ed è spesso qualche centinaio di nanometri, a seconda dei materiali utilizzati. I due polimeri fanno da accettore e donatore per gli elettroni ed allo stesso tempo da strati di trasporto per la carica libera. La forma dei contatti è tale da ricoprire quasi tutta l’area della *blend*: l’anodo, esposto direttamente alla luce, è composto da una griglia tipicamente in argento, da *PEDOT:PSS* e da ossido di zinco (ZnO); analogamente il catodo (sul retro della cella) è composto da un materiale conduttore di lacune, da *PEDOT:PSS* e da una griglia di argento (Ag). La tipica struttura di questo tipo di celle è riportata in Figura 2.15.

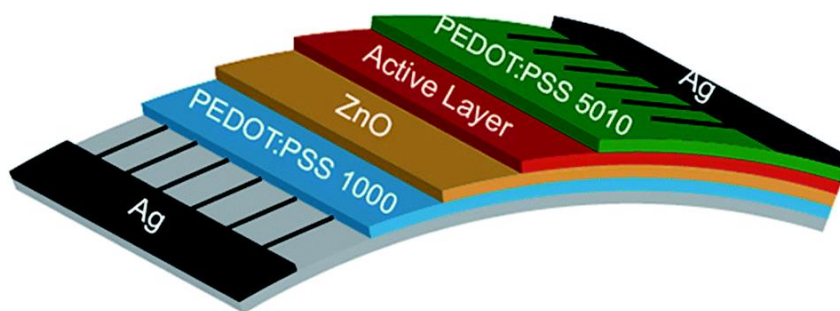


Figura 2.15: Schema generale di una cella solare polimerica realizzata con PEDOT:PSS, ossido di zinco (ZnO) e contatti in argento.

Il funzionamento della cella è basato sullo scambio di portatori di carica tra accettore e donatore. Quando la cella polimerica è illuminata vengono fotogenerati degli eccitoni all'interno del *blend*. L'eccitone è una quasiparticella (ovvero un particolare stato fisico di più particelle interagenti, nello specifico è lo stato legato di un elettrone e una lacuna) che descrive lo stato eccitato di un solido, ovvero il passaggio di quanti di energia attraverso la materia a seguito di una stimolazione. Ogni singolo eccitone è posizionato all'interno di uno o dell'altro polimero: una volta fotogenerato questo si sposta, per diffusione, e per opera del campo elettrico interno alla cella viene separato, dando vita a una coppia di polaroni liberi. Il campo elettrico esercita la propria influenza su elettrone e lacuna, che vengono condotti verso gli elettrodi; la conduzione è ovviamente più efficace se i portatori risiedono nel polimero più adatto a trasportarli. La separazione degli eccitoni, prodotti all'interno della regione attiva è più efficace se l'area di contatto tra i due polimeri è massimizzata: più quest'area è ampia e più è facile che gli elettroni e le lacune siano separati e correttamente trasportati ai rispettivi elettrodi. Per questo motivo si è incrementata la superficie di contatto tra le due tipologie di materiale rendendola una superficie frattale e ad elevata estensione realizzando la cosiddetta cella *bulk-heterojunction*, rappresentata in Figura 2.16.

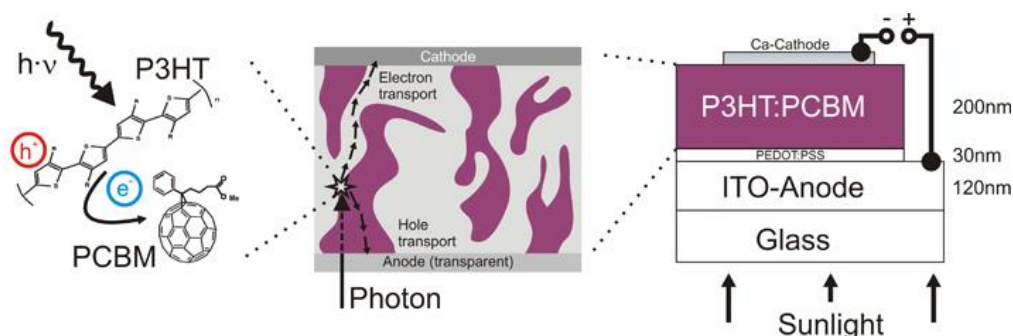


Figura 2.16: Struttura e composizione della regione attiva di una cella polimerica *bulk-heterojunction* (a base di P3HT e PCBM). Nella rappresentazione è riportato anche il funzionamento del dispositivo, con la separazione delle cariche nel *blend*.

Lo strato attivo di questa cella consiste in un *blend* dei due materiali con dimensioni confrontabili con la lunghezza di diffusione dell'eccitone; in tal modo, dovunque sia fotogenerato l'eccitone, questo trova un'interfaccia capace di dissociarlo. Inoltre, se esiste un cammino continuo capace di trasportare la carica al rispettivo contatto, allora si otterrà una corrente. In questo modo, massimizzando l'estensione della superficie tra donatore e accettore è possibile incrementare la formazione di coppie elettrone/lacuna aumentando in maniera significativa l'efficienza della cella.

Con queste celle solari organiche oggi è possibile raggiungere un'efficienza di conversione pari a circa l'11.5%. ed una vita operativa di oltre cinque anni (2). Attualmente la vita di queste celle solari polimeriche è troppo breve per la completa commercializzazione, anche se vi sono già alcune interessanti applicazioni possibili. A lungo termine infatti questi dispositivi, basati su una miscela di semiconduttori organici, si deterioravano molto facilmente. Ciò avviene perché, a causa della forte sensibilità dei materiali organici ad acqua e ossigeno, nella miscela i composti tendono a separarsi in diverse fasi e, di conseguenza, si riduce l'efficienza di conversione dei dispositivi. Per aumentarne l'efficienza e specialmente il tempo di vita, rendendole quindi appetibili per applicazioni in cui la durata è importante, sono in atto grossi sforzi di ricerca e sviluppo, comprese nuove tecniche raffinate di incapsulamento del dispositivo e strategie quali l'introduzione di nano-cristalli inorganici nella matrice polimerica.

2.7.2 Celle sensibilizzate a colorante

Il primo passo verso un nuovo tipo di celle, di tipo elettrochimico, fu introdurre nella struttura della cella solare un innovativo elemento sensibile per assorbire i fotoni e quindi generare coppie elettrone-lacuna: le prime celle fotovoltaiche di questo tipo sono state chiamate *DSC* o *DSSC* (*Dye-Sensitised Solar Cells*), ovvero celle solari sensibilizzate a colorante. Le DSSC furono inventate da Michael Gratzel nel 1991, e sono celle foto-elettrochimiche ibride che imitano il processo di fotosintesi clorofilliana delle piante: in questo tipo di dispositivi infatti il materiale fotosensibile è costituito da un colorante (*dye*) naturale o artificiale. La miscela utilizzata nella regione attiva, in cui un pigmento assorbe la radiazione solare e gli altri componenti estraggono la carica per produrre elettricità, è ancorata ad un semiconduttore (tipicamente biossido di titanio mesoporoso – *m-TiO₂*) ed immerso in un elettrolita contenente una coppia redox (tipicamente *ioduro/tri-ioduro*, *I⁻/I₃⁻*). Lo strato di semiconduttore poroso è necessario per permettere al colorante di occupare una maggiore superficie e quindi rendere più efficiente il processo di assorbimento: per assorbire una gran parte della luce incidente la regione porosa di queste celle deve avere uno spessore superiore a 10 μm . La gamma di pigmenti che possono essere impiegati per realizzare la regione fotosensibile include quelli a base vegetale, come le antocianine, i polimeri e le molecole sintetizzate in modo da massimizzare l'assorbimento dello spettro solare.

Queste celle sono caratterizzate da una struttura stratificata con agli estremi gli elettrodi (di cui uno necessariamente trasparente) che oltre a permettere l'estrazione delle cariche generate realizzano il supporto fisico del dispositivo. Il catodo è quindi tipicamente in vetro o plastica e ha sulla superficie interna un sottile strato di materiale conduttivo, detto *TCO* (*Transparent Conducting Oxide*) che raccoglie le cariche generate dal colorante e le trasferisce all'elettrodo. Allo stesso modo l'anodo (sempre in vetro o plastica), ha sulla superficie interna un materiale catalizzatore che ha lo scopo di accelerare la reazione di ossidoriduzione e quindi rendere il processo di trasferimento di carica più veloce ed efficiente: questo, insieme all'elettrodo posteriore, completa il circuito della cella.

In Figura 2.17 è riportato uno schema della struttura di una cella *DSSC*. Contrariamente a ciò che generalmente avviene nelle celle tradizionali, in cui tutti i semiconduttori che formano la hanno il compito di assorbire la radiazione luminosa e di provvedere al trasporto della carica generata ai rispettivi elettrodi, in questo tipo di celle le due funzioni sono separate. L'assorbimento della radiazione luminosa è infatti affidato al colorante, mentre il semiconduttore si occupa del trasporto della carica.

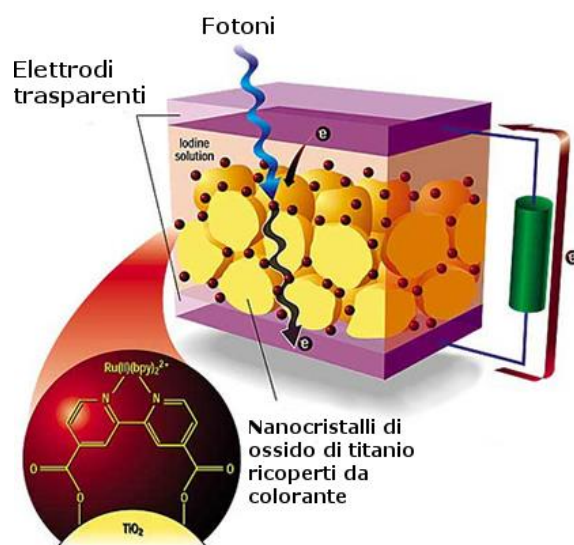


Figura 2.17: Struttura e principio di funzionamento di una DSSC (cella solare sensibilizzata a colorante) con ossido di titanio mesoporoso.

Un grande vantaggio di queste celle è che le loro prestazioni non dipendono dall'angolo della luce incidente, in quanto questi dispositivi assorbono molto bene anche la luce diffusa. Inoltre, possono essere realizzati su substrati semi-trasparenti e di vari colori, e sono quindi facilmente integrabili come elementi architettonici.

Le celle sensibilizzate a colorante più efficienti risultano essere quelle in cui il pigmento è stato sintetizzato attraverso i processi della chimica organica, con lo scopo di aumentarne il più possibile la fotostabilità e l'assorbimento totale dello spettro solare. L'efficienza di queste celle, partendo da valori estremamente bassi, ha raggiunto in poco tempo valori attorno al 10-14% (2) e tempi di vita di vari anni, consentendo a questi dispositivi di emergere tra le ultime tecnologie, ma i problemi relativi all'affidabilità e alla stabilità, e la recente scoperta delle celle solari a base di perovskite, ne hanno attualmente limitato la diffusione (7).

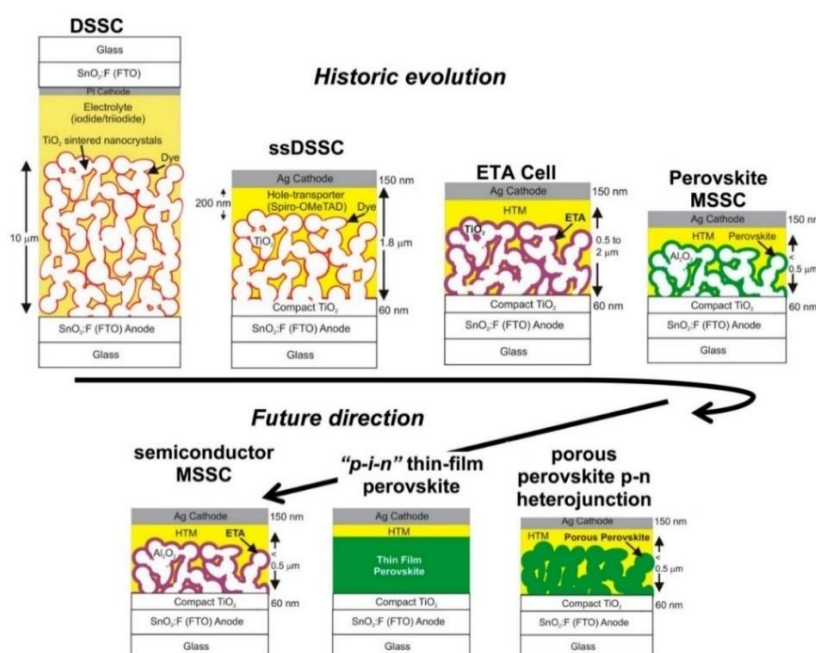


Figura 2.18: Evoluzione della tecnologia delle celle fotovoltaiche, dalle DSSC alle PSC e possibili sviluppi futuri (7).

Durante gli ultimi anni infatti un largo numero di differenti coloranti sono stati testati come elemento sensibile, ma la ricerca di una maggiore efficienza e stabilità ha portato allo sviluppo di celle a stato solido (*Solid State DSSC*), per motivi strutturali composte da una regione porosa spessa meno di $2\mu\text{m}$. Di conseguenza, l'interesse si è via via spostato nella ricerca di assorbitori più efficienti rispetto ai coloranti convenzionali, fino ad arrivare alla realizzazione delle celle solari a base di perovskite (*PSC = Perovskite Solar Cells*), che si sono affermate subito come naturale sviluppo di delle DSC, ma con migliori proprietà e maggiori potenzialità di sviluppo. Numerose ricerche hanno infatti evidenziato che, scegliendo i giusti componenti per le molecole che compongono la perovskite, era possibile creare un dispositivo stabile con una sorprendente capacità di convertire la luce in corrente elettrica. Di questo tipo di celle parleremo dettagliatamente nel prossimo Capitolo 3.

L'evoluzione dalle celle sensibilizzate a colorante alle celle solari a base di perovskite e possibili sviluppi futuri sono mostrati in Figura 2.18.

Capitolo 3: Celle solari a base di perovskite

3.1 Introduzione

Nel corso di questi ultimi anni è stato sperimentato l'uso delle perovskiti nelle celle solari e nel 2006 è stato realizzato il primo dispositivo a base di perovskite ibrida organica-inorganica. Le PSC hanno ottenuto un grande interesse negli ultimi anni grazie ad una rapida crescita nell'efficienza di questi dispositivi: quest'ultima è infatti aumentata da un iniziale 2.2% fino ad oltre il 20% in pochi anni, un tasso di crescita senza precedenti nel campo fotovoltaico e non paragonabile con altri dispositivi. Il loro rapido sviluppo e miglioramento ha fatto in modo che diventassero, in breve tempo, di grande interesse per la comunità scientifica ed accademica, grazie anche alle numerose proprietà della perovskite e alla flessibilità data da questo materiale.

La struttura generale della perovskite è riportata in Figura 3.1: qui il catione A è tipicamente uno ione di metil-ammonio ($MA = CH_3NH_3$), il catione B è Piombo (Pb) e l'anione X è uno ione alogeno (nella maggior parte dei casi I, ma anche Cl e Br sono di grande interesse). Per le applicazioni fotovoltaiche i composti più utilizzati sono $CH_3NH_3PbI_3$ o $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$. Per maggiori informazioni sulla perovskite e le proprietà di questo ibrido si faccia riferimento al Capitolo 1.

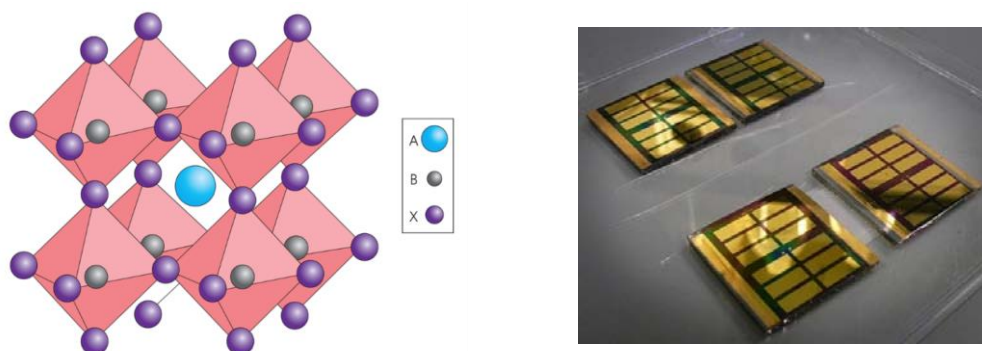


Figura 3.1: Struttura cubica di un generico cristallo di perovskite ed esempio di celle solari a base di perovskite di piccola area.

Il grafico di Figura 3.2 mette a confronto l'efficienza di un gruppo ristretto di tecnologie, appartenenti alla terza generazione di celle solari, fino al 2014: la curva viola mostra l'andamento dell'efficienza delle PSC, che ha superato in breve tempo non solo le tecnologie più affermate (come ad esempio le celle in silicio amorfo) ma pure le più emergenti celle solari organiche (OPV).

Nonostante si possa sicuramente riconoscere che negli ultimi anni sono migliorate le strumentazioni e le risorse per la ricerca sui dispositivi fotovoltaici, il tasso di crescita dell'efficienza di queste celle è molto considerevole: ciò suggerisce che, con una continua ricerca e sviluppo, le PSC potrebbero continuare a migliorare nei prossimi anni e diventare competitive con le nuove tecnologie e con quelle più affermate.

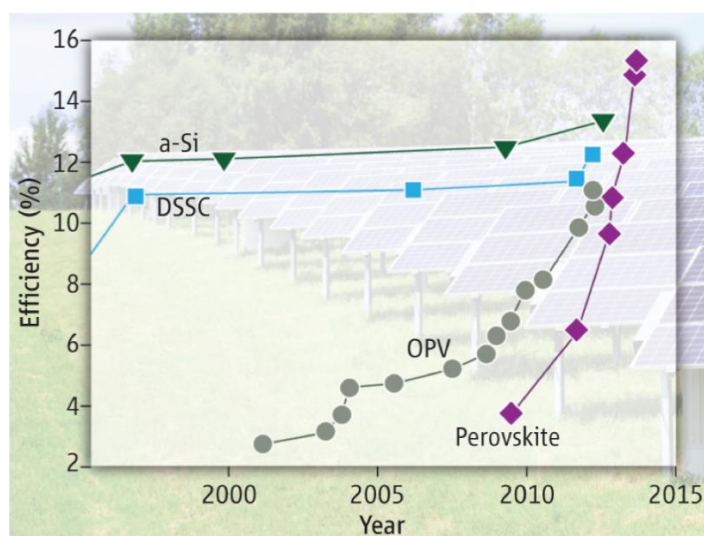


Figura 3.2: Progresso nell'efficienza delle celle di seconda e terza generazione in funzione del tempo a confronto tra loro. a-Si indica le celle in silicio amorfo, DSSC le celle sensibilizzate a colorante mentre OPV indica le più recenti celle polimeriche.

3.2 Struttura e fabbricazione

La composizione generale di una cella PSC è riportata in Figura 3.3: la struttura è riconducibile in prima approssimazione a quella delle recenti DSSC o a quella delle celle a film sottile, a seconda della configurazione. Gli elettrodi presenti alle estremità, oltre a permettere l'estrazione delle cariche generate, fanno da supporto fisico: l'elettrodo trasparente (catodo) è solitamente realizzato in vetro o plastica ed ha sulla superficie interna un sottile strato di TCO (*Transparent Conducting Oxide*), anch'esso trasparente. Poiché la presenza del TCO va a diminuire la trasparenza del vetro, su questo tipo di celle si cerca un compromesso tra trasparenza, spessore e resistenza di contatto: un ossido conduttore molto spesso ha infatti una resistenza minore, ma riduce la radiazione che effettivamente riesce a raggiungere la regione attiva della cella, e viceversa. Tipicamente questo strato è realizzato con ITO (*Indium Tin Oxide*) o FTO (*Fluorine Tin Oxide*). Sulla superficie del TCO è tipicamente depositato uno

strato di ossido di titanio (c-TiO₂), che realizza lo strato di *ETL* (*Electron Transport Layer*) del dispositivo: questo ha il compito di raccogliere le cariche generate nella regione fotoattiva e trasferirle in modo efficiente all'elettrodo (il TCO). Dopo lo strato compatto ci può essere un sottile strato *mesoporoso* di TiO₂ (m-TiO₂) su cui è ancorata la perovskite: questa rappresenta la parte fotosensibile della cella (sostituisce quindi la funzione del colorante nelle DSSC) e realizza la conversione della radiazione luminosa in coppie di portatori. Un ultimo strato di materiale, tipicamente un composto detto *SpiroOMeTAD* (2,2',7,7'-tetrakis-(N,N-di-p-methoxyphenylamine)-9,9'(spirobifluorene)) fa da *HTL* (*Hole Transport Layer*) per il dispositivo, prima dell'elettrodo posteriore (anodo), tipicamente in oro o argento. Entrambi gli elettrodi sono infine pressati assieme e la cella viene sigillata, in modo che non abbia perdite e venga contaminata il meno possibile dagli agenti esterni (l'umidità in particolare).

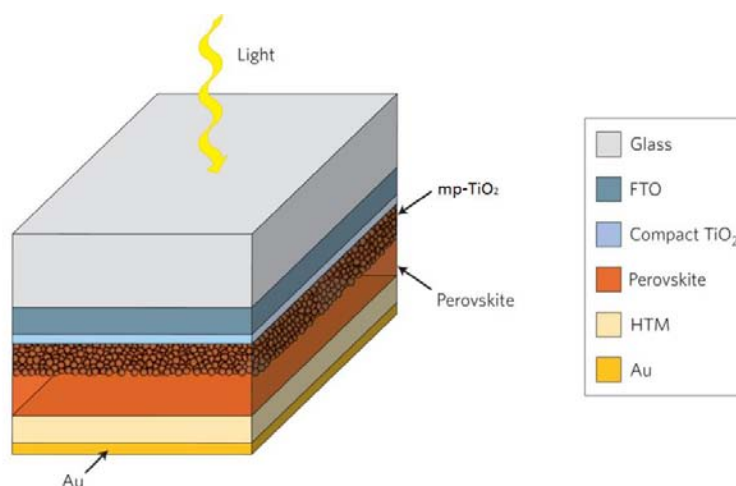


Figura 3.3: Struttura generale di una cella solare a base di perovskite. Nella legenda sono riportati i vari strati con cui è composta, in particolare dall'alto: substrato in vetro ricoperto di FTO, strato compatto di TiO₂ e strato mesoporoso di TiO₂ su cui è ancorata ed infiltrata la perovskite, HTM e anodo in oro (8).

È molto importante per realizzare un dispositivo funzionante che i due strati di interfaccia selettivi, rispettivamente per elettroni e lacune siano ottimizzati. Vi è un vasto numero di possibili materiali di interfaccia che si possono utilizzare e le possibilità sono molto varie: la comprensione e l'ottimizzazione dei livelli di energia e delle interazioni tra i diversi materiali offre ancora oggi un'area di ricerca molto interessante per migliorare questo tipo di celle. Una rappresentazione dei vari livelli di energia è riportata in Figura 3.4.

Ultimamente tuttavia sono state sviluppate delle celle solari a base di perovskite ad *eterogiunzione planare* e non distribuita, come quella appena descritta. In queste celle lo strato mesoporoso di TiO₂ può essere rimosso, mentre lo strato solido di perovskite è spesso solo poche centinaia di nanometri ed inserito direttamente tra i due elementi selettivi di lacune ed elettroni. L'interfaccia tra le regioni piane (analoghe a quelle che si ritrovano nelle comuni celle p-i-n a film sottile) ha un certo livello di rugosità.

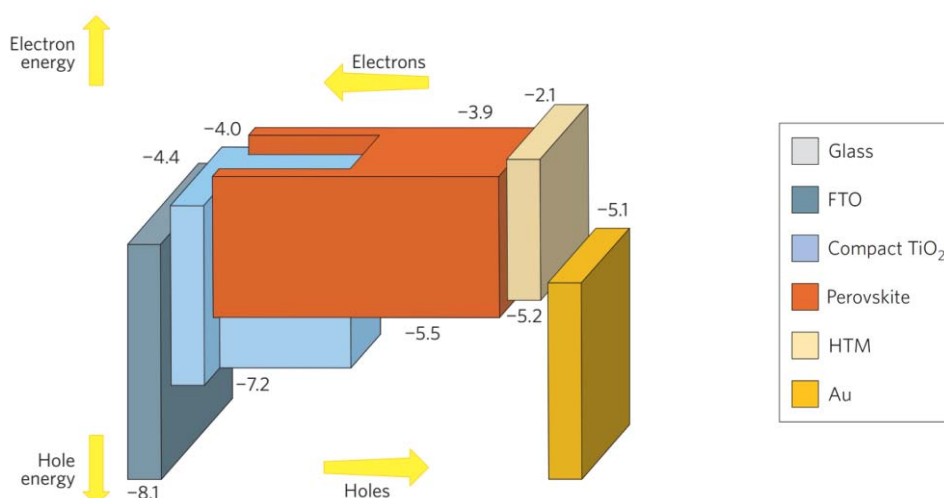


Figura 3.4: Schema generale e livelli di energia dal vuoto (in eV) di una cella solare organica-inorganica a base di perovskite (di tipo $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) con ossido di titanio compatto e mesoporoso (8).

La caratteristica principale di queste eterogiunzioni planari a base di perovskite è l'abilità di generare carica libera sotto illuminazione ed allo stesso tempo sostenere il trasporto sia di elettroni che di lacune nello strato solido di perovskite. Molti ricercatori nella comunità del fotovoltaico organico stanno per questo motivo rimpiazzando lo strato fotoattivo delle celle solari con un film sottile di perovskite, ottenendo così questo tipo di eterogiunzione planare. Queste semplici strutture sono applicabili ad un numero molto ampio di approcci per la realizzazione: la stessa deposizione tramite evaporazione o da soluzione può essere applicata alle PSC e quindi gli assorbitori a base di perovskite possono essere considerati come alternative alle celle solari in Cd-Te o CIGS.

Le migliori strutture a base di perovskite sono depositate sotto vuoto per dare migliori qualità ed una maggiore uniformità: questo processo richiede però la co-evaporazione della componente organica in contemporanea a quella dei componenti inorganici ed è inevitabilmente più costoso. L'accurata co-evaporazione di questi materiali per formare la perovskite richiede infatti camere di evaporazione specializzate che non sono disponibili a molti ricercatori. Ciò può anche causare i problemi pratici di calibrazione e la contaminazione incrociata tra le fonti organiche e non organiche, molto difficile da eliminare a posteriori. Inoltre, anche se i processi per la produzione basati sul vuoto sono facili da adattare a celle di maggiori dimensioni, il costo di produzione e dell'attrezzatura necessaria per questo tipo di processo diventa molto alto.

Le celle basate su una deposizione da soluzione hanno ovviamente un minor costo di produzione: per questo motivo la maggior parte delle celle solari a base di perovskite sono dispositivi di questo tipo, dove la perovskite è depositata tramite *spin-coating* sulla cella. Lo sviluppo di percorsi di deposizione da soluzione a bassa temperatura offre un metodo molto semplice per realizzare le PSC. Sebbene le celle solari a base di perovskite siano originariamente emerse dalla ricerca sulle DSSC, il fatto che non richiedano necessariamente un ossido mesoporoso nella struttura, rende queste celle molto simili nell'architettura alle celle a film sottile. Ad oggi è stato sviluppato un sistema per depositare la perovskite come materiale solido, usando la deposizione ad evaporazione fisica. Ciò significa che il costo per la realizzazione della struttura delle PSC potrebbe essere simile a quella delle attuali tecnologie a film sottile, come le celle a Tellurio Cadmio (CdTe).

Il problema principale per la fabbricazione pratica di dispositivi a base di perovskite è quello della qualità e dello spessore dei film. Lo strato attivo di perovskite che assorbe la luce deve essere spesso alcune centinaia di nanometri in più che per il fotovoltaico organico standard. A meno che le condizioni di deposizione e la temperatura di *annealing* non siano ottimizzati, si formano superfici ruvide con copertura incompleta ed una notevole rugosità della superficie: di conseguenza sono spesso necessari degli strati di interfaccia tra i diversi composti utilizzati per la realizzazione delle PSC.

3.3 Principio di funzionamento

Una comprensione dei processi e principi di funzionamento è necessario nella descrizione di questo tipo di celle. Ciò è inoltre fondamentale per comprendere meglio la configurazione e struttura complessiva dei dispositivi, le proprietà dei diversi materiali utilizzati e i fenomeni che li caratterizzano.

I nanocristalli di perovskite furono inizialmente impiegati come elementi sensibili ancorati sull'ossido di titanio mesoporoso ($m\text{-TiO}_2$). Il loro funzionamento in questa configurazione è analogo a quello delle celle solari sensibilizzate a colorante. Come le celle DSC da cui hanno origine, si avvantaggiano di una morfologia nanostrutturata che permette la separazione rapida dei portatori fotogenerati nei diversi materiali. In questo caso la luce assorbita dai cristalli di perovskite promuove gli elettroni che sono naturalmente iniettati nella banda di conduzione del TiO_2 mesoporoso, e attraverso la quale sono trasportati fuori dalla cella solare. Le lacune rimanenti nel cristallo di perovskite sono quindi trasferite ad un elettrolita attivo di tipo redox o ad un materiale solido trasportatore di lacune (HTM o HTL) ed in seguito trasportate fuori dalla cella solare. La veloce iniezione di carica dall'assorbitore verso i materiali trasportatori di elettroni e lacune (ETL e HTL rispettivamente) impedisce la ricombinazione delle coppie elettrone-lacuna e produce alte lunghezze di diffusione per la raccolta di carica.

Tuttavia l'osservazione di efficienze molto significative anche nelle PSC senza lo strato mesoporoso di TiO_2 dimostra che le perovskiti possono lavorare in una configurazione sostanzialmente differente da quella delle DSC. Infatti recenti risultati hanno evidenziato che elettroni e lacune fotogenerate possono coesistere nel materiale assorbitore e, di conseguenza, la perovskite può sostenere sia la generazione che il trasporto di carica. Questo tipo di celle operano in modo analogo a quanto avviene in una cella solare a film sottile di tipo p-i-n, quindi il meccanismo e la dinamica della generazione di carica sono molto semplici: in seguito all'assorbimento di luce vengono generate spontaneamente cariche libere; queste diffondono quindi attraverso il film e selettivamente vengono trasferite attraverso i rispettivi elettrodi, realizzando così la corrente elettrica che scorre nel circuito esterno.

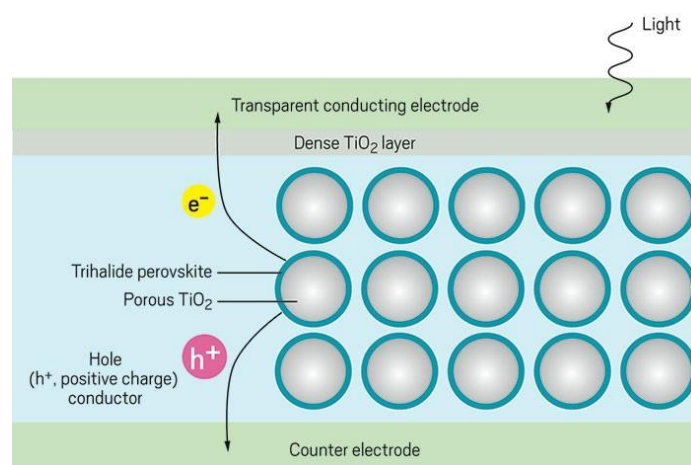


Figura 3.5: Principio di funzionamento delle celle solari a base di perovskite ad eterogiunzione diffusa: la radiazione incidente sulla cella attraversa l'elettrodo trasparente e lo strato di ossido di titanio compatto (c-TiO_2); vengono generate coppie elettrone/lacuna nella perovskite ancorata all'ossido di titanio mesoporoso (m-TiO_2) ed in seguito i portatori vengono separati e trasportati agli elettrodi attraverso i rispettivi strati trasportatori (ETL e HTL).

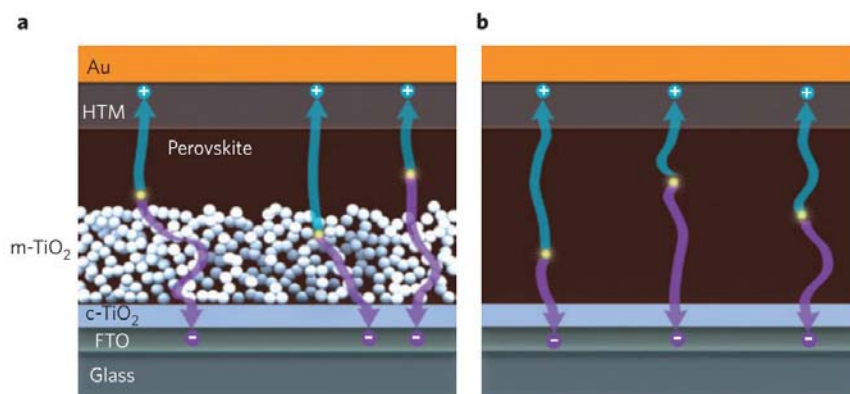


Figura 3.6: Principio di funzionamento delle celle solari a base di perovskite: illustrazione del processo di generazione di carica in una cella con ossido di titanio mesoporoso (a) e per un dispositivo ad eterogiunzione planare (b). m-TiO_2 e c-TiO_2 denotano rispettivamente gli strati di TiO_2 mesoporoso e compatto, HTM è lo strato trasportatore di lacune e FTO è lo strato di ossido conduttivo trasparente (TCO).

Il processo standard di funzionamento nelle perovskiti include, in seguito alla illuminazione della cella, i seguenti passi (Figura 3.7) (8):

- 1) fotoeccitazione della perovskite, con l'assorbimento di un fotone ed il passaggio di elettroni alla banda di conduzione.
- 2) trasferimento degli elettroni all'ossido di titanio (TiO_2);
- 3) trasferimento delle lacune al corrispondente materiale trasportatore (HTM, tipicamente *Spiro-OMeTAD*) o, equivalentemente, il trasferimento degli elettroni dall'HTM alla perovskite.

Vi sono tuttavia anche dei processi indesiderati all'interno del dispositivo, in particolare:

- 4) la ricombinazione delle cariche fotogenerate;
- 5) il passaggio di elettroni all'interfaccia, da TiO_2 a perovskite;
- 6) il passaggio di elettroni all'interfaccia, da perovskite ad HTM;
- 7) il trasferimento di elettroni tra TiO_2 e HTM (questo avviene nel caso in cui la perovskite è assente in alcune aree del dispositivo – ad esempio quando sono presenti nanoparticelle o spazi vuoti).

Per avere delle buone prestazioni i processi di ricombinazione o trasferimento di carica indesiderato (processi da 4 a 7) devono operare su tempi molto più lenti di quelli di generazione ed estrazione della carica (passi da 1 a 3).

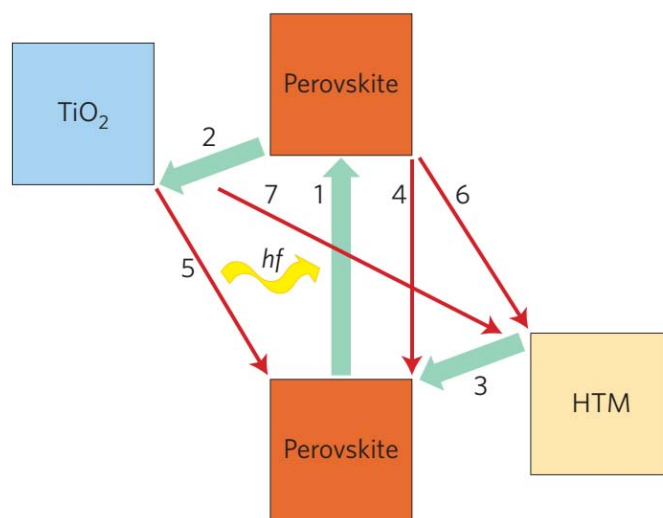


Figura 3.7: Schema del processo di trasferimento di elettroni nelle celle solari a base di perovskite con nanoparticelle o ad eterogiunzione. Le larghe frecce verdi indicano i processi desiderabili per la conversione di energia (1 – assorbimento e fotoeccitazione; 2, 3 – trasferimento di elettroni e lacune agli strati di trasporto), le frecce rosse invece indicano i meccanismi associati alle perdite (4 – ricombinazione; 5, 6, 7 – trasferimento di carica indesiderato). hf indica l'energia di un fotone che incide sulla cella e viene assorbito.

Il trasferimento di carica può essere compreso ancora meglio costruendo il diagramma a bande all'equilibrio termico del dispositivo (Figura 3.8), realizzato basandosi sui livelli di energia dal vuoto di Figura 3.4. All'equilibrio termico si ha un unico livello di Fermi comune lungo tutto il dispositivo. Una prima approssimazione di come le energie dei diversi materiali si allineano quando combinati assieme è possibile grazie all'uso combinato della regola di Anderson² per le eterogiunzioni di semiconduttori, e la relativa regola di Schottky-Mott³ per le interfacce tra metalli e semiconduttori.

Questa approssimazione ha sicuramente delle limitazioni, ma ha il vantaggio di poter essere applicata universalmente a differenza di approcci più complicati: ciò ci permette di descrivere e comprendere facilmente il funzionamento di questo dispositivo tramite la teoria delle bande.

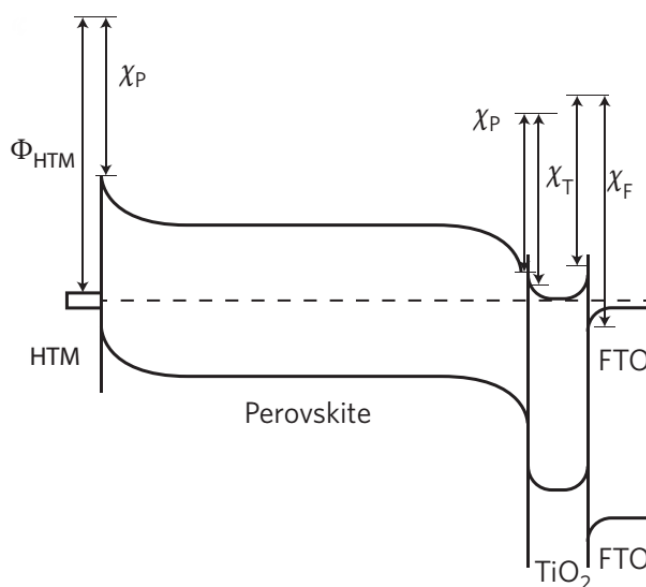


Figura 3.8: Diagramma a bande derivato dai livelli di energia di Figura 3.4. χ_P , χ_T e χ_F rappresentano rispettivamente le affinità elettroniche della perovskite, del TiO₂ e dello strato di FTO, e Φ_{HTM} rappresenta la funzione lavoro dello strato di HTM. La linea tratteggiata lungo tutto il diagramma rappresenta invece il livello di Fermi.

² A Secondo la regola di Anderson quando si costruisce un diagramma a bande i livelli del vuoto dei due semiconduttori che compongono l'eterogiunzione devono essere allineati (ovvero essere alla stessa energia).

³ La regola di Schottky-Mott prevede l'altezza della barriera che si forma alla giunzione tra un metallo e un semiconduttore, basandosi sulla funzione lavoro del metallo ($\Phi_{metallo}$) e sull'affinità elettronica del semiconduttore ($\chi_{semicond}$), secondo la formula:

$$\Phi_B^{(n)} \approx \Phi_{metallo} - \chi_{semicond}$$

dove $\Phi_B^{(n)}$ indica l'altezza della barriera Schottky tra metallo e semiconduttore

In entrambe le regole citate, si assume che il livello di riferimento del vuoto sia continuo attraverso le interfacce tra i materiali; per i semiconduttori ciò significa che l'allineamento relativo della banda di conduzione attraverso le interfacce dipende dalla differenza tra le affinità elettroniche dei due materiali (ovvero la differenza di energia tra il bordo della banda di conduzione ed il livello del vuoto). Per l'interfaccia metallo semiconduttore l'estremità della banda di conduzione starà al di sopra del livello di Fermi del metallo di una quantità di energia uguale alla differenza tra funzione lavoro del metallo e l'affinità elettronica del semiconduttore (secondo la regola di Schottky-Mott riportata nella nota a piè di pagina). Applicando queste due regole e pensando all'HTM come metallo si realizza il diagramma a bande mostrato in Figura 3.8, considerando il caso in cui lo strato di perovskite sia abbastanza spesso.

Le grandi variazioni di potenziali lungo lo strato di perovskite sono dovute alla bassa funzione lavoro dello strato compatto di ossido di titanio ($c\text{-TiO}_2$) in confronto allo strato di HTM. Questo porta alla raccolta di lacune vicino all'HTM e di elettroni vicino all'ETM. L'inclinazione delle bande nel diagramma definisce l'entità del campo elettrico locale all'interno della cella, che risulta molto forte vicino alle interfacce della perovskite con HTM e ETM. Per dispositivi spessi, queste regioni di alto campo elettrico possono essere indipendenti tra loro, mentre per celle con uno strato perovskite più sottile tendono a creare un campo uniforme lungo tutto il dispositivo.

Per le celle ad eterogiunzione planare la richiesta critica per un funzionamento efficiente è che le lunghezze di diffusione di elettroni e lacune (ovvero la distanza media che le cariche possono percorrere prima di ricombinare con una carica del tipo opposto) devono essere più alte dello spessore del film richiesto, per poter garantire un completo assorbimento della radiazione solare. È stato osservato che per questo tipo di celle la lunghezza di diffusione ha tipicamente valori attorno al micrometro (sia per elettroni che lacune) nel caso di film di MAPbI_x o $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ processati a partire da una soluzione.

Valori tipici per questi dispositivi si aggirano attorno ad $1\text{-}2\mu\text{m}$, con una profondità di assorbimento⁴ di circa 400nm per una lunghezza d'onda $\lambda = 700\text{nm}$, questo valore di lunghezza di diffusione è adatto per un funzionamento efficiente nella configurazione a eterogiunzione planare. La grande lunghezza di diffusione deriva da un alto tempo di vita degli elettroni-lacune, tipicamente compreso nel range $300\text{ns}\text{-}2\mu\text{s}$.

⁴ Si definisce *profondità di assorbimento* la profondità dalla superficie del materiale in cui si ha una attenuazione del 10% dell'intensità della radiazione incidente.

Il tempo di vita dei portatori nella perovskite è anche fortemente dipendente dalla natura del film policristallino e dalla densità di difetti o di trappole presenti al suo interno. Nei film sottili di perovskite policristallina, realizzati utilizzando i più comuni metodi di produzione, vi è una densità di trappole pari a circa 10^{16}cm^{-3} . Anche se questo valore non è molto elevato, gli stati di trappola influenzano significativamente le dinamiche di ricombinazione, le tensioni e l'efficienza dei dispositivi. Attualmente la ricerca su questo tipo di dispositivi si sta orientando anche verso il miglioramento dei materiali, per trovare dei metodi per prevenire la formazione di queste trappole, ad esempio riempiendole tramite doping selettivo o passivando chimicamente i materiali.

Tecnologia	Tempo di vita dei portatori (μs)
Perovskite (MAPbI_3 o $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$)*	2
Dispositivi organici	0.001
GaAs	1
CdTe	0.07
CIGS	0.25
Silicio Cristallino	500**

* Non sono stati riportati recenti risultati su singoli cristalli di MAPbI_3 ma si noti che questi possono avere tempi di vita di oltre 200 μs .

** Il silicio cristallino è un materiale a **gap indiretto**.

Tabella 3.1: Confronto del tempo di vita dei portatori (in μs) nei film sottili o wafer di una varietà di diverse tecnologie fotovoltaiche, sia affermate che emergenti.

3.4 Caratteristiche

La perovskite ha un determinato numero di proprietà uniche che lo rendono un materiale ideale per la realizzazione di celle solari e che offrono molti vantaggi. Innanzitutto i materiali utilizzati nelle PSC sono economici e i dispositivi sono relativamente semplici da realizzare: i film sottili di perovskite possono infatti essere depositati da una soluzione acquosa, rendendo il processo molto economico. Come già detto, la perovskite ha delle proprietà intrinseche molto interessanti: è caratterizzata infatti da una veloce separazione delle cariche, da una alta lunghezza di diffusione di elettroni e lacune; ha inoltre uno spettro della radiazione assorbita molto largo e che aumenta con la temperatura, il che la rende ideale per un utilizzo all'aperto. Una volta che la luce è assorbita e genera portatori nel materiale, solo pochi di questi sono persi, grazie ad un meccanismo di ricombinazione molto lento all'interno del materiale. Questo fenomeno ha la conseguenza di incrementare sia la corrente che la tensione estraibile dal dispositivo (parametri molto importanti per ottenere alte efficienze). Grazie a queste proprietà e alla bassa lunghezza di assorbimento di questi composti, si è potuto ridurre ulteriormente lo spessore della regione porosa a circa 500nm,

senza avere perdite nell'assorbimento. Per via dello spessore raggiunto, questi dispositivi vengono anche chiamati celle solari meso-superstrutturate (MSSC). Un aspetto caratteristico delle celle a base di perovskite è la loro capacità di generare alte tensioni di circuito aperto sotto illuminazione solare. Questa tensione, moltiplicata per la carica dell'elettrone, dà una stima dell'energia massima che può essere estratta da ogni fotone assorbito. La differenza fra essa e l'energia di gap può essere considerata una semplice misura delle perdite fondamentali di energia in una cella solare. In Figura 3.9 e Figura 3.10 sono riportati dei grafici in cui è messo in evidenza il rapporto tra la tensione di circuito aperto e l'energy-gap di diverse celle realizzate con le più moderne tecnologie: il primo grafico in particolare indica in modo intuitivo quanta energia viene persa nel processo di conversione da luce a corrente elettrica. Per le celle solari organiche o le DSSC queste perdite sono pari a circa il 50% dell'energia assorbita, per le celle a base di perovskite invece le perdite sono molto minori (circa il 30%). Nonostante le PSC siano molto recenti, si può notare come le perdite fondamentali siano inferiori a quelle di tutti gli altri tipi di fotovoltaico di terza generazione, e superiori solo a quelle delle celle solari a base di GaAs, Si e CIGS (*di-seleniuro di rame indio gallio*). Dal secondo grafico a barre invece si può chiaramente vedere come le PSC sono molto vicine allo stesso livello conversione di energia delle attuali tecnologie predominanti nel settore fotovoltaico (come Silicio e GaAs), con il potenziale di avere però dei costi di realizzazione molto minori (7). A tutto ciò si aggiunge che le proprietà di questo materiale, come ad esempio il *band-gap* o lo spettro di assorbimento della radiazione solare, possono essere facilmente modificate cambiando gli elementi che compongono la struttura della perovskite (in un modo impossibile da ottenere con la stessa flessibilità nelle celle a base di silicio), potendo in questo modo realizzare delle PSC con determinate caratteristiche se richiesto dall'applicazione.

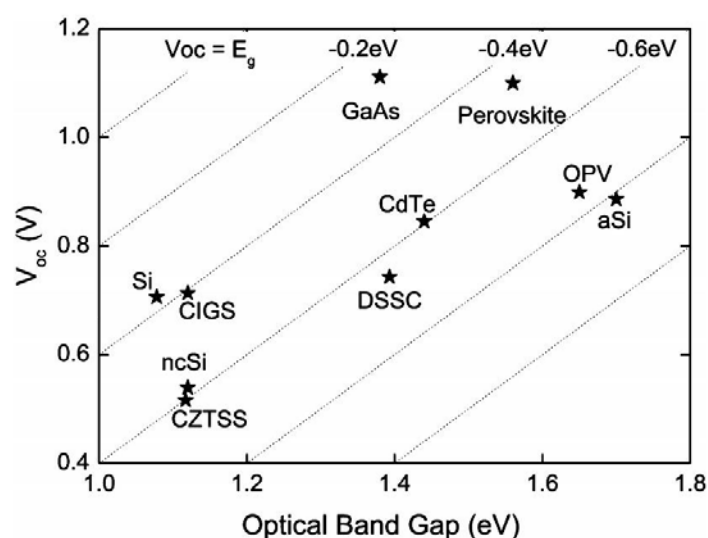


Figura 3.9: Tensione di circuito aperto (V_{oc}) in funzione dell'energy-gap (E_g) per le principali tipologie di celle fotovoltaiche. Le linee tratteggiate diagonali rappresentano differenti valori di perdite di energia (7).

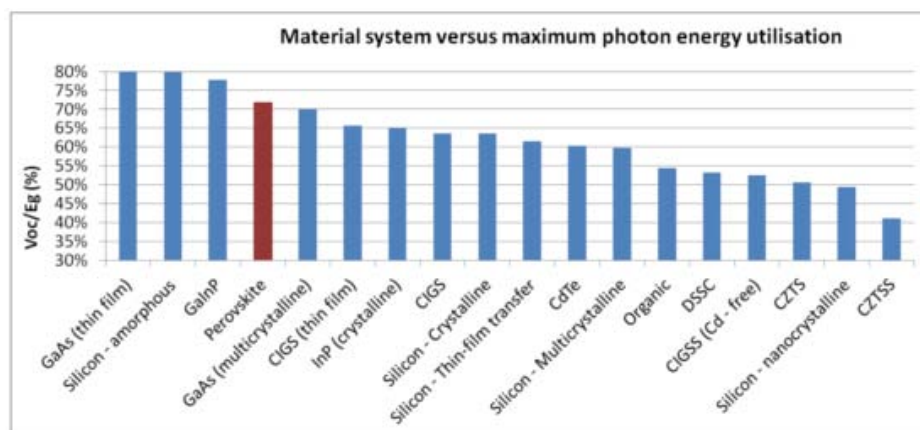


Figura 3.10: Il massimo utilizzo dell'energia fornita dai fotoni (definita dal rapporto tra la tensione di circuito aperto V_{oc} e l'energy-gap ottico dei dispositivi E_g) per le più comuni celle solari a singola giunzione.

3.4.1 Stabilità

Una questione problematica per le celle solari a base di perovskite è l'aspetto della stabilità a breve e lungo termine. La solubilità in acqua dei costituenti organici rende infatti questi dispositivi molto propensi alla degradazione in ambienti umidi e attualmente non è stata dimostrata nessuna tecnica di incapsulamento che eviti un degrado a lungo termine delle celle a base di perovskite (quando esposte all'aria e agli agenti esterni).

Nelle prime pubblicazioni emerse le PSC dimostravano una stabilità di molte centinaia di ore senza alcun incapsulamento. Tuttavia in quei casi le celle erano conservate al buio e solo misurate occasionalmente. Se queste celle solari vengono invece sottoposte ad una illuminazione solare continua, senza incapsulamento il risultato è che si deteriorano rapidamente; se invece sono incapsulate in un ambiente inerte, la stabilità delle celle è maggiore (9).

Si è visto, ad esempio, che i residui di PbI_2 nei film a base di perovskite hanno un effetto negativo sulla stabilità a lungo termine dei dispositivi (10). Oltre al deterioramento dovuta all'umidità, è stato anche dimostrato che la realizzazione di dispositivi con uno strato mesoporoso di TiO_2 a cui è ancorata la perovskite mostra anche un'instabilità ed una rapida diminuzione della fotocorrente, indotte dall'esposizione di questi materiali alla componente ultravioletta della radiazione solare. La causa della riduzione nelle performance di questi dispositivi è legata all'interazione tra le lacune fotogenerate nell'ossido di titanio e l'ossigeno presente sulla superficie del TiO_2 (9). Questo effetto può essere in parte risolto in parte con la rimozione dello strato mesoporoso di ossido di titanio, come ad esempio nelle celle mesostrutturate (MSSC) o nelle celle ad eterogiunzione planare, ma ciò non risolve completamente i problemi di instabilità di queste celle solari, che rimangono molto sensibili agli effetti dell'umidità. Inoltre le celle e i moduli a base di perovskite avranno comunque bisogno di essere incapsulate dagli agenti ambientali esterni, specialmente

considerando le richieste tipiche per le celle solari. Per poter continuare a funzionare di fronte ad una prolungata esposizione alla luce solare è infatti richiesta la capacità di sopravvivere a tutte le temperature comprese nel range tra 85 °C e -40 °C e ad alti valori di umidità.

Ci sono ancora poche pubblicazioni e studi riguardanti la stabilità termica delle celle solari, a causa della facile degradazione a cui vanno incontro i composti a base di $MAPbX_3$ quando sottoposti ad alte temperature. È ancora difficile capire con precisione il meccanismo della degradazione di tipo termica e causata dall'umidità negli assorbitori a perovskite, e ancora molti studi sono necessari per raggiungere e dimostrare una lunga durata di stabilità termica per una cella solare completa o un modulo. Si pensa che una soluzione per la stabilità a breve termine dei dispositivi risieda nella sostituzione dello strato trasportatore organico con uno strato di ossido metallico (11), ma molti studi devono ancora essere fatti.

3.4.2 Fenomeni di isteresi

Le celle solari a base di perovskite mostrano spesso una anomala isteresi nelle caratteristiche tensione corrente e per questo motivo in alcuni casi sono riportati dei valori di efficienza che possono essere considerati ambigui o poco affidabili (12) (13). L'efficienza delle celle solari è infatti ottenuta realizzando la caratteristica IV sotto illuminazione solare simulata dei dispositivi ed estraendo i parametri fondamentali da questa. In contrasto con altre celle, si è osservato che le curve IV delle celle solari a base di perovskite mostrano un fenomeno di isteresi: a seconda delle condizioni di scansione infatti (come ad esempio la direzione, la velocità, il *bias* di tensione o di luce applicato) c'è una notevole differenza tra la curva IV di tipo *forward* (da *bias* di tensione negativo o nullo, fino a tensioni positive) e la curva IV *reverse* (dalla polarizzazione positiva a quella negativa) (12). Un numero di possibili cause che provocano questo fenomeno sono state proposte, come la presenza di specie ioniche mobili, la particolare polarizzazione applicata, la natura ferroelettrica del materiale utilizzato o il riempimento di stati trappola (14), tuttavia l'esatta origine del di questo comportamento deve ancora essere determinata con precisione. Sembra che la principale responsabile di questo fenomeno sia la presenza di specie ioniche. Infatti sotto applicazione di un campo elettrico le specie ioniche negative migrano verso un elettrodo e le positive verso l'altro: questo fa in modo che si stabilisca una carica spaziale positiva vicino ad un elettrodo e negativa vicino all'altro elettrodo provocando i fenomeni di isteresi indicati (15) (16). Per un *bias* positivo ciò provoca una estrazione della carica favorita ai contatti, ma per un *bias* negativo (o in corto circuito) questo va a creare dei contatti sfavorevoli all'estrazione della carica. Si è anche notato che dispositivi che utilizzano ossido di titanio mesoporoso mostrano un fenomeno di isteresi molto più ridotto: ciò è in accordo con la maggiore superficie di iniezione e di conseguenza la maggiore area di trasferimento disponibile per il passaggio dei portatori.

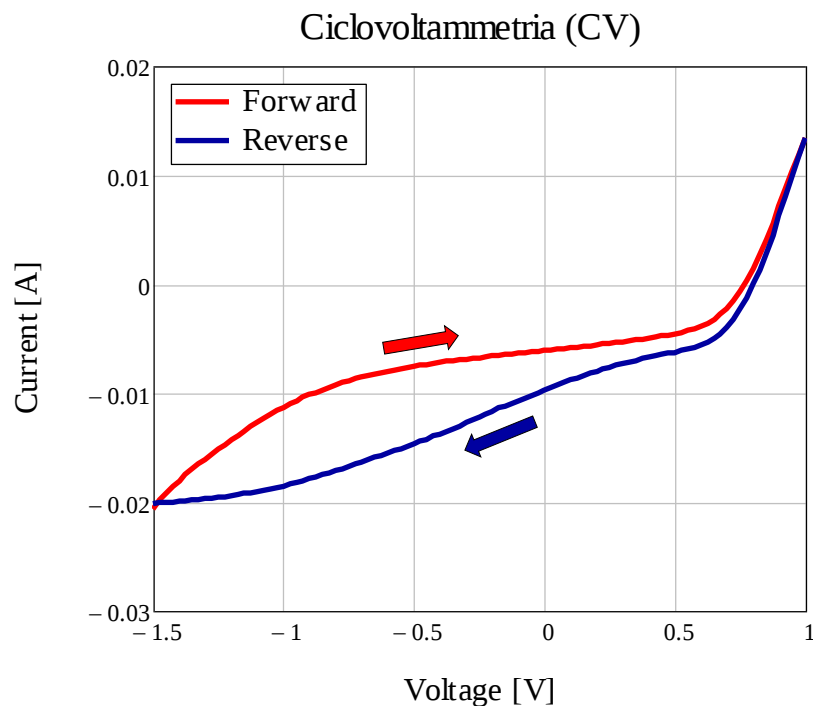


Figura 3.11: Caratteristica di ciclovoltammetria (scansione tensione-corrente molto rapida) in cui è facilmente visibile il fenomeno di isteresi descritto. In rosso è indicata la caratteristica ottenuta per la misura forward (da -1.5 a 1V), in blu la curva ottenuta in reverse (da 1V a -1.5V).

Determinare il valore dell'efficienza di queste celle dalle caratteristiche IV è accompagnato dal rischio di generare risultati sbagliati o sovradimensionati, se i parametri utilizzati per la misura non permettono alla cella di raggiungere uno stato stazionario. Due possibili soluzioni sono state proposte per ovviare a questo problema: la prima è utilizzare rampe di scansione in tensione molto lente, in modo tale da permettere al sistema di raggiungere uno stato stazionario (ovvero di stabilizzarsi) e quindi di eliminare qualsiasi differenza tra le due caratteristiche in forward e reverse (13). Una seconda soluzione proposta è l'utilizzo del *punto di massima potenza* (o *MPP = Maximum Power Point*) come metro per valutare l'efficienza della cella. Questo valore è ottenuto mantenendo il dispositivo ad una tensione costante vicino al punto di massima potenza (ovvero il punto in cui il prodotto tra la tensione e la fotocorrente raggiunge il massimo valore) e tracciare l'output di potenza finché questo non raggiunge un valore costante. È stato dimostrato che entrambi i metodi portano a valori di efficienza più affidabili e sicuramente più bassi rispetto a quelli ottenuti da IV effettuate con scansioni più rapide. Nell'analisi dei nostri dispositivi è stato utilizzato il primo metodo proposto, ovvero l'utilizzo di rampe di tensione molto lente nella caratterizzazione IV, per permettere alla cella di stabilizzarsi prima di ciascun campionamento della corrente in uscita dal dispositivo. Il secondo metodo è invece in fase di sviluppo nel laboratorio MOSLAB, per permettere una misura alternativa e più rapida di misura dell'efficienza delle PSC, e avere un metodo di confronto aggiuntivo nella verifica dei valori di rendimento delle celle.

L'osservazione del fenomeno di isteresi è stato, nonostante tutto, poco riportato fino ad oggi: solo una piccola parte delle pubblicazioni riconoscono questo comportamento nei dispositivi descritti, e pochi articoli mostrano caratteristiche IV realizzate lentamente e senza fenomeni di isteresi, oppure misure di efficienza realizzate tramite il tracking del punto di massima potenza. È ormai noto che le efficienze riportate, basate su scansioni IV relativamente rapide, devono essere considerate come “non stabilizzate”. Questa ambiguità nella determinazione delle caratteristiche tensione-corrente, dovute agli effetti di isteresi osservati, ha coinvolto anche le certificazioni effettuate da laboratori accreditati (come *NREL*) che infatti riporta le efficienze record degli ultimi anni classificate come “non stabilizzate” (2).

3.4.3 Efficienza di conversione

L'interesse nelle perovskiti alogene organiche-inorganiche risale ad oltre un secolo fa, ma i risultati più significativi sono stati ottenuti solo da recenti studi su di esse, nel campo dei transistor a film sottile e dei *LED* (*Light Emitting Diodes*), effettuati da Mitzi ed i suoi collaboratori (17). Già da allora il possibile utilizzo delle perovskiti nelle celle solari fu anticipato, ma a causa della tossicità del piombo utilizzato al loro interno questa possibilità non fu esplorata. Miyasaka e il suo gruppo di ricerca furono apparentemente i primi a riportare dei risultati fotovoltaici per le perovskiti: nel 2006 usarono un misto di materiali organici e inorganici per creare la prima cella solare a base di $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ e con una efficienza pari al 2.2% (18).

Rimpiazzando il bromo con lo iodio gli stessi ricercatori in Giappone riuscirono nel 2009 ad incrementare l'efficienza fino al 3.8% (1), tuttavia questi dispositivi erano ancora instabili. Fu comunque immediatamente chiaro che questo valore poteva essere notevolmente aumentato perfezionando ancora il dispositivo. Applicando un trattamento alla superficie prima della deposizione dell'ossido di titanio (TiO_2) fu realizzata nel 2011 una cella con efficienza del 6.5% (19). Queste prime celle usavano un elettrolita liquido (un materiale organico contenente litio e il corrispondente alogeno) come materiale trasportatore di lacune (HTM) ed erano molto simili nella struttura alle DSSC. Le nanoparticelle di perovskite dimostrarono fin da subito un miglior assorbimento rispetto ai sensibilizzatori a coloranti, ma si dissolvevano nell'elettrolita provocando un rapido degrado delle performance dei dispositivi. Ciò portò in breve tempo alla sostituzione dell'elettrolita con un trasportatore a stato solido: Park e Grätzel introdussero per primi lo *Spiro-OMeTAD* (2,2',7,7'-tetrakis-(*N,N*-di-*p*-metoxyphenylamine)-9,9(spirobifluorene)). Utilizzato come HTM (era già stato sviluppato e testato per i LED di tipo organico) si dimostrò molto efficiente in questo tipo di celle solari, e non solo ne incrementò la stabilità (come ci si aspettava) ma ne aumentò anche l'efficienza fino al 9.7% (20).

Miglioramenti nella struttura e nei materiali, come l'introduzione dello *Spiro-OMeTAD*, l'uso dell'argento o dell'oro come contatto di anodo, l'utilizzo di vetro trattato con biossido di stagno drogato con fluoro (*FTO – Fluorine Tin Oxide*) e la deposizione di TiO_2 compatta al catodo hanno in breve tempo portato le celle ad efficienze superiori al 10%. Sempre nel 2012 Snaith e collaboratori hanno riportato celle funzionanti con *Spiro-OMeTAD* e con diverse variazioni strutturali (21). Una di queste fu l'utilizzo di un composto ad alogeni misti come assorbitore, il $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$, che portò ad una maggiore stabilità e migliorò il trasporto di carica nel materiale. Un'altra innovazione fu l'eliminazione della struttura a nanoparticelle ancorate al TiO_2 e l'introduzione di uno strato sottile di perovskite, realizzando per la prima volta delle PSC a film sottile (dette *ETA cells – Extremely Thin Absorber cells*). Si dimostrò anche il grande potenziale delle perovskiti, potendo queste essere sia assorbitori di luce che capaci di trasportare elettroni e lacune tra i terminali delle celle.

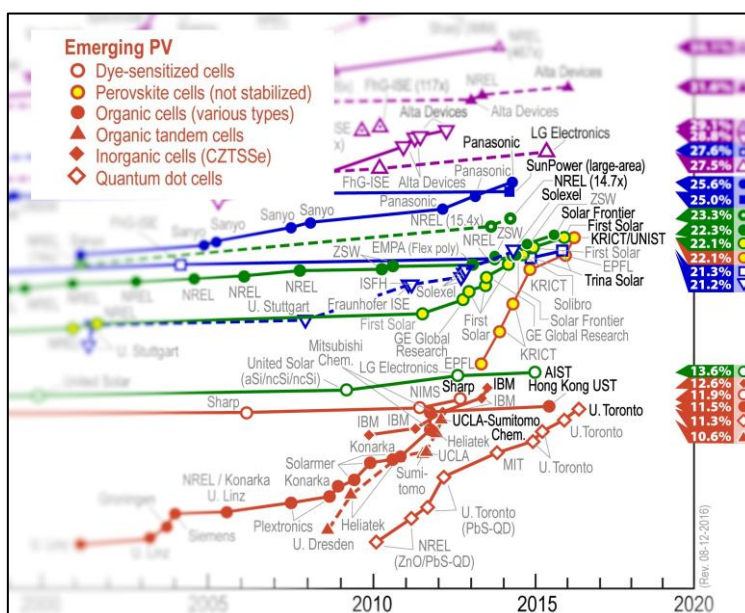


Figura 3.12: Incremento dell'efficienza nelle celle solari a base di perovskite nel corso degli ultimi anni: questa è cresciuta ad un rate molto elevato in confronto ad altri tipi di fotovoltaico e, nonostante questa carta riporti solo celle ottimizzate "da laboratorio", apre uno scenario molto promettente per questo tipo di celle (2).

Un salto ad efficienze attorno al 12% arrivò grazie agli sforzi combinati dei gruppi di ricerca di Seok e Grätzel, tramite l'utilizzo uno strato di perovskite ancorato all'ossido di titanio mesoporoso ($m-TiO_2$). Un ulteriore progresso fu riportato nel 2013 con efficienze oltre il 15.4%, riportate dal gruppo di ricerca guidato da Grätzel (22) grazie all'utilizzo di una semplice struttura a base di $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$ ottenuta tramite evaporazione termale (23). Alla fine del 2013 il gruppo di Seok ha invece ottenuto un'efficienza del 16.2% utilizzando una perovskite ad alogeni misti utilizzando il bromo ($CH_3NH_3PbI_{3-x}Br_x$, con 10-15% di Br), incrementata fino al 17.9% già all'inizio del 2014.

Nel seguito del 2014 sono state ottenute efficienze attorno al 20% e ad oggi l'efficienza è senza dubbio superiore all'alternativa con colorante (tecnologia ormai abbandonata in favore della perovskite), con valori record del 22,1% certificati nel 2016 (2), per celle da laboratorio non stabilizzate (come riportato nella carta NREL di Figura 3.12). Queste ultime efficienze record sono state riportate con diverse configurazioni, utilizzando sia la perovskite $CH_3NH_3PbI_3$ cresciuta tramite un metodo di soluzioni sequenziali basati sull'ossido di titanio nanostrutturato, oppure utilizzando una configurazione di film sottile con una perovskite $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$ cresciuta da una deposizione ad evaporazione.

Tuttavia le ultime certificazioni sono basate su caratterizzazioni di celle PSC non stabilizzate (2), come descritto nel precedente paragrafo 3.4.2. Il grafico delle efficienze di NREL (Figura 3.12) mette in evidenza la crescita molto rapida dell'efficienza delle PSC rispetto alla maggioranza delle altre tecnologie, in un brevissimo periodo di tempo. La semplicità di fabbricazione combinata alle somiglianze con le celle solari organiche e sensibilizzate a colorante hanno fatto in modo che il numero di lavori di ricerca crescesse notevolmente negli ultimi anni, da solo pochi articoli pubblicati prima del 2013 a numerosi articoli di grande rilevanza in uscita ogni mese. Attualmente la ricerca sulle celle a base di perovskite sta continuando ad aumentare a ritmi molto alti e la loro efficienza sembra essere in continuo aumento.

3.5 Sviluppi futuri

Data l'alta flessibilità permessa da questo materiale molte modifiche sono ancora possibili e molte cose devono in particolare essere migliorate: gli strati di perovskite sono infatti molto sensibili al vapore acqueo e il cambio di umidità nell'aria è causa di una degradazione nelle proprietà e performance delle celle. È importante quindi che queste celle vengano sigillate al meglio contro l'umidità affinché possano avere una maggiore stabilità ed un tempo di vita più lungo. In quest'ottica lo sviluppo di un buon materiale precursore per la deposizione di perovskite in soluzione, associato ad avanzate tecniche di *coating*, porterebbe dei miglioramenti e un abbattimento dei costi nelle PSC. Ci si aspetta che in futuro le celle a base di perovskite risultino molto facili da realizzare e che avranno dei costi per i materiali e per la realizzazione molto bassi. Come per le altre tecnologie a film sottile, incrementare l'efficienza delle celle è la soluzione primaria per diminuire i costi della tecnologia.

Senza dubbio futuri studi porteranno ad una ottimizzazione delle celle anche per quanto riguarda la conversione a specifiche lunghezze d'onda: già si è visto che la sovrapposizione di differenti tipi di celle solari permette di avere performance migliori. Una prospettiva interessante è l'utilizzo delle perovskiti combinate ad altri materiali per creare delle celle a multigiunzione, caratterizzate dalle proprietà migliori delle diverse tecnologie. La facile selezione del valore di *band-gap* e l'alta tensione di circuito aperto, che caratterizzano le PSC, le rendono ideali per essere combinate con il silicio in

celle ad architettura tandem a multigiunzione. Questo tipo di celle potranno probabilmente raggiungere efficienze attorno al 30% nel prossimo futuro (24). Un esempio di struttura per una cella solare tandem perovskite/silicio è riportato in Figura 3.13.

Ci sono tuttavia alcuni svantaggi e problemi riguardanti questi nuovi materiali, che limitano ancora la diffusione e la commercializzazione di queste celle solari. Attualmente le PSC hanno un tempo di vita abbastanza limitato: infatti questi dispositivi si deteriorano molto rapidamente in presenza di umidità e i prodotti deteriorati attaccano gli elettrodi in metallo; un migliore incapsulamento potrebbe migliorare il tempo di vita, ma come già detto farebbe inevitabilmente lievitare il costo e il peso totale delle celle, e non risulta quindi conveniente. Anche l'uso dell'oro come elettrodo di catodo (attualmente presente nella maggior parte delle PSC) mantiene il costo totale per la loro realizzazione abbastanza alto, mentre la presenza del piombo nei composti non è la soluzione ideale, nonostante questo venga utilizzato solo in piccole quantità (è infatti un prodotto molto inquinante). Aumentare le dimensioni delle PSC è un altro problema: attualmente gli alti valori di efficienza riportati riguardano piccoli campioni adatti per i laboratori, ma inadatti ad un utilizzo su un grande pannello solare.

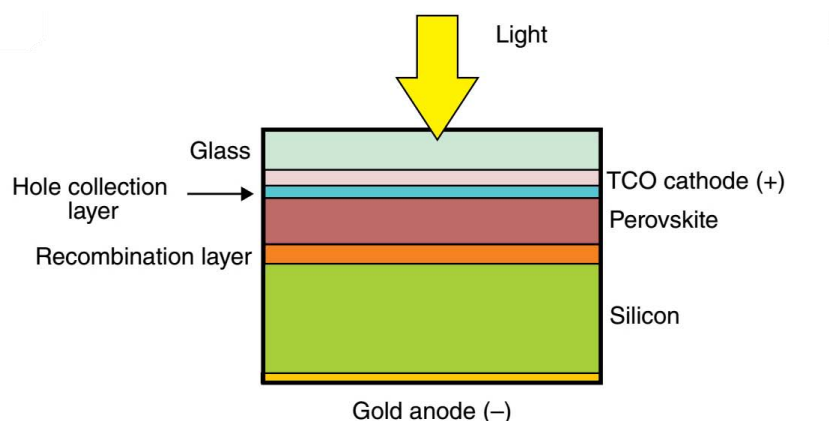


Figura 3.13: Schema di una cella solare a multigiunzione a base di perovskite e silicio (architettura tandem).

Per fare in modo che queste celle diventino una buona alternativa a basso costo è necessario quindi aumentare la loro efficienza di conversione, aumentarne le dimensioni, il tempo di vita e diminuirne i costi di realizzazione. Tutto ciò non è ancora stato ottenuto, ma le celle solari a base di perovskite hanno dimostrato un enorme potenziale per poter soddisfare queste richieste.

La sfida principale risiede nel realizzare delle celle di grande scala e di lunga durata, ovvero dei moduli che sopravvivano per almeno 25 anni in un ambiente esterno senza la necessità di metodi di incapsulamento troppo costosi. Il miglioramento dei materiali utilizzati e la passivazione delle superfici e dei difetti sembrano essere gli elementi chiave per portare ad un ulteriore avanzamento per queste celle.

Capitolo 4: Tecniche di misura e strumenti utilizzati

4.1 Introduzione

In questo capitolo verranno descritte nel dettaglio le celle solari analizzate, illustrati brevemente gli strumenti utilizzati e spiegate le principali tecniche di misura scelte per la caratterizzazione. Infine verrà presentato il setup di misura implementato presso il laboratorio MOSLAB e predisposto per l'analisi e la caratterizzazione delle celle solari a base di perovskite (Figura 4.1).

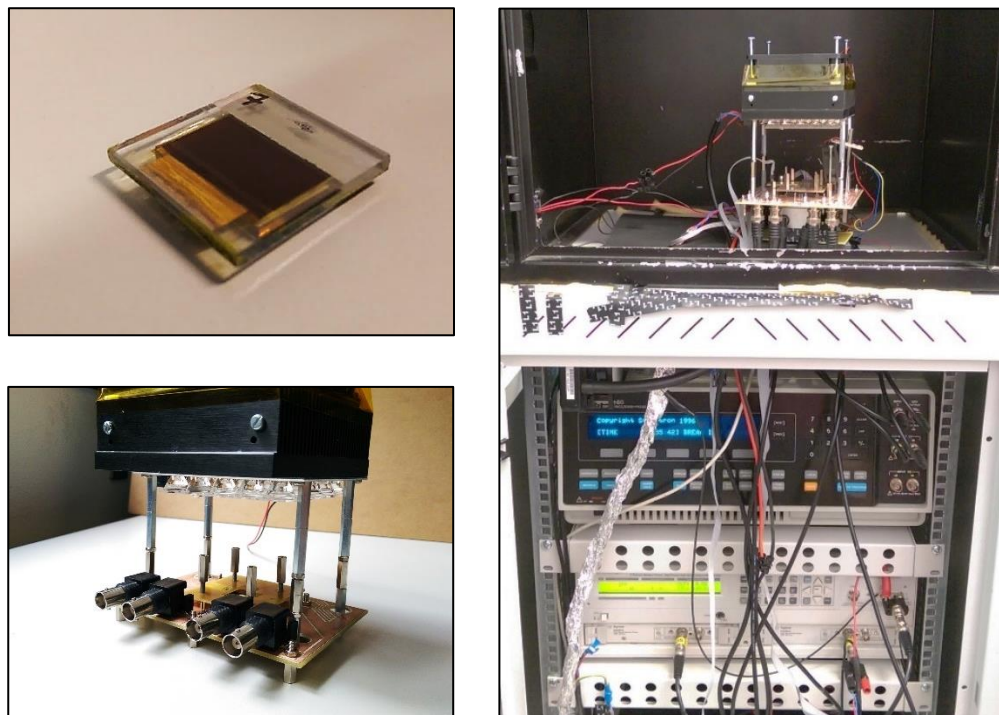


Figura 4.1: A destra, banco di misura per caratterizzazione di celle solari nel laboratorio MOSLAB. A sinistra sono riportate una delle celle solare a base di perovskite analizzate (PSC) e la matrice LED per illuminarla nelle misure.

4.2 Descrizione delle PSC analizzate

Nel seguente lavoro di tesi sono state analizzate e caratterizzate delle celle solari a base di perovskite (PSC), realizzate presso il laboratorio CHOSE dell'Università di Tor Vergata a Roma ed in seguito inviate presso il nostro laboratorio per una accurata analisi e caratterizzazione.

Le celle sono state realizzate utilizzando una perovskite ibrida organica-inorganica ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) come elemento fotosensibile, lo *Spiro-OMeTAD* come elemento trasportatore per le lacune (*HTL* - *Hole Transport Layer*) e l'ossido di titanio (TiO_2), in forma compatta e mesoporosa, come trasportatore di elettroni (*ETL* - *Electron Transport Layer*) (25).

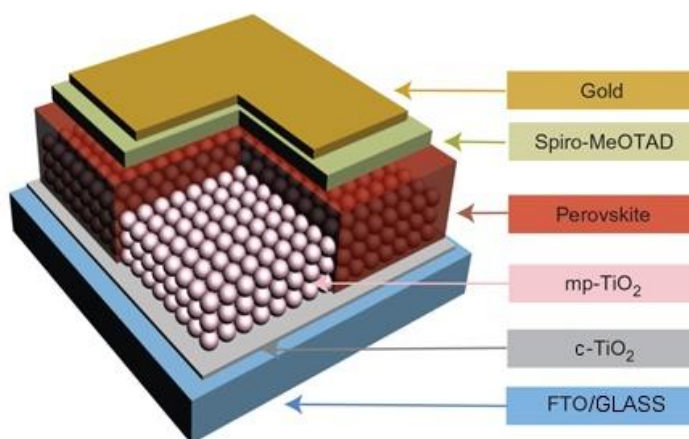


Figura 4.2: Struttura semplificata delle celle solari a base di perovskite analizzate.

La composizione della cella è illustrata nel dettaglio in Figura 4.2: questa è composta da un substrato in vetro su cui è depositato un sottile strato di FTO (*Fluorine Tin Oxide*), catodo trasparente del dispositivo attraverso cui passa la radiazione solare incidente. Sulla superficie dell'FTO è poi depositato l'ossido di titanio compatto (*c-TiO₂*), che realizza lo strato di ETL. Al di sopra dell'ETL vi è un sottile strato mesoporoso di ossido (*m-TiO₂*) su cui è ancorata la perovskite. Depositato al di sopra vi è lo *Spiro-OMeTAD*, che fa da HTL per il dispositivo, e infine l'anodo, realizzato in oro. La cella è quindi sigillata con un altro vetrino e incapsulata, ed infine sono realizzati i contatti di anodo e catodo con una deposizione di pasta di argento direttamente sul vetrino ricoperto di FTO. Le dimensioni dell'intera struttura sono $2.5\text{cm} \times 2.5\text{cm}$ (dimensioni del vetrino più grande) ma l'effettiva area attiva della cella è pari a circa 1cm^2 .

Qui di seguito riportiamo le principali caratteristiche strutturali dei dispositivi, mentre nel prossimo capitolo verranno illustrati tutti i risultati delle caratterizzazioni su queste PSC. Nella Figura 4.3 è riportato l'allineamento delle bande per le PSC analizzate, insieme alla struttura di base di questo tipo di celle.

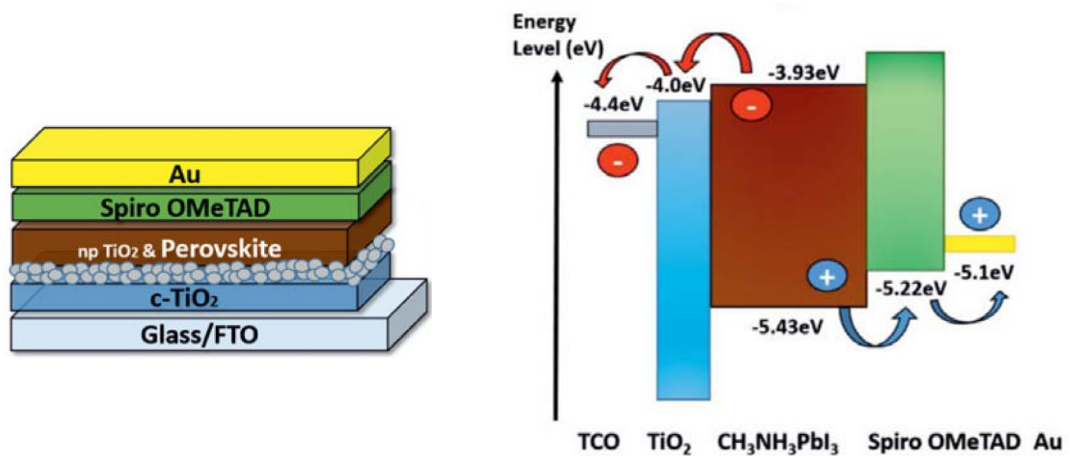


Figura 4.3: Struttura delle PSC caratterizzate ed allineamento delle bande dei materiali che formano il dispositivo (25).

In Figura 4.4 riportiamo uno dei dispositivi analizzati, fotografato fronte e retro. Si possono notare l'incapsulamento della cella tra i due vetrini e i contatti in argento rispettivamente sopra e sotto, sul retro della cella. In Figura 4.5 sono indicate con precisione alcune delle parti che compongono la cella e la loro posizione nel dispositivo.

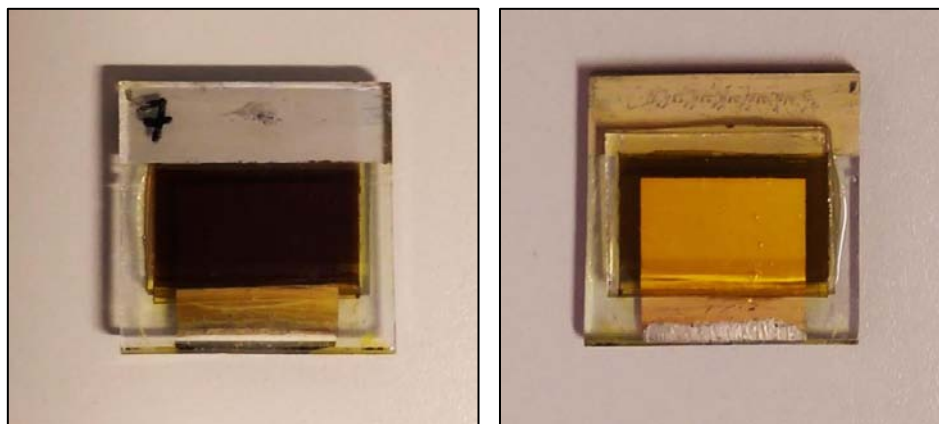


Figura 4.4: Cella solare a base di perovskite di area attiva pari a 1.05cm^2 . A sinistra la faccia trasparente della cella (TOP: elettrodo di catodo trasparente in FTO), a destra il retro della cella (BACK: elettrodo di anodo in oro).

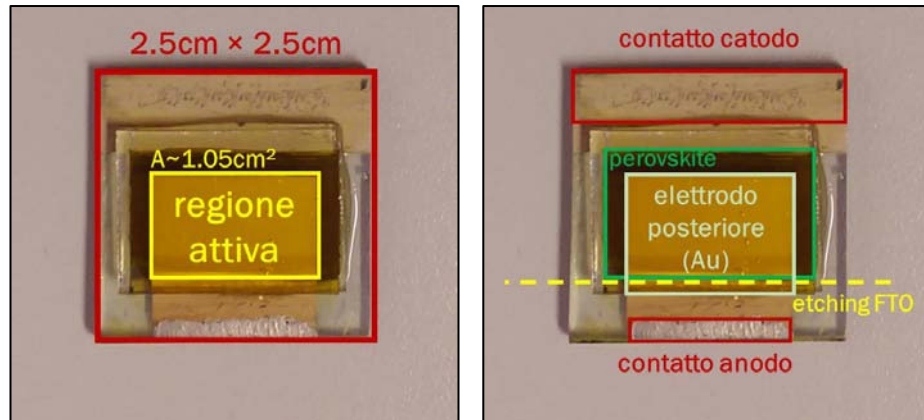


Figura 4.5: Retro di una cella PSC con definizione di alcune delle parti che la compongono, in particolare regione attiva, elettrodi e contatti.

Dall'Università di Tor Vergata ci sono state inviati due diversi set di PSC incapsulate su vetro, con area attiva di dimensione lievemente diversa (il primo set con area $A_1 = 1.2\text{cm}^2$, il secondo con area $A_2 = 1.05\text{cm}^2$). Nella Figura 4.6 sono riportati due esempi di celle PSC, una appartenente al primo set ricevuto e uno al secondo.

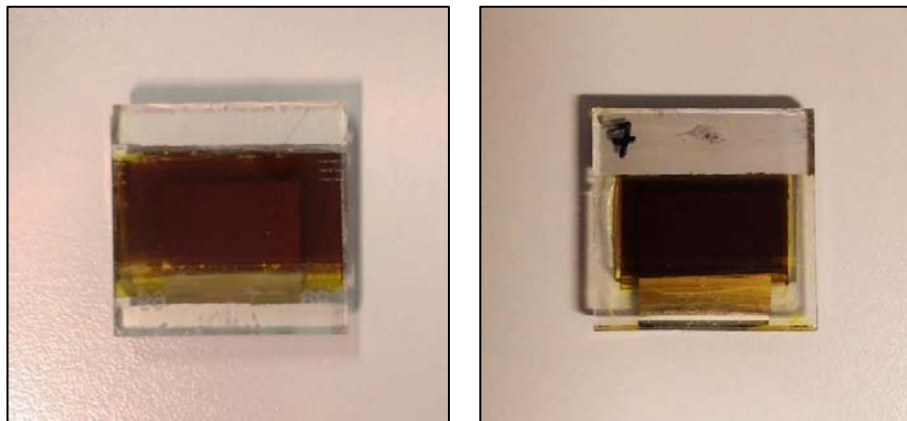


Figura 4.6: Celle PSC dei due set ricevuti: primo set (a sinistra) con area attiva pari ad $A_1 = 1.2\text{cm}^2$ e secondo set (a destra) con area $A_2 = 1.05\text{cm}^2$.

Nella seconda serie di dispositivi ricevuta una parte delle celle presenta un differente tipo di incapsulamento, mantenendo tuttavia la stessa forma e area attiva: metà delle celle hanno infatti un incapsulamento standard, l'altra metà un incapsulamento con aggiunta di *edge-sealing* tra il device e il vetro protettivo. In Figura 4.7 si evidenzia il differente incapsulamento tra due celle del secondo set.

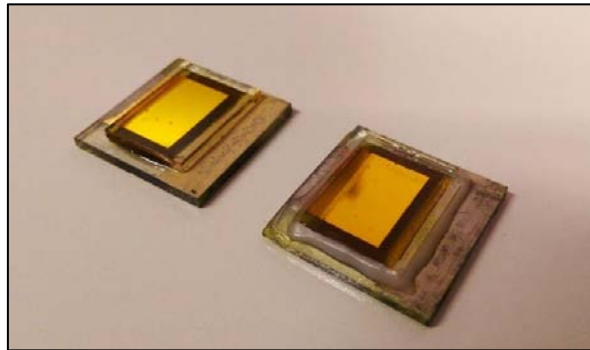


Figura 4.7: PSC del secondo set a confronto: si può notare il diverso tipo di incapsulamento nelle due celle. A sinistra una cella con incapsulamento di tipo edge-sealing, a destra invece una cella con incapsulamento standard.

Le celle da sottoporre alle caratterizzazioni sono state collocate su un portacampioni realizzato appositamente (Figura 4.8 e Figura 4.9), in modo da:

- realizzare la connessione elettrica del dispositivo attraverso delle spring probe; in questo modo i contatti garantiscono il collegamento con una limitata resistenza serie;
- consentire il collegamento a quattro cavi BNC, dalle celle agli strumenti di misura utilizzati;
- fornire una maschera che permetta l'illuminazione della sola area attiva della cella;
- permettere il contatto con un chuck termico e l'inserimento di sensori per il controllo in temperatura della cella sottoposta a misura.
-

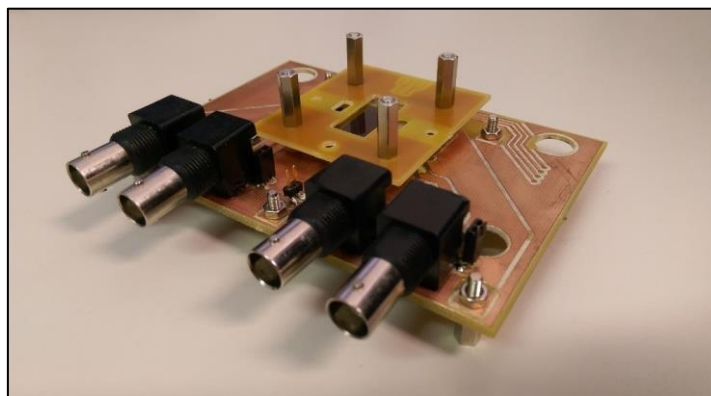


Figura 4.8: Fotografia del portacampioni, realizzato nel laboratorio MOSLAB, per la specifica caratterizzazione delle celle solari a base di perovskite.

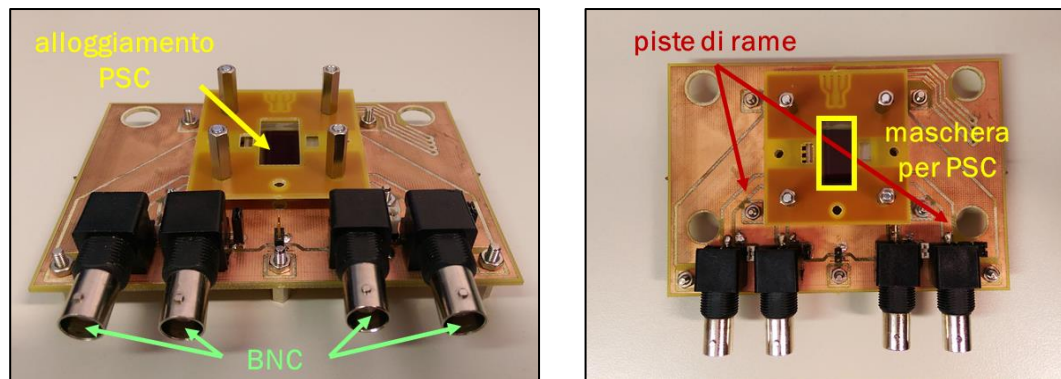


Figura 4.9: Fotografie Front e Top del portacampioni con una cella PSC alloggiata. È possibile individuare le piste in rame che collegano rispettivamente anodo e catodo della cella ai corrispondenti BNC, utilizzati per il collegamento alla strumentazione.

4.3 Strumenti utilizzati e misure effettuate

Per eseguire la caratterizzazione delle celle solari a base di perovskite sono state effettuate le principali misure tipiche per celle fotovoltaiche (*caratteristica IV*, *EQE*, *IQE*), più alcune misure specifiche (*ciclovoltammetria*, *ABVD*, *OCVD*), interessanti per studiare fenomeni interni e caratteristiche proprie delle celle PSC. In aggiunta sono stati realizzati degli stress accelerati in temperatura su alcune delle celle a disposizione. Tutti i dettagli di queste misure e dei principali strumenti utilizzati per le caratterizzazioni sono illustrati nei paragrafi successivi.

4.3.1 Strumentazione utilizzata

Lo strumento principale con cui sono state effettuate le misure è il *Parameter Analyzer E5263A* di *Agilent®* (per le misure *ABVD*, *OCVD*, *ciclovoltammetria* e *caratteristiche IV*). Un altro strumento per la caratterizzazione fotovoltaica, il *PVE300* di *Bentham®*, è stato invece utilizzato per le misure di *EQE* ed *IQE*. Per il controllo delle misure e della strumentazione (collegata via GPIB) è stato utilizzato uno specifico programma, in modo da poter eseguire in modo automatizzato le caratterizzazioni. Il programma (*Autobench*) è stato sviluppato nel laboratorio MOSLAB in linguaggio C++ e viene continuamente aggiornato in base alle necessità. Come prima cosa nel mio lavoro di tesi ho quindi implementato alcune delle misure necessarie per la caratterizzazione delle PSC, aggiornando il programma utilizzato in laboratorio. Sono state quindi implementate le misure *ciclovoltammetria*, *ABVD* ed *OCVD* ed in seguito testate per verificarne il corretto funzionamento.

L'unico strumento distaccato dal banco di misura è il sistema di caratterizzazione *PVE300* di *Bentham®*, che ha un programma proprietario dedicato (*Benwin+®*). Con questo strumento è stato possibile realizzare le caratteristiche di *EQE* (*External Quantum Efficiency*), trasmittanza e riflettanza, ed il calcolo della *IQE* (*Internal Quantum Efficiency*).

È riportata di seguito una descrizione della strumentazione utilizzata, con caratteristiche ed immagini degli strumenti utilizzati all'interno del laboratorio MOSLAB.

AGILENT TECHNOLOGIES® E5263A (*Parameter Analyzer*)

L'Agilent® E5263A (Figura 4.10) è un sistema di parametrizzazione a 2 canali per la caratterizzazione di dispositivi in tensione e corrente. Il *Parameter Analyzer* supporta due canali SMU (*Source/Monitor Units*) per controllo (*sourcing*) e monitoraggio (*monitoring*) di tensione e/o corrente. L'alta velocità di misura del *Parameter Analyzer E5263A* permette di effettuare test e caratterizzazioni ad alta velocità che richiedono 1-2 SMU, ma anche per realizzare semplici misure, come le caratteristiche IV. Tramite questo strumento sono state realizzate le caratteristiche IV sulle celle, le misure di OCVD e ABVD e durante le caratterizzazioni è stata controllata automaticamente una matrice di 25 LED, utilizzata per illuminare i dispositivi caratterizzati.



Figura 4.10: Sistema di parametrizzazione Agilent® E5263A (pannello frontale)

Le principali caratteristiche dell'E5263A (26) sono:

- la capacità di realizzare misure parametriche in DC ad alta velocità;
- due canali SMU configurabili;
- prestazioni di misura in tensione/corrente:
 - o misure accurate e precise nei range $5\text{pA} - 1\text{A} / 100\mu\text{V} - 200\text{V}$
 - o massimi valori di output: $\pm 100\text{V}$ e $\pm 200\text{mA}$;
- misure spot e sweep con una minima larghezza di $500\mu\text{s}$.

BENTHAM® PVE300

Il PVE300 di *Bentham®* (Figura 4.11) è un sistema di caratterizzazione per dispositivi fotovoltaici che può essere usato per misure di efficienza quantica esterna (EQE), di riflettanza e trasmittanza, e per il calcolo dell'efficienza quantica interna (IQE). Il sistema è composto da: un monocromatore a doppia sorgente di luce (lampade a Xenon e QTH – *Quartz Tungsten Halogen*), un amplificatore *lock-in*, un pre-amplificatore in corrente, un *chopper*, una sfera integratrice per le misure di riflettanza/trasmittanza e dei detector in silicio e germanio per la corretta calibrazione del sistema.

Per effettuare le misure sulle celle PSC è stato utilizzato sempre lo stesso portacampioni realizzato nel laboratorio, al fine di garantire la ripetibilità della misura e mantenere il miglior collegamento possibile con i contatti delle celle. Il software di controllo dedicato (*Benwin+®*) permette di interfacciarsi semplicemente con i componenti ottici ed elettronici dello strumento. Una fotografia del sistema e dell'interno del PVE300 è riportata in Figura 4.11.



Figura 4.11: Il sistema di caratterizzazione fotovoltaica Bentham® PVE300, presente nel laboratorio MOSLAB.

Il banco di misura è composto da una base metallica dotata di microprobe a fissaggio magnetico e *chuck* per celle solari, con controllo in temperatura e pompa a vuoto per un miglior contatto sul *chuck*. I principali modi di operazione sono:

- Modalità DC con frequenza di *chopper* nulla
- Modalità AC con trasformatore

Le principali caratteristiche del PVE300 (27) sono invece le seguenti:

- Range di lunghezze d'onda: 300nm-1800nm;
- Risoluzione: 1nm;
- Sorgenti di luce: lampade Xenon e QTH;
- Detector in Si e Ge;
- Bias di luce supplementare di Classe B;
- Sistema di apertura variabile per lo spot monocromatico.

MATRICE LED 5×5

Per alcune delle misure effettuate è stata necessaria una fonte di illuminazione che simulasse parte della radiazione solare: abbiamo quindi utilizzato, quando necessario, una matrice di 5×5 LED bianchi. È stata effettuata una calibrazione della potenza ottica della matrice di LED per ottenere sulle celle approssimativamente 1sun di potenza, compensando le differenze degli spettri della sorgente e dei dispositivi. Per questa calibrazione sono stati in particolare utilizzati gli spettri di efficienza quantica esterna ottenuti tramite il PVE300.

In questo modo è stata impostata l'altezza della matrice ed è stata definita con precisione la corrente da dare a quest'ultima per ottenere 1sun di potenza ottica sulle celle sottoposte a misura.

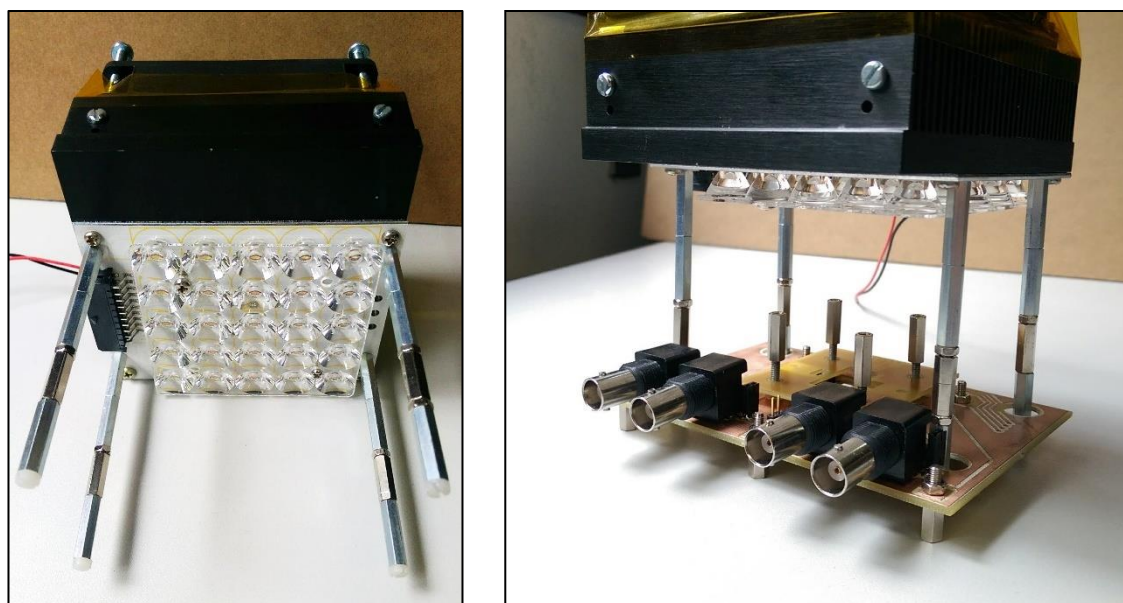


Figura 4.12: Fotografie della matrice LED 5×5 realizzata nel laboratorio MOSLAB ed utilizzata come fonte di illuminazione per la caratterizzazione delle PSC.

FORNO BINDER® BF

Per eseguire gli stress termici accelerati abbiamo utilizzato degli speciali forni (incubatori a convezione forzata) in cui abbiamo inserito le celle solari. Si tratta di forni *BINDER®* della serie *BF* (Figura 4.13) che presentano le seguenti caratteristiche:

- Range di temperatura impostabile da 5 °C a 100 °C al di sopra della temperatura ambiente;
- impostazione digitale della temperatura con precisione nell'ordine di un decimo di grado e funzione timer per spegnimento automatico del forno;

Tramite questi forni si sono potute tenere alla temperatura di stress desiderata le PSC per l'intervallo di tempo prestabilito. Abbiamo utilizzato due diversi forni per poter effettuare lo stress termico contemporaneamente su più celle e a diverse temperature.



Figura 4.13: Forno a convezione termica BINDER® BF115, utilizzato per gli stress termici accelerati sulle celle a base di perovskite.

4.3.2 Misure di caratterizzazione effettuate

I dettagli delle misure di caratterizzazione effettuate sulle celle e la loro descrizione sono riportati di seguito.

Caratteristica IV in condizioni DARK e LIGHT

Tramite il *Parameter Analyzer E5263A* e la matrice di LED abbiamo realizzato la caratteristica IV delle celle. Questa è stata effettuata sia con la cella completamente al buio (condizione *DARK*, matrice LED spenta) che con la cella sottoposta ad una illuminazione costante (condizione *LIGHT*, matrice LED accesa). La simulazione della luce solare è stata fornita dalla matrice LED descritta in precedenza, propriamente calibrata in modo da ottenere una potenza incidente sulle celle PSC pari a $P_i = 1sun = 100mW/cm^2$ (se non diversamente indicato).

La caratteristica IV si ricava applicando una serie di tensioni, definite in un prefissato intervallo, e misurando la corrente erogata dalla cella. Nel nostro caso abbiamo inizialmente polarizzato la cella eseguendo una rampa di tensione da $-1.5V$ a $1V$ (caratteristica *forward*) ed in seguito aggiungendo anche la rampa in direzione opposta, da $1V$ a $-1.5V$ (caratteristica *reverse*) con un passo di $0.1V$, campionando la corrente sul dispositivo ad ogni step di tensione. Le due misure della caratteristica IV, *forward* e *reverse*, vengono eseguite in successione allo scopo di valutare l'eventuale presenza di carica intrappolata, che si rende visibile proprio con un fenomeno di isteresi nella curva IV. Lo strumento è stato impostato per estrarre un punto ogni 30s: un così basso scan rate è stato utilizzato per permettere alla cella di stabilizzarsi prima di ogni campionamento della corrente e limitare quindi al minimo il fenomeno di isteresi nella caratteristica. Si ottiene così una caratteristica che può essere definita “semi-statica” o “stabilizzata”, ovvero in condizioni quasi stazionarie della cella.

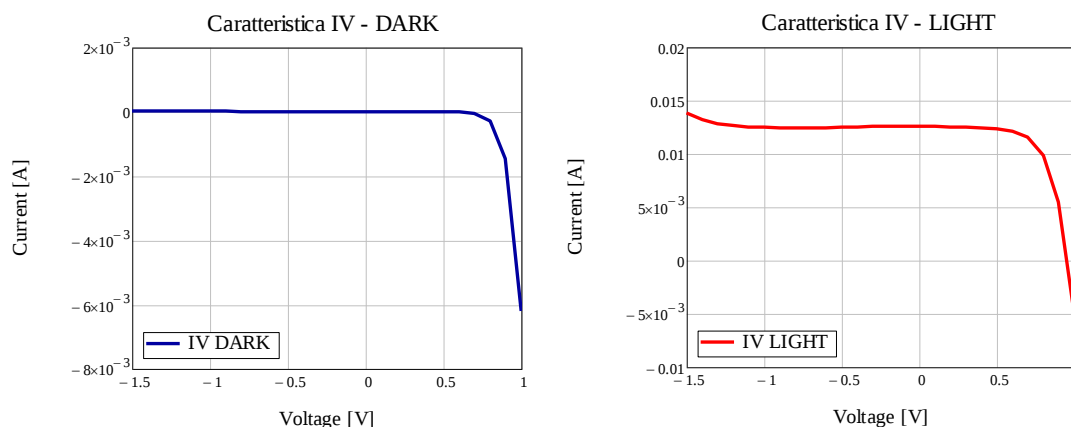


Figura 4.14: Esempi di caratteristiche IV in condizioni DARK e LIGHT.

Da questa misura abbiamo ricavato le principali figure di merito per le celle solari (come descritto nel Capitolo 2), tra cui: V_{oc} (tensione di circuito aperto), I_{sc} (corrente di corto-circuito), Fill Factor (FF) ed efficienza della cella (η).

Ciclovoltammetria in condizioni DARK e LIGHT

Anche la misura di ciclovoltammetria (in questo elaborato abbreviata con CV) è stata eseguita con il *Parameter Analyzer E5263A* e la matrice di LED. Questa misura ripete ciclicamente per 10 volte una doppia rampa di tensione tra $-1.5V$ e $1V$ (*forward* e *reverse*) ed estrae la corrente dal dispositivo. È stato scelto un passo di tensione di $25mV$ ed un Ramp Rate (RR) di circa $3V/s$. Abbiamo realizzato la ciclovoltammetria sia posizionando la cella completamente al buio (caratteristica in condizioni *DARK*) che sottoponendola ad una illuminazione costante (caratteristica in condizioni *LIGHT*) con potenza incidente $P_i = 1sun$ (se non diversamente indicato). Da queste caratteristiche abbiamo potuto valutare l'entità del fenomeno di isteresi che le celle a base di perovskite presentano. A partire da queste caratteristiche si è poi stimata la densità superficiale di trappole (presenti nelle celle) coinvolte in questa caratterizzazione, considerando l'area dei cicli di isteresi delle curve ottenute. Sono inoltre state confrontate queste caratteristiche con la caratteristica IV stabilizzata, descritta in precedenza. Un esempio di caratteristiche di ciclovoltammetria è riportato nella Figura 4.15.

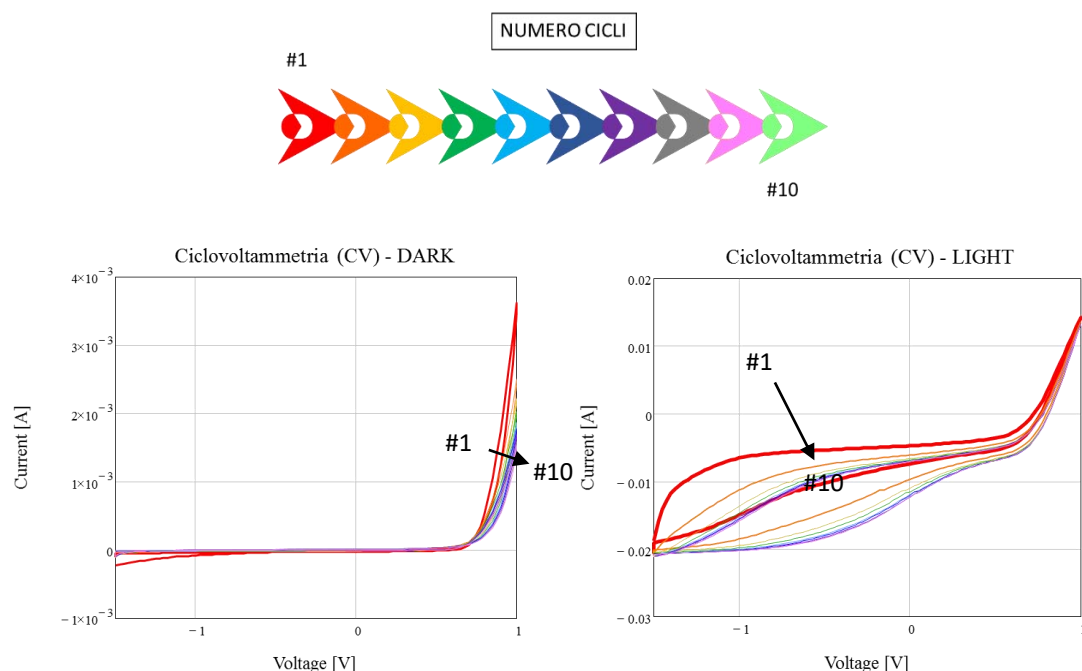


Figura 4.15: Esempi di ciclovoltammetria in condizioni *DARK* e *LIGHT*. È evidenziato con spessore maggiore un singolo ciclo *forward* e *reverse*, da cui si individua facilmente il fenomeno di isteresi e la corrispondente area. Sono evidenziati con diversi colori i cicli consecutivi in una stessa misura (dal 1 al 10), come indicato.

OCVD (Open-Circuit Voltage Decay)

La misura OCVD (Open-Circuit Voltage Decay) è stata eseguita tramite il Parameter E5263A e la matrice di LED. Questo tipo di misura è utilizzato per visualizzare il decadimento della tensione di circuito aperto, studiare gli effetti di ricombinazione dei portatori fotogenerati nelle celle e di conseguenza stimarne il tempo di vita. La misura è composta da due fasi: durante la prima fase (*Filling*) la cella viene illuminata dalla matrice LED, con una densità di potenza pari a $P_i = 1\text{sun}$ (se non diversamente indicato), e mantenuta in condizioni di circuito aperto, mentre nella seconda fase (*Sensing*) viene rimosso il *bias* di luce e si misura la tensione ai capi della cella, imponendo nulla la corrente misurata ed attendendo che la tensione si porti a 0V. Ciò che si ottiene è il decadimento della tensione di circuito aperto V_{OC} della cella. I valori scelti per i tempi delle due fasi sono: $t_{FILLING} = 180\text{sec}$ e $t_{SENSING} = 500\text{sec}$.

Si utilizza la misura OCVD per analizzare i fenomeni di ricombinazione che avvengono nelle PSC. Se in condizione di circuito aperto sotto illuminazione la cella solare fornisce una certa differenza di potenziale ai suoi capi (più precisamente la tensione di circuito aperto V_{OC}), nel momento in cui si rimuove il *bias* luminoso, l'eccesso di portatori fotogenerati al suo interno deve necessariamente ricombinare. La rapidità con cui avviene il decadimento della tensione ai capi del dispositivo è quindi direttamente collegato al tempo di vita dei portatori (τ_{OCVD}). Per valutare questo tempo di vita (28) si può utilizzare la formula:

$$\tau_{OCVD} = \frac{k_B T}{q} \cdot \left(\frac{dV_{OCVD}}{dt} \right)^{-1}$$

dove k_B è la costante di Boltzmann, T è la temperatura espressa in gradi kelvin e q è la carica dell'elettrone, dV_{OCVD}/dt rappresenta la pendenza della caratteristica OCVD considerata.

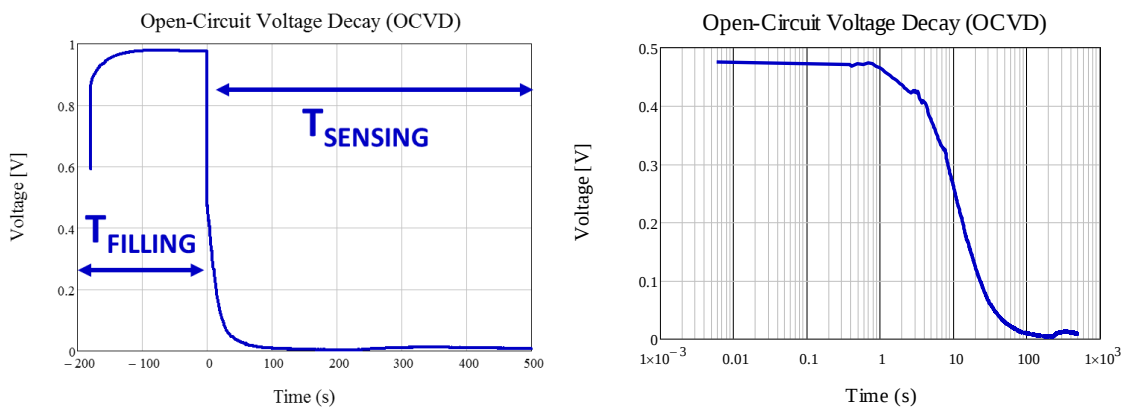


Figura 4.16: Esempio di misura OCVD su una cella PSC. A sinistra è riportata la caratteristica in scala lineare, con le fasi di Filling e Sensing; a destra invece la caratteristica in scala semilogaritmica, con solo la fase di Sensing.

ABVD (Applied Bias Voltage Decay)

La misura ABVD (Applied Bias Voltage Decay) funziona in modo analogo alla caratterizzazione OCVD, ma senza sottoporre i dispositivi ad illuminazione. Per questa misura viene utilizzato solo il *Parameter Analyzer E5263A* e si distinguono due fasi: durante la prima fase (*Filling*) viene imposto un determinato *bias* di tensione alla cella (corrispondente alla tensione di circuito aperto V_{OC} stimata della PSC) per un certo tempo $t_{FILLING}$; nella seconda fase (*Sensing*) viene rimosso il *bias* di tensione, si lascia la cella in condizioni di circuito aperto e si misura il decadimento della tensione ai capi della cella fino a circa 0V, per un tempo totale pari a $t_{SENSING}$. Anche in questo caso i valori utilizzati per i tempi delle due fasi sono: $t_{FILLING} = 180\text{sec}$ e $t_{SENSING} = 500\text{sec}$.

Questo tipo di misura si utilizza (come l'OCVD) per studiare gli effetti di ricombinazione dei portatori nella cella e stimarne di conseguenza il tempo di vita. Essendo la cella in condizioni DARK in questo caso, ovvero in assenza di illuminazione esterna, i portatori non vengono fotogenerati ma iniettati direttamente nella cella. Anche in questo caso la rapidità con cui avviene il decadimento della tensione ai capi della cella solare è direttamente collegato al tempo di vita dei portatori (τ_{ABVD}), che può essere calcolato (28) tramite la formula:

$$\tau_{ABVD} = \frac{k_B T}{q} \cdot \left(\frac{dV_{ABVD}}{dt} \right)^{-1}$$

dove k_B è la costante di Boltzmann, T è la temperatura espressa in gradi kelvin, q è la carica dell'elettrone, dV_{ABVD}/dt rappresenta la pendenza della caratteristica ABVD considerata.

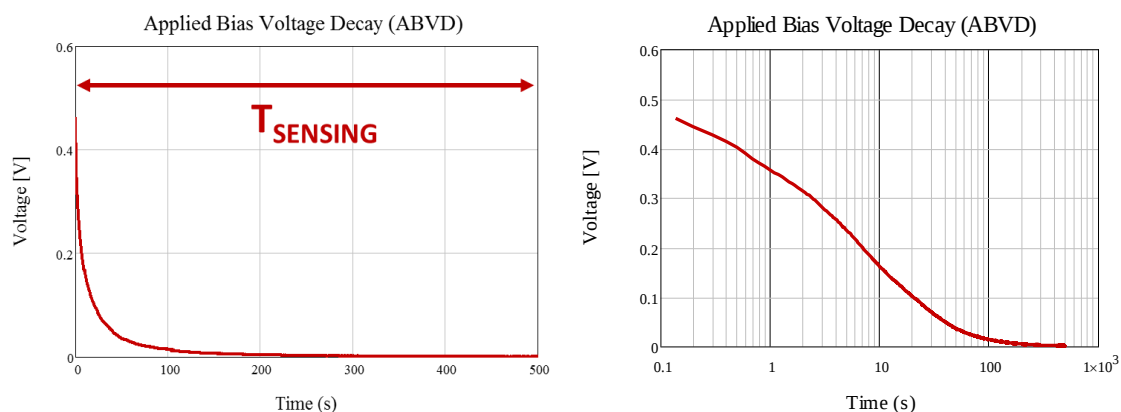


Figura 4.17: Esempio di misura ABVD su una cella PSC. È riportata solo la fase di Sensing della tensione, in scala lineare e semilogaritmica.

È corretto utilizzare la stessa espressione per OCVD ed ABVD, ma bisogna tenere conto della condizione in cui queste due misure avvengono: la misura OCVD avviene sotto illuminazione, l'ABVD avviene invece in DARK, di conseguenza la cella nelle due misure avrà delle temperature lievemente diverse: la temperatura della PSC sottoposta ad illuminazione, se non controllata, può raggiungere anche i 50°C , mentre nella misura al buio la cella resta a temperatura ambiente (circa 30°C). Nella formula riportata c'è una dipendenza lineare dalla temperatura, di conseguenza bisogna tenere conto di questo parametro. Non avendo ancora un sistema di controllo o sensing della temperatura implementato nel banco di misura nel periodo delle caratterizzazioni, abbiamo utilizzato una ventola per cercare di mantenere la cella ad una temperatura più vicina possibile a quella ambiente, in particolare quando sotto illuminazione. Per questo motivo abbiamo utilizzato lo stesso valore di temperatura ($T = 300\text{K}$) in entrambe le stime. Un sistema di controllo di temperatura tramite celle Peltier è attualmente in fase di sviluppo nel laboratorio MOSLAB, per permettere nelle prossime caratterizzazioni di effettuare misure a temperatura controllata e anche a diverse temperature pre-impostate.

Come si vedrà in seguito comunque, i tempi di vita che si ottengono tramite le due misure sono molto simili, ovvero le due curve tendono a sovrapporsi e la stima dei tempi di vita degli elettroni sono paragonabili (come visibile in Figura 4.18). Eventuali differenze visibili tra le due curve possono invece essere attribuite alla differenza di temperatura o alla diversa posizione nella cella dei portatori che ricombinano (in quanto fotogenerati nella misura OCVD ed iniettati nella misura ABVD).

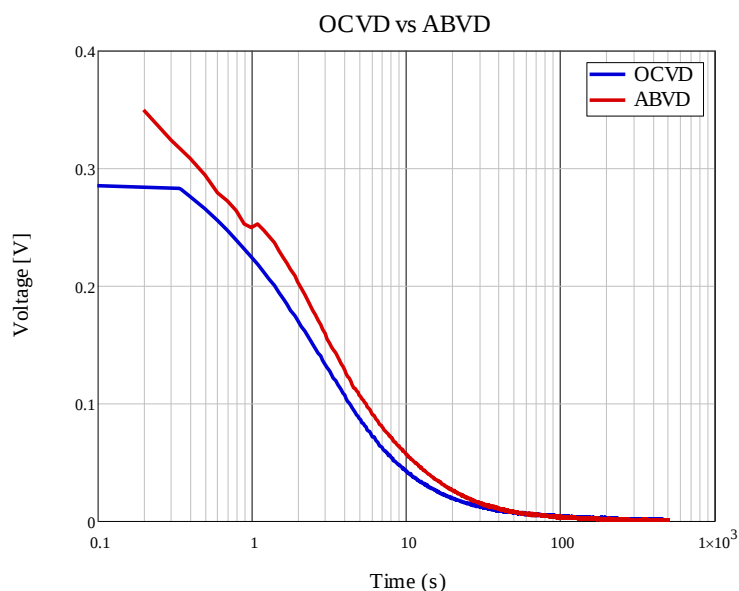


Figura 4.18: Sovrapposizione di una misura OCVD con una misura ABVD, in scala semilogaritmica (scala logaritmica del tempo e lineare della tensione). È riportata la sola fase di Sensing delle misure.

EQE (External Quantum Efficiency) – IQE (Internal Quantum Efficiency)

Per ottenere le misure di efficienza quantica esterna (EQE) ed interna (IQE) abbiamo utilizzato il PVE300 di *Bentham*® in modalità DC. Per analizzare lo spettro delle PSC è stato selezionato l'intervallo di lunghezze d'onda 300nm-900nm, senza *bias* di luce aggiuntivo e con step di variazione della lunghezza d'onda del fascio incidente pari a 1nm. I limiti indicati sono stati scelti in quanto 300nm è il limite inferiore dello strumento (determinato da lampada e monocromatore installati), mentre oltre 900nm le celle a base di perovskite analizzate non presentano alcun assorbimento (di conseguenza risulta superfluo analizzare le lunghezze d'onda oltre questo limite). Per illuminare le celle alle diverse lunghezze d'onda si è utilizzato uno spot luminoso di forma quadrata e larghezza 1.85mm×1.85mm. Questa misura ci ha permesso di ottenere lo spettro di assorbimento delle celle a base di perovskite su un ampio range di lunghezze d'onda. Abbiamo eseguito la misura di EQE una sola volta su ognuna delle celle, in corrispondenza della prima misura di caratterizzazione. In seguito sempre tramite il PVE300 abbiamo realizzato le misure di trasmittanza e riflettanza sulle celle e calcolato la corrispondente IQE per ciascun dispositivo.

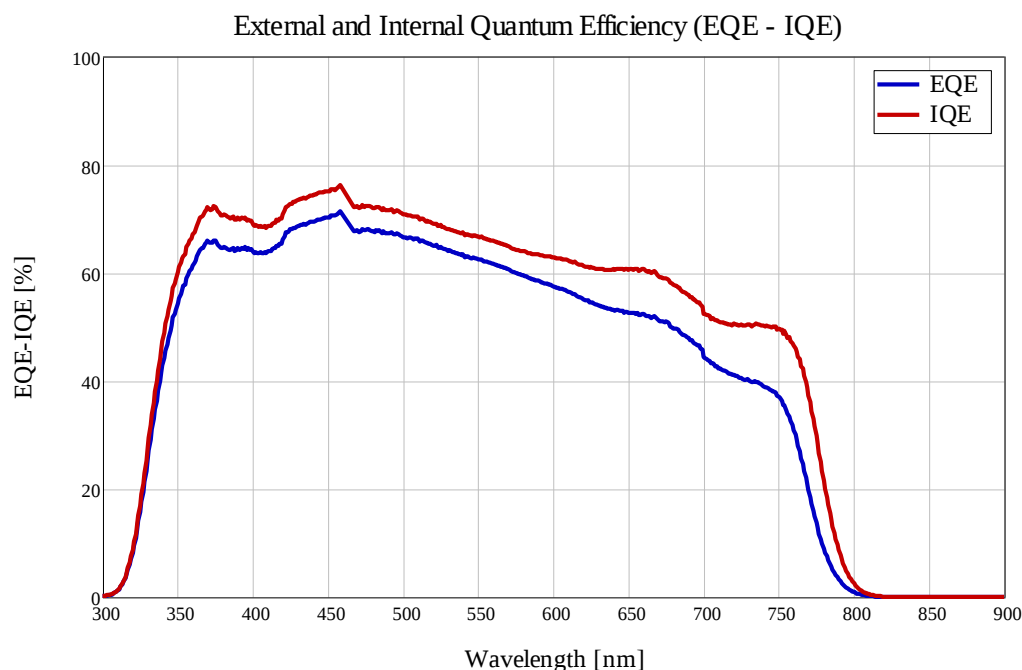


Figura 4.19: Esempio di una caratteristica di efficienza quantica interna ed esterna ottenuta da una cella solare a base di perovskite. Come si può notare già dopo gli 850nm l'assorbimento per questo tipo di celle risulta nullo.

Stress Termico

Abbiamo sottoposto alcune delle PSC ad uno stress termico accelerato a diverse temperature: le celle sono state alternativamente misurate e mantenute all'interno di forni a temperatura controllata. Abbiamo scelto degli intervalli di stress termico crescenti in maniera logaritmica (rispettivamente di 4h, 8h, 16h, 30h, 72h) e le seguenti temperature per lo stress termico: 40 °C, 60 °C, 80 °C, 100 °C. Le PSC sono state scelte e suddivise per permettere un confronto tra le stesse e per confrontarle con le celle non sottoposte a stress in temperatura. In particolare nel Capitolo 6 verranno illustrati i risultati e confronti delle caratteristiche delle celle sottoposte a stress termico.

Uno schema rappresentante sinteticamente la procedura di stress termico accelerato e caratterizzazione è riportato nella Figura 4.20 sottostante.

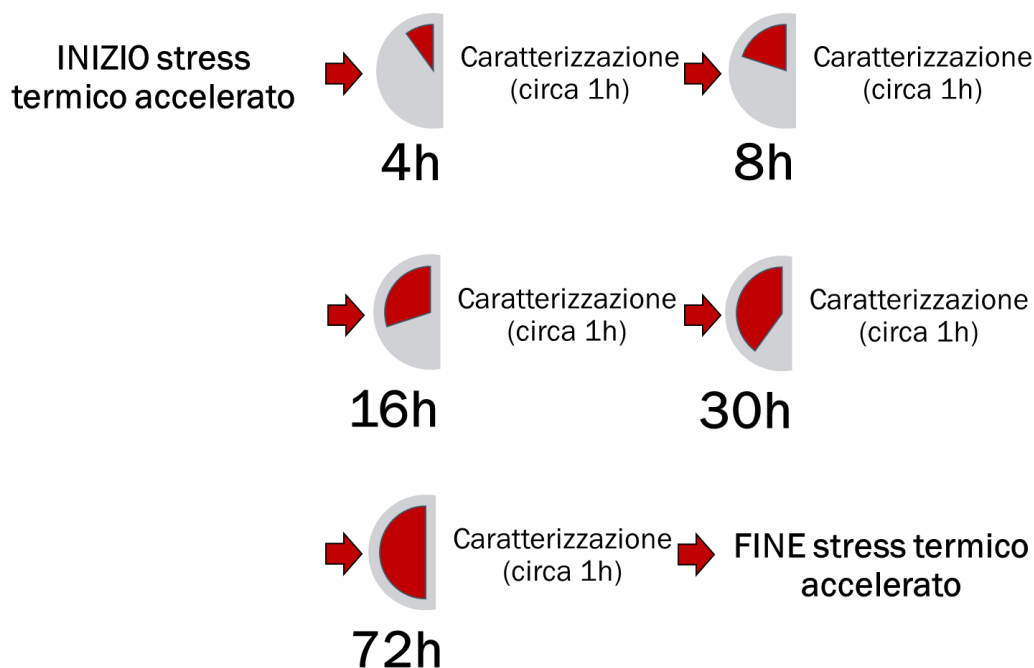


Figura 4.20: Timeline dello stress termico accelerato effettuato sul secondo set di PSC ricevute. Alla fine di ogni passo di stress è stata effettuata una caratterizzazione completa dei dispositivi stressati (circa 1 ora di misura).

4.3.3 Setup di misura utilizzato

Le grandezze elettriche sono state determinate cercando di rispettare un determinato ordine, allo scopo di rendere comparabili tra loro le caratterizzazioni effettuate su diversi dispositivi ed allo stesso tempo facendo in modo che l'ordine di esecuzione non influisse particolarmente sulle caratteristiche e sui risultati ottenuti.

L'ordine delle misure stabilito è riportato nello schema in Figura 4.21. Si noti che è stata eseguita la misura di EQE ed il conseguente calcolo della IQE una sola volta per ogni PSC, all'inizio della caratterizzazione dei dispositivi. Per ogni ciclo di misura sono in seguito state eseguite, nell'ordine, le caratteristiche ABVD, OCVD, la caratteristica IV, prima in condizione DARK e poi LIGHT, e infine la ciclovoltammetria, eseguita anch'essa prima in condizione DARK e poi LIGHT.

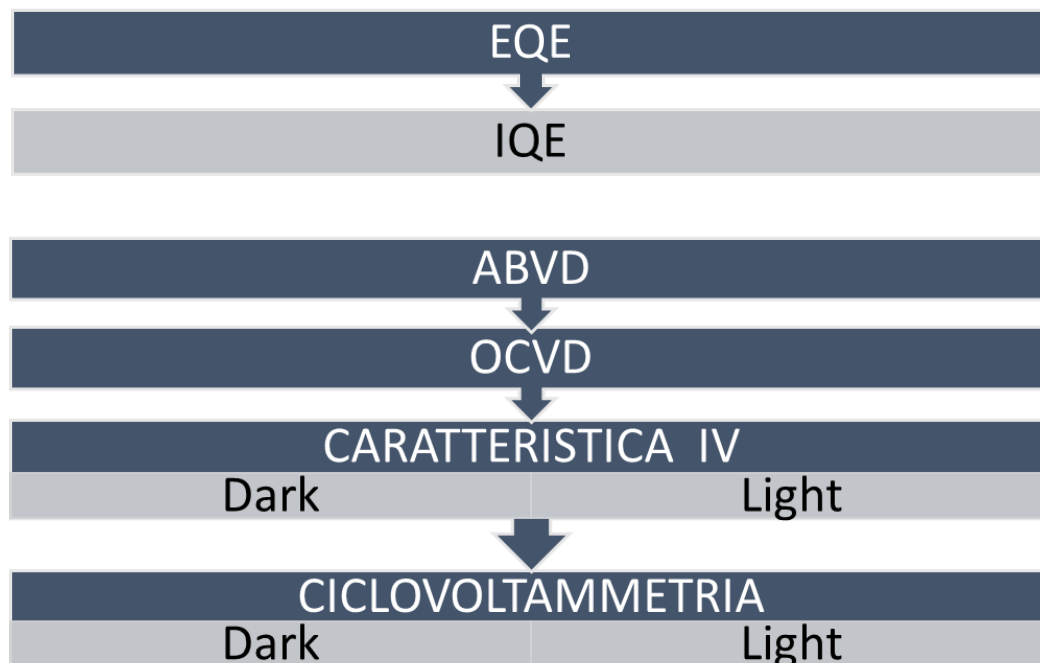


Figura 4.21: Flowchart del setup di misura utilizzato nella caratterizzazione delle PSC. Le misure di EQE ed IQE sono state eseguite solo una volta all'inizio della caratterizzazione delle celle solari.

Il tempo totale necessario per un ciclo di misura completo è circa un'ora e mezza, durante il quale la cella viene quindi sottoposta ad uno stress elettrico e luminoso inevitabile per effettuare le misure. Il setup di misura viene impostato manualmente ed eseguito tramite il programma *Autobench* sviluppato nel laboratorio MOSLAB.

Capitolo 5: Misure e risultati ottenuti sulle PSC di area 1.2cm^2

5.1 Introduzione

In questo capitolo riportiamo alcuni tra i più importanti risultati ottenuti dalle misure effettuate sulle PSC caratterizzate. Dall'Università di Tor Vergata ci sono stati inviati due diversi set di PSC incapsulate su vetro. Un primo gruppo di nove celle solari a base di perovskite, con area attiva di dimensione $A_1 = 1.2\text{cm}^2$, è stato ricevuto a fine novembre 2015. I dettagli delle misure su questi dispositivi sarà riportato in questo capitolo. Un secondo set di PSC ci è stato invece inviato a fine marzo 2016. L'analisi e caratterizzazione delle 16 celle di questo secondo gruppo, con area attiva pari a $A_2 = 1.05\text{cm}^2$ e due diversi tipi di incapsulamento è riportato in dettaglio nel successivo Capitolo 6.

Le celle sono caratterizzate tramite misure OCVD, ABVD, caratteristiche IV e ciclovoltammetrie, sia in condizioni DARK che LIGHT, per un totale di 6 cicli di misura, in un arco di tempo di circa due mesi e mezzo.

5.2 Notazione utilizzata e misure effettuate

A ciascun dispositivo è stato associato un codice identificativo, in modo da poterlo distinguere univocamente. La notazione utilizzata è riportata nelle tabelle sottostanti: il primo set di celle è composto da nove celle incapsulate in modalità standard, a cui è stata associata la lettera "A". Nella Tabella 5.1 riportiamo la notazione utilizzata per le PSC di questo set ed alcune note sulle misure effettuate.

Quando non sottoposte a misura, abbiamo sempre conservato tutte le celle in appositi portacampioni mantenuti al buio e riempiti di Silica-Gel, ad una temperatura ambiente costante attorno ai 25°C , controllata con un condizionatore.

	CODICE CELLA	NOTE
TIPO A PRIMO SET <i>Incapsulamento standard</i> $A_1 = 1.2\text{cm}^2$	1A	cella di test per setup di misura
	2A	
	3A	
	4A	
	5A	
	6A	
	7A	non misurata la prima settimana
	8A	non misurata la prima settimana
	9A	non misurata la prima settimana

Tabella 5.1: Notazione per il primo set di celle analizzate (tipo A), con incapsulamento standard e area attiva pari ad $A_1 = 1.2\text{cm}^2$.

Per le misure e i calcoli effettuati, dove richiesto, abbiamo considerato la corrispondente area attiva della cella ($A_1 = 1.2\text{cm}^2$) e durante le misure, quando richiesto, si è utilizzata una potenza luminosa incidente pari a $P_i = 76\text{mW}/\text{cm}^2 = 0.76\text{sun}$, valore inferiore allo standard di 1sun di potenza ottica incidente. Ciò è stato causato da una scorretta calibrazione iniziale della matrice LED: tutte le misure sono state eseguite comunque con la stessa potenza incidente, in modo da poterle in seguito confrontare senza dover applicare fattori di conversione. Tutte le misure di efficienza sono di conseguenza state normalizzate utilizzando l'effettiva potenza ottica incidente $P_i = 0.76\text{sun}$.

Solo in seguito a queste caratterizzazioni è stata effettuata una calibrazione più precisa della matrice LED, utilizzando una delle celle analizzate, il PVE300 e il Parameter Analyzer E5263A, come descritto nel precedente Capitolo 4.

5.2.1 Misure effettuate

Sul primo set di celle abbiamo inizialmente effettuato quattro cicli di misura con cadenza settimanale, dal 23 novembre al 16 dicembre 2015. Successivamente sono stati realizzati altri due cicli di misura, uno ad inizio gennaio ed uno ad inizio febbraio 2016. La cella 1A è stata utilizzata come campione di test per impostare e controllare il corretto funzionamento di tutto il setup di misura, e per testare il portacampioni da noi realizzato nel laboratorio MOSLAB. Le altre PSC sono state invece sempre misurate una sola volta per ogni ciclo di misura, in modo da sottoporle il meno possibile a *bias* di tensione o di luce capaci di degradarle. Per le prime sei celle sono stati eseguiti 6 cicli di misura completi, da pochi giorni dopo il loro arrivo in laboratorio. Abbiamo invece conservato tre dispositivi (7A, 8A e 9A) al buio e a temperatura ambiente costante di circa 25°C per tutta la prima settimana, all'interno di portacampioni riempiti di Silica-Gel. Non sono quindi state sottoposte al primo ciclo di misure e per queste sono stati eseguiti solo cinque cicli di caratterizzazione: si è potuto in questo modo evidenziare l'incidenza delle misure sulle proprietà dei dispositivi e quali proprietà vengono invece modificate solo con il passare del tempo (degrado intrinseco delle PSC).

Nella seguente Tabella 5.2 riportiamo il numero della misura da noi associato (come verrà riportato successivamente nelle caratteristiche realizzate), indicando il giorno in cui è stata effettuata e quanto tempo è passato dall'arrivo delle PSC nel laboratorio (20 novembre 2015).

NUMERO MISURA	DATA DELLA MISURA	TEMPO PASSATO DALL'ARRIVO DELLE CELLE
Misura 1	23/11/2015	~3 giorni
Misura 2	01/12/2015	~1 settimana
Misura 3	09/12/2015	~2 settimane
Misura 4	16/12/2015	~3 settimane
Misura 5	07/01/2016	~7 settimane
Misura 6	01/02/2016	~9 settimane

Tabella 5.2: Numero e data di ciascuna misura effettuata per il primo set di celle.

Presentiamo di seguito le principali caratteristiche ottenute per alcuni dispositivi del primo set. Riportiamo inizialmente i risultati delle caratterizzazioni su una singola cella (2A), selezionata per presentare i risultati. Evidenziamo in particolare le principali caratteristiche effettuate in tutti e 6 i cicli di misura, riportandole sia singolarmente che confrontate tra loro. Presenteremo in seguito anche una panoramica generale e un confronto con quanto ricavato dalle altre celle dello stesso set.

In tutte le caratteristiche facciamo riferimento al numero della misura come riportato nella Tabella 5.2.

5.3 Caratterizzazione di una singola PSC

Sono riportati i risultati di tutte le caratterizzazioni eseguite sulla cella 2A, che risulta essere una delle celle più performanti di tutto il set, con efficienze massime attorno all'8%.

5.3.1 Caratteristiche IV

Nelle pagine seguenti sono rappresentate le caratteristiche IV della cella 2A (Figura 5.1), in ordine cronologico e realizzate sia con il dispositivo mantenuto completamente al buio (misura DARK), sia sottoposto ad una illuminazione con potenza incidente costante pari a $P_i = 0.76\text{sun}$ (misura LIGHT). Abbiamo impostato la misura per ottenere la caratteristica da -1.5V a 1V (singola misura *forward*) con uno step di tensione pari a $\Delta V = 0.1\text{V}$ e con campionamento di un punto ogni 30 secondi, quindi con un *Ramp Rate* $RR = 3.3\text{mV/s}$. Si può notare la diminuzione della corrente di corto circuito (I_{sc}) nel corso delle varie misure; si può inoltre apprezzare l'alto valore di tensione di circuito aperto (V_{oc}), caratteristica che contraddistingue spesso le celle a base di perovskite.

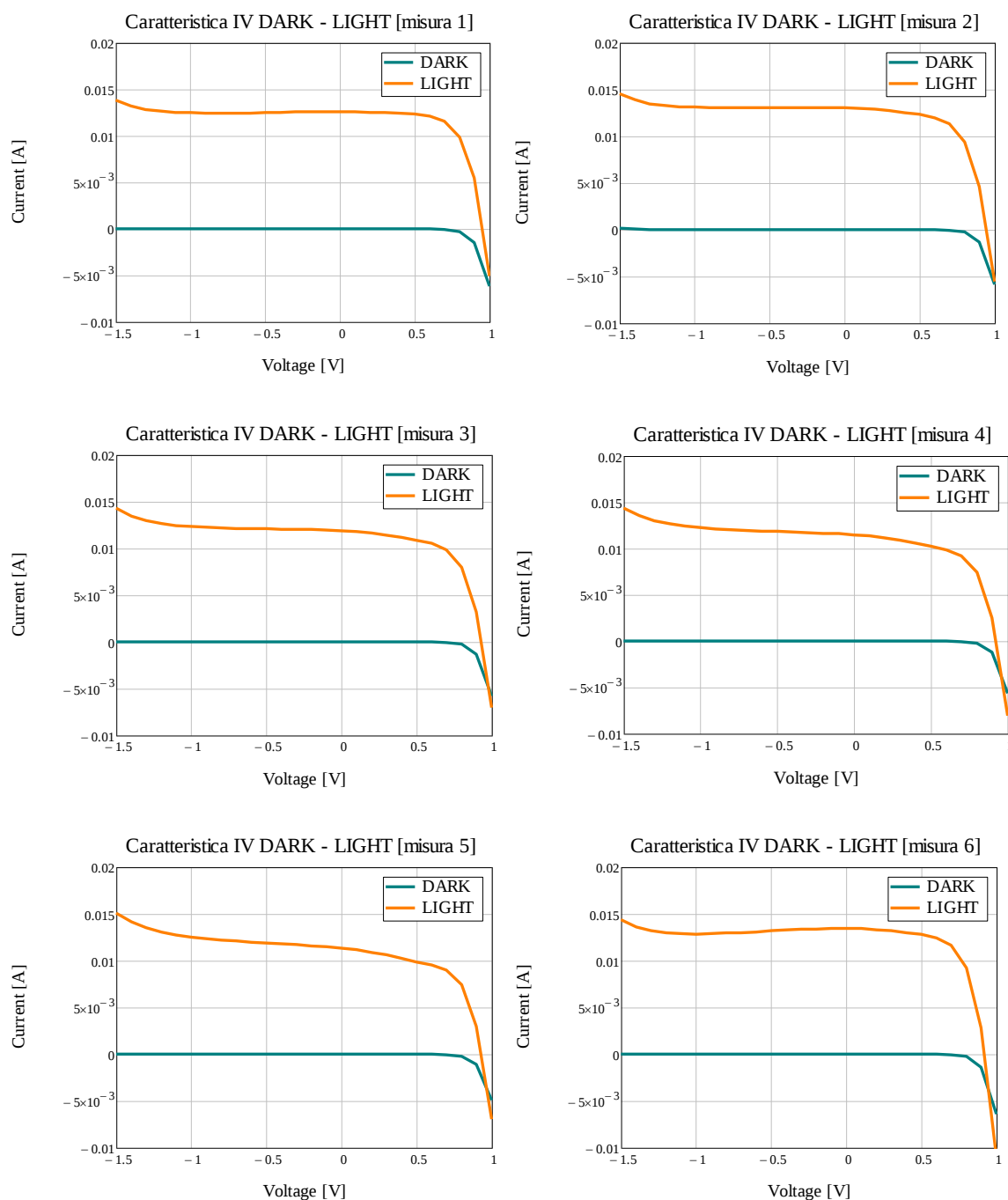


Figura 5.1: Caratteristiche IV della cella in condizioni DARK e LIGHT, a confronto per le singole misure. Per il primo set è stata realizzata solo la caratteristica forward.

È interessante vedere un confronto diretto tra le curve ottenute nelle diverse misure, sempre riferite alla singola PSC analizzata, per valutare l'entità della variazione di questa caratteristica nel corso del tempo. In particolare dalla caratteristica IV LIGHT (condizione con la cella illuminata) possiamo notare più chiaramente la variazione della curva tensione-corrente nel corso del tempo: Fill Factor e corrente di corto circuito hanno un andamento tendenzialmente decrescente nel tempo, fatta eccezione per l'ultima misura in cui si ha un'inversione di questa tendenza ed un notevole aumento del Fill Factor.

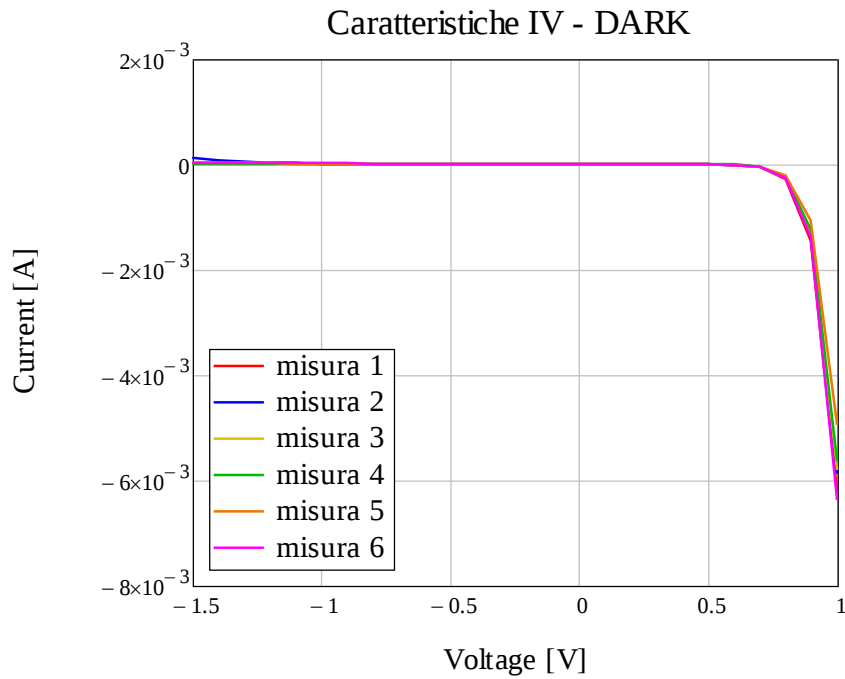


Figura 5.2: Caratteristiche IV della cella 2A mantenuta al buio, nel corso delle diverse misure. La caratteristica è eseguita tra -1.5V e 1V (IV forward).

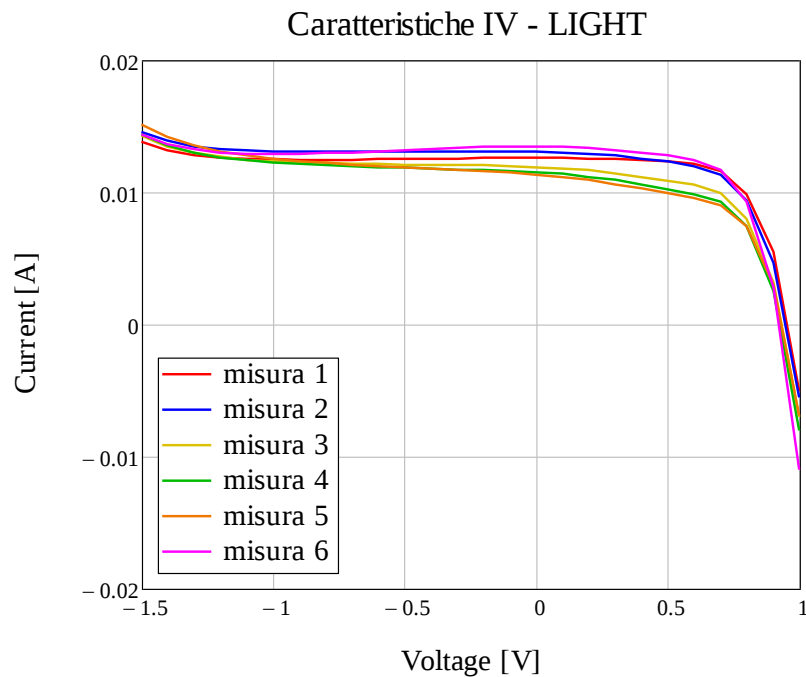


Figura 5.3: Caratteristiche IV della cella 2A sottoposta ad illuminazione costante, nelle diverse misure: la caratteristica è eseguita tra -1.5V e 1V (IV forward).

In generale non si vede per questa cella una notevole alterazione nella forma e delle caratteristiche IV nelle diverse misure: vi è sì una perdita di efficienza nel tempo, ma anche un notevole recupero alla fine della caratterizzazione.

Dalle caratteristiche IV LIGHT abbiamo ricavato li principali figure di merito per la cella 2A considerata, che vengono riportati in sintesi nella Tabella 5.3. La tensione di circuito aperto V_{OC} e la corrente di corto circuito I_{SC} sono state stimate interpolando i dati ottenuti dalle misure, mentre gli altri parametri sono stati ricavati con le formule note dalla teoria, riportate nel Capitolo 2. Sono state inserite le correzioni corrispondenti all'area effettiva della cella e della potenza incidente.

misura	V_{OC} [V]	I_{SC} [mA]	J_{SC} [mA/cm ²]	P_{max} [mW/cm ²]	Fill Factor [%]	η [%]
1	0.965	12.605	10.504	6.737	66.486	8.834
2	0.971	13.045	10.871	6.595	62.493	8.646
3	0.928	11.885	9.904	5.760	62.643	7.552
4	0.929	11.480	9.567	5.377	60.520	7.050
5	0.942	11.335	9.446	5.226	58.722	6.851
6	0.932	13.435	11.196	6.790	65.100	8.903

Tabella 5.3: Principali fattori di merito della cella 2A ricavati dalle caratteristiche IV della cella in condizioni di illuminazione (caratteristica IV LIGHT).

Facendo riferimento alle caratteristiche IV in condizioni di illuminazione e confrontando i parametri fondamentali ricavati da queste misure, possiamo notare come per questa PSC il valore della V_{OC} rimane pressoché costante con il passare del tempo (c'è una variazione di poche decine di mV nel complesso dalla prima all'ultima misura), mentre la corrente di cortocircuito I_{SC} ha una lieve diminuzione, per poi aumentare notevolmente nell'ultima misura. Il *Fill Factor* decresce inizialmente, per poi tornare nell'ultima misura paragonabile (ma comunque inferiore) al valore iniziale. Analogamente varia l'efficienza della cella, che, come noto, può essere ricavata dalla formula:

$$\eta = \frac{J_{SC} \cdot V_{OC}}{P_i} \cdot FF$$

con P_i potenza della luce incidente per unità di area, in queste misure impostata pari a $P_i = 76 \text{ mW/cm}^2 = 0.76 \text{ sun}$. Questa risulta lievemente in diminuzione con il passare del tempo, come ci si può aspettare essendo la cella sottoposta a continue caratterizzazioni ed agli agenti esterni come ossigeno ed umidità. Tuttavia coerentemente a quanto visto per le altre figure di merito, il rendimento presenta una notevole ripresa nell'ultima misura, dopo che la cella è stata conservata in condizioni standard a temperatura ambiente per circa due settimane. Questo particolare andamento è stato rilevato in misura maggiore o minore anche per le altre PSC analizzate, e trova riscontro anche nelle analisi effettuate dal polo di ricerca CHOSE dell'Università Tor Vergata di Roma, che ci ha fornito i dispositivi da analizzare. Rappresentiamo nelle pagine seguenti l'andamento dei parametri fondamentali ottenuti della cella 2A, in funzione del tempo trascorso (Figura 5.4 e Figura 5.5).

Sono riportati gli andamenti sia in valore assoluto che relativo, ovvero il delta di variazione della tensione di circuito aperto ($V_{OC} - V_{OC0}$), la variazione relativa della corrente di corto circuito (I_{SC} / I_{SC0}), variazione relativa di efficienza (η / η_0) e Fill Factor (FF/FF_0), sempre in funzione del numero di settimane trascorse dalla ricezione dei dispositivi.

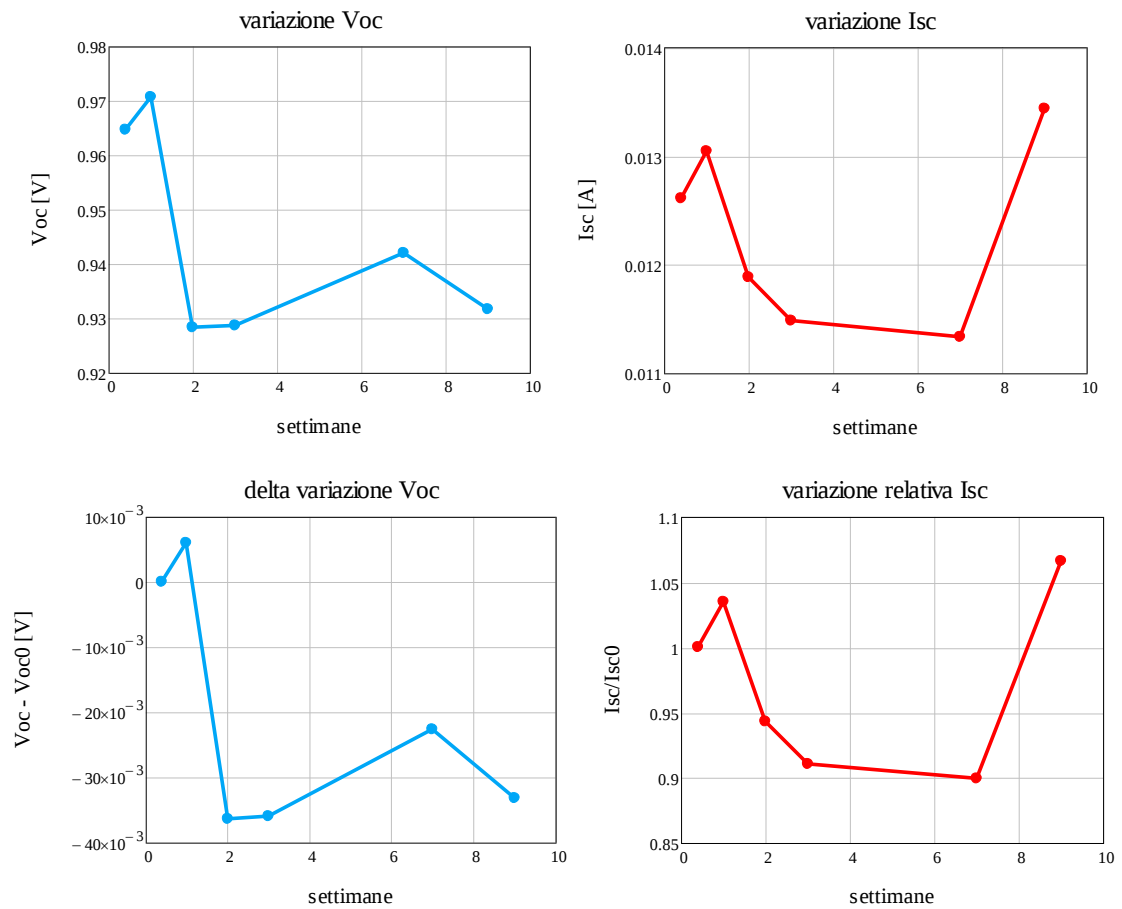


Figura 5.4: Variazione dei parametri corrispondenti alla cella 2A: in particolare sono riportati gli andamenti della tensione di circuito aperto V_{OC} , della corrente di corto circuito I_{SC} (sia in valore assoluto che relativo), in funzione del numero di settimane passate dall'arrivo dei dispositivi.

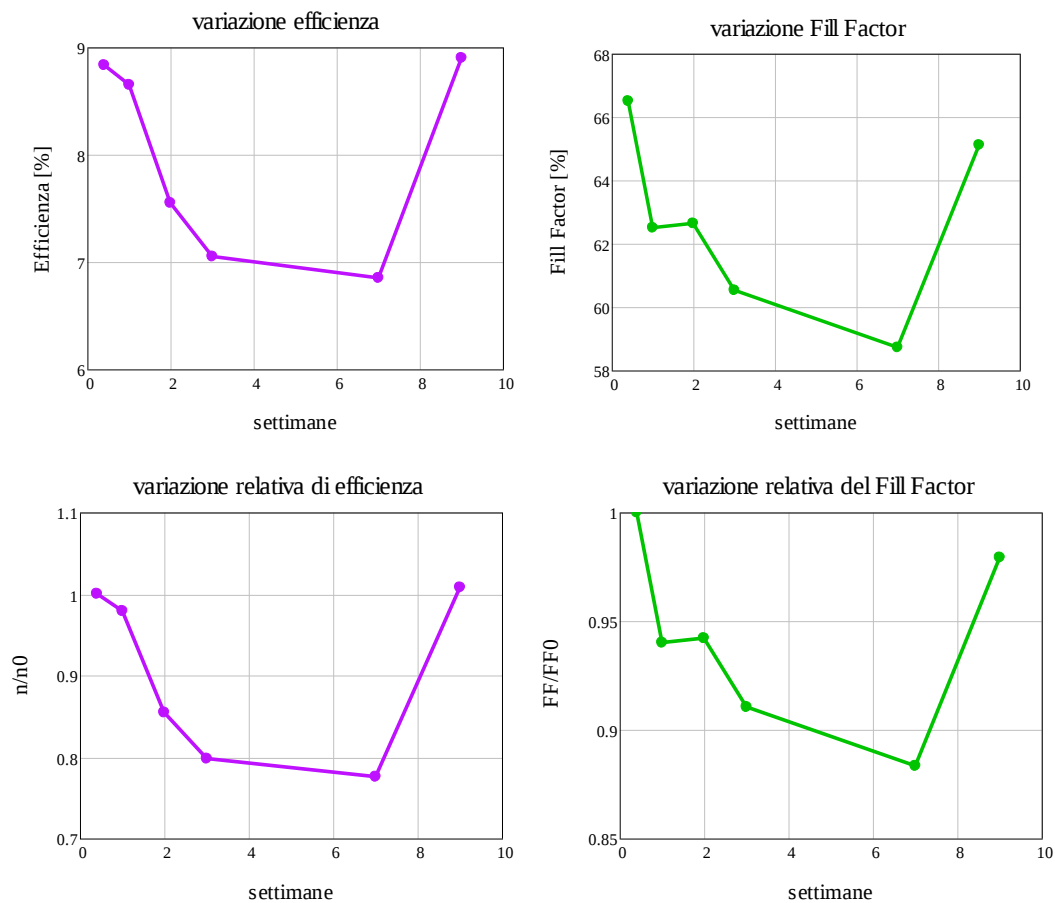


Figura 5.5: Variazione dei parametri corrispondenti alla cella 2A: in particolare sono riportati gli andamenti del Fill Factor (FF) e dell'efficienza η (sia in valore assoluto che relativo) in funzione delle settimane passate dall'arrivo dei dispositivi).

5.3.2 Ciclovoltammetria

Nelle pagine seguenti riportiamo le caratteristiche di ciclovoltammetria (abbreviata con CV) ottenute per la cella 2A. Come già descritto in precedenza, la cella è stata misurata sia in condizioni di buio che sottoposta ad una potenza incidente $P_i = 0.76\text{sun}$: la caratteristica è stata ripetuta per 10 cicli, tra -1.5V e 1V con una doppia rampa di tensione (*forward* e *reverse*), step di 25mV e Ramp Rate $RR = 3.175\text{V/s}$. Per ognuna delle seguenti caratteristiche sono evidenziati con diversi colori i singoli cicli effettuati tra -1.5V e 1V (*forward* e *reverse*), mentre con una linea tratteggiata è riportata la corrispondente caratteristica IV stabilizzata, effettuata nello stesso ciclo di misura (Figura 5.1). I grafici sono riportati di seguito in ordine di misura (Figura 5.6 e Figura 5.7).

Questo tipo di misura mette in evidenza il fenomeno di isteresi caratteristico delle celle solari a base di perovskite (12) (14), causato dalla velocità con cui viene eseguito lo sweep di tensione e con cui vengono ripetuti i cicli della misura. Da questa possiamo stimare la densità di trappole del dispositivo che vengono riempite e che rilasciano portatori nei tempi e nelle tensioni relative alla ciclovoltammetria. È importante sottolineare che tramite questa misura riusciamo ad analizzare solo i portatori che rispondono alle velocità impostate nella misura di ciclovoltammetria, e non quelli più lenti. Considerando l'area dell'isteresi racchiusa da ciascuna curva di un ciclo e rapportandola al *Ramp Rate* e all'area della cella misurata, abbiamo ottenuto la densità superficiale di trappole N_T , secondo la formula:

$$N_T = \frac{\int \Delta I dV}{RR \cdot q \cdot A}$$

dove $\int \Delta I dV$ rappresenta l'area racchiusa dal singolo ciclo di isteresi della caratteristica, RR è il *Ramp Rate* utilizzato per la misura, A è l'effettiva area attiva della PSC, q è la carica elementare. Facciamo notare che il valore N_T ricavato è la densità di trappole normalizzata secondo l'area effettiva della cella ($A = 1.2\text{cm}^2$): ciò trascura il fatto che lo strato di perovskite è nanoporoso. La densità di trappole stimata inoltre è solo quella che viene intrappolata nel tempo e nelle tensioni relative alla ciclovoltammetria e non coincide quindi con la totalità di tutte le trappole presenti nella cella, ma solo con quelle coinvolte nella misura in questione. La Figura 5.8 e la Figura 5.9 mostrano rispettivamente la stima ottenuta del numero di trappole per unità di superficie appena definito: sono riportati i valori relativi alla ciclovoltammetria in condizioni DARK e LIGHT per la cella 2A, e la loro variazione ad ogni ciclo della caratteristica. Con diversi colori sono indicati gli andamenti nelle diverse misure, mentre in ascissa è riportato il numero di ciclo della caratteristica di ciclovoltammetria nella stessa misura. Infine nella Tabella 5.4 e nella Tabella 5.5 riportiamo i risultati numerici di questo calcolo da cui abbiamo ricavato gli andamenti indicati.

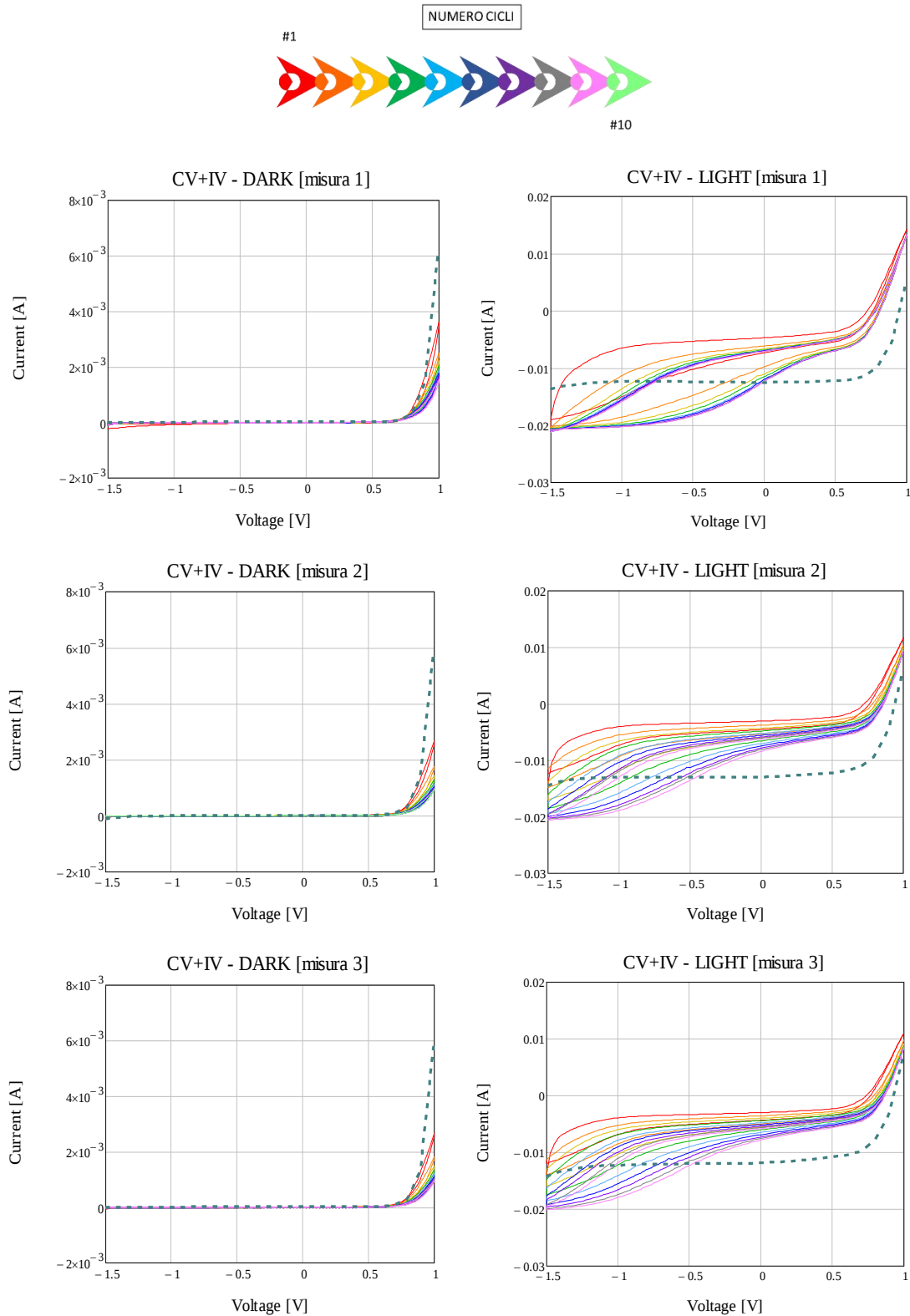


Figura 5.6: Ciclovoltammetria della cella 2A in condizioni DARK (dispositivo al buio) e LIGHT (dispositivo illuminato con potenza $P_i = 0.76\text{sun}$), misure 1, 2, 3. Sono evidenziati con colori diversi i cicli tra -1.5V e 1V (forward e reverse), mentre con una linea tratteggiata è riportata la corrispondente caratteristica IV stabilizzata.

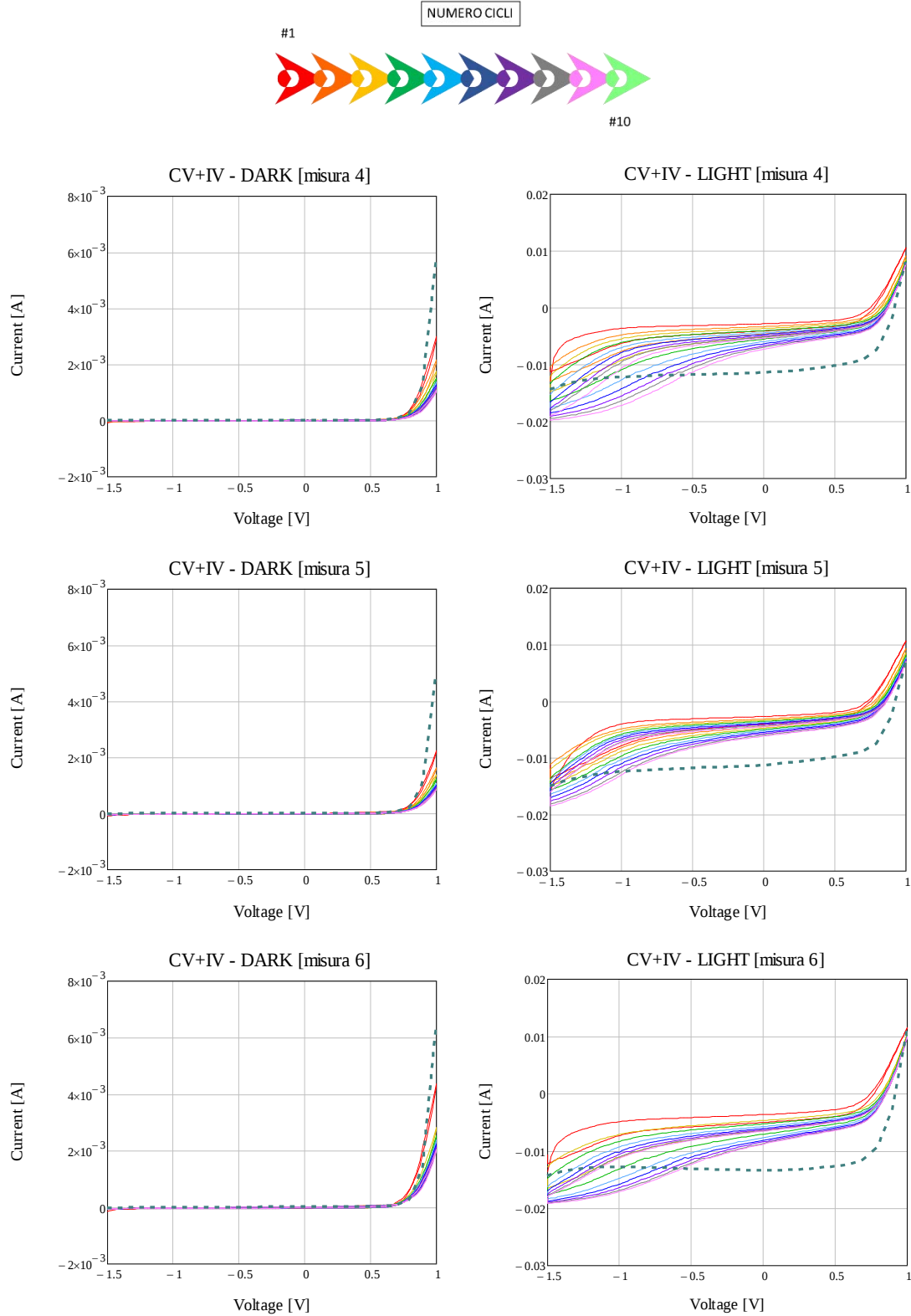


Figura 5.7: Ciclovoltammetria della cella 2A in condizioni DARK (dispositivo al buio) e LIGHT (dispositivo illuminato con potenza $P_i = 0.76\text{sun}$), misure 4, 5, 6. Sono evidenziati con colori diversi i cicli tra -1.5V e 1V (forward e reverse), mentre con una linea tratteggiata è riportata la corrispondente caratteristica IV stabilizzata.

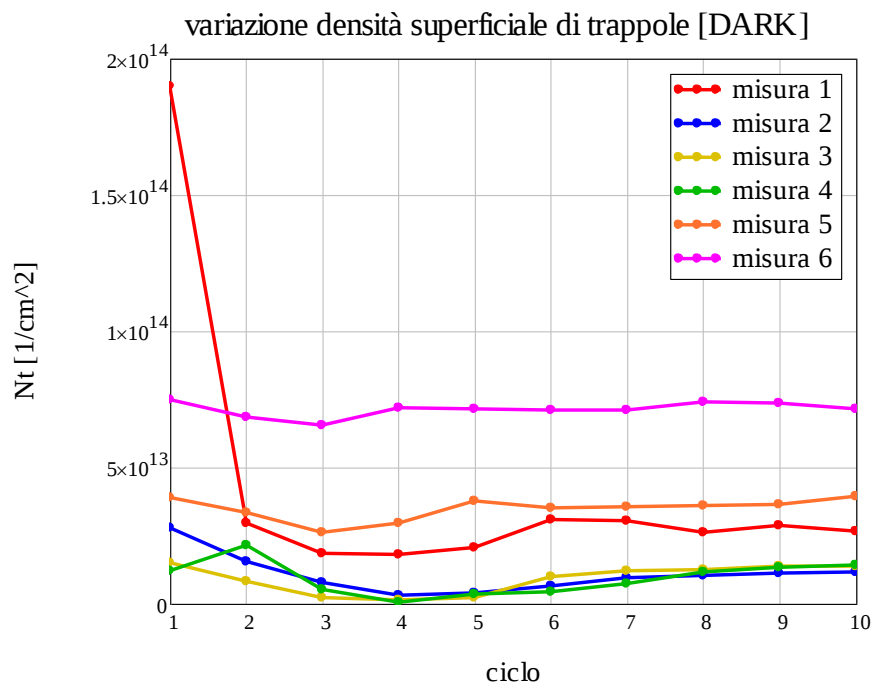


Figura 5.8: Variazione densità superficiale di trappole N_T coinvolte nella ciclovoltammetria DARK, nelle diverse misure per la cella 2A.

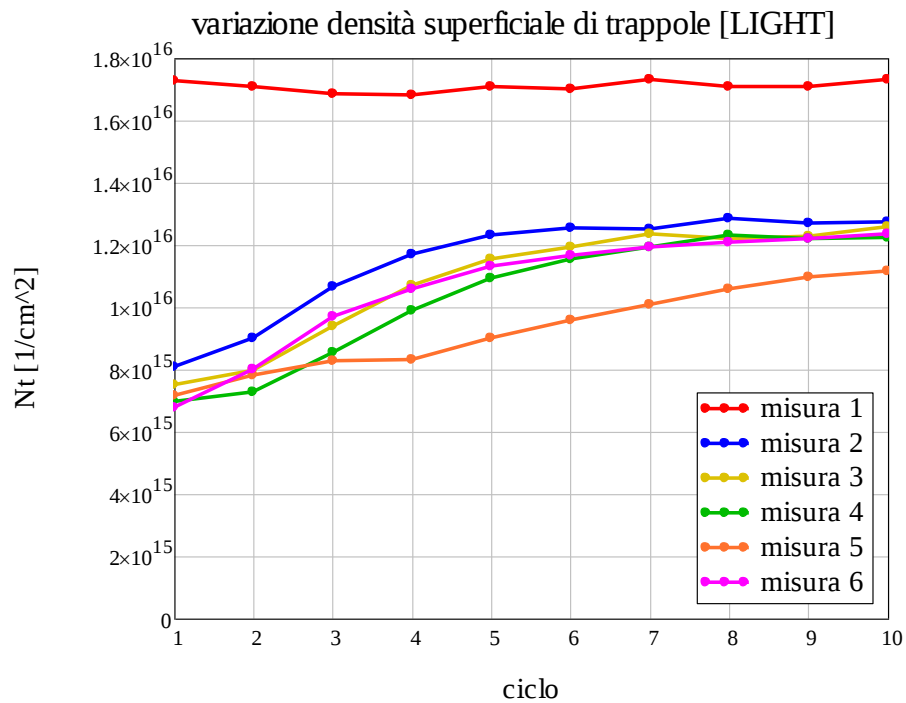


Figura 5.9: Variazione densità superficiale di trappole N_T coinvolte nella ciclovoltammetria LIGHT, nelle diverse misure per la cella 2A.

Si può notare come la caratteristica di ciclovoltammetria si discosti molto dalla curva IV stabilizzata, per tutti i dispositivi e specialmente quando la cella è sottoposta ad illuminazione (condizione LIGHT). Per quanto riguarda la densità di trappole calcolata si nota che il valore di quest'ultima rimane pressoché costante nelle misure in condizioni DARK (attorno a $5 \times 10^{13}\text{cm}^{-2}$), ed aumenta lievemente solo nel corso dell'ultima misura (fino a circa $7 \times 10^{13}\text{cm}^{-2}$). Per quanto riguarda la densità di trappole calcolate dalle ciclovoltammetrie LIGHT si ha invece un alto valore iniziale nella prima misura (circa $1.7 \times 10^{16}\text{cm}^{-2}$) e poi una notevole oscillazione tra valori più bassi (in particolare tra $7 \times 10^{15}\text{cm}^{-2}$ e $13 \times 10^{15}\text{cm}^{-2}$).

CICLOVOLTAMMETRIA IN CONDIZIONI DARK DENSITÀ DI TRAPPOLE N_T [$1/\text{cm}^2$]

numero ciclo	misura 1	misura 2	misura 3	misura 4	misura 5	misura 6
1	1.896E+14	2.772E+13	1.500E+13	1.209E+13	3.885E+13	7.475E+13
2	2.931E+13	1.544E+13	8.216E+12	2.156E+13	3.324E+13	6.852E+13
3	1.838E+13	7.562E+12	2.283E+12	5.101E+12	2.613E+13	6.557E+13
4	1.812E+13	2.915E+12	1.375E+12	4.685E+11	2.965E+13	7.182E+13
5	2.034E+13	3.697E+12	2.287E+12	3.238E+12	3.762E+13	7.143E+13
6	3.091E+13	6.288E+12	9.649E+12	4.338E+12	3.506E+13	7.087E+13
7	3.018E+13	9.497E+12	1.182E+13	7.063E+12	3.543E+13	7.080E+13
8	2.621E+13	1.027E+13	1.250E+13	1.172E+13	3.588E+13	7.373E+13
9	2.846E+13	1.121E+13	1.368E+13	1.318E+13	3.621E+13	7.354E+13
10	2.641E+13	1.172E+13	1.367E+13	1.422E+13	3.939E+13	7.129E+13

Tabella 5.4: Variazione densità superficiale di trappole per ogni ciclo di isteresi nelle diverse misure in DARK

CICLOVOLTAMMETRIA IN CONDIZIONI LIGHT DENSITÀ DI TRAPPOLE N_T [$1/\text{cm}^2$]

numero ciclo	misura 1	misura 2	misura 3	misura 4	misura 5	misura 6
1	1.728E+16	8.069E+15	7.484E+15	6.981E+15	7.140E+15	6.758E+15
2	1.709E+16	8.995E+15	7.962E+15	7.280E+15	7.802E+15	7.996E+15
3	1.683E+16	1.065E+16	9.379E+15	8.550E+15	8.277E+15	9.704E+15
4	1.682E+16	1.170E+16	1.069E+16	9.890E+15	8.292E+15	1.057E+16
5	1.710E+16	1.231E+16	1.155E+16	1.093E+16	8.985E+15	1.130E+16
6	1.701E+16	1.255E+16	1.193E+16	1.153E+16	9.586E+15	1.165E+16
7	1.731E+16	1.251E+16	1.233E+16	1.191E+16	1.006E+16	1.191E+16
8	1.708E+16	1.283E+16	1.220E+16	1.230E+16	1.056E+16	1.208E+16
9	1.709E+16	1.268E+16	1.226E+16	1.221E+16	1.095E+16	1.220E+16
10	1.730E+16	1.272E+16	1.259E+16	1.222E+16	1.116E+16	1.234E+16

Tabella 5.5: Variazione densità superficiale di trappole per ogni ciclo di isteresi nelle diverse misure in LIGHT.

5.3.3 OCVD (Open-Circuit Voltage Decay)

Abbiamo realizzato la caratteristica OCVD (*Open-Circuit Voltage Decay*) della cella per ricavare la curva di decadimento nel tempo della tensione di circuito aperto. La misura è suddivisa in due fasi:

- *Filling*: la cella viene illuminata ad una potenza costante (in questo caso $P_i = 0.76\text{sun}$) per un tempo $t_f = 180\text{s}$, in condizioni di circuito aperto (in questo modo la cella si porta gradualmente alla propria tensione di circuito aperto V_{oc});
- *Sensing*: il *bias* di luce viene rimosso e si misura la tensione ai capi della cella per un tempo $t_s = 500\text{s}$; si ricava in questo modo il decadimento della tensione di circuito aperto della cella da V_{oc} fino a circa 0V , ovvero fino alla condizione di equilibrio della cella.

Solo nella prima misura effettuata (misura 1) il tempo di sensing era stato impostato pari a $t_{s0} = 240\text{s}$, ma questo non è risultato sufficiente affinché la tensione di circuito aperto raggiungesse effettivamente 0V . Nelle successive misure abbiamo quindi aumentato il tempo di sensing fino a $t_s = 500\text{s}$ in modo da ottenere il completo decadimento della tensione di circuito aperto.

Nella seguente Figura 5.10 riportiamo tutte le misure OCVD effettuate sulla cella 2A e infine un confronto tra le stesse (Figura 5.11 e Figura 5.12). Tutte le misure sono riportate in scala semilogaritmica (scala lineare delle tensioni, scala logaritmica dei tempi) ed è rappresentata solo la seconda fase della misura (*Sensing*), più significativa per quanto riguarda i fenomeni interni della cella.

Si può notare una progressiva diminuzione del tempo di ricombinazione dei portatori fotogenerati, in particolare dal grafico in Figura 5.11: si evidenzia come la curva OCVD mantenga in prima approssimazione la stessa forma, ma diminuisca progressivamente nel corso delle varie misure, così come diminuisce lievemente il valore della tensione di circuito aperto iniziale (all'inizio della fase di *Sensing*). In particolare si evidenzia una notevole riduzione della curva OCVD tra la prima e la seconda misura: come si vedrà in seguito infatti si ha un considerevole calo del tempo di vita dei portatori fotogenerati dopo la misura 1.

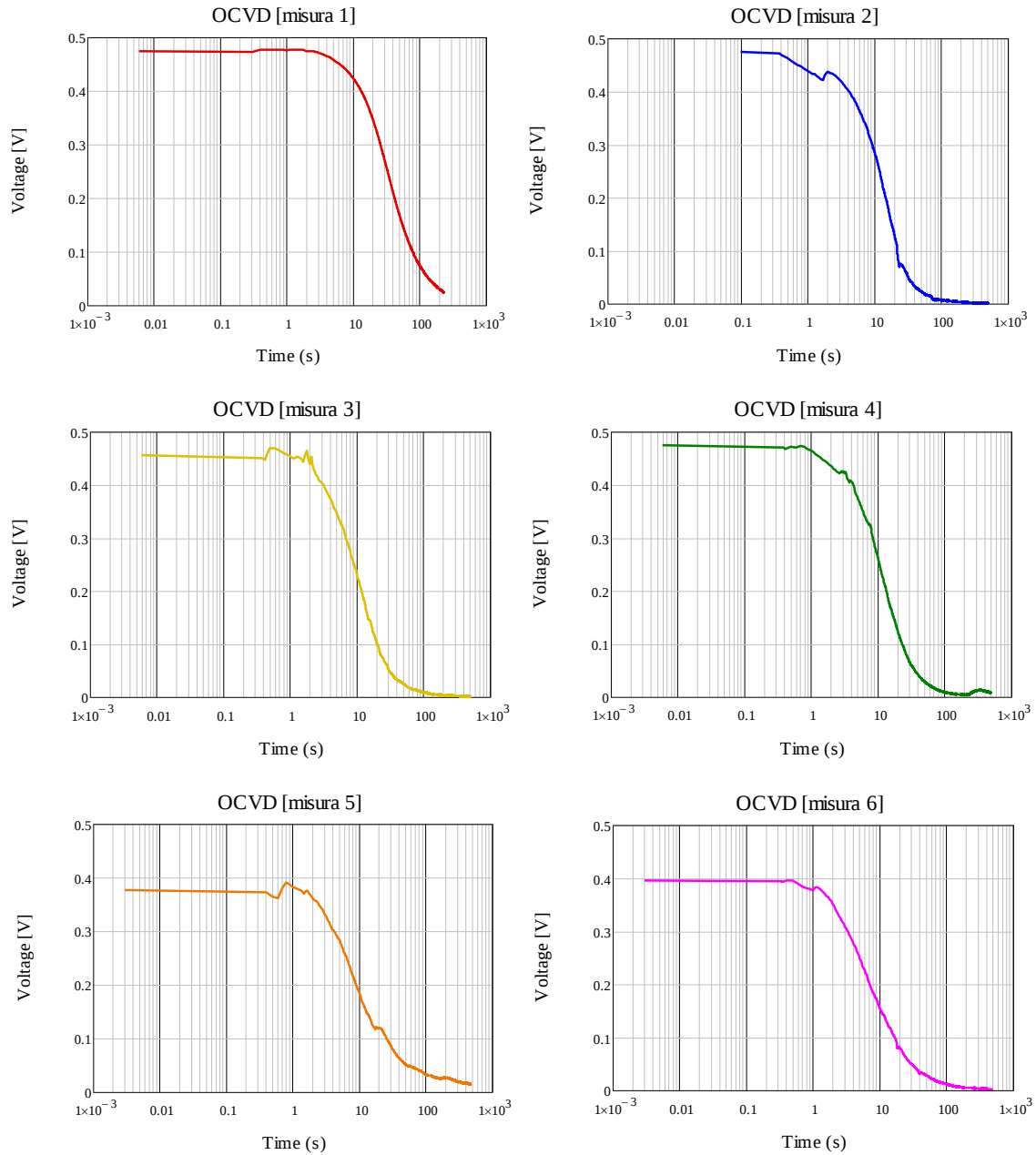


Figura 5.10: Caratteristiche OCVD ottenute nelle diverse serie di misure per la cella 2A. Tutte le caratteristiche presentano solo la fase di Sensing della misura e sono riportate con l'asse dei tempi in scala logaritmica.

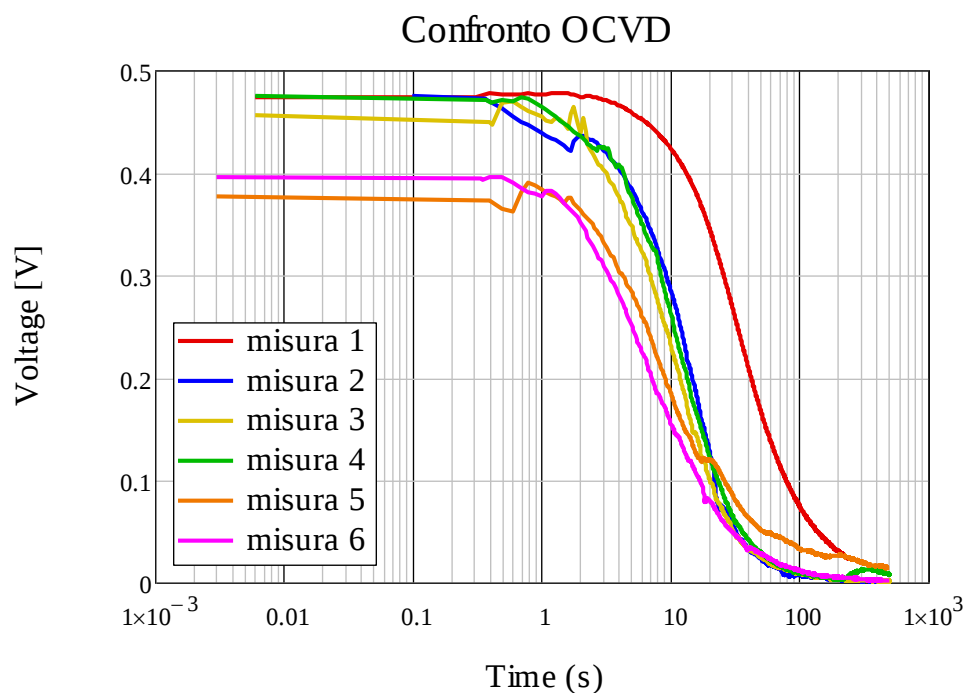


Figura 5.11: Confronto tra caratteristiche OCVD effettuate nelle diverse serie di misure della cella 2A, in scala semilogaritmica.

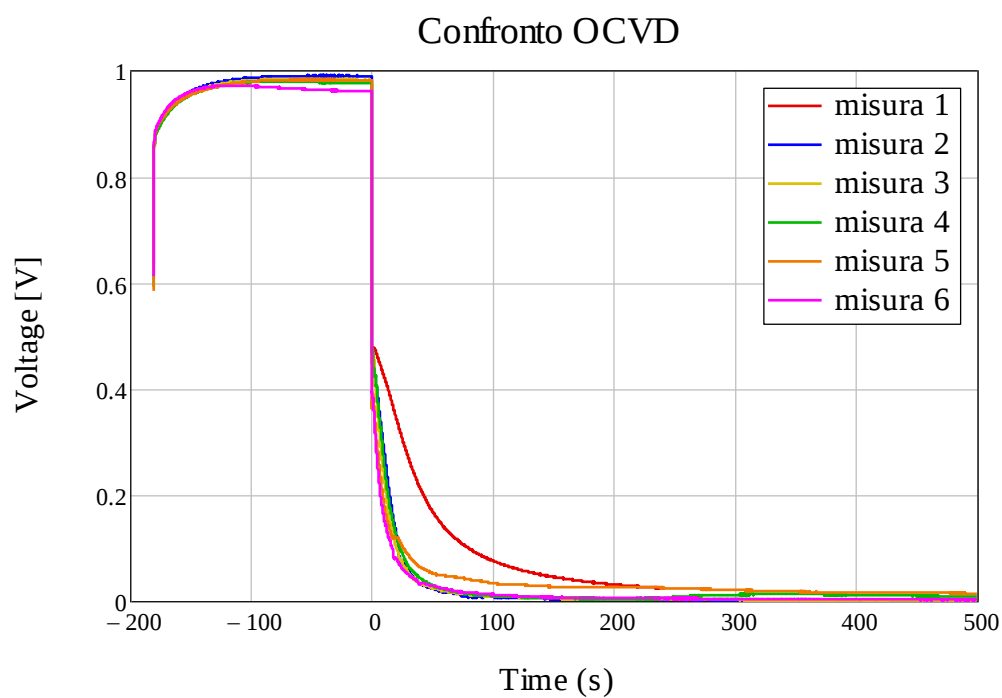


Figura 5.12: Confronto tra caratteristiche OCVD effettuate nelle diverse serie di misure della cella 2A, in scala lineare.

Da queste caratteristiche è stato stimato il tempo di vita dei portatori fotogenerati nella cella, monitorando il transitorio della V_{OC} , ovvero analizzando il decadimento della V_{OC} dalla condizione di equilibrio sotto illuminazione fino alla condizione di equilibrio della cella al buio. Il tempo di vita dei portatori fotogenerati (τ_{OCVD}) si può calcolare tramite la formula (28):

$$\tau_{OCVD} = \frac{k_B T}{q} \cdot \left(\frac{dV_{OCVD}}{dt} \right)^{-1}$$

dove k_B è la costante di Boltzmann, T è la temperatura della cella in kelvin (per il calcolo abbiamo considerato una $T = 300K$), q è la carica elementare e dV_{OCVD}/dt rappresenta la pendenza della caratteristica OCVD considerata. Abbiamo stimato il tempo di vita dei portatori per tutte le misure OCVD realizzate per la cella 2A, di cui riportiamo i valori ottenuti e l'andamento in funzione della misura effettuata, rispettivamente nella Tabella 5.6 e in Figura 5.13. I valori ottenuti confermano le osservazioni fatte in precedenza, evidenziando un notevole calo del tempo di vita dei portatori dopo la prima misura e poi solo una lieve diminuzione fino alla fine delle caratterizzazioni.

misura	τ_{OCVD} [s]
1	3.618
2	1.406
3	1.071
4	1.204
5	1.165
6	0.856

Tabella 5.6: Tempo di vita dei portatori stimato dalle misure OCVD, per la cella 2A.

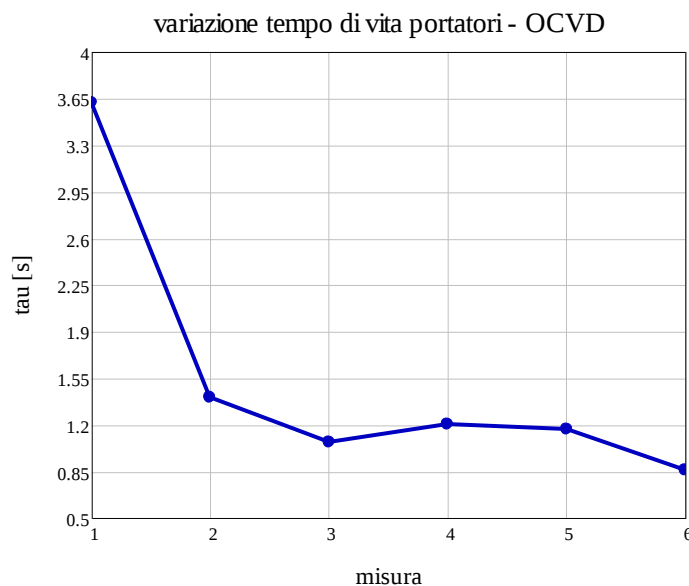


Figura 5.13: Andamento del tempo di vita dei portatori (stimato dalla caratteristica OCVD) in funzione del numero di misura.

5.3.4 ABVD (Applied Bias Voltage Decay)

La misura ABVD (*Applied Bias Voltage Decay*) è utilizzata (analogamente alla OCVD) per studiare gli effetti di ricombinazione dei portatori nelle celle e stimarne il tempo di vita. Questa misura calcola il decadimento della tensione (con la cella in condizione di circuito aperto) in seguito all'applicazione di una tensione ai capi della cella per un certo tempo. Per tutta la durata di questa misura la cella rimane al buio. La misura è suddivisa in due fasi:

- *Filling*: alla cella viene applicata una tensione pari a $V_{ABVD} = 0.9\text{V}$ (approssimativamente la tensione di circuito aperto V_{OC} delle celle, come risulta dalle caratteristiche IV riportate in precedenza) per un tempo $t_f = 180\text{s}$;
- *Sensing*: il *bias* di tensione applicato alla cella viene rimosso e si misura la tensione di circuito aperto ai capi della cella per un tempo $t_s = 500\text{s}$; si ricava in questo modo il decadimento della tensione di circuito aperto della cella da V_{ABVD} fino a circa 0V .

Questa caratteristica è stata implementata solo dalla seconda serie di misure (misura 2) in poi. Il tempo di *Sensing* è stato impostato fin dalla prima misura pari a $t_s = 500\text{s}$ in modo da ottenere l'effettivo azzeramento della tensione in questo arco di tempo, in base a quanto osservato dalle misure OCVD.

Nelle seguenti figure (Figura 5.14) riportiamo tutte le misure ABVD effettuate sulla cella 2A e infine un confronto tra le stesse (Figura 5.15). Tutte le misure sono riportate in scala semilogaritmica (scala lineare delle tensioni, scala logaritmica dei tempi) ed è rappresentata solo la seconda fase della misura (*Sensing*). Anche in questo caso si può notare un calo della curva ABVD nel corso delle misure, in analogia a quanto visto per le misure OCVD: la velocità di ricombinazione dei portatori iniettati durante la misura aumenta nel corso delle diverse caratterizzazioni e di conseguenza il tempo di vita dei portatori diminuisce. Come verrà evidenziato in seguito c'è una certa corrispondenza tra le due misure di decadimento della tensione, che, se sovrapposte, risultano molto simili.

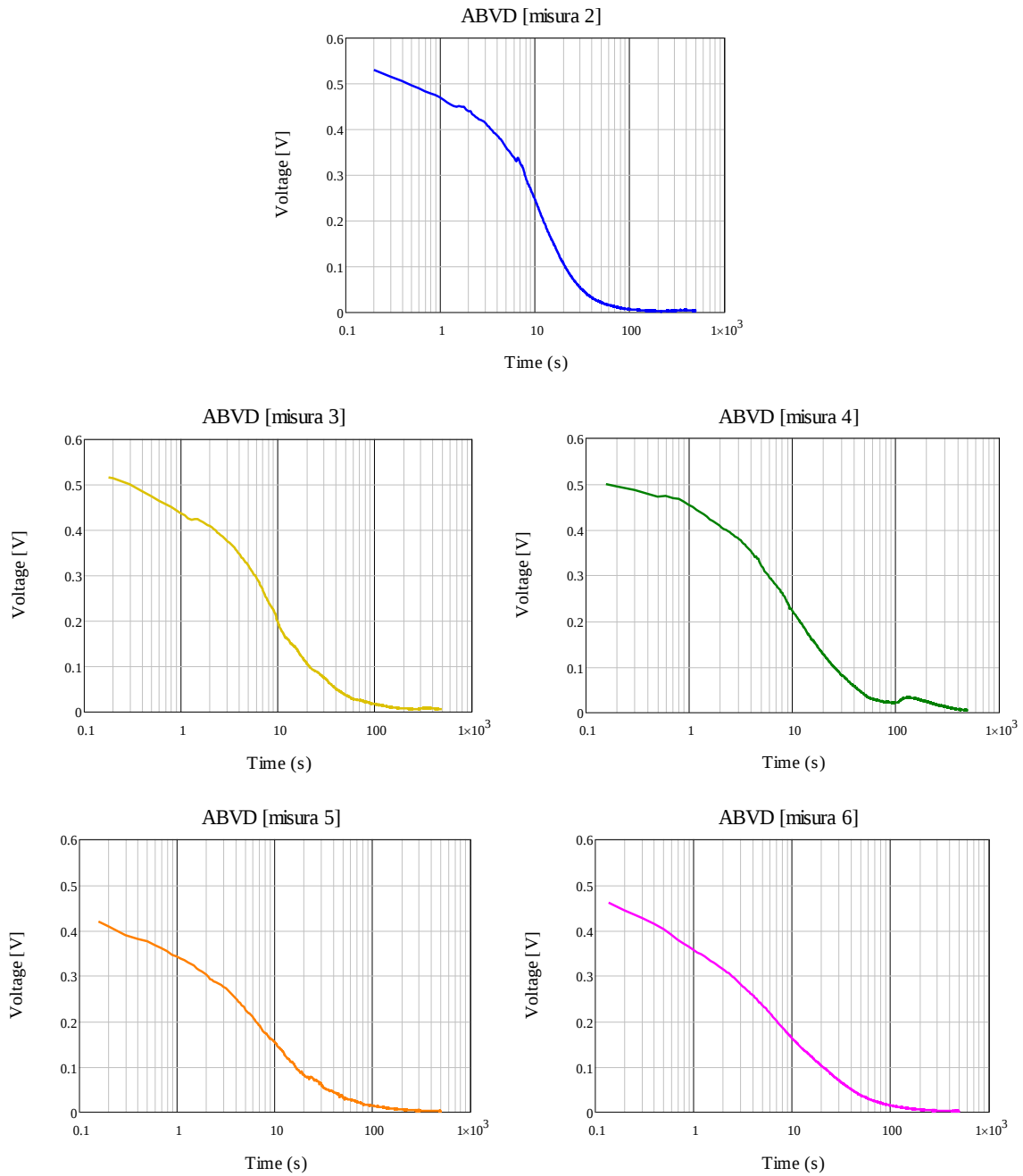


Figura 5.14: Caratteristiche ABVD ottenute nelle diverse serie di misure (non è presente la prima misura in quanto questa caratteristica non era ancora stata implementata). Tutte le caratteristiche presentano solo la fase di Sensing della misura e sono riportate con l'asse dei tempi in scala logaritmica.

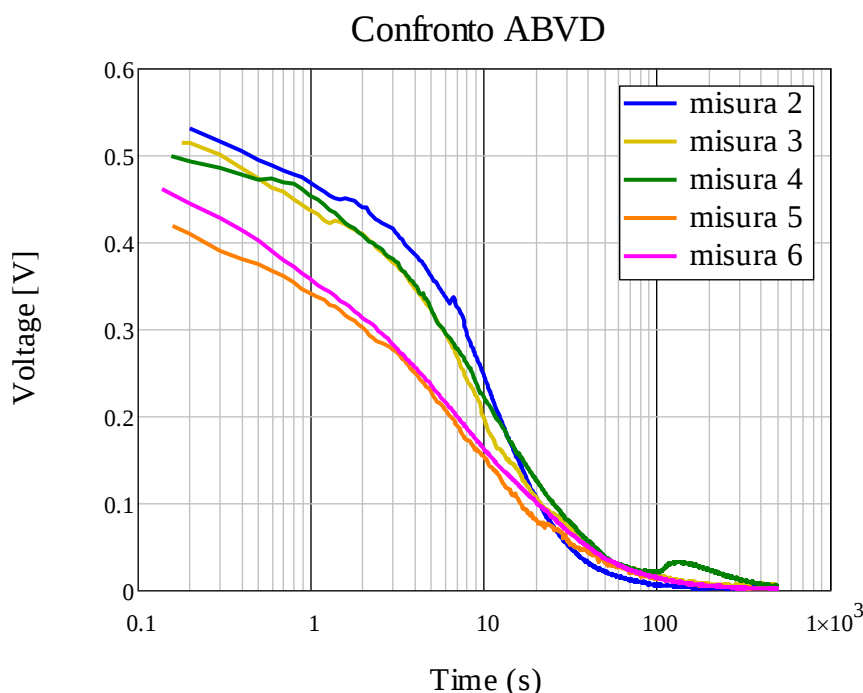


Figura 5.15: Confronto tra caratteristiche ABVD effettuate nelle diverse serie di misure della cella 2A, in scala semilogaritmica.

Dalle caratteristiche ABVD è stato stimato il tempo di vita dei portatori iniettati nella cella, monitorando il transitorio della tensione V_{ABVD} , ovvero analizzando il decadimento della tensione in condizioni di circuito aperto, dalla condizione di equilibrio con tensione applicata, fino alla condizione di equilibrio della cella senza polarizzazione applicata. In questo modo è possibile ricavare informazioni sulla velocità di ricombinazione dei portatori iniettati all'interno della cella. Il tempo di vita dei portatori (τ_{ABVD}) si può infatti stimare dalla formula (28):

$$\tau_{ABVD} = \frac{k_B T}{q} \cdot \left(\frac{dV_{ABVD}}{dt} \right)^{-1}$$

analoga alla formula utilizzata per la misura OCVD, con k_B costante di Boltzmann, T temperatura della cella in kelvin (per il calcolo abbiamo considerato una $T = 300K$), q carica elementare e dV_{ABVD}/dt che rappresenta la pendenza della caratteristica ABVD considerata.

Il tempo di vita dei portatori stimato dalle ABVD e l'andamento in funzione del tempo e della misura sono riportati nella Tabella 5.7 e in Figura 5.16.

Riportiamo per completezza un confronto tra le misure OCVD e ABVD effettuate sulla cella 2A, sempre in scala semilogaritmica (Figura 5.17). Come si può vedere c'è una notevole sovrapposizione tra le due caratteristiche ed anche i valori e l'andamento ottenuti per i tempi di vita stimati trovano una corrispondenza tra le due misure di decadimento di tensione, come deducibile osservando la Tabella 5.8 e la Figura 5.18.

misura	τ_{ABVD} [s]
2	3.285
3	0.922
4	1.068
5	0.880
6	0.852

Tabella 5.7: Tempo di vita dei portatori stimato dalle misure ABVD per la cella 2A.

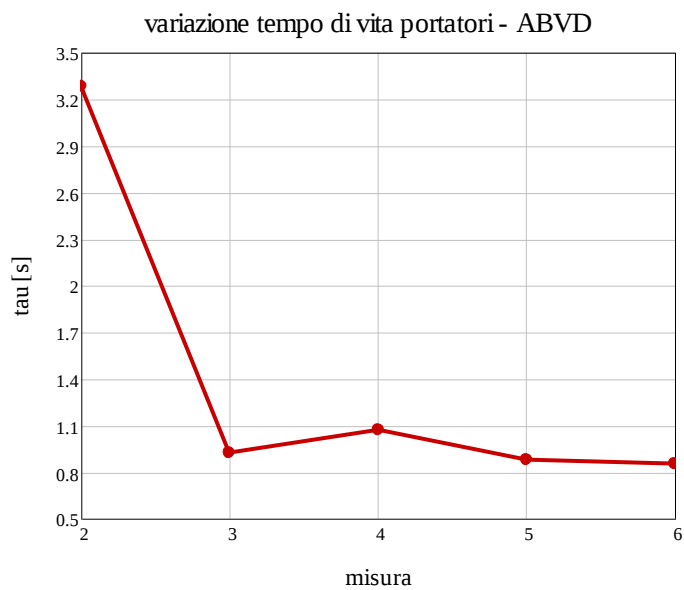


Figura 5.16: Andamento del tempo di vita dei portatori (stimato dalla caratteristica ABVD) in funzione del numero di misura.

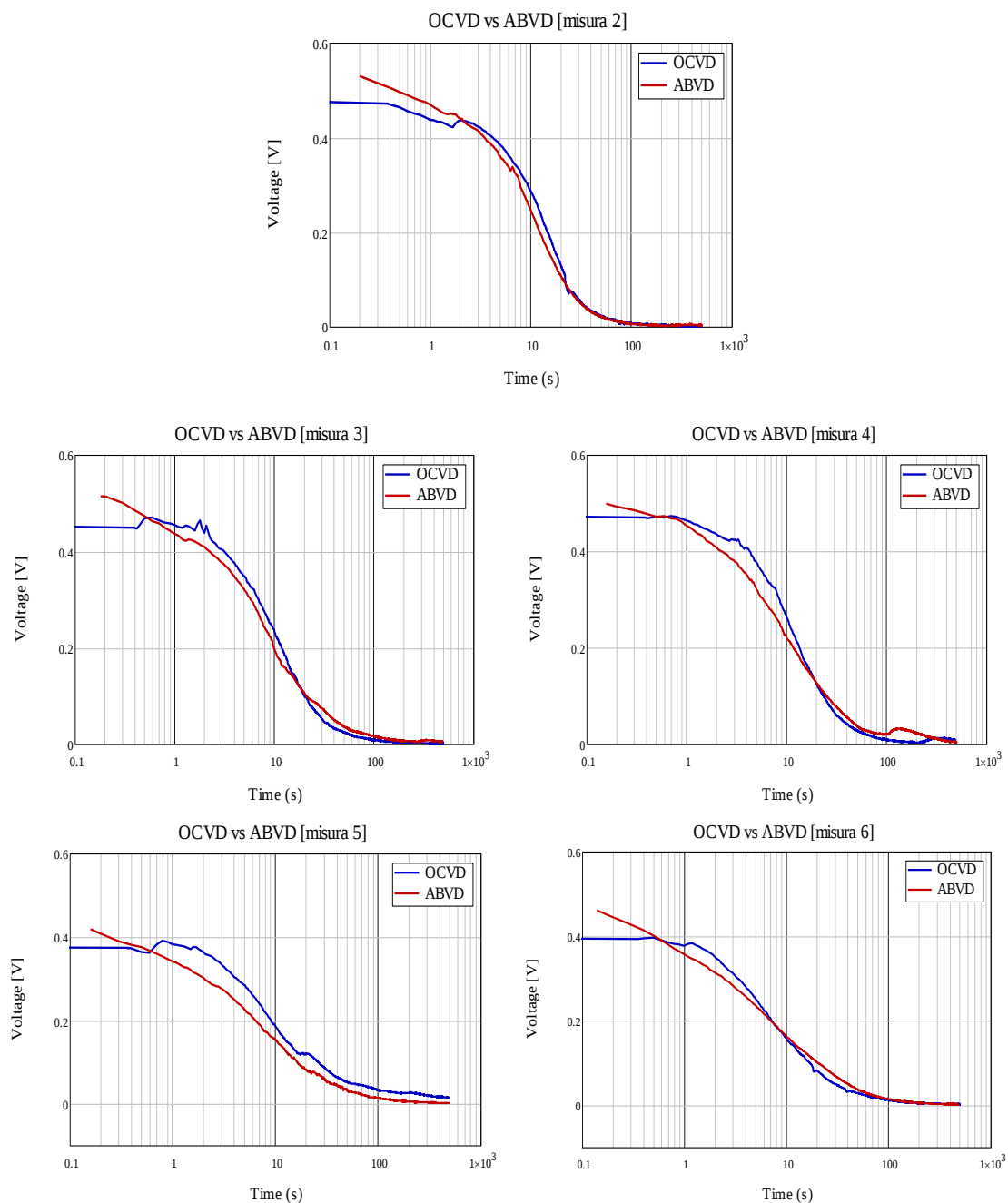


Figura 5.17: Confronto tra le misure ABVD e OCVD effettuate sulla stessa cella ($2A$). Sono riportate le misure dalla 2 alla 6, con l'asse dei tempi in scala logaritmica.

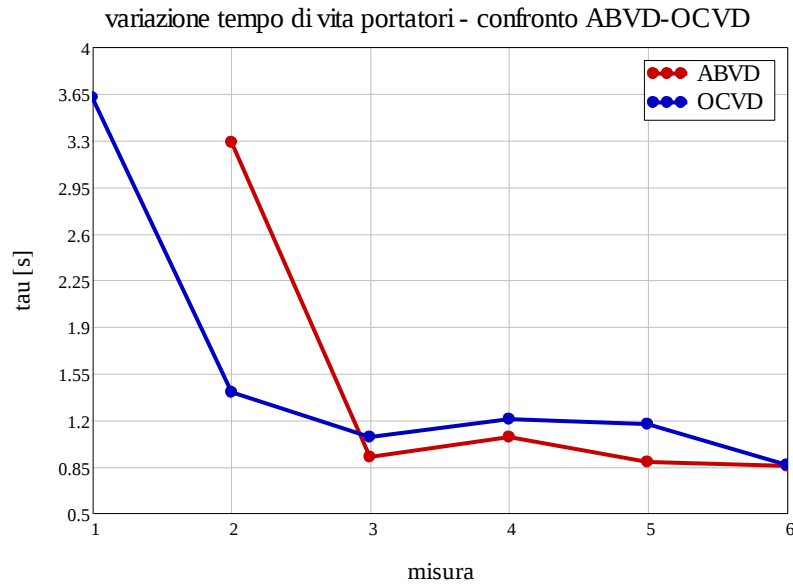


Figura 5.18: Andamento del tempo di vita dei portatori ricavati dalle misure di ABVD e OCVD, a confronto tra loro in funzione del numero di misura.

misura	τ_{OCVD} [s]	τ_{ABVD} [s]
1	3.618	/
2	1.406	
3	1.071	0.922
4	1.204	1.068
5	1.165	0.880
6	0.856	0.852

Tabella 5.8: Tempo di vita dei portatori, stimato dalle misure ABVD e OCVD, a confronto per la cella 2A. La misura ABVD non era stata implementata nella prima misura di conseguenza manca il corrispondente valore per τ_{ABVD} .

5.3.5 EQE – IQE

Per ciascuna cella abbiamo effettuato una singola misura di efficienza quantica esterna (EQE – *External Quantum Efficiency*) ed interna (IQE – *Internal Quantum Efficiency*), tramite il sistema di caratterizzazione PVE300 di Bentham®. La misura è stata realizzata all’inizio della caratterizzazione, estraendo la corrente DC erogata dalla cella quando illuminata con lunghezza d’onda (λ) variabile: la caratteristica ottenuta rappresenta lo spettro di assorbimento delle PSC nel range di lunghezze d’onda compreso tra 300nm e 900nm , senza alcun *bias* di luce aggiuntivo. Lo step di variazione della lunghezza d’onda del fascio monocromatico incidente è stato impostato pari a $\Delta\lambda = 1\text{nm}$ e lo spot luminoso utilizzato è quadrato con larghezza pari a $1,85\text{mm}$. Il calcolo dei coefficienti di trasmissione e riflessione (necessari per il preciso calcolo della IQE) è stato effettuato sempre tramite il PVE300, utilizzando come riferimento la sola cella 2A; gli stessi coefficienti sono poi stati utilizzati anche per il calcolo dell’efficienza quantica interna delle restanti celle, ipotizzando quindi un comportamento simile in riflessione e trasmissione per tutte le celle analizzate.

Tra 400nm e 470nm si può notare una certa rumorosità nella caratteristica, probabilmente riconducibile a problemi di calibrazione nel cambio di range dello strumento, in quanto tale irregolarità si presenta in modo più o meno evidente per tutte le celle analizzate (e non solo per le celle solari a base di perovskite). Tale rumorosità e la presenza di picchi in corrispondenza di queste lunghezze d’onda sono quindi riconducibili al cambio di lampada dello strumento, utilizzata per la variazione della lunghezza d’onda del fascio incidente sulla cella. Questo fenomeno viene inoltre reso più evidente anche dal basso passo di lunghezza d’onda ($\Delta\lambda = 1\text{nm}$) utilizzato per la scansione.

Le figure seguenti mostrano le caratteristiche di efficienza quantica esterna (Figura 5.19) ed interna (Figura 5.20) relative alla cella 2A, ed un confronto tra di esse (Figura 5.21). Ricordiamo che le misure di efficienza EQE ed IQE sono state effettuate sulle celle una sola volta durante il primo ciclo di caratterizzazione.

Dallo spettro di EQE ottenuto si può notare come la cella PSC analizzata mostri un alto assorbimento nel vicino ultravioletto, con un picco di circa il 70% attorno alla lunghezza d’onda 370nm ed altri picchi nel visibile, rispettivamente a 400nm e 460nm . La forma dello spettro di assorbimento poi decresce in modo lineare fino a 750nm . Oltre la caratteristica cala rapidamente fino agli 800nm , oltre i quali non vi è più un assorbimento della radiazione incidente, ovvero un assorbimento quasi nullo nell’infrarosso.

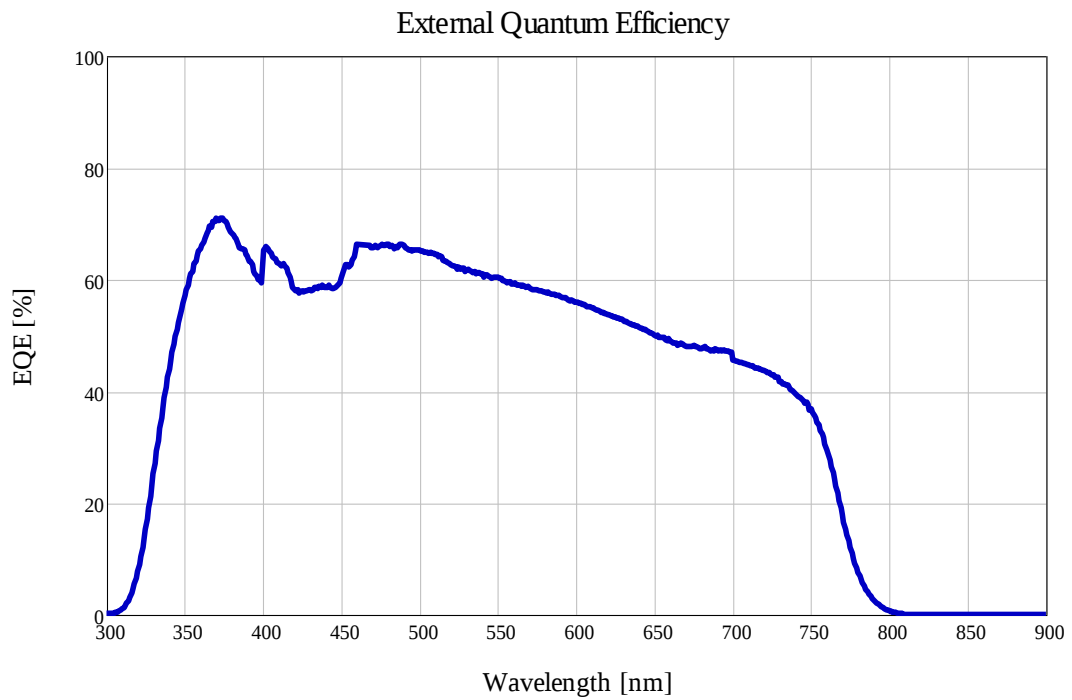


Figura 5.19: Efficienza quantica esterna (EQE) della cella 2A, calcolata nel range di lunghezze d'onda 300nm-900nm.

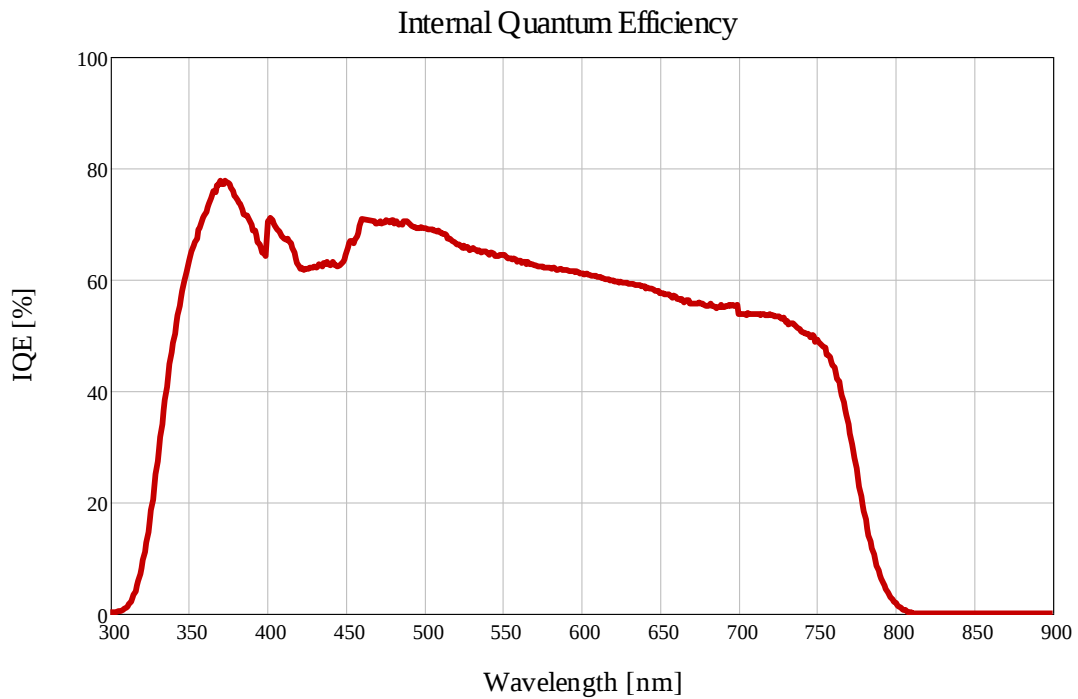


Figura 5.20: Efficienza quantica interna (IQE) della cella 2A, calcolata nel range di lunghezze d'onda 300nm-900nm.

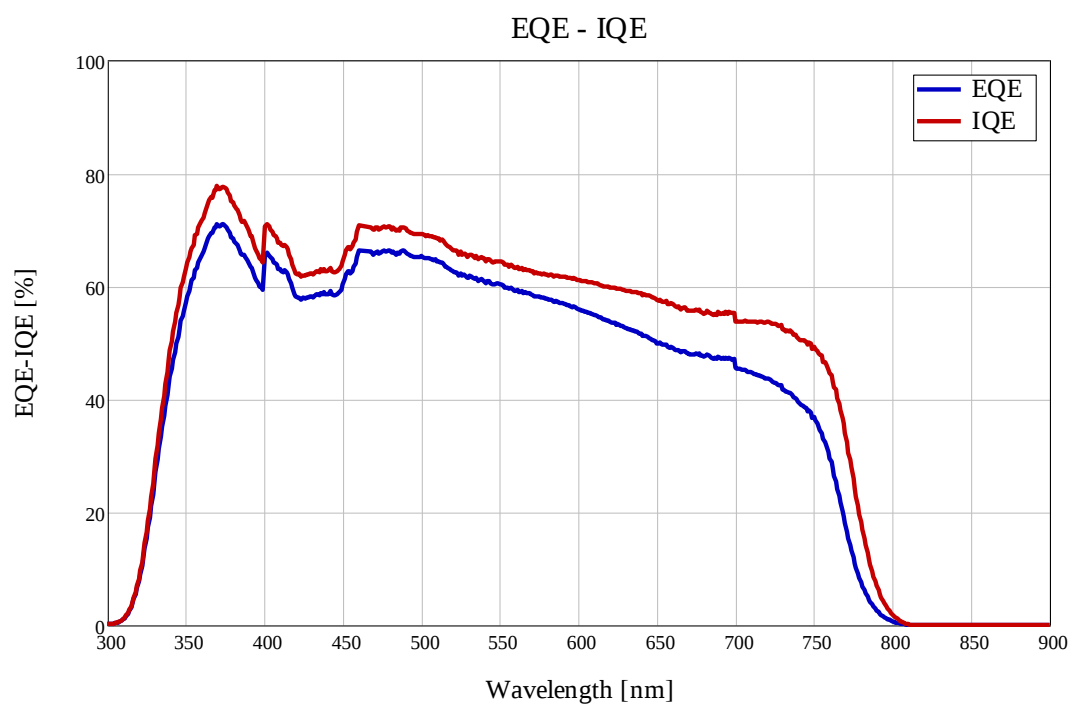


Figura 5.21: Confronto tra EQE ed IQE della cella 2A, nel range di lunghezze d'onda 300nm-900nm. È chiaramente visibile la rumorosità tra 400nm e 500nm, riconducibile ad un cambio di range dello strumento.

5.4 Caratterizzazione di più PSC a confronto

Quanto riportato nei paragrafi successivi riguarda un confronto tra le principali caratteristiche effettuate sulle nove celle del primo set. Come nei paragrafi precedenti, nei grafici riportati si fa riferimento al numero della misura e alle diverse celle secondo la notazione introdotta nelle Tabella 5.1 e Tabella 5.2.

Ricordiamo che nella prima misura sono state analizzate solo le prime sei celle, mentre dalla seconda misura in poi sono state misurate tutte le PSC ed è stata introdotta la misura ABVD. All'inizio della caratterizzazione è stata eseguita la misura di EQE ed IQE per tutte le celle (una sola volta). Nell'ultima misura per la cella 9A non abbiamo ottenuto dei valori corretti, né delle caratteristiche confrontabili con le precedenti e di conseguenza non è stato possibile calcolare i principali parametri caratteristici della cella: alcune delle caratteristiche relative a questo dispositivo non sono quindi state riportate, perché irrilevanti ai fini dell'analisi effettuata. Nel calcolo delle figure di merito si è utilizzata l'area attiva delle PSC ($A = 1.2\text{cm}^2$) e l'effettiva potenza incidente utilizzata durante le misure ($P_i = 76\text{mW}/\text{cm}^2 = 0.76\text{sun}$).

5.4.1 Caratteristiche IV

Abbiamo confrontato tra di loro le caratteristiche IV delle diverse celle, in corrispondenza di ogni ciclo di misura. In particolare sono riportate separatamente le caratteristiche ottenute per le diverse celle sottoposte ad una illuminazione costante di potenza $P_i = 0.76\text{sun}$. Ricordiamo che le caratteristiche sono state ottenute facendo variare la tensione da -1.5V e 1V (caratteristica forward) con step pari a $\Delta V = 0.1\text{V}$, estraendo un punto ogni 30 secondi.

Nei seguenti grafici (Figura 5.22 e Figura 5.23) sono riportate le caratteristiche IV per le nove celle analizzate, riportate solo in condizioni LIGHT. Si può notare per quasi tutte le celle analizzate una chiara diminuzione della caratteristica IV, ovvero un calo delle figure di merito (I_{sc} e Fill Factor in particolare), tra la prima e la seconda misura. Solo le celle 2A e 5A non mostrano un calo evidente lungo tutto l'arco di tempo di caratterizzazione, e infatti dal successivo calcolo delle figure di merito queste risultano essere le celle più performanti. Per tutte le celle vi è inoltre una stabilizzazione della caratteristica nel corso delle misure e, in alcuni casi, si osserva un aumento dei valori di I_{sc} e Fill Factor nell'ultima misura (misura 6), e di conseguenza un aumento di efficienza.

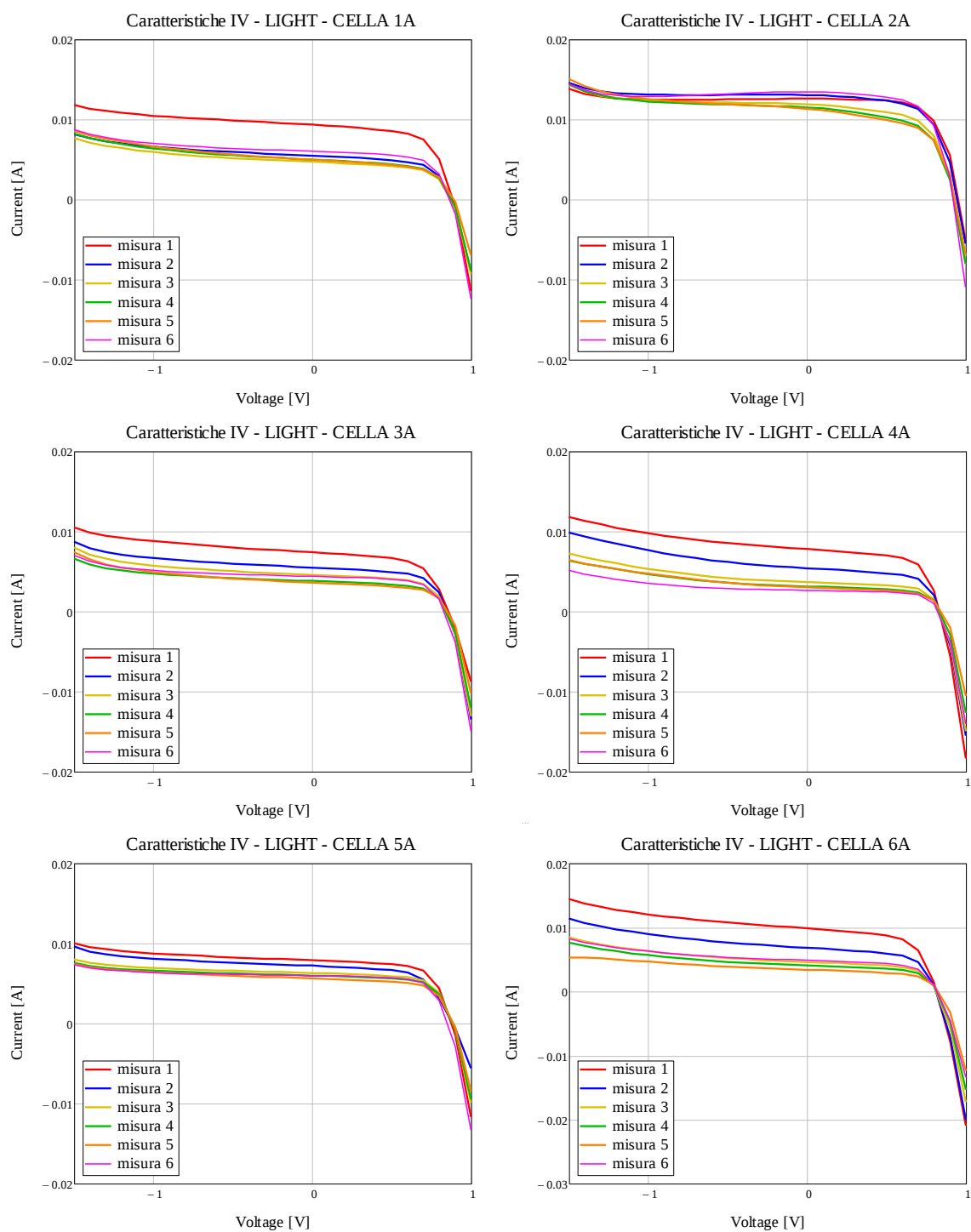


Figura 5.22: Caratteristiche IV delle prime sei celle a confronto, in condizioni di illuminazione (condizione LIGHT).

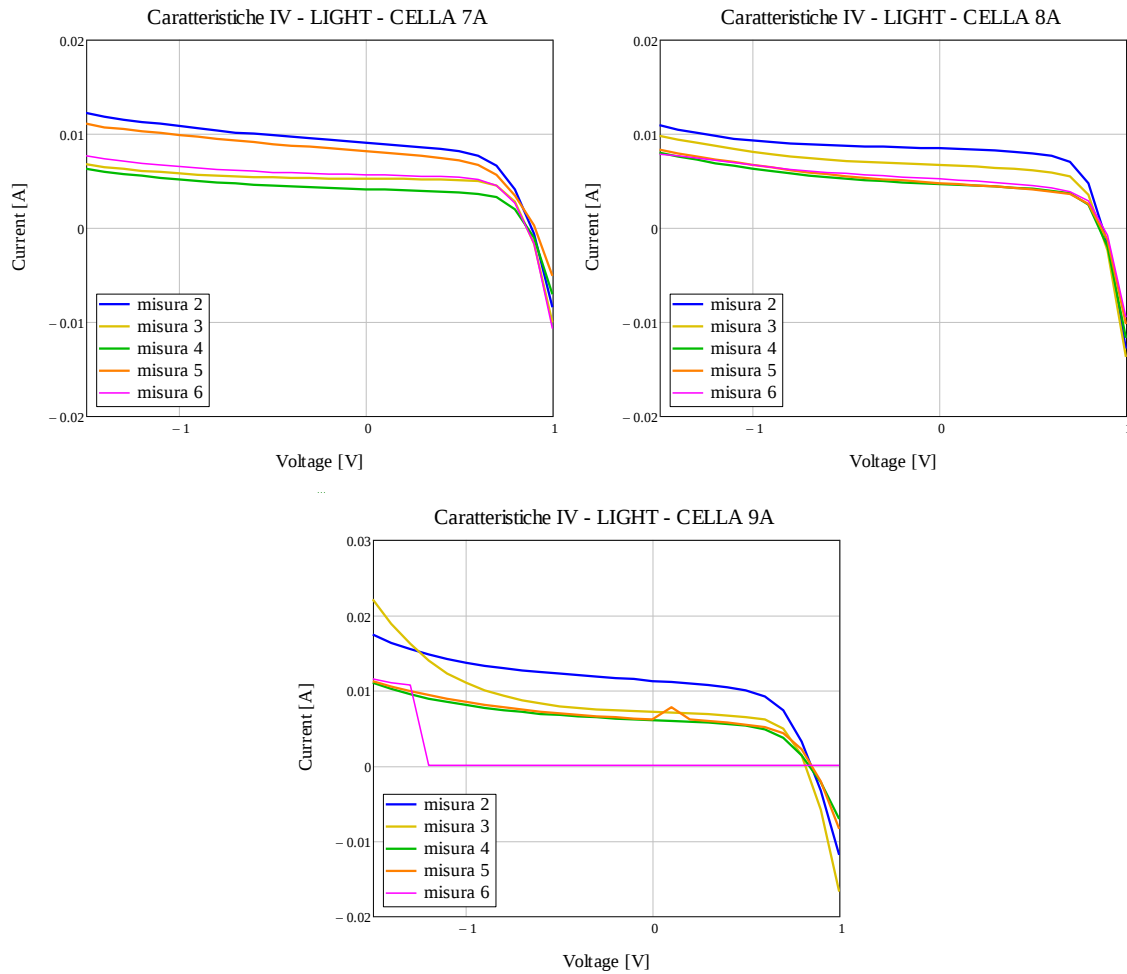


Figura 5.23: Caratteristiche IV delle ultime tre celle a confronto (misurate a partire dalla prima settimana in poi), in condizioni di illuminazione (condizione LIGHT).

5.4.2 Figure di merito

Dalle caratteristiche IV in condizione di illuminazione abbiamo ricavato le principali figure di merito per i dispositivi. La tensione di circuito aperto V_{OC} e la corrente di corto circuito I_{SC} sono state stimate interpolando i dati ottenuti dalle misure, mentre gli altri parametri (*Fill Factor* ed *efficienza*) sono stati ricavati con le formule note dalla teoria e già riportate nel Capitolo 2. Nel seguito sono riportate le variazioni dei parametri fondamentali ottenuti per ciascuna cella in funzione del tempo e delle varie misure, ed un confronto tra essi.

Tensione di circuito aperto e corrente di corto circuito

È riportato nei seguenti grafici il confronto dell'andamento della tensione di circuito aperto V_{OC} e della corrente di corto circuito I_{SC} per le diverse celle analizzate. In Figura 5.24 e Figura 5.26 i parametri sono confrontati in funzione del numero di misura, nella Figura 5.25 e Figura 5.27 in funzione delle settimane passate dall'arrivo dei dispositivi. Infine nella Figura 5.28 e nella Figura 5.29 è riportato l'andamento in funzione dell'effettivo numero di misure

effettuate su ciascuna cella, traslando quindi la caratteristica per le tre celle non analizzate nel primo ciclo di caratterizzazione (cella 7A, 8A, 9A). Gli andamenti di questi tre dispositivi sono stati quindi traslati verso sinistra di una misura. Di conseguenza le variazioni relative di V_{oc} e I_{sc} sono tutte indicate a partire dalla misura 1 per tutte le celle: questo permette di confrontare i dispositivi mettendo in evidenza l'andamento di questi parametri in relazione al numero di misure realmente effettuate.

Si può notare un andamento prevalentemente decrescente nel corso del tempo per quanto riguarda il valore della corrente di corto circuito, con qualche eccezione: infatti per alcune celle si manifesta un aumento della I_{sc} nell'ultima misura (misura 6). La corrente di corto circuito si mantiene tra i 4mA e i 14mA per la maggior parte delle PSC e cala procedendo con le caratterizzazioni di un massimo di 6mA tra la misura 1 e la misura 6. Solo per la cella 2A la I_{sc} resta tra i 14mA ed i 16mA , variando molto poco nel corso delle misure, e raggiungendo il massimo valore di 16mA nel corso dell'ultima caratterizzazione effettuata (misura 6).

Il valore della tensione di circuito aperto rimane invece pressoché costante e tende a diminuire relativamente poco per tutti i dispositivi considerati (tutte le variazioni si mantengono tra i 30mV e i 40mV) nel corso delle misure. Anche in questo caso la cella 2A mostra valori di V_{oc} più elevati (fino a 0.97V), mentre gli altri dispositivi hanno tensioni di circuito aperto sempre comprese tra 0.8V e 0.9V . Quasi tutte le celle mostrano un lieve aumento della V_{oc} nella penultima misura (misura 5), dopo uno *storage* in condizioni standard e al buio di quattro settimane.

Fill Factor ed efficienza

Fill Factor e efficienza variano in relazione ai parametri fondamentali ritrovati, come riportato in Figura 5.30 e Figura 5.32: in particolare la stima del valore di efficienza delle celle ha un andamento decrescente nel corso del tempo, ma presenta (coerentemente con l'andamento della corrente di corto circuito e del Fill Factor) un aumento in corrispondenza dell'ultima misura (per la maggior parte delle celle analizzate). La maggior parte dei dispositivi presenta un'efficienza compresa tra il 2% e il 6%: fa eccezione la cella 2A che ha un'efficienza iniziale attorno al 9% che scende fino ad un minimo rendimento del 7% nel periodo centrale della caratterizzazione.

Il Fill Factor (FF) varia molto di più rispetto alle altre figure di merito e presenta sostanziali differenze tra le celle, rimanendo comunque per la maggior parte delle PSC tra il 55% e il 70%. Numerosi dispositivi presentano un notevole aumento di FF nell'ultima misura, dopo lo *storage* al buio di due settimane.

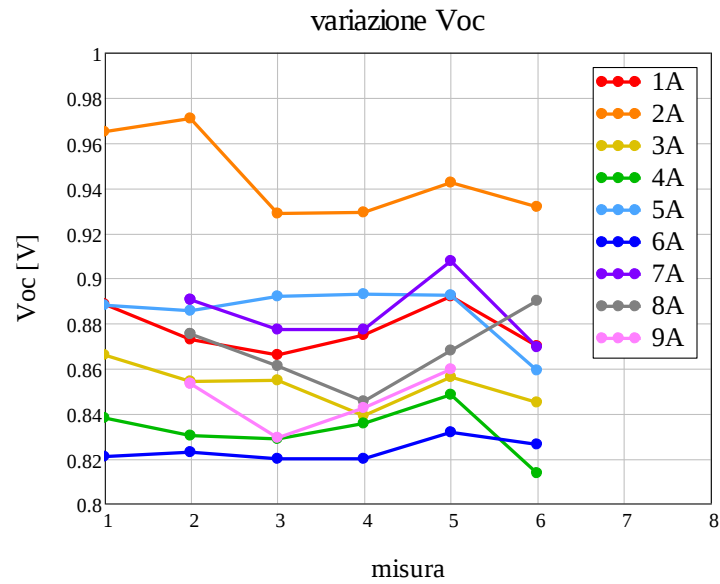


Figura 5.24: Variazione della tensione di circuito aperto V_{oc} per ciascuna cella in funzione del numero di misura.

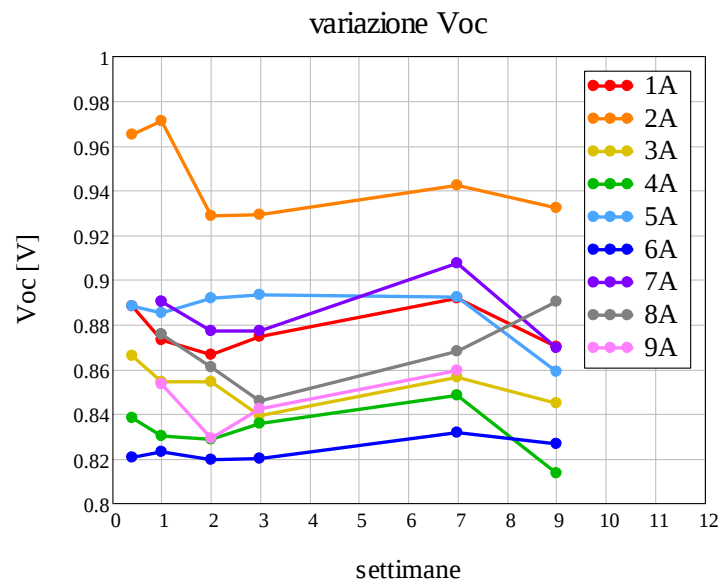


Figura 5.25: Variazione della tensione di circuito aperto V_{oc} per ciascuna cella in funzione del tempo (numero di settimane dall'arrivo delle PSC).

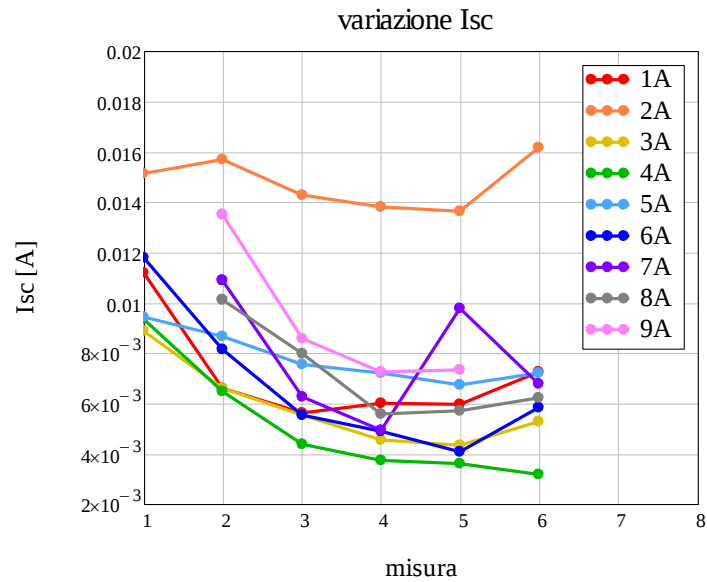


Figura 5.26: Variazione della corrente di corto circuito I_{sc} per ciascuna cella in funzione del numero di misura.

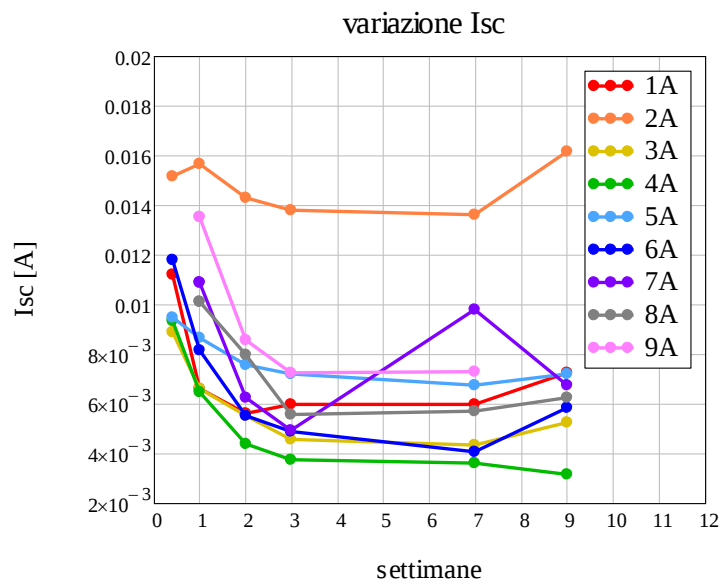


Figura 5.27: Variazione della corrente di corto circuito I_{sc} per ciascuna cella in funzione del tempo (numero di settimane dall'arrivo delle PSC).

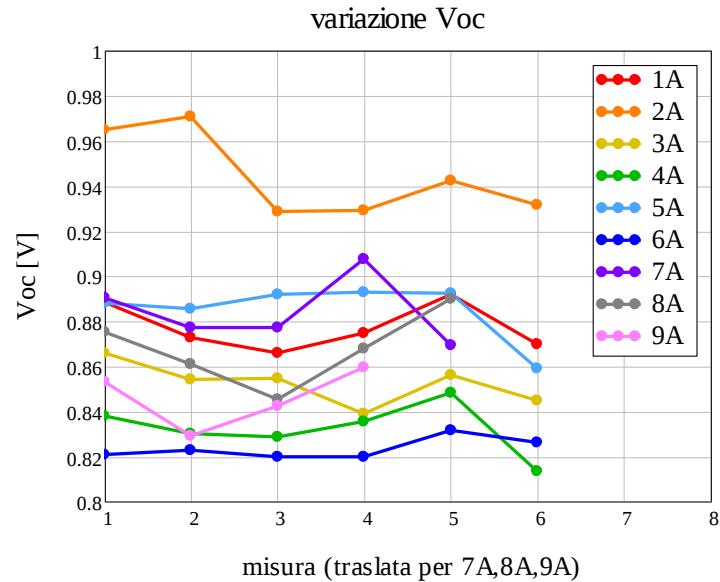


Figura 5.28: Variazione della tensione di circuito aperto V_{oc} per ciascuna cella in funzione del numero di misure effettuate. Gli andamenti delle tre celle 7A, 8A e 9A sono stati shiftati verso sinistra, considerando la loro effettiva prima misura come misura 1 nel grafico.

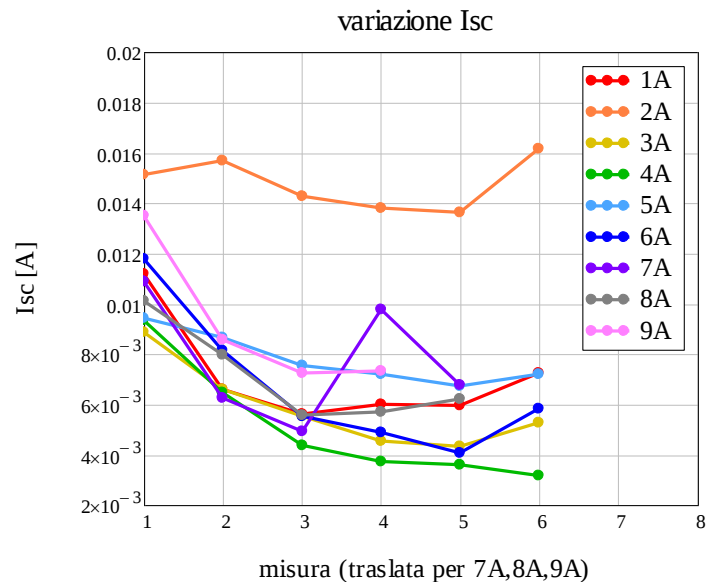


Figura 5.29: Variazione della corrente di corto circuito I_{sc} per ciascuna cella in funzione del numero di misure effettuate. Gli andamenti delle tre celle 7A, 8A e 9A sono stati shiftati verso sinistra, considerando la loro effettiva prima misura come misura 1 nel grafico.

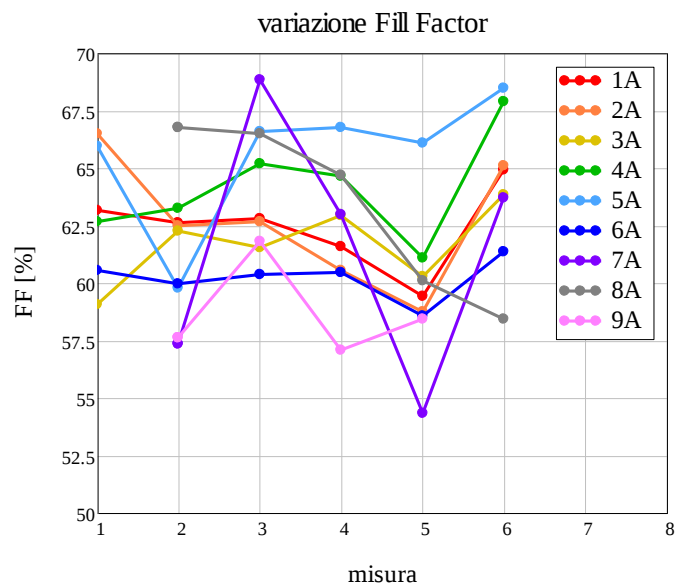


Figura 5.30: Variazione del Fill Factor (FF) per ciascuna cella in funzione del numero di misura.

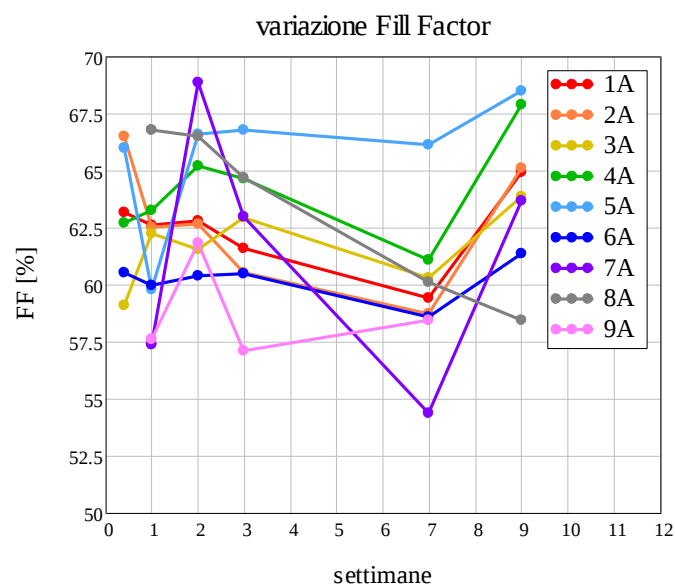


Figura 5.31: Variazione del Fill Factor (FF) per ciascuna cella in funzione del tempo (numero di settimane dall'arrivo delle PSC).

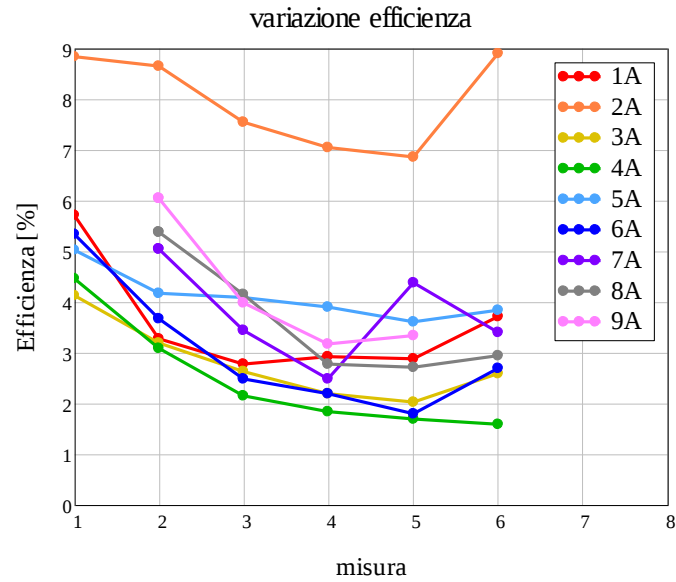


Figura 5.32: Variazione dell'efficienza per ciascuna cella in funzione del numero di misura.

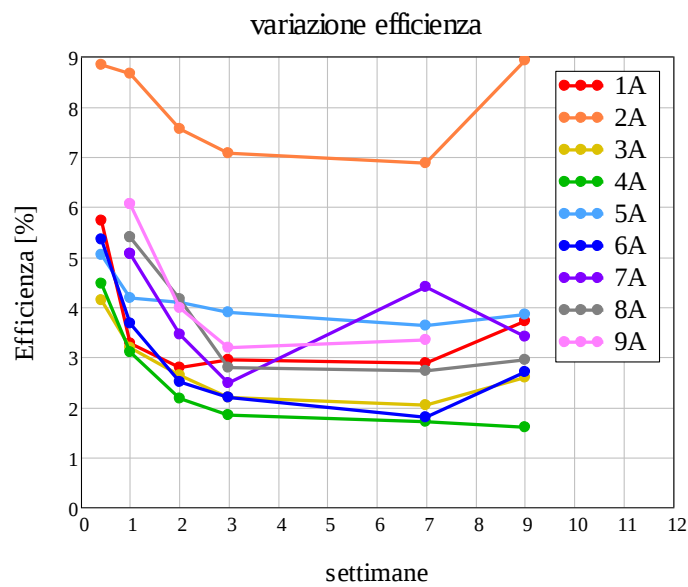


Figura 5.33: Variazione dell'efficienza per ciascuna cella in funzione del tempo (numero di settimane dall'arrivo delle PSC).

Considerazioni finali sulle figure di merito

Come si può notare, si ha una riduzione della corrente di corto circuito I_{sc} confrontabile per tutte le celle tra la prima e la seconda misura, fatta eccezione per le celle 2A e 5A. Il primo peggioramento può essere in parte attribuito ai *bias* di tensione e di luce che abbiamo imposto durante le misure. Tra la seconda e la terza misura si nota su tutte le celle un ulteriore decadimento della corrente di corto circuito, con una variazione confrontabile per tutti i dispositivi. Infine quasi tutte le PSC analizzate presentano nell'ultima misura un aumento della corrente di corto circuito, in contrasto con l'andamento sostanzialmente decrescente individuabile nel corso delle misure precedenti.

Per quanto riguarda la variazione della tensione di circuito aperto, questa mostra un andamento quasi costante e paragonabile tra le celle: la variazione della V_{oc} rimane limitata ad un massimo di 40mV per tutte le celle, con maggiori differenze in valore assoluto tra le differenti PSC.

Le celle 2A e 5A risultano essere sicuramente le PSC che hanno dimostrato le migliori prestazioni (come facilmente individuabile dagli andamenti riportati in precedenza), con bassa variazione dei fattori di merito, ovvero solo un lieve decadimento della corrente di corto circuito (che comunque torna ad aumentare nell'ultima misura effettuata) e un valore della tensione di circuito aperto che rimane quasi costante e in generale superiore a quello delle altre celle. Si riscontrano per queste due celle dei massimi di efficienza di circa 8.8% per la cella 2A e 5% per la cella 5A (stimati dalle caratteristiche della prima misura effettuata), e che raggiungono valori rispettivamente di 8.9% e 3.8% nell'ultima misura effettuata.

Di seguito riportiamo un riassunto delle le figure di merito stimate nelle diverse misure, per ciascuno dei dispositivi analizzati (dalla Tabella 5.9 alla Tabella 5.14).

MISURA 1

cella	V_{oc} [V]	I_{sc} [mA]	J_{sc} [mA/cm ²]	P_{max} [mW/cm ²]	Fill Factor [%]	η [%]
1A	0.888	9.322	7.769	4.355	63.132	5.711
2A	0.965	12.605	10.504	6.737	66.486	8.834
3A	0.866	7.391	6.159	3.149	59.066	4.129
4A	0.838	7.766	6.472	3.398	62.663	4.455
5A	0.888	7.860	6.550	3.835	65.961	5.029
6A	0.820	9.824	8.187	4.066	60.532	5.33

Tabella 5.9: Principali figure di merito delle celle ricavati dalle caratteristiche IV – Prima Misura

MISURA 2

cella	V _{oc} [V]	I _{sc} [mA]	J _{sc} [mA/cm ²]	P _{max} [mW/cm ²]	Fill Factor [%]	η [%]
1A	0.873	5.479	4.566	2.495	62.609	3.271
2A	0.971	13.045	10.871	6.595	62.493	8.646
3A	0.854	5.480	4.567	2.427	61.545	3.182
4A	0.830	5.393	4.494	2.359	63.242	3.093
5A	0.885	7.201	6.001	3.174	59.761	4.162
6A	0.823	6.788	5.657	2.789	59.943	3.657
7A	0.890	9.052	7.543	3.851	57.357	5.049
8A	0.875	8.418	7.015	4.099	66.771	5.374
9A	0.853	11.000	9.371	4.604	57.593	6.036

Tabella 5.10: Principali figure di merito delle celle ricavati dalle caratteristiche IV – Seconda Misura

MISURA 3

cella	V _{oc} [V]	I _{sc} [mA]	J _{sc} [mA/cm ²]	P _{max} [mW/cm ²]	Fill Factor [%]	η [%]
1A	0.866	4.675	3.896	2.118	62.788	2.777
2A	0.928	11.885	9.904	5.760	62.643	7.552
3A	0.854	4.580	3.816	2.006	61.545	2.631
4A	0.829	3.648	3.040	1.642	65.173	2.152
5A	0.891	6.288	5.240	3.109	66.558	4.077
6A	0.819	4.596	3.830	1.895	60.000	2.484
7A	0.877	5.202	4.335	2.617	68.840	3.431
8A	0.861	6.635	5.530	3.164	66.481	4.148
9A	0.829	7.116	5.930	3.037	61.790	3.981

Tabella 5.11: Principali figure di merito delle celle ricavati dalle caratteristiche IV – Terza Misura

MISURA 4

cella	V _{oc} [V]	I _{sc} [mA]	J _{sc} [mA/cm ²]	P _{max} [mW/cm ²]	Fill Factor [%]	η [%]
1A	0.874	4.973	4.144	2.231	61.564	2.925
2A	0.929	11.480	9.567	5.377	60.520	7.050
3A	0.839	3.785	3.155	1.666	62.939	2.184
4A	0.835	3.111	2.592	1.399	64.620	1.834
5A	0.893	5.971	4.975	2.966	66.777	3.889
6A	0.820	4.049	3.374	1.672	60.446	2.192
7A	0.877	4.091	3.410	1.883	62.984	2.469
8A	0.845	4.638	3.865	2.113	64.672	2.770
9A	0.842	6.041	5.034	2.420	57.074	3.172

Tabella 5.12: Principali figure di merito delle celle ricavati dalle caratteristiche IV – Quarta Misura

MISURA 5

cella	V _{oc} [V]	I _{sc} [mA]	J _{sc} [mA/cm ²]	P _{max} [mW/cm ²]	Fill Factor [%]	η [%]
1A	0.892	4.961	4.134	2.189	59.395	2.870
2A	0.942	11.335	9.446	5.226	58.722	6.851
3A	0.856	3.598	2.998	1.547	60.289	2.029
4A	0.848	2.988	2.490	1.290	61.081	1.691
5A	0.892	5.611	4.675	2.756	66.089	3.614
6A	0.831	3.374	2.812	1.369	58.562	1.795
7A	0.907	8.131	6.775	3.340	54.340	4.379
8A	0.868	4.751	3.959	2.065	60.104	2.707
9A	0.859	6.079	5.065	2.542	58.406	3.333

Tabella 5.13: Principali figure di merito delle celle ricavati dalle caratteristiche IV – Quinta Misura

MISURA 6

cella	V _{oc} [V]	I _{sc} [mA]	J _{sc} [mA/cm ²]	P _{max} [mW/cm ²]	Fill Factor [%]	η [%]
1A	0.870	6.026	5.022	2.835	64.899	3.717
2A	0.932	13.435	11.196	6.790	65.100	8.903
3A	0.845	4.371	3.643	1.964	63.841	2.575
4A	0.813	2.632	2.194	1.211	67.874	1.587
5A	0.859	5.973	4.978	2.927	68.472	3.838
6A	0.826	4.841	4.034	2.044	61.344	2.680
7A	0.869	5.625	4.688	2.594	63.679	3.401
8A	0.890	5.174	4.312	2.242	58.442	2.940
9A	X	X	X	X	X	X

Tabella 5.14: Principali figure di merito delle celle ricavati dalle caratteristiche IV – Sesta Misura

5.4.3 OCVD (Open-Circuit Voltage Decay)

Anche per la misura di OCVD riportiamo un breve confronto tra le caratteristiche ottenute per le diverse celle, nel corso dei diversi cicli di misura. Il setup utilizzato è lo stesso presentato nei paragrafi precedenti, di cui riportiamo brevemente le impostazioni principali:

- Fase di *Filling*: illuminazione a $P_i = 0.76\text{sun}$ della cella per $t_f = 180\text{s}$, in condizioni di circuito aperto;
- Fase di *Sensing*: in assenza di *bias* di luce, misura della tensione di circuito aperto della cella per $t_s = 500\text{s}$.

Nella Figura 5.34 riportiamo le misure OCVD effettuate sulle celle, con un grafico e l'andamento in funzione della misura per ciascun dispositivo analizzato.

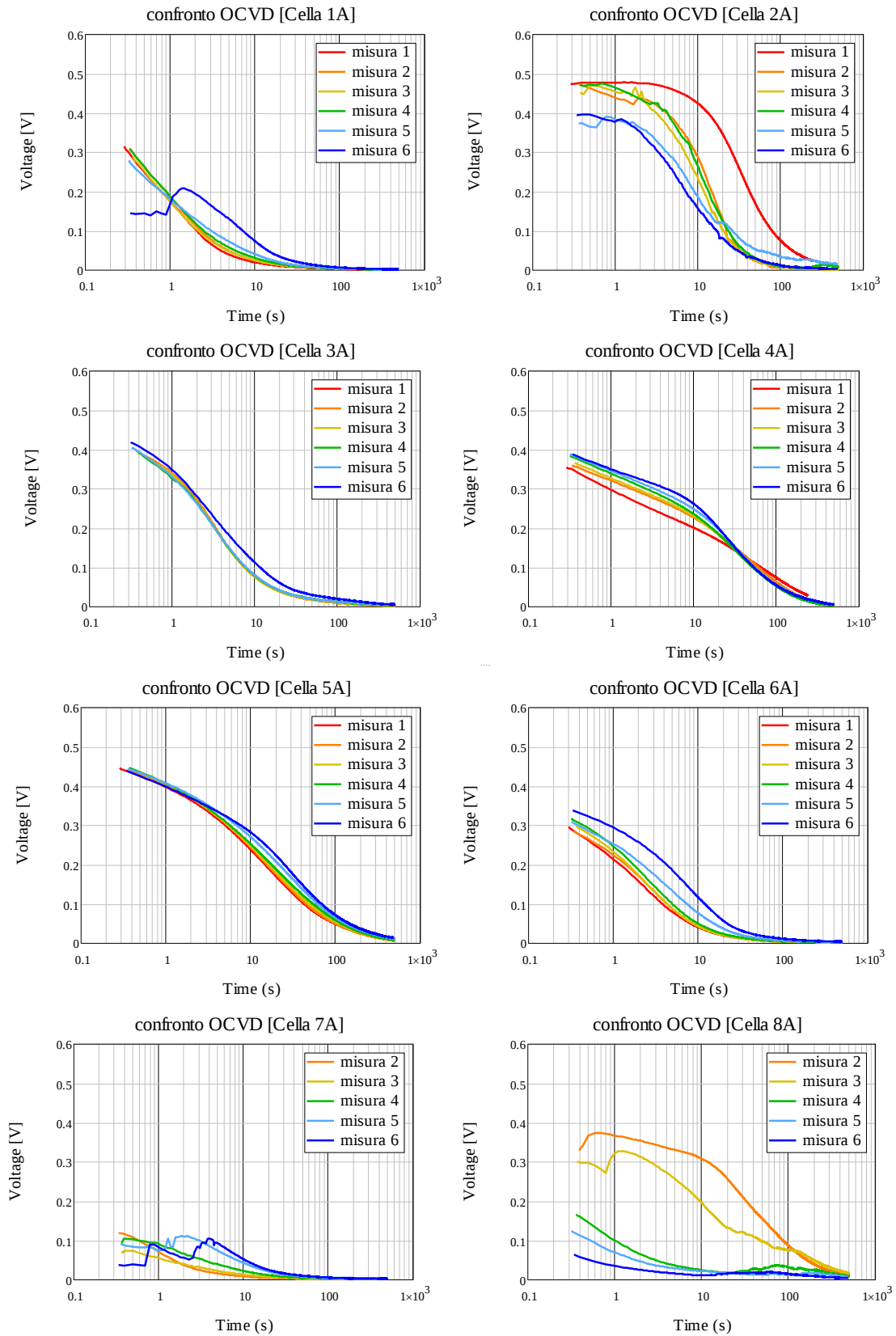


Figura 5.34: Caratteristiche OCVD ottenute nelle diverse serie di misure per le celle analizzate. L'andamento per la cella 9A non è riportato in quanto privo di significato.

Nella prima misura non siamo riusciti ad ottenere una misura corretta per la cella 3A (a causa di un errore nella misura), mentre le celle 7A e 9A mostrano un andamento del decadimento di tensione anomalo per alcune delle misure (per questo motivo non è stato riportato l'andamento per la cella 9A). Per le altre celle l'andamento della OCVD è principalmente di due tipi: per alcuni dispositivi (celle 2A e 8A) il tempo di ricombinazione dei portatori diminuisce notevolmente procedendo con le misure, mentre per tutte le altre si riscontra solo un leggero aumento, e solo in certi casi (celle 4A ed 8A) una variazione nella forma della caratteristica.

Attualmente l'analisi dei fenomeni di ricombinazione è limitata all'osservazione dei portatori che ricombinano più lentamente: non si riescono infatti a campionare abbastanza velocemente i valori di tensione immediatamente successivi allo spegnimento del *bias* luminoso (ovvero all'inizio della fase di *Sensing*), indicativi e della velocità di decadimento portatori che ricombinano più velocemente.

5.4.4 ABVD (Applied Bias Voltage Decay)

Anche per la misura ABVD riportiamo un confronto tra le caratteristiche ottenute per le diverse celle, nel corso dei diversi cicli di misura. Il setup utilizzato è lo stesso presentato nel capitolo precedente, le cui impostazioni principali sono:

- Fase di *Filling*: tensione applicata pari a 0.9V (approssimativamente la tensione di circuito aperto V_{oc}) per $t_f = 180\text{s}$;
- Fase di *Sensing*: in assenza di *bias* di tensione, misura della tensione di circuito aperto per $t_s = 500\text{s}$.

Nella Figura 5.35 riportiamo tutte le misure ABVD effettuate messe a confronto: ricordiamo che questa caratteristica è stata implementata a partire dalla seconda serie di misure in poi (motivo per cui non è presente la misura 1 nei grafici). Sia nella caratteristica ABVD che nella precedente OCVD le celle 7A e 9A hanno presentato fin dall'inizio una caratteristica anomala e particolarmente differente da quella delle altre celle. Durante l'ultimo ciclo di misure inoltre non è stato possibile ottenere una caratteristica corretta per la cella 9A neanche per la misura ABVD, probabilmente a causa dell'eccessivo deterioramento di quest'ultima. Confrontando le caratteristiche si può notare una buona sovrapposizione tra le caratteristiche di OCVD e ABVD, il che ci porta a concludere che la velocità di ricombinazione dei portatori fotogenerati (misura OCVD) è molto vicina a quella dei portatori iniettati nel dispositivo (misura ABVD). Come nella misura OCVD, attualmente l'analisi dei fenomeni di ricombinazione è limitata all'osservazione dei portatori iniettati che ricombinano più lentamente, non essendo possibile campionare abbastanza velocemente i primi punti della fase di *Sensing*.

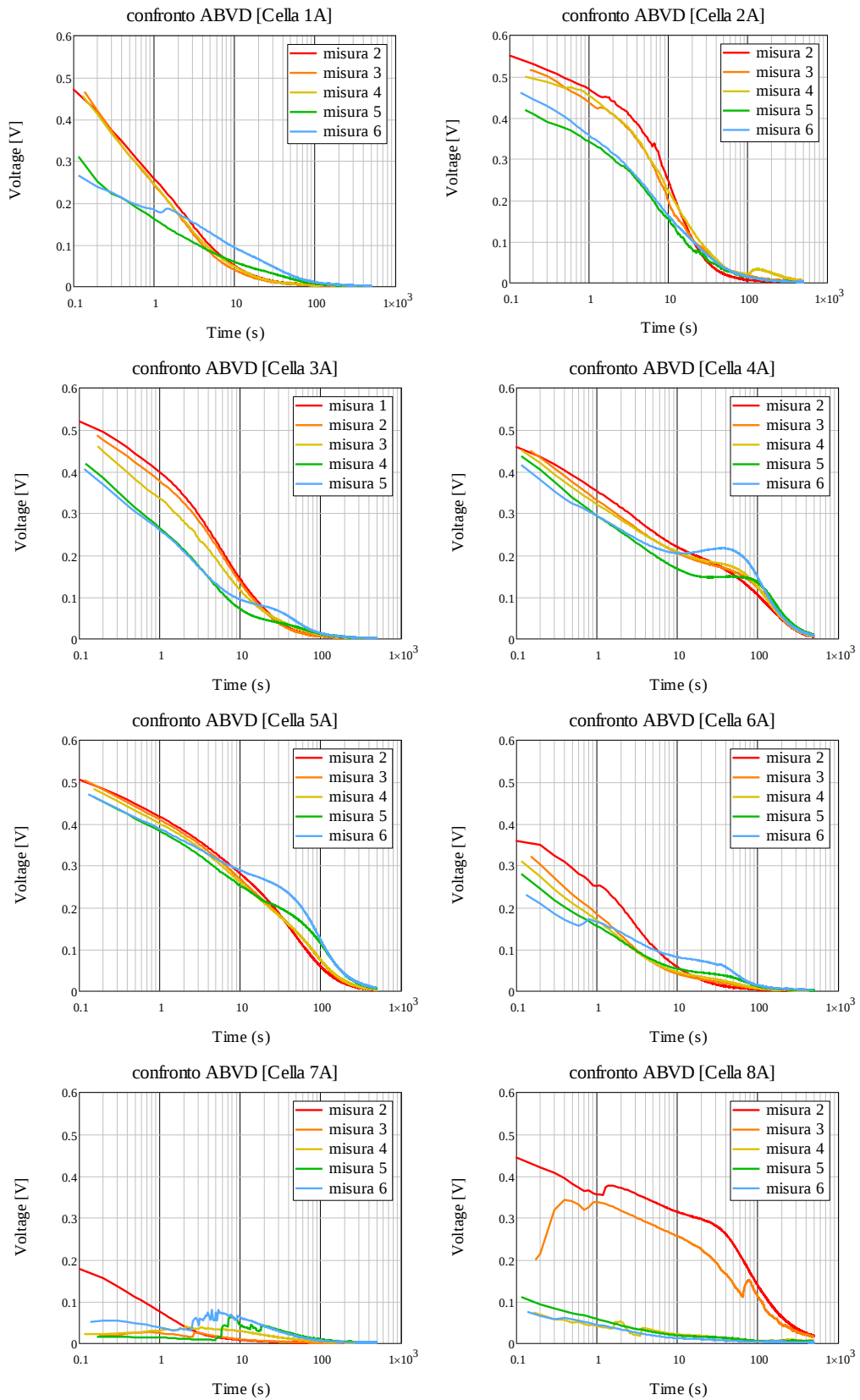


Figura 5.35: Caratteristiche ABVD ottenute nelle diverse serie di misure, con un confronto tra le diverse celle analizzate. L'andamento per la cella 9A non è stato riportato e non è presente la misura 1 (non effettuata).

5.4.5 EQE – IQE

Riportiamo le caratteristiche di Efficienza Quantica Esterna (EQE) ed Interna (IQE) ottenute per ciascuna cella. Come abbiamo descritto in precedenza la misura è stata realizzata tramite lo strumento *PVE300*, utilizzando un intervallo di lunghezze d'onda compreso tra 300nm e 900nm ed un passo di $\Delta\lambda = 1\text{nm}$. La misura è stata eseguita una sola volta per ciascuna cella, all'inizio della caratterizzazione dei dispositivi. Ricordiamo inoltre che il calcolo dei coefficienti di trasmissione e riflessione (necessari per il preciso calcolo dell'efficienza quantica interna – IQE) è stato fatto utilizzando come riferimento la cella 2A; i coefficienti ricavati da quest'ultima sono quindi stati utilizzati anche per il calcolo dell'efficienza quantica interna delle restanti PSC, ipotizzando un comportamento simile in riflessione e trasmissione per tutti i dispositivi analizzati.

In Figura 5.36 è riportato un confronto tra tutte le caratteristiche EQE delle celle nel range di frequenze 300nm - 900nm , mentre in Figura 5.37 è riportato il confronto per le caratteristiche IQE (sempre nello stesso range di frequenze). Valgono le considerazioni fatte nei paragrafi precedenti per quanto riguarda la rumorosità presente in tutte le caratteristiche in tra i 400nm e i 470nm .

In generale tutti i dispositivi hanno lo stesso comportamento nell'assorbimento della luce incidente alle differenti lunghezze d'onda e presentano delle caratteristiche di EQE molto simili, con un alto assorbimento nel vicino ultravioletto e picchi nel visibile alle lunghezze d'onda di circa 450nm - 500nm . La forma dello spettro di assorbimento poi decresce in modo lineare e simile per tutti i dispositivi fino a 750nm , oltre i quali non vi è più un grande assorbimento della radiazione incidente ed un assorbimento quasi nullo nell'infrarosso.

Possiamo notare come le PSC che hanno mostrato valori di efficienza e fattori di merito migliori dalle caratteristiche IV (in particolare le celle 2A e 5A) mostrino allo stesso modo una buona caratteristica di efficienza quantica, con picchi effettivi attorno al 60-70% (nella caratteristica EQE), coerentemente con le stime e i calcoli fatti ed il comportamento osservato in precedenza. Le rimanenti celle presentano invece una minore capacità di conversione della luce incidente e presentano delle caratteristiche di efficienza un po' più basse.

Infine riportiamo in Figura 5.39 un confronto, fatto sui singoli dispositivi, delle caratteristiche di EQE ed IQE.

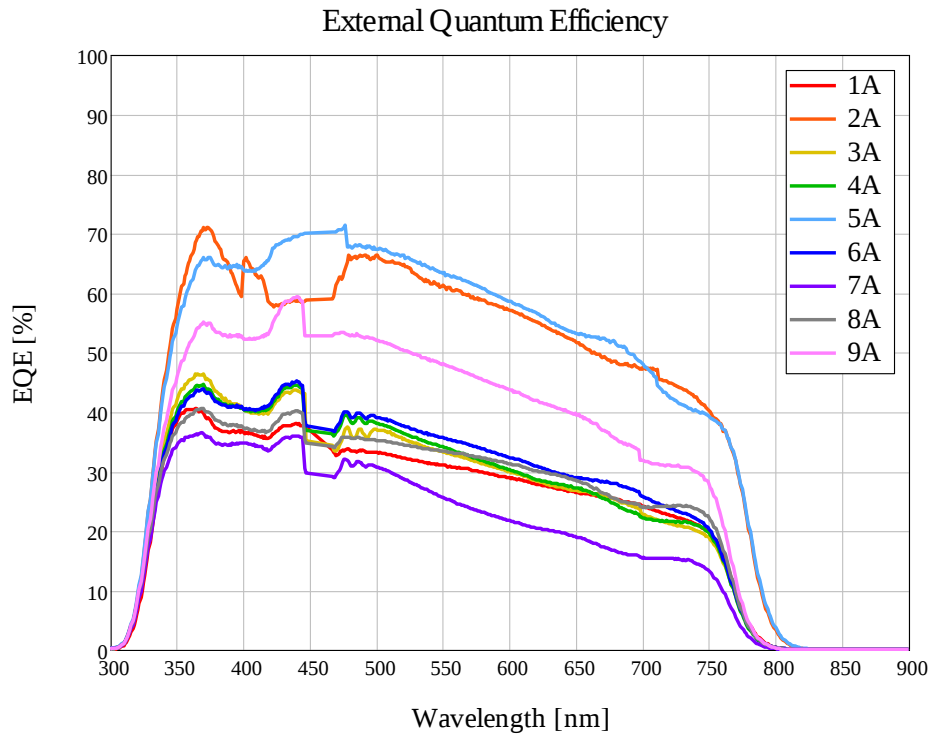


Figura 5.36: External Quantum Efficiency (EQE) delle diverse celle a confronto, nel range di lunghezze d'onda 300nm-900nm.

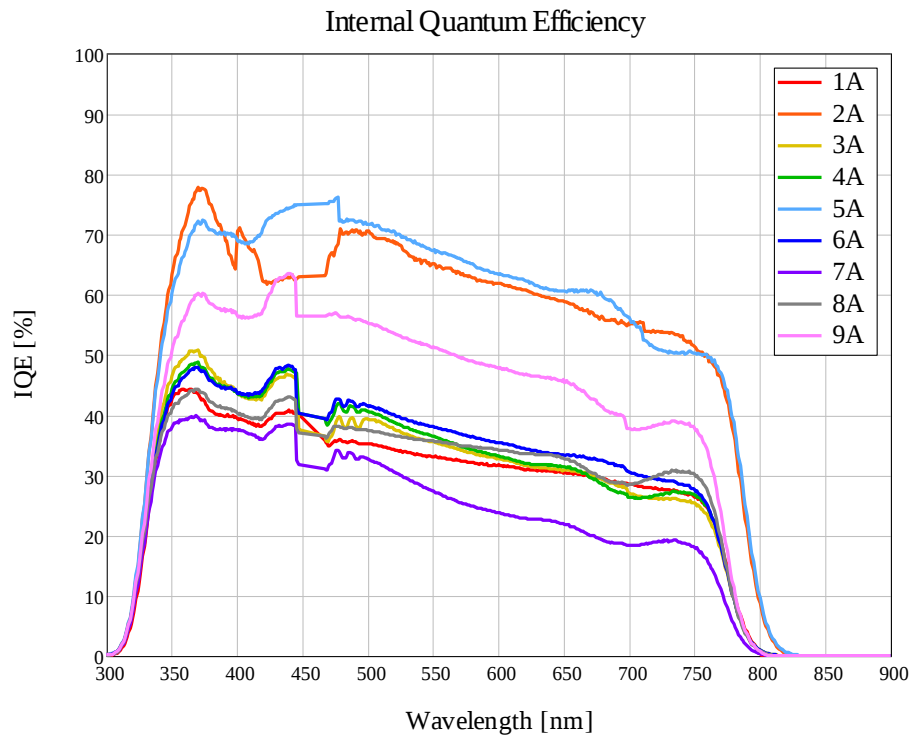


Figura 5.37: Internal Quantum Efficiency (IQE) delle diverse celle a confronto, nel range di lunghezze d'onda 300nm-900nm.

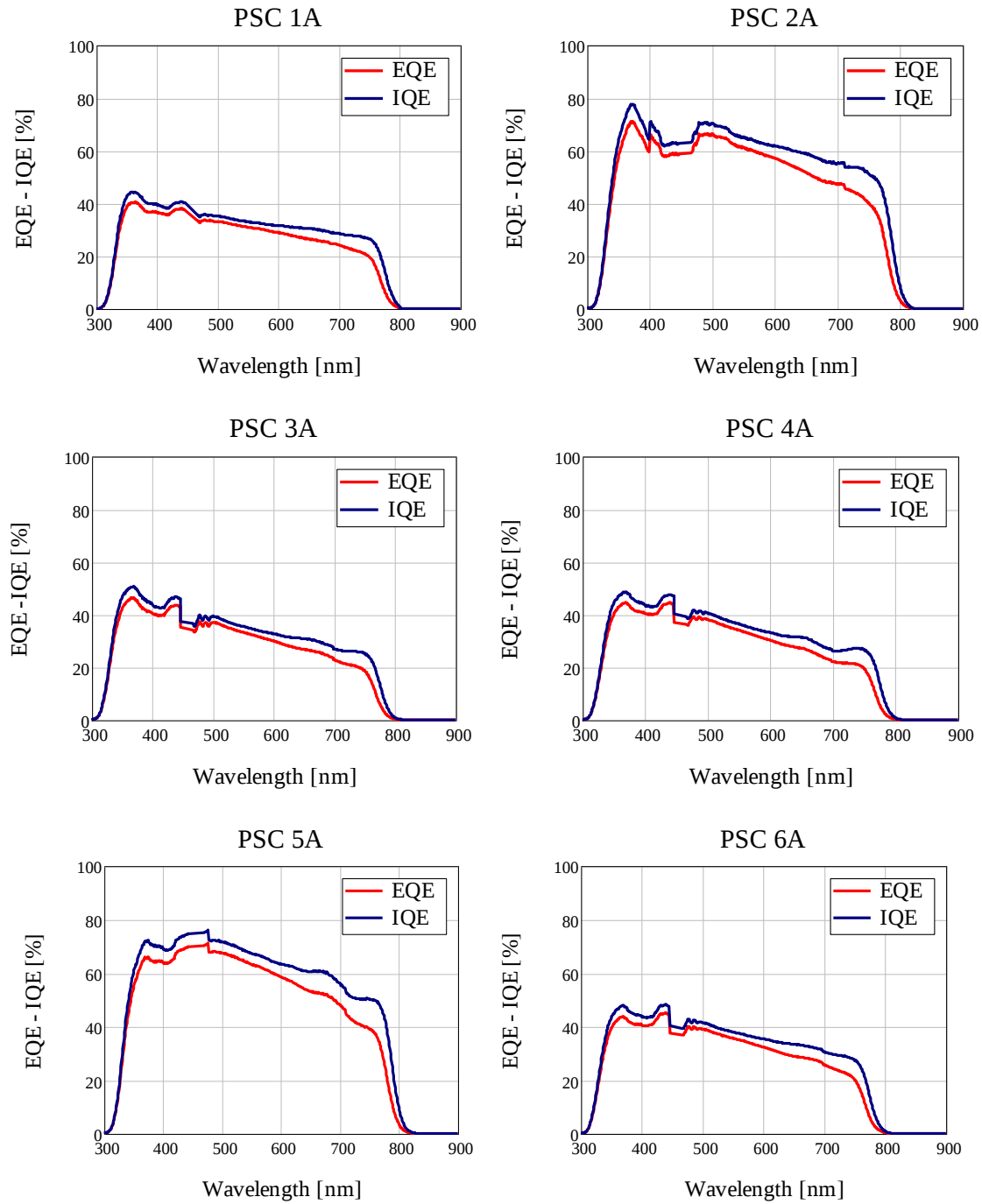


Figura 5.38: Confronto tra EQE ed IQE per le singole celle analizzate (dalla 1A alla 6A), nel range di lunghezze d'onda 300nm-900nm.

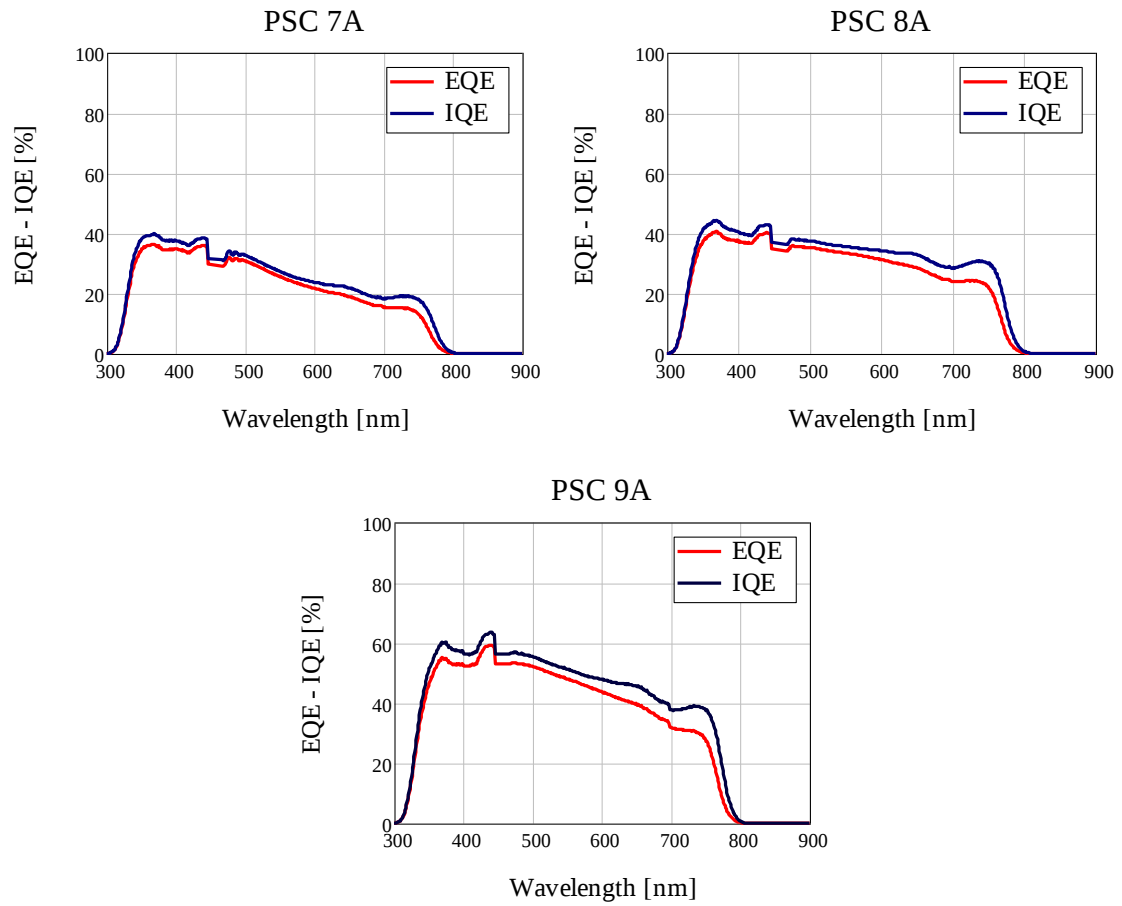


Figura 5.39: Confronto tra EQE ed IQE per le singole celle analizzate (dalla 7A alla 9A), nel range di lunghezze d'onda 300nm-900nm.

Capitolo 6: Misure e risultati ottenuti sulle PSC di area 1.05cm^2

6.1 Introduzione

In questo capitolo riportiamo i risultati delle misure effettuate sulle PSC di area $A_2 = 1.05\text{cm}^2$. Il secondo set di dispositivi è stato ricevuto a fine marzo 2016 ed è composto da un totale di 16 celle, con due diversi tipi di incapsulamento: otto dei dispositivi sono sigillati in modalità standard, gli altri otto con l'aggiunta di un *edge-sealing*. Le celle sono state misurate in parte in condizioni standard, in parte sottoposte a stress accelerati in temperatura, per studiarne la particolare dinamica di degradazione e valutare le differenze tra le celle sigillate con o senza *edge-sealing*. Abbiamo quindi sottoposto alcuni dei dispositivi a stress accelerati in temperatura (rispettivamente a 40°C , 60°C , 80°C e 100°C) mantenendoli al buio e senza *bias* di tensione applicato, mentre altri sono stati conservati al buio e a temperatura ambiente costante di circa 25°C (condizione di *storage*), all'interno di appositi portacampioni riempiti di *Silica-Gel*.

Abbiamo quindi interrotto periodicamente lo stress termico per caratterizzare i dispositivi tramite misure OCVD, ABVD, caratteristiche IV e misure di ciclovoltammetria, sia in condizioni DARK che LIGHT, per un totale di 7 cicli di misura. La prima caratterizzazione è stata eseguita prima di iniziare lo stress accelerato in temperatura, mentre l'ultimo di questi cicli di misura è stato effettuato dopo uno *storage* al buio e a temperatura ambiente di tutti i dispositivi.

6.2 Notazione utilizzata e misure effettuate

Anche per questo secondo set, a ciascun dispositivo è stato associato un codice identificativo, composto da un numero e da una lettera. La notazione utilizzata è riportata nelle tabelle sottostanti, in cui distinguiamo il diverso tipo di incapsulamento utilizzato per le celle: sono state infatti fornite 16 celle, le prime otto sigillate in modalità standard (a cui abbiamo associato la lettera “B”), le restanti otto sigillate in modalità standard con l’aggiunta di un *edge-sealing* tra il device e il vetro protettivo (a cui abbiamo associato la lettera “C”). I dispositivi sono stati divisi in due ulteriori gruppi per essere caratterizzati: un primo gruppo di celle è stato sottoposto ad uno stress termico accelerato, l’altro gruppo è stato invece conservato al buio e a temperatura ambiente di circa 25°C . Nella Tabella 6.1 e Tabella 6.2 sono riportate le notazioni utilizzate ed indicate quali celle sono state sottoposte a stress in temperatura e quali invece sono state mantenute a temperatura ambiente (condizione di *storage*).

	CODICE CELLA	NOTE
TIPO B SECONDO SET <i>senza edge-sealing</i> $A_2 = 1.05\text{cm}^2$	1B	stress in temperatura: 40°C
	2B	<i>storage</i> : 25°C
	3B	<i>storage</i> : 25°C
	4B	stress in temperatura: 60°C
	5B	stress in temperatura: 80°C
	6B	<i>storage</i> : 25°C
	7B	<i>storage</i> : 25°C
	8B	stress in temperatura: 100°C

Tabella 6.1: Notazione per il secondo set di celle analizzate (tipo B).

	CODICE CELLA	NOTE
TIPO C SECONDO SET <i>con edge-sealing</i> $A_2 = 1.05\text{cm}^2$	1C	stress in temperatura: 40°C
	2C	<i>storage</i> : 25°C
	3C	<i>storage</i> : 25°C
	4C	stress in temperatura: 60°C
	5C	stress in temperatura: 80°C
	6C	<i>storage</i> : 25°C
	7C	<i>storage</i> : 25°C
	8C	stress in temperatura: 100°C

Tabella 6.2: Notazione per il secondo set di celle analizzate (tipo C)

Per i calcoli effettuati, abbiamo considerato come area $A_2 = 1.05\text{cm}^2$ e durante le misure si è utilizzata una potenza luminosa calibrata, quando richiesto. La calibrazione è stata effettuata con precisione utilizzando una delle celle analizzate, il PVE300 e il *Parameter Analyzer E5263A*, come descritto in precedenza nel Capitolo 4. È stata quindi impostata l’altezza della matrice ed è stata definita con precisione la corrente da dare a quest’ultima per ottenere 1sun di potenza ottica sulle celle sottoposte a misura.

6.2.1 Stress termico e suddivisione dei dispositivi

Sul secondo set di celle sono state eseguiti 7 cicli di misura completi. Tutte le PSC (incluse quelle non sottoposte a stress termico) sono state misurate alla fine di ciascun passo di stress. Abbiamo scelto degli intervalli di stress termico crescenti in maniera logaritmica (rispettivamente di 4h, 8h, 16h, 30h, 72h) per un totale di 130 ore di stress. I dispositivi sono stati scelti adeguatamente, per permettere un successivo confronto con quelli non sottoposti a stress in temperatura. Per lo stesso motivo tutti i dispositivi sono stati sottoposti anche allo stesso numero di cicli di misura. Le celle sono state tutte misurate una volta subito prima di iniziare lo stress termico (misura 1: *FRESH*), poi sono state misurate alla fine di ogni passo di stress, seguendo gli intervalli da noi prestabiliti. Dopo l'ultimo passo di stress termico da 72h, le PSC sono state misurate e poi conservate all'interno di portacampioni, al buio e a temperatura ambiente di circa 25 °C (condizione di *storage*). Infine un'ultima misura è stata effettuata (misura 7) dopo circa due settimane e mezzo (400 ore di *storage*). Le celle non stressate sono state misurate seguendo gli stessi intervalli di tempo e quando non misurate sono state sempre conservate al buio, ad una temperatura ambiente di circa 25 °C, controllata tramite un condizionatore.

Gli stress termici sono stati realizzati in periodi diversi ma consecutivi:

- 8 celle (5-6-7-8 di tipo B e C) sono state misurate per prime, a partire dal giorno 8 aprile 2016 (a distanza di circa una settimana dall'arrivo dei dispositivi): tra queste, le celle 5B e 5C sono state sottoposte a stress termico ad 80 °C, le celle 8B e 8C sono state sottoposte a stress termico a 100 °C; le altre PSC sono state invece conservate nel portacampioni al buio e a temperatura ambiente (25 °C circa), quando non misurate.
- Altre 8 celle (1-2-3-4 di tipo B e C) sono state misurate a partire dal giorno 15 aprile 2016 (a distanza di due settimane dall'arrivo dei dispositivi): di queste le celle 1B e 1C sono state sottoposte a stress termico a 40 °C, le celle 4B e 4C sono state sottoposte a stress termico a 60 °C; le restanti PSC invece, quando non sottoposte a misura, sono state conservate nel portacampioni al buio e a temperatura ambiente (25 °C circa).

I due run di misura sono stati eseguiti ad una settimana di distanza l'uno dall'altro e hanno seguito gli stessi identici passi (di stress e di misura). Per entrambe le caratterizzazioni una parte dei dispositivi è stata conservata all'interno dei portacampioni, al buio e a temperatura ambiente ed è stata misurata solo in corrispondenza di ogni step di stress termico.

Si è potuto eseguire in questo modo un confronto diretto tra le celle stressate termicamente e quelle mantenute a temperatura ambiente. I tempi di *storage* al buio e a temperatura ambiente per le celle stressate termicamente non sono stati considerati nel calcolo delle ore totali e nei grafici che verranno riportati nei seguenti capitoli: sono quindi state contate solo le effettive ore di stress termico e l'ultimo periodo di *storage* al buio nei portacampioni, uguale per tutte le celle.

Allo stesso modo per tutti i dispositivi non è stato considerato nel conteggio delle ore la durata di un ciclo di misura completo: il tempo necessario per la caratterizzazione completa di una cella è di circa un'ora e mezza, durante la quale il dispositivo resta approssimativamente ad una temperatura compresa tra i 25 °C e i 40 °C (sotto l'illuminazione della matrice LED).

Un riassunto dei tempi di stress e delle date corrispondenti è riportato nella Tabella 6.3 e nella Tabella 6.4.

NUMERO MISURA	DATA DELLA MISURA	ORE dalla PRIMA MISURA	NOTE
Misura 1	08/04/2016	0	prima misura (FRESH)
Misura 2	11/04/2016	4	dopo 4h di stress termico
Misura 3	12/04/2016	12	dopo 8h di stress termico
Misura 4	13/04/2016	28	dopo 16h di stress termico
Misura 5	14/04/2016	58	dopo 30h di stress termico
Misura 6	18/04/2016	130	dopo 72h di stress termico
Misura 7	05/05/2016	530	dopo storage di 400h a ~25 °C

Tabella 6.3: Intervalli di stress per il primo set di celle (5-6-7-8 B/C) stressate a 80 °C e 100 °C o mantenute in storage a temperatura ambiente.

NUMERO MISURA	DATA DELLA MISURA	ORE dalla PRIMA MISURA	NOTE
Misura 1	15/04/2016	0	prima misura (FRESH)
Misura 2	18/04/2016	4	dopo 4h di stress termico
Misura 3	19/04/2016	12	dopo 8h di stress termico
Misura 4	20/04/2016	28	dopo 16h di stress termico
Misura 5	21/04/2016	58	dopo 30h di stress termico
Misura 6	26/04/2016	130	dopo 72h di stress termico
Misura 7	13/05/2016	530	dopo storage di 400h a ~25 °C

Tabella 6.4: Intervalli di stress per il secondo set di celle (1-2-3-4 B/C) stressate a 40 °C e 60 °C o mantenute in storage a temperatura ambiente.

In Figura 6.1 è illustrato uno schema che descrive i principali passi nello stress termico e l'ordine corrispondente a ciascuna misura tra i diversi passi di stress. Ricordiamo che abbiamo eseguito una caratterizzazione completa prima di iniziare lo stress termico (misura 1); in seguito le PSC prestabilite sono state sottoposte ad uno stress termico accelerato, intervallato dalle periodiche caratterizzazioni, per un totale di 130 ore. Alla fine dello stress abbiamo caratterizzato le celle (misura 6) e poi è stata effettuata un'ulteriore misura dopo 400 ore di storage per tutte le celle (misura 7).

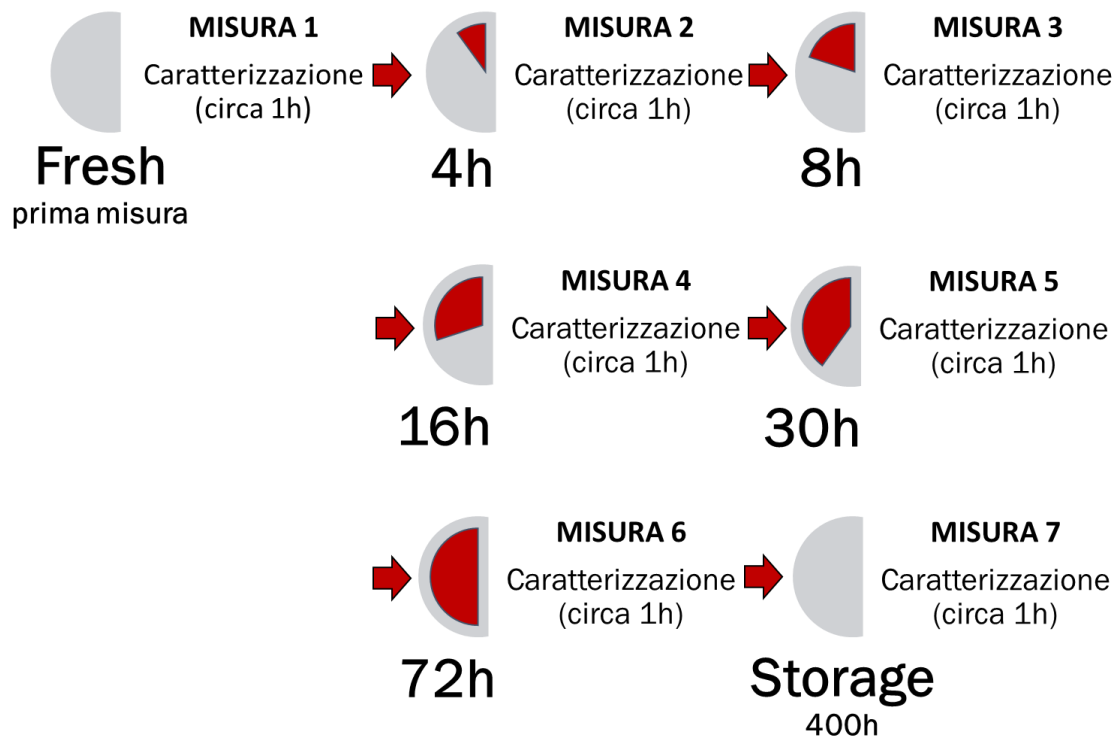


Figura 6.1: Riassunto dei passi di stress termico e caratterizzazione per le celle solari del secondo set. Si evidenzia che viene eseguita una caratterizzazione completa prima di iniziare lo stress termico (misura 1); alla fine invece viene effettuata un'altra misura dopo 400 ore di storage per tutte le celle (misura 7).

6.3 Caratterizzazione delle PSC stressate termicamente a confronto

Quanto riportato nei paragrafi successivi riguarda un confronto tra le principali caratteristiche effettuate sulle celle del secondo set. Si fa riferimento al numero della misura e alle celle secondo la notazione appena introdotta dalla Tabella 6.1 alla Tabella 6.4. Poniamo l'attenzione specialmente su alcuni dei dispositivi, sia stressati termicamente che mantenuti in *storage*, evidenziando le due tipologie di caratterizzazione e i due diversi tipi di incapsulamento utilizzati (con o senza *edge-sealing*). Nei successivi paragrafi in particolare confronteremo le celle 1B, 1C, 4B, 4C, 5B, 5C, 8B e 8C (stressate a diverse temperature) con le celle 6B e 3C (mantenute invece a temperatura ambiente e al buio). All'inizio della caratterizzazione è stata eseguita la misura di EQE ed IQE per tutte le celle (una sola volta) e prima di iniziare lo stress termico è stato eseguito un intero ciclo di caratterizzazione. Quando necessario si è utilizzata una sorgente luminosa calibrata per fornire una potenza $P_i = 100\text{mW}/\text{cm}^2 = 1\text{sun}$ alle PSC analizzate.

6.3.1 Caratteristiche IV

Sono rappresentate alcune caratteristiche IV delle celle analizzate in condizioni di illuminazione con potenza incidente costante pari a $P_i = 1\text{sun}$. Abbiamo impostato la misura per ottenere la caratteristica sia in direzione *forward* (ovvero da -1.5V a 1V) che *reverse* (da 1V a -1.5V), con uno step di tensione pari a $\Delta V = 0.1\text{V}$ e con campionamento di un punto ogni 30s (*Ramp Rate* = 3.3mV/s), come visto in precedenza. Da queste caratteristiche abbiamo ricavato le principali figure di merito delle PSC, riportate in sintesi nelle tabelle alla fine di questo capitolo. La tensione di circuito aperto V_{oc} e la corrente di corto circuito I_{sc} sono state stimate interpolando i dati ottenuti dalle misure, mentre gli altri parametri sono stati ricavati con le formule note dalla teoria, già illustrate nel Capitolo 2. Per il calcolo delle figure di merito è stato utilizzato il corrispondente valore di area attiva per le celle ($A = 1.05\text{cm}^2$).

Sono riportate in grafici diversi le corrispondenti misure *forward* e *reverse* e con diversi colori le misure effettuate ad ogni passo di caratterizzazione per le celle indicate in precedenza (grafici dalla Figura 6.2 alla Figura 6.11). Ricordiamo che solo le celle 1B, 1C, 4B, 4C, 5B, 5C e 8B, 8C sono state sottoposte a stress termico, mentre le restanti celle sono state conservate al buio e a temperatura ambiente (a 25°C circa) quando non sottoposte a caratterizzazione. Nell'ultimo passo invece (tra la misura 6 e la misura 7) tutte le celle sono state conservate al buio e a temperatura ambiente in appositi portacampioni per circa 400 ore.

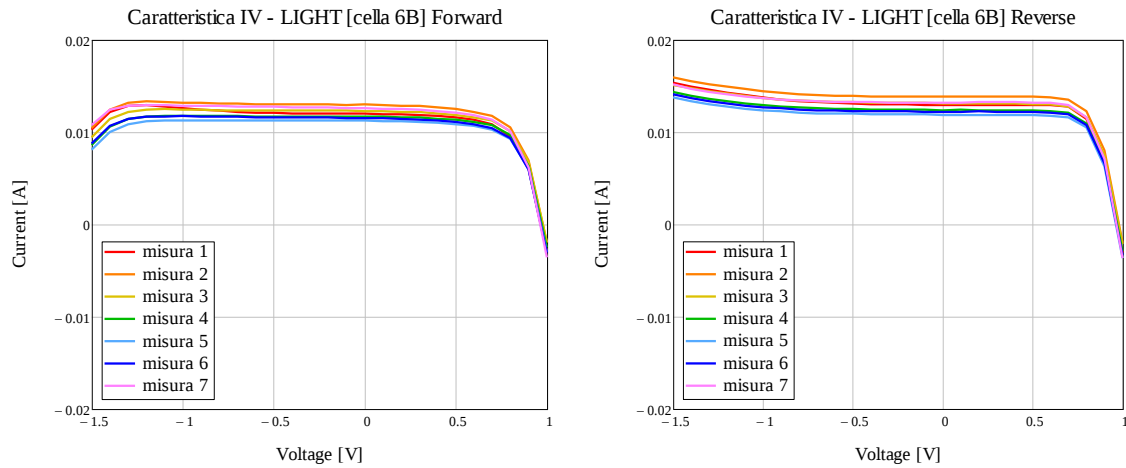


Figura 6.2: Caratteristiche IV in condizioni Light della cella 6B, senza edge-sealing e non stressata termicamente.

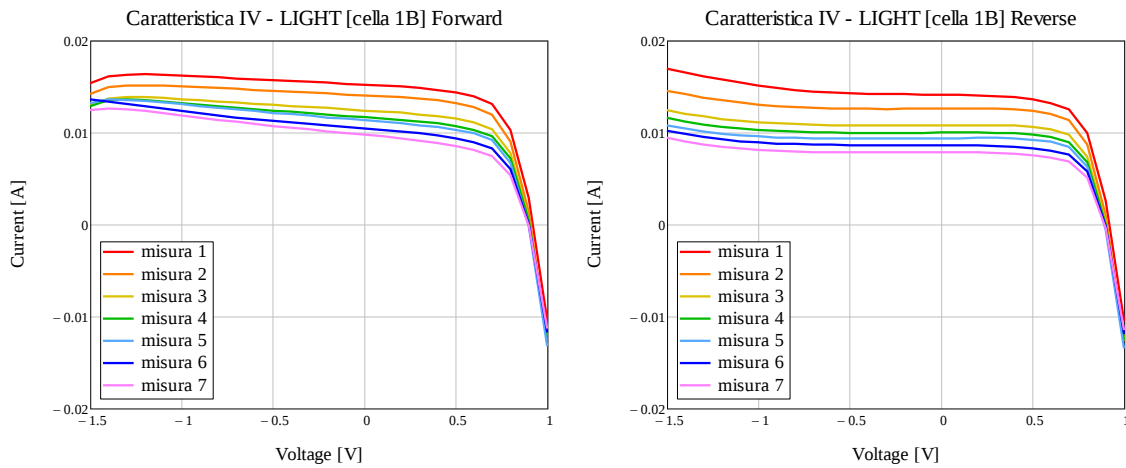


Figura 6.3: Caratteristiche IV in condizioni Light della cella 1B, senza edge-sealing e stressata termicamente a 40°C .

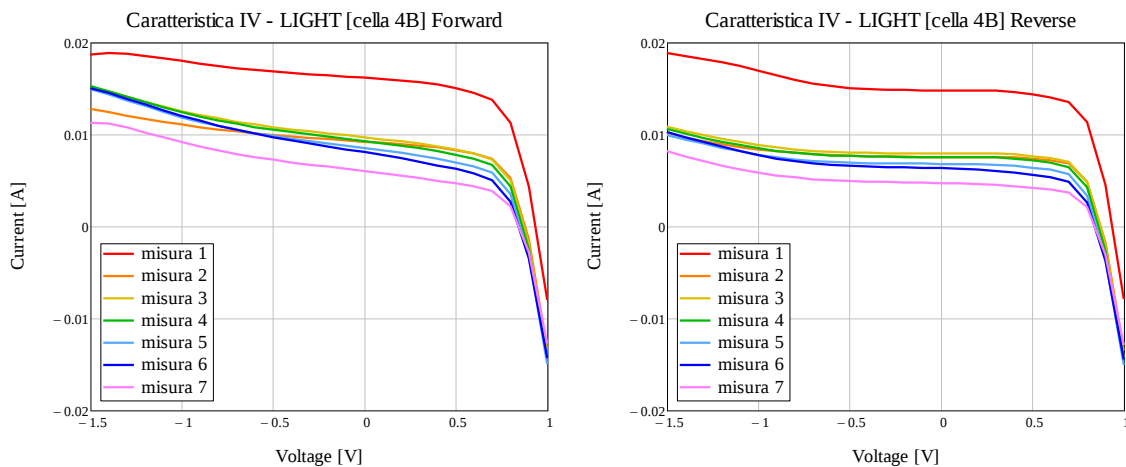


Figura 6.4: Caratteristiche IV in condizioni Light della cella 4B, senza edge-sealing e stressata termicamente a 60°C .

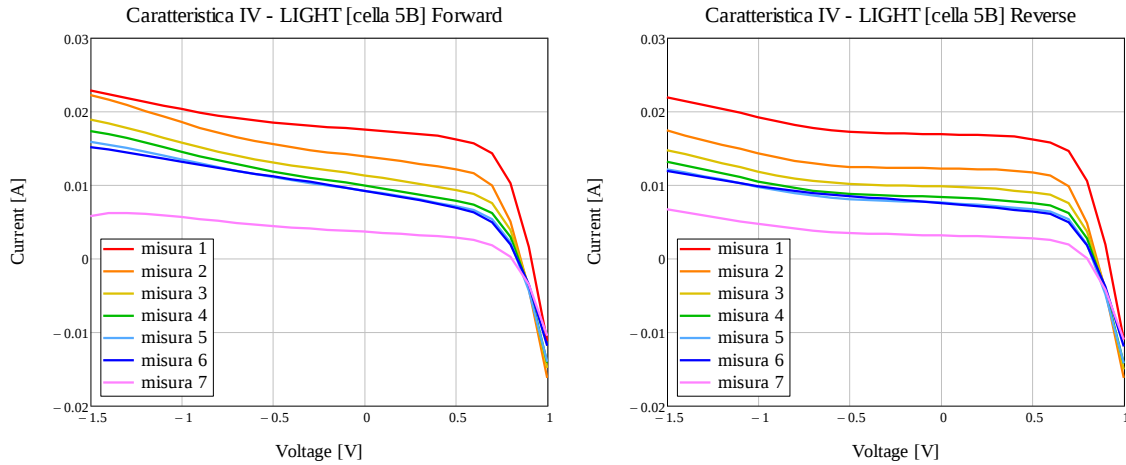


Figura 6.5: Caratteristiche IV in condizioni Light della cella 5B, senza edge-sealing e stressata termicamente ad 80°C .

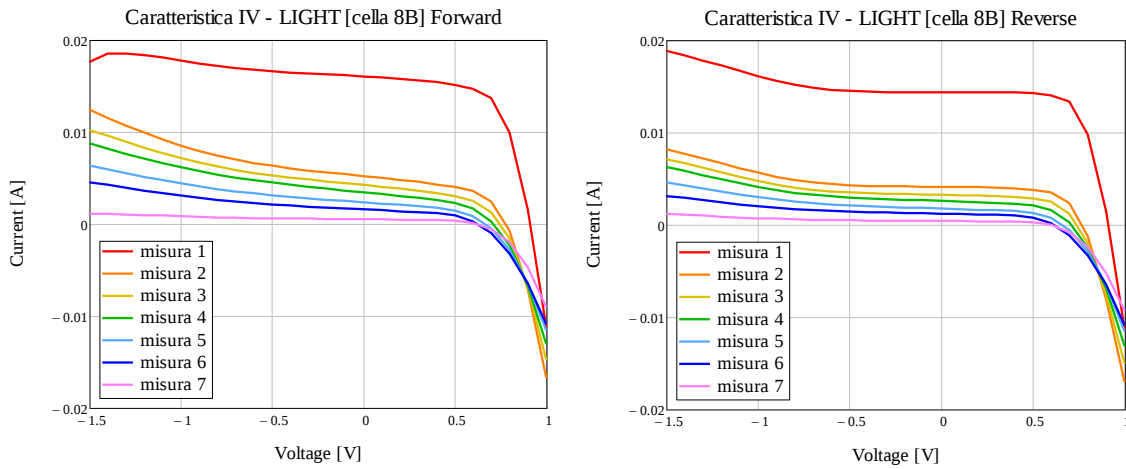


Figura 6.6: Caratteristiche IV in condizioni Light della cella 8B, senza edge-sealing e stressata termicamente a 100°C .

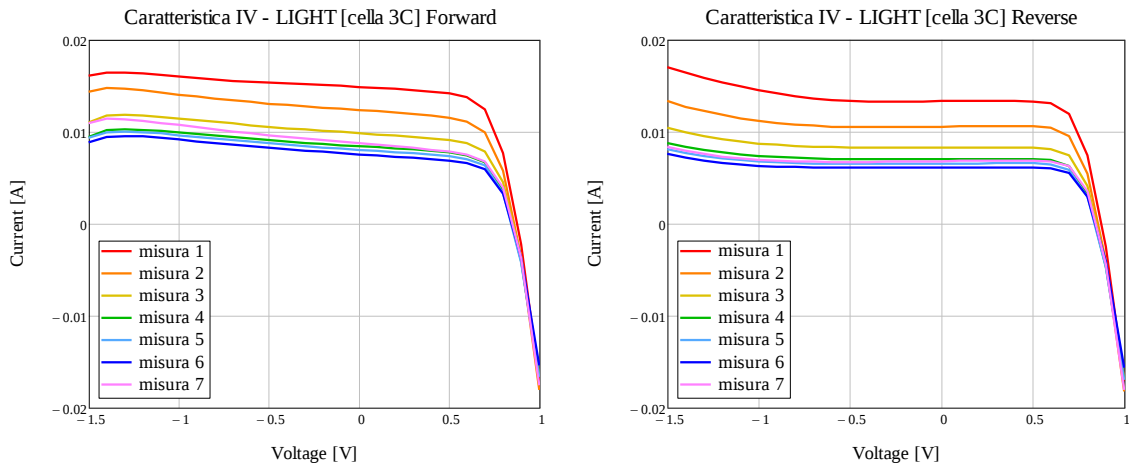


Figura 6.7: Caratteristiche IV in condizioni Light della cella 3C, con edge-sealing e non stressata termicamente.

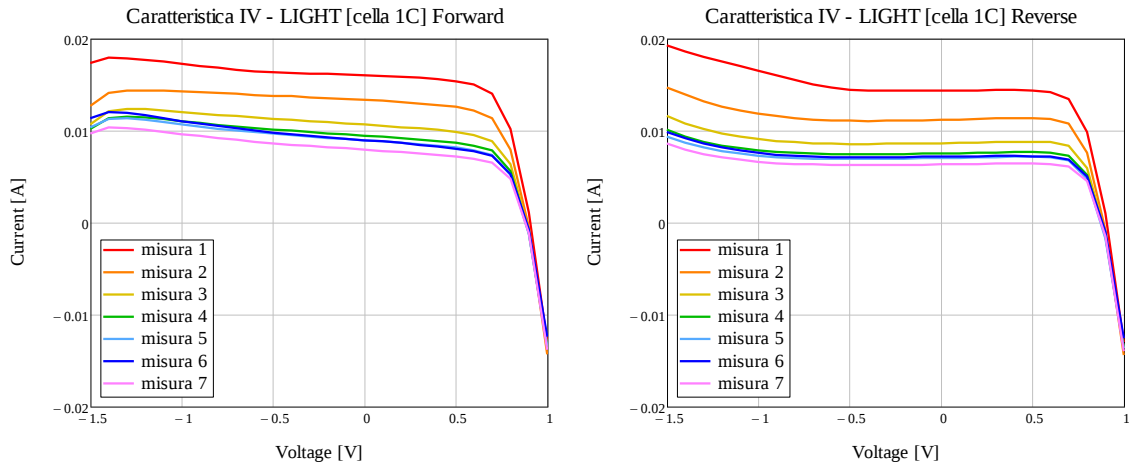


Figura 6.8: Caratteristiche IV in condizioni Light della cella 1C, con edge-sealing e stressata termicamente a 40°C .

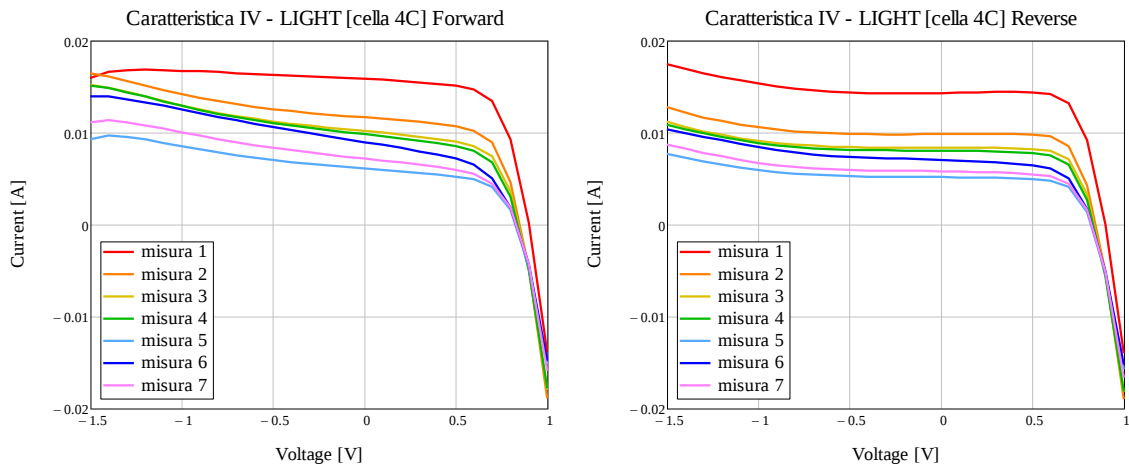


Figura 6.9: Caratteristiche IV in condizioni Light della cella 4C, con edge-sealing e stressata termicamente a 60°C .

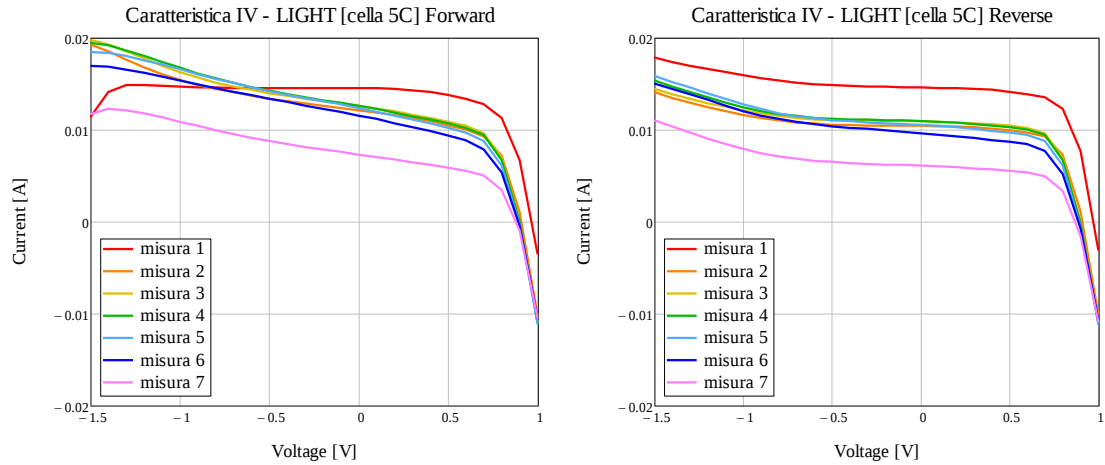


Figura 6.10: Caratteristiche IV in condizioni Light della cella 5C, con edge-sealing e stressata termicamente ad 80°C .

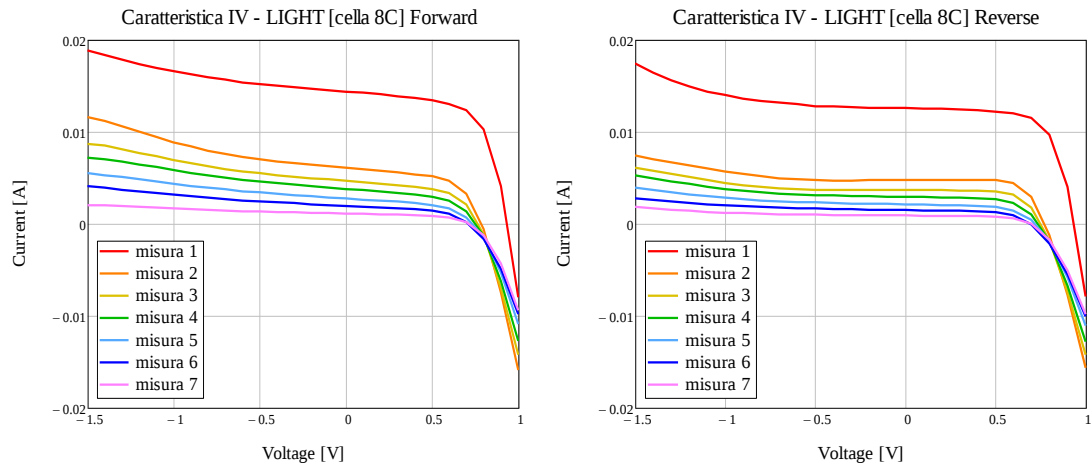


Figura 6.11: Caratteristiche IV in condizioni Light della cella 8C, con edge-sealing e stressata termicamente a 100°C .

Come si può notare dalle coppie di caratteristiche riportate, per tutti i dispositivi si riscontrano solo lievi differenze tra le curve *forward* e *reverse*: nel range operativo (tra 0V e 1V) le due diverse curve presentano una forma molto simile e dal confronto tra le figure di merito estratte da queste caratteristiche la differenza risulta infatti poco rilevante. Per tensioni in inversa molto elevate invece la differenza è più evidente, ma comunque di piccola entità e non influente nel calcolo dei parametri fondamentali per queste celle. Ciò ci permette di affermare che le caratteristiche ottenute sono state effettuate con la cella in condizioni quasi stazionarie e lo stesso vale per i parametri estrapolati.

Dal confronto delle curve nei diversi passi di caratterizzazione possiamo notare chiaramente la variazione nel corso del tempo: la corrente di corto circuito e la tensione di circuito aperto mostrano un andamento sempre decrescente nel tempo per le celle stressate termicamente (tanto maggiore quanto più alta è la temperatura di stress). In tutti questi dispositivi il valore di V_{oc} e I_{sc} continua a abbassarsi in modo graduale proseguendo con lo stress. Per le PSC stressate ad alta temperatura (specialmente quelle a 100 °C) già dopo il primo passo di stress di 4 ore l'efficienza cala notevolmente. Il Fill Factor delle celle cala inizialmente durante i primi passi di stress per le celle stressate ad alta temperatura (80 °C – 100 °C), ma mostra invece un parziale recupero nelle ultime misure (misura 7 dopo lo *storage* di 400 ore).

Per i dispositivi non stressati si ha in generale una minore diminuzione della corrente di corto circuito ed una tensione di circuito aperto e Fill Factor che variano molto poco (in alcuni casi si riscontra anche un aumento di questi valori). Abbiamo notato un migliore comportamento ed una maggiore stabilità delle celle di tipo B (sigillate in modalità standard senza *edge-sealing*) rispetto a quelle di tipo C (sigillate con *edge-sealing*) quando non sottoposte a stress: in particolare i dispositivi di tipo B degradano più lentamente e mantengono dei valori più alti di efficienza se mantenuti a temperatura ambiente. Viceversa per quanto riguarda lo stress in temperatura: in questo caso le celle di tipo C sono più performanti, e sembra che l'aggiunta di un *edge-sealing* nelle PSC riesca a salvaguardarne meglio le proprietà. Le celle di tipo C stressate ad alta temperatura (80 °C – 100 °C) dimostrano infatti un'efficienza lievemente maggiore a fine caratterizzazione, rispetto alle relative celle di tipo B.

Riportiamo nelle pagine successive i confronti e le variazioni dei parametri fondamentali ottenuti dalle celle in relazione al tempo di stress (o *storage*) considerato per ciascuna. Tutte le figure di merito sono riportate relativamente al valore iniziale ottenuto (delta di variazione della tensione di circuito aperto, variazione relativa di corrente di corto circuito, efficienza o Fill Factor). Sono confrontate tra di loro le celle con lo stesso tipo di incapsulamento e diverse temperature di stress (Figura 6.12 e Figura 6.13).

I dispositivi non stressati termicamente mostrano comportamenti lievemente diversi a seconda del tipo di incapsulamento: per la maggior parte delle PSC si evidenzia una diminuzione dei valori delle figure di merito, ma le celle di tipo B (senza *edge-sealing*) presentano una migliore resistenza all'esposizione in aria e a temperatura ambiente (25°C circa), con valori di efficienza che si mantengono più elevati. Tutti i dispositivi non stressati termicamente mostrano comunque un lieve recupero dopo l'ultimo passo (ovvero dopo lo *storage* di 400 ore), con un aumento della I_{SC} , della V_{OC} e dell'efficienza: questo fenomeno in particolare era stato riscontrato anche con il primo set di PSC ricevuto, dove dopo qualche settimana di *storage* alcune delle celle mostravano un aumento di efficienza (Capitolo 5).

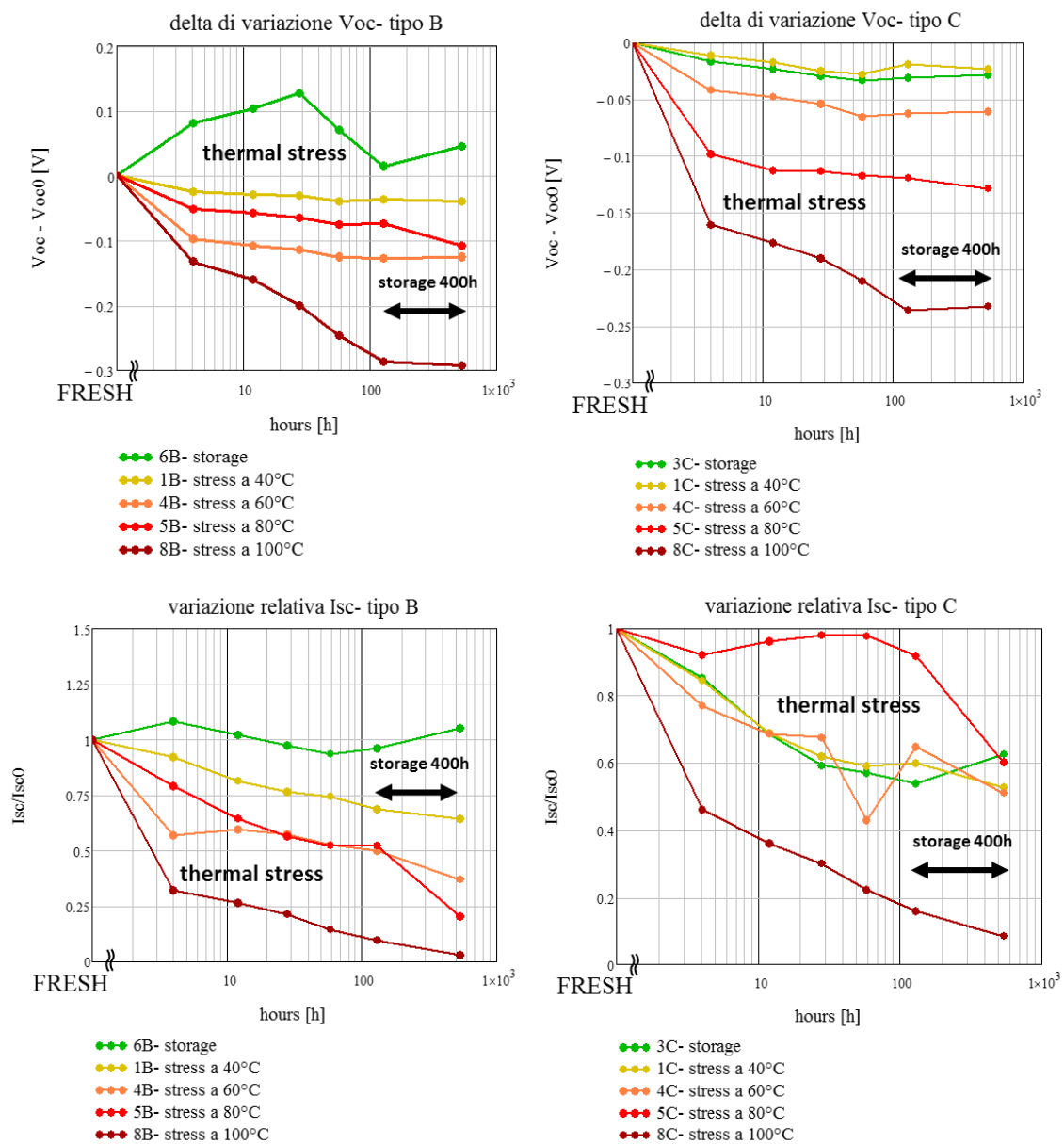


Figura 6.12: Delta di variazione della tensione di circuito aperto ($V_{OC} - V_{OC0}$) e variazione relativa della corrente di cortocircuito (I_{SC} / I_{SC0}) nelle diverse misure in funzione delle ore di stress (o storage).

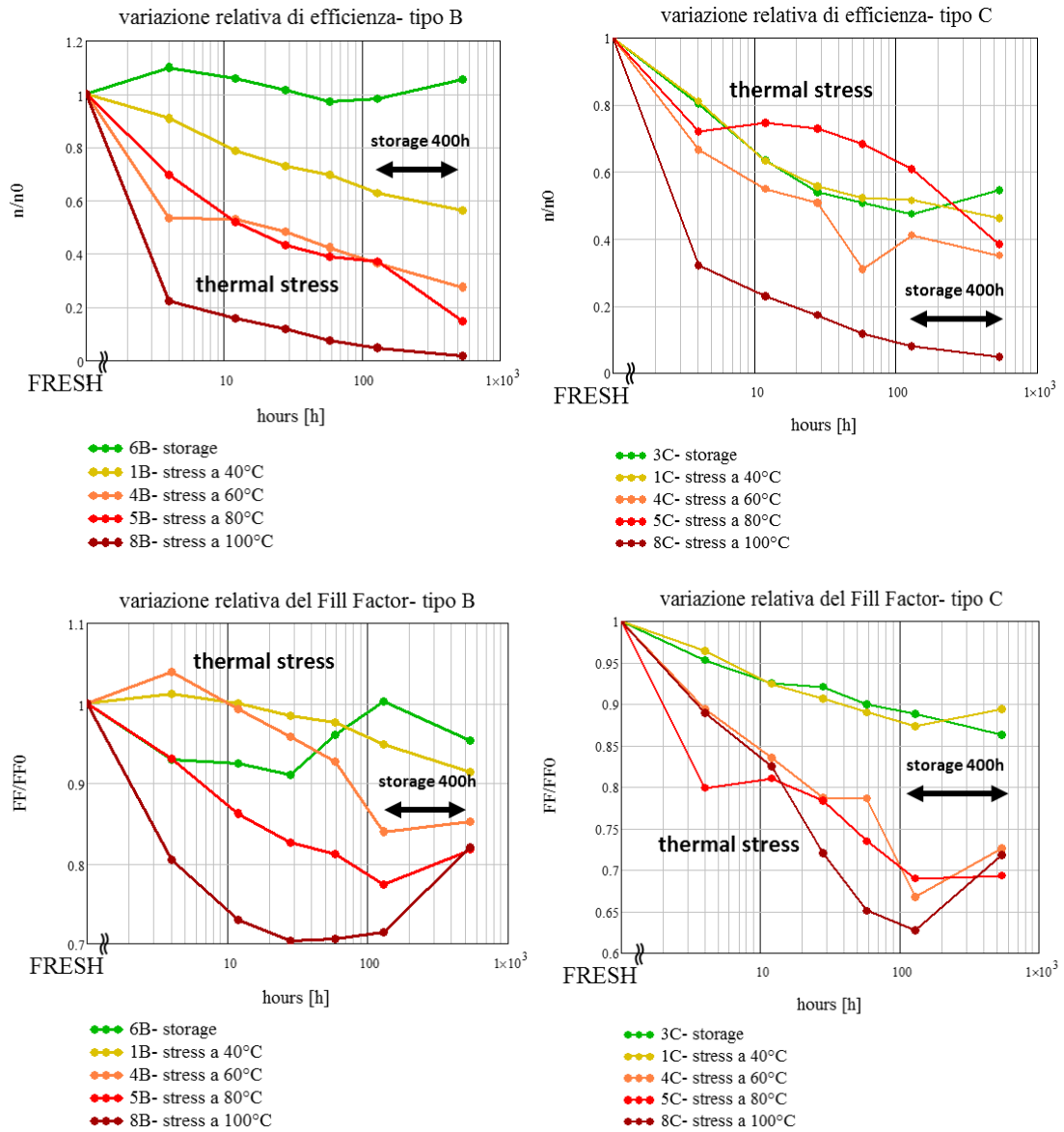


Figura 6.13: Variazione relativa dell'efficienza (η/η_0) e del Fill Factor (FF) nelle diverse misure in funzione delle ore di stress (o storage).

Al contrario quasi tutte le celle stressate termicamente mostrano solo un aumento di Fill Factor nell'ultimo passo di caratterizzazione (dopo 400 ore di *storage* al buio e a temperatura ambiente), in contrasto con quanto avviene per le celle non stressate. Anche per questo motivo nelle celle di tipo C (con *edge-sealing*) lo stress a 40°C sembra incidere meno sulle prestazioni delle celle: in questo caso infatti i parametri evolvono similmente a quanto avviene nei dispositivi non stressati. Per le celle di tipo B si ha invece una differenza più marcata tra le celle non stressate e quelle stressate a 40°C .

Le PSC portate a temperature maggiori (60°C , 80°C e 100°C) mostrano invece una progressiva diminuzione dei valori dei parametri considerati: in questo caso nei dispositivi di tipo B si può chiaramente vedere una correlazione tra il decadimento dei parametri e la temperatura di stress (tanto maggiore è la temperatura e tanto più diminuiscono V_{OC} , I_{SC} ed efficienza), mentre per i dispositivi con *edge-sealing* (tipo C) non evidenziamo in modo altrettanto chiaro questo tipo di correlazione.

6.3.2 Riassunto delle principali figure di merito ottenute

Per tutti i dispositivi l'efficienza calcolata all'inizio della caratterizzazione (misura 1 – celle *FRESH*) era di circa il 10%. Abbiamo notato che per entrambe le tipologie di celle l'efficienza delle celle diminuisce all'aumentare del tempo di stress e solo alcune delle celle non stressate mostrano un recupero parziale dopo le 400 ore di *storage*. In generale l'efficienza delle celle con *edge-sealing* (tipo C) si è dimostrata più bassa rispetto ai dispositivi senza (tipo B), in particolare per quanto riguarda le celle non stressate in temperatura o stressate a bassa temperatura (40°C): queste hanno infatti mostrato un decadimento maggiore per le celle di tipo C. Per i dispositivi sottoposti a stress a più alta temperatura (in particolare 60°C e 80°C) invece le celle con aggiunta di *edge-sealing* hanno dimostrato migliori performance ed una maggiore efficienza finale se paragonate alle corrispondenti celle di tipo B stressate. In ogni caso portare le celle fino a 100°C di temperatura provoca, in entrambe le tipologie di incapsulamento, un decadimento dell'efficienza molto rilevante: già dopo le prime 4 ore di stress i dispositivi passano da un rendimento attorno all'8% a valori al di sotto del 2%, per poi arrivare allo 0.5% alla fine dell'ultima misura (misura 7). L'aggiunta di *edge-sealing* non garantisce quindi una migliore tenuta ad una così alta temperatura e le due diverse tipologie di celle si deteriorano velocemente ed in modo analogo. I grafici in Figura 6.14 e Figura 6.15 riportano il confronto tra le efficienze assolute di tutte le celle analizzate, ricavate dalle caratteristiche IV LIGHT sia forward che reverse: dal confronto tra queste si può notare come le differenze riscontrate tra i parametri *forward* e *reverse* siano minime, motivo per cui considereremo come indicativi solo i valori ottenuti dalle caratteristiche IV forward. Infine si riportano delle tabelle riassuntive con tutti i valori delle figure di merito ricavati per le celle considerate, ricavati dalle caratteristiche IV di tipo *forward* in condizioni LIGHT (dalla Tabella 6.5 alla Tabella 6.14).

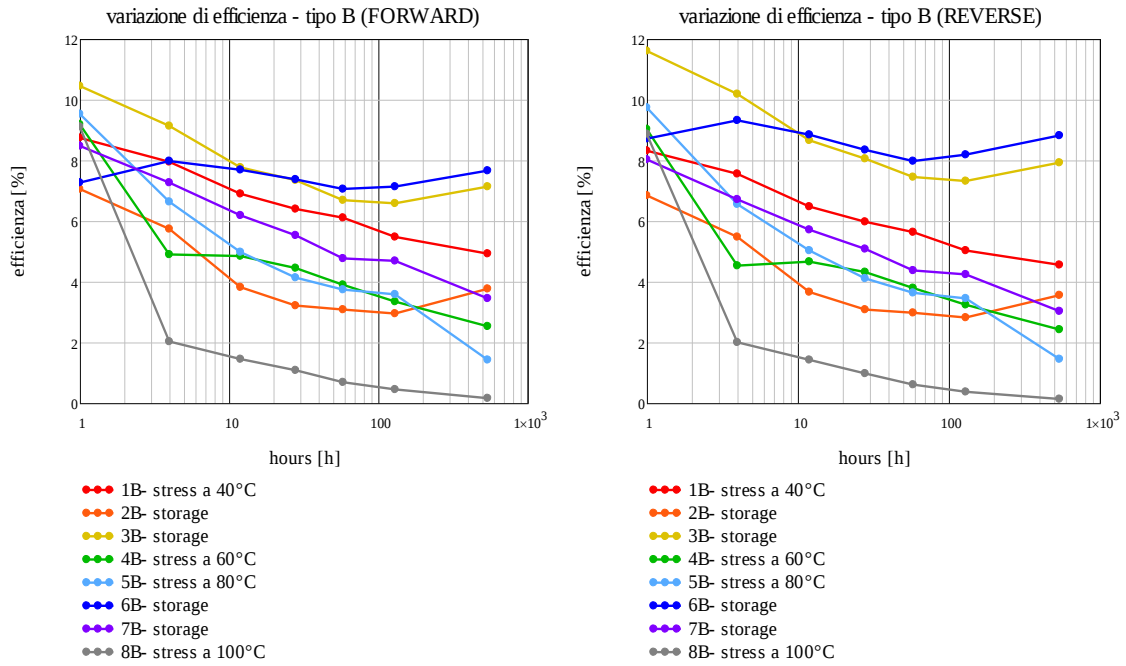


Figura 6.14: Confronto tra le efficienze assolute di tutte le celle di tipo B (senza edge-sealing), ottenute dalle caratteristiche IV LIGHT in forward e reverse.

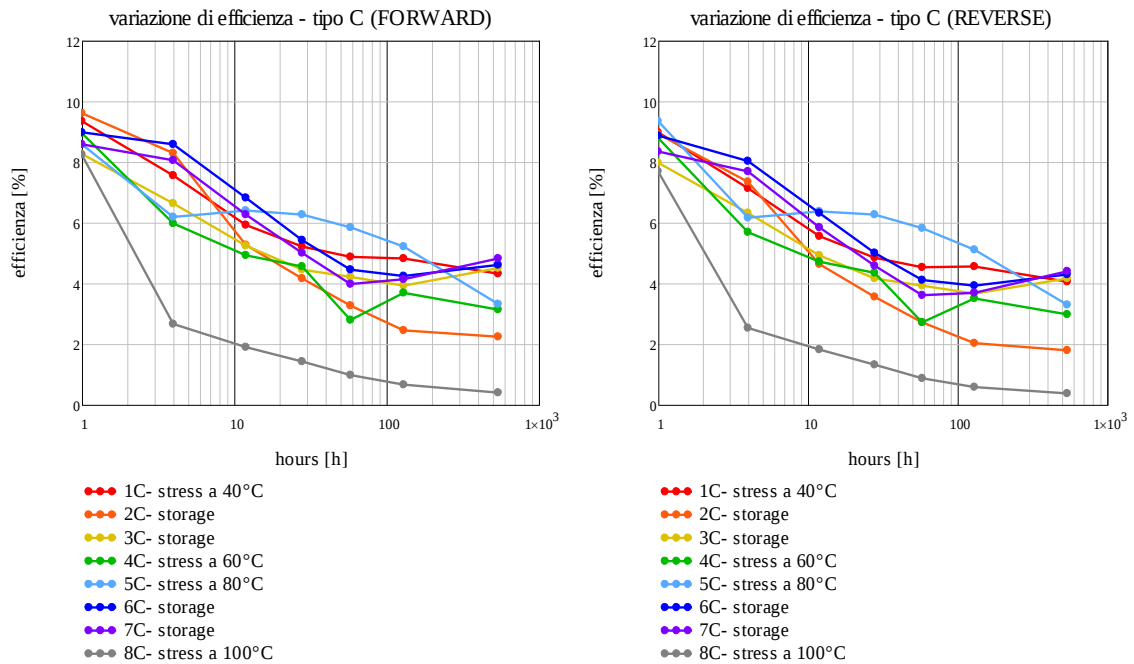


Figura 6.15: Confronto tra le efficienze assolute di tutte le celle di tipo C (con edge-sealing), ottenute dalle caratteristiche IV LIGHT in forward e reverse.

CELLA 6B – storage a 25 °C

misura	V _{oc} [V]	I _{sc} [mA]	J _{sc} [mA/cm ²]	P _{max} [mW/cm ²]	Fill Factor [%]	η [%]
1	0.895	11.965	11.395	7.264	71.193	7.264
2	0.977	12.960	12.343	7.985	66.207	7.985
3	0.998	12.270	11.686	7.684	65.863	7.684
4	1.023	11.670	11.114	7.366	64.810	7.366
5	0.967	11.208	10.675	7.061	68.411	7.061
6	0.910	11.520	10.971	7.127	71.408	7.127
7	0.942	12.580	11.981	7.657	67.880	7.657

Tabella 6.5: Figure di merito della cella 6B ricavate dalla caratteristica IV forward.

CELLA 1B – stress a 40 °C

misura	V _{oc} [V]	I _{sc} [mA]	J _{sc} [mA/cm ²]	P _{max} [mW/cm ²]	Fill Factor [%]	η [%]
1	0.937	15.190	14.467	8.743	64.517	8.743
2	0.913	14.015	13.348	7.950	65.257	7.950
3	0.907	12.375	11.786	6.900	64.543	6.900
4	0.906	11.655	11.100	6.386	63.484	6.386
5	0.898	11.315	10.776	6.096	63.022	6.096
6	0.900	10.435	9.938	5.475	61.199	5.475
7	0.898	9.749	9.285	4.917	58.994	4.917

Tabella 6.6: Figure di merito della cella 1B ricavate dalla caratteristica IV forward.

CELLA 4B – stress a 60 °C

misura	V _{oc} [V]	I _{sc} [mA]	J _{sc} [mA/cm ²]	P _{max} [mW/cm ²]	Fill Factor [%]	η [%]
1	0.973	16.150	15.381	9.173	61.269	9.173
2	0.876	9.191	8.753	4.883	63.683	4.883
3	0.866	9.666	9.206	4.852	60.875	4.852
4	0.859	9.272	8.831	4.456	58.731	4.456
5	0.848	8.505	8.100	3.904	56.824	3.904
6	0.847	8.063	7.679	3.346	51.475	3.346
7	0.849	5.995	5.710	2.534	52.259	2.534

Tabella 6.7: Figure di merito della cella 4B ricavate dalla caratteristica IV forward.

CELLA 5B – stress a 80 °C

misura	V _{oc} [V]	I _{sc} [mA]	J _{sc} [mA/cm ²]	P _{max} [mW/cm ²]	Fill Factor [%]	η [%]
1	0.915	17.530	16.695	9.533	62.417	9.533
2	0.864	13.855	13.195	6.631	58.161	6.631
3	0.858	11.295	10.757	4.971	53.862	4.971
4	0.850	9.916	9.444	4.139	51.584	4.139
5	0.840	9.213	8.775	3.740	50.745	3.740
6	0.842	9.204	8.765	3.567	48.335	3.567
7	0.807	3.612	3.440	1.417	51.040	1.417

Tabella 6.8: Figure di merito della cella 5B ricavate dalla caratteristica IV forward.

CELLA 8B – stress a 100 °C

misura	V _{oc} [V]	I _{sc} [mA]	J _{sc} [mA/cm ²]	P _{max} [mW/cm ²]	Fill Factor [%]	η [%]
1	0.913	16.030	15.267	9.117	65.380	9.117
2	0.781	5.196	4.949	2.034	52.607	2.034
3	0.753	4.210	4.010	1.441	47.756	1.441
4	0.714	3.432	3.268	1.075	46.020	1.075
5	0.667	2.338	2.227	0.686	46.214	0.686
6	0.626	1.559	1.485	0.435	46.755	0.435
7	0.622	0.484	0.461	0.154	53.666	0.154

Tabella 6.9: Figure di merito della cella 8B ricavate dalla caratteristica IV forward.

CELLA 3C – storage a 25 °C

misura	V _{oc} [V]	I _{sc} [mA]	J _{sc} [mA/cm ²]	P _{max} [mW/cm ²]	Fill Factor [%]	η [%]
1	0.887	14.875	14.167	8.260	65.737	8.260
2	0.870	12.345	11.757	6.619	64.688	6.619
3	0.864	9.822	9.354	5.242	64.848	5.242
4	0.858	8.422	8.021	4.460	64.813	4.460
5	0.854	8.028	7.646	4.199	64.271	4.199
6	0.856	7.535	7.177	3.918	63.769	3.918
7	0.859	8.724	8.309	4.502	63.085	4.502

Tabella 6.10: Figure di merito della cella 3C ricavate dalla caratteristica IV forward.

CELLA 1C – stress a 40 °C

misura	V _{oc} [V]	I _{sc} [mA]	J _{sc} [mA/cm ²]	P _{max} [mW/cm ²]	Fill Factor [%]	η [%]
1	0.905	16.035	15.271	9.337	67.534	9.337
2	0.894	13.350	12.714	7.560	66.478	7.560
3	0.888	10.630	10.124	5.908	65.715	5.908
4	0.881	9.446	8.996	5.202	65.672	5.202
5	0.878	8.937	8.511	4.878	65.280	4.878
6	0.886	8.953	8.526	4.813	63.719	4.813
7	0.882	7.923	7.546	4.313	64.778	4.313

Tabella 6.11: Figure di merito della cella 1C ricavate dalla caratteristica IV forward.

CELLA 4C – stress a 60 °C

misura	V _{oc} [V]	I _{sc} [mA]	J _{sc} [mA/cm ²]	P _{max} [mW/cm ²]	Fill Factor [%]	η [%]
1	0.901	15.825	15.071	8.950	65.884	8.950
2	0.860	11.660	11.105	5.966	62.488	5.966
3	0.854	10.140	9.657	4.918	59.616	4.918
4	0.848	9.819	9.351	4.550	57.401	4.550
5	0.836	6.111	5.820	2.791	57.355	2.791
6	0.839	8.953	8.526	3.693	51.647	3.693
7	0.841	7.160	6.820	3.137	54.719	3.137

Tabella 6.12: Figure di merito della cella 4C ricavate dalla caratteristica IV forward.

CELLA 5C – stress a 80 °C

misura	V _{oc} [V]	I _{sc} [mA]	J _{sc} [mA/cm ²]	P _{max} [mW/cm ²]	Fill Factor [%]	η [%]
1	1.013	14.475	13.786	8.583	61.470	8.583
2	0.915	12.115	11.538	6.191	58.659	6.191
3	0.900	12.590	11.990	6.406	59.345	6.406
4	0.900	12.580	11.981	6.264	58.098	6.264
5	0.896	12.350	11.762	5.850	55.519	5.850
6	0.894	11.535	10.986	5.221	53.174	5.221
7	0.885	7.288	6.941	3.314	53.969	3.314

Tabella 6.13: Figure di merito della cella 5C ricavate dalla caratteristica IV forward.

CELLA 8C – stress a 100 °C

misura	V _{oc} [V]	I _{sc} [mA]	J _{sc} [mA/cm ²]	P _{max} [mW/cm ²]	Fill Factor [%]	η [%]
1	0.949	14.365	13.681	8.247	63.512	8.247
2	0.789	6.075	5.786	2.662	58.329	2.662
3	0.773	4.655	4.434	1.903	55.529	1.903
4	0.759	3.782	3.601	1.424	52.096	1.424
5	0.739	2.740	2.609	0.970	50.305	0.970
6	0.713	1.946	1.853	0.669	50.629	0.669
7	0.717	1.099	1.047	0.407	54.314	0.407

Tabella 6.14: Figure di merito della cella 8C ricavate dalla caratteristica IV forward.

6.3.3 OCVD (Open-Circuit Voltage Decay)

Abbiamo eseguito la caratteristica OCVD (*Open-Circuit Voltage Decay*) sulle PSC, suddivisa, come già visto nel Capitolo 4, in due fasi consecutive:

- Fase di *Filling*: illuminazione della cella con potenza $P_i = 1\text{sun}$ per un tempo $t_f = 180\text{s}$, in condizioni di circuito aperto;
- Fase di *Sensing*: in assenza di *bias* luminoso, misura della tensione di circuito aperto della cella per un tempo totale $t_s = 500\text{s}$.

La misura OCVD è stata effettuata su tutti i dispositivi ad ogni ciclo di misura (all'inizio e dopo ciascun passo di stress termico). Nelle seguenti figure riportiamo le misure effettuate sulle celle indicate in precedenza, a confronto tra loro. Nella misura si campiona la tensione di circuito aperto in entrambe le fasi, tuttavia per una maggiore chiarezza dei risultati si riporta solo la seconda fase della misura (*Sensing*) in scala semilogaritmica. Ciò permette di definire più chiaramente i fenomeni che caratterizzano i dispositivi, in particolare le diverse pendenze che caratterizzano le misure OCVD.

Nei grafici seguenti (dalla Figura 6.16 alla Figura 6.20) è mostrato l'andamento nel corso del tempo della misura OCVD per ciascuna cella: le diverse misure sono sovrapposte per permettere un migliore confronto e mostrare gli effetti dello stress in temperatura o dello *storage* a temperatura ambiente. In quasi tutti i dispositivi considerati, lo stress in temperatura abbassa la tensione di circuito aperto V_{oc} rispetto al valore iniziale, fino a circa 0.3V nel caso peggiore (celle stressate a 100°C). Questo fenomeno è stato già individuato nell'analisi delle caratteristiche IV (Figura 6.12) ed è indicativo del fatto che l'alta temperatura incrementa la ricombinazione della carica fotogenerata all'interno delle celle. In generale si può notare che le celle con *edge-sealing* mostrano un decadimento della tensione di circuito aperto più lento rispetto alle altre PSC: di conseguenza l'*edge-sealing* sembra poter incrementare il tempo di vita dei portatori fotogenerati e garantire una maggiore efficienza.

Dalla Figura 6.16 si può notare che il dispositivo senza *edge-sealing* (cella 6B) mostra un iniziale recupero di V_{oc} per poi stabilizzarsi, mentre al contrario ciò non avviene nella cella 3C con *edge-sealing*, in cui la tensione V_{oc} decresce in modo analogo a quanto avviene per la cella 1C, stressata a 40°C . In entrambi i casi per le celle di tipo C si ha un parziale recupero della tensione di circuito aperto nell'ultima misura effettuata (dopo lo *storage* di 400 ore), in linea a quanto visto con dai parametri ricavati dalle caratteristiche IV stabilizzate, illustrate nel precedente paragrafo.

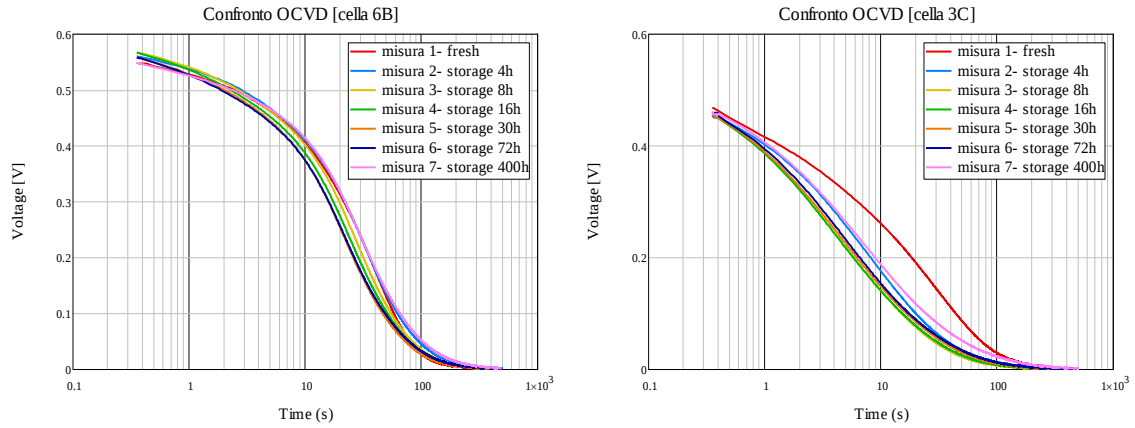


Figura 6.16: Caratteristiche OCVD ottenute nei diversi passi di misura per le celle 6B e 3C, mantenute a temperatura ambiente e al buio in appositi portacampioni.

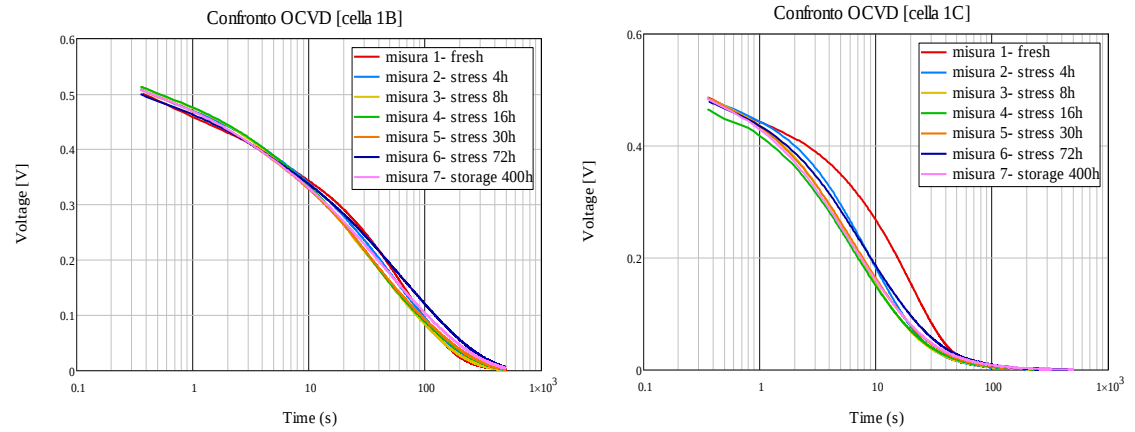


Figura 6.17: Caratteristiche OCVD ottenute nei diversi passi di misura per le celle 1B e 1C, stressate termicamente a 40 °C.

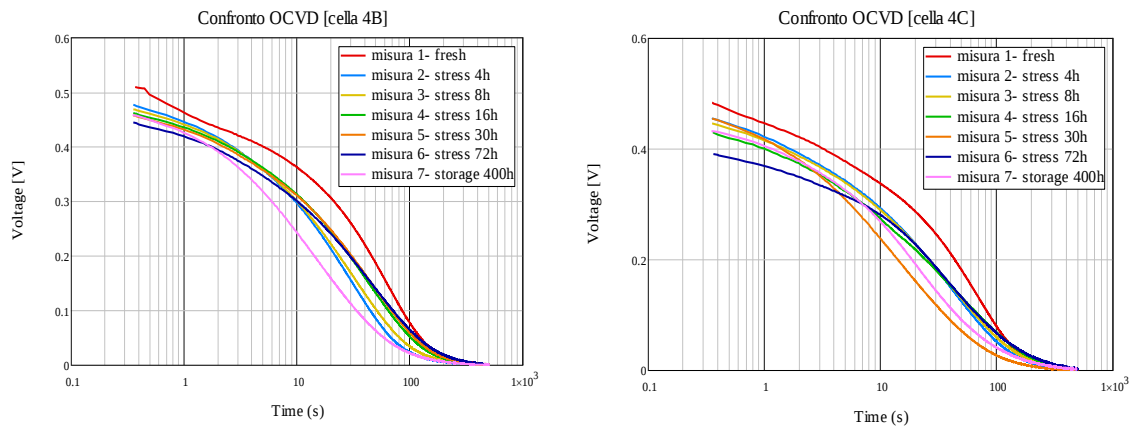


Figura 6.18: Caratteristiche OCVD ottenute nei diversi passi di misura per le celle 4B e 4C, stressate termicamente a 60 °C.

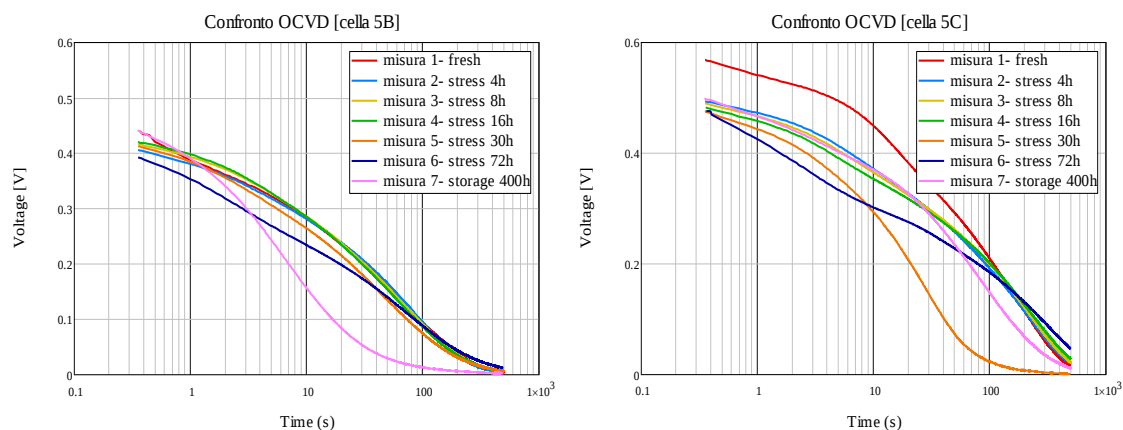


Figura 6.19: Caratteristiche OCVD ottenute nei diversi passi di misura per le celle 5B e 5C, stressate termicamente a 80 °C.

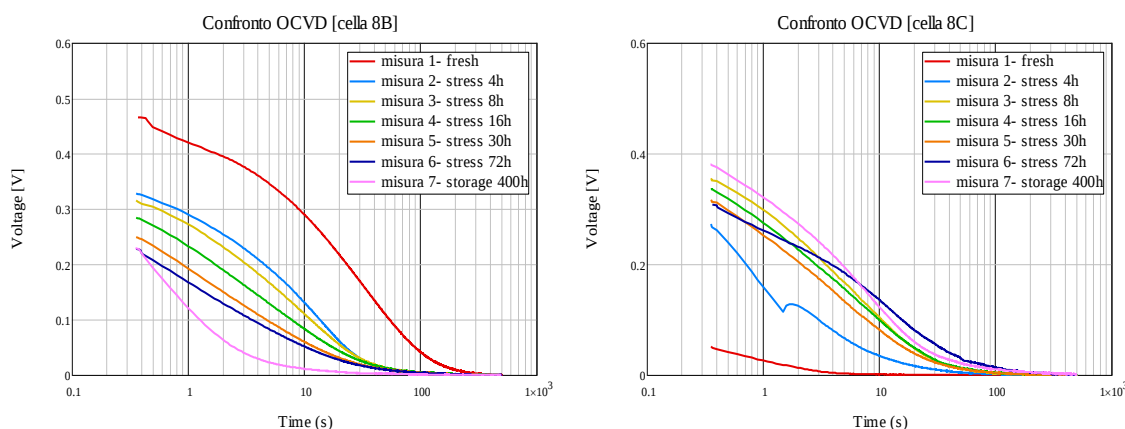


Figura 6.20: Caratteristiche OCVD ottenute nei diversi passi di misura per le celle 8B e 8C, stressate termicamente a 100 °C.

La misura OCVD permette di ricavare informazioni sul tempo di vita dei portatori fotogenerati nella cella e di conseguenza sulla ricombinazione di questi ultimi. Monitorando il transitorio della V_{OC} (cioè analizzando il decadimento della tensione di circuito aperto dalla condizione di equilibrio sotto illuminazione fino alla condizione di equilibrio della cella al buio) si può infatti stimare il tempo di vita τ_{OCVD} dei portatori fotogenerati (28) tramite la formula:

$$\tau_{OCVD} = \frac{k_B T}{q} \cdot \left(\frac{dV_{OCVD}}{dt} \right)^{-1}$$

dove k_B è la costante di Boltzmann, T è la temperatura della cella in kelvin (per il calcolo abbiamo considerato $T = 300K$), q è la carica elementare, dV_{OCVD}/dt la pendenza della caratteristica OCVD considerata. Abbiamo stimato il tempo di vita dei portatori nei diversi dispositivi: riportiamo nella Figura 6.21 e nella Figura 6.22 l'andamento dei valori ottenuti per le costanti di tempo in funzione delle ore di misura (in ascissa sono riportate le ore stress o storage per le celle misurate, in ordinata il valore delle costanti di tempo τ_{OCVD} calcolate).

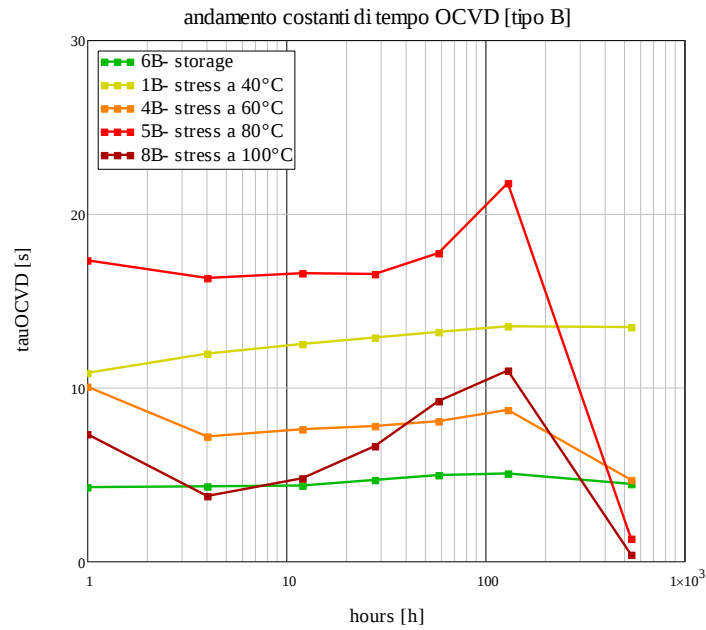


Figura 6.21: Andamento delle costanti di tempo relative alle caratteristiche OCVD per le diverse celle considerate di tipo B, in funzione delle ore di stress/storage.

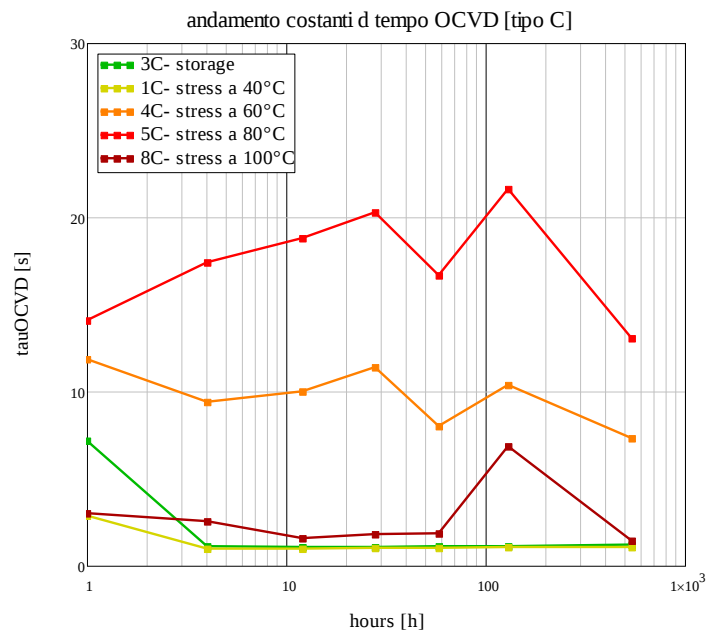


Figura 6.22: Andamento delle costanti di tempo relative alle caratteristiche OCVD per le diverse celle considerate di tipo C, in funzione delle ore di stress/storage.

Il valore delle costanti di tempo ricavate per i vari dispositivi resta compreso nel range tra 1sec e 20sec: il valore di τ_{OCVD} tende a variare molto poco per i dispositivi mantenuti a temperature più basse (in storage a 25 °C o stressati a 40 °C), mentre oscilla molto di più quando le PSC sono stressate ad alte temperature (sopra i 60 °C), con una lieve tendenza ad aumentare durante il periodo di stress termico. Tuttavia, dopo 400 ore di storage, si ha una forte diminuzione di questo valore.

6.3.4 ABVD (Applied Bias Voltage Decay)

Abbiamo effettuato per ogni ciclo di caratterizzazione una misura ABVD (*Applied Bias Voltage Decay*) sulle celle. Anche questa misura è suddivisa in due fasi tra loro consecutive, in sintesi:

- Fase di *Filling*: alla cella, mantenuta al buio, viene applicata una tensione pari a 0.9V per un tempo $t_f = 180\text{s}$;
- Fase di *Sensing*: il *bias* di tensione applicato alla cella viene rimosso e si misura la tensione ai capi della cella per un tempo $t_s = 500\text{s}$.

Nelle seguenti figure riportiamo le misure effettuate sulle celle (in scala semilogaritmica) a confronto tra loro per ogni step di misura. Si riporta solo la seconda fase della misura (*Sensing*), come fatto in precedenza. Per ciascuna cella è mostrato l'andamento nel corso del tempo (dopo ciascuno step di stress) della tensione di circuito aperto: le diverse curve sono sovrapposte per permettere un confronto diretto e valutare gli effetti dello stress accelerato in temperatura o dello *storage* in aria a temperatura ambiente.

Si può notare anche in questo caso che lo stress in temperatura abbassa la tensione di circuito aperto dei dispositivi (come evidenziato dalle caratteristiche IV e OCVD): l'alta temperatura incrementa quindi la ricombinazione anche della carica iniettata all'interno delle celle, oltre che di quella fotogenerata. Dalla Figura 6.23 si evidenzia che il dispositivo senza *edge-sealing* (cella 6B) mostra un iniziale recupero di V_{oc} , mentre ciò non avviene nella cella 3C con *edge-sealing*, in cui la tensione V_{oc} decade in modo analogo a quanto avviene per la cella 1C, stressata a 40°C . Ciò è in linea con quanto visto nelle misure di tipo OCVD. Anche in questo caso la differenza tra celle non stressate e le celle stressate a bassa temperatura (40°C) è più evidente nelle celle di tipo B, la cui caratteristica ABVD cambia visibilmente tra la cella non stressata e quelle sottoposte a temperature più elevate di stress (Figura 6.24, Figura 6.25, Figura 6.26). Per le celle con aggiunta di *edge-sealing* (tipo C) invece tale differenza si manifesta maggiormente per le celle stressate ad alta temperatura (oltre i 60°C). Alle alte temperature ($80^\circ\text{C} - 100^\circ\text{C}$) non è possibile trovare una chiara relazione tra temperatura di stress e l'evoluzione delle curve ABVD, che risultano diverse a seconda della tipologia di celle (con o senza *edge-sealing*) e mostrano differenti pendenze nel corso delle varie caratterizzazioni.

In generale si può osservare che l'andamento delle curve ABVD segue abbastanza similmente quello delle OCVD, fatta eccezione per una diversa forma della parte centrale delle misure ABVD: osservando le caratteristiche, in particolar modo quelle relative alle PSC stressate ad alte temperature (Figura 6.26 e Figura 6.27), si può infatti notare la presenza di una doppia pendenza nel decadimento della tensione di circuito aperto, accompagnata da un *plateau* che risulta sempre più evidente all'aumentare del tempo di stress termico.

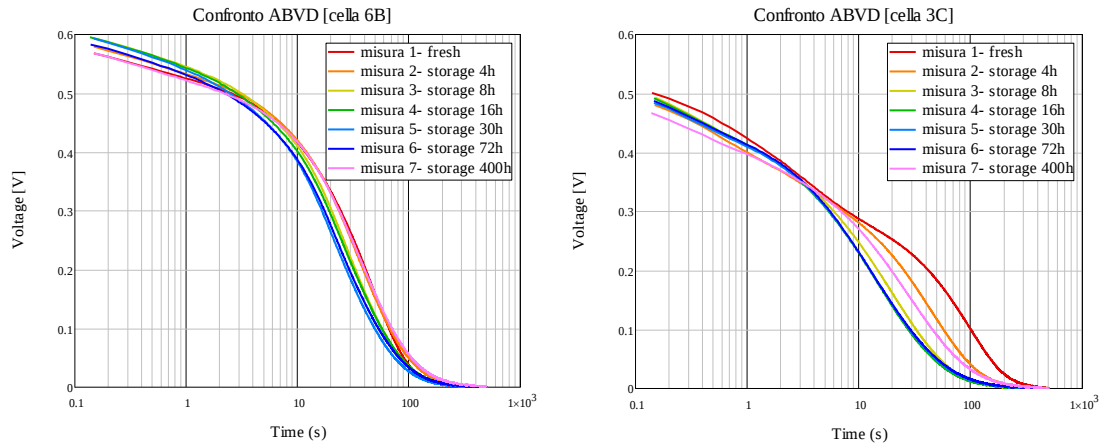


Figura 6.23: Caratteristiche ABVD ottenute nei diversi passi di misura per le celle 6B e 3C, mantenute a temperatura ambiente e al buio in appositi portacampioni.

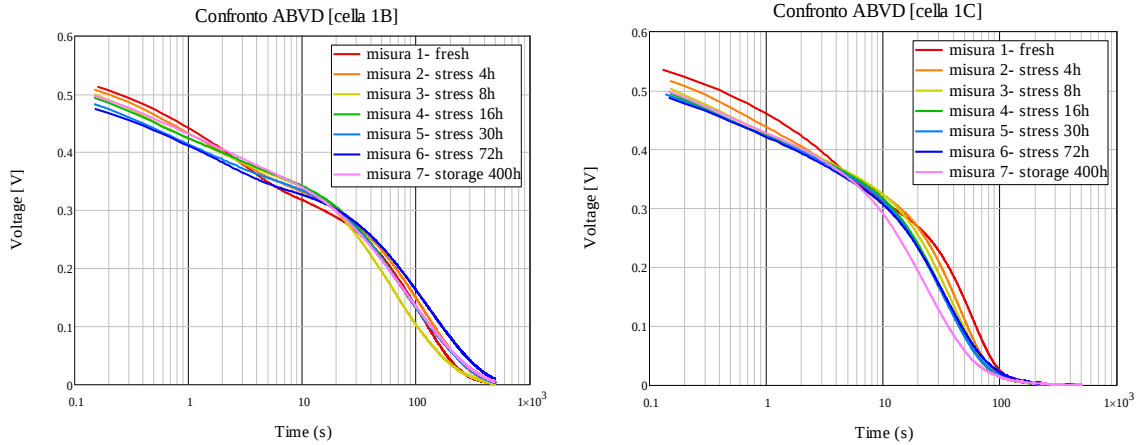


Figura 6.24: Caratteristiche ABVD ottenute nei diversi passi di misura per le celle 1B e 1C, stressate termicamente a 40°C .

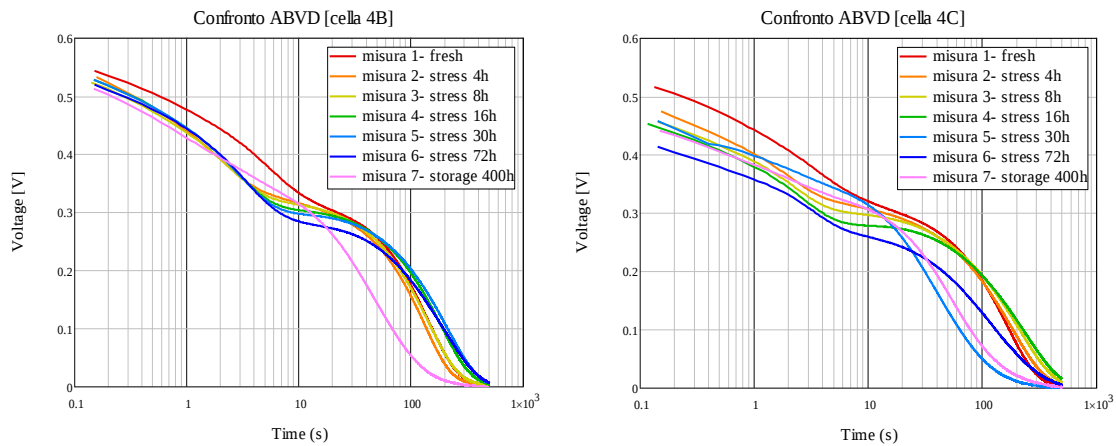


Figura 6.25: Caratteristiche ABVD ottenute nei diversi passi di misura per le celle 4B e 4C, stressate termicamente a 60°C .

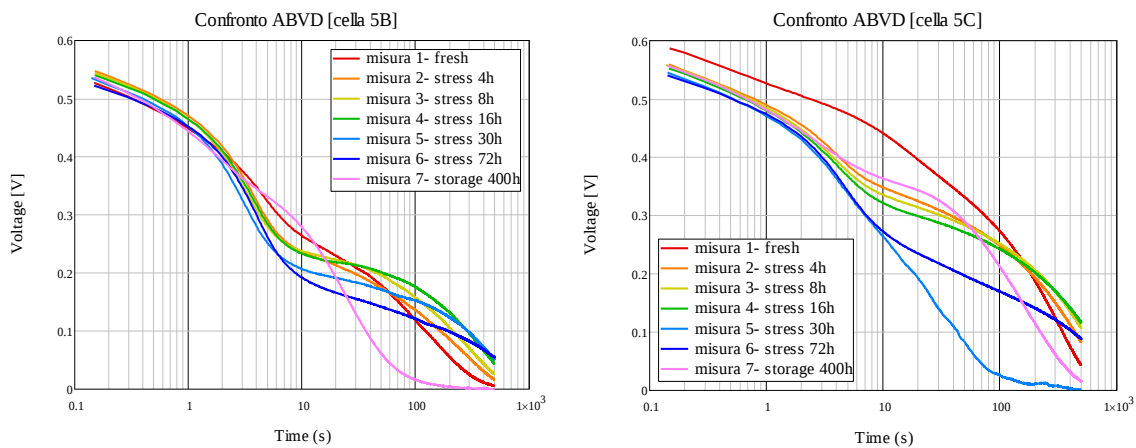


Figura 6.26: Caratteristiche ABVD ottenute nei diversi passi di misura per le celle 5B e 5C, stressate termicamente a 80°C .

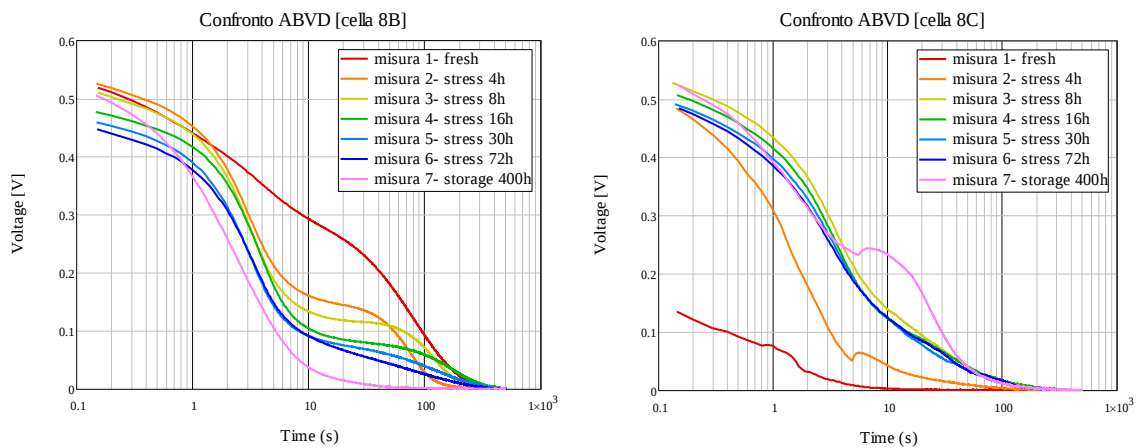


Figura 6.27: Caratteristiche ABVD ottenute nei diversi passi di misura per le celle 8B e 8C, stressate termicamente a 100°C .

Questo effetto si nota prevalentemente nelle caratteristiche ABVD delle celle stressate ad alta temperatura, in particolare al di sopra dei 60°C per entrambe le tipologie di celle, e non è visibile sulle caratteristiche OCVD. L'ultima misura effettuata (misura 7, dopo lo storage di 400 ore) su questi dispositivi non presenta tuttavia questo fenomeno, e la caratteristica ABVD per la maggior parte delle celle torna ad essere paragonabile alle relative misure OCVD. Ulteriori misure e verifiche effettuate in seguito ci portano a concludere che il *plateau* visibile sulle caratteristiche ABVD sia probabilmente solo un fenomeno transitorio riconducibile e legato allo stress termico effettuato sulle celle, oppure un fenomeno causato dall'utilizzo di una tensione fissa e pari a 0.9V nella fase di *Filling* della misura. L'effettiva tensione di circuito aperto V_{oc} decresce infatti nel corso delle misure e procedendo con i passi di stress termico, ma nella fase di *Filling* non è stata utilizzata l'effettiva V_{oc} calcolata volta per volta. Per risolvere questo problema è stata successivamente implementata questa funzione nel setup di misura, in modo da calcolare prima della misura ABVD l'effettivo valore della tensione di circuito aperto V_{oc} da utilizzare poi nella fase di *Filling*.

Come per le misure OCVD, anche da queste caratteristiche possiamo stimare il tempo di vita dei portatori iniettati nella cella e ricavare informazioni sulla loro ricombinazione, monitorando il transitorio della tensione di circuito aperto dalla condizione di equilibrio alla tensione V_{OC} fino alla condizione di equilibrio a 0V. Il tempo di vita dei portatori iniettati τ_{ABVD} si può stimare (28) dalla formula:

$$\tau_{ABVD} = \frac{k_B T}{q} \cdot \left(\frac{dV_{ABVD}}{dt} \right)^{-1}$$

dove k_B è la costante di Boltzmann, T è la temperatura della cella in kelvin (per il calcolo abbiamo considerato $T = 300K$), q è la carica elementare, dV_{ABVD}/dt la pendenza della caratteristica ABVD considerata. Abbiamo stimato il tempo di vita dei portatori per tutte le misure ABVD realizzate sui diversi dispositivi: riportiamo di seguito l'andamento dei valori ottenuti per le costanti di tempo in funzione delle ore di misura (in ascissa sono riportate le ore stress o storage per le celle misurate, in ordinata il valore delle costanti di tempo τ_{ABVD} calcolate).

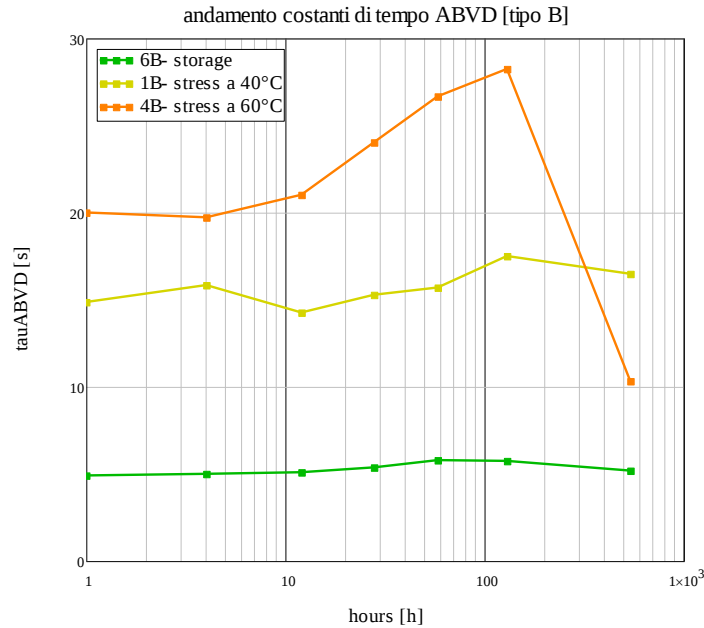


Figura 6.28: Andamento delle costanti di tempo relative alle caratteristiche ABVD per le diverse celle considerate di tipo B, in funzione delle ore di stress/storage.

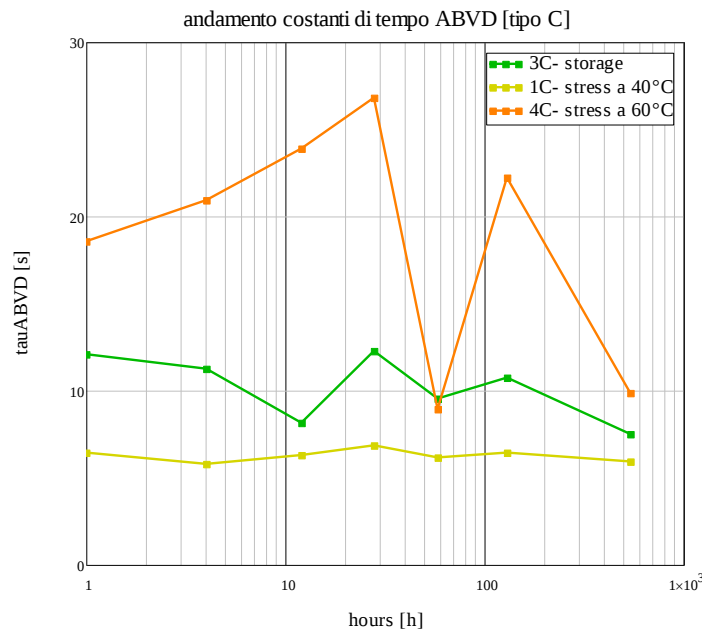


Figura 6.29: Andamento delle costanti di tempo relative alle caratteristiche ABVD per le diverse celle considerate di tipo C, in funzione delle ore di stress/storage.

Il valore delle costanti di tempo ricavate dalle misure ABVD risulta leggermente più alto rispetto alle costanti ricavate dalle caratterizzazioni di tipo OCVD: ciò è probabilmente causato dalla doppia pendenza che si manifesta solo nelle misure ABVD, oltre che dalla diversa fase di *Filling* per i due tipi di misure. Anche in questo caso per le PSC non stressate termicamente o stressate a 40°C il valore calcolato τ_{ABVD} tende a variare molto poco e si mantiene tra i 10sec e i 20sec), mentre oscilla molto di più quando le PSC sono stressate ad alte temperature (60°C), con una lieve tendenza ad aumentare durante il periodo di stress termico, analogamente a quanto visto nel calcolo delle costanti di tempo per le misure OCVD.

Per le misure delle PSC stressate a 80°C e 100°C , in entrambe le tipologie di celle, non è stato possibile ricavare il valore effettivo delle costanti di tempo perché dalle corrispondenti curve non si riesce a vedere la seconda pendenza, necessaria per il calcolo di τ_{ABVD} . Sarebbe forse stato necessario un tempo più lungo della fase di *Sensing* per valutare le corrispondenti costanti di tempo per queste celle.

6.3.5 Ciclovoltammetria

Per comprendere i fenomeni di isteresi presenti nelle celle solari a base di perovskite abbiamo realizzato delle misure di ciclovoltammetria, sia in condizioni di buio che sotto illuminazione (con potenza incidente pari a 1sun) per ogni passo di stress. La caratteristica viene ripetuta per 10 cicli, tra -1.5V e 1V con una doppia rampa di tensione, un passo di 25mV ed un *Ramp Rate* pari a $RR = 3.175\text{V/s}$. Questo tipo di misura mette in evidenza per tutte le celle considerate un fenomeno di isteresi, causato dalla velocità con cui viene eseguito lo sweep di tensione e con cui vengono ripetuti i cicli della misura.

Come si può vedere dalle seguenti figure, che mettono a confronto le caratteristiche di ciclovoltammetria in condizioni DARK e LIGHT, la carica fotogenerata causa un'isteresi molto più evidente, distinguibile in tutto il range di misura (Figura 6.31), mentre il fenomeno è quasi trascurabile per le misure DARK (Figura 6.30), dove la sola carica presente nel dispositivo è quella iniettata e l'isteresi si manifesta lievemente solo per tensioni positive (tra 0.5V e 1V circa).

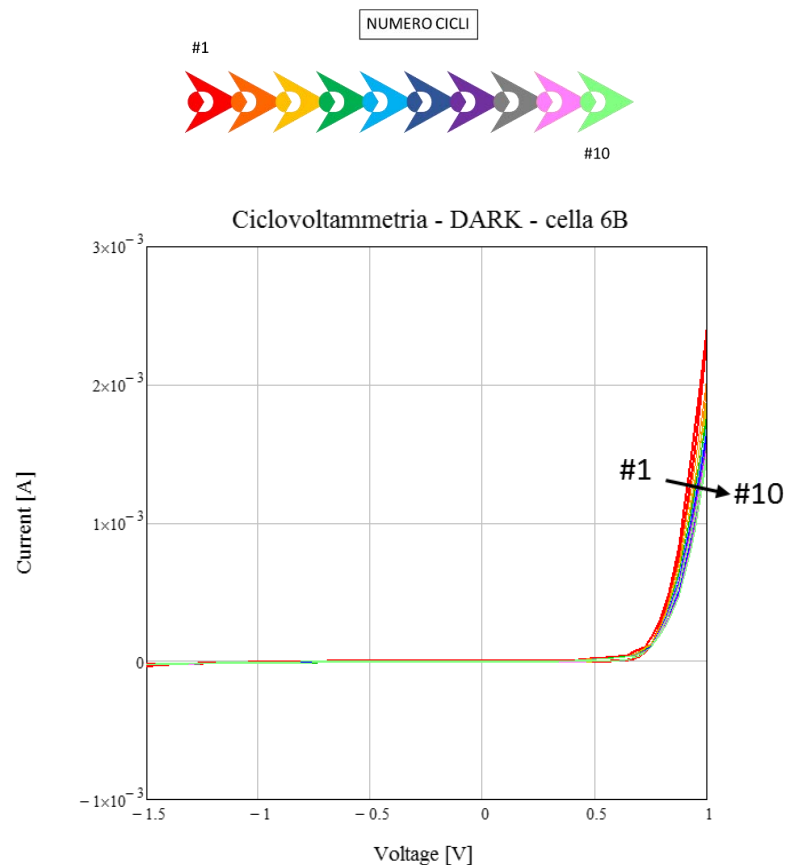


Figura 6.30: Ciclovoltammetria in condizioni DARK per la cella 6B. Sono evidenziati con diversi colori i cicli da 1 a 10, come indicato sopra il grafico.

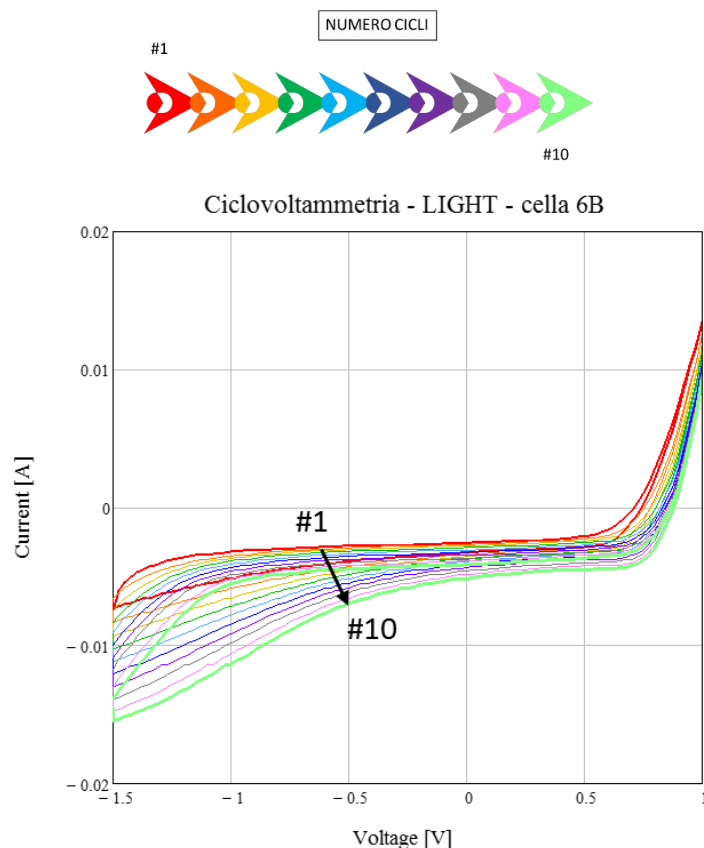


Figura 6.31: Ciclovoltammetria in condizioni LIGHT per la cella 6B. Sono evidenziati con diversi colori i cicli da 1 a 10, come indicato sopra il grafico. Nella figura il primo ed ultimo ciclo sono indicati con uno spessore maggiore (curva rossa e verde).

La ciclovoltammetria permette di ricavare un parametro proporzionale alla carica intrappolata nel dispositivo. Da questa misura possiamo infatti stimare la densità di trappole del dispositivo che vengono riempite e che rilasciano portatori nei tempi e nelle tensioni relative alla ciclovoltammetria. Considerando l'area dell'isteresi racchiusa da ciascuna curva di un ciclo della caratteristica e rapportandola al *Ramp Rate* e all'area della cella, abbiamo ottenuto la densità superficiale di trappole N_T come:

$$N_T = \frac{\int \Delta I dV}{RR \cdot q \cdot A}$$

dove $\int \Delta I dV$ rappresenta l'area racchiusa dal singolo ciclo di isteresi della caratteristica, RR è il *Ramp Rate* utilizzato per la misura ($RR = 3.175\text{V/s}$), A è l'area attiva delle PSC considerate ($A = 1.05\text{cm}^2$), q è la carica elementare. Facciamo notare che il valore N_T ricavato è la densità di trappole normalizzata secondo l'area effettiva della cella e ciò trascura il fatto che lo strato di perovskite è nanoporoso. Ricordiamo inoltre che la densità di trappole stimata è solo quella che viene intrappolata nel tempo e nelle tensioni relative alla ciclovoltammetria e non coincide quindi con la totalità di tutte le trappole presenti nella cella, ma solo con quelle coinvolte nella misura in questione.

I grafici seguenti (dalla Figura 6.32 alla Figura 6.36) mostrano rispettivamente la stima ottenuta del numero di trappole N_T per unità di superficie, relativi alla ciclovoltammetria in condizioni LIGHT per ogni misura sui dispositivi considerati. È riportata la variazione ad ogni ciclo della caratteristica: con diversi colori sono indicati gli andamenti nelle diverse misure, mentre in ascissa è riportato il numero di ciclo di ogni caratterizzazione. Come si vede nel corso di una stessa caratterizzazione il numero di trappole per unità di superficie tende ad aumentare progressivamente, ovvero l'area dell'isteresi cresce linearmente all'aumentare del numero di ciclo in una stessa caratteristica, indipendentemente dalla tipologia di cella (con o senza *edge-sealing*) e indipendentemente dalla temperatura di stress utilizzata. Osservando invece l'andamento nel corso delle diverse misure (in funzione delle ore di stress o *storage*) si nota che la densità superficiale di trappole N_T diminuisce progressivamente quando le PSC (di entrambi i tipi) sono stressate in temperatura, mentre ha un andamento diverso per i due tipi di celle mantenute in *storage*. La cella 6B (senza *edge-sealing*) presenta una iniziale diminuzione della densità di trappole, per poi aumentare dopo le ultime 400 ore di *storage*: la variazione in questo caso si mantiene comunque molto limitata. Per quanto riguarda la cella 3C (con aggiunta di *edge-sealing*) si ha invece una progressiva e maggiore diminuzione della densità di trappole N_T , specialmente nel corso delle prime tre misure.

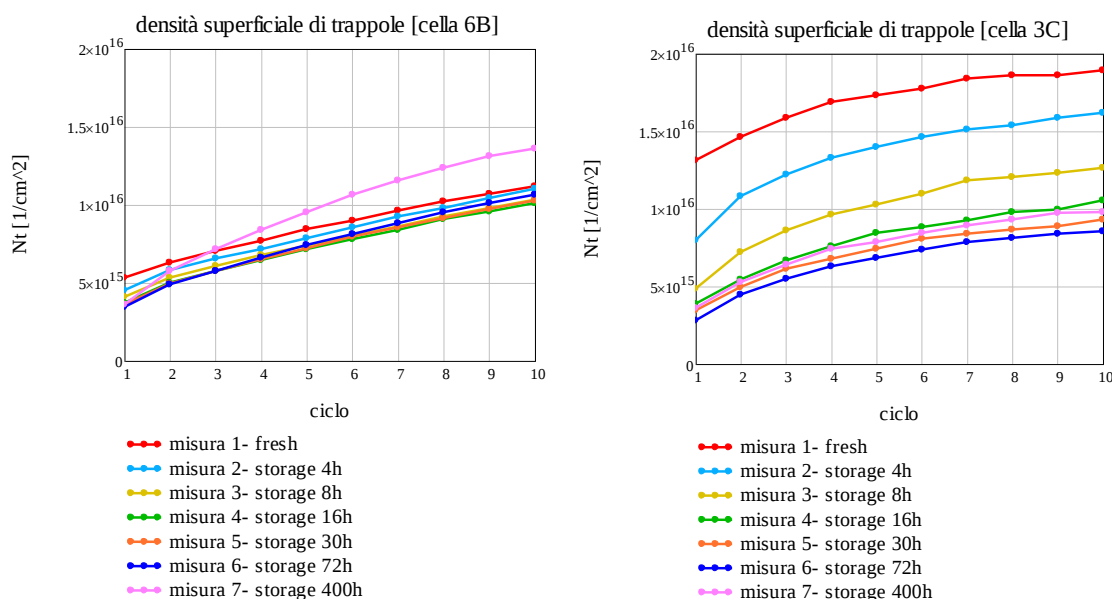


Figura 6.32: Variazione densità superficiale di trappole N_T coinvolte nella ciclovoltammetria LIGHT, nelle diverse misure per le celle 6B e 3C, mantenute in *storage* a temperatura ambiente (25°C circa).

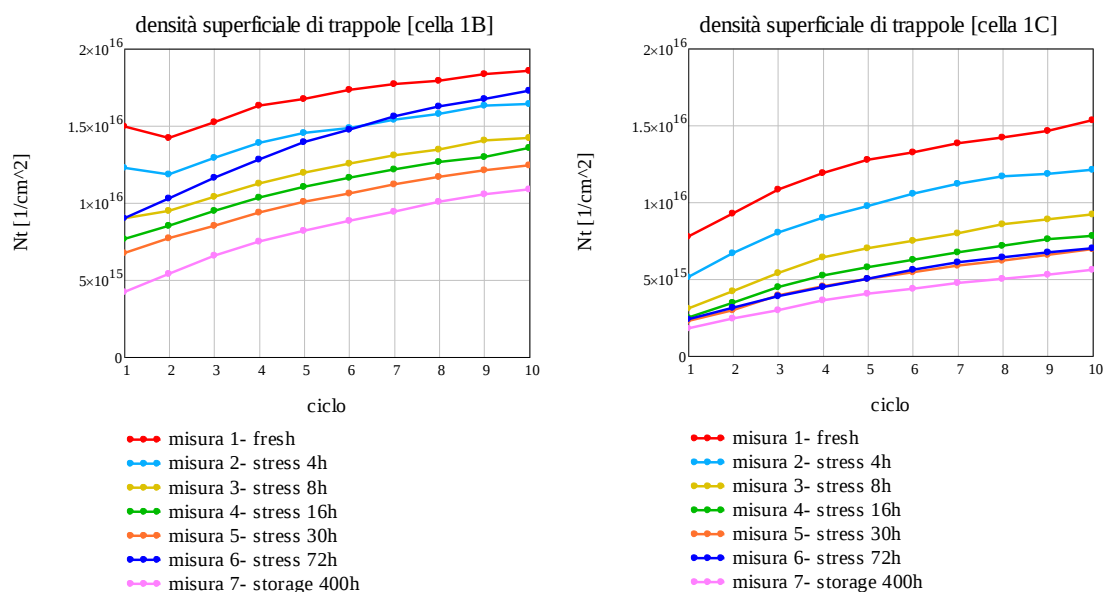


Figura 6.33: Variazione densità superficiale di trappole N_T coinvolte nella ciclovoltammetria LIGHT, nelle diverse misure per le celle 1B e 1C, stressate termicamente a 40°C .

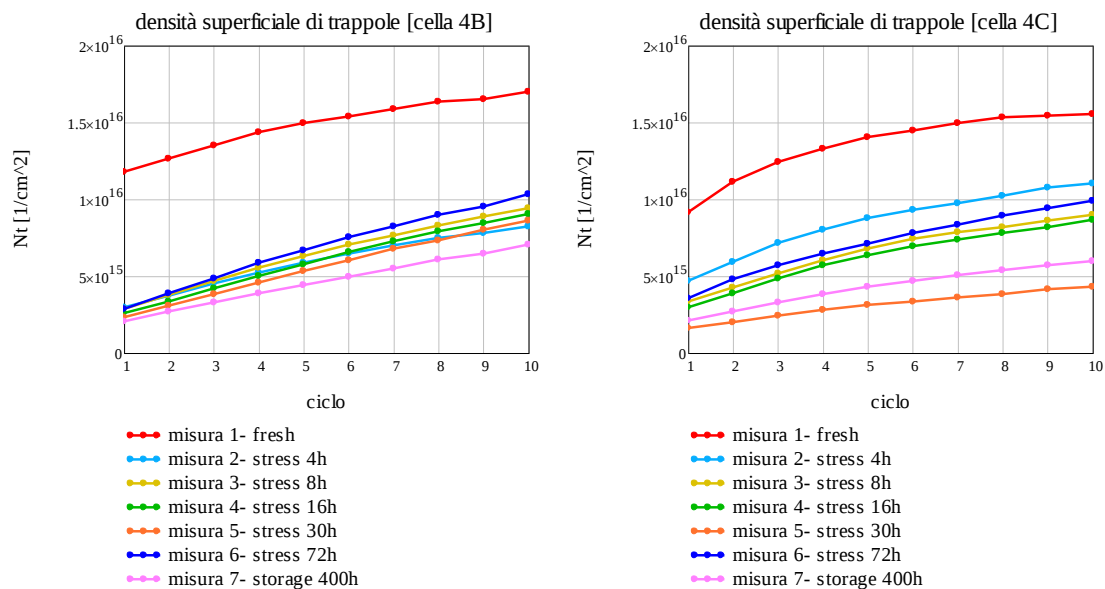


Figura 6.34: Variazione densità superficiale di trappole N_T coinvolte nella ciclovoltammetria LIGHT, nelle diverse misure per le celle 4B e 4C, stressate termicamente a 60°C .

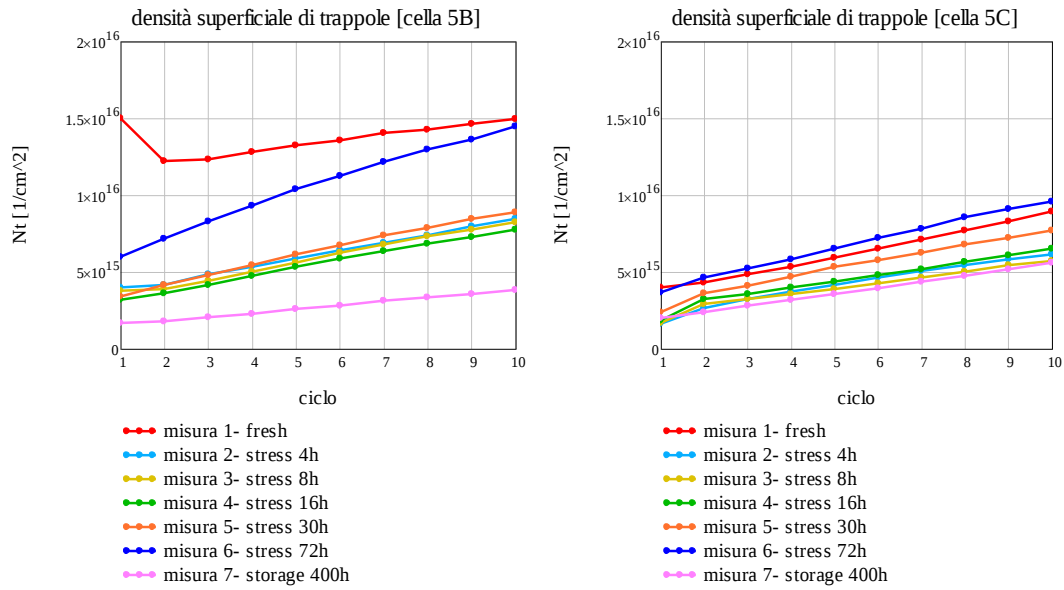


Figura 6.35: Variazione densità superficiale di trappole N_T coinvolte nella ciclovoltammetria LIGHT, nelle diverse misure per le celle 5B e 5C, stressate termicamente a 80°C.

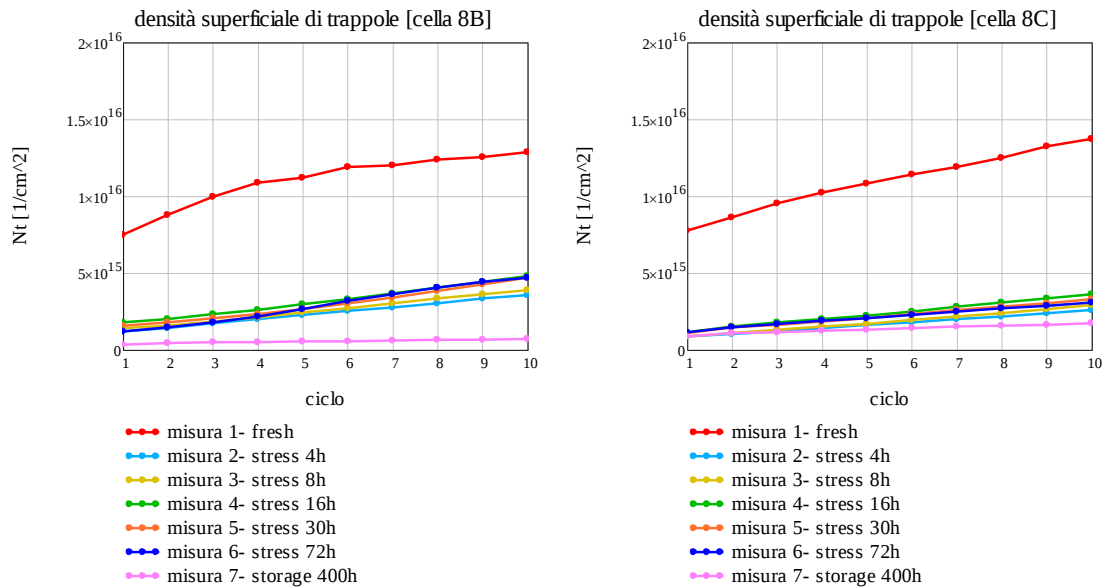


Figura 6.36: Variazione densità superficiale di trappole N_T coinvolte nella ciclovoltammetria LIGHT, nelle diverse misure per le celle 8B e 8C, stressate termicamente a 100°C.

La diminuzione progressiva della densità di trappole è visibile sinteticamente anche dai grafici seguenti (Figura 6.37 e Figura 6.38) in cui è riportato l'andamento della densità media di trappole calcolata in funzione delle ore di stress o *storage*, rispettivamente per i dispositivi di tipo B (senza *edge-sealing*) e C (con *edge-sealing*).

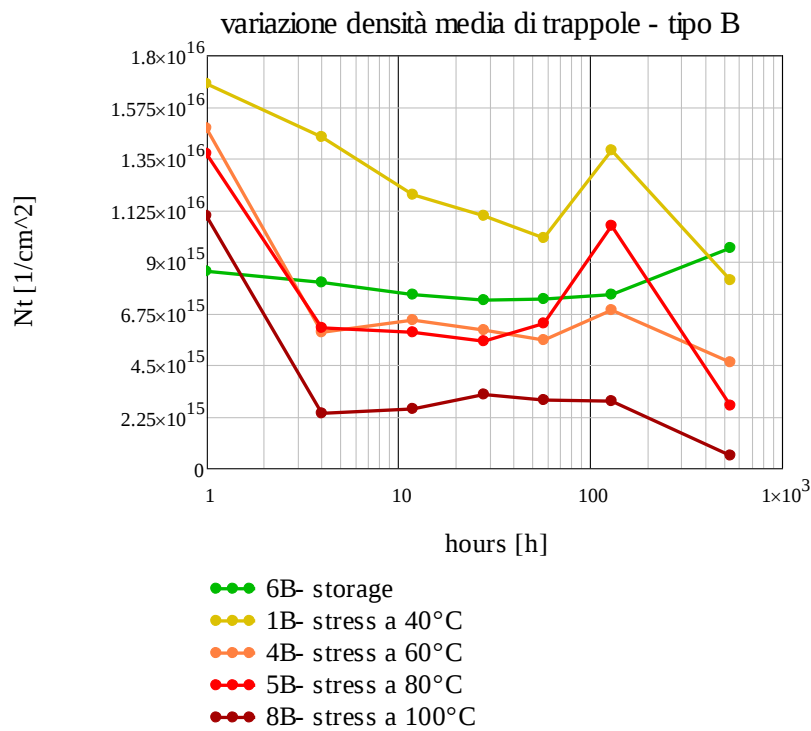


Figura 6.37: Variazione della densità superficiale media di trappole N_T coinvolte nella ciclovoltammetria LIGHT, per le celle di tipo B considerate (senza edge-sealing), in funzione delle ore di stress o storage.

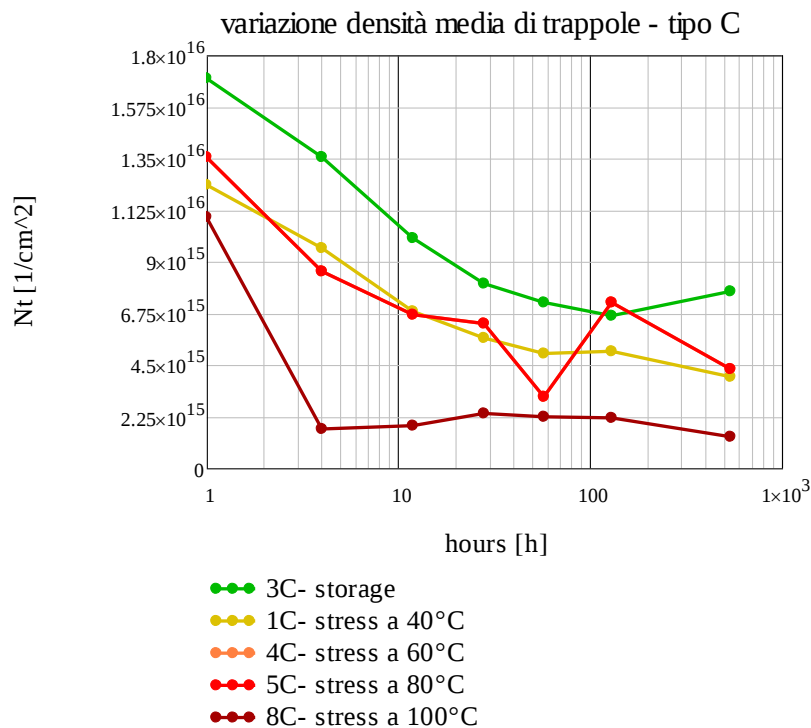


Figura 6.38: Variazione della densità superficiale media di trappole N_T coinvolte nella ciclovoltammetria LIGHT, per le celle di tipo C considerate (con edge-sealing), in funzione delle ore di stress o storage.

6.3.6 EQE – IQE

Per ciascuna delle PSC abbiamo effettuato una singola misura di efficienza quantica esterna (EQE) ed il relativo calcolo dell'efficienza quantica interna (IQE), tramite il sistema di caratterizzazione PVE300 di *Bentham*®. La misura è stata realizzata estraendo la corrente DC erogata dalla cella quando illuminata con lunghezza d'onda (λ) variabile: la caratteristica ottenuta rappresenta lo spettro di assorbimento delle celle in perovskite nel range di lunghezze d'onda selezionato (in questo caso l'intervallo 300nm-900nm), senza alcun *bias* di luce aggiuntivo. Lo step di variazione della lunghezza d'onda del fascio monocromatico incidente è stato impostato pari a $\Delta\lambda = 1\text{nm}$. Per ulteriori dettagli si rimanda al Capitolo 4, in cui sono stati descritti in dettaglio lo strumento utilizzato ed il tipo di misure effettuate. Come già ribadito, tra 400nm e 470nm si può notare una certa rumorosità nella caratteristica, riconducibile al cambio di lampada e di range dello strumento (questa è infatti presente in tutte le caratteristiche di efficienza realizzate sulle celle, in modo più o meno accentuato a seconda dei casi). Questo fenomeno viene reso più evidente dal basso passo $\Delta\lambda$ utilizzato per la scansione alle diverse lunghezze d'onda.

In generale tutti i dispositivi hanno lo stesso comportamento nell'assorbimento della luce incidente alle differenti lunghezze d'onda e presentano degli spettri di assorbimento molto simili, con un alto assorbimento nel vicino ultravioletto e picchi nel visibile tra i 400nm e i 500nm. La forma dello spettro di assorbimento poi decresce in modo lineare e simile per tutti i dispositivi fino a 750nm, oltre i quali non vi è più un grande assorbimento della radiazione incidente ed un assorbimento quasi nullo nell'infrarosso. Per le celle di tipo B si riscontra una notevole sovrapposizione tra le caratteristiche EQE ottenute, cosa invece non vera per le celle incapsulate con l'aggiunta di *edge-sealing* (tipo C): alcune di queste infatti presentano un minore assorbimento della radiazione incidente, ma mantengono comunque la stessa forma per lo spettro di assorbimento. Anche in questo caso le PSC mostrano una buona caratteristica di efficienza quantica, con picchi effettivi attorno al 70% ed in alcuni casi anche sopra all'80% (in particolare alcune delle celle con l'aggiunta di *edge-sealing*). Osservando tutte le caratteristiche (riportate in Figura 6.39 e Figura 6.40) non si può comunque affermare con certezza che le celle con *edge-sealing* presentino sempre una migliore caratteristica di efficienza quantica esterna, in quanto vi è una più grande differenza tra gli spettri di assorbimento delle celle di tipo C ed il campione di celle analizzate è troppo limitato.

Riportiamo infine un confronto, fatto sui singoli dispositivi, delle caratteristiche di EQE e le corrispondenti efficienze quantiche interne calcolate IQE (Figura 6.41 e Figura 6.42). Ricordiamo che le misure di EQE sono state effettuate sulle celle una sola volta, in corrispondenza del primo ciclo di misura (misura 1) e che la IQE è stata calcolata facendo riferimento alle misure di trasmittanza e riflettanza di una singola cella per tipo considerato (rispettivamente le PSC 4B e 4C).

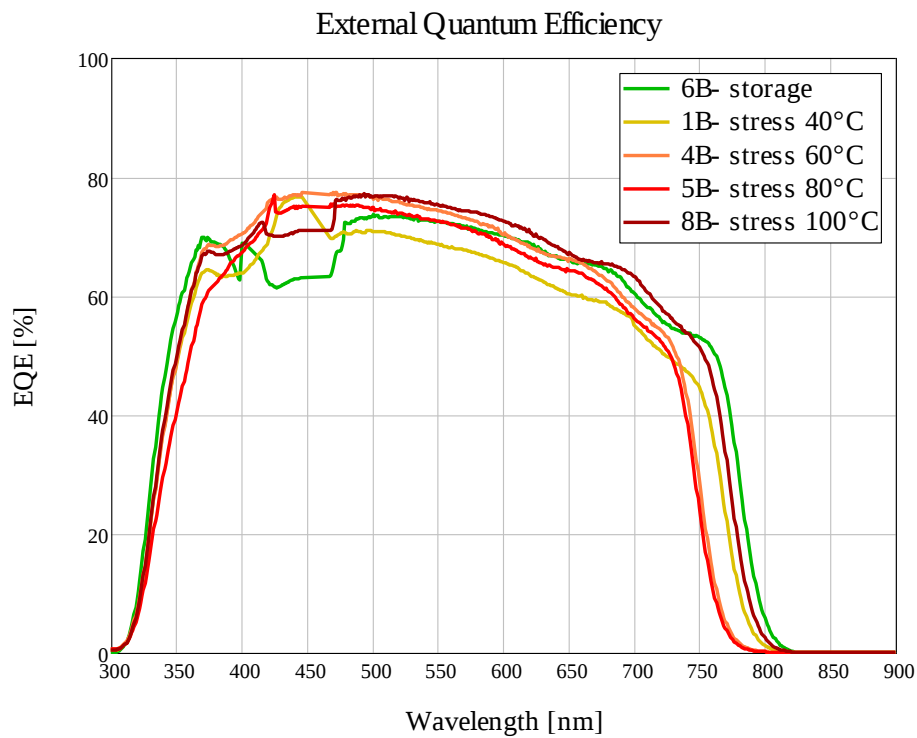


Figura 6.39: Efficienza Quantica Esterna (EQE) delle celle di tipo B, calcolata nel range di lunghezze d'onda 300nm-900nm.

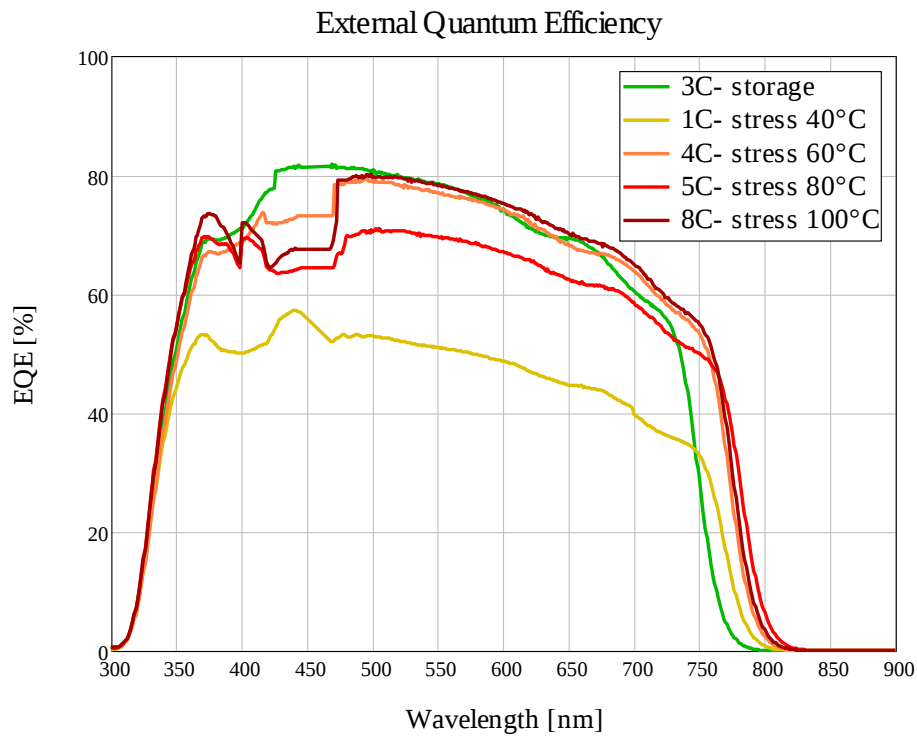


Figura 6.40: Efficienza Quantica Esterna(EQE) delle celle di tipo C, calcolata nel range di lunghezze d'onda 300nm-900nm.

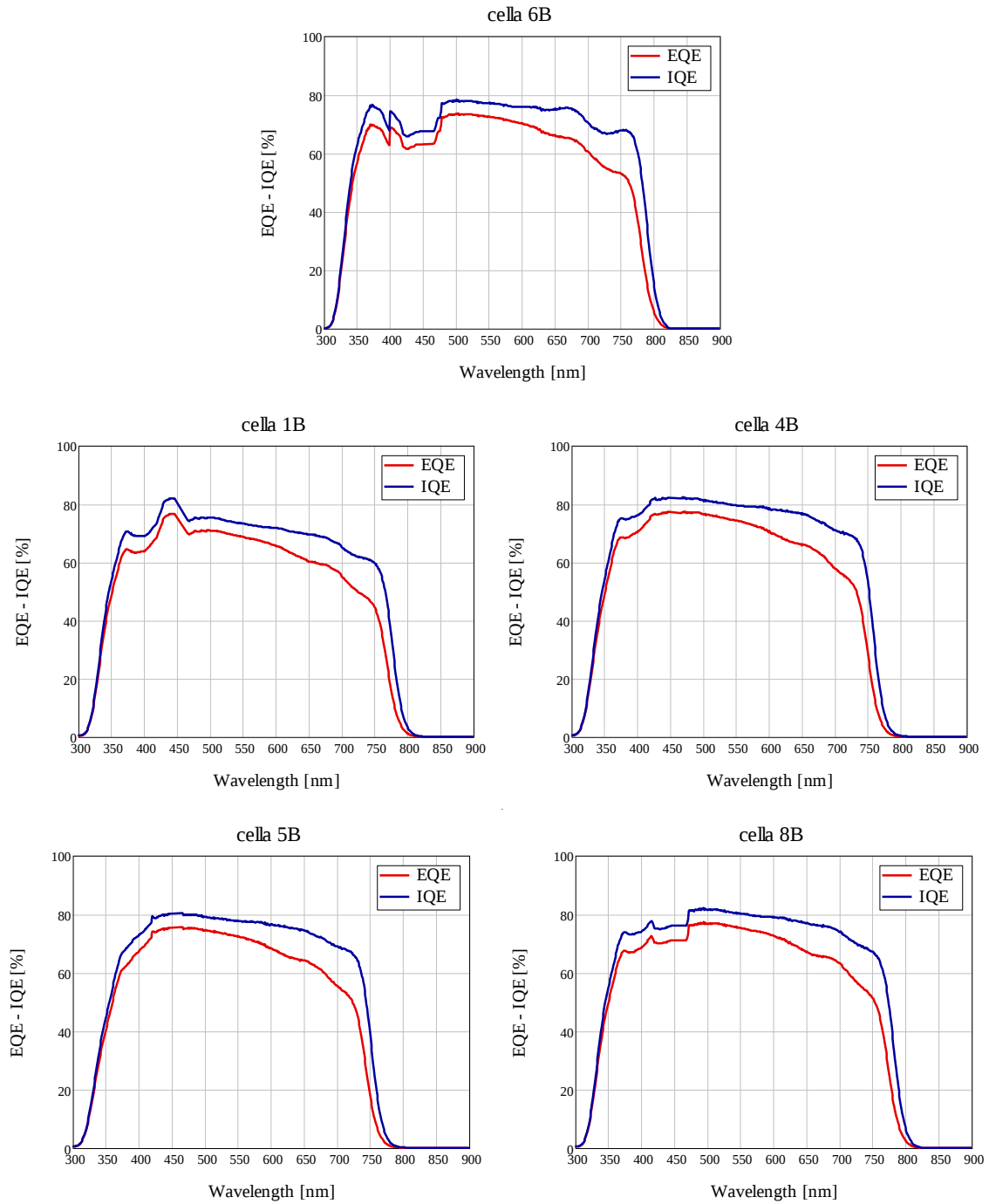


Figura 6.41: Confronto tra EQE ed IQE per le singole celle analizzate di tipo B (senza edge-sealing), nel range di lunghezze d'onda 300nm-900nm.

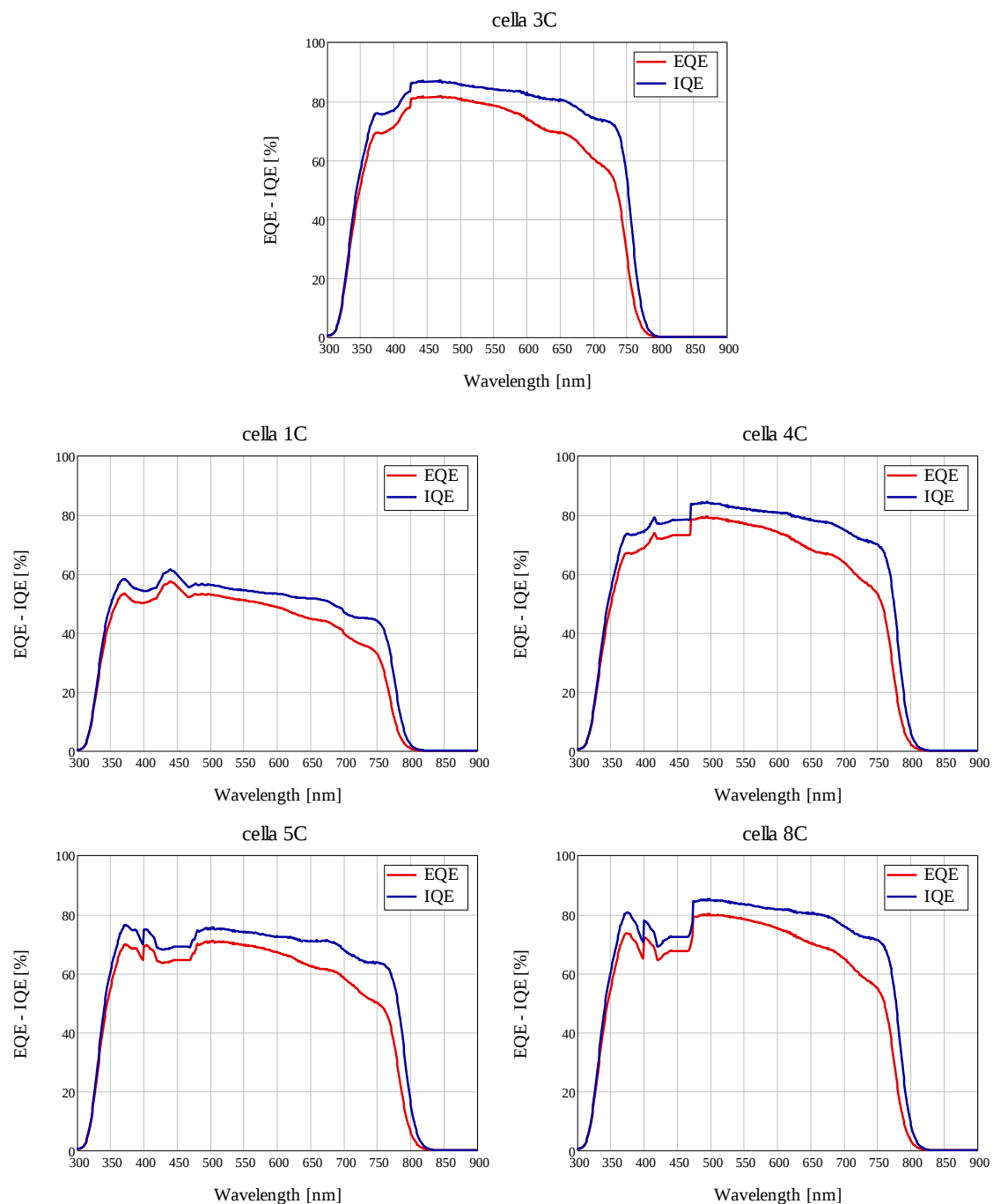


Figura 6.42: Confronto tra EQE ed IQE per le singole celle analizzate di tipo C (con edge-sealing), nel range di lunghezze d'onda 300nm-900nm.

Capitolo 7: Conclusioni

In questo lavoro di tesi ho eseguito diverse misure di caratterizzazione su celle solari di larga area a base di perovskite, di uguale composizione (a base del composto metallorganico $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, *Spiro-OMeTAD* e TiO_2 in forma mesoporosa e compatta) ma con diversa area attiva o tipo di incapsulamento. Sono state in particolare analizzate due diverse tipologie di dispositivi, alcune con incapsulamento standard, altre sigillate con l'aggiunta di un *edge-sealing*. Le celle sono state mantenute a temperatura ambiente durante tutto il periodo di caratterizzazione oppure sottoposte a stress accelerati a diverse temperature prestabilite (40°C , 60°C , 80°C o 100°C). Sia lo *storage* a temperatura ambiente che gli stress termici hanno portato ad un chiaro deterioramento dei dispositivi, che risultano particolarmente sensibili e propensi a degradare in presenza di umidità ed alte temperature. Si sono potuti in questo modo analizzare i fenomeni e le variazioni nelle proprietà delle PSC quando queste vengono sottoposte a determinate condizioni operative (in aria, a temperatura ambiente o ad alta temperatura), al fine di poter comprendere al meglio i meccanismi di degrado.

Le caratterizzazioni effettuate hanno permesso di ricavare le principali figure di merito dei dispositivi, ma anche di estrapolare l'andamento di diversi parametri, come l'area e la densità di trappole coinvolte nelle caratteristiche di isteresi delle ciclovoltammetrie, o il tempo di vita dei portatori (fotogenerati o iniettati), ricavato rispettivamente dalle misure OCVD e ABVD. Si è in particolare evidenziato come lo stress in temperatura o lo *storage* a temperatura ambiente delle celle (entrambi effettuati al buio e in aria) provocano una generale diminuzione dell'efficienza dei dispositivi, maggiore o minore a seconda del tipo di stress effettuato e del tipo di incapsulamento utilizzato.

Nel primo periodo del lavoro di tesi è stato sviluppato il setup di misura per le celle solari a base di perovskite, implementando le misure di ciclovoltammetria, di OCVD e di ABVD, insieme alle caratterizzazioni standard per le celle fotovoltaiche. Con il primo set di dispositivi ricevuto è stato quindi possibile testare il setup di misura implementato nel laboratorio (incluse le caratteristiche di EQE ed IQE).

Il primo set di celle (con incapsulamento standard) è stato analizzato per un periodo di tempo abbastanza lungo (circa due mesi): le PSC sono state conservate al buio a temperatura ambiente e caratterizzate solo ad intervalli di tempo prestabiliti. L'analisi di queste celle (con area attiva pari ad $A_1 = 1.2\text{cm}^2$) ha messo in evidenza i processi e i tempi di deterioramento tipici di questi dispositivi, oltre che importanti fenomeni, già noti dalla letteratura, come l'isteresi nelle caratteristiche di ciclovoltammetria o il lento decadimento della tensione di circuito aperto, visibile nelle misure OCVD e ABVD. Da queste caratteristiche sono quindi stati estrapolati i parametri indicati in precedenza.

Un secondo set di celle (con area attiva $A_2 = 1.05\text{cm}^2$) è stato analizzato nei mesi successivi. Questo gruppo di PSC è stato realizzato con due diversi tipi di incapsulamento, una parte sigillate in modalità standard (come per il precedente set), un'altra parte sigillate con l'aggiunta di un *edge-sealing* tra il device e il vetro protettivo. Su alcuni di questi dispositivi abbiamo effettuato degli stress termici accelerati, inserendo le celle in all'interno di forni al buio e senza *bias* di tensione. Abbiamo quindi interrotto periodicamente lo stress termico per caratterizzare i dispositivi, seguendo degli intervalli prestabiliti. Un altro gruppo di dispositivi è stato invece mantenuto al buio a temperatura ambiente e caratterizzato seguendo gli stessi intervalli delle celle sottoposte allo stress. Entrambe le caratterizzazioni hanno portato al deterioramento dei dispositivi, accompagnato da un notevole calo di efficienza. In particolare le celle con *edge-sealing* hanno mostrato una migliore resistenza ai meccanismi e degrado causati dall'umidità e dalle alte temperature, mentre le PSC sigillate in modalità standard hanno presentato una maggiore efficienza e una migliore resistenza al deterioramento quando mantenute a temperatura ambiente. Analizzando entrambe le tipologie di dispositivi (con e senza *edge-sealing*) possiamo concludere che questi si comportano in modi diversi: nel primo caso il decadimento dell'efficienza dei dispositivi non è strettamente legato alla temperatura di stress (fatta eccezione per i dispositivi stressati a 100°C per cui si ha una immediata diminuzione del rendimento dei dispositivi, sia con che senza *edge-sealing*). Al contrario invece le celle senza *edge-sealing* sembrano essere più influenzate dagli stress in temperatura, e ciò è probabilmente dovuto al tipo di incapsulamento utilizzato.

Per quest'ultimo gruppo di celle sono stati calcolati dei valori di efficienza assoluta più alta e migliori caratteristiche di efficienza quantica esterna iniziale rispetto al set analizzato in precedenza: non è possibile tuttavia effettuare un confronto diretto tra i due set di dispositivi in quanto sono stati sottoposti ad intervalli e condizioni di misura notevolmente differenti. In ogni caso, tutti i tipi di celle mantenute a temperatura ambiente mostrano un parziale recupero delle prestazioni alla fine delle caratterizzazioni. Sia le celle del primo set che quelle del secondo set (con entrambi i tipi di incapsulamento) mostrano infatti un chiaro aumento di efficienza dopo essere state mantenute per lungo tempo in *storage* a temperatura ambiente e al buio, se prima non sono state sottoposte a stress termici.

Ad oggi rimangono ancora molte possibilità di sviluppo del setup di misura: in particolare all'interno del laboratorio MOSLAB abbiamo iniziato ad implementare un banco di misura con controllo di temperatura del dispositivo da caratterizzare. Il nuovo banco di misura (Figura 7.1) include un driver per controllare le due celle di Peltier che mantengono una temperatura costante per la cella solare ed un nuovo portacampioni isolato termicamente e migliorato, per permettere un buon contatto con il chuck termico, un miglior contatto con gli elettrodi delle celle solari ed un collegamento più agevolato con i BNC per la misura. Con questo nuovo sistema è quindi possibile realizzare le caratterizzazioni sui dispositivi controllandone la temperatura in un range compreso tra -15°C e 150°C , fornendo molte possibilità di analisi future.

Su cinque nuove PSC ricevute a settembre 2016 (Figura 7.1) è stato già possibile testare questo nuovo sistema, con caratterizzazioni eseguite in sequenza nel range di temperature da -15°C a 35°C ed un setup di misura più essenziale (che include solo la misura OCVD, le misure di ciclovoltammetria e la caratteristica IV sotto illuminazione). I risultati di queste ultime misure sono ancora in fase di elaborazione, ma permetteranno di analizzare più efficacemente questi dispositivi e di proseguire con il lavoro di ricerca sulle PSC.

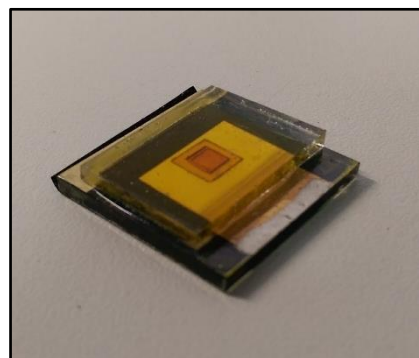
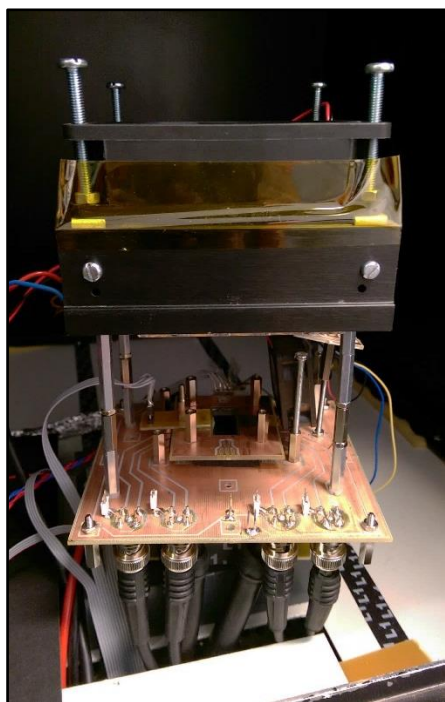


Figura 7.1: A sinistra – il nuovo sistema di misura con celle di Peltier per il controllo della temperatura ed un nuovo portacampioni. A destra – una foto delle ultime PSC ricevute (in fase di caratterizzazione) con area attiva più piccola ($A = 0.84\text{cm}^2$) rispetto ai precedenti dispositivi analizzati.

Bibliografia

1. *Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells*. Kojima A, Teshima K, Shirai Y, Miyasaka T. s.l. : American Chemical Society, Maggio 2009, Journal of the American Chemical Society.
2. NREL chart. [Online] 2016. [Riportato: 10 Settembre 2016.]
http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg.
3. T. Wolfram, S. Ellialtioglu. *Electronic and Optical Properties of D-Band Perovskites*. s.l. : Cambridge University Press, 2006.
4. Tilley, Richard J.D. *Perovskites: Structure-Property Relationships*. s.l. : John Wiley & Sons, 2016.
5. *The light and shade of perovskite solar cells*. Grätzel, Michael. s.l. : Macmillan Publishers , Settembre 2014, Nature Materials, Vol. 13, p. 838-842.
6. *The Swift Surge of Perovskite Photovoltaics*. Bisquert, Juan. 4, s.l. : American Chemical Society, Agosto 2013, The Journal of Physical Chemistry, p. 2597-2598.
7. *Perovskites: The Emergence of a New Era for Low-Cost, High-Efficiency Solar Cells*. Snaith, H. J. s.l. : American Chemical Society, 2013, The Journal of Physical Chemistry Letters, Vol. 4, p. 3623-3630.
8. *The emergence of perovskite solar cells*. M.A. Green, A. Ho-Baillie, H. J. Snaith. s.l. : Macmillan Publishers, Luglio 2014, Nature Photonics, Vol. 8, p. 506-514.
9. *Overcoming ultraviolet light instability of sensitized TiO₂ with meso-superstructured organometal tri-halide perovskite solar cells*. Tomas Leijtens, Giles E. Eperon, Sandeep Pathak. 4, Dicembre 2013, Nature Communications, p. Article number: 2885.
10. *A Smooth CH₃NH₃PbI₃ Film via a New Approach for Forming the PbI₂ Nanostructure Together with Strategically High CH₃NH₃I Concentration for High Efficient Planar-Heterojunction Solar Cells*. Zhang Hong, Choy C.H. Wallace. 23, Dicembre 2015, Advanced Energy Materials, Vol. 5, p. 23.
11. *Improved air stability of perovskite solar cells via solution-processed metal oxide transport layers*. Jingbi You, Lei Meng, Tze-Bin Song. 11, Settembre 2015, Nature Nanotechnology, p. 75–81.

12. *Anomalous Hysteresis in Perovskite Solar Cells*. Snaith Henry J., Abate Antonio, Ball James, M. Eperon. 9, 2014, The Journal of Physical Chemistry Letters, Vol. 5, p. 1511–1515.
13. *Hysteresis and transient behavior in current-voltage measurements of hybrid-perovskite absorber solar cells*. Unger Eva L., Hoke Eric T., Bailie Colin D. 11, 2014, Energy & Environmental Science, Vol. 7, p. 3690–3698.
14. *Understanding the rate-dependent J–V hysteresis, slow time component, and aging in CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells: the role of a compensated electric field*. W. Tress, N. Marinova, T. Moehla. 8, s.l. : The Royal Society of Chemistry, 2015, Energy & Environmental Science, p. 995-1004.
15. *Charge selective contacts, mobile ions and anomalous hysteresis in organic–inorganic perovskite solar cells*. Ye Zhang, Mingzhen Liu, Giles E. Eperon. 2, 2015, Materials Horizons, p. 315-322.
16. *Giant switchable photovoltaic effect in organometal trihalide perovskite devices*. Zhengguo Xiao, Yongbo Yuan, Yuchuan Shao. 14, 2015, Nature Materials, p. 193–198.
17. *Conducting layered organic–inorganic halides containing <110>-oriented perovskite*. Mitzi, D. B., Wang, S., Feild, C. A. 267, 1995, Science, p. 1473–1476.
18. *Novel photoelectrochemical cell with mesoscopic electrodes sensitized by lead-halide compounds*. Kojima, A., Teshima, K., Miyasaka, T. & Shirai, Y. 2006, ECS Meeting.
19. *6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell*. J.H. Im, C.R. Lee, J.W. Lee, S.W. Park, N.G. Park. 3, 2011, Nanoscale, p. 4088-4093.
20. *Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9%*. Hui-Seon Kim, Chang-Ryul Lee et al. 2, 2012, Scientific Reports, p. 591.
21. *Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites*. Michael M. Lee, Joël Teuscher, Tsutomu Miyasaka. 338, 2 Novembre 2012, Science, p. 643-647.
22. *Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells*. Julian Burschka, Norman Pellet. 499, 18 Luglio 2013, Nature, p. 316–319.
23. *Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition*. Mingzhen Liu, Michael B. Johnston, Henry J. Snaith. 01, 19 Settembre 2013, Nature, p. 395-398.

24. *Semi-transparent perovskite solar cells for tandems with silicon and CIGS*. Colin D. Bailie, M. Greyson Christoforo, Jonathan P. Mailoa. 8, 2015, Energy Environmental Science, p. 956-963.
25. *Fabrication and Characterization of Mesoscopic Perovskite Photodiodes*. S. Casaluci, L. Cinà, F. Matteocci, P. Lugli, A. Di Carlo. 2, Marzo 2016, IEEE Transactions on Nanotechnology, Vol. 15, p. 255-260.
26. Agilent Technologies, Inc. Agilent E5263A Datasheet. [Online] 26 Settembre 2011. [Riportato: 10 Settembre 2016.] <http://cp.literature.agilent.com/litweb/pdf/5989-1357EN.pdf>.
27. Bentham. Bentham PVE300 Datasheet. [Online] [Riportato: 10 Settembre 2016.] <http://www.bentham.co.uk/pdf/pve300.pdf>.
28. *Determination of Rate Constants for Charge Transfer and the Distribution of Semiconductor and Electrolyte Electronic Energy Levels in Dye-Sensitized Solar Cells by Open-Circuit Photovoltage Decay Method*. Bisquert, Juan. 126, s.l. : American Chemical Society, Maggio 2004, Journal of American Chemical Society, p. 13550-13559.
29. Levy, Mark R. Perovskite Perfect Lattice. *Crystal structure and defect property predictions in ceramic materials*. s.l. : Department of Materials, Imperial College of Science, Technology and Medicine, Imperial College of London, 2005. 3.
30. *Metal-halide perovskites for photovoltaic and light-emitting devices*. Snaith, Samuel D. Stranks and Henry J. s.l. : Macmillan Publishers, Maggio 2015, Nature Nanotechnology, Vol. 10, p. 391-402.
31. *General Working Principles of CH₃NH₃PbX₃ Perovskite Solar Cells*. V. Gonzalez-Pedro, E. J. Juarez-Perez, W-S Arsyad. Gennaio 2014, Nano Letters.

Indice delle Figure

Figura 1.1: Cristallo di perovskite S.S. (CaTiO_3).....	12
Figura 1.2: Struttura chimica generalizzata dei composti del gruppo delle perovskiti.	12
Figura 1.3: Struttura generica ABX_3 dei composti del gruppo delle perovskiti. Le due rappresentazioni sono equivalenti: a sinistra il catione B è al centro della cella e l'atomo A nella posizione $\langle 0,0,0 \rangle$ del reticolo, mentre a destra è l'opposto. Le linee riportate sono delle guide per rappresentare l'orientamento del cristallo e non indicano dei pattern di legame (4).....	13
Figura 1.4: Distorsione per $t > 1$. Lo spostamento dello ione B comporta una transizione ad una fase: (a) tetragonale, (b) romboedrica, (c) ortorombica.....	16
Figura 1.5: Distorsione della struttura perovskitica per $t < 1$: da cubica (a) ad ortorombica (b) tramite la rotazione degli ottaedri BX_6	17
Figura 1.6: Alcuni tra i possibili assi di rotazione nell'ottaedro.....	17
Figura 1.7: Inclinazione dei piani collegati agli ottaedri: (a) nessuna rotazione; (b) inclinazione di $+\varphi$; (c) inclinazione di $-\varphi$	18
Figura 1.8: Struttura del $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbX}_3$ – anche indicato come (MAPbX_3) . È mostrata la struttura cubica generale e solo uno strato della struttura, negli strati precedenti e successivi le molecole organiche sono ruotate di 180° rispetto alla figura.	19
Figura 1.9: Struttura del $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$: cella elementare cubica con al centro la molecola organica $(\text{CH}_3\text{NH}_3)^+$ ed attorno ad essa gli ottaedri PbI_6 (6).....	19
Figura 1.10: Esempio di struttura per una cella solare a base di perovskite. .	20
Figura 2.1: Pannelli fotovoltaici in silicio monocristallino.....	23
Figura 2.2: Carta delle efficienze certificate da NREL, con i record di efficienza per ciascuna tipologia di cella. Fonte: NREL Chart 2016 (2).	24
Figura 2.3: Band-gap per i diversi tipi di materiali: metalli, semiconduttori ed isolanti.	25
Figura 2.4: Funzionamento di una cella solare a giunzione p-i-n.....	26
Figura 2.5: Circuito equivalente per una cella solare ideale.	27
Figura 2.6: Modello equivalente di una cella solare reale, con resistenza serie R_s e resistenza parallelo R_{sh}	29

Figura 2.7: Effetto dell'aumento della resistenza parassita serie (a) e della diminuzione della resistenza parassita parallelo (b) sulle curve di caratterizzazione IV di una cella solare.....	30
Figura 2.8: Caratteristica J-V e P-V di una cella solare. In figura sono evidenziati i valori operativi V_m e J_m del punto operativo ideale del dispositivo, il punto di massima potenza generata (mpp), la tensione di circuito aperto e la corrente di corto circuito.	31
Figura 2.9: Efficienza e costi per le tre generazioni di celle fotovoltaiche.	33
Figura 2.10: Diversi esempi di celle solari e pannelli di prima generazione basati principalmente su silicio di tipo monocristallino o policristallino.	33
Figura 2.11: Pannello solare a film sottile di seconda generazione, realizzato su un substrato in plastica flessibile.....	34
Figura 2.12: Celle solari di terza generazione realizzate con materiali organici, trasparenti, colorate e su substrati in plastica o vetro.	35
Figura 2.13: Esempio di celle solari organiche su substrato in plastica flessibile o vetro. Si può notare la trasparenza e la particolare colorazione dei dispositivi.	37
Figura 2.14: Una cella solare polimerica su substrato flessibile in plastica.....	38
Figura 2.15: Schema generale di una cella solare polimerica realizzata con PEDOT:PSS, ossido di zinco (ZnO) e contatti in argento.	39
Figura 2.16: Struttura e composizione della regione attiva di una cella polimerica bulk-heterojunction (a base di P3HT e PCBM). Nella rappresentazione è riportato anche il funzionamento del dispositivo, con la separazione delle cariche nel blend.....	39
Figura 2.17: Struttura e principio di funzionamento di una DSSC (cella solare sensibilizzata a colorante) con ossido di titanio mesoporoso.....	41
Figura 2.18: Evoluzione della tecnologia delle celle fotovoltaiche, dalle DSSC alle PSC e possibili sviluppi futuri (7).	42
Figura 3.1: Struttura cubica di un generico cristallo di perovskite ed esempio di celle solari a base di perovskite di piccola area.	43
Figura 3.2: Progresso nell'efficienza delle celle di seconda e terza generazione in funzione del tempo a confronto tra loro. a-Si indica le celle in silicio amorfo, DSSC le celle sensibilizzate a colorante mentre OPV indica le più recenti celle polimeriche.	44

Figura 3.3: Struttura generale di una cella solare a base di perovskite. Nella legenda sono riportati i vari strati con cui è composta, in particolare dall'alto: substrato in vetro ricoperto di FTO, strato compatto di TiO_2 e strato mesoporoso di TiO_2 su cui è ancorata ed infiltrata la perovskite, HTM e anodo in oro (8)... 45

Figura 3.4: Schema generale e livelli di energia dal vuoto (in eV) di una cella solare organica-inorganica a base di perovskite (di tipo $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) con ossido di titanio compatto e mesoporoso (8). 46

Figura 3.5: Principio di funzionamento delle celle solari a base di perovskite ad eterogiunzione diffusa: la radiazione incidente sulla cella attraversa l'elettrodo trasparente e lo strato di ossido di titanio compatto (c- TiO_2); vengono generate coppie elettrone/lacuna nella perovskite ancorata all'ossido di titanio mesoporoso (m- TiO_2) ed in seguito i portatori vengono separati e trasportati agli elettrodi attraverso i rispettivi strati trasportatori (ETL e HTL). 48

Figura 3.6: Principio di funzionamento delle celle solari a base di perovskite: illustrazione del processo di generazione di carica in una cella con ossido di titanio mesoporoso (a) e per un dispositivo ad eterogiunzione planare (b). m- TiO_2 e c- TiO_2 denotano rispettivamente gli strati di TiO_2 mesoporoso e compatto, HTM è lo strato trasportatore di lacune e FTO è lo strato di ossido conduttivo trasparente (TCO). 48

Figura 3.7: Schema del processo di trasferimento di elettroni nelle celle solari a base di perovskite con nanoparticelle o ad eterogiunzione. Le larghe frecce verdi indicano i processi desiderabili per la conversione di energia (1 – assorbimento e fotoeccitazione; 2, 3 – trasferimento di elettroni e lacune agli strati di trasporto), le frecce rosse invece indicano i meccanismi associati alle perdite (4 – ricombinazione; 5, 6, 7 – trasferimento di carica indesiderato). hf indica l'energia di un fotone che incide sulla cella e viene assorbito. 49

Figura 3.8: Diagramma a bande derivato dai livelli di energia di Figura 3.4. χ_P , χ_T e χ_F rappresentano rispettivamente le affinità elettroniche della perovskite, del TiO_2 e dello strato di FTO, e Φ_{HTM} rappresenta la funzione lavoro dello strato di HTM. La linea tratteggiata lungo tutto il diagramma rappresenta invece il livello di Fermi. 50

Figura 3.9: Tensione di circuito aperto (V_{oc}) in funzione dell'energy-gap (E_g) per le principali tipologie di celle fotovoltaiche. Le linee tratteggiate diagonali rappresentano differenti valori di perdite di energia (7). 53

Figura 3.10: Il massimo utilizzo dell'energia fornita dai fotoni (definita dal rapporto tra la tensione di circuito aperto V_{oc} e l'energy-gap ottico dei dispositivi E_g) per le più comuni celle solari a singola giunzione. 54

Figura 3.11: Caratteristica di ciclovoltammetria (scansione tensione-corrente molto rapida) in cui è facilmente visibile il fenomeno di isteresi descritto. In rosso

è indicata la caratteristica ottenuta per la misura forward (da -1.5 a 1V), in blu la curva ottenuta in reverse (da 1V a -1.5V).....56

Figura 3.12: Incremento dell'efficienza nelle celle solari a base di perovskite nel corso degli ultimi anni: questa è cresciuta ad un rate molto elevato in confronto ad altri tipi di fotovoltaico e, nonostante questa carta riporti solo celle ottimizzate "da laboratorio", apre uno scenario molto promettente per questo tipo di celle (2).....58

Figura 3.13: Schema di una cella solare a multigiunzione a base di perovskite e silicio (architettura tandem).....60

Figura 4.1: A destra, banco di misura per caratterizzazione di celle solari nel laboratorio MOSLAB. A sinistra sono riportate una delle celle solare a base di perovskite analizzate (PSC) e la matrice LED per illuminarla nelle misure.61

Figura 4.2: Struttura semplificata delle celle solari a base di perovskite analizzate.62

Figura 4.3: Struttura delle PSC caratterizzate ed allineamento delle bande dei materiali che formano il dispositivo (25).63

Figura 4.4: Cella solare a base di perovskite di area attiva pari a 1.05cm^2 . A sinistra la faccia trasparente della cella (TOP: elettrodo di catodo trasparente in FTO), a destra il retro della cella (BACK: elettrodo di anodo in oro).63

Figura 4.5: Retro di una cella PSC con definizione di alcune delle parti che la compongono, in particolare regione attiva, elettrodi e contatti.64

Figura 4.6: Celle PSC dei due set ricevuti: primo set (a sinistra) con area attiva pari ad $A_1 = 1.2\text{cm}^2$ e secondo set (a destra) con area $A_2 = 1.05\text{cm}^2$64

Figura 4.7: PSC del secondo set a confronto: si può notare il diverso tipo di incapsulamento nelle due celle. A sinistra una cella con incapsulamento di tipo edge-sealing, a destra invece una cella con incapsulamento standard.65

Figura 4.8: Fotografia del portacampioni, realizzato nel laboratorio MOSLAB, per la specifica caratterizzazione delle celle solari a base di perovskite.65

Figura 4.9: Fotografie Front e Top del portacampioni con una cella PSC alloggiata. È possibile individuare le piste in rame che collegano rispettivamente anodo e catodo della cella ai corrispondenti BNC, utilizzati per il collegamento alla strumentazione.66

Figura 4.10: Sistema di parametrizzazione Agilent® E5263A (pannello frontale)67

Figura 4.11: Il sistema di caratterizzazione fotovoltaica Bentham® PVE300, presente nel laboratorio MOSLAB.....	68
Figura 4.12: Fotografie della matrice LED 5×5 realizzata nel laboratorio MOSLAB ed utilizzata come fonte di illuminazione per la caratterizzazione delle PSC. .	69
Figura 4.13: Forno a convezione termica BINDER® BF115, utilizzato per gli stress termici accelerati sulle celle a base di perovskite.	70
Figura 4.14: Esempi di caratteristiche IV in condizioni DARK e LIGHT.	71
Figura 4.15: Esempi di ciclovoltammetria in condizioni DARK e LIGHT. È evidenziato con spessore maggiore un singolo ciclo forward e reverse, da cui si individua facilmente il fenomeno di isteresi e la corrispondente area. Sono evidenziati con diversi colori i cicli consecutivi in una stessa misura (dal 1 al 10), come indicato.	72
Figura 4.16: Esempio di misura OCVD su una cella PSC. A sinistra è riportata la caratteristica in scala lineare, con le fasi di Filling e Sensing; a destra invece la caratteristica in scala semilogaritmica, con solo la fase di Sensing.....	73
Figura 4.17: Esempio di misura ABVD su una cella PSC. È riportata solo la fase di Sensing della tensione, in scala lineare e semilogaritmica.....	74
Figura 4.18: Sovrapposizione di una misura OCVD con una misura ABVD, in scala semilogaritmica (scala logaritmica del tempo e lineare della tensione). È riportata la sola fase di Sensing delle misure.....	75
Figura 4.19: Esempio di una caratteristica di efficienza quantica interna ed esterna ottenuta da una cella solare a base di perovskite. Come si può notare già dopo gli 850nm l'assorbimento per questo tipo di celle risulta nullo.	76
Figura 4.20: Timeline dello stress termico accelerato effettuato sul secondo set di PSC ricevute. Alla fine di ogni passo di stress è stata effettuata una caratterizzazione completa dei dispositivi stressati (circa 1 ora di misura)....	77
Figura 4.21: Flowchart del setup di misura utilizzato nella caratterizzazione delle PSC. Le misure di EQE ed IQE sono state eseguite solo una volta all'inizio della caratterizzazione delle celle solari.....	78
Figura 5.1: Caratteristiche IV della cella in condizioni DARK e LIGHT, a confronto per le single misure. Per il primo set è stata realizzata solo la caratteristica forward.....	82
Figura 5.2: Caratteristiche IV della cella 2A mantenuta al buio, nel corso delle diverse misure. La caratteristica è eseguita tra -1.5V e 1V (IV forward).	83

Figura 5.3: Caratteristiche IV della cella 2A sottoposta ad illuminazione costante, nelle diverse misure: la caratteristica è eseguita tra -1.5V e 1V (IV forward)...83

Figura 5.4: Variazione dei parametri corrispondenti alla cella 2A: in particolare sono riportati gli andamenti della tensione di circuito aperto V_{OC} , della corrente di corto circuito I_{SC} (sia in valore assoluto che relativo), in funzione del numero di settimane passate dall'arrivo dei dispositivi.85

Figura 5.5: Variazione dei parametri corrispondenti alla cella 2A: in particolare sono riportati gli andamenti del Fill Factor (FF) e dell'efficienza η (sia in valore assoluto che relativo) in funzione delle settimane passate dall'arrivo dei dispositivi).86

Figura 5.6: Ciclovoltammetria della cella 2A in condizioni DARK (dispositivo al buio) e LIGHT (dispositivo illuminato con potenza $P_i = 0.76\text{sun}$), misure 1, 2, 3. Sono evidenziati con colori diversi i cicli tra -1.5V e 1V (forward e reverse), mentre con una linea tratteggiata è riportata la corrispondente caratteristica IV stabilizzata.88

Figura 5.7: Ciclovoltammetria della cella 2A in condizioni DARK (dispositivo al buio) e LIGHT (dispositivo illuminato con potenza $P_i = 0.76\text{sun}$), misure 4, 5, 6. Sono evidenziati con colori diversi i cicli tra -1.5V e 1V (forward e reverse), mentre con una linea tratteggiata è riportata la corrispondente caratteristica IV stabilizzata.89

Figura 5.8: Variazione densità superficiale di trappole N_T coinvolte nella ciclovoltammetria DARK, nelle diverse misure per la cella 2A.90

Figura 5.9: Variazione densità superficiale di trappole N_T coinvolte nella ciclovoltammetria LIGHT, nelle diverse misure per la cella 2A.90

Figura 5.10: Caratteristiche OCVD ottenute nelle diverse serie di misure per la cella 2A. Tutte le caratteristiche presentano solo la fase di Sensing della misura e sono riportate con l'asse dei tempi in scala logaritmica.93

Figura 5.11: Confronto tra caratteristiche OCVD effettuate nelle diverse serie di misure della cella 2A, in scala semilogaritmica.94

Figura 5.12: Confronto tra caratteristiche OCVD effettuate nelle diverse serie di misure della cella 2A, in scala lineare.94

Figura 5.13: Andamento del tempo di vita dei portatori (stimato dalla caratteristica OCVD) in funzione del numero di misura.....95

Figura 5.14: Caratteristiche ABVD ottenute nelle diverse serie di misure (non è presente la prima misura in quanto questa caratteristica non era ancora stata implementata). Tutte le caratteristiche presentano solo la fase di Sensing della misura e sono riportate con l'asse dei tempi in scala logaritmica.97

Figura 5.15: Confronto tra caratteristiche ABVD effettuate nelle diverse serie di misure della cella 2A, in scala semilogaritmica.....	98
Figura 5.16: Andamento del tempo di vita dei portatori (stimato dalla caratteristica ABVD) in funzione del numero di misura.	99
Figura 5.17: Confronto tra le misure ABVD e OCVD effettuate sulla stessa cella (2A). Sono riportate le misure dalla 2 alla 6, con l'asse dei tempi in scala logaritmica.....	100
Figura 5.18: Andamento del tempo di vita dei portatori ricavati dalle misure di ABVD e OCVD, a confronto tra loro in funzione del numero di misura.....	101
Figura 5.19: Efficienza quantica esterna (EQE) della cella 2A, calcolata nel range di lunghezze d'onda 300nm-900nm.....	103
Figura 5.20: Efficienza quantica interna (IQE) della cella 2A, calcolata nel range di lunghezze d'onda 300nm-900nm.....	103
Figura 5.21: Confronto tra EQE ed IQE della cella 2A, nel range di lunghezze d'onda 300nm-900nm. È chiaramente visibile la rumorosità tra 400nm e 500nm, riconducibile ad un cambio di range dello strumento.	104
Figura 5.22: Caratteristiche IV delle prime sei celle a confronto, in condizioni di illuminazione (condizione LIGHT).....	106
Figura 5.23: Caratteristiche IV delle ultime tre celle a confronto (misurate a partire dalla prima settimana in poi), in condizioni di illuminazione (condizione LIGHT).	107
Figura 5.24: Variazione della tensione di circuito aperto V_{oc} per ciascuna cella in funzione del numero di misura.	109
Figura 5.25: Variazione della tensione di circuito aperto V_{oc} per ciascuna cella in funzione del tempo (numero di settimane dall'arrivo delle PSC).....	109
Figura 5.26: Variazione della corrente di corto circuito I_{sc} per ciascuna cella in funzione del numero di misura.	110
Figura 5.27: Variazione della corrente di corto circuito I_{sc} per ciascuna cella in funzione del tempo (numero di settimane dall'arrivo delle PSC).	110
Figura 5.28: Variazione della tensione di circuito aperto V_{oc} per ciascuna cella in funzione del numero di misure effettuate. Gli andamenti delle tre celle 7A, 8A e 9A sono stati shiftati verso sinistra, considerando la loro effettiva prima misura come misura 1 nel grafico.....	111
Figura 5.29: Variazione della corrente di corto circuito I_{sc} per ciascuna cella in funzione del numero di misure effettuate. Gli andamenti delle tre celle 7A, 8A e	

9A sono stati shiftati verso sinistra, considerando la loro effettiva prima misura come misura 1 nel grafico.	111
Figura 5.30: Variazione del Fill Factor (FF) per ciascuna cella in funzione del numero di misura.	112
Figura 5.31: Variazione del Fill Factor (FF) per ciascuna cella in funzione del tempo (numero di settimane dall'arrivo delle PSC).	112
Figura 5.32: Variazione dell'efficienza per ciascuna cella in funzione del numero di misura.....	113
Figura 5.33: Variazione dell'efficienza per ciascuna cella in funzione del tempo (numero di settimane dall'arrivo delle PSC).	113
Figura 5.34: Caratteristiche OCVD ottenute nelle diverse serie di misure per le celle analizzate. L'andamento per la cella 9A non è riportato in quanto privo di significato.	117
Figura 5.35: Caratteristiche ABVD ottenute nelle diverse serie di misure, con un confronto tra le diverse celle analizzate. L'andamento per la cella 9A non è stato riportato e non è presente la misura 1 (non effettuata).....	119
Figura 5.36: External Quantum Efficiency (EQE) delle diverse celle a confronto, nel range di lunghezze d'onda 300nm-900nm.....	121
Figura 5.37: Internal Quantum Efficiency (IQE) delle diverse celle a confronto, nel range di lunghezze d'onda 300nm-900nm.....	121
Figura 5.38: Confronto tra EQE ed IQE per le singole celle analizzate (dalla 1A alla 6A), nel range di lunghezze d'onda 300nm-900nm.....	122
Figura 5.39: Confronto tra EQE ed IQE per le singole celle analizzate (dalla 7A alla 9A), nel range di lunghezze d'onda 300nm-900nm.....	123
Figura 6.1: Riassunto dei passi di stress termico e caratterizzazione per le celle solari del secondo set. Si evidenzia che viene eseguita una caratterizzazione completa prima di iniziare lo stress termico (misura 1); alla fine invece viene effettuata un'altra misura dopo 400 ore di storage per tutte le celle (misura 7).	129
Figura 6.2: Caratteristiche IV in condizioni Light della cella 6B, senza edge-sealing e non stressata termicamente.	131
Figura 6.3: Caratteristiche IV in condizioni Light della cella 1B, senza edge-sealing e stressata termicamente a 40°C.	131
Figura 6.4: Caratteristiche IV in condizioni Light della cella 4B, senza edge-sealing e stressata termicamente a 60°C.	131

Figura 6.5: Caratteristiche IV in condizioni Light della cella 5B, senza edge-sealing e stressata termicamente ad 80°C.....	132
Figura 6.6: Caratteristiche IV in condizioni Light della cella 8B, senza edge-sealing e stressata termicamente a 100°C.	132
Figura 6.7: Caratteristiche IV in condizioni Light della cella 3C, con edge-sealing e non stressata termicamente.....	133
Figura 6.8: Caratteristiche IV in condizioni Light della cella 1C, con edge-sealing e stressata termicamente a 40°C.....	133
Figura 6.9: Caratteristiche IV in condizioni Light della cella 4C, con edge-sealing e stressata termicamente a 60°C.....	133
Figura 6.10: Caratteristiche IV in condizioni Light della cella 5C, con edge-sealing e stressata termicamente ad 80°C.....	134
Figura 6.11: Caratteristiche IV in condizioni Light della cella 8C, con edge-sealing e stressata termicamente a 100°C.	134
Figura 6.12: Delta di variazione della tensione di circuito aperto ($V_{OC} - V_{OC0}$) e variazione relativa della corrente di cortocircuito (I_{SC} / I_{SC0}) nelle diverse misure in funzione delle ore di stress (o storage).	136
Figura 6.13: Variazione relativa dell'efficienza (η/η_0) e del Fill Factor (FF) nelle diverse misure in funzione delle ore di stress (o storage).	137
Figura 6.14: Confronto tra le efficienze assolute di tutte le celle di tipo B (senza edge-sealing), ottenute dalle caratteristiche IV LIGHT in forward e reverse. .	139
Figura 6.15: Confronto tra le efficienze assolute di tutte le celle di tipo C (con edge-sealing), ottenute dalle caratteristiche IV LIGHT in forward e reverse. .	139
Figura 6.16: Caratteristiche OCVD ottenute nei diversi passi di misura per le celle 6B e 3C, mantenute a temperatura ambiente e al buio in appositi portacampioni.	145
Figura 6.17: Caratteristiche OCVD ottenute nei diversi passi di misura per le celle 1B e 1C, stressate termicamente a 40°C.	145
Figura 6.18: Caratteristiche OCVD ottenute nei diversi passi di misura per le celle 4B e 4C, stressate termicamente a 60°C.	145
Figura 6.19: Caratteristiche OCVD ottenute nei diversi passi di misura per le celle 5B e 5C, stressate termicamente a 80°C.	146
Figura 6.20: Caratteristiche OCVD ottenute nei diversi passi di misura per le celle 8B e 8C, stressate termicamente a 100°C.	146

Figura 6.21: Andamento delle costanti di tempo relative alle caratteristiche OCVD per le diverse celle considerate di tipo B, in funzione delle ore di stress/storage.....	147
Figura 6.22: Andamento delle costanti di tempo relative alle caratteristiche OCVD per le diverse celle considerate di tipo C, in funzione delle ore di stress/storage.....	147
Figura 6.23: Caratteristiche ABVD ottenute nei diversi passi di misura per le celle 6B e 3C, mantenute a temperatura ambiente e al buio in appositi portacampioni.....	149
Figura 6.24: Caratteristiche ABVD ottenute nei diversi passi di misura per le celle 1B e 1C, stressate termicamente a 40 °C.....	149
Figura 6.25: Caratteristiche ABVD ottenute nei diversi passi di misura per le celle 4B e 4C, stressate termicamente a 60 °C.....	149
Figura 6.26: Caratteristiche ABVD ottenute nei diversi passi di misura per le celle 5B e 5C, stressate termicamente a 80 °C.....	150
Figura 6.27: Caratteristiche ABVD ottenute nei diversi passi di misura per le celle 8B e 8C, stressate termicamente a 100 °C.....	150
Figura 6.28: Andamento delle costanti di tempo relative alle caratteristiche ABVD per le diverse celle considerate di tipo B, in funzione delle ore di stress/storage.....	151
Figura 6.29: Andamento delle costanti di tempo relative alle caratteristiche ABVD per le diverse celle considerate di tipo C, in funzione delle ore di stress/storage.....	152
Figura 6.30: Ciclovoltammetria in condizioni DARK per la cella 6B. Sono evidenziati con diversi colori i cicli da 1 a 10, come indicato sopra il grafico.	153
Figura 6.31: Ciclovoltammetria in condizioni LIGHT per la cella 6B. Sono evidenziati con diversi colori i cicli da 1 a 10, come indicato sopra il grafico. Nella figura il primo ed ultimo ciclo sono indicati con uno spessore maggiore (curva rossa e verde).	154
Figura 6.32: Variazione densità superficiale di trappole N_T coinvolte nella ciclovoltammetria LIGHT, nelle diverse misure per le celle 6B e 3C, mantenute in storage a temperatura ambiente (25 °C circa).	155
Figura 6.33: Variazione densità superficiale di trappole N_T coinvolte nella ciclovoltammetria LIGHT, nelle diverse misure per le celle 1B e 1C, stressate termicamente a 40 °C.	156

Figura 6.34: Variazione densità superficiale di trappole N_T coinvolte nella ciclovoltammetria LIGHT, nelle diverse misure per le celle 4B e 4C, stressate termicamente a 60°C.....	156
Figura 6.35: Variazione densità superficiale di trappole N_T coinvolte nella ciclovoltammetria LIGHT, nelle diverse misure per le celle 5B e 5C, stressate termicamente a 80°C.....	157
Figura 6.36: Variazione densità superficiale di trappole N_T coinvolte nella ciclovoltammetria LIGHT, nelle diverse misure per le celle 8B e 8C, stressate termicamente a 100°C.	157
Figura 6.37: Variazione della densità superficiale media di trappole N_T coinvolte nella ciclovoltammetria LIGHT, per le celle di tipo B considerate (senza edge-sealing), in funzione delle ore di stress o storage.	158
Figura 6.38: Variazione della densità superficiale media di trappole N_T coinvolte nella ciclovoltammetria LIGHT, per le celle di tipo C considerate (con edge-sealing), in funzione delle ore di stress o storage.	158
Figura 6.39: Efficienza Quantica Esterna (EQE) delle celle di tipo B, calcolata nel range di lunghezze d'onda 300nm-900nm.	160
Figura 6.40: Efficienza Quantica Esterna(EQE) delle celle di tipo C, calcolata nel range di lunghezze d'onda 300nm-900nm.	160
<i>Figura 6.41: Confronto tra EQE ed IQE per le singole celle analizzate di tipo B (senza edge-sealing), nel range di lunghezze d'onda 300nm-900nm.</i>	<i>161</i>
Figura 6.42: Confronto tra EQE ed IQE per le singole celle analizzate di tipo C (con edge-sealing), nel range di lunghezze d'onda 300nm-900nm.	162
Figura 7.1: A sinistra – il nuovo sistema di misura con celle di Peltier per il controllo della temperatura ed un nuovo portacampioni. A destra – una foto delle ultime PSC ricevute (in fase di caratterizzazione) con area attiva più piccola ($A = 0.84\text{cm}^2$) rispetto ai precedenti dispositivi analizzati.....	165

Indice delle Tabelle

Tabella 2.1: Confronto di costo, diffusione ed inquinamento tra varie fonti energetiche. Fonte: Renewable Energy Sources Act (EGG-2010).....	22
Tabella 3.1: Confronto del il tempo di vita dei portatori (in μs) nei film sottili o wafer di una varietà di diverse tecnologie fotovoltaiche, sia affermate che emergenti.....	52
Tabella 5.1: Notazione per il primo set di celle analizzate (tipo A), con incapsulamento standard e area attiva pari ad $A_1 = 1.2\text{cm}^2$	80
Tabella 5.2: Numero e data di ciascuna misura effettuata per il primo set di celle.	81
Tabella 5.3: Principali fattori di merito della cella 2A ricavati dalle caratteristiche IV della cella in condizioni di illuminazione (caratteristica IV LIGHT).	84
Tabella 5.4: Variazione densità superficiale di trappole per ogni ciclo di isteresi nelle diverse misure in DARK.....	91
Tabella 5.5: Variazione densità superficiale di trappole per ogni ciclo di isteresi nelle diverse misure in LIGHT.	91
Tabella 5.6: Tempo di vita dei portatori stimato dalle misure OCVD, per la cella 2A.	95
Tabella 5.7: Tempo di vita dei portatori stimato dalle misure ABVD per la cella 2A.	99
Tabella 5.8: Tempo di vita dei portatori, stimato dalle misure ABVD e OCVD, a confronto per la cella 2A. La misura ABVD non era stata implementata nella prima misura di conseguenza manca il corrispondente valore per τ_{ABVD}	101
Tabella 5.9: Principali figure di merito delle celle ricavati dalle caratteristiche IV – Prima Misura	114
Tabella 5.10: Principali figure di merito delle celle ricavati dalle caratteristiche IV – Seconda Misura	115
Tabella 5.11: Principali figure di merito delle celle ricavati dalle caratteristiche IV – Terza Misura	115
Tabella 5.12: Principali figure di merito delle celle ricavati dalle caratteristiche IV – Quarta Misura	115
Tabella 5.13: Principali figure di merito delle celle ricavati dalle caratteristiche IV – Quinta Misura	116

Tabella 5.14: Principali figure di merito delle celle ricavati dalle caratteristiche IV – Sesta Misura.....	116
Tabella 6.1: Notazione per il secondo set di celle analizzate (tipo B).	126
Tabella 6.2: Notazione per il secondo set di celle analizzate (tipo C)	126
Tabella 6.3: Intervalli di stress per il primo set di celle (5-6-7-8 B/C) stressate a 80°C e 100°C o mantenute in storage a temperatura ambiente.	128
Tabella 6.4: Intervalli di stress per il secondo set di celle (1-2-3-4 B/C) stressate a 40°C e 60°C o mantenute in storage a temperatura ambiente.....	128
Tabella 6.5: Figure di merito della cella 6B ricavate dalla caratteristica IV forward.	140
Tabella 6.6: Figure di merito della cella 1B ricavate dalla caratteristica IV forward.	140
Tabella 6.7: Figure di merito della cella 4B ricavate dalla caratteristica IV forward.	140
Tabella 6.8: Figure di merito della cella 5B ricavate dalla caratteristica IV forward.	141
Tabella 6.9: Figure di merito della cella 8B ricavate dalla caratteristica IV forward.	141
Tabella 6.10: Figure di merito della cella 3C ricavate dalla caratteristica IV forward.	142
Tabella 6.11: Figure di merito della cella 1C ricavate dalla caratteristica IV forward.	142
Tabella 6.12: Figure di merito della cella 4C ricavate dalla caratteristica IV forward.	142
Tabella 6.13: Figure di merito della cella 5C ricavate dalla caratteristica IV forward.	143
Tabella 6.14: Figure di merito della cella 8C ricavate dalla caratteristica IV forward.	143

Padova, 10 ottobre 2016