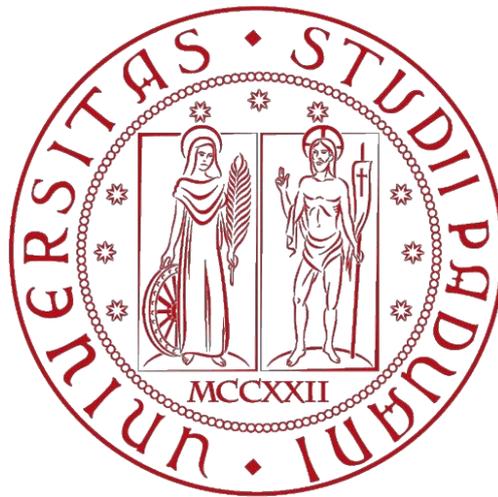


UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

Facoltà di Ingegneria

Dipartimento di Ingegneria dell'Informazione

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Elettronica



SVILUPPO DI UN SISTEMA DI INSEGUIMENTO DEL
PUNTO DI MASSIMA POTENZA PER LO STUDIO E LA
CARATTERIZZAZIONE DI CELLE FOTOVOLTAICHE
ORGANICHE

Relatore: Prof. Andrea Cester

Laureando: Luca Ortolan

Anno accademico 2016/2017

Introduzione

Com'è noto, la Terra e la sua atmosfera sono in continua evoluzione, ed esse sono influenzate, tra gli altri aspetti, dalle attività svolte dall'essere umano. Da quando, nel 1850, sono cominciate le rilevazioni di temperatura globale, ciascuno degli ultimi tre decenni è stato più caldo del precedente. L'attuale temperatura media mondiale, inoltre, è di 0.85°C più elevata rispetto a quella di fine '900. A fronte di quanto detto, organi come la commissione europea, hanno elaborato un pacchetto di direttive per porsi degli obiettivi in materia climatica ed ambientale. Nella fattispecie, nel 2013, alla scadenza del precedente protocollo di Kyoto, la UE ha fatto entrare in vigore il cosiddetto piano 20 20 20. Questo piano prevede, entro il 2020, la riduzione dei gas serra del 20% (rispetto ai livelli del 1990), l'aumento del 20% dell'energia prodotta da fonti rinnovabili e il miglioramento dell'efficienza energetica del 20%.

Tra le fonti di energia rinnovabili più intuitive e rilevanti vi è quella solare. La continua ricerca e realizzazione di nuove tecnologie, per ridurre i costi, migliorare le efficienze e tenere in considerazione il costo "ambientale" per la produzione dei dispositivi stessi; ha portato allo sviluppo delle più svariate tecnologie fotovoltaiche, come si vedrà in questo elaborato.

Come sarà approfondito in seguito, ciascuna tecnologia di dispositivi ha i suoi vantaggi e svantaggi. Ad esempio, le tecnologie inorganiche, ormai affermate, godono di buona stabilità, alte efficienze e, appunto, presentano dinamiche più conosciute ed appurate. Tuttavia, presentano delle limitazioni in particolari impieghi e la loro produzione, è decisamente complessa e onerosa.

D'altro canto, le tecnologie organiche, presentano prestazioni lievemente inferiori, minor stabilità, dinamiche da approfondire, ma possono essere impiegate in ambiti diversi e prevedono dei processi di realizzazione estremamente più semplici e meno onerosi, sia dal punto di vista strettamente economico, che ambientale. Queste ultime tecnologie, date le interessanti proprietà, hanno vissuto, e stanno vivendo tuttora, un continuo miglioramento in un relativamente breve lasso di tempo.

Questa tesi, dopo i capitoli introduttivi e teorici, si concentrerà su una particolare tipologia di celle fotovoltaiche organiche, o meglio ibride, perché basate sul composto organometallico $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, facente parte del gruppo delle perovskiti.

La parte sperimentale, quindi dal capitolo 4 in poi, ha previsto lo studio e la caratterizzazione di PSC (Perovskiti Solar Cells) di larga area ed incapsulate in vetro. Esse sono state esaminate in diversi contesti e con diverse misure di caratterizzazione. Dalle classiche caratterizzazioni tensione-corrente, alle più specifiche misure di transitorio ed inseguimento del punto di massima potenza del dispositivo.

CAPITOLO 1	INTRODUZIONE ALLE PEROVSKITI	1
1.1	STRUTTURA CHIMICA	1
1.2	PEROVSKITI IBRIDE	3
CAPITOLO 2	PARTE GENERALE SULLE CELLE FOTOVOLTAICHE	5
2.1	MATERIALI COSTITUENTI LE CELLE FOTOVOLTAICHE ED ASSORBIMENTO DELLA LUCE	6
2.1.1	ASSORBIMENTO DELLA LUCE	7
2.2	MODELLO CIRCUITALE	8
2.3	ULTERIORI FIGURE DI MERITO	10
2.4	TRE GENERAZIONI DI CELLE SOLARI	11
2.4.1	PRIMA GENERAZIONE	12
2.4.2	SECONDA GENERAZIONE	12
2.4.3	TERZA GENERAZIONE	13
2.5	CELLE FOTOVOLTAICHE ORGANICHE	13
2.5.1	CELLE FOTOVOLTAICHE POLIMERICHE	14
2.5.2	CELLE FOTOVOLTAICHE CON SENSIBILIZZAZIONE A COLORANTE	15
CAPITOLO 3	CELLE SOLARI BASATE SU PEROVSKITI IBRIDE	17
3.1	STRUTTURA DEI DISPOSITIVI	18
3.2	MECCANISMO DI FUNZIONAMENTO	19
3.3	DEPOSIZIONE DEL FILM	21
3.4	ALCUNE CARATTERISTICHE NELLO SPECIFICO	22
3.4.1	STABILITÀ	23
3.4.2	PRESENZA DI ISTERESI	24
CAPITOLO 4	DISPOSITIVI E CARATTERIZZAZIONI UTILIZZATE	27
4.1	DISPOSITIVI CARATTERIZZATI	27
4.2	STRUMENTI DI MISURA ED ALTRI APPARECCHI	29
4.3	CARATTERIZZAZIONI SVOLTE	31
4.3.1	CARATTERISTICHE I-V	31
4.3.2	CARATTERISTICHE OCVD	32
4.3.3	CARATTERISTICHE CE	35
4.3.4	CARATTERISTICHE D'INSEGUIMENTO MPP	36
CAPITOLO 5	PRIMO SET DI PSC	39
5.1	NOMENCLATURA, TEMPSTICHE E SETUP DI CARATTERIZZAZIONI SVOLTE	39
5.2	CARATTERISTICHE RILEVATE PER LA SINGOLA PSC 1D	42
5.2.1	CURVE DELLE DIVERSE CARATTERIZZAZIONI	42
5.2.2	STIMA E CONFRONTO DEI PRINCIPALI PARAMETRI	44

5.3	CARATTERISTICHE RILEVATE PER LA SINGOLA PSC 2D	46
5.3.1	CARATTERISTICHE NEGLI SWEEP IN TEMPERATURA	46
5.3.2	STIMA E CONFRONTO DEI PRINCIPALI PARAMETRI NEGLI SWEEP IN TEMPERATURA	49
5.3.3	CARATTERISTICHE CON STRESS A -15°C	51
5.3.4	STIMA E CONFRONTO DEI PRINCIPALI PARAMETRI AI PASSI DI STRESS	52
5.4	CARATTERISTICHE RILEVATE PER LA SINGOLA PSC 3D	54
5.4.1	CARATTERISTICHE NEGLI SWEEP IN TEMPERATURA	54
5.4.2	STIMA E CONFRONTO DEI PRINCIPALI PARAMETRI NEGLI SWEEP IN TEMPERATURA	57
5.5	CARATTERISTICHE RILEVATE PER LA SINGOLA PSC 4D	59
5.5.1	CARATTERISTICHE NEGLI SWEEP IN TEMPERATURA	59
5.5.2	STIMA E CONFRONTO DEI PRINCIPALI PARAMETRI NEGLI SWEEP IN TEMPERATURA	62
5.6	CARATTERISTICHE RILEVATE PER LA SINGOLA PSC 5D	64
5.6.1	CARATTERISTICHE NEGLI SWEEP IN TEMPERATURA	64
5.6.2	STIMA E CONFRONTO DEI PRINCIPALI PARAMETRI NEGLI SWEEP IN TEMPERATURA	67
5.6.3	CARATTERISTICHE CON STRESS A 60°C	69
5.6.4	STIMA E CONFRONTO DEI PRINCIPALI PARAMETRI AI PASSI DI STRESS	71
CAPITOLO 6 SECONDO SET DI PSC		73
<hr/>		
6.1	NOMENCLATURA, TEMPISTICHE E SETUP DI CARATTERIZZAZIONI SVOLTE	73
6.1.1	SEQUENZA DI MISURE PREVISTA DAL SETUP DI CARATTERIZZAZIONE	74
6.2	1GS E 1ES: COPPIA CONSERVATA A 40°C	76
6.2.1	CURVE OTTENUTE DALLE CARATTERIZZAZIONI	76
6.2.2	STIMA DEI PRINCIPALI PARAMETRI AL PASSARE DEL TEMPO	79
6.3	2GS E 2ES: COPPIA CONSERVATA A 60°C	82
6.3.1	CURVE OTTENUTE DALLE CARATTERIZZAZIONI	82
6.3.2	STIMA DEI PRINCIPALI PARAMETRI AL PASSARE DEL TEMPO	86
6.4	3GS E 3ES: COPPIA CONSERVATA A 80°C	88
6.4.1	CURVE OTTENUTE DALLE CARATTERIZZAZIONI	88
6.4.2	STIMA DEI PRINCIPALI PARAMETRI AL PASSARE DEL TEMPO	92
6.5	4GS E 4ES: COPPIA CONSERVATA A 100°C	94
6.5.1	CURVE OTTENUTE DALLE CARATTERIZZAZIONI	94
6.5.2	STIMA DEI PRINCIPALI PARAMETRI AL PASSARE DEL TEMPO	97
6.6	5GS E 5ES: COPPIA CONSERVATA A TEMPERATURA AMBIENTE	99
6.6.1	CURVE OTTENUTE DALLE CARATTERIZZAZIONI	99
6.6.2	STIMA DEI PRINCIPALI PARAMETRI AL PASSARE DEL TEMPO	104
6.7	CONFRONTO E OSSERVAZIONI COMPLESSIVE	106

CAPITOLO 7	CONCLUSIONI	109
BIBLIOGRAFIA		113

Capitolo 1 Introduzione alle Perovskiti

La Perovskite è un minerale che si trova nel mantello terrestre ed è un ossido composto di titanio e calcio, ovvero titanato di calcio, la cui formula chimica è CaTiO_3 . In natura, esso si presenta sotto forma di cristalli opachi tipicamente di color scuro (Figura 1.1), a causa delle impurità presenti.

Il nome di questo composto, che è stato scoperto nei monti Urali nel 1840 circa dal mineralogista Gustav Rose (1798-1873), gli è stato assegnato in onore del ministro della Corte Imperiale Russa, nonché collezionista di minerali, Lev Alexsevich von Perovskij (1792-1856).

Successivamente, per estensione, con il termine "perovskiti" si sono chiamati tutti i composti con la stessa struttura cristallina del CaTiO_3 , oggi detto perovskite s.s., quindi con la forma ABX_3 .

Data la grande varietà di elementi che possono costituire questo tipo di composti sintetizzabili, in aggiunta a quelli presenti in natura, il gruppo delle perovskiti presenta numerose e svariate proprietà, tra le quali, proprietà: piezoelettriche, ferroelettriche, magnetiche, magnetoelettriche, dielettriche, superconduttive ed optoelettroniche.



Figura 1.1: Esempio di cristalli di perovskite s.s. (CaTiO_3)

1.1 Struttura chimica

Al momento della scoperta del titanato di calcio, si era supposto che la struttura delle perovskiti fosse cubica, tuttavia poi si è constatato che essa dipende da temperatura e pressione. A temperatura ambiente, di norma, essa non è una struttura cubica, bensì ortorombica o tetragonale. Generalmente infatti la famiglia delle perovskiti, al crescere della temperatura, presenta diverse fasi con una struttura di tipo: romboedrico, ortorombico, tetragonale ed infine cubica ad alte temperature.

Come detto in precedenza, con perovskiti si fa riferimento a tutti quei composti ionici con composizione chimica generale ABX_3 . Dove, convenzionalmente, si ha che: A è il catione metallico di raggio maggiore, B è anch'esso un catione metallico ma con raggio minore e X è un anione. Inoltre, il composto deve essere elettricamente neutro.

La struttura cubica del cristallo ABX_3 , si può considerare costituita dagli ottaedri BX_6 che circondano il catione A, come rappresentato in Figura 1.2 in due modi diversi equivalenti.

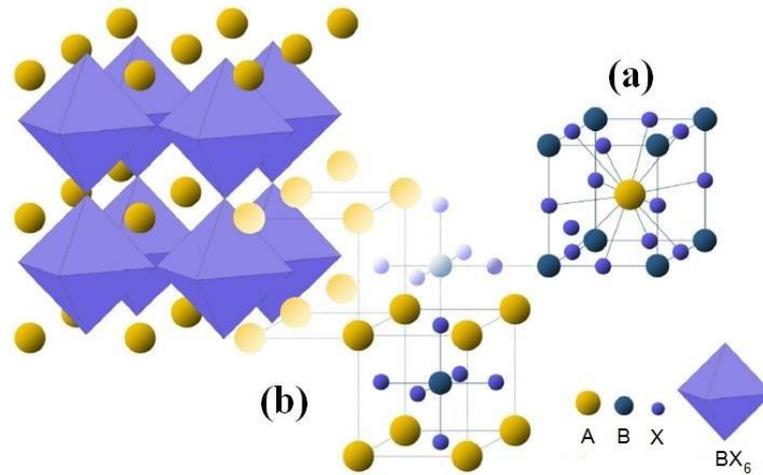


Figura 1.2: Rappresentazioni equivalenti della struttura delle perovskiti. Con lo ione A (a), oppure con lo ione B (b) al centro della struttura cubica

I legami BX definiscono le proprietà elettroniche della perovskite stessa ed il catione A non le governa in modo diretto ma, ad esempio, tramite la distorsione introdotta. Infatti ricerche sulla struttura delle perovskiti, hanno rivelato che i livelli elettronici delle perovskiti ibride, consistono negli stati di antilegame ibridi, tra gli orbitali s del catione B e quelli p dell'anione X (definiti l'HOMO), e negli stati di non legame ibridi, tra orbitali p del catione B e i p dell'anione X, che definiscono il LUMO. Inoltre è stato osservato che la differenza tra la presenza di un catione A organico o inorganico, modifica molto lievemente la struttura a bande, questo solo a causa della diversa dimensione nel reticolo, come anticipato.

Idealmente gli ioni si dispongono secondo una struttura cubica a corpo centrato, che per esempio, si può pensare con lo ione positivo B al centro, gli ioni A ai vertici del cubo e gli ioni negativi X al centro di ogni faccia del solido.

La struttura presentata dalle perovskiti, in realtà, è diversa da quella precedentemente descritta, questo a causa delle possibili distorsioni date dall'ambiente circostante e dai diversi elementi che compongono il composto ionico.

Il grado di distorsione è rappresentato da un fattore di tolleranza t , detto di Goldschmidt, che è definito come:

$$(1.1) \quad t = \frac{(r_A + r_X)}{\sqrt{2}(r_B + r_X)}$$

Dove r_A , r_B , r_X sono i raggi ionici rispettivamente degli ioni A, B e X.

Questo fattore di tolleranza deriva dal fatto che, idealmente, la struttura cristallina delle perovskiti è rigida, quindi una variazione della sua composizione deve comportare una variazione del parametro reticolare a . Di conseguenza, con riferimento alla struttura mostrata in figura precedentemente, analiticamente si può scrivere: $a = 2|B - X|$, perciò la costante reticolare può essere espressa come due volta la distanza tra il catione centrale B e l'anione X al centro della faccia del cubo. Inoltre si può scrivere: $\sqrt{2}a = 2|A - X|$, dove $|A - X|$ è la distanza tra il catione A e l'anione X, essendo la faccia un quadrato. Considerando il rapporto tra le due espressioni si ha:

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

Nel quale poi è stato inserito il parametro t per tenere in considerazione la possibile distorsione, arrivando alla formula (1.1).

Il fattore di tolleranza, indicativamente, assume valori nell'intervallo $0.71 < t < 1.10$. Dove $t = 1$ indica una struttura cubica perfetta (con ottime proprietà elettroniche) e, man mano che

questo fattore si allontana dall'unità, si ha maggiore distorsione quindi peggiori proprietà elettroniche di cui, per esempio, un bandgap troppo ampio.

Andando un po' più in dettaglio, generalmente, si ha che:

- Se $t > 1$, perciò lo ione A è troppo grande per stare nel proprio spazio interstiziale, si ha una struttura con simmetria di tipo esagonale;
- Se $0.9 < t < 1$, come anticipato, gli ioni A e B hanno le dimensioni ideali e si ha una struttura cubica;
- Se $0.71 < t < 0.9$, gli ioni A sono piccoli per stare adeguatamente negli spazi interstiziali degli ioni B, quindi si ha una rotazione degli ottaedri che porta ad una struttura ortorombica o romboedrica (Figura 1.3);
- Se $t < 0.71$, gli ioni A e B hanno dimensioni molto simili e si ha una struttura esagonale, ad esempio simile a quella del minerale ilmenite.

Possono esserci leggere variazioni di tali valori, a seconda degli elementi che costituiscono il composto, per esempio se è un ossido di perovskite o una perovskite alogenura.

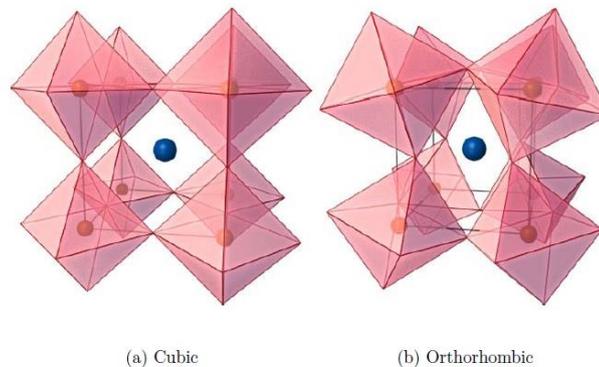


Figura 1.3: Esempio di distorsione della struttura da cubica ad ortorombica ($0.71 < t < 0.9$)

1.2 Perovskiti ibride

Tra le perovskiti di maggior interesse nel settore fotovoltaico, vi sono quelle ibride di alogenuri organometallici. Esse sono state introdotte a seguito dei risultati degli studi effettuati in precedenza, ovvero, sostituendo il catione inorganico A con un catione organico adatto, ed utilizzando al posto dell'ossigeno un alogeno, si ottiene un composto con un più vasto insieme di proprietà utili.

Per esempio, con riferimento all'uso fotovoltaico, gli ossidi di perovskite presentano un bandgap troppo elevato, comportando una limitazione nell'assorbimento dello spettro incidente. Un modo per ovviare ciò, è appunto la scelta di un adeguato anione X, esso a questo proposito è il componente più variato nelle perovskiti ibride. Infatti all'aumentare del suo raggio atomico, porta ad una traslazione dello spettro di assorbimento verso lunghezze d'onda più lunghe (red-shift). Questo può essere attribuito alla diminuzione di elettronegatività e quindi all'influenza sulla natura ionica o covalente dei legami.

Una stringente limitazione sulla struttura geometrica e sulla dimensione del catione A, è data dallo spazio limitato disponibile nel cubottaedro dato dai 12 confinanti ioni X. Uno dei pionieri di questo tipo di composti, che dimostrarono un buon impiego nei Thin Film Transistor e nei LED, è stato un ricercatore IBM nei primi anni '90, David B. Mitzi. Egli studiò le relazioni tra struttura e proprietà di un composto in cui: lo ione A era costituito da una molecola catione organica, B da un metallo di post-transizione ed infine X un alogenuro. Una struttura tale è presentata dal composto $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$, oppure dal $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Più generalmente, il catione organico A può

essere: ammonio NH_4^+ , oppure un derivato della metilammina, per esempio CH_3NH_3^+ (spesso indicato con MA). Il catione inorganico B, invece, può essere un metallo del gruppo 14, come Sn^{2+} o Pb^{2+} , ed infine X è un alogeno, tipicamente Cl^- , I^- o Br^- .

Più precisamente, le perovskiti ibride fecero il loro debutto nel settore fotovoltaico nel 2006, quando Miyasaka e colleghi utilizzarono il $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ come sensibilizzante in una cella solare a sensibilizzazione a colorante (DSSC). In maniera un po' più approfondita, verranno illustrati in seguito i principali passi dell'impiego nell'ambito fotovoltaico di questi composti.

Capitolo 2 Parte generale sulle celle fotovoltaiche

A fronte di quanto detto nell'introduzione, essendo l'energia solare tra le fonti di energia rinnovabili di maggior interesse, negli ultimi decenni la ricerca nell'ambito fotovoltaico è stata molto intensa. Un esempio di ciò, lo si può avere osservando il grafico rappresentato in Figura 2.1. Dal grafico sottostante si può notare che le tecnologie con cui sono realizzate le celle sono numerose e, inoltre, a seconda della tipologia stessa, l'efficienza può migliorare sensibilmente anche in brevi periodi. Questo a testimonianza degli investimenti in ricerca effettuati e delle potenzialità di questi dispositivi.

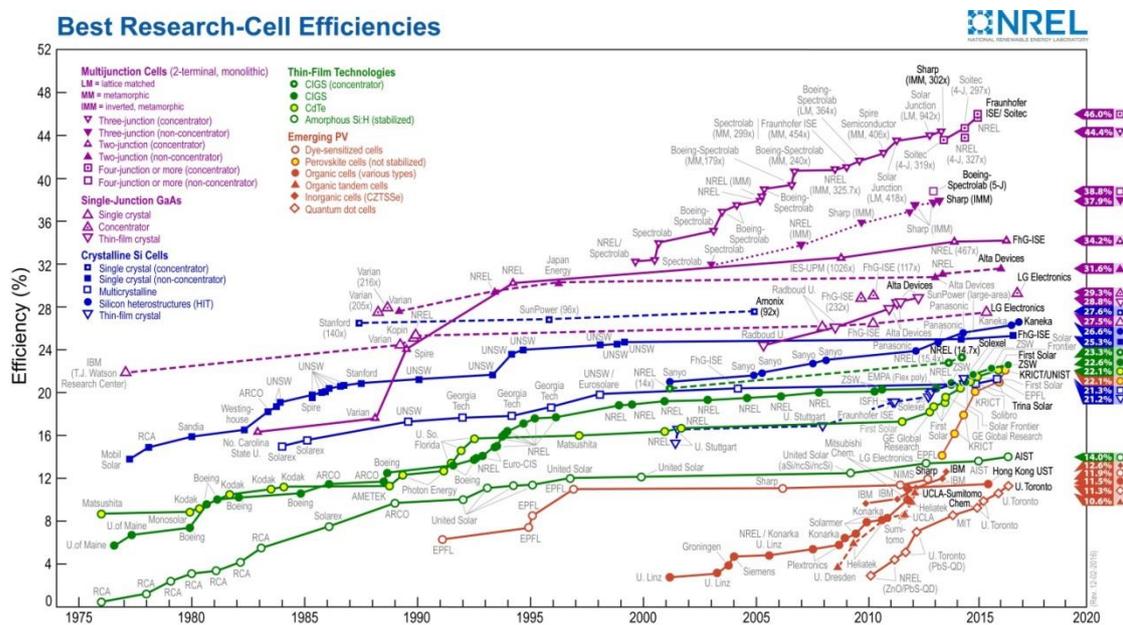


Figura 2.1: Grafico delle efficienze confermate delle diverse tecnologie di celle nel corso del tempo

Tutte le misurazioni relative ai dispositivi riportati in questo grafico devono rispettare degli standard definiti per uso terrestre, ad esempio l'IEC 60904-3 o l'ASTM G173. Questo a seconda se i dispositivi sono moduli a faccia planare o a concentrazione. Generalmente lo standard (STC

Standard Test Condition) è costituito da una temperatura di 25°C, una potenza luminosa incidente di 1000 W/m², pari ad 1sun ed AM1.5¹.

Osservando la Figura 2.1, si può notare che le tecnologie basate prettamente su silicio presentano un andamento in lieve aumento, ma quasi stazionario. Le altre tecnologie inorganiche invece, per esempio ad eterogiunzione o a multigiunzione, hanno andamenti con maggior crescita e con efficienze sensibilmente più elevate. Infine per le tecnologie organiche o ibride, come ad esempio le celle fotovoltaiche basate su perovskite, si ha un'efficienza lievemente minore, ma l'andamento presenta una crescita maggiore in un periodo relativamente breve.

Tuttavia, oltre all'efficienza, ci sono altri aspetti che caratterizzano le diverse tipologie di celle solari, ed a seconda che siano vantaggi o svantaggi, ne determinano il successo o meno. In maniera molto grossolana, si potrebbe riassumere che le tecnologie inorganiche, generalmente, sono più efficienti e durevoli nel tempo, sono poco efficienti in condizione di scarsa potenza luminosa incidente e luce diffusa (quindi con angolo di incidenza diversa rispetto a quella ideale di 45°), sono rigide e opache, ed infine, sono estremamente complesse e dispendiose da realizzare.

D'altro canto, le tecnologie organiche o ibride, sono estremamente semplici ed economiche da realizzare, sono trasparenti, normalmente flessibili e più efficienti in condizione di luce diffusa; tuttavia, in genere, hanno una minore efficienza e sono decisamente meno longeve delle prime.

Dunque, negli svantaggi dell'una o dell'altra tecnologia, si può trovare una parte del motivo per il quale si ha tuttora una scarsa diffusione del fotovoltaico.

2.1 Materiali costituenti le celle fotovoltaiche ed assorbimento della luce

Il funzionamento delle celle fotovoltaiche si basa sostanzialmente su due fenomeni: l'assorbimento delle radiazioni solari ed il trasporto/estrazione della carica generata, producendo così corrente elettrica. Per svolgere al meglio questi due processi, si necessita di materiali con proprietà ottiche ed elettroniche diverse. Infatti per l'assorbimento della luce si fa uso di semiconduttori e, per stabilire un flusso di corrente si fa uso di conduttori, quindi di elettrodi metallici. Nello specifico uno dei due elettrodi deve essere trasparente o semitrasparente, questo per far incidere la radiazione luminosa sulla zona attiva della cella.

Si ricorda ora, molto brevemente, ciò che differenzia gli uni dagli altri materiali. Com'è risaputo, i materiali possono essere classificati come: isolanti, semiconduttori e conduttori. Essi, tra le altre cose, si distinguono per la configurazione delle loro bande elettroniche (vedi Figura 2.2); dette di conduzione o valenza, oppure HOMO o LUMO², a seconda se si ha a che fare con materiali inorganici o organici. Per l'appunto, la differenza di energia tra il livello energetico più basso non occupato e quello più alto occupato, è detta energy gap (E_g) o bandgap.

¹ AM (Air Mass) è il parametro che definisce l'entità dell'attenuazione della luce da parte dell'atmosfera terrestre. E' definito come $AM = 1 / \cos \theta$, dove θ è l'angolo rispetto alla verticale. Dunque l'air mass rappresenta la lunghezza del percorso che deve affrontare la radiazione luminosa.

² HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital), LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)

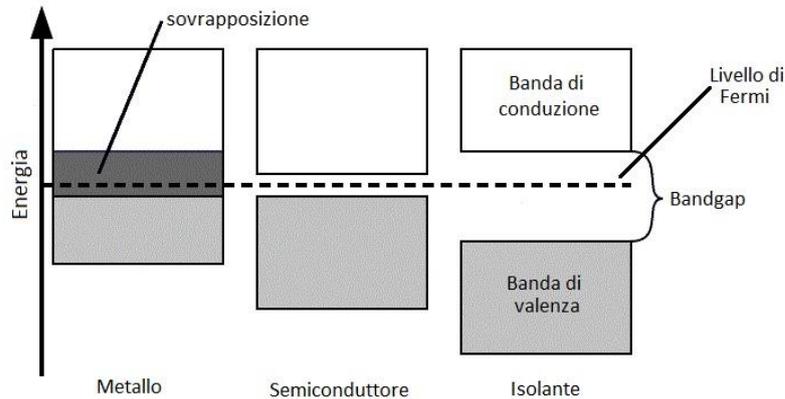


Figura 2.2: Rappresentazione delle diverse configurazioni delle bande elettroniche per i diversi materiali

Nei isolanti la banda di conduzione è vuota e la banda di valenza è piena, ed è presente un ampio gap tra le due; questo rende poco probabile la promozione di un qualche elettrone alla banda di conduzione.

Nei semiconduttori si ha nuovamente la banda di conduzione vuota e quella di valenza piena, ma questa volta, il gap tra le due è sensibilmente minore. Questo aumenta la probabilità che gli elettroni possano passare alla banda ad energia più elevata, per esempio con l'assorbimento di un fotone oppure, talvolta, anche con la sola agitazione termica. Inoltre, nei semiconduttori, si possono modificare le loro proprietà sostituendo alcuni atomi nella struttura con altri di diversa natura, effettuando così un drogaggio.

Nei metalli infine, si possono presentare due situazioni: la banda di valenza e di conduzione sono parzialmente sovrapposte (come in Figura 2.2), oppure la banda di valenza è parzialmente riempita e funge anche da banda di conduzione. Di conseguenza, in ciascuno dei due scenari, gli elettroni si possono spostare facilmente nel materiale. Questo è il motivo per cui i metalli conducono bene a qualsiasi temperatura e sono in grado di assorbire ed emettere fotoni, per esempio risultando riflettenti.

Nei primi due casi il livello di Fermi (E_F) intrinseco si trova nel gap proibito, nei conduttori invece si trova all'interno di una banda.

In generale inoltre, i materiali optoelettronici possono essere categorizzati come organici o inorganici. Questo a seconda della loro composizione chimica, la quale porta a comportamenti e proprietà sorprendentemente differenti.

2.1.1 Assorbimento della luce

Quando una radiazione luminosa, quindi un fotone di energia $E_{ph} = h\nu$ ³, incide su un qualsiasi corpo si possono presentare tre scenari. Se l'energia del fotone incidente è minore dell'ampiezza del bandgap del materiale ($E_{ph} < E_g$), il fotone non ha energia sufficiente a portare un elettrone nella in banda di conduzione (primo livello libero a minor energia), dalla banda di valenza (primo livello occupato a più alta energia). Quindi esso attraverserà semplicemente il materiale. Se invece, l'energia del fotone incidente è pari all'ampiezza del bandgap ($E_{ph} = E_g$), il fotone è in grado di creare una coppia elettrone/lacuna, quindi di promuovere un elettrone in banda di conduzione. Se l'energia è superiore ($E_{ph} > E_g$), si ha la promozione del portatore ma, l'energia in eccesso verrà dissipata per termalizzazione.

Un ulteriore importante fattore, è il coefficiente di assorbimento α [m^{-1}] del materiale attivo. Più è elevato, più il materiale in questione assorbe rapidamente i fotoni incidenti. Infatti la

³ Dove $h = 6.626 \cdot 10^{-34} J \cdot s$ è la costante di Planck e ν è la frequenza della radiazione luminosa. Inoltre $\nu = c/\lambda$, con $c \approx 3 \cdot 10^8 m/s$ e λ la lunghezza d'onda.

profondità di assorbimento per ciascuna lunghezza d'onda, è data dall'inverso del coefficiente di assorbimento. Dunque un materiale con α più elevato per una data λ , assorbirà la radiazione in un punto più prossimo alla superficie. Viceversa, se un materiale ha α ridotto, assorbirà la radiazione più in profondità; fino a risultarne trasparente se la profondità di assorbimento è superiore allo spessore del materiale.

Di conseguenza, per realizzare un dispositivo fotovoltaico, è importante impiegare un materiale con caratteristiche optoelettroniche adeguate ad assorbire la radiazione solare, evitando di incorrere in scarsa efficienza o forte dissipazione termica.

2.2 Modello circuitale

Ora si discuterà brevemente di un modello circuitale generale, per una cella fotovoltaica ideale sottoposta ad illuminazione, come quello presentato in Figura 2.3.

In assenza di illuminazione, la cella, presenta una caratteristica I-V grosso modo come quella di un diodo. Nel momento in cui essa viene illuminata, essa si comporta come un generatore di corrente. La cui intensità di corrente I_L , è proporzionale alla quantità di radiazione luminosa incidente ed all'efficienza della cella stessa, giungendo allo schema rappresentato in Figura 2.3. Applicando la legge di Kirchhoff ad uno dei nodi, si ha che: $I = I_L - I_D$, dove I_L è la fotocorrente e I_D la corrente in dark, ovvero quella di un diodo. Di conseguenza:

$$(2.1) \quad I = I_L - I_0 \left[\exp\left(\frac{qV}{kT} - 1\right) \right]^4$$

Considerando due particolari stati del circuito nella figura precedente, si definiscono due parametri fondamentali per la caratterizzazione di una cella fotovoltaica. Più precisamente, se la cella illuminata viene posta in cortocircuito, si ottiene la corrente di cortocircuito I_{sc} (Short Circuit). Che è la massima corrente erogabile dalla cella con tensione nulla ai suoi capi, quindi è idealmente pari alla fotocorrente generata (dalla formula (2.1) con tensione nulla). Se invece la cella viene posta in condizione di circuito aperto, la tensione presente ai suoi capi è la tensione di circuito aperto V_{oc} (Open Circuit). Essa è la massima tensione raggiungibile dalla cella attraversata da corrente netta nulla, ed è dovuta alla differenza di potenziale indotta dal flusso di fotogenerazione. Infatti dalla formula (2.1), con I nulla, si ha:

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{I_L}{I_0} + 1\right)$$

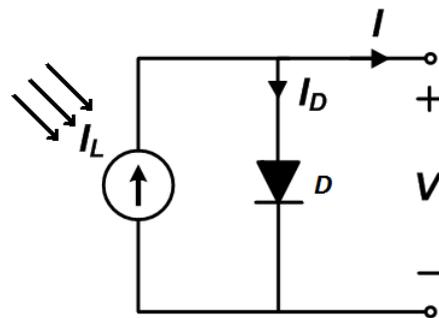


Figura 2.3: Modello circuitale (con convezione di generatore) di una cella fotovoltaica ideale sottoposta ad illuminazione

⁴ Dove $q = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{C}$ è la carica elementare, $k = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{J/K}$ la costante di Boltzmann, T la temperatura in Kelvin e I_0 è la corrente di saturazione inversa del diodo. Inoltre, normalmente, il "-1" è trascurabile in quanto l'esponenziale è solitamente $\gg 1$.

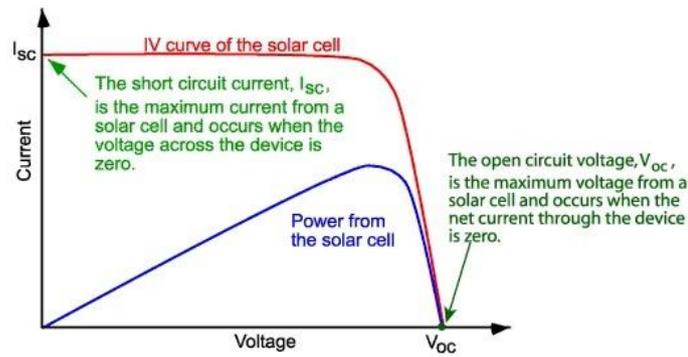


Figura 2.4: Rappresentazione delle caratteristiche I-V e P-V di una cella solare con convenzione di generatore. Sono evidenziate inoltre la I_{sc} e V_{oc} .

Per migliorare il modello precedentemente discusso si può considerare il circuito in Figura 2.5, che presenta anche gli effetti resistivi parassiti serie R_s e parallelo R_{sh} (Figura 2.6).

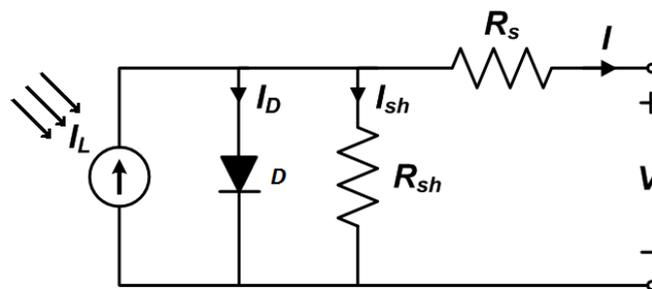


Figura 2.5: Modello circuitale di una cella fotovoltaica illuminata con le componenti resistive parassite

La componente serie è dovuta, principalmente, alla resistenza incontrata dai portatori nell'attraversare il semiconduttore, alla resistenza presente ai contatti metallici e tra i diversi materiali costituenti la struttura. Questa componente parassita, principalmente, ha l'effetto di ridurre il fill-factor (di cui si parlerà nel prossimo paragrafo) e, per alti valori di essa può ridurre la corrente di cortocircuito. Inoltre non intacca sensibilmente il valore della V_{oc} in quanto, nella condizione di circuito aperto tutta la corrente attraversa la cella e non fluisce su R_s .

La componente parallelo, invece, è dovuta ai difetti interni e superficiali che forniscono un percorso alternativo alla corrente, che ha la possibilità di dissiparsi o ricombinarsi. Gli effetti di questa resistenza sono particolarmente dannosi per valori bassi di essa.

Un modello analitico per considerare anche questi due effetti può essere il seguente:

$$I = I_L - I_0 \left[\exp \left(\frac{q(V + IR_s)}{kT} - 1 \right) \right] - \frac{V + IR_s}{R_{sh}}$$

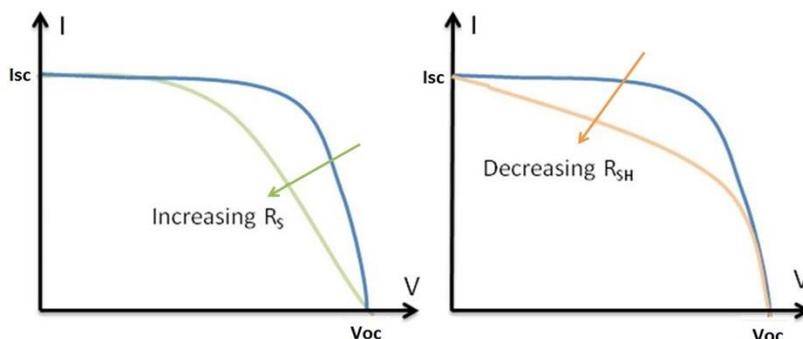


Figura 2.6: Principali effetti sulla caratteristica I-V della cella fotovoltaica al variare delle resistenze parassite

2.3 Ulteriori figure di merito

In questo paragrafo verranno presentati altri parametri caratteristici di una cella fotovoltaica, oltre a I_{sc} e V_{oc} . Essi, come i precedenti, sono definiti per qualsiasi struttura di cella e ne definiscono il comportamento e la bontà delle specifiche. Questo in quanto è sempre il fenomeno fotovoltaico che ne governa il funzionamento.

Per chiarezza, qualvolta si parli di corrente elettrica I [A], essa può essere sostituita dalla densità di corrente elettrica J [A/m²], semplicemente dividendo per il valore dell'area della zona attiva della cella. Questo approccio è utile per avere dei dati normalizzati.

Un aspetto fondamentale dell'effetto fotovoltaico è la generazione di potenza elettrica, infatti è il principale scopo delle celle solari. Ciascuna cella, nel suo funzionamento, può generare una densità di corrente che varia tra 0 e J_{sc} , ed una differenza di potenziale (ddp) che varia tra 0 e V_{oc} . La potenza generata, o meglio la densità di potenza, può essere calcolata con la legge di Joule: $P = V \cdot J$. Come mostrato in Figura 2.7 con la convenzione di generatore, nei punti di I_{sc} e V_{oc} la potenza è nulla, tra di essi invece la potenza è generata; ed al di fuori di essi la potenza è assorbita.

Tra 0 e V_{oc} è presente, inoltre, un punto di polarizzazione di fondamentale importanza, ovvero il punto di massima potenza (MPP): $P_{max} = V_m \cdot J_m$

Una figura di merito relativa all'mpp è il Fill Factor (FF). Esso rappresenta il discostamento tra l'area sottesa dalla potenza massima ideale, data dal prodotto di J_{sc} per V_{oc} , e l'area definita dalla P_{max} raggiungibile; come mostrato in Figura 2.7. Sostanzialmente il Fill Factor è un rapporto tra aree, nella fattispecie quadrati, che può essere definito come:

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

Idealmente esso è unitario, ma significherebbe che la corrente dovrebbe essere costante a qualsiasi tensione, sino a V_{oc} . E ciò non è possibile a causa dei fenomeni precedentemente discussi, tra cui difetti e resistenze parassite.

Un'ulteriore figura di merito è il rendimento elettrico η , detto anche power conversion efficiency PCE. Esso rappresenta la capacità, della cella solare in esame, di trasformare la potenza incidente della radiazione luminosa, in potenza elettrica. Infatti essa è definita come:

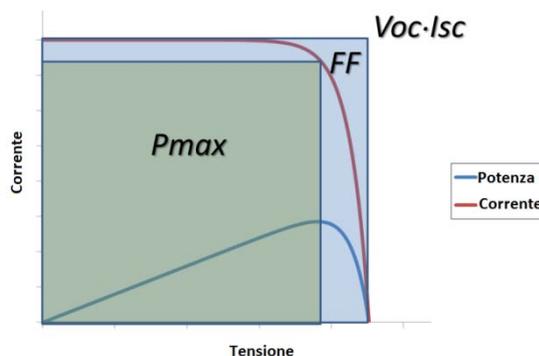


Figura 2.7: Rappresentazione grafica del Fill Factor

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_i} = \frac{V_{oc} I_{sc} FF}{P_i} \quad 5$$

Volendo approfondire da cosa derivi il rendimento elettrico, si scopre che è dipendente da sostanzialmente altri due tipi di efficienza, dette: efficienza quantica interna IQE ed efficienza quantica esterna EQE.

La prima rappresenta la capacità della cella di generare, ed estrarre, le coppie elettrone/lacuna, in relazione ai fotoni effettivamente assorbiti dal materiale attivo.

La seconda, invece, rappresenta la capacità di generare ed estrarre coppie e^-/h^+ , in relazione con i fotoni incidenti.

Queste due efficienze possono essere considerate direttamente proporzionali, quindi $EQE = \alpha \cdot IQE$. Il parametro di proporzionalità α , è il rapporto tra: i fotoni effettivamente assorbiti dal materiale attivo e i fotoni incidenti su di esso.

Tutti questi parametri, per essere confrontabili, sono espressi di norma nelle condizioni standard di test (STC) discusse all'inizio di questo capitolo.

2.4 Tre generazioni di celle solari

Nel corso del tempo, dopo la nascita e lo studio dei primi dispositivi fotovoltaici, per raggiungere nuovi orizzonti si sono susseguite numerose e diverse tecnologie per la loro realizzazione. A seconda del tipo di tecnologia, quindi in base ai materiali che le costituiscono, l'anzianità, l'efficienza ed il costo, le celle fotovoltaiche oggi, sono categorizzate convenzionalmente in tre generazioni (Figura 2.8).

La prima generazione contiene celle solari che sono relativamente costose da realizzare ed hanno una bassa efficienza. La seconda raccoglie celle con ancora più bassa efficienza, ma sono molto più economiche da realizzare; dunque il costo per watt è minore che nella prima generazione. Infine la terza generazione, prevede celle con un'alta efficienza, molte di esse non sono ancora in commercio e buona parte della ricerca in ambito fotovoltaico è orientato ad esse.

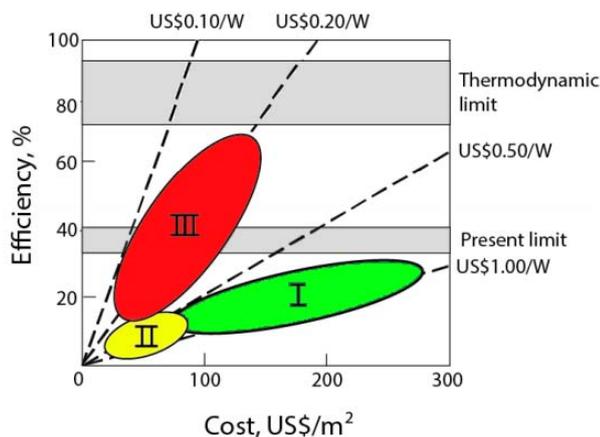


Figura 2.8: Illustrazione indicativa delle tre generazioni in relazione all'efficienza e ai costi di realizzazione

⁵ P_i è la potenza luminosa incidente

2.4.1 Prima generazione

Generalmente, la prima generazione include celle solari realizzate in wafer di silicio monocristallino o policristallino. Queste celle, introdotte circa negli anni '60, sono le più datate e diffuse, data la loro buona efficienza. Le due tipologie di celle a silicio mono e policristallino, differiscono per il loro livello di cristallizzazione. Nel primo caso l'intero wafer è ottenuto da un unico cristallo, nel secondo il wafer è costituito da "grani". L'efficienza del monocristallino è maggiore rispetto al policristallino, ma esso è più costoso e complesso da realizzare. Le efficienze di questa categoria di celle si attesta a circa il 20%.

Dalla loro introduzione si sono ottenuti forti miglioramenti, sia in campo dell'efficienza sia in abbattimento dei costi di produzione. Tuttavia si è giunti ad un punto in cui, il limite del costo di produzione è dovuto principalmente alla reperibilità del silicio, puro o molto puro, per realizzare i dispositivi. Di conseguenza, l'abbattimento di questo costo non è più possibile. Il limite di queste celle, probabilmente, è stato dunque raggiunto e si è passati allo studio della cosiddetta seconda generazione.

Un esempio di queste celle a giunzione p-n, è presentato in Figura 2.9 e in Figura 2.10.

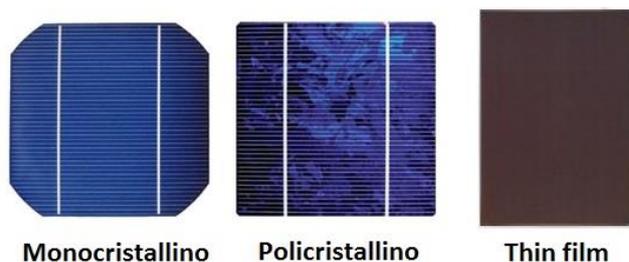


Figura 2.10: Esempio di celle fotovoltaiche di silicio mono e policristallino e a tecnologia a film sottile di seconda generazione

2.4.2 Seconda generazione

Le celle di questa categoria sono basate sulla tecnologia a film sottile (all'inglese thin film) su un substrato di diverso materiale. Il film sottile può essere di silicio amorfo a-Si, ovvero un silicio che non ha una struttura cristallina ben definita, di tellururo di cadmio CdTe, solfuro di cadmio CdS o di tecnologia CIGS, ovvero un composto di seleniuro (Se) di gallio (Ga), rame (Cu) e indio (I). Le efficienze di queste celle, che si aggirano attorno al 15%, sono minori di quelle di prima generazione, ma anche il loro costo di realizzazione è inferiore. Questo in quanto i processi di produzione dei materiali sono meno dispendiosi e, grazie al film sottile, si fa minor uso del materiale in questione. Sempre grazie all'impiego del film sottile, queste celle, possono essere realizzate su substrati relativamente flessibili e su ampie aree. Tuttavia esse non hanno goduto di una forte diffusione anche in quanto, in ogni caso, i processi per la loro produzione comunque dispendiosi e complessi.

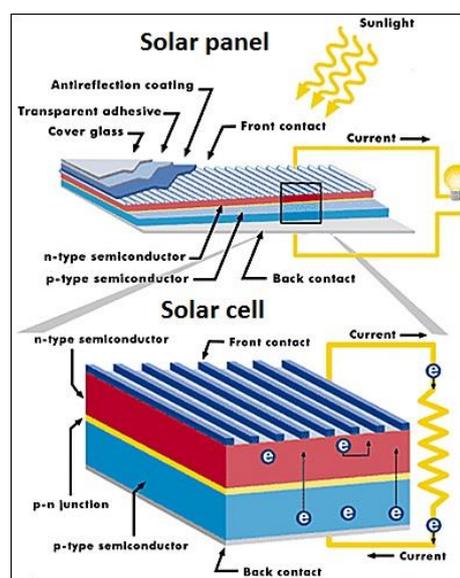


Figura 2.9: Esempio di pannello e cella fotovoltaica costituita da una giunzione p-n di Si

2.4.3 Terza generazione

La cosiddetta terza generazione comprende le celle solari basate su nanocristalli, su polimeri, le celle sensibilizzate a colorante (DSSC), a base di perovskiti (PSC), a concentrazione e a multigiunzione. Queste sono tutte tecnologie recenti, talvolta non ancora in commercio. Tra le tipologie di celle di terza generazione più studiate, vi sono le celle sensibilizzate a colorante e quelle, come si vedrà relativamente simili, a base di perovskite. Le prime hanno efficienze sostanzialmente basse, ma la loro produzione è semplice e con costi ridotti. Le seconde sono comunque di facile realizzazione, ma hanno efficienze più promettenti. Infatti con esse si sono ottenute efficienze attorno al 20%. Tra le altre, le celle solari multigiunzione, quindi costituite dall'unione di diversi materiali, sono quelle che hanno ottenuto le efficienze più elevate che si aggirano attorno al 40%. Tuttavia esse sono estremamente costose da realizzare, quindi potrebbero avere forti limitazioni nell'impiego su grande scala.

2.5 Celle fotovoltaiche organiche

Come anticipato in precedenza, le celle fotovoltaiche inorganiche, prevedono dei metodi di produzione complessi ed onerosi. Per esempio, la preparazione del silicio con alto grado di purezza richiede temperature che superano i 1000°C e gli ambienti nel quale avvengono i processi, devono essere estremamente controllati per evitare l'insorgere di difetti. Inoltre quella inorganica, pur essendo una tecnologia longeva, ha comunque il bisogno di un programma di smaltimento alla conclusione della propria vita utile. Questo è in parte risolto dal fatto che è relativamente riciclabile per realizzare altre celle, ma questo recupero prevede ancora una volta passaggi costosi e articolati.

Tutto ciò ha spinto alla ricerca di tecnologie alternative, possibilmente a minor impatto ambientale, sia in produzione sia in smaltimento, e meno costose. Una tecnologia che risponde a questa ricerca è appunto quella organica, basata su polimeri o su materiali ibridi, facente parte della terza generazione. Le celle solari di questa tecnologia prevedono nella parte attiva, tra le altre cose, la presenza di composti organici del carbonio. Il loro funzionamento, seppur fondamentalmente diverso, "macroscopicamente" parlando non differisce molto dalle celle inorganiche. Infatti la struttura costituente la parte attiva, che ha il compito di assorbire la luce e generare la corrente elettrica, è compresa tra due elettrodi conduttori che estraggono la carica, di cui uno trasparente per far passare la radiazione luminosa. Una prima differenza tuttavia, è il fatto che la struttura è realizzata su un substrato solitamente di vetro o di plastica flessibile, in quanto il film è molto sottile ed il materiale non presenta una struttura cristallina regolare e rigida. A questo proposito, un forte vantaggio dei materiali organici è che la loro deposizione può avvenire a temperatura ambiente e con tecniche decisamente meno complesse. Infatti, essendo possibile spesso la deposizione dallo stato liquido, è possibile l'uso di tecniche come: doctor blading, spin e spray coating o addirittura tecniche tipografiche, oltre alle tecniche impiegate nella produzione dei dispositivi inorganici. Conseguenza di ciò, è anche la deposizione a larga area e sulle più diverse superfici. Però, tra gli altri aspetti per rendere possibile un uso a larga scala di questi dispositivi, è necessaria ancora una massiccia ricerca per realizzare gli incapsulamenti al fine di limitare il rapido deterioramento, aumentandone quindi la longevità, che è uno dei punti deboli della tecnologia organica.

2.5.1 Celle fotovoltaiche polimeriche

In questo sotto paragrafo verranno brevemente illustrate alcune peculiarità delle celle solari polimeriche.

Tra i materiali organici, analogamente ai materiali inorganici, si possono individuare dei materiali semiconduttori che sono adatti all'assorbimento di fotoni. Questo in quanto presentano, per esempio, una distanza tra le bande elettroniche HOMO e LUMO adeguata. L'assorbimento di fotoni da parte dei materiali, porta alla generazione di stati eccitati, detti eccitoni. Un eccitone è una quasiparticella che può essere rappresentata come uno stato di legame tra un elettrone e una lacuna, quindi una coppia e^-/h^+ , che interagiscono con forze elettrostatiche. A differenza di quanto avviene nel mondo inorganico, in quello organico, una volta ottenuto lo stato eccitato non è detto che si ottengano dei portatori liberi e di conseguenza, un flusso di corrente. Infatti gli eccitoni generati sono di tipo diverso: quelli inorganici sono detti eccitoni Wannier-Mott, questi invece, eccitoni Frenkel. Essi sono a più alta energia in quanto la densità di portatori liberi è minore. Conseguentemente, l'effetto di schermatura che avviene negli inorganici, qui viene meno. Tutto ciò porta alla necessità di aver più energia per la loro dissociazione, che risulta quindi più difficile; al contrario degli altri eccitoni che invece si dissociano praticamente in modo spontaneo.

La carica libera, una volta generata, si sposta nel semiconduttore in modo percolativo (hopping). Ovvero si sposta con una serie di "salti", tra siti a diversa distanza, in relazione alla lunghezza di coniugazione offerta dal materiale. Lo strato attivo, al fine di una miglior efficienza, dovrà avere uno spessore confrontabile con la lunghezza di diffusione dei portatori di carica. Una volta nei pressi dell'elettrodo consono, essi vengono iniettati nello stesso e quindi giungono al circuito esterno. Tutto ciò risulta in un processo di conduzione più articolato, lento e più sensibile alla temperatura.

A fronte di quanto illustrato, un esempio di struttura bulk-heterojunction per una cella polimerica, può essere quella rappresentata in Figura 2.11. La struttura bulk-heterojunction si può considerare un'evoluzione della struttura ad eterogiunzione a doppio layer. In quanto la prima è costituita un blend, quindi un mescolamento nello stesso substrato del materiale accettore e donatore (come si può vedere in Figura 2.11), che permette maggior superficie di contatto tra i due materiali a favore della generazione di carica. La seconda invece, prevede due strati a sé stanti, uno sull'altro.

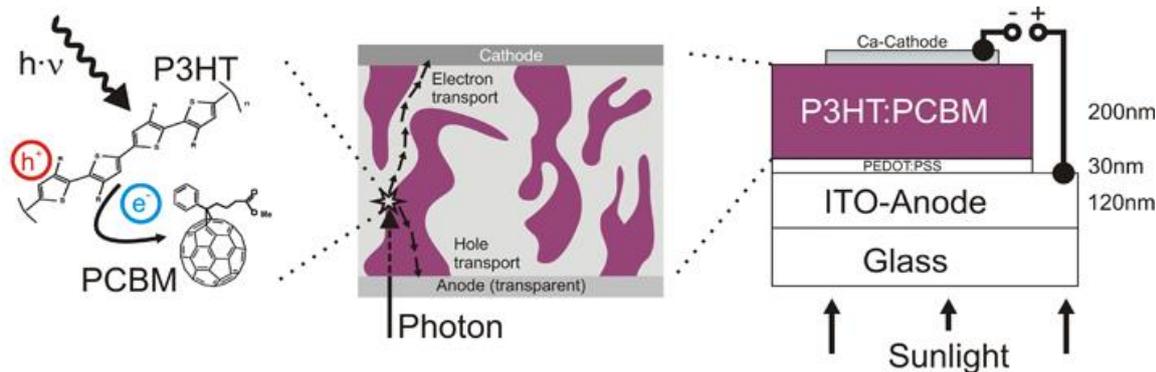


Figura 2.11: Strati di una possibile struttura bulk-heterojunction, con blend basato su P3HT e PCBM. Con rappresentazione schematica del funzionamento

Tra i materiali più usati in concomitanza, per la zona attiva, vi sono il PCBM ed il P3HT oltre ai fullereni. Il primo è un buon trasportatore di elettroni il secondo di lacune ed i terzi sono allotropi del carbonio che, di norma, sono buoni trasportatori di elettroni. Per quanto riguarda i contatti invece, l'anodo, che è esposto alla luce, è spesso costituito da una griglia metallica (per esempio di oro o argento), da ossido di indio e stagno (ITO), o ossido di zinco (ZnO) e del PEDOT:PSS. Ed il catodo ha una struttura simile.

Al giorno d'oggi, questo tipo di celle ha registrato record di efficienze che si aggirano attorno al 10%, quindi è ancora un valore abbastanza basso per poter competere con le tecnologie già affermate. Inoltre per aumentare ulteriormente la maturità di questa tecnologia, come per tutte le celle organiche, è ancora molta la ricerca da effettuare nel campo della stabilità e della durata nel tempo.



Figura 2.12: Sulla sinistra, è riportata un'immagine di un processo roll to roll per la produzione di celle solari polimeriche; sulla destra, una cella polimerica flessa

2.5.2 Celle fotovoltaiche con sensibilizzazione a colorante

Una tecnologia di terza generazione che ha portato all'introduzione di altre tipologie di celle fotovoltaiche innovative, come per esempio le celle a base di perovskite, è stata quella delle celle solari fotochimiche o elettrochimiche. Esse sono celle che convertono la radiazione solare in energia elettrica per mezzo dell'azione combinata di un colorante e di un processo di ossido riduzione, un po' come nel processo di fotosintesi clorofilliana. Sono dette infatti celle sensibilizzate a colorante, all'inglese, dye sensitized solar cell (DSC o DSSC), oppure celle solari di Grätzel⁶.

Le celle elettrochimiche sono celle costituite da un fotoelettrodo, da un elettrolita redox e da un controelettrodo.

In un primo momento, come fotoelettrodi, sono state impiegate forme mono e policristalline di semiconduttori inorganici (ad esempio Si, GaAs, InP). Tuttavia, sotto irraggiamento, essi portavano all'instabilità dell'intera cella a causa della fotocorrosione che inducevano nella soluzione elettrolitica.

Successivamente è stato depositato, su uno dei due elettrodi, dell'ossido semiconduttore nanoporoso a largo bandgap, come TiO_2 , ZnO SnO_2 . Nell'elettrodo opposto, invece, è stato deposto un catalizzatore, per favorire lo scambio di portatori tra elettrodo ed elettrolita. Gli ossidi nominati, a differenza dei precedenti materiali, hanno una buona stabilità sotto irraggiamento in soluzione. Però a causa del loro largo bandgap, non sono adeguati all'assorbimento della luce visibile, ed a questo proposito, si effettua una sensibilizzazione a coloranti organici. Questi ultimi assorbono la luce e poi iniettano i portatori eccitati agli elettrodi semiconduttori adeguati. Significativi miglioramenti delle celle DSC, nell'assorbimento della luce, sono dovuti principalmente allo sviluppo di un biossido di titanio nanoporoso ad alte prestazioni, che ha un'ampia superficie capace di assorbire una grande quantità di fotosensibilizzante. Attualmente, sono state raggiunte efficienze talvolta superiori al 10%.

⁶ In onore ad uno dei principali contributori alla loro nascita, che le introdusse nel 1991.

In breve, il funzionamento di queste celle può essere riassunto in tre passi fondamentali:

- *Eccitazione e separazione della carica.* La molecola di colorante assorbe un fotone incidente, si porta in uno stato eccitato e, successivamente, trasferisce l'elettrone eccitato alla banda di conduzione del biossido di titanio. Conseguentemente, esso, lo trasferirà all'elettrodo costituente il catodo.
- *Ossidazione e diffusione verso l'anodo.* Il colorante, ora con carica positiva, può ricevere un elettrone dall'elettrolita, che è una soluzione ionica costituita da una coppia redox; di norma I^-/I_3 . A questo punto, lo ione negativo di iodio generato dall'ossidazione al catodo, migra all'anodo.
- *Riduzione.* Lo ione negativo, arrivato all'anodo, cedendo l'elettrone all'elettrodo, fa avvenire la riduzione formando lo ioduro di partenza e concludendo il ciclo.

Un'altra peculiarità di queste celle fotovoltaiche, è che la loro efficienza è indipendente dall'angolo con cui incide la radiazione luminosa. Di conseguenza, le loro prestazioni sono influenzate in modo minore nel caso di luce diffusa.

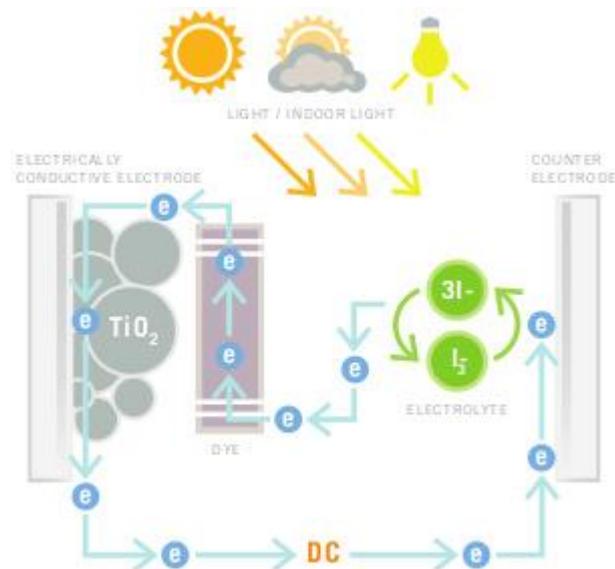


Figura 2.13: Illustrazione riassuntiva del funzionamento di una DSC

Capitolo 3 Celle solari basate su perovskiti ibride

I passi nella sperimentazione e nel miglioramento delle perovskiti ibride sono numerosi, e sono stati svolti da numerosi gruppi di ricerca. Il breve excursus della loro storia è a titolo esemplificativo e serve a dare un'idea del loro rapido miglioramento.

Come anticipato in precedenza, esse hanno effettuato il loro esordio nel fotovoltaico nel 2006, quando il gruppo di ricerca di Miyasaka ha impiegato il composto ibrido $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ come sensibilizzante su uno strato nanoporoso di TiO_2 . La cella utilizzata è stata di tipo DSSC, basata su elettrolita liquido, realizzando così un'efficienza del 2.2%. Nel 2009, sostituendo il bromo Br con iodio I, si è ottenuta una PCE di 3.8%. Successivamente, nel 2011 Park e colleghi hanno raggiunto un'efficienza del 6.5%. Questo impiegando nanoparticelle di perovskite, di circa 2.5nm di diametro, per migliorare l'assorbimento sempre su biossido di titanio e coloranti convenzionali.

Tuttavia, questi dispositivi presentavano un'alta dissoluzione all'interno la soluzione elettrolitica polare. A questo proposito, nel 2012, è stato introdotto il 2,2',7,7'-tetrakis(N,N-di-p-methoxyphenylamine)-9,9'-spirobifluorene (Spiro-MeOTAD). Esso è un elettrolita solido che assume il ruolo di trasportatore di lacune (HTL⁷), che ha permesso all'efficienza di arrivare al 9.7% e ad ottenere maggiore stabilità rispetto alla configurazione a base liquida. Nello stesso anno, un dispositivo senza HTL è stato poi realizzato con PCE di 7.3%. Più tardi, un gruppo di ricercatori guidato da Snaith, ha riportato un'efficienza di 10.9% sostituendo il materiale ETL di tipo n (il TiO_2), con una struttura inerte di ossido di alluminio Al_2O_3 . Queste scoperte hanno rivelato la natura ambipolare delle perovskiti, che ha spronato l'intensivo impiego di strutture ad eterogiunzione planari in questi dispositivi. La successiva ricerca effettuata su questa tecnologia, per esempio sperimentando nuove strutture e sostituzioni negli elementi che la compongono, ha portato al raggiungimento di efficienze del 20%.

Dal breve riassunto di quest'evoluzione, si può notare che le celle fotovoltaiche basate su perovskiti ibride hanno vissuto una rilevante e rapida crescita, in un contenuto lasso di tempo. Questa potenziale crescita, apprezzabile anche osservando la Figura 3.1, ha spinto ad effettuare ricerca ed investimenti per migliorare questi dispositivi.

⁷ HTL: Hole Transport Layer, ETL: Electron Transport Layer

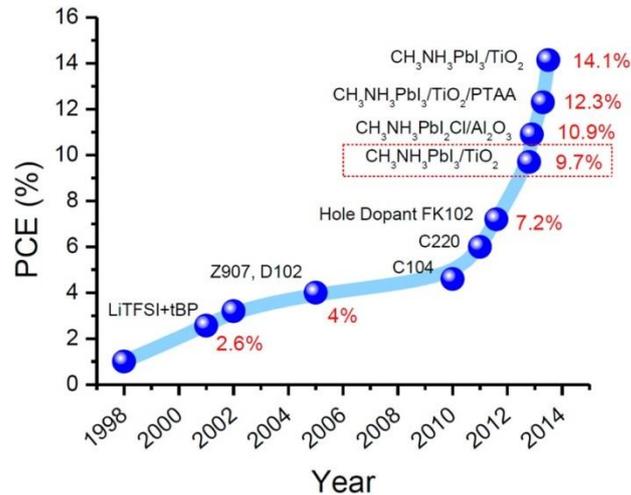


Figura 3.1: Curva rappresentante un andamento indicativo della Power Conversion Efficiency (PCE) nel corso degli anni

3.1 Struttura dei dispositivi

Come anticipato, la perovskite MAPbI_3 assorbente la luce, inizialmente è stata inserita all'interno di celle solari DSSC, in sostituzione ai coloranti convenzionali. Questi dispositivi prevedono una struttura mesoporosa semiconduttrice di TiO_2 , talvolta sostituita da una struttura isolante di Al_2O_3 . Ulteriori approfondimenti hanno riportato inoltre, che le perovskiti sensibilizzanti presentano un buon trasporto per entrambi i tipi di portatori. Di conseguenza un'architettura di questo tipo, non necessita della struttura nanoporosa per il funzionamento, anche se essa può migliorarne le prestazioni.

Le soluzioni per la realizzazione delle celle solari basate su perovskite sono quindi svariate e, le principali a grandi linee, possono essere suddivise in tre gruppi a seconda della sequenza prevista dal processo di produzione, come rappresentato in Figura 3.2.

Una configurazione tipica prevede uno strato di perovskite, assorbente la luce, spesso alcune centinaia di nanometri, con o senza struttura mesoporosa, che è interposto tra uno strato HTL ed uno ETL. Dopo l'assorbimento dei fotoni incidenti, i portatori sono generati nello strato assorbente e, successivamente, si spostano su un percorso stabilito dagli strati ETL/HTL, interfacce ed elettrodi. Gli strati di trasporto fungono da buffers per l'estrazione selettiva dei portatori. La scelta dei materiali costituenti gli elettrodi è tuttavia limitata, a causa della diffusione e della reattività con la perovskite.

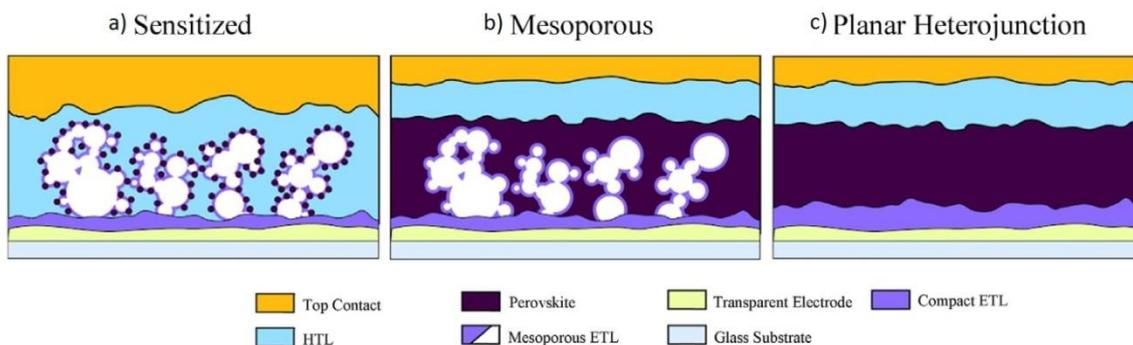


Figura 3.2: Principali architetture delle celle solari a base di perovskite

In principio la perovskite era presente come nanocristalli ancorati su una struttura spessa $2\mu\text{m}$ di TiO_2 , imitando la configurazione del primo impiego nelle DSSC (Figura 3.2a)). In seguito si è scoperto che riducendo lo spessore della struttura mesoporosa ed aumentando il materiale assorbente, i dispositivi possono raggiungere efficienze più elevate. Tra le altre cose, questo ha costituito la base per il successivo sviluppo e miglioramento delle architetture realizzate.

Una seconda architettura, tra le più popolari, è quella a struttura mesoporosa (Figura 3.2b)), che è simile a quella di una DSSC a stato solido. Un dispositivo realizzato in tal modo, tipicamente ha un substrato di vetro la cui superficie interna presenta un sottile strato di ossido trasparente (Transparent Conductive Oxide TCO), che costituisce il catodo ed è ricoperto da del TiO_2 compatto (c- TiO_2), che fa da ETL (~80nm). Il TCO può essere costituito da ITO (Indium Tin Oxide), oppure FTO (Fluorine doped Tin Oxide) e lo strato di c- TiO_2 , ha il compito di raccogliere e trasferire le cariche generate nella regione attiva all'elettrodo, cioè il TCO. Ulteriormente, sul layer di c- TiO_2 , viene costruita una struttura mesoporosa di TiO_2 (m- TiO_2 di ~350nm), seguita dall'infiltrazione dello strato assorbitore di luce di perovskite. Il tutto è seguito dalla deposizione di un HTL, di norma un polimero conduttivo di lacune come lo spiro-OMetad (~200nm), ed infine è depositato un sottile strato di oro o argento (~100nm) come elettrodo posteriore, ovvero l'anodo. L'argento è usato molto meno in quanto si è scoperto essere chimicamente reattivo con la perovskite.

Una terza architettura rilevante è quella ad eterogiunzione planare (Figura 3.2c)), che nasce come conseguenza del fatto che la perovskite può ricoprire tutti i ruoli principali delle operazioni fotovoltaiche. Questa architettura può essere ulteriormente suddivisa in due gruppi: n-i-p e p-i-n, a seconda della sequenza dei passi impiegata per la realizzazione. Una tipica configurazione n-i-p è: vetro/TCO/ETL/perovskite/HTL/metallo; mentre per una p-i-n si ha una struttura inversa, quindi: vetro/TCO/HTL/perovskite/ETL/metallo. Data la semplicità delle configurazioni planari, gli sforzi nella ricerca sono stati concentrati: nella selezione dei materiali più appropriati per gli strati ETL/HTL, nell'interface engineering e sulle tecniche di deposizione per produrre film di alta qualità.

L'interesse su queste strutture di realizzazione, tra le altre cose, è dovuto al fatto che potrebbero essere una soluzione per l'abbattimento dei costi di produzione di massa dei dispositivi e per la loro ottimizzazione.

3.2 Meccanismo di funzionamento

Per ottenere il progressivo miglioramento delle celle solari a base di perovskite, è stata posta particolare attenzione, nel cercare di comprendere i fenomeni che governano il funzionamento delle celle stesse.

Uno dei quesiti principali per questi dispositivi, è se le specie fotogenerate sono portatori liberi o eccitoni. Nei materiali "eccitonici", costituiti da eccitoni strettamente legati, hanno luogo alti tassi di ricombinazione ed elevate rese quantiche di emissione. Dunque, potenzialmente sarebbero ottimi per LED o laser. Invece, i materiali basati su portatori liberi, sarebbero migliori per applicazioni fotovoltaiche. Questo in quanto le cariche devono essere raccolte separatamente, per un corretto funzionamento.

Generalmente, l'energia di legame tra elettroni e lacune aumenta al diminuire delle distanze, anche a causa dell'effetto di confinamento quantico. Quando il raggio di un catione è più grande del limite per avere una struttura cubica, avviene una transizione da 3D a 2D della perovskite, dando vita a legami eccitonici. L'energia di legame per una perovskite 3D, che presenta il catione CH_3NH_3^+ relativamente piccolo, è compresa nel range 19-50meV. Valori molto minori di quelli presenti nei semiconduttori organici, che si aggirano tra le centinaia di eV.

Vista l'efficienza raggiunta dalle celle solari basate su perovskite, si potrebbe pensare che esse funzionino in assorbimento con dinamica eccitonica, ma le alte efficienze sono riconducibili ai film sottili inorganici.

Le specie fotogenerate e le energie di legame, possono variare a seconda della morfologia o della dimensione del cristallo. Inoltre, si osservano picchi di assorbimento eccitonici, per campioni di perovskite con grandi cristalli. E, viceversa per perovskite mesoporosa con cristalli di dimensioni minori, si hanno caratteristiche di assorbimento riconducibili a quelle di portatori liberi. Queste ipotesi ed aspetti confermano il fatto che, la fisica esatta che governa i fenomeni nelle perovskiti, non è ancora completamente chiara.

Un'altra peculiarità delle celle basate su perovskite, è l'elevata lunghezza di diffusione e tempo di vita dei portatori. Ciò potrebbe essere dovuto al fatto che la ricombinazione non radiativa è fortemente inibita. I diversi difetti generati dal contributo dei tre ioni MA^+ , Pb^{2+} e I^- , hanno energie di formazione differenti; ma comunque portano a stati trappola superficiali prossimi alle bande di conduzione e valenza. Tali stati trappola, diversamente dai difetti in profondità situati in prossimità del midgap, non si comportano come centri di ricombinazione non radiativa. Dunque la mancanza di stati trappola profondi all'interno del bandgap, può essere uno dei fattori che porta all'elevato tempo di vita dei portatori. Entrambe le tipologie di difetti, inoltre, sono fortemente influenzate dall'ambiente e dai metodi impiegati nella realizzazione dei dispositivi.

Nelle perovskiti, il rapporto tra il tasso di ricombinazione bimolecolare e la mobilità della carica, è molto minore di quanto ci si potrebbe aspettare. Questo interessante aspetto, potrebbe derivare dalla separazione spaziale tra elettroni e lacune all'interno della struttura alogenuro-metallica, o nel dominio cristallino. Per quanto riguarda la generazione e dissociazione della carica, è stato riscontrato che le coppie elettrone-lacuna sono generate sostanzialmente istantaneamente dopo la fotoeccitazione e, dopo essersi dissociate in qualche picosecondo, danno vita a cariche con alta mobilità.

Il principio di funzionamento di una cella solare basata su perovskite, può essere indicativamente riassunto nei seguenti passi:

1. Assorbimento del fotone incidente, con energia $h\nu$, ed eccitazione dei portatori nella rispettiva banda di con più alta mobilità (elettroni in banda di conduzione e lacune in banda di valenza)
2. Trasferimento degli elettroni dalla perovskite all'ETL, per poi giungere al catodo
3. Trasferimento delle lacune dalla perovskite all'HTL o, equivalentemente, degli elettroni dall'HTL alla perovskite
4. Ricombinazione dei portatori fotogenerati
5. Trasferimento degli elettroni presenti all'interfaccia da ETL alla perovskite
6. Trasferimento degli elettroni presenti all'interfaccia dalla perovskite all'HTL
7. Trasferimento di elettroni dall'ETL all'HTL. Ciò può avvenire nel caso la perovskite manchi in alcune aree

Il numero a ciascun passo è stato assegnato con riferimento a Figura 3.3. Essendo i passi dal 4 al 7 meccanismi di perdita, essi devono essere più lenti rispetto ai passi 1,2,3, che costituiscono l'assorbimento e la generazione di carica.

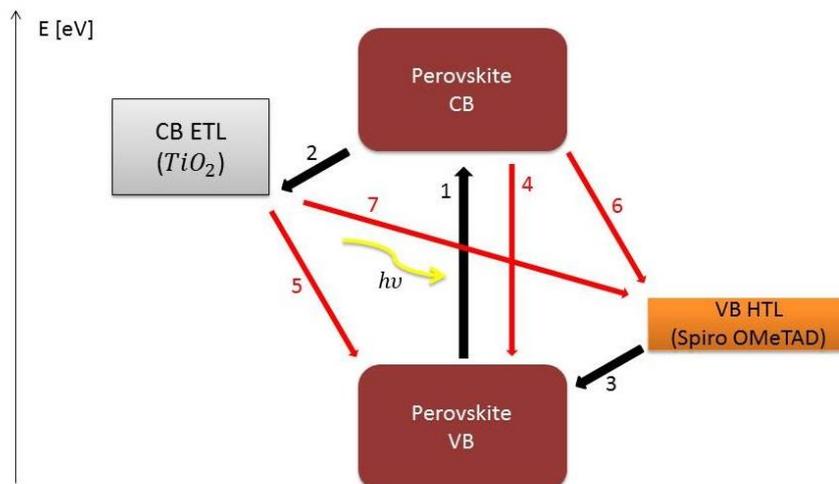


Figura 3.3: Schema rappresentante il funzionamento di una cella solare basata su struttura ETL/perovskite/HTL. Le frecce di colore rosso sono meccanismi di perdita, quindi indesiderati. Quelle di colore nero, invece, sono i meccanismi necessari al funzionamento della cella fotovoltaica

3.3 Deposizione del film

Le prestazioni dei dispositivi fotovoltaici spesso, sono strettamente correlate alla qualità del film dello strato assorbente i fotoni. Per ottenere elevate efficienze, nelle celle solari a base di perovskite, è essenziale produrre film di alta qualità che presentano morfologia e cristallinità prestabilite, oltre ad adeguate proprietà optoelettroniche. Il processo di cristallizzazione definisce la morfologia, che influenza l'efficienza di dissociazione, le dinamiche di ricombinazione e lunghezze di diffusione del film di perovskite risultante. La cristallizzazione è fortemente dipendente da svariati fattori, tra cui: metodo di deposizione, ambiente in cui avviene il processo, composizione del precursore e se sono impiegati solventi o additivi.

La struttura mesoporosa fornisce dei vincoli nelle dimensioni dei cristalli della perovskite, rendendo possibile una sufficiente qualità anche per film relativamente spessi. Un semplice approccio per la deposizione della perovskite è attraverso soluzione.

Le dinamiche di cristallizzazione per strutture planari, sono differenti rispetto a quelle delle strutture mesoporose, a causa dei minori siti di nucleazione per la crescita del film di perovskite. Un processo di cristallizzazione uniforme prevede due passi: nucleazione e crescita. Energie superficiali non ottimali risultano a causa dell'alta rapidità di crescita del film di perovskite, e portano a film discontinui costituiti da grani di grandi dimensioni con cavità. Di conseguenza, è necessario avere un elevato controllo delle fasi di nucleazione e crescita dei film, per raggiungere prestazioni elevate.

Le perovskiti ibride possono essere preparate impiegando diversi modi di deposizione, che prevedono due componenti precursori principali: un catione alogenuro organico di metilammonio ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{X}$) e una specie alogenuro di piombo inorganica PbX_2 . Dove $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ in entrambi i casi. I metodi di preparazione che impiegano questi precursori, possono essere categorizzati in tre modi: deposizione in vuoto, deposizione da soluzione e deposizione ibrida.

Nei processi di deposizione in vuoto, le specie organiche ed inorganiche sono evaporate contemporaneamente per produrre film planari uniformi di perovskite. Successivamente, è stato dimostrato che una deposizione da vapore di PbCl_2 seguita da quella di MAI, con temperature di

substrato tra i 65 e gli 85°C, aumenta la diffusione del MAI nel PbCl_2 . Con questo tipo di processi sono state raggiunte PCE che si aggirano al 15%

I processi di deposizione da soluzione, si sono rivelati particolarmente interessanti ed utilizzati. In quanto presentano una relativamente semplice realizzazione e bassi costi.

Le specie di metalli alogenuri e degli alogenuri organici, possono essere mixate in un singolo passo oppure in consecutive deposizioni, a diverse velocità. La deposizione in sequenza delle soluzioni di PbI_2 e MAI, sul TiO_2 mesoporoso, ha dimostrato efficienze ancora una volta di circa il 15%. Processi basati su soluzione sono preferibili per dispositivi che impiegano strutture mesoporose, cosicché i precursori possono facilmente riempire gli spazi delle porosità. Mentre sia la deposizione in singolo passo e la deposizione sequenziale possono essere impiegate per strutture mesoporose, la deposizione in singolo passo non è in grado di formare un film continuo per configurazioni planari. Questo a causa dell'energia superficiale e della nucleazione. Con i dovuti accorgimenti, si sono riscontrate PCE anche attorno al 19% con queste tecniche di deposizione.

I processi di deposizione ibrida da soluzione-vapore, prevedono una combinazione delle due tecniche precedentemente descritte. Essi possono consistere in una prima deposizione dello strato di PbI_2 , tramite spin coating, seguita da una reazione dello strato predepositato di PbI_2 con il vapore di MAI. Adottando un'idea simile, un metodo di crescita tramite chemical vapor deposition, dove il film MAI reagisce con uno strato predepositato di PbCl_2 , si è rivelato un processo altamente stabile e scalabile.

3.4 Alcune caratteristiche nello specifico

Le perovskiti ibride presentano prestazioni e particolarità molto interessanti, questo è scaturito dalle proprietà che le caratterizzano e dalla semplicità con cui possono essere realizzate. Per esempio, come detto, possono essere depositate da soluzione acquosa. Esse, inoltre, hanno dimostrato un forte assorbimento delle radiazioni luminose, un bandgap "regolabile", lunghezze di diffusione elevate, trasporto di carica ambipolare, alta mobilità dei portatori ed alta tolleranza ai difetti. Il forte assorbimento, quindi la capacità di assorbire i fotoni entro una profondità ridotta del materiale, permette di realizzare i dispositivi su film molto sottili. Tuttavia vi sono ancora diversi punti a sfavore della produzione in larga scala di questa tecnologia; ad esempio: la loro scarsa stabilità, la loro possibile tossicità e non sono ancora chiare molte dinamiche e fenomeni che avvengono in esse.

Nello specifico una delle peculiarità di questi materiali, come anticipato in precedenza, è che presentano proprietà riconducibili alla ferroelettricità. I comportamenti di questo tipo possono rivelarsi utili nel campo fotovoltaico in quanto, grazie alla loro polarizzazione spontanea, sono in grado di dar luogo ad un aumento della separazione tra portatori sotto eccitazione luminosa, un

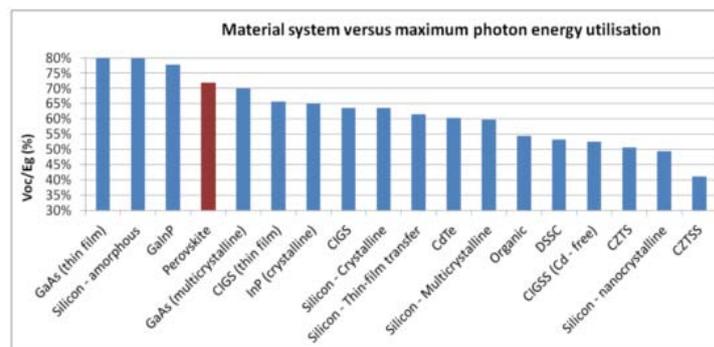


Figura 3.4: Confronto, tra le diverse tecnologie a singola giunzione, del massimo utilizzo dell'energia data dai fotoni incidenti. Essa è espressa come rapporto tra la tensione di circuito aperto ed il bandgap

incremento del loro tempo di vita e possono essere ottenute differenze di potenziale elevate che sono prossime a quelle che ci si aspetterebbe in relazione al bandgap. Quest'ultimo fatto, rende l'idea del grado di efficienza con cui viene catturata l'energia dalle radiazioni incidenti (Figura 3.4).

Le perovskiti ibride presentano polarizzazioni elettriche spontanee, attraverso domini che inducono campi elettrici interni, che aiutano la separazione dei portatori fotogenerati, riducendone la ricombinazione e facilitandone l'estrazione. Questa polarizzazione spontanea, è causata dallo spostamento del catione B dalla sua posizione centrale all'interno dell'ottaedro BX_6 , che porta ad un'interruzione della simmetria. Questi effetti possono essere attribuiti alla mancanza di simmetria del catione organico.

La flessibilità della struttura cristallina permette la rotazione della molecola polare organica, che porta ad una transizione dell'ordinamento da paraelettrico o ferroelettrico. Questo fenomeno può aumentare la separazione tra elettroni e lacune e, conseguentemente, migliorarne la mobilità ed efficienza di estrazione.

I domini ferroelettrici possono supportare la generazione di carica libera. A questo proposito, Frost et al., hanno proposto l'idea delle "autostrade ferroelettriche", che forniscono un percorso per l'allontanamento, senza particolari impedimenti, dei portatori generati da quelli di carica opposta. Questo potrebbe spiegare la diminuzione del tasso di ricombinazione e la maggior lunghezza di diffusione. Inoltre, queste dinamiche, possono essere anche la fonte dell'isteresi presentata dalle perovskiti.

3.4.1 Stabilità

Se da un lato sono evidenti le desiderevoli proprietà ed efficienze delle celle solari ibride, altrettanto evidenti sono gli aspetti che ne minano le prospettive di un uso a lungo termine. Tra questi ultimi aspetti vi sono la natura instabile e la rapida degradazione negli ambienti tipici di utilizzo, che ne riducono drasticamente le prestazioni in tempi relativamente brevi. I problemi di affidabilità sono il maggior ostacolo per la produzione in scala industriale.

La stabilità dei materiali dipende fortemente dalla qualità dei costituenti degli stessi. Per esempio, le perovskiti basate su piombo sono molto sensibili ad ambienti umidi, a causa della loro natura ionica.

In generale, i maggiori agenti degradanti della perovskite possono essere considerati: l'umidità, l'ossigeno, le radiazioni UV, la soluzione e la temperatura.

Per quanto riguarda l'umidità, l' $MAPbI_3$ tende ad idrolizzarsi in presenza d'acqua, a causa dell'intrinseca natura igroscopica del catione MA. Il primo passo di questa degradazione avviene secondo la seguente reazione:



La quale indica che non appena viene in contatto con l'umidità, lo ione igroscopico MA è rimosso dal cristallo della perovskite e si combina con lo iodio per riformare MAI liquido e sale solido PbI_2 . Successivamente, avvengono altre reazioni di ulteriore scissione, che comportano maggior degradazione del film. A partire da percentuali di umidità del 55%, sono stati riportati significativi cambiamenti di colore nella degradazione della perovskite. Cambiamento del colore dal marrone scuro/nero di partenza al giallo. Tuttavia in alcuni casi, è stata sfruttata questa natura sensibile all'umidità, rendendola un vantaggio per dissolvere le specie organiche igroscopiche, accelerando il trasporto di massa nella crescita del film. L'annealing, inoltre, può concorrere nel ciclo delle reazioni precedentemente citate.

Il TiO_2 è un efficace fotocatalizzatore che può creare radicali ossidrilici (OH), tramite l'ossidazione dell'acqua e materiali organici ossidanti. Di conseguenza, la degradazione dei film di perovskite sottoposti ad esposizione prolungata di luce, risulta simile a quanto accade nelle celle DSSC. Nelle quali il biossido di titanio induce la degradazione dell'elettrolita ioduro,

rimuovendone gli elettroni. Analisi su questo fenomeno hanno riportato che, per limitare ciò, il TiO_2 può essere sostituito con uno strato di Al_2O_3 . Ed ulteriormente si potrebbe far uso di un filtro UV, che assorbe tali radiazioni ed emette luce visibile.

Inoltre, elementi di materiali, solventi, soluti adiacenti e le impurità introdotte attraverso i vari passi per processare la perovskite, possono indurre degradazione. Per esempio, un additivo per l'HTL può facilitare la degradazione del film di perovskite, in quanto porta alla dissoluzione del PbI_2 nell'HTL stesso.

3.4.2 Presenza di isteresi

Un'altra peculiarità delle perovskiti, è la presenza di fenomeni di isteresi nella fotocorrente al variare della tensione. Infatti ciò risulta evidente nelle caratterizzazioni I-V ed è influenzato da fattori come: direzione dello sweep in tensione⁸, velocità dello stesso, intensità della luce e bias applicato.

Essendo che i fattori di merito principali della cella in esame, possono essere estratti dalla caratteristica I-V della stessa sottoposta illuminazione, questo fenomeno può portare ad ambiguità, scarsa attendibilità ed a possibili mal interpretazioni (es. sovrastime) dei parametri. Infatti, a seconda se si prenda in considerazione la curva I-V forward, oppure la reverse, si possono ottenere risultati diversi (come si può intuire osservando Figura 3.5). A questo proposito, un approccio semplificato e diretto (ma non ottimale), potrebbe essere quello di effettuare la media delle due caratteristiche e poi, stimare i parametri. Nel capitolo seguente, è spiegato l'approccio effettivamente impiegato nella caratterizzazione delle celle esaminate.

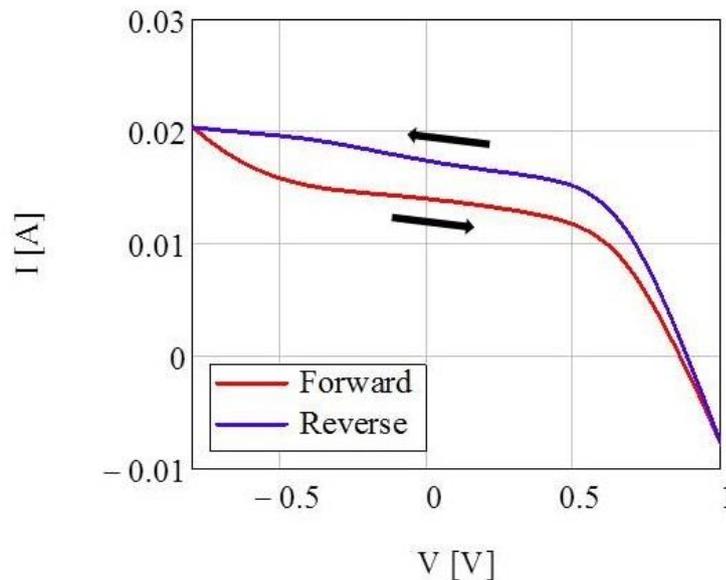


Figura 3.5: Esempio di isteresi presentata da una caratteristica I-V (con convenzione di generatore) di una delle celle misurate, sottoposta ad illuminazione, con rapido sweep in tensione

Numerosi sforzi sono stati effettuati per comprendere l'origine delle isteresi osservate. Questi fenomeni sembrano essere dovuti alle caratteristiche della perovskite, degli strati ETL e HTL e dell'intera architettura del dispositivo; tuttavia, non si è ancora giunti ad una conclusione con esattezza.

Al momento, i fattori il cui contributo sembra essere tra i più accreditati, sono: le trappole d'interfaccia, risultanti dall'elevata densità di difetti che si concentra sulla superficie (o nelle sue vicinanze) del materiale; l'orientamento dei dipoli, risultante dalle proprietà ferroelectriche e

⁸ Sweep in tensione che può essere denominato: forward, cioè con andamento da tensioni con valori negativi o nulli verso valori positivi; oppure reverse, con valori di tensione con andamento opposto.

dalla polarizzazione del materiale; ed infine, la migrazione degli ioni, dovuta agli ioni in eccesso che fungono da difetti interstiziali.

Come anticipato, i difetti presenti sulle superfici o all'interfaccia, possono essere alcuni dei fattori scatenanti dell'isteresi. Da sperimentazioni, è stato riscontrato che i difetti profondi nel substrato di perovskite, non sono dominanti in questo fenomeno. Tuttavia, il processing del film può causare imperfezioni e produrre stati di difetti, principalmente concentrati nei bordi grano e alle interfacce nel materiale. Una soluzione per passivare questi difetti all'interfaccia tra perovskite e HTL, è depositare del PCBM (un accettore di elettroni) sullo strato di perovskite con annealing termico. Inoltre, il post-annealing del PCBM può dar vita alla sua infiltrazione all'interno della perovskite, portando ad una passivazione anche lungo i bordi di grano. Attraverso le diverse sperimentazioni, è stato riscontrato che i cristalli di perovskite con grani di dimensioni maggiori, presentano minori effetti di isteresi. Infatti, una maggiore quantità di stati trappola è presente nel caso di piccoli grani, in quanto presentano più bordi di grano e area interfacciale, fattori agenti come siti di trappole.

Di conseguenza, la riduzione dei bordi di grano, unita alla passivazione dei difetti di superficie, può portare ad una riduzione dell'isteresi nella caratteristica I-V.

Ottimizzando inoltre lo spessore della struttura di TiO_2 , l'isteresi può essere limitata ulteriormente.

Oltre ai difetti, anche le proprietà ferroelettriche della struttura perovskite possono contribuire all'isteresi.

Il campo elettrico applicato può essere considerato una forza esterna che disturba la polarità degli ioni MA nel film. Infatti, la reazione e la redistribuzione di questi ioni, è sospettata di causare l'asimmetria tra le curve I-V in forward e reverse. Questi domini ferroelettrici, causerebbero un trasporto di carica di disturbo nel dominio del campo elettrico.

Sebbene il rilassamento è veloce, è stato affermato che la rotazione e la vibrazione degli ioni MA, gioca un ruolo rilevante nelle prestazioni del dispositivo.

Ulteriori studi, al fine di chiarire il fenomeno dell'accoppiamento elettronico-strutturale, misurando il decadimento della tensione fotoindotta, hanno riscontrato due stadi distinti di decadimento. Un transiente più rapido, è stato osservato nella scala dei millisecondi, fenomeno comune nella maggior parte dei dispositivi fotovoltaici. E, nella scala delle decine/centinaia di secondi, è stata osservata una legge di potenza, comune nel rilassamento dei polimeri o dei materiali vetrosi. Questi ritrovamenti, evidenziano la presenza di una lentezza nella risposta alle perturbazioni, la quale, potrebbe essere associata ad un effetto ferroelettrico.

Dunque un controllo sulla formazione di questi domini, può essere un interessante punto su cui lavorare, per giungere a dispositivi senza isteresi.

Il terzo meccanismo, che si ritiene possa influenzare l'isteresi, è la migrazione ionica. Si suppone infatti che, l'applicazione di una tensione possa indurre una migrazione di ioni, il cui eccesso si accumula alle interfacce, schermando così il campo applicato (modificando il potenziale di built-in). Questo processo avviene in tempi dell'ordine di secondi/minuti, quindi tempi relativamente lunghi.

La successiva riduzione del potenziale di built-in, potrebbe essere la spiegazione della dipendenza delle curve I-V dalla velocità e dalla direzione, in cui si effettua lo sweep in tensione.

Tuttavia questo meccanismo, potrebbe essere anche associato al processo di polarizzazione elettrica, che spiegherebbe il motivo per cui le condizioni presenti immediatamente prima della misura, possano influenzare sensibilmente gli effetti di isteresi.

Un'ulteriore spiegazione del fenomeno, potrebbe essere anche che sotto irraggiamento e applicazione di bias, gli anioni negativi I^- migrino verso il catodo e, allo stesso modo i cationi positivi MA migrino verso l'anodo, variando di fatto le barriere per l'estrazione di entrambi i tipi di portatori. Nel caso di bias positivo, è favorita l'estrazione ai contatti, con bias negativo (o

cortocircuito) l'estrazione è invece ostacolata. Questo spiegherebbe l'isteresi e la "memoria" del precedente bias delle curve I-V.

Ancora una volta, non è chiara la dinamica del fenomeno, che infatti è tuttora oggetto di approfondimento e ricerca per migliorare questi dispositivi.

Una conseguenza di tutto ciò che è stato detto, è il fatto che nelle certificazioni delle efficienze dei dispositivi, si è creata la distinzione tra misure effettuate in modo "stabilizzato", o meno. Nel primo caso, si dà modo di stabilizzarsi ai fenomeni che possono contribuire all'isteresi, per esempio con uno sweep lento in tensione. Nel secondo caso, invece, non si giunge a questo contesto di stabilità e si ha maggior fenomeno di isteresi, ciò può avvenire con sweep veloci in tensione.

Capitolo 4 Dispositivi e caratterizzazioni utilizzate

In questo capitolo verranno descritte: le caratteristiche delle celle fotovoltaiche analizzate, le tecniche di caratterizzazione scelte e gli strumenti impiegati nello studio dei dispositivi.

4.1 Dispositivi caratterizzati

I dispositivi caratterizzati nel MOSLAB durante il percorso di tesi, sono delle celle solari a base di perovskite (PSC), realizzate nel laboratorio CHOSE dell'università Tor Vergata di Roma.

La struttura di questi dispositivi, è sostanzialmente come quella descritta nei precedenti capitoli, rappresentata in Figura 4.1.

Il substrato vetroso su cui sono realizzate, quindi trasparente per permettere il passaggio della luce, è di FTO (Fluorine doped Tin Oxide). Esso costituisce il catodo sul quale è presente uno strato di c-TiO₂ (biossido di titanio compatto), che a suo volta è ricoperto da una struttura mesoporosa dello stesso materiale (m-TiO₂), che fa da ETL. La perovskite ibrida CH₃NH₃PbI₃, che è l'elemento fotosensibile, è depositata mediante spin coating sullo strato mesoporoso m-TiO₂ e l'HTL è costituito da spiro-OMeTAD.

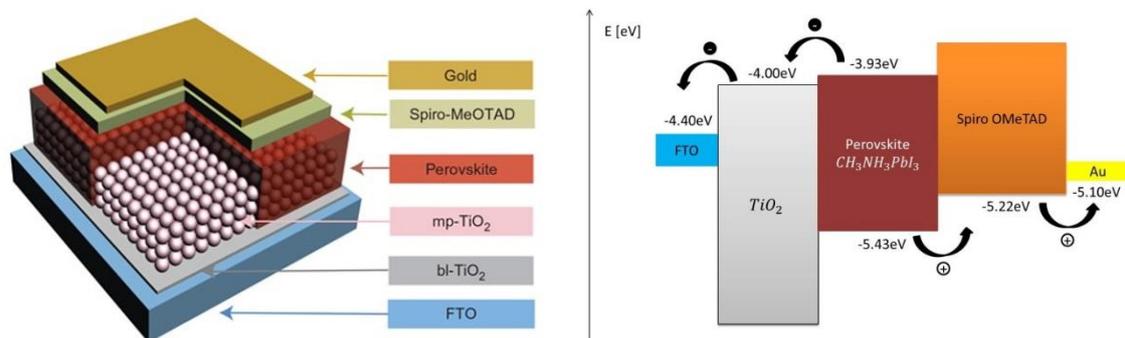


Figura 4.1: A sinistra è rappresentata la struttura delle celle PSC caratterizzate. A destra la relativa schematizzazione del diagramma a bande

L'intera struttura descritta è poi incapsulata con un altro vetrino, sul quale sono realizzati i contatti. Per realizzare l'anodo è impiegato oro e per il catodo, invece, è depositata della pasta d'argento sul substrato trasparente di FTO. La superficie totale della cella così realizzata, risulta di circa 2.5cm × 2.5cm, intesa come la superficie del vetrino più grande. L'area attiva, invece, è di circa 1cm².

In Figura 4.2, è presentata la fotografia di una delle celle caratterizzate del secondo gruppo. Da essa si possono vedere alcuni degli elementi precedentemente descritti.

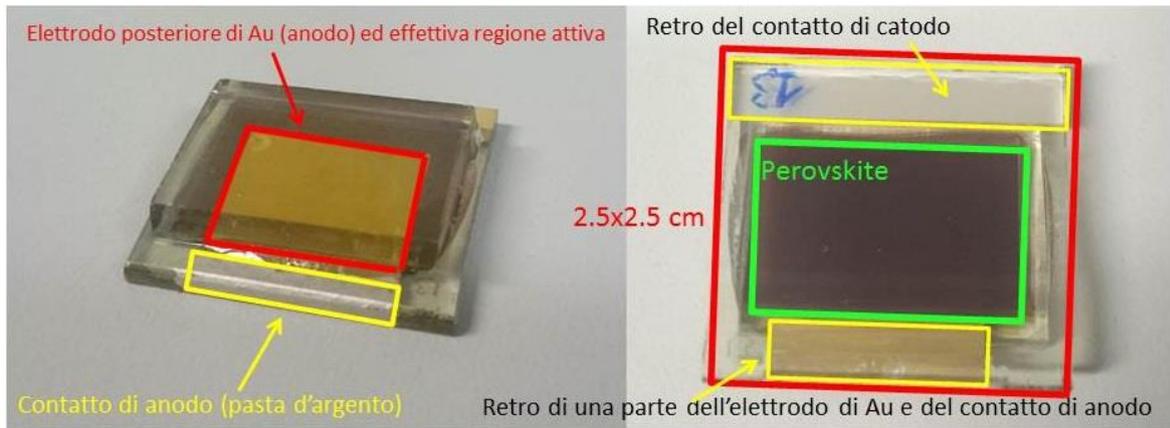


Figura 4.2: Esempio di una cella del 2° set

I set di celle caratterizzati sono arrivati in due momenti diversi e sono per l'appunto due. L'architettura è la stessa, ma presentano alcune lievi differenze. La Figura 4.3 riporta le fotografie di fronte e retro di alcune celle del 1° set.

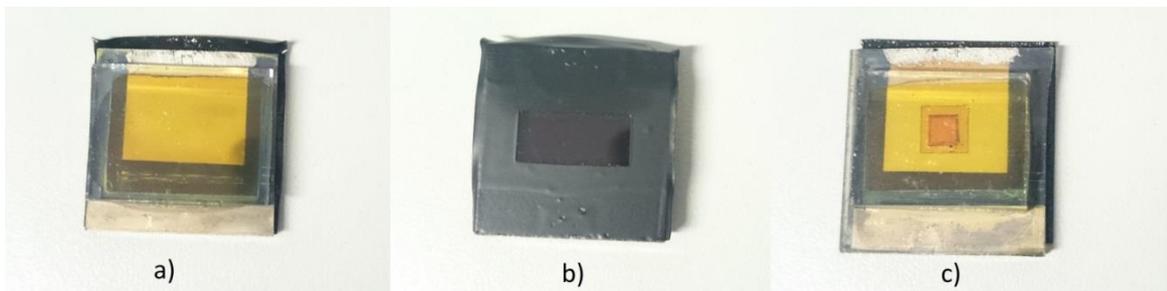


Figura 4.3: Esempio di celle del 1° set. a) retro b) fronte c) retro con punto di ispezione TEM

I dispositivi del primo set (cinque PSC) non presentavano edge sealing e sul fronte (Figura 4.3b)), era presente una maschera per normalizzare l'area attiva esposta alla radiazione luminosa. Questa, non era altro che del nastro isolante intagliato in ugual modo, per tutte le celle. Inoltre, alcune delle celle di questo set, presentavano dei "quadratini" visibili dal retro (Figura 4.3c)), utili per un'analisi con microscopi elettronici a trasmissione (TEM). Tuttavia quest'ultima caratteristica è stata irrilevante per il lavoro di caratterizzazione svolto.

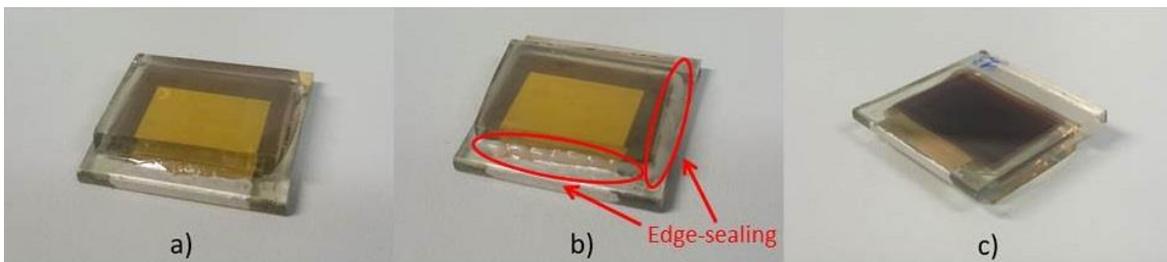


Figura 4.4: Esempio di celle del 2° set. a) retro senza edge sealing b) retro con edge sealing c) fronte

La Figura 4.4 riporta le foto di alcune celle del secondo set (dieci PSC). Tutte le celle erano identiche e incapsulate con tecnica vetro-vetro, applicando della colla epossidica. Tuttavia, metà del secondo set, per un'ulteriore protezione da umidità e percolazione dell'ossigeno attraverso l'incapsulamento, sono state sigillate con della colla fotopolimerizzabile UV, che si presenta come un composto biancastro visibile in Figura 4.4b).

Per effettuare le caratterizzazioni delle celle fotovoltaiche, sono stati realizzati dei porta campioni appositi, mostrati in Figura 4.5.

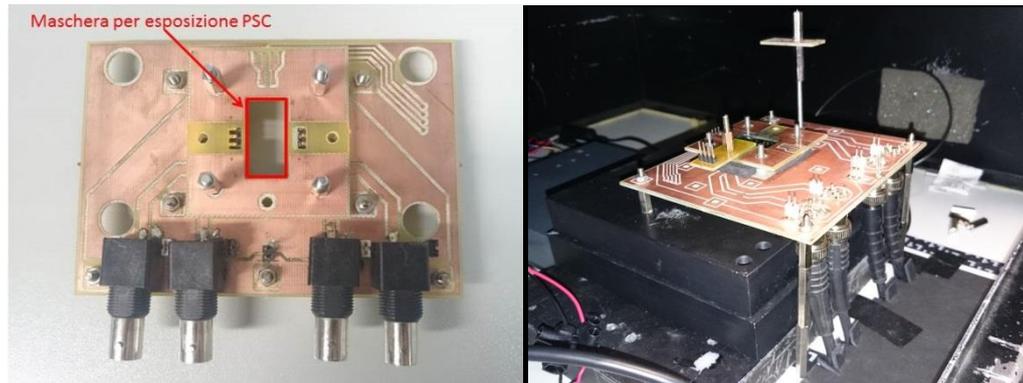


Figura 4.5: Porta campioni realizzati per effettuare le caratterizzazioni delle PSC. A destra, foto all'interno della "camera oscura" nella quale sono svolte le misure

Il porta campioni è stato realizzato in modo da:

- fornire una maschera per l'esposizione alla luce
- stabilire il contatto elettrico con la cella fotovoltaica alloggiata, questo mediante spring probes, che permettono di limitare la resistenza serie di contatto
- permettere il collegamento agli strumenti di misura, effettuato tramite 4 cavi BNC
- permettere il contatto con il sistema di controllo di temperatura (basato su celle di Peltier) e relativi sensori. Funzionalità usata per caratterizzare solo il primo set, come si vedrà a seguire.

4.2 Strumenti di misura ed altri apparecchi

Gli strumenti di misura impiegati per effettuare le misure, sono sostanzialmente due. Per le caratteristiche I-V (lente e veloci), open circuit voltage decay e charge extraction, è stato utilizzato un Parameter Analyzer E5263A Agilent. Per la caratterizzazione di inseguimento del picco di massima potenza, invece, è stata utilizzata una scheda custom SMU realizzata in MOSLAB.

Il tutto è stato programmato e gestito tramite PC da un programma specifico, l'Autobench. Questo programma, costantemente aggiornato, è stato realizzato in MOSLAB con linguaggio C++, ed è utilizzato per la gestione e programmazione degli strumenti e dei setup di misura; in modo che possano agire con relativa autonomia una volta avviato il setup di misura.

Agilent E5263A (Parameter Analyzer)

L'E5263A è un sistema di parametrizzazione a due canali che permette la caratterizzazione in tensione e corrente del dispositivo in esame. Questo strumento presenta due canali SMU (Source Measurement Unit) configurabili, con il quale si possono contemporaneamente imporre e misurare tensioni e/o correnti. Il collegamento con l'Autobench è effettuato tramite bus GPIB.



Figura 4.6: Pannello frontale dell'analizzatore di parametri

Tra le caratteristiche di questo strumento vi sono:

- risoluzione minime di corrente e tensione di 5pA e 100 μ V
- risoluzioni minime per impulsi: larghezza 500 μ s, periodo 5ms
- valori di uscita massimi per ciascun canale configurabile: ± 200 V, ± 1 A e ± 100 V, ± 200 mA, rispettivamente per il canale ad alta e media potenza

Scheda SMU

Questa scheda sostanzialmente è una PCB, la cui principale circuiteria è: un microcontrollore, un convertitore analogico digitale (ADC), vari amplificatori operazionali (OA), due bocche BNC (una a massa ed una di sensing) e un relè, per l'abilitazione o disabilitazione della misura. Sono possibili 4 range di misura di corrente: 50mA, 5mA, 0.5mA e 50 μ A; selezionabili via software, mediante l'uso di diversi resistori in retroazione a un amplificatore operazionale del circuito di sensing della corrente. Il collegamento di questo dispositivo al PC è fatto mediante porta USB.



Figura 4.7: Scheda SMU

Illuminatore a LED

Per le caratterizzazioni in cui le celle fotovoltaiche dovevano essere sottoposte ad illuminazione, è stato fatto uso di una matrice LED. Il suo compito è stato quello di simulare la radiazione solare incidente, ed è costituita da 25 LED bianchi ai fosfori (matrice 5X5).

Prima di effettuare le misure, essa è stata calibrata regolandone altezza e corrente di polarizzazione. Questo per ottenere la potenza ottica standard di 1sun, impiegata in tutti i casi in cui la cella è stata sottoposta a irraggiamento.

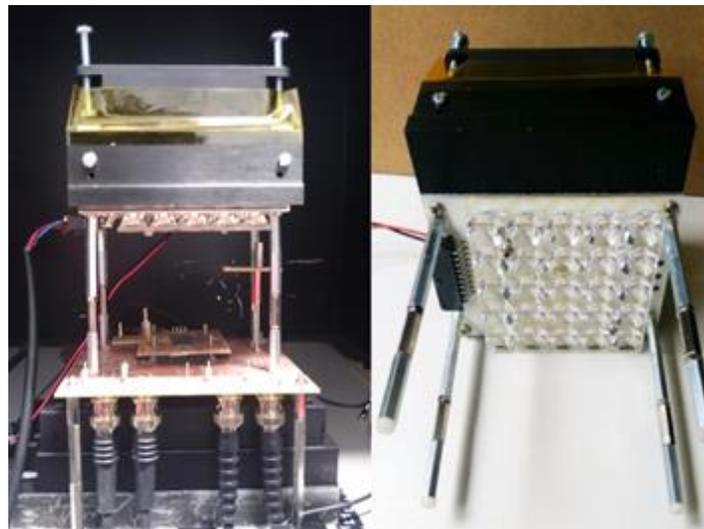


Figura 4.8: A sinistra, matrice LED installata nel banco di misura, al di sopra del porta campioni. A destra, particolare della stessa

Strumenti per effettuare lo stress in temperatura

Per il primo set di PSC, lo stress in temperatura è stato effettuato tramite celle di Peltier. Esse, controllate sempre mediante PC, sono state montate al di sotto del porta campioni e messe in contatto con la cella fotovoltaica mediante pasta termica.

Il secondo set di PSC, invece, è stato sottoposto a stress termico usando quattro particolari forni, più precisamente degli incubatori a convezione forzata (Figura 4.9), con la possibilità di operare da +5°C a +100°C.

Nel primo caso, si è potuto effettuare delle caratterizzazioni delle celle fotovoltaiche anche a temperature al di sotto dello zero, infatti ci si è spinti fino a -15°C, operazione non possibile con i forni. Tuttavia, con la prima soluzione, la massima temperatura raggiungibile è stata limitata e, soprattutto, i cicli di stress e caratterizzazione sono durati decisamente più a lungo. Questo in quanto, la singola cella, doveva essere alloggiata nel porta campioni per il tempo necessario allo stress, quindi si è dovuto lavorare in “serie”, misurando una PSC alla volta. Nel secondo caso invece, si è potuto lavorare in “parallelo”, infatti è stato possibile conservare le PSC (a due a due) alla temperatura adeguata e caratterizzarle tutte assieme, con ritardo di circa 15min da una coppia all'altra. Ciò ha portato a una forte riduzione dei tempi di caratterizzazione. Per rendere l'idea, nel primo caso è stata necessaria una settimana per la caratterizzazione di una cella, nel secondo, in una settimana se ne sono potute caratterizzare dieci. Il motivo della scelta dell'impiego dei forni per il secondo set di PSC, oltre ovviamente alla celerità, è stato anche il fatto che le caratterizzazioni a basse temperature, non si sono rivelate particolarmente interessanti.

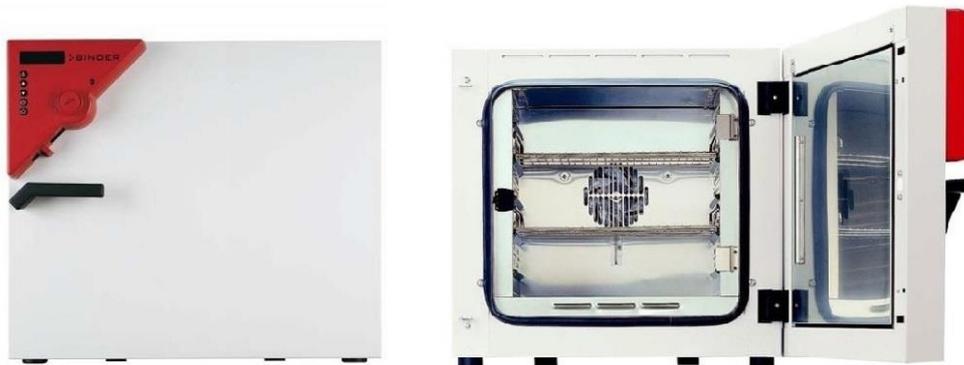


Figura 4.9: Incubatori Binder utilizzati per conservare le PSC ad alta temperatura

4.3 Caratterizzazioni svolte

In questo paragrafo, si descriveranno le misure effettuate per caratterizzare le celle fotovoltaiche esaminate. Alcune si possono considerare delle caratterizzazioni generali (es. curve I-V), altre più specifiche (es. OCVD, CE, inseguimento MPP).

4.3.1 Caratteristiche I-V

Le caratteristiche I-V sono state misurate con il parameter analyser, sia al buio (condizione DARK, matrice LED spenta), sia con PSC sottoposta radiazione luminosa (condizione LIGHT), tramite la matrice LED precedentemente descritta.

Ulteriormente, le caratterizzazioni I-V, sono state effettuate in due modi diversi, ovvero con sweep in tensione lento e veloce, sia LIGHT che DARK.

Curve I-V lente

Le caratteristiche IV, sostanzialmente, si ottengono imponendo tensione al dispositivo e leggendo corrente. A tal proposito, si impongono dei valori prestabiliti di tensione, all'interno di un intervallo prefissato e si effettua una lettura per ciascuna tensione imposta. Nella fattispecie l'intervallo dello sweep lento in tensione è stato da 0V a 1V (forward) e viceversa, da 1V a 0V (reverse). Il passo di scansione in tensione è stato 50mV, ottenendo così 20 punti, estratti uno ogni 20 secondi, quindi portando ad un ramp-rate di 3mV/s. Questo basso scan-rate, è stato scelto per dare la possibilità alla cella di stabilizzarsi prima di ciascun campionamento di corrente. Questo tipo di misura I-V si può infatti definire "quasi statica" o "stabilizzata", ed utile appunto per limitare la presenza di possibili fenomeni d'isteresi, come discusso nel precedente capitolo.

Dalla curva ottenuta da questa misura, sono stati estratti alcuni dei principali parametri come: I_{sc} e P_{max} .

Tuttavia, questa caratterizzazione I-V lenta, è stata effettuata solo per il primo set di PSC. Questa scelta è data dal fatto che, durante la lunga misura, la PSC in esame viene sistematicamente degradata.

Nei grafici di queste caratteristiche verrà usata la convenzione di generatore.

Curve I-V veloci consecutive

Queste caratterizzazioni possono anche essere considerate una sorta di ciclovoltammetrie (CV). La dinamica con cui vengono svolte, è sostanzialmente la stessa delle precedenti I-V lente, tuttavia ci sono delle sostanziali differenze. Lo sweep consecutivo forward e reverse è fatto in modo ciclico per 20 volte, non è presente un tempo di attesa tra l'acquisizione di un campione e l'altro ed i punti acquisiti sono stati 101 per ciascun forward/reverse.

Per il primo set di celle l'intervallo di tensioni impiegato è stato da 0V a 1V e viceversa (forward e reverse), comportando un passo per la tensione di 10mV. Per il secondo set, invece si è impiegato un intervallo da -1.5V a 1V, sempre sia forward che reverse, quindi portando ad un passo di campionamento di 25mV.

Lo scan-rate, o ramp-rate, per queste misure è di circa 3V/s, quindi decisamente più elevato rispetto alle I-V lente. Queste misure hanno permesso di valutare l'evolversi dei fenomeni di isteresi.

In tutti i grafici rappresentanti le curve CV, si riporterà solo il ventesimo forward/reverse per ciascuna CV da venti forward/reverse. Questo perché, quest'ultimo, è quello che dovrebbe essere svolto in un contesto a maggior modo a regime.

Inoltre in queste caratteristiche verrà usata la convenzione di utilizzatore.

4.3.2 Caratteristiche OCVD

Con le caratteristiche Open Circuit Voltage Decay (OCVD), come suggerisce il nome, si misura il decadimento della tensione di circuito aperto, si valuta la dinamica di polarizzazione del materiale e la ricombinazione dei portatori fotogenerati, stimandone il tempo di vita τ_p .

Questo tipo di misura si può considerare costituito da due fasi:

- Riempimento (filling). Fase in cui, in condizioni di circuito aperto, si sottopone ad illuminazione la cella, fotogenerando portatori, portandola alla V_{oc} . Questo per un certo intervallo di tempo, in questo caso 180s
- Rilevamento (sensing). Fase in cui viene rimosso il bias di luce, e si misura, per un certo tempo, il decadimento della V_{oc} . Nelle misure effettuate, per 500s per il primo set e 360s per il secondo.

Con questa misura a cella "isolata" (in circuito aperto), quindi si induce e mantiene la fotogenerazione di portatori, generando differenza di potenziale fino a V_{oc} . Successivamente,

rimuovendo l'irraggiamento (quindi la fotogenerazione) e mantenendo lo stato di circuito aperto, si osserva: la dinamica con cui ricombinano i portatori fotogenerati in precedenza, e la cinetica di depolarizzazione. Essendo la corrente estratta nulla, la ricombinazione è praticamente l'unico modo di estinzione dei portatori e porta al decadimento del potenziale V_{oc} .

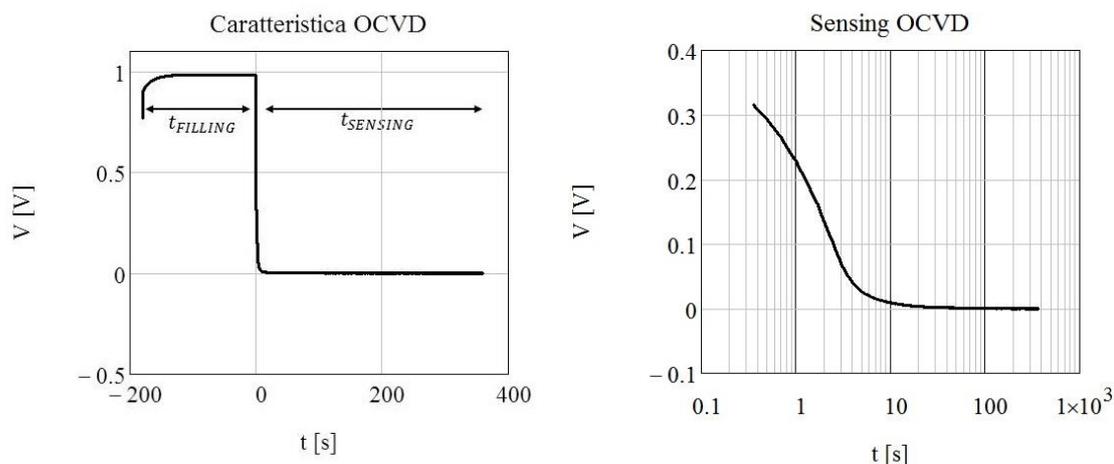


Figura 4.10: A sinistra, esempio di misura OCVD, completa di fase di filling e sensing in scala lineare. A destra, il particolare della parte di decadimento del potenziale fotogenerato, in scala semilogaritmica

Le misure di OCVD, com'è intuibile dopo quanto detto, sono ottime per la stima della tensione di circuito aperto V_{oc} delle PSC. Infatti per la stima di tale parametro, nell'elaborazione dei dati, si sono considerati una percentuale di punti nella parte finale del filling, nel quale si è raggiunta e stabilizzata la V_{oc} e se ne è fatta la media.

Stima del tempo di vita dei portatori

Come anticipato nella spiegazione di quanto avviene fisicamente effettuando una misura OCVD, da essa si può inoltre stimare il tempo di vita dei portatori τ_p .

Anzitutto si prende in considerazione solo la parte di sensing, quindi in questo caso, i tempi positivi dall'origine in poi. Essendo il tempo di campionamento di 100ms, i punti associati a questa parte di curva sono molto numerosi ed uniformemente distribuiti. Di conseguenza, a causa della limitazione in velocità presentata dal parameter, si ha una "mal distribuzione" dei punti, ovvero sono pochi per la parte iniziale del decadimento (che è molto rapida) e sono molti per la parte finale, che è praticamente costante. In quest'ultima parte, il potenziale è basso e risulta più soggetto a rumore e, essendo molti i punti, la curva non segue un andamento ben definito e non risulta particolarmente utile. A questo proposito, prima di ogni altra elaborazione, si è effettuata una decimazione logaritmica dei dati.

Successivamente, si è effettuato uno smooth ed un fit polinomiale della curva ottenuta, individuandone poi una parte con andamento apparentemente esponenziale, che in scala log appare quindi come una retta.

Fatto ciò, con l'ipotesi di andamento esponenziale, si è valutata la pendenza di questa curva, calcolandone la derivata prima e se ne individuato il flesso, studiando la derivata seconda. Essendo un decadimento, si considera il modulo del massimo della derivata prima e, in corrispondenza di tale estremo sulle ascisse del grafico $\frac{dy}{dx}$ vs t, si ha il τ_p stimato.

Si fornisce ora la spiegazione analitica di quanto detto.

Per ipotesi il decadimento ha un andamento esponenziale del tipo:

$$V(t) = V_0 e^{-\frac{t}{\tau}}$$

Si effettua, per comodità, la sostituzione:

$$t = e^{\ln(t)} = e^x$$

e si ha dunque:

$$V(x) = V_0 \exp\left(-\frac{\exp(x)}{\tau}\right)$$

dove $x = \ln(t)$.

Se ne calcolano le derivate prima e seconda:

$$\frac{dV(x)}{dx} = -\frac{V_0}{\tau} \exp\left(x - \frac{\exp(x)}{\tau}\right), \quad \frac{d^2V(x)}{dx^2} = \frac{V_0}{\tau^2} \exp\left(x - \frac{\exp(x)}{\tau}\right) (\exp(x) - \tau)$$

Per individuare il punto di flesso si pone a zero la derivata seconda, quindi:

$$\frac{d^2V(x)}{dx^2} = 0$$

e si ottiene:

$$e^x - \tau = 0$$

Ricordando che $x = \ln(t)$, dopo qualche passaggio algebrico si giunge a:

$$\tau = \tau_p = e^{\ln(t)} = t$$

come anticipato.

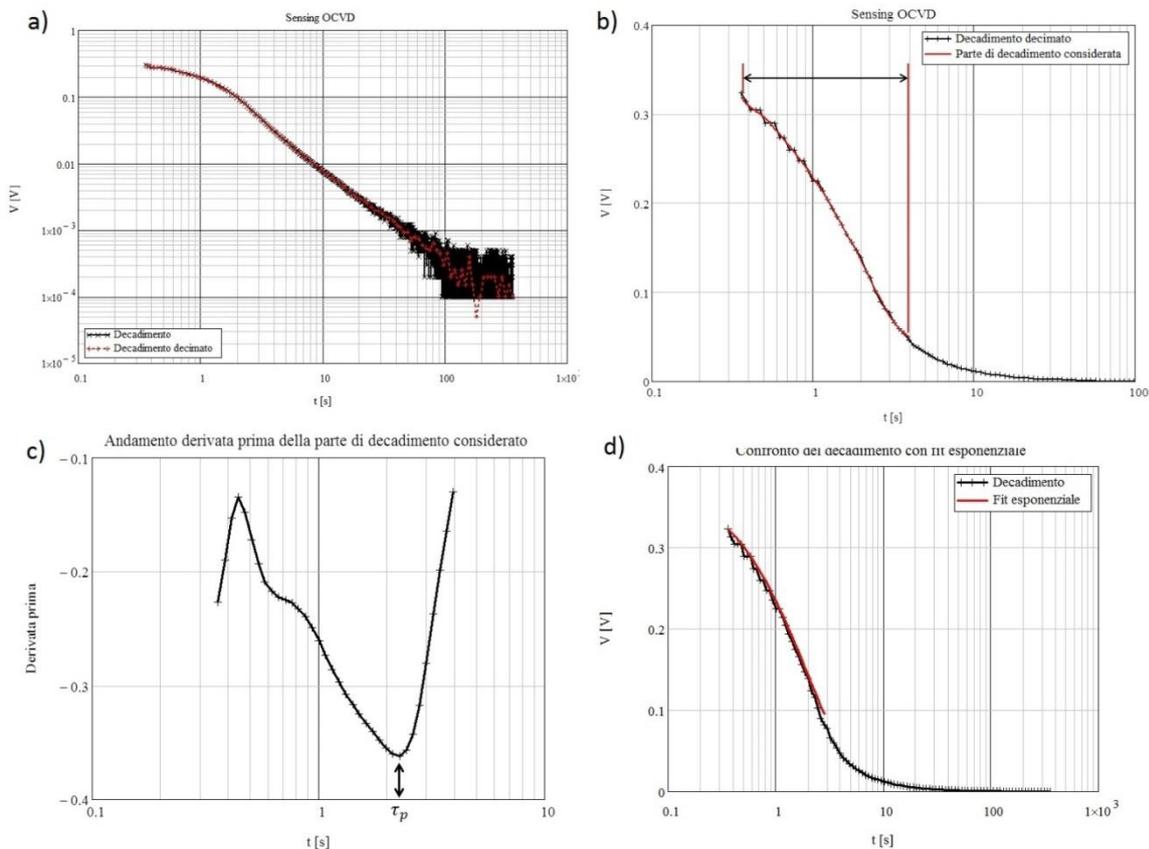


Figura 4.11: a) In nero decadimento misurato, in rosso decadimento decimato
 b) Selezione ed interpolazione della parte di decadimento selezionata per la stima di τ_p
 c) Andamento derivata della parte considerata per la stima
 d) Verifica dell'ipotesi di andamento esponenziale del decadimento

Si è verificata, inoltre, l'ipotesi di decadimento esponenziale, confrontando il fit esponenziale, la cui costante di tempo è quella stimata τ_p attraverso il metodo descritto, con il decadimento del potenziale.

A tale scopo il fit esponenziale è del tipo: $V(t) = V'_0 \exp\left(-\frac{(t-t_0)}{\tau_p}\right)$

Dove V'_0 e t_0 sono dei parametri di aggiustamento, relativi alla parte di decadimento selezionata per la stima di τ_p , rispettivamente tensione e tempo iniziali della parte presa in considerazione.

Come si può notare da Figura 4.11d), l'ipotesi si è rivelata pertinente.

4.3.3 Caratteristiche CE

La dinamica delle caratterizzazioni di Charge Extraction (CE), può essere considerata duale a quella delle OCVD, infatti al posto di V_{oc} si parla di I_{sc} e per l'appunto, la cella è posta in condizioni di cortocircuito.

Queste misure sono costituite anch'esse dalle due fasi di filling e sensing. Nella fase di filling la PSC in esame, posta in cortocircuito, viene sottoposta ad illuminazione inducendone la fotogenerazione di portatori (rapidamente estratti), fino a portarla alla corrente di cortocircuito I_{sc} . Nella fase di sensing, rimuovendo il bias di luce ed imponendo differenza di potenziale nulla, quindi mantenendo le condizioni di c.c., si misura il decadimento della corrente. In questa fase, i portatori fotogenerati si esauriscono a causa dell'estrazione prodotta dal cortocircuito. Questo in quanto la loro estrazione, è più rapida rispetto alla loro ricombinazione.

Nelle caratterizzazioni effettuate, sia il tempo di filling che di sensing sono durati 60s, con un tempo di campionamento di 100ms. Solo sul secondo set di PSC è stato eseguito questo tipo di misura.

Le misure CE, dualmente alle OCVD, sono state impiegate per la stima della I_{sc} . Infatti a tal proposito, si è presa una percentuale di punti della parte finale di filling, nella quale si è giunta e stabilizzata la I_{sc} e se ne è fatta la media.

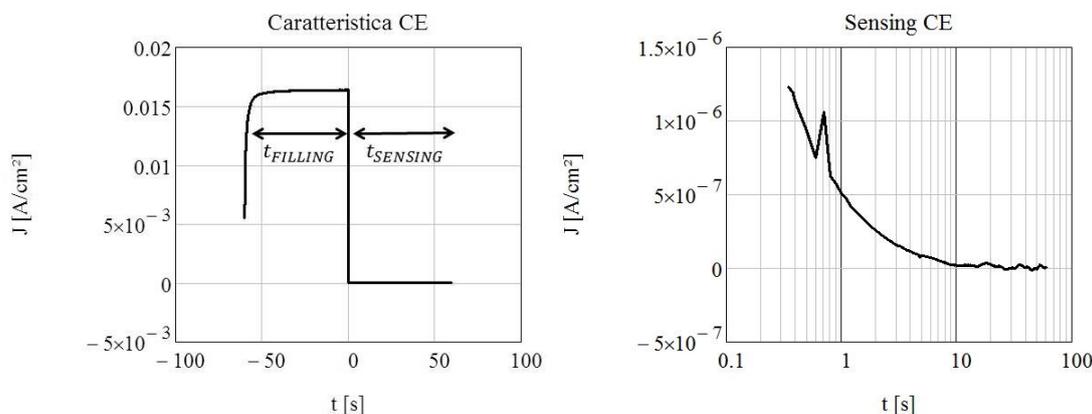


Figura 4.12: A sinistra, esempio di misura CE, completa di fase di filling e sensing in scala lineare. A destra, il particolare della parte di decadimento della corrente fotogenerata, in scala semilogaritmica

Uno dei vantaggi di queste ultime due misure, ovvero OCVD e CE, è il fatto che l'interpretazione delle caratteristiche, non necessita di modelli articolati e dettagliati per comprendere e confrontare i tempi di ricombinazione e trasporto tra diversi casi.

4.3.4 Caratteristiche d'inseguimento MPP

Una caratterizzazione molto interessante realizzata in questo lavoro di tesi, è la misura d'inseguimento del picco di massima potenza (Maximum Power Point Tracking, MPPT).

Per effettuare l'MPPT sostanzialmente, si continua a polarizzare la cella, imponendole una tensione, in modo tale che venga mantenuta nel punto di massima potenza. Il tutto per un tempo prestabilito e con la PSC sottoposta ad illuminazione.

Con questa particolare caratterizzazione, si può stimare la massima potenza P_{max} erogata, i singoli parametri che la compongono, ovvero I_{max} e V_{max} , ed è possibile valutare la stabilità dei dispositivi analizzati.

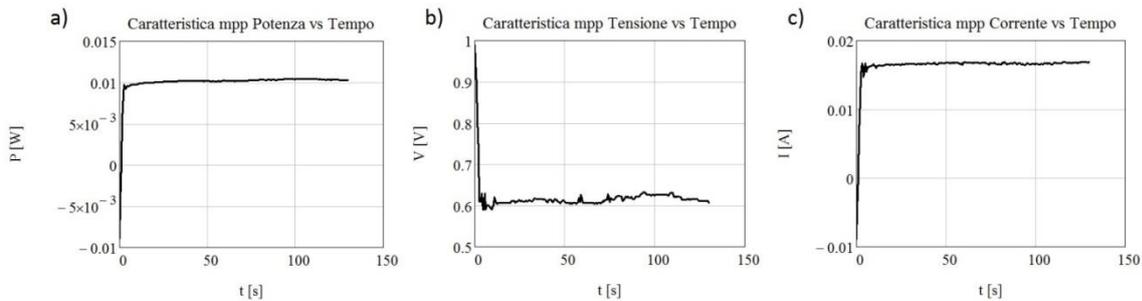


Figura 4.13: Andamento a) della P_{max} , b) della V_{max} e c) della I_{max} in funzione del tempo. Tutti registrati nell'inseguimento del punto di massima potenza della PSC irraggiata

Questa caratterizzazione a differenza delle precedenti, come anticipato, è stata eseguita programmando una scheda SMU dedicata, sempre tramite PC.

Verrà ora spiegato brevemente l'algoritmo impiegato per effettuare questa misura. Anzitutto, l'idea di base è imporre tensione, con cui si polarizza la PSC, si legge la corrente e si calcola la corrispondente potenza erogata. Memorizzato il valore di potenza trovato P_1 , lo si confronta con il successivo P_2 , corrispondente alla tensione di polarizzazione $V_2 = V_1 + \Delta V$. Se $P_2 > P_1$, allora si continua la ricerca nello stesso verso, altrimenti, si cambia il segno di ΔV e si procede nel verso opposto. Questo viene ripetuto finché non si giunge ad uno dei limiti imposti (es. numero massimo di campioni o tempo massimo).

Al fine di ottimizzare la ricerca, è stato inoltre previsto un sistema di adattamento dinamico del passo di scansione ΔV . Infatti, è stato impiegato un contatore che valuta quanti cambi di segno sono avvenuti. Se sono avvenuti meno di n cambi, allora si aumenta il ΔV (lo si raddoppia), questo in quanto significa che si sta procedendo nel verso giusto, ma è probabile si sia ancora lontani dall'MPP. D'altro canto se i cambi di segno sono numerosi, allora si riduce il passo ΔV (lo si dimezza); perché, in questa situazione, significa che si è giunti in prossimità dell'MPP, ma ci si avvicina senza riuscire ad agganciarlo in modo stabile.

Come primo passo, oltre agli altri parametri di misura, si acquisiscono: il valore di tensione massimo (V_{start}) e minimo (V_{stop}), dell'intervallo entro cui effettuare l'inseguimento ed il valore del passo ΔV iniziale, con il quale scansione la caratteristica P-V della PSC.

Cominciare la ricerca da destra, o da sinistra, della caratteristica P-V è indifferente. Tuttavia è stato scelto di partire da destra, quindi dal valore massimo dell'intervallo di tensione, in quanto si presume sia più prossimo al punto di massima potenza cercato. Questo per cercare di ottimizzare il numero di passi effettuati per "agganciare" il punto. Cominciando quindi la ricerca da V_{start} , si inizia la scansione andando verso sinistra, come visibile in Figura 4.14.

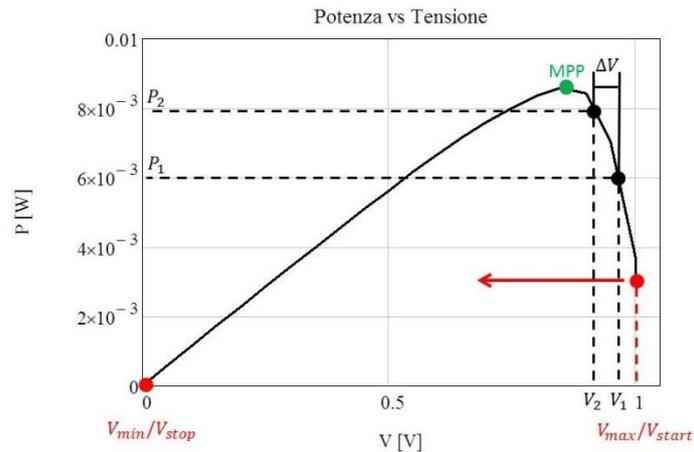


Figura 4.14: Esempio di caratteristica P-V con indicazione dei diversi elementi per la ricerca dell'MPP

Nelle caratterizzazioni effettuate, l'inseguimento è stato fatto fino a raggiungere: o un tempo di 140s, oppure 260 punti. Il tempo di campionamento è stato di 0.5s e l'intervallo di inseguimento da 1V a 0V, con ΔV iniziale di 10mV.

Questa misura è stata fatta solo per il secondo set di PSC, in quanto all'arrivo del primo, non era ancora stata realizzata.

Queste ultime tre caratterizzazioni, si possono considerare delle misure specifiche per un particolare parametro di ciascuna cella fotovoltaica. Infatti, come anticipato, l'OCVD è un modo migliore per stimare la V_{oc} , la CE dualmente per stimare la I_{sc} e l'MPPT per la stima della P_{max} .

Ovviamente, come riportato nei precedenti capitoli teorici, questi fattori possono anche essere stimati dalle semplici caratteristiche I-V. Tuttavia la loro stima risulta meno affidabile, in quanto con le caratterizzazioni specifiche si ha una situazione a "regime", di conseguenza un contesto più stabile per la stima desiderata. Nella parte della presentazione della sequenza di misure effettuate, si andrà più nel dettaglio.

Capitolo 5 Primo set di PSC

Come riportato nel precedente capitolo, questo primo gruppo di celle solari a base di perovskite, è composto di 5 dispositivi nominalmente uguali, di area attiva di circa 0.93cm^2 , con incapsulamento standard.

Purtroppo, come si vedrà in seguito, le caratteristiche di questi dispositivi non si sono rivelate delle migliori ed hanno limitato le elaborazioni svolte.

5.1 Nomenclatura, tempistiche e setup di caratterizzazioni svolte

I dispositivi sono stati ricevuti il 26/09/2016 e i diversi cicli di misura, sono stati effettuati a partire dal 26 settembre stesso, fino al 30 ottobre. La nomenclatura utilizzata e lo storico per ciascuna PSC, è quella riportata nelle seguenti tabelle.

Nome	
1D	Conservata sempre a temperatura ambiente (25°C circa) e caratterizzata 6 volte sempre a 25°C
2D	Caratterizzata con due cicli di sweep in temperatura da 35°C a -15°C e successivamente sottoposta a misure a valle di uno stress in temperatura a -15°C
3D	Caratterizzata con due cicli di sweep in temperatura da -15°C a 35°C
4D	Caratterizzata con due cicli di sweep in temperatura da 35°C a -15°C
5D	Caratterizzata con due cicli di sweep in temperatura da -15°C a 35°C e successivamente sottoposta a misure a valle di uno stress in temperatura a 60°C

Tabella A. SOMMARIO DEL PRIMO SET: LA PRIMA COLONNA RIPORTA IL NOME ASSEGNATO ALLA CELLA, LA SECONDA COLONNA IL TIPO DI CONSERVAZIONE/CARATTERIZZAZIONE

NUMERO MISURA	DATA DELLA MISURA	GIORNI DALL'ARRIVO
0	26/09/16	0
1	28/09/16	2
2	03/10/16	7
3	10/10/16	14
4	17/10/16	21
5	20/10/16	24

Tabella B. NUMERO E DATA DELLE MISURE EFFETTUATE PER LA CELLA 1D

NUMERO MISURA	DATA DELLA MISURA	GIORNI DALL'ARRIVO
0	26/09/16	0
1	28/09/16	2
2	10/10/16	14
3	10/10/16	14
4	10/10/16	14
5	11/10/16	15
6	12/10/16	16
7	15/10/16	19

Tabella C. NUMERO E DATA DELLE MISURE EFFETTUATE PER LA CELLA 2D

NUMERO MISURA	DATA DELLA MISURA	GIORNI DALL'ARRIVO
0	27/09/16	1
1	29/09/16	3

Tabella D. NUMERO E DATA DELLE MISURE EFFETTUATE PER LA CELLA 3D

NUMERO MISURA	DATA DELLA MISURA	GIORNI DALL'ARRIVO
0	27/09/16	1
1	29/09/16	3

Tabella E. NUMERO E DATA DELLE MISURE EFFETTUATE PER LA CELLA 4D

NUMERO MISURA	DATA DELLA MISURA	GIORNI DALL'ARRIVO
0	28/09/16	1
1	30/09/16	4
2	24/10/16	28
3	24/10/16	28
4	24/10/16	28
5	25/10/16	29
6	27/10/16	31
7	30/10/16	34

Tabella F. NUMERO E DATA DELLE MISURE EFFETTUATE PER LA CELLA 5D

Con riferimento alle tabelle precedenti, per quanto riguarda le celle 2D,3D,4D,5D, le prime due misure (0 e 1) sono le caratterizzazioni effettuate nello sweep in temperatura, crescente o decrescente come presentato in tabella A. Queste misurazioni sono state fatte nell'intervallo di temperatura da -15 a 35°C (o viceversa) e, per ciascun passo di 5°C, si è svolta l'intera sequenza del setup descritto qui a seguire.

Per le celle 2D e 5D sottoposte a stress in temperatura, le caratterizzazioni, eseguite dopo una conservazione alla temperatura stabilita per lo stress, sono state fatte sempre a temperatura ambiente (25°C). Quindi, con riferimento alle tabelle C ed F, le misure dalla 2 alla 7 sono le misure effettuate rispettivamente: prima di cominciare la conservazione/stress e dopo una conservazione di 4, 8, 16, 30 e 72 ore. Anche in questo caso ogni caratterizzazione prevede l'intera sequenza di misure del setup.

Quando non sottoposte a stress/caratterizzazione i dispositivi sono stati conservati in appositi contenitori con all'interno della silica-gel, al buio ed a una temperatura di circa 25°C.

Come detto in precedenza, per il primo set, il controllo di temperatura delle caratterizzazioni e conservazione dei dispositivi è stato effettuato tramite celle di Peltier. Esse, poste al di sotto del porta campioni ed in contatto termico con esso, sono state controllate sempre attraverso PC.

Le conservazioni per effettuare lo stress in temperatura, sono state fatte mantenendo "bloccate" le celle di Peltier alla temperatura prestabilita e, la PSC in oggetto, alloggiata nel porta campioni. Per le caratterizzazioni con sweep in temperatura, invece, il sistema di Peltier è stato comandato in modo da fornire una scala a gradini, alti 5°C e con passo temporale sufficiente per effettuare la sequenza di misure del setup.

Sequenza di misure previste dal setup di caratterizzazione

Ciascuna caratterizzazione completa, quindi ciascun numero di misura presente nelle precedenti tabelle, comprende una sequenza di caratterizzazioni svolte in sequenza. Essendo che con ciascuna misura, di fatto, si interagisce con la PSC in esame (talvolta inducendone una degradazione), l'ordine con cui sono svolte non è casuale, ma è tale da non portare alla compromissione delle successive caratterizzazioni.

Detto questo, la sequenza di misure per ciascuna caratterizzazione completa è quella rappresentata in Figura 5.1. Il tempo impiegato per svolgere l'intera sequenza è stato di circa 30 minuti.

Figura 5.1: Schema della sequenza delle caratterizzazioni che costituiscono ciascuna misura complessiva effettuata



5.2 Caratteristiche rilevate per la singola PSC 1D

Come anticipato questa cella è stata sempre conservata e caratterizzata, con le modalità dette, a temperatura ambiente, ovvero 25°C.

5.2.1 Curve delle diverse caratterizzazioni

I numeri riportati nella legenda per ciascuna curva, hanno una corrispondenza biunivoca con il numero delle misure riportate nella tabella presente all'inizio di questo capitolo, relativa alla PSC in esame.

Caratteristiche IV lente con luce

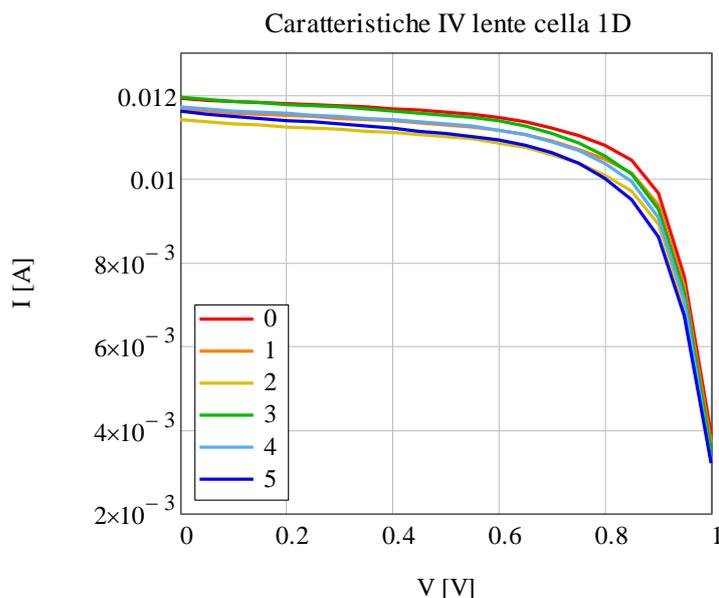


Figura 5.2: Caratteristiche IV della cella 1D sottoposta ad illuminazione costante, con convenzione di generatore, nelle diverse misure

Dalla precedente figura, a primo impatto, si può notare che le curve IV non seguono un andamento ben definito nei diversi passi di caratterizzazione. A seguire sarà fatto un confronto più dettagliato, valutando le figure di merito specifiche.

Caratteristiche OCVD

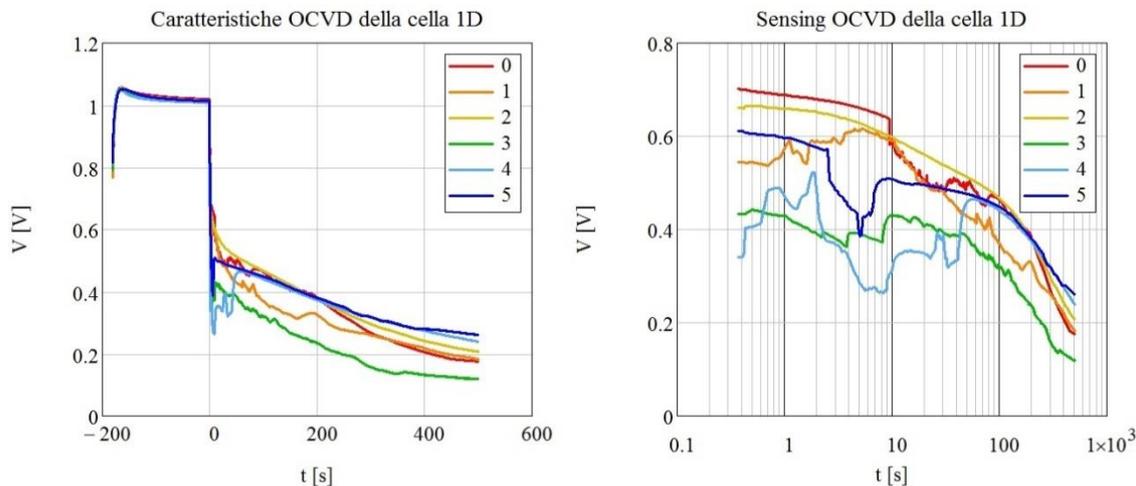


Figura 5.3: A sinistra caratteristiche OCVD complete, fase di filling e sensing, in scala lineare. A destra, fase di sensing delle curve OCVD, in scala semilogaritmica

Come si può vedere osservando Figura 5.3 le curve OCVD si sono rivelate particolarmente rumorose, di conseguenza è stata possibile solo la stima di V_{oc} , con le modalità esposte nel precedente capitolo, ovvero valutando la fase finale del filling. Le ulteriori considerazioni su tempi di ricombinazione e tempi di vita dei portatori non sono state possibili anche in quanto, oltre al rumore, non presentano un andamento ben definito.

Caratteristiche di ciclovoltammetria (serie di IV veloci)

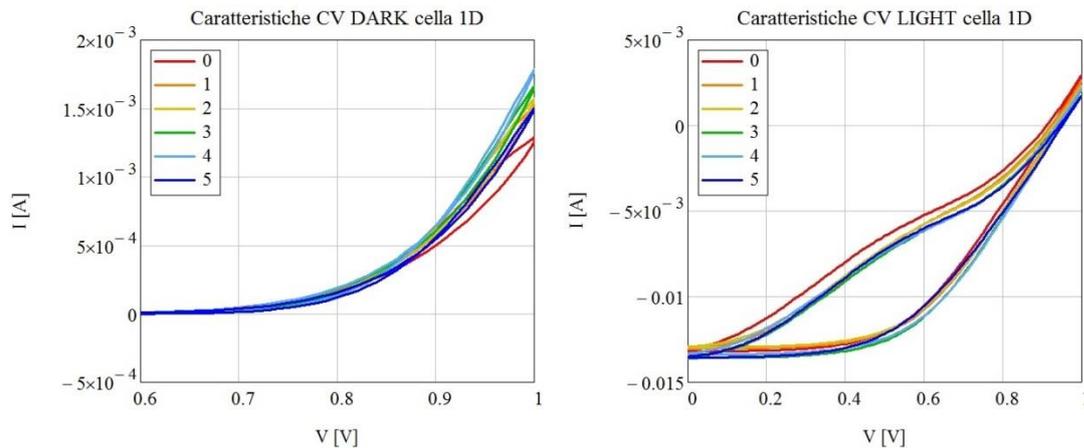


Figura 5.4: A sinistra, curve CV al buio, con focus nella parte finale dell'intervallo di tensione. A destra, curve CV con illuminazione

In Figura 5.4, come detto in precedenza, sono riportate solo le ultime curve forward/reverse, quindi le ventesime curve, per ciascuna sequenza di ciclovoltammetria per ciascuna caratterizzazione complessiva. Questo perché, quest'ultime, sono quelle che dovrebbero essere svolte in un contesto a maggior modo a regime.

Anche in questo caso non sono presenti degli andamenti ben definiti nei vari passi, ma si possono vedere come variano le isteresi e le correnti. Le CV svolte al buio, presentano qualche fenomeno di isteresi solo all'aumentare del bias positivo, questo è dovuto alle cariche iniettate ed intrappolate nella cella. Nelle CV in luce, invece l'isteresi è data maggiormente dai portatori fotogenerati. Queste dinamiche, come si vedrà, sono ricorrenti in praticamente tutte le PSC.

5.2.2 Stima e confronto dei principali parametri

Dalle diverse caratteristiche, sono stati stimati i parametri fondamentali per una cella fotovoltaica. Questo è stato fatto come spiegato nel precedente capitolo, ovvero: dalle caratteristiche IV si sono stimati I_{sc} e P_{max} , dalle OCVD V_{oc} e, con le dovute formule teoriche, si sono calcolati: J_{sc} , FF ed η .

# misura	V_{oc} [V]	I_{sc} [mA]	J_{sc} [mA/cm ²]	P_{max} [mW/cm ²]	Fill Factor [%]	η [%]
0	1.019	11.900	12.865	8.863	73.107	9.581
1	1.014	11.635	12.578	8.593	72.836	9.290
2	1.014	11.388	12.312	8.233	71.327	8.901
3	1.012	11.930	12.897	8.585	71.098	9.281
4	1.009	11.712	12.661	8.425	71.305	9.108
5	1.013	11.607	12.548	8.068	68.601	8.723

Tabella G. PRINCIPALI FATTORI DI MERITO DELLA CELLA 1D

Confrontando i parametri fondamentali ricavati nelle diverse misure, possiamo notare come il valore della V_{oc} e di I_{sc} rimane quasi costante con il passare del tempo. Il Fill Factor varia approssimativamente allo stesso modo in cui varia l'efficienza della cella, che come noto può essere ricavata dalla formula: $\eta = \frac{I_{sc} \cdot V_{oc}}{P_i} \cdot FF$

A seguire sono riportati i confronti e le variazioni dei parametri fondamentali ottenuti della cella.

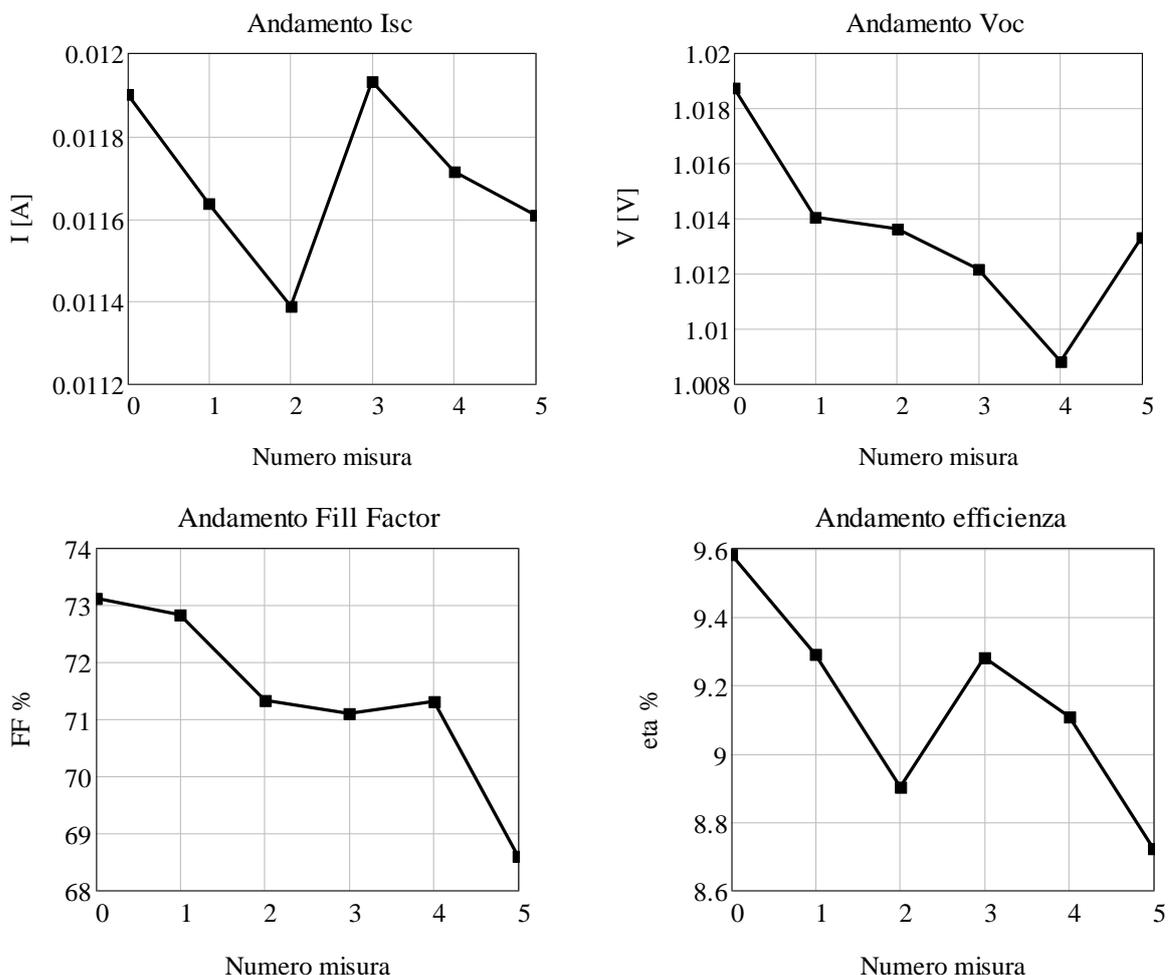


Figura 5.5: Variazione dei principali parametri corrispondenti alla cella 1D: in particolare sono riportati gli andamenti della corrente di corto circuito I_{sc} , della tensione di circuito aperto V_{oc} , del Fill Factor e dell'efficienza η in funzione del numero di misura

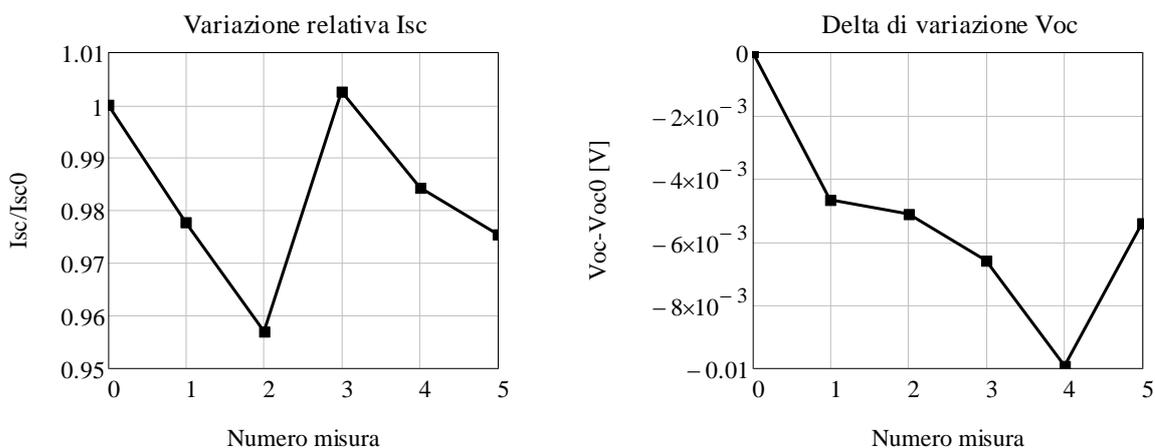


Figura 5.6: Delta di variazione della tensione di circuito aperto ($V_{oc} - V_{oc0}$) e variazione relativa della corrente di corto circuito (I_{sc}/I_{sc0}) in funzione del numero di misura, ovvero del passare del tempo.

Dalle precedenti figure si può notare come V_{oc} e FF abbiano un andamento sostanzialmente decrescente e I_{sc} è un po' altalenante, come di conseguenza η .

5.3 Caratteristiche rilevate per la singola PSC 2D

La cella solare 2D è stata prima caratterizzata con due cicli di sweep in temperatura, da 35°C a -15°C, con step di 5°C, poi sottoposta allo stress termico a -15°C. Con caratterizzazioni a temperatura ambiente rispettivamente a 0, 4, 8, 16, 30 e 72ore.

5.3.1 Caratteristiche negli sweep in temperatura

Caratteristiche IV lente con luce

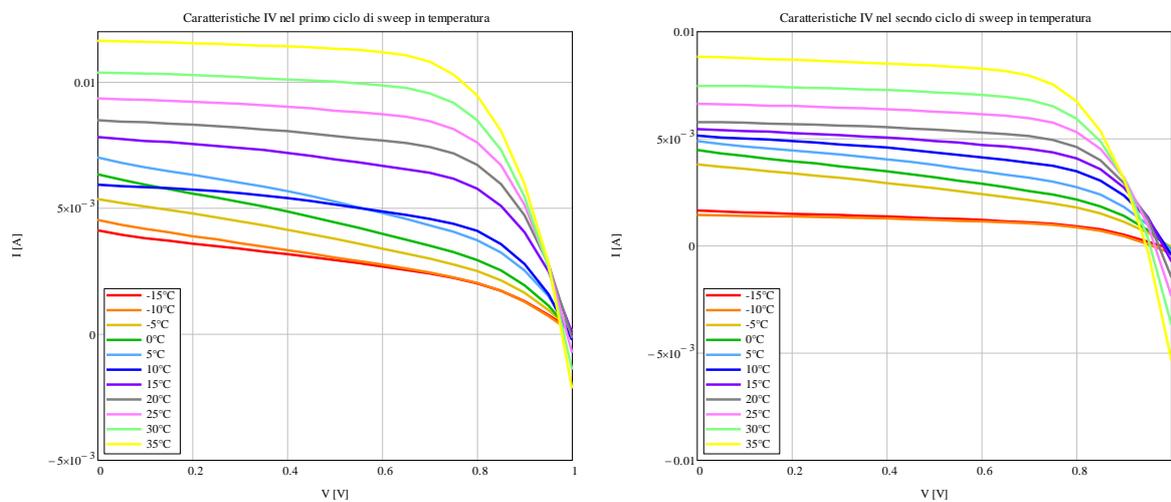


Figura 5.7: A sinistra caratteristiche IV nel primo sweep in temperatura. A destra, caratteristiche del secondo

All'aumentare della temperatura si nota un aumento della corrente erogata e, all'avvicinarsi alla tensione di circuito aperto, una diminuzione più repentina.

Caratteristiche OCVD

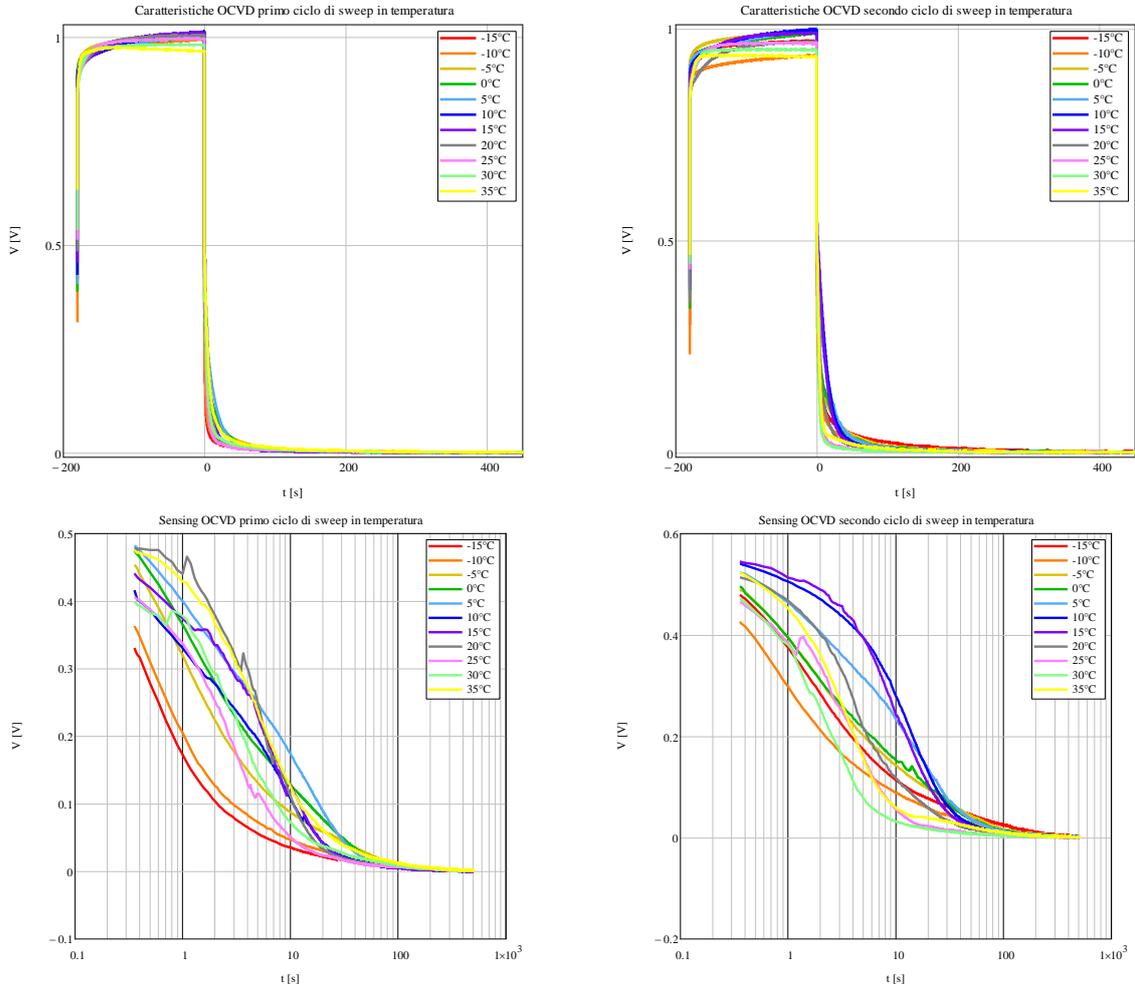


Figura 5.8: Caratteristiche OCVD e sensing: a sinistra nel primo sweep in temperatura; a destra, al secondo sweep

Ancora una volta le curve non presentano un andamento ben definito e privo di rumore. Tuttavia, osservando le fasi di sensing sembra che al diminuire della temperatura diminuisca l'estensione delle zone piatte nel decadimento del potenziale.

Caratteristiche di ciclovoltammetria (serie di IV veloci)

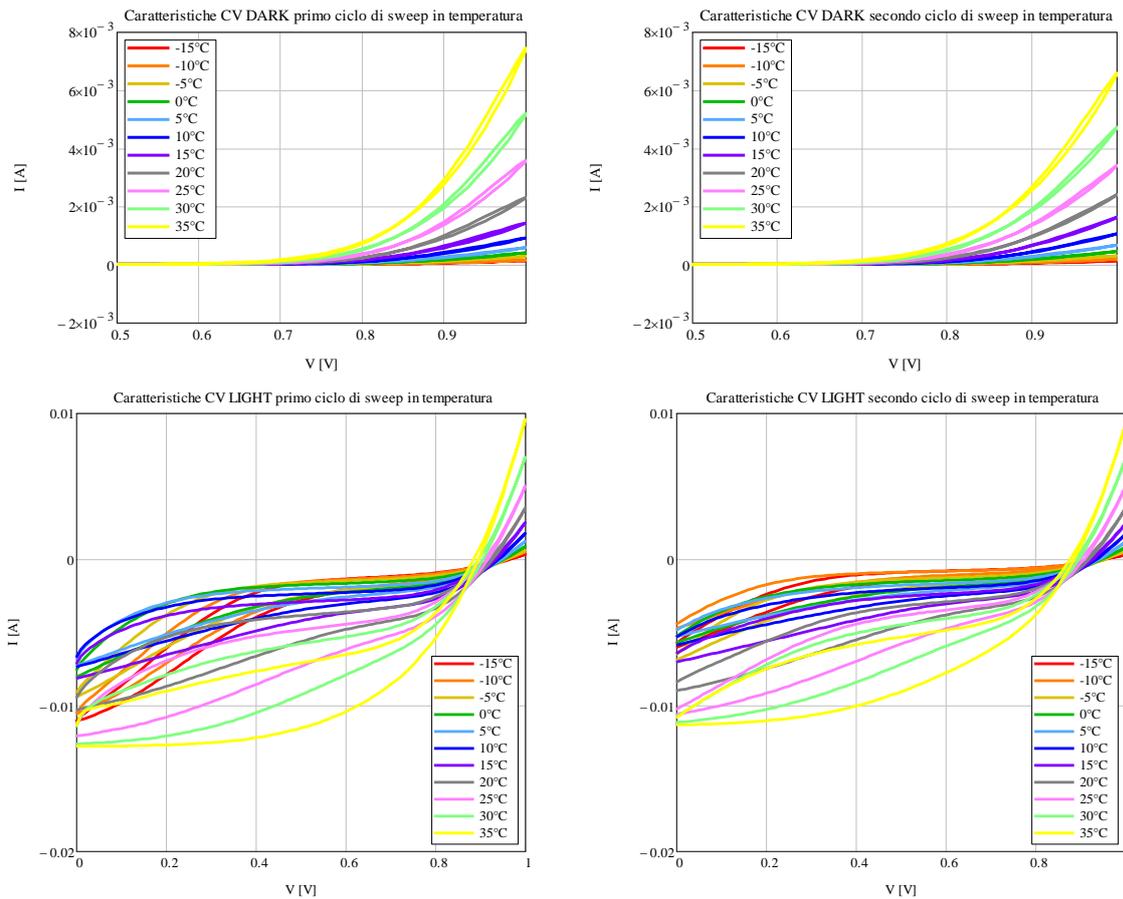


Figura 5.9: Caratteristiche CV con luce e al buio: a sinistra nel primo sweep in temperatura; a destra, al secondo

Dalle caratteristiche al buio si può vedere che aumenta la corrente assorbita dalla cella all'aumentare della temperatura.

Da quelle in luce, si può vedere come, all'aumentare della temperatura, aumenti anche l'isteresi presentata.

5.3.2 Stima e confronto dei principali parametri negli sweep in temperatura

Al solito si sono ricavati i principali parametri.

T misura	V _{oc} [V]	I _{sc} [mA]	J _{sc} [mA/cm ²]	P _{max} [mW/cm ²]	Fill Factor [%]	η [%]
-15°C	1.008	4.101	4.434	1.681	40.643	1.817
-10°C	0.993	4.518	4.884	1.704	37.977	1.842
-5°C	1.005	5.345	5.778	2.091	38.924	2.260
0°C	1.000	6.339	6.854	2.447	38.602	2.646
5°C	1.006	7.011	7.579	3.044	43.174	3.290
10°C	1.012	5.914	6.394	3.277	54.787	3.543
15°C	1.010	7.803	8.436	4.614	58.540	4.989
20°C	1.004	8.477	9.164	5.367	63.075	5.803
25°C	0.995	9.350	10.000	6.096	65.503	6.590
30°C	0.981	10.000	11.000	6.871	67.521	7.428
35°C	0.966	12.000	13.000	7.721	68.695	8.347

Tabella H. FATTORI DI MERITO DELLA CELLA 2D NEL PRIMO SWEEP IN TEMPERATURA

T misura	V _{oc} [V]	I _{sc} [mA]	J _{sc} [mA/cm ²]	P _{max} [mW/cm ²]	Fill Factor [%]	η [%]
-15°C	0.971	1.639	1.772	7.658	48.098	0.828
-10°C	0.937	1.438	1.554	7.239	53.770	0.783
-5°C	0.993	3.805	4.114	1.495	39.587	1.616
0°C	0.988	4.474	4.837	1.790	40.473	1.935
5°C	0.996	4.889	5.285	2.239	45.988	2.421
10°C	0.997	5.146	5.563	2.794	54.443	3.020
15°C	0.990	5.436	5.877	3.270	60.792	3.536
20°C	0.969	5.756	6.223	3.695	66.247	3.994
25°C	0.965	6.610	7.146	4.302	67.434	4.651
30°C	0.950	7.465	8.070	4.883	68.839	5.279
35°C	0.934	8.808	9.522	5.637	68.540	6.094

Tabella I. FATTORI DI MERITO DELLA CELLA 2D NEL SECONDO SWEEP IN TEMPERATURA

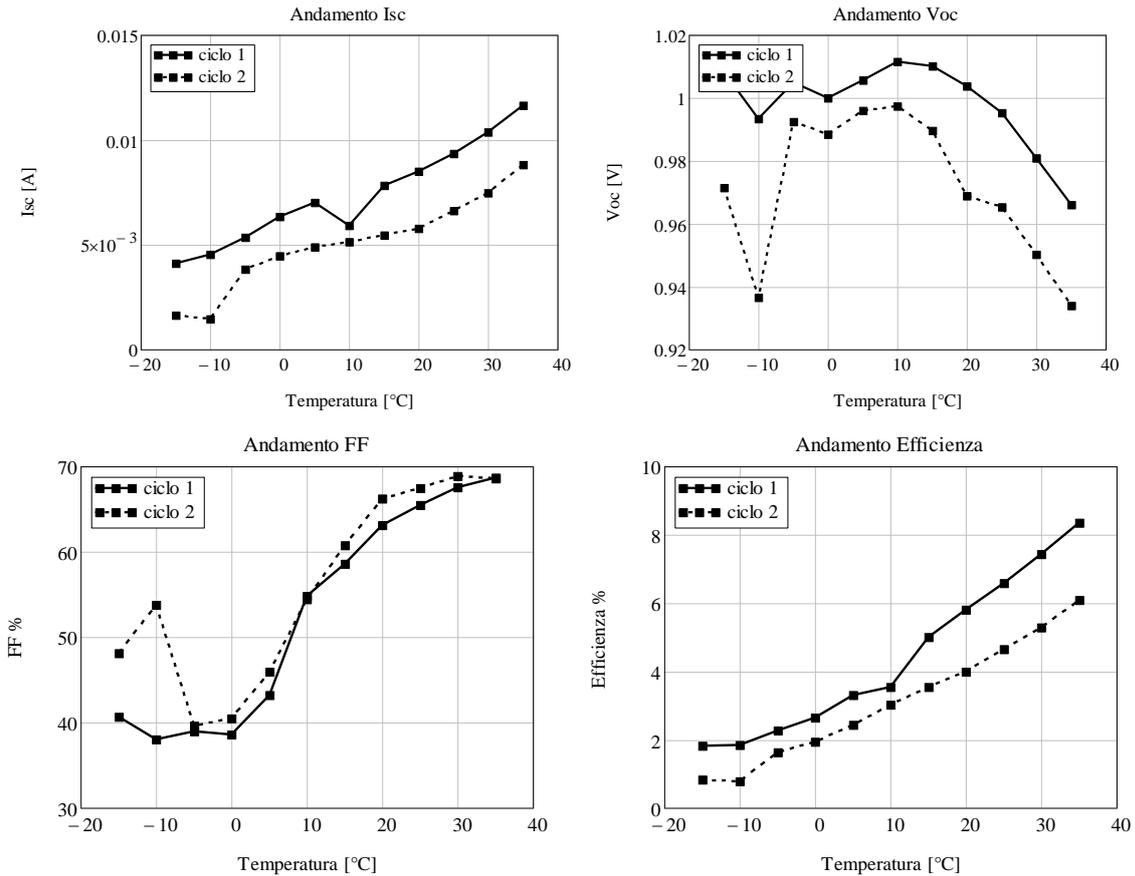


Figura 5.10: Variazione dei principali parametri corrispondenti alla cella 2D: in particolare sono riportati gli andamenti della corrente di corto circuito I_{sc} , della tensione di circuito aperto V_{oc} , del Fill Factor e dell'efficienza η in funzione della temperatura

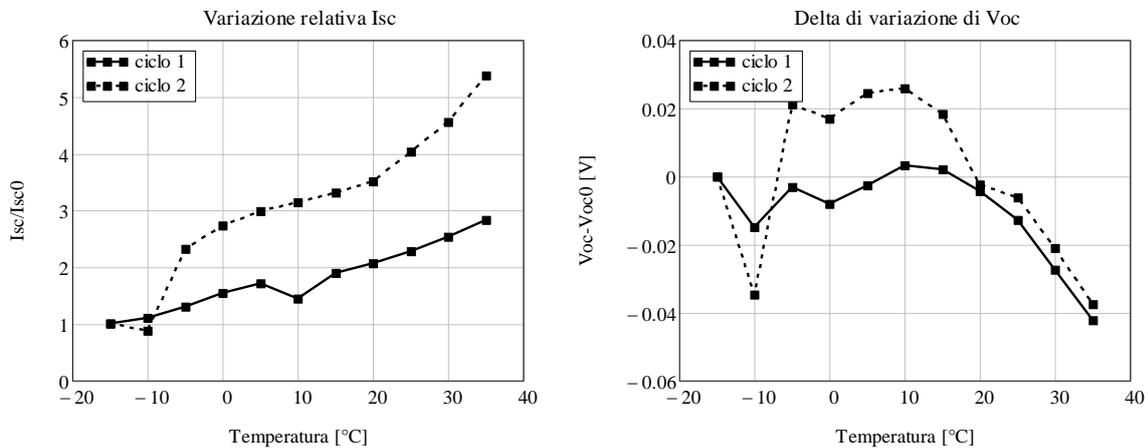


Figura 5.11: Delta di variazione della tensione di circuito aperto ($V_{oc} - V_{oc0}$) e variazione relativa della corrente di corto circuito (I_{sc} / I_{sc0}) in funzione della temperatura di misura

Dai grafici e dagli andamenti dei parametri trovati si può notare che all'aumentare della temperatura: la I_{sc} , l'efficienza η ed il Fill Factor tendono ad aumentare, la V_{oc} invece tende a diminuire. Inoltre si può notare che tra primo e secondo ciclo di sweep si ha un certo peggioramento dei parametri I_{sc} , V_{oc} e η , questo può essere dovuto al fatto che il primo ciclo di misura ha indotto un certo stress sulla cella.

5.3.3 Caratteristiche con stress a -15°C

Caratteristiche IV lente con luce

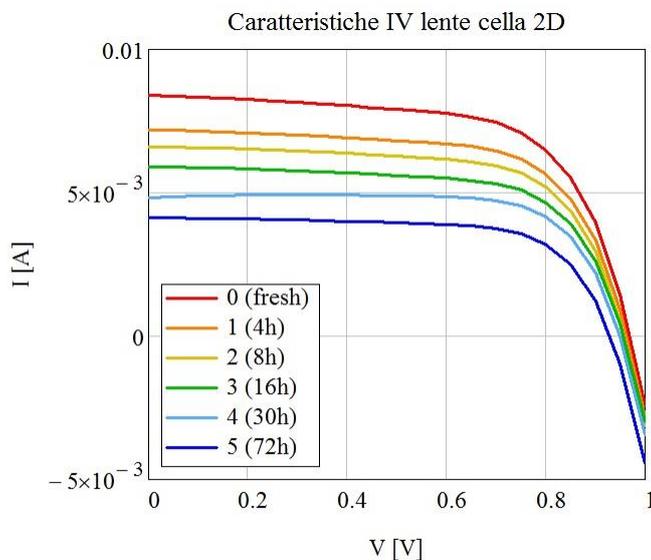


Figura 5.12: Caratteristiche IV della cella 2D sottoposta ad illuminazione costante ai diversi passi di stress

Qui si ha un andamento ben definito, infatti all'aumentare delle ore di stress, si ha sostanzialmente una traslazione verso il basso delle caratteristiche ad ogni passo. Con un'apprezzabile diminuzione della corrente di cortocircuito.

Caratteristiche OCVD

Come si può vedere in Figura 5.13, anche qui non si ha un andamento ben definito per le curve. Tuttavia sono meno rumorose e, nel modo illustrato nel precedente capitolo, si è fatta una stima del tempo di vita dei portatori τ_p ad ogni passo di stress.

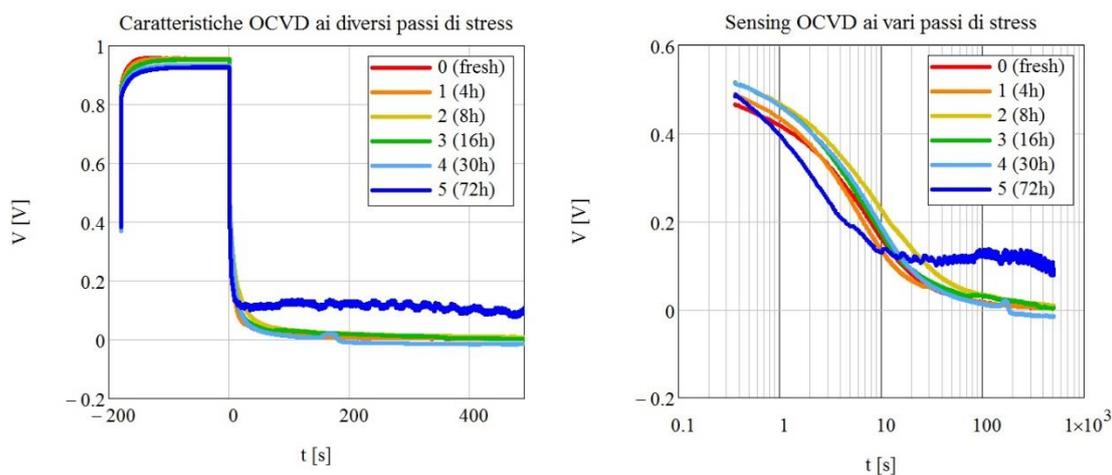


Figura 5.13: A sinistra caratteristiche OCVD complete, fase di filling e sensing, in scala lineare. A destra, fase di sensing delle curve OCVD, in scala semilogaritmica

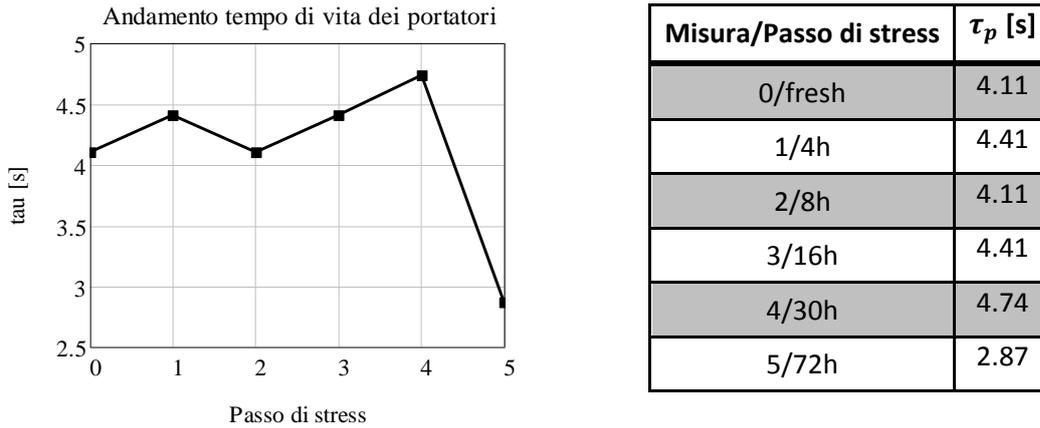


Figura 5.14: Andamento della stima del tempo di vita dei portatori ad ogni passo di stress

Caratteristiche di ciclovoltammetria (serie di IV veloci)

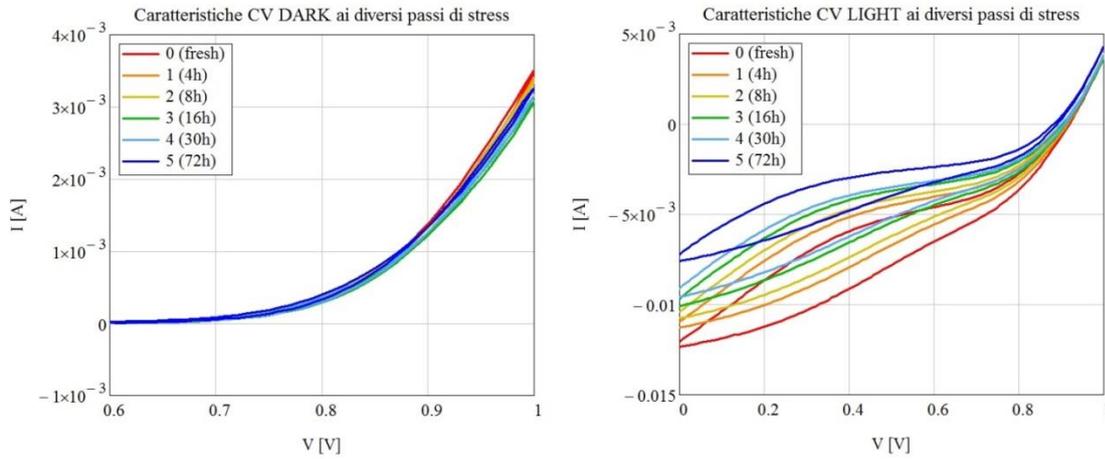


Figura 5.15: A sinistra, curve CV al buio, con focus nella parte finale dell'intervallo di tensione. A destra, curve CV con illuminazione

All'aumentare del tempo di stress si ha una riduzione dell'isteresi ed una riduzione della corrente, come visto nel caso della IV lenta.

5.3.4 Stima e confronto dei principali parametri ai passi di stress

# misura/stress	V_{oc} [V]	I_{sc} [mA]	J_{sc} [mA/cm ²]	P_{max} [mW/cm ²]	Fill Factor [%]	η [%]
0/fresh	0.951	8.400	9.082	5.321	66.569	5.752
1/4h	0.955	7.191	7.775	4.630	67.397	5.005
2/8h	0.951	6.611	7.147	4.278	68.056	4.625
3/16h	0.952	5.907	6.385	3.825	68.009	4.135
4/30h	0.933	4.841	5.234	3.418	75.627	3.695
5/72h	0.926	4.138	4.474	2.671	69.665	2.887

Tabella J. PRINCIPALI PARAMETRI DELLA CELLA 2D AD OGNI PASSO DELLO STRESS TERMICO

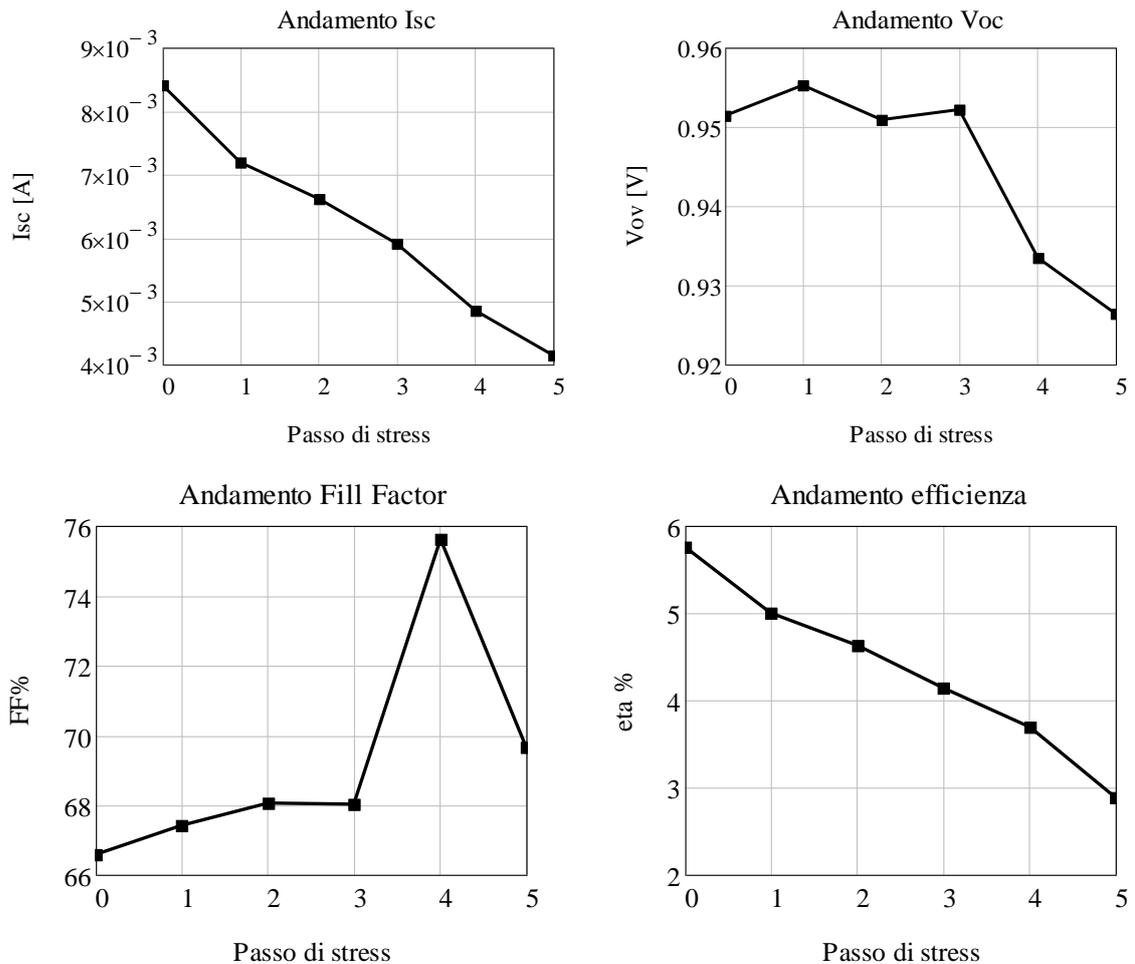


Figura 5.16: Variazione dei principali parametri corrispondenti alla cella 2D: in particolare sono riportati gli andamenti della corrente di corto circuito I_{sc} , della tensione di circuito aperto V_{oc} , del Fill Factor e dell'efficienza η in funzione del passo di stress a cui è stata sottoposta la cella

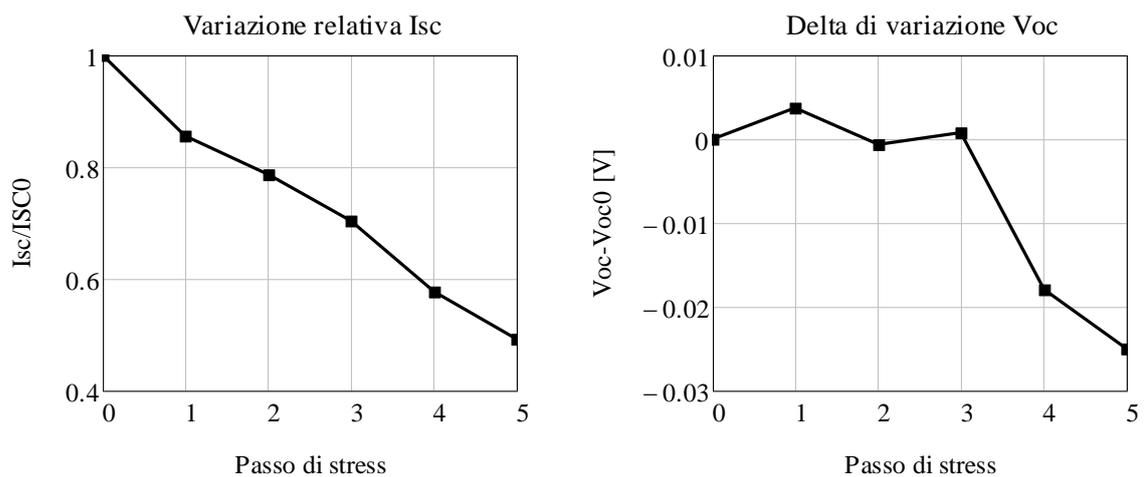


Figura 5.17: Delta di variazione della tensione di circuito aperto ($V_{oc} - V_{oc0}$) e variazione relativa della corrente di corto circuito (I_{sc} / I_{sc0}) in funzione del passo di stress a cui è stata sottoposta la cella

Dai grafici e dall'andamento dei parametri trovati si può notare che, al passare del tempo sotto stress: la I_{sc} e l'efficienza η diminuiscono in modo monotono decrescente, la V_{oc} tende a diminuire ed il Fill Factor tende lievemente ad aumentare.

5.4 Caratteristiche rilevate per la singola PSC 3D

La cella solare 3D è stata caratterizzata con due cicli di sweep in temperatura, da -15°C a 35°C.

5.4.1 Caratteristiche negli sweep in temperatura

Caratteristiche IV lente con luce

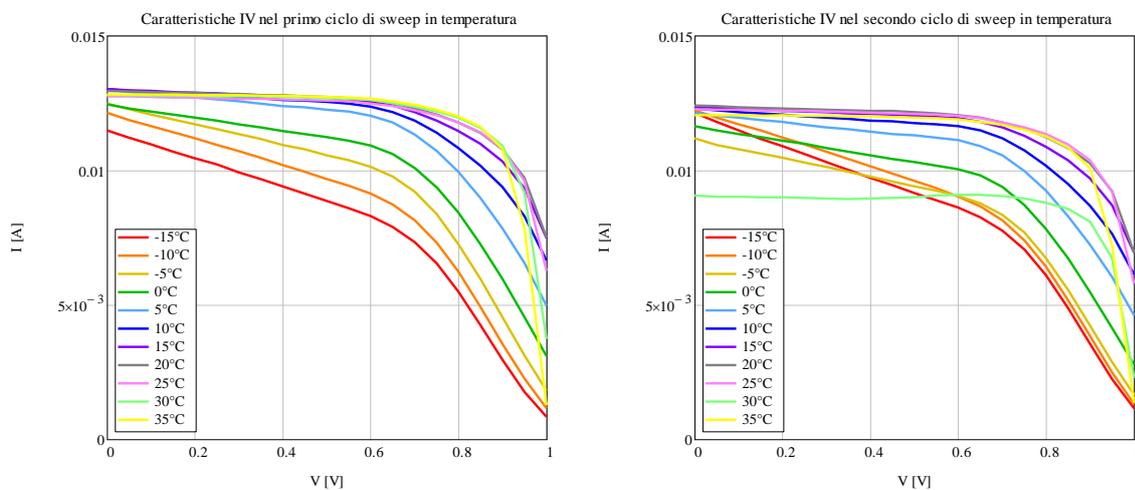


Figura 5.18: A sinistra caratteristiche IV nel primo sweep in temperatura. A destra, caratteristiche del secondo

All'aumentare della temperatura si nota un aumento della corrente erogata, che poi si stabilizza alle temperature più alte. Inoltre, sempre alle temperature più alte, sembra esserci un sensibile miglioramento della "quadratura" della caratteristica. Alle basse temperature, invece, dall'andamento delle curve, sembrerebbero più rilevanti i contributi delle resistenze parassite.

Caratteristiche OCVD

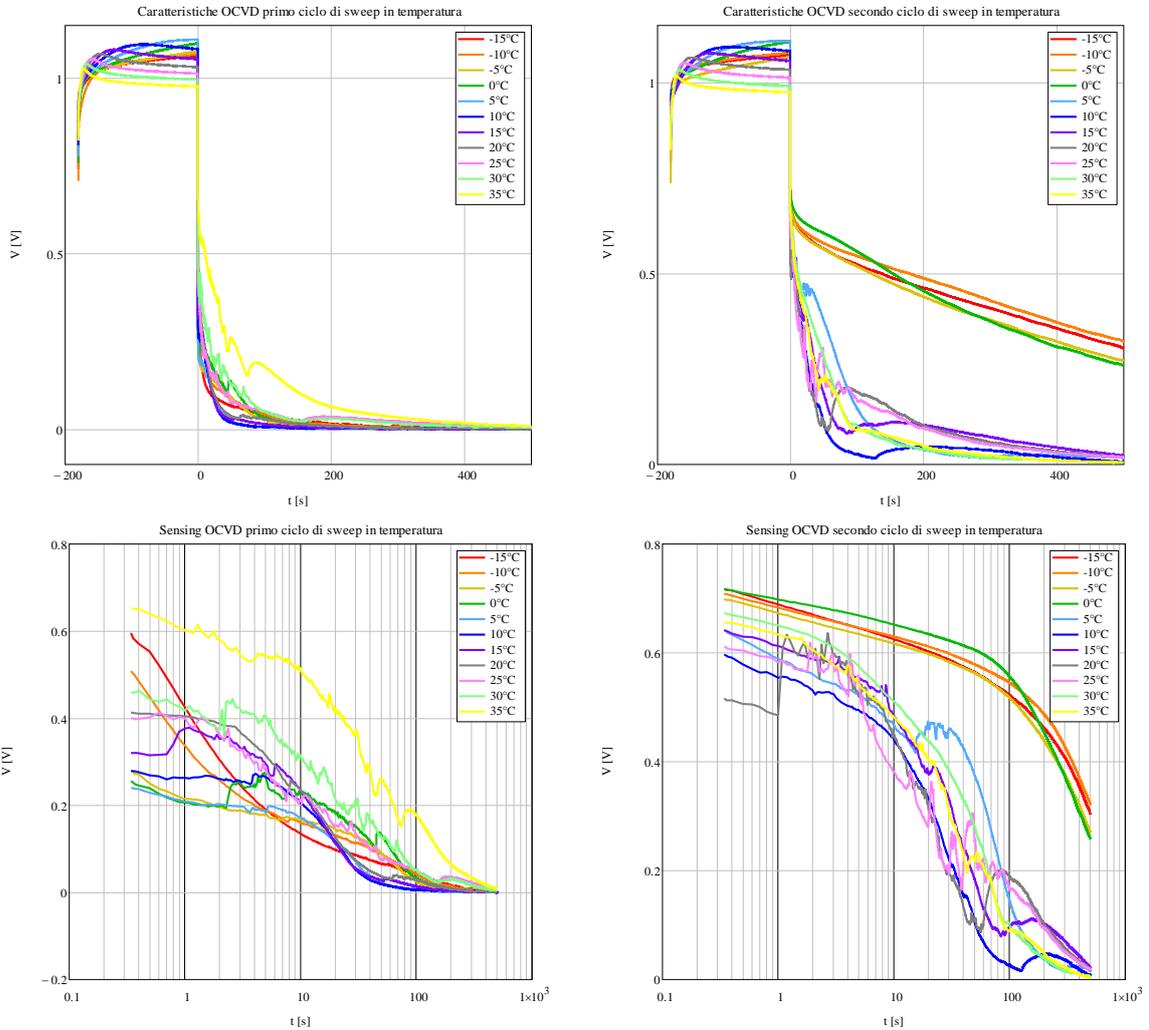


Figura 5.19: Caratteristiche OCVD e sensing: a sinistra, nel primo sweep in temperatura; a destra, al secondo sweep

Anche in questo caso, come si può vedere dalle curve, i decadimenti si sono rivelati particolarmente rumorosi e con andamento non ben definito, impossibilitando l'estrazione del tempo di vita dei portatori.

Caratteristiche di ciclovoltammetria (serie di IV veloci)

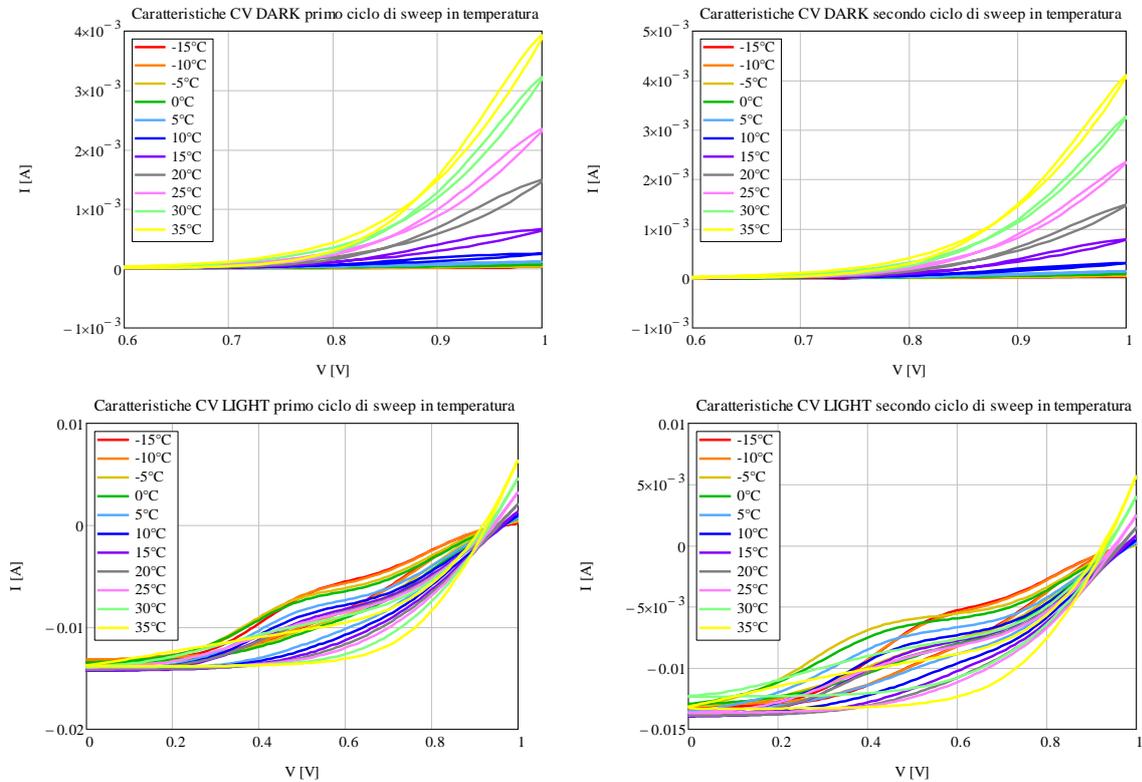


Figura 5.20: Caratteristiche CV con luce e al buio: a sinistra nel primo sweep in temperatura; a destra, al secondo

Anche questa volta, dalle caratteristiche al buio, si può vedere che aumenta la corrente assorbita dalla cella all'aumentare della temperatura.

Da quelle in luce, si può invece vedere come, all'aumentare della temperatura, l'isteresi presentata cambi un po' la sua forma e si ha una leggera diminuzione della corrente massima generata.

5.4.2 Stima e confronto dei principali parametri negli sweep in temperatura

T misura	V _{oc} [V]	I _{sc} [mA]	J _{sc} [mA/cm ²]	P _{max} [mW/cm ²]	Fill Factor [%]	η [%]
-15°C	1.061	11.465	12.395	5.131	42.185	5.547
-10°C	1.067	12.135	13.119	5.693	43.983	6.155
-5°C	1.073	12.470	13.481	6.431	48.046	6.952
0°C	1.097	12.440	13.449	7.052	51.701	7.624
5°C	1.109	13.005	14.059	8.029	55.671	8.680
10°C	1.083	13.005	14.059	8.652	61.457	9.354
15°C	1.054	13.005	14.059	9.337	68.133	10.094
20°C	1.031	12.995	14.005	9.707	72.644	10.494
25°C	1.013	12.750	13.784	9.720	75.270	10.508
30°C	0.995	12.795	13.832	9.839	77.277	10.636
35°C	0.976	12.815	13.854	9.864	78.894	10.664

Tabella K. FATTORI DI MERITO DELLA CELLA 3D NEL PRIMO SWEEP IN TEMPERATURA

T misura	V _{oc} [V]	I _{sc} [mA]	J _{sc} [mA/cm ²]	P _{max} [mW/cm ²]	Fill Factor [%]	η [%]
-15°C	1.071	12.140	13.124	5.431	41.788	5.872
-10°C	1.077	12.230	13.222	5.693	43.236	6.154
-5°C	1.065	11.180	12.086	5.842	49.073	6.316
0°C	1.105	11.635	12.578	6.555	50.997	7.087
5°C	1.107	12.120	13.103	7.470	55.661	8.076
10°C	1.083	12.290	13.286	8.140	61.163	8.800
15°C	1.057	12.365	13.368	8.810	67.404	9.525
20°C	1.033	12.410	13.416	9.221	71.902	9.968
25°C	1.013	12.275	13.270	9.342	75.144	10.099
30°C	0.991	9.056	9.791	7.272	81.032	7.862
35°C	0.975	12.045	13.022	9.210	78.435	9.956

Tabella L. FATTORI DI MERITO DELLA CELLA 3D NEL SECONDO SWEEP IN TEMPERATURA

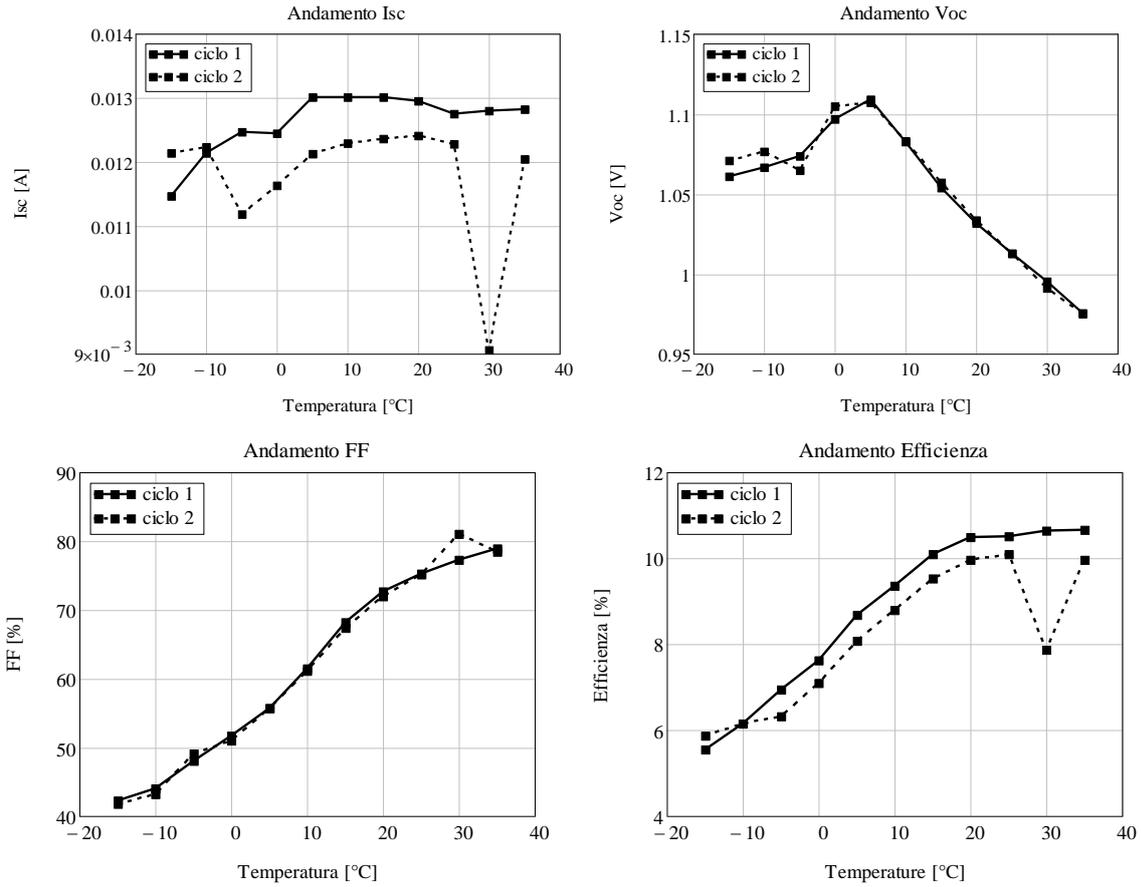


Figura 5.21: Variazione dei principali parametri corrispondenti alla cella 3D: in particolare sono riportati gli andamenti della corrente di corto circuito I_{sc} , della tensione di circuito aperto V_{oc} , del Fill Factor e dell'efficienza η in funzione della temperatura

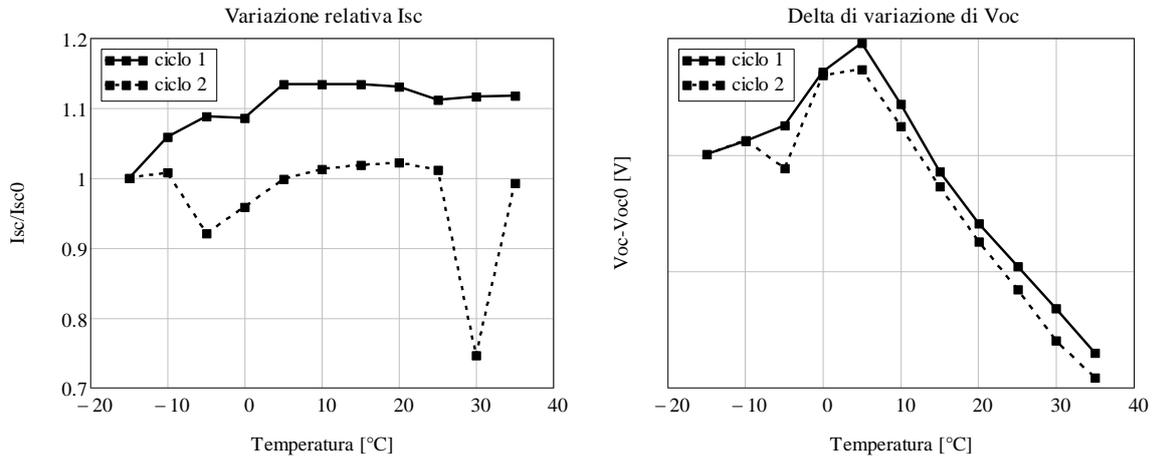


Figura 5.22: Delta di variazione della tensione di circuito aperto ($V_{oc} - V_{oc0}$) e variazione relativa della corrente di corto circuito (I_{sc} / I_{sc0}) in funzione della temperatura di misura

Da questi andamenti, si può notare come i parametri seguano sostanzialmente lo stesso andamento in entrambi gli sweep in temperatura. Inoltre, fatta eccezione per V_{oc} e fill factor, nel secondo sweep ciascuna curva è traslata leggermente più in basso, significando quindi una leggera diminuzione delle figure di merito.

5.5 Caratteristiche rilevate per la singola PSC 4D

La cella solare 4D è stata caratterizzata con due cicli di sweep in temperatura, da 35°C a -15°C.

5.5.1 Caratteristiche negli sweep in temperatura

Caratteristiche IV lente con luce

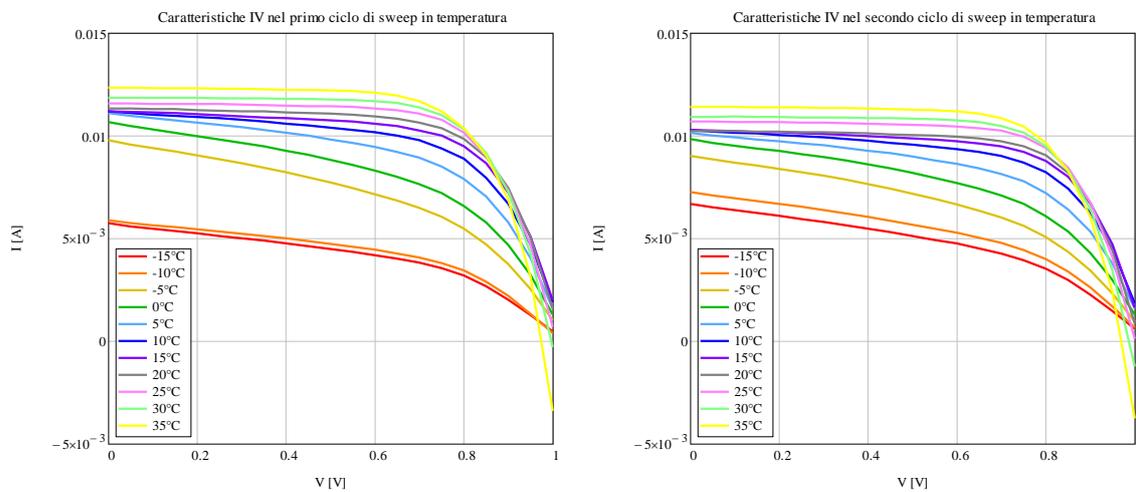


Figura 5.23: A sinistra caratteristiche IV nel primo sweep in temperatura. A destra, caratteristiche del secondo

L'andamento diverse curve IV è praticamente lo stesso visto per le PSC precedenti. In questo caso però, tra primo e secondo sweep, sembra avvenga un compattamento delle diverse curve.

Caratteristiche OCVD

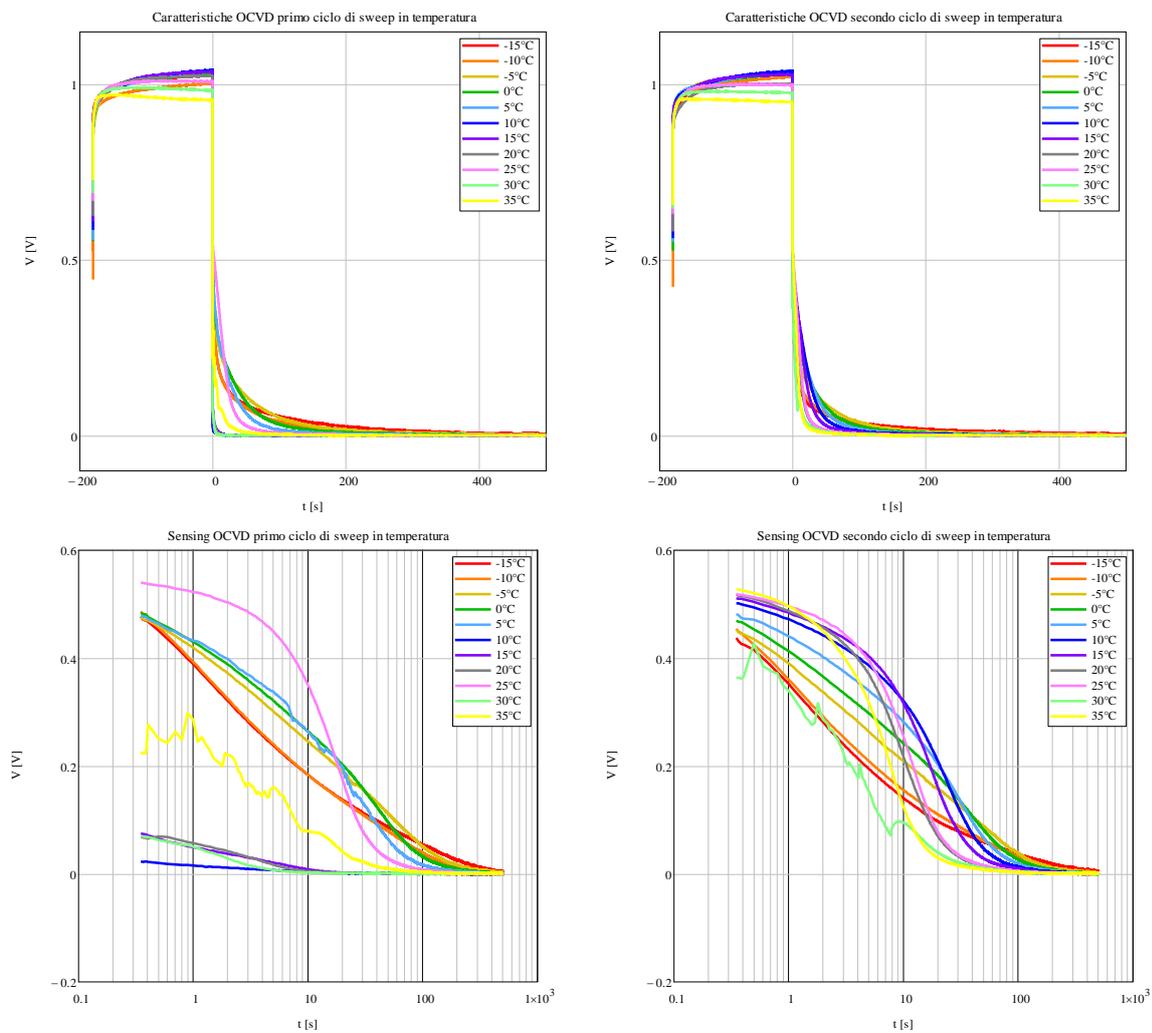


Figura 5.24: Caratteristiche OCVD e sensing: a sinistra, nel primo sweep in temperatura; a destra, al secondo sweep

Anche in questo caso, le curve di decadimento si sono rivelate rumorose e con un andamento non ben definito.

Caratteristiche di ciclovoltammetria (serie di IV veloci)

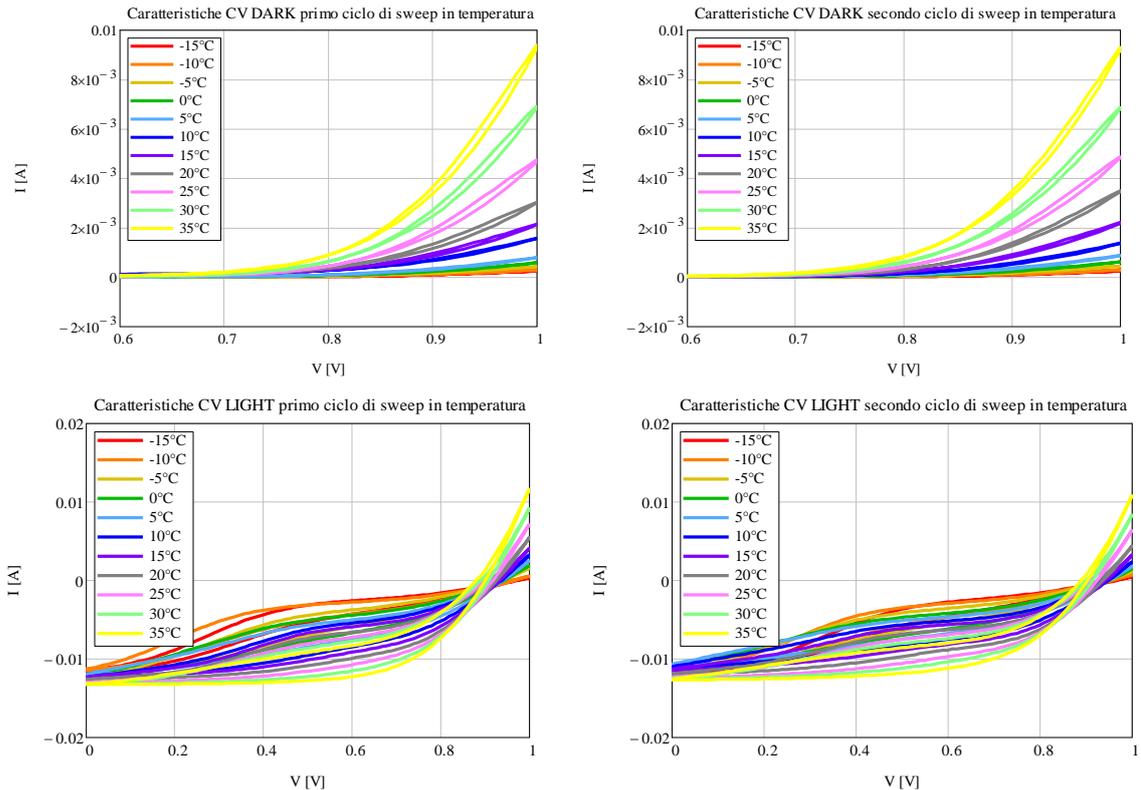


Figura 5.25: Caratteristiche CV con luce e al buio: a sinistra nel primo sweep in temperatura; a destra, al secondo

Anche questa volta, dalle caratteristiche al buio, si può vedere che aumenta la corrente assorbita dalla cella all'aumentare della temperatura.

Da quelle in luce, si può invece vedere come, al diminuire della temperatura, l'isteresi presentata mantenga la sua forma e viene traslata quasi rigidamente verso l'alto.

5.5.2 Stima e confronto dei principali parametri negli sweep in temperatura

T misura	V _{oc} [V]	I _{sc} [mA]	J _{sc} [mA/cm ²]	P _{max} [mW/cm ²]	Fill Factor [%]	η [%]
-15°C	1.025	5.734	6.199	2.666	45.351	2.882
-10°C	1.002	5.875	6.351	2.847	48.372	3.078
-5°C	1.031	9.771	10.560	4.532	44.968	4.900
0°C	1.029	10.670	11.540	5.394	49.112	5.832
5°C	1.036	11.100	12.000	6.369	55.365	6.885
10°C	1.040	11.190	12.100	7.094	60.980	7.670
15°C	1.035	11.200	12.100	7.591	65.500	8.207
20°C	1.023	11.330	12.250	7.874	67.908	8.512
25°C	1.008	11.560	12.500	8.108	69.613	8.765
30°C	0.983	11.840	12.810	8.248	70.872	8.917
35°C	0.955	12.330	13.330	8.396	71.306	9.077

Tabella M. FATTORI DI MERITO DELLA CELLA 4D NEL PRIMO SWEEP IN TEMPERATURA

T misura	V _{oc} [V]	I _{sc} [mA]	J _{sc} [mA/cm ²]	P _{max} [mW/cm ²]	Fill Factor [%]	η [%]
-15°C	1.034	6.684	7.226	2.983	43.177	3.225
-10°C	1.021	7.247	7.835	3.339	45.148	3.610
-5°C	1.032	9.010	9.741	4.213	45.308	4.555
0°C	1.031	9.825	10.620	4.998	49.345	5.403
5°C	1.036	10.150	10.970	5.822	55.385	6.294
10°C	1.037	10.270	11.100	6.565	61.661	7.098
15°C	1.027	10.270	11.100	7.005	66.396	7.573
20°C	1.001	10.230	11.060	7.223	70.551	7.808
25°C	0.998	10.680	11.540	7.524	70.625	8.134
30°C	0.976	10.910	11.790	7.601	71.397	8.218
35°C	0.950	11.400	12.320	7.834	72.390	8.469

Tabella N. FATTORI DI MERITO DELLA CELLA 4D NEL SECONDO SWEEP IN TEMPERATURA

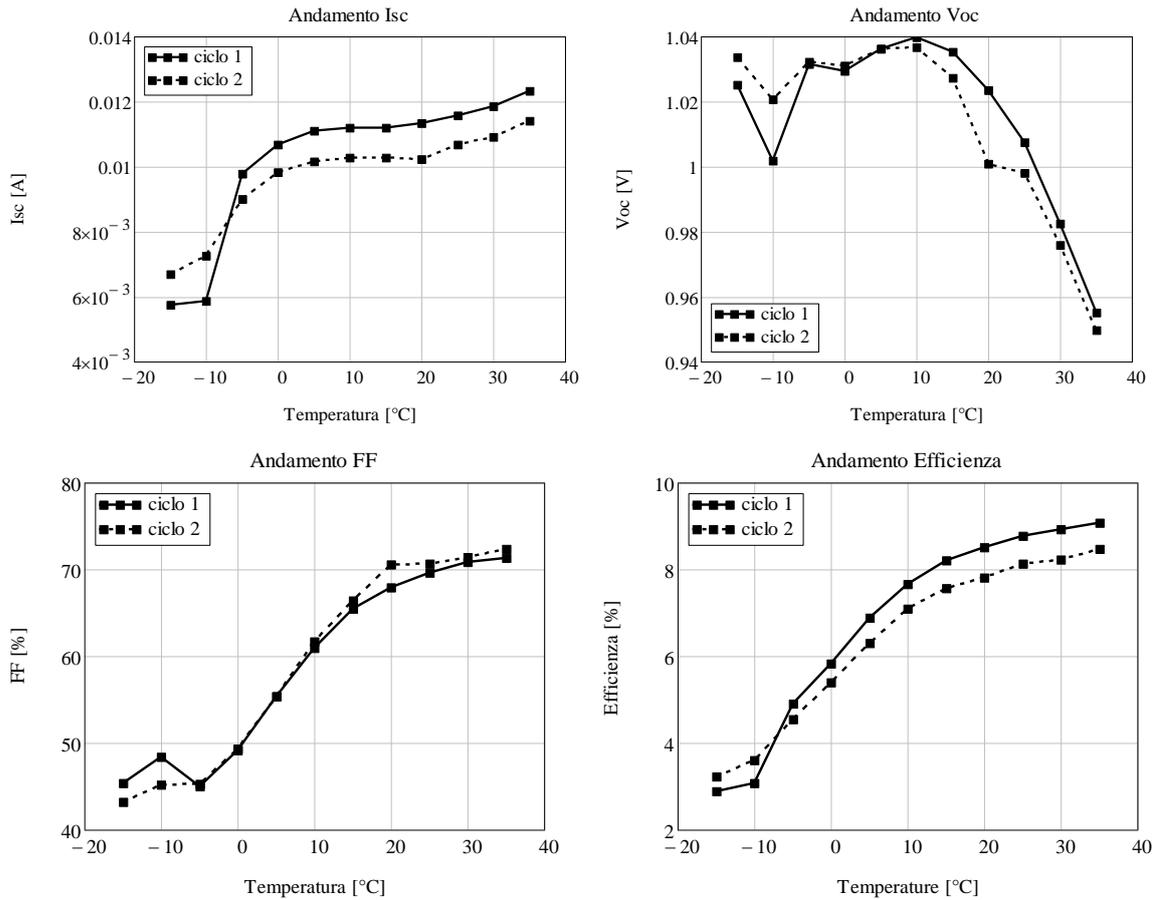


Figura 5.26: Variazione dei principali parametri corrispondenti alla cella 4D: in particolare sono riportati gli andamenti della corrente di corto circuito I_{sc} , della tensione di circuito aperto V_{oc} , del Fill Factor e dell'efficienza η in funzione della temperatura

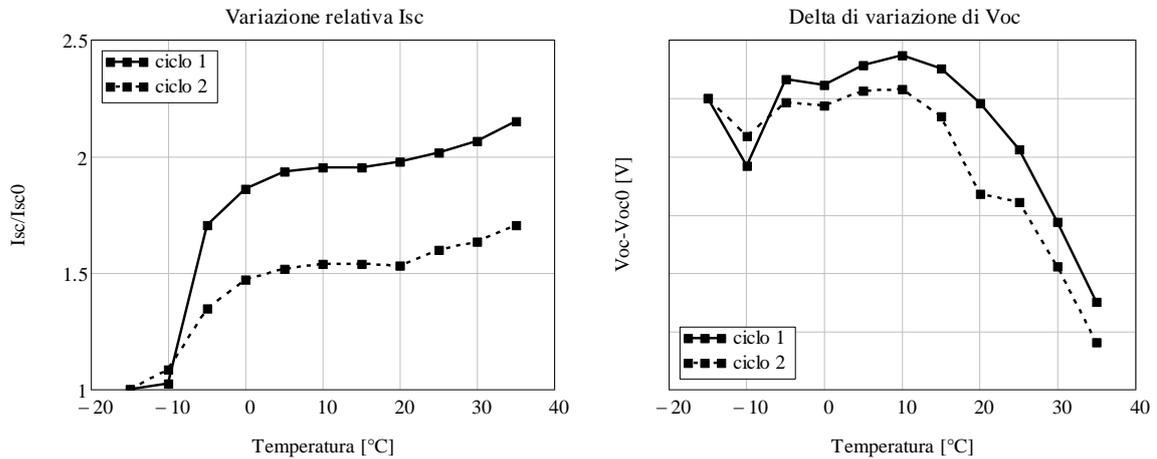


Figura 5.27: Delta di variazione della tensione di circuito aperto ($V_{oc} - V_{oc0}$) e variazione relativa della corrente di corto circuito (I_{sc} / I_{sc0}) in funzione della temperatura di misura

Per questa PSC, al variare della temperatura, si ha sostanzialmente un aumento di tutti i parametri, tranne che la V_{oc} che ha un andamento decrescente. Inoltre, tra primo e secondo sweep in temperatura, si ha una leggera traslazione verso il basso degli andamenti.

5.6 Caratteristiche rilevate per la singola PSC 5D

La cella solare 5D è stata caratterizzata con due cicli di sweep in temperatura, da -15°C a 35°C e, successivamente è stata sottoposta allo stress termico a 60°C . Con caratterizzazioni a temperatura ambiente rispettivamente a 0, 4, 8, 16, 30 e 72ore.

5.6.1 Caratteristiche negli sweep in temperatura

Caratteristiche IV lente con luce

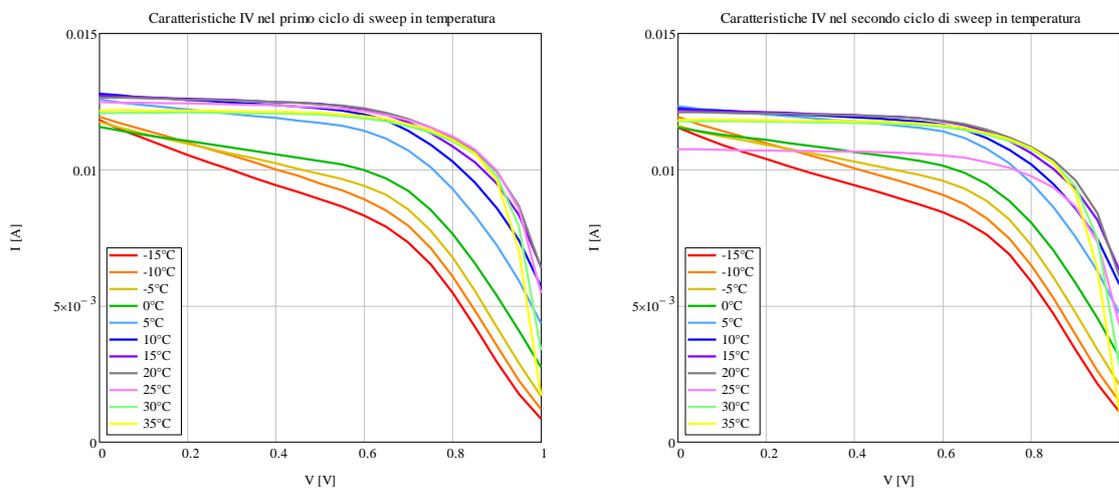


Figura 5.28: A sinistra caratteristiche IV nel primo sweep in temperatura. A destra, caratteristiche del secondo

Anche in questo caso, per le curve IV lente, si ha un andamento delle curve praticamente analogo alle precedenti celle fotovoltaiche.

Caratteristiche OCVD

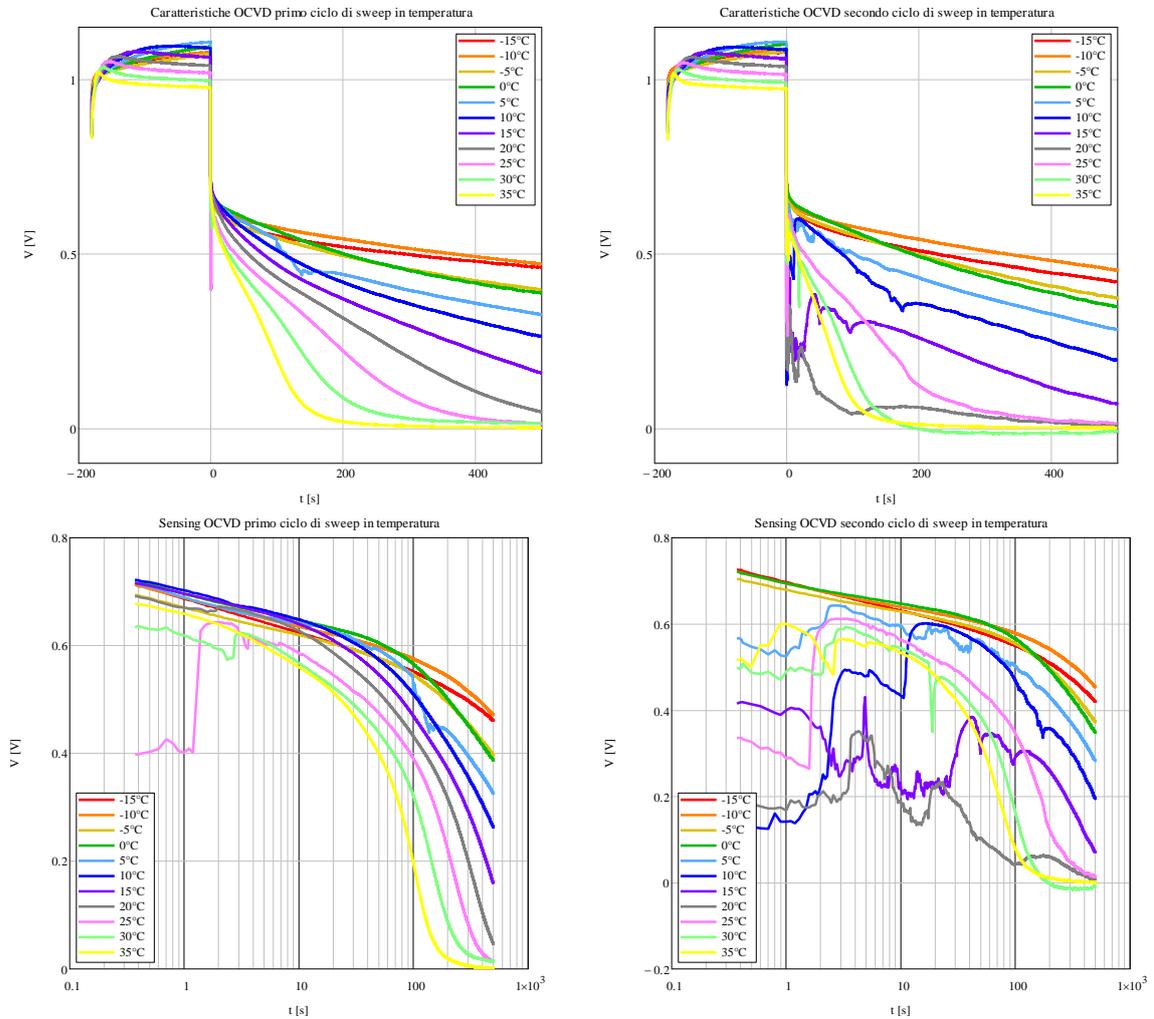


Figura 5.29: Caratteristiche OCVD e sensing: a sinistra, nel primo sweep in temperatura; a destra, al secondo sweep

Come si può notare dalle curve soprariportate, gli andamenti sono i più disparati e, in molti casi, sono decisamente rumorosi. Anche in questo caso una stima dei parametri non riveste molto interesse.

Caratteristiche di ciclovoltammetria (serie di IV veloci)

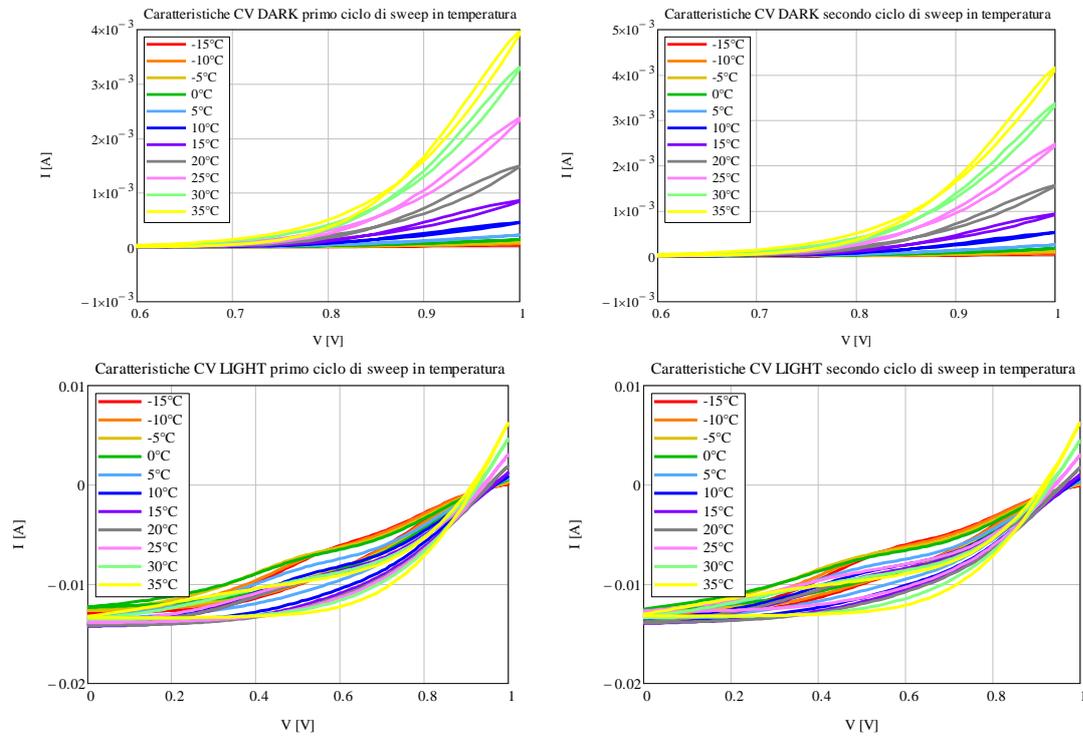


Figura 5.30: Caratteristiche CV con luce e al buio: a sinistra nel primo sweep in temperatura; a destra, al secondo

Entrambe le caratteristiche, al buio e in luce, hanno un andamento sostanzialmente come nei precedenti casi.

5.6.2 Stima e confronto dei principali parametri negli sweep in temperatura

T misura	V _{oc} [V]	I _{sc} [mA]	J _{sc} [mA/cm ²]	P _{max} [mW/cm ²]	Fill Factor [%]	η [%]
-15°C	1.067	11.815	12.773	5.136	40.726	5.552
-10°C	1.077	11.920	12.886	5.550	43.237	6.000
-5°C	1.071	11.740	12.692	5.966	47.462	6.449
0°C	1.092	11.555	12.492	6.442	51.039	6.964
5°C	1.106	12.565	13.584	7.553	54.347	8.165
10°C	1.090	12.770	13.805	8.228	59.109	8.895
15°C	1.063	12.710	13.741	8.729	64.586	9.437
20°C	1.040	12.640	13.665	9.065	68.993	9.800
25°C	1.019	12.470	13.481	9.125	71.831	9.865
30°C	0.996	12.045	13.022	8.980	74.836	9.708
35°C	0.977	12.165	13.151	9.006	75.777	9.736

Tabella O. PRINCIPALI FATTORI DI MERITO DELLA CELLA 5D NEL PRIMO SWEEP IN TEMPERATURA

T misura	V _{oc} [V]	I _{sc} [mA]	J _{sc} [mA/cm ²]	P _{max} [mW/cm ²]	Fill Factor [%]	η [%]
-15°C	1.078	11.535	12.470	5.315	42.749	5.746
-10°C	1.085	11.920	12.886	5.741	44.397	6.207
-5°C	1.080	11.590	12.530	6.182	49.388	6.683
0°C	1.100	11.530	12.465	6.635	52.305	7.173
5°C	1.107	12.315	13.314	7.669	56.241	8.291
10°C	1.085	12.230	13.222	8.140	61.342	8.800
15°C	1.060	12.185	13.173	8.517	65.965	9.208
20°C	1.037	12.100	13.081	8.789	70.050	9.502
25°C	1.014	10.745	11.616	7.936	72.829	8.579
30°C	0.991	11.755	12.708	8.700	74.695	9.405
35°C	0.973	11.810	12.768	8.704	75.772	9.410

Tabella P. PRINCIPALI FATTORI DI MERITO DELLA CELLA 5D NEL SECONDO SWEEP IN TEMPERATURA

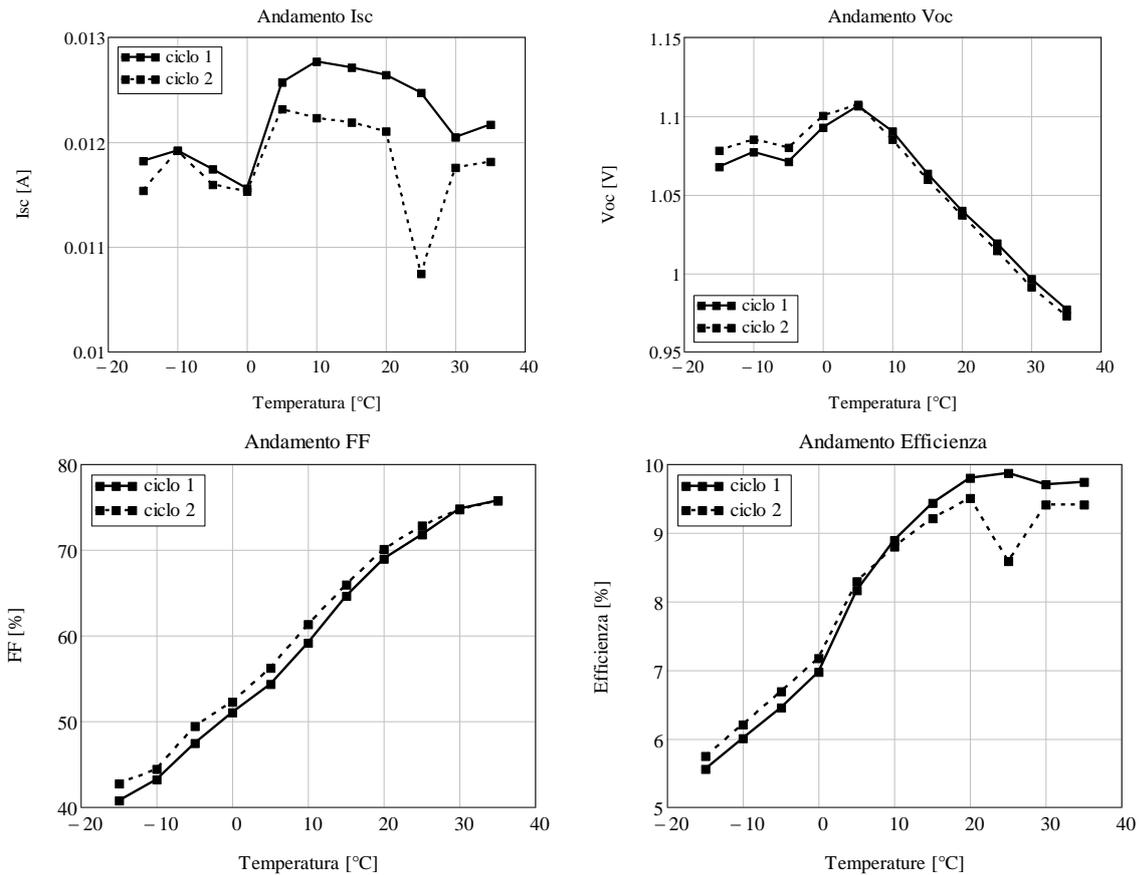


Figura 5.31: Variazione dei principali parametri corrispondenti alla cella 5D: in particolare sono riportati gli andamenti della corrente di corto circuito I_{sc} , della tensione di circuito aperto V_{oc} , del Fill Factor e dell'efficienza η in funzione della temperatura

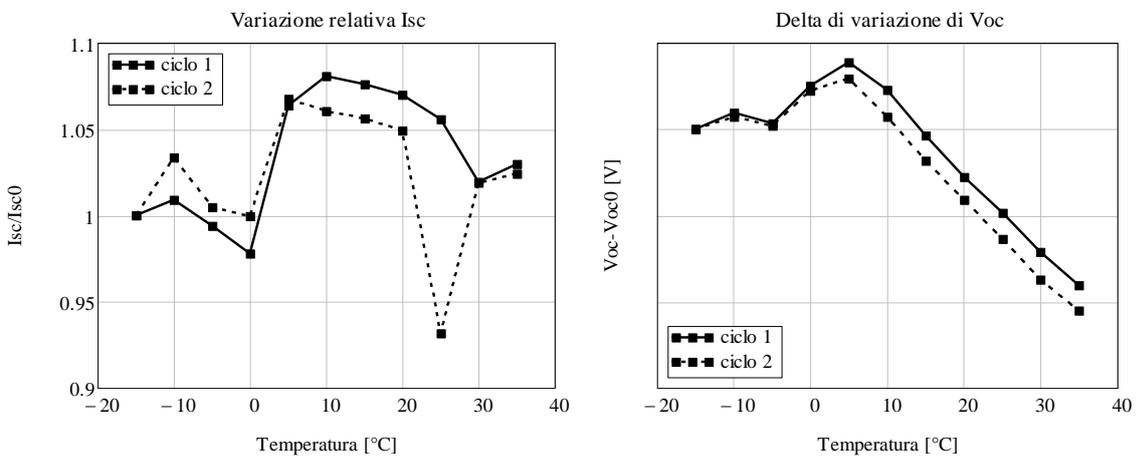


Figura 5.32: Delta di variazione della tensione di circuito aperto ($V_{oc} - V_{oc0}$) e variazione relativa della corrente di corto circuito (I_{sc} / I_{sc0}) in funzione della temperatura di misura

L'andamento, nei due sweep in temperatura, è pressoché lo stesso, solo la I_{sc} varia in alcuni punti. Fill factor ed efficienza tendono ad aumentare all'aumentare della temperatura, invece V_{oc} tende a diminuire.

5.6.3 Caratteristiche con stress a 60°C

Caratteristiche IV lente con luce

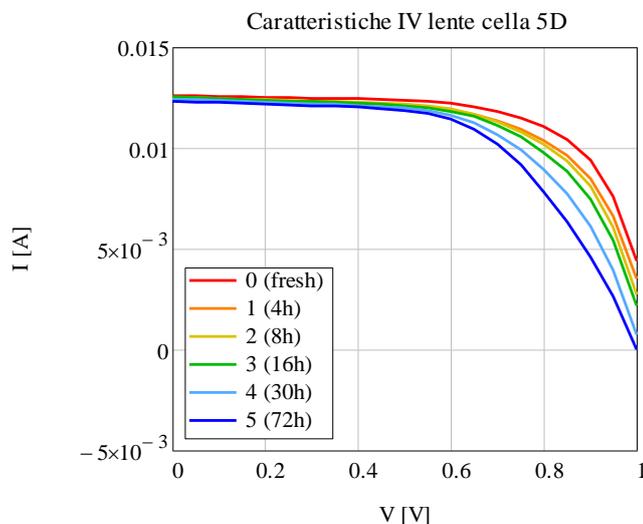


Figura 5.33: Caratteristiche IV della cella 5D sottoposta ad illuminazione costante, ai diversi passi di stress

L'andamento qui è ben definito, all'aumentare delle ore di stress, si ha sostanzialmente un mantenimento della I_{sc} (a differenza dello stress a -15°C), ma una riduzione della "quadratura" di ciascuna curva ad ogni passo. Comportando una riduzione del fill factor.

Caratteristiche OCVD

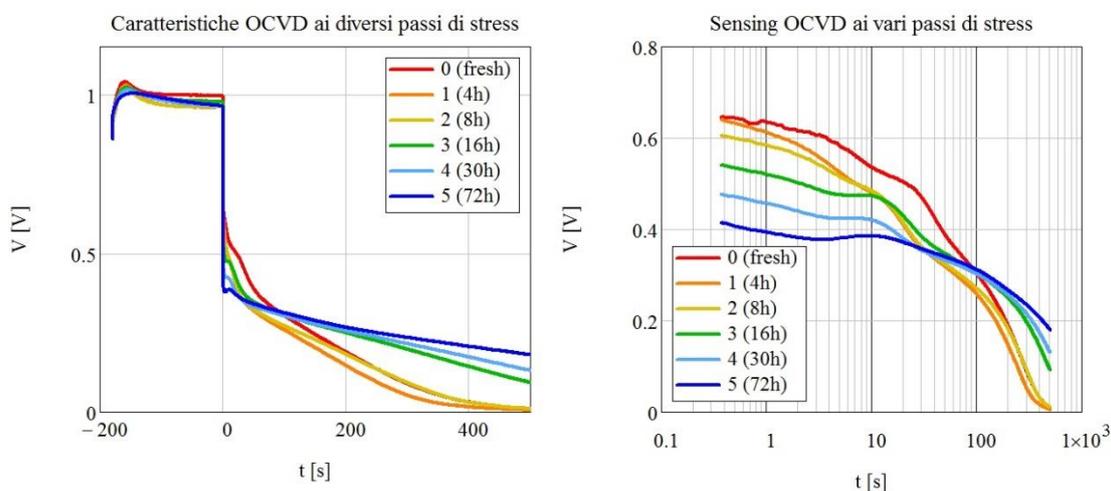
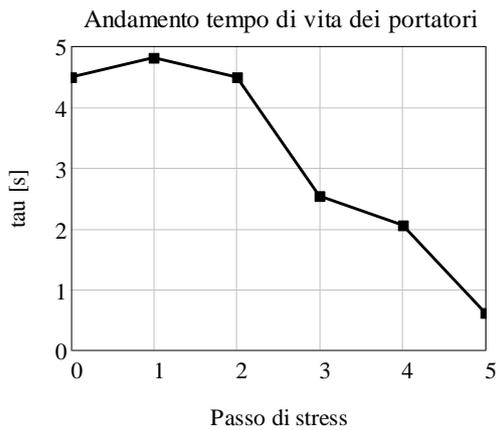


Figura 5.34: A sinistra caratteristiche OCVD complete, fase di filling e sensing, in scala lineare. A destra, fase di sensing delle curve OCVD, in scala semilogaritmica

L'andamento delle curve è abbastanza definito e non è particolarmente rumoroso. Osservando la parte di sensing, si possono distinguere due trend. Nella prima parte del decadimento, si ha una traslazione verso il basso ad ogni passo di stress poi, all'incirca a 90s, si ha una sorta d'inversione, con una riduzione dell'inclinazione delle curve a ciascun passo. Anche in questo caso è stata tentata una stima del tempo di vita dei portatori.



Misura/Passo di stress	τ_p [s]
0/fresh	4.48
1/4h	4.82
2/8h	4.48
3/16h	2.53
4/30h	2.04
5/72h	0.61

Figura 5.35: Andamento della stima del tempo di vita dei portatori ad ogni passo di stress

Si può notare un iniziale costanza di τ_p , per poi decrescere all'aumentare delle ore di stress. Tuttavia in questo caso, le stime, probabilmente non sono particolarmente attendi perché i decadimenti non presentano un andamento propriamente esponenziale.

Caratteristiche di ciclovoltammetria (serie di IV veloci)

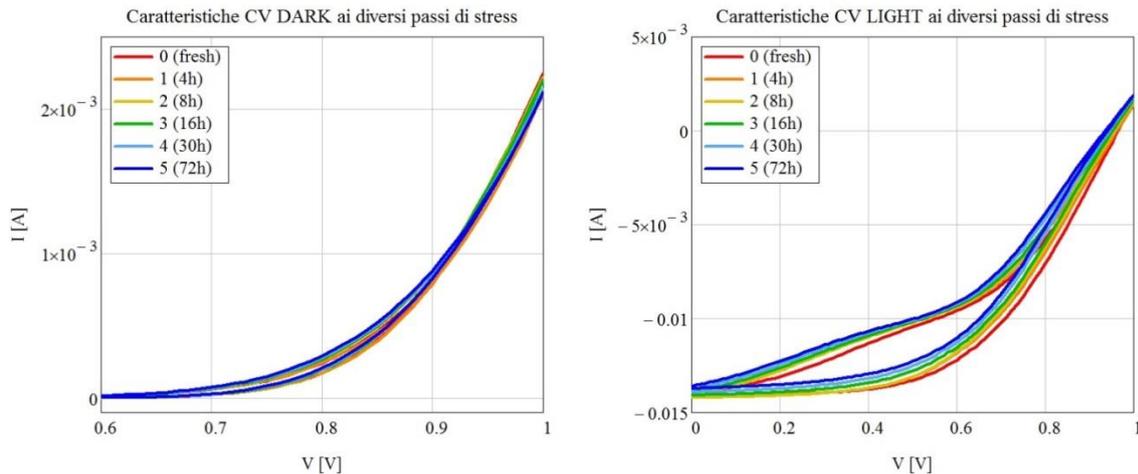


Figura 5.36: A sinistra, curve CV al buio, con focus nella parte finale dell'intervallo di tensione. A destra, curve CV con illuminazione

A differenza del caso con stress a -15°C , qui le curve CV rimangono sostanzialmente con la stessa forma e nella stessa posizione (leggermente traslano verso l'alto/sinistra). Conseguenza di ciò, è il fatto che anche l'isteresi non varia molto.

5.6.4 Stima e confronto dei principali parametri ai passi di stress

# misura/stress	V _{oc} [V]	I _{sc} [mA]	J _{sc} [mA/cm ²]	P _{max} [mW/cm ²]	Fill Factor [%]	η [%]
0/fresh	0.996	12.585	13.605	8.853	70.611	9.571
1/4h	0.960	12.405	13.411	8.288	69.573	8.960
2/8h	0.961	12.520	13.535	8.140	67.669	8.800
3/16h	0.978	12.530	13.546	7.901	64.486	8.542
4/30h	0.964	12.425	13.432	7.465	62.357	8.071
5/72h	0.965	12.315	13.314	7.133	60.010	7.711

Tabella Q. PRINCIPALI PARAMETRI DELLA CELLA 5D AD OGNI PASSO DI STRESS

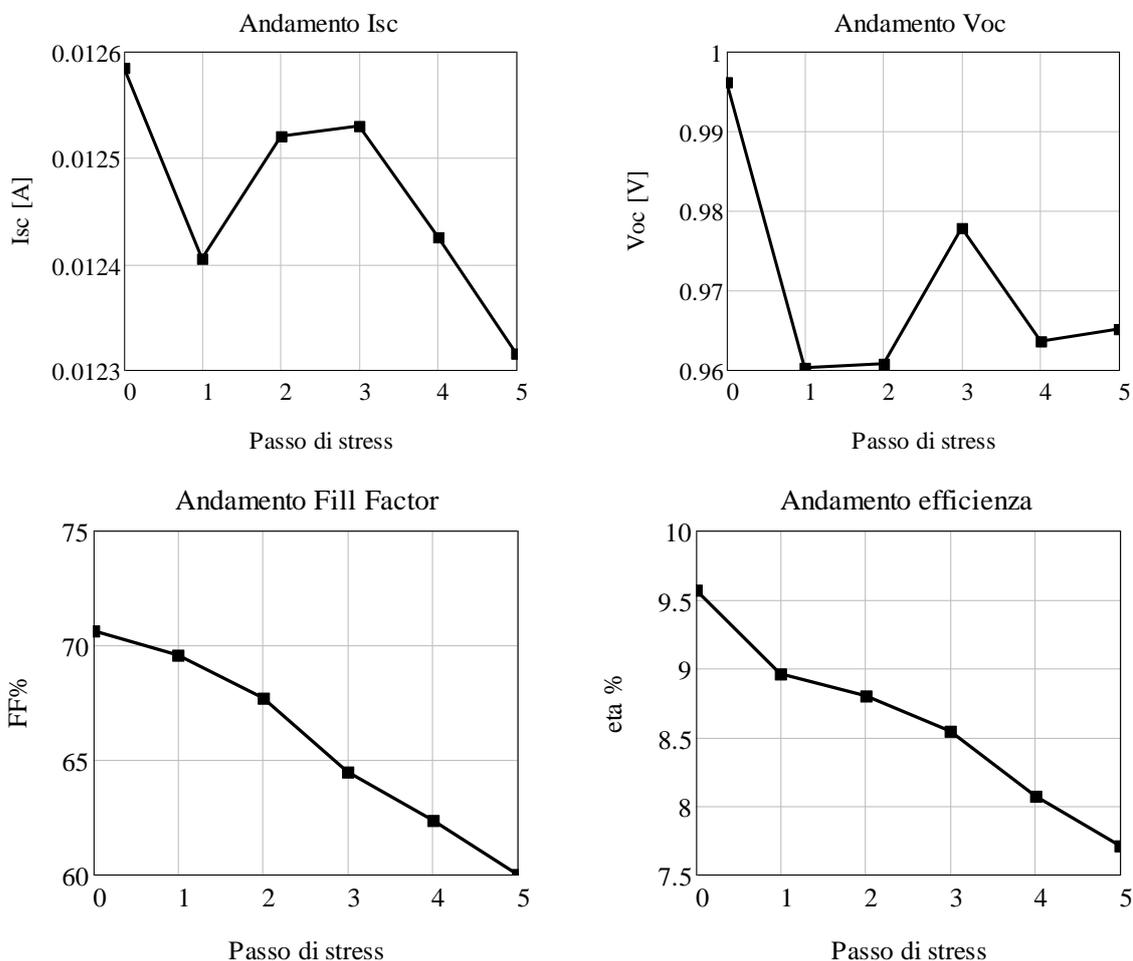


Figura 5.37: Variazione dei principali parametri corrispondenti alla cella 5D: in particolare sono riportati gli andamenti della corrente di corto circuito I_{sc} , della tensione di circuito aperto V_{oc} , del Fill Factor e dell'efficienza η in funzione del passo di stress a cui è stata sottoposta la cella

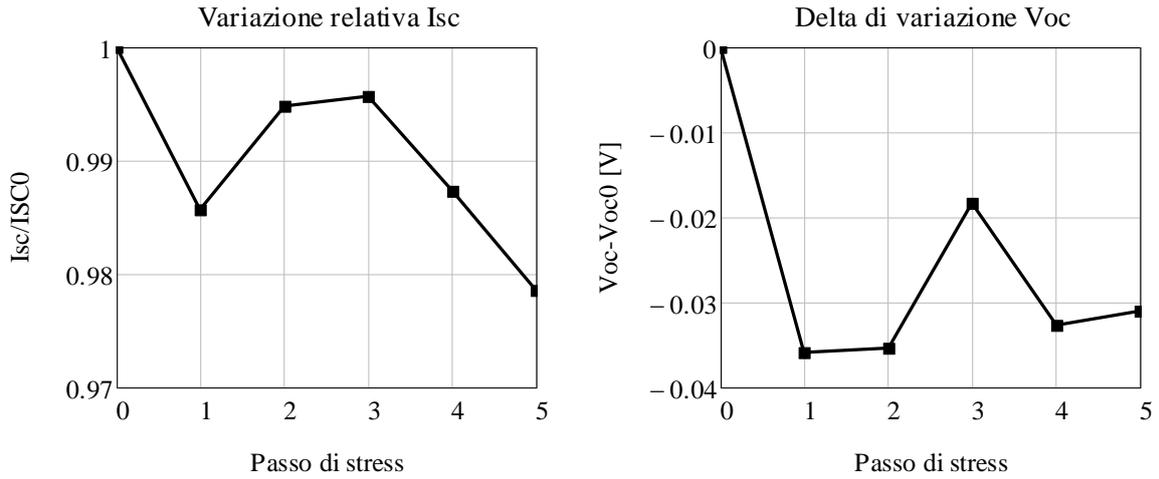


Figura 5.38: Delta di variazione della tensione di circuito aperto ($V_{OC} - V_{OC0}$) e variazione relativa della corrente di corto circuito (I_{SC} / I_{SC0}) in funzione del passo di stress a cui è stata sottoposta la cella

Questa volta, la I_{SC} tende a decrescere moderatamente e lentamente, V_{OC} , eccezione fatta per due punti, tende ad essere circa costante, il fill factor e l'efficienza, invece, tendono a diminuire ad ogni passo.

Capitolo 6 Secondo set di PSC

Come riportato nel capitolo 4, questo secondo gruppo di celle solari a base di perovskite, è composto di 10 dispositivi, con stessa architettura, ma 5 presentano incapsulamento con edge sealing (ES-PSC) e 5 no (general sealing, GS-PSC). L'area attiva per questi dispositivi è di circa 1.05cm^2 .

Dal paragrafo 6.2 al 6.6, si riporteranno le caratteristiche e le figure di merito stimate per ciascuna coppia di celle solari, sottoposte allo stesso processo di conservazione o stress. Successivamente, nel paragrafo 6.7, si confronteranno tutti i risultati ottenuti dalle diverse celle fotovoltaiche del gruppo, con le variazioni relative dei parametri.

6.1 Nomenclatura, tempistiche e setup di caratterizzazioni svolte

I dispositivi sono stati ricevuti il 31/1/2017 e i diversi cicli di misura, sono stati effettuati a partire dal 31 gennaio stesso, fino al 20 febbraio. La nomenclatura utilizzata e lo storico per ciascuna PSC, è quella riportata nelle tabelle a seguire.

Questa volta, le misure effettuate, sono state più "mirate" e confrontabili rispetto a quanto avvenuto con il primo set di dispositivi. Le dieci PSC, a coppie formate da una ES-PSC e una GS-PSC, sono state sottoposte allo stesso percorso di conservazione o stress.

Nome	
1GS e 1ES	Conservate a alla temperatura di 40°C
2GS e 2ES	Conservate a alla temperatura di 60°C
3GS e 3ES	Conservate a alla temperatura di 80°C
4GS e 4ES	Conservate a alla temperatura di 100°C
5GS e 5ES	Conservate a temperatura ambiente

Tabella R. SOMMARIO DEL SECONDO SET: LA PRIMA COLONNA RIPORTA IL NOME ASSEGNATO ALLE CELLE COSTITUENTI CIASCUNA COPPIA, LA SECONDA COLONNA IL TIPO DI CONSERVAZIONE

Come detto nel capitolo 4, impiegando questo approccio, si sono ridotti drasticamente i tempi di caratterizzazione. Infatti, dopo essere trascorso il tempo prestabilito (di 4, 8, 16,30, 72 e 400 ore), si è effettuata una caratterizzazione per tutte le PSC a temperatura ambiente, con un intervallo di circa 30min tra una coppia e l'altra. Tempo dopo il quale, sono state riposte alla conservazione corrispondente nei forni, o semplicemente al buio. Questi 30 minuti, sono dati dalla durata della sequenza completa di misure, che per la singola PSC è di 15min circa.

Nell'intervallo di tempo tra la caratterizzazione dopo 72h e quella dopo 400h, le celle sono state conservate a temperatura ambiente ed al buio. Questo è stato fatto per monitorare un eventuale parziale ripristino, nelle specifiche dei dispositivi.

La seguente tabella riporta la data di caratterizzazione, per ciascun dispositivo, dopo il tempo adeguato della specifica conservazione o stress relativo alla PSC.

# Misura/Ore	Data misura	Giorni dall'arrivo
0/fresh	31/01/2017	0
1/4h	31/01/2017	0
2/8h	01/02/2017	1
3/16h	02/02/2017	2
4/30h	03/02/2017	3
5/72h	06/02/2017	6
6/400h	20/02/2017	20

Tabella S. CARATTERIZZAZIONI E TEMPISTICHE CON CUI SONO STATE SVOLTE PER TUTTE LE PSC DEL SECONDO GRUPPO

6.1.1 Sequenza di misure prevista dal setup di caratterizzazione

Come per il set precedente, ciascuna caratterizzazione completa prevede una sequenza di misure. Questa sequenza, come già detto, è scelta in modo da non indurre un'ulteriore degradazione sui dispositivi.

A tal proposito, per questo set, non si è svolta la caratteristica IV lenta con luce, che è stata sostituita dalla misura di charge extraction e dalla misura di inseguimento MPP. Questa sostituzione è stata fatta sostanzialmente per due motivi: primo, perché le due nuove misure introdotte sono più specifiche ed attendibili per la stima dei parametri; secondo, perché l'IV stabilizzata (lenta), induce una degradazione sul dispositivo in esame. Nello schema a blocchi riportato in Figura 6.1, è rappresentata la sequenza completa delle misure svolte per ciascun passo di caratterizzazione. Il tempo impiegato per svolgere l'intero setup, come già detto, è stato di circa 15min.

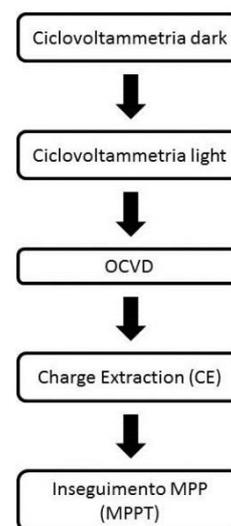


Figura 6.1: Schema della sequenza delle caratterizzazioni che costituiscono ciascuna misura complessiva effettuata

Dettagli sulla scelta delle misure effettuate

Una volta omessa la caratteristica IV stabilizzata con luce, si è dovuto introdurre delle altre misure che permettessero, ancora una volta, per esempio la stima di I_{SC} e P_{max} . A questo proposito, si è aggiunta la caratterizzazione di charge extraction per stimare la corrente di cortocircuito e, per la stima di P_{max} , si avrebbe potuto pensare di utilizzare le caratteristiche CV in luce.

Tuttavia, come spiegato nella parte teorica riguardante l'isteresi presentata dalle caratteristiche IV veloci, la stima di P_{max} , usando le curve di CV, non è particolarmente comoda. Questo a causa dell'ambiguità presente tra l'andamento in forward e in reverse, come mostrato dalla Figura 6.2.

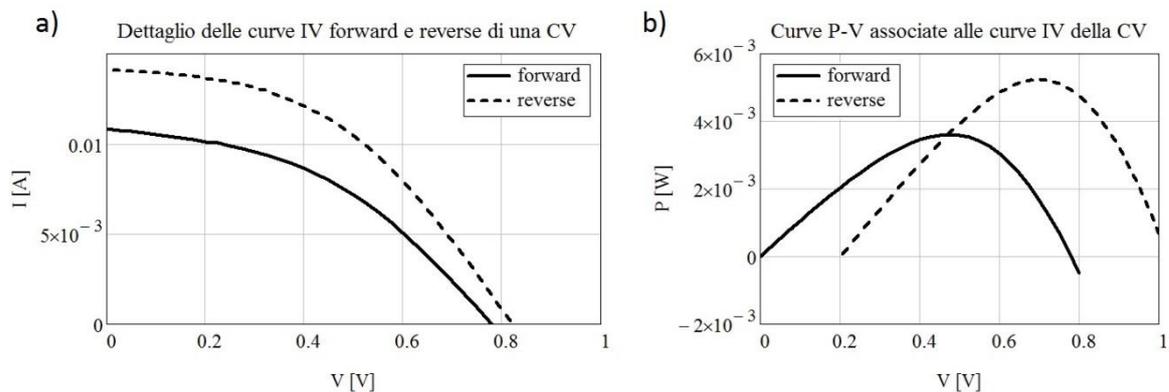


Figura 6.2: Esempio di curve: a) corrente vs tensione e b) potenza vs tensione, in forward e reverse in una caratteristica di ciclovoltammetria

Dalla precedente figura, si può constatare l'ambiguità presente nella possibile stima di P_{max} . Essa potrebbe essere ovviata mediando le curve, tuttavia non sarebbe un procedimento ottimale.

Perciò, in luce a quanto detto, si è introdotta la misura di inseguimento del punto di massima potenza, che risulta ottima per la stima di P_{max} , peraltro in condizioni a regime.

6.2 1GS e 1ES: coppia conservata a 40°C

La coppia di celle solari 1GS e 1ES, è stata conservata in un forno incubatore alla temperatura di 40°C. E' stata dunque sottoposta a stress termico e, come tutte le altre, mantenuta al riparo dalla luce.

6.2.1 Curve ottenute dalle caratterizzazioni

Caratteristiche di ciclovoltammetria (serie di IV veloci)

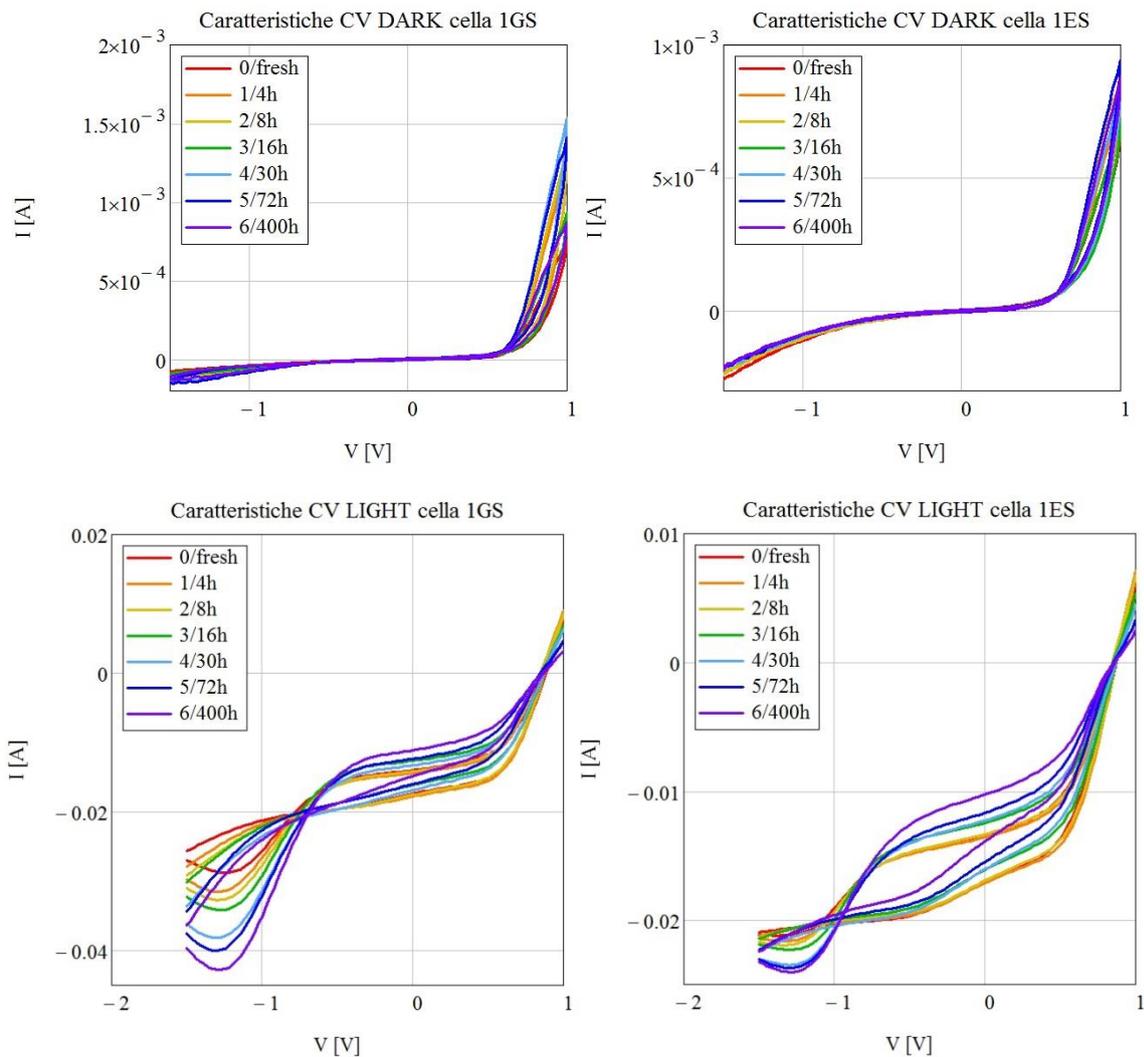


Figura 6.3: Caratteristiche di ciclovoltammetria al buio e con luce. A sinistra della cella 1GS; a destra della cella 1ES

A differenza del primo set di PSC, in questo si sono effettuate le misure CV in un intervallo $-1.5V \div 1V$. Conseguentemente, si possono anche valutare i fenomeni con polarizzazione negativa.

Le ciclovoltammetrie svolte al buio, presentano fenomeni di isteresi sostanzialmente solo nella parte di polarizzazione diretta. Fenomeno imputabile alle cariche iniettate e a quelle intrappolate nella PSC.

Le ciclovoltammetrie svolte con illuminazione, presentano fenomeni di isteresi anche a polarizzazioni negative. Tale differenza, potrebbe essere dovuta alla presenza delle cariche fotogenerate, che in prossimità del cambio di verso (da reverse a forward) portano alla presenza del "picco" verso il basso della corrente.

Caratteristiche OCVD

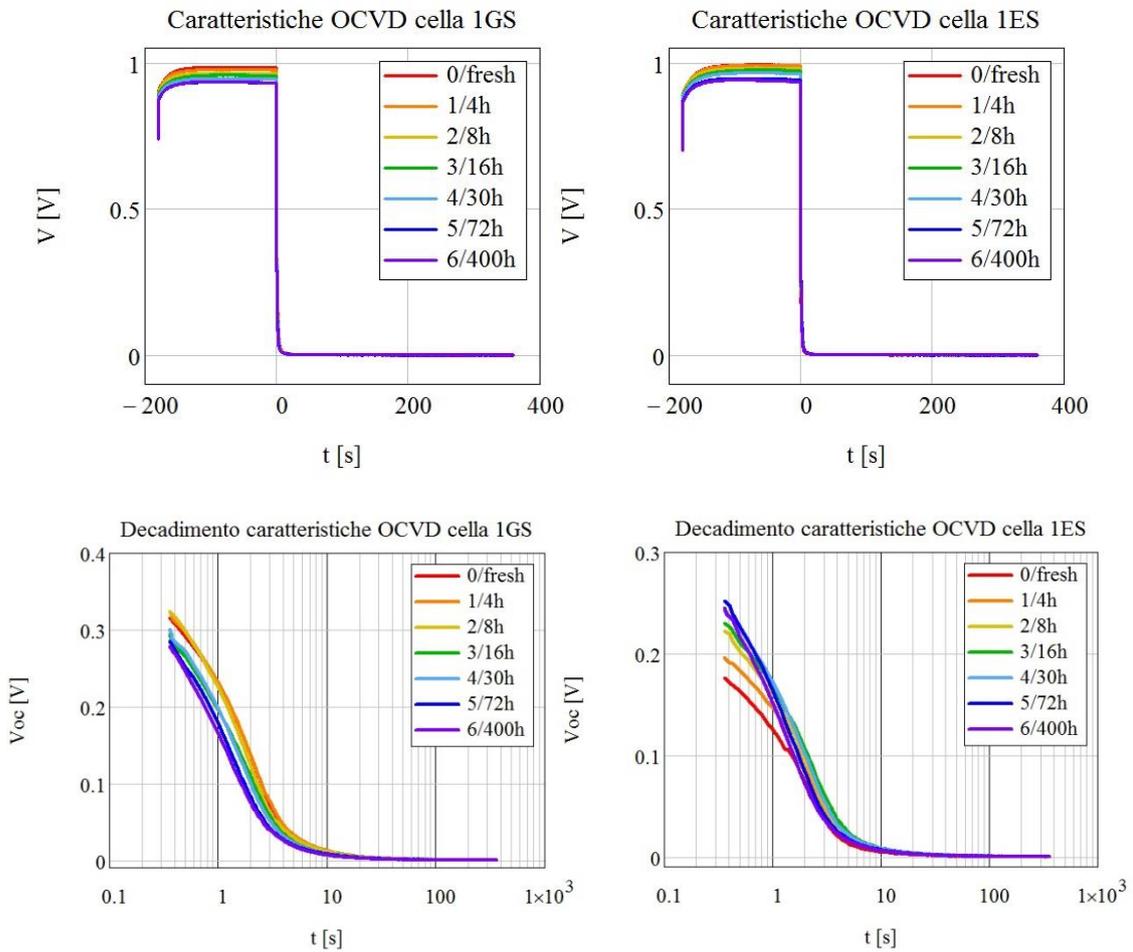


Figura 6.4: Caratteristiche OCVD complete e dettaglio del sensing in scala semilogaritmica. A sinistra della cella 1GS; a destra della cella 1ES

Dalle caratteristiche OCVD complete si può notare come diminuisca la V_{oc} al passare del tempo, dinamica che sarà vista in dettaglio con i parametri stimati.

Nelle curve di sensing, per la cella 1GS, dal primo punto utile del decadimento misurato dal parameter, l'andamento è mantenuto; per la cella 1ES, invece, sembra essere invertito. Inoltre, per la cella senza edge sealing il decadimento inizia a valori maggiori di potenziale.

Da queste curve si è poi stimato l'andamento del tempo di vita dei portatori τ_p , come descritto in precedenza.

Misura/Ore	τ_p [s] 1GS	τ_p [s] 1ES
0/fresh	2.28	2.29
1/4h	1.99	2.14
2/8h	1.86	2.29
3/16h	1.86	2.29
4/30h	1.62	2.14
5/72h	1.23	1.74
6/400h	1.23	1.33

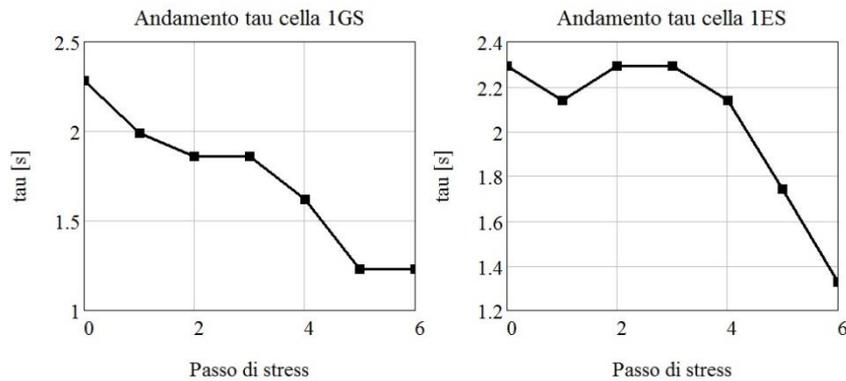


Figura 6.5: Andamento τ_p al passare del tempo. A sinistra della cella 1GS, a destra della 1ES

Entrambe le celle fotovoltaiche presentano un tempo di vita, nel complesso, decrescente al passare del tempo.

Caratteristiche CE

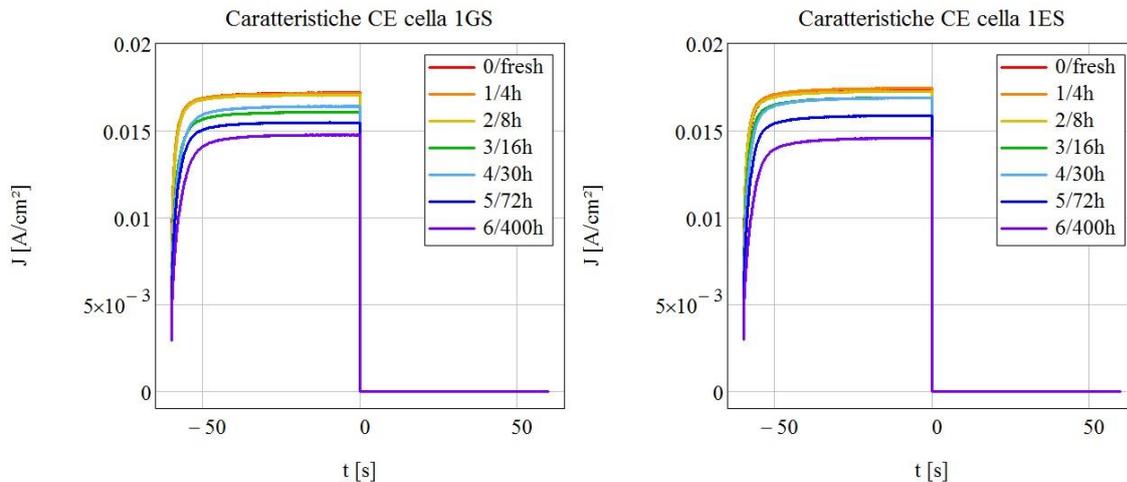


Figura 6.6: Caratteristiche di charge extraction. A sinistra della cella 1GS; a destra della cella 1ES

Con il passare delle ore di stress, sembra esserci una diminuzione della corrente di cortocircuito.

Caratteristiche di inseguimento MPP

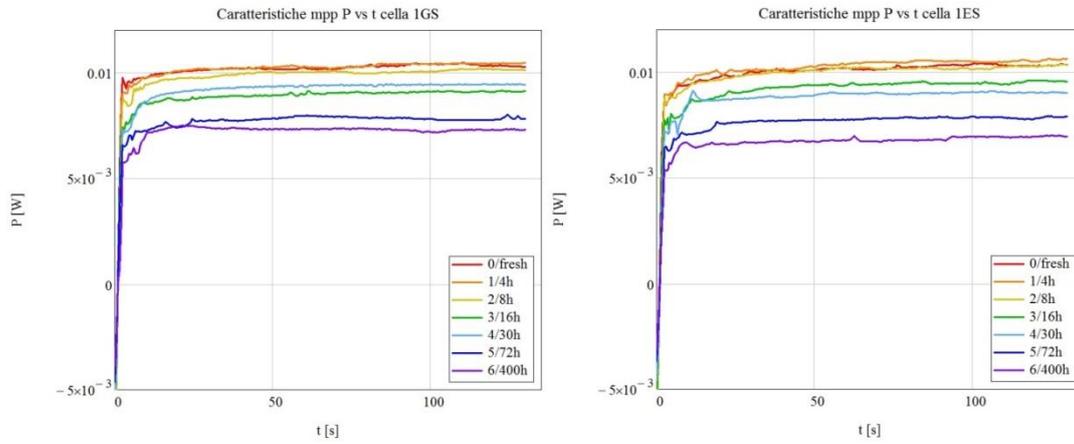


Figura 6.7: Caratteristiche d'inseguimento MPP, P_{max} vs t. A sinistra della cella 1GS; a destra della cella 1ES

Anche in questo caso si ha un andamento con diminuzione della potenza massima al passare delle ore di stress.

6.2.2 Stima dei principali parametri al passare del tempo

# misura/ore	V_{oc} [V]	I_{sc} [mA]	J_{sc} [mA/cm ²]	P_{max} [mW/cm ²]	Fill Factor [%]	η [%]
0/fresh	0.982	18.014	17.156	10.359	61.505	9.865
1/4h	0.975	17.962	17.107	10.431	62.568	9.934
2/8h	0.961	17.849	16.999	10.131	62.019	9.649
3/16h	0.955	16.837	16.035	9.098	59.402	8.665
4/30h	0.944	17.185	16.367	9.435	61.062	8.986
5/72h	0.931	16.198	15.427	7.784	54.207	7.414
6/400h	0.931	15.461	14.724	7.269	53.039	6.923

Tabella T. PARAMETRI CELLA 1GS AL PASSARE DEL TEMPO DI STRESS

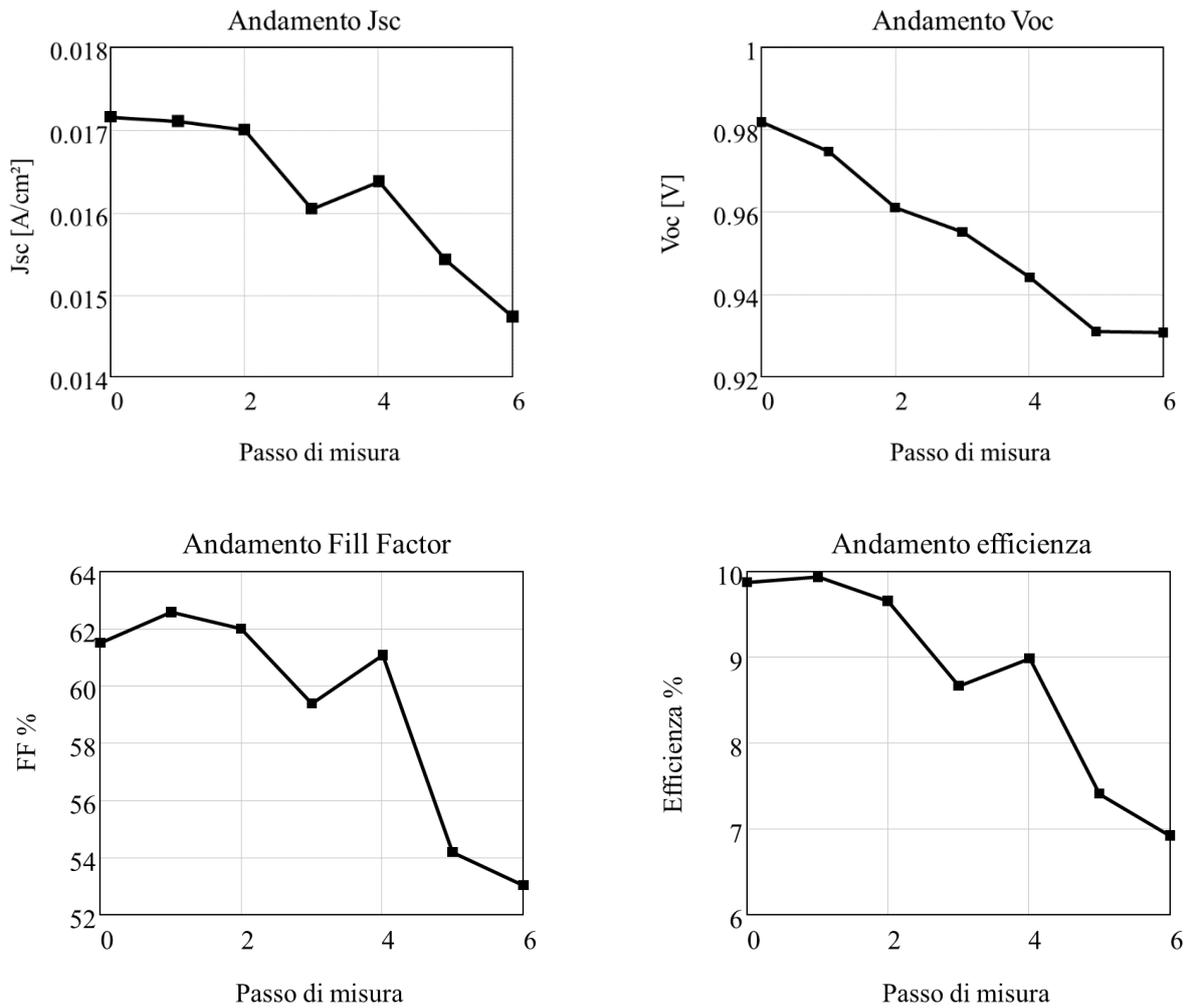


Figura 6.8: Variazione assoluta dei principali parametri corrispondenti alla cella 1GS: in particolare sono riportati gli andamenti della corrente di corto circuito J_{sc} , della tensione di circuito aperto V_{oc} , del Fill Factor e dell'efficienza η in funzione del passo di misura

# misura/ore	V_{oc} [V]	I_{sc} [mA]	J_{sc} [mA/cm ²]	P_{max} [mW/cm ²]	Fill Factor [%]	η [%]
0/fresh	0.991	18.265	17.396	10.328	59.919	9.837
1/4h	0.989	18.293	17.422	10.522	61.041	10.020
2/8h	0.980	18.092	17.230	10.251	60.736	9.736
3/16h	0.974	17.717	16.874	9.514	57.909	9.061
4/30h	0.963	17.695	16.853	9.036	55.692	8.605
5/72h	0.942	16.623	15.831	7.838	52.569	7.464
6/400h	0.935	15.268	14.541	6.939	51.056	6.609

Tabella U. PARAMETRI DELLA CELLA 1ES AL PASSARE DEL TEMPO DI STRESS

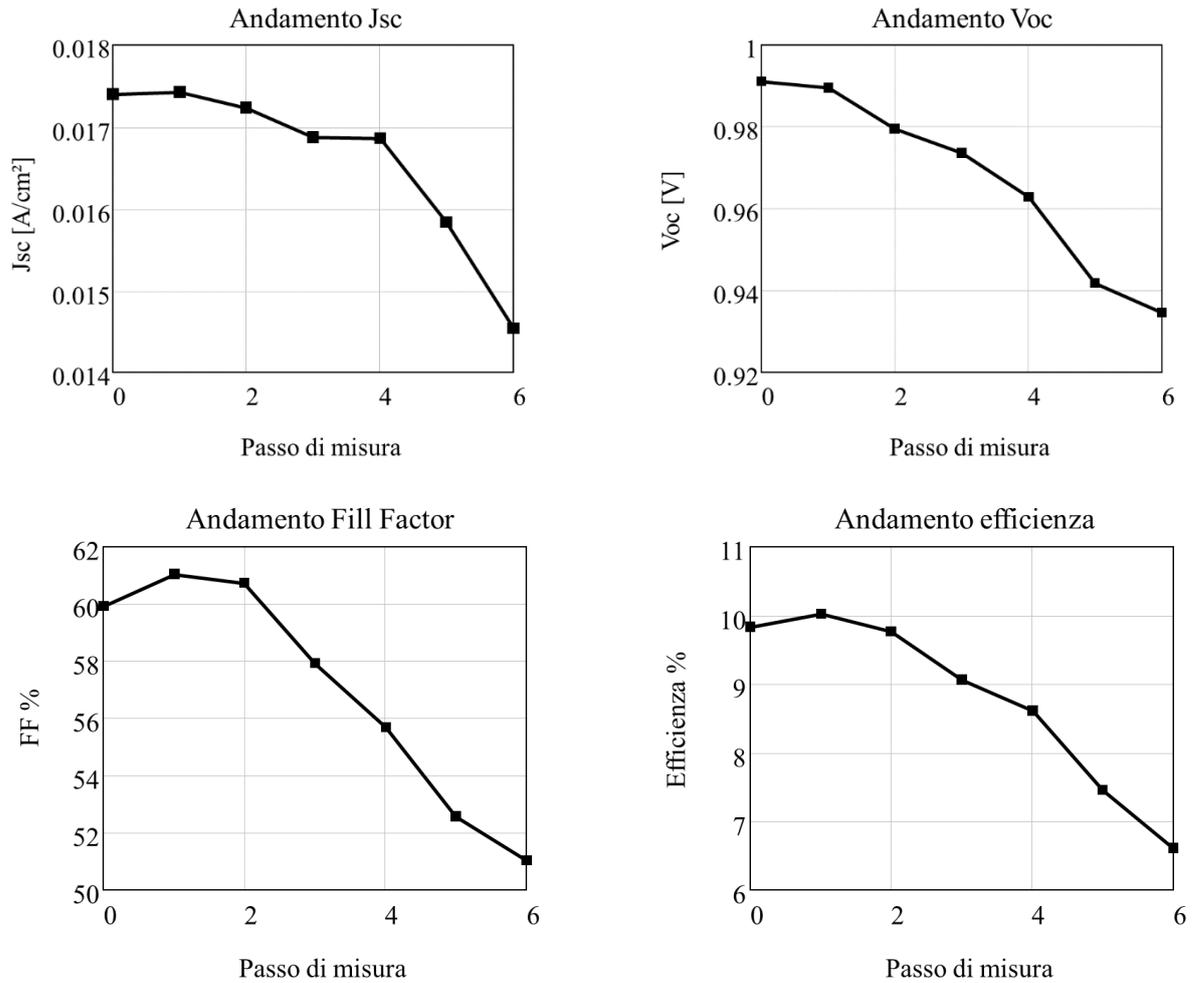


Figura 6.9: Variazione assoluta dei principali parametri corrispondenti alla cella 1ES: in particolare sono riportati gli andamenti della corrente di corto circuito J_{sc} , della tensione di circuito aperto V_{oc} , del Fill Factor e dell'efficienza η in funzione del passo di misura

Si può constatare un andamento decrescente per tutti i parametri al passare del tempo.

Come anticipato, nel paragrafo 6.7, si farà un confronto tra tutte le PSC mediante la variazione relativa dei parametri.

6.3 2GS e 2ES: coppia conservata a 60°C

La coppia di celle solari 2GS e 2ES, è stata conservata in un forno incubatore alla temperatura di 60°C. E' stata dunque sottoposta a stress termico e, come tutte le altre, mantenuta al riparo dalla luce.

6.3.1 Curve ottenute dalle caratterizzazioni

Caratteristiche di ciclovoltammetria (serie di IV veloci)

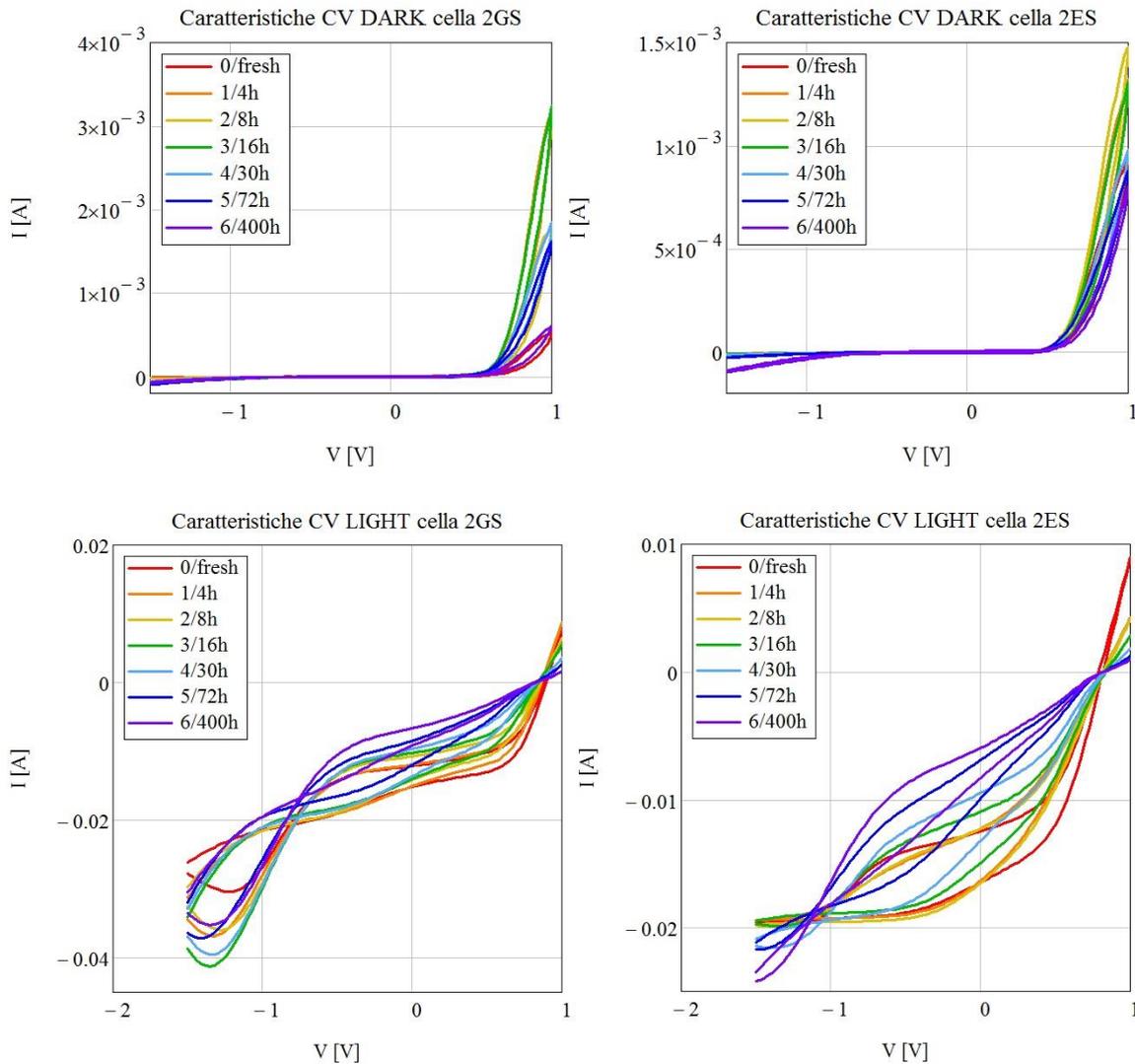


Figura 6.10: Caratteristiche di ciclovoltammetria al buio e con luce. A sinistra della cella 2GS; a destra della cella 2ES

Il contesto che si presenta con questa coppia di celle, è sostanzialmente lo stesso visto per la precedente coppia. La forma dell'isteresi presentata dalle caratteristiche con luce della cella 2ES varia in modo più sensibile.

Caratteristiche OCVD

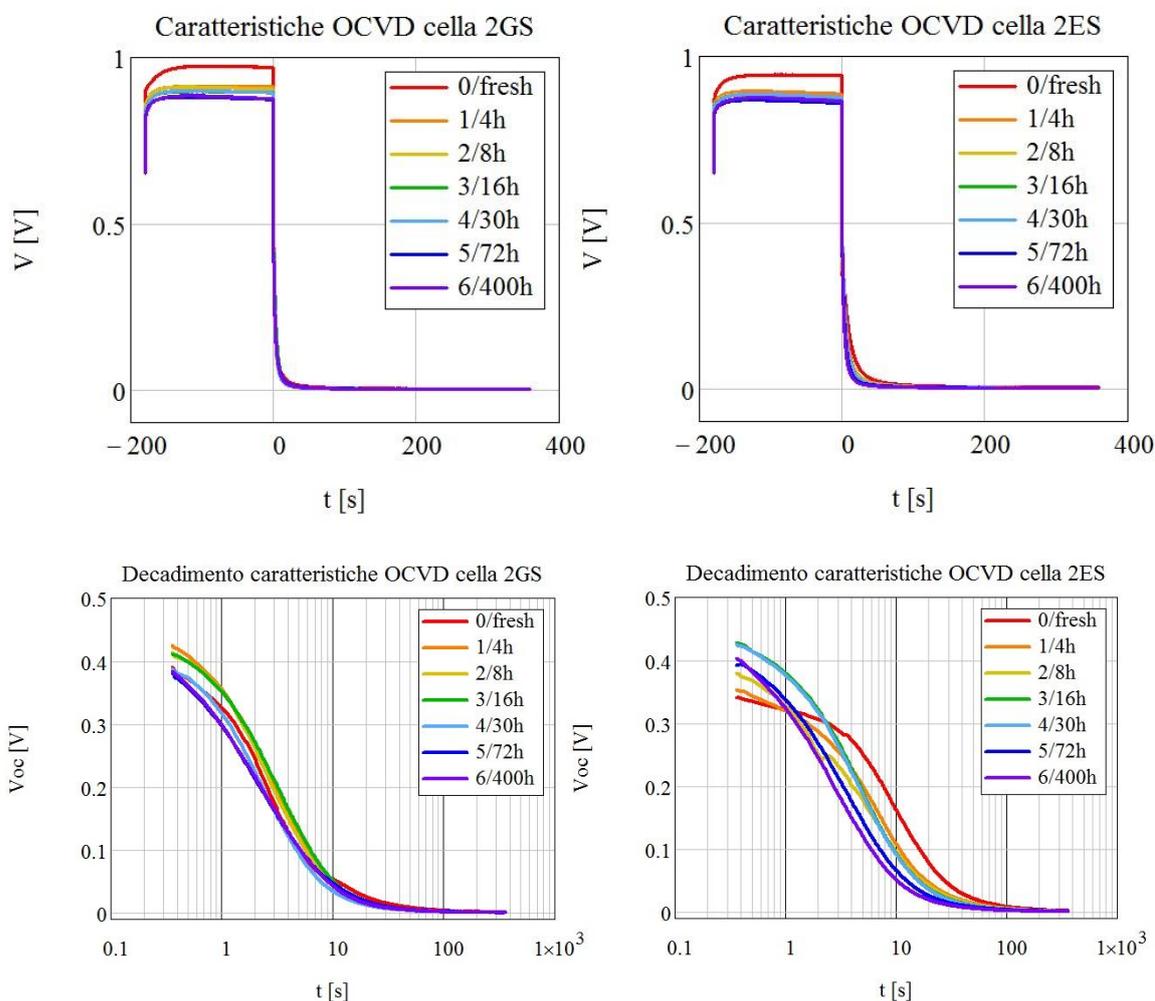


Figura 6.11: Caratteristiche OCVD complete e dettaglio del sensing in scala semilogaritmica. A sinistra della cella 2GS; a destra della cella 2ES

Per quanto riguarda le caratteristiche OCVD complete, si ha una diminuzione della V_{oc} all'aumentare del tempo di stress.

Nelle parti di sensing, invece, si potrebbero individuare due andamenti in entrambi i casi. Ovvero, le prime tre curve (0/fresh, 1/4h, 2/8h) sembrano "alzarsi", per esempio con il potenziale di partenza del decadimento; le altre quattro invece, sembrano abbassarsi.

Interessante è anche il comportamento delle prime curve della cella 2ES (ancora 0/fresh, 1/4h, 2/8h). Esse, come per la 1ES, sembrano presentare una sorta di zona di plateau all'inizio del sensing.

Da queste curve si è poi stimato l'andamento del tempo di vita dei portatori τ_p , come descritto in precedenza.

Misura/Ore	τ_p [s] 2GS	τ_p [s] 2ES
0/fresh	2.62	4.54
1/4h	2.80	4.54
2/8h	2.80	1.42
3/16h	3.44	4.24
4/30h	2.28	4.24
5/72h	1.99	4.24
6/400h	2.80	2.63

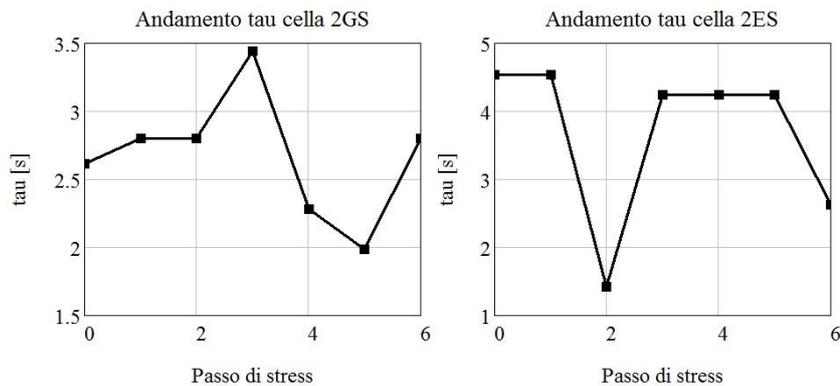


Figura 6.12: Andamento τ_p al passare del tempo. A sinistra della cella 2GS, a destra della 2ES

Entrambe le celle fotovoltaiche presentano un tempo di vita, nel complesso, leggermente decrescente al passare del tempo di stress. Tuttavia, l'andamento della PSC 2GS si può ritenere abbastanza plausibile, quello della cella 2ES non particolarmente. Ciò può essere dovuto al fatto che, le curve del decadimento, non hanno propriamente un andamento esponenziale e, magari, presentano anche un andamento non ben definito con rumore.

Caratteristiche CE

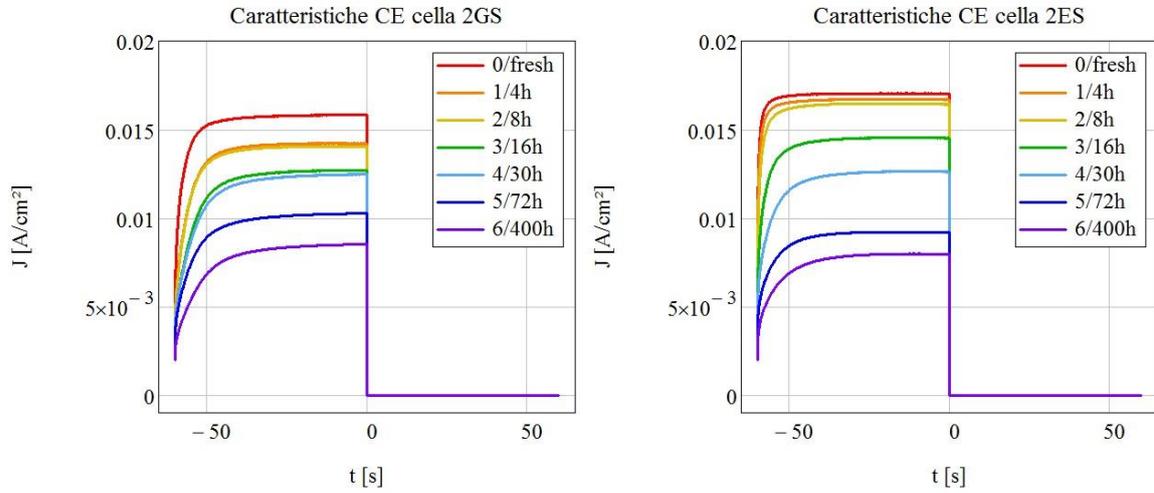


Figura 6.13: Caratteristiche di charge extraction. A sinistra della cella 2GS; a destra della cella 2ES

Caratteristiche di inseguimento MPP

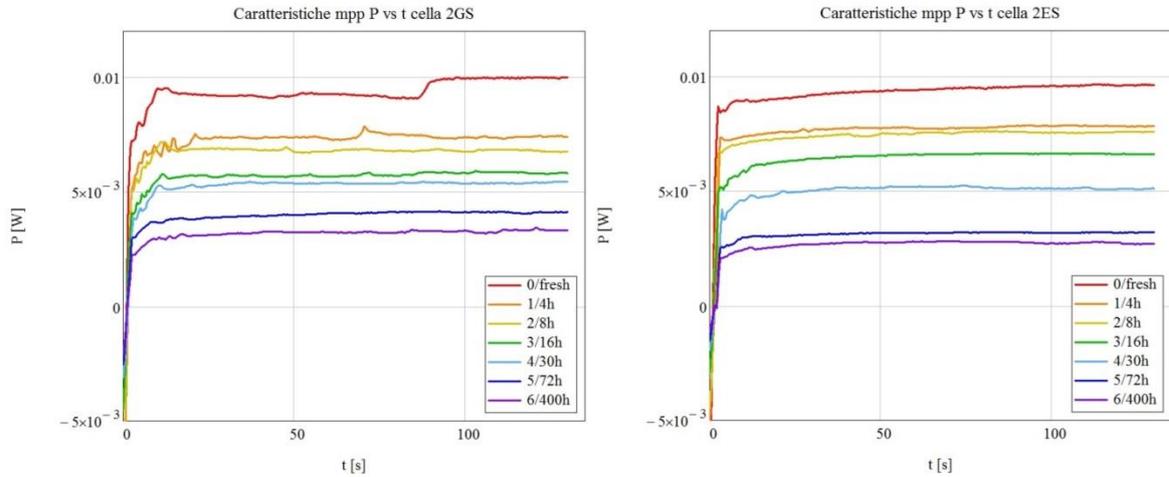


Figura 6.14: Caratteristiche d'inseguimento MPP, P_{max} vs t. A sinistra della cella 2GS; a destra della cella 2ES

6.3.2 Stima dei principali parametri al passare del tempo

# misura/ore	V_{oc} [V]	I_{sc} [mA]	J_{sc} [mA/cm ²]	P_{max} [mW/cm ²]	Fill Factor [%]	η [%]
0/fresh	0.970	16.627	15.835	9.967	64.882	9.492
1/4h	0.912	14.917	14.206	7.381	56.980	7.029
2/8h	0.904	14.736	14.034	6.788	53.482	6.465
3/16h	0.895	13.342	12.706	5.824	51.231	5.547
4/30h	0.894	13.095	12.471	5.375	48.213	5.119
5/72h	0.874	10.776	10.263	4.090	45.607	3.895
6/400h	0.875	8.945	8.519	3.312	44.415	3.155

Tabella V. PARAMETRI DELLA CELLA 2GS AL PASSARE DEL TEMPO DI STRESS

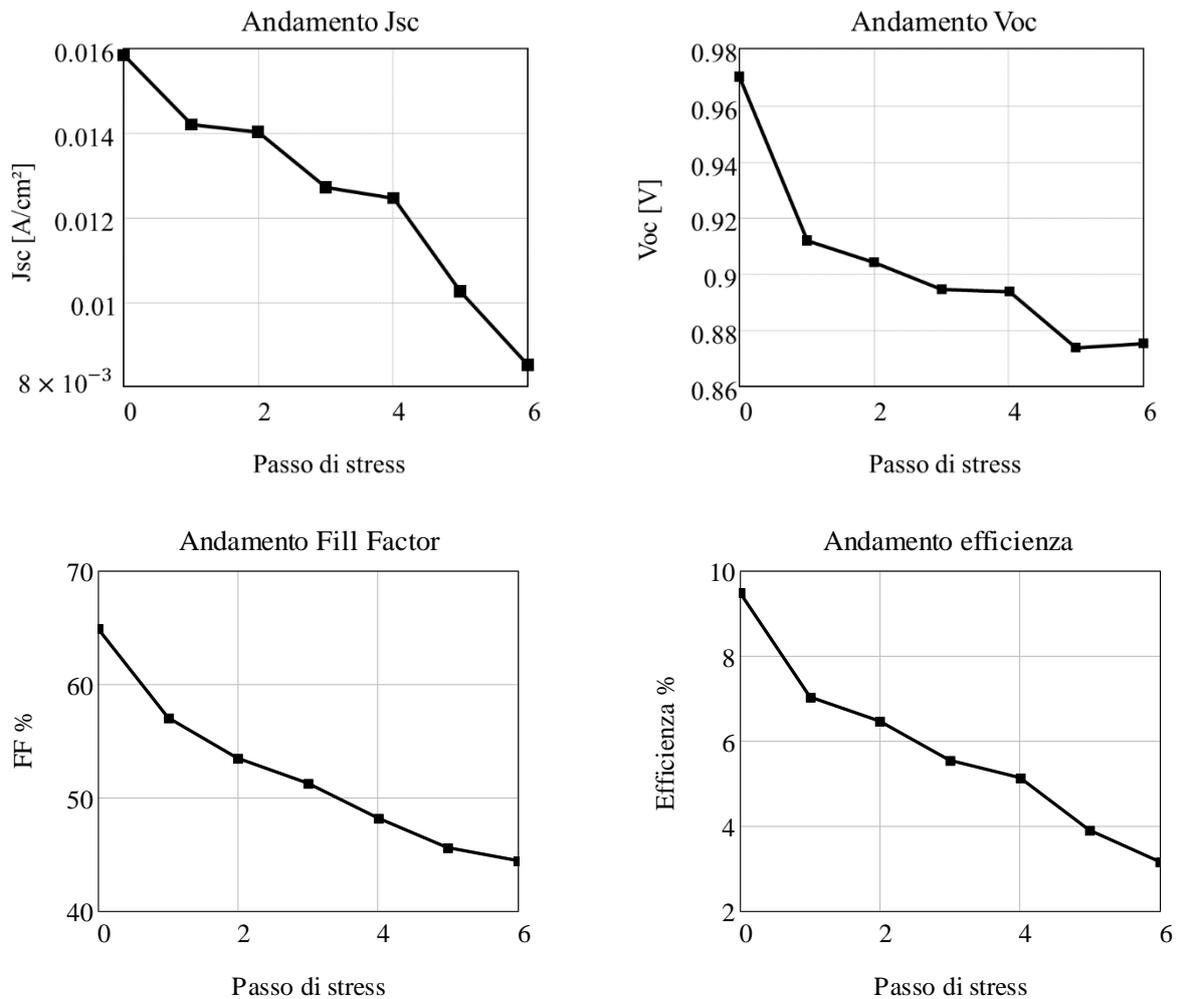


Figura 6.15: Variazione assoluta dei principali parametri corrispondenti alla cella 2GS: in particolare sono riportati gli andamenti della corrente di corto circuito J_{sc} , della tensione di circuito aperto V_{oc} , del Fill Factor e dell'efficienza η in funzione del passo di misura

# misura/ore	V _{oc} [V]	I _{sc} [mA]	J _{sc} [mA/cm ²]	P _{max} [mW/cm ²]	Fill Factor [%]	η [%]
0/fresh	0.942	17.880	17.029	9.616	59.963	9.158
1/4h	0.887	17.516	16.682	7.839	52.995	7.465
2/8h	0.875	17.245	16.424	7.560	52.599	7.200
3/16h	0.875	15.243	14.517	6.621	52.096	6.305
4/30h	0.877	13.247	12.617	5.095	46.058	4.852
5/72h	0.859	9.635	9.176	3.207	40.685	3.055
6/400h	0.865	8.366	7.968	2.745	39.819	2.615

Tabella W. PARAMETRI DELLA CELLA 2ES AL PASSARE DEL TEMPO DI STRESS

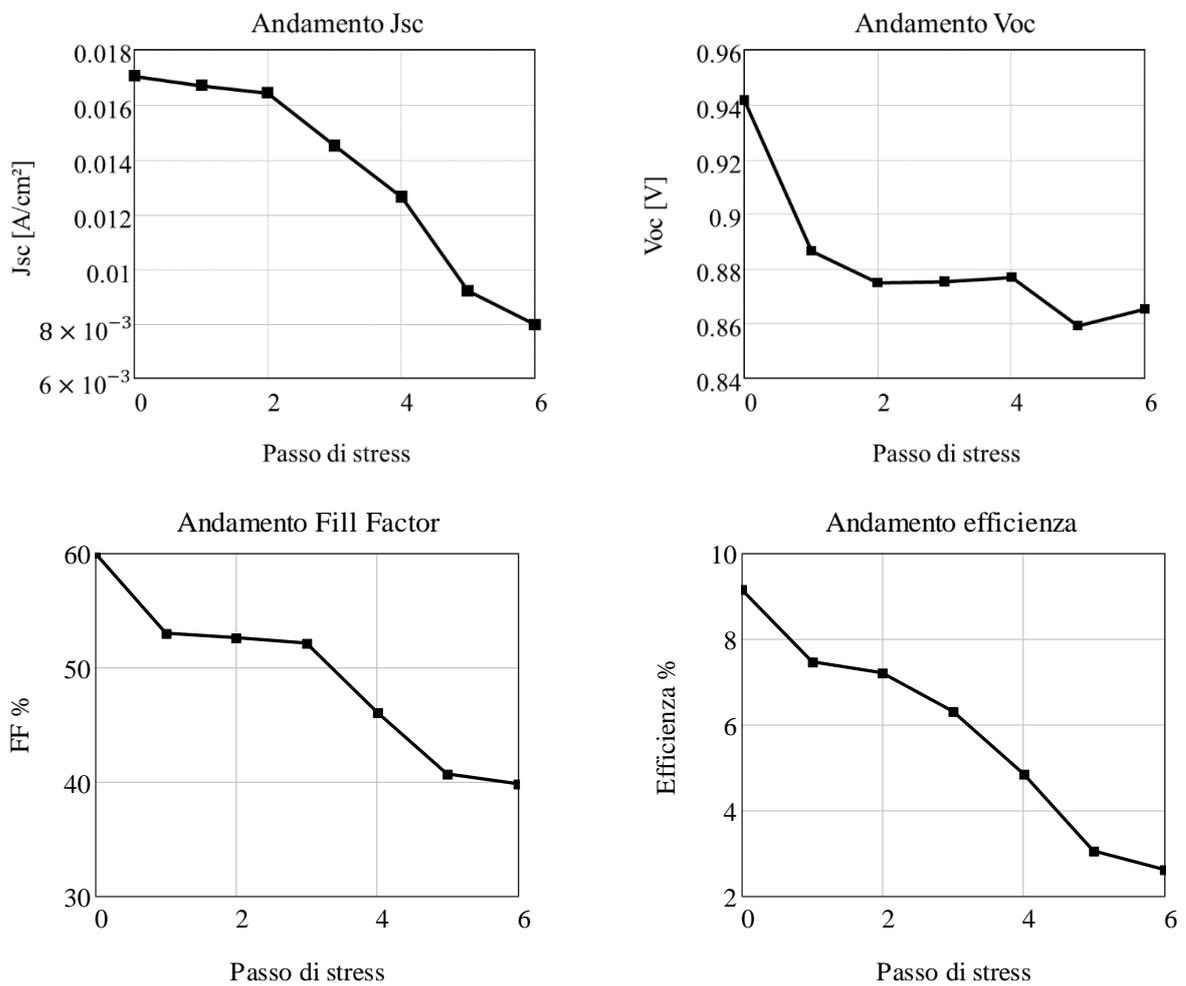


Figura 6.16: Variazione assoluta dei principali parametri corrispondenti alla cella 2ES: in particolare sono riportati gli andamenti della corrente di corto circuito J_{sc}, della tensione di circuito aperto V_{oc}, del Fill Factor e dell'efficienza η in funzione del passo di misura

6.4 3GS e 3ES: coppia conservata a 80°C

La coppia di celle solari 3GS e 3ES, è stata conservata in un forno incubatore alla temperatura di 80°C. E' stata dunque sottoposta a stress termico e, come tutte le altre, mantenuta al riparo dalla luce.

6.4.1 Curve ottenute dalle caratterizzazioni

Caratteristiche di ciclovoltammetria (serie di IV veloci)

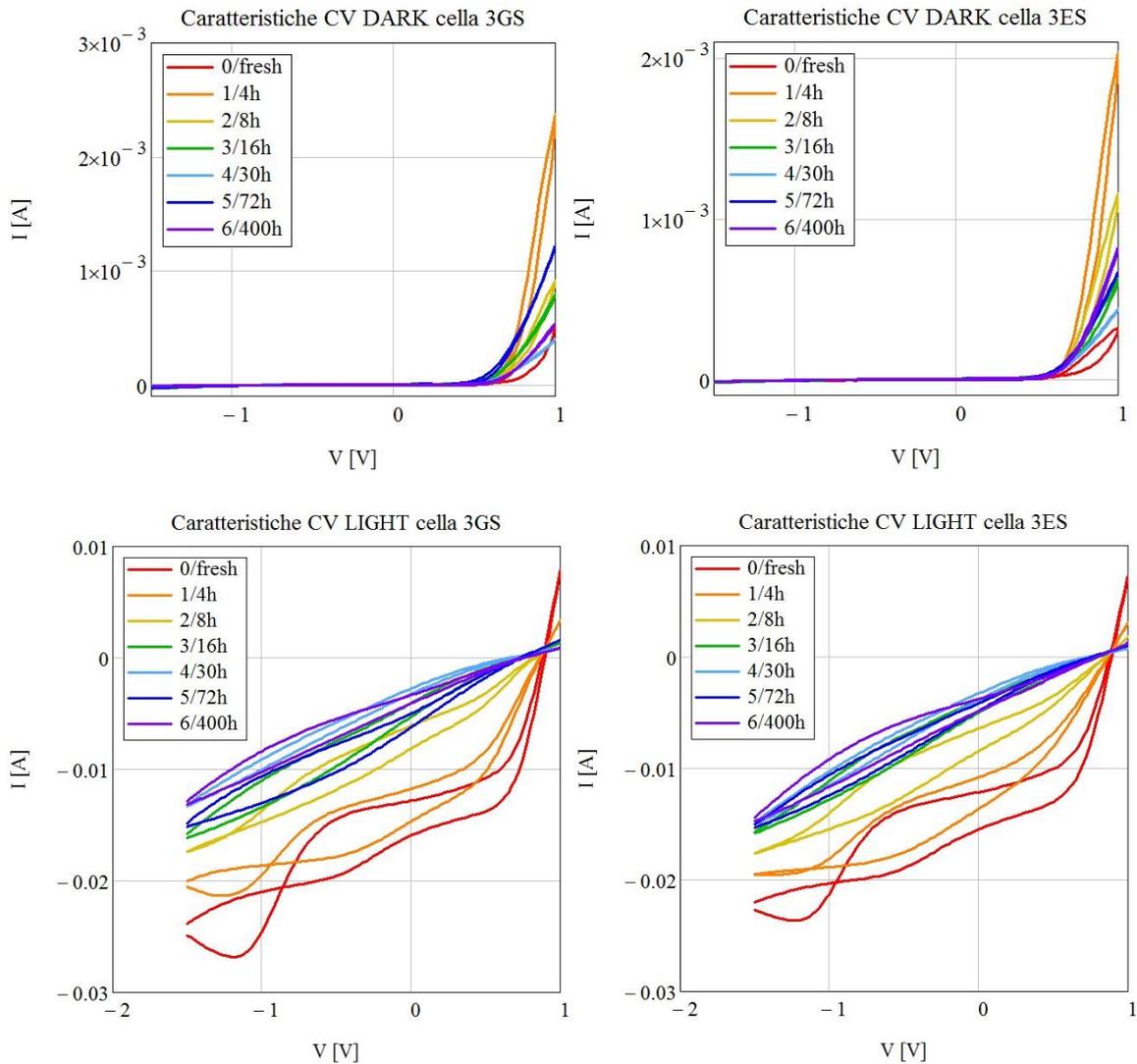


Figura 6.17: Caratteristiche di ciclovoltammetria al buio e con luce. A sinistra della cella 3GS; a destra della cella 3ES

Dalle curve CV con luce, all'aumentare delle ore di stress si ha una sorta di appiattimento delle caratteristiche, come se gli effetti delle resistenze parassite diventassero predominanti. Inoltre si ha una riduzione dei fenomeni di isteresi.

Caratteristiche OCVD

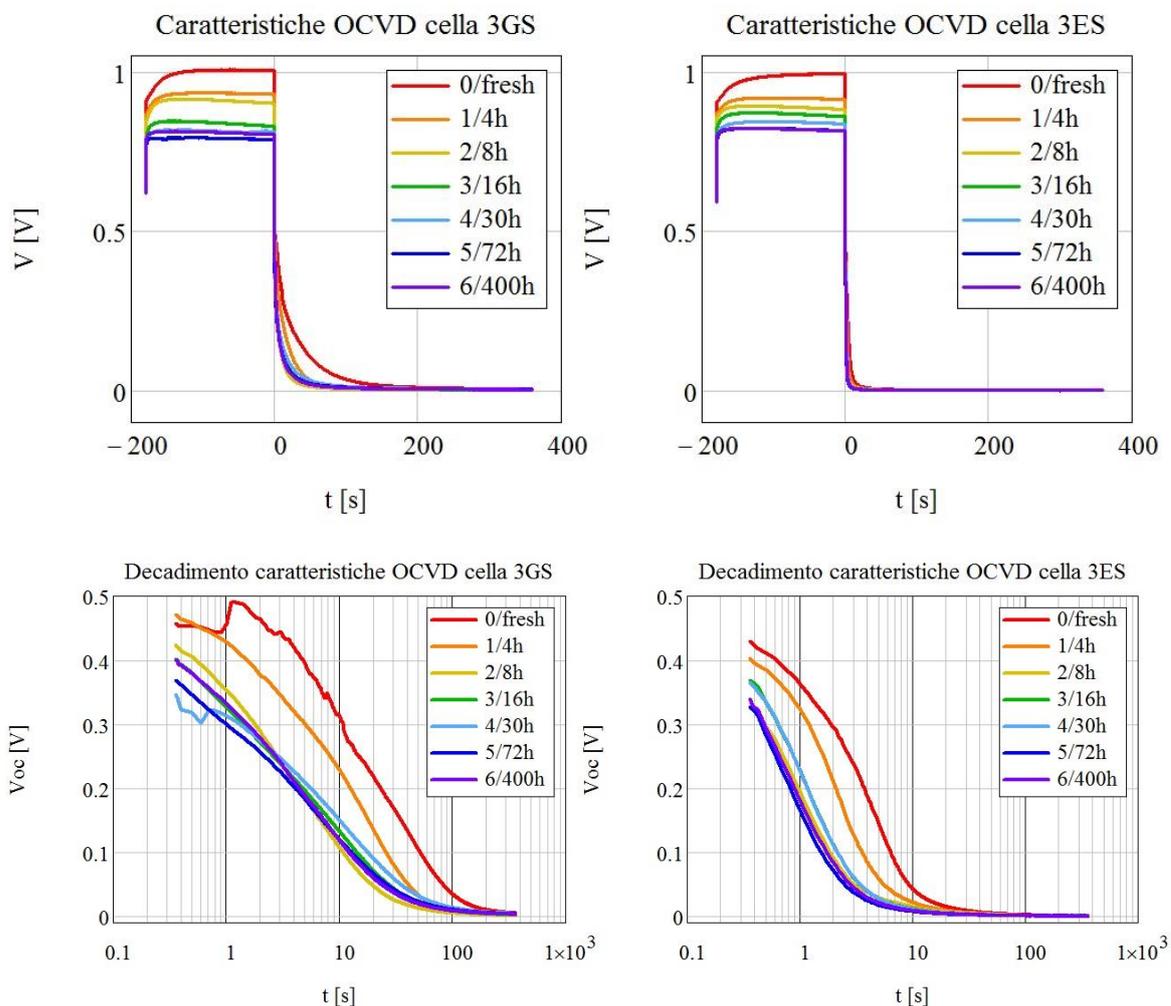


Figura 6.18: Caratteristiche OCVD complete e dettaglio del sensing in scala semilogaritmica. A sinistra della cella 3GS; a destra della cella 3ES

Per le caratteristiche OCVD complete si ha, al solito, il decadimento della V_{oc} .

Per le parti di decadimento, invece, si ha andamento meglio definito. Le curve, all'aumentare delle ore di stress si "abbassano" e, talvolta, diventano più ripide, perdendo la zona inizialmente meno inclinata (soprattutto per la PSC 3ES). Alcune delle curve di sensing per la cella 3GS presentano un andamento rumoroso.

Da queste curve si è poi stimato l'andamento del tempo di vita dei portatori τ_p , come descritto in precedenza.

Misura/Ore	τ_p [s] 3GS	τ_p [s] 3ES
0/fresh	4.22	4.24
1/4h	3.68	2.29
2/8h	2.80	0.942
3/16h	3.68	1.08
4/30h	0.36	1.01
5/72h	3.94	0.942
6/400h	3.68	0.88

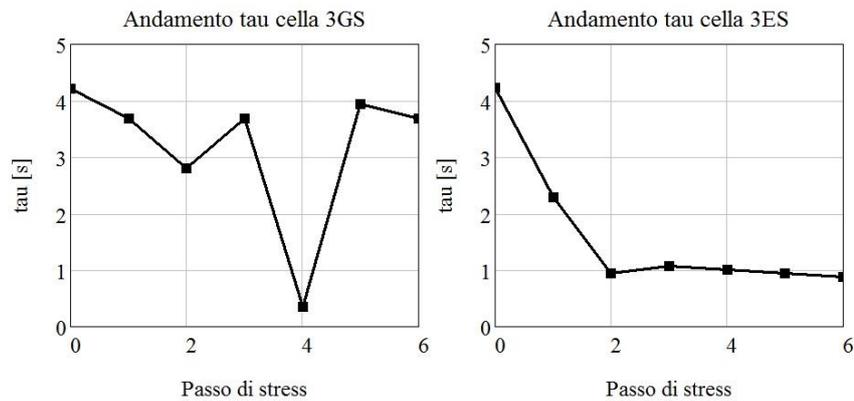


Figura 6.19: Andamento τ_p al passare del tempo. A sinistra della cella 3GS, a destra della 3ES

Come si può constatare, i due andamenti sono abbastanza differenti. Quello della PSC 3ES probabilmente è più plausibile. Per la cella 3GS, invece, si ha un andamento abbastanza costante su valori più elevati.

Caratteristiche CE

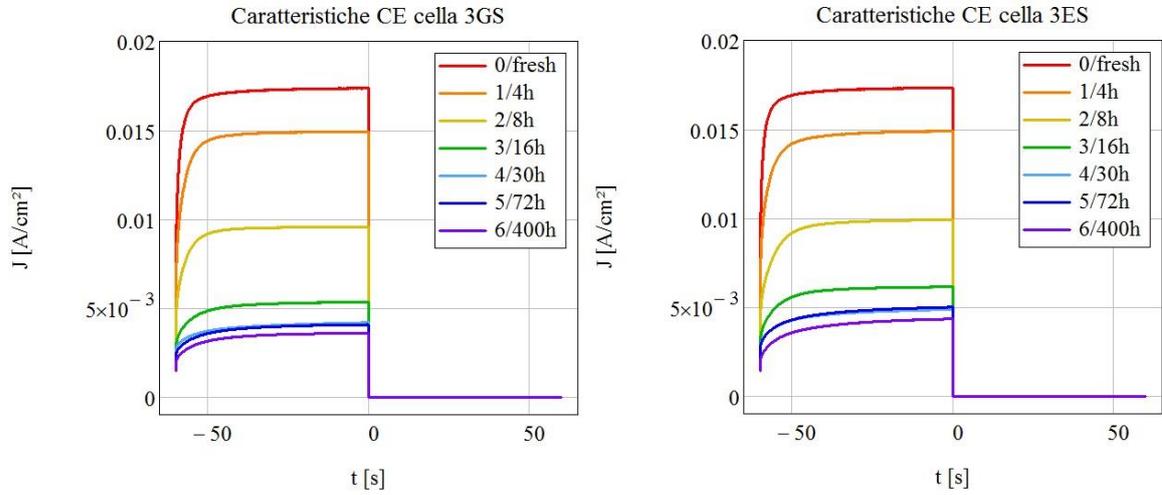


Figura 6.20: Caratteristiche di charge extraction. A sinistra della cella 3GS; a destra della cella 3ES

Caratteristiche di inseguimento MPP

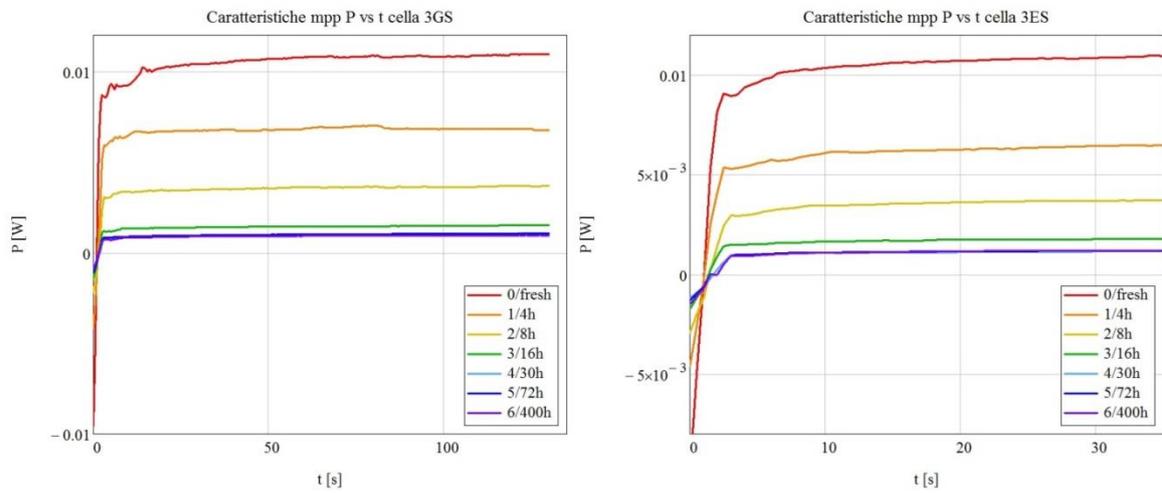


Figura 6.21: Caratteristiche d'inseguimento MPP, P_{max} vs t. A sinistra della cella 3GS; a destra della cella 3ES

6.4.2 Stima dei principali parametri al passare del tempo

# misura/ore	V _{oc} [V]	I _{sc} [mA]	J _{sc} [mA/cm ²]	P _{max} [mW/cm ²]	Fill Factor [%]	η [%]
0/fresh	1.005	18.227	17.359	10.894	62.453	10.375
1/4h	0.929	15.642	14.897	6.815	49.243	6.491
2/8h	0.901	10.025	9.547	3.643	42.364	3.470
3/16h	0.829	5.604	5.337	1.490	33.685	1.419
4/30h	0.812	4.386	4.177	1.081	31.872	1.030
5/72h	0.787	4.271	4.067	1.078	33.703	1.027
6/400h	0.803	3.761	3.582	0.976	33.914	0.929

Tabella X. PARAMETRI DELLA CELLA 3GS AL PASSARE DEL TEMPO DI STRESS

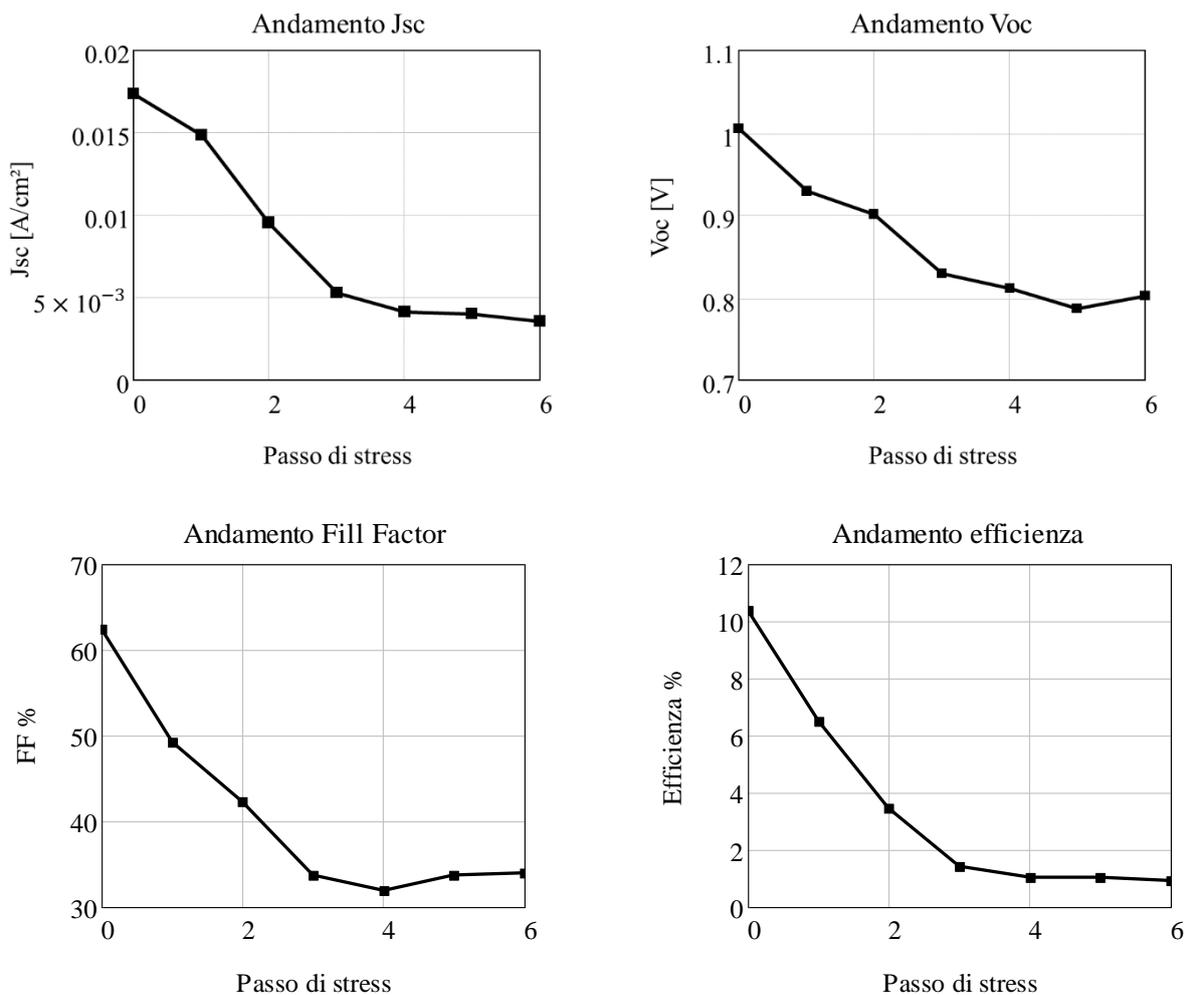


Figura 6.22: Variazione assoluta dei principali parametri corrispondenti alla cella 3GS: in particolare sono riportati gli andamenti della corrente di corto circuito J_{sc}, della tensione di circuito aperto Voc, del Fill Factor e dell'efficienza η in funzione del passo di misura

# misura/ore	V _{oc} [V]	I _{sc} [mA]	J _{sc} [mA/cm ²]	P _{max} [mW/cm ²]	Fill Factor [%]	η [%]
0/fresh	0.994	18.196	17.330	11.207	65.090	10.673
1/4h	0.913	15.637	14.893	6.867	50.508	6.540
2/8h	0.882	10.406	9.910	3.879	44.400	3.694
3/16h	0.860	6.445	6.138	1.921	36.398	1.829
4/30h	0.836	5.114	4.870	1.308	32.098	1.245
5/72h	0.815	5.248	4.998	1.338	32.860	1.275
6/400h	0.814	4.551	4.334	1.334	37.817	1.270

Tabella Y. PARAMETRI DELLA CELLA 3ES AL PASSARE DEL TEMPO DI STRESS

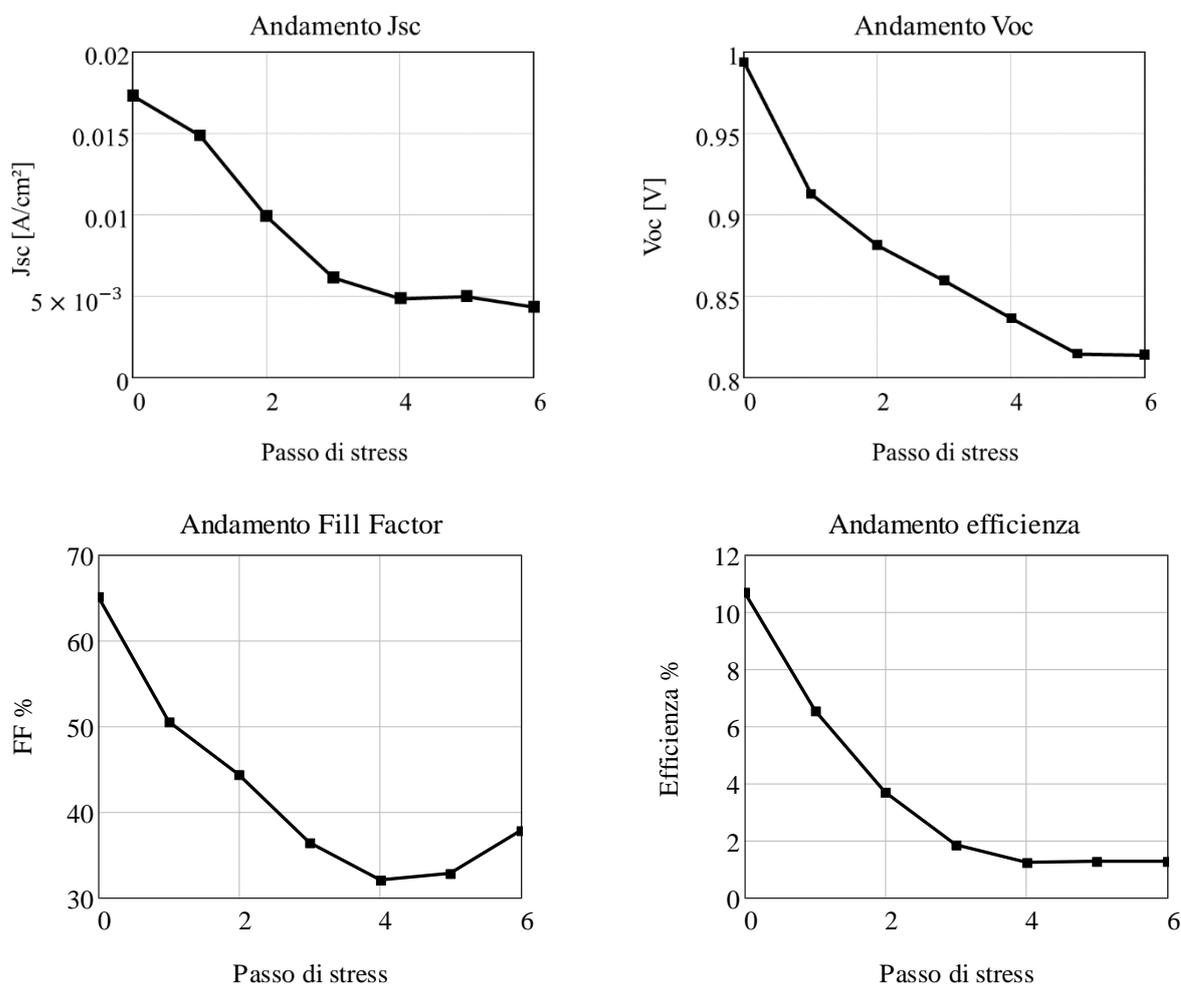


Figura 6.23: Variazione assoluta dei principali parametri corrispondenti alla cella 3ES: in particolare sono riportati gli andamenti della corrente di corto circuito J_{sc}, della tensione di circuito aperto V_{oc}, del Fill Factor e dell'efficienza η in funzione del passo di misura

6.5 4GS e 4ES: coppia conservata a 100°C

La coppia di celle solari 4GS e 4ES, è stata conservata in un forno incubatore alla temperatura di 100°C. E' stata dunque sottoposta a stress termico e, come tutte le altre, mantenuta al riparo dalla luce.

6.5.1 Curve ottenute dalle caratterizzazioni

Caratteristiche di ciclovoltammetria (serie di IV veloci)

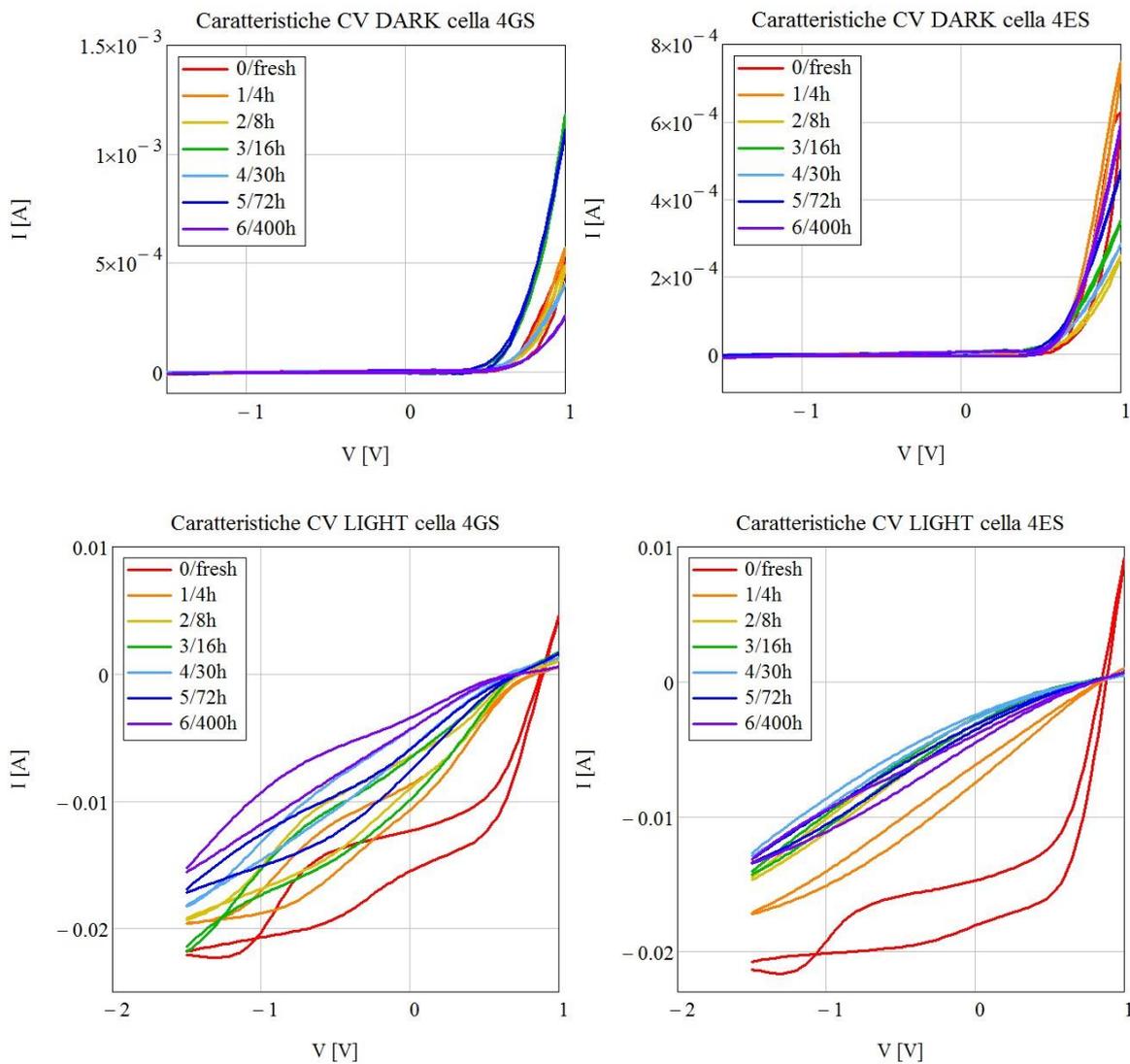


Figura 6.24: Caratteristiche di ciclovoltammetria al buio e con luce. A sinistra della cella 4GS; a destra della cella 4ES

Anche in questo caso, si ha un appiattimento delle curve ed una riduzione dell'isteresi, all'aumentare del tempo di stress. Fenomeno che sembra più accentuato nella PSC con edge sealing.

Caratteristiche OCVD

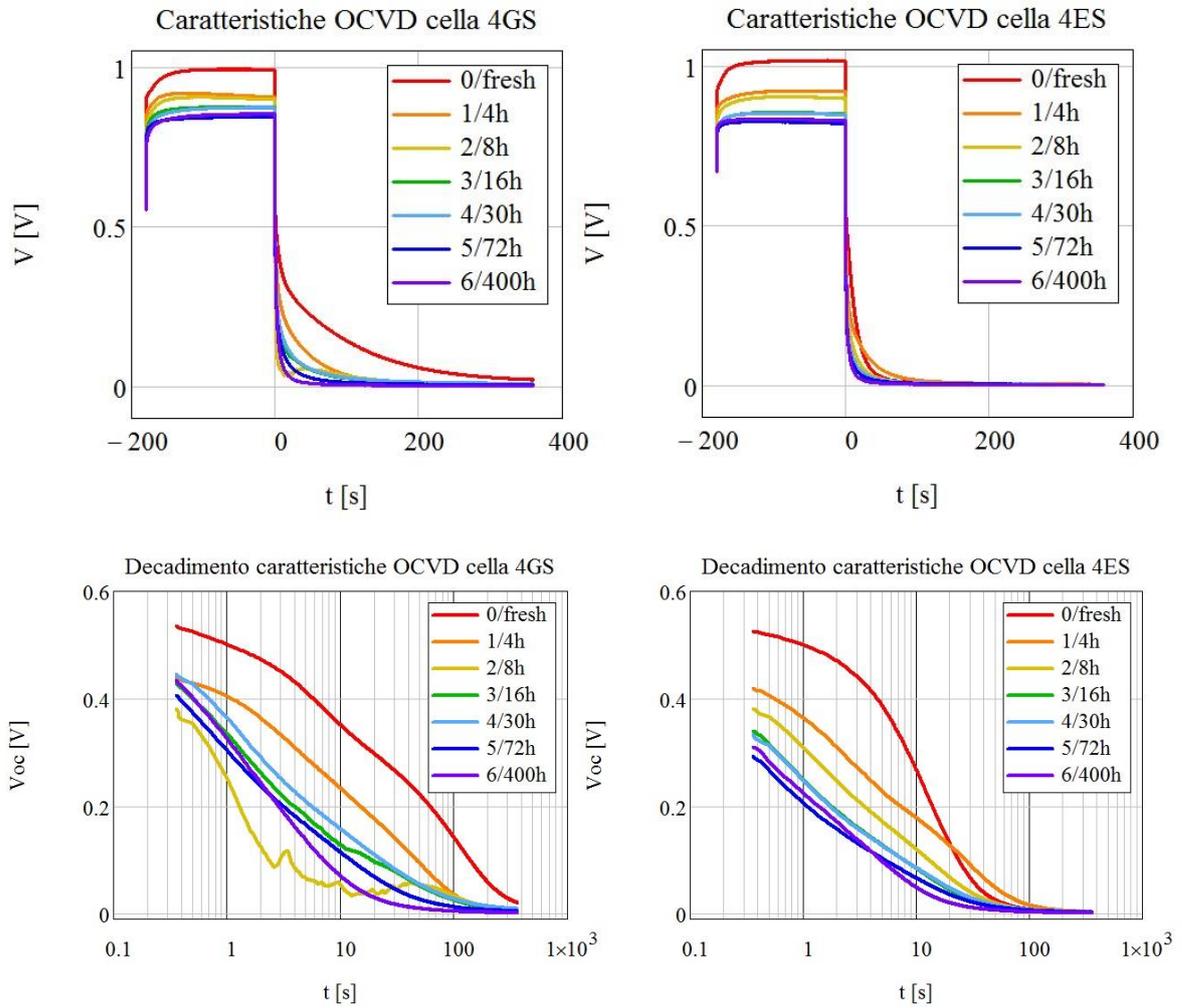


Figura 6.25: Caratteristiche OCVD complete e dettaglio del sensing in scala semilogaritmica. A sinistra della cella 4GS; a destra della cella 4ES

In entrambi i casi, si ha una diminuzione del potenziale di partenza del decadimento, con andamento abbastanza definito.

Da queste curve si è poi stimato l'andamento del tempo di vita dei portatori τ_p , come descritto in precedenza.

Misura/Ore	τ_p [s] 4GS	τ_p [s] 4ES
0/fresh	4.22	4.54
1/4h	3.68	2.29
2/8h	1.32	1.01
3/16h	1.15	0.88
4/30h	1.15	0.82
5/72h	0.76	0.48
6/400h	0.94	0.48

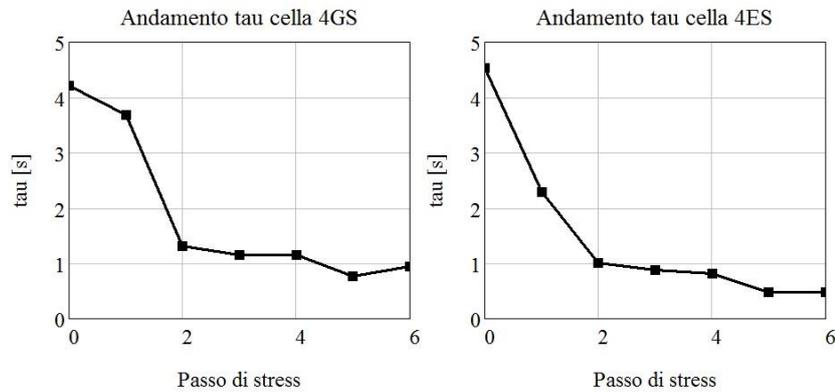


Figura 6.26: Andamento τ_p al passare del tempo. A sinistra cella 4GS, a destra 4ES

Entrambe le celle fotovoltaiche presentano un tempo di vita, nel complesso, decrescente al passare del tempo.

Caratteristiche CE

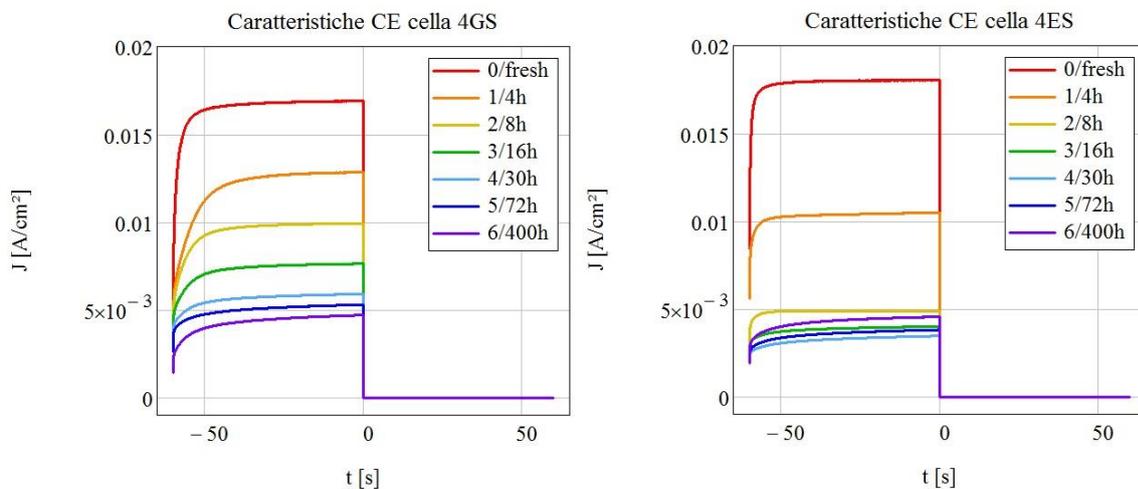


Figura 6.27: Caratteristiche di charge extraction. A sinistra della cella 4GS; a destra della cella 4ES

Caratteristiche di inseguimento MPP

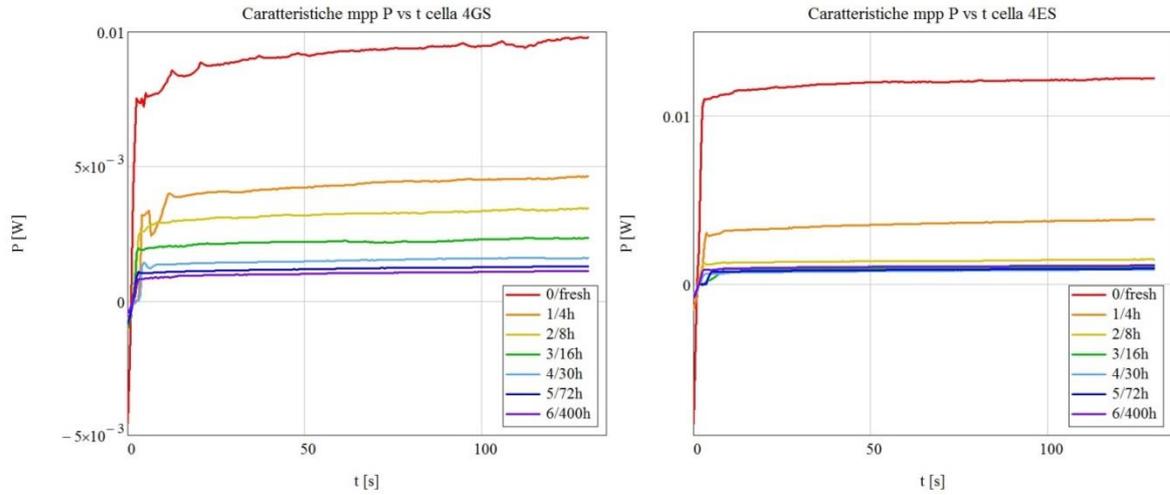


Figura 6.28: Caratteristiche d'inseguimento MPP, P_{max} vs t. A sinistra della cella 4GS; a destra della cella 4ES

6.5.2 Stima dei principali parametri al passare del tempo

# misura/ore	V_{oc} [V]	I_{sc} [mA]	J_{sc} [mA/cm ²]	P_{max} [mW/cm ²]	Fill Factor [%]	η [%]
0/fresh	0.991	17.749	16.904	9.615	57.388	9.157
1/4h	0.905	13.476	12.835	4.544	39.138	4.328
2/8h	0.898	10.417	9.921	3.378	37.938	3.218
3/16h	0.873	8.008	7.627	2.327	34.952	2.216
4/30h	0.873	6.199	5.904	1.599	31.038	1.523
5/72h	0.843	5.557	5.292	1.282	28.742	1.221
6/400h	0.852	4.932	4.697	1.106	27.635	1.054

Tabella Z. PARAMETRI DELLA CELLA 4GS AL PASSARE DEL TEMPO DI STRESS

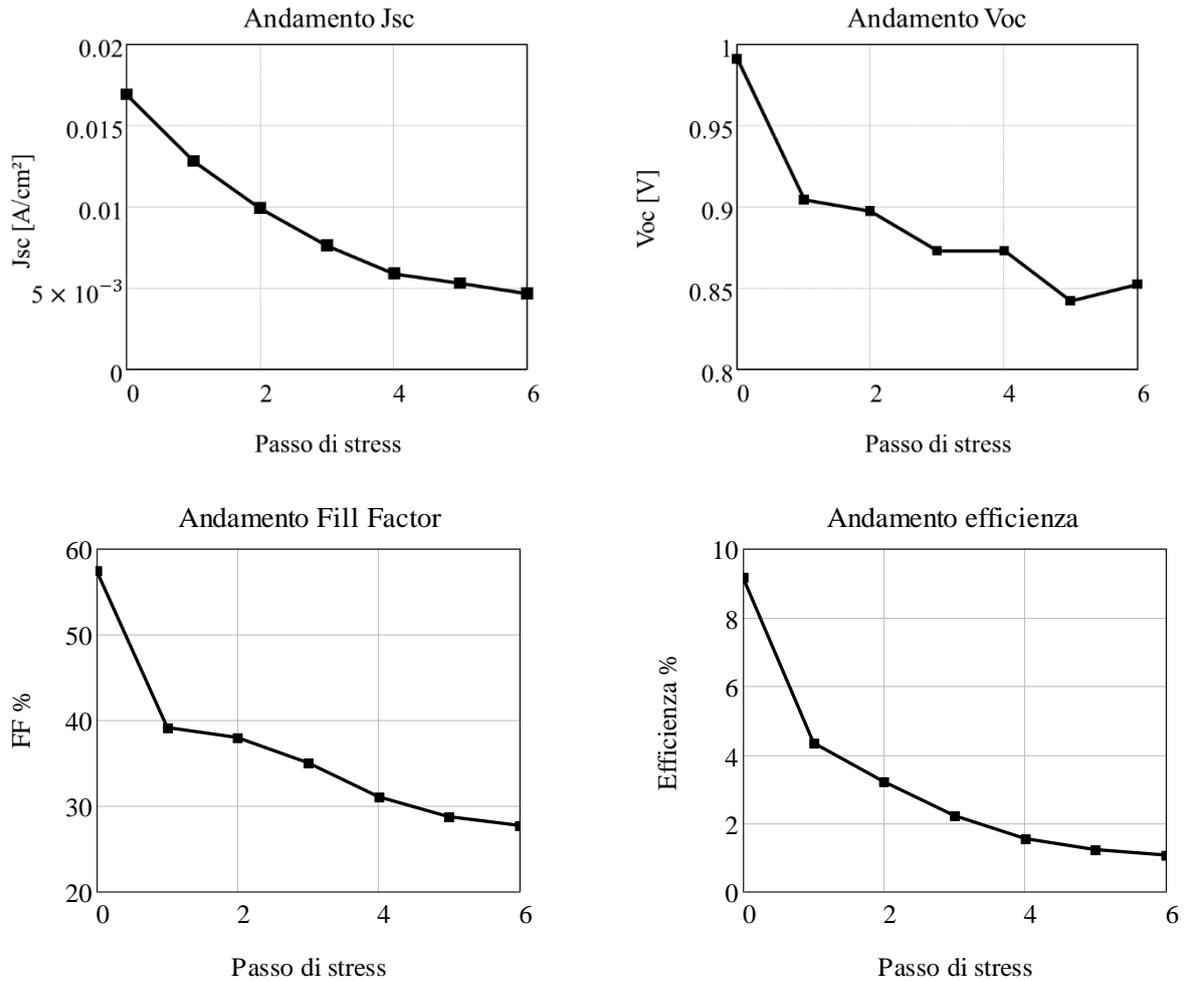


Figura 6.29: Variazione assoluta dei principali parametri corrispondenti alla cella 4GS: in particolare sono riportati gli andamenti della corrente di corto circuito J_{sc} , della tensione di circuito aperto V_{oc} , del Fill Factor e dell'efficienza η in funzione del passo di misura

# misura/ore	V_{oc} [V]	I_{sc} [mA]	J_{sc} [mA/cm ²]	P_{max} [mW/cm ²]	Fill Factor [%]	η [%]
0/fresh	1.016	18.926	18.025	12.184	66.529	11.604
1/4h	0.920	11.012	10.488	3.773	39.120	3.594
2/8h	0.897	5.119	4.875	1.465	33.490	1.395
3/16h	0.848	4.119	3.999	1.033	30.468	0.984
4/30h	0.847	3.634	3.461	0.856	23.203	0.815
5/72h	0.819	4.000	3.810	0.92	29.460	0.876
6/400h	0.828	4.779	4.551	1.115	29.575	1.062

Tabella AA. PARAMETRI DELLA CELLA 4ES AL PASSARE DEL TEMPO DI STRESS

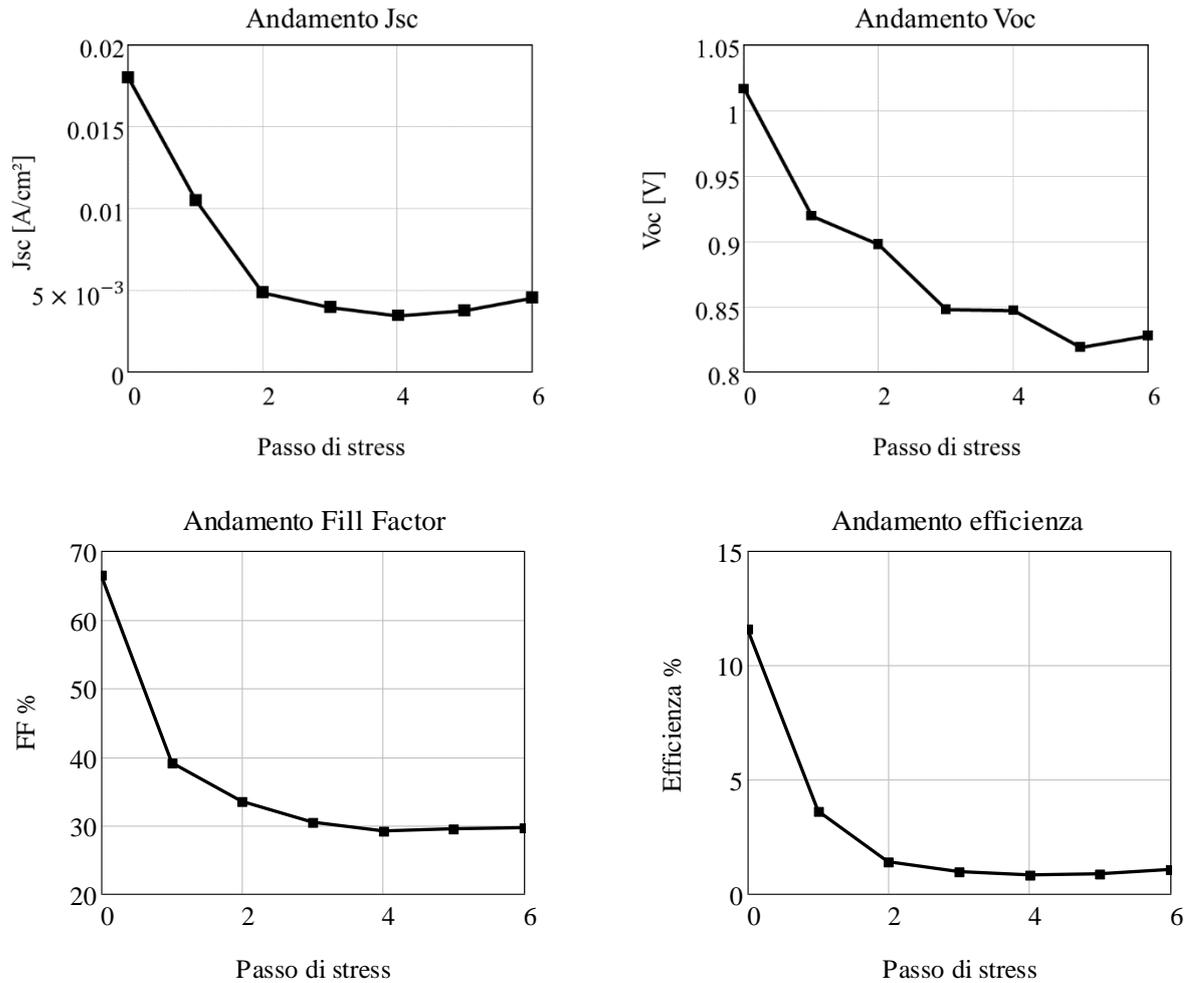


Figura 6.30: Variazione assoluta dei principali parametri corrispondenti alla cella 4ES: in particolare sono riportati gli andamenti della corrente di corto circuito J_{sc} , della tensione di circuito aperto V_{oc} , del Fill Factor e dell'efficienza η in funzione del passo di misura

6.6 5GS e 5ES: coppia conservata a temperatura ambiente

La coppia di celle solari 5GS e 5ES non è stata sottoposta a stress termico. Infatti è stata conservata a temperatura ambiente, quindi circa 25°C e, come tutte le altre, al riparo dalla luce.

6.6.1 Curve ottenute dalle caratterizzazioni

Caratteristiche di ciclovoltammetria (serie di IV veloci)

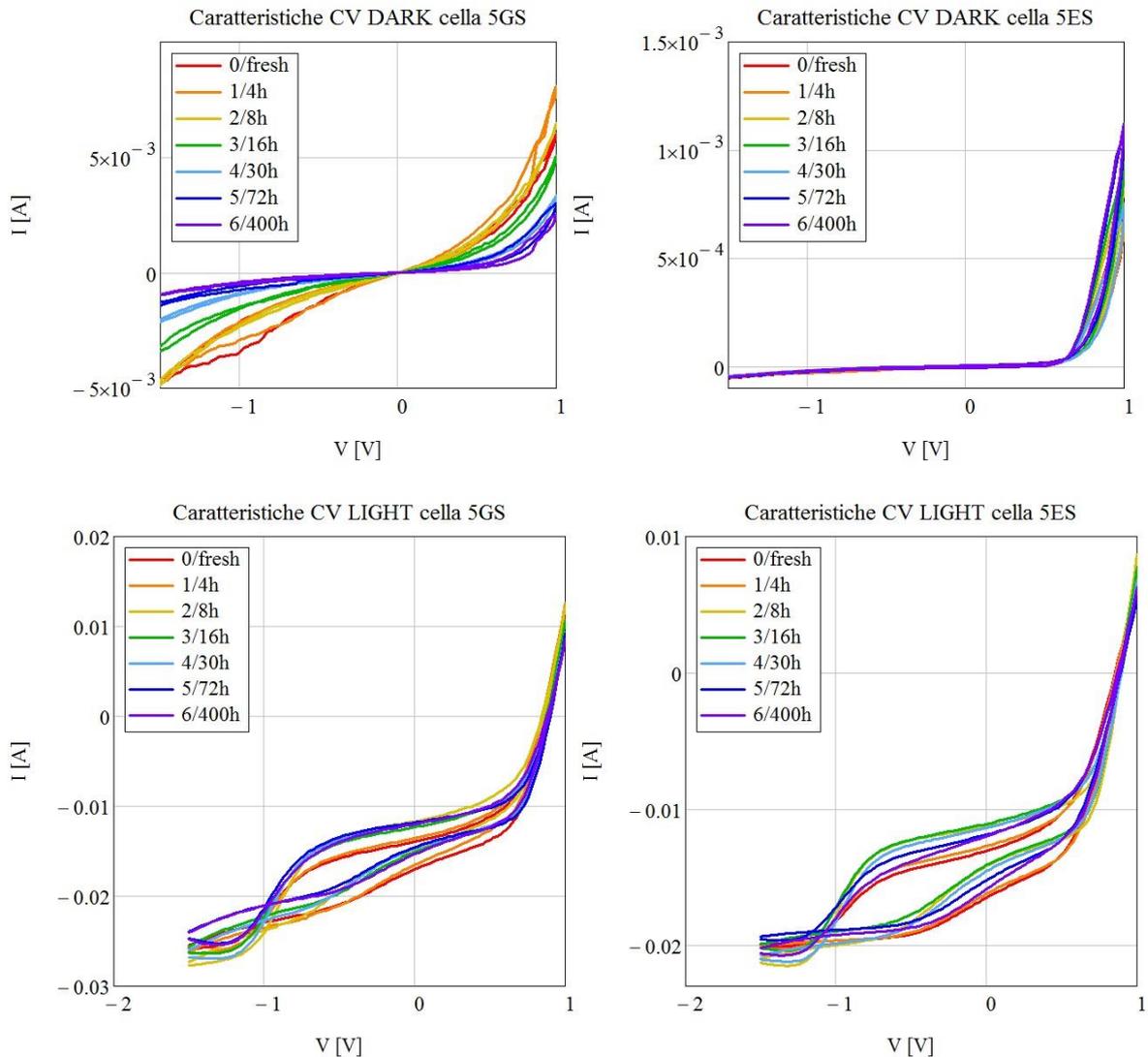


Figura 6.31: Caratteristiche di ciclovoltammetria al buio e con luce. A sinistra della cella 5GS; a destra della cella 5ES

Il comportamento delle curve CV al buio della PSC 5GS, è diverso da quanto visto per tutte le altre celle. Esso presenta correnti più elevate, oltre che a fenomeni di isteresi, in entrambe le polarizzazioni, diretta ed inversa.

Nelle caratteristiche con luce si può notare un comportamento simile per entrambi i tipi di sealing, con il particolare che sembra esserci più isteresi nella cella con edge sealing.

Caratteristiche OCVD

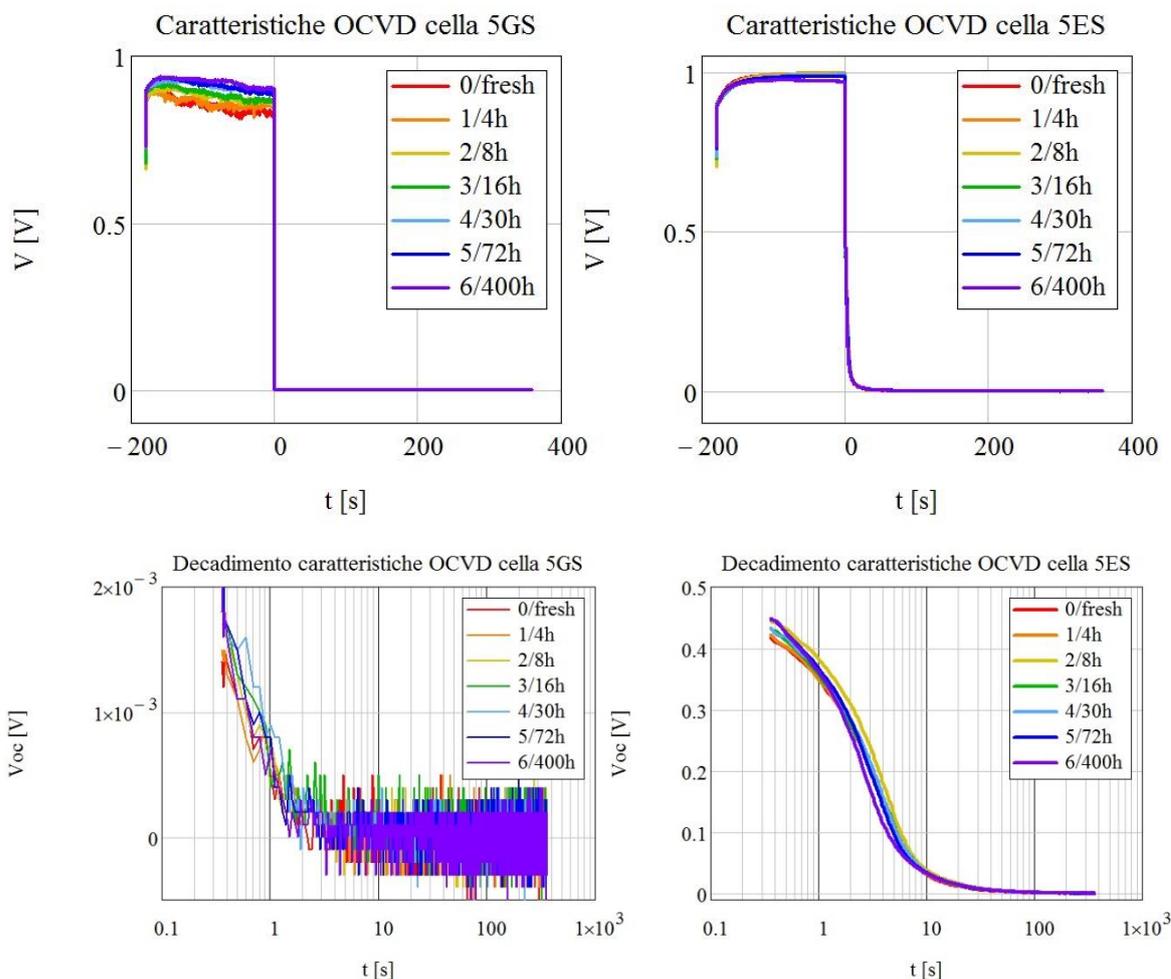


Figura 6.32: Caratteristiche OCVD complete e dettaglio del sensing in scala semilogaritmica. A sinistra della cella 5GS; a destra della cella 5ES

La cella 5GS presenta delle caratteristiche molto rumorose, ed alquanto anomale. Infatti, con il passare del tempo, la V_{oc} sembra aumentare. Inoltre, per le curve del decadimento, si ha una discesa molto brusca e un potenziale da cui comincia il sensing rilevato molto basso. Conseguentemente, le curve di sensing, sono molto più affette dal rumore di fondo.

Da queste curve, per quanto possa essere significativo per la PSC 5GS, si è poi stimato l'andamento del tempo di vita dei portatori τ_p , come descritto in precedenza.

Misura/Ore	τ_p [s] 5GS	τ_p [s] 5ES
0/fresh	0.94	4.24
1/4h	0.44	4.24
2/8h	0.44	4.24
3/16h	0.88	3.96
4/30h	0.36	3.96
5/72h	0.47	3.01
6/400h	0.36	2.63

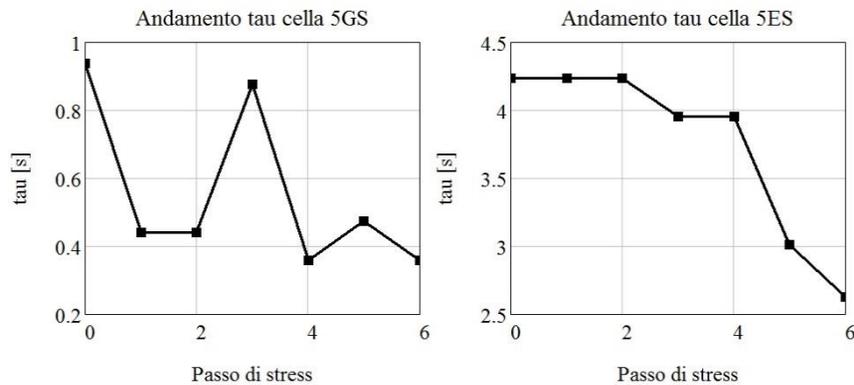


Figura 6.33: Andamento τ_p al passare del tempo. A sinistra della cella 5GS, a destra della 5ES

Per la PSC 5GS è stato possibile stimare i tempi di vita, solo grazie all'elaborazione successiva con il fit e lo smooth delle curve di decadimento. Questo in quanto, come si è potuto constatare dalle figure precedenti, le curve erano assolutamente rumorose. La stima è dunque ancora più grossolana di quanto è avvenuto per le altre PSC, ma comunque, mostra il fatto che il decadimento è molto più veloce che negli altri casi.

La PSC 5ES, d'altro canto, presenta un tempo di vita nel complesso, decrescente al passare del tempo.

Caratteristiche CE

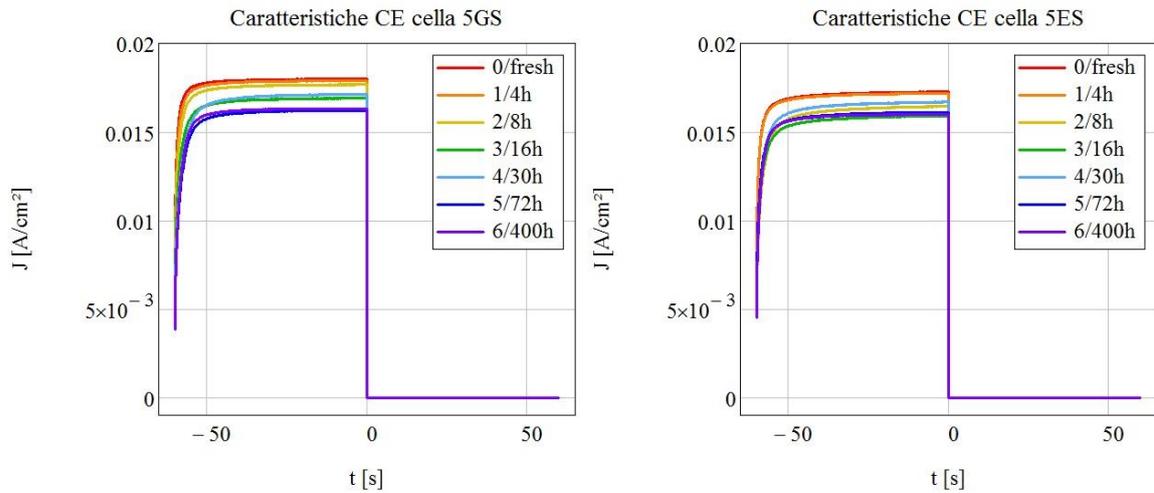


Figura 6.34: Caratteristiche di charge extraction. A sinistra della cella 5GS; a destra della cella 5ES

Caratteristiche di inseguimento MPP

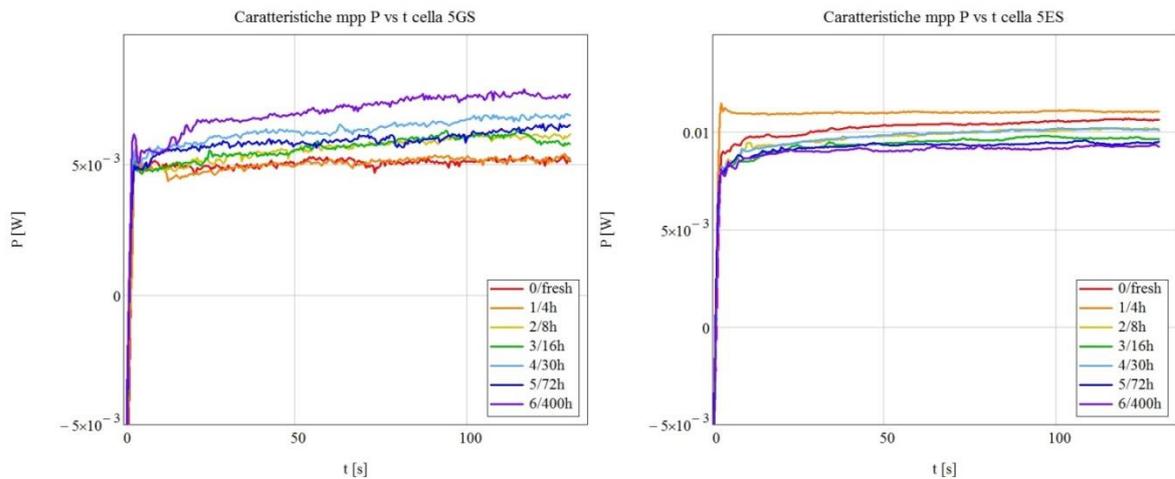


Figura 6.35: Caratteristiche d'inseguimento MPP, P_{max} vs t. A sinistra della cella 5GS; a destra della cella 5ES

Le caratteristiche della PSC 5GS, nuovamente, presentano un andamento anomalo, in quanto la P_{max} cresce al passare del tempo. Inoltre, anche a causa del valore minore delle P_{max} raggiunte, presentano più rumore.

6.6.2 Stima dei principali parametri al passare del tempo

# misura/ore	V_{oc} [V]	I_{sc} [mA]	J_{sc} [mA/cm ²]	P_{max} [mW/cm ²]	Fill Factor [%]	η [%]
0/fresh	0.829	18.875	17.976	5.171	34.703	4.925
1/4h	0.848	18.777	17.883	5.192	34.257	4.945
2/8h	0.863	18.550	17.667	6.077	39.838	5.788
3/16h	0.869	17.745	16.900	6.025	41.035	5.738
4/30h	0.869	17.980	17.124	6.820	44.443	6.495
5/72h	0.887	17.021	16.210	6.337	44.077	6.035
6/400h	0.901	17.120	16.305	7.657	52.128	7.292

Tabella BB. PARAMETRI DELLA CELLA 5GS AL PASSARE DEL TEMPO

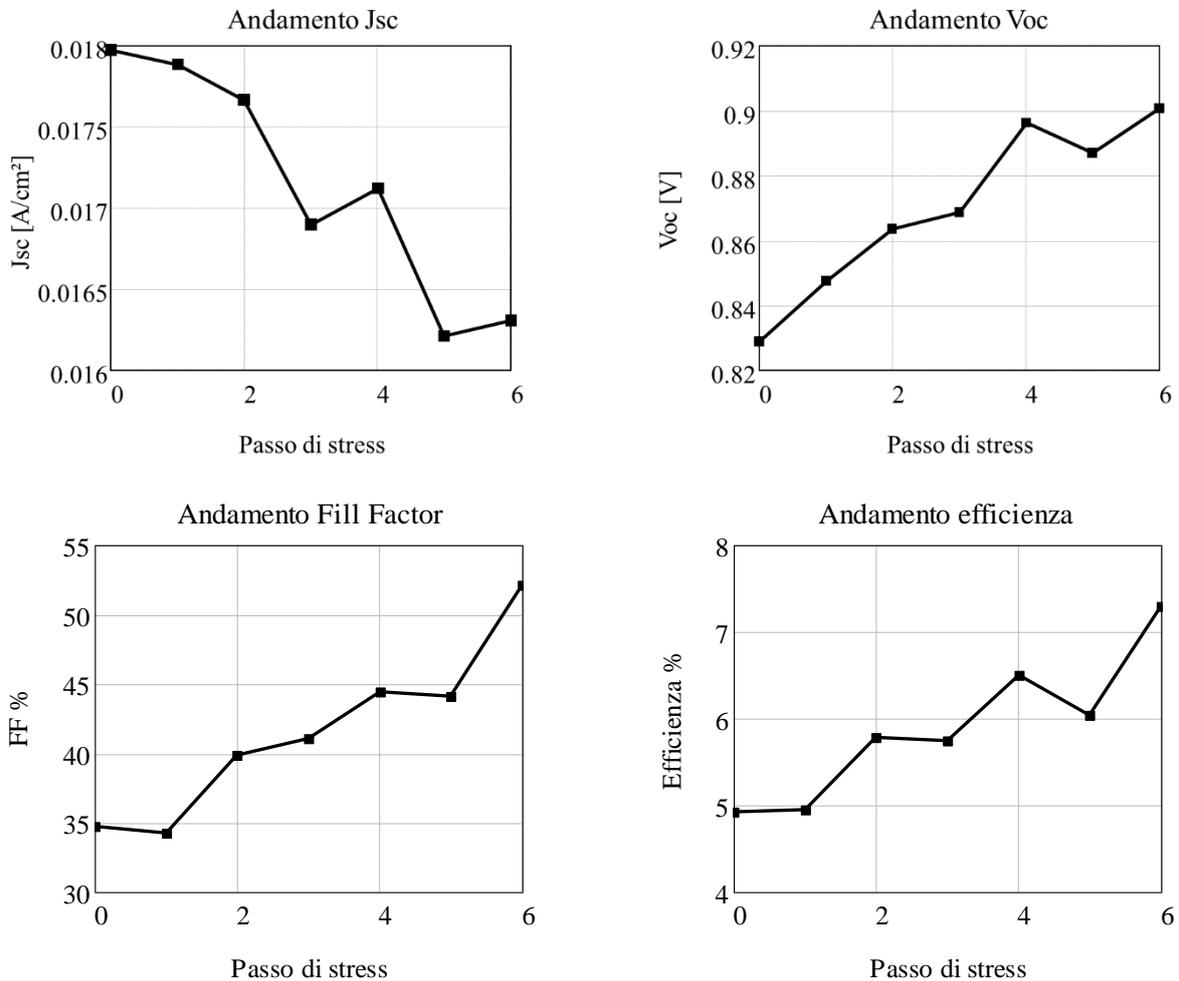


Figura 6.36: Variazione assoluta dei principali parametri corrispondenti alla cella 5GS: in particolare sono riportati gli andamenti della corrente di corto circuito J_{sc} , della tensione di circuito aperto V_{oc} , del Fill Factor e dell'efficienza η in funzione del passo di misura

Anche in questo caso, il comportamento della maggior parte dei parametri della cella 5GS, presenta un andamento anomalo; infatti tende ad avere un andamento crescente all'aumentare delle ore di conservazione.

# misura/ore	V _{oc} [V]	I _{sc} [mA]	J _{sc} [mA/cm ²]	P _{max} [mW/cm ²]	Fill Factor [%]	η [%]
0/fresh	0.993	18.116	17.254	10.611	61.935	10.105
1/4h	0.996	18.039	17.180	11.062	64.621	10.536
2/8h	0.994	17.258	16.436	10.144	62.112	9.661
3/16h	0.989	16.695	15.900	9.684	61.552	9.223
4/30h	0.992	17.517	16.683	10.156	61.362	9.673
5/72h	0.986	16.909	16.103	9.444	59.484	8.944
6/400h	0.970	16.770	15.971	9.261	59.752	8.820

Tabella CC. PARAMETRI DELLA CELLA 5ES AL PASSARE DEL TEMPO

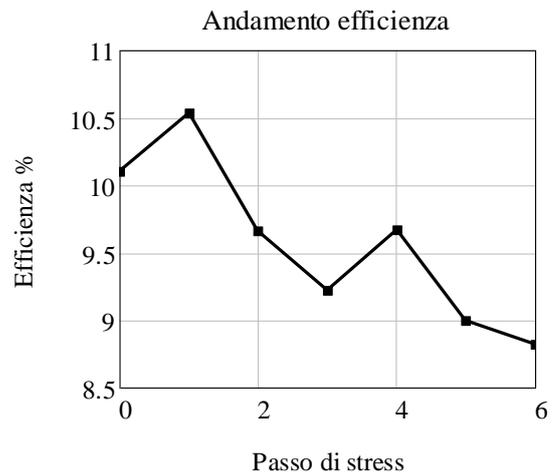
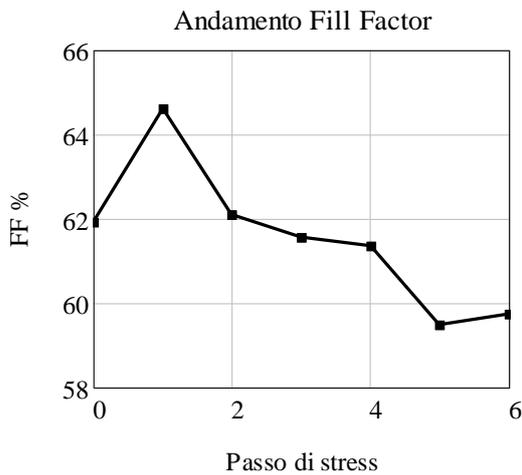
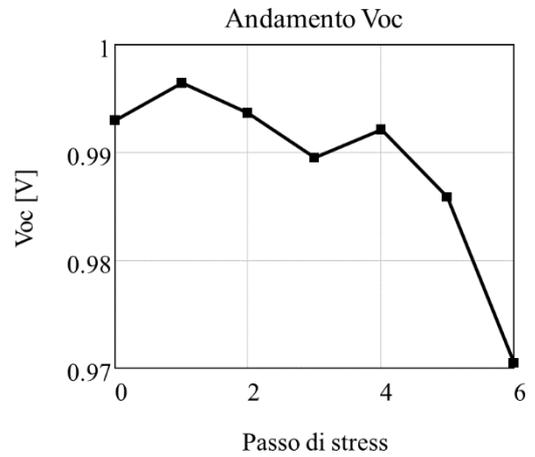
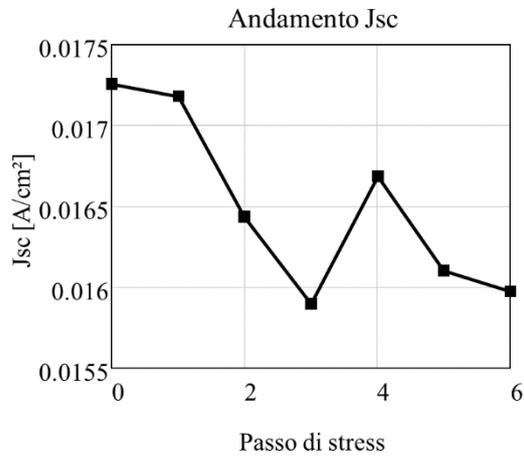


Figura 6.37: Variazione assoluta dei principali parametri corrispondenti alla cella 5ES: in particolare sono riportati gli andamenti della corrente di corto circuito J_{sc}, della tensione di circuito aperto V_{oc}, del Fill Factor e dell'efficienza η in funzione del passo di misura

6.7 Confronto e osservazioni complessive

Come anticipato, in questo paragrafo si effettuerà un confronto tra tutte le celle fotovoltaiche caratterizzate del secondo gruppo. Ciò sarà effettuato, mediante la valutazione delle variazioni dei parametri di ciascuna PSC, normalizzati al valore iniziale prima della conservazione o stress, ovvero a cella "fresh".

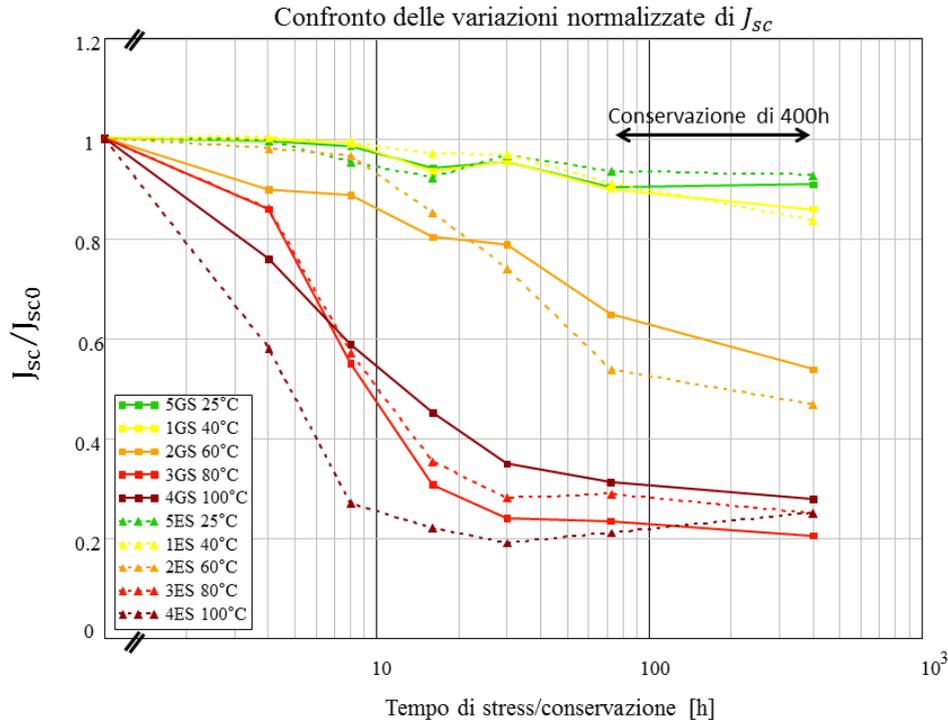


Figura 6.38: Variazioni di J_{sc} di tutte le PSC del secondo set, normalizzate al valore iniziale "fresh". Le linee continue sono per le GS-PSC, quelle tratteggiate sono per le ES-PSC

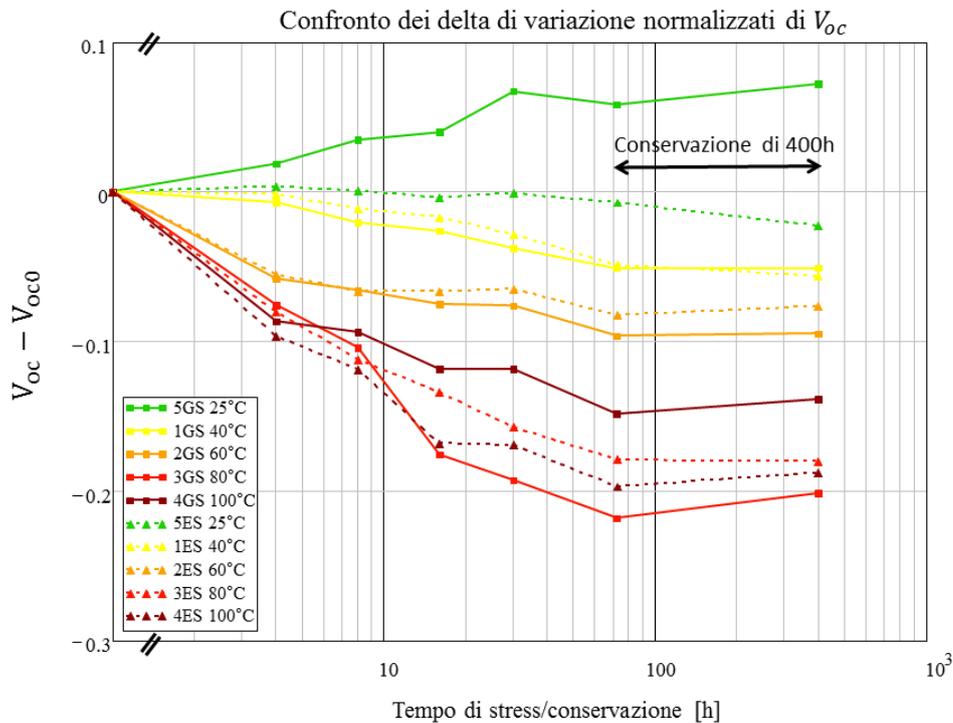


Figura 6.39: Variazioni di V_{oc} di tutte le PSC del secondo set, normalizzate al valore iniziale "fresh". Le linee continue sono per le GS-PSC, quelle tratteggiate sono per le ES-PSC

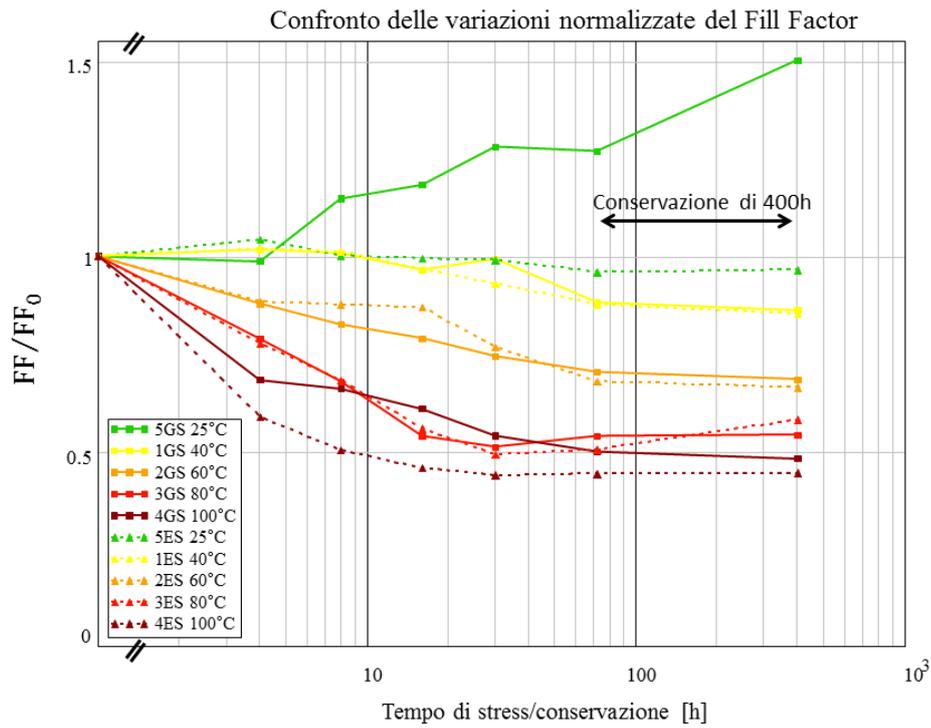


Figura 6.40: Variazioni del fill factor di tutte le PSC del secondo set, normalizzate al valore iniziale "fresh". Le linee continue sono per le GS-PSC, quelle tratteggiate sono per le ES-PSC

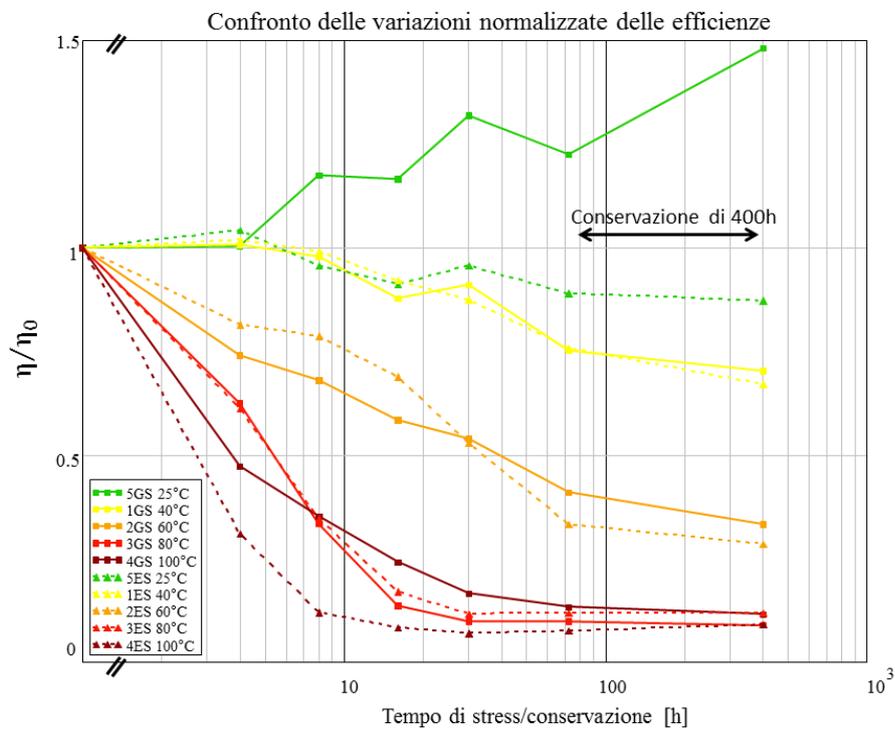


Figura 6.41: Variazioni dell'efficienza di tutte le PSC del secondo set, normalizzate al valore iniziale "fresh". Le linee continue sono per le GS-PSC, quelle tratteggiate sono per le ES-PSC

Come si può constatare dai grafici comparativi, alcuni aspetti si ripresentano in ciascuno dei quattro casi. Ad esempio, per entrambi i tipi di dispositivi (con e senza edge-sealing), la degradazione dei parametri aumenta con l'aumentare della temperatura di stress. Altro aspetto comune, è il fatto che si possono individuare una sorta di gruppi, distinti a seconda della velocità di decadimento. Essi possono essere considerati tre: il primo è costituito dalle curve delle PSC conservate a temperature ambiente o, a 40°C; il secondo dalle curve delle celle conservate a 60°C; ed infine, il terzo, dalle curve stressate a 80°C e 100°C.

Com'è intuitivo, a temperature più elevate di stress, in linea di massima si ha una diminuzione più rilevante dei parametri, quindi una degradazione maggiore delle celle fotovoltaiche.

La densità di corrente di cortocircuito J_{sc} , presenta degli andamenti (Figura 6.38) molto simili a quelli dell'efficienza η (Figura 6.41). In alcuni contesti di conservazione, per esempio a temperatura ambiente, 40°C e 80°C, non si hanno particolari discostamenti tra le PSC con edge sealing e senza. Inoltre, la J_{sc} sembra avere una rapidità di decadimento minore rispetto all'efficienza.

Per quanto riguarda il confronto degli andamenti della V_{oc} (Figura 6.39), si può notare che lo stress termico, in entrambi i tipi di dispositivi, porta ad una diminuzione di 0.2V nel caso peggiore. Eccezione fatta per la cella 5GS, che ha un aumento della V_{oc} al passare del tempo; la conservazione al buio, almeno fino alle 72 ore, non sembra influire sulla tensione di circuito aperto. Un particolare interessante, è il fatto che la cella 4GS, stressata a 100°C, sembra rallentare il decadimento della V_{oc} , rispetto alla 3GS stressata ad 80°C. Per le celle 3ES e 4ES, invece, si ha un andamento come di norma: maggiore è la temperatura di stress, maggiore è la degradazione del parametro.

Per quanto riguarda il fill factor (Figura 6.40), il decadimento ha un andamento moderato, ed appare concentrato entro il 50% circa del valore iniziale per tutte le PSC. Interessante è il fatto che, con stress alla temperatura di 100°C, la PSC 4GS presenta un decadimento minore rispetto alla PSC 4ES. Le altre coppie, indipendentemente dal tipo di incapsulamento, presentano in linea di massima lo stesso andamento; eccezione fatta per la cella 5GS, che ha un comportamento anomalo.

Capitolo 7 Conclusioni

Il lavoro svolto, ha previsto lo sviluppo di un sistema di inseguimento del punto di massima potenza e la caratterizzazione di due gruppi di celle fotovoltaiche. Tutti i dispositivi analizzati, di relativamente larga area e basati sulla perovskite metallorganica $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, presentavano la stessa struttura. Essi sono stati monitorati e caratterizzati in diverse condizioni. Infatti, sono stati caratterizzati in sweep di temperatura, sottoposti a stress termico, conservati a temperatura ambiente e, inevitabilmente, degradati durante le misure.

I dispositivi del primo set, sfortunatamente, non si sono rivelati dei migliori. Ad esempio infatti, praticamente tutte le caratteristiche OCVD presentavano andamenti molto rumorosi e, talvolta, con un trend non ben definito.

Probabilmente, oltre agli aspetti già discussi, anche a causa delle tipologie di caratterizzazioni svolte, non è stato possibile effettuare dei confronti e delle valutazioni adeguate sul comportamento di questi dispositivi. Tuttavia, dagli sweep di caratterizzazioni in temperatura da -15°C a 35°C (e viceversa), si è potuto vedere come, all'aumentare della temperatura di misura, sostanzialmente si ha un miglioramento delle performance, indipendentemente dal verso dello sweep. Questo ad eccezione di qualche parametro, come ad esempio la V_{oc} , che tende a diminuire praticamente in tutti i casi.

Per le due PSC del set sottoposte a stress termico invece si ha, nel caso della PSC stressata a -15°C , una traslazione quasi rigida verso il basso delle curve IV lente all'aumentare del passo di stress; nel caso della PSC stressata a 60°C , invece, si abbassa sostanzialmente solo il ginocchio. Infatti, nel primo caso non si ha una riduzione del FF (anzi sembra aumentare), nel secondo invece esso diminuisce del 10%. Ulteriormente, conseguenza di quanto appena detto, nel caso a bassa temperatura si ha un sensibile calo della corrente di cortocircuito (fino al 70%), nell'altro invece sembra diminuire al massimo di circa il 3%. In entrambi i casi si ha solo un leggero calo della V_{oc} , massimo di 30mV, ma nel caso a bassa temperatura sembra rimanere più costante fino agli ultimi due passi di stress. Nel caso ad alta temperatura sembra diminuire già al primo passo.

Come già riportato, i dispositivi del secondo set presentavano due tipologie di incapsulamento diverse, con e senza edge sealing. Entrambe hanno presentato una diminuzione dell'efficienza, e delle prestazioni in generale, all'aumentare del tempo e temperatura di stress. I processi che potrebbero essere ritenuti legati a questa degradazione, sono tre: l'ossidazione del TiO_2 , la perdita di doping dello Spiro-OMeTAD e l'azione dell'umidità/condensa sulla perovskite, soprattutto in prossimità dei bordi.

Tra i fenomeni citati, la degradazione dello strato HTL, potrebbe essere uno dei fattori più influenti nella degradazione delle prestazioni. A questo proposito, osservando Figura 6.38 e Figura 6.41, si può notare che già al primo passo di stress si ha una forte diminuzione dell'efficienza, cosa che avviene in modo più contenuto per la densità di corrente di cortocircuito. La corrente estratta, come detto in precedenza, è strettamente legata alle prestazioni dello strato assorbitore di perovskite. Per gli stress fino a 60°C, la degradazione della J_{sc} è minore rispetto a quella di η . Questa dinamica è tipicamente legata all'aumento della resistenza serie, che porta ad una diminuzione del fill factor e, appunto, dell'efficienza.

Le caratterizzazioni effettuate e le dinamiche viste, in qualche modo confermano quanto già visto in letteratura; infatti è stato già riportato come lo Spiro-OMeTAD degradi con l'aumentare della temperatura.

Sempre con riferimento ai tre gruppi citati nel paragrafo 6.7, per il primo gruppo, ovvero composto dalle PSC conservate a temperatura ambiente o a 40°C, si potrebbe ipotizzare che parte del degrado delle prestazioni sia dovuta allo stress indotto dalle misure stesse; data la relativa stabilità dei dispositivi conservati al buio. Per il secondo gruppo, quindi le PSC stressate a 60°C, si potrebbe dire che le celle con edge sealing si degradino meno entro trenta ore circa, per poi avere una degradazione più rapida all'aumentare delle ore di stress; sempre rispetto le GS-PSC. Nel terzo gruppo, invece, sembra esserci un'inversione di questa tendenza, soprattutto per le celle conservate a 100°C, nel quale l'edge sealing sembra essere controproducente.

Le ipotesi che si potrebbero fare per questo comportamento potrebbero essere le due seguenti: la colla con il quale è stato fatto l'edge sealing potrebbe, evaporando e percolando, danneggiare i dispositivi; oppure, il sealing aggiuntivo modifica le interazioni con l'ossigeno della perovskite e dello strato spiro-OMeTAD, quindi la sua percolazione.

La Figura 6.39, che riporta la variazione delle tensioni di circuito aperto, mostra che tutte le PSC presentano una diminuzione della stessa. Eccezione fatta per le PSC conservate a temperatura ambiente, ovvero: la 5GS, sembra avere un aumento della V_{oc} e, la PSC 5ES, che presenta una diminuzione molto contenuta.

Il fenomeno di diminuzione della V_{oc} , porta ad un continuo incremento del tasso di ricombinazione interna all'aumentare delle ore e della temperatura di stress. Ciò è in accordo con quanto osservato dagli altri parametri. Dopo il primo passo di stress nel quale, secondo quanto detto, la degradazione dell'HTL domina nel peggioramento dei parametri, potrebbe esserci una concomitanza tra lo stesso e la degradazione della perovskite. La decomposizione irreversibile dei cationi della perovskite può portare alla diminuzione della polarizzazione interna, che aiuta nella separazione della carica fotogenerata. Tutto questo comportando una diminuzione dei portatori liberi e della tensione di circuito aperto.

Le curve di ciclovoltammetrie e le misure OCVD, viste in precedenza, possono ricondurre con il loro comportamento, all'ipotesi della degradazione dei cationi come anticipato in precedenza nei capitoli teorici. Infatti nella parte di decadimento della V_{oc} , quindi la parte relativamente più lenta apprezzabile con il parameter, si ha una riduzione dei tempi di decadimento all'aumentare delle ore e temperature di stress. Questa parte lenta del decadimento, come accennato in precedenza, è legata alla migrazione degli ioni che assumono le posizioni adeguate. Come conseguenza di quanto detto, si potrebbe assumere che lo spostarsi delle specie ioniche all'interno dei dispositivi, è uno dei maggiori contributori all'aumento del tasso di ricombinazione nella perovskite.

In base a quanto visto e sperimentato durante questo lavoro di tesi, al fine di migliorare le caratterizzazioni, per capire in modo più approfondito e per confermare/smentire le ipotesi fatte, si potrebbero effettuare alcuni miglioramenti ed accorgimenti.

Partendo dalle caratterizzazioni: nella misura di MPPT si potrebbe realizzare su firmware l'algoritmo, rendendo più veloce l'esecuzione delle istruzioni e quindi la misura; nelle caratterizzazioni OCVD e CE, si potrebbe utilizzare uno strumento di misura più rapido, in modo

tale da poter valutare anche la parte più veloce del sensing. Perché come visto in precedenza dalla V_{oc} di partenza di 1V, si può rilevare solo da 0.5V in poi.

Sarebbe inoltre interessante effettuare delle caratterizzazioni su singole strutture di test, per esempio del solo strato HTL di spiro-OMeTAD, concentrandosi e monitorandone il particolare comportamento in modo dettagliato.

Bibliografia

1. European commission site (consultato 13 aprile 2017)
https://ec.europa.eu/clima/policies/strategies/2020_it.
2. J. Burschka, N. Pellet, S.-J. Moon, R. Humphry-Baker, P. Gao, M. K. Nazeeruddin, and M. Grätzel, "Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells," *Nature*, vol. 499, no. 7458, pp. 316–319, Jul. 2013.
3. NREL, "Best Research-Cell Efficiencies." (consultato il 20 gennaio 2017)
<http://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency-chart.png>.
4. G. Divitini, S. Cacovich, F. Matteocci, L. Cinà, and A. Di Carlo, "In situ observation of heat-induced degradation of perovskite solar cells", *Nat. Energy*, vol. 1, no. 2, p. 15012, Jan. 2016.
5. T. Malinauskas, D. Tomkute-Luksiene, R. Sens, M. Daskeviciene, R. Send, H. Wonneberger, V. Jankauskas, I. Bruder and V. Getautis, "Enhancing thermal stability and lifetime of solid-state dye-sensitized solar cell via molecular engineering of the hole-transporting material spiro-OMeTAD", *Applied Materials & Interfaces*, vol. 7, p. 11107, May. 2015.
6. A. Rizzo, L. Ortolan, S. Murrone, L. Torto, M. Barbato, N. Wrachien, A. Cester, F. Matteocci, A. Di Carlo, "Effects of thermal stress on hybrid perovskite solar cell with different encapsulation techniques", *IEEE - International Physics reliability Symposium*, Apr. 2-6 2017, Monterey, CA.
7. N. Park, "Organometal Perovskite Light Absorbers Toward a 20% Efficiency Low-Cost Solid-State Mesoscopic Solar Cell", *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 4, p. 2423, July 2013
8. M. Grätzel, "The light and shade of perovskite solar cells", *Nature Materials*, vol. 13, p. 838, Sept. 2014
9. A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, "Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells". *American Chemical Society, Journal of the American Chemical Society*, May 2009.
10. Tilley, Richard J.D. *Perovskites: Structure-Property Relationships*. s.l. : John Wiley & Sons, 2016.
11. J. Bisquert, "The Swift Surge of Perovskite Photovoltaics", *American Chemical Society, The Journal of Physical Chemistry*, p. 2597, Aug. 2013.
12. H. J. Snaith, "Perovskites: The Emergence of a New Era for Low-Cost, High-Efficiency Solar Cells": *American Chemical Society, The Journal of Physical Chemistry Letters*, Vol. 4, p. 3623-3630, 2013.
13. T. Wolfram, S. Ellialtioglu. *Electronic and Optical Properties of D-Band Perovskites*. s.l. : Cambridge University Press, 2006.

14. Q. Chen, N. De Marco, Y. (Michael) Yang, T.-B. Song, C.-C. Chen, H. Zhao, Z. Hong, H. Zhou, and Y. Yang, "Under the spotlight: The organic–inorganic hybrid halide perovskite for optoelectronic applications," *Nano Today*, vol. 10, no. 3, pp. 355–396, 2015.
15. S. van Reenen, M. Kemerink, and H. J. Snaith, "Modeling Anomalous Hysteresis in Perovskite Solar Cells," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 6, no. 19, pp. 3808–3814, Oct. 2015.
16. P. R. F. Barnes, K. Miettunen, X. Li, A. Y. Anderson, T. Bessho, M. Gratzel, and B. C. O'Regan, "Interpretation of Optoelectronic Transient and Charge Extraction Measurements in Dye-Sensitized Solar Cells," *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 13, pp. 1881–1922, Apr. 2013.
17. Q. Chen, N. De Marco, Y. (Michael) Yang, T.-B. Song, C.-C. Chen, H. Zhao, Z. Hong, H. Zhou, and Y. Yang, "Under the spotlight: The organic–inorganic hybrid halide perovskite for optoelectronic applications," *Nano Today*, vol. 10, no. 3, pp. 355–396, 2015.
18. F. Matteocci, L. Cinà, F. Di Giacomo, S. Razza, A. L. Palma, A. Guidobaldi, A. D'Epifanio, S. Licoccia, T. M. Brown, A. Reale, and A. Di Carlo, "High efficiency photovoltaic module based on mesoscopic organometal halide perovskite," *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 24, no. 4, pp. 436–445, Apr. 2016.
19. F. Di Giacomo, V. Zardetto, A. D'Epifanio, S. Pescetelli, F. Matteocci, S. Razza, A. Di Carlo, S. Licoccia, W. M. M. Kessels, M. Creatore, and T. M. Brown, "Flexible Perovskite Photovoltaic Modules and Solar Cells Based on Atomic Layer Deposited Compact Layers and UV-Irradiated TiO₂ Scaffolds on Plastic Substrates," *Adv. Energy Mater.*, vol. 5, no. 8, p. 1401808, Apr. 2015.
20. D. Bari, A. Cester, N. Wrachien, L. Ciammaruchi, T. M. Brown, A. Reale, A. Di Carlo, and G. Meneghesso, "Reliability Study of Ruthenium-Based Dye-Sensitized Solar Cells (DSCs)," *IEEE J. Photovoltaics*, vol. 2, no. 1, pp. 27–34, Jan. 2012.
21. V. Gonzalez-Pedro, E. J. Juarez-Perez, W-S Arsyad, "General Working Principles of CH₃NH₃PbX₃ Perovskite Solar Cells," *Nano Letters*, Jan. 2014.
22. D. Bari, N. Wrachien, R. Tagliaferro, T. M. Brown, A. Reale, A. Di Carlo, G. Meneghesso, and A. Cester, "Reliability study of dye-sensitized solar cells by means of solar simulator and white LED," *Microelectron. Reliab.*, vol. 52, no. 9–10, pp. 2495–2499, Sep. 2012.
23. H. J. Snaith, "Perovskites: The Emergence of a New Era for Low-Cost, High-Efficiency Solar Cells," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 4, no. 21, pp. 3623–3630, Nov. 2013.
24. G. Niu, X. Guo, and L. Wang, "Review of recent progress in chemical stability of perovskite solar cells," *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 17, pp. 8970–8980, 2015.
25. F. Matteocci, L. Cinà, E. Lamanna, S. Cacovich, G. Divitini, P. A. Midgley, C. Ducati, and A. Di Carlo, "Encapsulation for long-term stability enhancement of perovskite solar cells," *Nano Energy*, vol. 30, pp. 162–172, 2016.
26. L. Hu, G. Shao, T. Jiang, D. Li, X. Lv, H. Wang, X. Liu, H. Song, J. Tang, and H. Liu, "Investigation of the Interaction between Perovskite Films with Moisture via in Situ Electrical Resistance Measurement," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 45, pp. 25113–25120, Nov. 2015.

*Desidero ringraziare oltre ogni dire i miei genitori, per il sostegno e la fiducia accordatami,
e tutte le persone che mi hanno accompagnato in questo percorso.*