



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA



DIPARTIMENTO
DI INGEGNERIA
DELL'INFORMAZIONE

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA DELL'INFORMAZIONE

**Caratterizzazione e studio
dell'affidabilità di celle solari a
perovskite mediante test di vita
accelerati**

Laureando:

ANDREA POLO

1238964

Relatore:

PROF. ANDREA CESTER

Correlatore:

DOTT. NICOLÒ LAGO

Anno Accademico 2021/2022

14 Aprile 2022

Abstract

Le celle solari a base di perovskite (PSC) sono ottimi candidati per diventare una delle tecnologie predominanti nell'ambito del fotovoltaico di prossima generazione. In pochi anni hanno raggiunto un'efficienza comparabile a quella del silicio (25.7%) e ha suscitato molto interesse sia in ambito scientifico che in quello industriale visto il loro competitivo costo di produzione.

In questi anni sono state analizzate diverse architetture e materiali per realizzare i dispositivi fotovoltaici poichè le prestazioni che raggiungono queste celle non sono ancora quelle ottimali. La principale difficoltà riscontrata nello studio di queste celle è legata alla loro stabilità, la quale limita la loro commercializzazione.

In questo elaborato verranno analizzati i meccanismi di degrado di questi dispositivi fotovoltaici, mediante diversi test. Inizialmente sono stati riassunti i parametri principali delle celle solari e la struttura della perovskite. Verrà poi studiato il degrado intrinseco delle celle solari e l'effetto degli stress in corrente alle celle. Infine, saranno analizzate alcuni campioni in configurazione modulo.

Indice

| | |
|---|-----------|
| Introduzione | VI |
| 1 Celle solari a perovskite | 1 |
| 1.1 Energia solare | 1 |
| 1.2 Celle fotovoltaiche | 2 |
| 1.2.1 Modello circuitale | 3 |
| 1.2.2 Figure di merito | 4 |
| 1.3 Perovskite | 6 |
| 1.3.1 Conduzione nel materiale | 7 |
| 1.3.2 Modello Sokel-Hughes | 8 |
| 1.4 Struttura delle PSC | 10 |
| 1.5 Stabilità | 13 |
| 1.5.1 Isteresi | 14 |
| 2 Dispositivi e strumentazione utilizzata | 17 |
| 2.1 Architettura delle celle analizzate | 17 |
| 2.2 Strumenti | 19 |
| 2.3 Caratterizzazioni effettuate | 21 |
| 3 Degradamento intrinseco | 23 |
| 3.1 Celle analizzate | 23 |
| 3.2 Architettura BCP | 25 |
| 3.2.1 Statistiche | 27 |
| 3.3 Architettura SnOx | 28 |
| 3.3.1 Statistiche | 30 |
| 3.4 Architettura BCP/SnOx | 31 |
| 3.4.1 Statistiche | 33 |
| 3.5 Isteresi | 34 |
| 3.6 Conclusioni parziali | 36 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 4 | Stress in corrente | 37 |
| 4.1 | Celle analizzate | 37 |
| 4.2 | Stress a step di corrente | 39 |
| 4.2.1 | Figure di merito | 39 |
| 4.3 | Stress a corrente costante | 42 |
| 4.3.1 | Tensione di soglia | 47 |
| 4.3.2 | Mobilità | 49 |
| 4.3.3 | Tensione a circuito aperto | 51 |
| 4.3.4 | Densità di corrente di cortocircuito | 53 |
| 4.3.5 | Efficienza | 55 |
| 4.3.6 | Fattore di quadratura | 57 |
| 4.3.7 | Celle non stressate | 59 |
| 4.3.8 | Conclusioni parziali | 61 |
| 5 | Modulo | 63 |
| 5.1 | Configurazione | 63 |
| 5.2 | Figure di merito del modulo | 65 |
| 5.2.1 | Tensione di soglia | 68 |
| 5.2.2 | Tensione a circuito aperto | 70 |
| 5.2.3 | Densità di corrente di cortocircuito | 72 |
| 5.2.4 | Efficienza | 74 |
| 5.2.5 | Fattore di quadratura | 76 |
| 5.2.6 | Conclusioni parziali | 78 |
| 5.3 | Simulazione | 79 |
| 5.3.1 | Corrente in dark | 79 |
| 5.3.2 | Corrente in light | 80 |
| 5.3.3 | Grafici | 82 |
| 6 | Conclusioni | 87 |
| | Bibliografia | 93 |

Introduzione

La domanda energetica mondiale è sempre più elevata a causa dell'aumento della popolazione terrestre e della maggior richiesta di risorse in ambito produttivo. Attualmente la produzione energetica è causa di alcuni danni ambientali, più del 80% di energia deriva da combustibili fossili che sono responsabili dell'emissione della maggior parte dei gas serra. Per questo motivo, ci si è posti l'obiettivo di migliorare la qualità della vita adottando uno sviluppo sostenibile.

In ambito scientifico si stanno studiando nuove tecnologie per sfruttare, nel miglior modo possibile, le fonti ad energia rinnovabile come: il sole, il vento, l'acqua, le biomasse e il geotermico. La fonte con il più alto potenziale è il sole, in quanto l'energia solare raggiunge la superficie terrestre con un'irradianza di $1.8 \cdot 10^{14}$ kW, la quale può essere trasformata in elettricità o calore con un impatto ambientale minimo.

Le celle solari fotovoltaiche sono una delle tecnologie più promettenti per produrre energia dalla luce solare, in particolare i pannelli fotovoltaici basati sul silicio sono largamente installati con un'efficienza che si aggira attorno al 20%. Nella fabbricazione delle celle solari in silicio però si utilizzano dei componenti chimici nocivi nei processi di purificazione, e per questo problema nei laboratori di ricerca si stanno analizzando dispositivi fotovoltaici che utilizzano un materiale diverso per realizzare lo strato attivo della cella.

Attualmente, la famiglia delle celle solari a base di perovskite è una delle famiglie più promettenti, l'interesse nasce dall'aumento repentino dell'efficienza delle celle che è variata dal 3.8% nel 2009 al 25.7% nel 2022. È possibile confrontare gli andamenti delle celle solari più promettenti nel grafico in figura 1 dove si nota chiaramente la rapida crescita dei dispositivi a base di perovskite. Sebbene il sorprendente risultato raggiunto sull'efficienza di queste celle, vi sono alcuni ostacoli che limitano la loro commercializzazione come la sensibilità all'umidità e all'ossigeno che degradano la perovskite e la presenza del piombo nelle perovskiti più efficienti.

In questo lavoro di tesi verranno analizzate alcune celle solari a base di perovskite incapsulate su vetro. Le celle sono state analizzate mediante caratteristiche tensione-corrente, analisi del tracciamento del punto di massima potenza e stress accelerati in corrente per analizzare il loro degrado. Inoltre, è stata studiata la bontà dell'incapsulamento effettuato.

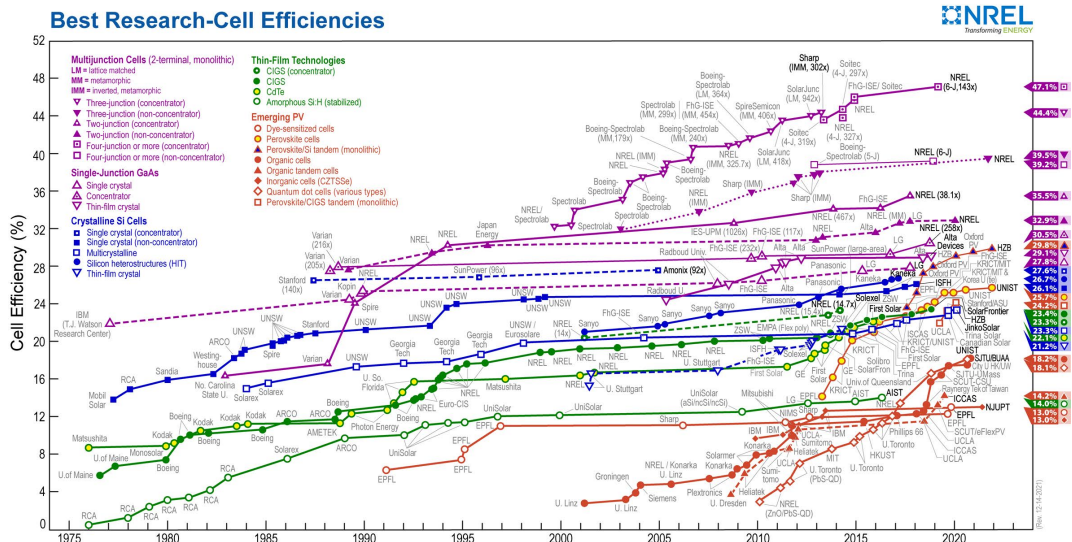


Figura 1: Grafico delle efficienze delle migliori celle solari

Capitolo 1

Celle solari a perovskite

Le celle solari sono dispositivi che trasformano l'energia luminosa in energia elettrica. Le celle più diffuse utilizzano i semiconduttori come materiali attivi per la conversione, in particolare il silicio cristallino, policristallino o amorfo.

1.1 Energia solare

Le celle solari possono essere utilizzate in diverse applicazioni sia esterne, come i pannelli fotovoltaici, sia interne, come la ricarica di una calcolatrice. In entrambi i casi è presente una conversione dell'energia luminosa in energia elettrica. Lo spettro delle sorgenti luminose come il sole e le lampadine ad incandescenza può essere modellato con lo spettro emesso da un corpo nero. Quest'ultimo assorbe tutta la radiazione elettromagnetica incidente nella sua superficie, senza rifletterla, per poi re-irradiarla in modo proporzionale alla temperatura del corpo. L'irradianza di un corpo nero è definita dalla legge di radiazione di Planck:

$$F(\lambda) = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5 (\exp(\frac{hc}{k\lambda T}) - 1)} \quad (1.1)$$

Dove λ indica la lunghezza d'onda della luce, T la temperatura del corpo nero in Kelvin, h e k sono rispettivamente la costante di Planck e di Boltzmann e c la velocità della luce. Nella figura 1.1 si osserva che lo spettro solare è comparabile allo spettro di un corpo nero alla temperatura di 6000K.

Inoltre, come emerge dal grafico, la potenza emessa dal sole (curva nera) non coincide con la potenza incidente sulla superficie terrestre (curva rossa) a causa

dell'effetto delle particelle presenti nell'atmosfera. Quest'ultime modificano lo spettro solare tramite fenomeni di: assorbimento, riflessione e *scattering*. Le condizioni della atmosfera terrestre non sono sempre le stesse e, per questo motivo, è stato necessario definire uno standard di riferimento dello spettro solare per rendere possibile il confronto delle performance dei dispositivi fotovoltaici caratterizzati in diversi ambienti. Lo standard di riferimento per le applicazioni spaziali è ASTM E-490 mentre quello terrestre è ASTM G-173-03 e sono riportati nella figura 1.1 dove si osserva l'effetto dell'atmosfera sullo spettro.

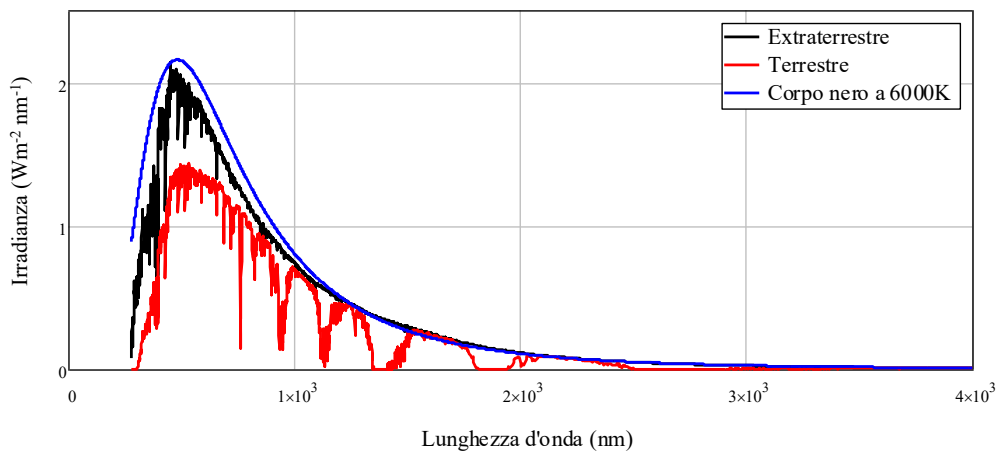


Figura 1.1: Spettri solari standard di riferimento

1.2 Celle fotovoltaiche

Una cella fotovoltaica è un dispositivo elettronico che converte la radiazione luminosa in elettricità. Tipicamente è realizzata mediante una giunzione *p-n* posta tra due contatti metallici, di cui uno trasparente o semitrasparente alla radiazione solare.

Quando il dispositivo è al buio, la giunzione si trova in condizioni di equilibrio e la tensione ai suoi capi è nulla, in questo regime la corrente di diffusione dei portatori maggioritari è bilanciata dalla corrente di deriva dei portatori minoritari.

Quando la giunzione viene illuminata, il dispositivo fotovoltaico può generare una corrente seguendo i processi di:

- **Assorbimento:** i fotoni con energia uguale o superiore a quella della banda proibita del semiconduttore generano coppie elettrone-lacuna nelle zone *n* e *p* del materiale.

- **Separazione:** le coppie generate all'interno della regione di carica spaziale sono separate dal campo elettrico interno: gli elettroni sono spinti verso la regione n , che diventa più negativa mentre le lacune sono spinte verso la regione p , che diventa più positiva.

Nel caso in cui alla cella non è connesso nessun carico, l'accumulo di carica continua fino a che la tensione d'uscita della cella è uguale alla differenza tra le funzioni lavoro degli elettrodi. Se viene connesso un carico, invece, nel circuito esterno si instaura un flusso di elettroni che parte dallo strato n verso lo strato p .

1.2.1 Modello circuitale

Il modello circuitale più semplice con cui si può rappresentare un dispositivo fotovoltaico è quello di un diodo, rappresentato nella figura 1.2. Idealmente la caratteristica IV di una cella solare al buio è comparabile a quella di un diodo, mentre quando viene illuminata, si comporta come un generatore di corrente. La fotocorrente generata (I_L) risulta proporzionale all'intensità luminosa incidente alla cella.

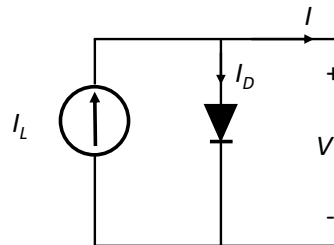


Figura 1.2: Circuito ideale

Applicando la legge di Kirchhoff ad uno dei nodi del circuito in figura 1.2, è possibile ottenere l'equazione: $I = I_L - I_D$ dove I_D è la corrente del diodo al buio e l'espressione ottenuta può essere riscritta come:

$$I = I_L - I_0 \left[\exp\left(\frac{qV}{kT} - 1\right) \right] \quad (1.2)$$

È possibile generalizzare il modello considerando le resistenze parassite presenti nel dispositivo le quali riducono l'efficienza della cella dissipando potenza. I contributi resistivi parassiti sono dati dalla resistenza serie (R_s) e dalla resistenza parallelo (R_{sh}), inseriti nel circuito rappresentato in figura 1.3. Le resistenze

parassite sono proporzionali all'area del dispositivo analizzato e il loro effetto principale è quello di diminuire il fattore di quadratura della cella, conosciuto anche come *Fill Factor (FF)*.

La componente serie è data dal contributo di diversi fattori come la resistenza incontrata dai portatori all'interno del semiconduttore e la resistenza presente tra i contatti metallici e il semiconduttore. La componente parallelo, invece, è dovuta principalmente ai difetti di produzione della cella solare.

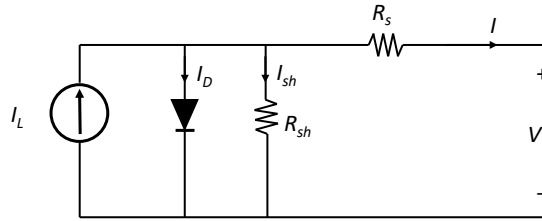


Figura 1.3: Modello circuitale

In presenza delle resistenze parassite è possibile descrivere la corrente di un dispositivo fotovoltaico attraverso l'equazione:

$$I = I_L - I_0 \left[\exp\left(\frac{q(V + IR_s)}{kT}\right) - 1 \right] - \frac{V + IR_s}{R_{sh}} \quad (1.3)$$

1.2.2 Figure di merito

In questo paragrafo sono stati riassunti i parametri caratteristici di una cella solare. Le figure di merito sono state indicate nella caratteristica IV in figura 1.4, il grafico rappresenta una caratterizzazione di una delle celle analizzate. Tipicamente, la corrente elettrica I [A] viene espressa come densità di corrente J [A/cm²], dividendola per il valore dell'area della cella solare.

- **Corrente di cortocircuito**

La corrente di cortocircuito, J_{sc} , è la corrente che attraversa la cella quando i terminali sono cortocircuitati. Per una cella solare ideale questa corrisponde alla fotocorrente generata.

- **Tensione di circuito aperto**

La tensione a circuito aperto, V_{oc} , è la tensione ai capi della cella misurata in assenza di carico in uscita. Imponendo la corrente I nulla nell'equazione 1.2 è possibile ricavare l'espressione:

$$V_{oc} = \frac{nkT}{q} \ln\left(\frac{I_L}{I_0} + 1\right) \quad (1.4)$$

- **Punto di massima potenza**

Il punto di massima potenza indica la condizione operativa ottimale che fornisce il miglior rendimento della cella.

$$P_{max} = V_M J_M \quad (1.5)$$

Dove J_M indica la corrente erogata al carico alla tensione V_M .

- **Fattore di quadratura**

Il fattore di quadratura, FF , è il rapporto tra la massima potenza erogabile della cella e il prodotto $J_{sc} V_{oc}$. Il FF è un indice di idealità della cella che misura la “quadratura” della caratteristica IV, infatti, è rappresentabile come l’area del più grande rettangolo sotteso alla curva IV (vedi figura 1.4).

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{oc} J_{sc}} = \frac{V_M J_M}{V_{oc} J_{sc}} \quad (1.6)$$

- **Rendimento**

Il rendimento elettrico della cella fotovoltaica è dato dal rapporto della potenza massima erogabile della cella e la potenza fornita dalla luce solare incidente (P_s).

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_s} = \frac{V_{oc} J_{sc} FF}{P_s} \quad (1.7)$$

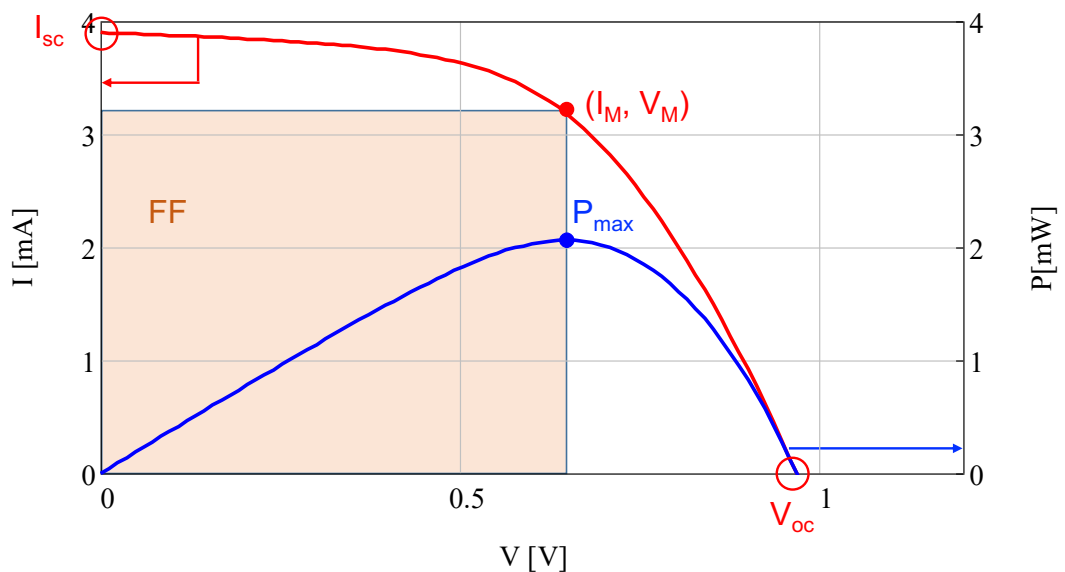


Figura 1.4: Caratteristica IV di una cella illuminata

1.3 Perovskite

La perovskite che si trova in natura è un minerale composto da titanato di calcio ($CaTiO_3$) scoperto da Gustav Rose e chiamato così in onore del mineralogista Lev Perovski. Successivamente, il nome è stato esteso a tutti i composti aventi una struttura cristallina simile a quella del titanato di calcio, generalmente descritta dalla formula ABX_3 , dove A e B sono due cationi e X un anione, la struttura chimica è rappresentata nella figura 1.5. Gli atomi X possono tipicamente essere atomi di: ossigeno, carbonio, azoto oppure alogeni.

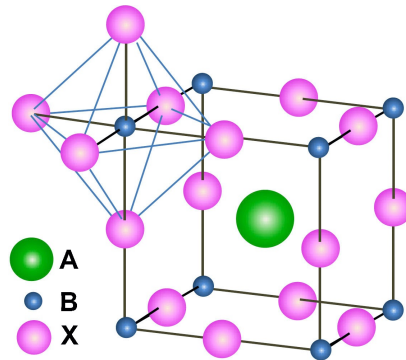


Figura 1.5: Struttura cristallina del tipo ABX_3

Le perovskiti utilizzate per i dispositivi fotovoltaici sono tipicamente materiali ibridi inorganici-organici con proprietà ferroelettriche e superconduttive, con la seguente struttura policristallina $CH_3NH_3PbX_3$, dove il catione organico A è un derivato della metilammina $CH_3NH_3^+$ (spesso indicato con MA), il catione inorganico B è un metallo come lo Sn^{2+} o Pb^{2+} e X un alogeno, tipicamente Cl^- , I^- o Br^- .

Un importante parametro per la struttura cristallina delle perovskiti è il fattore di tolleranza di Goldschmidt, il quale indica la stabilità e la distorsione delle strutture cristalline. Questo fattore è definito dal rapporto dei raggi ionici degli ioni A , B e X che formano la perovskite.

$$t = \frac{(R_A + R_X)}{[\sqrt{2}(R_B + R_X)]} \quad (1.8)$$

Una struttura cristallina ideale, come quella rappresentata in figura 1.5, ha un fattore di tolleranza unitario, più t si discosta da 1 più la struttura cristallina si deforma. Nella pratica, per avvicinarsi al fattore di tolleranza ideale ($t \approx 1$), il catione A deve essere molto più grande del catione B .

1.3.1 Conduzione nel materiale

Quando tra gli elettrodi ai capi di un semiconduttore viene applicata una differenza di potenziale, è possibile misurare una corrente elettrica. Il meccanismo di trasporto di carica consiste nel:

- L'iniezione dei portatori dall'elettrodo al semiconduttore. Questa richiede un certo tempo, τ_{inj} , legato all'allineamento delle bande degli elettrodi con quelle del film.
- Il movimento della carica tra i due elettrodi. Questo tempo è definito come tempo di transito ed indica il tempo medio che il portatore impiega a percorrere, per deriva o diffusione, lo spessore del film (τ_{tr}).

Il tempo totale che il portatore impiega per passare da un elettrodo all'altro è dato dalla somma $\tau_{inj} + \tau_{tr}$, il più lungo dei due domina il trasporto di carica. Se $\tau_{inj} \gg \tau_{tr}$, la conduzione è limitata dal contatto, altrimenti è limitata dalla velocità con cui i portatori si muovono nel semiconduttore.

Nel caso di conduzione limitata dal contatto, il trasporto di carica viene limitato dalla presenza di una barriera rettificante all'interfaccia (Φ_b). La corrente che attraversa il semiconduttore assume un andamento esponenziale che dipende dal campo elettrico applicato e dall'altezza di barriera.

Quando la conduzione è limitata dal semiconduttore, i portatori hanno energia sufficiente per scavalcare la barriera e, la relazione tra la tensione e la corrente, è determinata dalle proprietà del film.

$$J = \rho(x)\mu E(x) \quad (1.9)$$

Dove $\rho(x)$ è la densità di carica mobile, μ la mobilità dei portatori e $E(x)$ il campo elettrico. In questo stato di conduzione è possibile distinguere due regimi di funzionamento che dipendono dal valore della carica fissa e mobile:

- **Regime ohmico:** La concentrazione di carica iniettata dall'elettrodo nel semiconduttore è trascurabile rispetto alla carica libera presente nel film, come nei semiconduttori inorganici tradizionali. In questo caso il campo elettrico è costante ($E(x) = \frac{V}{L}$), per cui si può riscrivere l'equazione della corrente (1.9) come:

$$J = qN_D\mu \frac{V}{L} \quad (1.10)$$

Con N_D numero di atomi donatori e L lunghezza del semiconduttore.

- **Regime Space Charge Limited (SCL):** La concentrazione di carica libera preesistente nel semiconduttore neutro è trascurabile rispetto alla carica iniettata dall'elettrodo, come nel caso di isolanti o di semiconduttori organici. Nel regime SCL la corrente che attraversa il semiconduttore dipende dai portatori iniettati e risulta:

$$J = \frac{9}{8} \mu \epsilon \frac{V_D^2}{L} \quad (1.11)$$

Dove V_D indica la tensione applicata ai capi del film. La differenza principale con il regime ohmico è la dipendenza parabolica dalla tensione applicata.

Nel calcolo della corrente nel regime SCL non sono stati considerati i difetti del semiconduttore, è possibile estendere il modello includendo quest'ultimi:

- Nel caso di difetti superficiali è sufficiente inserire un fattore correttivo che "pesa" la mobilità efficace.

$$J = \frac{9}{8} \frac{\theta}{1 + \theta} \mu \epsilon \frac{V_D^2}{L^3} \quad (1.12)$$

Con $\theta = \frac{N_C}{N_D} e^{-\frac{q(E_C - E_D)}{kT}}$.

- Nel caso di difetti profondi aventi una distribuzione $D_T(E) = D_{TC} e^{\frac{E - E_C}{E_T}}$ si può ricavare la seguente espressione:

$$J = J_0 \left(\frac{V_D}{V_0} \right)^\nu \quad (1.13)$$

Dove $\nu = \alpha + 2$ con $\alpha > 0$.

In questi casi il regime di funzionamento prende il nome di *Trapped Charge Limited* (TCL).

Nel caso delle celle solari a base di perovskite il modello SCL o TCL è utilizzato per descrivere la corrente del diodo (I_D) rappresentata nel circuito in figura 1.3.

1.3.2 Modello Sokel-Hughes

Il modello di Sokel-Hughes descrive l'andamento della fotocorrente in un materiale isolante e può venire applicato anche nei semiconduttori organici dato che sono considerati dei materiali quasi isolanti. In un materiale isolante gli unici portatori

presenti nel film sono quelli fotogenerati e, al suo interno, sono presenti le correnti di elettroni e lacune descritte dal modello *drift-diffusion*:

$$J_n(x) = q\mu_n En(x) + \mu_n kT \frac{dn}{dx} \quad e \quad J_p(x) = q\mu_p Ep(x) + \mu_p kT \frac{dp}{dx} \quad (1.14)$$

Dove E è il campo elettrico applicato, n e p sono le concentrazioni di elettroni e lacune, μ indica la mobilità del portatore e q la carica elementare dell'elettrone. La concentrazione dei portatori si può trovare risolvendo l'equazione di continuità per elettroni e lacune:

$$\frac{1}{q} \frac{dJ_n}{dx} = \mu_n E \frac{dn}{dx} + \mu_n \frac{kT}{q} \frac{d^2n}{dx^2} = -G \quad (1.15)$$

$$\frac{1}{q} \frac{dJ_p}{dx} = \mu_p E \frac{dp}{dx} + \mu_p \frac{kT}{q} \frac{d^2p}{dx^2} = G \quad (1.16)$$

Dove G indica il tasso di generazione di coppie elettrone-lacuna che, in presenza di illuminazione, assumeremo costante. Le equazioni di continuità possono essere risolte imponendo come condizione al contorno la concentrazione dei portatori ai contatti del film: $p(0)=n(0)=0$ e $n(L)=p(L)=0$, con L lunghezza del film fotoconduttore. Le condizioni sono ragionevoli in quanto il film è intrinsecamente isolante e, per questo motivo, è possibile assumere che la concentrazione di portatori ai contatti di anodo e catodo sia molto inferiore rispetto a quella nella regione attiva nel processo di fotogenerazione. Le soluzioni ottenute sono:

$$n(x) = \frac{GL}{\mu_n E} \left[\frac{\exp(-\frac{qEx}{kT}) - 1}{\exp(-\frac{qEL}{kT}) - 1} - \frac{x}{L} \right], \quad p(x) = \frac{GL}{\mu_p E} \left[\frac{x}{L} - \frac{\exp(\frac{qEx}{kT}) - 1}{\exp(\frac{qEL}{kT}) - 1} \right] \quad (1.17)$$

Sostituendo le soluzioni ottenute nell'equazione di *drift-diffusion* (1.14) è possibile descrivere la corrente degli elettroni e lacune all'interno del film. In ciascun punto, la corrente totale è ottenuta come somma delle correnti dei portatori ed è costante in tutto il film. In queste condizioni, è possibile calcolarla in un punto arbitrario e, per semplicità, verrà calcolata in $x(0)$, ottenendo:

$$\begin{aligned} J &= J_n(0) + J_p(0) = kT(\mu_n n'(0) - \mu_p p'(0)) \\ &= qGL \left[\coth\left(\frac{qEL}{2kT}\right) - \frac{2kT}{qEL} \right] \\ &= qGL \left[\coth\left(\frac{V_{bi} - V}{2V_T}\right) - \frac{2V_T}{V_{bi} - V} \right] \quad \text{con} \quad V_T = \frac{kT}{q} \end{aligned} \quad (1.18)$$

Si osserva che, secondo il modello di Sokel-Hughes, la fotocorrente non dipende dalla mobilità ma solo dal tasso di generazione G , dalla tensione interna alla cella e dalla tensione applicata.

In alcuni dispositivi fotovoltaici è possibile avere delle interfacce bloccanti ai contatti di anodo e catodo. In questi casi è possibile calcolare la fotocorrente imponendo ulteriori condizioni: ad esempio, considerando il caso in cui si ponesse un'interfaccia bloccante al catodo, la condizione ulteriore da applicare sarebbe $J_p(0) = 0$. Il modello di Sokel-Hughes, in un dispositivo con interfaccia bloccante al catodo, diventa:

$$J = J_n(0) = -qGL \left[\frac{1}{\exp\left(-\frac{V_{bi}-V}{V_T}\right) - 1} + \frac{V_T}{V_{bi} - V} \right] \quad (1.19)$$

Nel grafico seguente si evidenziano le differenze tra i modelli di Sokel-Hughes analizzati in precedenza.

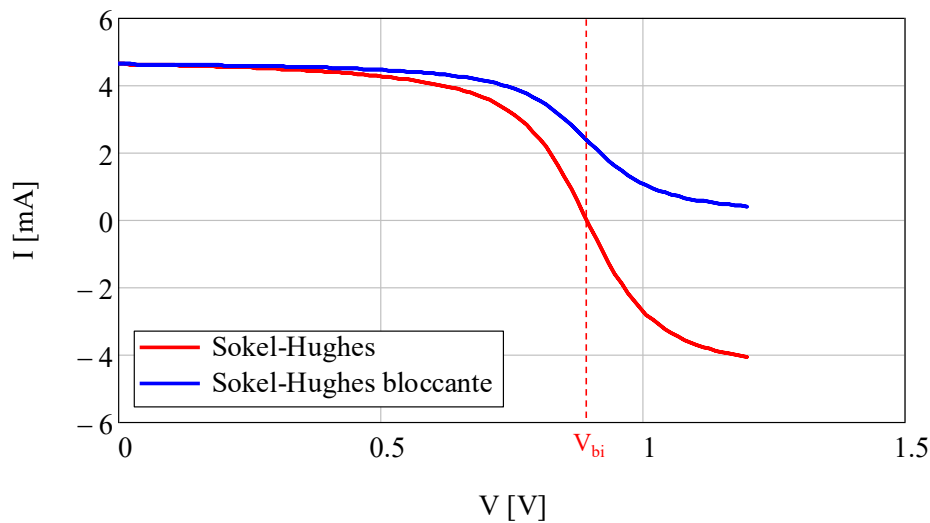


Figura 1.6: Simulazione del modello della fotocorrente di Sokel-Hughes

Nel caso delle celle solari a base di perovskite il modello di Sokel-Hughes viene utilizzato per descrivere la fotocorrente generata (I_L) indicata nel circuito in figura 1.3.

1.4 Struttura delle PSC

La famiglia delle celle solari a perovskite (PSC) è una delle famiglie di dispositivi fotovoltaici più analizzati in ambito di ricerca. L'interesse verso le PSC è legato

sia all'aumento dell'efficienza dei dispositivi, passato dal 3.8% nel 2009 al 25.7% nel 2022 raggiungendo prestazioni paragonabili alle celle solari in silicio, sia ai loro costi di produzione che risultano essere molto inferiori rispetto alle celle solari attualmente in commercio.

La configurazione attualmente più utilizzata per i dispositivi fotovoltaici a base di perovskite è rappresentata nella figura 1.7 e, generalmente, è composta dai seguenti strati:

- Un substrato di vetro reso conduttivo da un ossido trasparente (TCO).
- Uno strato di trappola per gli elettroni (ETL) che viene utilizzato anche come strato bloccante per le lacune, ad esempio il TiO_2 .
- Un film semiconduttore mesoporoso, non è essenziale, ma tipicamente si utilizza per far aderire al meglio la perovskite.
- La perovskite utilizzata come materiale fotoassorbente, dove avviene la separazione di carica dei portatori.
- Uno strato di trappola per le lacune (HTM), che viene utilizzato anche come strato bloccante per gli elettroni.
- Un contatto posteriore conduttivo.

Le celle solari a perovskite possono essere realizzate da diverse architetture, riassumibili in due macro categorie: le celle aventi uno strato mesoporoso e i dispositivi ad architettura planare. Attualmente, le prestazioni delle PSC dipendono principalmente dal tipo di perovskite utilizzato e non dall'architettura di fabbricazione della cella, architetture diverse possono infatti avere le stesse prestazioni. In seguito, sono state riassunte le architetture più utilizzate.

- **PSC con strato mesoporoso**

L'architettura mesoporosa è descritta nella figura:

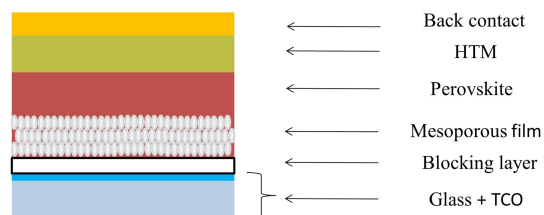


Figura 1.7: Architettura di una PSC con strato mesoporoso

In questo caso lo strato mesoporoso permette una rapida estrazione degli elettroni fotogenerati dalla perovskite, riducendo la lunghezza di trasporto per gli elettroni. Questa architettura presenta alcuni svantaggi: la tensione a circuito aperto (V_{oc}) è tipicamente più bassa rispetto alle altre architetture. Inoltre, è necessario avere uno strato di perovskite tra lo strato mesoporoso e lo strato HTM per evitare la formazione di cortocircuiti all'interno del dispositivo. Lo strato mesoporoso ha uno spessore compreso tra 260 nm e 440 nm e generalmente si utilizza il TiO_2 per le sue ottime caratteristiche.

- **PSC con strato mesoporoso isolante**

Questa architettura è simile a quella precedente, con l'unica differenza che lo strato mesoporoso è isolante.

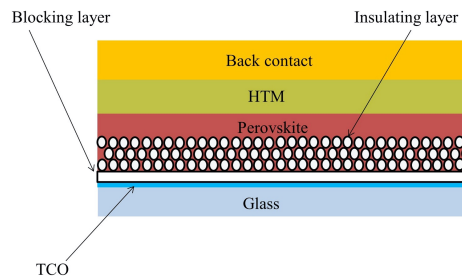


Figura 1.8: Architettura di una PSC con strato mesoporoso isolante

Lo strato mesoporoso isolante è realizzato dall'ossido di alluminio (Al_2O_3), questo materiale permette al dispositivo di rimanere più stabile quando viene esposto ad un'illuminazione prolungata. L'ossido di alluminio, inoltre, riduce i costi di fabbricazione rispetto al TiO_2 perchè non necessita di alte temperature per la sinterizzazione.

Entrambe le strutture mesoporose hanno bisogno di avere uno strato HTM per trasportare le lacune fotogenerate nella perovskite. Il materiale più utilizzato nelle PSC per questo strato è lo *Spiro-OMeTAD*, ma presenta due grandi svantaggi: è costoso ed è termicamente instabile. Per questi motivi sono stati analizzati altri materiali di tipo polimerico per svolgere il compito dello strato HTM, due ottimi candidati per la realizzazione di questo strato sono il PTAA e il P3HT.

- **PSC planare**

L'architettura planare non presenta lo strato mesoporoso all'interno della cella fotovoltaica, questo evita i trattamenti ad alte temperature durante la fabbricazione e permette di utilizzare dei substrati flessibili.

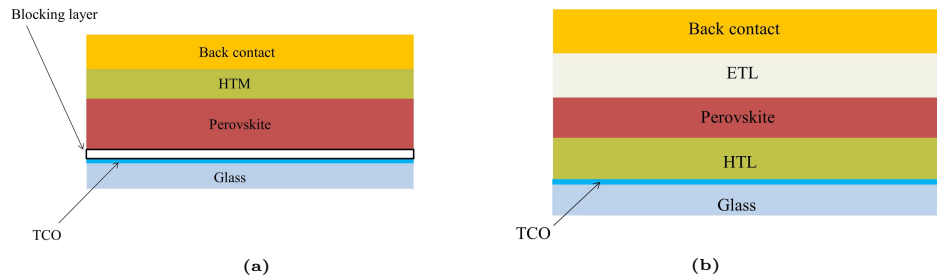


Figura 1.9: a) Architettura planare, b) architettura planare invertita

Uno degli svantaggi dell'architettura planare è l'alta densità di stati trappola all'interno della cella, questi ricombinano i portatori in modo non radiativo e causano la riduzione della tensione a circuito aperto del dispositivo. In generale, le caratteristiche IV di questa architettura presentano isteresi più pronunciate rispetto alle configurazioni precedenti.

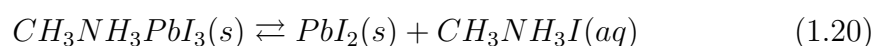
Nella realizzazione di un dispositivo solare planare è possibile inserire degli strati intermedi per favorire l'iniezione e l'estrazione di carica nel dispositivo. Questi strati creano un'interfaccia quasi ohmica con i contatti che permette di migliorare il FF e la resistenza serie del dispositivo.

Nel caso in cui si inverta lo strato che trasporta gli elettroni (ETL) con quello che trasporta le lacune (HTM), è possibile realizzare una cella solare a base di perovskite con una struttura planare invertita, come in figura 1.9b.

1.5 Stabilità

Negli ultimi anni le celle solari a base di perovskite hanno subito sorprendenti miglioramenti in termini di efficienza, ma questi dispositivi non sono ancora stabili. La scarsa stabilità può essere associata alla sensibilità dei materiali utilizzati rispetto ai fattori ambientali come: l'ossigeno, l'umidità, la temperatura e la luce ultravioletta. I due materiali più sensibili a queste variazioni sono la perovskite e lo strato HTM. Inoltre, in alcune PSC nelle caratteristiche IV, è possibile osservare dell'isteresi dovuta principalmente all'intrappolamento di carica e alla migrazione ionica indotta dalla tensione.

Un fattore di instabilità può essere associato all'umidità, quest'ultima tende a far idrolizzare la perovskite modificandone la struttura cristallina. Il primo passo della reazione segue la relazione:



La quale indica che la perovskite, dopo il contatto con l'umidità, forma ioduro di piombo (PbI_2) nello stato solido e CH_3NH_3I in forma liquida. Successivamente avvengono altre reazioni che degradano ulteriormente il film, come la reazione con l'ossigeno o il degradarsi dopo l'esposizione ai raggi ultravioletti. È possibile ridurre l'effetto dell'idrolisi fabbricando il dispositivo in una *glove box* riempita di azoto. Alcuni scienziati sostengono che, se il processo di fabbricazione di una PSC avviene in un ambiente con una percentuale di umidità inferiore al 30%, la morfologia dei cristalli di perovskite deposta migliora e di conseguenza aumentano le prestazioni del dispositivo.

Per le PSC con uno strato mesoporoso composto da biossido di titanio (TiO_2), un fattore di instabilità è l'esposizione alla luce ultravioletta, in quanto ha una banda proibita che permette l'assorbimento dello spettro ultravioletto. A seguito di una prolungata esposizione ai raggi UV, il degrado del TiO_2 può essere associato all'interazione tra le lacune del biossido di titanio (Ti^{3+}) e il diossigeno (O_2) presente nell'atmosfera. Per risolvere questo problema è stato proposto l'uso di un filtro UV oppure la sostituzione del TiO_2 con uno strato mesoporoso isolante come il Al_2O_3 .

Un'altro fattore che può portare instabilità ad una cella solare a base di perovskite è l'effetto termico poichè, in caso di temperature troppo elevate, alcuni materiali del dispositivo si degradano. Sebbene la perovskite si degradi a temperature superiori a 300 °C e quindi non evidenzia grossi problemi in ambito operativo, i materiali polimerici che compongono lo strato HTM iniziano a degradarsi a temperature inferiori ai 140 °C. Per questo motivo, durante la fabbricazione delle PSC, bisogna prestare particolare attenzione alle temperature utilizzate durante le deposizioni dei vari materiali.

Il metodo di deposizione della perovskite gioca un ruolo fondamentale per ottenere PSC ad alte prestazioni. La deposizione determina infatti la grandezza della superficie coperta, la cristallinità della perovskite, lo spessore e la qualità del film depositato che determinano le proprietà morfologiche e di trasporto del materiale.

1.5.1 Isteresi

Le celle solari a base di perovskite presentano spesso una forte isteresi nelle caratteristiche di tensione corrente (IV), che dipende anche dallo *scan rate* che viene utilizzato per la misura effettuata. Questo fenomeno è caratterizzato dalla non riproducibilità delle curve IV misurate sia al buio che illuminate. In una scansione multipla, la curva di ritorno può presentare caratteristiche migliori o

peggiori di quella di andata, specialmente in termini di *fill factor*, come si nota nella figura 1.10, in questi casi non è possibile fornire dei valori affidabili in termini di efficienza. Per questi motivi è fondamentale capire i fenomeni che causano l'isteresi per evitare ambiguità nella caratterizzazione delle celle solari a perovskite in modo da migliorare la stabilità dei dispositivi.

Molti studi hanno osservato che l'origine fisica dell'isteresi può essere associata ai seguenti fattori: all'intrappolamento di carica dei portatori alle interfacce, agli effetti ferroelettrici del materiale e alla migrazione ionica. Il contributo ionico è tipicamente attribuibile alla migrazione delle specie mobili di tipo alogeno (generalmente Cl^- , I^- o Br^-).

I fenomeni che causano l'isteresi possono essere riassunti in due modelli:

- **Accumulo di carica**

Questo modello si basa sulle variazioni dell'efficienza di accumulo della carica della perovskite durante le scansioni delle caratteristiche IV. Questo modello considera la cella solare come una giunzione *p-i-n* con la tensione intrinseca definita dalla differenza delle funzioni lavoro dei contatti. Il campo elettrico intrinseco permette di regolare il trasporto dei portatori fotogenerati verso i rispettivi contatti e la loro ricombinazione modifica il campo elettrico in modo più o meno favorevole. Inoltre, i cationi e anioni mobili presenti nella perovskite si accumulano alle interfacce in modo più o meno veloce formando delle regioni di carica spaziale, dove il movimento degli ioni segue l'andamento del potenziale intrinseco. In queste condizioni, se il dispositivo viene polarizzato in modo diretto, avviene un piegamento delle bande che crea un potenziale elettrico sfavorevole all'estrazione dei portatori fotogenerati, causando una ricombinazione non radiativa tra gli elettroni e le lacune.

Viste le considerazioni di questo modello, è possibile assumere che bassi *scan rate* conducono ad una bassa isteresi, *scan rate* intermedi inducono ad una grande isteresi e *scan rate* veloci non permettono agli ioni di ridistribuirsi all'interno della perovskite e quindi si osserva una bassa isteresi.

- **Ricombinazione alle interfacce**

Il secondo modello si basa sulla polarizzazione e ricombinazione presente alle interfacce. Il modello viene supportato dal fatto che le dinamiche dell'isteresi dipendono dalla natura dei materiali utilizzati per i contatti, giustificato dal fatto che una PSC ad architettura invertita evidenzia meno isteresi rispetto alle PSC con configurazione planare o mesoporosa.

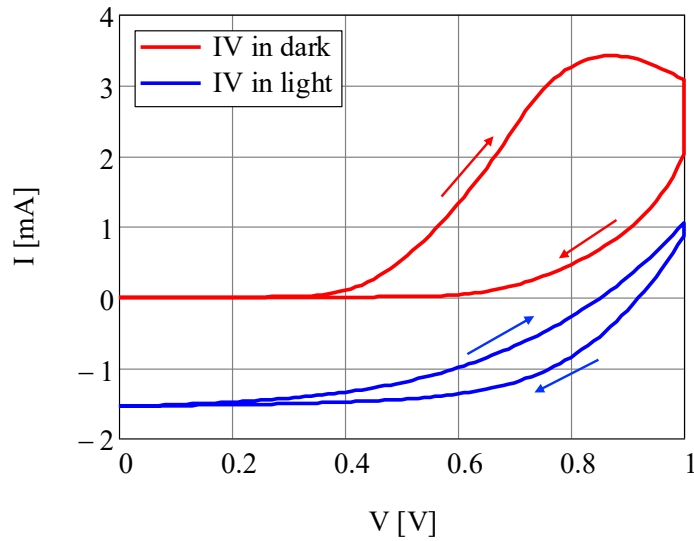


Figura 1.10: Caratteristica IV in dark e in light delle celle analizzate

Esistono alcune strategie che permettono di ridurre l'isteresi nelle celle solari a base di perovskite, la soluzione più promettente è quella di minimizzare la migrazione degli ioni. È possibile mitigare lo spostamento ionico in due modi: migliorando la qualità dei cristalli di perovskite che vengono depositi oppure incorporando del fullerene (PCBM) all'interno della PSC in modo da rendere passivi gli stati trappola presenti nel *bulk* o nelle superfici. L'eliminazione o la riduzione dell'isteresi nelle celle solari a basi di perovskite non solo permetterebbe di caratterizzare in modo univoco questa tipologia di celle, ma anche la fabbricazione di dispositivi stabili nel lungo periodo.

Capitolo 2

Dispositivi e strumentazione utilizzata

In questo capitolo verranno descritte le strutture delle celle solari a perovskite analizzate e gli strumenti utilizzati per la loro caratterizzazione.

2.1 Architettura delle celle analizzate

Le celle solari fotovoltaiche a base di perovskite analizzate sono state realizzate presso il laboratorio CHOSE dell'università Tor Vergata di Roma ed, in seguito, inviate al laboratorio di Padova per le analisi. Ogni campione è costituito da quattro celle solari realizzate seguendo uno dei layout rappresentati nella seguente figura.



Figura 2.1: Layout celle solari

I dispositivi analizzati presentano due architetture differenti poiché differiscono nei materiali utilizzati per realizzare lo strato bloccante per le lacune. La prima architettura è rappresentata nella figura 2.2, dove viene rappresentato anche il diagramma a bande della cella. Questa architettura verrà successivamente

richiamata come architettura BCP (*Bathocuproine*). Le celle solari sono state realizzate utilizzando una perovskite ibrida organica-inorganica come materiale fotoassorbente, il PTAA (*poly triarylamine*) come HTL (*hole transport layer*), l'ITO (*Indium tin oxide*) come anodo, il rame come catodo, il PCBM (*[6,6]-Phenyl-C61-butyric acid methyl ester*) come ETL (*electron transport material*) e uno strato BCP come barriera per le lacune e, infine, le celle sono state incapsulate su vetro.

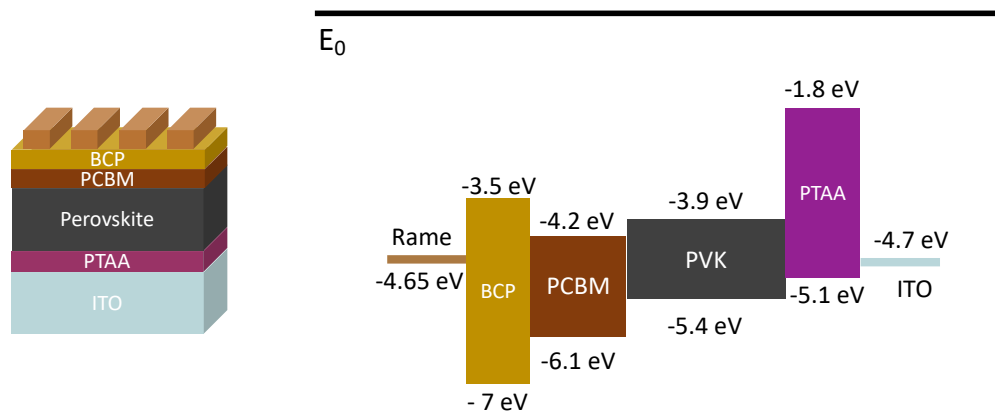


Figura 2.2: Configurazione BCP

La seconda architettura è rappresentata in figura 2.3, che verrà richiamata come architettura SnOx, differisce dalla prima per il materiale che realizza lo strato bloccante che, in questo caso, è composto da SnOx, inoltre, il catodo di rame è posto sopra ad uno strato di ITO.

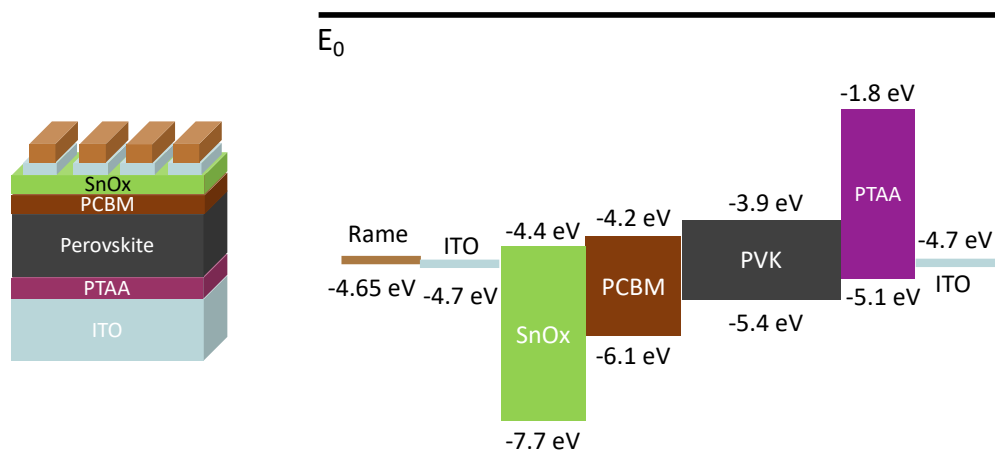


Figura 2.3: Configurazione SnOx

2.2 Strumenti

Sono stati utilizzati diversi strumenti per analizzare i dispositivi fotovoltaici a base di perovskite. Per poter svolgere in modo accurato e riproducibile le varie misure e caratterizzazioni è stato messo a punto un set-up automatico composto da vari strumenti gestiti tramite software. Sono state utilizzate due *switching matrix* a quattro canali costruite in laboratorio, rappresentate in figura 2.4; anche il software (AutoBench) che gestisce gli strumenti è stato realizzato internamente al laboratorio e costantemente aggiornato in base alle necessità.



Figura 2.4: Switching matrix

Per le caratterizzazioni delle celle solari, oltre alle *switching matrix*, sono stati utilizzati altri due strumenti *custom*: uno strumento che pilota la sorgente luminosa composta da una matrice di LED come in figura 2.5, e una SMU (*Source Measurement Unit*) ad alta velocità, con il quale vengono impostate le misure da effettuare tramite AutoBench.

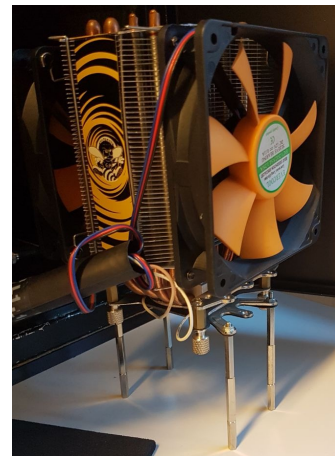
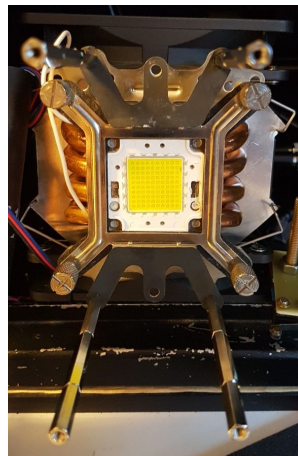


Figura 2.5: Sorgente luminosa

Per effettuare le misure di EQE (*external quantum efficiency*) delle celle solari è stato utilizzato il PVE300 di *Bentham*[®] (figura 2.6), strumento che permette di misurare la riflettanza e la trasmittanza dei dispositivi. Il PVE300 è controllato dal software dedicato il *Benwin*⁺[®] il quale permette di impostare facilmente i vari parametri della misura da effettuare. Grazie alle misure di EQE, è possibile stimare la densità di corrente di cortocircuito (J_{sc}) di un dispositivo fotovoltaico avendo come riferimento lo spettro solare standard indicato nella figura 1.1. La J_{sc} stimata è un parametro fondamentale per la caratterizzazione delle celle in quanto permette di calibrare la sorgente luminosa per ottenere una potenza incidente equivalente ad 1 sun alla cella solare in esame.

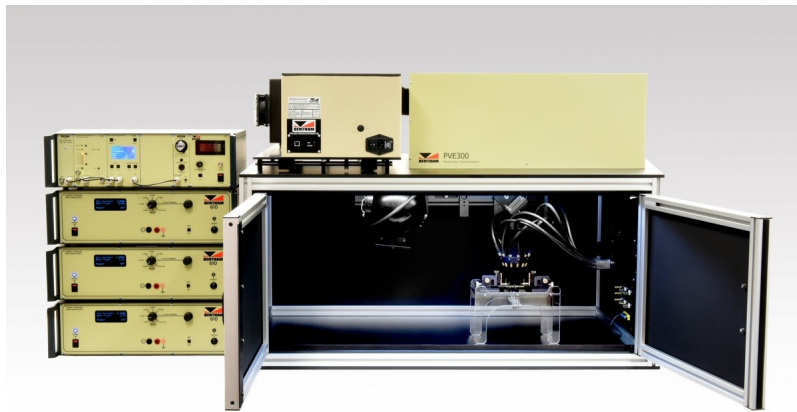


Figura 2.6: PVE300

Infine, per stressare i dispositivi fotovoltaici con una corrente costante, è stato utilizzato il *System SourceMeter*[®] 2636 della *Keithley* che permette di effettuare stress prolungati alla corrente desiderata. Anche questo strumento viene pilotato tramite il programma AutoBench.

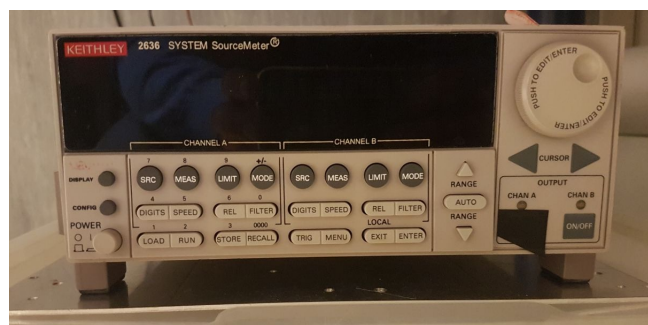


Figura 2.7: Keithley System SourceMeter[®] 2636

2.3 Caratterizzazioni effettuate

Per rendere ripetibili e comparabili le misure effettuate ai dispositivi fotovoltaici analizzati, è stato realizzato un porta campioni ad hoc (figura 2.8), per garantire che il posizionamento e la distanza della sorgente luminosa rispetto al campione in esame sia sempre la stessa. Al primo inserimento delle celle nel porta campioni, è stato effettuato un marchio in modo da identificare in modo univoco le celle fotovoltaiche presenti nel campione. Inoltre, il porta campioni favorisce i contatti di anodo e catodo tramite delle *spring probes* e permette il collegamento agevolato delle singole celle agli strumenti di misura tramite 8 cavi BNC.

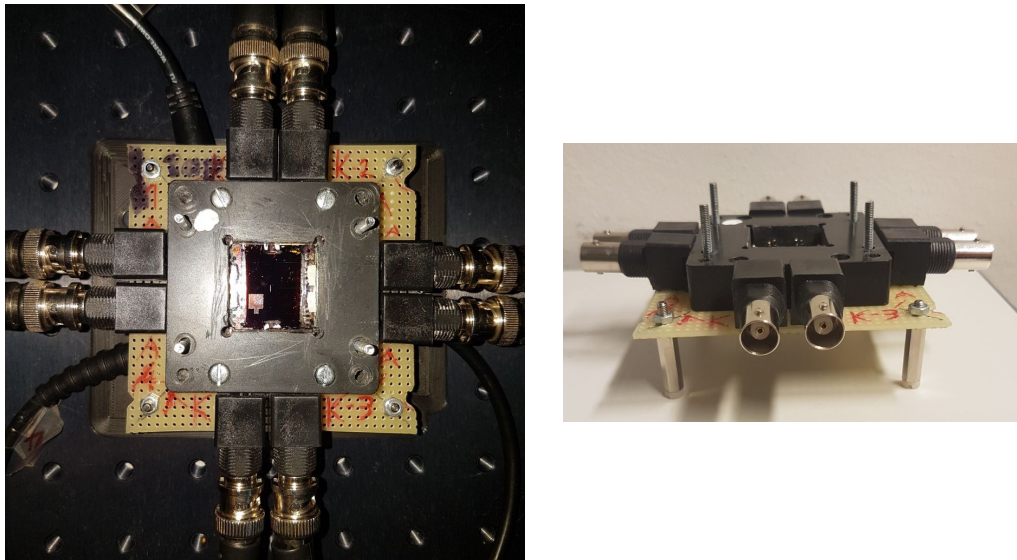


Figura 2.8: Portacampioni

Le celle solari a base di perovskite sono state analizzate seguendo sempre lo stesso setup di misure, indicato nel diagramma di flusso di figura 2.9. Inizialmente sono state eseguite le misure di EQE per ogni campione in modo da stimare la J_{sc} delle singole celle. Il PVE300 permette di ricavare la responsività delle celle analizzate e, le misure fatte con questo strumento, sono state realizzate all'inizio della prima caratterizzazione.

Successivamente, è stata effettuata la calibrazione della sorgente luminosa per determinare la corrente da dare alla matrice di LED per ottenere una radiazione luminosa incidente alla cella equivalente alla potenza di 1 sun.

Dopo la calibrazione sono state effettuate sia le caratteristiche IV al buio sia quelle illuminate, le caratteristiche in *dark* sono state ripetute più volte in modo da stabilizzare il dispositivo, così da mitigare gli effetti dell'isteresi descritti nella sezione 1.5.1.

Per verificare la correttezza dei parametri ottenuti dalle caratteristiche tensione corrente illuminate, è stata effettuata una misura di tracciamento del punto massimo di potenza (MPPT) e sono state ripetute le caratteristiche tensione corrente al buio e illuminate.

Questo setup è stato utilizzato per caratterizzare ogni singola cella del campione in esame, e per effettuare le misure di caratterizzazione dei campioni collegati in modalità modulo.

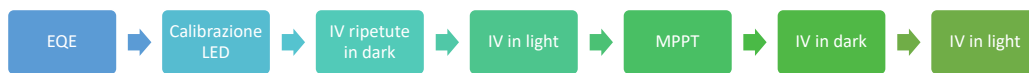


Figura 2.9: Diagramma di flusso del setup utilizzato

Nel caso in cui siano effettuate misure di stress in corrente, le celle vengono inizialmente caratterizzate con il setup precedentemente descritto per poi eseguire lo stress alla corrente desiderata. Lo stress tipicamente viene ripetuto diverse volte finché la cella interessata si rompe, i tempi di durata dello stress non sono lineari ma aumentano logaritmicamente ad ogni ciclo di misura. Dopo ogni singolo passo di stress, le celle vengono caratterizzate con delle IV in *dark* e in *light*.

Capitolo 3

Degrado intrinseco

In questo capitolo verrà analizzato il degrado intrinseco delle celle solari a base di perovskite, i campioni sono stati caratterizzati periodicamente con un intervallo di circa due mesi.

3.1 Celle analizzate

Per questa analisi sono stati utilizzati complessivamente 6 campioni, due con architettura BCP, due con architettura SnOx e due con un'architettura ibrida tra le due strutture precedenti, descritta in figura 3.13 e rinominata BCP/SnOx. Ogni campione analizzato è composto da 4 celle solari a base di perovskite aventi un'area di $A=0.09 \text{ cm}^2$, determinata dalla maschera presente nel campione, uno spessore di $L = 370 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$ e una permittività di circa $\epsilon_r = 6$. Le celle del campione sono state identificate univocamente a seguito del primo posizionamento nel portacampioni, nella figura 3.1 si può osservare una possibile configurazione.

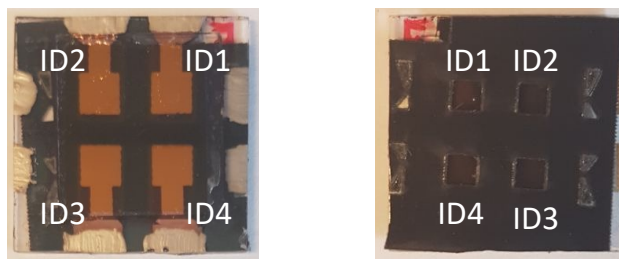


Figura 3.1: Identificazione delle celle solari

Le celle, in questa analisi, sono state caratterizzate tramite misure veloci e non stressanti, infatti sono state eseguite solo delle misure IV in *dark* e in *light*. Subito dopo le misure, i dispositivi sono stati nuovamente immagazzinati

al buio, complessivamente il campione è stato esposto ad una fonte luminosa solo durante le caratterizzazioni in *light* delle singole celle. Per questi motivi è possibile assumere che il degrado delle celle analizzate sia solo di carattere intrinseco.

I campioni ricevuti, per semplicità, sono stati rinominati come nella seguente tabella, dove viene indicata l'architettura della cella e l'incisione presente nel substrato di vetro.

| Architettura | Incisione | Rinominazione |
|-----------------|-----------|---------------|
| BCP | 4S & 6S | D & C |
| SnOx | 15S & 16S | B & E |
| BCP/SnOx | 20S & 21S | F & A |

Figura 3.2: Campioni caratterizzati

Utilizzando il modello SCL nelle caratteristiche in *dark*, è stato possibile determinare la tensione di soglia del diodo (V_{ON}) e la mobilità (μ) delle celle solari a perovskite. Se si pone sotto la radice quadrata la densità di corrente ottenuta nel modello SCL nell'equazione 1.11, è possibile ottenere una relazione lineare tra la radice quadrata della densità di corrente e la tensione, da cui si può facilmente ricavare la V_{ON} della cella. Utilizzando il coefficiente angolare della relazione lineare ottenuta, è possibile ricavare la mobilità delle PSC secondo l'equazione 3.1. Nella pratica questi parametri sono stati ottenuti interpolando la radice quadrata della corrente ottenuta dalle caratteristiche in *dark*.

$$\mu = \frac{8 L^3 m^2}{9 A \epsilon_0 \epsilon_r} \quad (3.1)$$

Dove L è lo spessore del film di perovskite depositato, m è il coefficiente angolare e A è l'area della regione attiva della cella.

Il modello SCL approssima molto bene le caratteristiche in *dark* delle celle solari analizzate, come verifica è stata simulata la curva della corrente utilizzando il modello SCL descritto dall'equazione 1.11, inserendo la V_{ON} e la mobilità estratte dalle curve misurate. Nella figura 3.3 sono state riportate sia la curva misurata sia la curva simulata con il modello e, come si può osservare, il modello simula correttamente la caratteristica analizzata.

Dalle caratteristiche in *light*, invece, è possibile determinare facilmente la corrente di cortocircuito e la tensione a circuito aperto come indicato nella figura 1.4. Questi parametri vengono successivamente utilizzati per il calcolo delle figure di merito mancanti come il fattore di forma e l'efficienza della cella.

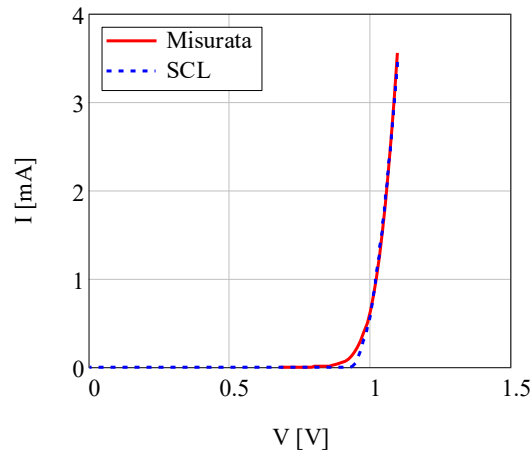


Figura 3.3: Fit della corrente col modello SCL

3.2 Architettura BCP

Lo schema delle celle solari basate su questa architettura è stato indicato nella figura 2.2. I grafici che verranno analizzati in questa sezione sono relativi alla cella ID2 del campione D e rappresentano l'andamento complessivo delle PSC in esame.

EQE

Come prima caratterizzazione, è stata effettuata la misura di responsività, per stimare la J_{sc} della cella e ricavare l'efficienza quantica esterna rappresentata in figura 3.4. La densità di corrente di cortocircuito ottenuta per la cella analizzata è $J_{sc} = 17.94 \text{ mA/cm}^2$.

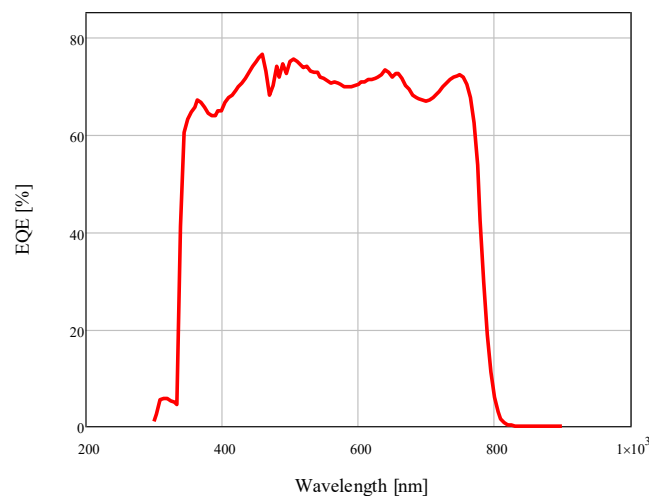


Figura 3.4: EQE della cella ID2 del campione C

Caratteristiche IV

Nel grafico in figura 3.5 sono state riportate le caratteristiche in *dark* della cella in esame dopo aver stabilizzato la PSC con scansioni multiple. Nel grafico si osserva l'andamento nel tempo della densità di corrente della cella e si può apprezzare la variazione della V_{ON} nel tempo.

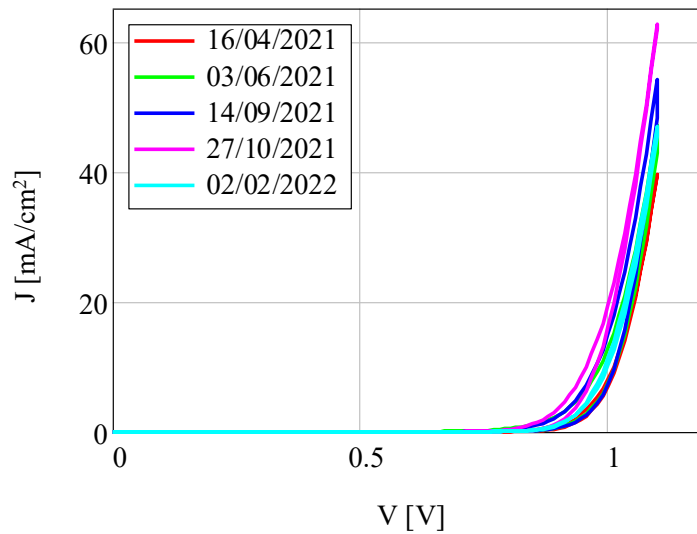


Figura 3.5: Caratteristica IV in dark nel tempo

Le prossime curve rappresentano le caratteristiche in *light* della PSC e si osserva che nella prima caratterizzazione (curva rossa) la J_{sc} assume un valore simile a quella stimata in precedenza $J_{sc} = 17.8 \text{ mA/cm}^2$.

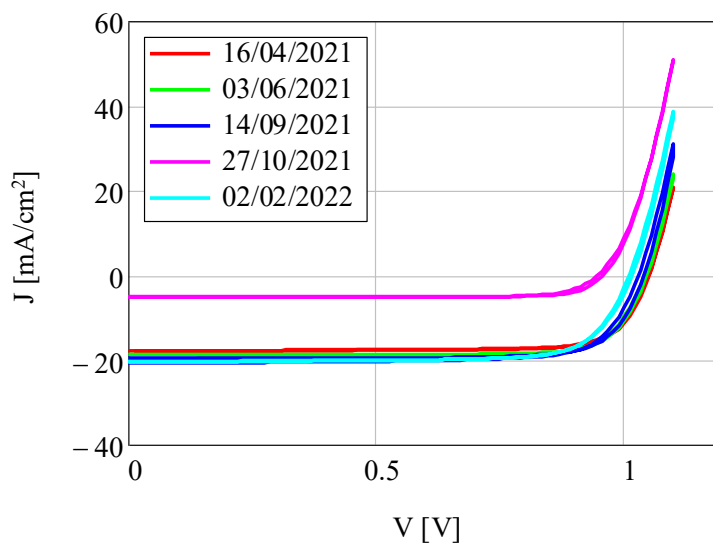


Figura 3.6: Caratteristica IV in light nel tempo

3.2.1 Statistiche

In seguito sono riportate le figure di merito delle celle funzionanti dell'architettura BCP. Ad ogni misurazione effettuata i parametri ricavati sono stati mediati per analizzare il loro andamento nel tempo. Dai grafici si può osservare che le celle solari non evidenziano un degrado significativo nei primi cinque mesi.

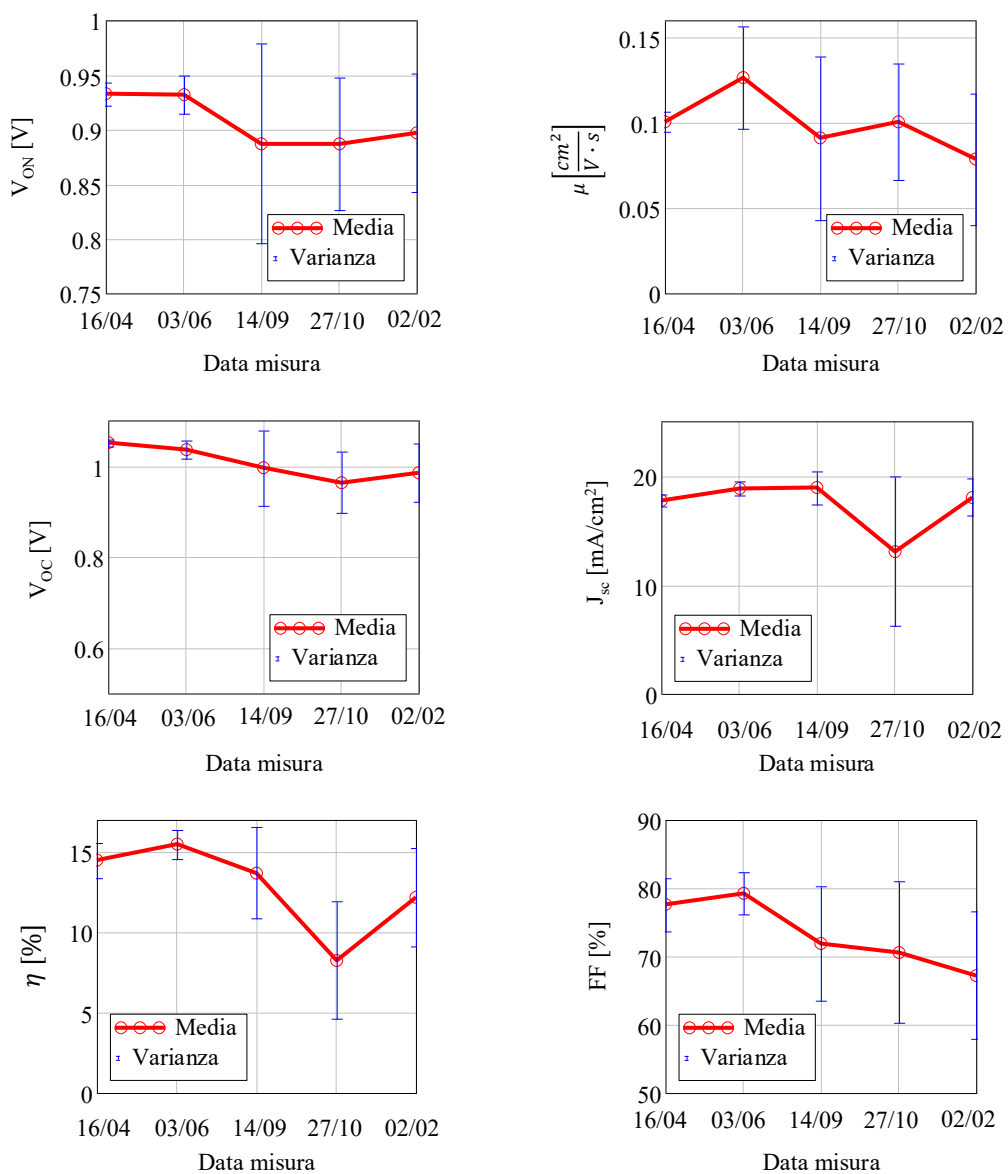


Figura 3.7: Statistiche configurazione BCP

3.3 Architettura SnOx

Lo schema delle celle solari basate su questa architettura è rappresentato in figura 3.8. I grafici analizzati in questa sezione sono relativi alla cella ID1 del campione E e rappresentano l'andamento complessivo delle PSC in esame.

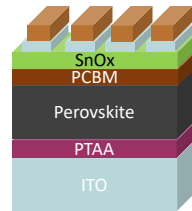


Figura 3.8: Architettura SnOx

EQE

La misura di responsività, in questo caso, stima una densità di corrente di cortocircuito di $J_{sc} = 18.67 \text{ mA/cm}^2$, nel grafico 3.9 è stata riportata la misura di EQE della cella.

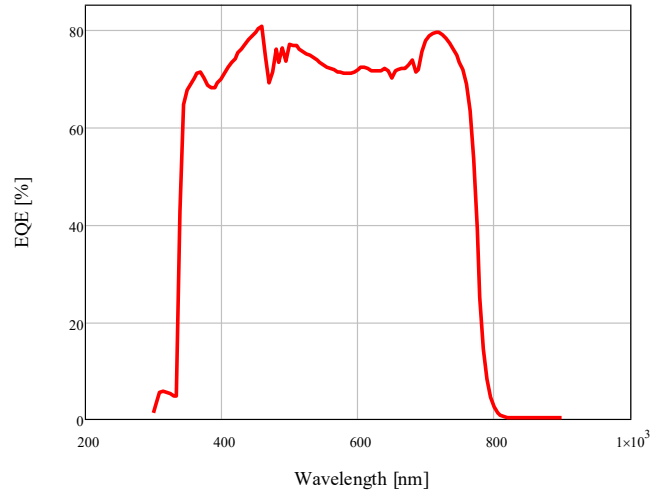


Figura 3.9: EQE della cella ID1 del campione E

Caratteristiche IV

Il grafico in figura 3.10 riporta le caratteristiche in *dark* dopo aver stabilizzato la PSC. In questo caso anche dopo aver stabilizzato la cella, si osserva che l'isteresi non sparisce completamente. Inoltre, sono riportate le varie curve della densità di corrente della cella ottenute nelle varie date di caratterizzazione. Anche in questo caso si osserva la variazione della V_{ON} nel tempo.

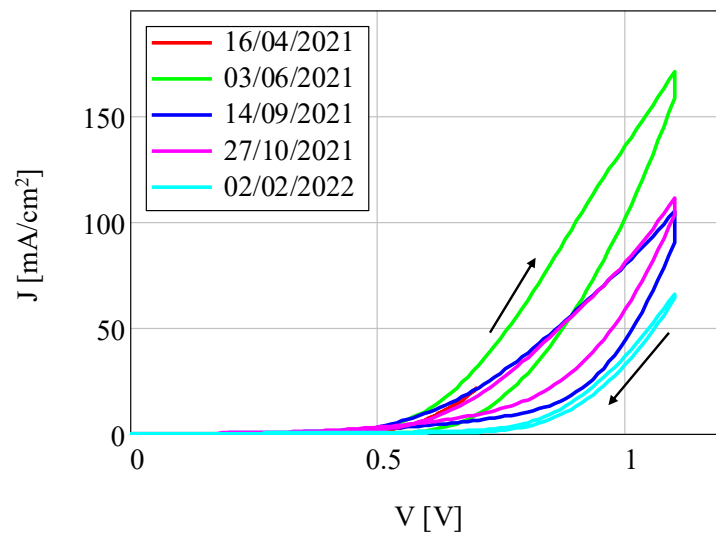


Figura 3.10: Caratteristica IV in dark nel tempo

Nel grafico 3.11 sono rappresentate le caratteristiche della corrente della cella solare illuminata e si può osservare che, nella prima caratterizzazione (curva rossa), la J_{sc} è in accordo con la densità di corrente stimata dal PVE300. Dai parametri estratti dalle curve in *light* si ottiene una densità di corrente che corrisponde a $J_{sc} = 18.93 \text{ mA/cm}^2$.

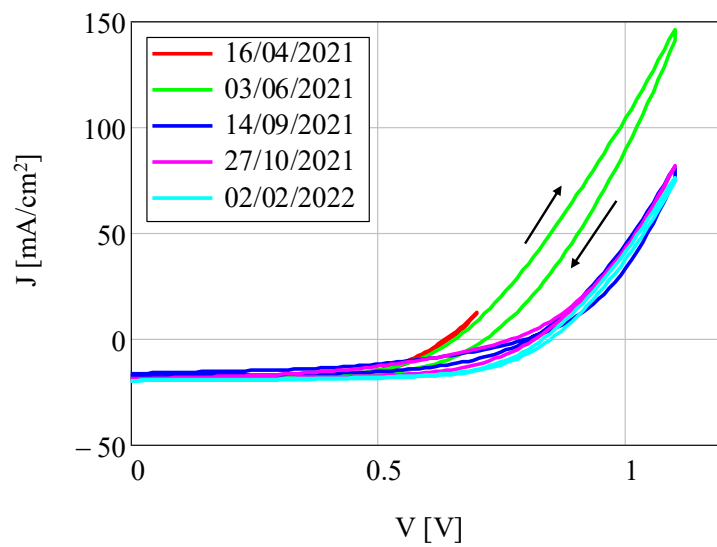


Figura 3.11: Caratteristica IV in light nel tempo

3.3.1 Statistiche

Le figure di merito dei due campioni dell'architettura SnOx sono riportate in figura 3.12, dove i parametri delle singole celle sono stati estrapolati dalle misure effettuate e successivamente sono stati mediati per osservare il loro andamento nel tempo. Anche in questo caso si osserva che le celle solari non evidenziano un degrado significativo nei primi cinque mesi.

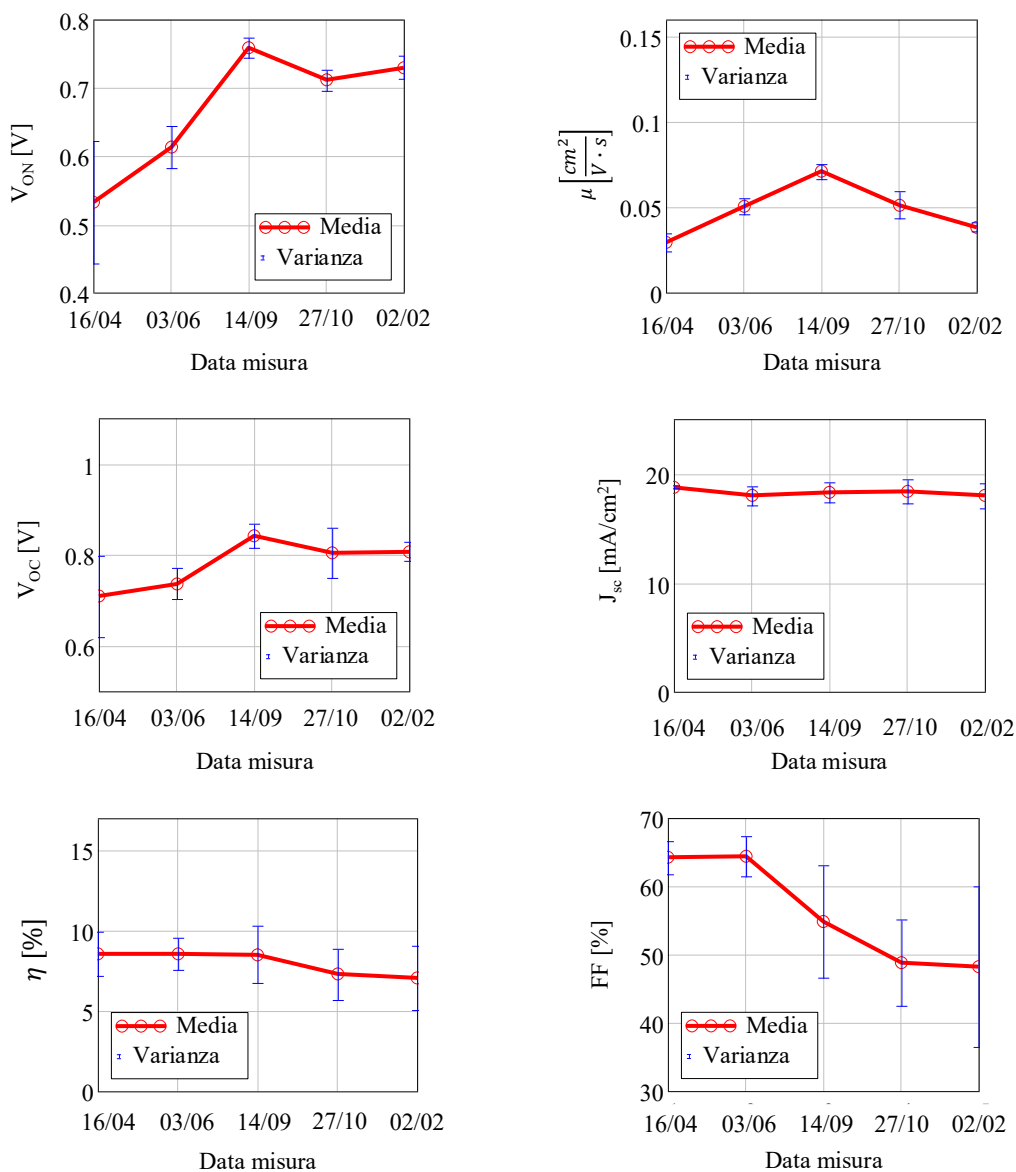


Figura 3.12: Statistiche configurazione SnOx

3.4 Architettura BCP/SnOx

I due campioni realizzati con questa architettura si caratterizzano dal fatto che la barriera per le lacune è composta sia dallo strato BCP che dallo strato SnOx. L'architettura è rappresentata in figura 3.13, dove è indicato anche il diagramma a bande. I grafici riportati in questa analisi sono relativi alla cella ID2 del campione F, anche in questo caso rappresentano l'andamento complessivo delle celle aventi l'architettura BCP/SnOx.

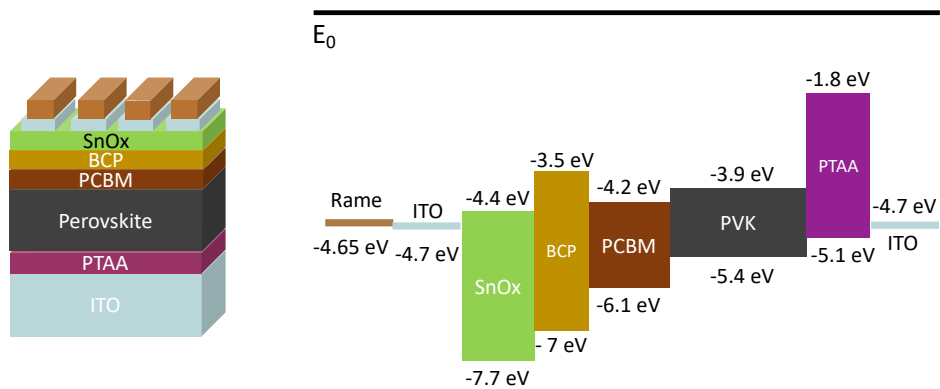


Figura 3.13: Configurazione SnOx/BCP

EQE

La misura di responsività della cella stima una densità di corrente di cortocircuito di $J_{sc} = 18.34 \text{ mA/cm}^2$, nel seguente grafico è stata riportata la misura di EQE effettuata con il PVE300.

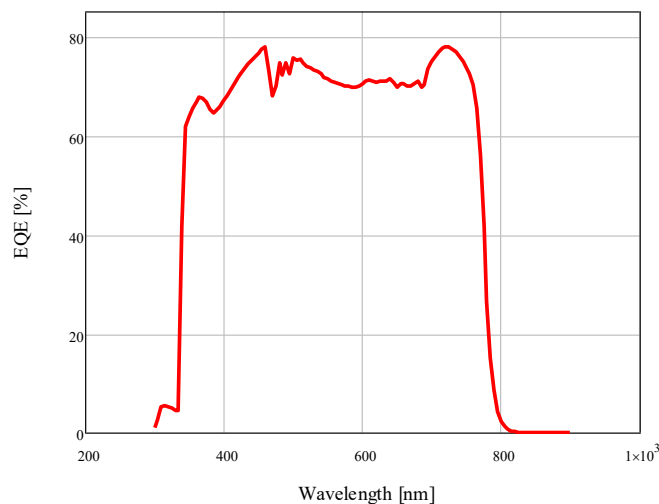


Figura 3.14: EQE della cella ID2 del campione F

Caratteristiche IV

Nei grafici delle figure 3.15 e 3.16 sono state riportate le caratteristiche IV nel tempo. Il primo grafico rappresenta le curve in *dark* dopo aver stabilizzato la PSC, mentre il secondo riporta le caratteristiche in *light*.

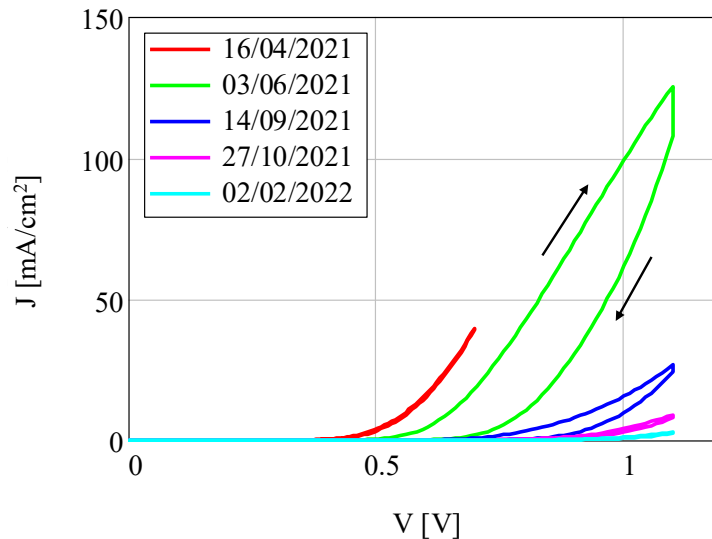


Figura 3.15: Caratteristica IV in dark nel tempo

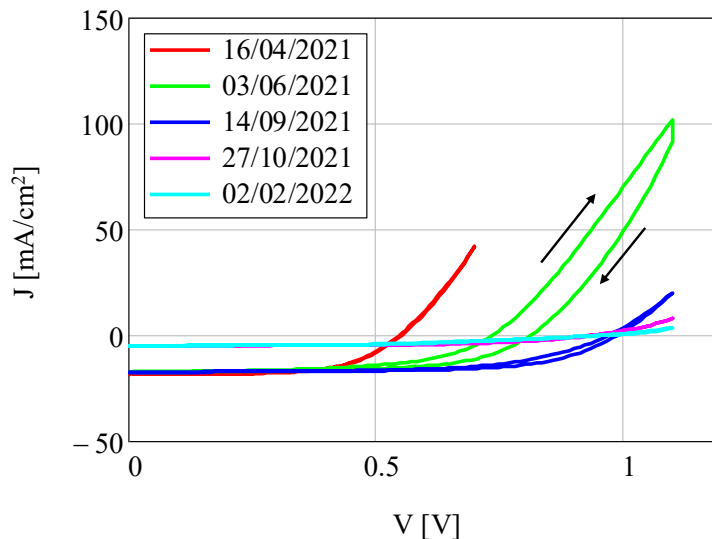


Figura 3.16: Caratteristica IV in light nel tempo

Nel primo grafico si osserva la variazione della V_{ON} durante le caratterizzazioni nel tempo e anche in questo caso, l'isteresi non sparisce completamente dopo la stabilizzazione. Nella seconda figura (3.16) si può osservare che la prima caratterizzazione (curva rossa) fornisce una J_{sc} simile alla densità di corrente

stimata dal PVE300. Dall'estrazione dei parametri delle curve in *light* si ottiene una densità corrente corrispondente a $J_{sc} = 18.47 \text{ mA/cm}^2$. Durante le ultime due caratterizzazioni, si osserva chiaramente una diminuzione della J_{sc} sinonimo di degrado della cella.

3.4.1 Statistiche

Nei seguenti grafici sono riportate le varie statistiche delle figure di merito dei campioni aventi l'architettura BCP/SnOx.

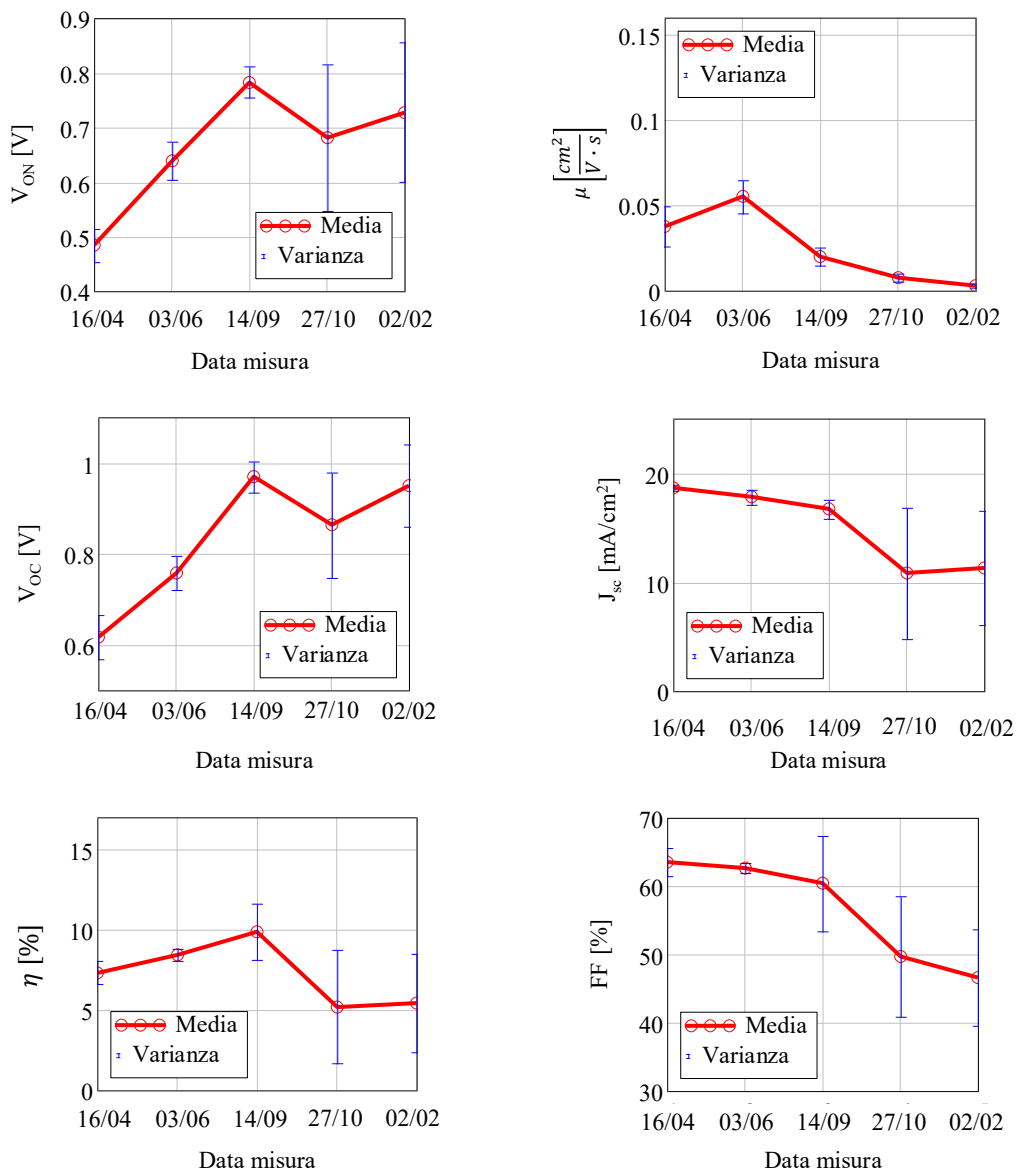


Figura 3.17: Statistiche configurazione BCP/SnOx

Le medie delle figure di merito dei due campioni dell'architettura BCP/SnOx sono state riportate nella figura 3.17, dove l'andamento delle celle risulta stabile nei primi mesi. Si può osservare che la varianza nelle ultime misure è aumentata e, questo aumento, può essere attribuito al degrado di alcune celle nelle ultime caratterizzazioni, come osservato anche nella figura 3.16.

3.5 Isteresi

In questa sezione verrà studiata l'isteresi presente nei campioni analizzati. Nelle figure seguenti sono riportate la prima scansione IV delle celle in *dark* e le misure ripetute per far stabilizzare le celle. Nella figura 3.18 sono riportati i grafici relativi all'architettura BCP.

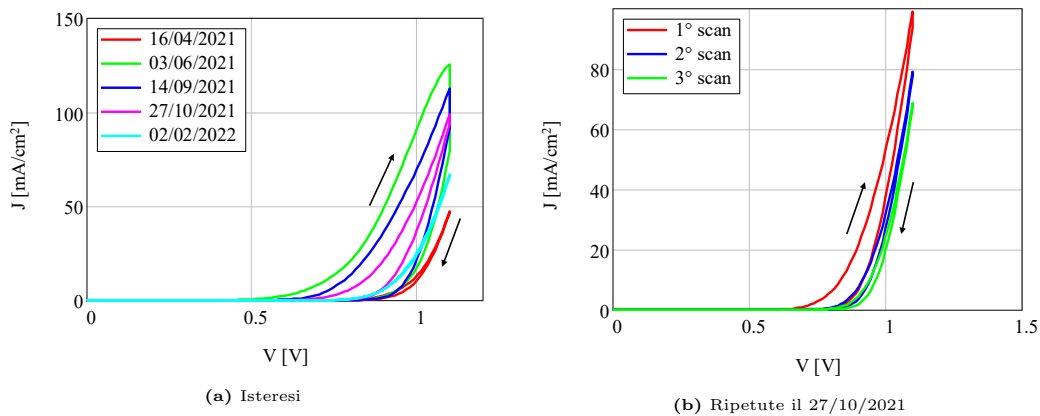


Figura 3.18: Analisi del campione BCP: a) Isteresi nel tempo, b) scansioni ripetute

I seguenti grafici rappresentano le caratteristiche dell'architettura SnOx.

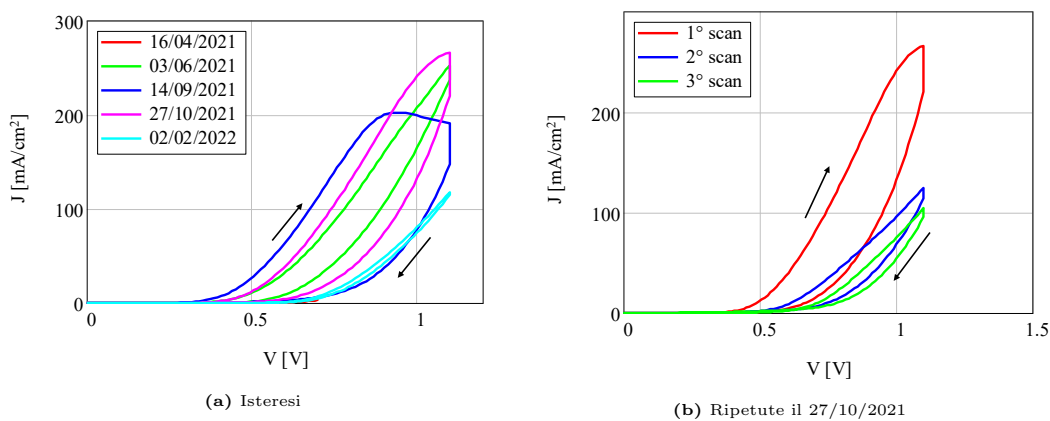


Figura 3.19: Analisi del campione SnOx: a) Isteresi nel tempo, b) scansioni ripetute

L'andamento dell'isteresi nell'architettura BCP/SnOx è rappresentato nella figura 3.20.

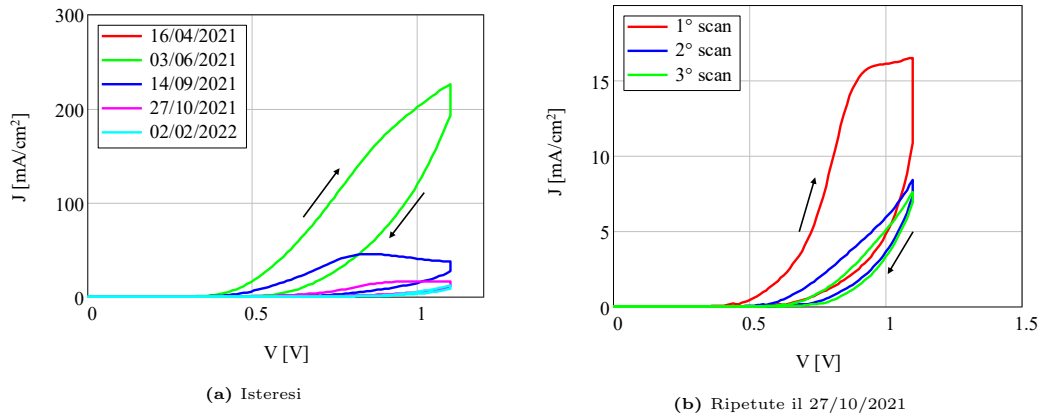


Figura 3.20: Analisi del campione BCP/SnOx: a) Isteresi nel tempo, b) scansioni ripetute

Dall'analisi delle curve è possibile assumere che l'isteresi sia dovuta in modo principale dal contributo ionico. A prescindere dall'architettura utilizzata, nelle figure si osserva un'isteresi marcata durante la prima scansione che si riduce in modo significativo nelle scansioni successive. Emerge inoltre che l'isteresi compare in modo marcato solo nella prima cella analizzata del campione. Siccome il campione viene illuminato interamente, è ragionevole assumere che le PSC non in esame vengano stabilizzate dallo spettro luminoso incidente. Per verificare questa ipotesi è stata analizzata l'isteresi di una cella solare dopo due giorni dalla caratterizzazione completa del 14/09/2021. Come previsto, l'isteresi è comparsa nuovamente come indicato nel grafico in figura 3.21

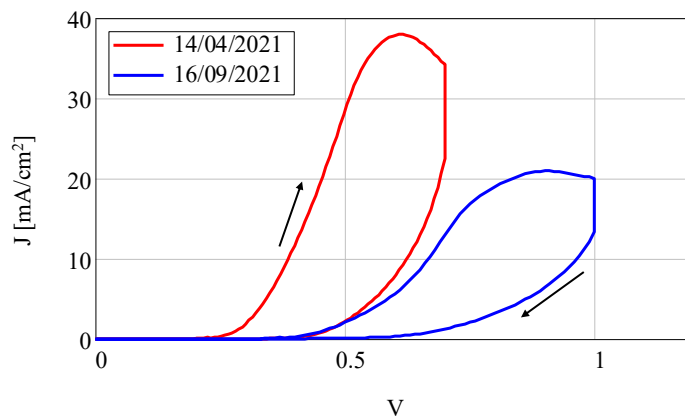


Figura 3.21: Prima caratteristica in dark a due giorni di distanza

3.6 Conclusioni parziali

Dallo studio effettuato sul degrado intrinseco delle PSC emerge che nel primo periodo di analisi l'andamento delle prestazioni delle celle aumenta o rimane costante, e si può associare alla variazione della tensione a circuito aperto. È possibile correlare l'aumento della V_{OC} alla crescita della V_{ON} , come in figura 3.22, dove è rappresentata la relazione di questi parametri della cella ID1 del campione A. La V_{ON} dipende principalmente dalla distribuzione di ioni all'interno delle PSC, infatti, anche dalle caratteristiche in *dark* ripetute, si può osservare che questo parametro aumenta dopo aver stabilizzato la cella. Dalla crescita della V_{ON} nel tempo si può ipotizzare che, durante il periodo di degradazione della PSC, la concentrazione degli ioni liberi di muoversi nella cella aumenta.

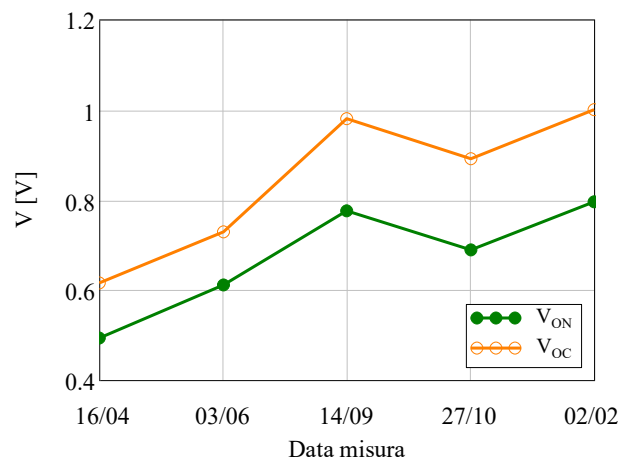


Figura 3.22: Correlazione tra V_{ON} e V_{OC}

Si può concludere dicendo che la V_{ON} e la V_{OC} sono strettamente correlate e la loro variazione influisce sulle prestazioni delle celle. L'aumento dell'efficienza è strettamente legato alla V_{OC} in quanto la densità di corrente di cortocircuito rimane pressochè costante. Dalle analisi effettuate risulta necessario stabilizzare inizialmente il campione per poter estrarre in modo corretto le figure di merito dalle caratteristiche IV.

Si nota che il primo segno di degrado significativo avviene all'incirca dopo 6 mesi dalla prima analisi, infatti dopo questo periodo in alcuni campioni una cella si è rotta definitivamente. La rottura è associata ad un andamento delle caratteristiche IV che diventa comparabile a quello di una resistenza, sinonimo di creazione di shunt nella PSC.

Capitolo 4

Stress in corrente

In questo capitolo verranno descritti gli stress in corrente effettuati alle celle solari a base di perovskite, sono stati eseguiti due tipologie di stress: a corrente costante e a step di corrente.

4.1 Celle analizzate

Per questa analisi il laboratorio CHOSE dell'università Tor Vergata di Roma ha inviato, nuovamente, dei campioni fabbricati seguendo l'architettura BCP o SnOx, realizzati seguendo i *layout* rappresentati nella figura 4.1. Ogni campione contiene quattro celle solari a base di perovskite, in questo caso i campioni non sono forniti di maschera e quindi l'area della regione attiva delle PSC è stata misurata manualmente. In questa analisi sono stati considerati uno spessore di $L = 370 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$ e una permittività di $\epsilon_r = 6$ nel calcolo delle figure di merito delle celle.

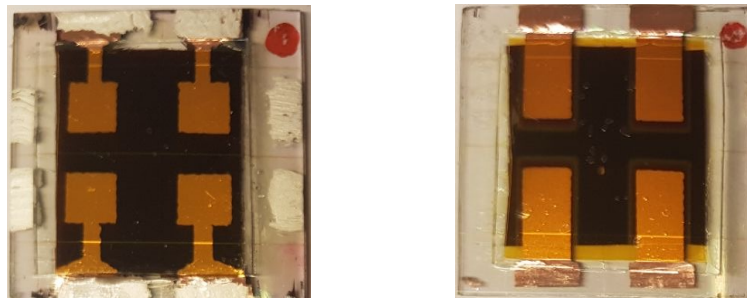
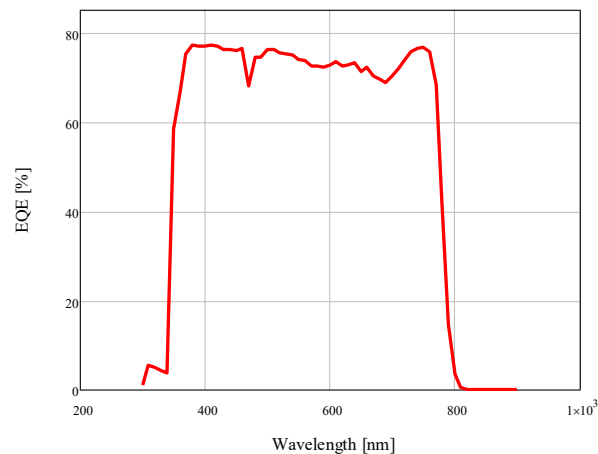


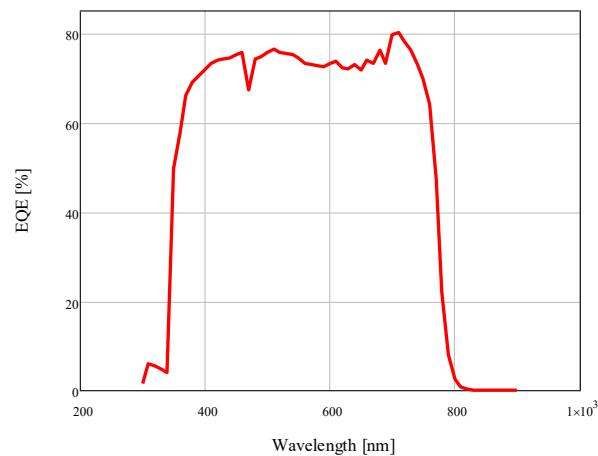
Figura 4.1: Layout celle solari

I campioni sono stati inizialmente caratterizzati seguendo il setup indicato nel diagramma di flusso in figura 2.9, dopo la caratterizzazione iniziale all'interno di un ciclo, è stato impostato lo stress da effettuare, al termine del quale il campione viene caratterizzato nuovamente. È stato definito lo stress all'interno di un ciclo per analizzare in modo automatico il degrado della cella solare analizzata tramite il software *AutoBench*. Viene impostata la durata dello stress che viene gestita, in base al numero di cicli, automaticamente dal software.

La misura iniziale effettuata ai campioni è quella di responsività per stimare la J_{sc} delle celle, per calibrare la sorgente luminosa. In figura sono state riportate le misure di EQE per le architetture BCP e SnOx, per chiarezza sono state riportate solo inizialmente in quanto rappresentano il comportamento complessivo delle architetture in esame.



(a) Architettura BCP



(b) Architettura SnOx

Figura 4.2: Misure di EQE

4.2 Stress a step di corrente

In questa sezione verrà analizzato il degrado delle PSC durante gli stress a step di corrente. È stato utilizzato un campione della architettura BCP e uno per quella SnOx, per analizzare il livello di corrente che le architetture in esame tipicamente riescono a sopportare. Nella tabella in figura 4.3 sono stati riassunti i parametri delle celle utilizzate prima di effettuare lo stress.

| ID | Architettura | Cella | $\mu \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{V} \cdot \text{s}} \right]$ | V_{ON} [V] | Area [cm ²] | $J_{CC} \left[\frac{\text{mA}}{\text{cm}^2} \right]$ | V_{OC} [V] | η [%] | FF [%] |
|----------|--------------|-------|--|--------------|-------------------------|---|--------------|------------|--------|
| 42_AC_qu | BCP | ID4 | 0.073 | 1.005 | 0.20 | 13.39 | 1.104 | 10.85 | 73.43 |
| 44_AD_qu | SnOx | ID3 | 0.035 | 0.944 | 0.24 | 18.89 | 1.08 | 13.90 | 68.15 |

Figura 4.3: Parametri iniziali delle celle analizzate

Le celle inizialmente sono state stabilizzate, caratterizzate e successivamente sottoposte allo stress, il quale consiste nell'applicare ciclicamente una corrente costante per un periodo limitato ai dispositivi fino alla rottura. Per analizzare in modo opportuno il degrado delle celle, le impostazioni dello stress sono state definite all'interno di un ciclo, che incrementa la corrente di stress ed effettua le caratterizzazioni IV alla fine di ogni ciclo. La durata dello stress ad ogni step è pari a $T_{stress} = 100$ [s] e l'incremento della corrente di stress corrisponde a $\Delta I = 10$ [mA].

4.2.1 Figure di merito

Nei prossimi grafici sono stati riassunti gli andamenti delle figure di merito dei due campioni in esame. Per le tensioni analizzate, V_{ON} e V_{OC} , sono stati riportati i delta di variazione delle tensioni rispetto al valore iniziale, come indicato nella relazione generale seguente:

$$\Delta V = V - V_0 \quad (4.1)$$

Per i rimanenti parametri delle PSC, sono state riportate le variazioni relative del parametro analizzato, anche queste rispetto al valore iniziale della cella. Per la corrente di cortocircuito si ottiene la seguente relazione:

$$I_{CC} = \frac{I_{CC}}{I_{CC_0}} \quad (4.2)$$

Utilizzando le relazioni descritte precedentemente, nella figura 4.4 é possibile osservare gli andamenti delle figure di merito della PSC in esame. Nei grafici sono stati riportati i parametri relativi al punto precedente alla rottura della cella. Quando il dispositivo si rompe la sua caratteristica diventa uno shunt e i parametri estratti da queste curve non assumono senso.

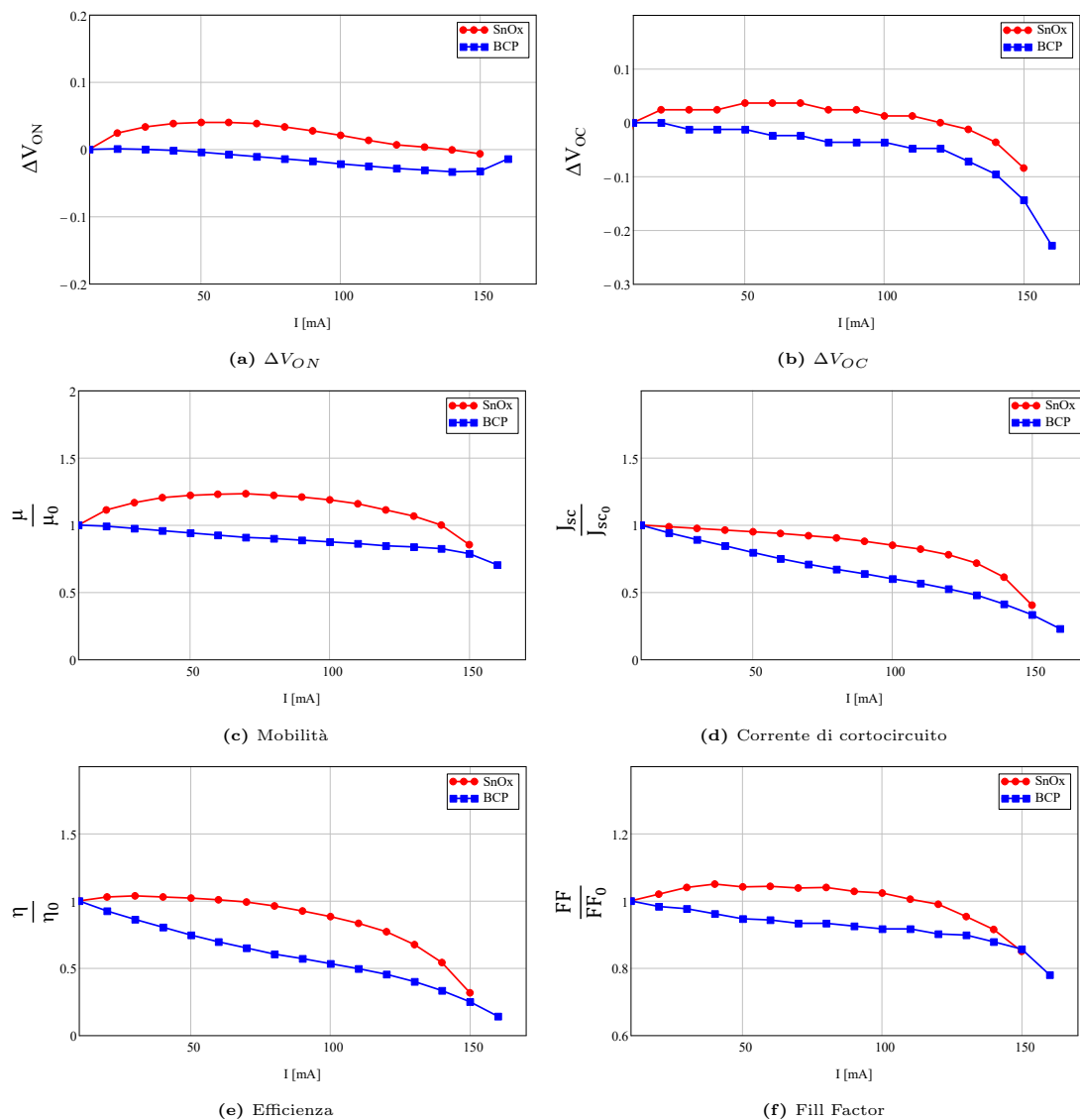
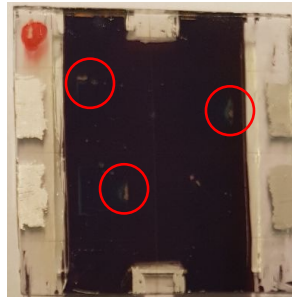


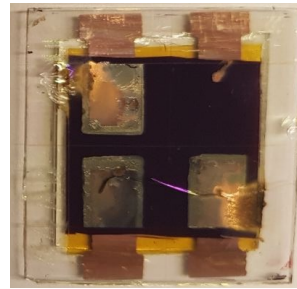
Figura 4.4: Andamento delle figure di merito

Dall'analisi delle figure di merito si può osservare come le due architetture, BCP e SnOx, seguono un andamento simile. L'unica differenza è che l'architettura SnOx inizialmente tende ad aumentare le sue prestazioni per poi rompersi ad un valore di corrente paragonabile a quello dell'architettura BCP.

Alla fine del ciclo di misure è stato possibile vedere anche fisicamente gli effetti dello stress sulle celle, infatti, come in figura 4.5 si può notare la comparsa di cortocircuiti nell'area attiva della cella, come quelli indicati dai cerchi rossi.



(a) Architettura BCP



(b) Architettura SnOx

Figura 4.5: Foto dei campioni dopo lo stress

4.3 Stress a corrente costante

Le celle solari a base di perovskite sono state analizzate soprattutto mediante stress a densità di corrente costante (CCS). Per analizzare l'affidabilità delle celle solari a base di perovskite sono stati effettuati molteplici stress a differenti intensità di corrente. In questa analisi sono stati utilizzati otto campioni, quattro con architettura BCP e quattro con struttura SnOx. Per entrambe le architetture sono stati effettuati gli stessi stress alle stesse densità di corrente, in figura 4.6 sono state riassunti campioni utilizzati e lo stress associato ad ogni dispositivo.

| BCP - ID | CCS (mA/cm ²) | SnOx - ID | CCS (mA/cm ²) |
|----------|---------------------------|-----------|---------------------------|
| 12_AD_qu | 200 | 34_AD_qu | 200 |
| 4_AC_qu | 400 | 45_AD_qu | 400 |
| 35_AC_qu | 600 | 40_AD_qu | 600 |
| 37_AC_qu | 800 | 39_AD_qu | 800 |

(a) Architettura BCP (b) Architettura SnOx

Figura 4.6: Tipologia di stress effettuati

Inizialmente le PSC sono state stabilizzate mediante caratteristiche IV in *dark* ripetute per eliminare l'eventuale presenza di isteresi. Successivamente sono state effettuate le misure di responsività per stimare la J_{sc} e, una volta stimata, la sorgente luminosa è stata calibrata in modo opportuno attraverso il software *AutoBench*. Questa procedura viene ripetuta per ogni singola cella dei campioni in esame.

In questa analisi la calibrazione della sorgente luminosa è stata effettuata in modo diverso, in precedenza per ogni singola cella veniva calcolata la corrente da fornire al LED per ottenere una potenza incidente alla cella equivalente ad 1 sun. Dopo aver stimato la J_{sc} per ogni cella, viene effettuata una media delle correnti di cortocircuito ottenute che, tramite il software, verrà utilizzata per calibrare la sorgente luminosa. È stato possibile così ottenere un'illuminazione uniforme per il campione, che corrisponde circa ad 1 sun. Poiché questi campioni verranno utilizzati in seguito per simulare un modulo di una cella solare, è stato necessario ottenere una sorgente luminosa che fosse uniforme a tutte e quattro le celle presenti nel dispositivo.

Dopo aver stimato i parametri iniziali di ogni campione, sono stati effettuati gli stress. Anche in questo caso il setup iniziale consiste in una caratterizzazione (*dark* e *light*) per ottenere le figure di merito *fresh*. All'interno di un ciclo, è stato definito lo stress desiderato ed infine, le PSC, vengono caratterizzate nuovamente

per monitorare l'andamento del degrado della cella. Nelle impostazioni dello stress si possono definire i seguenti parametri: la durata totale dello stress, tipicamente di $T_{tot} = 100000$ [s], la corrente di stress e la durata dello stress per ogni ciclo di misura, che può essere costante o variare logaritmicamente. Inoltre, nel setup di misure è possibile impostare anche il numero di cicli dello stress. Nella seguente analisi la durata di stress per ogni ciclo varia logaritmicamente, per non perdere informazioni sull'andamento iniziale delle celle e il numero di cicli di stress è stato impostato in modo che, per ogni decade, si effettuano 3 caratterizzazioni.

Le celle solari di un campione vengono tutte caratterizzate, sia inizialmente che ad ogni ciclo di stress, ma solo una PSC viene stressata. Le celle sono state caratterizzate tutte per vedere eventuali influenze della cella stressata sulle altre celle presenti nel campione.

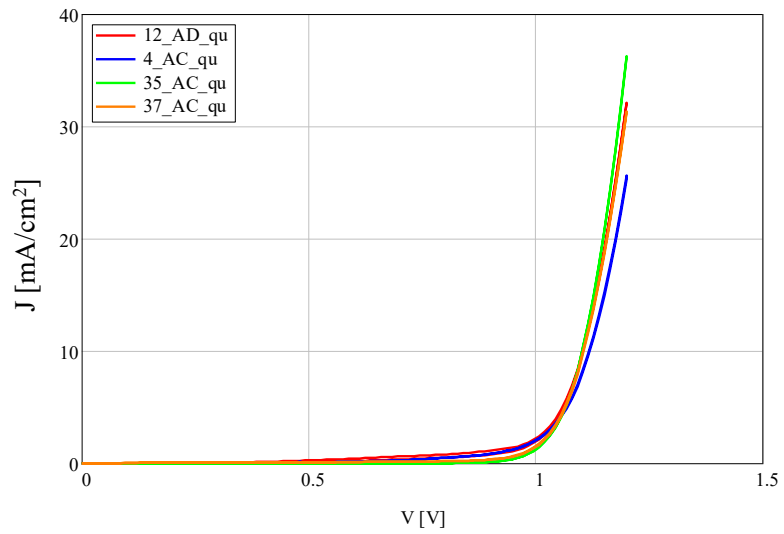
L'area della zona attiva delle celle è stata misurata singolarmente per ogni cella e non risulta sempre la stessa, per questo motivo quando verranno stressate le PSC si parlerà di densità di corrente e non di corrente in modo da confrontare tutti gli stress effettuati.

In questa sezione verranno inizialmente riportati i parametri *fresh* delle varie celle per poi analizzare l'andamento delle figure di merito delle PSC durante gli stress a densità di corrente diverse. È stata effettuata la stessa analisi su entrambe le architetture precedentemente descritte (BCP e SnOx).

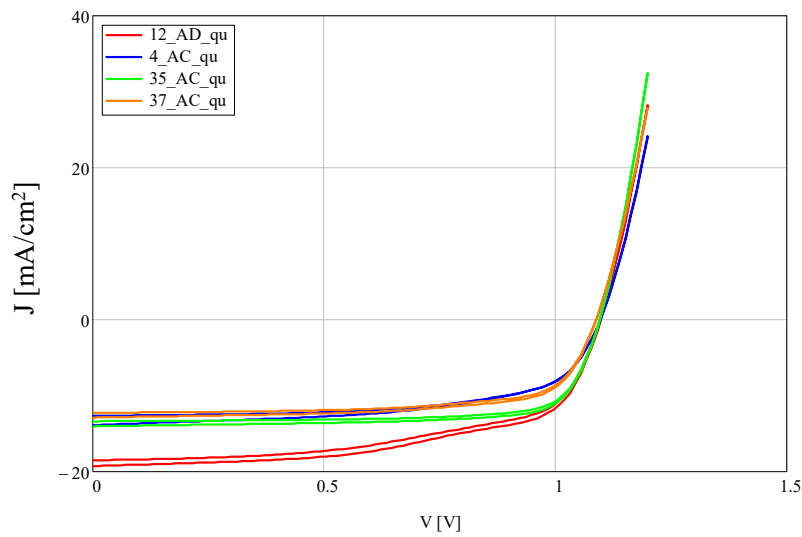
Architettura BCP

Verranno utilizzati i 4 campioni con architettura BCP indicati nella tabella in figura 4.6 a). Nella figura 4.7 sono state riportate le curve iniziali, sia in *dark* che in *light*, delle celle stressate. Le caratteristiche IV sono state effettuate sempre a doppia scansione (andata e ritorno) in modo da visualizzare l'eventuale presenza di isteresi, in questo caso, dopo aver stabilizzato il dispositivo, nelle figure, si osserva che non c'è presenza di isteresi.

Nella tabella 4.8 sono state riassunte le figure di merito *fresh*, delle celle stressate, relative alle caratteristiche IV riportate in figura 4.7. In cui è stata indicata anche l'area attiva della cella stressata, in quanto varia da PSC a PSC. Anche in questo caso, per l'estrazione della V_{ON} e della mobilità, è stato utilizzato il modello SCL come illustrato nella figura 3.3. Le altre figure di merito sono state estratte facilmente dalle caratteristiche in *light*.



(a) Dark



(b) Light

Figura 4.7: Caratteristiche IV architettura BCP

| ID | Cella | Area [cm ²] | V _{ON} [V] | μ $\left[\frac{\text{cm}^2}{\text{V} \cdot \text{s}} \right]$ | I _{cc} [mA] | V _{oc} [V] | η [%] | FF [%] |
|----------|-------|-------------------------|---------------------|--|----------------------|---------------------|------------|--------|
| 12_AD_qu | ID4 | 0.225 | 0.984 | 0.058 | 4.177 | 1.092 | 12.02 | 59.30 |
| 4_AC_qu | ID1 | 0.16 | 0.98 | 0.044 | 2.034 | 1.092 | 8.97 | 64.61 |
| 35_AC_qu | ID1 | 0.18 | 0.998 | 0.075 | 2.416 | 1.092 | 11.32 | 77.22 |
| 37_AC_qu | ID1 | 0.203 | 0.986 | 0.058 | 2.499 | 1.092 | 9.49 | 70.45 |

Figura 4.8: Parametri fresh delle celle analizzate

Architettura SnOx

Di questa architettura verranno analizzati i quattro campioni indicati nella tabella in figura 4.6 b). Nella figura 4.9 sono rappresentate le curve *fresh* delle celle stressate utilizzate per estrarre i parametri iniziali delle celle. Anche in questo caso sono state riportate sia la curva di andata che quella di ritorno per visualizzare l'eventuale presenza di isteresi. Nelle celle fabbricate tramite questa architettura è possibile osservare che l'isteresi è ancora presente anche dopo aver stabilizzato il dispositivo.

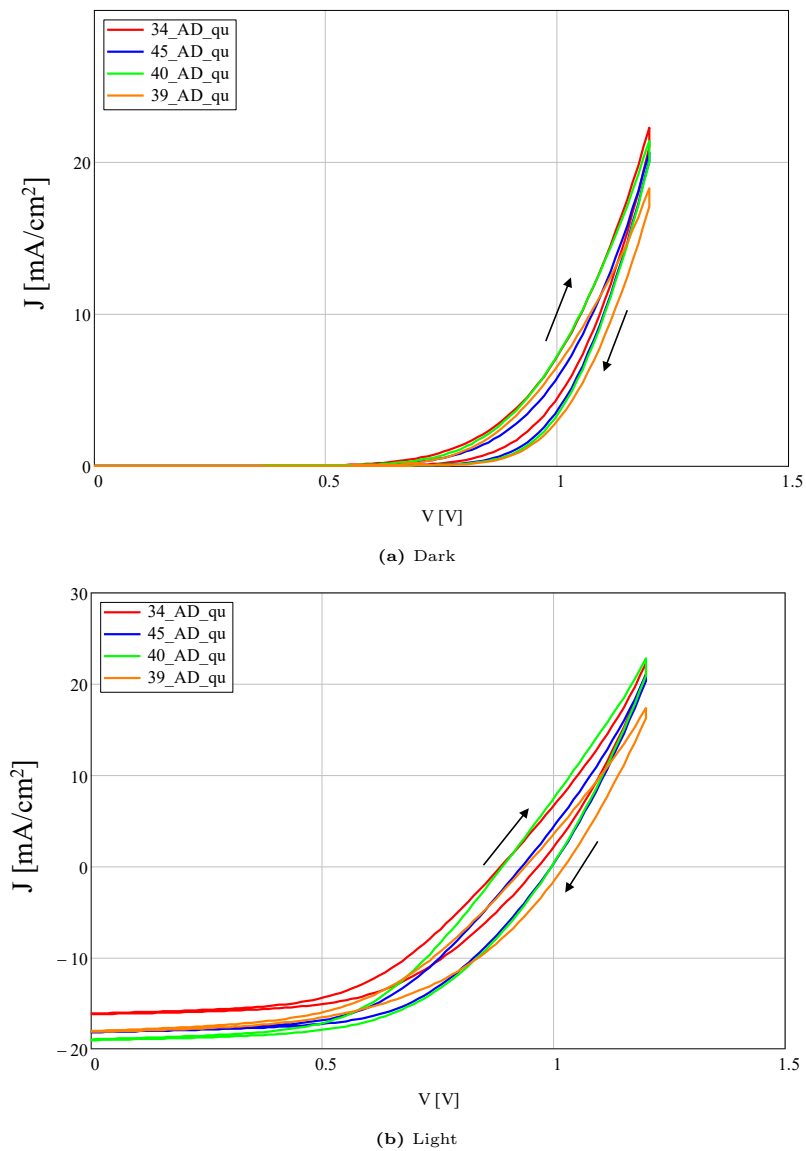


Figura 4.9: Caratteristiche IV architettura SnOx

Nella tabella in figura 4.10 sono state riassunte le figure di merito relative alle celle stressate dell'architettura SnOx, i parametri sono stati estratti dalle misure delle celle solari a base di perovskite riportate in figura 4.9. Per l'estrazione della V_{ON} e della mobilità è stato utilizzato il modello SCL, i parametri rimanenti sono stati estratti dalle caratteristiche in *light*.

| ID | Cella | Area [cm ²] | V_{ON} [V] | μ [$\frac{\text{cm}^2}{\text{V} \cdot \text{s}}$] | I_{cc} [mA] | V_{oc} [V] | η [%] | FF [%] |
|----------|-------|-------------------------|--------------|---|---------------|--------------|------------|--------|
| 34_AD_qu | ID1 | 0.24 | 0.856 | 0.015 | 3.9 | 0.972 | 8.60 | 54.41 |
| 45_AD_qu | ID1 | 0.24 | 0.864 | 0.015 | 4.375 | 0.996 | 10.37 | 57.10 |
| 40_AD_qu | ID1 | 0.24 | 0.871 | 0.016 | 4.582 | 0.996 | 10.59 | 55.67 |
| 39_AD_qu | ID2 | 0.24 | 0.869 | 0.013 | 4.366 | 1.02 | 9.71 | 52.31 |

Figura 4.10: Parametri fresh delle celle analizzate

Si possono osservare alcune differenze tra le due architetture esaminate già dalle tabelle riassuntive delle curve *fresh*, si nota che la corrente di cortocircuito dell'architettura SnOx è generalmente più elevata rispetto a quella osservata nell'architettura BCP, ma, in quest'ultima si osserva un fattore di quadratura generalmente più elevato. Sia in termini di efficienza che di tensione a circuito aperto, le celle risultano paragonabili.

Nelle prossime sezioni verranno descritti gli andamenti delle figure di merito delle celle stressate, i grafici riportano i parametri fino al passo precedente alla rottura. La cella tipicamente si rompe perchè si formano dei cortocircuiti nell'area attiva che risultano poi in una caratteristica IV simile a quella di una resistenza e, estrarre i parametri da queste caratteristiche non assume più importanza.

Nei prossimi grafici, oltre alle misure relative alle celle stressate, è stata inserita anche una misura *dummy*. Quest'ultima è stata effettuata sia per l'architettura BCP che per quella SnOx e consiste nel caratterizzare le PSC di un campione con le stesse impostazioni delle celle stressate, ma senza effettivamente applicare una corrente di stress alla cella. Questa misura permette di analizzare, nel tempo, la dipendenza delle figure di merito dalle caratteristiche IV.

4.3.1 Tensione di soglia

Dalle curve in *dark* delle PSC, utilizzando il modello SCL, è stato possibile ricavare la tensione di soglia ad ogni passo di stress dei campioni esaminati. I grafici che verranno riportati rappresentano sia i delta di variazione della tensione di soglia rispetto al valore iniziale (*fresh*) come definito nella relazione 4.3, sia il valore assoluto della V_{ON} .

$$\Delta V_{ON} = V_{ON} - V_{ON_0} \quad (4.3)$$

La figura 4.11 rappresenta l'andamento del delta di variazione mentre nella figura 4.12 sono riportati i valori assoluti della tensione di soglia. Inoltre, nei grafici è stata utilizzata la stessa notazione per entrambe le architetture, per poter confrontare più velocemente gli andamenti alla stessa densità di corrente di stress.

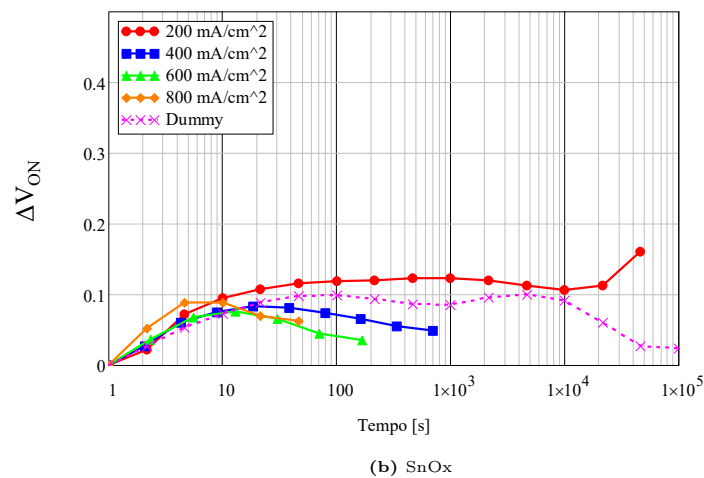
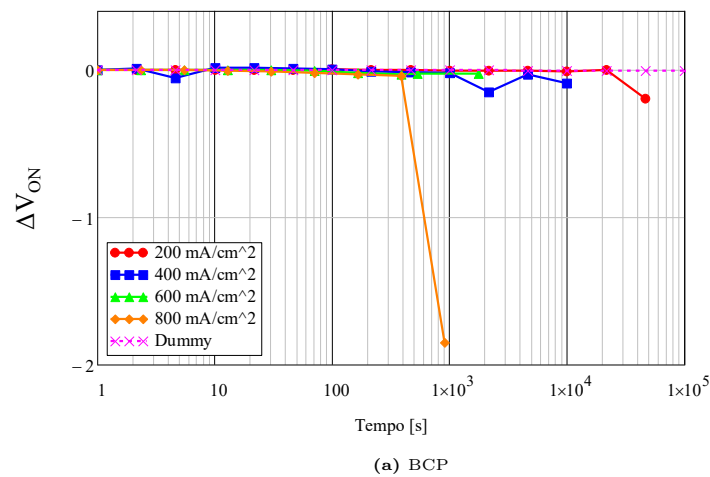
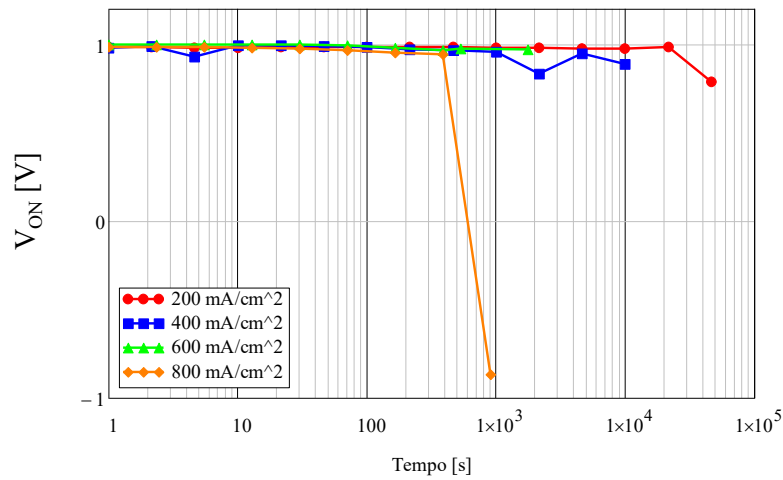
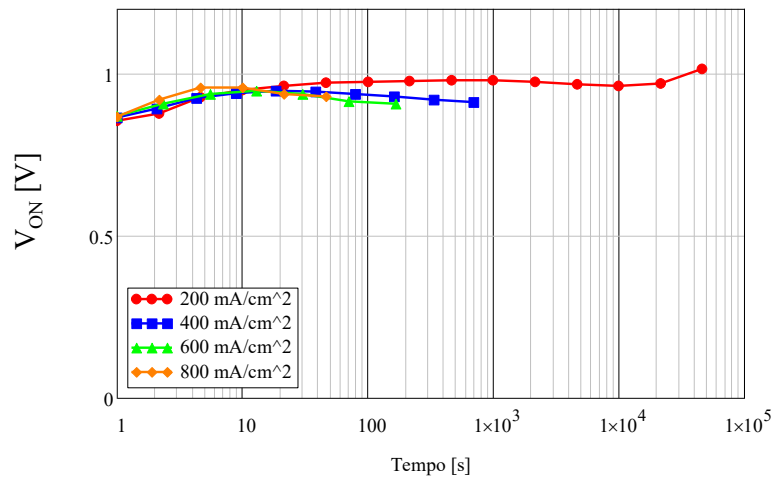


Figura 4.11: Andamento della ΔV_{ON} durante lo stress



(a) BCP



(b) SnOx

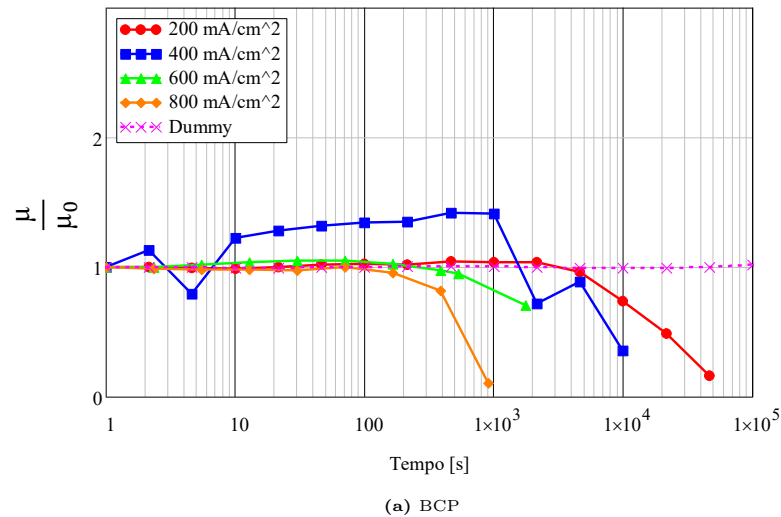
Figura 4.12: Andamento della V_{ON} durante lo stress

Nei grafici riportati, sia quelli che rappresentano i delta di variazione che quelli che indicano la misura assoluta, si osserva che la tensione di soglia non presenta grosse variazioni dall'inizio alla fine dello stress. Solo l'architettura SnOx presenta un piccolo miglioramento nei primi passi di stress, che può essere associato alla variazione dell'isteresi durante i cicli di misura dato che risulta ancora presente dopo la stabilizzazione del dispositivo come riportato in figura 4.9.

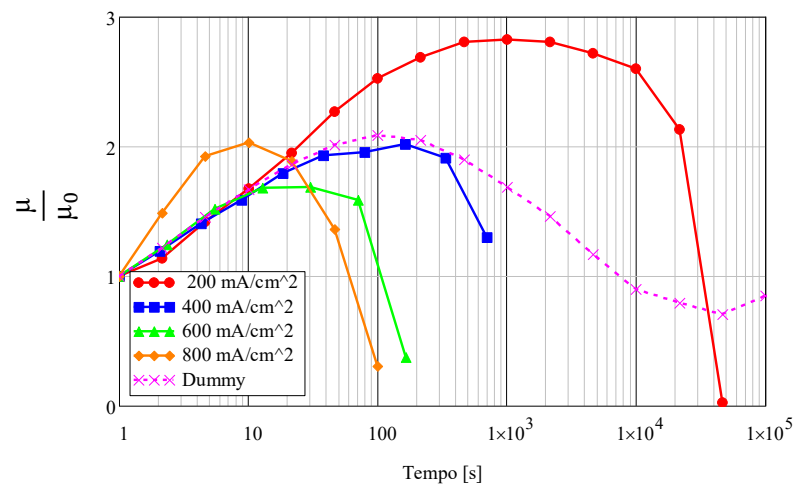
4.3.2 Mobilità

La mobilità è stata ricavata dalle curve in *dark* delle PSC nei vari passi di stress utilizzando il modello SCL. Nella prima figura 4.13, per entrambe le architetture, sono rappresentate le variazioni relative della mobilità rispetto al valore iniziale (*fresh*) seguendo la relazione 4.4. Mentre nella seconda figura 4.14 sono riportati i valori assoluti della mobilità ricavata ad ogni passo di stress.

$$\mu = \frac{\mu}{\mu_0} \quad (4.4)$$

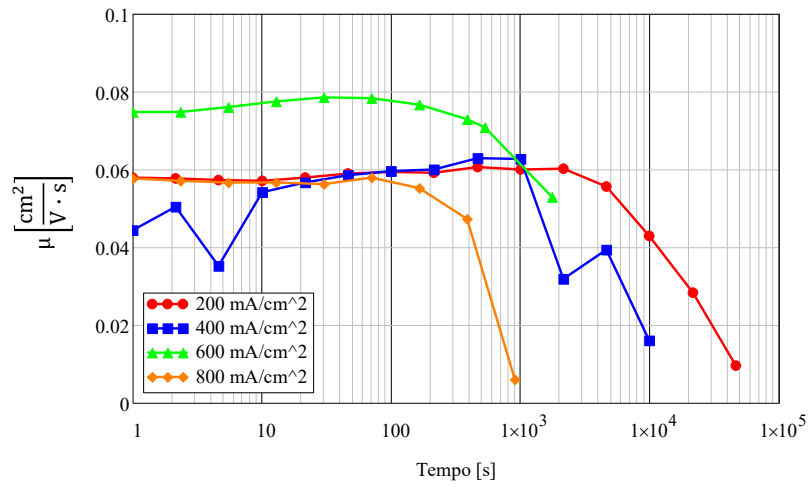


(a) BCP

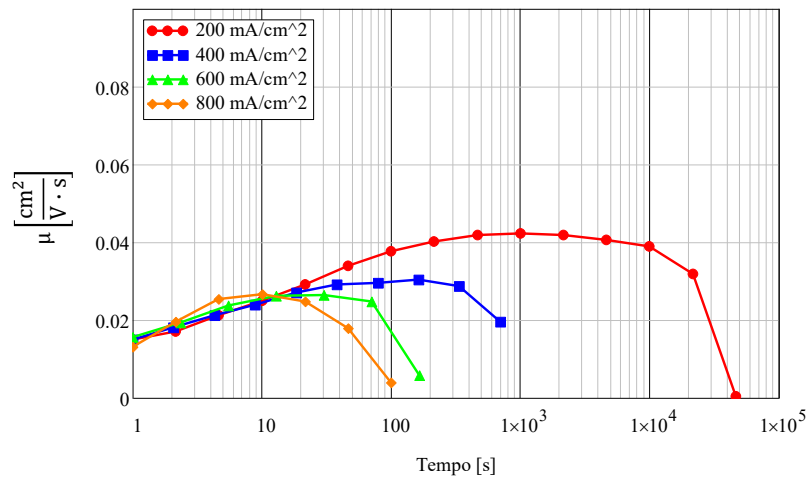


(b) SnOx

Figura 4.13: Variazione relativa della mobilità durante lo stress



(a) BCP



(b) SnOx

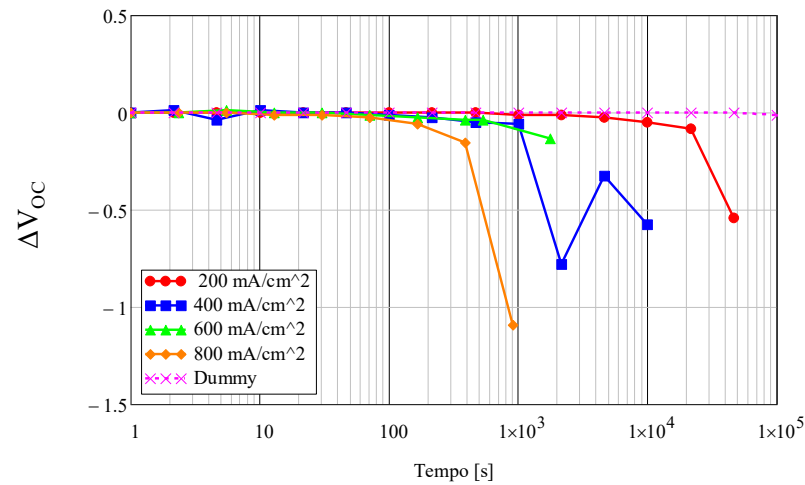
Figura 4.14: Andamento della mobilità durante lo stress

In questo caso sono più rappresentativi i grafici che riguardano i valori assoluti della mobilità, infatti nella figura 4.14 è possibile osservare più chiaramente l'andamento durante lo stress delle celle in esame.

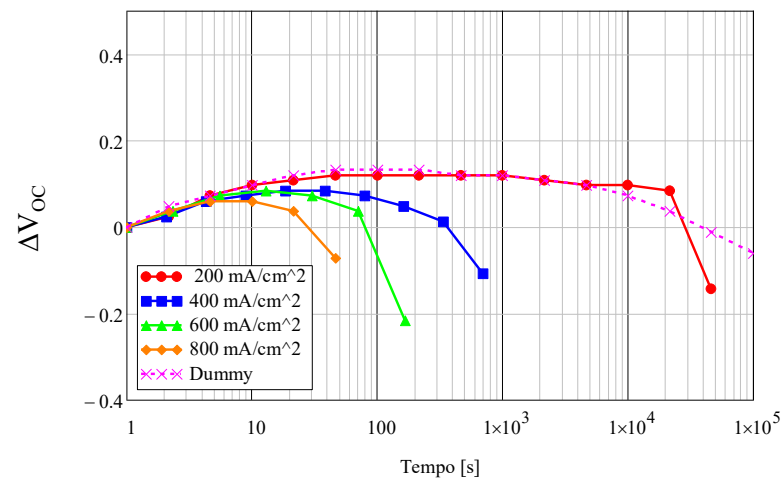
4.3.3 Tensione a circuito aperto

La tensione a circuito aperto è stata ricavata dalle curve in *light* delle PSC nei vari passi di stress. I grafici in figura 4.15 rappresentano i delta di variazione della V_{OC} rispetto al valore iniziale (*fresh*) seguendo la relazione 4.5. Nella figura 4.16, invece, sono riportati i valori assoluti della tensione a circuito aperto.

$$\Delta V_{OC} = V_{OC} - V_{OC_0} \quad (4.5)$$

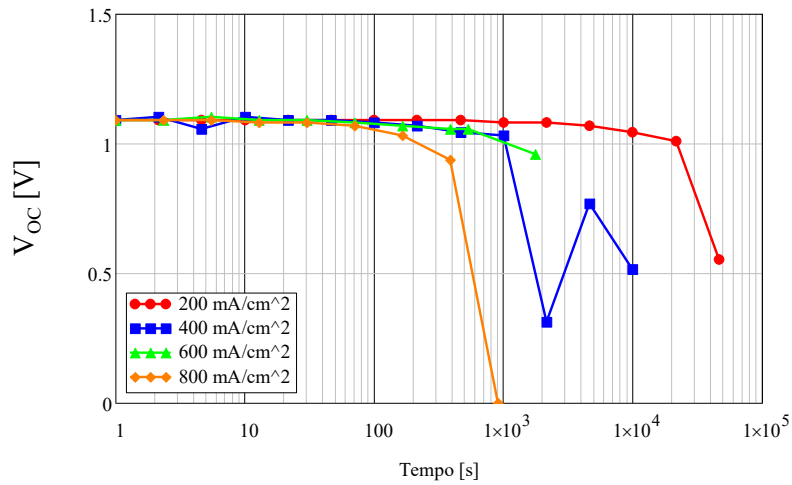


(a) BCP

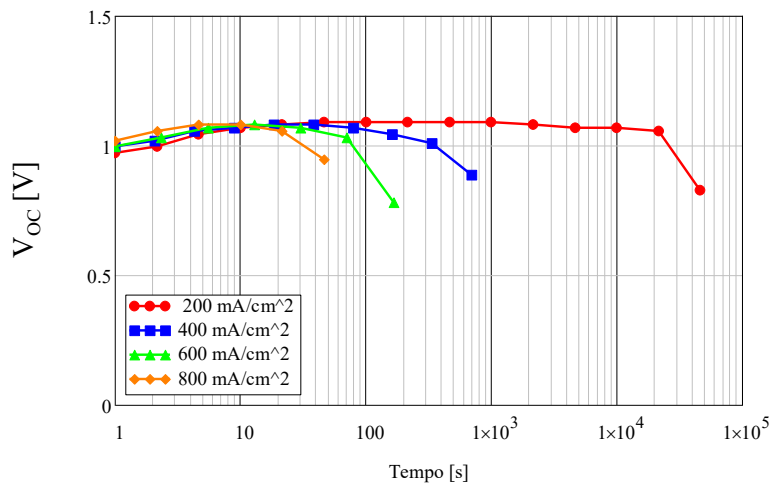


(b) SnOx

Figura 4.15: Andamento della ΔV_{OC} durante lo stress



(a) BCP



(b) SnOx

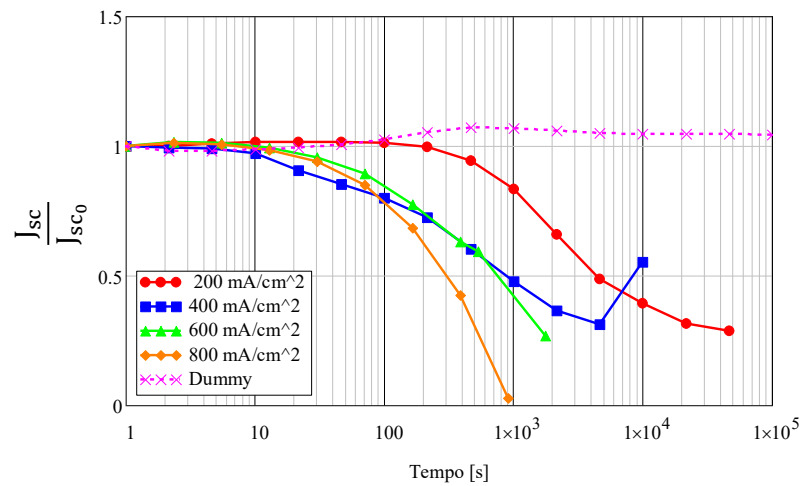
Figura 4.16: Andamento della V_{OC} durante lo stress

Si può osservare che la tensione a circuito aperto per le celle dell'architettura BCP risulta già inizialmente stabile, mentre, per l'architettura SnOx, migliora nei primi cicli di stress. Come nel caso della tensione di soglia, è possibile associare questo aumento alla scomparsa dell'isteresi durante i cicli di stress. Infatti, anche nelle caratteristiche in *light* riportate nella figura 4.9, è possibile osservare dell'isteresi anche dopo la stabilizzazione.

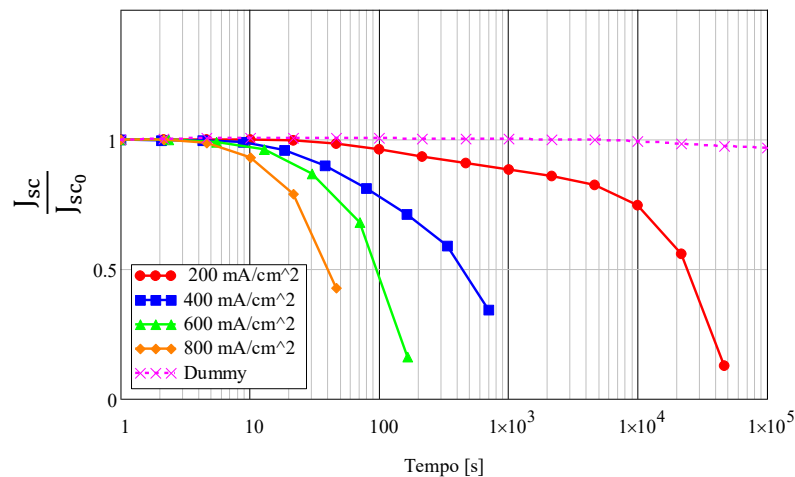
4.3.4 Densità di corrente di cortocircuito

La densità di corrente di cortocircuito è stata ricavata dalle curve in *light* delle celle analizzate ad ogni passo di stress. I grafici in figura 4.17 rappresentano la variazione relativa della J_{sc} rispetto al valore iniziale (*fresh*) seguendo la relazione 4.6. Nella figura 4.18 è riportato l'andamento del valore assoluto della corrente di cortocircuito.

$$J_{sc} = \frac{J_{sc}}{J_{sc0}} \quad (4.6)$$

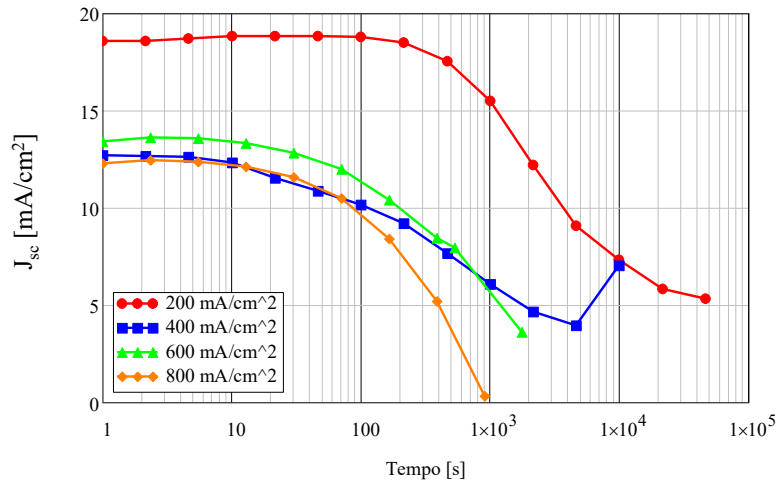


(a) BCP

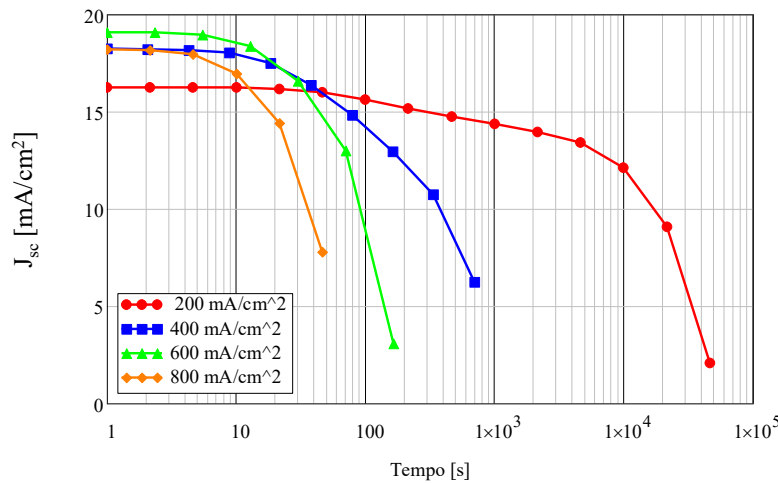


(b) SnOx

Figura 4.17: Variazione relativa della J_{sc} durante lo stress



(a) BCP



(b) SnOx

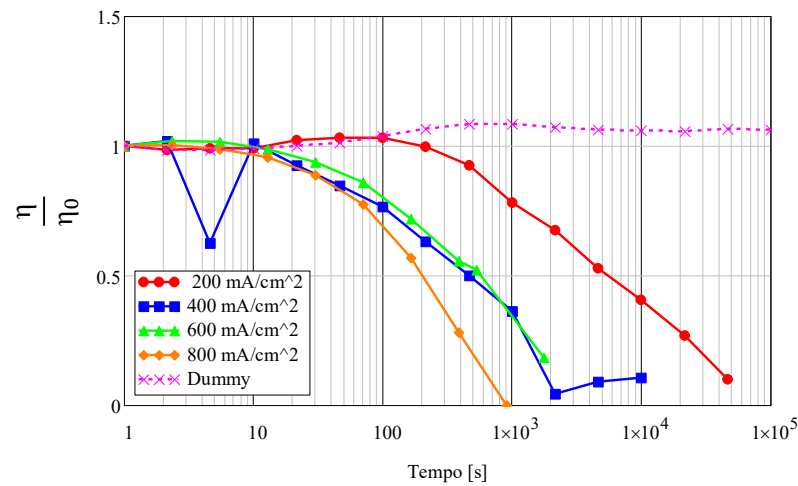
Figura 4.18: Andamento della J_{sc} durante lo stress

Dai grafici della variazione relativa, emerge che la densità di corrente di cortocircuito inizialmente è stabile per entrambe le architetture analizzate. La J_{sc} degrada più o meno velocemente a seconda dell'intensità dello stress effettuato. Nell'architettura SnOx si vede chiaramente che esiste un meccanismo di degrado comune a tutte le celle. Inoltre, se si analizza il valore assoluto, si osserva come le celle della stessa architettura hanno un'intensità di J_{sc} anche molto diversa tra loro.

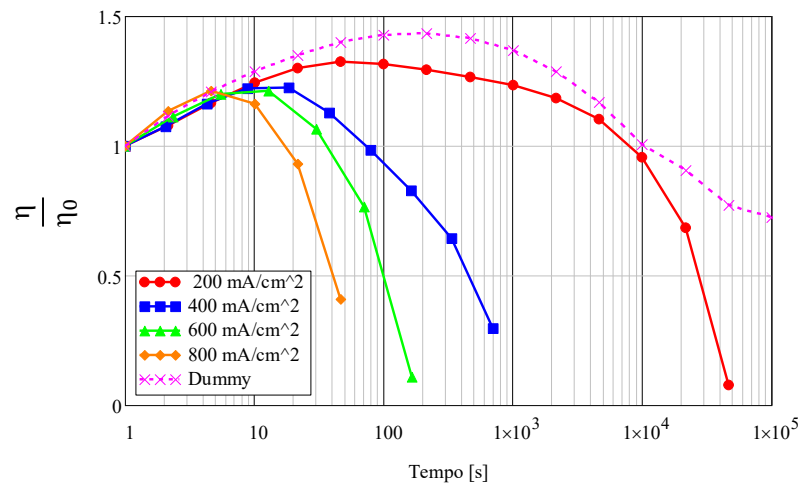
4.3.5 Efficienza

L'efficienza è stata ricavata dalla relazione 1.7, dove viene utilizzata la massima potenza ottenuta dalla PSC nelle caratteristiche in *light*. I grafici in figura 4.19 rappresentano la variazione relativa dell'efficienza rispetto al valore iniziale (*fresh*) seguendo la relazione 4.7. Mentre le curve riportate in figure 4.20, rappresentano l'andamento del valore assoluto dell'efficienza delle celle stressate durante lo stress.

$$\eta = \frac{\eta}{\eta_0} \quad (4.7)$$

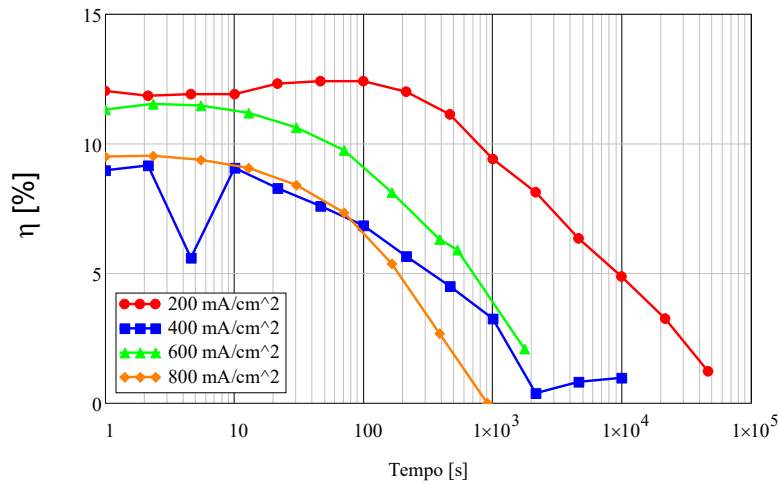


(a) BCP

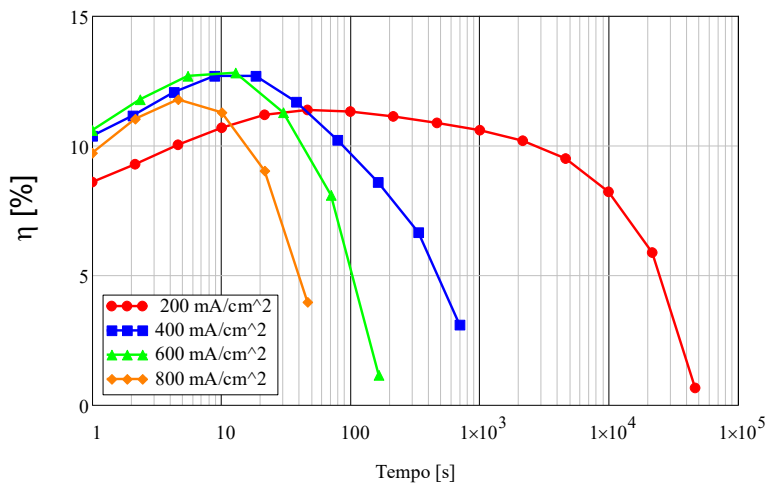


(b) SnOx

Figura 4.19: Variazione relativa dell'efficienza durante lo stress



(a) BCP



(b) SnOx

Figura 4.20: Andamento dell'efficienza durante lo stress

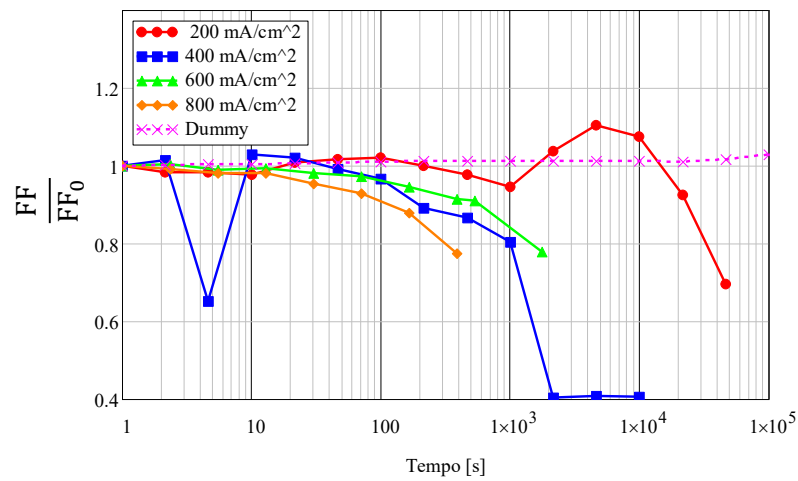
Dalla figura 4.19 si può osservare come l'architettura BCP risulti inizialmente stabile, come ci si poteva aspettare dall'analisi delle variazioni relative della V_{OC} e della J_{sc} . Invece, per i campioni realizzati con la struttura SnOx, è possibile osservare un netto aumento delle prestazioni delle celle nei primi cicli di misura, questo andamento può essere associato al miglioramento dei parametri coinvolti, soprattutto alle variazioni di V_{OC} .

Come anticipato nell'analisi preliminare delle celle, nei grafici in figura 4.20 si nota che, in termini di valore assoluto, il valore massimo di efficienza ottenuto nell'analisi delle due architetture è comparabile.

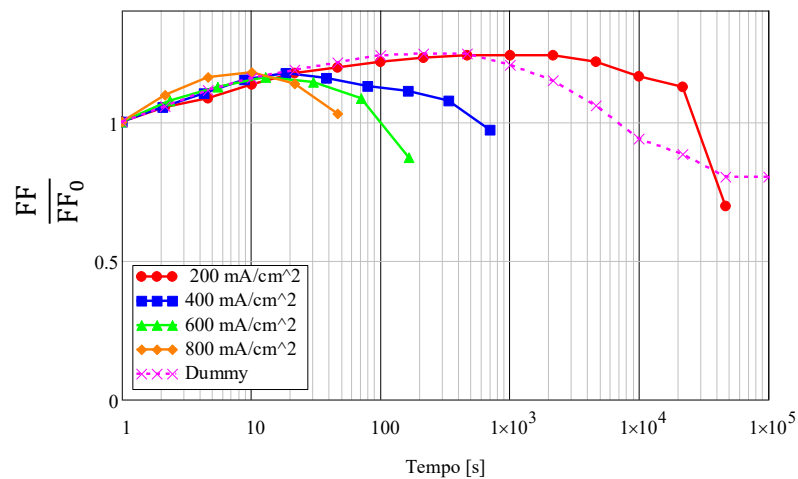
4.3.6 Fattore di quadratura

Il *Fill Factor* è stato ricavato secondo la relazione 1.6, utilizzando i parametri estratti dalle caratteristiche in *light*. In figura 4.21 sono riportati i grafici della variazione relativa del FF rispetto al valore iniziale (*fresh*) seguendo la relazione 4.8. Nella seconda figura 4.22 sono rappresentati i valori assoluti del FF delle celle stressate.

$$FF = \frac{FF}{FF_0} \quad (4.8)$$

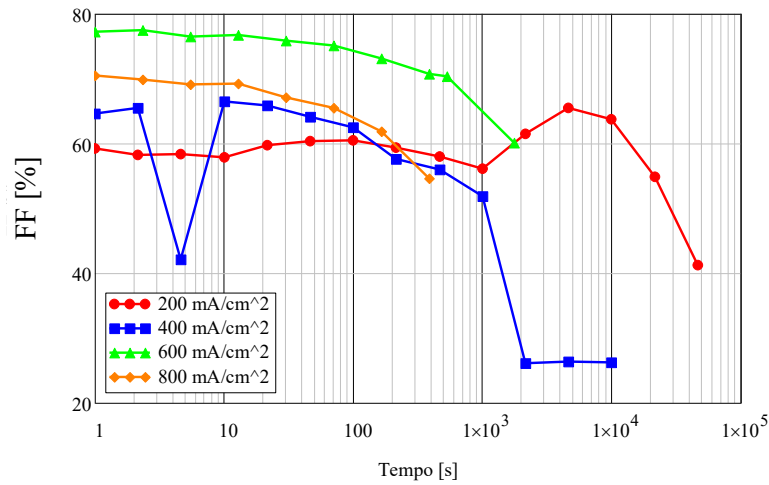


(a) BCP

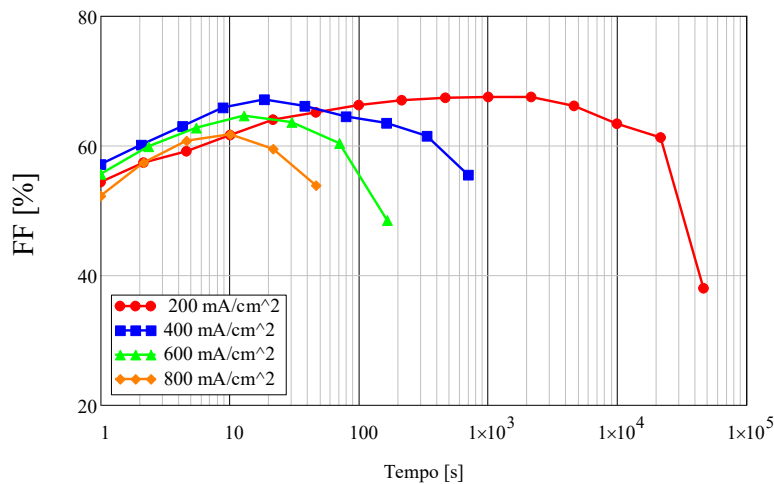


(b) SnOx

Figura 4.21: Variazione relativa del FF durante lo stress



(a) BCP



(b) SnOx

Figura 4.22: Andamento del FF durante lo stress

Come descritto nell'equazione 1.6, il fattore di quadratura dipende: dalla potenza massima delle celle, dalla tensione a circuito aperto e dalla corrente di cortocircuito. Dalle analisi si osserva che questi parametri, per l'architettura SnOx, hanno un andamento crescente nei primi cicli di stress che si rispecchia nell'andamento del FF indicato in figura 4.21. L'andamento crescente non si nota nell'architettura BCP a causa della sua maggior stabilità iniziale. Inoltre, sempre a causa dell'isteresi, si osserva che i valori assoluti del FF sono leggermente inferiori per l'architettura SnOx rispetto alla struttura BCP.

4.3.7 Celle non stressate

Nei grafici successivi sono rappresentati gli andamenti delle figure di merito delle celle non stressate a base di perovskite. I grafici, per chiarezza, riportano l'andamento di una PSC non stressata del campione in esame di entrambe le architetture analizzate.

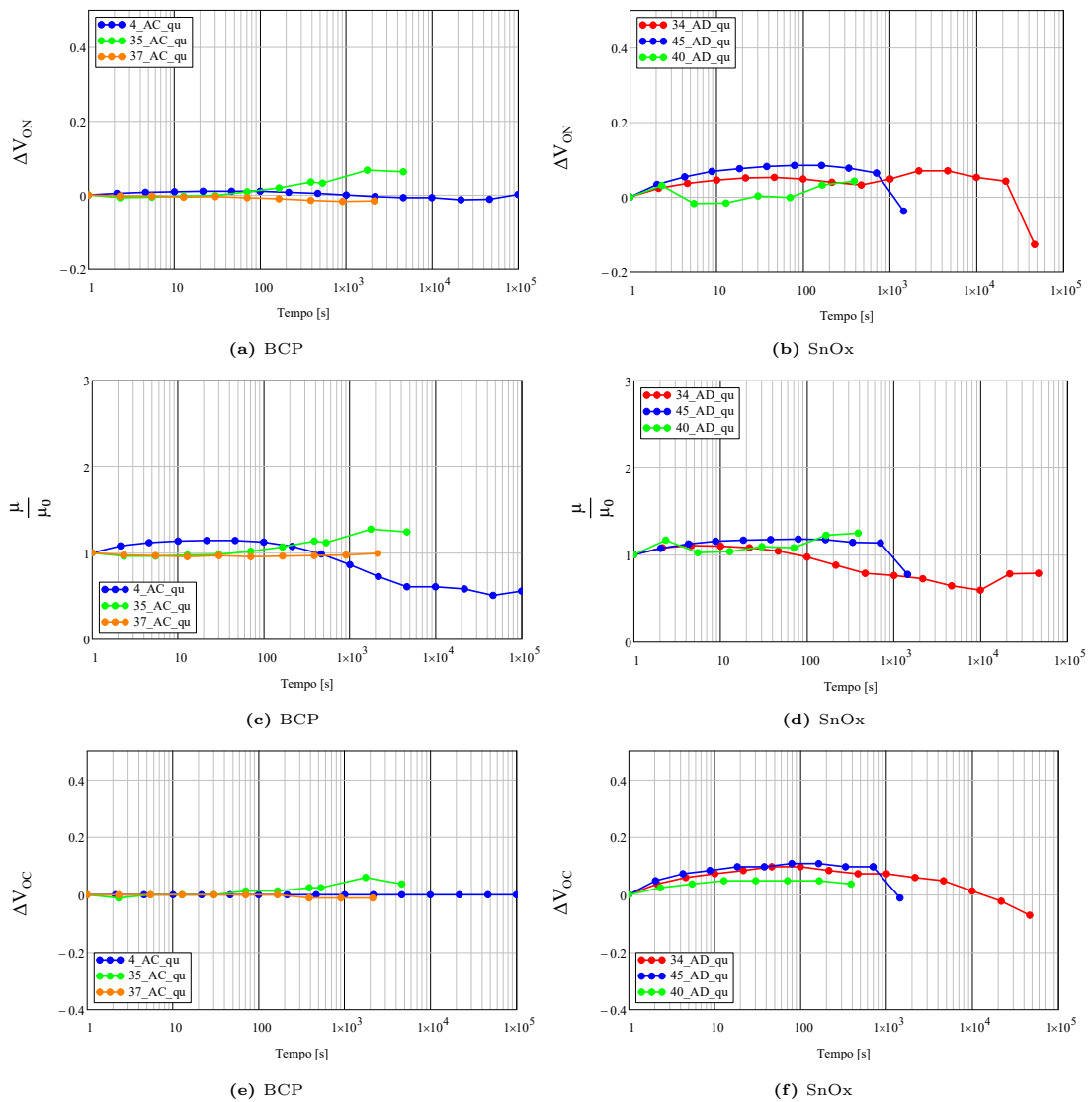


Figura 4.23: Andamento delle figure di merito delle celle non stressate

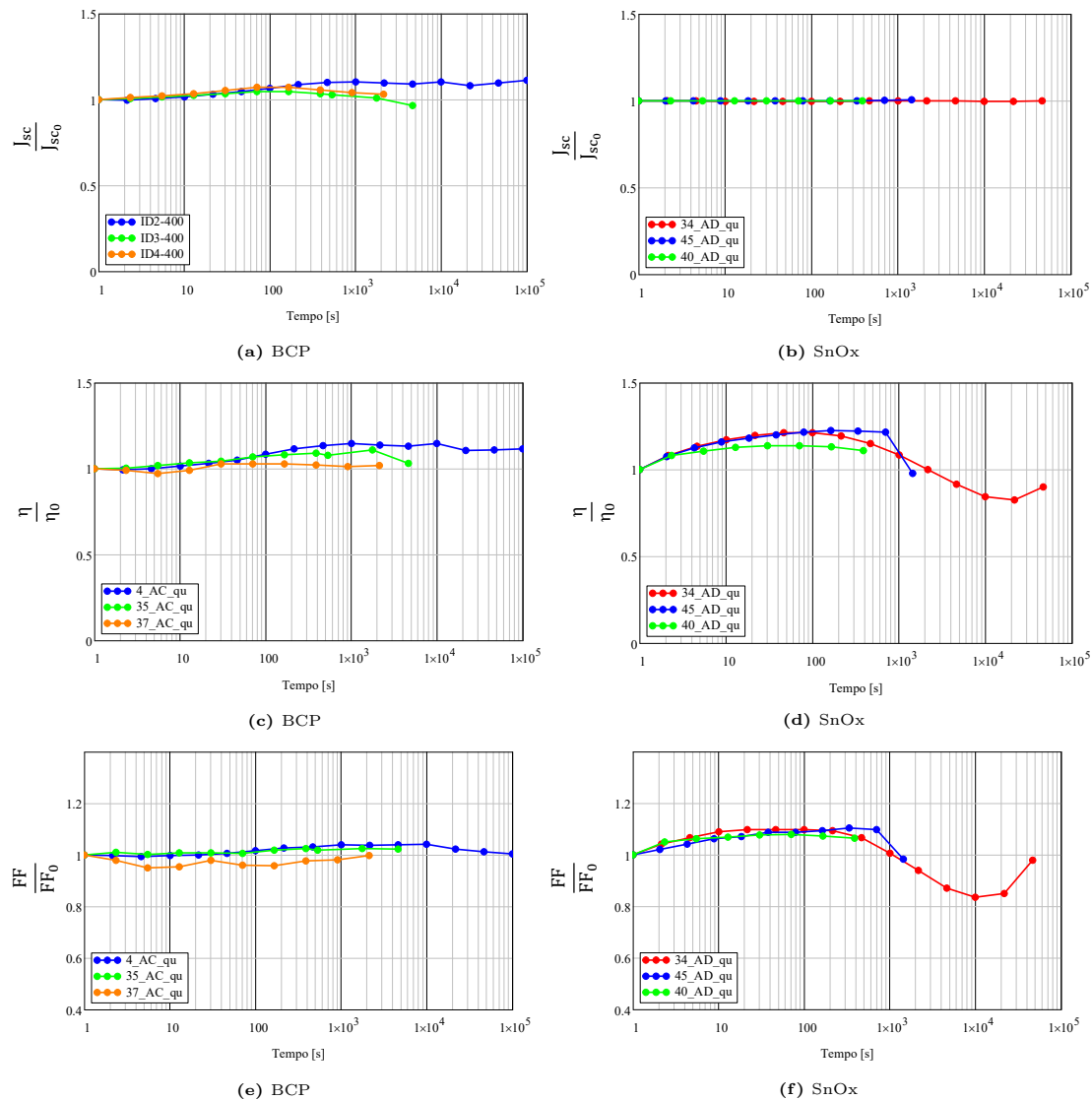


Figura 4.24: Andamento delle figure di merito delle celle non stressate

Dall'andamento delle figure di merito riportate nei grafici, si può concludere che lo stress effettuato non influisce sulle prestazioni delle altre PSC presenti nel campione. Le celle solari che non hanno subito stress sono state perturbate solamente dalle caratterizzazioni IV e, dai grafici, si evidenzia un andamento quasi costante delle figure di merito. Da questo comportamento si può assumere che le misure IV non sono particolarmente stressanti per le celle solari a base di perovskite analizzate.

4.3.8 Conclusioni parziali

Le prestazioni assolute delle celle solari a base di perovskite esaminate sono simili per entrambe le architetture ma, si nota una grossa differenza tra le strutture BCP e SnOx che riguarda il tempo di vita delle celle. A basse correnti di stress si osserva come il tempo di vita delle PSC sia paragonabile per entrambe le architetture ma, all'aumentare della densità di corrente di stress, risulta evidente come l'architettura BCP sia più longeva. Per entrambe le architetture, il tempo di vita dipende dall'intensità di corrente utilizzata per lo stress, infatti, stress a correnti elevate, degradano più velocemente la cella.

Dalle figure di merito si può osservare che esiste un andamento di degrado dei dispositivi fotovoltaici che inizialmente non dipende dall'intensità di corrente utilizzata per effettuare lo stress.

Nelle celle solari a base di perovskite realizzate secondo l'architettura SnOx, si osserva in generale un miglioramento iniziale dei parametri. Dopo questo periodo i dispositivi si degradano più o meno velocemente a seconda della corrente di stress utilizzata. Il miglioramento dei parametri può essere associato alla diminuzione dell'isteresi durante i cicli di stress come indicato nelle figure 4.25 e 4.26, dove sono riportati rispettivamente i primi e ultimi cicli di misura dello stress. Dopo qualche ciclo di misura, si osserva come l'isteresi scompaia e come la tensione a circuito aperto della cella aumenti. Mentre, negli ultimi cicli di stress della cella, come in figura 4.26, si osserva il degrado della densità di corrente di cortocircuito e della V_{OC} della cella.

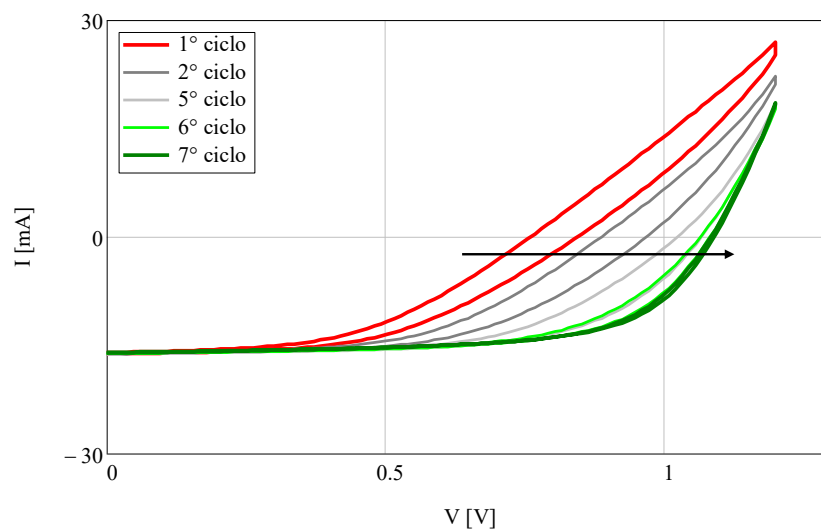


Figura 4.25: Primi cicli di stress delle caratteristiche in light del campione 34 AD

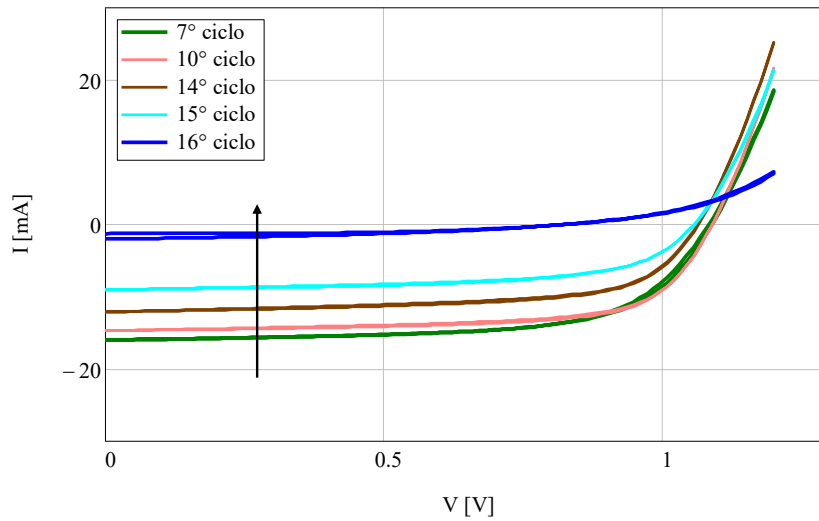


Figura 4.26: Ultimi cicli di stress delle caratteristiche in light del campione 34 AD

È ragionevole pensare che l'isteresi iniziale sia dovuta alla presenza di alcuni piccoli *shunt* dovuti alla fabbricazione delle celle che si eliminano una volta che viene applicata corrente.

Per quanto riguarda le PSC realizzate con l'architettura BCP si osserva fin da subito la loro stabilità, infatti, indipendentemente dallo stress, le relative figure di merito sono inizialmente costanti per poi degradare all'aumentare della durata dello stress della cella.

Nella seguente figura sono riportate le foto delle celle al termine dello stress, da cui emerge che le PSC analizzate si rompono a causa della formazione di *shunt*.

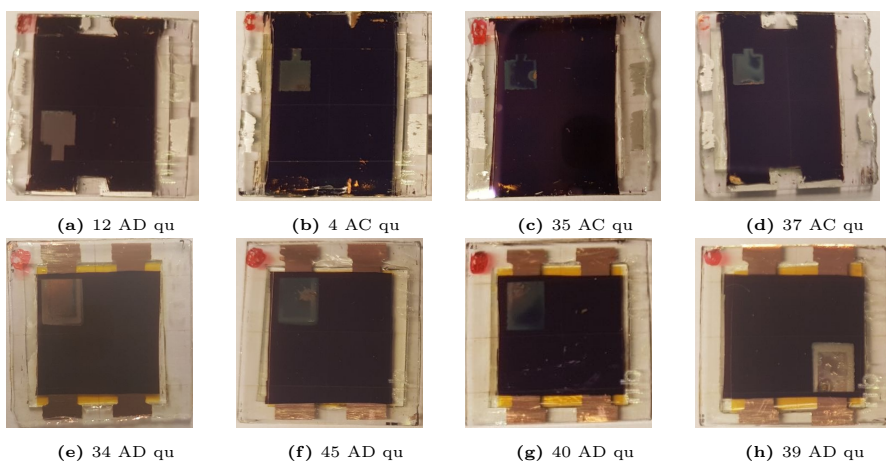


Figura 4.27: Foto dei campioni stressati: a)-d) architettura BCP, e)-h) architettura SnOx

Capitolo 5

Modulo

Di seguito saranno analizzati dei campioni le cui celle solari, a base di perovskite, sono state collegate seguendo la realizzazione di un modulo. Saranno studiati gli andamenti delle figure di merito di un modulo durante lo stress di una sua cella.

5.1 Configurazione

Nella seguente analisi vengono presi in considerazione dei moduli di PSC relativi sia all'architettura BCP che quella SnOx, ogni campione è costituito da quattro celle solari a base di perovskite disposte e identificate come quelle in figura 3.1. Per realizzare il modulo, le celle sono state collegate come in figura 5.1 e, per semplicità, nella rappresentazione dello schema circuitale, le PSC sono state rappresentate dal simbolo di un diodo.

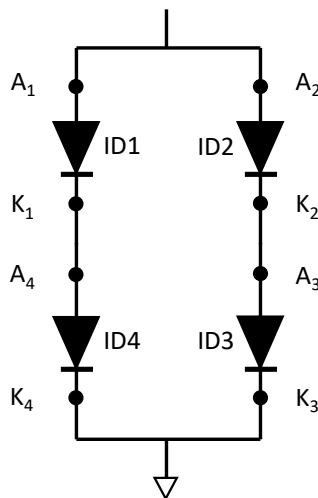


Figura 5.1: Configurazione del modulo composto da 4 PSC

Come si può vedere dallo schema, la cella ID1 è stata collegata in serie alla cella ID4, e la cella ID2 collegata in serie alla cella ID3, infine, i due rami realizzati sono stati connessi in parallelo.

Si analizzeranno gli andamenti delle figure di merito di alcuni moduli mentre una sua cella viene stressata attraverso uno stress a densità di corrente costante. Per questa analisi sono stati utilizzati alcuni dei campioni stressati nella sezione 4.3, infatti, nelle misure effettuate durante i cicli di stress, sono stati caratterizzati i campioni anche nella configurazione modulo. Solo alcuni dispositivi però avevano tutte e 4 le celle funzionanti, i campioni utilizzati sono indicati nelle tabelle in figura 5.2 e le aree delle singole celle sono invece indicate nelle tabelle di figura 5.3.

| BCP - ID | CCS (mA/cm ²) | SnOx - ID | CCS (mA/cm ²) |
|----------|---------------------------|-----------|---------------------------|
| 4_AC_qu | 400 | 34_AD_qu | 200 |
| 35_AC_qu | 600 | 45_AD_qu | 400 |
| 37_AC_qu | 800 | 40_AD_qu | 600 |

(a) Architettura BCP

(b) Architettura SnOx

Figura 5.2: Campioni caratterizzati nella configurazione modulo

È stato possibile caratterizzare in modo automatico il modulo grazie al setup di misura realizzato. Il catodo e l'anodo di ogni cella sono stati singolarmente collegati alle *switching matrix* per poter impostare all'interno del ciclo tutte le caratterizzazioni da effettuare.

Per entrambe le architetture, è stata sempre stressata la cella identificata dalla sigla ID1, i valori della densità di corrente utilizzata per lo stress sono stati riportati nelle tabelle in figura 5.2.

| Area [cm ²] | ID1 | ID2 | ID3 | ID4 |
|-------------------------|-------|-------|------|-------|
| 4_AC_qu | 0.16 | 0.16 | 0.16 | 0.16 |
| 35_AC_qu | 0.18 | 0.18 | 0.18 | 0.203 |
| 37_AC_qu | 0.203 | 0.203 | 0.18 | 0.18 |

(a) Architettura BCP

| Area [cm ²] | ID1 | ID2 | ID3 | ID4 |
|-------------------------|------|------|------|------|
| 34_AD_qu | 0.24 | 0.24 | 0.24 | 0.24 |
| 45_AD_qu | 0.24 | 0.22 | 0.30 | 0.30 |
| 40_AD_qu | 0.24 | 0.22 | 0.24 | 0.24 |

(b) Architettura SnOx

Figura 5.3: Aree delle celle dei campioni utilizzati

5.2 Figure di merito del modulo

In questa sezione viene analizzato l'andamento nel tempo delle figure di merito delle celle solari a base di perovskite in configurazione modulo. Prima di studiare i grafici relativi all'andamento del modulo durante lo stress di una sua cella, sono stati valutati i parametri iniziali dei moduli, sia per l'architettura BCP che SnOx. La misura del modulo, nel setup, viene effettuata subito dopo le singole caratterizzazioni delle celle.

Architettura BCP

Vengono riportate le caratteristiche in *dark* e in *light* dei campioni realizzati con architettura BCP nella configurazione modulo.

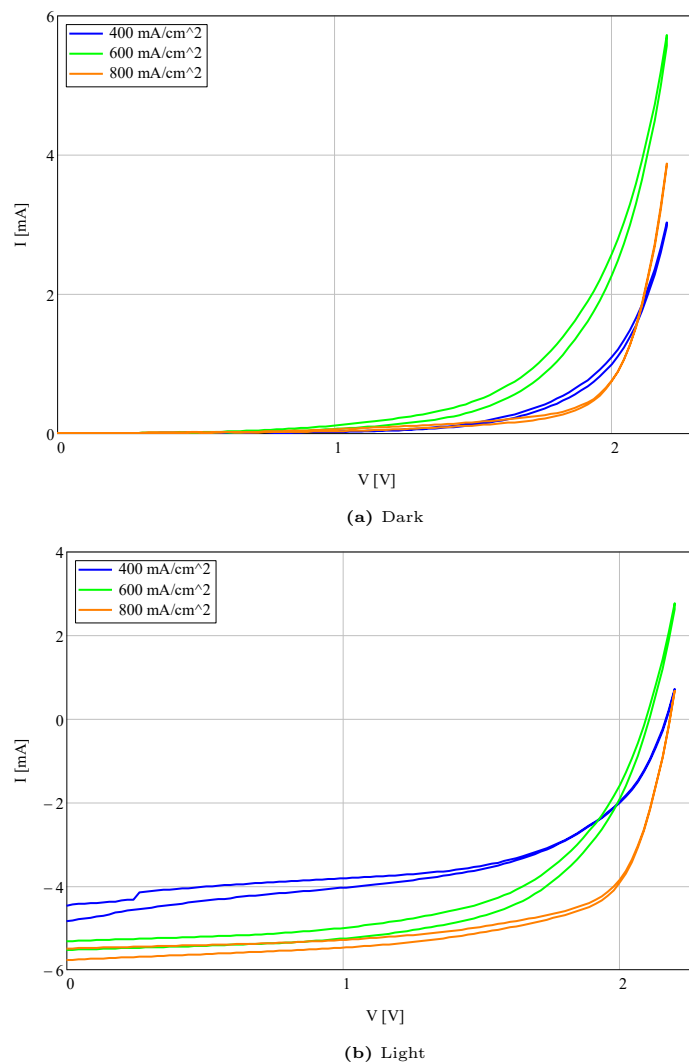


Figura 5.4: Caratteristiche IV architettura BCP

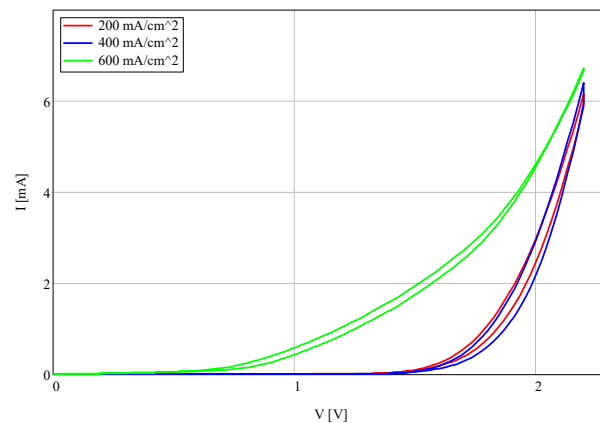
Dai grafici, come previsto, si nota come la corrente di cortocircuito e la tensione a circuito aperto del modulo, se si confrontano con i parametri *fresh* della cella ID1 del campione in esame (tabella in figura 4.8), risultano quasi il doppio. La tabella riassume i parametri *fresh* dei moduli estratti dalle caratteristiche IV precedenti.

| BCP - ID | V_{ON} [V] | I_{sc} [mA] | V_{oc} [V] | η [%] | FF [%] |
|----------|--------------|---------------|--------------|------------|--------|
| 4_AC_qu | 1.731 | 4.473 | 2.178 | 8.494 | 55.796 |
| 35_AC_qu | 1.623 | 5.326 | 2.09 | 9.02 | 60.165 |
| 37_AC_qu | 1.871 | 5.504 | 2.178 | 10.918 | 69.68 |

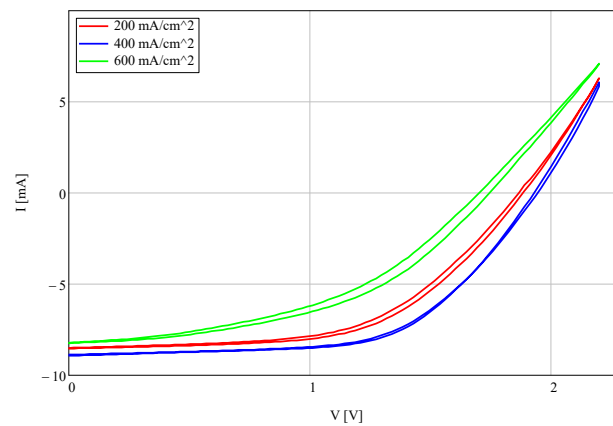
Figura 5.5: Parametri fresh dei moduli BCP

Architettura SnOx

Nella figura 5.6 sono state riportate le caratteristiche IV *fresh* dei campioni con architettura SnOx nella configurazione modulo.



(a) Dark



(b) Light

Figura 5.6: Caratteristiche IV architettura SnOx

Sia dai grafici che dalla tabella dei parametri delle caratteristiche *fresh* del modulo (figura 5.7), si osserva come la I_{sc} e la V_{oc} risultino, anche in questo caso, circa il doppio dei parametri iniziali della cella ID1 riportati nella tabella 4.10.

| SnOx - ID | V_{ON} [V] | I_{sc} [mA] | V_{oc} [V] | η [%] | FF [%] |
|-----------|--------------|---------------|--------------|------------|--------|
| 34_AD_qu | 1.553 | 8.552 | 1.892 | 9.523 | 56.499 |
| 45_AD_qu | 1.589 | 8.953 | 1.936 | 9.819 | 60.047 |
| 40_AD_qu | 1.087 | 8.255 | 1.738 | 7.284 | 47.725 |

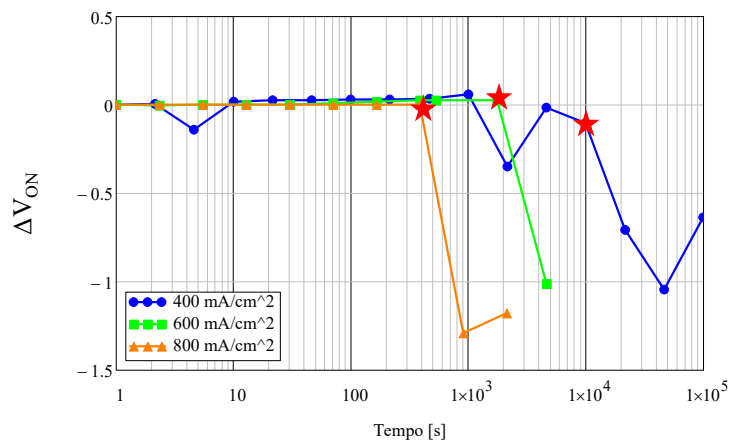
Figura 5.7: Parametri fresh dei moduli SnOx

Confrontando i parametri estratti dalle caratteristiche dei moduli delle due architetture, si può osservare come l'architettura SnOx abbia una corrente di cortocircuito molto più elevata rispetto ai moduli BCP. I valori delle altre figure di merito, invece, risultano comparabili.

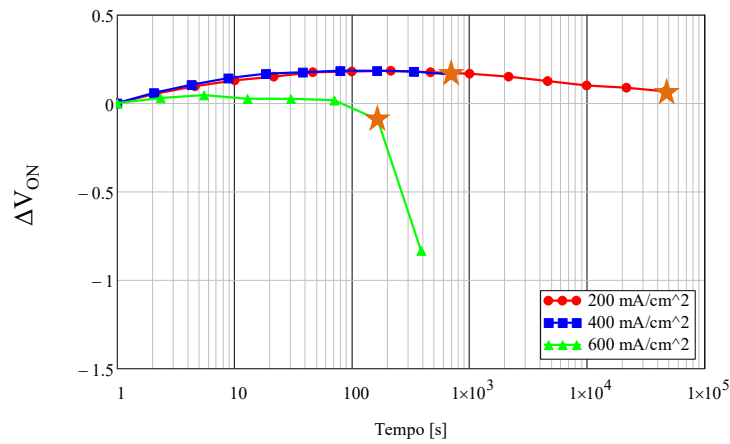
Nelle prossime sezioni verranno analizzati gli andamenti delle figure di merito nel tempo dei campioni in modalità modulo. I grafici relativi all'architettura SnOx rappresentano i parametri del modulo fino al punto precedente alla rottura della cella stressata, mentre per l'architettura BCP sono stati riportati i parametri del modulo anche per qualche ciclo dopo la rottura della cella. Per chiarezza il punto precedente alla rottura della cella stressata è stato indicato da una stellina.

5.2.1 Tensione di soglia

Per ricavare la tensione di soglia è stato utilizzato il modello SCL, nella figura 5.8 sono stati riportati i grafici relativi al delta di variazione della V_{ON} rispetto al suo valore iniziale secondo la relazione 4.3. Nella figura 5.9 sono riportati i valori assoluti della tensione di soglia del modulo durante lo stress.

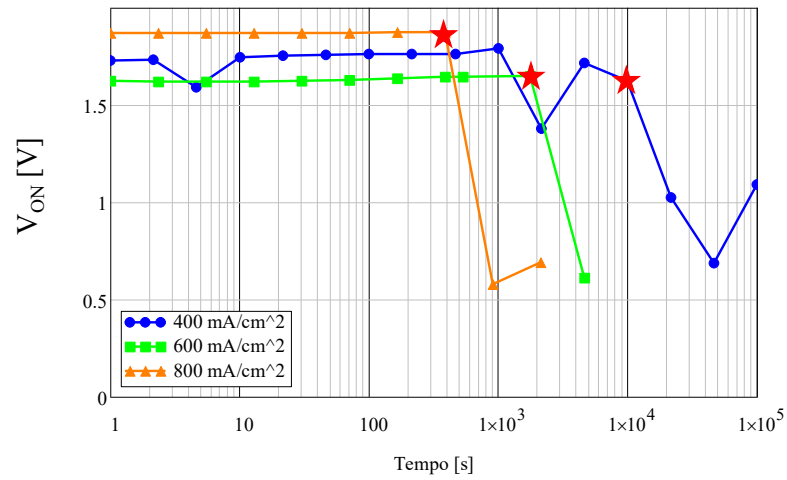


(a) BCP

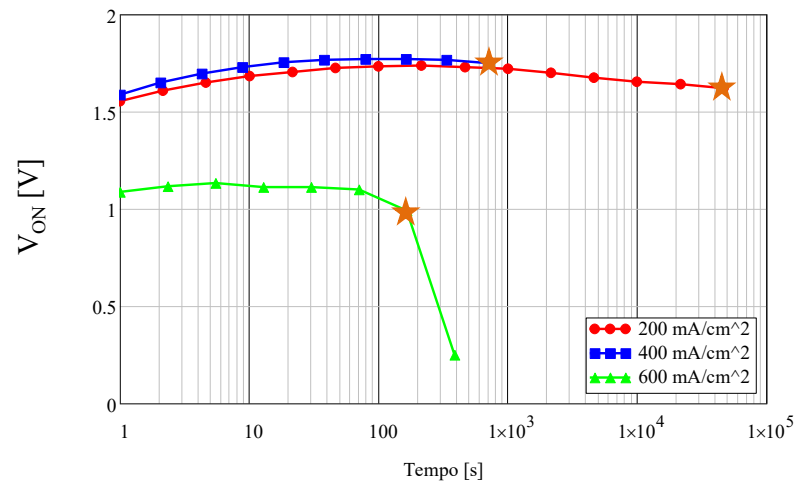


(b) SnOx

Figura 5.8: Andamento della ΔV_{ON} durante lo stress



(a) BCP



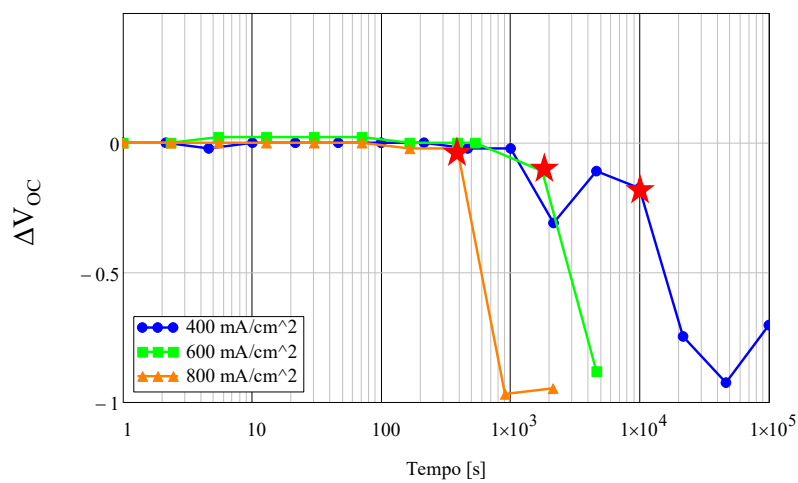
(b) SnOx

Figura 5.9: Andamento della V_{ON} durante lo stress

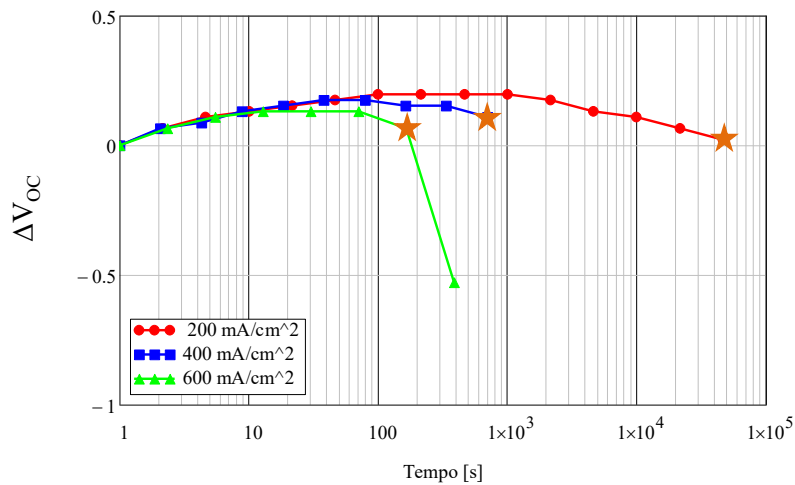
Dalla figura 5.9 è possibile osservare come la tensione non subisce grosse variazioni fino alla rottura della cella. Il miglioramento delle prestazioni iniziali che si nota per l'architettura SnOx può essere associato all'isteresi che rimane anche dopo la stabilizzazione delle celle. Inoltre, dai grafici dell'architettura BCP, è possibile osservare come la V_{ON} tende ad aumentare dopo la rottura della cella.

5.2.2 Tensione a circuito aperto

La tensione a circuito aperto è stata ricavata dalle caratteristiche in *light* del modulo. Nella figura 5.10 sono rappresentati gli andamenti dei delta di variazione della tensione a circuito aperto, mentre nella figura 5.11 sono rappresentati i valori assoluti della V_{OC} .

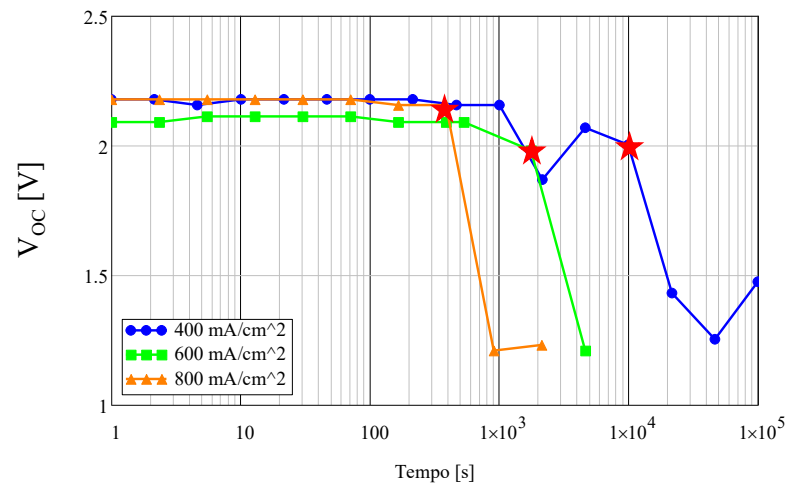


(a) BCP

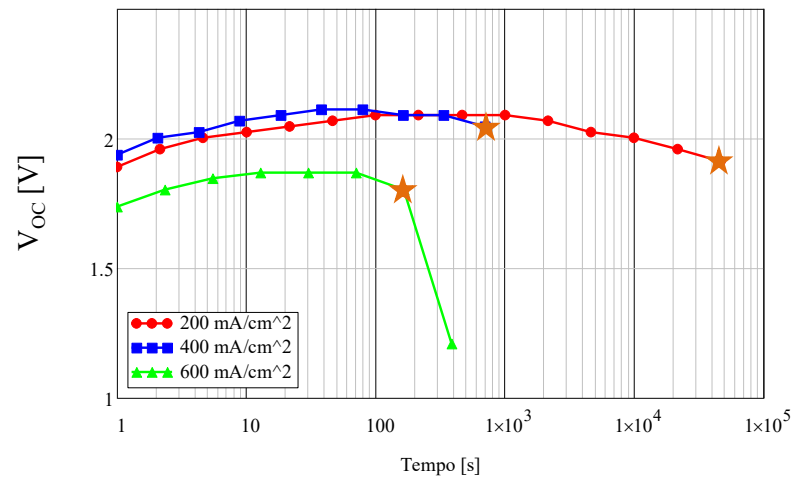


(b) SnOx

Figura 5.10: Andamento della ΔV_{OC} durante lo stress



(a) BCP



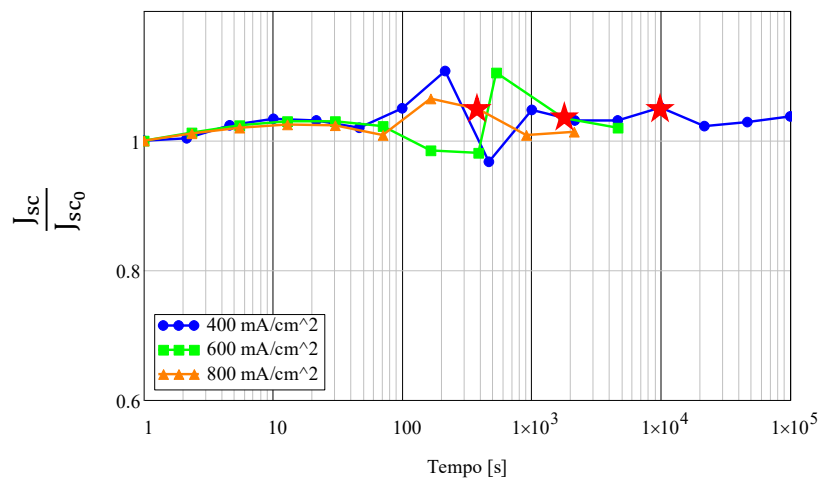
(b) SnOx

Figura 5.11: Andamento della V_{OC} durante lo stress

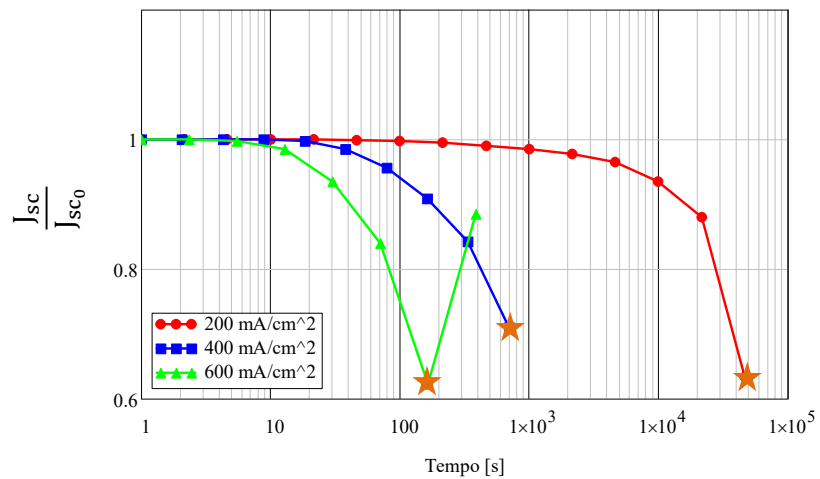
Dai grafici, si nota come i moduli realizzati secondo l'architettura BCP siano già stabili. Nell'architettura SnOx inoltre si può notare un miglioramento iniziale della V_{OC} .

5.2.3 Densità di corrente di cortocircuito

Nella figura 5.12 si osserva la variazione relativa della densità di corrente di cortocircuito ottenuta secondo la relazione 4.6. Nei grafici in figura 5.13 invece, è possibile osservare l'andamento, durante lo stress, del valore assoluto della J_{sc} del modulo.

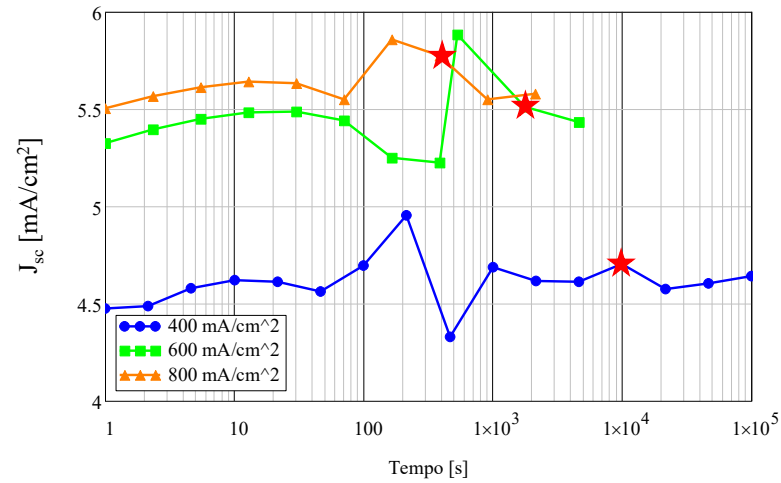


(a) BCP



(b) SnOx

Figura 5.12: Variazione relativa della J_{sc} durante lo stress



(a) BCP



(b) SnOx

Figura 5.13: Andamento della J_{sc} durante lo stress

Dai grafici emerge come la corrente di cortocircuito sia stabile per entrambe le architetture. In questo caso dall'architettura SnOx emerge chiaramente come la densità di corrente aumenti dopo la rottura della cella stressata. Inoltre, dai grafici relativi al valore assoluto, si evidenzia come la corrente di cortocircuito delle PSC realizzate secondo l'architettura BCP risulti inferiore rispetto alla struttura SnOx.

5.2.4 Efficienza

È stato possibile ricavare l'efficienza del modulo come rapporto tra la potenza massima del modulo e la potenza incidente al campione. Seguendo la relazione 4.7, è stato possibile ottenere l'andamento della variazione relativa dell'efficienza rispetto al suo valore iniziale che è stato rappresentato per entrambe le architetture in figura 5.14. Sono stati riportati i grafici relativi all'andamento nel tempo del valore assoluto dell'efficienza (figura 5.15).

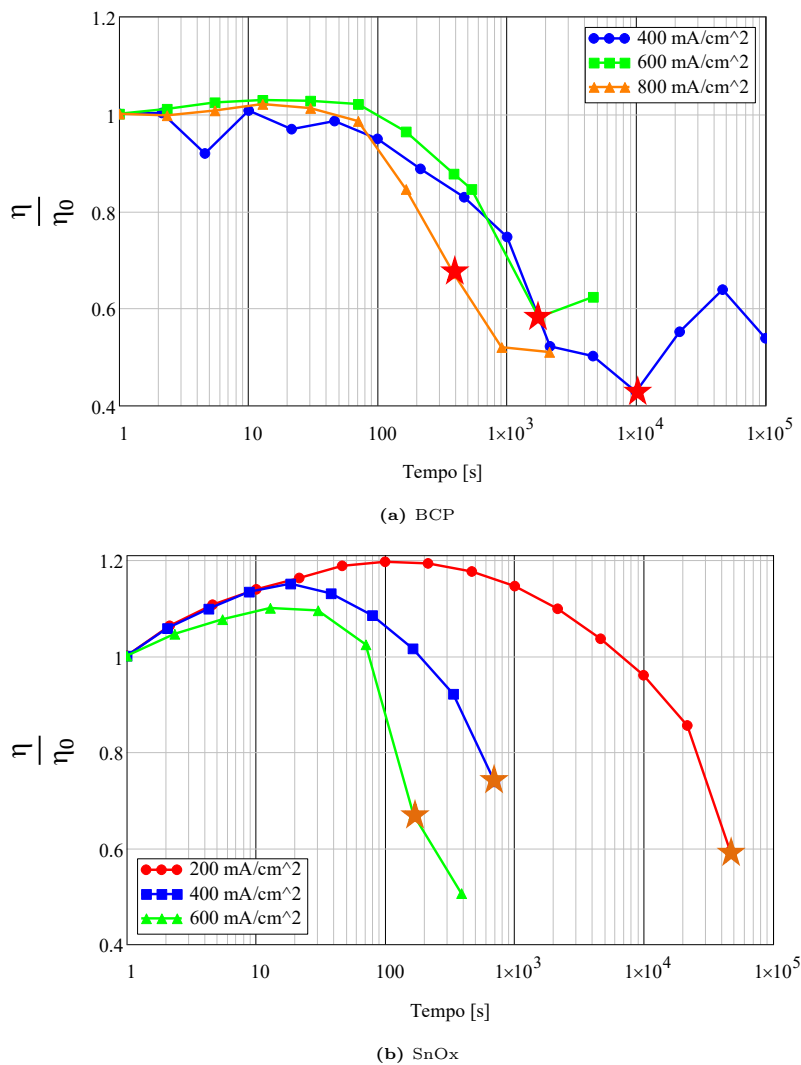
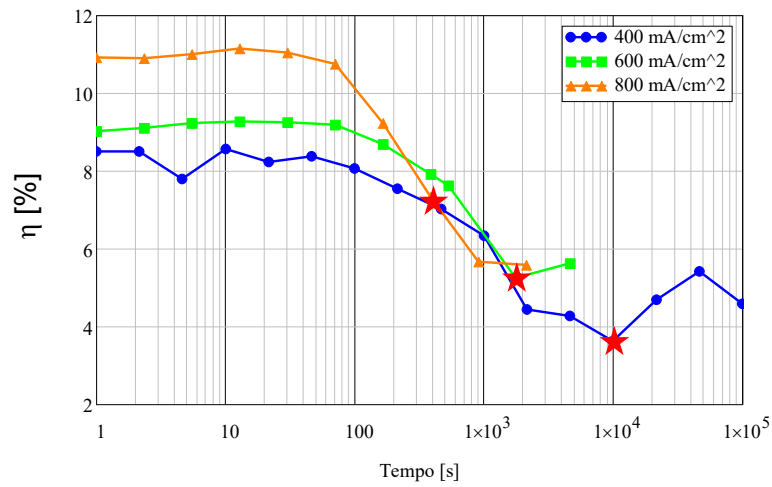
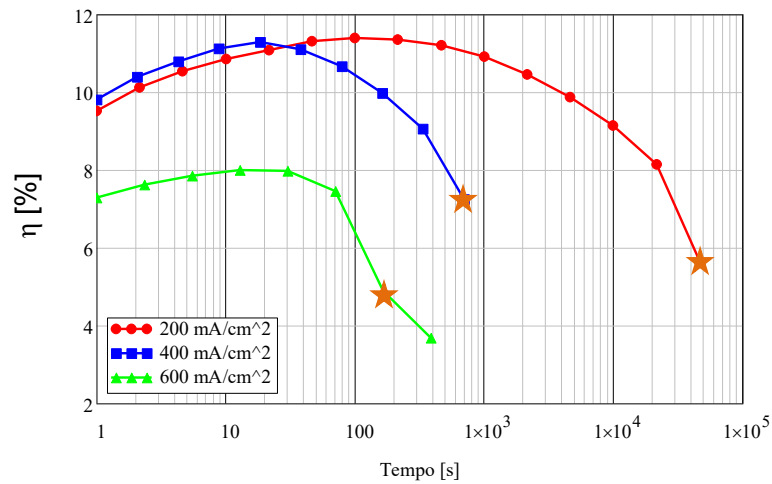


Figura 5.14: Variazione relativa dell'efficienza durante lo stress



(a) BCP



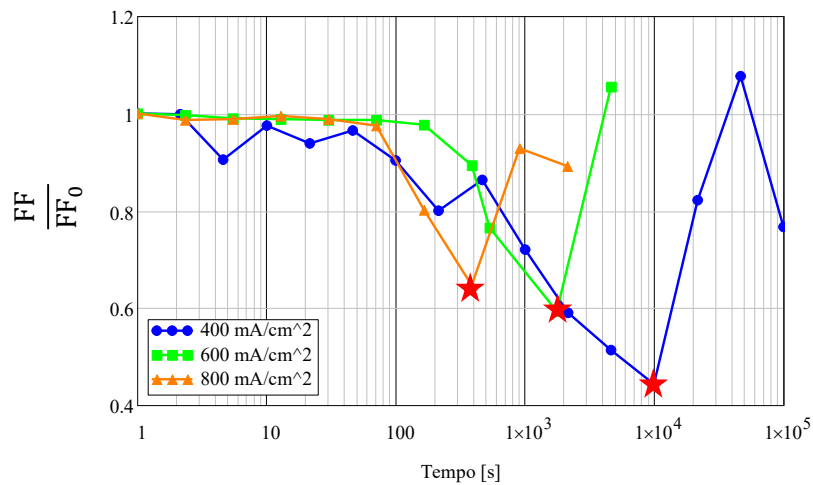
(b) SnOx

Figura 5.15: Andamento dell'efficienza durante lo stress

Dai grafici è evidente il miglioramento iniziale dell'efficienza delle celle solari a base di perovskite realizzate secondo l'architettura SnOx. In termini di valore assoluto è possibile vedere come la massima efficienza ottenuta da entrambe le architetture risulti paragonabile.

5.2.5 Fattore di quadratura

È possibile utilizzare, anche per il modulo, la definizione del *fill factor* descritta nell'equazione 1.6. Nei grafici in figura 5.16 vengono riportati gli andamenti della variazione relativa del FF rispetto al valore iniziale, mentre nella figura 5.17 sono riportati gli andamenti del valore assoluto.



(a) BCP

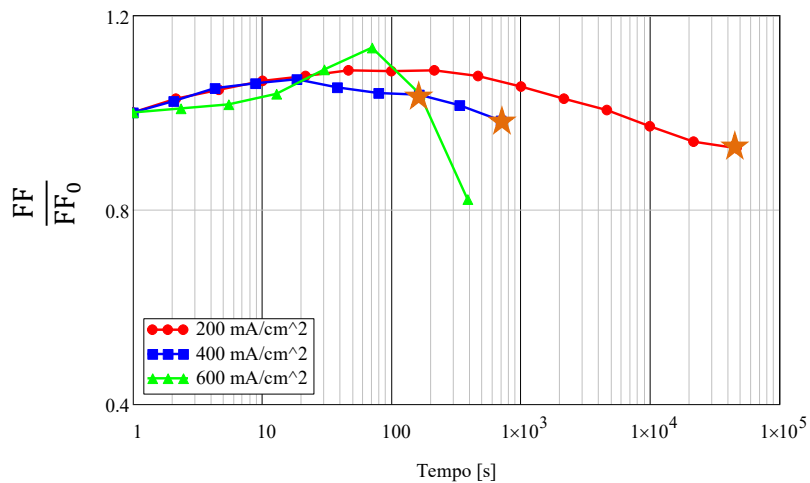
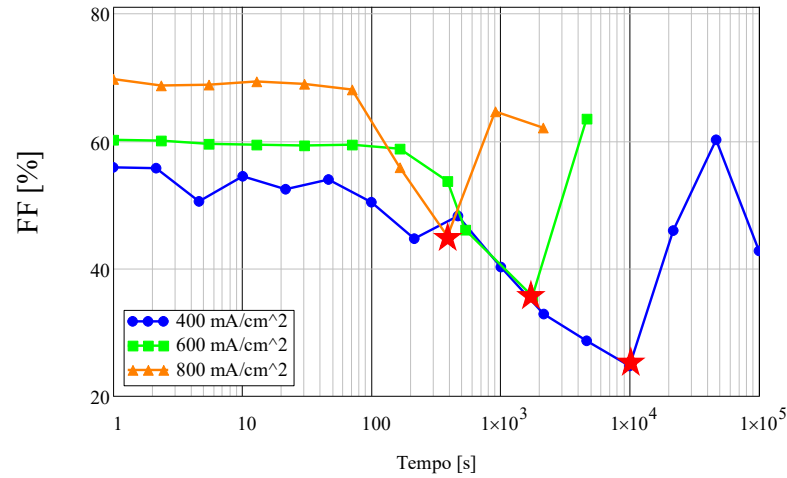
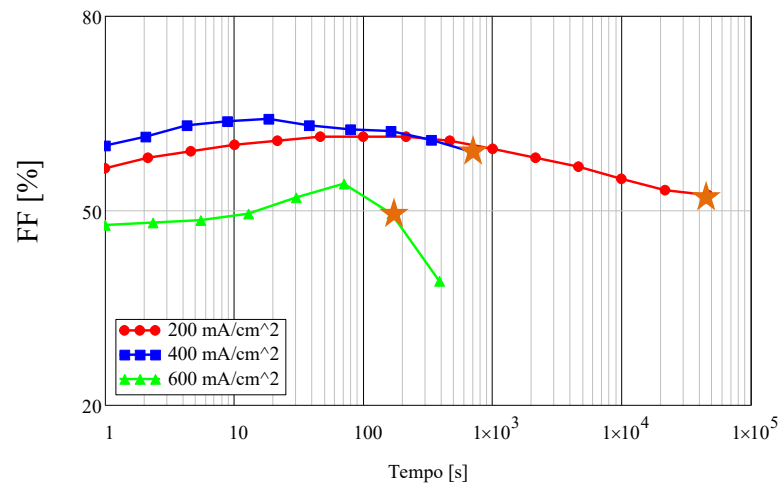
(b) SnO_x

Figura 5.16: Variazione relativa del FF durante lo stress



(a) BCP



(b) SnOx

Figura 5.17: Andamento del FF durante lo stress

In termini di valore assoluto è possibile osservare come l'architettura BCP abbia un FF maggiore rispetto alla struttura BCP. Inoltre si osserva chiaramente come il *Fill Factor* migliori una volta che la cella stressata si rompe. È possibile assumere che il ramo contenente la cella rotta diventi un carico resistivo per la serie delle PSC del ramo opposto. In termini di *Fill Factor*, quando una cella del modulo si rompe diventa dominante il contributo della serie con entrambe le celle funzionanti e, per questo motivo, dopo la rottura, il FF migliora drasticamente.

5.2.6 Conclusioni parziali

Si può affermare come sia la tensione a circuito aperto che la corrente I_{sc} quasi raddoppiano rispetto ai parametri estratti dalle singole celle. Considerando invece i valori assoluti del fattore di quadratura e dell'efficienza, le singole celle sono più performanti.

Dalle figure che esprimono i valori assoluti dei moduli è possibile vedere come le massime prestazioni assolute ottenute dalle due architetture siano comparabili, tranne che per la corrente di cortocircuito. Inoltre, nella configurazione modulo l'architettura SnOx ha un periodo iniziale in cui le prestazioni dei campioni aumentano.

Quando la cella solare a base di perovskite stressata si rompe, si osserva come le figure di merito dei moduli tendono a migliorare, si evidenzia soprattutto nel *Fill Factor* dell'architettura BCP.

Nelle caratteristiche riportate in figura 5.18 emerge come degradano tipicamente i dispositivi nella configurazione modulo, sono state riportate le curve relative al campione 34 AD.

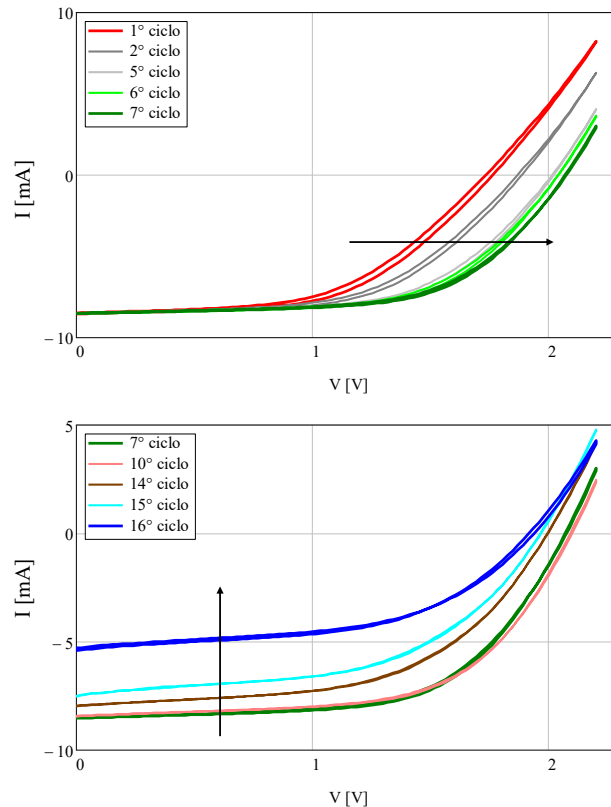


Figura 5.18: Caratteristiche del campione in configurazione modulo in light

5.3 Simulazione

Per verificare la bontà delle misure ottenute nella sezione precedente, sono state effettuate delle simulazioni per ricostruire le caratteristiche IV in *dark* e in *light* del campione nella configurazione modulo. Le curve simulate utilizzano il modello Sokel-Hughes ad interfacce bloccanti 1.19 per la fotocorrente e i modelli SCL e TCL per la corrente del diodo.

5.3.1 Corrente in dark

Sono stati ricavati e confrontati due modelli per la corrente al buio del modulo le cui equazioni sono state ricavate utilizzando i modelli SCL e TCL. Il metodo di risoluzione è lo stesso, cambia solamente l'espressione iniziale della corrente.

$$SCL : \quad J_D = \frac{9}{8} \mu \epsilon_0 \epsilon_r \frac{(V - V_{ON})^2}{L^3} \quad (5.1)$$

$$TCL : \quad J_D = K_0 (V - V_{ON})^{\alpha+2} \quad (5.2)$$

Dove $K_0 = \frac{J_0}{V_0^\alpha}$ è una costante che verrà ricavata interpolando le caratteristiche IV delle singole celle, i parametri come la mobilità e la V_{ON} sono stati ricavati, utilizzando il rispettivo modello dalle caratteristiche in *dark* delle singole celle come nei capitoli precedenti.

Per ricavare la corrente in *dark* del modulo, sono state sommate le correnti al buio che scorrono nelle due serie di celle solari a base di perovskite che costituiscono il modulo. La densità di corrente che scorre sulle celle che compongono un ramo è la stessa, per questo motivo, nel ramo che contiene le celle ID1 e ID4 è possibile impostare l'uguaglianza $J_{D_{ID1}} = J_{D_{ID4}}$. Per ricavare l'espressione della corrente al buio della serie, è necessario conoscere anche la tensione complessiva del ramo, che si ottiene sommando le tensioni delle PSC che formano il ramo. Da queste considerazioni è possibile impostare i seguenti sistemi per ottenere le correnti delle due serie di PSC che formano il modulo.

$$\begin{cases} J_{D_{ID1}} &= J_{D_{ID4}} \\ V &= V_{ID1} + V_{ID4} \end{cases} \quad \begin{cases} J_{D_{ID2}} &= J_{D_{ID3}} \\ V &= V_{ID2} + V_{ID3} \end{cases} \quad (5.3)$$

I sistemi valgono sia se si utilizza il modello SCL sia per quello TCL, l'unica differenza è l'espressione della densità di corrente da utilizzare. Una volta risolti

i sistemi, è possibile ottenere la corrente desiderata. Per semplicità, sono state riportate due soluzioni relative al primo ramo del modulo che differiscono dal modello utilizzato per la corrente (SCL o TCL).

$$SCL : \quad J_{D_{s14}} = \frac{9}{8} \frac{\mu\epsilon_0\epsilon_r}{L^3} \frac{\mu_{ID1}}{\left(1 + \sqrt{\frac{\mu_{ID1}}{\mu_{ID4}}}\right)^2} (V - V_{ON1} - V_{ON4})^2 \quad (5.4)$$

$$TCL : \quad J_{D_{s14}} = \frac{K_{01}}{\left[1 + \left(\frac{K_{01}}{K_{04}}\right)^{\frac{1}{\alpha+2}}\right]^{\alpha+2}} (V - V_{ON1} - V_{ON4})^{\alpha+2} \quad (5.5)$$

É possibile ottenere delle espressioni simili per l'altro ramo del modulo. Infine, se si sommano le correnti delle due serie ottenute, è possibile ottenere l'espressione della corrente in *dark* del modulo.

5.3.2 Corrente in light

La simulazione della corrente in *light* di un campione nella configurazione modulo non risulta banale. Dalle caratteristiche IV delle singole celle vengono ricavati sia la tensione intrinseca di ogni cella (V_{bi}) che il tasso di generazione delle coppie elettrone-lacuna (G) all'interno di ogni PSC. É possibile ricavare questi parametri dall'analisi della fotocorrente generata di ogni singola cella, infatti, dal massimo ottenuto nella derivata della curva della fotocorrente misurata si ricava la V_{bi} . Utilizzando il modello di Sokel-Hughes ad interfacce bloccanti, e quindi invertendo l'equazione 1.19, è possibile determinare il tasso di generazione dei portatori per ogni cella, come riportato nell'equazione 5.6.

$$G = \frac{J_{ph}}{qL \left[\frac{1}{\exp\left(-\frac{V_{bi}-V}{V_T}\right)-1} + \frac{V_T}{V_{bi}-V} \right]} \quad (5.6)$$

Dopo aver estratto questi parametri per ogni cella, tramite il software di calcolo *Mathcad*[®], è stato possibile simulare la corrente in *light* del modulo che è data dalla somma delle correnti presente nei due rami.

Sono state simulate direttamente le correnti che scorrono nei due rami del modulo ed è risultato utile scrivere la corrente in *light* come somma della corrente in *dark* e della fotocorrente della cella in esame, come nell'equazione 5.7. Dove è stato

utilizzato sia il modello SCL che quello Sokel-Hughes ad interfacce bloccanti.

$$J = J_D + J_{ph} = \frac{9}{8}\mu\epsilon\frac{(V - V_{ON})^2}{L} + qGL\left[\frac{1}{\exp(-\frac{V_{bi}-V}{V_T}) - 1} + \frac{V_T}{V_{bi} - V}\right] \quad (5.7)$$

Utilizzando il modello TCL la precedente equazione diventa:

$$J = J_D + J_{ph} = K_0(V - V_{ON})^{\alpha+2} + qGL\left[\frac{1}{\exp(-\frac{V_{bi}-V}{V_T}) - 1} + \frac{V_T}{V_{bi} - V}\right] \quad (5.8)$$

Le celle solari a base di perovskite che compongono un ramo sono in serie e, per definizione di dispositivi in serie, sono attraversati dalla stessa corrente. Tramite l'utilizzo di *Mathcad*[®] è stato possibile uguagliare le correnti in *light* delle singole celle che compongono la serie. In questo modo, quando il calcolatore raggiunge una soluzione, si ricava sia la corrente che scorre nella serie sia la tensione a cui la serie è sottoposta, che per definizione di parallelo, deve essere uguale alla tensione complessiva della serie del secondo ramo.

Quando è stata raggiunta una soluzione per entrambi i rami del modulo, è possibile ottenere la corrente totale del modulo sommando propriamente le correnti ottenute dai rami, facendo attenzione alla tensione complessiva a cui è sottoposto il modulo.

5.3.3 Grafici

Nei grafici successivi sono state riportate le simulazioni che riguardano il modulo del campione *34 AD qu*. La simulazione è relativa al quattordicesimo passo di stress, poichè in questo step non è presente isteresi sia nelle caratteristiche del modulo che nelle caratteristiche delle singole celle. Come verifica, vengono ricostruite le curve in *dark* del modulo dalle singole misure effettuate sulle celle. Per semplicità, verranno simulate le correnti misurate del modulo e non le densità di corrente.

In figura 5.19 sono stati riportati i grafici relativi la fotocorrente e la sua derivata utilizzati per ricavare la fotogenerazione e la tensione intrinseca della cella. Sono stati riportati i grafici relativi solo ad una cella, identificata dalla sigla ID3, in quanto rappresenta l'andamento tipico delle celle in esame.

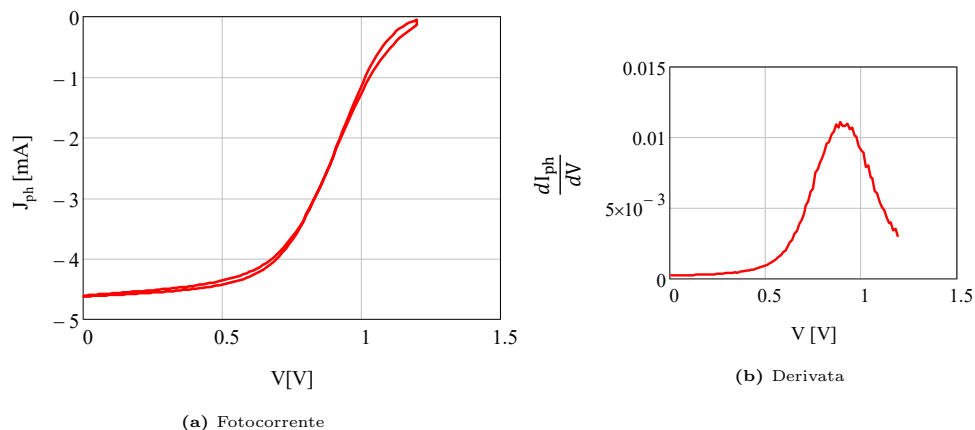
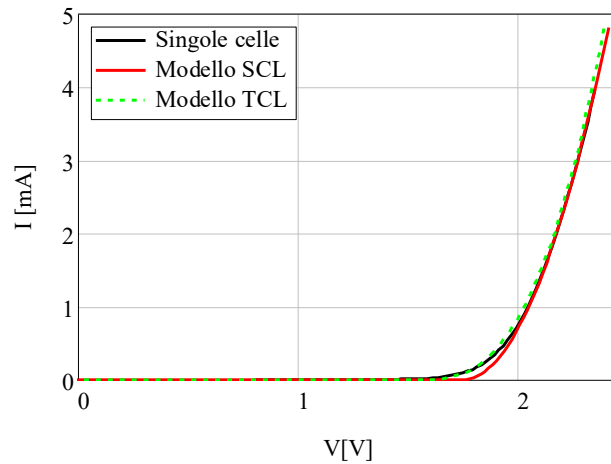


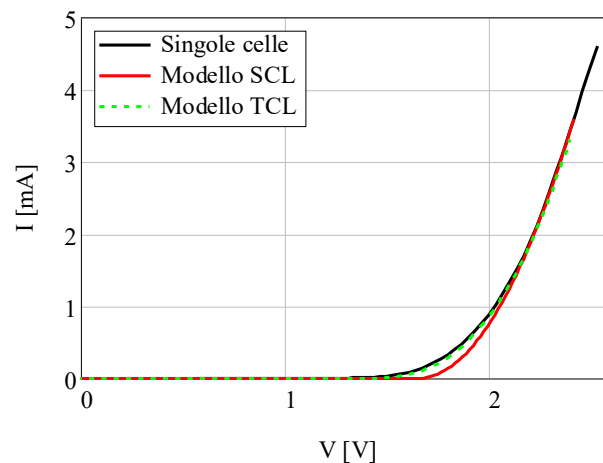
Figura 5.19: Fotocorrente della cella ID3 del campione 34 AD qu

Dal grafico relativo alla fotocorrente misurata si osserva come il dispositivo in esame abbia un'interfaccia bloccante che giustifica l'utilizzo del modello Sokel-Hughes con interfaccia bloccante.

Per ottenere la curva in *dark* del modulo sono state inizialmente simulate le correnti che scorrono nelle serie dei due rami. Nella figura 5.20, sono riportati i grafici relativi alle simulazioni delle correnti dei rami ottenute sia dal modello SCL che dal modello TCL; è possibile osservare anche la corrente in *dark* della serie ricostruita dalle misure effettuata alle singole celle presenti nel campione. È utile ricordare che il primo ramo è relativo alla serie ID1 e ID4, mentre il secondo ramo è relativo alla serie ID2 e ID3.



(a) Dark del primo ramo



(b) Dark del secondo ramo

Figura 5.20: Simulazione della corrente in dark dei rami del modulo

Dopo aver simulato le correnti delle serie, è possibile simulare la corrente del modulo semplicemente sommando le correnti simulate dei due rami. Nella figura 5.21 si può confrontare la corrente in *dark* misurata con le simulazioni effettuate. Si osserva come la curva ricostruita dalle singole celle è equivalente alla misura effettuata direttamente al modulo, conclusione non scontata visto che la misura del modulo nel setup avviene dopo aver effettuato tutte le caratterizzazioni delle singole celle. Si nota come i modelli SCL e TCL approssimano molto bene la caratteristica in *dark* misurata del modulo. Come ci si poteva aspettare risulta più precisa la simulazione tramite il modello TCL, ma nelle analisi effettuate i parametri estratti dai due modelli sono equivalenti, per questo motivo e per semplicità di estrazione dei parametri è stato utilizzato il modello SCL.

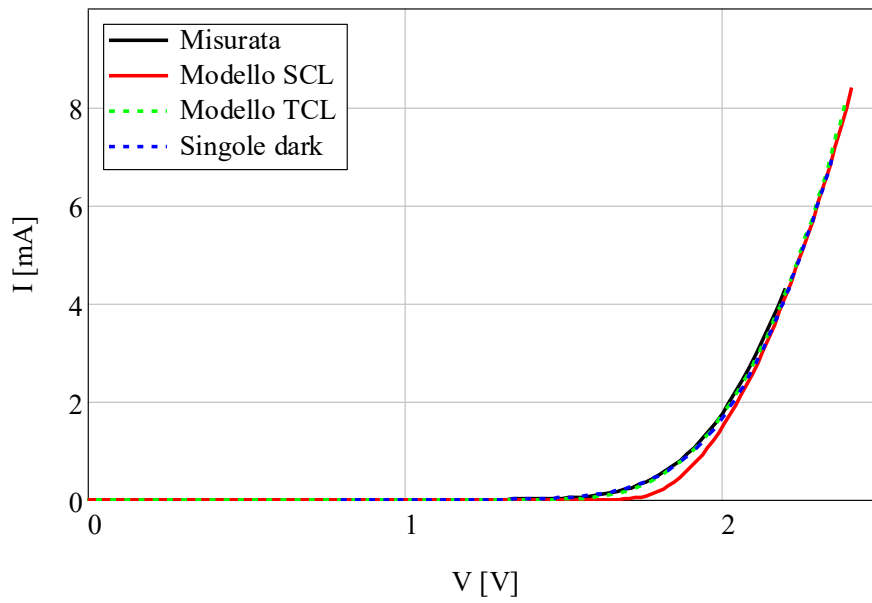


Figura 5.21: Corrente in dark del modulo

Nella 5.22 è possibile confrontare la misura in *light* effettuata al modulo con le sue simulazioni ottenute con i modelli SCL e TCL.

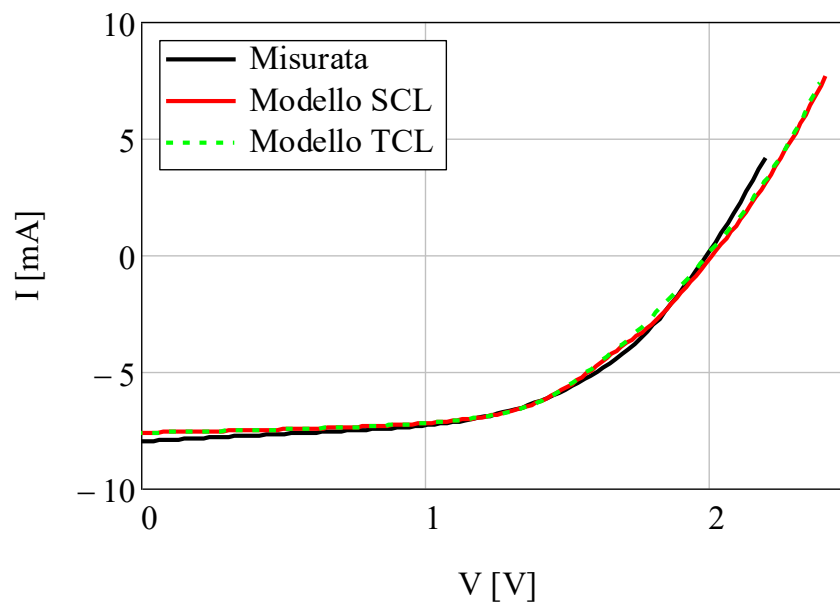


Figura 5.22: Corrente in light del modulo

Dalle caratteristiche in *light* si osserva come le simulazioni effettuate con i due modelli sono identiche, inoltre emerge come le caratteristiche del modulo misurato vengano ben approssimate. Una possibile spiegazione dei piccoli scostamenti tra le curve simulate e la curva misurata può essere attribuita alla componente ionica delle celle solari a base di perovskite, che i modelli utilizzati non tengono in considerazione. Per questo motivo, sono state effettuate delle simulazioni che tengono conto della componente ionica nella risoluzione delle equazioni di continuità per elettroni e lacune. Sostituendo le soluzioni ottenute nel modello *drift-diffusion* 1.14 è stato possibile analizzare il contributo ionico nelle curve della fotocorrente. In figura 5.23 sono riportate le simulazioni della fotocorrente ottenute secondo il modello di Sokel-Hughes con e senza l'aggiunta del contributo ionico, rappresentate rispettivamente dalle curve rossa e blu. È possibile osservare come le curve raggiungano il punto che indica la tensione intrinseca della cella V_{bi} con due pendenze diverse.

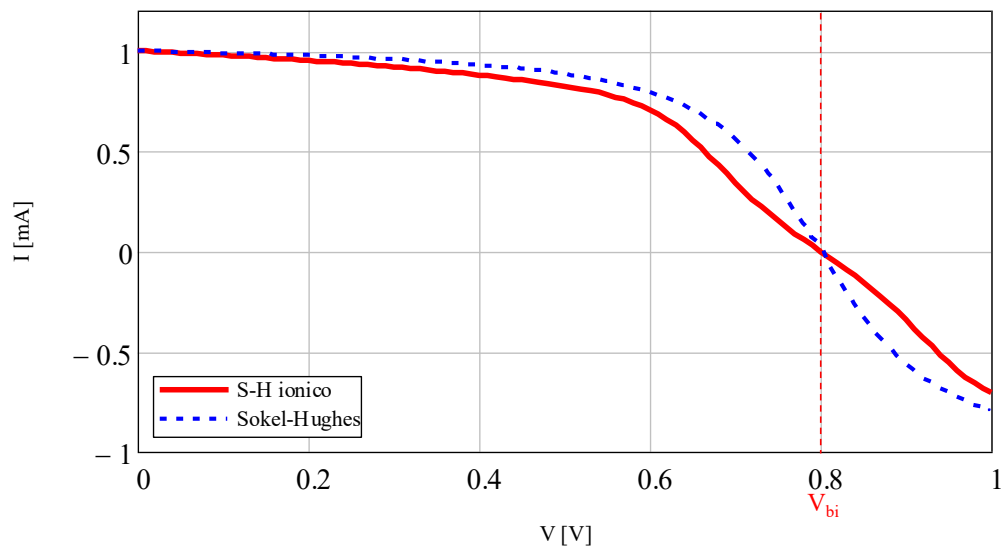


Figura 5.23: Simulazione della fotocorrente con contributo ionico

Da queste analisi è possibile vedere la bontà delle simulazioni effettuate. I piccoli scostamenti che si sono osservati dalle curve simulate alle misure reali possono essere attribuiti sia alla componente ionica, che non viene considerata nei modelli, che alla degradazione del dispositivo.

Capitolo 6

Conclusioni

In questo lavoro sono stati analizzati numerosi campioni contenenti quattro celle solari a base di perovskite realizzate con differenti architetture. I dispositivi in esame sono stati ricevuti dall'università di Roma e conservati al buio prima e dopo le caratterizzazioni effettuate. Le celle solari sono state sottoposte a diversi studi effettuati sempre a temperatura ambiente.

Il primo set di campioni è stato utilizzato per analizzare il degrado intrinseco dei dispositivi. In questo caso sono state effettuate delle caratterizzazioni IV in *dark* e in *light* che, per le PSC in esame, sono delle misure non stressanti. Dagli studi svolti, emerge come le prestazioni delle celle migliorino leggermente o rimangano costanti per almeno i primi cinque mesi di analisi. Dopo circa nove mesi alcune celle sono risultate rotte, ma la maggior parte delle PSC in esame è ancora funzionante.

Con il secondo set di campioni, realizzati seguendo l'architettura BCP o SnOx, è stato studiato il degrado delle celle solari a base di perovskite dovuto ai differenti stress di corrente. Inizialmente sono stati effettuati degli stress a step di corrente ad entrambe le architetture, da cui emerge che le PSC con architettura BCP si rompono ad una corrente di stress pari a 170 mA mentre le celle con struttura SnOx si rompono alla corrente di 160 mA .

Questi campioni sono stati utilizzati per effettuare molteplici stress a corrente costante, entrambe le architetture sono state sottoposte a stress aventi una densità di corrente pari a: $200, 400, 600$ e 800 mA/cm^2 . Emerge come le prestazioni dei campioni ad architettura SnOx nei primi cicli di stress migliorino, si ipotizza che questo andamento derivi dall'isteresi che diminuisce durante i primi cicli, mentre

l'architettura BCP, risulta inizialmente già stabile. Dall'analisi emerge come i tempi di vita delle celle siano paragonabili a basse densità di corrente di stress, mentre all'aumentare dell'intensità della corrente l'architettura BCP risulta più longeva.

Infine, sono stati analizzati dei campioni nella configurazione modulo, le quattro celle solari presenti nel dispositivo sono state collegate a due a due in serie e successivamente connesse in parallelo. Sono state valutate le figure di merito dei campioni di entrambe le architetture mentre una cella del dispositivo veniva stressata. Si osserva come i moduli realizzati utilizzando l'architettura SnOx hanno una fase iniziale dove le prestazioni aumentano, come nel caso dell'analisi delle singole celle. Anche in questo caso emerge la stabilità iniziale dei campioni con struttura BCP. Nell'analisi dei moduli, quando la cella stressata si rompe, si nota come le figure di merito tendono nuovamente ad aumentare, poichè il ramo contenente la cella rotta si comporta come carico resistivo per il ramo opposto e le figure di merito dipendono maggiormente dalla serie con le due PSC funzionanti. Sono state eseguite delle simulazioni per verificare la correttezza delle misure effettuate al modulo. In generale, i modelli utilizzati per le simulazioni e per le estrazioni dei vari parametri sono corretti; in alcuni casi nei grafici emergono alcune piccole discrepanze. É possibile assumere che queste differenze siano associate alla mancata considerazione del contributo ionico nelle simulazioni e al degrado del dispositivo.

Alla luce del lavoro svolto si può concludere che studiare le celle solari a base di perovskite sia utile per la loro facilità di fabbricazione, per le loro prestazioni e il loro costo di produzione. In un'ottica di investimento futuro è tuttavia necessario analizzare ulteriormente i meccanismi di instabilità dei dispositivi a perovskite, legati soprattutto al contributo dell'isteresi che, come visto in questa analisi, altera fortemente i parametri estratti nelle prime caratteristiche IV effettuate.

Elenco delle figure

| | | |
|------|---|----|
| 1 | Grafico delle efficienze delle migliori celle solari | VI |
| 1.1 | Spettri solari standard di riferimento | 2 |
| 1.2 | Circuito ideale | 3 |
| 1.3 | Modello circuitale | 4 |
| 1.4 | Caratteristica IV di una cella illuminata | 5 |
| 1.5 | Struttura cristallina del tipo ABX_3 | 6 |
| 1.6 | Simulazione del modello della fotocorrente di Sokel-Hughes | 10 |
| 1.7 | Architettura di una PSC con strato mesoporoso | 11 |
| 1.8 | Architettura di una PSC con strato mesoporoso isolante | 12 |
| 1.9 | a) Architettura planare, b) architettura planare invertita | 13 |
| 1.10 | Caratteristica IV in dark e in light delle celle analizzate | 16 |
| 2.1 | Layout celle solari | 17 |
| 2.2 | Configurazione BCP | 18 |
| 2.3 | Configurazione SnOx | 18 |
| 2.4 | Switching matrix | 19 |
| 2.5 | Sorgente luminosa | 19 |
| 2.6 | PVE300 | 20 |
| 2.7 | Keithley System SourceMeter [®] 2636 | 20 |
| 2.8 | Portacampioni | 21 |
| 2.9 | Diagramma di flusso del setup utilizzato | 22 |
| 3.1 | Identificazione delle celle solari | 23 |
| 3.2 | Campioni caratterizzati | 24 |
| 3.3 | Fit della corrente col modello SCL | 25 |
| 3.4 | EQE della cella ID2 del campione C | 25 |
| 3.5 | Caratteristica IV in dark nel tempo | 26 |
| 3.6 | Caratteristica IV in light nel tempo | 26 |
| 3.7 | Statistiche configurazione BCP | 27 |

| | | |
|------|--|----|
| 3.8 | Architettura SnOx | 28 |
| 3.9 | EQE della cella ID1 del campione E | 28 |
| 3.10 | Caratteristica IV in dark nel tempo | 29 |
| 3.11 | Caratteristica IV in light nel tempo | 29 |
| 3.12 | Statistiche configurazione SnOx | 30 |
| 3.13 | Configurazione SnOx/BCP | 31 |
| 3.14 | EQE della cella ID2 del campione F | 31 |
| 3.15 | Caratteristica IV in dark nel tempo | 32 |
| 3.16 | Caratteristica IV in light nel tempo | 32 |
| 3.17 | Statistiche configurazione BCP/SnOx | 33 |
| 3.18 | Analisi del campione BCP: a) Isteresi nel tempo, b) scansioni ripetute | 34 |
| 3.19 | Analisi del campione SnOx: a) Isteresi nel tempo, b) scansioni ripetute | 34 |
| 3.20 | Analisi del campione BCP/SnOx: a) Isteresi nel tempo, b) scansioni ripetute | 35 |
| 3.21 | Prima caratteristica in dark a due giorni di distanza | 35 |
| 3.22 | Correlazione tra V_{ON} e V_{OC} | 36 |
| 4.1 | Layout celle solari | 37 |
| 4.2 | Misure di EQE | 38 |
| 4.3 | Parametri iniziali delle celle analizzate | 39 |
| 4.4 | Andamento delle figure di merito | 40 |
| 4.5 | Foto dei campioni dopo lo stress | 41 |
| 4.6 | Tipologia di stress effettuati | 42 |
| 4.7 | Caratteristiche IV architettura BCP | 44 |
| 4.8 | Parametri fresh delle celle analizzate | 44 |
| 4.9 | Caratteristiche IV architettura SnOx | 45 |
| 4.10 | Parametri fresh delle celle analizzate | 46 |
| 4.11 | Andamento della ΔV_{ON} durante lo stress | 47 |
| 4.12 | Andamento della V_{ON} durante lo stress | 48 |
| 4.13 | Variazione relativa della mobilità durante lo stress | 49 |
| 4.14 | Andamento della mobilità durante lo stress | 50 |
| 4.15 | Andamento della ΔV_{OC} durante lo stress | 51 |
| 4.16 | Andamento della V_{OC} durante lo stress | 52 |
| 4.17 | Variazione relativa della J_{sc} durante lo stress | 53 |
| 4.18 | Andamento della J_{sc} durante lo stress | 54 |
| 4.19 | Variazione relativa dell'efficienza durante lo stress | 55 |

| | | |
|------|---|----|
| 4.20 | Andamento dell'efficienza durante lo stress | 56 |
| 4.21 | Variazione relativa del FF durante lo stress | 57 |
| 4.22 | Andamento del FF durante lo stress | 58 |
| 4.23 | Andamento delle figure di merito delle celle non stressate | 59 |
| 4.24 | Andamento delle figure di merito delle celle non stressate | 60 |
| 4.25 | Primi cicli di stress delle caratteristiche in light del campione 34 AD | 61 |
| 4.26 | Ultimi cicli di stress delle caratteristiche in light del campione 34 AD | 62 |
| 4.27 | Foto dei campioni stressati: a)-d) architettura BCP, e)-h) architettura SnOx | 62 |
| 5.1 | Configurazione del modulo composto da 4 PSC | 63 |
| 5.2 | Campioni caratterizzati nella configurazione modulo | 64 |
| 5.3 | Aree delle celle dei campioni utilizzati | 64 |
| 5.4 | Caratteristiche IV architettura BCP | 65 |
| 5.5 | Parametri fresh dei moduli BCP | 66 |
| 5.6 | Caratteristiche IV architettura SnOx | 66 |
| 5.7 | Parametri fresh dei moduli SnOx | 67 |
| 5.8 | Andamento della ΔV_{ON} durante lo stress | 68 |
| 5.9 | Andamento della V_{ON} durante lo stress | 69 |
| 5.10 | Andamento della ΔV_{OC} durante lo stress | 70 |
| 5.11 | Andamento della V_{OC} durante lo stress | 71 |
| 5.12 | Variazione relativa della J_{sc} durante lo stress | 72 |
| 5.13 | Andamento della J_{sc} durante lo stress | 73 |
| 5.14 | Variazione relativa dell'efficienza durante lo stress | 74 |
| 5.15 | Andamento dell'efficienza durante lo stress | 75 |
| 5.16 | Variazione relativa del FF durante lo stress | 76 |
| 5.17 | Andamento del FF durante lo stress | 77 |
| 5.18 | Caratteristiche del campione in configurazione modulo in light . . | 78 |
| 5.19 | Fotocorrente della cella ID3 del campione 34 AD qu | 82 |
| 5.20 | Simulazione della corrente in dark dei rami del modulo | 83 |
| 5.21 | Corrente in dark del modulo | 84 |
| 5.22 | Corrente in light del modulo | 84 |
| 5.23 | Simulazione della fotocorrente con contributo ionico | 85 |

Bibliografia

- [1] Andrea Cester, *Dispense di elettronica organica e molecolare*
- [2] <https://www.pveducation.org/>, consultato il: 12/02/2022.
- [3] R. Sokel and R. C. Hughes, *Numerical analysis of transient photoconductivity in insulators*, Journal of Applied Physics 53, 7414-7424 (1982) <https://doi.org/10.1063/1.330111>
- [4] NREL, "Reference Air Mass 1.5 Spectra", <https://www.nrel.gov/grid/solar-resource/spectra-am1.5.html>, consultato il: 17/02/2022.
- [5] Nam-Gyu Park, *Perovskite solar cells: an emerging photovoltaic technology*, Journal Materials Today 18, Pages 65-72, 1369-7021 (2015) <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.07.007>
- [6] Elumalai, N.K.; Mahmud, M.A.; Wang, D.; Uddin, A. *Perovskite Solar Cells: Progress and Advancements*, Energies 2016, 9, 861 <https://doi.org/10.3390/en9110861>
- [7] Isabel Mesquita, Luísa Andrade, Adélio Mendes, *Perovskite solar cells: Materials, configurations and stability*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Volume 82, Part 3, Pages 2471-2489, 1364-0321 (2018), <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.09.011>
- [8] Leijtens, T., Eperon, G., Pathak, S. et al., *Overcoming ultraviolet light instability of sensitized TiO₂ with meso-superstructured organometal trihalide perovskite solar cells*, Nat Commun 4, 2885 (2013), <https://doi.org/10.1038/ncomms3885>
- [9] Lopez-Varo, P., Jiménez-Tejada, J. A., García-Rosell, M., Ravishankar, S., Garcia-Belmonte, G., Bisquert, J., Almora, O., *Device Physics of Hybrid Perovskite Solar cells: Theory and Experiment*, Adv. Energy Mater. 2018, 8, 1702772, <https://doi.org/10.1002/aenm.201702772>

- [10] *NREL, "Best Research-Cell Efficiency Chart"*, <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>, consultato il: 02/03/2022.
- [11] Narges Yaghoobi Nia, Danila Saranin, Alessandro Lorenzo Palma, Aldo Di Carlo, *Chapter Five - Perovskite solar cells*, Francesco Enrichi, Giancarlo C. Righini, *Solar Cells and Light Management*, Elsevier, 2020, Pages 163-228, ISBN 9780081027622, <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102762-2.00005-7>
- [12] Chuanliang Chen, Shasha Zhang, Shaohang Wu, Wenjun Zhang, Hongmei Zhu, Zhenzhong Xiong, Yanjun Zhang, Wei Chen, *Effect of BCP buffer layer on eliminating charge accumulation for high performance of inverted perovskite solar cells*, *RSC Adv.*, 2017, 7, 35819, <https://doi.org/10.1039/C7RA06365B>
- [13] *Bentham PVE300*, <https://www.bentham.co.uk/products/systems/pve300-photovoltaic-eqe-ipce-and-iqe-solution-16/>, consultato il: 06/03/2022.
- [14] *Keithley 2636 Datasheet*, <https://www.testequipmenthq.com/datasheets/KEITHLEY-2636-Datasheet.pdf>, consultato il: 06/03/2022.