Agenzia nazionale per le nuove tecnologie,
l'energia e lo sviluppo economico sostenibile

MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO

Realizzazione di celle a base di perovskite a singola giunzione

E. Calabrò, E. Lamanna, F. Matteocci, N. Yaghoobi Nia, A. L. Palma,
A. Agresti, S. Pescetelli, V. La Ferrara, A. Di Carlo

Report RdS/PAR2017/021

REALIZZAZIONE DI CELLE A BASE DI PEROVSKITE A SINGOLA GIUNZIONE

E. Calabrò[1], E. Lamanna[1], N. Yaghoobi Nia[1], F. Matteocci[1], A. L. Palma[1], A. Agresti[1], S. Pescetelli[1], V. La Ferrara[2], A. Di Carlo[1]

[1]Università degli Studi di Roma "Tor Vergata", [2]ENEA

Settembre 2018

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA
Piano Annuale di Realizzazione 2017
Area: Generazione di energia elettrica con basse emissioni di carbonio
Progetto: B.1.2 "Ricerca su Tecnologie Fotovoltaiche Innovative"
Obiettivo: Celle solari a base di film sottili innovativi di perovskiti e kesteriti – Subtask a.1 "Celle solari a singola giunzione a base di perovskite ibrida"

Responsabile del Progetto: Paola Delli Veneri, ENEA
Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Celle solari a base di perovskite ibrida organico/inorganico ad alta efficienza per celle tandem perovskite/Si"

Responsabile scientifico ENEA: Vera La Ferrara
Responsabile scientifico Università di Tor Vergata: Aldo Di Carlo

Indice

SOMMARIO 4

1 INTRODUZIONE 5

2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI 6

2.1 TRASPORTATORI DI CARICA PER ELETTRONI E PER LACUNE 6

2.1.1 Trasportatori di carica per elettroni 6

2.1.2 Trasportatori di carica per lacune 20

2.2 STRATO ASSORBITORE IN PEROVSKITE 37

2.2.4 Sviluppo della tecnica Multi-catione 37

3 CONCLUSIONI 46

4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI 47

5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI 48

Sommario

In questo report vengono presentati i risultati ottenuti per l'ottimizzazione della cella solare a perovskite (PSC) a singola giunzione. È riportato uno studio di materiali da impiegare come *Electron Transporting Layer* (ETL) e *Hole Transporting Layer* (HTL) alternativi nei confronti di quelli tipicamente impiegati, rispettivamente l'ossido di titanio (TiO_2) e lo Spiro-OMeTAD. Per quanto riguarda gli ETL, è proseguito lo studio dell'ossido di stagno (SnO_2). Uno dei vantaggi immediati dell'impiego di tale materiale consiste nel fatto che la produzione di dispositivi basati sull'SnO_2 come ETL richiede temperature massime inferiori ai 200°C. Sono stati studiati ETL basati su un doppio strato TiO_2/SnO_2 e l'impiego di nanoparticelle di SnO_2 al posto della classica deposizione per sol-gel. Questi accorgimenti hanno portato ad un aumento delle prestazioni in termini di isteresi e durata nel tempo. Per quanto riguarda gli HTM, sono stati studiati layer inorganici basati su ossido di nichel (NiO) e tiocianato rameoso (CuSCN). Il NiO è stato applicato come HTM in celle "invertite", ovvero p-i-n, dove tale materiale, richiedendo temperature intorno ai 300°C che sarebbero dannose per gli altri strati attivi, è stato depositato direttamente sull'ossido conduttivo di cui è formato il foto-elettrodo. I primi risultati ottenuti sono risultati incoraggianti, mostrando una efficienza del 15.7%. Dispositivi basati su CuSCN come HTM hanno mostrato una PCE pari al 15.3%. Inoltre è proseguita l'attività di ricerca relativa ad HTM polimerici basati su P3HT. L'impiego del P3HT come layer intermedio tra perovskite e CuSCN ha mostrato di dotare i dispositivi di una maggiore resistenza allo stress termico a 85°C rispetto a quelli basati sul solo CuSCN.

Un aspetto fondamentale nell'ttimizzazione dell'efficienza è il controllo delle interfacce. A tal fine sono stati impiegati materiali bidimensionali che hanno permesso di ottenere PSC con una efficienze di conversione (PCE) massima del 20.12%.

Per quanto concerne lo strato assorbitore in perovskite, sono state ottimizzate le tecniche di realizzazione di dispositivi basati su multi-catione, combinando Formamidinio, Metilammonio e Cesio. Per quanto riguarda la deposizione a singolo step, sono state provate due soluzioni, Triple CLASSICAL (CL) e Triple MIX. Nel primo caso vengono preparate più soluzioni di precursori e poi unite in una soluzione finale, nel secondo caso tutti i precursori vengono aggiunti in un'unica soluzione. I risultati nel caso della deposizione singolo step hanno portato ad una efficienza massima del 19% contro il 18.5% del riferimento con perovskite MAPI. Sono stati realizzati, inoltre, dispositivi basati su perovskite a triplo catione depositata in aria tramite un processo Crystal Engineering (CE) a doppio step che hanno mostrato una PCE su piccola area (0.1 cm^2) pari a 18.36%. Processi di up-scaling hanno portato a realizzare, dapprima, celle di grande area (1 cm^2) con PCE pari al 16.43%. Dispositivi basati su perovskite a triplo catione e realizzati con tecnica CE a doppio step in aria hanno mostrato una stabilità drasticamente superiore rispetto a dispositivi basati sulla medesima perovskite ma con tecnica di deposizione a singolo step *solvent engineering*.

Introduzione

Le celle solari a Perovskite permangono al centro dell'interesse della comunità scientifica. Di recente la PCE di celle di laboratorio di piccola area ha raggiunto il 23.3%, [1] un risultato impressionante, soprattutto considerando che lo sviluppo dell'applicazione di tale tecnologia nell'ambito fotovoltaico ha avuto inizio meno di un decennio fa. Con tutta probabilità, uno dei motivi che hanno trainato tale rapida evoluzione è la semplicità di realizzazione delle PSC rispetto ad altre tecnologie, oggi parimenti performanti. Infatti, i vari strati che compongono le PSC possono essere depositati con tecniche di stampa a partire da soluzioni. Ciò, oltretutto, rende possibile realizzare dispositivi sia su substrati rigidi che flessibili, aprendo scenari inimmaginabili per tecnologie che più classicamente sono impiegate e la fanno da padrone nel mercato fotovoltaico, come quella basata sul silicio cristallino. Cionondimeno, sebbene iniziare a realizzare PSC può essere discretamente semplice, spingersi ad alte efficienze richiede un profondo studio sia dello strato di perovskite che degli ETL e HTL, nonché delle interfacce di questi ultimi con la perovskite stessa. Per quanto riguarda lo strato assorbitore, le recenti applicazioni hanno mostrato che aumentare il numero di cationi impiegato nella perovskite possa portare benefici sia in termini di prestazioni che di stabilità nel tempo dei dispositivi. Tanto è vero che da una classica perovskite basata su MetilAmmonio, Piombo e Iodio ($MAPbI_3$), l'attenzione della ricerca si sta spostando su quelle basate sull'uso contemporaneo di diversi cationi come il Cesio, Formamidio, Rubidio e MetilAmmonio.[2]

I trasportatori di elettroni maggiormente impiegati sono l'ossido di titanio (TiO_2), l'ossido di stagno (SnO_2), e l'ossido di zinco (ZnO_2), mentre come trasportatori di lacune possono essere impiegati materiali basati su *small molecules*, principalmente lo Spiro-OMeTAD, polimerici, come il P3HT e il PTAA, e inorganici, quali lo ioduro rameoso (CuI), il tiocianato rameoso (CuSCN) e l'ossido di nichel (NiO).

Il presente report riguarda l'ottimizzazione dei vari strati che formano la cella a base di perovskite al fine di arrivare ad efficienze maggiori del 20%.

1 Descrizione delle attività svolte e risultati

1.1 Trasportatori di carica per elettroni e per lacune

1.1.1 Trasportatori di carica per elettroni

Per lo sviluppo di celle solari a perovskite a bassa temperatura (<200°C) lo studio si concentra in particolare sull'utilizzo di materiali alternativi all'ossido di Titanio (TiO_2), il quale richiede un processo ad alta temperatura (>450°C) per avere performanti proprietà elettroniche ed essere utilizzato come Electron Trasporting Layer (ETL). Tale materiale viene utilizzato anche come strato mesoporoso per incrementare l'iniezione degli elettroni in configurazione diretta delle celle solari a perovskite (*n-i-p*). Le caratteristiche principali che un ETL deve avere sono l'allineamento con tra le bande di conduzione con lo strato attivo, l'estrazione degli elettroni ed effetto bloccante per le lacune unite ad una elevata trasparenza per non limitare la raccolta di radiazione solare incidente. L'utilizzo di un materiale che permette di avere tali proprietà in un singolo strato permette inoltre la rimozione dello strato mesoporoso di TiO_2 con una riduzione notevole dei costi per l'assenza di processi ad alta temperatura e una diminuzione dei tempi di realizzazione di un dispositivo fotovoltaico a base di perovskite. Uno dei materiali più promettenti per tale applicazione a bassa temperatura (LT) e qui studiato durante l'attività qui presentata è l'ossido di stagno (SnO_2).

Come riportato nel corso del precedente rapporto tecnico, l'SnO_2 si presta ottimamente ad operare come ETL grazie alla sua larga band gap (3,8 eV) che permette l'iniezione degli elettroni dalla banda di conduzione della perovskite via della sua banda di conduzione inferiore (-4 eV l'SnO_2 e -3,9eV la MAPI) e blocca il passaggio di lacune tra l'elevata barriera di potenziale (Figura 2.1.1.1).

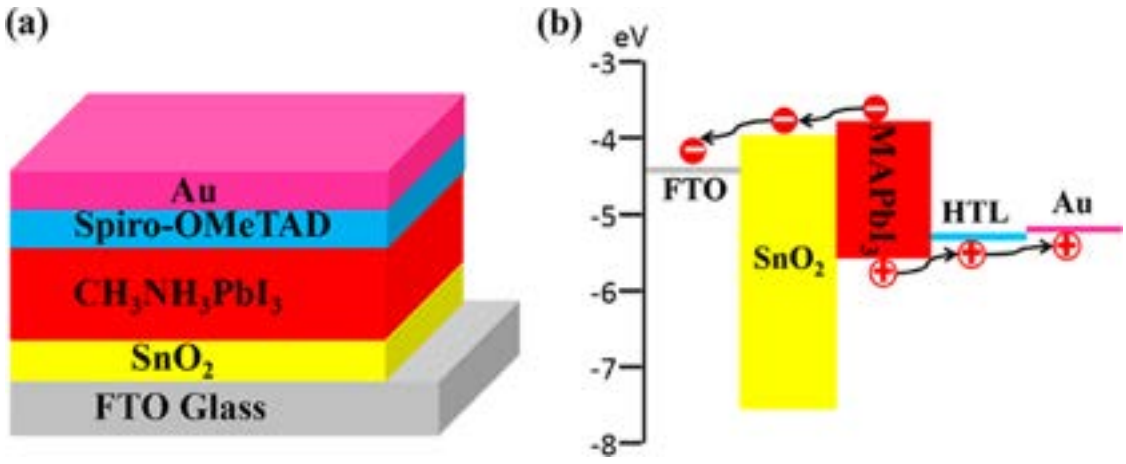


Figura 2.1.1.1: (a) Struttura dispositivo planare PSC a struttura diretta con SnO_2 come ETL; (b) diagramma dell'allineamento delle bande e percorso favorito delle cariche dalla perovskite ai relativi contatti.

Dall'ottimizzazione presentata lo scorso anno si è lavorato sulla possibilità di implementare il sistema di SnO_2 mediante la combinazione con un secondo ETL, creando un doppio strato. Un'altra possibilità consiste nell'utilizzare una passivazione superficiale mediante un drogaggio con un differente materiale atto a migliorare l'interfaccia ETL/strato assorbitore.

Ottimizzazione dell'ETL basato su SnO_2

a) Doppio strato ETL

Nel primo caso si è andato ad utilizzare l'ossido di stagno al di sopra di uno strato di biossido di titanio compatto, depositato mediante tecnica di aerografia ad alta temperatura, detta spray pirolisi. Se da un lato si reintroduce questo materiale con conseguente trattamento termico a 450°C, si va ad eliminare un fenomeno che riduce la corretta operatività del dispositivo se irradiato da radiazione solare. Infatti tale struttura permette la completa soppressione del fenomeno dell'isteresi durante la misura dell'efficienza del dispositivo, mostrando differenti valori di conversione di energia a seconda della direzione di scansione. Si è studiato come al variare dello spessore di biossido di titanio, la combinazione con l'SnO_2 depositato a bassa temperatura sia migliorativo in termini di isteresi e stabilità termica e di prestazioni fotovoltaiche.

Il processo standard di spray pirolisi, ottimizzato nei precedenti anni presso i laboratori del CHOSE, prevede 12 cicli di spray ottenendo uno spessore finale di 40/45 nm di biossido di titanio compatto. Andando a ridurre i cicli di spray a 8 e 4 si ottengono spessori di circa 30 nm e 15 nm rispettivamente.

Dalle misure di spettroscopia UV-Vis si nota come la formazione del doppio strato incrementi notevolmente la trasparenza del substrato di TiO_2, come visibile in Figura 2.1.1.2

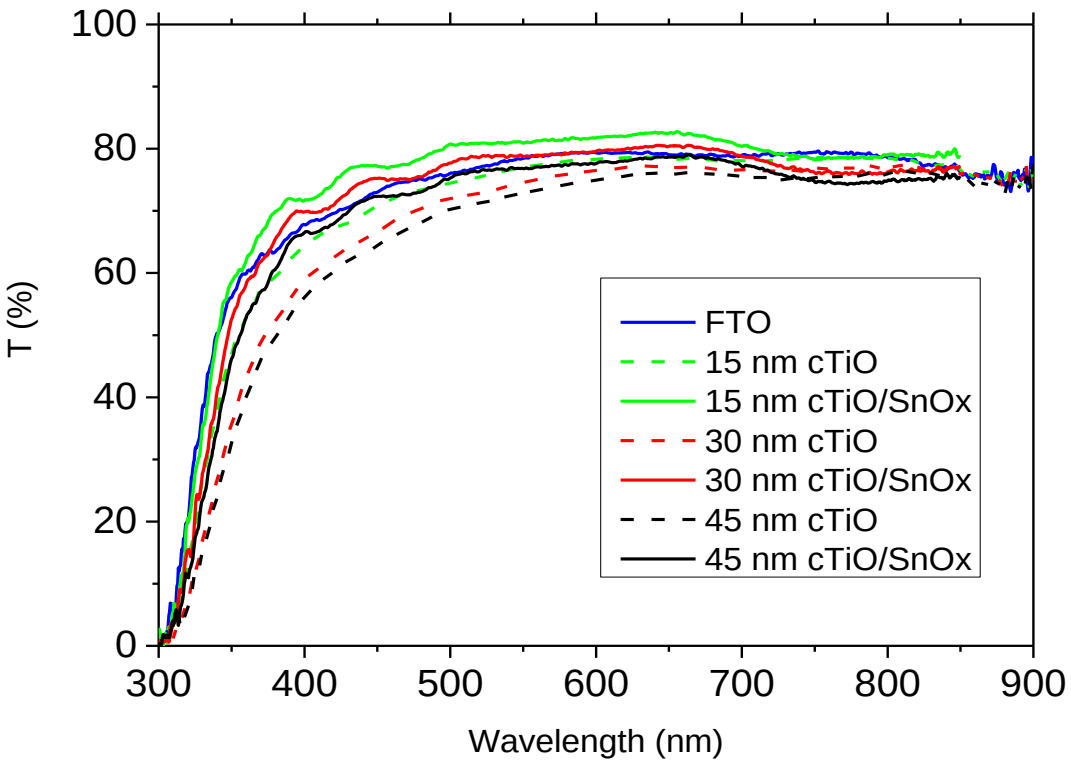


Figura 2.1.1.2: Spettro di trasmittanza del sistema FTO/TiO_2/SnO_2 al variare degli spessori di biossido di titanio.

Su questi substrati sono stati realizzati dispositivi di larga area (area attiva maggiore di 1 cm^2) depositando la perovskite a singolo catione (MAPI) depositata mediante la tecnica di *solvent engineering* in aria. Le celle fotovoltaiche sono state poi terminate depositando uno strato di SpiroO-MeTAD come HTL e un contatto metallico di oro. In Figura 2.1.1.3 vengono riportate le curve dei migliori dispositivi così realizzati, con efficienze su SnO_2 e sul doppio strato pari a 14.3% e 14.5% rispettivamente. Ma mentre per il riferimento in ossido di stagno l'indice di isteresi (HI), ossia il rapporto tra la PCE registrata in scansione diretta (Rev) e la PCE in scansione inversa (For), sia maggiore di 1, per il doppio strato risulta essere 1. Infatti la cella con solo l'SnO_2 ha un PCE in For pari a 10.8% risulta essere molto maggiore di 1, mentre per il bilayer è pari ad 1 (HI=1.31 e HI=1.01 rispettivamente), sopprimendo completamente quindi questo fenomeno. Nella Figura 2.1.1.4 sono riportate anche le statistiche dei quattro parametri fotovoltaici delle celle misurate sia in Rev che in For.

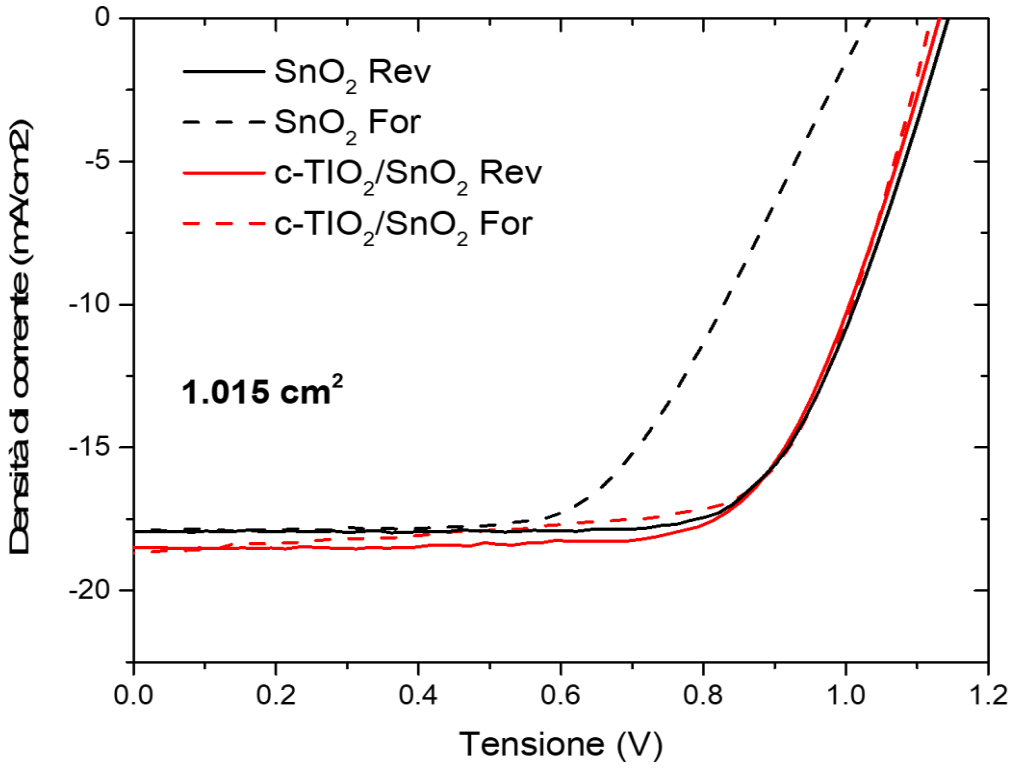


Figura 2.1.1.3: Curve I-V dei dispositivi con architettura planare a larga area. In linea nera e rossa sono riportate le curve in Rev, mentre le tratteggiature si riferiscono alle misure in For.

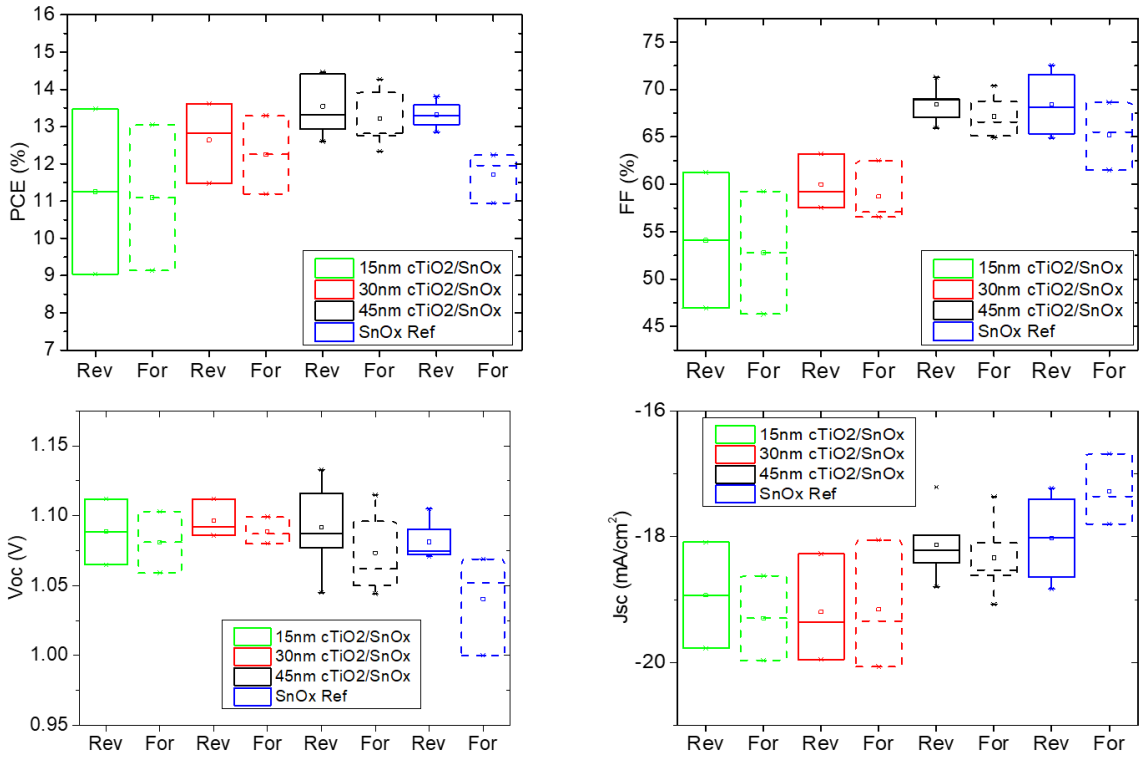


Figura 2.1.1.4: statistiche dei parametri fotovoltaici delle celle realizzate mediante doppio strato di TIO_2/SnO_2 e confronto con il singolo strato di SnO_2.

Per analizzare la stabilità termica dei singoli strati trasportatori di elettroni sin qui utilizzati sono stati fabbricati dei dispositivi con struttura a diodo e mantenuti in aria a 85°C. Si è osservato se presente la variazione della resistività dell'ETL, monitorando nel tempo l'andamento di corrente passante a diversi voltaggi applicati. La struttura realizzata è riportata schematicamente in Figura 2.1.1.5.

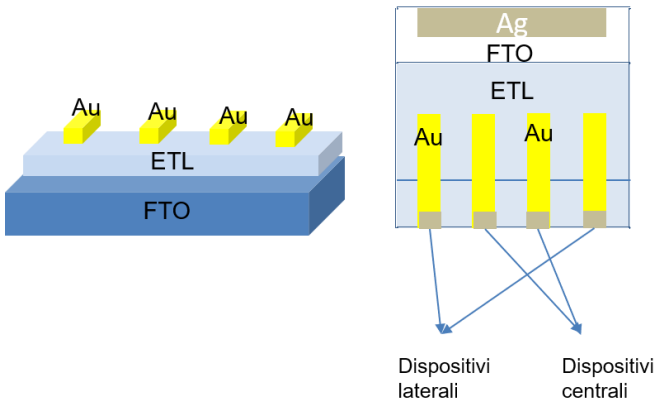


Figura 2.1.1.5: Rappresentazione schematica del dispositivo per il controllo della stabilità dello strato trasportatore di elettroni. A sinistra è schematizzata la sezione mentre a destra la vista dall'alto.

Si vuole osservare se presente una differenza tra dispositivi laterali e centrali per confrontare la minima variazione di spessore dello strato di SnO_2 al di sopra di un substrato quadrato avente lato lungo 2.5 cm. Si è monitorata la corrente passante nei dispositivi in funzione del tempo mantenendo esposti i campioni ad 85°C con 30% di RH, senza incapsulamento ed in condizione di buio. Una diminuzione di corrente indica un incremento della resistività dello strato trasportatore di elettroni.

Dalla Figura 2.1.1.6 si può notare come i dispositivi con il singolo strato di SnO_2 perda meno di un ordine di grandezza di corrente, mentre i campioni aventi il doppio strato mostrano una riduzione maggiore di due ordini di grandezza.

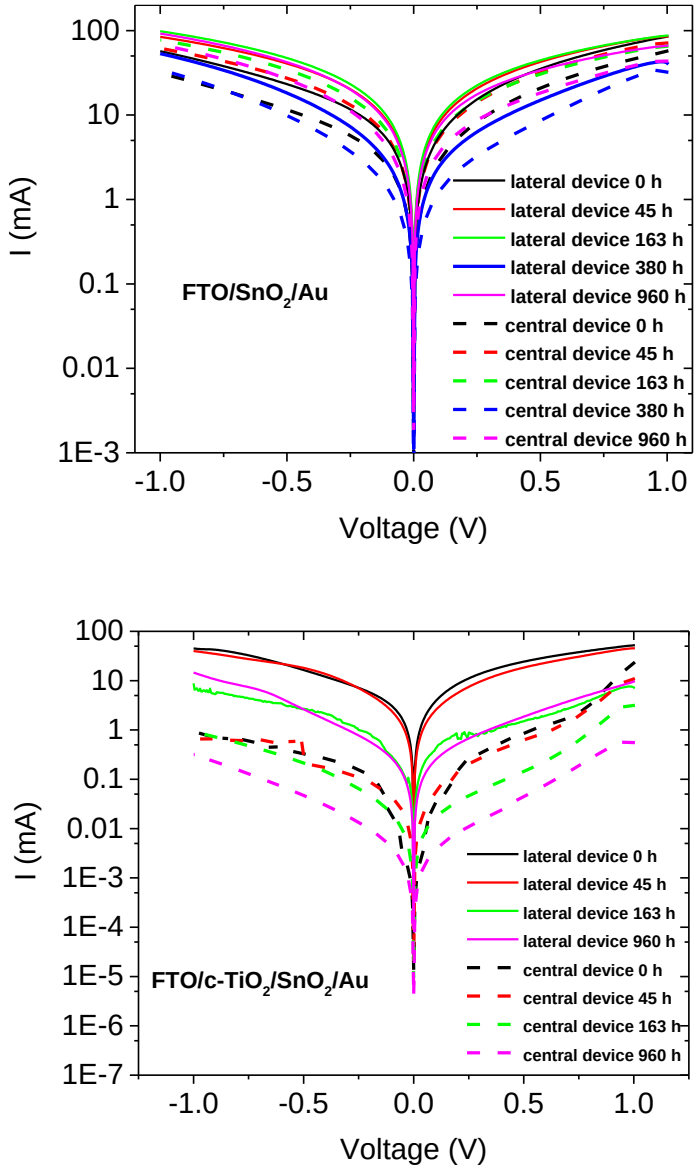


Figura 2.1.1.6: Caratteristiche a diodo per monitorare l'aumento della resistività del materiale ETL. Le diverse colorazioni indicano le curve registrate in funzione del tempo ad 85°C e 30% di RH.

Questo effetto di degradazione delle proprietà elettriche del ETL si potrebbe ripercuotere sulle prestazioni dei dispositivi fotovoltaici completi una volta sottoposti a stress standard ISOS-T-1. Tale stress prevede una temperatura costante di 85°C. I dispositivi così realizzati sono stati stressati aderendo a tale standard, ed inoltre sono stati mantenuti in aria ad una umidità relativa di circa 30% senza nessun tipo di incapsulamento.

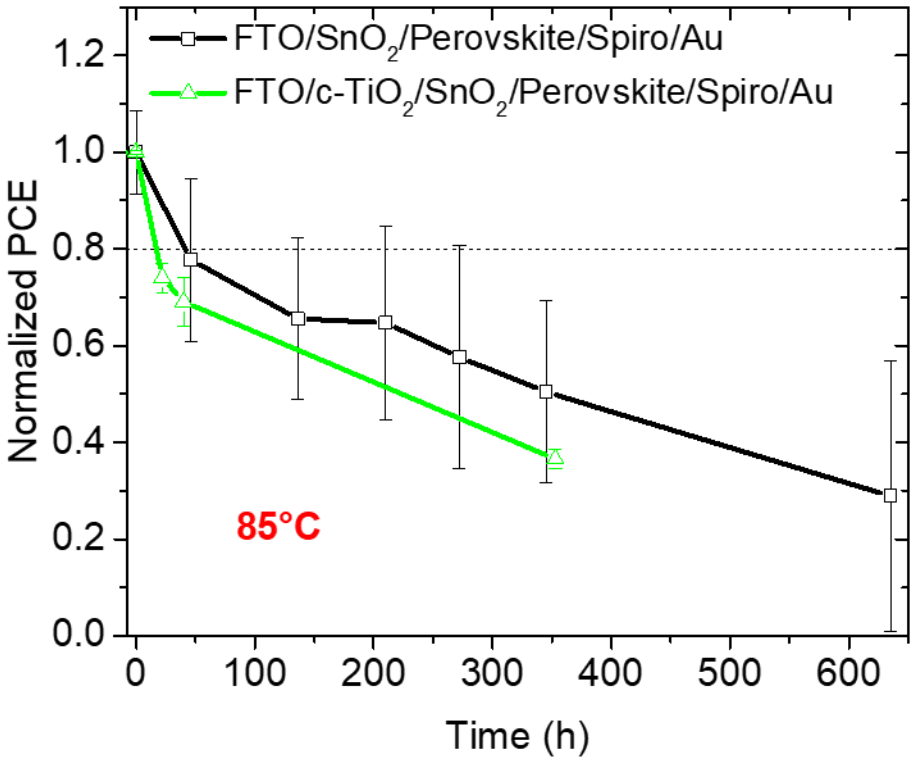


Figura 2.1.1.7: Confronto di stabilità termica di dispositivi a base di singolo o doppio strato ETL sottoposti a stress di 85°C, 30% di umidità relativa e senza incapsulamento.

Dalla Figura 2.1.1.7 si può notare come il tempo T80, ossia il punto dove la PCE è ridotta del 20%, sia di 48 ore per i dispositivi con il singolo strato di SnO_2 mentre sia di sole 26 ore per la combinazione a doppio strato.

b) Passivazione

Come metodo di passivazione del singolo strato di SnO_2 trattato a bassa temperatura è stato testato un doping superficiale a base di Cesio al fine di migliorare l'interfaccia ETL e Perovskite, andando ad incrementare l'estrazione di carica. Questo trattamento non prevede processi termici ad alta temperatura, rimanendo inferiore ai 180°C, temperatura alla quale viene trattato l'ossido di stagno. Il precursore di partenza è il carbonato di Cesio (Cs_2CO_3) disciolto in acqua deionizzata (H2O) ed è stato studiato il comportamento del dispositivo finale a differenti concentrazioni di drogaggio 20 mM, 33 mM e 50 mM. La soluzione così realizzata viene depositata via spin coating sullo strato di SnO_2 tramite un passaggio a 2000 rpm per 20 secondi. Questo doping superficiale ha portato ad un incremento della efficienza massima passando dal 17.3% del riferimento al 18%, come riportato in Figura 2.1.1.8. All'interno della curva di I-V

viene riportata anche una misura della efficienza stabilizzata sotto luce dopo 3 minuti, dove è visibile l'incremento apportato dal doping superficiale.

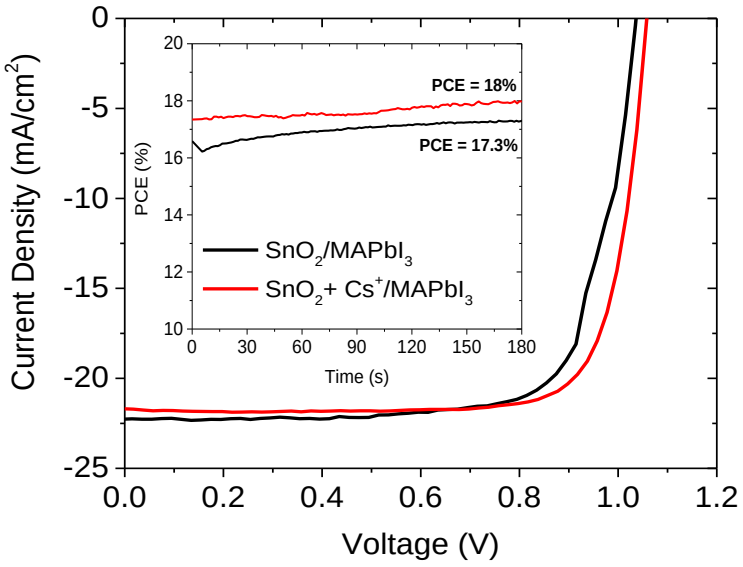


Figura 2.1.1.8: Curva I-V dei migliori dispositivi a piccola area (area attiva di 0.09 cm^2 definita da una maschera) senza e con drogaggio di Cs_2CO_3. Nell'inserto viene riportata la misura stabilizzata delle efficienze durante 180 secondi di misura sotto Simulatore solare a 100mW/cm^2.

In Tabella 2.1.1.1 vengono riportati le medie dei parametri fotovoltaici dei dispositivi appena fabbricati, con diverse concentrazioni di drogaggio, dove viene riportata un'efficienza media dei dispositivi drogati con 20 mM poco inferiore al 17%. Un altro effetto evidente del drogaggio dell'ossido di stagno si ha osservando la stabilità del protocollo ISOS-D-1, mantenendo i dispositivi in condizioni di buio, senza incapsulamento e con condizioni di umidità relativa di compresa tra 20% e 30%. Come ben visibile dalla Figura 2.1.1.9 il test di stabilità ISOS-D-1 è stato superato per tutti i tipi di dispositivi planari, ma si osserva come drogando con il composto al Cesio l'ossido di stagno si arrivi ad un T80 maggiore di 4000 ore, rispetto ad un T80 di circa 2100 ore. Il parametro fotovoltaico che viene mantenuto più elevato nel corso del test di stabilità è la densità di corrente che vede un decremento minore per gli strati drogati. In Figura 2.1.1.10 vengono riportate gli spettri di EQE dei dispositivi a diversa concentrazione di drogaggio. In particolare il dispositivo con 20 mM di Cesio mostra una perdita di solo 10% rispetto alla corrente integrata del dispositivo appena realizzato.

Tabella 2.1.1.1: Analisi statisitica delle efficienze dei dispositivi appena fabbricati con diverse concentrazioni. L'indice di isteresi riportato nella colonna a destra è calcolato come $HI = \frac{PCE\ rev}{PCE\ for}$.

Fresh	PCE (%)	Std. Dev.	Hysteresis Index
Ref	16.60	0.559	1.26452
20 mM	16.93	0.9086	1.43514
33 mM	16.18	0.9785	1.21803
50 mM	16.50	0.48897	1.47462

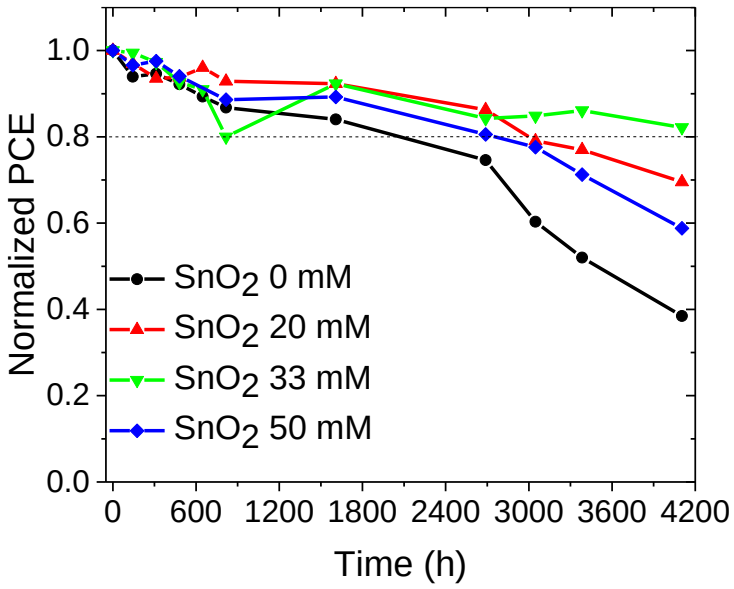


Figura 2.1.1.9: Andamento delle efficienze normalizzate dei dispositivi planari in condizioni di buio, umidità relativa controllata e senza incapsulamento. In nero è riportato il riferimento, ossia l'ossido di stagno non drogato (0 mM) mentre gli altri colori sono riferiti alle diverse concentrazioni di doping.

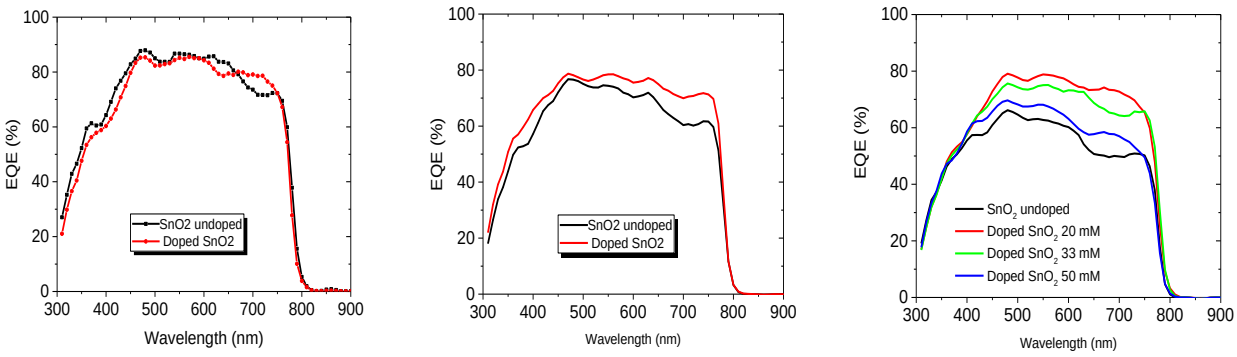


Figura 2.1.1.10: EQE della cella di riferimento (in nero) e della cella drogata con Cesio (rosso) presi appena depositate (sinistra), dopo 1600 ore (centro) e dopo 2800 ore (destra)

Come riportato nell'ultima colonna della Tabella 2.1.1.1, però, questo tipo di drogaggio non sopprime il fenomeno dell'isteresi, comportando PCE molto discostanti a seconda della direzione di scansione durante la misura al simulatore solare con ridotta potenza erogata

Utilizzo delle nanoparticelle di SnO_2

Ulteriore lavoro sullo strato trasportatore di elettroni è stato effettuato sostituendo l'ossido di stagno realizzato mediante processo di Sol-Gel con delle nanoparticelle di ossido di stagno stechiometrico disperse in acqua. Il precursore di partenza di questo nuovo ETL è una soluzione colloidale di Cloruro di Stagno (IV) al 15% in H_2O prodotta dalla Alpha Aesar. Tale soluzione per essere utilizzata al fine di creare uno strato sottile (20-30 nm) viene diluita in acqua deionizzata in rapporto 1:5 rispetto al volume. A termine della deposizione il trattamento termico prevede 10 minuti a 100°C seguiti da 30 minuti a 150°C. La scarsa bagnabilità e l'elevata rugosità del substrato di partenza (FTO TEC7) ha necessitato un processo di ottimizzazione della tecnica di spin coating. Durante le prime deposizioni non avveniva una corretta distribuzione della soluzione sul substrato di partenza, lasciando solo la parte centrale del substrato coperta dallo strato di NPs. Se subito prima di depositare la soluzione di partenza avviene una sensibilizzazione superficiale del solvente, si riesce a diminuire l'idrofobicità della superficie di FTO ottenendo uno strato omogeneo di nanoparticelle. Lo spessore si mantiene sui 20 nm, prossimo a quello ottenuto dallo strato di Sol-Gel. Come visibile dalla Figura 2.1.1.11 mediante questa opportuna ottimizzazione si riesce ad ottenere un incremento della trasmittanza del substrato, come anche ottenuto dallo strato di SnO_2 convenzionale. Si può notare come la deposizione della soluzione a base di nanoparticelle risulti essere omogenea anche su substrati aventi area pari a 100 cm^2, misurando i valori di T in diversi punti del campione in analisi.

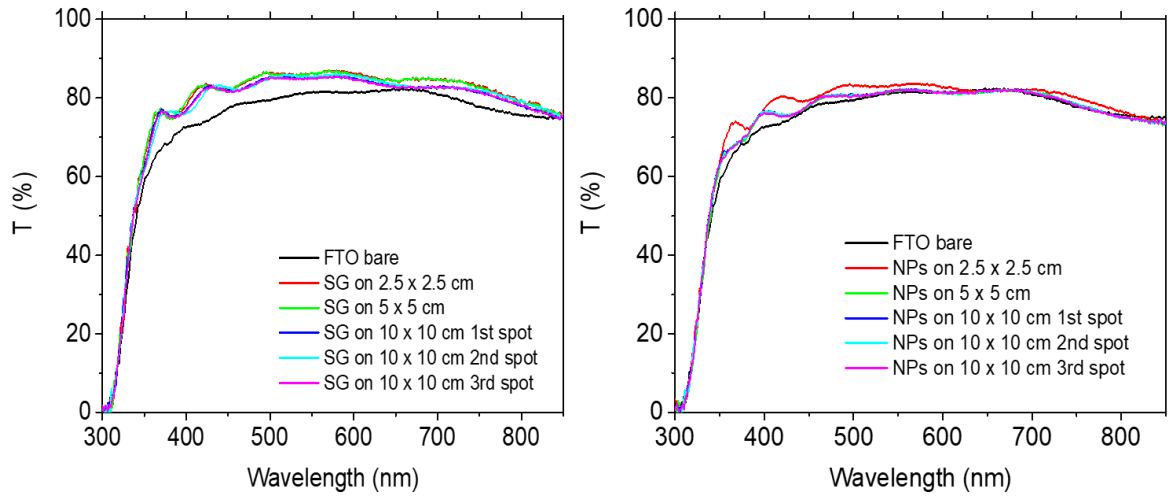


Figura 2.1.1.11: spettri di trasmittanza ottenuti mediante spettroscopia UV-Vis di substrati di FTO aventi lo strato di SnO_2 depositato mediante precursori clorati in soluzione alcolica (sinistra) e da nanoparticelle disperse in acqua (destra).

Le celle solari planari realizzate con questo ETL mostrano come anche a livello di prestazioni la corretta ottimizzazione di tale strato porti a valori paragonabili al riferimento. In Figura 2.1.1.12 vengono riportate le curve I-V dei migliori dispositivi planari con la perovskite a singolo catione come materiale attivo. I valori di PCE raggiunti sono pari al 17.5%, completamente in linea con l'efficienza dell'SnO_2 depositato via SG, pari a 17.6%.

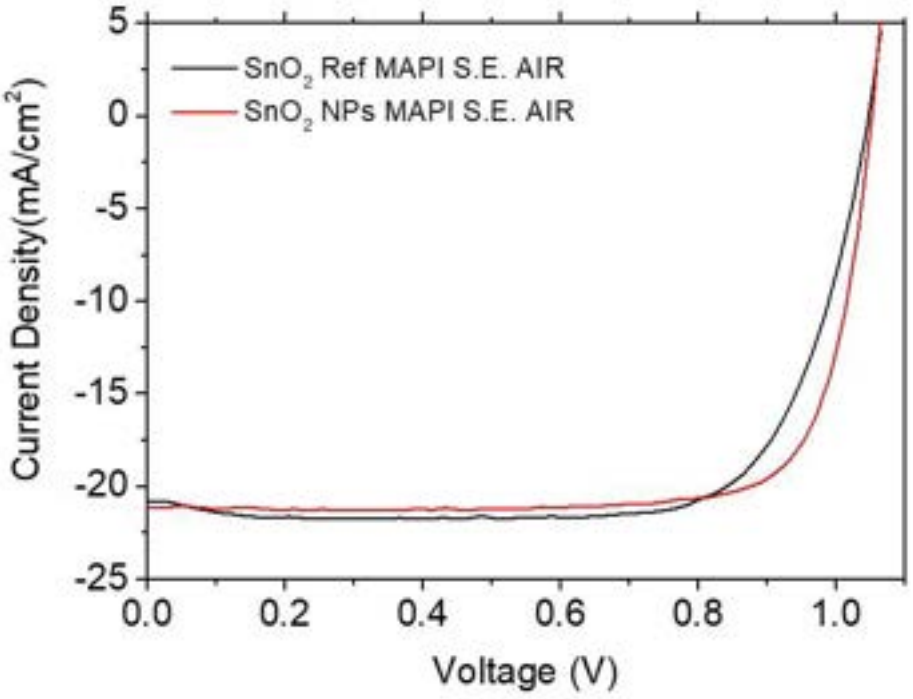


Figura 2.1.1.12: confronto delle curve I-V dei migliori dispositivi planari realizzati su SnO_2 mediante Sol-Gel (nero) e mediante nanoparticelle di ossido di stagno (Rosso).

Per incrementare le efficienze dei dispositivi così realizzati, si è andato a lavorare sostituendo la perovskite a singolo catione con una una perovskite più innovativa e performante. La perovskite utilizzata è a triplo catione ($(CsFAMA)Pb(IBr)_3$), la quale presenta una energy-gap di 1.63 eV ed è depositata per *single step,* dove viene utilizzato un antisolvente per favorire la corretta cristallizzazione. Le prestazioni raggiunte con questo materiale attivo su una struttura planare avente come l'ETL l'SnO_2 standard sono maggiori rispetto la MAPI, arrivando frequentemente ad efficienze superiori al 18%.

In Figura 2.1.1.13 vengono riportate delle curve I-V di dispositivi realizzati con perovskite multi-cationee su SnO_2 di differente natura. Generalmente tale perovskite se depositata su ossido di stagno ottenuto nel metodo convenzionale mostra una perdita di Voltaggio a circuito aperto (Voc) dell'ordine dei 100 mV presente passando da misura in direzione reverse ad una misura nell'altra direzione, come anche ben visibile in Figura 2.1.1.13 osservando la curva nera. Cambiando precursore di ETL si riesce a rimediare a questo effetto, ottenendo dei dispositivi altamente performanti e con isteresi notevolmente ridotta.

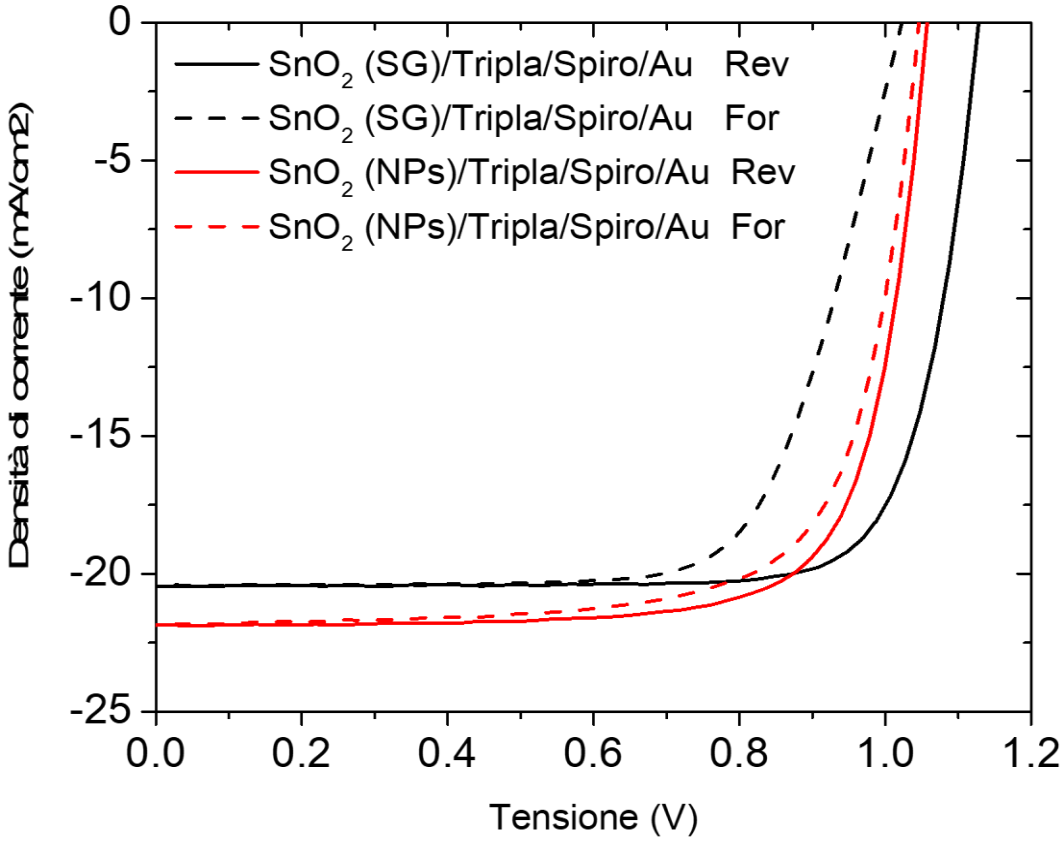


Figura 2.1.1.13: Curve I-V dei dispositivi con l'ETL a base di ossido di stagno ottenuto con differenti precursori.

1.1.2 Trasportatori di carica per lacune

Ottimizzazione dei trasportatori di lacune Polimerici basati su P3HT.

Utilizzo della perovskite $MAPbI_3$ con Crystal Engineering double-step fuori glove box e triplo catione singolo step all'interno della glove box

In questa attività abbiamo studiato diversi P3HT sintetizzati in casa (P3HT-001-345 kDa, P3HT-004-281 kDa e P3HT-FB1-7). Abbiamo utilizzato un P3HT 94 kDa (Merck) come riferimento.

Abbiamo anche applicato due tipi di strati di perovskite per la preparazione dei dispositivi. (I) perovskite $MAPbI_3$ realizzata con il metodo Crystal Engineering (CE) e deposizione a double-step fuori dalla *glove box*. (II) Perovskite a triplo catione ($FAPbI_3$) 0,83 ($MAPbBr_3$) 0,17 (0,05 CsI), utilizzando il metodo di deposizione singolo step all'interno della *glove box*. Generalmente, i risultati mostrano che il P3HT (P3HT-001-345 kDa), dotato di un maggiore peso molecolare ha migliori prestazioni rispetto al P3HT-004-281 kDa e P3HT-FB1-7. Tuttavia, i P3HT sintetizzati in casa mostrano prestazioni inferiori rispetto al riferimento commerciale P3HT (94 kDa).

Cambiando la perovskite da $MAPbI_3$ a triplo catione, le prestazioni fotovoltaiche complessive sono state migliorate per tutti i campioni P3HT. La deposizione della perovskite è stata eseguita come descritto in [3]

c) Realizzazione dello strato HTM

L'HTM è stato depositato mediante spin-coating dei precursori del già citato P3HT commerciale da 94 kDa, mentre e P3HT004-281 kDa e P3HT001-345 kDa. Tutti gli HTM sono stati drogati con 11,4 µl di tert-butil piridina (TBP) e 12 µl di Soluzione di Lithium Bis(Trifluoromethanesulfonyl)Imide (Li-TFSI) (520 mg in 1 ml di acetonitrile).

Infine, tutti i campioni preparati sono stati introdotti in una camera ad alto vuoto (10^{-5} mbar) per evaporare termicamente i contatti posteriori d'oro (spessore 80 nm).

d) Prestazioni fotovoltaiche

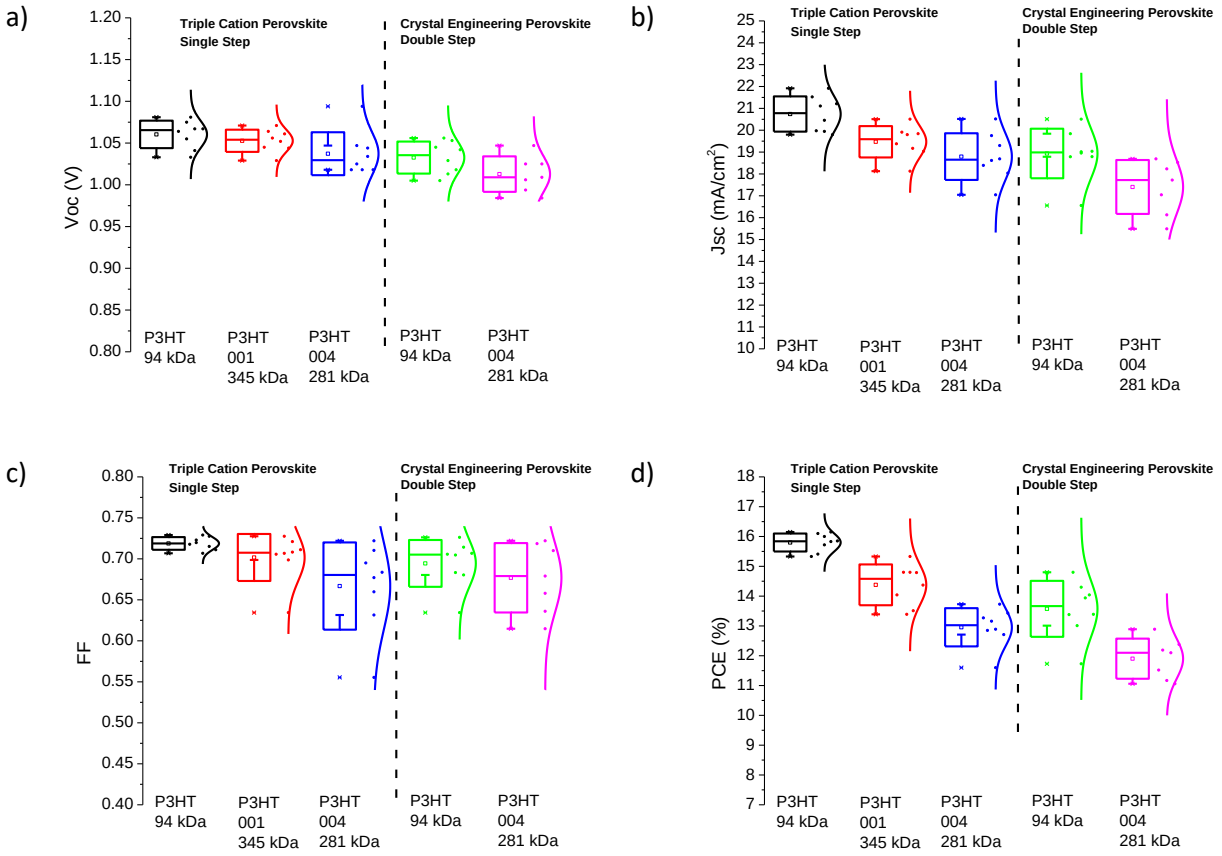


Figura 2.1.2.1: Prestazioni fotovoltaiche statistiche delle PSC fabbricate con MAPbI3 e perovskite con triplo catione, utilizzando diversi P3HT (P3HT004-281 kDa, P3HT001-345 kDa e P3HT-94 kDa) come strato HTM.

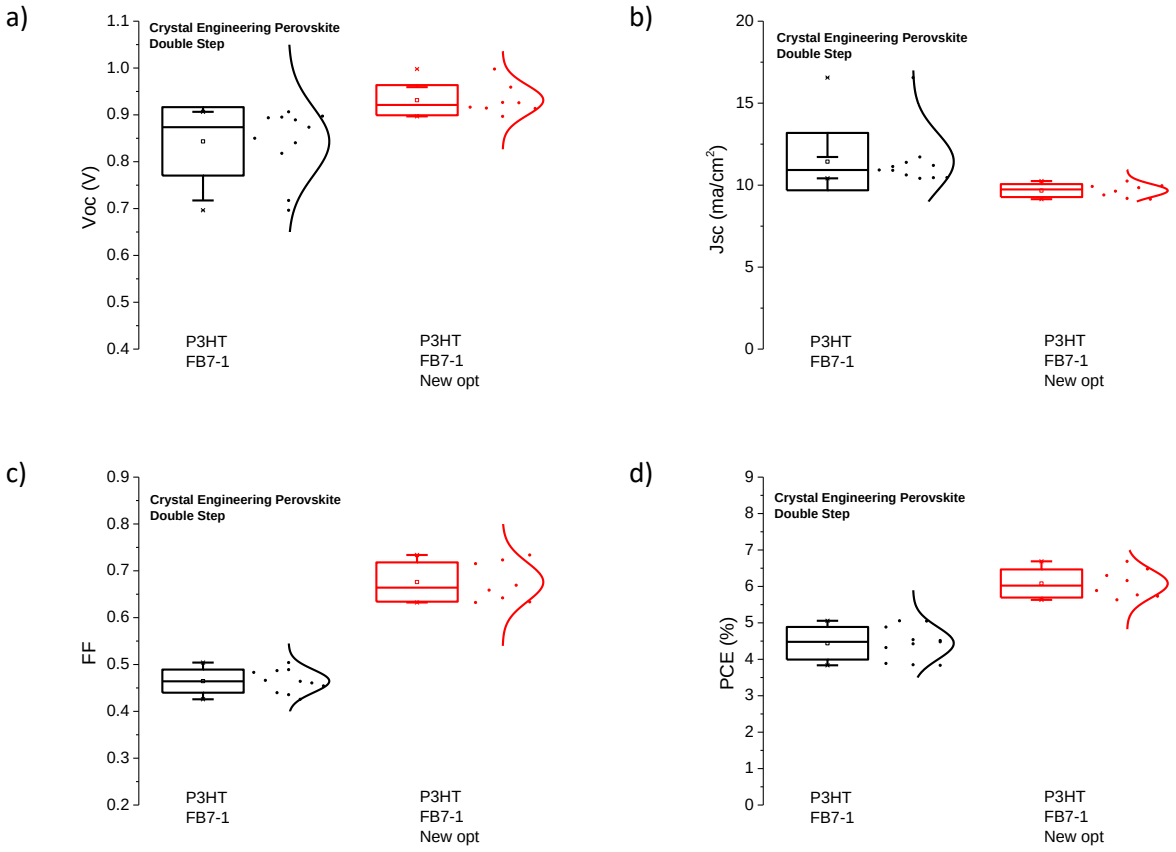


Figura 2.1.2.2: Prestazioni fotovoltaiche statistiche delle PSC fabbricate con perovskite $MAPbI_3$ utilizzando P3HT-FB7-1 come strato HTM con ottimizzazione della concentrazione.

e) Misure di assorbanza e fotoluminescenza

La differenza tra due strati P3HT (001 e 004) è anche evidenziata negli spettri di assorbimento riportati in Figura 2.1.2.3, da cui si può notare un leggero miglioramento dell'assorbanza del P3HT + perovskite tra 400-800 nm per P3HT-001 rispetto al P3HT-004. Come riportato in Figura 2.1.2.3c, il picco di emissione PL è apparso nell'intervallo 700 nm - 850 nm, corrisponde alla banda proibita del $MAPbI_3$. L'intensità PL diminuisce per i campioni fabbricati con il P3HT-001 rispetto agli strati HTM P3HT-004.

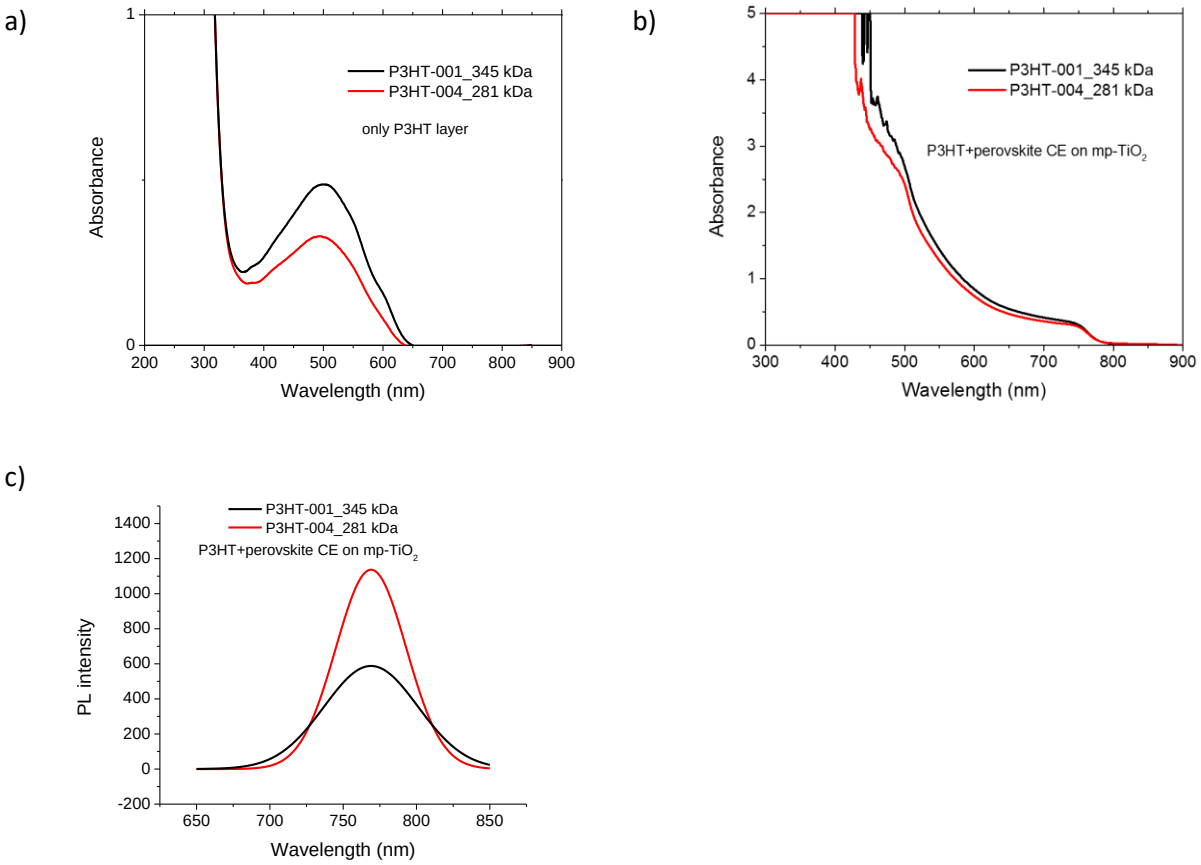


Figura 2.1.2.3: a) Assorbanza degli strati P3HT004-281 kDa e P3HT001-345 kDa su FTO. b) Assorbanza della HTM + perovskite CE su mp-TiO_2. c) Fotoluminescenza (PL) di HTM + perovskite CE su mp-TiO_2.

f) Utilizzo della perovskite triplo catione con P3HT di riferimento a 124 kDa

In questa attività abbiamo studiato diversi P3HT sintetizzati in casa (P3HT-001-345 kDa (drogato e non drogato), P3HT-004-281 kDa (drogato e non drogato) come HTM nelle celle solari a perovskite. Nella nostra valutazione abbiamo utilizzato P3HT 124 kDa (Merck) come riferimento.

A tale scopo è stata impiegata la perovskite a triplo catione $(FAPbI_3)_{0.83}(MAPbBr_3)_{0.17}$ (0.05 CsI), utilizzando il metodo di deposizione singolo step. Generalmente, i risultati mostrano che il Mw P3HT (P3HT-001-345 kDa) con un maggiore peso molecolare è più performante rispetto al P3HT-004-281 kDa. Tuttavia, i P3HT sintetizzati in casa mostrano prestazioni inferiori rispetto al riferimento commerciale da 124 kDa.

Con l'ottimizzazione dello spessore del P3HT-001-345 kDa, le prestazioni fotovoltaiche complessive sono state migliorate.

I risultati mostrano che il P3HT drogato con maggiore peso molecolare ha prestazioni migliori rispetto ai pesi molecolari inferiori.

Usando i P3HT-001-345 kDa e P3HT-004-281 kDa non drogati come HTM, questi mostrano performance fotovoltaiche globalmente inferiori rispetto agli HTM drogati.

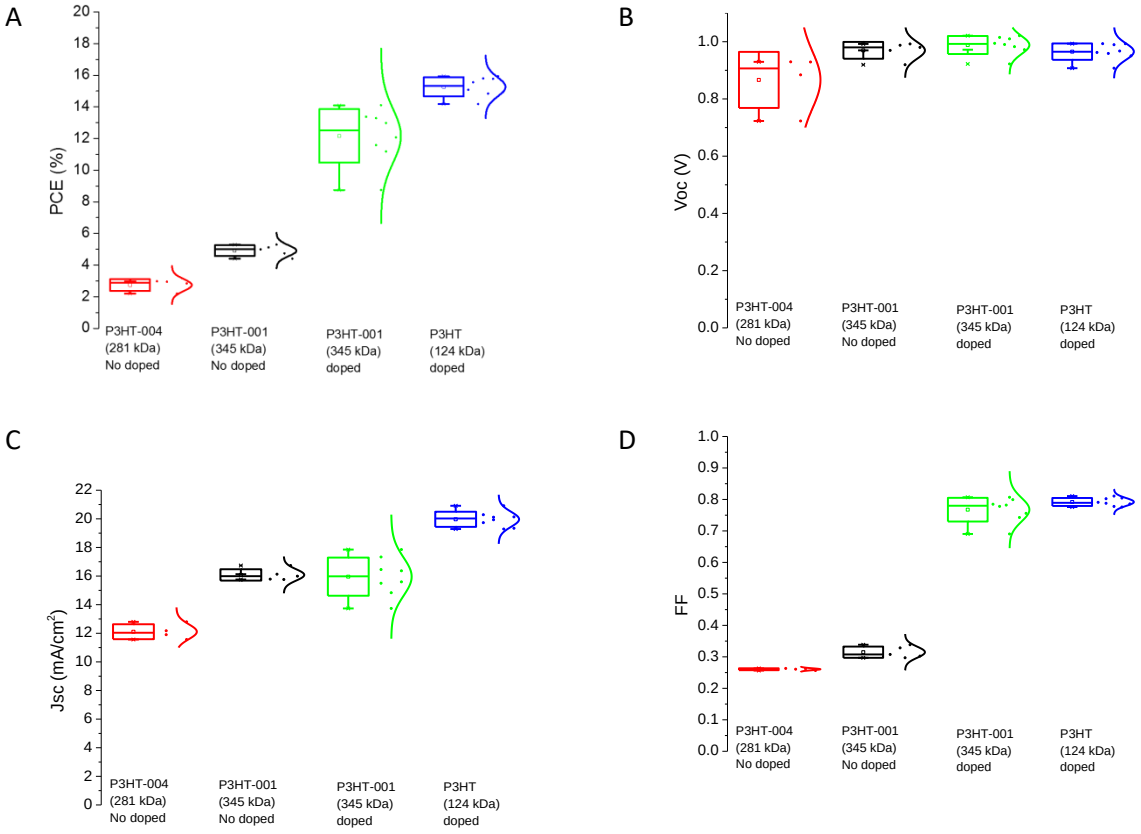


Figura 2.1.2.4: Prestazioni fotovoltaiche statistiche delle PSC fabbricate con perovskite a triplo catione utilizzando diversi P3HT come strato HTM: P3HT004-281 kDa (non drogato), P3HT001-345 kDa (drogato e non drogato) e P3HT-124 kDa (drogato).

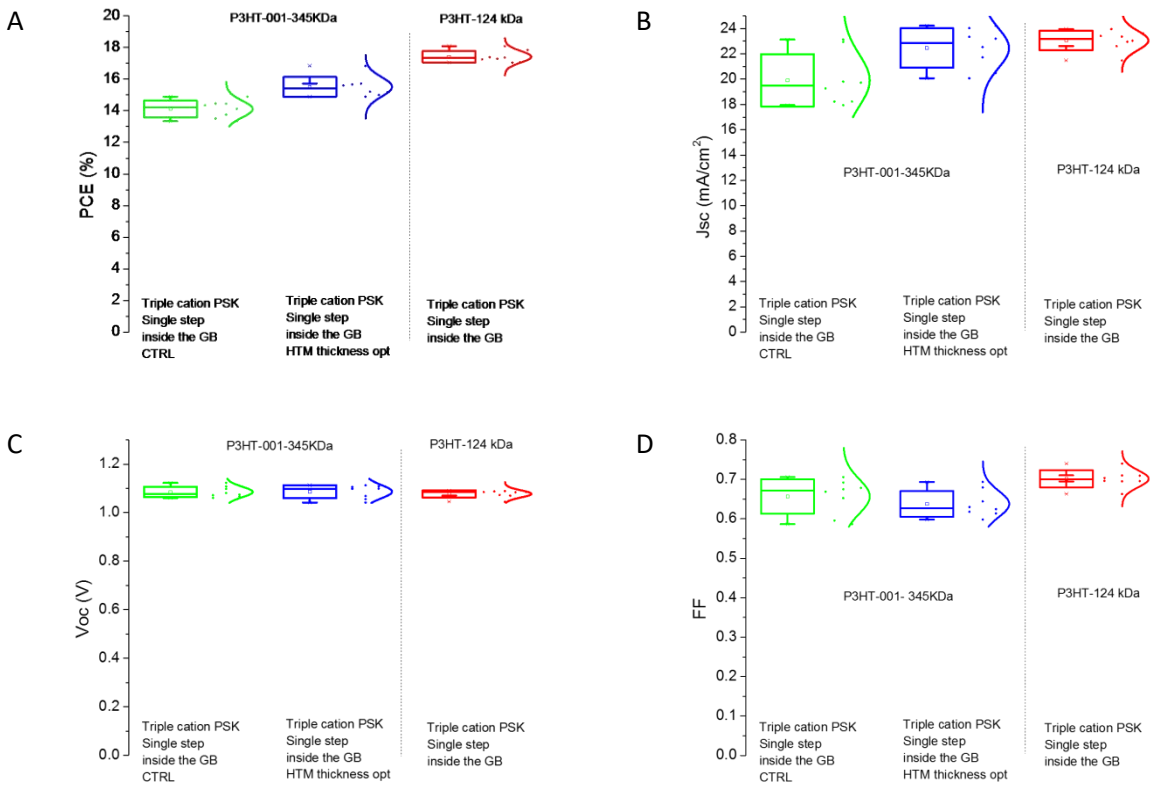


Figura 2.1.2.5: Prestazioni fotovoltaiche statistiche delle PSC fabbricate con perovskite a triplo catione utilizzando diversi P3HT come strato HTM: P3HT001-345 kDa (drogato) e con ottimizzazione dello spessore e P3HT-124 kDa (drogato).

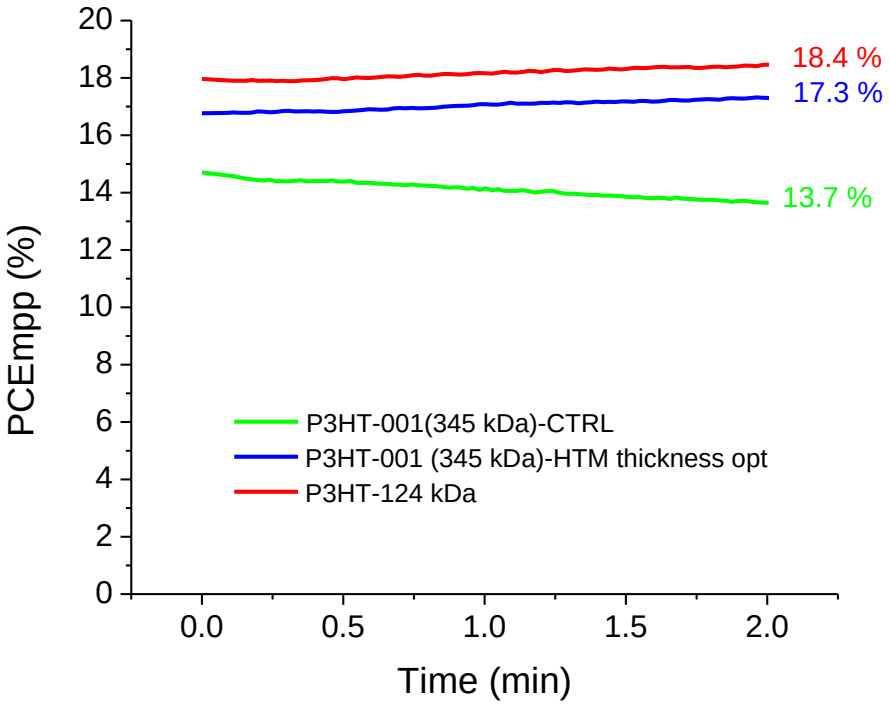


Figura 2.1.2.6: Maximum power point tracking (MPPT) per una PSC usando come strato HTM il P3HT001-345 kDa (drogato) e con ottimizzazione dello spessore e P3HT-124 kDa (drogato).

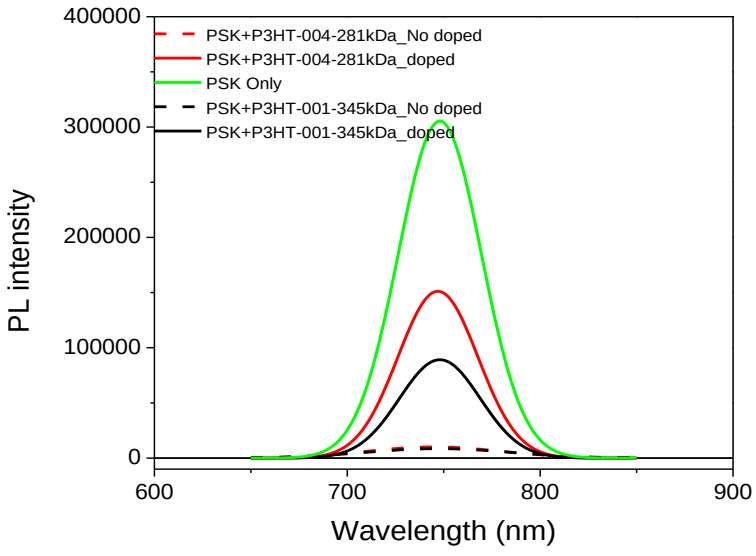


Figura 2.1.2.7: fotoluminescenza di HTM+PSK su mp-TiO_2 con strati di P3HT004-281 kDa e P3HT001-345 kDa e della sola perovskite

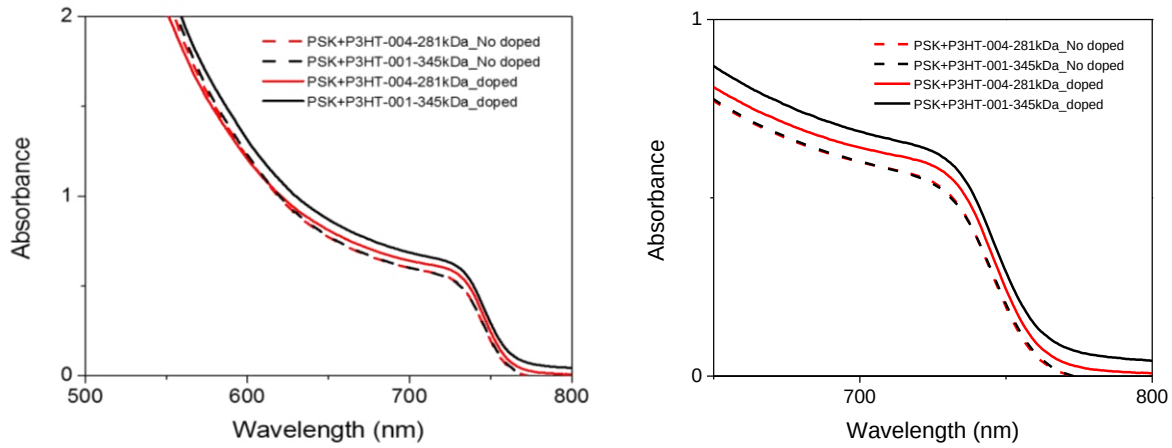


Figura 2.1.2.8: Assorbanza degli strati di P3HT004-281 kDa e P3HT001-345 kDa su perovskite

Studio sull'uso del tiocianato rameoso (CuSCN) come HTM

In questa attività, abbiamo fabbricato una cella solare di perovskite planare a bassa temperatura senza isteresi ad alta efficienza basata su SnO_2 come ETL e CuSCN come HTL, utilizzando la perovskite triplo catione con metodo di deposizione *solvent engineering* a singolo step, raggiungendo una PCE = 15.3 %, usando la passivazione del polimero (124MW P3HT) per migliorare la stabilità termica contro gli 85 ° C del dispositivo finale.

Il CuSCN è un semiconduttore inorganico di tipo p con un ampio bandgap (3.4 - 3.9 eV), un'elevata mobilità delle lacune. Il tiocianato mostra una buona stabilità termica [4, 5]. La struttura dei dispositivi è costituita da: 1) FTO; 2) SnO_2 (ETL); 3) perovskite a triplo catione singolo step (strato attivo); 4) CuSCN come strato HTM; 5) oro come contatto posteriore (Figura 2.1.2.9). Eccetto la deposizione dell'SnO_2, tutto il processo è stato fatto all'interno della *glove box*.

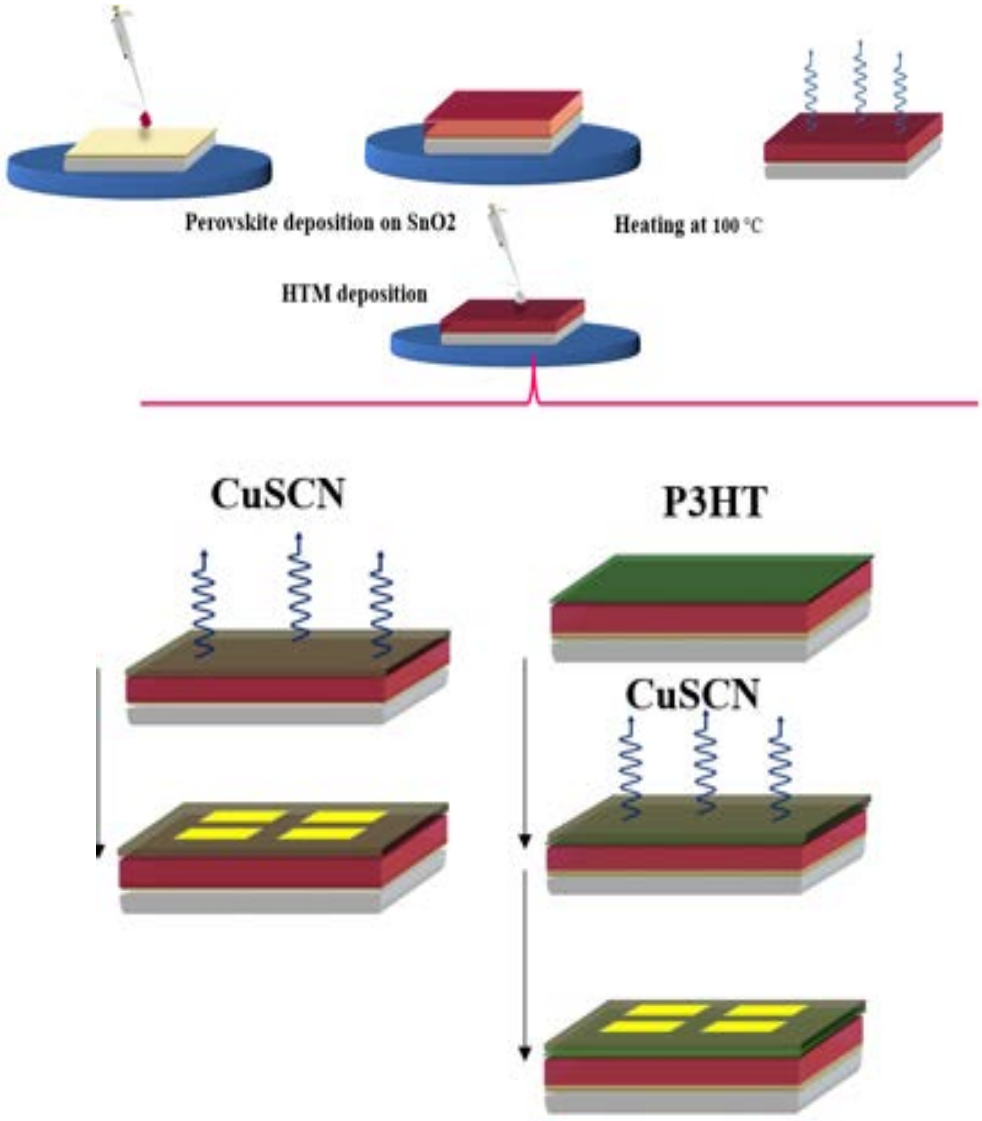


Figura 2.1.2.9: Schema della realizzazione dei dispositivi.

a) Ottimizzazione dello strato di CuSCN

Nella prima fase sono state preparate due diverse concentrazioni (15 e 25 mg/ml) di CuSCN in dipropil solfuro, quindi la soluzione è stata depositata mediante spin-coating a 6000 rpm per 45 secondi, quindi sottoposta ad annealing a 100°C per 10 minuti. I risultati mostrano che una maggiore concentrazione di soluzione CuSCN è migliore, ma soffre ancora di basso Fill Factor e bassa Voc (vedi Figura 2.1.2.10).

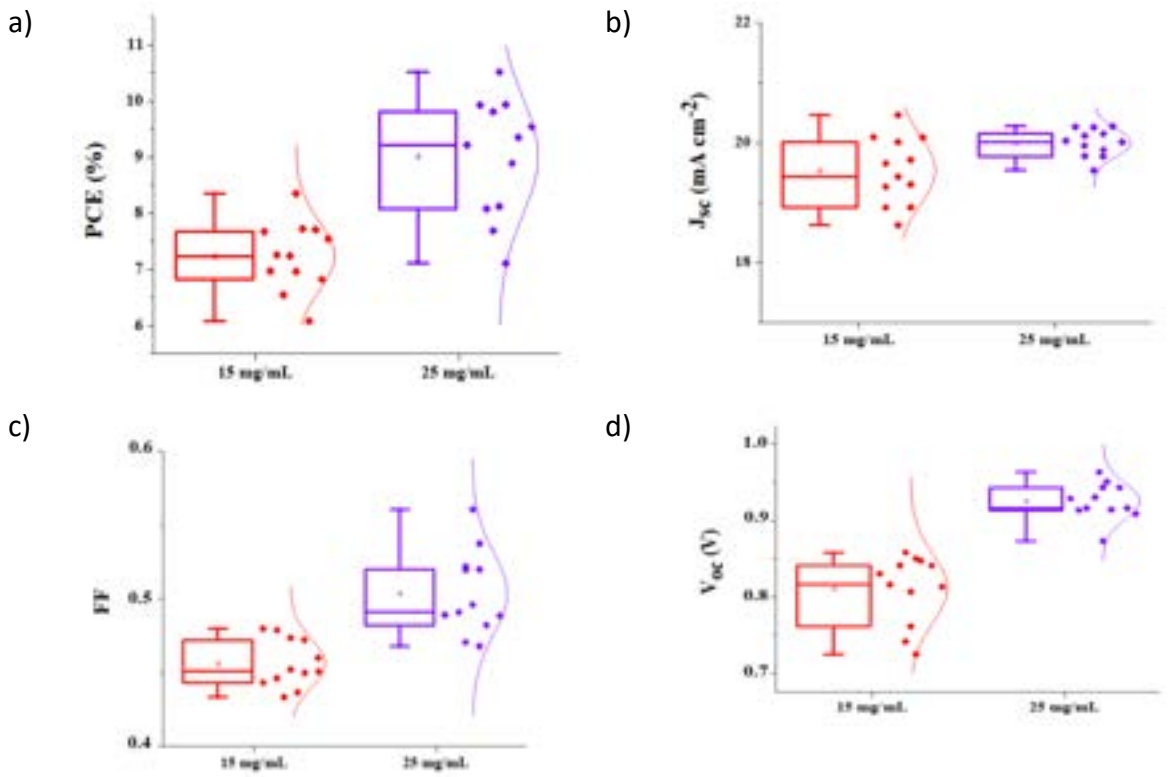


Figura 2.1.2.10: Parametri fotovoltaici per dispositivi SnO_2/Perovskite/CuSCN/Au, con due diverse concentrazioni di 15 e 25 mg/ml di CuSCN in dipropil solfuro.

Per risolvere il problema relativo a FF e Voc abbiamo cercato di ottimizzare lo spessore e la deposizione dello strato di CuSCN, per questo scopo un doppio strato di CuSCN è stato depositato mediante spin-coating sulla superficie della perovskite, dopo annealing a 100°C per 10 minuti per ogni fase usato per rimuovere qualsiasi solvente rimanente. Ciò ha portato a migliorare FF, Voc e l'efficienza (Figura 2.1.2.10). Si può notare che la concentrazione e lo spessore sono fattori importanti per migliorare le prestazioni finali dei dispositivi.

I parametri fotovoltaici dei dispositivi con struttura SnO_2/Perovskite/CuSCN/Au sono mostrati in Tabella 2.1.2.1.

Tabella 2.1.2.1: Parametri fotovoltaici dei dispositivi con struttura SnO_2/Perovskite/CuSCN/Au.

SnO_2/Perovskite/CuSCN/Au Device	**J_{sc}(mA cm^{-2})**	**V_{oc}(V)**	**FF**	**η%**
15 mg/mL of CuSCN (Single spin)	20.46	0.85	0.48	8.3
25 mg/mL of CuSCN (Single spin)	20.15	0.93	0.56	10.52
25 mg/mL of CuSCN (Double spin)	21.35	0.99	0.71	15.3

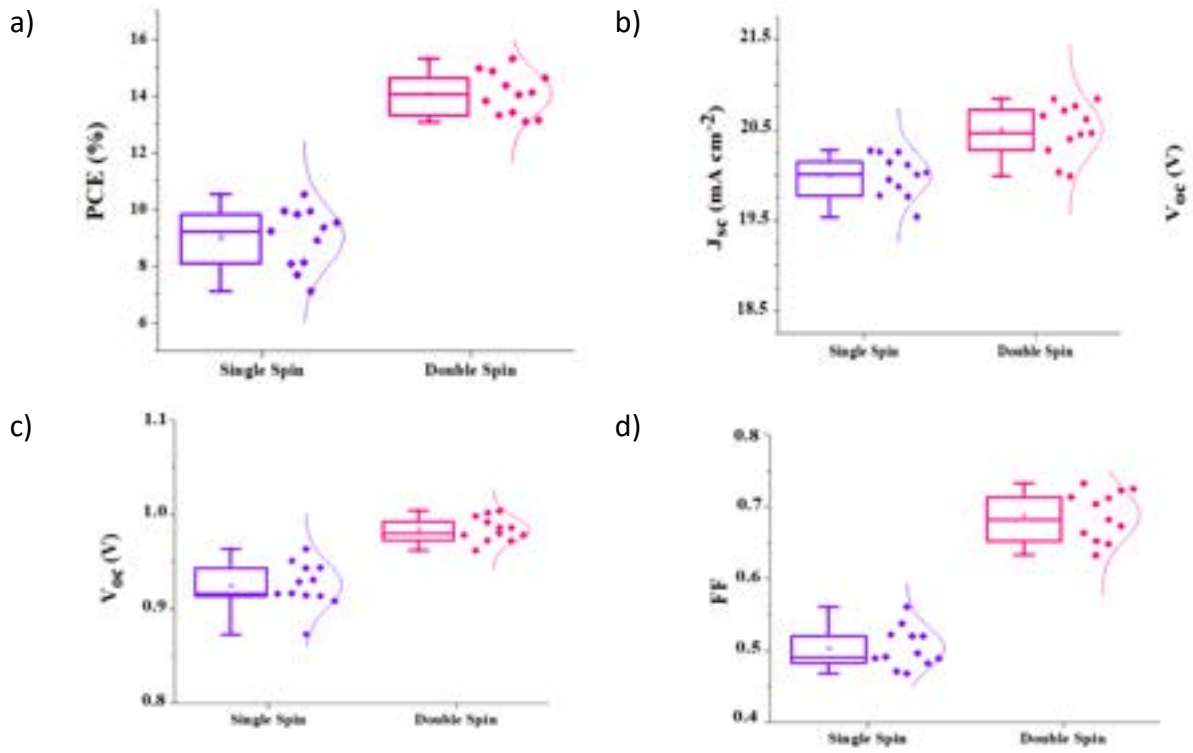


Figura 2.1.2.11: Prestazioni fotovoltaiche di dispositive con struttura SnO_2/Perovskite/CuSCN/Au con singolo e doppio procedimento di spin-coating del CuSCN (25 mg/mL CuSCN in dipropil solfuro).

b) Studio sulla stabilità termica: ruolo P3HT 124 kDa come interlayer tra la Perovskite e il CuSCN.

È stato dimostrato che i polimeri hanno una buona stabilità termica. Al fine di aumentare la stabilità termica dei dispositivi trattati, una soluzione di P3HT (124 kDa) in clorobenzene già impiegata in un lavoro precedente[6] è stata preparata e depositata per spin-coating come strato intermedio tra la perovskite e il CuSCN, e tra il CuSCN e l'oro oro rispettivamente. Infine, i dispositivi fabbricato sono stati incapsulati e tenuti in forno a 85°C in aria. La statistica sulla PCE di dispositivi appena fabbricati con CuSCN, P3HT/CuSCN e CuSCN/P3HT come strato HTM è mostrata in Figura 2.1.2.12. I risultati mostrano che la passivazione del polimero sulla parte superiore dello strato di CuSCN diminuisce l'efficienza, mentre se si utilizza lo strato di P3HT sopra la perovskite, da una parta fa diminuire di poco la PCE, mentre la stabilità (*shelf life* e specialmente la stabilità termica) è chiaramente migliorata. Infatti, i dispositivi senza P3HT o con il P3HT polimero sulla parte superiore dello strato di CuSCN non mostrano una buona stabilità termica.

I dati relativi alla stabilità in condizioni di *shelf life* e alla stabilità termica ad 85°C delle celle solari a perovskite a base di CuSCN sono mostrati in Figura 2.1.2.13. Risulta evidente che lo strato di P3HT (124kDa) depositato tra la Perovskite e il CuSCN migliora la stabilità nel tempo dei dispositivi.

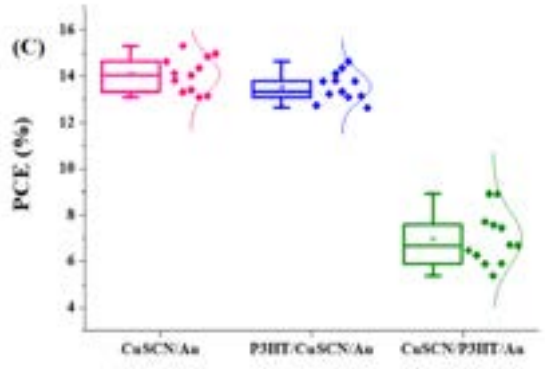


Figura 2.1.2.12: PCE statistica dei dispositivi basati sulla struttura SnO_2/perovskite/HTM/Au, con CuSCN, P3HT/CuSCN, e CuSCN/P3HT come HTM.

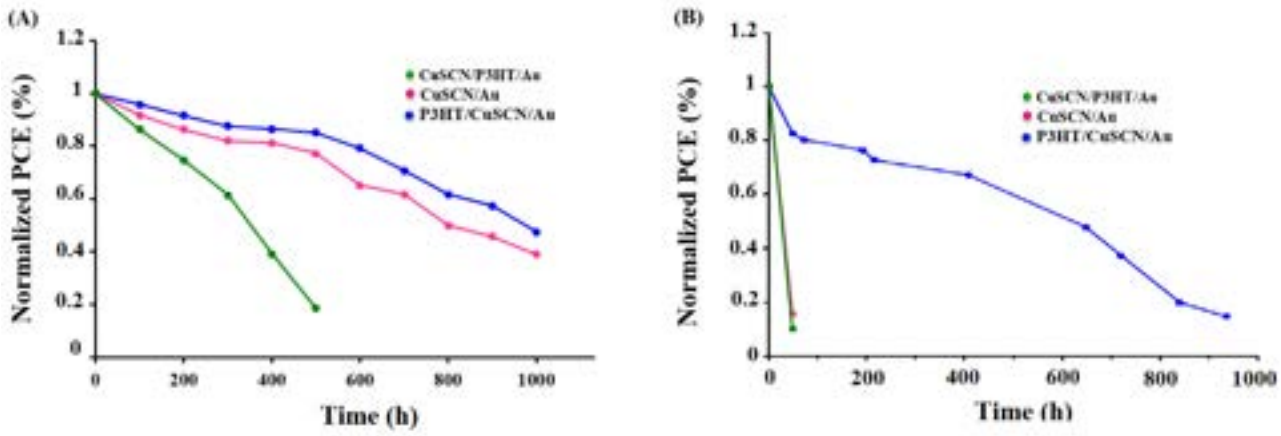


Figura 2.1.2.13: Misure di stabilità di dispositive non incapsulati basati sulla struttura SnO_2/perovskite/HTM/Au, con CuSCN, P3HT/CuSCN, CuSCN/P3HT come HTL. (A) condizioni ambientali (*shelf life*); (B) stress termico a 85 °C.

Studio dell'ossido di nickel come HTM

L'ossido di Nickel (NiO) è un trasportatore di lacune utilizzato nelle celle a perovskite nell'architettura denominata "invertita" dove il suddetto materiale viene depositato tramite spin coating su substrato di ITO o FTO prima della deposizione del layer di perovskite. La struttura invertita più usata nelle celle a perovskite è ITO/NiO/Perovskite/PCBM/BCP/Ag. PCBM e BCP sono dei trasportatori di elettroni che vengono depositati sulla superficie della perovskite tramite *solution processing*.

Tale attività è stata svolta al fine di valutare i vantaggi in termini di efficienza e stabilità di tale architettura in comparazione con l'architettura diretta.

La soluzione di ossido di Nickel è realizzata a partire dal precursore del NiO, nel nostro caso $NiCl_2$, solubilizzato usando il 2-metossietanolo come solvente. Come precedentemente discusso, una volta depositato il layer tramite spin coating si procede con la fase di annealing a 300°C. Nella fase precedente alla deposizione del materiale, i substrati di vetro/ITO vengono lasciati sotto lampada UV al fine di aumentare la bagnabilità della superficie. Successivamente, dopo la fase di annealing i substrati vengono nuovamente posti sotto lampada UV prima di essere trasferiti in *glove box* per la deposizione dello strato attivo di perovskite. La perovskite triplo catione, denominata così per la presenza di tre cationi distinti quali metillammonio, formamidinio e cesio, viene deposta tramite *solvent quenching method*. Dopo la fase di crescita della perovskite, ottenuta dopo annealing a 100°C per 30 minuti, si procede alla deposizione dello strato di PCBM. Il PCBM è un materiale a base di fullerene che viene opportunatamente funzionalizzato al fine di essere reso solubile ad una data concentrazione (20 mg/ml) in solventi come clorobenzene. In figura è riportata la tipica struttura della cella invertita.

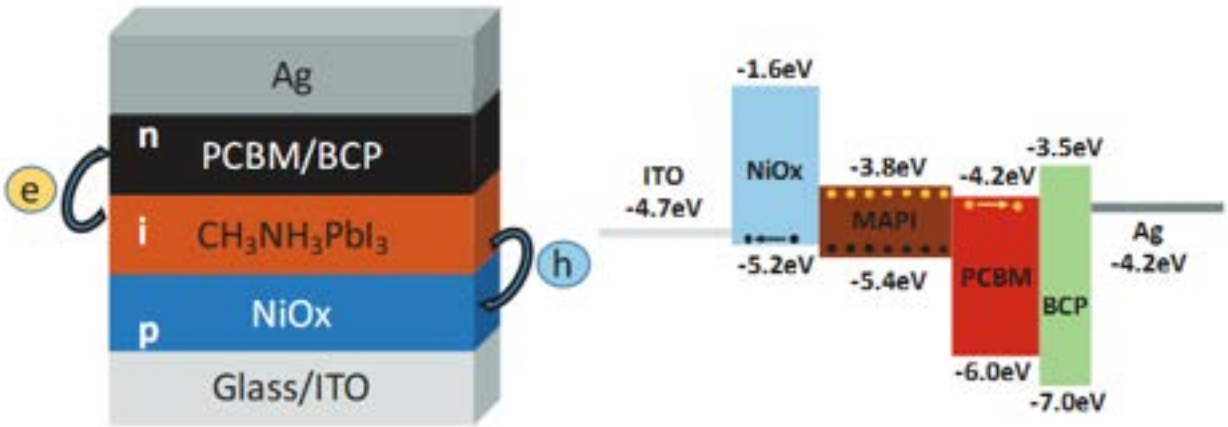


Figura 2.1.2.14: Struttura del dispositivo a perovskite con architettura invertita e schema energetico riportante i livelli energetici dei materiali costituenti il dispositivo.

In Figura 2.1.2.15 viene riportata la morfologia dello strato di NiO misurata tramite immagine SEM planare (a sinistra) e topografia AFM (a destra). L'immagine SEM mostra la superficie del layer di NiO deposto su un

substrato di ITO dove non si verifica la presenza di difetti o zone non ricoperto dal suddetto strato. Per quanto riguarda la topografia AFM, la rugosità dello strato di nickel è pari a 2 nm.

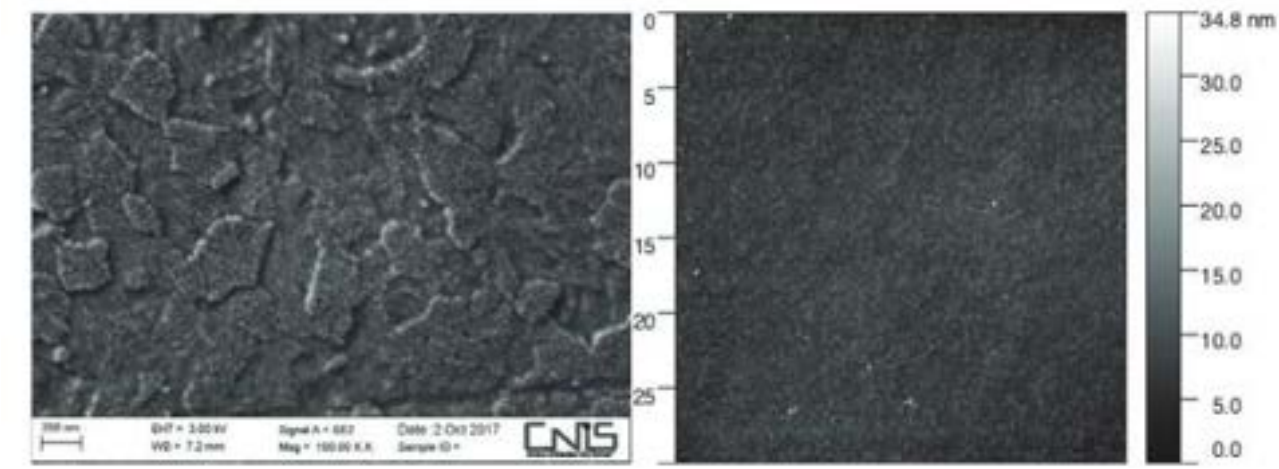


Figura 2.1.2.15: Immagine SEM e topografia AFM dello strato di NiO su substrato di ITO.

I risultati preliminari ottenuti su cella di piccola area 0.09cm^2 mostrano un'efficienza massima di conversione di 13.4% come mostrato in figura 2.1.2.16.

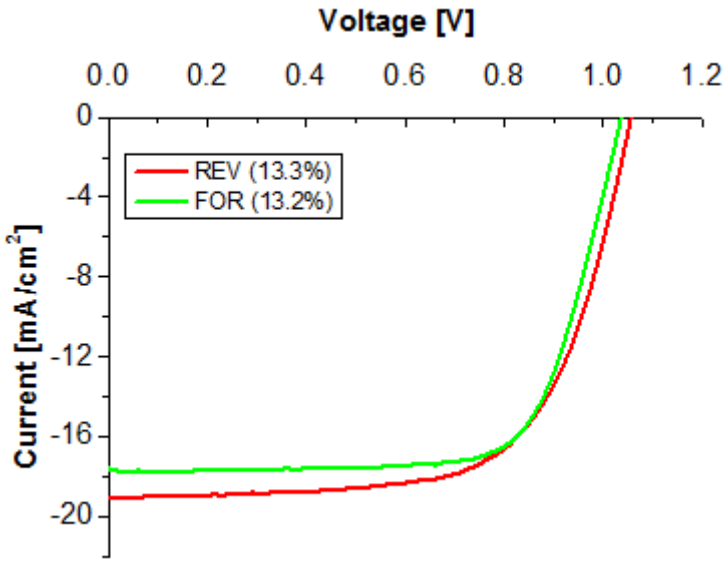


Figura 2.1.2.16 Scansione J-V di una cella invertita con NiO usato come HTL nelle due direzioni di scansione: reverse (curva rossa) e forward (curva verde)

Sebbene i risultati siano ancora inferiori rispetto alla struttura diretta n-i-p, le celle p-i-n con NiO mostrano delle caratteristiche J-V senza la presenza del fenomeno di isteresi. Infatti le curve in reverse e in forward mostrano pressoché la stessa efficienza in MPP.

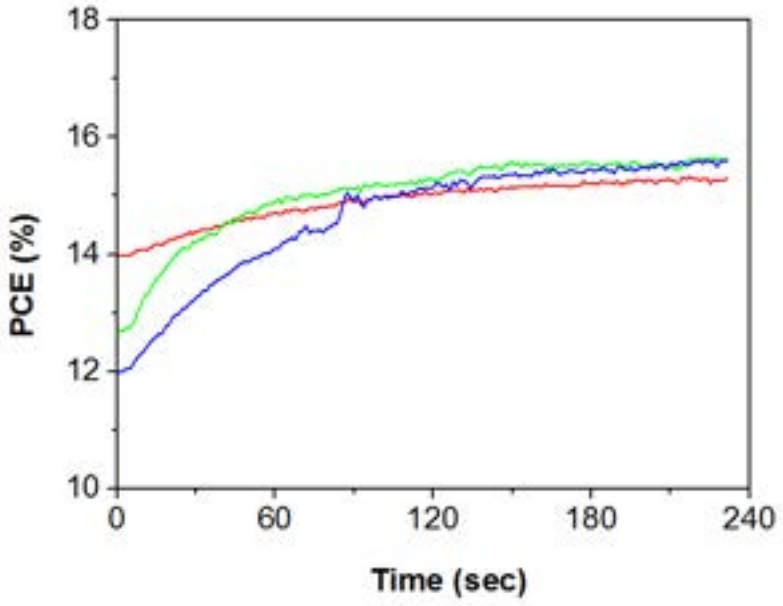


Figura 2.1.2.17: Andamento dell'efficienza nel tempo polarizzando la cella nel punto di massima potenza

Analizzando l'andamento nel tempo del punto di massima potenza (condizioni operativa della cella solare) si può notare un marcato incremento della potenza erogata dalla cella. Tale fenomeno risulta consistente in questo tipo di celle in quanto si riscontra in tutti i campioni analizzati. La massima efficienza registrata, mostrata in Figura 2.1.2.17 evidenzia un valore di 15.7% dopo circa 240 secondi dall'inizio del test MPPT e un incremento pari al 30% dell'efficienza iniziale (curva blu). Lo studio dei fenomeni fisici responsabili di tale incremento sono ancora da approfondire con misure aggiuntive. Un possibile fenomeno può essere attribuito ad esempio alla saturazione degli stati trappola alle interfacce tra la perovskite e HTL in seguito all'effetto della luce costante.

Gli sviluppi di tale attività sono volti all'applicazione di tali strutture su strutture tandem monolitiche. Possibili criticità riguarda il trattamento termico ad alta temperatura del dispositivo pari a 300°C che potrebbero danneggiare la cella al silicio. Per ovviare a tale criticità, si studieranno strati di NiO depositati mediante l'utilizzo di soluzioni a base di nanoparticelle, le quali non necessitano di trattamenti termici aggiuntivi.

<u>Ottimizzazione delle interfacce tra i vari layers</u>

Allo scopo di migliorare le performance della cella solare a perovskite raggiugendo efficienze superiori al 20%, è stata esplorata la possibilità di inserire modificare le interfacce tra i vari layers. Diverse soluzioni sono possibili sia di tipo chimico che di tipo fisico. In particolare è possibile utilizzare materiali che derivano dal carbonio e che hanno un carattere bidimensionale (GRM – Graphene and related materials). La loro natura bidimensionale ben si adatta ad eterostrutture multistrato, come quella della cella a perovskite, per poter essere inseriti come strati di interfaccia e/o come droganti nelle soluzioni con cui vengono realizzati i vari strati del dispositivo. Al fine di migliorare l'estrazione di lacune è stata modificata l'interfaccia Perovskite/HTL utilizzando un multilayer di ossido di grafene ridotto (RGO) e disulfuro di molibdeno (MoS_2). Il confronto tra celle convenzionali e quelle con interfaccia modificata è mostrato in figura.

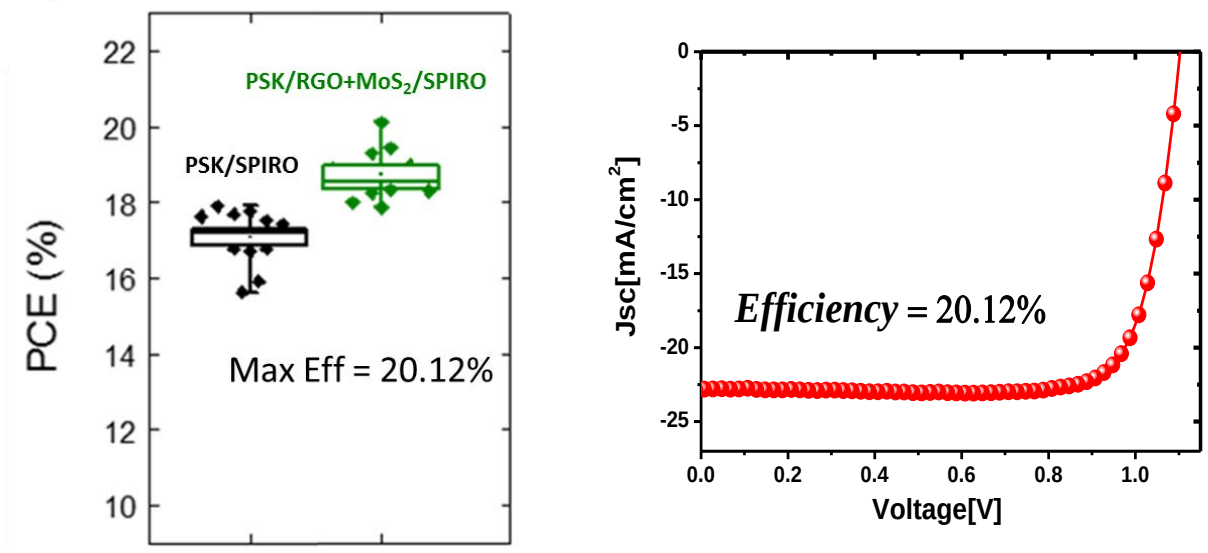


Figura 2.1.2.18 (sinistra) confronto con tra celle PSC realizzate con semplice interfaccia Perovskite/Spiro e con interfaccia modificata Perovskite/RGO-MoS2/Spiro. (destra) caratteristica J-V della migliore cella ottenuta con interfacce ottimizzate che presenta una efficienza del 20.12%.

Il generale miglioramento in termini di Voc e Jsc ha consentito di ottenere un'efficienza massima di 20.12% (Voc=1.11V, Jsc= 22.81A/cm^2, FF= 79.75%) e media di 18.76%, di gran lunga superiore rispetto ai dispositivi di riferimento che hanno mostrato un valore di efficienza massima pari a 17.53% ed efficienza media pari a 17.08%.

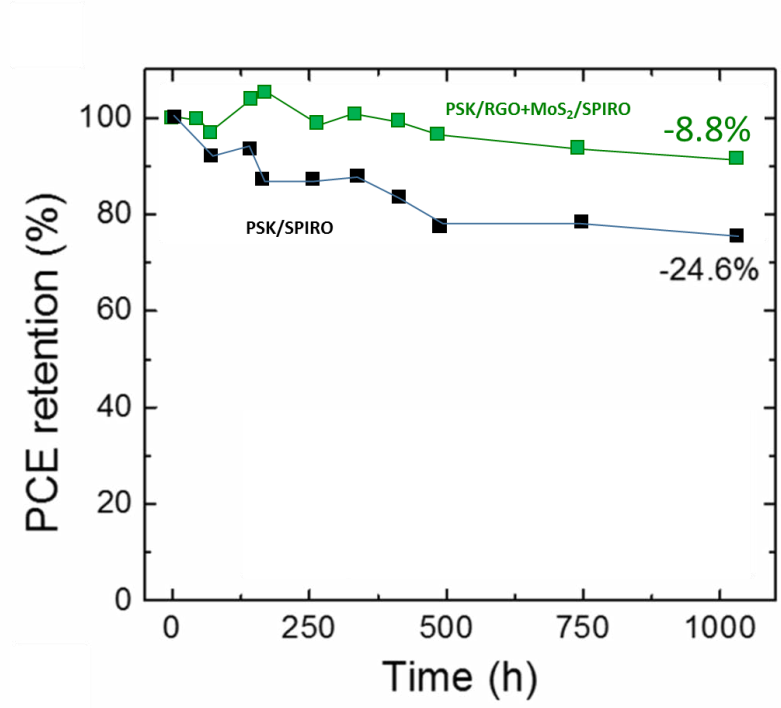


Figura 2.1.2.19: Trend di invecchiamento per celle solari non incapsulate e realizzate con interfaccia standard ed interfaccia ottimizzata

Questa strategia si è rivelata vincente anche in termini di stabilità. Infatti dispositivi con interfacce ottimizzate, non incapsulati e lasciati ad invecchiare per 1000 ore hanno mostrato un'ottima stabilità in termini di performance elettriche, perdendo solo l'8.8% dell'efficienza iniziale contro 24.6% di perdita delle celle di riferimento, come mostrato in Figura 2.1.2.19.

1.2 *Strato assorbitore in perovskite*

1.2.1 Sviluppo della tecnica Multi-catione

Tecniche di deposizione singolo step di perovskite multi-catione

Tale studio riguarda l'utilizzo di strati assorbitori di perovskite multi-catione, tale perovskite può essere definita con il nome CsFAMA in quanto utilizza tre tipi di catione, il Cesio (Cs^+), il formamidinio (FA^+) e il metillammonio (MA^+). La struttura del dispositivo allo studio della perovskite multi-catione è quella mesoscopica diretta FTO/c-TiO_2/mp-TiO_2/CsFAMA/Spiro-OMeTAD/Au. I risultati sono riferiti a cella di piccola area (0.09cm^2) e larga area (1cm^2).

Il primo esperimento è riferito alla preparazione chimica della soluzione contenenti i precursori e il solvente. A questo scopo vengono studiati due metodi distinti denominati Triple CLASSICAL (CL) e Triple MIX. Nella Triple CL vengono preparate quattro soluzioni di precursori dette stock solutions: il Lead Iodide (PbI_2) e il Lead Bromide ($PbBr_2$), il Methylammonium Bromide (MAbr), il Formamidinum Iodide (FAI) vengono disciolti separatamente in una miscela di solventi come DMF e DMSO frazionati 4:1 in volume.

Nelle rispettive provette di PbI_2 e $PbBr_2$ si aggiungono i cationi Formamidinum Iodide (FAI) e Methylammonium Bromide (MABr) ad una data frazione in volume. Le due soluzioni vengono miscelate ad una certa frazione di volume di 5:1 in un'ulteriore provetta. Tale soluzione di perovskite può essere definita a doppio catione (FAMA). Successivamente la soluzione di Cesium Iodide viene aggiunta nella soluzione al fine di formare la soluzione finale perovskite multi-catione Triple CL.

Nella triple MIX invece i precursori vengono pesati in un'unica provetta a differenti concentrazioni relative e aggiunta la miscela di DMF/DMSO come solvente.

In entrambe le ricette la composizione chimica della perovskite risulta essere $Cs_{0.06}FA_{0.78}MA_{0.16}Pb(I_{0.83}Br_{0.17})_3$

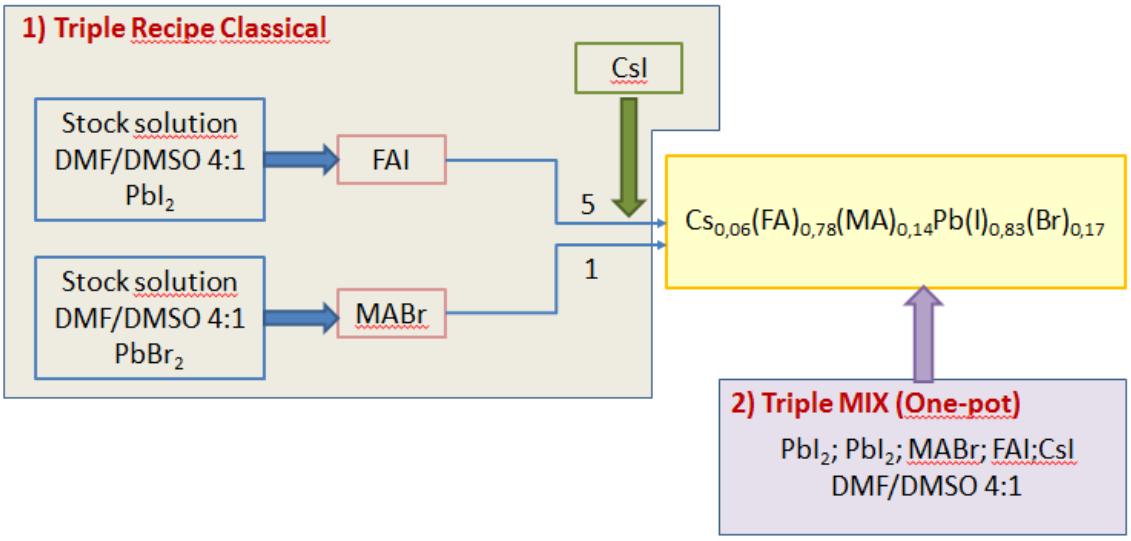


Figura 2.2.1: Schematizzazione della preparazione di una soluzione Multi-catione (Classical e Mix)

I risultati statistici, mostrati in Figura 2.2.2, riferiti alla piccola e la larga area mostrano un'efficienza paragonabile tra le due tecniche di preparazione della soluzione di perovskite multi-catione. Il valore medio delle efficienze calcolate in un campione di 23 celle è pari a 15% per le celle di piccola area e 13% per le celle di larga area.

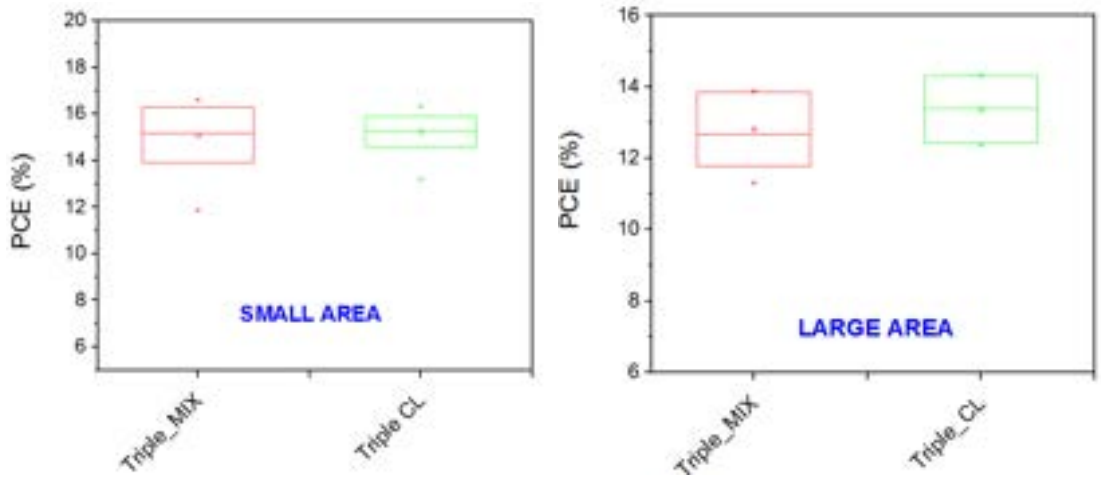


Figura 2.2.2: Andamento delle efficienze e relative deviazione standard su un campione statistico di 23 celle multi-catione di piccola (0.09cm^2) e larga area (1cm^2).

A parità dei risultati ottenuti la facilità nella preparazione della tecnica MIX viene preferita rispetto alla tecnica CL. Le efficienze delle celle è ulteriormente incrementata grazie al Ulteriori processi che possono influenzare le efficienze delle celle sono:

- il trattamento UV dello strato mesoporoso prima della deposizione della perovskite al fine di migliorare la bagnabilità della superficie.
- l'utilizzo di strati mesoporosi drogati con Sali di litio (LiTFSI) e carbonato di cesio (CsC_2O_3). Lo scopo principali di tale drogaggi è quello di sature le trappole presenti nello strato mesoporoso limitando i processi di ricombinazione.
- L'ottimizzazione della rugosità dello strato mesoporoso di TiO_2

In Tabella 2.2.1 sono ripotati le prestazioni medie dei campioni e delle celle maggiormente performanti ottenuti su cella di piccola area al variare della perovskite: singolo catione (MAPI) e multi-catione (Triple MIX).

Tabella 2.2.1 Risultati migliori e mediati di celle solari a singolo e multi catione

Variabile	Campione	Voc (V)	Jsc (mA/cm2)	FF (%)	PCE (%)
MAPI	Media	1.023	21.76	77.9	17.4
	Migliore	1.04	22	81	18.5
Triple	Media	1.068	21.36	77.2	17.6
	Migliore	1.094	22.2	78.1	19.0

I risultati dimostrano come grazie all'utilizzo di opportune ottimizzazioni dello strato mesoporoso e soprattutto della perovskite multi-catione è possibile ottenere efficienze massime pari al 19% su celle di piccola area e al 16.7% su celle di larga area come mostrato in Figura 2.2.3.

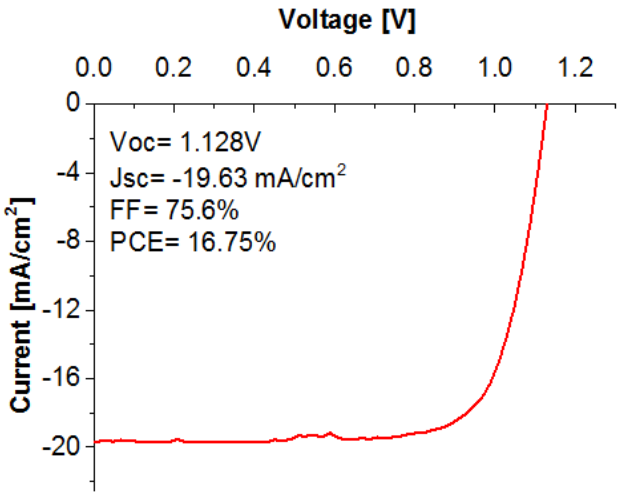


Figura 2.2.3: Andamento J-V della cella multi-catione Triple MIX di area attiva pari a 1cm^2

Approccio con tecnica Crystal Engineering per celle solari a perovskite multi-catione basate su deposizione sequenziale in condizioni ambientali.

Seguendo un nostro precedente lavoro,[3] abbiamo progettato e applicato un metodo Crystal Engineering (CE) sequenziale per la fabbricazione di uno stato cristallino di perovskite ibrida a doppio catione ($FA_{1-x}MA_x)Pb(I_{1-x}Br_x)_3$ (DCP) e triplo catione ($FA_{1-x-y}MA_xCs_y)Pb(I_{1-x}Br_x)_3$ (TCP) in condizioni ambientali. Di conseguenza, potremmo realizzare celle solari multi pero-anioniche ad alta efficienza / anione mediante formazione di strato intermedio cristallino PbX_2.2DMSO (C-INTMD) e conversione in perovskite tramite controllo cinetico dell'intercalazione, nucleazione della perovskite e fenomeni di crescita dei cristalli nella soluzione FAI/MABr. Utilizzando il metodo CE si possono realizzare con successo anche celle di larga area ad alta efficienza con struttura a multi-catione/anione. I risultati mostrano una PCE del 18.36% per piccola area (0.1 cm^2) e 16.5% per dispositivi di larga area (1 cm^2). Le celle solari con perovskite a triplo catione mostrano una significativa stabilità a lungo termine in condizioni di *shelf life* e *light soaking*.

Tutte le fasi di fabbricazione e le deposizioni sono state eseguite in condizioni ambientali RH = 50-75% (fuori dalla *glove box*).

Abbiamo riprogettato e aggiornato il nostro precedente approccio CE basato su perovskite $MAPbI_3$ ad alta efficienza[3] con una nuova procedura CE in quattro fasi per la fabbricazione di efficienti e stabili strati di perovskite a cationi e anioni misti. I passaggi della procedura sono: (I) Pre-attivazione, (II) Formazione di fase intermedia cristallina (C-INTMD), (III) Nucleazione di perovskite per intercalazione rapida (PSK Nucleation) e (IV) crescita di una fase pura di perovskite (Crescita PSK).

La struttura dei dispositivi delle nostre celle solari è mostrata in Figura 2.2.4. Questa è composta da: FTO, uno strato trasportatore di elettroni TiO_2 compatto, depositati mediante Spray Pirolisi, uno strato mesoporoso di TiO_2 basato su pasta 18NR-T, depositato tramite spin-coating fuori dalla *glove box*, lo strato di perovskite formato mediante CE a doppio step in condizioni ambientali. uno strato HTM (Spiro-OMeTAD), depositato mediante spin-coating, totalmente fuori dalla *glove box* e, infine, il contatto posteriore di oro, depositato tramite evaporazione in vuoto.

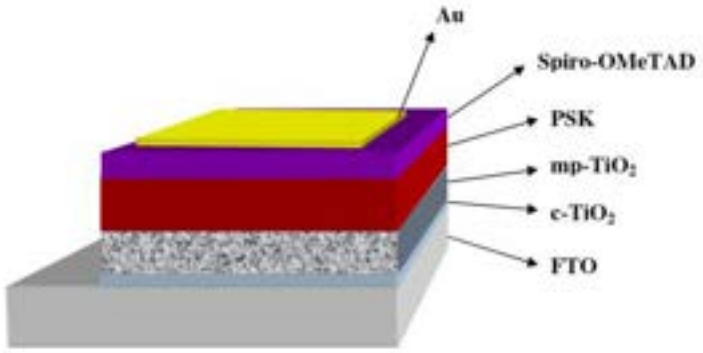


Figura 2.2.4: Rappresentazione schematica di una cella a perovskite con struttura mesoscopica.

In questo studio abbiamo anche studiato l'effetto dello ioduro di cesio (CsI) nella formulazione della perovskite per il precursore del PbX_2 e, infine, per lo strato perovskite. I risultati mostrano chiaramente che l'aggiunta di CsI può aiutare a migliorare l'efficienza e la stabilità.

In questo processo di ottimizzazione abbiamo fabbricato tre tipi di Perovskite:

1) Perovskite a triplo catione mediante deposizione CE a doppio step fuori dalla *glove box*, contenente i precursori PbI_2-$PbBr_2$-CsI-MABr-FAI (TCP 2 step).

2) Perovskite a doppio catione tramite deposizione CE a doppio step guori dalla *glove box* contenente i precursori PbI_2-$PbBr_2$ -MABr-FAI (DCP 2 step).

3) Perovskite a triplo catione usando deposizione con anti solvente (*solvent engineering*) fuori dalla *glove box* come campione di riferimento contenente i precursori PbI_2-$PbBr_2$-CsI-MABr-FAI (TCP 1 step).

a) Preparazione della perovskite a più cationi mediante doppio step

Il primo passo è lo spin casting di una soluzione calda supersatura di PbX_2 (PbX_2 e PbX_2/CsI nel caso di DCP e TCP, rispettivamente) e successivo annealing, che porta alla formazione di film sottile PbX_2(DMSO) come fase intermedia. L'evaporazione lenta e controllata del solvente DMF in eccesso favorisce la crescita della pura fase cristallina intermedia di PbX_2 e DMSO come legante. Nella seconda fase, le polveri di FAI e MABr sono state disciolte nel solvente 2-propanolo (IPA) e quindi il film intermedio è stato immerso nella

soluzione FAI/MABr/IPA. Grazie alla struttura cristallina dello strato intermedio si realizza una rapida nucleazione di perovskite mediante intercalazione rapida di FAI/MABr e, quindi, si ha una crescita cristallina di perovskite omogenea attraverso il meccanismo di Volmer-Veber.

b) Multi-catione singolo step tramite anti-solvente

soluzione precursore contenente FAI (1 M), CsI (0.05 M), PbI_2 (1.1 M), MABr (0.2 M), e $PbBr_2$ (0.22 M) disciolti in DMF:DMSO 4:1 (v:v) anidro. La soluzione di perovskite 70 µL è stata depositata per spin-coating su substrati freddi, con due velocità di rotazione a 1000 e 6000 rpm, per 10 e 20 s rispettivamente. Durante la seconda fase, 200 µl di clorobenzene sono stati versati sul substrato in rotazione 5 s prima della fine della procedura. I substrati sono stati quindi sottoposti ad annealing a 100 ° C per 1 ora fuori dalla *glove box*.

c) Prestazioni fotovoltaiche di celle di piccola area

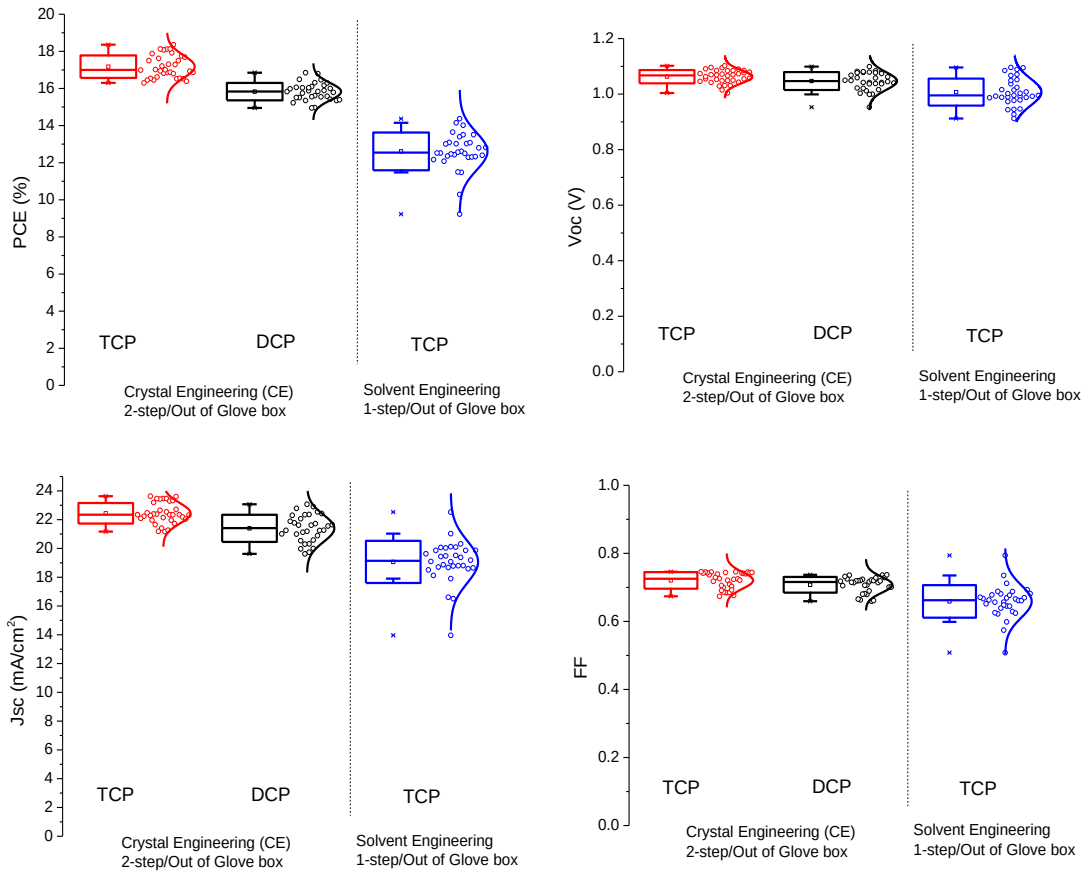


Figura 2.2.5: Risultati statistici dei parametri J-V delle PSC fabbricate con perovskite a triplo catione e a doppio catione mediante CE in condizioni atmosferiche. Come campioni di riferimento sono impiegati dispositivi con perovskite a triplo catione, fabbricati con il normale metodo di *solvent engineering* a singolo step, in condizione atmosferica.

In generale, tutti i parametri fotovoltaici dei dispositivi realizzati con CE multi-catione/anione sono migliorati rispetto ai campioni di riferimenti. Infatti, tra i campioni fabbricati con CE multi-catione/anione, i dispositivi a triplo catione mostrano le massime prestazioni grazie a un significativo miglioramento dei valori di PCE, Voc e Jsc e un leggero miglioramento del Fill Factor. Utilizzando l'approccio CE è stata raggiunta la massima efficienza energetica stabilizzata del 18,4%. I risultati statistici mostrano un'elevata riproducibilità dell'approccio CE rispetto al *solvent engineering* singolo step in condizioni ambientali. Inoltre, i valori PCE risultanti sono superiori alle prestazioni PV riportate in merito alle celle solari multi-catione/anione fabbricate con metodi basati su soluzioni sequenziali.

Tabella 2.2.2: Parametiri fotovoltaici tratti dalle misure J-V dei dispositivi più performanti. Tutti i dispositivi sono stati fabbricati in condizioni atmosferiche.

Fabricated Device	Voc (V)	sc (mA/cm^2)	FF	PCE (%)
TCP (CE)	1.102	22.319	0.746	18.36
DCP (CE)	1.045	22.429	0.719	16.85
TCP (SE_blank)	1.085	19.864	0.667	14.37

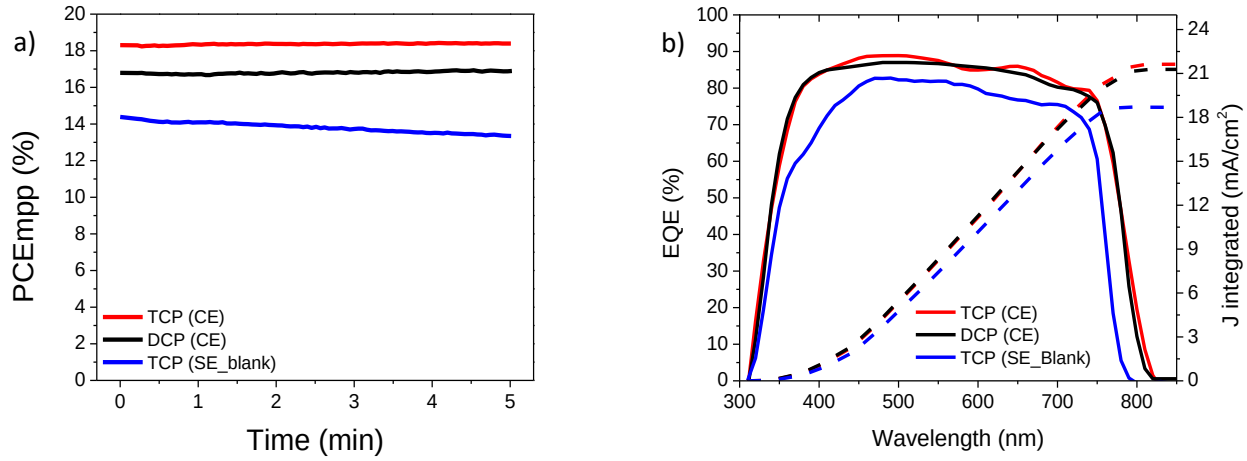


Figura 2.2.6: a) Efficienza di fotocorrente dei dispositivi al MPP sotto illuminazione AM1.5G. b) Curve EQE dei dispositivi realizzati.

Abbiamo valutato le caratteristiche intrinseche dei dispositivi fabbricati utilizzando l'analisi J-V in condizioni di buio (Figura 2.2.7a). Il confronto dei diagrammi di Tafel dimostra che la corrente di perdita dei dispositivi TCP è inferiore rispetto a quella dei dispositivi DCP e che entrambi i dispositivi CE ne presentano una inferiore rispetto ai dispositivi di riferimento. Il valore J_0 inferiore del TCP conferma il miglioramento della

Voc utilizzando lo ione Cs in questo dispositivo.[8] Il dispositivo TCP fabbricato con tecnica CE mostra un V_{TFL} più basso rispetto al DCP e al dispositivo realizzato con *solvent engineering*; ciò potrebbe essere correlato con un numero inferiore di stati trappola.

L'andamento del tempo di ricombinazione rispetto alla tensione è stato analizzato mediante l'analisi del decadimento della fototensione transitoria dei dispositivi TCP e DCP basati su CE e confrontati con TCP di riferimento (Figura 2.2.7b). Considerando che la combinazione di un'elevata mobilità dei portatori e di una elevata lunghezza di diffusione nella perovskite limita la ricombinazione della carica alle interfacce tra lo strato di perovskite e i contatti selettivi, l'approccio CE sembra ridurre la quantità di ricombinazione.

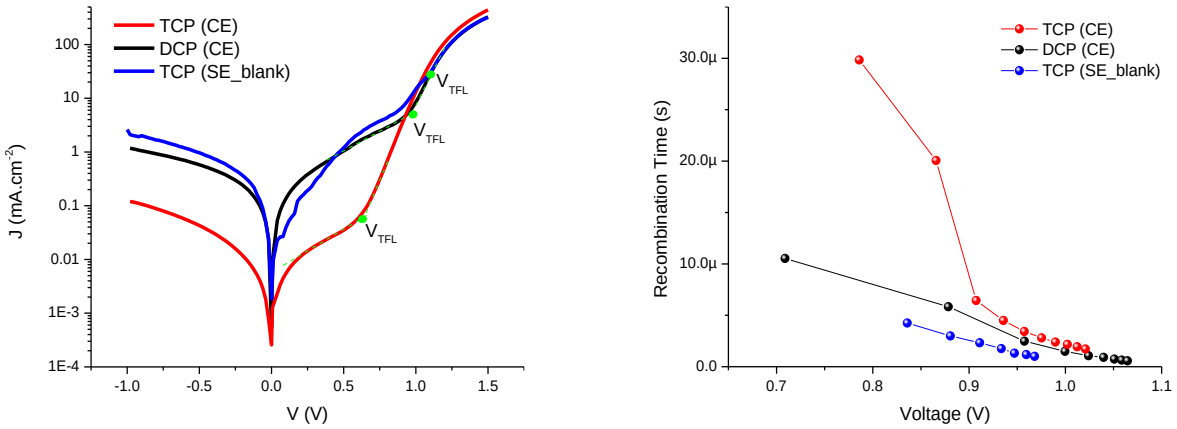
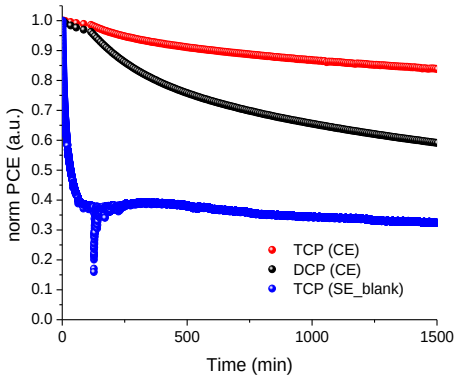


Figura 2.2.7: a) Dark J-V curves of both double and triple cation devices which are fabricated by CE method and SE as blank sample. b) Recombination time vs voltage, evaluated from Transient Photovoltage Decay Analysis of the devices.

d) Studio sulla stabilità

La stabilità in condizioni di illuminazione è stata studiata attraverso l'andamento temporale della PCE in 1400 minuti di test di *light soaking*, con tracciamento MPP (Figura 2.2.98a). Abbiamo confrontato un dispositivo appena prodotto conservato al buio, in configurazione a circuito aperto, con un dispositivo identico che è stato esposto a un test di stabilità in *light soaking* per 1400 min, sotto illuminazione ad 1 sun, a temperatura ambiente e polarizzato dinamicamente al punto di massima potenza (MPP). I valori normalizzati di PCE dei dispositivi hanno mostrato, in condizioni di *light soaking*, una diminuzione di circa il 20% e 40%, rispettivamente per TCP e DCP, rispetto ai valori iniziali, mentre il dispositivo prodotto con *solvent engineering* è completamente degradato dopo 800 minuti. Inoltre, in Figura 2.2.8b è ripotata la stabilità in condizioni di *shelf life* dei dispositivi di grandi dimensioni basati su CE e non incapsulati, mantenuti in condizioni ambientali, valutati misurando i parametri J-V rispetto al tempo.

a)



b)

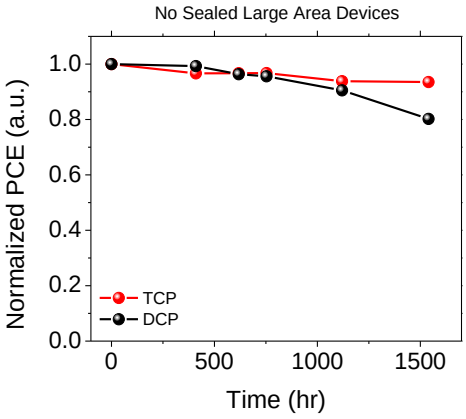


Figura 2.2.8: a) Stabilità in condizioni di *light soaking* di celle TCP, DCP e TCP 1step di riferimento; b) stabilità in condizioni di *shelf life* di celle di larga area TCP e DCP.

2 Conclusioni

In questo report sono stati presentati studi volti al miglioramento delle prestazioni di dispositivi fotovoltaici basati su perovskite sia per quando concerne lo strato attivo, sia gli strati di trasporto di carica ETL e HTL.

L'ossido di stagno è stato applicato con successo come ETM, la cui ottimizzazione è stata focalizzata inizialmente sull'impiego di un doppio strato TiO_2/SnO_2. Tale accorgimento ha portato a dispositivi basati su perovskite MAPI con PCE intorno al 14.5% e praticamente privi di isteresi. Si è anche sperimentato un metodo di passivazione del singolo strato di SnO_2 attraverso un doping superficiale a base di Cesio e ciò ha portato ad avere un aumento di efficienza globale delle PSC basate su perovskite MAPI, che negli esemplari campione, è passata dal 17.3% al 18% usando tale tecnica. Inoltre, la stabilità in *shelf life* di celle drogate (33 mM) ha mostrato una diminuzione della PCE del 20% dopo 4200 h di test contro 2000 h dell'esemplare di riferimento non drogato. L'impiego di nanoparticelle di SnO_2, alternative alla deposizione classica per sol-gel, consente di abbassare ulteriormente le temperature coinvolte nel processo a meno di 180°C. I valori di PCE raggiunti da PSC MAPI con ETL di nanoparticelle di SnO_2 sono pari al 17.5%, completamente in linea con l'efficienza dell'SnO_2 depositato via SG, pari a 17.6%.

Per quanto concerne gli HTM, si sono studiati materiali inorganici, principalmente l'ossido di nichel (NiO) e tiocianato rameoso (CuSCN). Il NiO è stato applicato con successo a PSC di tipo "invertito", ovvero basate su struttura p-i-n. L'isteresi rilevata nei dispositivi così realizzati si è rivelata essere molto bassa già dai primi esperimenti e l'efficienza realizzata è stata, già dai primi approcci, soddisfacente, in quanto attestatasi intorno al 15.7% con perovskite triplo catione. È stato, inoltre, rilevato un comportamento particolare, ovvero, lasciando la cella sotto sun simulator ed effettuando un tracciamento dell'MPP, la PCE registrata è andata aumentando nel tempo. Tale fenomeno sarà analizzato nei prossimi esperimenti.

L'impiego del CuSCN come HTM e l'ottimizzazione degli strati di tale materiale hanno portato alla realizzazione di dispositivi che presentano una PCE del 15.3%.

Lo studio sull'uso del P3HT come HTM ha riguardato materiali sintetizzati in casa, tra i quali quelli con il maggior peso molecolare (351 kDa) hanno mostrato le prestazioni maggiori, seppur inferiori rispetto a quelle di dispositivi dotati di P3HT commerciale da 124 kDa. Inoltre, l'impiego del P3HT come layer intermedio tra perovskite e CuSCN ha dotato i dispositivi di una maggiore resistenza allo stress termico a 85°C rispetto a quelli basati sul solo CuSCN.

Al fine di ottimizzare le interfacce tra la perovskite e i materiali trasportatori di elettroni e lacune, sono state ottimizzate le interfacce utilizzando tra perovskite e Spiro un materiale composto da RGO e MoS_2 Questo ha permesso di realizzare una PCE massima del 20.12% (Voc=1.11V, Jsc= 22.81A/cm^2, FF= 79.75%). L'impiego di questi materiali ha avuto effetti positivi anche per quanto riguarda la stabilità nel tempo.

Campioni basati su tale tecnologia, dopo 1000 ore di invecchiamento in condizioni di *shelf life* hanno perso solo l'8.8% dell'efficienza iniziale contro 26.4% di perdita delle celle di riferimento.

È stata sviluppata una perovskite multi-catione $Cs_{0.06}FA_{0.78}MA_{0.16}Pb(I_{0.83}Br_{0.17})_3$ la cui deposizione è stata realizzata con tecniche singolo step partendo da una miscela di più soluzioni di precursori o miscelando direttamente i precursori in un'unica soluzione. Sono state realizzate strutture FTO/c-TiO_2/mp-TiO_2/CsFAMA/Spiro-OMeTAD/Au e i le efficienze ottenute delle due tipologie di soluzione sono risultate comparabili, pertanto gli esperimenti sono proseguiti impiegando la seconda soluzione, di più facile realizzazione. I risultati hanno portato ad avere celle con Efficienza massima del 19% per la Triplo-catione, comparata con il 18.5% della MAPI e una media del 17.6% contro il 17.4% rispettivamente.

È stata presentato una tecnica Crystal Engineering per celle solari a perovskite multi-catione basate su deposizione sequenziale in condizioni ambientali, ovvero fuori dalla *glove box*. Ciò ha permesso di realizzare dispositivi basati su perovskite a triplo catione di piccola area (0.1 cm^2) con PCE pari al 18.36%, di larga area (1 cm^2) con PCE pari al 16.43%. La stabilità nel tempo rispetto all'invecchiamento dei dispositivi in condizioni di *light soaking* dei dispositivi realizzati con tale tecnica sequenziale si è dimostrata di gran lunga maggiore rispetto a quella di dispositivi dotati della medesima perovskite realizzata, però, con tecnica singolo step del *solvent engineering* in aria. Celle con perovskite a triplo catione depositata con CE doppio step in aria hanno mostrato di perdere il 20% della PCE originaria dopo 1400 minuti in *light soaking*, mentre celle basate su deposizione della stessa perovskite ma singolo step *solvent engineering* sono state completamente degradate dopo 800 minuti in *shelf life*. In condizioni di *shelf life*, celle di larga area TCP hanno mostrato un degradamento inferiore al 10% dopo 1500 ore contro un degradamento del 20% di celle DCP.

3 Riferimenti bibliografici

[1] N.R.E.L. Best Research-Cell Efficiencies [Online]. Available: http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg

[2] M. Saliba, T. Matsui, J.-Y. Seo, K. Domanski, J.-P. Correa-Baena, M. K. Nazeeruddin, S. M. Zakeeruddin, W. Tress, A. Abate, A. Hagfeldt, and M. Gratzel, "Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: improved stability, reproducibility and high efficiency," *Energy & Environmental Science*, 10.1039/C5EE03874J vol. 9, no. 6, pp. 1989-1997, 2016.

[3] N. Yaghoobi Nia, M. Zendehdel, L. Cinà, F. Matteocci, and A. Di Carlo, "A crystal engineering approach for scalable perovskite solar cells and module fabrication: a full out of glove box procedure," *Journal of Materials Chemistry A*, 10.1039/C7TA08038G vol. 6, no. 2, pp. 659-671, 2018.

[4] W. Nilushi and D. A. Thomas, "Copper(I) thiocyanate (CuSCN) as a hole-transport material for large-area opto/electronics," *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 30, no. 10, p. 104002, 2015.

[5] Y. Miyazawa, M. Ikegami, H.-W. Chen, T. Ohshima, M. Imaizumi, K. Hirose, and T. Miyasaka, "Tolerance of Perovskite Solar Cell to High-Energy Particle Irradiations in Space Environment," *iScience*, vol. 2, pp. 148-155, 2018.

[6] N. Y. Nia, F. Matteocci, L. Cina, and A. Di Carlo, "High-Efficiency Perovskite Solar Cell Based on Poly(3-Hexylthiophene): Influence of Molecular Weight and Mesoscopic Scaffold Layer," *ChemSusChem*, vol. 10, no. 19, pp. 3854-3860, 2017/10/09 2017.

[7] A. Capasso, F. Matteocci, L. Najafi, M. Prato, J. Buha, L. Cinà, V. Pellegrini, A. D. Carlo, and F. Bonaccorso, "Few-Layer MoS2 Flakes as Active Buffer Layer for Stable Perovskite Solar Cells," *Advanced Energy Materials*, vol. 6, no. 16, p. 1600920, 2016/08/01 2016.

[8] X. Zhu, D. Yang, R. Yang, B. Yang, Z. Yang, X. Ren, J. Zhang, J. Niu, J. Feng, and S. Liu, "Superior stability for perovskite solar cells with 20% efficiency using vacuum co-evaporation," *Nanoscale*, 10.1039/C7NR04501H vol. 9, no. 34, pp. 12316-12323, 2017.

4 Abbreviazioni ed acronimi

PSC – Perovskite Solar Cell
ETL – Electron Transporting Layer
ETM – Electron Transporting Material
HTL – Hole Transporting Layer
HTM – Hole Transporting Material
EQE – External Quantum Efficiency
ITO – Indium Tin Oxide
FTO – Fluorine doped Tin Oxide

CV breve del responsabile scientifico dell'attività, Prof. Aldo Di Carlo

Aldo Di Carlo riceve la laurea in fisica (con lode) all'Università di Roma "La Sapienza" e il grado di Dottore di Ricerca presso l'Università Tecnica di Monaco di Baviera. Nel 1996 è ricercatore presso il Dipartimento di Ingegneria Elettronica dell'Università di Roma "Tor Vergata" e nel 2001 Professore Associato. Dal dicembre 2012 è Professore Ordinario presso lo stesso dipartimento. Le sue ricerche vertono sullo studio e fabbricazione di dispositivi elettronici e optoelettronici, la loro analisi e la loro ottimizzazione. Negli ultimi anni le sue ricerche si sono particolarmente incentrate sullo sviluppo di celle fotovoltaiche organiche, in particolar modo Dye Solar Cell e Perovskite Solar Cells, e sullo scaling-up di tale tecnologia per applicazioni industriali. Di Carlo e Co-Direttore del Polo Solare Organico della Regione Lazio per la fabbricazione delle celle solari organiche ed ibride organiche/inorganiche, in cui operano piu' di 30 ricercatori e dal quale sono nati 5 spin-off e un consorzio pubblico-privato per l'industrializzazione delle celle DSC.
Aldo Di Carlo e' coordinatore locale di tre progetti H2020 (MOSTOPHOS sulla simulazione di LED organici e CHEOPS sulle celle a pervoskite, GRAPHENE Flagship) e tre progetti FP7 (NEWLED sullo sviluppo di LED al GaN, DESTINY sulle celle fotovoltaiche organiche, CHEETAH sul fotovoltaico). E'stato Coordinatore Europeo del Progetto FP7 ULTRADSSC sulla caratterizzazione risolta in tempo delle celle solari DSSC, e del progetto EU FP7 OPTHER sugli Amplificatori per THz. E' stato il coordinatore scientifico locale di diversi progetti di ricerca sia Italiani che Europei, tra cui: due progetti FP7 STREP (SMASH sui Led GaN e HYMEC su memorie organiche), due Progetti Europei Marie Curie (CLERMONT e CLERMONT II sulle microcavità), Progetto Europeo FP6 STREP (STIMSCAT su Laser a polaritoni), Progetto MADESS II, (Amplificatori ottici in semiconduttori), Progetto INFM-PRA (Experimental and theoretical investigation of optical and transport phenomena in superlattice long-wavelength infrared quantum cascade lasers), Progetto Finalizzato Nanoelettronica PF22 (Emettitori di Luce a Semiconduttore Organico)
Di Carlo e autore o coautore di più di 300 pubblicazioni scientifiche internazionali (H-factor=39, Citazioni= 4875, fonte SCOPUS), di 13 brevetti, di diversi articoli di review sulle celle fotovoltaiche ibride e sui modelli atomistici per lo studio delle nanostrutture organiche e inorganiche, di diversi capitoli di libri e di due libri in italiano "Appunti di Optoelettronica: I materiali semiconduttori" e "Appunti di Optoelettronica: fibre ottiche e componenti a semiconduttore" entrambi editi dalla casa editrice Aracne.