



Ricerca di Sistema elettrico

Realizzazione di celle solari ad alta efficienza a base di perovskite

S. Pescetelli, A. Agresti, V. La Ferrara, A. Di Carlo

REALIZZAZIONE DI CELLE SOLARI AD ALTA EFFICIENZA A BASE DI PEROVSKITE

S. Pescetelli, A. Agresti, A. Di Carlo (Università degli Studi di Roma "Tor Vergata"- Dipartimento di Ingegneria Elettronica)

V. La Ferrara (ENEA)

Settembre 2016

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2015

Area: Generazione di Energia Elettrica con Basse Emissioni di Carbonio

Progetto: Ricerca su Tecnologie Fotovoltaiche Innovative

Obiettivo: Celle solari a base di film sottili innovativi di perovskiti e kesteriti – "Celle solari a singola giunzione a base di perovskite"

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/c-Si"



Responsabile scientifico ENEA: Vera La Ferrara

Responsabile scientifico Università degli Studi di Roma "Tor Vergata": Aldo Di Carlo

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 CELLE SOLARI A PEROVSKITE: PRINCIPI DI FUNZIONAMENTO E METODI DI DEPOSIZIONE.....	5
3 PROCEDURA DI REALIZZAZIONE DEI DISPOSITIVI.....	9
3.1 PREPARAZIONE DEI SUBSTRATI	9
3.2 COMPACT LAYER.....	9
3.3 LAYER MESOPOROSO.....	11
3.4 STRATO ATTIVO.....	12
3.5 HOLE TRANSPORT LAYER (HTL)	13
3.6 EVAPORAZIONE DEL CONTRO ELETTRODO	13
4 RISULTATI E DISCUSSIONE.....	14
4.1 LA TECNICA V-VASP COME METODO DI DEPOSIZIONE DELLE STRATO DI PEROVSKITE E SUA OTTIMIZZAZIONE.....	14
4.2 LA TECNICA DOUBLE-STEP COME METODO DI DEPOSIZIONE DELLE STRATO DI PEROVSKITE E SUA OTTIMIZZAZIONE.	19
5 CONCLUSIONI.....	25
6 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	25

Sommario

Il lavoro di seguito discusso riporta il processo di ottimizzazione di celle solari a perovskiti ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) con struttura mesoporosa. Sono state analizzate due differenti tecniche per ottenere la conversione della perovskite, in fase vapore (tecnica vacuum-vapor assisted solution processing) o in fase liquida con dip-coating. L'ottimizzazione del primo step di deposizione riguardante la crescita del layer di PbI_2 è stata specificatamente condotta per le due tecniche di conversione considerate. Il layer di TiO_2 mesoporoso è stato ottimizzato sia in spessore che nella composizione depositando un layer di TiO_2 drogato con un inchiostro a base di carbonio, mentre il layer di spiro-MeOTAD è stato ottimizzato in spessore e reso più stabile con l'aggiunta di sali di cobalto. Le due tecniche utilizzate per la conversione della perovskite ottimizzate permettono entrambe di raggiungere efficienze superiori al 13%. Un ulteriore miglioramento delle prestazioni delle celle solari è stato ottenuto grazie al drogaggio dello strato mesoporoso di TiO_2 : in questo modo sono state misurate efficienze medie ragguardevoli dell'ordine del 15.2% con un'efficienza di picco pari al 16.3%.

1 Introduzione

In questo lavoro sono state realizzate delle celle solari a base di perovskite sia attraverso il metodo “double-step” che quello “Vacuum-vapor assisted solution processing”, ottimizzando i vari strati che costituiscono il dispositivo. Particolare attenzione è stata dedicata all’ottimizzazione della deposizione e del drogaggio degli HTL ed alla deposizione del mesoporoso.

2 Celle solari a perovskite: principi di funzionamento e metodi di deposizione

Le tecnologie più diffuse nell’ambito del fotovoltaico sono quelle basate sui materiali inorganici, in particolar modo sul silicio, un elemento particolarmente abbondante in natura, che occupa il 90% del mercato del fotovoltaico. I dispositivi al silicio, tuttavia, hanno quasi raggiunto il loro limite teorico di efficienza (PCE): il record ottenuto da Panasonic è del 25.6% [1] a fronte di un’efficienza massima prevista del 29.43% per un dispositivo in silicio ideale, calcolata in base alle limitazioni intrinseche per questo materiale.[2] Per questo motivo, i gruppi di ricerca e sviluppo stanno incontrando numerose difficoltà nel migliorare le loro prestazioni, che hanno visto, infatti, negli ultimi anni una crescita sempre meno rapida e anche un aumento nei costi di sviluppo. La ricerca ha orientato quindi il suo interesse verso lo sviluppo di celle fotovoltaiche di terza generazione, con l'obiettivo di ottenere una maggiore efficienza rispetto alle celle solari al silicio convenzionali, utilizzando nuovi materiali come strati assorbitori di luce. I dispositivi basati su materiali con struttura a perovskite sono senza dubbio quelli verso i quali, al momento, è concentrata la maggiore attenzione: questa tecnologia è passata infatti, in soli sei anni, dal 2012 al 2016, da efficienze di conversione intorno al 4%, fino al record attuale di 22.1%, dimostrando di poter diventare una tecnologia a basso costo ed alto rendimento, come mostrato in Fig. 1.[3]

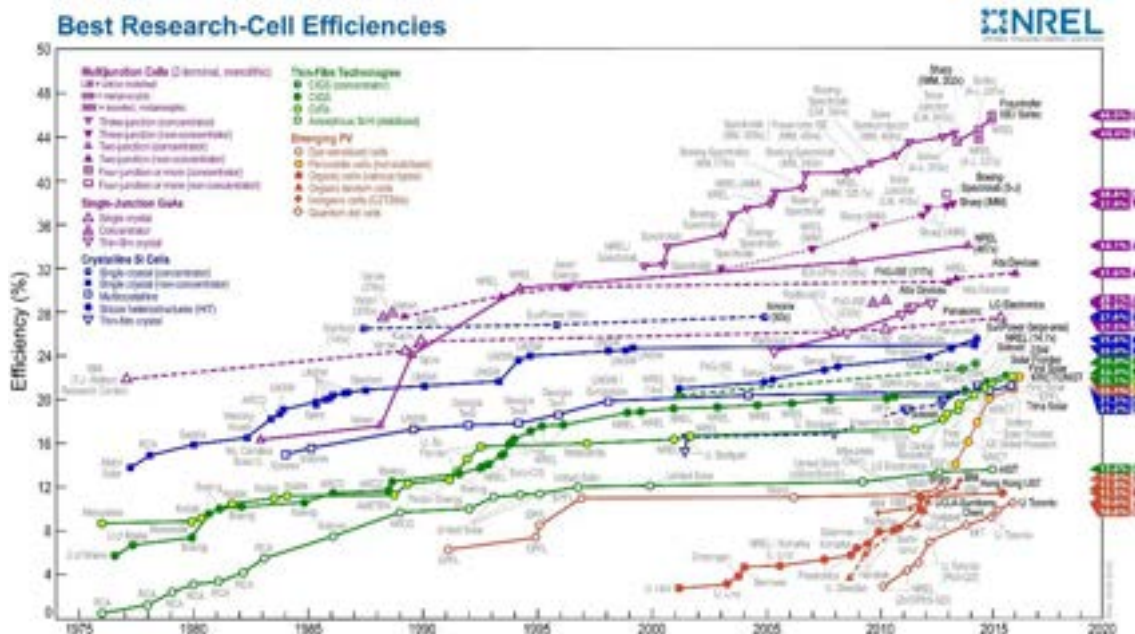


Figura 1 – Grafico aggiornato ad Aprile 2016 sullo sviluppo cronologico delle tecnologie fotovoltaiche, distinguendo tra celle a multigiunzione (in viola), celle in silicio cristallino (in blu), tecnologie a film sottile (in verde) e tecnologie di terza generazione (in rosso). Il trend delle perovskiti (curva rossa con cerchi gialli) mostra una crescita più rapida rispetto a qualsiasi altra tecnologia.

L’enorme interesse che hanno suscitato le perovskiti nella comunità scientifica è da ricercarsi principalmente nelle loro strabilianti proprietà elettriche / ottiche quali: una lunghezza di diffusione della carica generata fino a 1 μ m;[4,5] una elevata mobilità per entrambi i tipi di portatori fotogenerati;[6] un

efficiente assorbimento nel campo del visibile,[7–9] ed infine un semplice metodo sintesi ed un basso costo di produzione e dei materiali.

La tipologia di perovskite largamente utilizzata nella ricerca nel fotovoltaico è quella ibrida organica-inorganica, basata su un materiale alogenuro organometallico, in cui A è un catione organico, B un catione metallico ed X un anione alogeno. In particolare, allo stato attuale il tipo di perovskite maggiormente utilizzato e dunque quello utilizzato nel seguente lavoro, è quello basata su alogenuri di piombo, in cui A (il catione organico) è il metilammonio CH_3NH_3 , B (il catione metallico) è lo ione di piombo Pb_2^+ ed X è lo ione tri-ioduro I^- , per cui la formula complessiva è $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, o più semplicemente da qui in avanti MAPbI_3 , e la sua struttura è mostrata in figura 2. La *gap* di questo materiale è di 1.57 eV, che corrisponde ad una lunghezza d'onda di taglio pari a 790 nm, riuscendo, quindi, ad assorbire tutto lo spettro visibile.

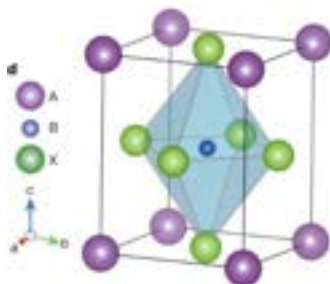


Figure 2: Struttura cristallina della perovskite nella forma ABX_3 , dove A è il metilammonio, B è il Pb and X è lo I.

La tipica configurazione adottata per la cella solare a perovskite, è mostrata in figura 3 chiamata struttura mesoscopica o mesoporosa, consta di un substrato di vetro reso conduttivo da un TCO (*Transparent Conducting Oxide* – Ossido Trasparente Conduttivo): quello più comunemente utilizzato è l'FTO (*Fluorine doped Tin Oxide*, $\text{SnO}_2:\text{F}$), poiché non degrada in seguito a processi termici ad elevate temperature (maggiori di 500°C). L'FTO è qui scelto come ossido conduttivo e costituisce il foto-anodo del dispositivo, ovvero è l'elemento del dispositivo fotovoltaico attraverso il quale avviene l'illuminazione e che contemporaneamente colleziona gli elettroni. Successivamente viene depositato uno strato compatto chiamato ETL (Electron Transport Layer) che si occupa del trasporto selettivo degli elettroni e del blocco delle lacune, che verranno invece raccolte all'elettrodo opposto. La scelta del materiale (Electron Transport Material (ETM) che costituirà lo strato compatto dipende dall'allineamento dei livelli energetici di questo materiale con quelli della perovskite: in particolare, la banda di conduzione deve essere il più possibile allineata alla banda di conduzione della perovskite, mentre la banda di valenza deve essere posta ad energie inferiori rispetto a quella della perovskite. L'ETL più diffuso in letteratura è il diossido di titanio (TiO_2), il cui spessore ottimale per assolvere correttamente la sua funzione si aggira intorno ai 50 nm. Lo strato successivo è formato da un TiO_2 mesoporoso, che consente di migliorare la raccolta di elettroni che percolano attraverso la struttura mesoporosa, tramite l'aumento della superficie di contatto tra il materiale attivo che si occupa dell'assorbimento della radiazione solare (in questo caso la perovskite) e l'ETL. E' necessario quindi che la perovskite penetri all'interno dei pori del m- TiO_2 , ma risulta, comunque, vantaggioso per un maggiore assorbimento, la realizzazione di un *capping layer* di perovskite, ovvero della formazione di uno strato anche al di sopra del mesoporoso per uno spessore complessivo dello strato assorbitore di circa 350 nm.[10] Il materiale che si occupa del trasporto delle lacune è l'HTM (Hole Transporting Material): il più diffuso è il *2,2',7,7'-Tetrakis(N,N-di-p-methoxyphenylamine)-9,9'-spirofluorene*, più comunemente noto con il nome abbreviato di spiro-MeOTAD. Infine, il contatto in oro (~100 nm) costituisce il catodo del dispositivo. L'area attiva della cella solare è determinata dalla regione di sovrapposizione tra i due contatti (FTO e oro).

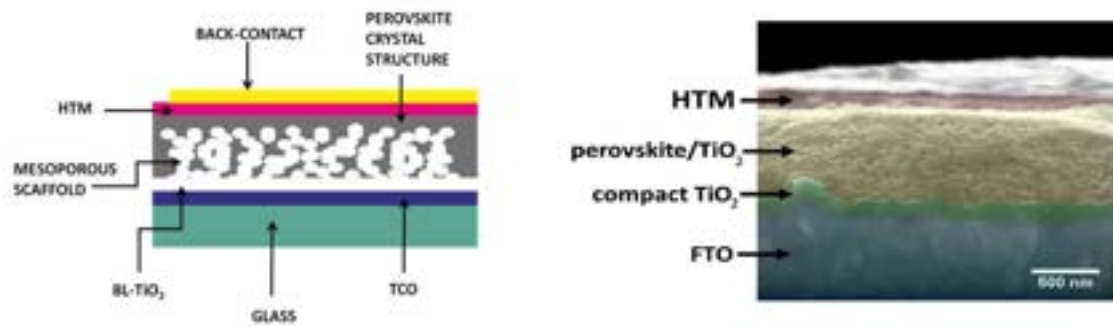


Figura 3 – A sinistra lo schema della struttura mesoporosa per un dispositivo PSC. A destra un'immagine al microscopio a scansione elettronica (SEM) della sezione di una cella a perovskite mesoscopica.

In figura 4 viene riportato il diagramma a bande dei materiali più comunemente usati per realizzare le celle a perovskite, mentre in figura 5 è mostrato il percorso seguito dai portatori di carica dopo la loro fotogenerazione e contemporanea dissociazione nello strato attivo di perovskite e la successiva iniezione degli elettroni e delle lacune nello strato ETL e HTL rispettivamente.

E' importante sottolineare il ruolo cruciale dei due strati selettori di elettroni e lacune che riducono le ricombinazioni nello strato attivo di perovskite e quindi ottimizzano le prestazioni del dispositivo in termini di estrazione di carica.[11]

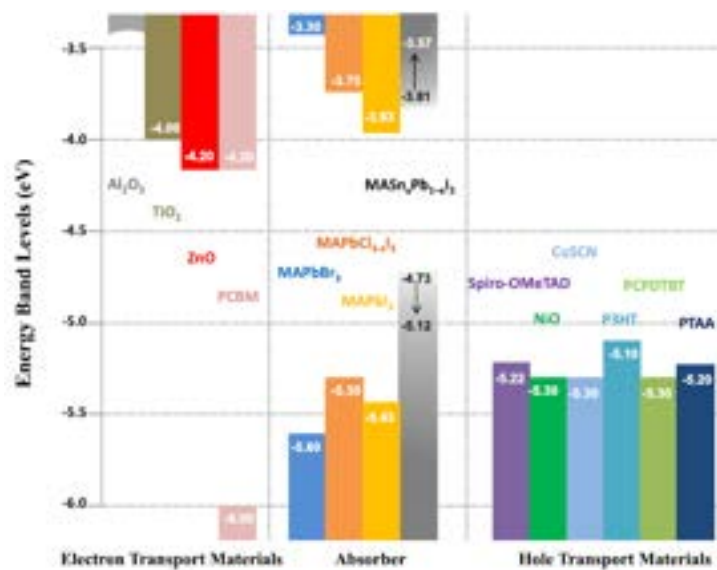


Figura 4: Diagramma a bande dei materiali più comunemente usati come ETL e HTL.

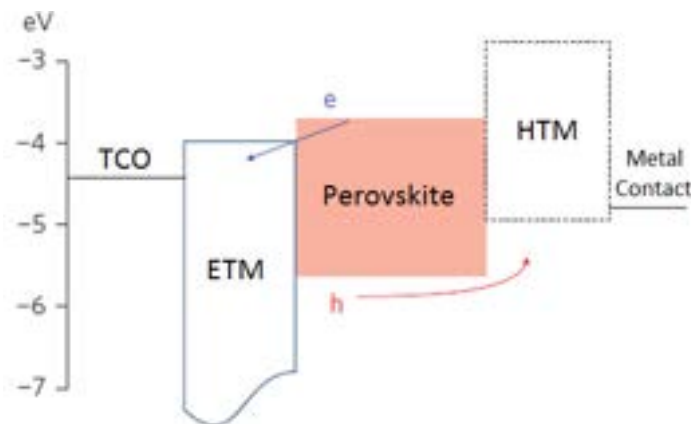


Figura 5: Allineamento delle bande in un tipico dispositivo a perovskite e percorso seguito dalle cariche dal materiale attivo ai contatti esterni.

Molteplici sono le tecniche per realizzare il sottile strato attivo di perovskite (vedi figura 6) e nei successivi paragrafi ci soffermeremo sui due principali metodi da noi seguiti: la Vacuum-vapor assisted solution processing (V-VASP) e quella nota come double step deposition (deposizione in due tempi), che garantiscono rispetto a tutte le altre tecniche possibili, sia una migliore morfologia dello strato che migliori prestazioni in termini di efficienza e stabilità del dispositivo.

Un ulteriore vantaggio dell'utilizzo della perovskite, che la rende appetibile anche dal punto di vista della produzione su larga scala e dunque della commercializzazione di questa tecnologia, è la possibilità di produrre i dispositivi tramite solution processing, ovvero depositando i vari strati partendo da soluzioni chimiche, tramite tecniche a basso costo tipiche delle tecnologie basate su materiali organici, come lo spin coating, la serigrafia o screen printing, il blade coating e lo spray coating.

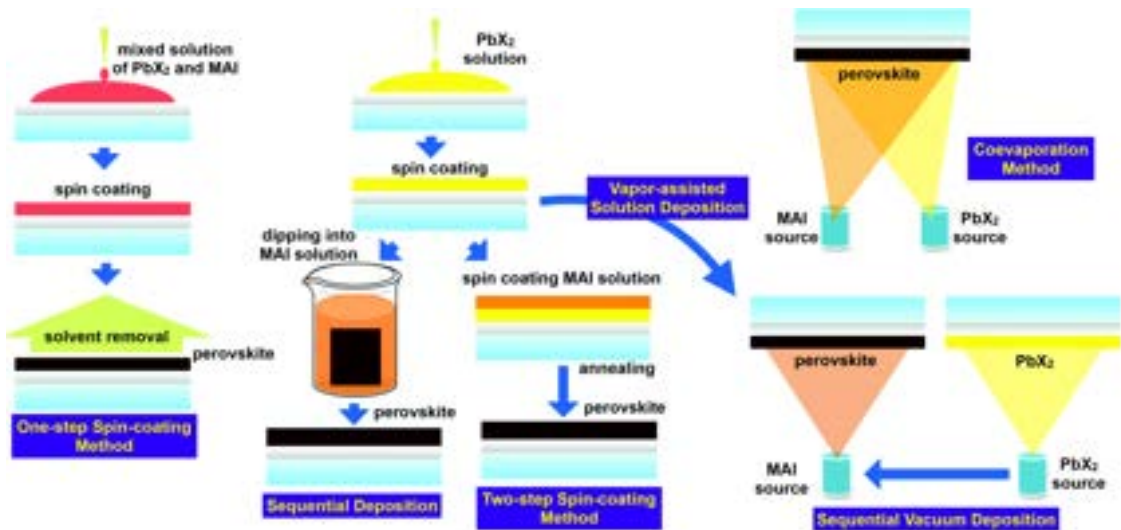


Figura 6: Differenti metodi per la fabbricazione dello strato attivo di perovskite

Il dispositivo completo infatti viene realizzato depositando i diversi strati in successione come mostrato in figura 7, utilizzando il metodo più appropriato per la deposizione del materiale di ciascuno strato. Le caratteristiche, in termini di qualità del film che si va a depositare, dipendono fortemente sia dal tipo di processo adottato, sia dalle condizioni ambientali in cui si svolge lo stesso (temperatura, umidità ed atmosfera circostante).

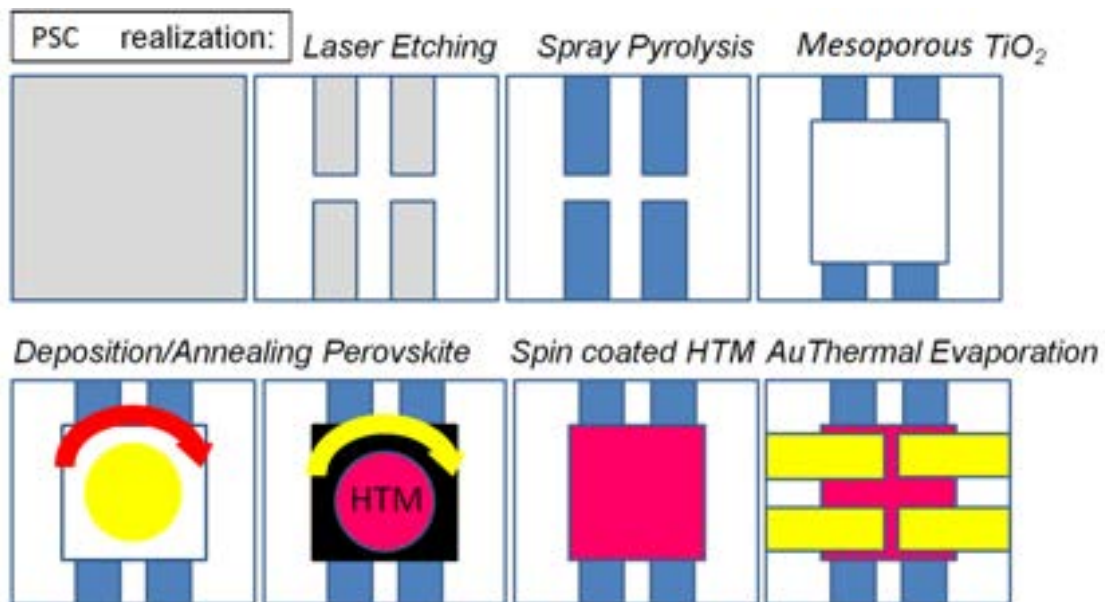


Figura 7: Schema riassuntivo dei passaggi di realizzazione di un dispositivo fotovoltaico a perovskite.

3 Procedura di realizzazione dei dispositivi

3.1 Preparazione dei substrati

La procedura di realizzazione dei dispositivi a perovskite comincia da un substrato di vetro delle dimensioni di un foglio A4 (210x297 millimetri) e di spessore 2.2 mm o 3 mm, sul quale è già presente uno strato di FTO (Fluorine doped Tin Oxide, SnO₂:F), che sarà il foto-anodo della cella solare. I substrati sono vetri Pilkington TEC 7, ciò significa che l'FTO presente su essi ha una resistenza al trasporto laterale di carica (*sheet resistance*) di circa 7 Ω/□. Tramite laser a neodimio ortovanadato (Nd:YVO₄), l'FTO viene selettivamente rimosso per isolare i contatti ed evitare effetti di *crossstalk* tra le celle: su ciascun substrato saranno realizzate 4 aree attive, dunque 4 celle elettricamente isolate tra loro. Il layout utilizzato è quello di figura 6. Una volta effettuata la rimozione dell'FTO in base al layout desiderato, sulla lastra di vetro vengono delimitati i bordi dei vari substrati, ciascuno di dimensioni 2.5x2.5 cm². Questa operazione viene realizzata mediante un LASER, a CO₂ prodotto dalla Universal Systems, che viene utilizzato anche per numerare i singoli campioni. Il passaggio finale della preparazione del substrato è costituito dalla pulizia del substrato di vetro, effettuata dopo il taglio della lastra di vetro in singoli campioni. Dopo una prima pulizia tramite detergente, i substrati vengono sottoposti a tre bagni ultrasonici con tre differenti solventi, nell'ordine: acetone (10 minuti), etanolo (5 minuti) e, quindi, 2-propanolo (10 minuti).

3.2 Strato compatto

Il primo strato che viene depositato in una struttura diretta è l'ETL. Il materiale impiegato per questa funzione è il TiO₂, per via della buona compatibilità dei livelli energetici di questo materiale con quelli della perovskite: la sua banda di conduzione è posta a -4.8 eV, consentendo il passaggio di elettroni, mentre la sua banda di valenza è a -7.2 eV, creando una barriera efficace per le lacune.

La deposizione di questo strato avviene per spray pirolisi, un processo ad alta temperatura (450°C) che consente la cristallizzazione della titania in forma di anatase, ovvero quella più adatta, in termini di mobilità elettronica e di livelli energetici per questa particolare applicazione. Risulta necessario, però impedire che questo materiale occupi tutta l'area del substrato, onde salvaguardare alcune zone ai bordi del campione che costituiranno, poi, il foto anodo del dispositivo; per questo motivo si procede alla deposizione tramite screen printing di una pasta d'argento nei punti che si desidera tenere liberi dal c-TiO₂, si procede quindi alla deposizione e, successivamente, i contatti verranno liberati tramite lift-off.

Il punto di partenza di questo processo è una soluzione contenente un precursore della titania, comunemente il Titanium(IV)diisopropoxide-bis-acetylacetonate, prodotta da Sigma-Aldrich e acetylacetone (ACAC) in etanolo. Tramite un aerografo la soluzione viene indirizzata in forma di aerosol sul substrato in temperatura; una volta direzionato il flusso sul campione l'elevata temperatura porta all'evaporazione del solvente e alla decomposizione del precursore, con la conseguente formazione dello strato di TiO₂ compatto, come schematicamente mostrato in figura 8.

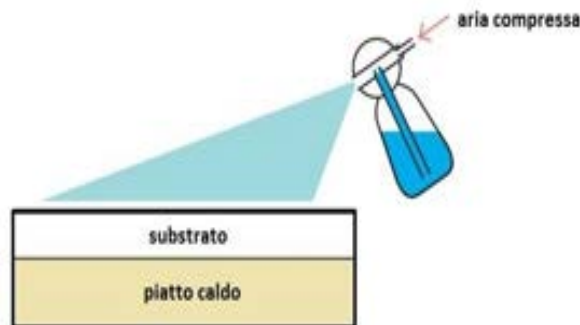
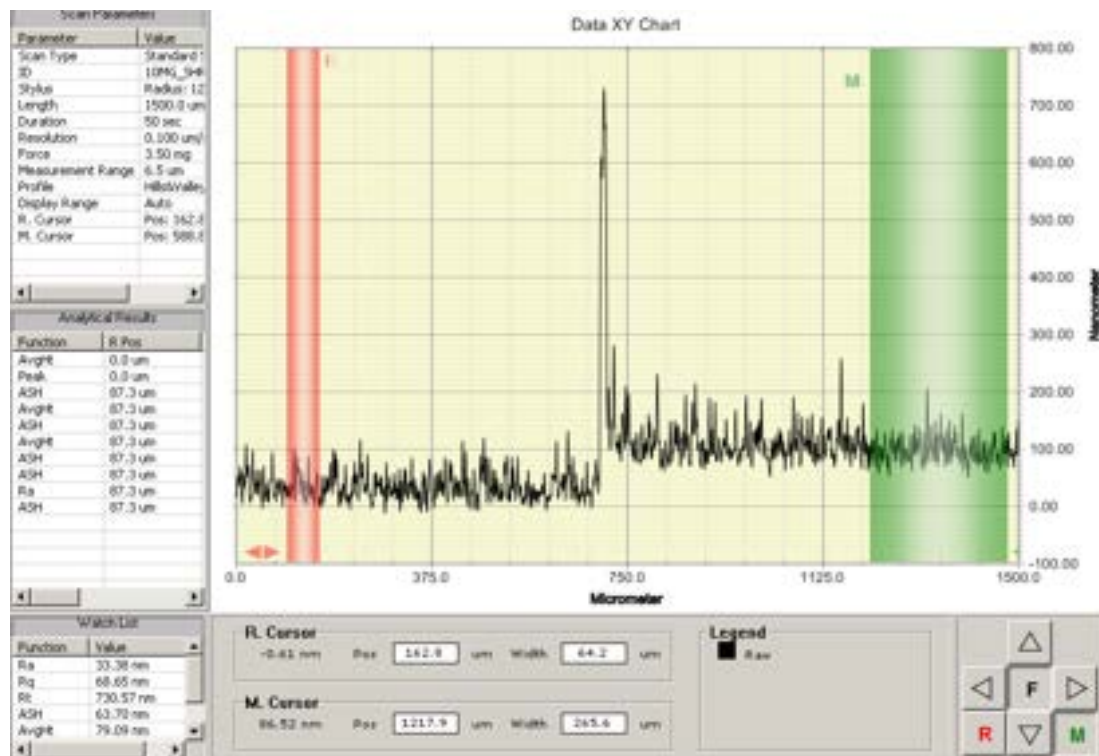


Figura 8: Schematizzazione della tecnica Spray pirolisi dello strato di c-TiO₂ su vetro FTO e relativa misura dello spessore ottenuta con il profilometro.

Lo spessore risultante dipende dal numero di cicli di spray e dalla velocità con la quale l'aerografo viene spostato durante la deposizione, perciò in caso di processo non automatizzato esiste una importante variabilità dello spessore ottenuto, che nel caso ideale dovrebbe essere prossimo ai 50 nm. Poiché questa operazione viene realizzata manualmente, lo spessore dello strato compatto presenta, comunque, una variabilità che dipende dall'operatore, tuttavia, la concentrazione della soluzione e i riferimenti utilizzati durante la procedura per determinare la distanza dall'hot plate, l'inclinazione dell'aerografo, il numero e la velocità delle passate e il tempo di attesa tra un'applicazione e l'altra sono stati ottimizzati per ottenere uno strato di c-TiO₂ spesso circa 50 nm. Ultimata la spray pirolisi, i campioni vengono riportati a temperatura ambiente ed è possibile procedere alla rimozione dell'argento per liberare i contatti. Per fare ciò si immerge parzialmente il substrato in una soluzione di acido cloridrico (HCl) in acqua di concentrazione 0.1 M, quanto basta per ricoprire soltanto le parti di argento, onde evitare che l'HCl possa rovinare la titania. L'acido favorisce il distacco dell'argento dall'FTO e la lamina viene rimossa con estrema semplicità. A questo punto è possibile verificare lo spessore dello strato ottenuto effettuando una misura con il profilometro (figura 8).

3.3 Strato mesoporoso

Lo strato mesoporoso consente di aumentare la superficie di contatto dello strato attivo con l'ETL, migliorando l'estrazione e quindi la corrente del dispositivo. Anche in questo caso si può ricorrere a più tecniche per la deposizione, ma quella da noi utilizzata è lo *spin coating* (vedi figura 9). Una dispersione di particelle di TiO_2 viene posta sul campione in rotazione (tenuto in posizione tramite un leggero vuoto) e si distribuisce uniformemente su tutta la superficie per effetto della forza centrifuga che agisce su di essa. Lo strato mesoporoso, deve successivamente subire un processo di sinterizzazione che consenta la cristallizzazione delle nanoparticelle e la formazione dei pori. Questo *sintering* avviene portando i substrati ad una temperatura di 450°C . La sinterizzazione è un processo termico necessario per portare alla saldatura delle varie particelle tra loro e solitamente viene realizzato a temperatura maggiore rispetto alla temperatura di fusione del materiale che si sta trattando. Tuttavia, in questo caso non si desidera una compattazione totale, ma solo una saldatura parziale, detta *necking*, delle particelle, mantenendo così la porosità necessaria al funzionamento ottimale del dispositivo

Lo strato mesoporoso di ossido di titanio (m-TiO_2) è realizzato mediante *spin coating* (figura 9). Una pasta commerciale di diossido di titanio della Dyesol (18-NRT) viene diluita con etanolo

ottenendo una soluzione con rapporto di diluizione in peso 1:5. Per ottenere tra i 150 nm e i 200 nm di spessore (figura 9) la soluzione ottenuta viene depositata sui substrati ponendo ciascun campione alla velocità di 1700 rpm per 20s. I campioni vengono, quindi, lasciati su un hot plate per una decina di minuti a 100°C per favorire l'evaporazione dei solventi definiti bassobollenti e, successivamente viene rimosso il materiale dalla zona dei contatti. Anche in questo caso è possibile misurare lo spessore dello strato depositato per verificare eventuali discostamenti dai valori desiderati. I campioni subiscono un processo di *sintering* alla temperatura di 450°C per 30 minuti, per favorire l'evaporazione dei solventi e dei binder della pasta e portare alla formazione dei pori. L'ultimo passaggio della rampa termica riporta i substrati alla temperatura 100°C , onde evitare infiltrazioni di vapore acqueo all'interno del mesoporoso.

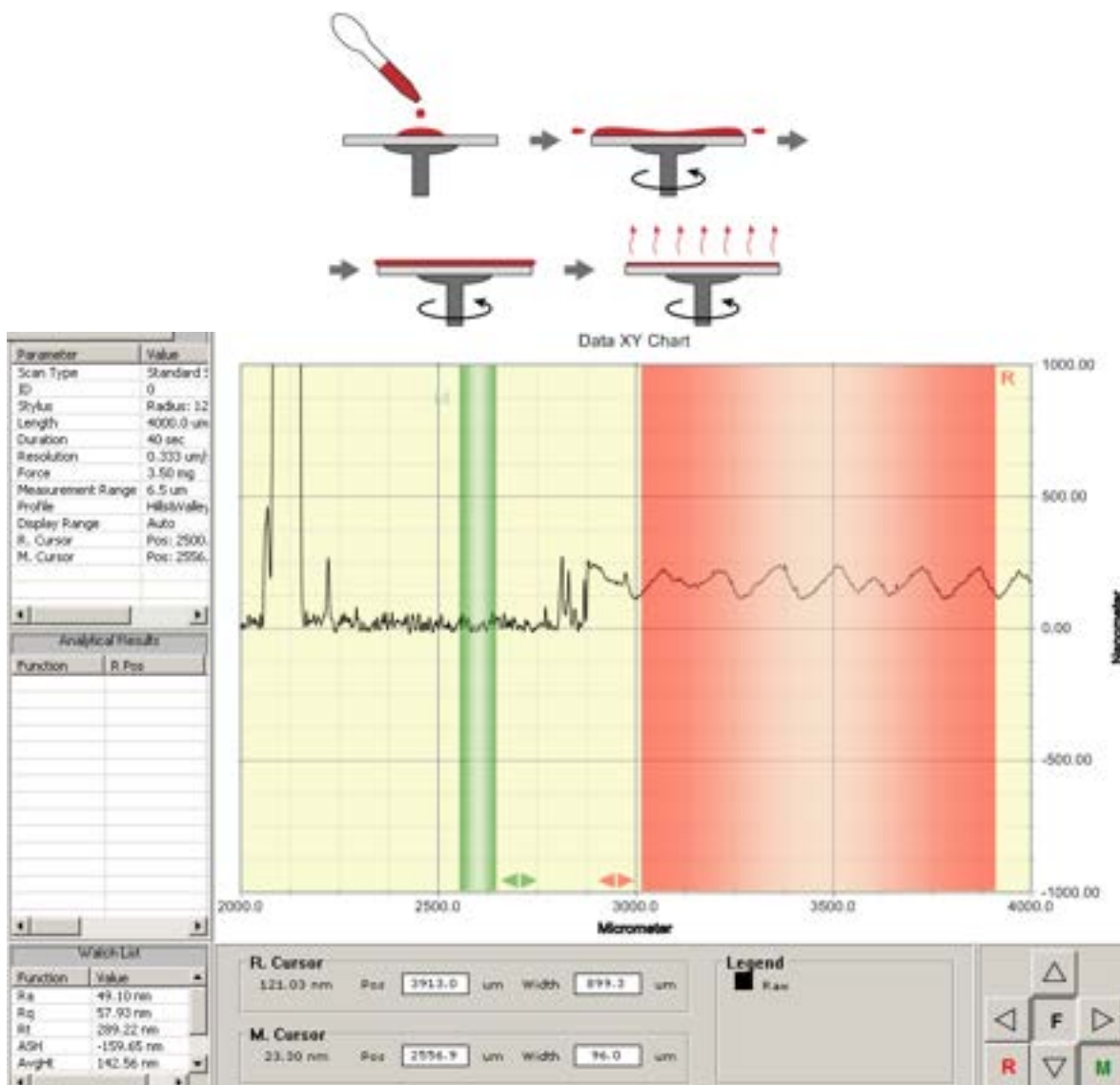


Figura 9 – Schema riassuntivo del processo di spin coating: 1) la soluzione del materiale che si vuole depositare viene posta sul campione; 2) il campione viene messo in rotazione e il materiale viene distribuito su tutta la superficie; 3) già dopo pochi secondi lo strato ha raggiunto una buona uniformità di distribuzione; 4) il solvente evapora lasciando soltanto il materiale desiderato.

3.4 Strato attivo

La formazione dello strato di perovskite può avvenire seguendo diverse metodologie, che possono essere distinte, in base ad una prima suddivisione in tecniche *single step* e *doppio step*. La *single step* è realizzata principalmente tramite *spin coating* e prevede la diretta deposizione di una soluzione di perovskite sul substrato, con un successivo passaggio di cristallizzazione mediante *annealing* in temperatura. La deposizione per doppio *step* invece, prevede una prima deposizione di PbI_2 (ioduro di piombo) e la successiva conversione con MAI (ioduro di metilammonio) per formare la perovskite ($MAPbI_3$) seguita anche essa da un processo di *annealing* in temperatura per favorire la cristallizzazione.

Quelle appena viste sono, però, solo linee generali per la deposizione della perovskite e, in realtà, le varianti di queste procedure sono molteplici, soprattutto per quanto concerne la doppio *step*. Infatti, la deposizione del PbI_2 può essere realizzata utilizzando diverse tecniche come *spin coating*, *blade coating* o evaporazione ed anche il secondo passaggio può essere fatto per *spin coating*, *dipping*, *dip coating* o evaporazione (*vacuum assisted deposition*) del MAI.

Il principale svantaggio della tecnica single step è dovuto alla bassa qualità della morfologia del film ottenuto, dovuta alla presenza di pinholes e difetti che riducono le prestazioni del dispositivo soprattutto in termini di V_{oc} e J_{sc} .

La tecnica a doppio step, d'altro canto, consente di ottenere una morfologia più uniforme e più riproducibile del film a perovskite.[12,13]

Nel nostro caso, viene allora scelto il metodo del doppio step per la realizzazione dello strato di perovskite, realizzando il primo step mediante spin coating di una soluzione a base di PbI_2 , depositata sullo strato mesoporoso.[14,15]

Ottenuto così il primo step, possiamo realizzare successivamente il film di perovskite (secondo step) in due diversi modi basati sull'utilizzo di soluzioni o di vapori. Nel primo caso avremo la double step "classica" dove la perovskite si formerà per dip coating, immergendo il substrato in una soluzione di ioduro di metilammonio (MAI) in 2-propanolo (IPA). Mentre nel secondo caso, usando una nuova tecnica da noi realizzata (Vacuum-vapor assisted solution processing (V-VASP))[16,17] di deposizione mediante vapore, si espone il substrato ai vapori di MAI e la perovskite crescerà senza l'uso di alcun solvente, né di atmosfera inerte, né impiego di alto vuoto.

3.5 Hole Transport Layer (HTL)

L'HTL è anche esso deposto per *spin coating* all'interno della *glove box*. Il processo è realizzato depositando 100 μ l di soluzione a 2000 rpm per 20 s direttamente sopra la perovskite. Pur non essendo particolarmente indicativo, si può capire se la soluzione è stata ben realizzata e se la deposizione è ben riuscita osservando il campione in seguito alla deposizione dello spiro-MeOTAD, esso deve risultare lucido e di colore viola in riflessione.

L'HTL è il responsabile dell'estrazione selettiva delle lacune e del blocco degli elettroni. La scelta del materiale segue le stesse regole già viste in precedenza per l'ETL, con la differenza che contrariamente a quando detto prima, stavolta deve esserci un buon allineamento tra la banda di valenza del materiale e della perovskite, mentre la banda di conduzione si deve trovare ad energie più vicine al livello di vuoto rispetto a quella del materiale attivo per poter garantire una barriera di potenziale che impedisca il passaggio di elettroni. La mancata selezione delle cariche comporterebbe un numero elevato di ricombinazioni presso il catodo del dispositivo. Tra le possibili alternative per la realizzazione dello strato di trasporto delle lacune, il più utilizzato è il 2,2',7,7'-Tetrakis(N,N-di-p-methoxyphenylamine)-9,9'-spirobifluorene, più semplicemente noto come spiro-MeOTAD.[18] Esso ha una LUMO di -3 eV e una HOMO di -5 eV, che gli consente di interfacciarsi bene sia con la perovskite, che con la funzione lavoro dell'oro (-5 eV).

La deposizione dello spiro-MeOTAD è solitamente realizzata per *spin coating*, ma è anche possibile farlo per *blade coating*. L'elemento essenziale nel realizzare questo strato è il doping del materiale per ottenere le proprietà di trasporto desiderate. Il drogaggio può essere portato avanti tramite l'aggiunta di 4-tert-butylpiridine (TBP) e sali di litio (Li-TFSI)[19] con successiva esposizione all'ossigeno per favorire l'ossidazione migliorando le caratteristiche di repulsione degli elettroni e estrazione delle lacune. Un'alternativa al doping mediante ossigeno è rappresentata dall'aggiunta di sali di cobalto (Co FK102) che sembrano aumentare anche la stabilità di questo materiale.[20] La soluzione di spiro-OMETAD prevede che la polvere del materiale (distribuita da Sigma-Aldrich o Lumtec) sia dissolta in clorobenzene con concentrazione di 72.526 mg/ml. Per il doping bisogna aggiungere:

- 26.77 μ l/ml di tert-butilpiridina (TBP)
- 16.61 μ l/ml di sali di litio (bis(trifluorometano) sulfonimide lithium salt (Li-TFSI))
- 7.2 μ l/ml di sali di cobalto (Co-FK102 o Co-FK209).

3.6 Evaporazione del contro elettrodo

Ai substrati vengono applicate delle maschere realizzate mediante LASER a CO_2 su PET: queste maschere serviranno per esporre le parti in cui andrà realizzato il contatto d'oro e proteggere il resto del substrato. La

deposizione del catodo avviene all'interno di un evaporatore, in cui viene realizzato un vuoto di circa 10^{-6} bar tramite una pompa rotativa (fino a 10^{-2} bar) e una pompa turbo molecolare. Raggiunto il livello di vuoto desiderato, un *controller* consente di regolare il ritmo di evaporazione e lo spessore ottenuto, misurato grazie a delle micro bilance al quarzo. Il *rate* di evaporazione iniziale viene impostato a 0.3 \AA/s (per i primi 10 nm) e successivamente a 1 \AA/s per i restanti 70 nm. Si comincia da un rate di evaporazione più basso per evitare che le particelle di oro possano giungere troppo rapidamente sul substrato e penetrare all'interno dell'HTM creando dei contatti diretti con la perovskite sottostante. I dispositivi completi, di area attiva 0.1 cm^2 , vengono rimossi dalla *glove box* e si provvede alla pulizia dei contatti da vari materiali che possono essersi accumulati durante le procedure di *spin coating*. Infine, della pasta conduttiva di argento viene applicata sui contatti stessi per agevolare la raccolta e proteggere i contatti in oro da usura.

4 Risultati e discussione

4.1 La tecnica V-VASP come metodo di deposizione dello strato di perovskite e sua ottimizzazione.

Come anticipato nel paragrafo 3.4 è stato sviluppato un nuovo metodo di deposizione dello strato attivo di perovskite chiamato vacuum-vapor assisted solution processing (V-VASP) basata sul metodo sviluppato da Chen e Hao[21] che ha il vantaggio di essere semplice ed economico e allo stesso tempo di non richiedere l'uso di un alto vuoto o di atmosfera inerte. Infatti la preparazione dello strato attivo avviene in aria utilizzando solo un basso vuoto per evitare la contaminazione con agenti atmosferici durante la formazione della perovskite. Dopo aver realizzato il substrato mesoscopico del dispositivo a perovskite, come descritto nelle sezioni precedenti, ha inizio la deposizione dello strato attivo. Il primo step consiste nello spinnare una soluzione di piombo ioduro (PbI_2 in N,N-dimethylformamide, 400 mg/ml riscaldata a 70°C) a 6000rpm per 10 secondi su ciascun dispositivo. Successivamente i substrati sono posti ad 80°C per 50 minuti e poi a 120°C per ulteriori 10 minuti, per rimuovere ogni traccia di solvente e guidare la cristallizzazione del materiale. Per ottenere la crescita della perovskite, i campioni sono quindi posti su un hot plate a 150°C per circa 30 minuti, circondati dalla polvere di MAI posta attorno a ciascun campione. Sia i campioni che la polvere sono mantenuti in vuoto, ottenuto ponendo su di essi una campana da vuoto di vetro collegata ad una pompa da vuoto. Il set-up utilizzato è mostrato in Figura 10. Il dispositivo viene ultimato depositando l'HTL, preparato come descritto nel paragrafo 3.5 e la deposizione avviene mediante la tecnica di spin coating a 2000rpm per 45 secondi in atmosfera inerte. Successivamente i campioni sono lasciati in aria durante una notte in un dessiccatore, prima di evaporare il contro elettrodo e poter così misurare le prestazioni del dispositivo. L'utilizzo di questa tecnica implica numerosi vantaggi, innanzitutto la qualità del film di perovskite è eccellente sia in termini di uniformità della copertura sia in termini di ridotta asperità

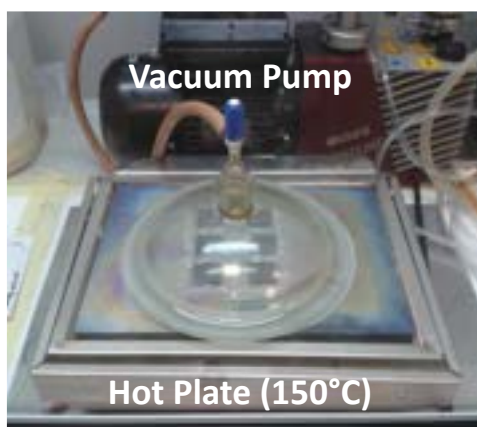


Figura 10: Set utilizzato per per la crescita della perovskite con la tecnica V-VASP.

della superficie, ma è rilevante anche notare che con questa tecnica si raggiunge la completa conversione dello strato di PbI_2 in perovskite. Tutto ciò, unito al fatto che il metodo è realizzato completamente con un set up davvero economico e l'intero processo è condotto in aria, rendono questa tecnica sicuramente interessante.

In figura 11 sono mostrati gli spettri XRD e le immagini AFM dei campioni realizzati con la procedura descritta precedentemente per due diversi tempi di annealing del PbI_2 : 1h e 2h. I substrati mostrano entrambi un colore marrone scuro uniforme, che testimonia l'avvenuta conversione del substrato di PbI_2 in perovskite. Le misure di XRD confermano la completa conversione, mostrando uno spettro privo dei tipici picchi del PbI_2 , mentre sono chiaramente visibili quelli principali relativi alla perovskite osservati a 14.08° , 28° and 32° , [14] inoltre l'ampiezza a mezza altezza del principale picco per $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ a $2\theta = 14.08^\circ$ è molto limitata, testimoniando una buona cristallinità del film e la presenza di pochi difetti. [22] Le immagini AFM mostrano inoltre sia che la forma dei grani di perovskite è regolare, sia che essi sono in contatto tra di loro, generando così un film piuttosto levigato dal momento che la rugosità misurata è approssimativamente di 30nm. Il requisito della bassa rugosità del film è una caratteristica importante per la realizzazione degli strati superiori che devono coprire uniformemente ed omogeneamente la perovskite che non deve entrare in contatto con il controlettrodo. Le immagini AFM (Figura 11) non sembrano mostrare significativi cambiamenti nella morfologia del film legati ai due differenti tempi di annealing, ma sia la V_{oc} che la J_{sc} diminuiscono drasticamente all'aumentare dei tempi, come riportato in tabella 1.

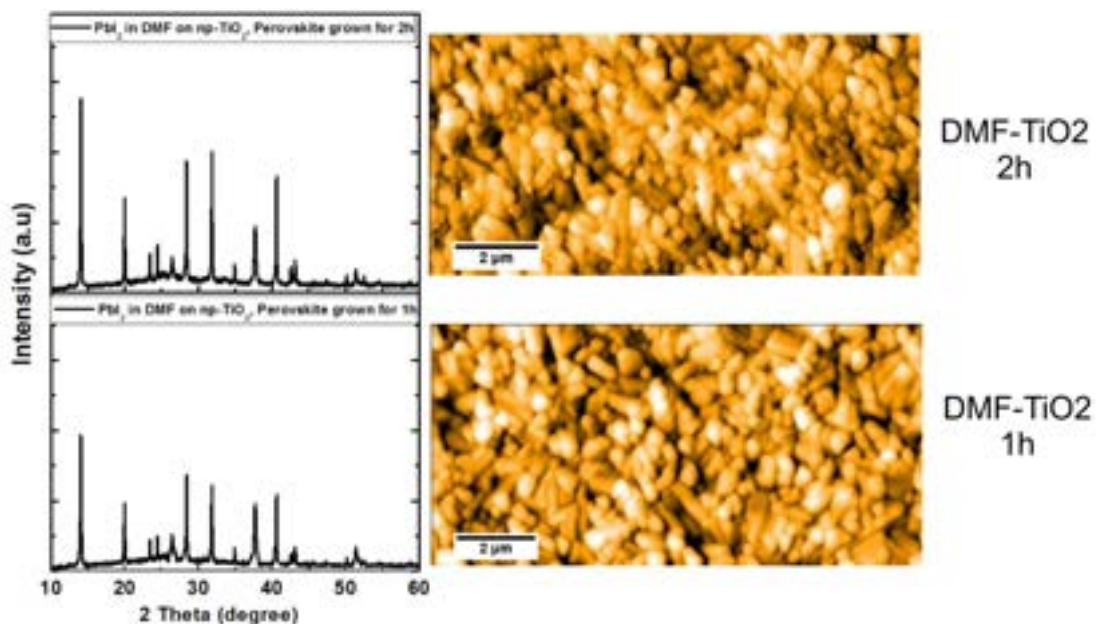


Figure 11: XRD pattern and AFM images of mesoporous structure. TiO_2 perovskite 1h, roughness 33 nm. TiO_2 perovskite 2h, rugosità 34 nm.

Tabella 1: Parametri elettrici delle celle realizzate variando il tempo di annealing della perovskite.

Tempo di crescita della perovskite	PCE media [%]	V_{oc} [mV]	J_{sc} [mA cm^{-2}]	Fill factor [%]	Migliore PCE [%]
1hr	9.1	920	17.2	63.5	10
2hr	3.3	880	12.1	56	5.97

A seguito dei risultati mostrati in precedenza ottenuti su struttura mesoscopica con procedimento di annealing del film di PbI_2 per un'ora, l'ottimizzazione della struttura del dispositivo è continuata con l'analisi dello spessore del layer di TiO_2 mesoporoso. In particolare, variando i parametri di spin (velocità e tempo di rotazione del campione) è possibile variare lo spessore e la morfologia del substrato mesoporoso. In figura 12 è riportato l'andamento dei valori di PCE media e la relativa barra di errore (6 dispositivi per tipologia) al variare dello spessore del film di TiO_2 mesoporoso. L'analisi ha mostrato come ad uno spessore di circa 150 nm corrispondano le migliori performance elettriche del dispositivo fotovoltaico completo, raggiungendo valori di picco di circa il 10.8%. In particolare, spessori dell'ordine dei 150 nm sono stati ottenuti impostando una velocità e un tempo di rotazione del substrato rispettivamente di 1700 rpm e 20 secondi.

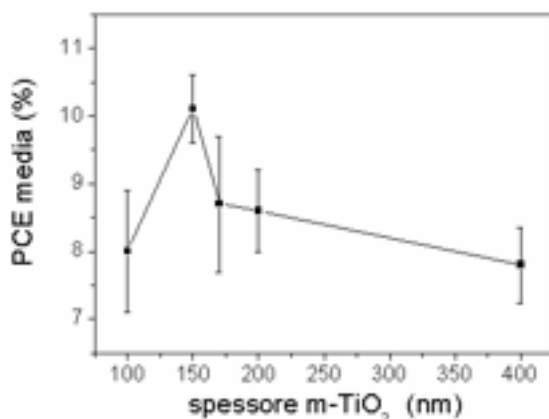


Fig.12: Andamento dell'efficienza media (6 dispositivi per ogni tipologia) in funzione dello spessore del layer di TiO_2 mesoporoso, ottenuti variando la velocità e il tempo di rotazione in fase di deposizione con tecnica spin-coating. Il layer attivo è qui realizzato con tecnica vacua in cui il substrato di PbI_2 è riscaldato per un'ora dopo la sua deposizione per spin-coating (6000 rpm, 10 secondi).

Scelti i parametri di deposizione del layer mesoporoso e definiti i parametri di deposizione e le tempistiche di annealing dei substrati di PbI_2 , si è proceduto con l'ottimizzazione dello spessore dell'HTM variando i parametri di spin. Le caratteristiche I-V dei dispositivi più performanti sono riportati in figura 14, mentre i parametri elettrici sono riportati in tabella 2. Si può osservare che riducendo la velocità di rotazione del campione durante la fase di spin e dunque aumentando lo spessore del layer risultante si ottiene un aumento della V_{oc} e dunque dell'efficienza (+17%).

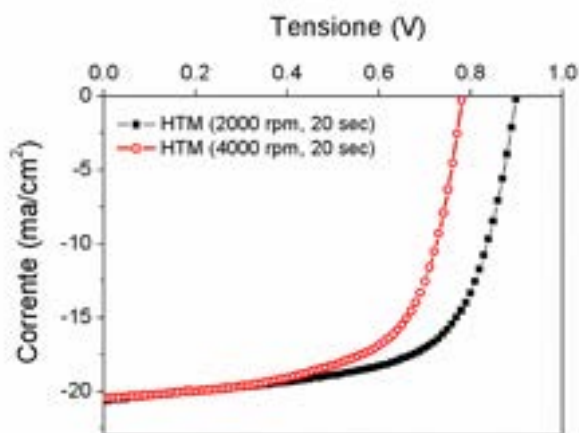


Fig. 13: Ottimizzazione dei parametri di deposizione del layer HTM: la curva nera è stata ottenuta spinnando il materiale con una velocità di 2000 rpm per 20 sec, mentre quella rossa utilizzando una velocità di 4000 rpm per 20 sec.

Tabella 2: Parametri elettrici estratti dalla curve corrente-tensione riportate in Fig.13

Parametri di spin dell'HTM	V_{oc} [mV]	J_{sc} [mA cm ⁻²]	Fill factor [%]	Migliore PCE [%]
4000rpm, 20 sec	780	20.4	63.9	10.2
2000 rpm, 20 sec	898	20.55	64.9	11.9

In ultimo si è proceduto all'ottimizzazione della soluzione di PbI_2 in DMF variandone la molarità. In particolare, sulla base di indicazioni fornite dalla letteratura esistente, sono state testate due diverse concentrazioni di PbI_2 in DMF: 400 mg/ml e 460 mg/ml. La diminuzione della concentrazione della soluzione di PbI_2 ha lo scopo di favorire l'evaporazione del solvente in fase di annealing post-deposizione e di favorire la penetrazione dei vapori di MAI in fase di conversione del film di PbI_2 in perovskite.

In figura 14 sono riportati le statistiche relative ai parametri elettrici di 12 dispositivi realizzati nello stesso batch utilizzando le due diverse molarità della soluzione di PbI_2 precedentemente indicate (6 dispositivi per ogni tipologia).

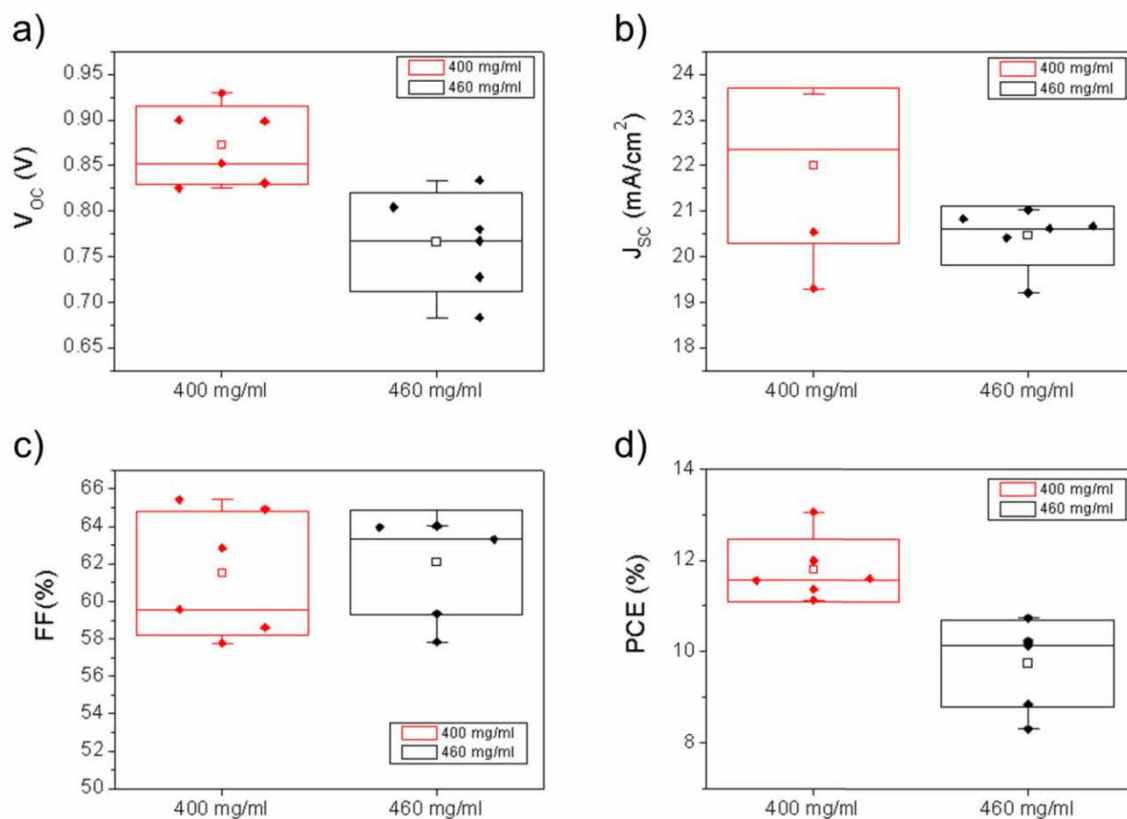


Fig. 14: Statistica dei parametri elettrici (V_{oc} , J_{sc} , FF e PCE rispettivamente nei pannelli a, b, c, d) estratti dalle curve di corrente-tensione (I-V) acquisite sotto Sun Simulator classe A per celle solari a perovskite realizzate con tecnica V-VASP. In particolare i risultati mostrati in rosso si riferiscono a dispositivi il cui layer attivo è stato realizzato depositando una soluzione di PbI_2 in DMF con concentrazione di 400 mg/ml mentre quelli in nero ad una concentrazione di 460 mg/ml. Tutti i dispositivi presentano una struttura mesoscopica (spessore del layer mesoporoso di circa 150nm) e il layer di PbI_2 è stato annealato per un'ora dopo la deposizione per spin-coating (6000rpm, 10 sec.).

In particolare la box rettangolare identifica la deviazione standard (SD) dei risultati mentre il quadrato vuoto ne indica il valore medio; sono inoltre indicati con una barra verticale i valori minimo e massimo ottenuti per la grandezza elettrica in esame. Dal grafico di Fig.14d è possibile notare come una ridotta concentrazione della soluzione di PbI_2 in DMF si rifletta in un aumento delle efficienze di conversione del dispositivo, ottenendo efficienze record del 13.05%. Il netto miglioramento della PCE è da imputarsi prevalentemente ad un aumento della V_{oc} del dispositivo (Fig. 14a), che suggerisce una migliore morfologia del layer di perovskite. Non si nota un effetto della concentrazione del PbI_2 sul FF del dispositivo dal momento che le principali cadute resistive avvengono nei layer trasportatori di carica (ETL e HTM) e ai contatti. Il sostanziale aumento dei valori di corrente di corto-circuito per ridotte concentrazioni di PbI_2 è dunque imputabile alla migliore morfologia del film attivo che riduce le perdite di carica per ricombinazione non radiativa e/o ad una migliore iniezione di carica all'interfaccia $mTiO_2$ /perovskite. In sintesi il processo di ottimizzazione condotto finora ha portato ad un complessivo aumento delle performance elettriche di circa il 120% (vedi tabella3) come mostrato in Fig.15.

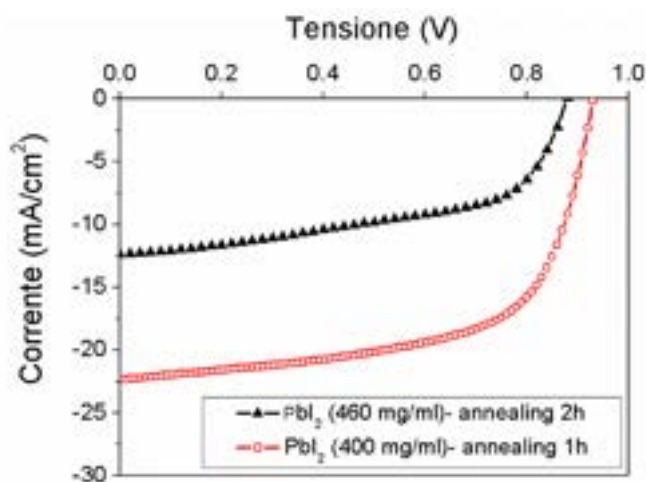


Fig.15: Curve I-V per i dispositivi più efficienti pre (curva nera) e post (curva rossa) ottimizzazione del layer di PbI_2 , realizzati con tecnica V-VASP. In particolare è stata ottimizzata la concentrazione della soluzione di PbI_2 (da 460 mg/ml a 400 mg/ml) e la durata del processo di annealing del layer di PbI_2 dopo la sua deposizione per spin-coating (6000 rpm, 20 sec) su substrato mesoporoso (spessore del layer di $mTiO_2$ di circa 150 nm).

Tabella 3: Parametri elettrici estratti dalla curve corrente-tensione riportate in Fig.14

Soluzione di PbI_2 e tempo di annealing	PCE media [%]	V_{oc} [mV]	J_{sc} [$mA\ cm^{-2}$]	Fill factor [%]	Migliore PCE [%]
460 mg/ml - 2hr	3.3	880	12.1	56	5.97
400 mg/ml - 1hr	11.85	930	22.35	62.84	13.06

4.2 *La tecnica double-step come metodo di deposizione dello strato di perovskite e sua ottimizzazione.*

Il successo delle PSC è strettamente legato ai notevoli sforzi fatti per migliorare la struttura del dispositivo, al fine di riuscire a controllare la crescita e la morfologia dello strato di perovskite, e allo stesso tempo per ingegnerizzare le interfacce tra i diversi strati costituenti la cella. [23–29]

Tra le molteplici strutture possibili per realizzare le PSC, quella più promettente da un punto di vista di alte efficienze di conversione è quella nota come "mesoscopica", che impiega un strato di TiO_2 mesoporoso (mTiO_2) di tipo n come strato adibito al trasporto degli elettroni posto al fotoelettrodo. La tipica architettura del dispositivo mesoscopico è costituita da: vetro / ossido di stagno drogato con fluoro (FTO) / TiO_2 compatto (cTiO_2) / mTiO_2 / perovskite / spiro-OMeTAD / oro. Per la deposizione dello strato attivo di perovskite esistono, come abbiamo detto nei precedenti paragrafi, numerosi possibili metodi[30] come la deposizione realizzata mediante processi in soluzione sia single step[31,32] che double step,[15,33] quella basata sulla tecnica vapour-vacuum[16,34,35] and la co-evaporazione dei precursori della perovskite in alto vuoto.[36–38]

Tuttavia è stato dimostrato in letteratura che la deposizione a doppio step, che consiste nel depositare lo strato di PbI_2 prima di immergere il substrato in una soluzione di metilammonio (MAI) in EtOH per ottenere il film perovskite [14,39,40] sia quella da preferire per la struttura mesoscopica.[41] Infatti si è visto che la presenza del substrato di titanio mesostrutturato[42] guida la formazione dei cristalli, fa sì che non avvengano corti circuiti tra il foto (PE) ed il contro (CE) elettrodo[43] e riduce l'isteresi nelle caratteristiche I-V. [13] Inoltre, questo metodo di deposizione garantisce una infiltrazione profonda della perovskite nelle strutture mesoscopiche del TiO_2 e permette di controllare con precisione la morfologia dell'overlayer di perovskite formata sulla sottostante perovskite mesostrutturata, consentendo quindi un notevole miglioramento dell'uniformità dello stato di perovskite[44] e di conseguenza l'aumento delle prestazioni del dispositivo finale.[41]

Malgrado il metodo di deposizione a doppio step della perovskite su strutture mesoscopiche consenta di raggiungere notevoli valori di PCE,[33,45,46] il record di efficienza (22%)[47] è ancora piuttosto distante dal limite teorico stimato attorno al 31%,[48] che si avvicina a quello di Shockley-Queisser (33%) ottenibile con le celle ad Arseniuro di Gallio (GaAs).[49]

Molteplici sono i fattori che influenzano negativamente le prestazioni dei dispositivi riducendone la PCE. Infatti, l'iniezione di carica all'interfaccia perovskite/layer di trasporto[50] risente negativamente delle perdite di carica dovute alle ricombinazioni che avvengono a queste interfacce. Inoltre un basso trasporto di carica negli strati trasportatori di elettroni (ETL)[51] e lacune (HTL)[52] limiterà fortemente la raccolta di carica agli elettrodi, con conseguente diminuzione della corrente di corto circuito (I_{sc}) e del fill factor (FF).[53–55]

Recentemente è stato trovato che per le celle solari a perovskite con piombo e triioduro di metilammonio (MAPI),[56] tra i possibili meccanismi di ricombinazione quelli che coinvolgono le interfacce TiO_2 /MAPI/HTM giocano un ruolo cruciale nel limitare la PCE.

In particolare, dovrebbero essere limitati i trasferimenti di carica dal MAPI alla banda di conduzione del HTM e/o gli stati trappola superficiali del TiO_2 ed anche i trasferimenti di carica dalla banda di conduzione del TiO_2 all' HTM e/o al MAPI.[57,58] In questo contesto, è possibile migliorare le proprietà di trasporto e di estrazione di carica all'interfaccia MAPI/ TiO_2 utilizzando un drogaggio dello strato mesoporoso del TiO_2 con un inchiostro a base di carbonio prima della deposizione della perovskite.[59] Inoltre, la possibilità di modificare l'interfaccia perovskite/ mTiO_2 permette di controllare con precisione la crescita e la morfologia dei cristalli di perovskite riducendo l'isteresi della curva I-V[59] e allo stesso tempo aumentando sia la qualità del film che la collezione di carica al foto-elettrodo.[42]

La tecnica double step da noi utilizzata per realizzare la perovskite, figura 16, prevede di depositare sul campione uno strato di ioduro di piombo PbI_2 , tramite spin coating, gocciolando 120 μl di soluzione. A questo segue una successiva fase di annealing ad 80 °C per 50 minuti e successivi 10 minuti a 120°C. A questo primo step, segue una seconda fase di immersione dei campioni in una soluzione di ioduro di metilammonio $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ per 15 minuti durante la quale si ha la formazione dello strato di perovskite

MAPbI₃. Successivamente viene fatto un rapido risciacquo dei campioni con un solvente (2-propanolo) che ha il compito di rendere la superficie dei substrati meno rugosa, infine questi vengono portati in temperatura per rimuovere i residui di solventi e delineare la morfologia del materiale.

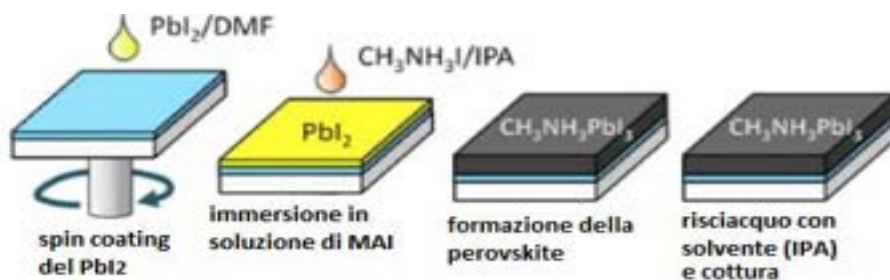


Fig.16: Schematizzazione tecnica double step

Nel dettaglio il processo inizia con la preparazione della soluzione del Pbl₂ realizzata disciogliendo 460mg/ml di polvere in *N,N*-Dimethylformamide (DMF). La soluzione viene lasciata a stirrare a 70°C per portare a dissoluzione completa la polvere di Pbl₂. Separatamente si prepara la soluzione di MAI disciogliendo 10 mg/ml di polvere in 2-propanolo anidro.

Come precedentemente descritto nella sezione relativa alla tecnica V-VASP, il dispositivo finale viene ultimato depositando l'HTL con sali di Co ottimizzato precedentemente ed infine il contatto di oro.

Differentemente da quanto accade per la tecnica V-VASP, quando la conversione del substrato di Pbl₂ in perovskite è ottenuta in soluzione, l'utilizzo di una concentrazione più alta per la soluzione di Pbl₂ in DMF ha il vantaggio di aumentare l'assorbimento del layer attivo con conseguente aumento della corrente di corto circuito. Studi di letteratura hanno mostrato come una concentrazione di 460 mg/ml sia il giusto compromesso fra un consistente assorbimento della radiazione luminosa da parte del layer di perovskite e una efficace penetrazione del MAI nel reticolo del layer di Pbl₂, mediata dal solvente. L'ottimizzazione del primo step è stata dunque focalizzata sull'ottimizzazione della soluzione di Pbl₂ in termini di materiali precursori e sul post-processing del substrato depositato.

Tutti i dispositivi realizzati impiegano la struttura mesoporosa con spessore del layer di mesoporoso ottimizzato di 150 nm. I parametri di spin del Pbl₂ (6000 rpm, 10 sec) sono stati mantenuti costanti mentre la soluzione spinnata è stata ottimizzata attraverso esperimenti successivi. Per prima cosa sono state testate due diverse polveri di Pbl₂ fornite rispettivamente dalla Sigma Aldrich e dalla TCI (disciolte in DMF con una concentrazione di 460 mg/ml). I due precursori differiscono per la purezza del materiale di partenza (polvere Sigma 99.9%; polvere TCI 98%).

Come suggerito da letteratura, dopo la deposizione per spin-coating della soluzione di Pbl₂ i substrati vengono annealati (con la stessa procedura descritta in precedenza per la tecnica vacuum) e poi, una volta freddati, immersi repentinamente in una soluzione di MAI in 2-propanolo con concentrazione di 10 mg/ml, per 15 minuti. Una volta ottenuta la conversione della perovskite, i campioni sono risciacquati depositando per spin-coating (3500 rpm, 15 min) 150 µl di 2-propanolo sul film attivo con l'obiettivo di planarizzare la superficie attiva dissolvendo l'eccesso di overlayer di perovskite. Infine viene depositato il layer di spiro-MeOTAD per spin-coating; la soluzione è drogata con cobalto e i parametri di spin impostati a 2000 rpm per 20 secondi come da ottimizzazione condotta per dispositivi realizzati con tecnica V-VASP e riportata nel paragrafo 4.1.

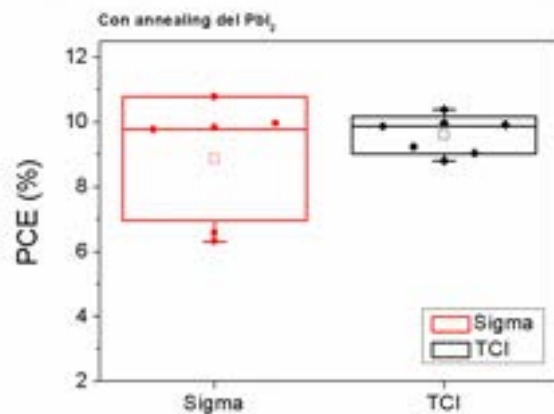


Fig.17: Valori di PCE ottenuti per dispositivi a perovskite realizzati con metodologia di deposizione standard doppio step in soluzione, variando le polveri precursori di PbI₂ che vengono fornite da due diverse ditte (Sigma Aldrich in rosso, TCI in nero). Le box indicano la SD dei risultati mentre il quadrato vuoto il valore medio.

In figura 17 è riportata la statistica delle efficienze ottenute per dispositivi realizzati impiegando polvere di PbI₂ fornita dalla Sigma Aldrich (in rosso) o dalla TCI (in nero). La dispersione dei risultati evidenzia una maggiore uniformità quando viene impiegata la polvere della TCI come precursore anche se, in termini di valori massimi di PCE, i due precursori sembrano equivalersi. Nei successivi esperimenti sono stati dunque mantenuti entrambi i precursori. Le efficienze massime raggiunte senza ulteriori ottimizzazioni si attestano attorno all'11% ma sono ulteriormente migliorabili andando ad agire sul trattamento di annealing del layer di PbI₂ dopo la deposizione per spin-coating. Infatti, se da una parte la rimozione del solvente aiuta la cristallizzazione del layer di PbI₂, dall'altra lo rende più compatto andando a rendere più difficile la penetrazione del MAI nella successiva fase di immersione. Quindi è stato realizzato un batch di campioni utilizzando entrambi i precursori di PbI₂ e confrontandone le prestazioni ottenute immergendo direttamente il substrato di PbI₂ nella soluzione di MAI dopo la deposizione o alternativamente annealandolo per un'ora prima dell'immersione.

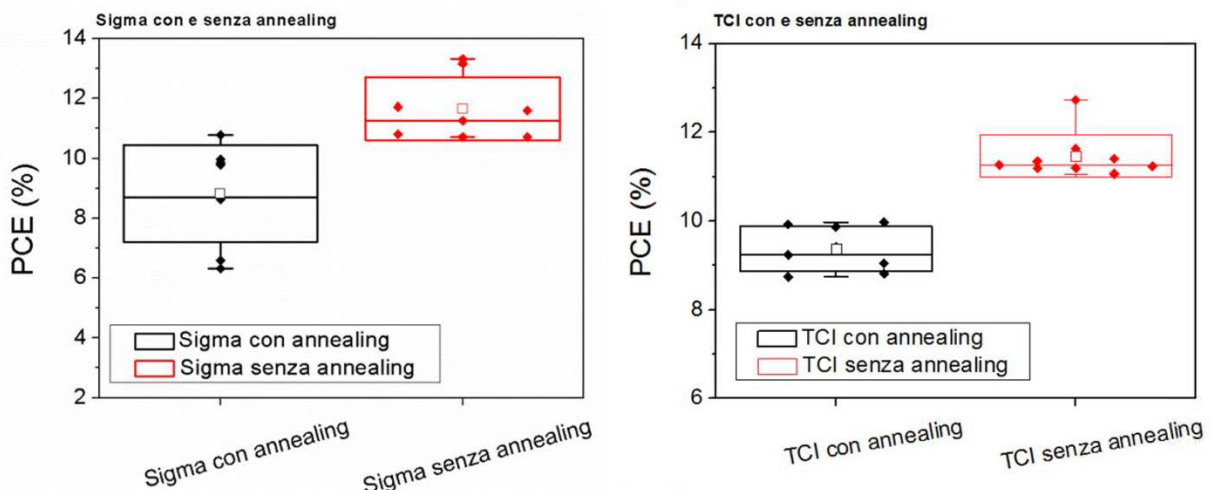


Fig.18: Valori di PCE ottenuti su dispositivi doppio step con (in nero) o senza (in rosso) trattamento di annealing del substrato di PbI₂ prima del secondo step di immersione nella soluzione di MAI. In particolare i dispositivi relativi ai valori riportati nel grafico di sinistra sono stati realizzati utilizzando come precursore la polvere di PbI₂ della Sigma Aldrich mentre il grafico di destra si riferisce a dispositivi che impiegano come precursore la polvere di PbI₂ fornita dalla TCI.

Come atteso, l'immersione immediata dei substrati dopo la deposizione del PbI_2 ha portato ad un incremento delle performance per entrambi i precursori raggiungendo efficienze record del 13.3% e del 12.7% per il precursore Sigma e TCI rispettivamente.

Un'ulteriore ottimizzazione ha riguardato l'introduzione di una piccola quantità (76 μ l per ml) di dimetilsolfossido (DMSO) nella soluzione di PbI_2 in DMF. Infatti la soluzione solitamente utilizzata è saturata (460 mg/ml) e ha bisogno di essere costantemente riscaldata per evitare la formazione di precipitato. Va quindi mantenuta e spinnata calda (sopra i 70°C) e le procedure di deposizione devono essere necessariamente rapide per evitare il raffreddamento della soluzione. Con il DMSO è possibile invece evitare la formazione di precipitato nella soluzione anche in assenza di riscaldamento. Ovviamente l'aggiunta di questo solvente a più alta temperatura di ebollizione influirà sulla morfologia finale del film di PbI_2 e sulle tempistiche di conversione nella fase di immersione del substrato nella soluzione di MAI che in questo caso risultano essere più lunghe (circa 20 minuti).

I risultati mostrati di seguito in Fig.19 mostrano le statistiche di efficienza per dispositivi realizzati impiegando alternativamente entrambe le polveri di PbI_2 (Sigma e TCI) e aggiungendo alla soluzione standard in DMF 76 μ l di DMSO.

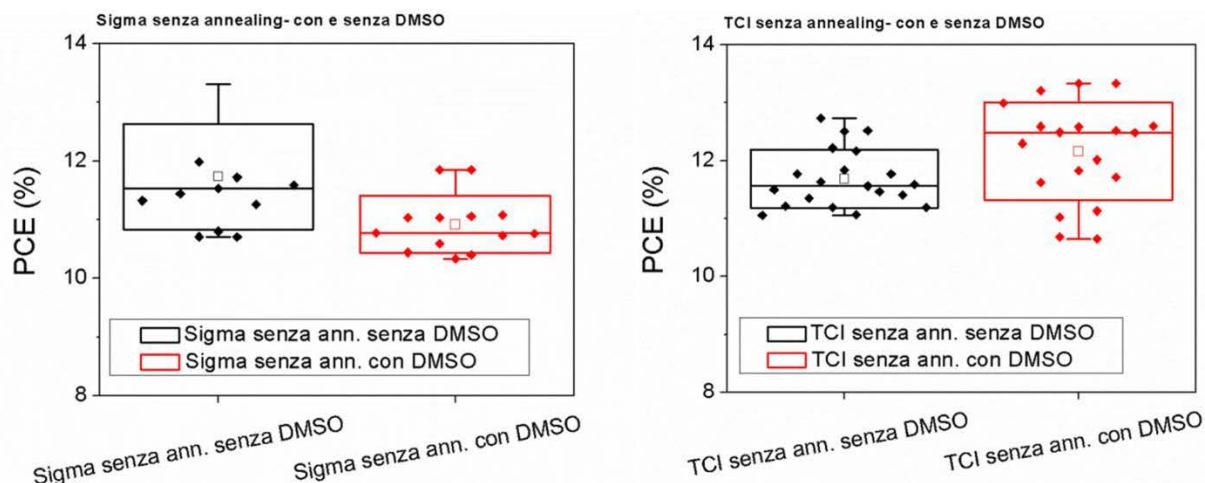


Fig.19: Valori di PCE ottenuti impiegando come precursori la polvere di PbI_2 fornita dalla Sigma Aldrich (grafico di sinistra) e dalla TCI (grafico di destra) e alternativamente inserendo (in rosso) o non inserendo (in nero) 76 μ l di DMSO per ogni ml di soluzione di PbI_2 in DMF. Tutti i substrati di PbI_2 non sono stati annealati dopo la deposizione e sono stati immediatamente immersi nella soluzione di MAI.

In particolare i risultati hanno mostrato un miglioramento delle performance con l'introduzione del DMSO per i dispositivi realizzati utilizzando la polvere di PbI_2 della TCI. Al contrario i dispositivi realizzati utilizzando la polvere di PbI_2 fornita dalla Sigma Aldrich hanno mostrato una lieve diminuzione delle efficienze con l'aggiunta di DMSO. I risultati ottenuti dettano così metodologie diverse per i due precursori utilizzati. Quando si sceglie di utilizzare il precursore di PbI_2 fornito dalla Sigma Aldrich, la soluzione deve essere preparata disciogliendo la polvere solo in DMF mentre quando si utilizza il precursore della TCI è buona norma aggiungere anche l'aggiunta di 76 μ l di DMSO per ogni ml di soluzione. Infine in figura 20 sono riportate le caratteristiche I-V dei dispositivi più performanti ottenuti con le metodologie ottimizzate per entrambi i precursori, mentre in tabella 4 sono riportate i parametri elettrici estratti dalle curve di Fig.20.

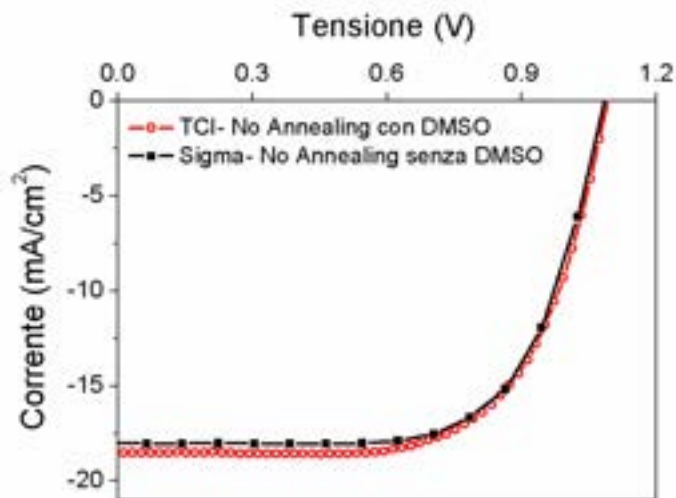


Fig.20: Curve I-V per i dispositivi più performanti realizzati con le procedure ottimizzate per i rispettivi precursori PbI_2 forniti dalla Sigma Aldrich (curva in nero) e dalla TCI (curva in rosso).

Tabella4: Parametri elettrici estratti dalle caratteristiche I-V dei dispositivi più performanti con le procedure ottimizzate per i rispettivi precursori PbI_2 forniti dalla Sigma Aldrich e dalla TCI.

PbI_2 precursore e trattamento post deposizione	PCE media [%]	V_{oc} [mV]	J_{sc} [$mA\ cm^{-2}$]	Fill factor [%]	Migliore PCE [%]
Precursore Sigma-Aldrich- No DMSO-No annealing-	11.72	1084	17.95	68.4	13.3
Precursore TCI- 76 μ l/ml DMSO- No annealing	12.13	1093	18.48	66.0	13.3

L'ottimizzazione condotta sul layer di PbI_2 della struttura doppio step ha portato ad efficienze massime di circa il 13.3%. Ulteriori ottimizzazioni sono possibili modificando la composizione del layer mesoporoso come descritto di seguito.

OTTIMIZZAZIONE DEL LAYER DI MESOPOROSO

E' possibile ottenere una ulteriore ottimizzazione del dispositivo doppio step del TiO_2 mesoporoso in descritta nel paragrafo 3.3 utilizzando come dopante una soluzione a base di carbonio.

I risultati mostrati in Fig. 21 riportano le statistiche relative ai parametri elettrici (V_{oc} , J_{sc} , FF e PCE) di 12 dispositivi realizzati nello stesso batch, metà dei quali hanno il substrato mesoporoso drogato.

In particolare la box rettangolare identifica la deviazione standard (SD) dei risultati mentre il quadrato vuoto ne indica il valore medio; sono inoltre indicati con una barra verticale i valori minimo e massimo ottenuti per la grandezza elettrica in esame.

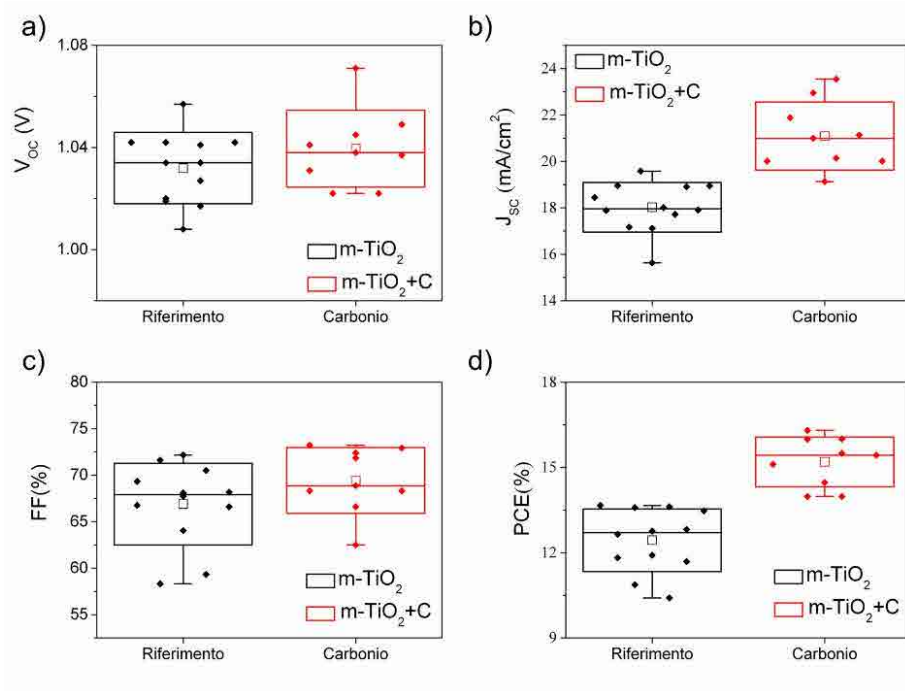


Fig. 21: Statistica dei parametri elettrici (V_{oc} , J_{sc} , FF e PCE rispettivamente nei pannelli a, b, c, d) estratti dalle curve di corrente-tensione (I-V) acquisite sotto Sun Simulator classe A per celle solari a perovskite realizzate con tecnica double step. In particolare i risultati mostrati in rosso si riferiscono a dispositivi in cui il layer di m-TiO₂ è stato drogato con una soluzione a base di carbonio, mentre quelle in nero sono riferiti ai dispositivi di riferimento. Le box rappresentano la deviazione standard dei risultati calcolata su nove dispositivi per tipologia.

I dispositivi che impiegano soluzioni di mesoporoso con l'aggiunta del carbonio hanno mostrato un incremento significativo dei valori di PCE, raggiungendo efficienze medie del 15.2% ed efficienza massima del 16.3%. L'incremento delle prestazioni è da imputarsi alla riduzione degli stati di trappola elettronici e dunque a ricombinazioni di carica indesiderate risultando in una incrementata collezione di carica agli elettrodi. In figura 22 è mostrato il confronto tra le due caratteristiche I-V dei dispositivi più performanti ottenute prima e dopo il processo di ottimizzazione che ha portato ad un complessivo aumento delle performance elettriche di circa il 19.3% (vedi tabella5).

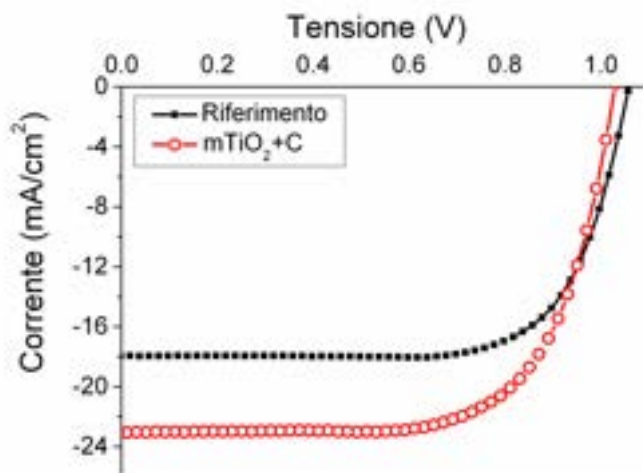


Fig.22: Curve I-V per i dispositivi più performanti realizzati impiegando una soluzione di mesoporoso standard precedentemente ottimizzata (curva in nero) e con l'aggiunta del carbonio come drogante (curva in rosso).

Tabella 5: Parametri elettrici estratti dalle caratteristiche I-V dei dispositivi più performanti drogati con carbonio e senza drogaggio dello strato di TiO₂ mesoporoso.

Drogaggio layer m-TiO ₂ con inchiostro a base di carbonio	PCE media [%]	V _{oc} [mV]	J _{sc} [mA cm ⁻²]	Fill factor [%]	Migliore PCE [%]
No doping-	12.4	1057	17.9	72.2	13.6
Doping con carbonio	15.2	1031	22.9	68.9	16.3

5 Conclusioni

Il presente lavoro ha mostrato l'ottimizzazione di celle solari a perovskiti con struttura mesoporosa in cui il layer attivo è realizzato con tecnica di deposizione doppio step. In particolare sono state analizzate due differenti tecniche per ottenere la conversione della perovskite: in fase vapore (tecnica V-VASP) o in fase liquida (doppio step convenzionale con dip-coating). L'ottimizzazione del primo step di deposizione riguardante la crescita del layer di PbI₂ è stata specificatamente condotta per le due tecniche in esame. Il layer di TiO₂ mesoporoso è stato ottimizzato sia in spessore che nella composizione depositando un layer di TiO₂ drogato con un inchiostro a base di carbonio mentre il layer di spiro-MeOTAD è stato ottimizzato in spessore e reso più stabile con l'aggiunta di sali di cobalto. Le due tecniche ottimizzate permettono entrambe di raggiungere efficienze superiori al 13%. In particolare, la tecnica V-VASP ha permesso la realizzazione di celle con efficienza massima del 13.3% grazie alla eccezionale planarità del layer di perovskite mentre la doppio step per dip-coating ha raggiunto efficienze dell'ordine del 13.5%. Ulteriore miglioramento delle prestazioni è stato ottenuto utilizzando un layer di mesoporoso drogato con un inchiostro a base di carbonio raggiungendo efficienze medie ragguardevoli dell'ordine del 15.2% con efficienze di picco del 16.3%. Anche le efficienze del dispositivo realizzato con tecnica V-VASP potrebbero verosimilmente raggiungere valori superiori al 15% con l'introduzione del doping con carbonio del TiO₂ mesoporoso e escludendo lo step di annealing del substrato di PbI₂ prima della sua esposizione ai vapori di MAI.

6 Riferimenti bibliografici

- [1] K. Masuko, M. Shigematsu, T. Hashiguchi, D. Fujishima, M. Kai, N. Yoshimura, et al., Achievement of More Than 25 % Conversion Heterojunction Solar Cell, IEEE J. Photovoltaics. 4 (2014) 1433–1435. doi:10.1109/JPHOTOV.2014.2352151.
- [2] A. Richter, M. Hermle, S.W. Glunz, Reassessment of the limiting efficiency for crystalline silicon solar cells, IEEE J. Photovoltaics. 3 (2013) 1184–1191. doi:10.1109/JPHOTOV.2013.2270351.
- [3] Best Research-cell efficiencies, (n.d.) http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.j.
- [4] S.D. Stranks, G.E. Eperon, G. Grancini, C. Menelaou, M.J.P. Alcocer, T. Leijtens, et al., Electron-Hole Diffusion Lengths Exceeding 1 Micrometer in an Organometal Trihalide Perovskite Absorber, Science (80-.). 342 (2013) 341–344. doi:10.1126/science.1243982.
- [5] G. Xing, N. Mathews, S. Sun, S.S. Lim, Y.M. Lam, M. Gratzel, et al., Long-Range Balanced Electron- and Hole-Transport Lengths in Organic-Inorganic CH₃NH₃PbI₃, Science (80-.). 342 (2013) 344–347. doi:10.1126/science.1243167.
- [6] E. Edri, S. Kirmayer, A. Henning, S. Mukhopadhyay, K. Gartsman, Y. Rosenwaks, et al., Why Lead Methylammonium Tri-Iodide Perovskite-Based Solar Cells Require a Mesoporous Electron Transporting Scaffold (but Not Necessarily a Hole Conductor), Nano Lett. 14 (2014) 1000–1004. doi:10.1021/nl404454h.
- [7] J.H. Noh, S.H. Im, J.H. Heo, T.N. Mandal, S. Il Seok, Chemical Management for Colorful, Efficient, and Stable Inorganic – Organic Hybrid Nanostructured Solar Cells, Nano Lett. 13 (2013) 1764–1769. doi:dx.doi.org/10.1021/nl400349b.

- [8] G.E. Eperon, S.D. Stranks, C. Menelaou, M.B. Johnston, L.M. Herz, H.J. Snaith, Supplementary information Formamidinium of Formamidinium lead trihalide: a broadly tunable perovskite for efficient planar heterojunction solar cells, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 982. doi:10.1039/c3ee43822h.
- [9] S. De Wolf, J. Holovsky, S. Moon, P. Löper, B. Niesen, F. Haug, et al., Organometallic Halide Perovskites : Sharp Optical Absorption Edge and its Relation to Photovoltaic Performance, *J. Phys. Chem. Lett.* 5 (2014) 1035–1039. doi:10.1021/jz500279b.
- [10] H.-S. Kim, C.-R. Lee, I.-H. Jang, W.-K. Kang, N.-G. Park, Effect of overlayer thickness of hole transport material on photovoltaic performance in solid-state dye-sensitized solar cell, *Bull. Korean Chem. Soc.* 33 (2012) 671.
- [11] E.J. Juarez-Perez, M. Wußler, F. Fabregat-Santiago, K. Lakus-Wollny, E. Mankel, T. Mayer, et al., Role of the selective contacts in the performance of lead halide perovskite solar cells, *J. Phys. Chem. Lett.* 5 (2014) 680–685. doi:10.1021/jz500059v.
- [12] Y. Ma, L. Zheng, Y.-H. Chung, S. Chu, L. Xiao, Z. Chen, et al., A highly efficient mesoscopic solar cell based on CH₃NH₃PbI₃-xCl_x fabricated via sequential solution deposition., *Chem. Commun.* (2014) 5–8. doi:10.1039/c4cc01962h.
- [13] H.S. Kim, N.G. Park, Parameters affecting I-V hysteresis of CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells: Effects of perovskite crystal size and mesoporous TiO₂ layer, *J. Phys. Chem. Lett.* 5 (2014) 2927–2934. doi:10.1021/jz501392m.
- [14] J. Burschka, N. Pellet, S.-J. Moon, R. Humphry-Baker, P. Gao, M.K. Nazeeruddin, et al., Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells., *Nature.* 499 (2013) 316–320. doi:10.1038/nature12340.
- [15] B. Dongqin, f H. Lei, B. Gerrit, Y. Lei, M.J.J. Erik, H. Anders, Using two-step deposition technique to prepare perovskite (CH₃NH₃PbI₃) for thin film solar cells based on ZrO₂ and TiO₂ mesostructures, *RSC Adv.* 3 (2013) 18762–18766. doi:10.1039/C3RA43228A.
- [16] S. Casaluci, L. Cinà, A. Pockett, P.S. Kubiak, R.G. Niemann, A. Reale, et al., A simple approach for the fabrication of perovskite solar cells in air, *J. Power Sources.* 297 (2015) 504–510. doi:10.1016/j.jpowsour.2015.08.010.
- [17] A. Agresti, S. Pescetelli, S. Casaluci, A.S.C. Realization, High Efficient Perovskite Solar Cells by Employing Zinc-Phthalocyanine as Hole Transporting Layer, in: *IEEE Int. Conf. Nanotechnol.*, Rome, Italy, 2015: pp. 732–735.
- [18] H.-S. Kim, C.-R. Lee, J.-H. Im, K.-B. Lee, T. Moehl, A. Marchioro, et al., Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%., *Sci. Rep.* 2 (2012) 591. doi:10.1038/srep00591.
- [19] A. Abate, T. Leijtens, S. Pathak, J. Teuscher, R. Avolio, M.E. Errico, et al., Lithium salts as “redox active” p-type dopants for organic semiconductors and their impact in solid-state dye-sensitized solar cells, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 2572–2579. doi:10.1039/c2cp44397j.
- [20] J. Burschka, A. Dualeh, F. Kessler, E. Baranoff, N.-L. Cevey-Ha, C. Yi, et al., Tris(2-(1H-pyrazol-1-yl)pyridine)cobalt(III) as p-type dopant for organic semiconductors and its application in highly efficient solid-state dye-sensitized solar cells., *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 18042–5. doi:10.1021/ja207367t.
- [21] Q. Chen, H. Zhou, Z. Hong, S. Luo, H.S. Duan, H.H. Wang, et al., Planar heterojunction perovskite solar cells via vapor-assisted solution process, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 622–625. doi:10.1021/ja411509g.
- [22] R. Sharma, D. Bisen, U. Shukla, B. Sharma, X-ray diffraction: a powerful method of characterizing nanomaterials, *Recent Res. Sci. Technol.* 4 (2012).
- [23] W.-J. Yin, J.-H. Yang, J. Kang, Y. Yan, S.-H. Wei, Halide Perovskite Materials for Solar Cells: A Theoretical Review, *J. M.* 3 (2015) 8926–8942.
- [24] S. Luo, W.A. Daoud, Recent progress in organic – inorganic halide perovskite solar cells : mechanisms and material, *J. Mater. Chem. A Mater. Energy Sustain.* 3 (2015) 8992–9010. doi:10.1039/c4ta04953e.

- [25] S.D. Stranks, H.J. Snaith, Metal-halide perovskites for photovoltaic and light-emitting devices, *Nat. Nanotechnol.* 10 (2015) 391–402. doi:10.1038/nnano.2015.90.
- [26] N.G. Park, Perovskite solar cells: An emerging photovoltaic technology, *Mater. Today.* 18 (2015) 65–72. doi:10.1016/j.mattod.2014.07.007.
- [27] T. Song, Q. Chen, H.H.-P. Zhou, C. Jiang, H.-H. Wang, Y. (Michael) Yang, et al., Perovskite solar cells: film formation and properties, *J. Mater. Chem. A.* 3 (2015) 9032–9050. doi:10.1039/C4TA05246C.
- [28] P.P. Boix, K. Nonomura, N. Mathews, S.G. Mhaisalkar, Current progress and future perspectives for organic/inorganic perovskite solar cells, *Mater. Today.* 17 (2014) 16–23. doi:10.1016/j.mattod.2013.12.002.
- [29] T. Salim, S. Sun, Y. Abe, A. Krishna, A.C. Grimsdale, Y.M. Lam, Perovskite-based solar cells: impact of morphology and device architecture on device performance, *J. Mater. Chem. A Mater. Energy Sustain.* 3 (2015) 8943–8969. doi:10.1039/c4ta05226a.
- [30] N.-G. Park, Crystal Growth Engineering for High Efficiency Perovskite Solar Cells, *CrystEngComm.* (2016). doi:10.1039/C6CE00813E.
- [31] C.-H. Chiang, C.-W. Lin, C.-G. Wu, One-step Fabrication of Mixed-Halide Perovskite Film for High-efficiency Inverted Solar cell and Module, *J. Mater. Chem. A.* (2016). doi:10.1039/C6TA05209F.
- [32] S.M.H. Qaid, M.S. Al Sobaie, M.A. Majeed Khan, I.M. Bedja, F.H. Alharbi, M.K. Nazeeruddin, et al., Band-gap tuning of lead halide perovskite using a single step spin-coating deposition process, *Mater. Lett.* 164 (2016) 498–501. doi:10.1016/j.matlet.2015.10.135.
- [33] W.S. Yang, J.H. Noh, N.J. Jeon, Y.C. Kim, S. Ryu, J. Seo, et al., High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange, *Science (80-.).* 348 (2015) science.aaa9272–. doi:10.1126/science.aaa9272.
- [34] Q. Chen, H. Zhou, Z. Hong, S. Luo, Q. Chen, H. Zhou, et al., Planar heterojunction perovskite solar cells via vapor assisted solution process Planar heterojunction perovskite solar cells via vapor assisted solution process, *Mater. Sci.* (2013) 3–6.
- [35] Z. Zhou, Z. Wang, Y. Zhou, S. Pang, D. Wang, H. Xu, et al., Methylamine-Gas-Induced Defect-Healing Behavior of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Thin Films for Perovskite Solar Cells, *Angew. Chemie Int. Ed.* 54 (2015) 9705–9709. doi:10.1002/anie.201504379.
- [36] C. Momblona, O. Malinkiewicz, C. Roldán-Carmona, A. Soriano, L. Gil-Escrig, E. Bandiello, et al., Efficient methylammonium lead iodide perovskite solar cells with active layers from 300 to 900 nm, *APL Mater.* 2 (2014) 0–7. doi:10.1063/1.4890056.
- [37] J. Borchert, H. Boht, W. Fränzel, R. Csuk, R. Scheer, P. Pistor, Structural investigation of co-evaporated methyl ammonium lead halide perovskite films during growth and thermal decomposition using different PbX_2 ($X = \text{I}, \text{Cl}$) precursors, *J. Mater. Chem. A.* 3 (2015) 19842–19849. doi:10.1039/C5TA04944J.
- [38] M. Liu, M.B. Johnston, H.J. Snaith, Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition, *Nature.* 501 (2013) 395–398. doi:10.1038/nature12509.
- [39] C. Jiang, S.L. Lim, W.P. Goh, F.X. Wei, J. Zhang, Improvement of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Formation for Efficient and Better Reproducible Mesoscopic Perovskite Solar Cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 7 (2015) 24726–24732. doi:10.1021/acsami.5b07446.
- [40] Y. Li, L. Meng, Y. (Michael) Yang, G. Xu, Z. Hong, Q. Chen, et al., High-efficiency robust perovskite solar cells on ultrathin flexible substrates, *Nat. Commun.* 7 (2016) 10214. doi:10.1038/ncomms10214.
- [41] N. Yantara, D. SABBA, Y. Fang, J.M. Kadro, T. Moehl, P.P. Boix, et al., Loading of Mesoporous Titania films by $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Perovskite, Single step vs Sequential deposition, *Chem. Commun.* 51 (2015) Advance. doi:10.1039/c4cc09556a.
- [42] M. Abdi-Jalebi, M.I. Dar, A. Sadhanala, S.P. Senanayak, F. Giordano, S.M. Zakeeruddin, et al., Impact of Mesoporous Titania-Perovskite Interface on the Performance of Hybrid Organic-Inorganic Perovskite Solar Cells, *J. Phys. Chem. Lett.* (2016). doi:10.1021/acs.jpcllett.6b01617.
- [43] G. Murugadoss, G. Mizuta, S. Tanaka, H. Nishino, T. Umeyama, H. Imahori, et al., Double functions of porous TiO_2 electrodes on $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite solar cells: Enhancement of perovskite crystal

- transformation and prohibition of short circuiting, *APL Mater.* 2 (2014). doi:10.1063/1.4891597.
- [44] F. Matteocci, Y. Busby, J.-J. Pireaux, G. Divitini, S. Cacovich, C. Ducati, et al., Interface and Composition Analysis on Perovskite Solar Cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 7 (2015) 26176–26183. doi:10.1021/acsami.5b08038.
- [45] N. Ahn, D.Y. Son, I.H. Jang, S.M. Kang, M. Choi, N.G. Park, Highly Reproducible Perovskite Solar Cells with Average Efficiency of 18.3% and Best Efficiency of 19.7% Fabricated via Lewis Base Adduct of Lead(II) Iodide, *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 8696–8699. doi:10.1021/jacs.5b04930.
- [46] W. Ke, G. Fang, Q. Liu, L. Xiong, P. Qin, H. Tao, et al., Lowerature solution-processed tin oxide as an alternative electron transporting layer for efficient perovskite solar cells, *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 6730–6733. doi:10.1021/jacs.5b01994.
- [47] M. Saliba, T. Matsui, J.-Y. Seo, K. Domanski, J.-P. Correa-Baena, N. Mohammad K., et al., Cesium-containing Triple Cation Perovskite Solar Cells: Improved Stability, Reproducibility and High Efficiency, *Energy Environ. Sci.* 9 (2016) 1989–1997. doi:10.1039/C5EE03874J.
- [48] W.E.I. Sha, X. Ren, L. Chen, W.C.H. Choy, The efficiency limit of CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells, *Appl. Phys. Lett.* 106 (2015) 221104. doi:10.1063/1.4922150.
- [49] O.D. Miller, E. Yablonovitch, S.R. Kurtz, Strong internal and external luminescence as solar cells approach the Shockley-Queisser limit, *IEEE J. Photovoltaics.* 2 (2012) 303–311. doi:10.1109/JPHOTOV.2012.2198434.
- [50] J.M. Marin-Beloqui, L. Lanzetta, E. Palomares, Decreasing Charge Losses in Perovskite Solar Cells Through mp-TiO₂/MAPI Interface Engineering, *Chem. Mater.* 28 (2016) 207–213. doi:10.1021/acs.chemmater.5b03902.
- [51] E.M. Hutter, G.E. Eperon, S.D. Stranks, T.J. Savenije, Charge Carriers in Planar and Meso-Structured Organic-Inorganic Perovskites: Mobilities, Lifetimes, and Concentrations of Trap States, *J. Phys. Chem. Lett.* 6 (2015) 3082–3090. doi:10.1021/acs.jpcllett.5b01361.
- [52] Y. Wang, H.-Y. Wang, M. Yu, L. Fu, Y. Qin, J.-P. Zhang, et al., Trap-Limited Charge Recombination in Intrinsic Perovskite Film and Meso-Superstructured Perovskite Solar Cells and the Passivation Effect of Hole-Transport Material on Trap States, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 29501–29506. doi:10.1039/C5CP04360C.
- [53] K. Sveinbjörnsson, K. Aitola, X. Zhang, M. Pazoki, A. Hagfeldt, G. Boschloo, et al., Probing Photocurrent Generation, Charge Transport, and Recombination Mechanisms in Mesostructured Hybrid Perovskite through Photoconductivity Measurements, *J. Phys. Chem. Lett.* 6 (2015) 4259–4264. doi:10.1021/acs.jpcllett.5b02044.
- [54] A. Listorti, E.J. Juarez-Perez, C. Frontera, V. Roiati, L. Garcia-Andrade, S. Colella, et al., Effect of mesostructured layer upon crystalline properties and device performance on perovskite solar cells, *J. Phys. Chem. Lett.* 6 (2015) 1628–1637. doi:10.1021/acs.jpcllett.5b00483.
- [55] Y. Zhao, A.M. Nardes, K. Zhu, Solid-State Mesostructured Perovskite CH₃NH₃PbI₃ Solar Cells: Charge Transport, Recombination, and Diffusion Length, *J. Phys. Chem. Lett.* 5 (2014) 490–494. doi:10.1021/jz500003v.
- [56] J.M. Marin-Beloqui, J.P. Hernandez, E. Palomares, Photo-induced charge recombination kinetics in MAPbI₃-xClx perovskite-like solar cells using low band-gap polymers as hole conductors., *Chem. Commun. (Cambridge, United Kingdom).* 50 (2014) 14566–14569. doi:10.1039/C4CC06338D.
- [57] W. Yin, L. Pan, T. Yang, Y. Liang, Recent Advances in Interface Engineering for Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells, *Molecules.* 21 (2016) 837. doi:10.3390/molecules21070837.
- [58] G. Yang, H. Tao, P. Qin, W. Ke, G. Fang, Recent Progress on Electron Transport Layer for Efficient Perovskite Solar Cells, *J. Mater. Chem. A.* (2016) 1–21. doi:10.1039/C5TA09011C.
- [59] A. Agresti, S. Pescetelli, B. Taheri, A.E. Del Rio Castillo, L. Cinà, F. Bonaccorso, et al., Graphene-Perovskite Solar Cells Exceed 18 % Efficiency: A Stability Study, *ChemSusChem.* (2016) in press. doi:10.1002/cssc.201600942.

CV breve del responsabile scientifico del gruppo, 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 è Co-Direttore del Polo Solare Organico della Regione Lazio per la fabbricazione delle celle solari organiche ed ibride organiche/inorganiche, in cui operano più 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 è coordinatore locale di tre progetti H2020 (MOSTOPHOS sulla simulazione di LED organici e CHEOPS sulle celle a perovskite, GRAPHENE Flagship) e tre progetti FP7 (NEWLED sullo sviluppo di LED al GaN, DESTINY sulle celle fotovoltaiche organiche, CHEETAH sul fotovoltaico). È 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. È 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 INFN-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 è 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.