



Ricerca di Sistema elettrico

## Realizzazione di celle tandem perovskite/c-Si

E. Lamanna, E. Calabrò, F. Matteocci, A. Di Carlo  
P. Delli Veneri, M. Tucci

## REALIZZAZIONE DI CELLE TANDEM PEROVSKITE/c-Si

E. Lamanna<sup>1</sup>, E. Calabrò<sup>1</sup>, F. Matteocci<sup>1</sup>, A. Di Carlo<sup>1</sup>, P. Delli Veneri<sup>2</sup>, M. Tucci<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Università degli Studi di Roma "Tor Vergata" – Dipartimento di Ingegneria Elettronica

<sup>2</sup>ENEA

Settembre 2017

### Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2016

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.3: Sviluppo di architetture di dispositivo per celle tandem ad alta efficienza

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.....	5
2.1 STRATO TRASPORTATORE DI ELETTRONI A BASSA TEMPERATURA.....	5
2.1.1 $SnO_2$ .....	6
2.2 OTTIMIZZAZIONE PSC SU TANDEM MECCANICAMENTE ACCOPPIATE.....	9
2.3 STUDIO DI CONTATTI TRASPARENTI CONDUTTIVI.....	14
2.4 TANDEM MONOLITICA SILICIO/PEROVSKITE.....	16
3 CONCLUSIONI.....	17
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	17

## Sommario

Le attività qui riportate riprendono quelle presentate nel report relativo al PAR 2015, del quale sono il naturale proseguimento, e sono rivolte allo sviluppo di dispositivi fotovoltaici tandem silicio /perovskite.

A tal fine si sono ottimizzate le tecniche di fabbricazione di celle a perovskite con processi a bassa temperatura compatibili con la cella in silicio. Per ridurre la temperatura di processo si è sostituito il trasportatore di elettroni (ETL) a base di  $\text{TiO}_2$  con ossido di stagno ( $\text{SnO}_2$ ). Sono state sviluppate diverse ottimizzazioni dell' $\text{SnO}_2$  che hanno permesso di incrementare del 20% l'efficienza (PCE) della cella su piccola area, dal 14,4% al 17,3%. La cella planare con ETL di  $\text{SnO}_2$  è stata utilizzata per realizzare una tandem a due terminali ottenuta per accoppiamento meccanico. Il risultato è stato confrontato con una tandem con cella a perovskite realizzata con ETL a  $\text{TiO}_2$ . Il confronto mostra che entrambi le strutture hanno la stessa corrente di corto circuito, limitata dalla cella in silicio, mentre l'utilizzo di  $\text{SnO}_2$  porta ad un aumento della tensione di circuito aperto rispetto a quella ottenuto con  $\text{TiO}_2$ . Si è dimostrato che uno dei fattori limitanti per l'efficienza della cella è l'assorbimento di luce del trasportatore di lacune (HTL), tipicamente realizzato con Spiro-OMeTAD e dello strato che protegge l'HTL dallo sputtering di ITO, tipicamente pochi nm di oro. Risultati preliminari hanno mostrato che la sostituzione dell'oro con  $\text{MoO}_x$  porta ad un aumento maggior del 10% dell'efficienza della cella tandem realizzata con struttura convenzionale a base di  $\text{TiO}_2$ . Tale ottimizzazione verrà estesa alla tandem con cella a bassa temperatura.

Per quanto riguarda la cella tandem a 2 terminali monolitica la prima attività svolta è stata un'analisi della compatibilità dell' $\text{SnO}_2$  con i tipici elettrodi trasparenti utilizzati nella cella in silicio (AZO e ITO). Sono state studiate sia le strutture ITO/ $\text{SnO}_2$  che AZO/ $\text{SnO}_2$ . Quest'ultima ha evidenziato problemi di compatibilità tra AZO e il processo di deposizione dell' $\text{SnO}_2$  che induce una drastica riduzione dell'efficienza della cella. E' stata inoltre studiata la struttura AZO/ITO/ $\text{SnO}_2$  in cui lo strato protettivo di ITO previene in contatto diretto dell'AZO con l' $\text{SnO}_2$  durante la fase di crescita di quest'ultimo. A valle di questi studi è stato realizzato il primo prototipo funzionante di cella solare tandem silicio/perovskite monolitica.

## 1 Introduzione

Lo sviluppo di dispositivi fotovoltaici in silicio cristallino ha consentito il raggiungimento di efficienze ragguardevoli, fino al record corrente ottenuto da Kaneka e pari a 26.3%. Dal momento che questo risultato non si discosta molto dalla massima efficienza teorica che può essere raggiunta con dispositivi in silicio a singola giunzione, appare conveniente l'accoppiamento di suddetta tecnologia con quella basata su materiali con struttura a perovskite, i quali presentano caratteristiche compatibili con quelle del silicio per un impiego in configurazione tandem. Di seguito è riportata l'attività di ottimizzazione dei processi per la produzione dei dispositivi a perovskite (Perovskite solar cell – PSC) al fine di renderli compatibili con i dispositivi in silicio per la realizzazione di una cella fotovoltaica tandem silicio/perovskite monolitica.

## 2 Descrizione delle attività svolte e risultati

La struttura monolitica a 2 terminali prevede che il dispositivo a perovskite sia depositato direttamente sopra quello in silicio, perciò si è scelto di effettuare preliminarmente un'analisi dei processi riguardanti i dispositivi a perovskite, al fine di renderli compatibili con la tecnologia sottostante. In particolare gli elementi critici in tal senso sono rappresentati dallo strato compatto e dallo strato mesoporoso di ossido di titanio (o titania –  $\text{TiO}_2$ ). Risulta, di fatto, necessaria la sostituzione della tecnica della spray pirolisi per la deposizione del  $\text{TiO}_2$ , la quale avviene a  $450^\circ\text{C}$ , con una procedura alternativa che impieghi temperature inferiori ai  $200^\circ\text{C}$  e l'eliminazione dello strato mesoporoso, la cui formazione richiede il raggiungimento dei  $500^\circ\text{C}$ , rendendo indispensabile, dunque, il passaggio dalla struttura mesoscopica a quella planare. Le varie fasi del lavoro di seguito presentato sono state: 1) lo sviluppo di un processo di deposizione a bassa temperatura per la cella frontale della tandem; 2) l'ottimizzazione degli strati e dei processi di realizzazione della cella a perovskite; 3) lo studio di TCO come contatti trasparenti; 4) la realizzazione di un prototipo di tandem monolitica silicio perovskite.

### 2.1 Strato trasportatore di elettroni a bassa temperatura

Per lo sviluppo di celle solari a perovskite a bassa temperatura ( $<200^\circ\text{C}$ ) lo studio si concentra in particolare sull'utilizzo di materiali alternativi all'ossido di Titanio ( $\text{TiO}_2$ ), il quale richiede un processo ad alta temperatura ( $>450^\circ\text{C}$ ) per avere performanti proprietà elettroniche ed essere utilizzato come Electron Transport 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 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 permetta di avere tali proprietà in un singolo strato consente inoltre la rimozione dello strato mesoporoso di  $\text{TiO}_2$  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 ( $\text{SnO}_2$ ).

### 2.1.1 SnO<sub>2</sub>

L'SnO<sub>2</sub> rappresenta un promettente candidato come ETL grazie alla sua larga band gap (3,8 eV) che permette l'iniezione degli elettroni dalla banda di conduzione della perovskite alla sua banda di conduzione (-4 eV l'SnO<sub>2</sub> e -3,9eV la perovskite) e blocca il passaggio di lacune (figura 1).

L'attività di ricerca si è focalizzata sull'ottimizzazione della tecnica di deposizione e sul trattamento termico di tale strato. In particolare la tecnica utilizzata per la deposizione dell'SnO<sub>2</sub> è lo spin coating. La soluzione di partenza viene realizzata sciogliendo il precursore SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (Sigma-Aldrich) in etanolo con concentrazione 0,1M. L'ottimizzazione del materiale in termini di spessore e di qualità è stata ottenuta utilizzando i seguenti accorgimenti:

- 1) durante la deposizione si è introdotto un passaggio a 500 rpm con una accelerazione di 500 rpm/s prima di 2500 rpm per 30 secondi. Ciò permette una migliore stesura del materiale ottenendo film compatti ed uniformi con spessori di ~30 nm (figura 2);
- 2) l'introduzione di un passaggio a 100°C di 5 minuti prima dell'annealing finale a 180°C per tre ore per favorire una graduale evaporazione del solvente prevenendo la formazione di pinholes nello strato bloccante;
- 3) Trattamento UV di 1 h per completare l'ossidazione dello stagno in ossido di stagno e per indurre una migliore bagnabilità per la deposizione dello strato di perovskite.

Misure di I-V in dark mostrano come il comportamento rettificante dell'ossido di stagno dopo tale ottimizzazione sia migliorato, mostrando due ordini di grandezza di differenza tra corrente catodica e corrente anodica (figura 3).

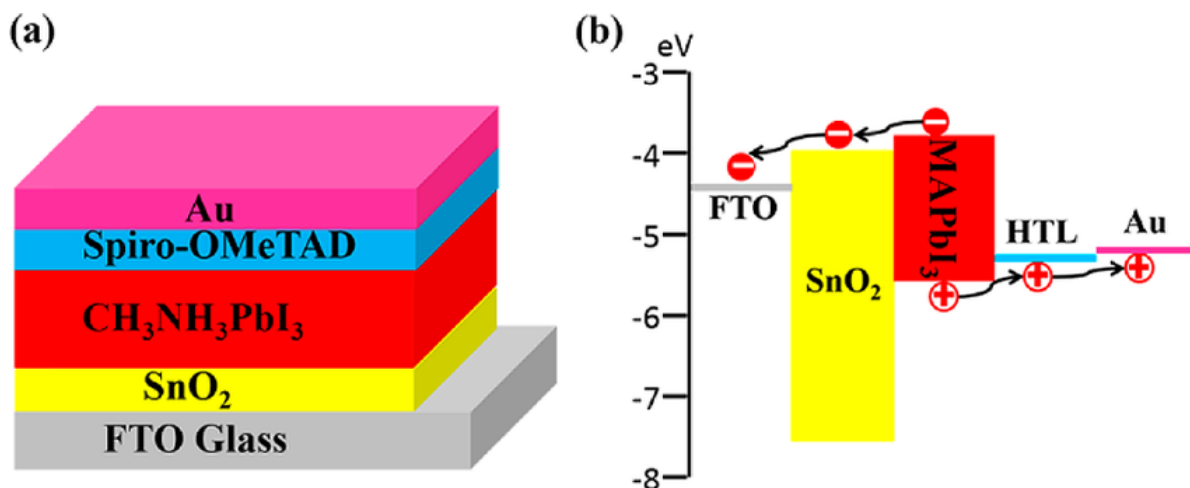


Figura 1- Struttura dispositivo planare PSC a struttura diretta con SnO<sub>2</sub> come ETL (a); diagramma dell'allineamento delle bande e percorso favorito delle cariche dalla perovskite ai relativi contatti.

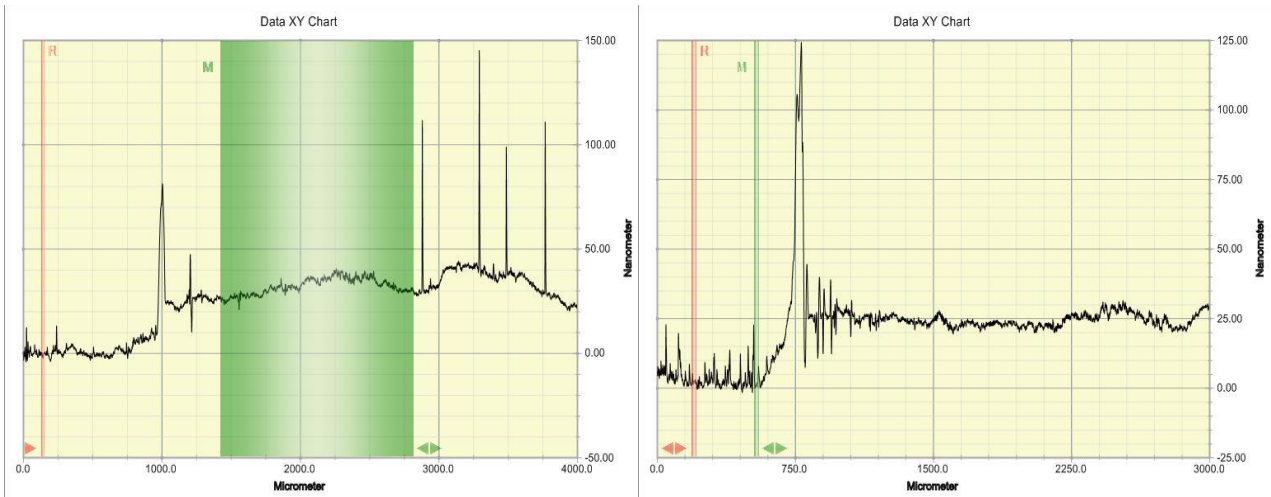


Figura 2: Strato di ossido di stagno prima dell'ottimizzazione dello spessore (sinistra) e dopo (destra), con spessori medi di ~40 nm e ~25 nm rispettivamente.

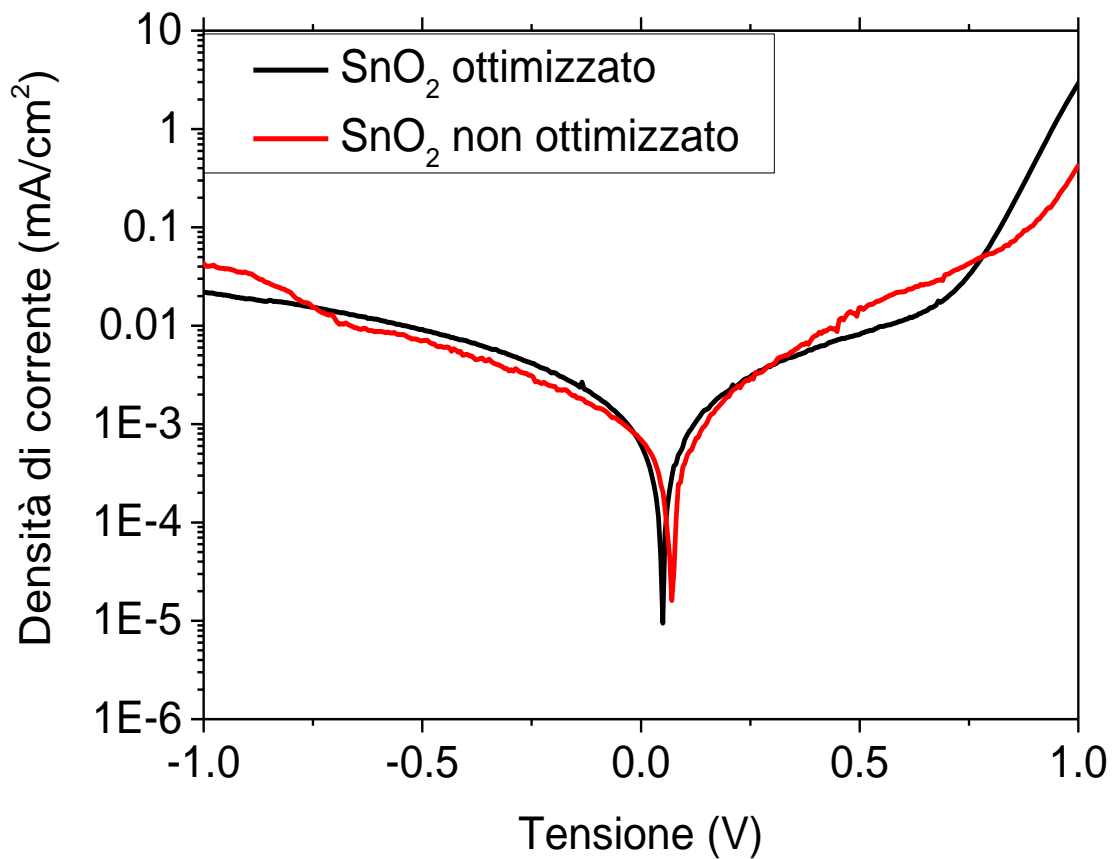


Figura 3: misure di I-V in dark per campioni con ETL ( $\text{SnO}_2$ ) non ottimizzato (curva rossa) ed ottimizzato (curva nera).

Le trasmissioni effettuate su tali strati rivelano come sia incrementata la trasparenza del substrato di partenza privo di ETL. La deposizione di tale materiale quindi ha anche un effetto antiriflesso dovuto alla una diminuzione della rugosità dell'FTO nudo (figura 4).

La perovskite viene depositata sull'ossido di stagno mediante la tecnica del solvent engineering <sup>[1]</sup>, dove una soluzione stechiometrica costituita da Ioduro di Piombo ( $PbI_2$  ottenuto dalla TCI 99,99%) e Ioduro di metil ammonio (MAI dalla Sigma-Aldrich 99,98%) con concentrazione molare pari a 1,41 M che vengono disciolti in una miscela di DMF:DMSO (rapporto 9:1 v/v). La soluzione viene lasciata in agitazione per 12h a temperatura ambiente per una completa solubilizzazione. La formazione della perovskite avviene mediante la tecnica dello spin coating depositando 65  $\mu$ l di soluzione sull'ossido di stagno, con una rampa di 1000 rpm per 10 s con accelerazione di 200 rpm/s seguita da 5000 rpm per 45 s con accelerazione di 1000 rpm/s. Durante questa seconda fase viene versato 0,7 ml di etere dietilico per permettere una corretta cristallizzazione della perovskite, che viene ottenuta tramite un processo termico di due passaggi: 50°C per 2 minuti e 100°C per 5 minuti.

L'ottimizzazione dell'ossido di stagno ha un evidente effetto benefico sulle prestazioni del dispositivo fotovoltaico. Infatti l'efficienza misurata sui dispositivi su piccola area passa dal valore di 14,4% ottenuto con il film di  $SnO_2$  inizialmente sviluppato al 17,3% (incremento del 20%), valore misurato dopo il lavoro di ottimizzazione eseguito sull'  $SnO_2$ . In particolare è evidente l'incremento del Fill Factor dovuto alla riduzione della resistenza serie.

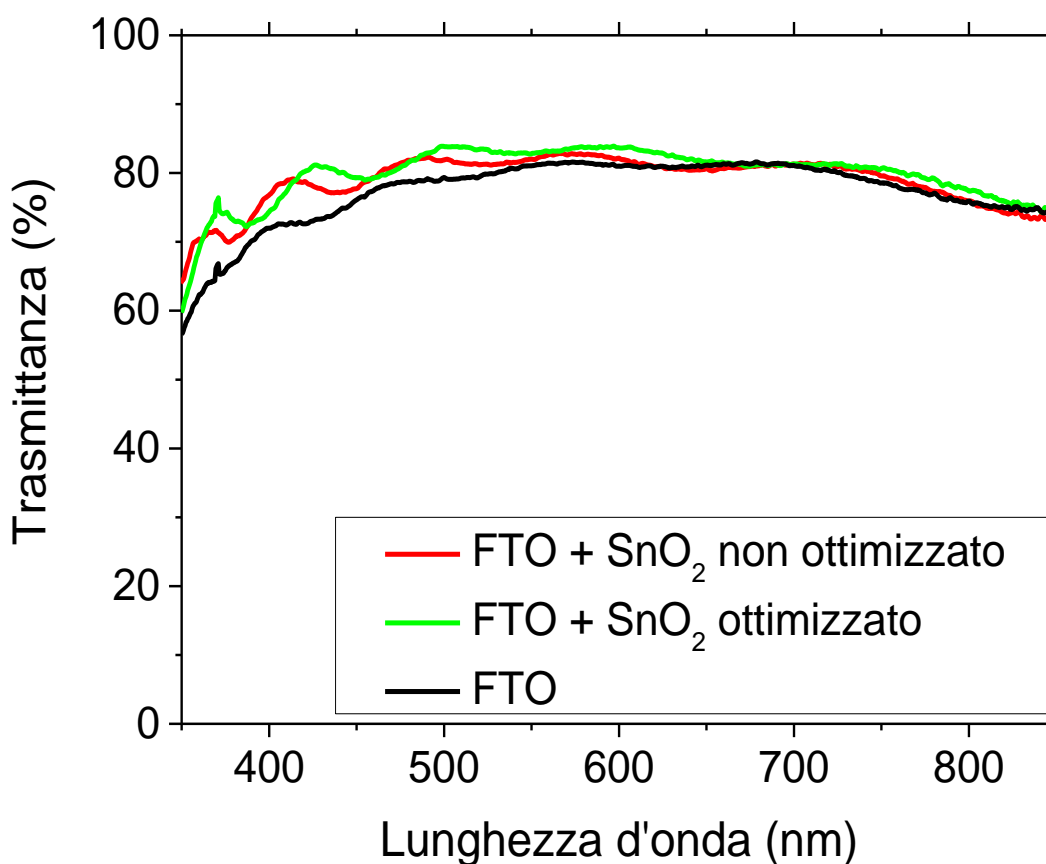


Figura 4: Spettri di trasmittanza dell'ossido di stagno depositato su FTO.



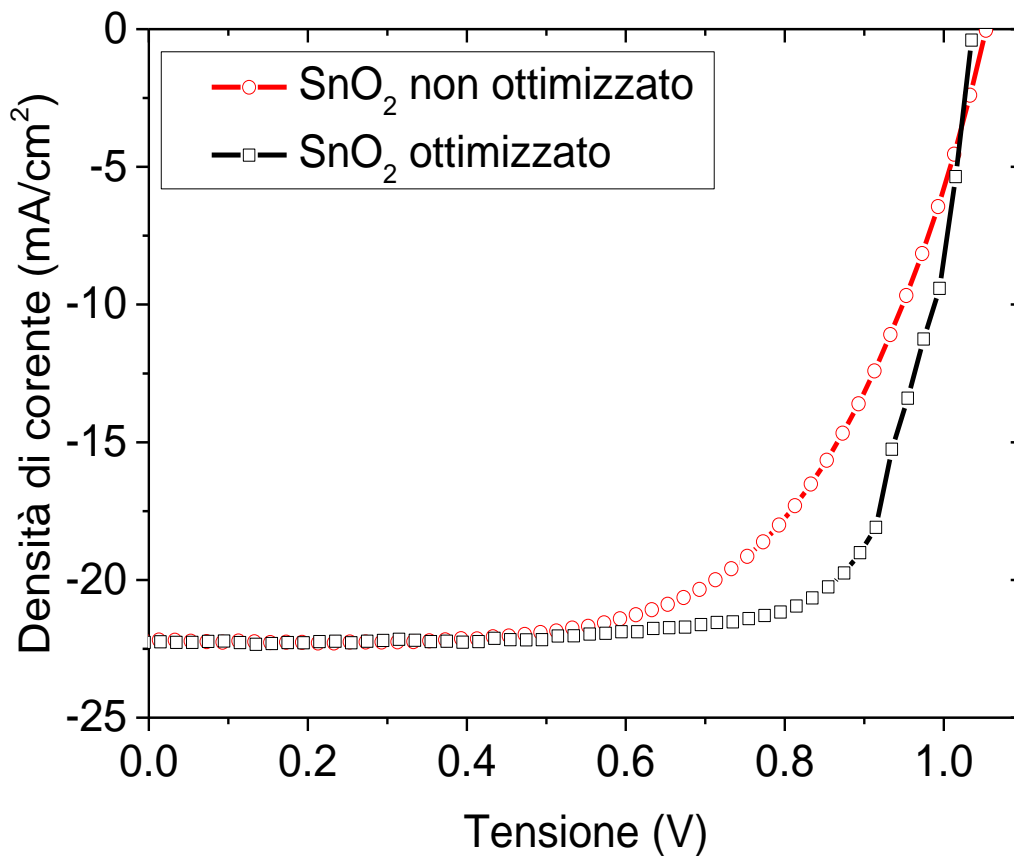


Figura 5: Curve I-V dei migliori dispositivi planari con SnO<sub>2</sub> come ETL prima (curva rossa) e dopo (curva nera) l'ottimizzazione di tale strato.

Ulteriori miglioramenti in termini di efficienza potranno essere ottenuti drogando l'ossido di stagno con sottili strati di materiali accettori di elettroni, incrementando in tal modo, l'iniezione ed il trasferimento di carica. Una ulteriore strada per migliorare l'efficienza e la stabilità di tali dispositivi dovrà prevedere l'utilizzo di una perovskite con formulazione differente, ottenuta con diversi cationi metallici ed organici, in modo da migliorare ulteriormente l'allineamento tra le bande dello strato attivo e dell'ETL ed incrementare la  $V_{oc}$ .

## 2.2 Ottimizzazione PSC su tandem meccanicamente accoppiate

Lo sviluppo di una tecnica di deposizione a bassa temperatura dello strato adibito alla raccolta e al trasporto degli elettroni consente, quindi, di poter realizzare la cella a perovskite direttamente sul dispositivo in silicio. Prima di fare ciò, tuttavia, abbiamo preferito testare l'accoppiamento meccanico a 2 terminali tra i dispositivi già utilizzato nello scorso anno, per poter verificare anche l'effettiva trasmittanza del dispositivo PSC.

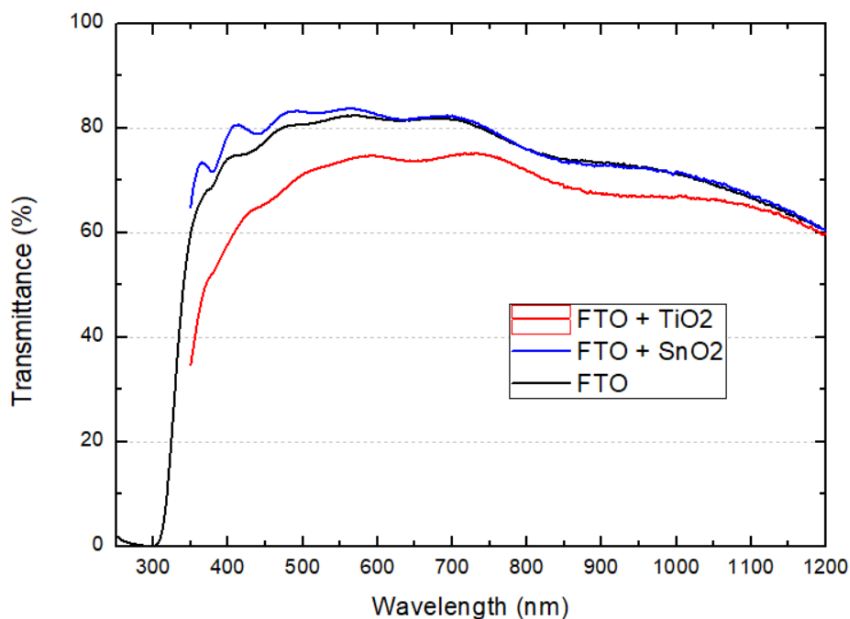


Figura 6 – Grafico di trasmittanza di TiO2 e SnO2 su FTO

Il primo confronto effettuato è stato relativo alla trasmittanza dell’ossido di stagno a bassa temperatura in relazione all’ossido di titanio compatto depositato mediante spray pirolisi; il grafico risultante dalla misura di trasmittanza (tra 350 nme 1200 nm) è mostrato in figura 6. Il ridotto spessore dell’SnO<sub>2</sub> rispetto al TiO<sub>2</sub> garantisce una maggiore trasmittanza e, anzi, sembrerebbe costituire uno strato antiriflesso quando deposto sul substrato di FTO. Tuttavia, è difficile trarre conclusioni senza poter effettuare un confronto tra dispositivi completi realizzati con entrambi gli ETM. In effetti, dalla figura 7 è possibile notare come nell’intervallo di lunghezze d’onda comprese tra 800 e 1200 nm risulta maggiore la trasmittanza del dispositivo mesoscopico con titania, rispetto a quello planare in ossido di stagno, pertanto ci si aspetterebbe una maggiore corrente impiegando il primo.

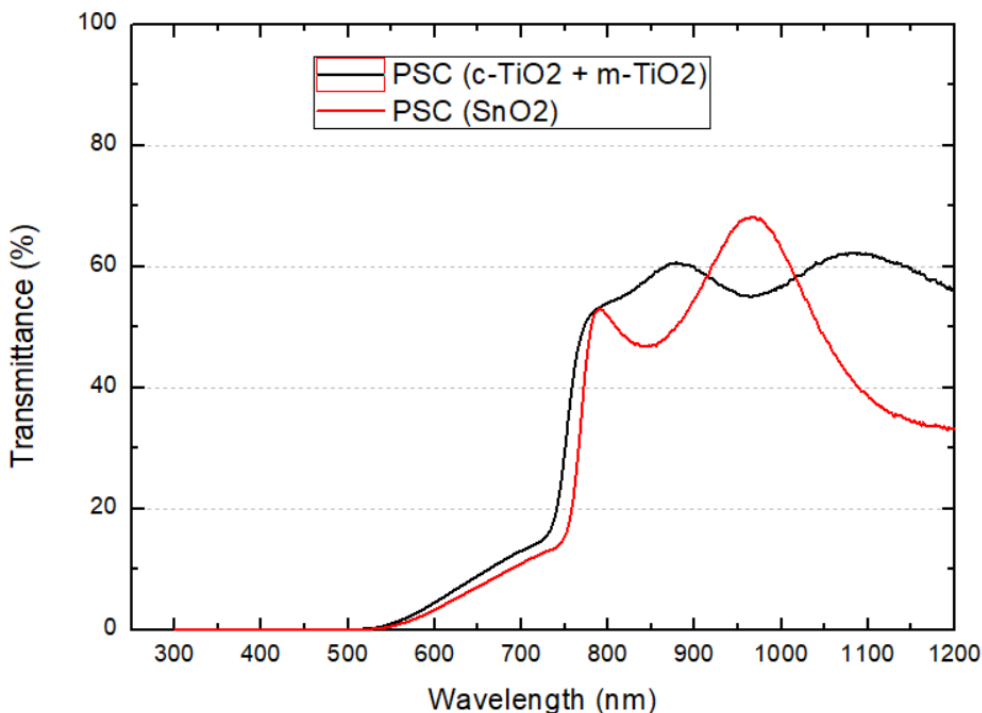


Figura 7. Trasmittanza di un dispositivo planare e di uno mesoscopico

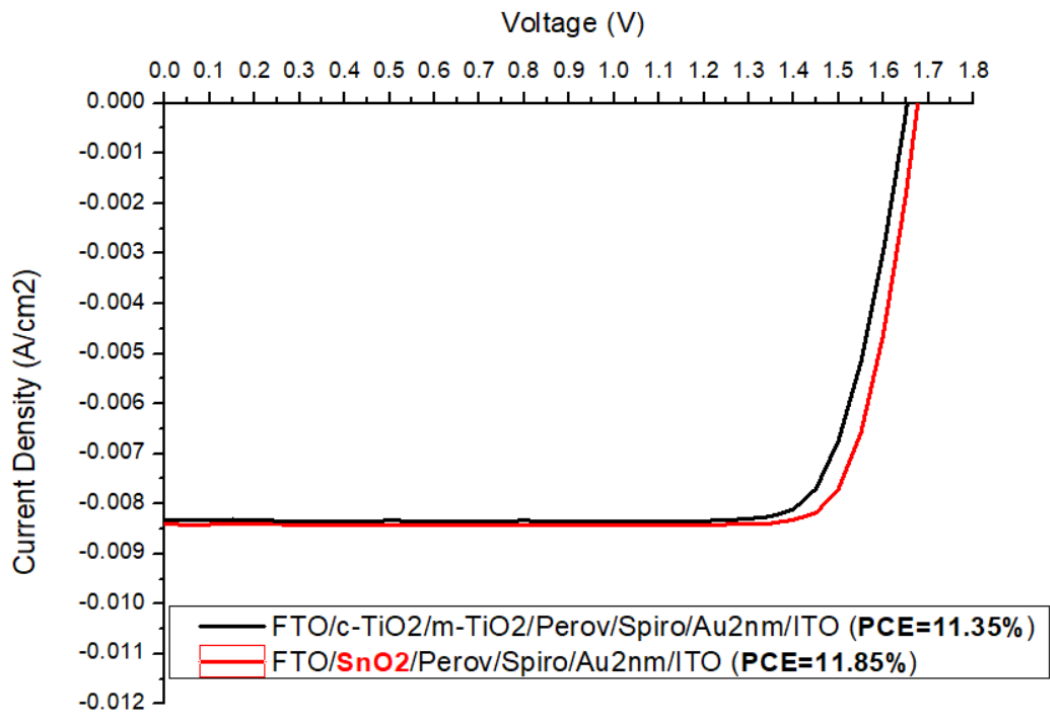


Figura 8. Curve JV di tandem meccanicamente accoppiate con cella frontale planare e mesoporosa

Dalla realizzazione di celle monolitiche tandem a 2 terminali meccanicamente accoppiate non è risultata alcuna differenza in termini di corrente di corto circuito, bensì l'utilizzo per la componente frontale di un dispositivo con *Electron Transporting Layer* di  $\text{SnO}_2$  ha determinato una migliore tensione di circuito aperto e quindi anche ad un'efficienza maggiore per la cella tandem (Figura 8). L'aumento della tensione della cella è dovuto al migliore allineamento tra i livelli energetici della banda di conduzione della perovskite e di quella dell'ossido di stagno. La scelta dell' $\text{SnO}_2$  come ETM per la sotto-cella a perovskite risulta, dunque, efficace, rendendolo un ottimo candidato per l'applicazione nella tandem monolitica.

Per poter realizzare una tandem monolitica silicio/perovskite con efficienza di conversione elevata, è indispensabile poter ridurre al minimo gli assorbimenti parassitici dovuti ai vari strati della PSC che limitano la capacità di fotogenerazione della cella in silicio, limitando le performance dell'intera struttura. A tal proposito, alla luce delle precedenti investigazioni che avevano evidenziato come lo spiro OMeTAD, che è il materiale convenzionalmente utilizzato per l'estrazione e il trasporto delle lacune (Hole Transporting Material - HTM) nelle celle a perovskite, fosse responsabile di alcune perdite ottiche nell'infrarosso, sono stati testati altri materiali che generalmente forniscono minori performance in un dispositivo a perovskite a singola giunzione, ma che potrebbero trovare la loro applicazione in una struttura tandem: il Poly(3-hexylthiophene), meglio noto con il nome di P3HT e un materiale di più recente sviluppo conosciuto tramite la sigla H101. I materiali richiedono un drogaggio che consenta di aumentare la mobilità per le lacune: tert-butyl piridina (TBP) e sali di Litio (Li-TFSI) sono stati aggiunti a tutte le soluzioni nelle quantità comunemente riportate in letteratura; in aggiunta, una soluzione di spiro-OMeTAD è stata anche drogata con sali di Cobalto (FK209).

L'analisi di trasmittanza riportata nel grafico in figura 9 ha evidenziato delle leggere differenze tra le trasmittanze dei vari materiali nella regione spettrale di interesse, con l'H101 che sembrerebbe garantire una maggiore trasmittanza. Tuttavia l'applicazione dei differenti possibili candidati HTM alle celle ha evidenziato che lo spiro-OMeTAD consente di ottenere migliori prestazioni rispetto alle alternative considerate (figura 10). Non è stata notata una sostanziale differenza di prestazioni tra spiro-OMeTAD

drogato semplicemente con TBP e Li-TFSI e quello con aggiunta di sali di Cobalto, per questo motivo abbiamo optato per il primo, al fine di garantire una maggiore semplicità nella preparazione delle soluzioni in assenza di benefici evidenti. I motivi delle migliori performance dello spiro-OMeTAD rispetto alle alternative sono da ricercare, più che altro, nella lunga ottimizzazione di cui questo materiale ha potuto beneficiare essendo l'HTM più impiegato nella ricerca sui dispositivi a perovskite.

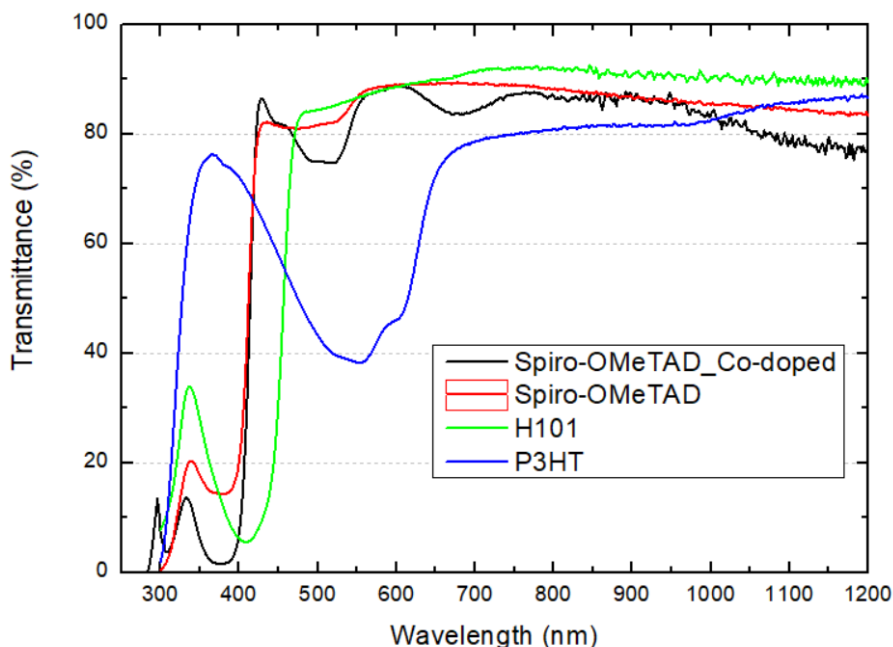


Figura 9. Trasmittanze dei diversi HTL

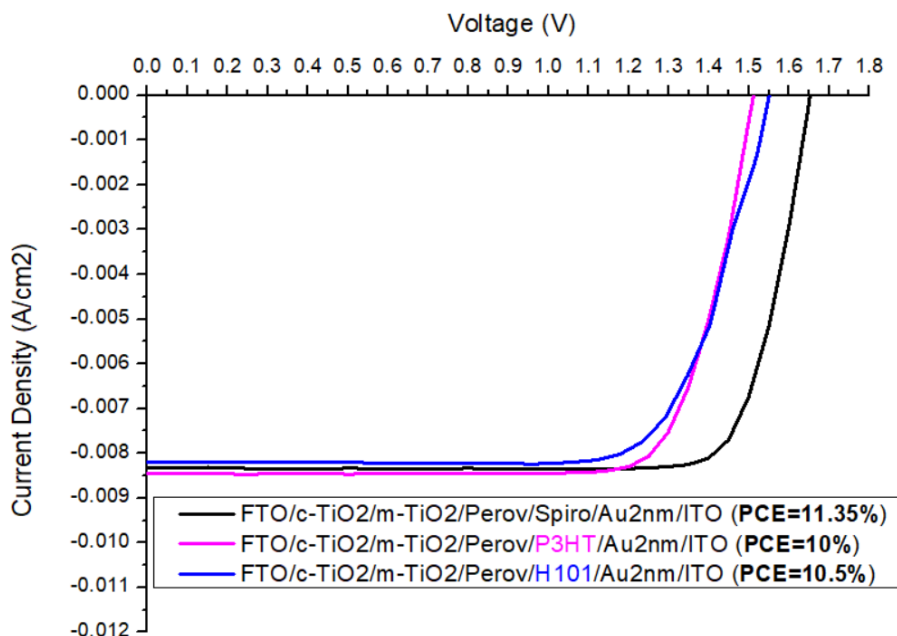


Figura 10. Curve JV dei dispositivi tandem meccanicamente accoppiati con i diversi HTM per la cella frontale

Un ulteriore strato che ha richiesto un processo di ottimizzazione è il buffer layer utilizzato per proteggere lo spiro-OMeTAD dai danni derivanti dal processo di sputtering. Tale danneggiamento risulta in una “s-shape” nella curva JV del dispositivo finale, come precedentemente riportato. Lo strato protettivo sin qui

adottato per le tandem meccanicamente accoppiate è uno strato ultrasottile di oro (circa 2 nm) realizzato tramite evaporazione termica. Una potenziale alternativa a quest'ultimo è rappresentata dall'ossido di molibdeno non stechiometrico ( $\text{MoO}_x$ ) depositato, anche esso, mediante evaporazione termica. Lavorare con questo materiale si è rivelato piuttosto arduo per via della sua tendenza ad ossidare rapidamente, lasciando scoperto lo strato da proteggere; il tentativo di realizzare uno strato più spesso non ha dato i risultati sperati per via della sua natura isolante. La possibilità di realizzare l'evaporazione del  $\text{MoO}_x$  immediatamente prima dello sputtering del TCO ha consentito di ottenere dispositivi tandem funzionanti come mostrato in figura 11: lo spessore dello strato di  $\text{MoO}_x$  utilizzato è di circa 4 nm e la sua trasmittanza rispetto allo strato di oro è mostrata in figura 12. In questo caso la differenza tra le due trasmittanze si è manifestata anche nelle prestazioni del dispositivo tandem, con un netto aumento della corrente della cella dovuto alla maggiore quantità di radiazione luminosa che è riuscita a raggiungere la cella in silicio.

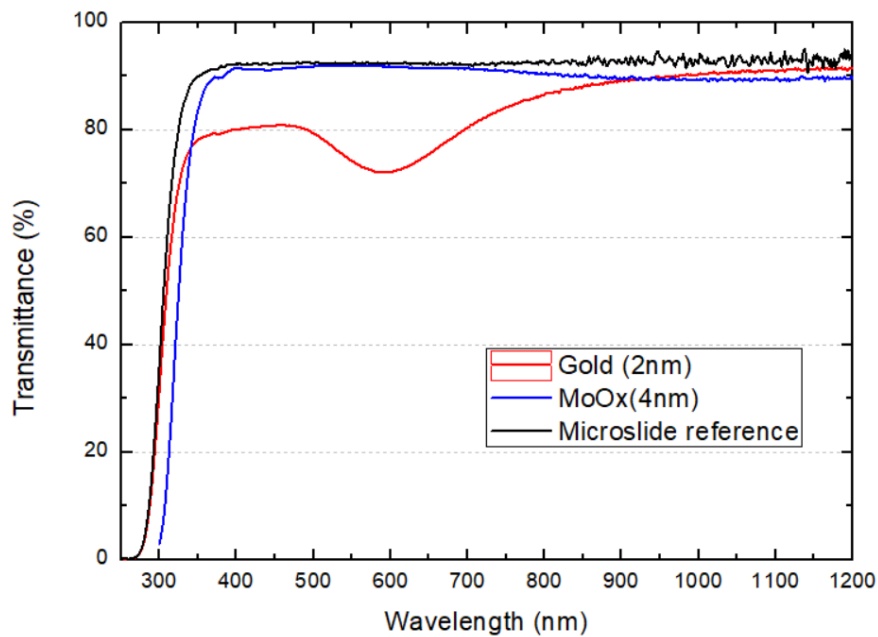


Figura 11. Confronto della trasmittanza di Oro (2nm) e ossido di molibdeno (4 nm)

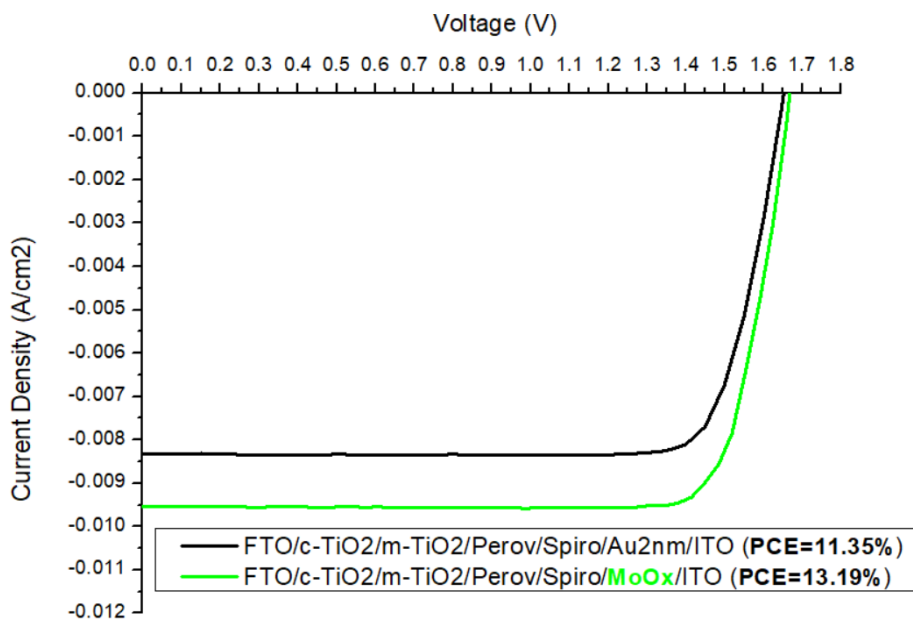


Figura 12. Curve JV dei dispositivi tandem meccanicamente accoppiati con differenti buffer layer tra HTM e TCO

### 2.3 Studio di contatti trasparenti conduttivi

Un vantaggio della struttura a due terminali rispetto a quella a 4 terminali, consiste nel dover ottimizzare solamente 2 contatti semi-trasparenti anziché tre. I due strati critici sono il contatto del dispositivo PSC dal quale avviene l'illuminazione e lo strato di ricombinazione che opera da contatto comune tra i due dispositivi. Oltre al convenzionale ITO (*Indium Tin Oxide*) abbiamo studiato anche l'AZO (*Aluminium Zinc Oxide*).

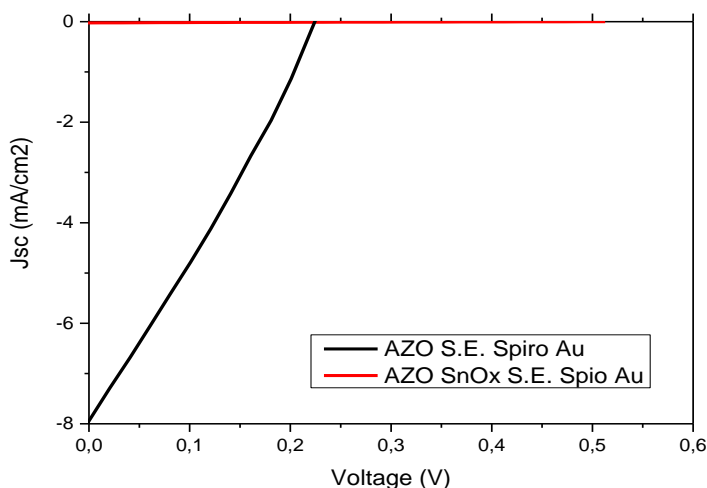


Figura 13. Curve JV dei dispositivi realizzati con SnOx su AZO ed ETL free su AZO

In fase di realizzazione di dispositivi PSC su AZO sono emersi dei problemi di compatibilità tra l'AZO e la soluzione del precursore di ossido di stagno impiegata per la deposizione dell'ETL: ciò non consente di ottenere dei dispositivi PSC su AZO funzionanti in modo riproducibile, per cui risulta impossibile impiegare questo materiale come strato di ricombinazione *stand-alone* poiché introdurrebbe un'ulteriore limitazione in termini di compatibilità dei processi. L'evidenza di quanto appena detto risulta dalla figura 13, in cui è possibile vedere come il dispositivo con SnOx depositato su AZO non abbia funzionato affatto. Che il problema sia limitato alla soluzione di ossido di stagno è sottolineato dal fatto che la deposizione di perovskite direttamente su AZO abbia portato ad un dispositivo funzionante, sebbene non efficiente. Abbiamo verificato, dunque, l'opportunità di depositare uno strato di AZO protetto da uno strato di ITO di diversi spessori e trattato a diverse temperature. Questa scelta ha portato ad un miglioramento per quel che riguarda le deposizioni e le efficienze dei dispositivi completi. I valori medi ottenuti per ciascuna configurazione sono riportati in Tabella 1.

Tabella 1. Caratteristiche elettriche dei dispositivi realizzati su diversi TCO

	Voc(V)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	Eff (%)	Area (cm <sup>2</sup> )
FTO/SnOx	1,04	-21,62	66,51	14,98	0,18
AZO	0,23	-7,64	31,76	0,55	0,24
AZO/ITO	0,30	-5,38	34,76	1,07	0,24
AZO/ITO/SnOx	0,96	-17,51	38,39	6,45	0,24
AZO/ITO/SnOx	1,02	-16,11	59,44	9,78	0,84

L'impiego dello strato di ITO potrebbe consentire, in seguito ad ottimizzazione, di ottenere prestazioni comparabili a quelle del riferimento su FTO, a supporto di questa idea vi è l'ottimo risultato ottenuto sul dispositivo a larga area ( $0.84 \text{ cm}^2$ ), dove è stata misurata un'efficienza di poco inferiore al 10%, con una Voc comparabile a quella del riferimento. Le misure di trasmittanza mostrano una trasmissione inferiore per le lunghezze d'onda d'interesse (NIR) come mostrato in figura 14: Il trattamento in temperatura dell'ITO su AZO migliora la trasmittanza nel visibile, ma peggiora quella nell'IR.

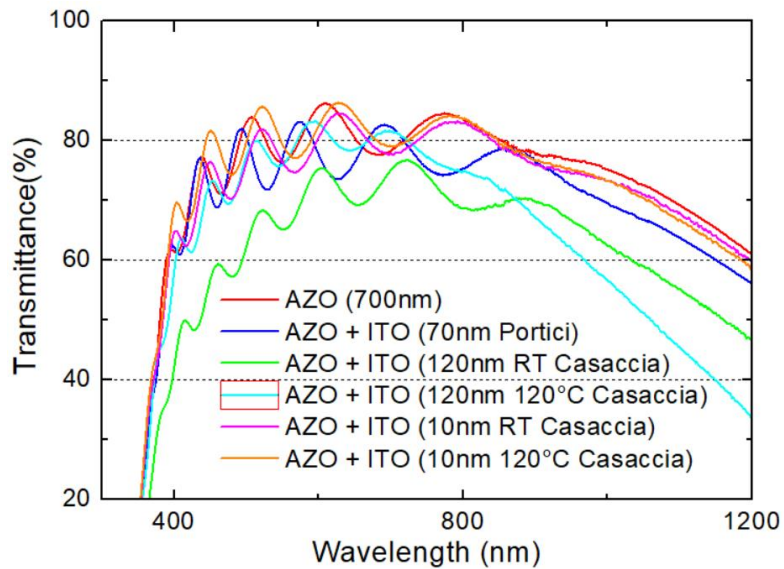


Figura 14. Trasmittanze delle diverse combinazioni di TCO

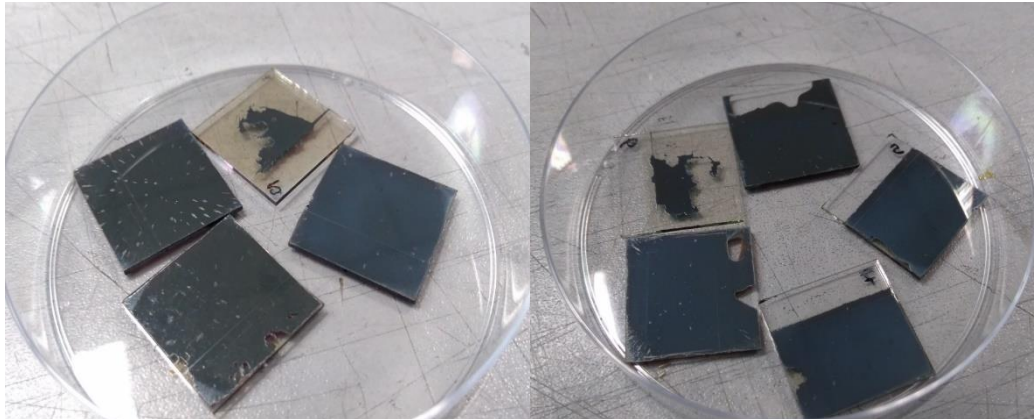


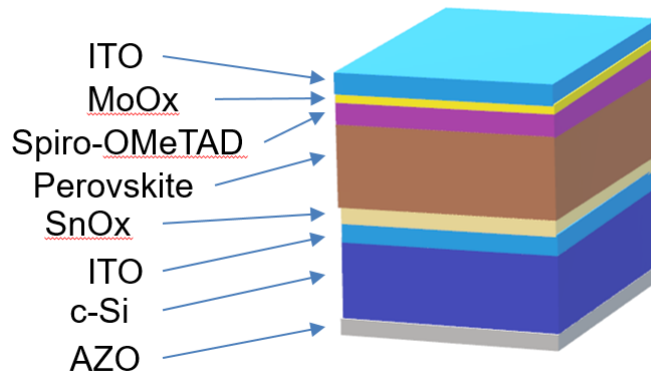
Figura 15. A sinistra i campioni AZO/ITO/SnOx/Perovskite; a destra i substrati AZO/SnOx/Perovskite

Sullo strato di SnOx viene generalmente realizzato un trattamento UV al fine di aumentare la bagnabilità del substrato e garantire l'uniformità della deposizione della perovskite. L'immagine di sinistra della figura 15 mostra i campioni con contatto di AZO/ITO sui quali è stata effettuata la deposizione della perovskite, mentre a destra sono riportate le immagini dei campioni realizzati su AZO (in entrambi i casi sono inclusi campioni ottenuti senza trattamento UV che presentano una deposizione "a spot"): osservando i differenti substrati non si evidenziano sostanziali differenze nella deposizione di perovskite realizzata su AZO e AZO/ITO, malgrado ciò i campioni con AZO/SnOx/perovskite non hanno funzionato.

Per quel che riguarda il contatto della cella a perovskite dal quale avviene l'illuminazione si continua a preferire l'ITO ottimizzato fino ad ora per via della possibilità di depositarlo a bassa temperatura e a bassa potenza. Ciò consente di non danneggiare gli strati organici della PSC (spiro-OMeTAD in primis). Nel frattempo prosegue l'ottimizzazione di contatti trasparenti alternativi a quelli presentati fino ad ora che siano compatibili con i vari strati del dispositivo a perovskite.

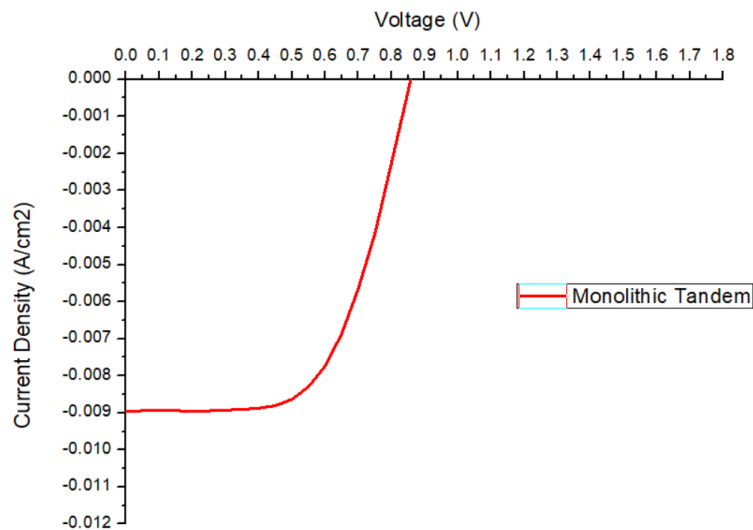
## 2.4 Tandem monolitica silicio/perovskite

La struttura 16 è schematizzata la cella tandem monolitica con cella posteriore in eterogiunzione di silicio e con cella frontale in perovskite che si vuole realizzare.



**Figura 16. Schema di una cella tandem monolitica con cella posteriore in eterogiunzione di silicio e con cella frontale in perovskite.**

Alla luce delle ottimizzazioni e delle informazioni sin qui presentate, abbiamo effettuato un primo tentativo di realizzazione di una cella solare tandem monolitica silicio/perovskite con strato di ricombinazione di ITO, ETL della perovskite di ossido di stagno, spiro-OMeTAD come HTL, 2 nm di oro come buffer layer e ITO depositato a bassa temperatura e bassa potenza come contatto frontale. Il contatto posteriore della cella in silicio è, invece, realizzato in AZO. La curva JV del dispositivo ottenuto è mostrata in figura 17.



**Figura 17. Curva JV del dispositivo tandem monolitico**



L'elemento che subito emerge è la bassa tensione di circuito aperto (circa 850 mV) della cella. La motivazione alla base di questo malfunzionamento è legata al danneggiamento dell'AZO del contatto posteriore in seguito alla percolazione della soluzione di ossido di stagno sul retro del substrato durante il processo di spin coating. Nonostante ciò, la corrente ottenuta è assolutamente compatibile con quella osservata sui dispositivi tandem meccanicamente accoppiati (9 mA/cm<sup>2</sup>). Effettivamente, sarà un futuro oggetto di ottimizzazione anche una tecnica di ancoraggio del substrato all'elemento ruotante dello spin coater, onde evitare il ripetersi di questo inconveniente. L'efficienza del dispositivo realizzato è pari al 4.6%.

### 3 Conclusioni

Il lavoro svolto ha avuto come obiettivo ultimo l'ottimizzazione di vari strati della cella frontale del dispositivo tandem. L'attività presentata può essere riassunta nei seguenti punti:

- Ottimizzazione di uno strato ETL a bassa temperatura che ha portato ad efficienze superiori al 17% per dispositivi di piccola area a perovskite con struttura planare diretta;
- L'applicazione di suddetto strato sui dispositivi tandem meccanicamente accoppiati con conseguente aumento della tensione della cella fino a superare i 1.6 V, grazie al migliore allineamento tra le bande dell'SnO2 e della perovskite rispetto a quanto avveniva con l'ossido di titanio;
- Sono stati studiati diversi contatti trasparenti realizzati mediante ossidi trasparenti conduttivi che garantiscano una buona trasmittanza nell'IR e, allo stesso tempo, consentano una buona riuscita dei processi per soluzione richiesti per la realizzazione di un dispositivo a perovskite;
- Il tentativo di sostituire lo strato di 2 nm di oro mediante uno strato di ossido di molibdeno non stechiometrico ha dato buoni risultati, incrementando la trasmittanza della cella superiore e, in una tandem meccanicamente accoppiata, la corrente del dispositivo finale;
- è stata dimostrata la fattibilità di un primo dispositivo tandem silicio/perovskite monolitico funzionante, sebbene con efficienza limitata (PCE = 4.6%).

I risultati presentati pongono le basi per il raggiungimento di performance migliori per un dispositivo tandem silicio/perovskite monolitico. In particolare:

- Si cercherà di migliorare l'affidabilità delle tecniche di deposizione per *solution processing* degli strati del dispositivo a perovskite onde non danneggiare la sotto-cella in silicio;
- Verrà approfondito lo studio dei contatti trasparenti realizzati mediante ossidi trasparenti conduttivi per consentire una buona deposizione della perovskite e traslare i risultati ottenuti all'applicazione tandem (strato di ricombinazione);

### 4 Riferimenti bibliografici

- [1] N. Ahn, D.-Y. Son, I.-H. Jang, S.M. Kang, M. Choi, N.-G. Park, *Journal of the American Chemical Society*, 137 (2015) 8696-8699.

## 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 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.