



Ricerca di Sistema elettrico

Studio di formulazioni chimiche di perovskite per stabilità, celle semi- trasparenti e tandem

F. Matteocci, F. Di Giacomo, N. Yaghoobi Nia, E. Lamanna,
E. Calabro', V. Campanari, A. Bucciarelli, M. Stefanelli, M. Lucci,
M. Cirillo, A. Di Carlo

STUDIO DI FORMULAZIONI CHIMICHE DI PEROVSKITE PER STABILITÀ, CELLE SEMI-TRASPARENTI E TANDEM,
F. Matteocci, F. Di Giacomo, N. Yaghoobi Nia, E. Lamanna, E. Calabro', V. Campanari, A. Bucciarelli, M.
Stefanelli, M. Lucci, M. Cirillo, A. Di Carlo
Università di Roma Tor Vergata - Dipartimento di Ingegneria Elettronica
Dicembre 2019

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - I annualità

Obiettivo: *Tecnologie*

Progetto: 1.1 Fotovoltaico ad alta efficienza

Work package: Studio e sviluppo di materiali innovativi per applicazioni fotovoltaiche

Linea di attività: LA1.4 Materiali innovativi: Studio di formulazioni chimiche di perovskite per stabilità, celle semi-trasparenti e tandem

Responsabile del Progetto: Paola Delli Veneri, ENEA

Responsabile del Work package: Paola Delli Veneri, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Sviluppo e caratterizzazione di celle e moduli a perovskite alogenata"

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 PSC SEMI-TRASPARENTI CON STRUTTURA N-I-P PER APPLICAZIONI TANDEM	5
2.2 IODURO DI POTASSIO COME ADDITIVO NELLA PEROVSKITE.....	10
2.3 PSC CON STRUTTURA P-I-N	15
2.4 STABILITÀ TERMICA DI PSC N-I-P CON HTL POLIMERICI.....	18
3 CONCLUSIONI.....	22
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	22
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	22

Sommario

Questo rapporto descrive il lavoro svolto sullo sviluppo di celle a perovskite semi-trasparenti per applicazioni tandem e sull'utilizzo di differenti strategie per migliorare la stabilità delle celle in perovskite.

Per lo sviluppo di celle a perovskite semitrasparenti è stata utilizzata una perovskite con composizione chimica tale da definire una gap ottica appropriata per l'utilizzo in celle tandem (in accoppiamento con celle in silicio) ed è stato ottimizzato il contatto posteriore del dispositivo al fine di ridurre le perdite ottiche per assorbimento parassitico e per riflessione.

Al fine di migliorare ulteriormente le prestazioni delle celle a perovskite, si è valutato l'effetto dell'introduzione di un additivo, lo ioduro di potassio, nella miscela di precursori della perovskite con l'obiettivo di migliorare prestazioni e stabilità di celle solari a perovskite. In particolare è stato riscontrato che il drogaggio col potassio dello strato assorbente comporta la soppressione dell'isteresi e determina una migliore stabilità delle prestazioni delle celle solari sotto stress da umidità e temperatura.

Per migliorare ulteriormente la stabilità dei dispositivi, è stata studiata la configurazione di cella di tipo p-i-n, utilizzando un materiale inorganico, l'ossido di nichel, come strato trasportatore per le lacune. Ottimizzando gli spessori e la composizione del materiale attivo, è stato possibile raggiungere efficienze superiori al 15%, con ulteriori margini di miglioramento.

Infine, sempre in ambito dello studio della stabilità, abbiamo analizzato il potenziale del polimero P3HT in sostituzione del costoso ed instabile spiro-OMeTAD, mettendo in luce le sue migliori proprietà di stabilità termica e come esse siano correlate al peso molecolare e alla regio-regolarità del polimero.

1 Introduzione

I materiali con struttura a perovskite 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. Questa ottimizzazione prevede la realizzazione di PSC semi-trasparenti che abbiano un'elevata trasparenza per le lunghezze d'onda relative alla radiazione infrarossa (800-1200 nm). Al fine di poter aumentare ulteriormente le prestazioni dei dispositivi a perovskite, possono anche essere valutate delle strategie di doping o l'aggiunta di additivi nello strato attivo.

Un altro aspetto da considerare è la possibilità di valutare materiali che possano determinare riduzioni dei costi di fabbricazione dei suddetti dispositivi. In questa ottica appaiono rilevanti gli studi volti alla sostituzione dello spiro-OMeTAD, utilizzato come materiale selettivo di lacune, con alternative polimeriche a basso costo. Parallelamente, può essere studiata l'architettura di cella del tipo p-i-n (generalmente le PSC vengono realizzate con struttura n-i-p), che consente di ottenere dispositivi con maggiore stabilità a costi più contenuti.

Tutte queste tematiche sono affrontate nei paragrafi seguenti.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 PSC semi-trasparenti con struttura n-i-p per applicazioni tandem

Per realizzare celle solari a perovskite semi-trasparenti per applicazioni tandem è necessario sviluppare una formulazione di perovskite che abbia una gap prossima a 1.7 eV per favorire una distribuzione spettrale uniforme tra le due celle. In sostanza, si mira a sacrificare leggermente le capacità di assorbimento della cella frontale per garantire la condizione del matching di corrente. Tra le varie composizioni di perovskite, abbiamo optato per una perovskite a catione e alogenuri misti, ovvero $(\text{Cs}_{0.06}\text{FA}_{0.78}\text{MA}_{0.16})\text{Pb}(\text{Br}_{0.17}\text{I}_{0.83})_3$, grazie al suo intervallo di banda ottico ottimale e una stabilità migliorata rispetto alla convenzionale MAPbI_3 . In effetti, la band gap ottica ideale dell'assorbitore della componente frontale di una cella tandem realizzata con cella posteriore in silicio cristallino è dell'ordine di 1,7–1,8 eV e, per un prodotto commercialmente praticabile, la sua stabilità dovrebbe corrispondere a quella di oltre 25 anni dei dispositivi a base di silicio. Più in dettaglio, la gap della perovskite $(\text{Cs}_{0.06}\text{FA}_{0.78}\text{MA}_{0.16})\text{Pb}(\text{Br}_{0.17}\text{I}_{0.83})_3$ è 1,64 eV, come stimato dalle misure di assorbimento ottico e fotoluminescenza, nonché dall'analisi del diagramma di Tauc (Fig. 1).

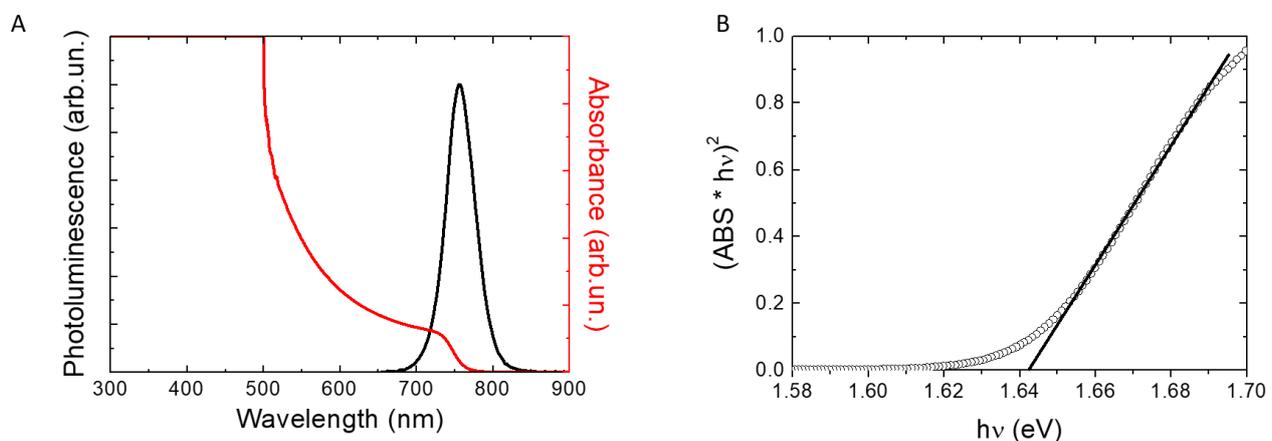


Figura 1 A) Fotoluminescenza e assorbimento dello strato di perovskite triplo catione; B) Diagramma di Tauc per la perovskite triplo catione

Sebbene l'aumento del rapporto Br/I possa aumentare ulteriormente la gap della perovskite verso i valori ideali, un eccesso di Br provoca effetti di segregazione fotoindotta degli alogenuri. Questi portano alla formazione di domini ricchi di iodio che agiscono come stati trappola e, dunque, come centri di ricombinazione non radiativa, che limitano l'alta V_{oc} attesa dalle celle solari a perovskite con alogenuri misti ricche di Br. Lo strato di perovskite è stato depositato sullo strato mesoporoso di titania ($mTiO_2$) usando una procedura di anti-solvent quenching, nota anche come solvent engineering, a singolo passaggio adattata dalla letteratura. Sia il 2,2',7,7'-Tetrakis (N, N-di-p-metossifenilammina)-9,9'-spirobifluorene (spiro-OMeTAD) che la poli [bis (4-fenil) (2,4,6-trimetilfenil) ammina] (PTAA) sono i materiali selettivi di lacune più utilizzati rispettivamente in celle solari di perovskite standard e invertite. Come mostrato in Fig. 2, le celle solari di perovskite mesoscopiche che utilizzano lo strato selettivo di lacune (HTL) spiro-OMeTAD o PTAA (spessore rispettivo di 200 nm e 40 nm) con controlettrodo in oro (80 nm), mostrano PCE comparabili (19,0% e 18,6%, rispettivamente).

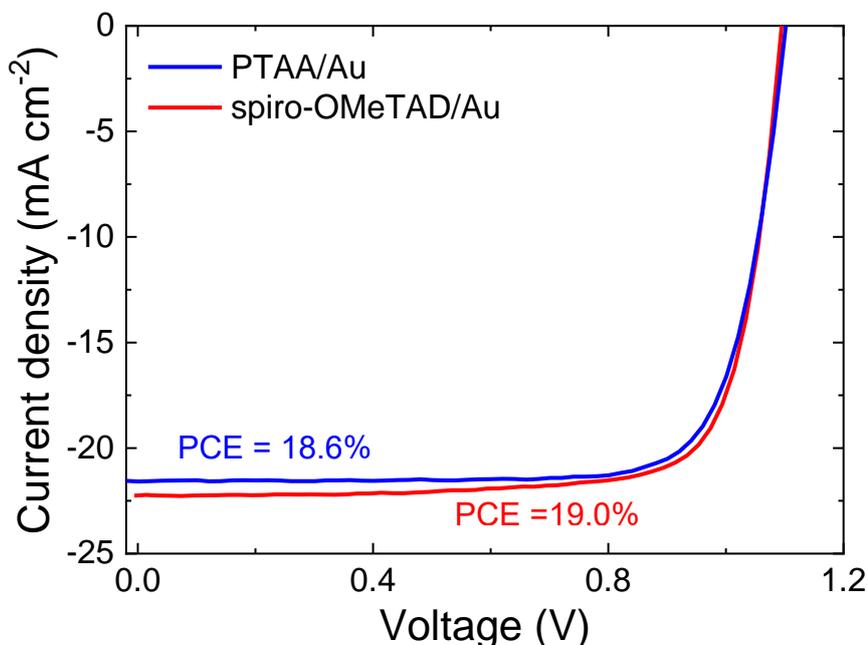


Figura 2 Curve J-V di celle solari di perovskite mesoscopiche con HTL spiro-OMeTAD e PTAA

Per la realizzazione delle celle solari a perovskite semi-trasparenti, un controlettrodo di ITO è stato depositato via magnetron sputtering sullo strato selettivo di lacune per essere successivamente utilizzato come contatto posteriore della cella. Come precedentemente riportato, l'elevata energia cinetica delle particelle ITO durante lo sputtering può danneggiare gli strati selettivi organici sottostanti, formando barriere di estrazione di carica all'interfaccia HTL/controlettrodo. Pertanto, in genere è richiesto uno strato intermedio per proteggere lo strato selettivo di lacune organico da danni durante la deposizione per sputtering di ITO. In passato, sono stati usati strati ultra sottili evaporati termicamente di Au o strati di ossido di molibdeno ($MoOx$) sub-stechiometrici per proteggere lo spiro-OMeTAD durante lo sputtering del TCO. Tuttavia, l'introduzione di tali strati protettivi o di altre strategie aggiunge inevitabilmente complessità al processo di fabbricazione delle celle superiori in perovskite o causa ulteriori perdite ottiche. Inoltre, la soluzione più semplice offerta dal buffer di $MoOx$, sfruttata anche per le celle top di perovskite di grande area (16 cm^2), ha sollevato perplessità per quel che riguarda la stabilità delle celle solari a perovskite a lungo termine, poiché lo ioduro dello strato di perovskite reagisce chimicamente con l' $MoOx$, risultando in

un'interfaccia con allineamento sfavorevole dei livelli energetici per l'estrazione delle lacune.² Per superare questi ostacoli, abbiamo studiato la possibilità di evitare l'uso di uno strato protettivo e di depositare l'ITO tramite sputtering RF a bassa potenza direttamente sullo strato selettivo delle lacune (spiro-OMeTAD o PTAA). La deposizione per sputtering di ITO è stata eseguita a densità di potenza inferiore a $0,40 \text{ W cm}^{-2}$ con una pressione di lavoro di $1,1 \times 10^{-3}$ mbar utilizzando gas Argon puro (senza pressione parziale di O_2). Sono state eseguite simulazioni ottiche mediante il software XOP per ottimizzare lo spessore di ITO su entrambi gli strati selettivi (spiro-OMeTAD e PTAA) al fine di mitigare le perdite ottiche parassitiche nel range del vicino infrarosso (800- 1200 nm di lunghezza d'onda) causata dalla riflessione della luce nell'interfaccia HTL/ITO. Lo spessore di spiro-OMeTAD e PTAA è stato mantenuto fisso ai valori sperimentali di 200 e 40 nm, rispettivamente, per non compromettere l'effettiva estrazione della carica. Questi valori concordano con quelli precedentemente ottimizzati per celle solari a perovskite ad alta efficienza. La Fig. 3A mostra la dipendenza della riflettanza media totale simulata (AR) della luce che passa attraverso l'assorbitore perovskite e raggiunge l'interfaccia HTL/ITO in funzione dello spessore di ITO. Per il PTAA viene mostrato un AR totale minimo del 16,4% per uno spessore ITO di ~ 80 nm, mentre per lo spiro-OMeTAD l'AR aumenta monotonicamente con lo spessore di ITO. Sulla base dei risultati della simulazione ottica, le top-cell mesoscopiche di perovskite basate su spiro-OMeTAD e PTAA sono state completate depositando un controlettrodo di ITO spesso 80 nm, ottenendo una resistenza laterale (sheet resistance) di $60 \Omega / \square$. Nel caso dello spiro-OMeTAD, è stato selezionato un tale spessore di ITO anziché uno inferiore "meno riflettente" per non peggiorare oltre il valore di resistenza. La Fig. 3B mostra le trasmittanze ottiche delle celle in perovskite mesoscopiche semi-trasparenti ottimizzate basate su spiro-OMeTAD e basate su PTAA. In accordo con le simulazioni AR, l'uso del PTAA come strato selettivo del foro aumenta significativamente la trasmittanza della cella mesoscopica a perovskite nella gamma di lunghezze d'onda della luce rossa e del vicino infrarosso (NIR) rispetto a quella ottenuta usando lo spiro-OMeTAD (in media del 10,7% tra 800 e 1200 nm). Inoltre, sebbene lo spiro-OMeTAD sia stato ampiamente sfruttato come HTL nelle celle solari a perovskite, il suo assorbimento parassitico nella lunghezza d'onda visibile, come mostrato dallo spettro di trasmissione ottica di un film spiro-OMeTAD depositato su substrato di vetro (Fig. 3B), è stato identificato come un fattore limitante per le celle solari di perovskite in tandem. Oltre ai problemi ottici di cui sopra, l'imaging al microscopio confocale (Fig. 3C) ha evidenziato una scarsa adesione del film di ITO sopra lo spiro-OMeTAD e una parziale delaminazione di ITO può essere osservata dopo l'esposizione del film ad agenti esterni. Diversamente, il film di ITO aderisce in modo ottimale allo strato di PTAA (Fig. 3D). Questi risultati, insieme all'analisi delle proprietà ottiche degli HTL, hanno indicato che il PTAA è un materiale selettivo di lacune ideale per la fabbricazione delle celle superiori in perovskite con struttura mesoscopica e senza strato protettivo. Ciò è altamente desiderabile per la successiva fabbricazione di celle solari tandem a due terminali perovskite/silicio, poiché l'assenza dello strato tampone riduce al minimo le perdite ottiche, mentre la struttura mesoscopica può fornire in prospettiva PCE più alte. Fig. 3E è un'immagine di SEM di una cella a perovskite mesoscopica rappresentativa ottimizzata e basata su PTAA, che mostra la struttura della cella solare. In particolare, il film di ITO spesso 80 nm è osservabile sul sottile strato di PTAA.

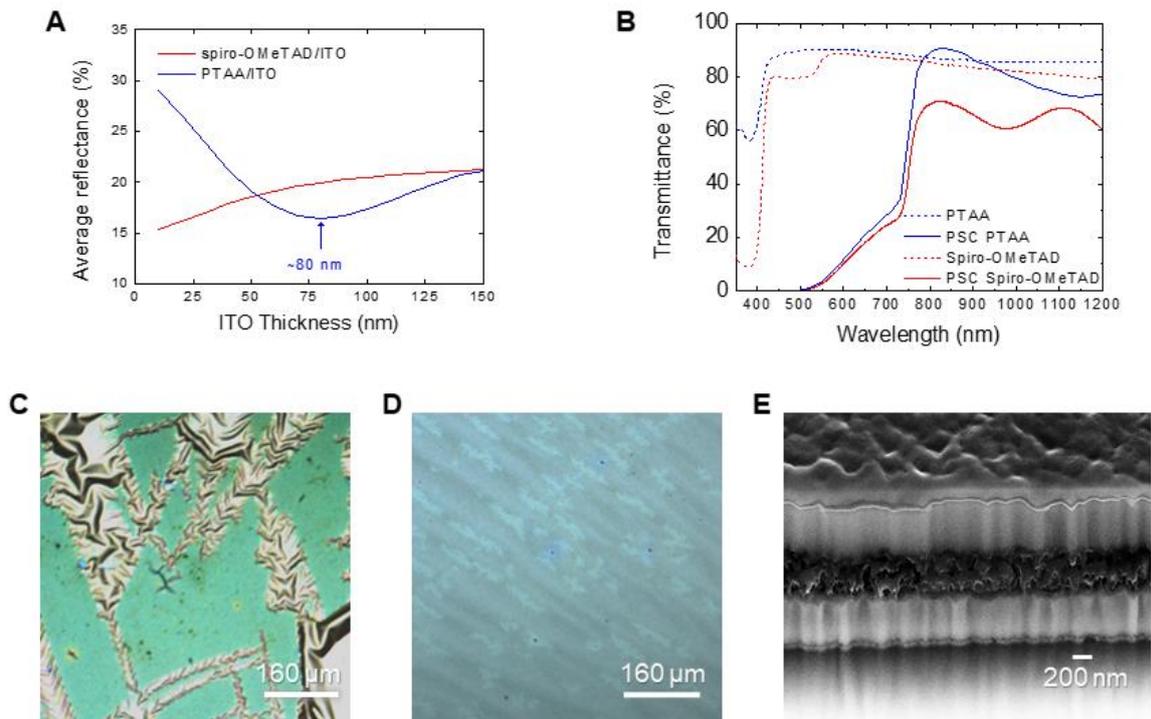


Figura 3 Ottimizzazione e caratterizzazione ottica delle celle solari mesoscopiche semi-trasparenti. (A) Risultato delle simulazioni che mostra la dipendenza della riflettanza media (AR) della luce nel vicino infrarosso (B) Trasmittanze ottiche delle celle a perovskite mesoscopiche ottimizzate basate su spiro-OMeTAD e basate su PTAA con controlettrodo di ITO da 80 nm di spessore. Sono anche mostrate le trasmittanze ottiche degli strati spiro-OMeTAD e PTAA depositati direttamente sul vetro. (C, D) Immagini al microscopio confocale di ITO spesso 80 nm depositate su spiro-OMeTAD e PTAA, rispettivamente, che mostrano la delaminazione dell'ITO per il caso di spiro-OMeTAD. (E) SEM in sezione di una cella a perovskite mesoscopica semi-trasparente basata su PTAA con un controlettrodo di ITO di 80 nm di spessore.

La Fig. 4 mostra la curva caratteristica densità di corrente-tensione (J-V) della cella solare mesoscopica semitrasparente basata su PTAA e ottimizzata. Tale curva JV viene confrontata con quella misurata per una cella di riferimento opaca utilizzando un controlettrodo Au, nonché con quelle misurate per le celle solari a perovskite mesoscopiche ottenute aumentando la densità di potenza del processo di sputtering di ITO da $0,40 \text{ W cm}^{-2}$ a $0,67 \text{ W cm}^{-2}$. La Tabella 1 riporta le prestazioni fotovoltaiche estratte dalle caratteristiche J-V di quelle celle.

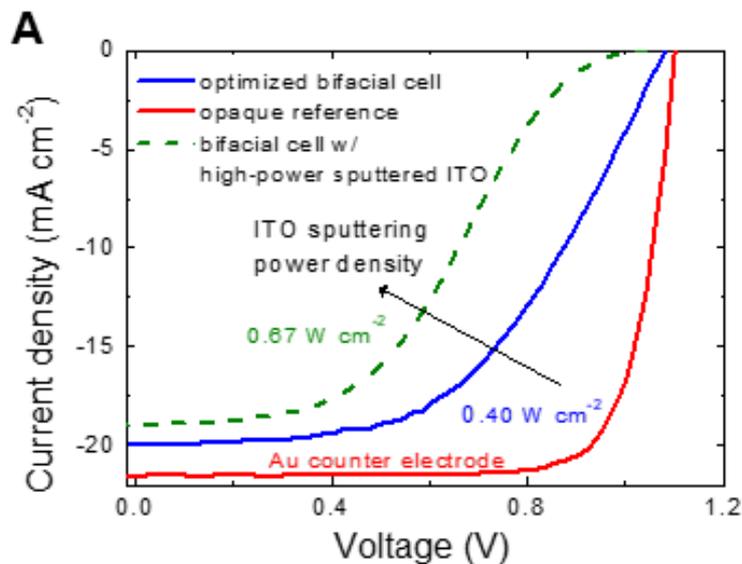


Figura 4 Prestazioni delle celle superiori a perovskite. (A) Caratteristica J-V misurata per la cella solare mesoscopica ottimizzata basata su PTAA. Le curve J-V misurate per la cella di riferimento opaca utilizzando il controlettrodo Au e le celle solari a perovskite bifacciali ottenute aumentando la densità di potenza della deposizione per sputtering di ITO da $0,40 \text{ W cm}^{-2}$ a $0,67 \text{ W cm}^{-2}$.

Tabella 1 | Prestazioni fotovoltaiche delle celle solari mesoscopiche di perovskite basate su PTAA con controelettrodi di ITO e Au e ottimizzati in spessore (80 nm).

Dispositivo	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA cm^{-2})	FF (%)	PCE (%)
FTO/cTiO ₂ /mTiO ₂ /perovskite/PTAA/Au	1.10	21.55	78.2	18.6
FTO/cTiO ₂ /mTiO ₂ /perovskite/PTAA/ITO ^a	1.08	19.96	52.6	11.3
FTO/cTiO ₂ /mTiO ₂ /perovskite/PTAA/ITO ^b	1.02	18.94	41.0	8.0

a RF sputtered at power density = 0.40 W cm^{-2}

b RF sputtered at power density = 0.67 W cm^{-2}

Le celle solari mesoscopiche semi-trasparenti ottimizzate con ITO subiscono una riduzione del 7,3% della densità di corrente di cortocircuito (J_{sc}) ($19,85 \text{ mA cm}^{-2}$) rispetto a quella della base Au opaca di riferimento ($21,55 \text{ mA cm}^{-2}$), a causa della mancanza della riflessione posteriore della luce dal controlettrodo metallico. L'elevata resistenza del controlettrodo ITO ($\sim 60 \Omega / \square$) delle celle solari a perovskite semi-trasparenti influisce negativamente anche sul Fill Factor (FF) (52,6%) rispetto a quello del riferimento opaco di Au (78,2%), riducendo la PCE della cella di riferimento dal 18,6% all'11,3%.

Le prestazioni fotovoltaiche misurate per la cella solare mesoscopica semi-trasparente ottimizzata mostrano che le proprietà optoelettroniche del PTAA non sono alterate dalla deposizione a bassa potenza di ITO. Viceversa, aumentando la potenza da $0,40$ a $0,67 \text{ W cm}^{-2}$, la caratteristica J-V della cella solare mesoscopica mostra una "forma a S". Questo effetto evidenzia un danno all'interfaccia PTAA/ITO, con conseguenti prestazioni limitate (PCE dell'8,0%). Per valutare ulteriormente l'assenza di danni causati dallo sputtering sullo strato polimerico, una cella semitrasparente rappresentativa è stata caratterizzata dopo la deposizione di oro (Au) su ITO, al fine di annullare le perdite resistive. La Fig. 5 mostra il confronto tra le scansioni J-V di una cella a perovskite basata sull'elettrodo PTAA/ITO prima e dopo la deposizione di Au su

ITO. Chiaramente, depositando Au su ITO, la resistenza del contatto viene drasticamente ridotta rispetto al film ITO da solo. Di conseguenza, il FF della cella con Au aumenta dal 38% al 67%. Inoltre, dopo la deposizione di Au, la curva J-V non mostra una "forma a S", il che significa che lo sputtering di ITO non danneggia la struttura sottostante quando il PTAA viene utilizzato come materiale di trasporto di lacune.

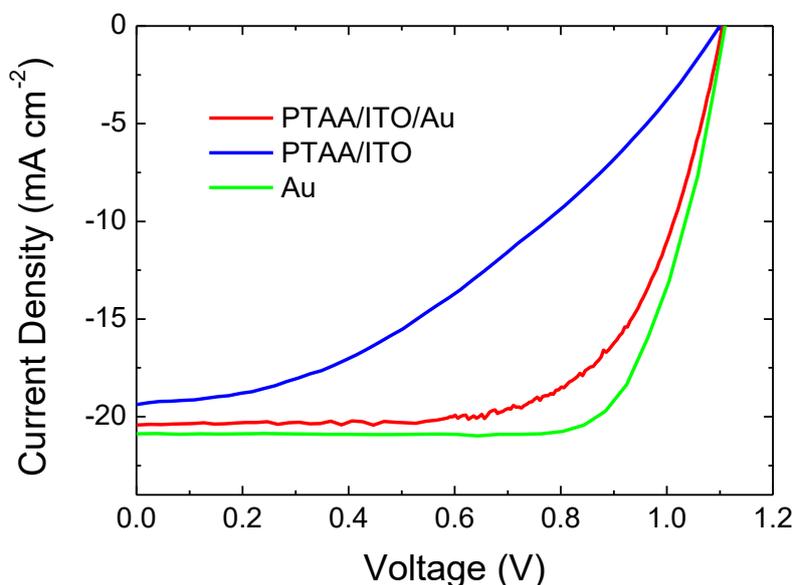


Figura 5 Curve J-V di una cella a perovskite basata sull'elettrodo PTAA/ITO, prima e dopo la deposizione di Au su ITO

2.2 Ioduro di potassio come additivo nella perovskite

In questa sezione presentiamo una strategia semplice per incrementare la stabilità termica e all'umidità delle celle PSC agendo sulla composizione di perovskite di seguito chiamata *defect engineering*.

In primo luogo, abbiamo utilizzato la perovskite detta triple cation che presenta una composizione formata da un mix di tre cationi (Cs,FA,MA) e due anioni (I,Br) $\text{Cs}_{0.05}(\text{FA}_{0.87}\text{MA}_{0.13})_{0.95}\text{Pb}(\text{I}_{0.83}\text{Br}_{0.17})_3$. Successivamente, analizziamo l'effetto del defect engineering inserendo nella soluzione sopraindicata un drogaggio di potassio a bassa concentrazione ($[\text{KI}] = 0,01\%$). Il defect engineering tramite doping di potassio fornisce i seguenti effetti:

- inibisce la migrazione ionica preservando la cristallinità della perovskite dopo stress termico a 85 °C.
- rallenta la formazione di PbX_2 sotto umidità e stress termico.
- i sottoprodotti di perovskite formati dalla degradazione indotta dall'umidità, composti mono e diidrati, si verificano su una scala temporale più ampia rispetto alla perovskite triplo catione non drogata.
- rallenta la degradazione della perovskite indotta dalla formazione della fase δ FAPbI_3
- induce la soppressione dell'isteresi J-V di PSC planari realizzati a bassa T.

Analizzando la stabilità dei dispositivi non incapsulati, abbiamo formulato un'evoluzione cronologica dei fattori intrinseci in corso che influenzano la degradazione del dispositivo sottoposto a stress termico (85 °C) in aria. Abbiamo utilizzato il parametro T80 per procedere alla comparazione dei risultati del test. Il parametro T80 è definito come la durata del test di stabilità in cui si registra che l'efficienza del dispositivo impiegato risulti pari al 80% del valore iniziale.

Architettura del dispositivo

Tutti i campioni di grandi aree riportati nel presente lavoro hanno una struttura planare NIP con un ETL in SnO₂ preparato tramite un processo da soluzione ad una temperatura massima di processo pari a 180 ° C. Due ragioni principali ci portano a lavorare direttamente su dispositivi di grandi aree (Area attiva, AA ≈ 1 cm²): i) mitigare l'influenza dei difetti puntuali sulle prestazioni a lungo termine e ii) ridurre l'influenza del perimetro della cella sede di enucleazione della degradazione.

La deposizione del film è stata eseguita seguendo il metodo solvent engineering. La perovskite drogata è ottenuta aggiungendo alla soluzione di perovskite Cs_{0,05}(FA_{0,87}MA_{0,13})_{0,95}Pb(I_{0,83}Br_{0,17})₃ con 10 μmol di KI direttamente nella miscela di precursori della perovskite.

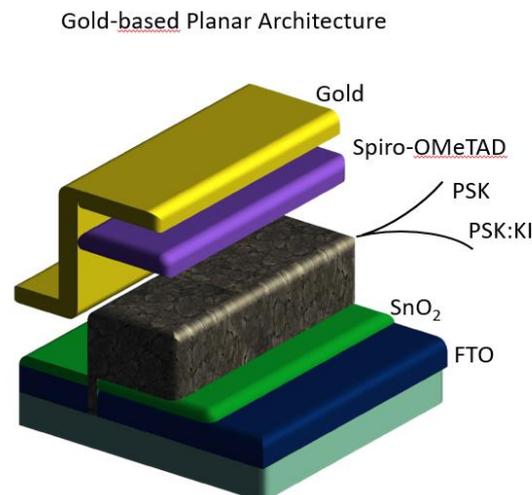


Figura 6. Architetture del dispositivo utilizzato nello studio

Analisi morfologica della perovskite e parametri fotovoltaici prima dello stress termico

Le immagini al microscopio elettronico a scansione (SEM) di entrambe le superfici di perovskite rivelano una morfologia simile tra i campioni PSK e PSK: KI. La granulometria della perovskite appare simile per PSK e PSK:KI e mostra cristalli nell'intervallo 300-800 nm, con una granulometria media rispettivamente di 401 ± 147 nm per il riferimento e 427 ± 126 nm per la composizione additivizzata. Tuttavia, abbiamo scoperto che la perovskite PSK mostrava una concentrazione leggermente più elevata di grani biancastri, correlati al PbX₂ non convertito, ai bordi grano.

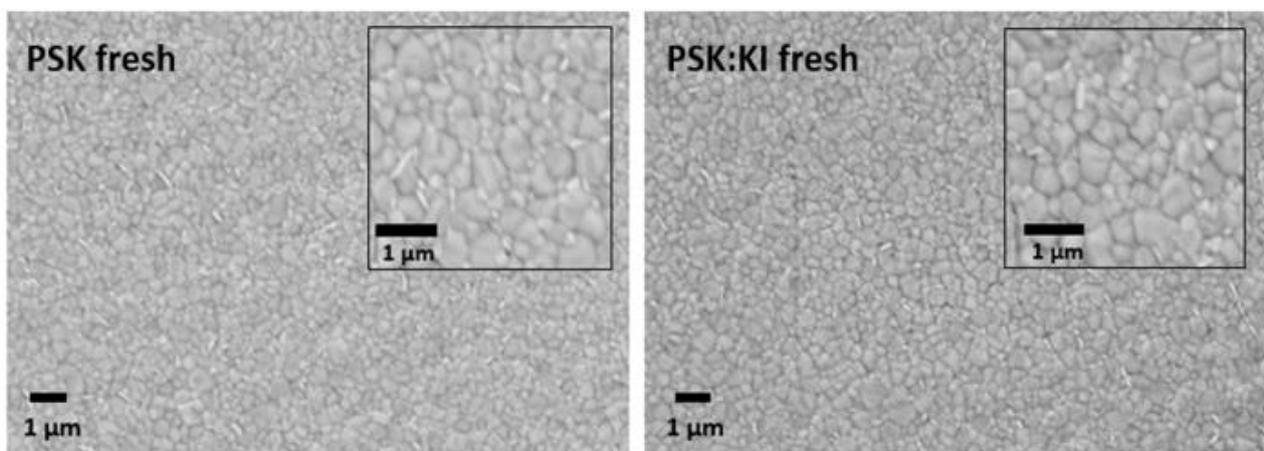


Figura 7. Immagini SEM correlate alla perovskite PSK e PSK:KI prima dello stress termico

Per fabbricare PSC planari di larga area (1 cm²), Spiro-OMeTAD e l'elettrodo posteriore Au sono stati depositati sullo strato di perovskite. La PCE massima raggiunta per la perovskite non drogata e drogata era rispettivamente del 15,9% e del 15,2%. Anche se le due composizioni di perovskite mostrano prestazioni

fotovoltaiche massime e medie comparabili (Fig. 8a-b), i dispositivi PSK:KI sono caratterizzati da una completa soppressione dell'isteresi, come mostrato nella Figura 8a. I dispositivi con PSK:KI hanno mostrato una maggiore efficienza stabilizzata, mostrando PCE pari al 15% dopo 60s di polarizzazione al punto di massima potenza (MPP) sotto illuminazione 1 Sun AM 1.5G rispetto al 14% per i dispositivi PSK (Fig. 8c). Inoltre, è stata trovata una maggiore riproducibilità valutando i risultati statistici ottenuti su un campione di 22 dispositivi (Tabella 1) utilizzando il *defect engineering*.

Tabella 2. Parametri fotovoltaici medi misurati su dispositivi PSK e PSK:KI

Variabile	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
PSK – Rev	1.11 ± 0.04	-18.58 ± 0.64	65.1 ± 6.2	13.62 ± 1.32
PSK – For	1.05 ± 0.09	-18.55 ± 0.69	57.2 ± 8.0	11.04 ± 1.10
PSK:KI – Rev	1.10 ± 0.02	-18.92 ± 0.57	64.7 ± 3.3	13.54 ± 0.86
PSK:KI – For	1.09 ± 0.02	-18.99 ± 0.58	63.9 ± 3.7	13.26 ± 0.80

Il confronto in termini di IPCE rivela valori maggiori per il dispositivo PSK: KI fino a 700 nm. La corrente J_{sc} integrata sullo spettro IPCE dimostra un leggero aumento grazie all'utilizzo di PSK:KI, in linea con le misurazioni J-V (Figura 8d).

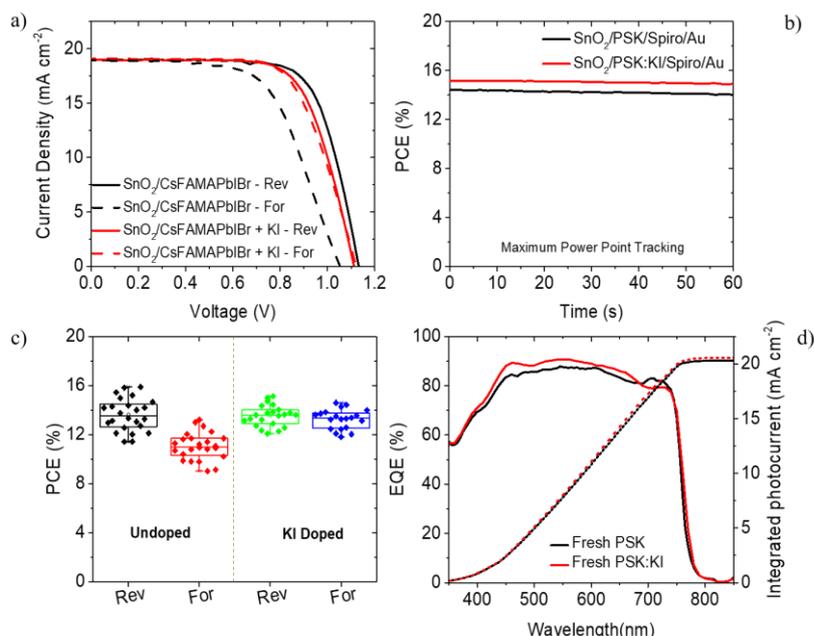


Figura 8. a) Curve J-V riferite ai dispositivi più performanti per PSC planari di area 1 cm² con e senza drogaggio KI. Le linee continue e tratteggiate si riferiscono rispettivamente alla scansione in reverse e in forward; b) efficienza allo stato stazionario dei migliori dispositivi di durata pari a 60 secondi di illuminazione AM1.5G a 1 Sun; c) Statistica dei risultati di efficienza dei PSC planari fabbricati con approccio defect engineering; d) spettri EQE dei migliori dispositivi con e senza doping KI.

Stabilità termica delle celle PSC con e senza defect engineering

Per studiare l'effetto del doping KI sotto stress termico e di umidità, è stata monitorata l'efficienza delle PSC senza applicare nessun incapsulamento, mantenendo la cella in condizioni di buio a 85 ° C in un forno statico con umidità relativa (RH) bassa costante. Le caratterizzazioni J-V sono state eseguite a temperatura ambiente dopo aver raffreddato il campione in aria in un ambiente al 50% di umidità relativa. I risultati mostrati nella Figura 9a rivelano un notevole miglioramento della stabilità termica quando il sale KI è stato aggiunto nella perovskite a triplo catione. Infatti, il T80 è aumentato da 40 a 130 ore quando si usa KI, mostrando un miglioramento superiore al 200% rispetto allo standard. Inoltre, il confronto tra il tracciamento della PCE nel punto di massima potenza eseguito sui campioni standard e KI migliori è stato riportato nella Figura 9b per dispositivi freschi (0 ore) e stressati (350 ore). I risultati per PSK:KI mostrano un

valore di PCE pari a 8.3% mantenendo il 60% del suo valore iniziale pari a 13.8%. Invece, il dispositivo standard ha mostrato un decremento sostanziale, fornendo una PCE pari a 4.1% rispetto al suo valore iniziale pari a 13.5%. Monitorando l'evoluzione dei parametri fotovoltaici, si nota che la J_{SC} è il parametro principale che spiega la perdita di stabilità sotto stress termico.

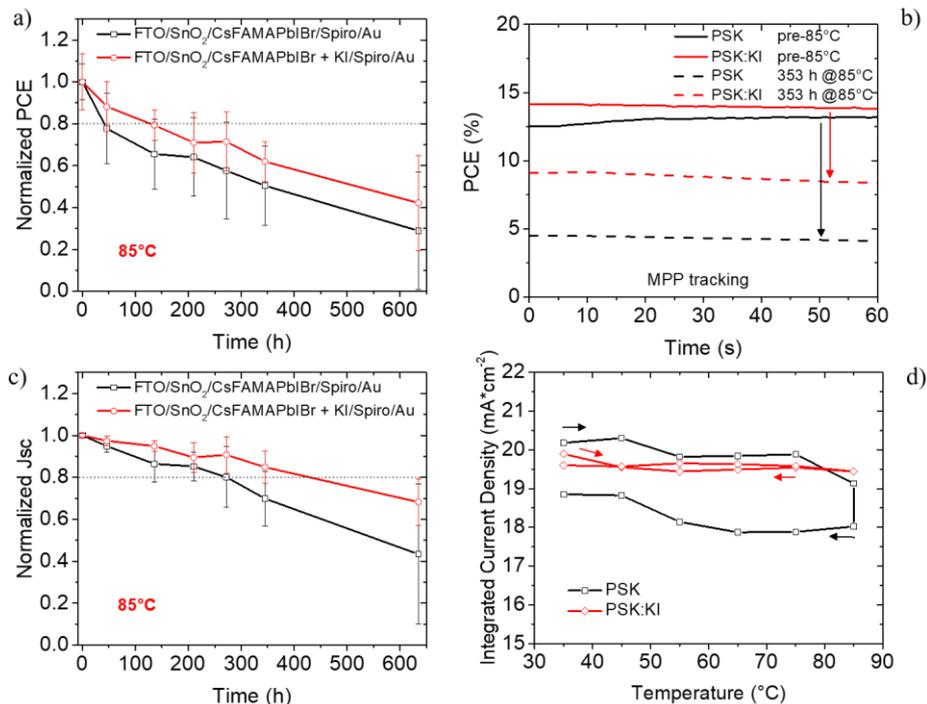


Figura 9. a) stress test termico eseguito su 4 celle per ciascuna composizione di perovskite senza incapsulamento del dispositivo (1 cm²); b) PCE stabilizzato di durata pari a 60 s sui dispositivi planari più performanti dopo 350 ore di stress termico; c) J_{sc} normalizzata dei 4 dispositivi monitorati durante il test; d) J_{sc} integrata dei dispositivi con e senza drogaggio KI ottenuto dalla misura di IPCE durante il ciclo termico di riscaldamento/raffreddamento.

Simile alla tendenza della PCE, il T80 riferito al J_{SC} normalizzata è aumentato nei dispositivi PSK: KI passando da 270h a 430h (Figura 9c). Successivamente, viene eseguito un ciclo termico di riscaldamento/raffreddamento tra 35°C e 85°C, con un intervallo di temperatura di 10°C. Ad ogni temperatura, gli spettri EQE sono stati acquisiti per dispositivi standard PSK e PSK:KI. Prima della rampa di raffreddamento, i dispositivi sono stati mantenuti per 10 minuti a 85°C per valutare l'effetto dello stress termico. La figura 9d illustra l'andamento della J_{SC} integrata sullo spettro di IPCE durante il ciclo termico. I risultati rivelano che il dispositivo PSK mostra un marcato decremento della J_{SC} dopo solo 10 minuti a 85°C, passando da 20.18 mA cm⁻² a 18.85 mA cm⁻². Al contrario, il campione PSK: KI non ha mostrato una tendenza simile, dimostrando una stabilità superiore durante l'intero ciclo termico. La diminuzione di J_{SC} relativa risultante ($\Delta J_{sc}/J_{sc}$) dopo il ciclo termico (riscaldamento / raffreddamento) era -6,5% e -1,5% rispettivamente per le composizioni PSK e PSK: KI.

Il test del ciclo termico conferma l'effetto benefico dell'aggiunta di KI alle proprietà di foto-generazione della perovskite. Continuando il test termico a 85°C fino a 600 ore di invecchiamento, entrambi i tipi di dispositivo iniziano a risentire fortemente dell'esposizione termica. Infatti, altri fattori di degradazione possono influire sui risultati del test quali la migrazione del contatto in oro e la degradazione dello Spiro-OMeTAD che risulta instabile in condizioni di stress termico e di luce.

Per comprendere meglio come il KI agisce nello strato di perovskite, l'assorbanza dei film di perovskite viene monitorata tramite spettrofotometria UV-Vis durante la durata del test. La caratterizzazione è stata eseguita monitorando due campioni di PSK e PSK:KI posti nelle stesse condizioni di stress termico e di umidità (Figura 10a-b). Gli spettri risultanti eseguiti sui campioni di riferimento PSK rivelano una evidente

riduzione dell'assorbanza avvenuta dopo 100 ore. Al contrario, la perovskite PSK:KI non ha mostrato alcun cambiamento negli spettri di assorbanza UV-Vis fino a 300 h. La caratterizzazione morfologica delle superfici della perovskite è stata eseguita in momenti diversi (0 ore, 100 ore e 300 ore) durante il test termico (Figura 10 d-e).

Il confronto delle immagini SEM ottenuto dopo 100 ore a 85 ° C rivela un aspetto simile ai campioni di partenza, anche se entrambe le composizioni mostrano un aumento delle dimensioni dei cristalli. L'evoluzione media delle dimensioni del grano è riportata nella figura 10c, dove la perovskite drogata con KI mostra un aumento relativo del 21% mentre per la composizione non drogata è del 10%. Inoltre, in entrambi i casi le superfici di perovskite mostrano una densità del cristallo PbX_2 leggermente superiore rispetto alla condizione iniziale $t = 0$. Le differenze tra la morfologia della perovskite diventano più evidenti dopo 300 ore di stress termico, in cui i grani presentano dimensione quasi doppia rispetto ai grani nella condizione iniziale, arrivando a 665 ± 176 nm per la perovskite PSK e a 811 ± 260 nm per PSK:KI.

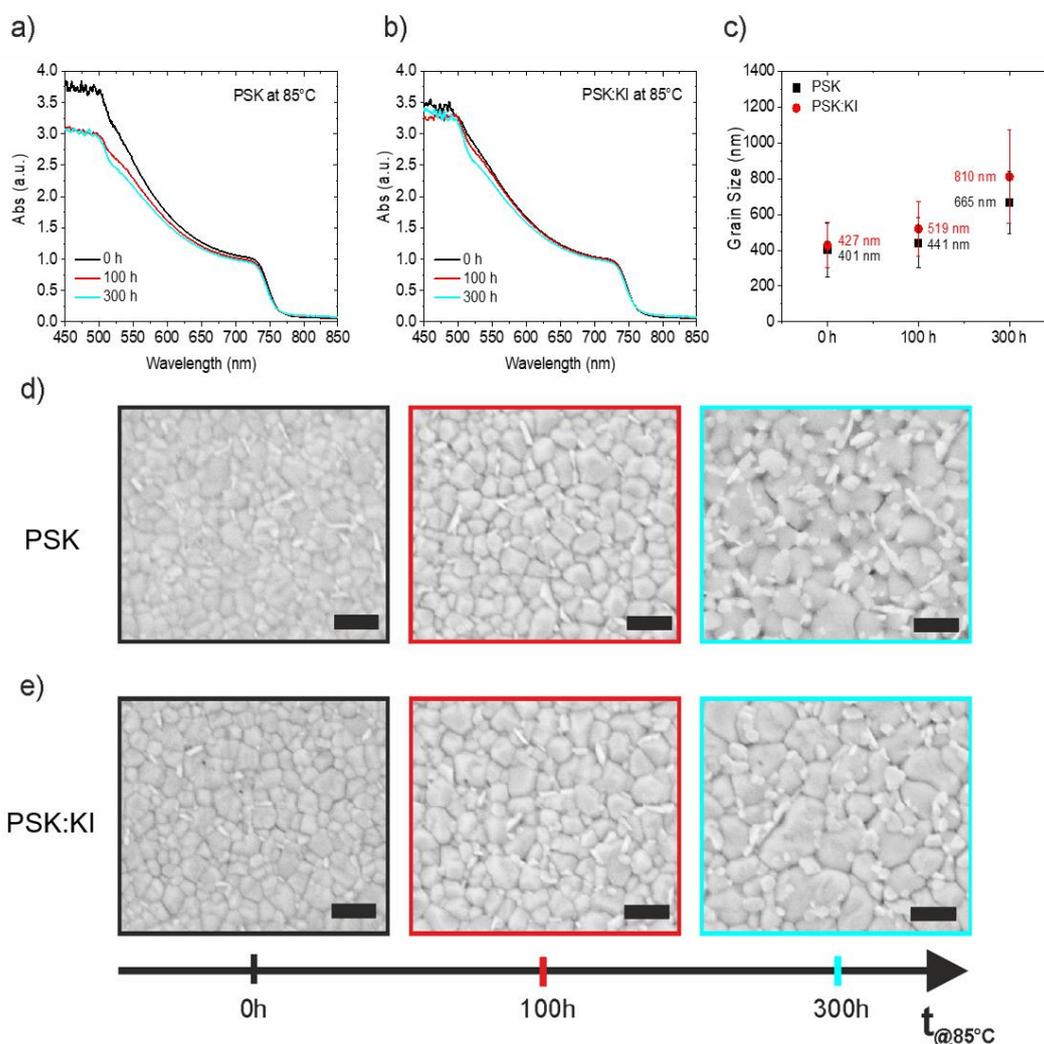


Figura 10. a) Spettri di assorbanza del campione di FTO/SnO₂/PSK durante la prova di invecchiamento in aria a 85 ° C; b) Spettri di assorbanza del campione FTO/SnO₂/PSK:KI misurato contemporaneamente al campione PSK durante il test termico; c) Andamento medio della grandezza dei grani nel film di perovskite durante lo stress termico; d - e) Immagini SEM di PSK e PSK: superficie KI rispettivamente eseguita a 0 h, 100 h e 300 h dello stress termico a 85 ° C in aria, scala: 1 μm;

In questa fase, la superficie della perovskite standard mostra un'alta densità superficiale di cristalli filiformi posizionati principalmente ai bordi del grano lasciando la presenza di pin-hole tra i grani di perovskite adiacenti (Figura 10d). Invece, la perovskite drogata con KI risulta più compatta e con una ridotta presenza

di agglomerati di PbX_2 (Figura 10e). Il meccanismo di degradazione termica sembra iniziare ai bordi del grano in cui è stata mostrata una maggiore densità di difetti. I risultati morfologici qui presentati indicano che la presenza di KI può ritardare il degrado chimico che favorisce la formazione di prodotti PbX_2 . Di conseguenza la perovskite modificata ha una maggiore stabilità a temperatura e umidità che aiuta a prevenire la migrazione di iodio.

2.3 PSC con struttura p-i-n

Nella struttura p-i-n, o struttura invertita, il primo strato da depositare sui TCO è un semiconduttore di tipo p per l'estrazione selettiva delle lacune (vedi Figura 11). È possibile utilizzare materiali sia organici come PTAA o PEDOT o inorganici come il NiO_x . Uno dei vantaggi rispetto alla struttura n-i-p è quello di poter depositare questo strato senza che la perovskite sia presente, dando maggiori libertà nell'utilizzo di solventi o processi ad alta temperatura. Per questo motivo in questo studio ci siamo focalizzati sull'utilizzo di NiO_x da sol-gel, che necessita un trattamento termico a $300^\circ C$. Questo materiale risulta vantaggioso per il basso costo e la sua stabilità rispetto alle alternative organiche. La perovskite può essere la stessa utilizzata per celle n-i-p, ma piccole variazioni saranno utili per massimizzare l'efficienza come mostreremo in seguito. La perovskite è poi ricoperta con strati di PCBM e BCP per l'estrazione selettiva degli elettroni e da un elettrodo in rame.



Figura 11: schema della struttura delle celle p-i-n discusse in questo report

I primi risultati sono relativi alla scelta del TCO da utilizzare con questa struttura. Visto che lo spessore ottimale del NiO_x è di circa 40 nm è possibile che la rugosità dell'FTO (o anche le sue proprietà elettroniche) siano un limite per questa struttura. In Figura 12 vengono mostrati i risultati relativi a celle che utilizzano FTO o ITO. In entrambi i casi si è utilizzata una perovskite a triplo catione con formula $CS_{0.05}MA_{0.14}FA_{0.81}PbI_{2.7}Br_{0.3}$ e con un 4% di eccesso di sali di piombo come spesso accade per le celle n-i-p.

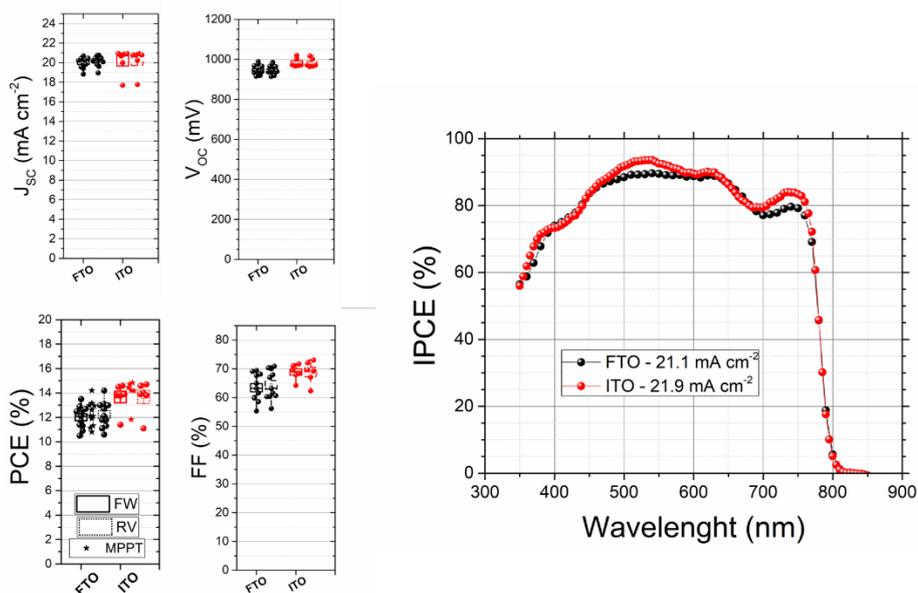


Figura 12: sinistra, parametri fotovoltaici di celle p-i-n con struttura TCO/NiO_x/Cs_{0.05}MA_{0.14}FA_{0.81}PbI_{2.7}Br_{0.3}/PCBM/BCP/Cu. Il tipo di TCO è specificato nei grafici. Destra, IPCE misurate per le migliori celle. La corrente integrata è indicata nella legenda.

Come si può notare l'uso dell'ITO porta vantaggi sotto tutti i parametri fotovoltaici come V_{oc} , J_{sc} , FF e PCE. Vi è anche un miglioramento della riproducibilità di ogni parametro ed è possibile ottenere efficienze stabilizzate fino al 14.9%. Le curve IPCE (Figura 12 a destra) mostrano il miglioramento della J_{sc} utilizzando l'ITO, grazie anche alla sua trasparenza maggiore. Le misure IPCE mostrano che le misure con un simulatore sono sottostimate del 5%. Ricalcolando l'efficienza rispetto alle misure IPCE si otterrebbero risultati intorno al 15.6%. Anche se ulteriori ottimizzazioni della deposizione su FTO sarebbero possibili, questi risultati ci hanno suggerito di effettuare gli studi successivi su substrati di vetro con ITO.

In un secondo studio mostriamo l'effetto di differenti perovskiti sulla struttura p-i-n. Abbiamo confrontato tre formulazioni:

- **3C + 4% Exc.:** Cs_{0.05}MA_{0.14}FA_{0.81}PbI_{2.7}Br_{0.3} con 4% di eccesso di PbI₂ e PbBr₂
- **3C:** Cs_{0.05}MA_{0.14}FA_{0.81}PbI_{2.7}Br_{0.3}
- **3C No Br.:** Cs_{0.05}MA_{0.14}FA_{0.81}PbI₃

Utilizzare un eccesso di sali di piombo è molto comune per celle n-i-p, dove si utilizza fino al 10-15% di eccesso. Abbiamo anche incluso una perovskite senza bromo per verificare se è possibile usare perovskiti con band-gap più limitata (quindi più vicini al valore ideale per giunzioni singole). La deposizione dei film resta invariata tra le tre perovskiti. Andando ad analizzare lo spessore e la rugosità dei film (vedi tabella in Figura 13) possiamo notare che se lo spessore resta invariato, la rugosità aumenta notevolmente rimuovendo il bromo. Questo può essere dovuto alla maggior crescita dei grani, e può provocare problemi nello strato di PCBM. Il PCBM ha infatti uno spessore di circa 35 nm e potrebbe non ricoprire completamente la perovskite. La misura di fotoluminescenza (Figura 13) mostra poche differenze con o senza eccesso di sali di piombo, mentre mostra il cambio di band gap per la perovskite senza bromo (1.55 eV invece di 1.60 eV).

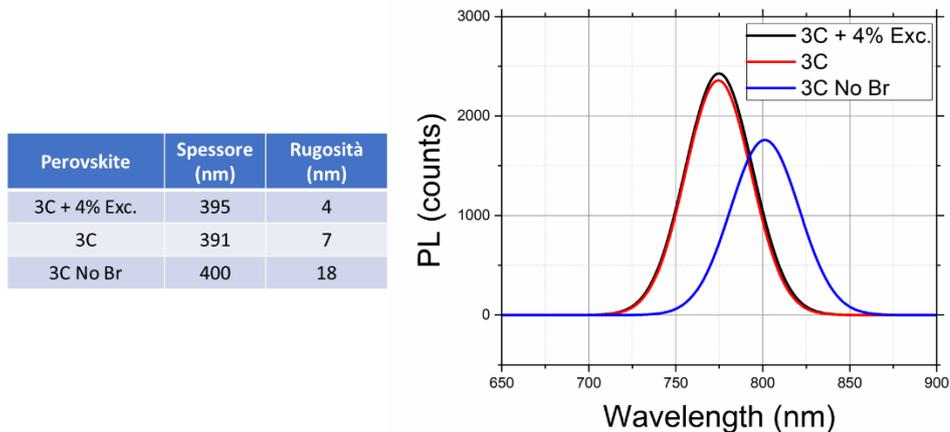


Figura 13: sinistra, tabella con spessore e rugosità dei film di perovskite depositati su vetro/ITO/NiO_x. Destra, misure di fotoluminescenza degli stessi film.

In Figura 14 sono mostrati i risultati sulle celle solari per questo tipo di confronto tra perovskiti.

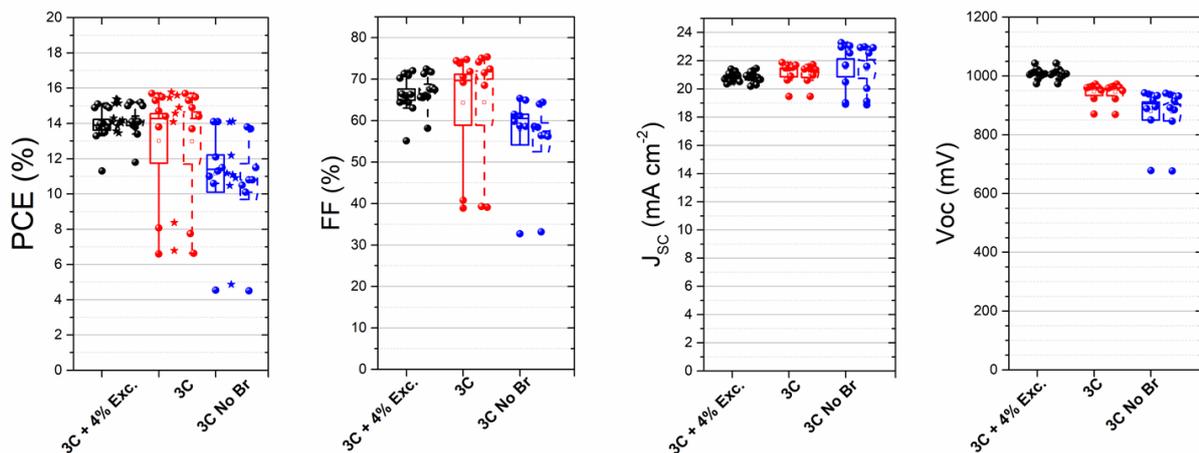


Figura 14: parametri fotovoltaici di celle con struttura ITO/NiO_x/ Cs_{0.05}MA_{0.14}FA_{0.81}Pb(I_xBr_y)/PCBM/BCP/Cu. Il tipo di perovskite è indicato sull'asse x.

La rimozione dell'eccesso di sali di piombo ha un duplice effetto, da una parte diminuisce la V_{oc} (si perde l'effetto passivante dell'eccesso) ma permette un incremento del FF. In totale questo permette di incrementare le efficienze stabilizzate fino al 15.8%. La rimozione del bromo consente di incrementare le correnti, tuttavia si registra una diminuzione della V_{oc} (attesa dalla diminuzione della band gap) ma anche del FF. Sembra quindi che senza ulteriori ottimizzazioni (es. uso di PCBM più spesso) l'aggiunta di bromo sia necessaria per strutture p-i-n efficienti. Le curve JV delle celle migliori sono riportate in Figura 15, dove sono mostrate anche le misure IPCE.

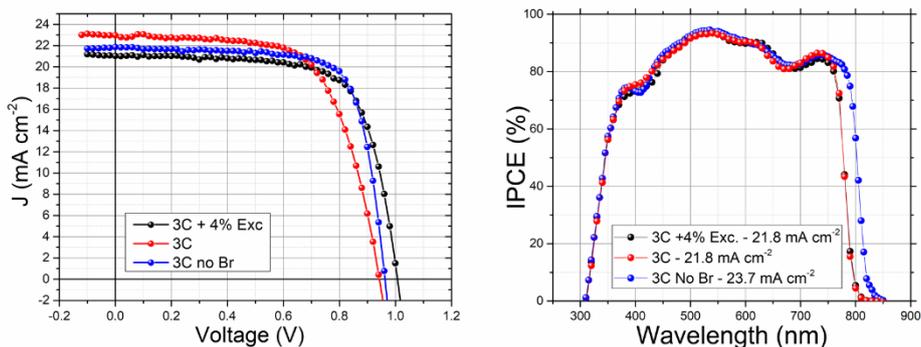


Figura 15: sinistra, curve JV delle migliori celle per ogni tipo di perovskite mostrata in Figura 14. Destra, curve IPCE delle stesse celle. La corrente integrata è mostrata nella legenda.

La corrente integrata non mostra una differenza apprezzabile con o senza eccesso di sali di piombo, mostrando comunque miglioramenti di IPCE sia nel blu che nel rosso. È quindi possibile che utilizzando un mismatch factor, le celle con o senza eccesso di piombo siano più simili in termini di efficienza. È importante comunque ricordare che la presenza di PbI_2 in eccesso può causare instabilità sotto stress di illuminazione. Il cambio di band gap per la cella senza Br si può notare anche sull'IPCE, che mostra un netto incremento della corrente integrata grazie all'assorbimento nel vicino infrarosso.

In conclusione, abbiamo mostrato che utilizzando una perovskite a triplo catione si possono ottenere efficienze superiori al 15% con una struttura p-i-n basata sul NiO_x . Ulteriori sviluppi saranno basati sull'aggiunta di additivi nello strato di perovskite e sul miglioramento degli estrattori di carica.

2.4 Stabilità termica di PSC n-i-p con HTL polimerici del tipo P3HT

Nel lavorare con materiali polimerici, risulta essenziale tenere conto di alcuni parametri tipici di questi materiali e dell'effetto che possono avere sulle proprietà elettriche e di stabilità degli stessi. Perciò, è stato impiegato un poly-3hexytiofene (P3HT), realizzato in ambito del presente progetto all'interno della LA1.7, come strato selettivo di lacune in celle solari n-i-p basate su perovskite al posto dello Spiro-OMeTAD ed è stata valutata l'influenza del peso molecolare (MW) e della regio-regolarità (RR) sulla stabilità termica e sotto illuminazione. I pesi molecolari presi in esame sono stati 19kDa, 194kDa, 223kDa e 338kDa. Le analisi fatte su film sottili di questo polimero con diverso peso molecolare e regio-regolarità sono state la diffrazione a raggi X (XRD) e la Grazing Incidence Angle X-Ray Scattering (GIWAXS).

I risultati preliminari di XRD sono stati realizzati mediante configurazione Bragg-Brentano per valutare la struttura cristallina del film di perovskite. In figura 15 si può notare la presenza del segnale del substrato di FTO assegnati secondo la Crystallographic ICDD Card Nr: 00-003-1114. Le riflessioni dovute alla perovskite sono riportate in Tabella 3 e sono contrassegnate dai corrispondenti indici di Miller. È stata rilevata anche la presenza di Bromuro di Cesio e Piombo (CsPb_2Br_5) il cui attributo cristallografico è determinate dalla ICDD Card Nr: 00-025-0211.

Tabella 3. Risultati della misura XRD

2θ (degrees)	Miller indexes (hkl)
13.95°	(001)
20.00°	(011)
24.32°	(111)
27.90°	(002)
31.95°	(012)
35.15°	(112)
40.90°	(022)
43.70°	(122)

Successivamente i campioni sono stati caratterizzati mediante la tecnica GIWAXS, per valutare le caratteristiche strutturali degli strati P3HT e rilevare possibili modifiche indotte da diversi MW e RR. Osservando gli schemi nella figura 16 è possibile formulare un primo commento: i campioni P3HT-224kDa e P3HT-338kDa mostrano un contributo cristallino molto più basso (inserto di figura) rispetto ai film P3HT-19kDa e P3HT-194kDa. Nonostante le misurazioni GIWAXS siano state eseguite "ex-situ" su diversi campioni, usando il substrato come riferimento interno è possibile affermare con sicurezza che la cristallinità (intensità della riflessione di Bragg) dei film ad alto MW è considerevolmente inferiore (≈ 1 ordine di grandezza) rispetto a quello osservato sui campioni di peso molecolare inferiore. Vale la pena ricordare che i campioni con MW inferiori sono quelli che mostrano la più alta regio-regolarità. Analizzando in dettaglio i risultati di GIWAXS, vengono identificati due diversi orientamenti dei domini P3HT cristallini rispetto al substrato Glass/FTO: le riflessioni (100) dovuti alla struttura dello strato lamellare e le (010) dovuti a accatastamento inter-catena. Si è riscontrato che i campioni con RR elevato (19kDa e 194kDa) mostrano un orientamento preferenziale lungo l'asse (100)-normale al film (configurazione edge-on), con i polimeri orientati con le catene alchiliche impilate normali sul substrato. La (100) riflessione viene osservata a $2\theta = 4,82^\circ$, corrispondente a una distanza $d = 18,15 \text{ \AA}$. Al contrario, i campioni con il MW più alto e RR più basso si trovano orientati in una configurazione frontale lungo l'asse (010) ($2\theta = 22,24^\circ$), con gli anelli di tiofene paralleli al substrato e una distanza inter-planare corrispondente a $d = 3,99 \text{ \AA}$. Le riflessioni corrispondenti a tale configurazione sono evidenziate nel riquadro della figura 16.

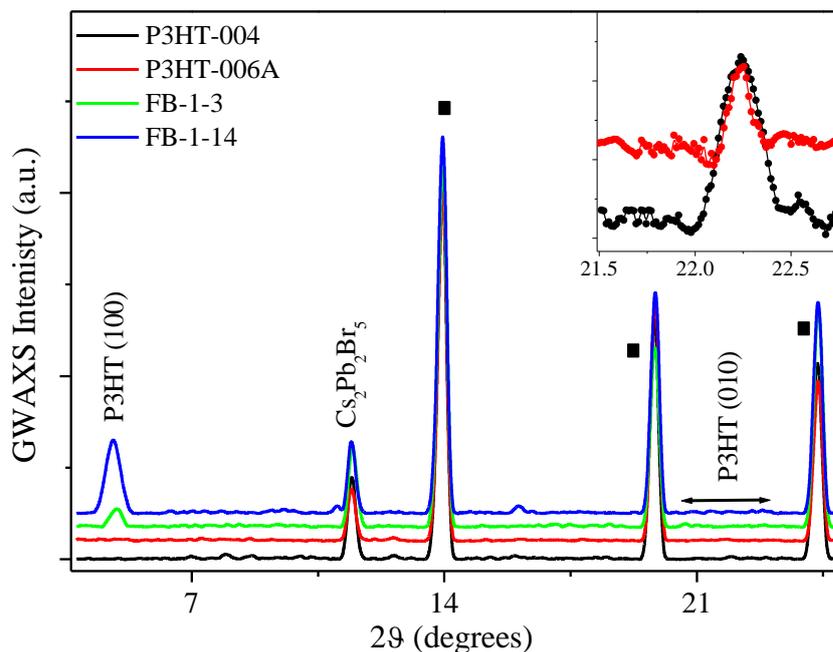


Figura 16. Sono riportati i modelli GWAXS di campioni di vetro / FTO / perovskite / P3HT. I punti neri vengono utilizzati per etichettare i riflessi della perovskite e viene indicato anche il riflesso del bromuro di piombo di cesio. Nell'inserto viene evidenziata la riflessione P3HT (010) osservata da campioni ad alto MW.

La morfologia e la granulometria dello strato di perovskite con i vari strati di P3HT con vari MW sono state studiate mediante microscopia SEM prima e dopo stress termico sia vista dall'alto che in sezione trasversale (fig. 17 e fig. 18, rispettivamente). Fig 17a mostra la superficie superiore del solo strato di Perovskite. In seguito alla deposizione dell'HTL, la superficie del P3HT risulta molto liscia e ha un aspetto simile a uno specchio, e non è possibile osservare alcun pin-hole nella perovskite o sulla superficie polimerica, come in

fig. 17b, c e in fig. 17. Il film di P3HT a basso MW sottoposto a stress termico sopra la perovskite di fig. 16f mostra la formazione di buchi nel film (come testimoniato anche dalle immagini della sezione trasversale SEM nelle figure 17a e b) e si possono anche osservare buchi nel P3HT con MW inferiore. Allo stesso tempo, il film polimerico ad alto MW ha una minore densità di pin-hole dopo lo stress termico (fig. 16d). Ciò corrisponde anche a una ridotta diffusione dell'oro attraverso l'HTL allo strato di perovskite o TiO₂ e, quindi, inferiore shunt nella cella solare. Come mostrato in precedenza in letteratura, l'aumento del MW di un polimero può ridurre il movimento della catena, consentendo una maggiore robustezza termica e temperature di transizione vetrosa più elevate. Questa spiegazione giustifica il minor grado di cambiamento morfologico che si verifica nello strato ad alto MW di P3HT dopo lo stress termico a 85 ° C. Allo stesso tempo, una maggiore densità della catena può anche comportare una migliore impermeabilità agli agenti esterni, vale a dire acqua e ossigeno, che potrebbero giustificare un'ulteriore stabilità in un test in temperatura e umidità (ovvero 85% di umidità a 85°C).

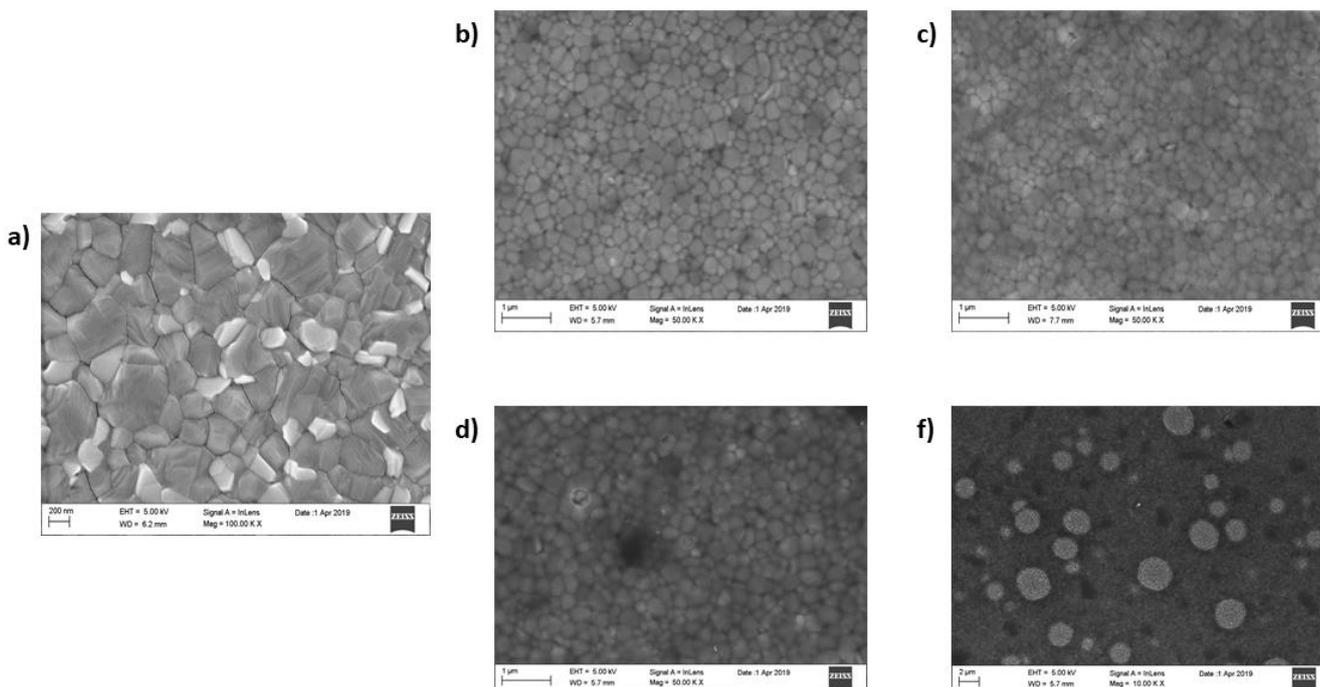


Figura 17. Top-view SEM di a) strato di perovskite da solo; b) perovskite/P3HT ad alto peso molecolare prima dello stress termico; c) perovskite/P3HT a basso peso molecolare prima dello stress termico; d) perovskite/P3HT ad alto peso molecolare dopo lo stress termico; e) perovskite/P3HT a basso peso molecolare dopo lo stress termico; f) perovskite/P3HT ad alto peso molecolare dopo lo stress termico.

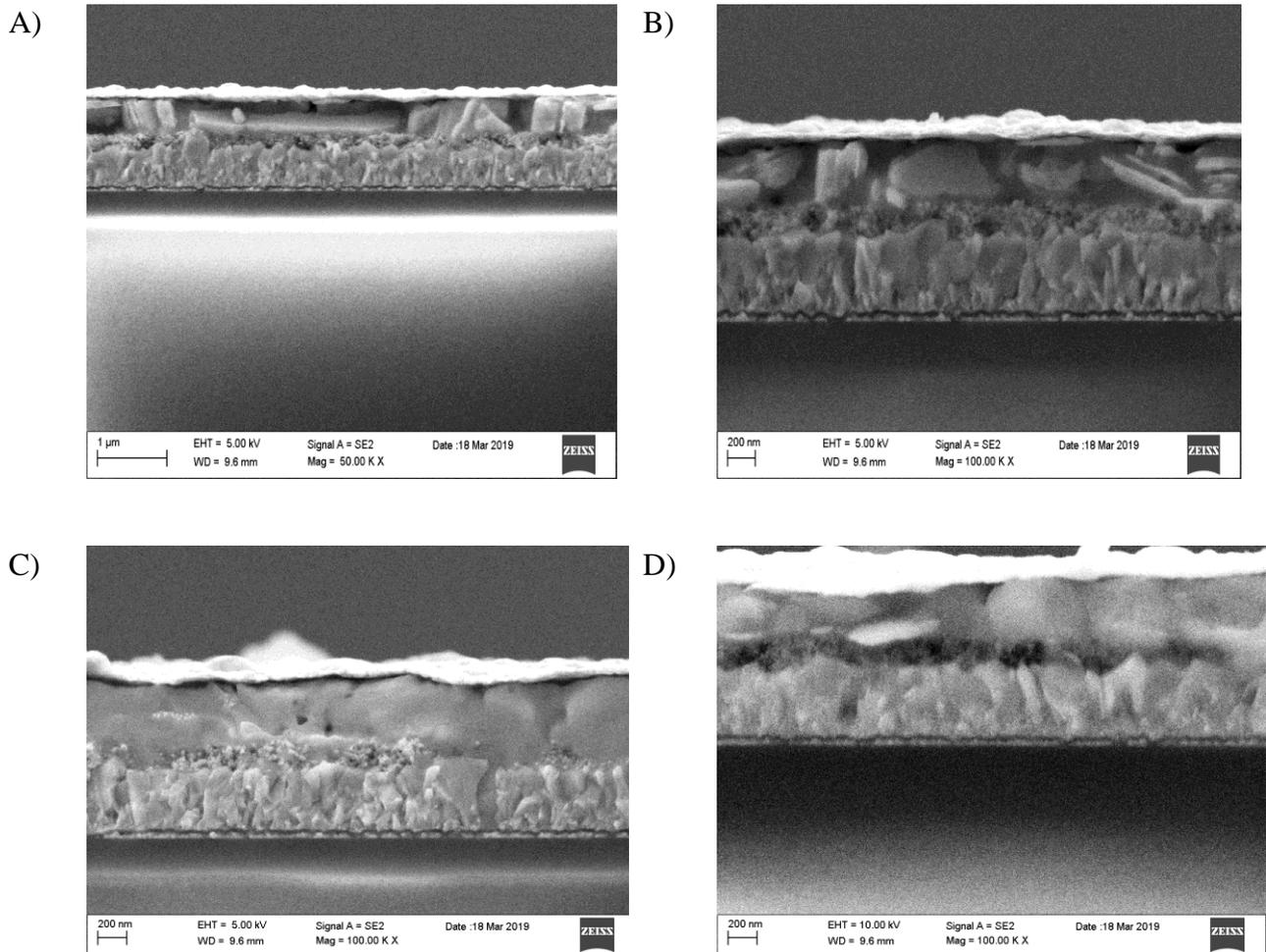


Figura 18: immagini SEM della sezione trasversale dalla struttura completa del dispositivo (cTiO₂/ mTiO₂/ Perovskite/P3HT (19kDa e 338kDa)/Oro A) 19kDa fresco; B) 19kDa dopo stress termico; C) 338 kDa fresco; D) 338 kDa dopo stress termico

L'efficienza delle celle, valutata utilizzando il simulatore solare ad 1 Sun con spettro AM1.5G, aumenta all'aumentare del peso molecolare raggiungendo il 17.6% con il P3HT a peso molecolare di 338 kDa (rispetto al 13% massimo che si ottiene con un peso molecolare di 19 kDa).

Per valutare la stabilità termica dei dispositivi, abbiamo eseguito prove di stress termico a 85 °C monitorando il PCE dei dispositivi. Il test è continuato fino a 2000 ore per un dispositivo sigillato con 338kDa P3HT, che aveva mantenuto l'80% della sua efficienza iniziale dopo 1000 ore di stress termico a 85 °C. Alla fine del test, dopo 2000 ore, lo stesso dispositivo ha mostrato un calo del 50% del PCE. Il miglioramento della stabilità termica rispetto alla cella di riferimento può essere correlato alla temperatura di transizione vetrosa inferiore (~ 12 ° C) rispetto a quella dello spiro-OMeTAD (~ 125 ° C), ciò assicura che le proprietà di trasporto non cambino drasticamente a temperature più elevate. Inoltre, mentre i P3HT a basso peso molecolare presentano una struttura paraffinica monofase con cristalliti non collegati, i P3HT ad alto MW sono composti da domini cristallini interconnessi da regioni amorfe, il che spiegherebbe il minor grado di variazione delle prestazioni dei dispositivi a temperature più elevate. Lo Spiro-MeOTAD con additivi subisce la cristallizzazione già a 85 °C a causa della temperatura di transizione vetrosa più bassa e la sua mobilità delle lacune rallenta significativamente, causando quindi instabilità termica.

3 Conclusioni

Lo sviluppo di celle a perovskite semi-trasparenti per applicazioni tandem, ha richiesto la realizzazione di una composizione chimica di perovskite con energy gap pari a 1.64 eV e l'ottimizzazione del contatto posteriore al fine di ridurre le perdite ottiche per assorbimento parassitico e per riflessione. In particolare, la sostituzione dello spiro-OMeTAD con PTAA ha portato ad un netto aumento della trasmittanza per lunghezze d'onda >800nm e l'ottimizzazione dello spessore di ITO ha consentito di ridurre le perdite per riflessione. I dispositivi PSC semitrasparenti ottenuti presentano un'efficienza poco inferiore al 12% principalmente dovuta alla diminuzione di corrente e alla forte resistenza serie del contatto trasparente. Tuttavia, queste celle ottimizzate sono un ottimo candidato per l'accoppiamento in tandem con celle in silicio.

Al fine di migliorare ulteriormente le prestazioni delle celle a perovskite, l'effetto dell'introduzione di KI nella miscela di precursori della perovskite è stato analizzato in termini di prestazioni e stabilità su perovskite triple cation $\text{Cs}_{0.05}(\text{FA}_{0.87}\text{MA}_{0.13})_{0.95}\text{Pb}(\text{I}_{0.83}\text{Br}_{0.17})_3$, utilizzando celle PSC planari fabbricate a bassa temperatura. In particolare, il protocollo internazionale ISOS-T-1 riguardo la stabilità termica è stato applicato su dispositivi di 1cm^2 non sigillati, mantenendo i dispositivi a 85°C . Si è riscontrato che il doping con KI comporta la soppressione dell'isteresi, incrementando le prestazioni delle celle solari e stabilizzano le proprietà strutturali dell'assorbitore di perovskite sotto stress da umidità e temperatura. Grazie alle caratterizzazioni elettriche e morfologiche sui dispositivi durante l'invecchiamento possiamo affermare che il doping indotto dal KI protegge contro la migrazione ionica nella perovskite.

Per risolvere ulteriormente il problema della stabilità, abbiamo analizzato anche una struttura invertita p-i-n con ossido di nickel per utilizzare meno materiali organici. Ottimizzando gli spessori e la composizione del materiale attivo, è stato possibile raggiungere efficienze superiori al 15%, con ulteriori margini di miglioramento.

Infine, sempre in ambito dello studio della stabilità, abbiamo analizzato il potenziale del polimero P3HT in sostituzione del costoso ed instabile spiro-OMeTAD, mettendo in luce le sue migliori proprietà di stabilità termica e come esse siano correlate al peso molecolare e alla regio-regolarità del polimero.

4 Riferimenti bibliografici

1. Saliba, M., Matsui, T., Seo, J.Y., Domanski, K., Correa-Baena, J.P., Nazeeruddin, M.K., Zakeeruddin, S.M., Tress, W., Abate, A., Hagfeldt, A., et al. (2016). Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: Improved stability, reproducibility and high efficiency. *Energy Environ. Sci.* 9, 1989–1997.
2. Liu, P., Liu, X., Lyu, L., Xie, H., Zhang, H., Niu, D., Huang, H., Bi, C., Xiao, Z., Huang, J., et al. (2015). Interfacial electronic structure at the $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{MoOx}$ interface. *Appl. Phys. Lett.* 106, 193903.

5 Abbreviazioni ed acronimi

PSC – Perovskite Solar Cell

ETL – Electron Transporting Layer

ETM – Electron Transporting Material

HTL – Hole Transporting Layer

HTM – Hole Transporting Material

EQE – External Quantum Efficiency

ITO – Indium Tin Oxide

FTO – Fluorine doped Tin Oxide

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

Aldo Di Carlo riceve la laurea in fisica (con lode) all'Università di Roma "La Sapienza" e il grado di Dottore di Ricerca presso l'Università Tecnica di Monaco di Baviera. Nel 1996 è ricercatore presso il Dipartimento di Ingegneria Elettronica dell'Università di Roma "Tor Vergata" e nel 2001 Professore Associato. Dal dicembre 2012 è Professore Ordinario presso lo stesso dipartimento. Le sue ricerche vertono sullo studio e fabbricazione di dispositivi elettronici e optoelettronici, la loro analisi e la loro ottimizzazione. Negli ultimi anni le sue ricerche si sono particolarmente incentrate sullo sviluppo di celle fotovoltaiche organiche, in particolar modo Dye Solar Cell e Perovskite Solar Cells, e sullo scaling-up di tale tecnologia per applicazioni industriali. Di Carlo 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. Dal settembre 2019 è direttore dell'Istituto di Struttura della Materia del CNR.

Aldo Di Carlo è stato coordinatore locale di sei progetti H2020 (ESPRESSO sulla deposizione di perovskiti su larga area, IMPRESSIVE per celle fotovoltaiche PSC/DSSC per integrazione architettonica, MOSTOPHOS sulla simulazione di LED organici, CHEOPS sulle celle a perovskite, MAESTRO per training su celle solari e GRAPHENE Flagship). 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: cinque progetti FP7 STREP (SMASH sui Led GaN e HYMEC su memorie organiche, NEWLED sullo sviluppo di LED al GaN, DESTINY sulle celle fotovoltaiche organiche, CHEETAH sul fotovoltaico), due Progetti Europei Marie Curie (CLERMONT e CLERMONT II sulle microcavità), Progetto Europeo FP6 STREP (STIMSCAT su Laser a polaritoni), Progetto MADESS II, (Amplificatori ottici in semiconduttori), Progetto INFM-PRA (Experimental and theoretical investigation of optical and transport phenomena in superlattice long-wavelength infrared quantum cascade lasers), Progetto Finalizzato Nanoelettronica PF22 (Emettitori di Luce a Semiconduttore Organico)

Di Carlo è autore o coautore di più di 450 pubblicazioni scientifiche internazionali (H-factor=54, Citazioni=12000, fonte SCOPUS), di 10 brevetti internazionali, di diversi articoli di review su i modelli atomistici per lo studio delle nanostrutture organiche e inorganiche e 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.