



Ricerca di Sistema elettrico

Studio e miglioramento della stabilità nelle celle solari a perovskite: struttura ed elettrodi

N. Yaghoobi Nia, E. Calabrò, L.A. Castriotta, E. Nonni, E. Magliano, P. Mariani, H. R. Sathy, M. Lucci, C. Cornaro, A. Di Carlo

STUDIO E MIGLIORAMENTO DELLA STABILITÀ NELLE CELLE SOLARI A PEROVSKITE: STRUTTURA ED ELETTRODI
N. Yaghoobi Nia, E. Calabrò, L.A. Castriotta, E. Nonni, E. Magliano, P. Mariani, H. R. Sathy, M. Lucci, C. Cornaro,
A. Di Carlo
Università di Roma Tor Vergata - Dipartimento di Ingegneria Elettronica

Aprile 2021

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - II annualità

Obiettivo: Tecnologie

Progetto: 1.1 Fotovoltaico ad alta efficienza

Work package 1: Studio e sviluppo di materiali innovativi per applicazioni fotovoltaiche

Linea di attività: LA1.5 MATERIALI INNOVATIVI: STUDIO E MIGLIORAMENTO DELLA STABILITÀ NELLE CELLE SOLARI A PEROVSKITE:
STRUTTURA ED ELETTRODI

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 Roma Tor Vergata: Aldo Di Carlo

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	5
2.1 MATERIALI ED ARCHITETTURA PER CELLA NIP	5
2.1.1 Ottimizzazione P3HT con additivi	5
2.1.2 HTL polimerici di Torino per NIP.....	10
2.1.3 Celle NIP con SnO ₂	12
2.1.4 Stabilità delle celle NIP	15
2.2 MATERIALI ED ARCHITETTURA PER CELLA PIN	18
2.2.1 Deposizione perovskite multicazione a doppio step fuori glove box	18
2.2.2 Celle PIN con PTAA	27
2.2.3 HTL polimerici di Torino per PIN.....	32
2.2.4 Stabilità delle celle PIN	34
2.3 MATERIALI PER ELETTRODI	36
2.4 ANALISI IN TEMPERATURA DELLA PEROVSKITE.....	44
3 CONCLUSIONI	45
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	46
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI	47

Sommario

Questo rapporto tecnico descrive il lavoro svolto nello sviluppo di celle solari a perovskite stabili adottando differenti strategie per migliorare la stabilità dei dispositivi fotovoltaici. Per la realizzazione di celle a perovskite a singola giunzione è stata utilizzata una perovskite con composizione chimica tale da definire una gap ottica appropriata per l'utilizzo in configurazione tandem (in accoppiamento con celle in silicio) che permetta il raggiungimento di alte efficienze anche in condizioni di semitrasparenza. Particolare attenzione è stata fatta per incrementare la ridotta stabilità dei dispositivi a perovskite in condizioni operative. A tal proposito si sono studiati materiali polimerici alternativi per gli strati trasportatori di lacune, sviluppati dai partner di progetto nelle linee LA1.7 e LA1.8, utilizzati nell'architettura n-i-p e p-i-n garantendo il giusto compromesso tra efficienza e stabilità. Inoltre, sono stati valutati differenti elettrodi opachi e semitrasparenti che abbiano funzione di lavoro appropriata, stabili e chimicamente compatibili con gli strati sottostanti. L'ottimizzazione principale è svolta sul contatto posteriore semitrasparente del dispositivo, depositato mediante tecniche di deposizione fisica come lo sputter o la deposizione da laser pulsato (PLD) al fine di ridurre le perdite ottiche per assorbimento parassitico e per riflessione.

L'ottimizzazione degli HTM alternativi allo Spiro-OMeTAD e l'ottimizzazione della struttura p-i-n ha permesso il raggiungimento di efficienze superiori al 17% in singola giunzione e una stabilità termica ad 85°C e sotto illuminazione continua maggiori di 500 ore.

1 Introduzione

Lo sviluppo di dispositivi fotovoltaici altamente efficienti a base di perovskite (Perovskite solar cell – PSC) come materiale attivo ha permesso di raggiungere ormai efficienze pari a quelle ottenute mediante la tecnologia in silicio. Le loro caratteristiche optoelettroniche rendono questa tecnologia altamente adatta anche in configurazione tandem silicio/perovskite monolitica. Per raggiungere buone prestazioni in questa configurazione, è richiesta un'ottimizzazione che prevede la realizzazione di PSC semi-trasparenti che abbiano un'elevata trasparenza per le lunghezze d'onda relative alla radiazione infrarossa (800-1200 nm).

Di seguito sono riportate le attività relative all'ottimizzazione dei dispositivi a perovskite in struttura diretta (n-i-p) o indiretta (p-i-n) al fine di studiare nuove combinazioni di materiali per incrementare la stabilità dei dispositivi (termica ad 85°C e sotto condizione di luce) e le efficienze anche in condizione di semitrasparenza.

Particolare attenzione è stata posta sui nuovi materiali polimerici adatti al trasporto di lacune (HTL o HTM), utilizzati in configurazione NIP su dispositivi mesoporosi in sostituzione del comune ma costoso Spiro-OMeTAD. Invece su dispositivi a perovskite in configurazione P-I-N, tali HTMs sono stati testati come alternativa a bassa T all'ossido di Nickel (NiOx), generalmente trattato a temperature elevate (300°C), o al costoso PTAA.

Come ultimo aspetto sono stati studiati differenti elettrodi con funzioni di lavoro appropriate e chimicamente compatibili con gli strati sottostanti, con particolare riguardo ad elettrodi semitrasparenti per l'implementazione in configurazione tandem.

Le tematiche appena citate verranno riportate nei seguenti paragrafi.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Materiali ed architettura per Cella NIP

I materiali utilizzati nella fabbricazione dei dispositivi NIP, ed i rispettivi fornitori sono elencati di seguito: Pasta di titanio - TiO₂ 30N-RD – è stata acquistata da Dysol; Ioduro di Piombo (PbI₂), Bromuro di Piombo (PbBr₂) sono stati acquistati dalla compagnia chimica TCI; Ioduro di Formamidinio (FAI) e Bromuro di metilammonio (MABr) sono stati comprati dalla ditta Greatcell Solar; Ioduro di Cesio (CsI), Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) (P3HT) 85-100kDa, N,N- dimethylformamide (DMF), dimethyl sulfoxide (DMSO) chlorobenzene (CB, 99.9%), 4-tert- Butylpyridine (TBP), bis(trifluoromethylsulfonyl)imide lithium salt (Li-TFSI), cobalt (III) tris(bis(trifluoromethylsulfonyl)imide) (FK-209), acetylacetonate (ACAC), disopropoxytitanium-bis(acetylacetonate) (TAA), Tin (II) chloride dihydrate (SnCl₂*2H₂O) sono stati acquistati da Sigma-Aldrich. 2,2',7,7'-Tetrakis[N,N-di(4-methoxyphenyl)amino]-9,9'-spirobifluorene (Spiro-OMeTAD) è stato acquistato da Borun mentre Poly(trialryl)amine (PTAA) da Solaris Chem Inc.

2.1.1 Ottimizzazione P3HT con additivi

In figura 1a è riportata la struttura di partenza per una cella a perovskite mesoporosa N-I-P, dove sullo strato di titanio nanostrutturato è stato applicato un trattamento con i Sali di Litio, dimostrato in letteratura come efficiente per incrementare le prestazioni. [1] Lo strato attivo di perovskite a base di piombo utilizzato ha tre cationi e due anioni, con formula bruta (FAPbI₃)_{0.81}(MAPbBr₃)_{0.14}(CsI)_{0.05} e permette di avere una band gap

(Bg) di 1.63 eV. La corretta conversione della soluzione di perovskite in film cristallino è avvenuta usando la procedura di anti-solvent quenching, nota anche come solvent engineering, a singolo passaggio.

La struttura così realizzata è stata presa in considerazione come riferimento per lo studio sui dopanti inseriti nel P3HT usato come HTL alternativo allo Spiro-OMeTAD. In figura 1b è riportata la struttura chimica del P3HT, avente in questo studio una media di peso molecolare (MW) nominale di 85-100 kDa.

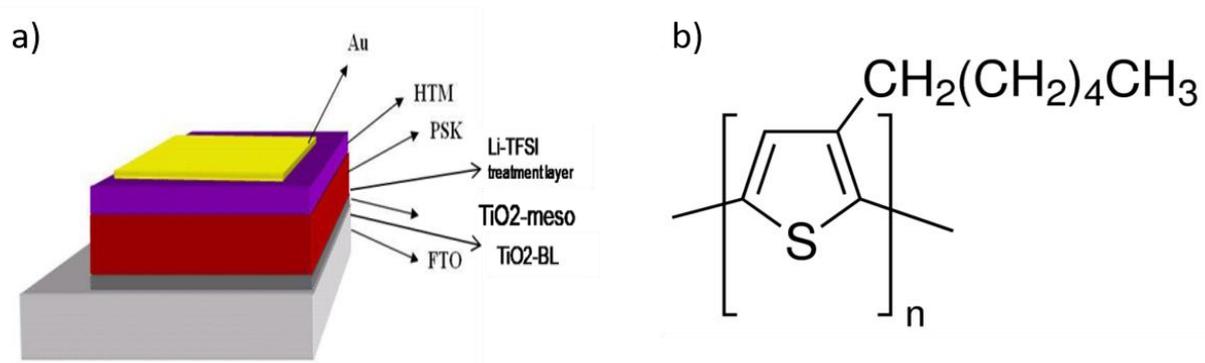


Figura 1 a) Strati costituenti la cella mesoporosa a perovskite NIP utilizzata nel corso di questo studio di ottimizzazione dei droganti per il P3HT; b) struttura chimica del P3HT.

Sono stati utilizzati due dopanti, introdotti a differenti concentrazioni nella soluzione di P3HT, sviluppati dal Mads Clausen Institute, Danimarca, qui riportati additivo #6 e additivo #19. Tali additivi risultano avere pesi molecolari molto diversi, 170.12 kDa e 584.66 kDa rispettivamente.

Il P3HT utilizzato come HTM di riferimento è stato considerato sia senza aggiunta di additivi, e sia drogato con TBP, Sali di Litio e Sali di Cobalto (Co), chiamato di seguito P3HT - LTC entrambe le soluzioni aventi concentrazione pari a 20 mg/ml in CB. Le concentrazioni di additivi #6 e #19 testati nel P3HT sono state il 2%, 3%, 5%, 10% per entrambi i materiali.

I dispositivi PSCs mesoporosi così realizzati sono stati misurati sotto simulatore solare con in condizione di illuminazione AM1.5G. Come esperimento di partenza è stato eseguito un confronto tra P3HT senza additivi e con la combinazione dei tre dopanti LTC (20:78:2 mol%) ottimizzati in precedenza [2]. I risultati riportati in figura 2 mostrano l'efficienza di tale drogaggio, permettendo di ottenere efficienze pari a 17.45% su piccola area (0.09 cm²) contro un riferimento di P3HT senza additivi che ha mostrato un'efficienza massima del 11%.

Al fine di meglio individuare l'effetto delle differenti concentrazioni degli additivi #6 e #19 sulle prestazioni del P3HT è stato scelto di lavorare sul P3HT in CB senza gli altri drogaggi appena mostrati.

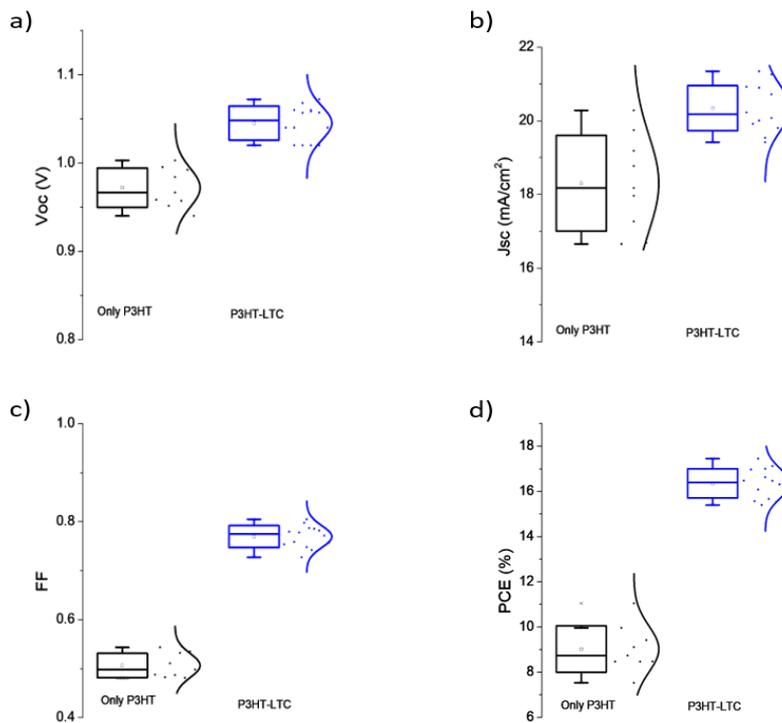


Figura 2 Parametri fotovoltaici dei dispositivi mesoporosi realizzati con P3HT e con drogaggio con TBP/LITFSI/Co (TLC)

In tabella 1 sono riportati i parametri fotovoltaici dei migliori dispositivi realizzati nel corso di diversi esperimenti con diverse concentrazioni di additivi nel P3HT.

Tabella 1 parametri fotovoltaici dei migliori dispositivi realizzati al variare del drogaggio del P3HT utilizzato come HTM nelle PSCs mesopore.

HTM	Voc (V)	Jsc (mA*cm ⁻²)	FF (%)	PCE (%)
P3HT	1.00	20.28	54.00	11.05
P3HT #19 10%	0.85	16.10	59.00	8.25
P3HT #6 10%	0.84	18.40	60.07	9.40
P3HT #19 5%	0.84	14.7	60	7.7
P3HT #6 5%	0.84	20.4	61	10.8
P3HT #19 5% -Co	0.93	19.27	57.74	10.34
P3HT #19 3%	0.80	18.20	46.0	7.6 (ref P3HT 8.1)
P3HT #6 3%	0.91	18.3	56.2	9.8 (ref P3HT 8.1)
P3HT #6 2%	0.88	18.9	60.4	9.4 (ref P3HT 9.2)
P3HT-LTC	1.02	21.26	80.00	17.45
P3ht-LTC #19 5%	1.02	18.01	63.59	11.62
P3ht-LTC #6 2%	1.02	20.33	79.00	16.42

Si può notare come il P3HT in condizione di drogaggio elevato, pari a 5% e 10% risulti avere prestazioni ridotte, in particolare per una minore Voc e Jsc, mentre il FF risulta essere maggiore. Riducendo la concentrazione dei dopanti al 3% si osserva un leggero miglioramento rispetto alle prestazioni ottenute con il P3HT senza additivi quando utilizzato l'additivo a più basso peso molecolare. Infatti, le efficienze dei

riferimenti ottenute nel corso degli esperimenti di comparazione con i drogaggi ridotti risultino dell'ordine del 8%, mentre con il drogaggio al 3% del #6 si è raggiunta un'efficienza del 9.8%. Quando il P3HT è stato drogato con l'additivo #19 si è sempre osservata una riduzione delle prestazioni, anche in condizioni di ridotte concentrazioni. Perciò è stato testato l'additivo #6 al 2% in combinazione dell'efficiente P3HT- LTC. I risultati con il confronto anche del P3HT senza alcun additivo sono riportati in figura 3.

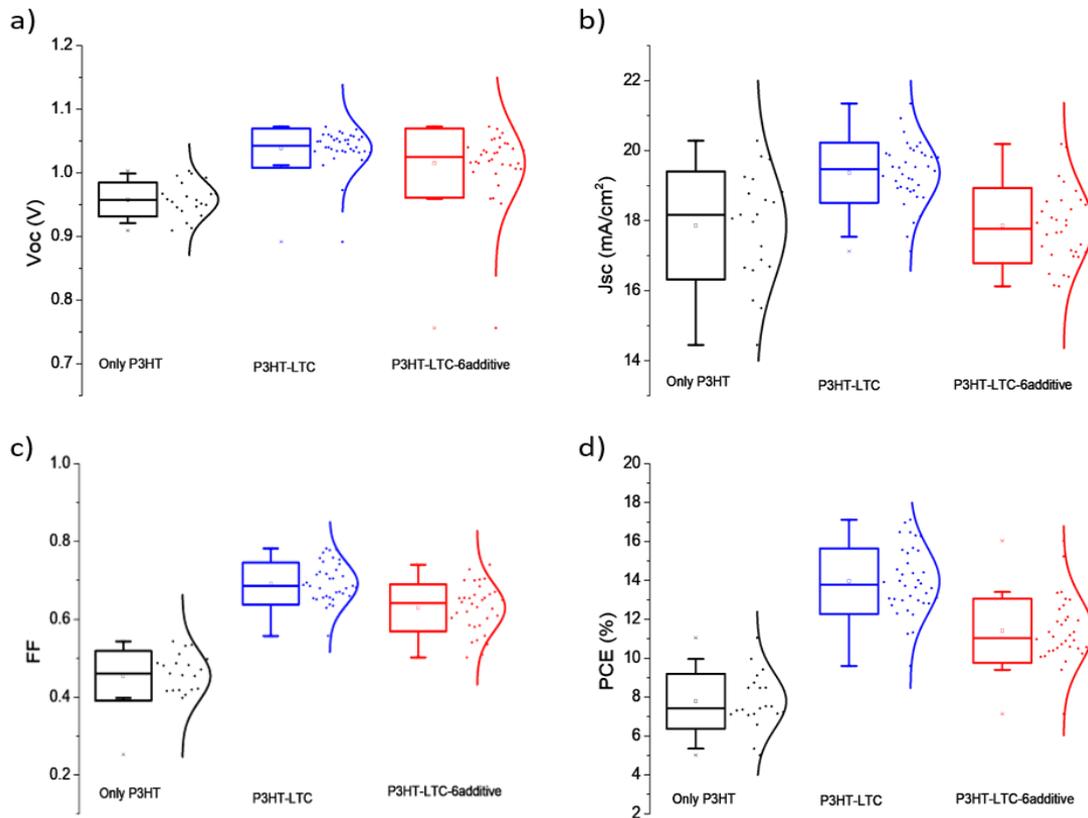


Figura 3 Parametri fotovoltaici dei dispositivi fabbricati utilizzando P3HT senza additivi, P3HT – TLC, P3HT-TLC + #6.

L'aggiunta dell'additivo #6 alla soluzione di P3HT -LTC non risulta avere lo stesso effetto rispetto a quanto osservato con il P3HT senza altri drogaggi. Infatti, in questo caso anche il FF risulta influenzato negativamente dall'introduzione dell'additivo #6, oltre ad una discreta diminuzione della Jsc ed una Voc confrontabile. La migliore cella realizzata con tale HTM risulta avere un'efficienza pari a 16.45%.

Per provare ad incrementare ulteriormente le efficienze dei dispositivi a base di P3HT è stata deposita una perovskite con struttura 2D direttamente sopra la perovskite (3D) triplo catione utilizzata come materiale attivo. Tale strategia è stata riportata in letteratura essere efficace per incrementare la Voc e l'estrazione delle cariche nell'HTM, con conseguente aumento dell'efficienza dei dispositivi PSCs. Come ulteriore effetto dell'aggiunta della perovskite 2D si ha un incremento della stabilità a fattori estrinseci come l'umidità. Infatti, la deposizione di una struttura idrofobica, come la perovskite 2D, a protezione della perovskite triplo catione aiuta a prevenire la degradazione indotta dall'umidità e dall'ossigeno.

In figura 4 sono riportati i valori, ed in tabella 2 la statistica, dei parametri fotovoltaici dei dispositivi così realizzati con la combinazione di perovskite 3D/2D con l'aggiunta dell'additivo #6 al P3HT-LTC.

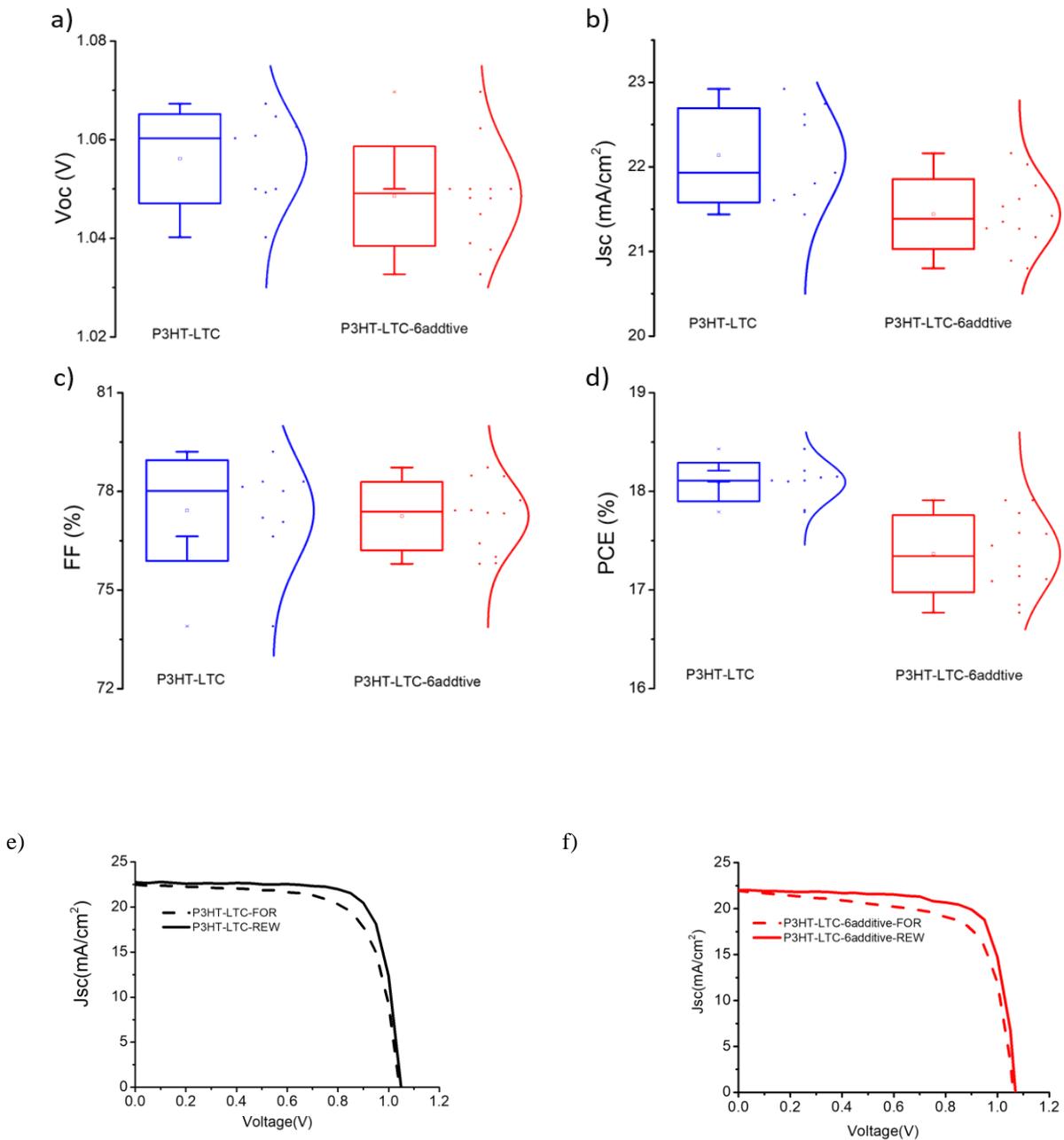


Figura 4: a-d parametri fotovoltaici dei dispositivi PSCs N-I-P mesoporosi a base di P3HT -LTC con o senza drogaggio al 2% di additivo #6. e) Curva I-V del miglior dispositivo n-i-p mesoporoso di piccola area realizzato con il P3HT-LTC e f) Curva I-V del miglior dispositivo n-i-p mesoporoso di piccolo area realizzato con il P3HT-LTC #6

Si nota come in questa configurazione le efficienze massime risultino aumentate, in particolare per via dell'incremento in Voc e Jsc. I migliori dispositivi fabbricati con il P3HT -LTC e sempre con P3HT -LTC con l'aggiunta al 2% dell'additivo #6 risultano avere efficienze pari a 18.4% e 17.9% rispettivamente.

Tabella 2 (a) Statistica dei parametri fotovoltaici delle PSCs triplo catione ottenute utilizzando uno strato passivante di perovskite 2D prima della deposizione del HTM. (b) Risultati per i migliori dispositivi

a) Device	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
P3HT-LTC	(1.05613 ±0.00905)	(22.1382±0.55801)	(77.41778±1.53316)	(18.09444±0.19533)
P3HT-LTC - #6	(1.04855±0.01008)	(21.44197±0.41305)	(77.24833±1.03789)	(17.36667±0.39172)

b) Device	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
P3HT-LTC-REW	1.0493	22.7464	77.2	18.43
P3HT-LTC-FOR	1.0431	22.4942	70.73	16.60
P3HT-LTC-#6-REW	1.0697	22.0302	76.01	17.91
P3HT-LTC-#6-FOR	1.0609	21.9556	68.97	16.07

2.1.2 HTL polimerici prodotti dall'Università di Torino per celle ad architettura NIP

In questa sezione vengono mostrati i risultati ottenuti mediante l'applicazione di tre polimeri, sintetizzati dal partner di progetto LA1.7, ed utilizzati come trasportatori di lacune nelle celle N-I-P mesoporose, con l'aggiunta di additivi per il doping (TBP, Sali di Litio e Sali di Cobalto (Co) (20:78:2 mol%), la struttura e la fabbricazione del dispositivo sono state seguite dal nostro lavoro (N. Yaghoobi Nia et al. ACS Sustainable Chem. Eng. 2021, 9, 14, 5061–5073). In tabella 3 sono elencate le proprietà chimiche della classe di polimeri a disposizione per tale studio. Verranno testati in particolare tre polimeri, denominati 2a, 2b e 3a, in quanto sembrano avere un peso molecolare diverso

Tabella 3 Polimeri sviluppati dal partner LA1.7 con relative caratteristiche spettroscopiche e strutturali.

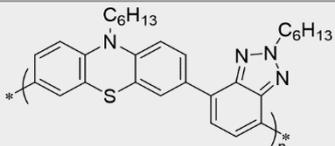
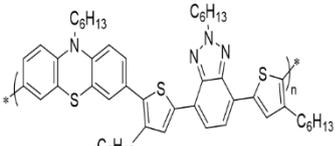
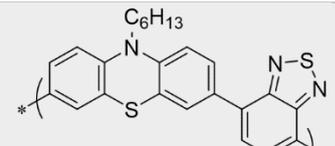
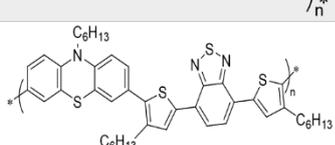
Sigla	UV-Vis			Voltammetria Ciclica		Peso molecolare MW (KDa)
	λ_{max} (nm)	λ_{onset} (nm)	B_g^b (eV)	$E_{1/2}$ vs Fc (V)	HOMO (eV)	
 PB1-2a	423	553	2.481	0.18	-5.28	22525
 PB2-2b	443	565	2.455	0.14	-5.24	24655
 PB3-3a	460	712	2.264	0.33	-5.43	10303
 PB4-3b	514	708	2.066	0.15	-5.25	1269688



Figura 5 Foto delle vials contenenti i polimeri solubilizzati e testati come HTM alternativo.

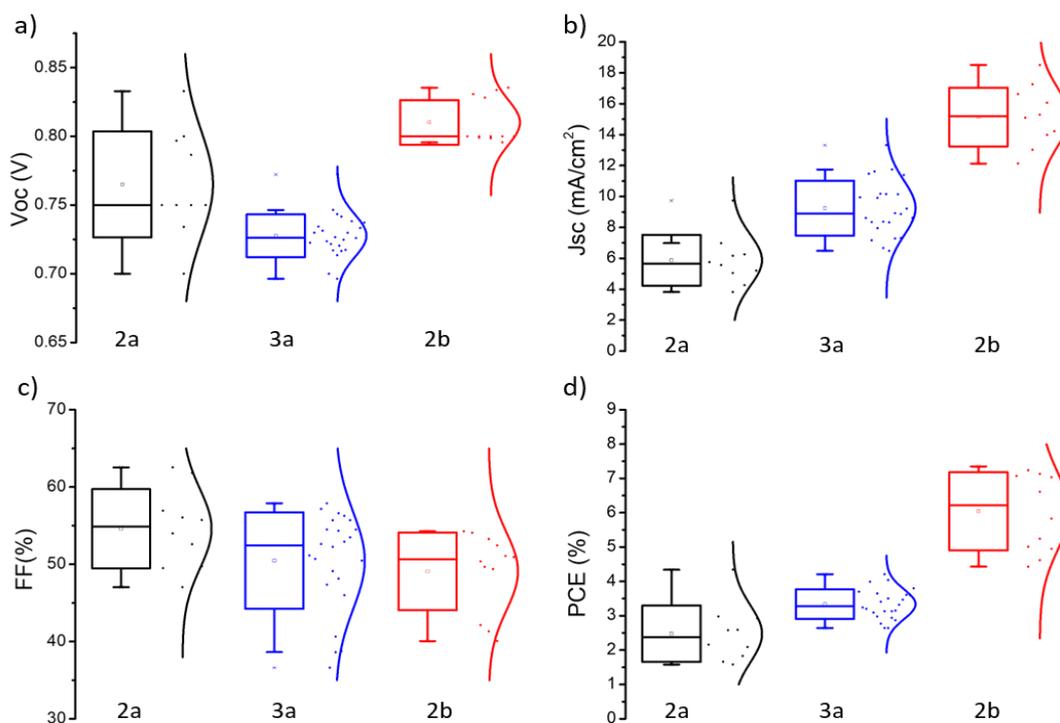


Figura 6 Parametri fotovoltaici dei dispositivi N-I-P mesoporosi utilizzando come HTM innovativo, la classe di polimeri descritti in tabella 4.

La statistica dei parametri fotovoltaici è riportata in figura 6 e si può osservare come le efficienze ottenute rimangano inferiori all'8%, in particolare per via della ridotta Voc, ma nel caso del polimero indicato come 2b le densità di corrente ed il FF risultano confrontabili con quanto ottenuto e mostrato nel paragrafo precedente utilizzando il P3HT senza drogaggio.

2.1.3 Celle NIP con SnO₂

Per la realizzazione di dispositivi in configurazione n-i-p basati su processi a bassa temperatura è stato utilizzato come ETL l'ossido di stagno (SnO₂). Tale materiale è stato dimostrato essere una valida alternativa al TiO₂ con il vantaggio di mostrare ottime prestazioni senza necessità di uno strato mesoporoso trattato ad alte temperature. Sono state due le formulazioni utilizzate per tale ETL: la prima partendo da un precursore clorinato (SnCl₂*2H₂O) in solvente alcolico che mediante processo di sol-gel (SG) forma l'ossido con corretta stechiometria [3]; la seconda da una dispersione di nanoparticelle in soluzione acquosa. I trattamenti termici eseguiti sui film depositati al fine di ottenere strati compatti e con le appropriate caratteristiche elettroniche non superano la temperatura di 200°C. Infatti, per la dispersione delle nanoparticelle di esegue un trattamento a 150°C per 30 minuti, mentre per l'SnO₂ da SG si raggiungono T di 180°C.

L'intero stack degli strati costituenti tali celle solari fabbricate mediante processi a bassa temperatura è quindi costituito da FTO o ITO/SnO₂/perovskite triplo catione/HTM (Spiro-OMeTAD, PTAA o P3HT)/Au, risultando in tre combinazioni, di seguite elencate:

- FTO/SnO₂ SG/3C/P3HT/Au

Abbiamo studiato l'effetto del Phenyl-C61-butyric acid methyl ester(PCBM) come strato di passivazione tra l'SnO₂ e lo strato di perovskite nella cella solare perovskite planare NIP e utilizzando lo strato P3HT come HTM seguendo la procedura di fabbricazione riportata nel nostro lavoro (N. Yaghoobi Nia et al. ACS Sustainable Chem. Eng. 2021, 9, 14, 5061–5073).

I risultati (Figura 7) mostrano che il PCBM può avere un effetto positivo sulle prestazioni complessive della cella solare in perovskite, migliorando principalmente l'efficienza grazie al miglioramento di Voc e FF.

- ITO/SnO₂ NPs/3C/Spiro/Au e ITO/SnO₂ NPs/3C/PTAA/Au

La perovskite presa in considerazione è quella triplo catione già utilizzata nei paragrafi precedenti (Cs_{0.05}FA_{0.78}MA_{0.17}PbI_{2.49}Br_{0.51}) con Bandgap pari a 1.63-1.64 eV.

In figura 8 vengono confrontati i parametri dei dispositivi planari fabbricati su SnO₂ al variare dell'HTM utilizzato. Le prestazioni ottenute risultano essere maggiori per la formulazione di SnO₂ mediante dispersione di nanoparticelle, con efficienze massime paragonabili, 18.4% e 18.5%, utilizzando Spiro-OMeTAD o PTAA rispettivamente.

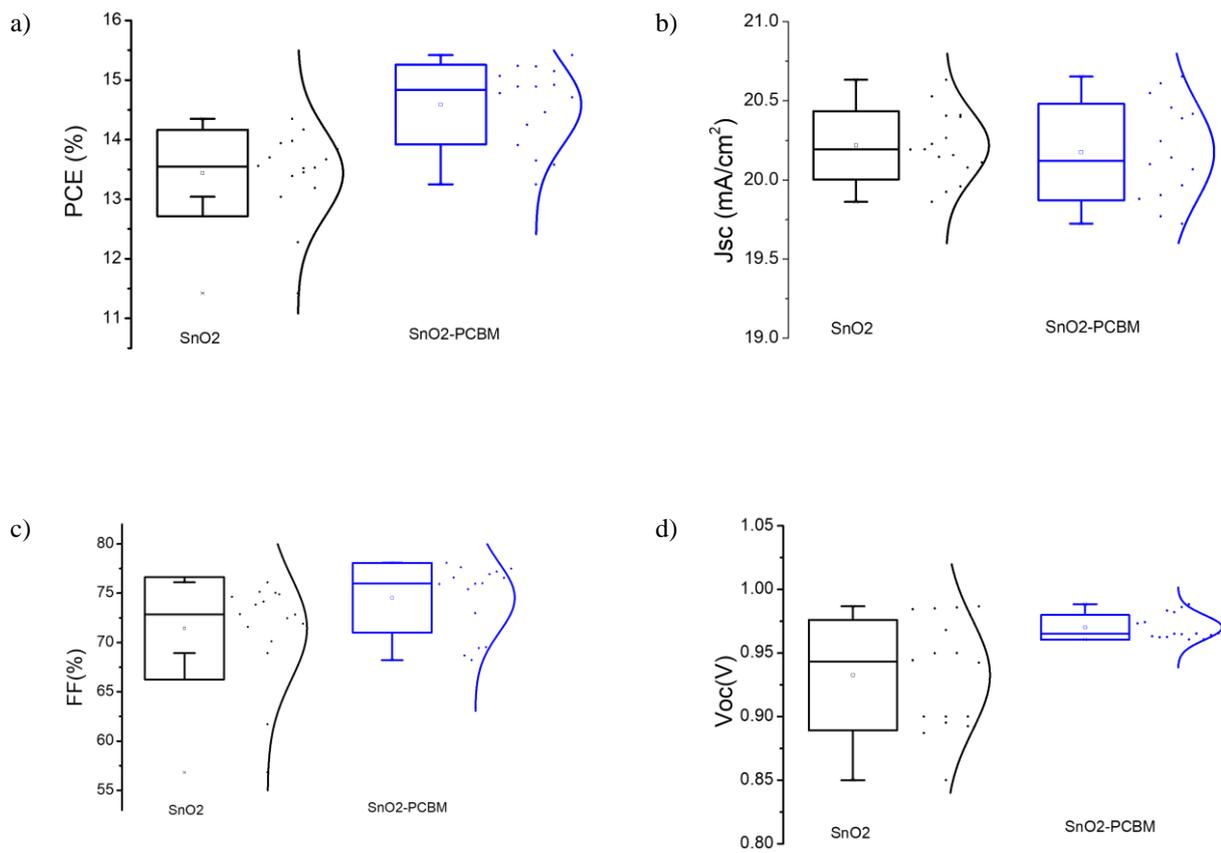


Figura 7: Dati statistici di PCE, Jsc, Voc e FF dei dispositivi basati su SnO2 e SnO2-PCBM

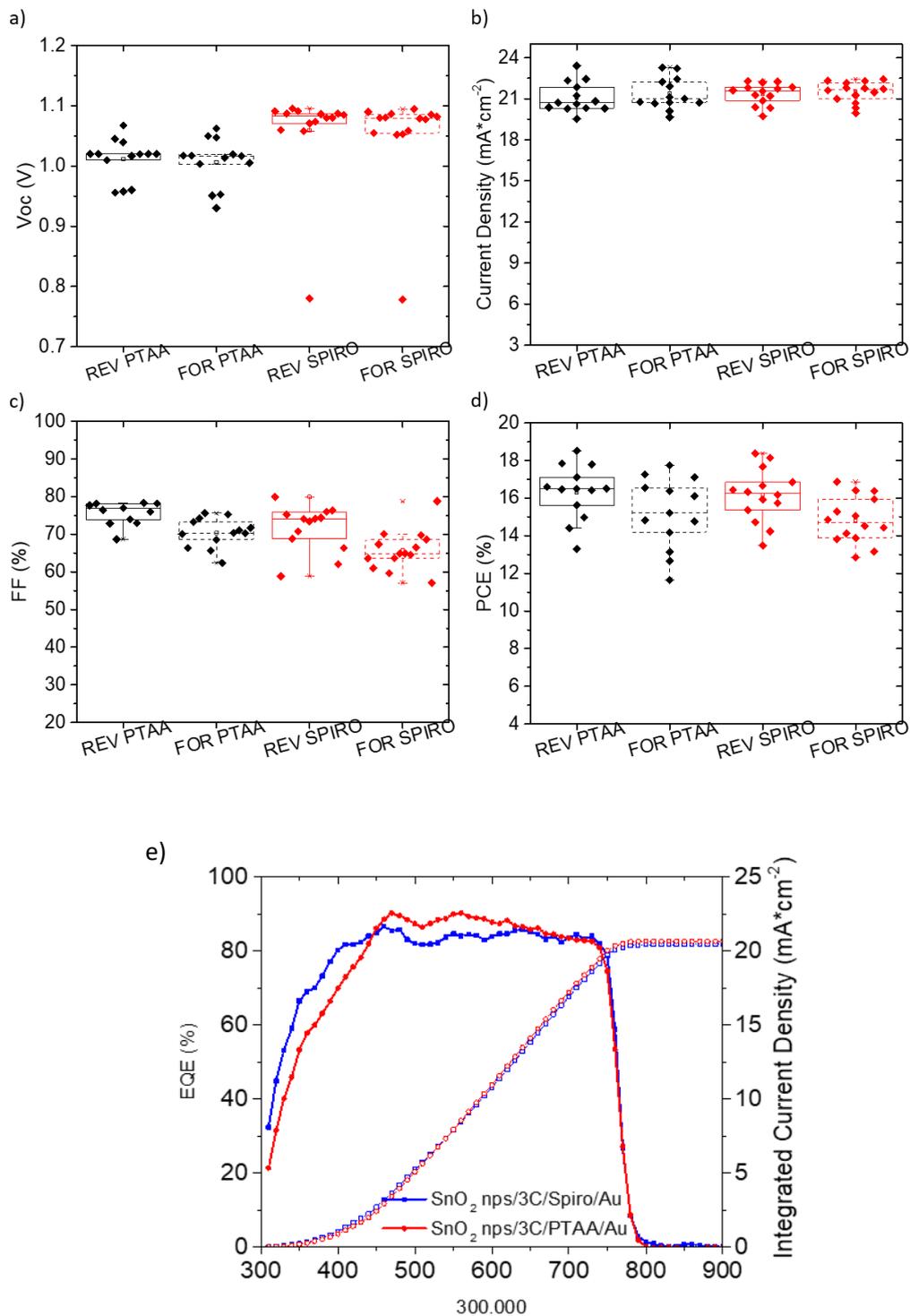


Figura 8 (a-d) Parametri fotovoltaici dei dispositivi planari fabbricati con SnO₂ a bassa T utilizzando differenti HTM. (e) Spettri di EQE dei dispositivi planari con SnO₂ da dispersione di nanoparticelle aventi PTAA (rosso) o Spiro-OMeTAD (blu) come HTM.

Le prestazioni ottenute risultano confrontabili con quanto ottenuto sulle PSCs con struttura mesoporosa, dimostrando la potenzialità di tale struttura realizzata mediante processi a bassa temperatura.

2.1.4 Stabilità delle celle NIP

Nei precedenti report LA1.4 e nel RDS-PAR2018-001 è stato mostrato come lo studio delle proprietà di strutturali del P3HT, realizzato in ambito del presente progetto all'interno della LA1.7 ed utilizzato come HTM nelle celle con configurazione n-i-p e struttura mesoporosa, al variare del peso molecolare del polimero (19kDa, 194kDa, 223kDa e 338kDa). Si è analizzato, mediante tecniche di caratterizzazione come la diffrazione a raggi X (XRD) e la Grazing Incidence Angle X-Ray Scattering (GIWAXS), la correlazione tra MW e le diverse regio-regolarità (RR) risultanti.

I dispositivi fotovoltaici realizzati con tale polimero sono stati caratterizzati sotto simulatore solare ad 1 Sun con spettro AM1.5G per valutare le prestazioni appena fabbricati e la stabilità delle PSCs mesoporose con P3HT come HTM.

Dalle analisi sotto illuminazione per i campioni appena realizzati, si è ottenuto che all'aumentare del peso molecolare del P3HT le prestazioni dei dispositivi migliorino, raggiungendo efficienze par a 17.6% utilizzando un peso molecolare di 338 kDa (rispetto al 13% massimo che si ottiene con un peso molecolare di 19 kDa) su dispositivi di piccola area (0.1 cm²) ed un'efficienza massima pari a 16.8% per dispositivi di larga area (1 cm²). La curva I-V della migliore cella di larga area fabbricata utilizzando il P3HT a 338kDa e con il relativo spettro di Efficienza Quantica Esterna (EQE) sono riportati in figura 8, mentre i parametri fotovoltaici delle PSCs fabbricate con questo MW sono mostrati in figura 9.

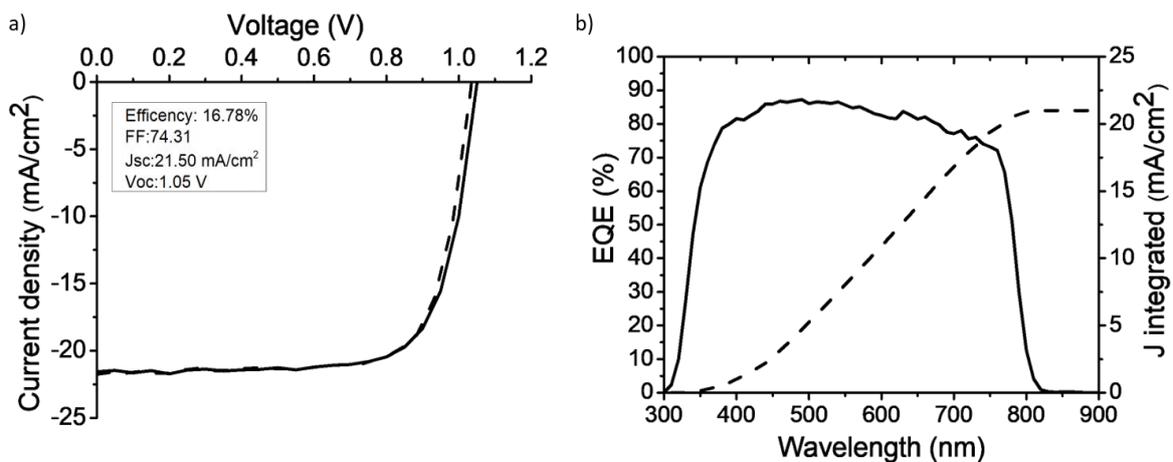


Figura 9 a-b) Curva I-V ed EQE del miglior dispositivo n-i-p mesoporoso di larga area (1 cm²) realizzato con il P3HT a più alto peso molecolare (338 kDa).

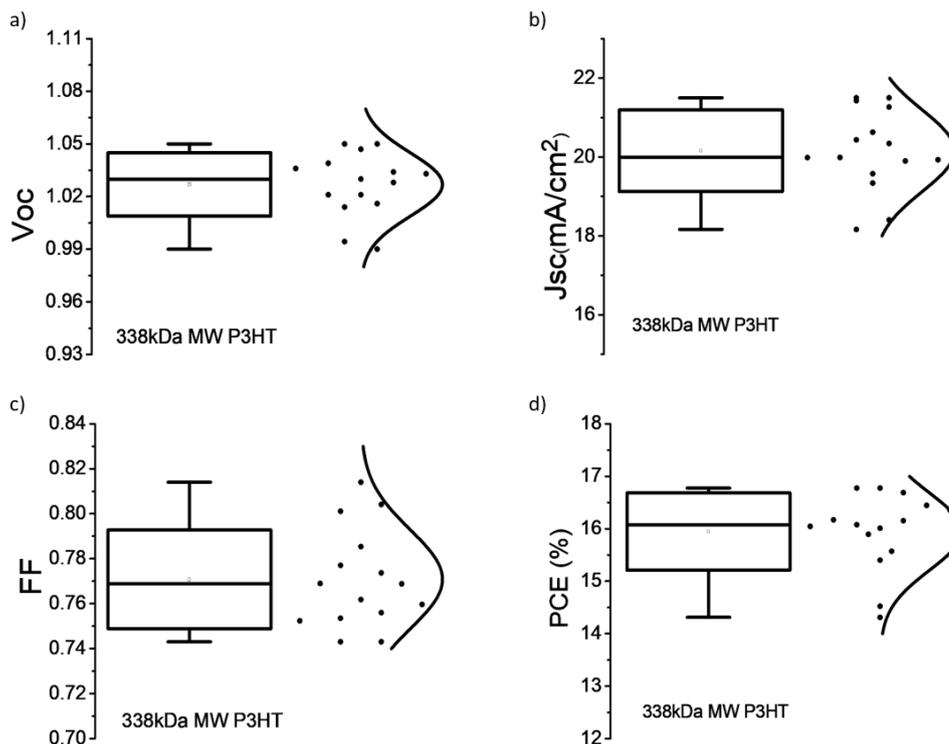


Figura 10 Parametri fotovoltaici di 14 PSCs di larga area (1 cm²) ottenuti utilizzando il P3HT a 228kDa di MW.

Per valutare la stabilità dei dispositivi a diverso peso molecolare di P3HT sono stati eseguiti test termici ad 85°C e sotto illuminazione continua in aria di celle solari incapsulate mediante applicazione di un sistema composto da Kapton/colla/vetro.

In figura 11a viene mostrata la stabilità termica dei dispositivi con differenti P3HT che evidenzia come con l'utilizzo del MW più elevato porti ad un aumento della stabilità, mantenendo più dell'80% dell'efficienza iniziale dopo oltre 1000 h ad 85°C ed un T80 pari a 1108 ore. Da notare come il P3HT con MW di 194 kDa, che presenta una maggiore regio-regolarità rispetto al 223 kDa, abbia un T80 di circa 360 ore paragonabile alla controparte con MW di 223 kDa, e con una perdita minore dopo 1000 ore di test. Ciò indica come anche l'orientazione dei domini del polimero influenzi il mantenimento delle proprietà di trasporto del HTM esposto a continuo stress termico.

Anche le misure di stabilità sotto condizioni di luce mostrano la positiva influenza sia dell'alto MW e sia l'elevata RR. Monitorando il massimo punto di potenza (MPP) nei primi 5 minuti di test si osserva come sia i dispositivi realizzati utilizzando il P3HT con MW di 338 kDa e 194 kDa, mantengano inalterata l'efficienza, al contrario degli altri due MW che mostrano una perdita del 20% dell'efficienza iniziale. In figura 11c è riportato il tracciamento del MPP (MPPT) in aria del miglior dispositivo incapsulato realizzato utilizzando il P3HT con MW di 338 kDa, che mantiene l'85% dell'efficienza iniziale dopo più di 3000 minuti di illuminazione continua ad 1 Sun (spettro AM 1.5G).

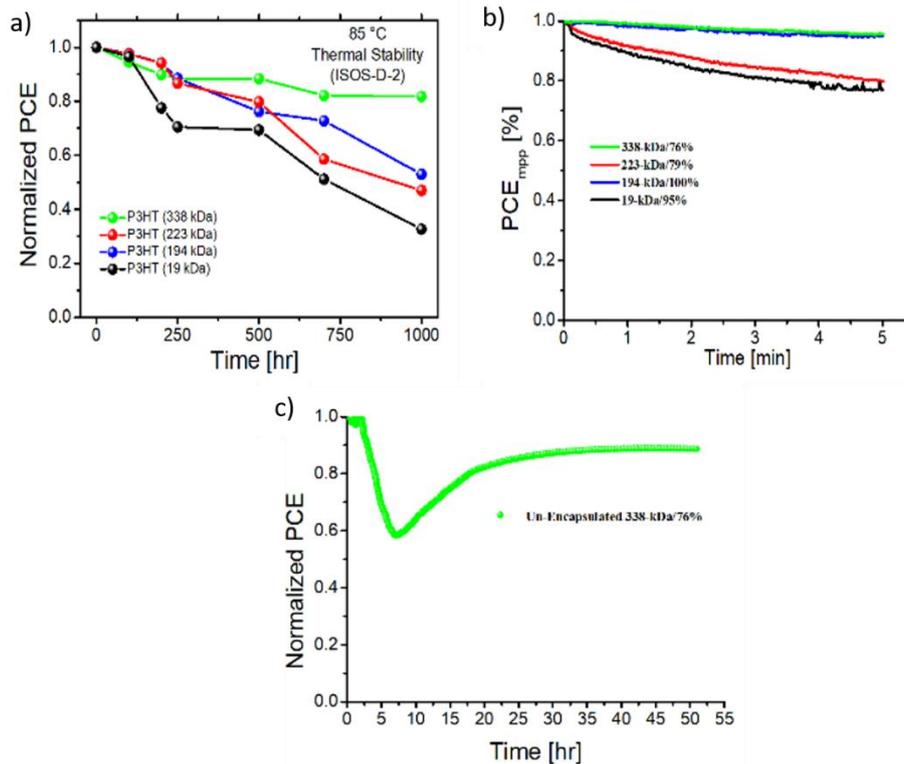


Figura 11 a) stabilità termica ad 85°C in aria di dispositivi n-i-p mesoporosi fabbricati con P3HT come HTM con differenti MW; b) stabilità normalizzata sotto illuminazione continua delle PSCs di larga area (1cm²) con P3HT a diverso MW; c) MPPT sotto illuminazione del migliore dispositivo incapsulato di larga area avente MW di 338 kDa.

Vale la pena notare, tuttavia, che è presente un calo iniziale dell'efficienza dopo la prima ora, che viene poi recuperato. Spesso le PSCs sotto illuminazione continua mostrano inizialmente una fase di decadimento rapido, perdite generalmente recuperabili in condizione di buio. Tale effetto è stato dimostrato accentuato per PSCs contenenti HTM costituiti da small molecule (come lo Spiro-OMeTAD), mentre gli HTM polimerici mostrano una riorganizzazione strutturale e la formazione di polaroni spazialmente localizzati, permettendo, in condizioni di continua illuminazione, un recupero dell'efficienza persa nel rapido decadimento iniziale. [4] Recentemente Yaghoobi Nia et al ha dimostrato che l'aumento della delocalizzazione dei polaroni lungo le catene polimeriche, combinato con una strategia di doping e di modifica del MW, migliori notevolmente l'efficienza e la stabilità delle PSCs utilizzando HTM polimerici [5]. Di conseguenza, la capacità di riorganizzazione del polimero in condizioni di continua illuminazione può essere attribuita alla delocalizzazione dei polaroni indotti dalla luce nel film sottile polimerico permettendo di neutralizzare positivamente i piccoli polaroni fotogenerati nella perovskite attraverso una modifica dell'interfaccia Perovskite/HTM.

Tuttavia, la stabilità sotto illuminazione ottenuta nelle celle n-i-p non ha permesso di raggiungere un T80 superiore alle 100 ore. Perciò, al fine di incrementare il T80 sotto condizione di illuminazione continua si è andati a studiare ed ottimizzare le PSCs con configurazione p-i-n, dalle elevate potenzialità in termini di stabilità ed efficienza.

2.2 Materiali ed architettura per Cella PIN

I materiali utilizzati nella fabbricazione dei dispositivi fotovoltaici a perovskite con struttura PIN, ed i relativi fornitori, sono elencati di seguito:

Ioduro di Piombo (PbI_2), Bromuro di Piombo ($PbBr_2$) sono stati acquistati dalla compagnia chimica TCI; Ioduro di Formamidinio (FAI) e Bromuro di metilammonio (MABr) sono stati comprati dalla ditta Greatcell Solar; Ioduro di Cesio (CsI), Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) (P3HT) 85-100kDa, N,N- dimethylformamide (DMF), dimethyl sulfoxide (DMSO) chlorobenzene (CB, 99.9%), 2-propanolo anidro (IPA), BCP sono stati acquistati da Sigma-Aldrich. (PCBM) da Solmer mentre il Poly(trialryl)amine (PTAA) da Solaris Chem Inc.

L'architettura delle PSCs con struttura PIN è riportata in figura 12.

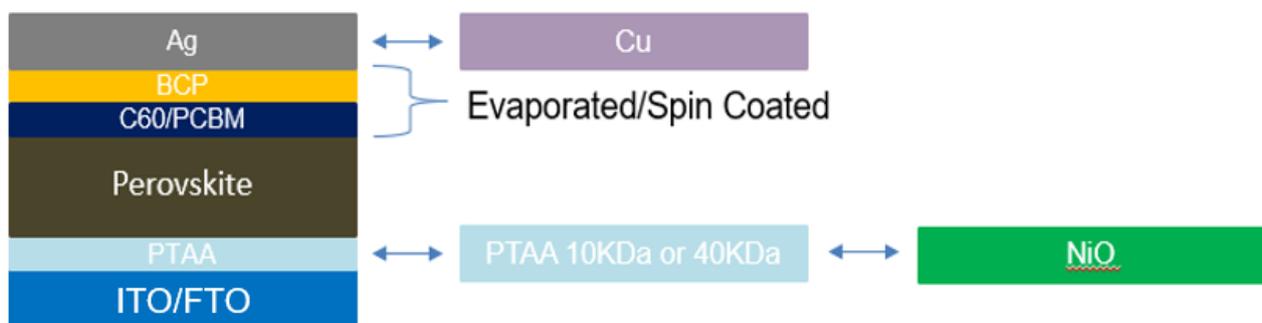


Figura 12 Architettura e materiali adottati nelle PSCs con configurazione PIN.

2.2.1 Deposizione perovskite multicatione a doppio step fuori glove box

In questa sezione viene mostrata la fabbricazione delle celle planari a perovskite con configurazione PIN utilizzando come HTM l'ossido di Nichel (NiO_x) sinterizzato a $300^\circ C$ utilizzando la tecnica della deposizione sequenziale per crescita in aria della perovskite singolo catione e multicatione. La struttura risultante è costituita dalla seguente serie di strati sottili cresciuti su TCO di ITO: NiO_x /Perovskite/PCBM/BCP/Ag. È stato applicato l'approccio del "crystal engineering" al fine di controllare la qualità e la cristallinità dello strato attivo di perovskite. In figura 13 è riportato il diagramma energetico delle bande dei materiali costituenti la cella fotovoltaica PIN con NiO_x come HTM.

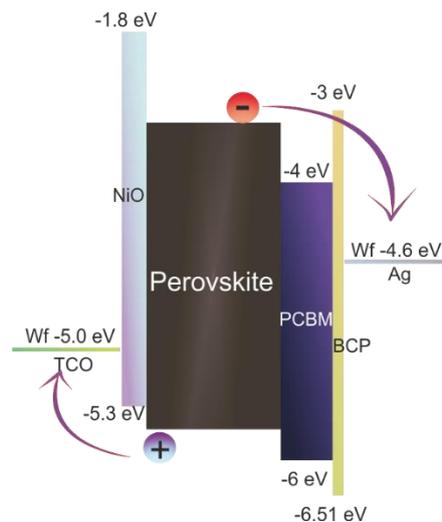


Figura 13 Diagramma energetico delle bande dei vari strati costituenti la cella a perovskite PIN avente NiO come HTM.

La deposizione sequenziale prevede una prima deposizione di uno strato poroso del o dei cationi inorganici a base di Piombo (e Cesio nel caso della multicazione) mediante tecnica di spin coating, e per ottenere una conversione avente struttura perovskitica con corretta stechiometria i substrati così realizzati sono immersi in una soluzione contenente i cationi organici. Risulta perciò fondamentale ottimizzare il tempo di immersione del substrato dove è stato depositato il NiOx con sopra il film poroso a base di Pb al fine di ottenere un film di perovskite dall'elevata qualità. In figura 14a è mostrato l'andamento della J_{sc} in funzione del tempo di immersione dei substrati di ITO/NiOx/Pb(I-Br)₂/CsI in una soluzione contenente i cationi FA-MA disciolti in IPA, ottenendo come condizione ottimale un tempo pari a 30 minuti. Per ottenere un film finale omogeneo mediante la tecnica sequenziale risulta fondamentale una corretta permeazione della componente organica nella matrice semi-porosa inorganica. Infatti, la corretta nucleazione dei grani di perovskite dipende oltre dal tempo di immersione, dalla concentrazione dei precursori, dall'umidità relativa (RH) presente durante la conversione e il finale ricoprimento del film a base di Pb. Nel corso dell'ottimizzazione dei parametri di immersione, si è notato come la temperatura del trattamento termico del film di Pb(I-Br)₂/CsI impatti notevolmente sull'omogeneità e la compattezza del film, trovando la condizione ottimale a 40°C. In aggiunta l'immersione nella soluzione dei cationi organici del substrato riportato a temperatura ambiente promuova una veloce nucleazione e crescita dei cristalli di perovskite mediante la permeazione dei cationi FA-MA all'interno del film di PbX₂/CsI.

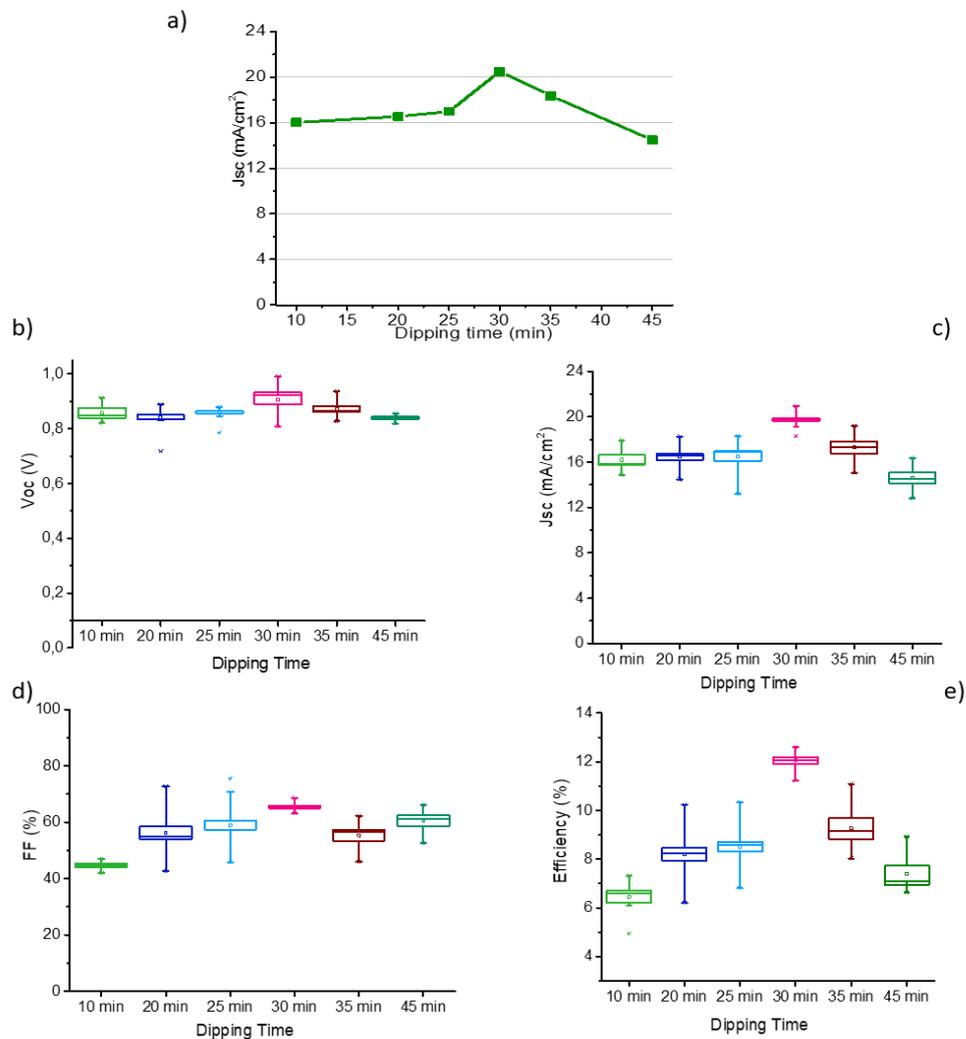


Figura 14 a) Andamento della J_{sc} in funzione del tempo di immersione nella soluzione a base di (FA-MA) disciolti in IPA; b-e) parametri fotovoltaici dei dispositivi realizzati su ITO/NiOx in funzione del tempo di immersione.

Sui film intermedi a base di PbI_2 e $\text{Pb}(\text{I-Br})_2/\text{CsI}$ depositati rispettivamente per la perovskite a singolo catione (MAPI) e la multicatione sono state eseguite delle caratterizzazioni morfologiche mediante Microscopio Elettronico a Scansione (SEM). Figura 15a e 15b mostrano l'immagine ottenuta al SEM degli strati di PbI_2 e MAPbI_3 rispettivamente, cresciuti su ITO/NiOx. Il PbI_2 risulta rimanere parzialmente poroso, grazie al trattamento termico eseguito a bassa temperatura, permettendo una corretta permeazione e l'ottenimento di una conversione totale. I risultanti grani della perovskite così formata presentano dimensioni tra i 200 nm e 450 nm. La figura 15c mostra l'immagine al SEM del film di $\text{Pb}(\text{I-Br})_2/\text{CsI}$ cresciuto sul substrato di FTO/NiOx/ $\text{Pb}(\text{I-Br})_2/\text{CsI}$, mentre in figura 14d è riportata un'immagine al SEM della sezione del campione costituito da vetro/FTO/NiOx/perovskite multicatione che raggiunge uno spessore di 500-550 nm.

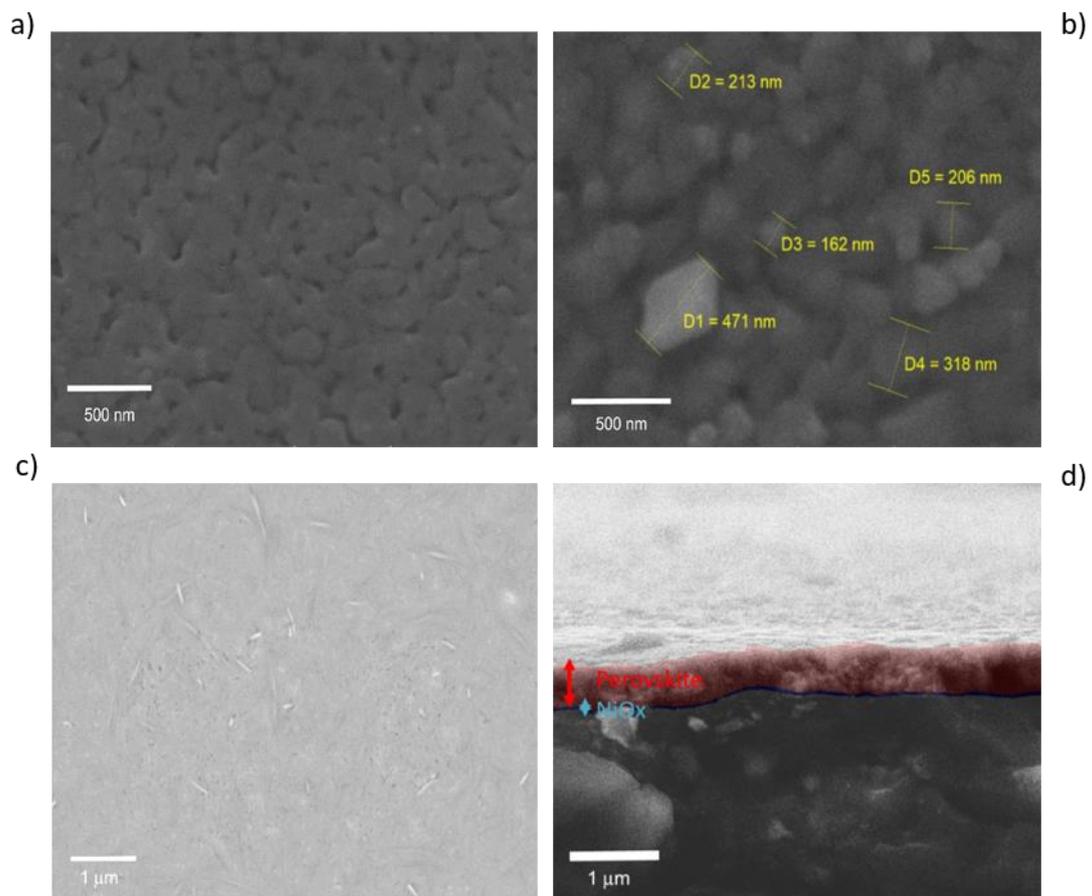


Figura 15 a) Immagine al SEM del film di PbI₂ cresciuto substrato di FTO/NiOx; b) immagine al SEM della superficie correttamente convertita di MAPbI₃; c) immagine al SEM dello strato di Pb(I-Br)₂/CsI depositato su NiOx; d) immagine di una sezione al SEM della perovskite multicatione ottenuta su substrato di FTO/NiOx.

In figura 16a è rappresentato schematicamente il processo di deposizione sequenziale eseguito in aria, al di fuori dell'ambiente controllato della glove-box, mentre in figura 16b le foto dei film intermedi e delle perovskiti ottenuti mediante questa tecnica di deposizione.

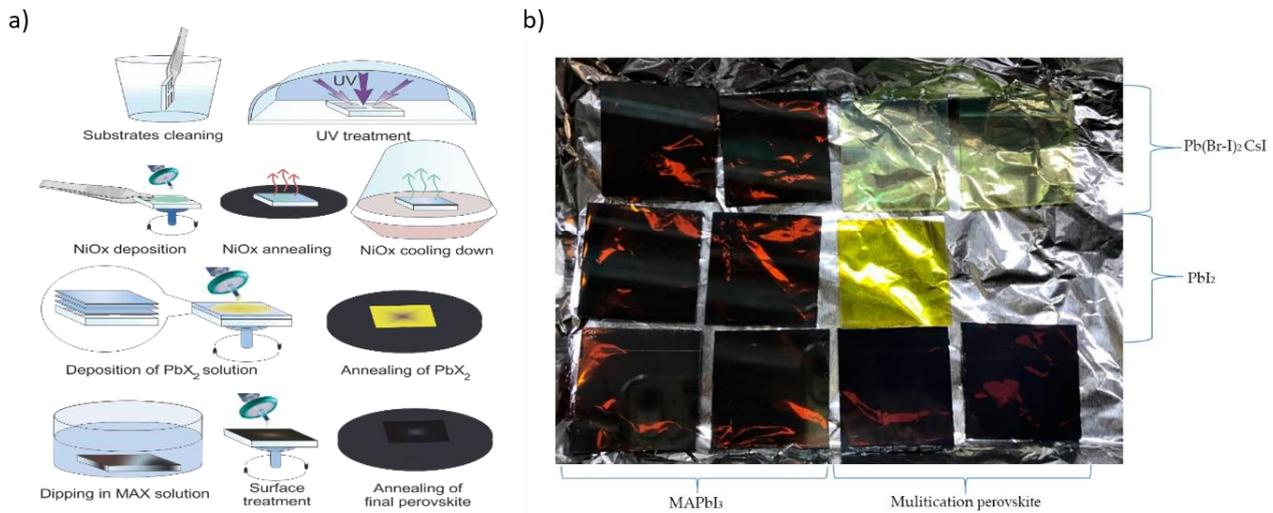


Figura 16 a) rappresentazione schematica della procedura di deposizione sequenziale in aria per l'ottenimento di film di perovskite dall'elevata qualità; **b)** foto dei film di perovskite e intermedi di PbI_2 o $Pb(I-Br)_2/CsI$ depositati su substrati di FTO/ $NiOx$.

Gli spettri dell'assorbanza delle perovskiti a singolo catione e multicatione fabbricate in aria mediante crystal engineering su substrati di FTO/ $NiOx$ /perovskite sono riportati in figura 17a, dove si notano differenti onsets di assorbimento per le due formulazioni, indicante una bandgap differente ed incrementata nel caso della multicatione. Le misure di fotoluminescenza (PL) eseguite sugli stessi campioni sono in accordo con quanto osservato nella spettroscopia UV-Vis, mostrando picchi per la perovskite $MAPbI_3$ e la multicatione a lunghezze d'onda pari a 782.5nm e 764.2 nm rispettivamente (figura 17b) ed indicando delle Bandgap di 1.58 eV per la $MAPbI_3$ e 1.62 eV per la multicatione.

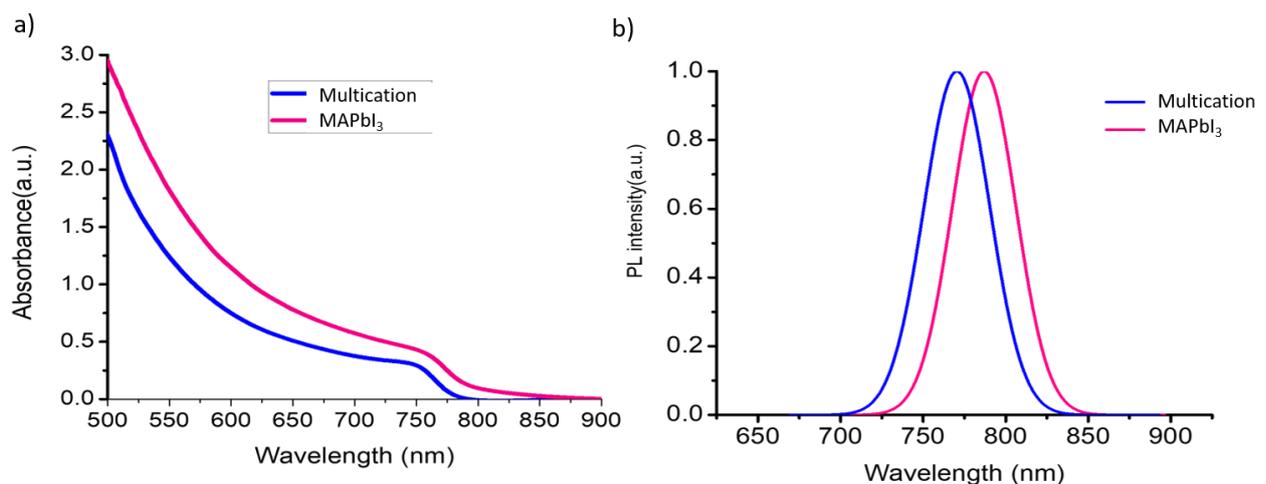


Figura 17: a) Spettri di assorbanza delle perovskiti a singolo catione ($MAPbI_3$) e multicatione realizzate mediante deposizione sequenziale in aria su substrati di FTO/ $NiOx$; **b)** spettri di fotoluminescenza (PL) delle due differenti formulazioni di perovskite.

Per il raggiungimento di prestazioni elevate si è andati ad ottimizzare lo spessore dello strato di NiOx, andando a depositare dal singolo strato fino all'ottenimento di uno spessore di 30 nm con tre strati. Per tale ottimizzazione inizialmente è stata scelta la perovskite a singolo catione, per poi trasferire il miglior risultato con la multicatone. La deposizione della perovskite è stata descritta seguendo il crystal engineering prima descritto e riportata in letteratura [6] in aria, in atmosfera non controllata. Sopra la perovskite è stato depositato uno strato di ETL costituito da PCBM (20 mg/ml in CB) ed un sottile strato di BCP prima della deposizione per evaporazione termica dell'elettrodo in Argento (Ag).

La statistica dei parametri fotovoltaici è riportata in figura 18 ed in tabella 4, mostrando come tramite l'aumento dello spessore dell'HTM si ottenga un FF ed una corrente incrementata, nonostante una leggera riduzione della Voc.

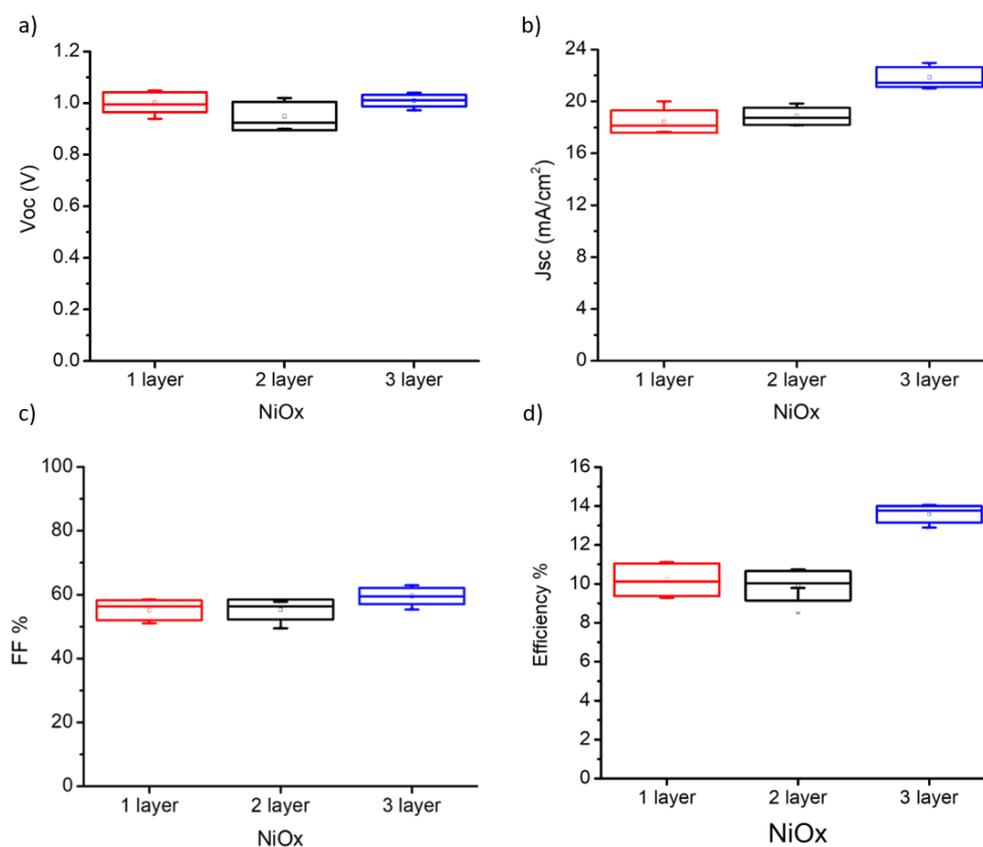


Figura 18 Parametri fotovoltaici delle PSCs, aventi la perovskite a singolo catione (MAPbI3) come strato assorbitore, al variare del numero di deposizioni di NiOx.

Tabella 4 Parametri fotovoltaici della migliore cella e relative medie (tra parentesi) in funzione dello spessore del NiO come HTM.

	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%) Best (Average)
MAPbI ₃ (1 NiOx layer)	1.04 (1.027 ±0.027)	18.22 (18.07 ±0.28)	58.21 (57.53 ±1.01)	11.1 (10.82 ±0.47)
MAPbI ₃ (2 NiOx layer)	1.02 (0.96 ±0.06)	18.24 (18.17 ±0.29)	57.75 (56.50 ±1.39)	10.74 (10.18 ±0.36)
MAPbI ₃ (3 NiOx layer)	1.00 (1.01 ±0.02)	22.59 (21.87 ±0.70)	62.53 (59.61 ±2.37)	14.05 (13.57 ±0.39)

L'efficienza massima raggiunta risulta essere del 14% utilizzando il NiOx spesso 30 nm, con un incremento dell'efficienza del 26% comparato con il singolo strato di NiOx. L'ottimizzazione effettuata per la MAPb₃ sullo spessore dello strato di NiO è stata adottata anche utilizzando la perovskite multicatione, anch'essa depositata in aria, raggiungendo una efficienza massima del 15.6%. La statistica delle prestazioni così ottenute è riportata in figura 19 ed in tabella 5.

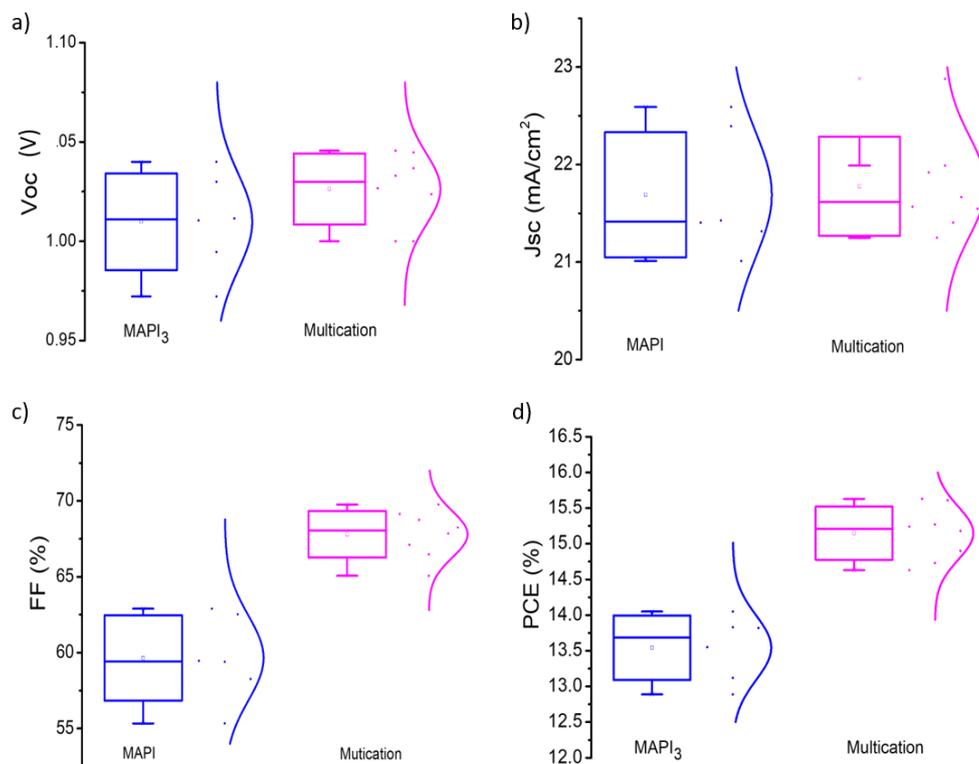


Figura 19 Parametri fotovoltaici delle PSCs PIN realizzate utilizzando le due composizioni di perovskite su NiOx di 30 nm.

Tabella 5 Parametri fotovoltaici della migliore cella e relative medie (in parentesi) utilizzando il NiO di 30nm al variare della composizione della perovskite.

File Name	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%) Best (Average)
Multication perovskite	1.04	21.92	68.75	15.63
	(1.03 ±0.02)	(21.78 ±0.51)	(67.80 ±1.53)	(15.15 ±0.37)
MAPbI ₃	1	22.59	62.53	14.05
	(1.01 ±0.02)	(21.70 ±0.64)	(59.65 ±2.80)	(13.54 ±0.45)

La corrente integrata dallo spettro di IPCE della PSCs multicatione, mostrato in figura 20, risulta essere pari a 21.63 mA*cm⁻² ed in linea con quanto misurato sotto simulatore solare (mismatch = 4.5%).

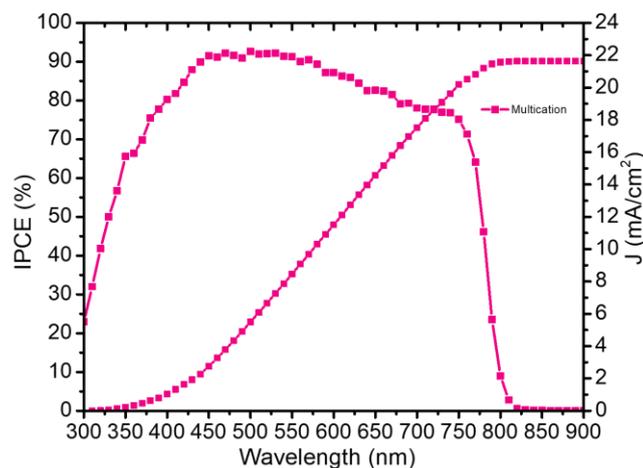


Figura 20 Spettro di IPCE e relativa densità di corrente della migliore cella PSC invertita realizzata su NiOx utilizzando una perovskite multicatione.

Infine, è stato valutato anche l'effetto della deposizione degli ETLs (PCBM e BCP) mediante processi da soluzione in aria invece che in ambiente controllato della glove-box (in N₂), ottenendo così un processo di fabbricazione delle PSCs interamente eseguito in aria, ad esclusione dell'elettrodo evaporato termicamente di Argento. I risultati sono presentati in figura 21 ed in tabella 6 sono riferiti a PSCs realizzate utilizzando MAPbI₃ come strato assorbente.

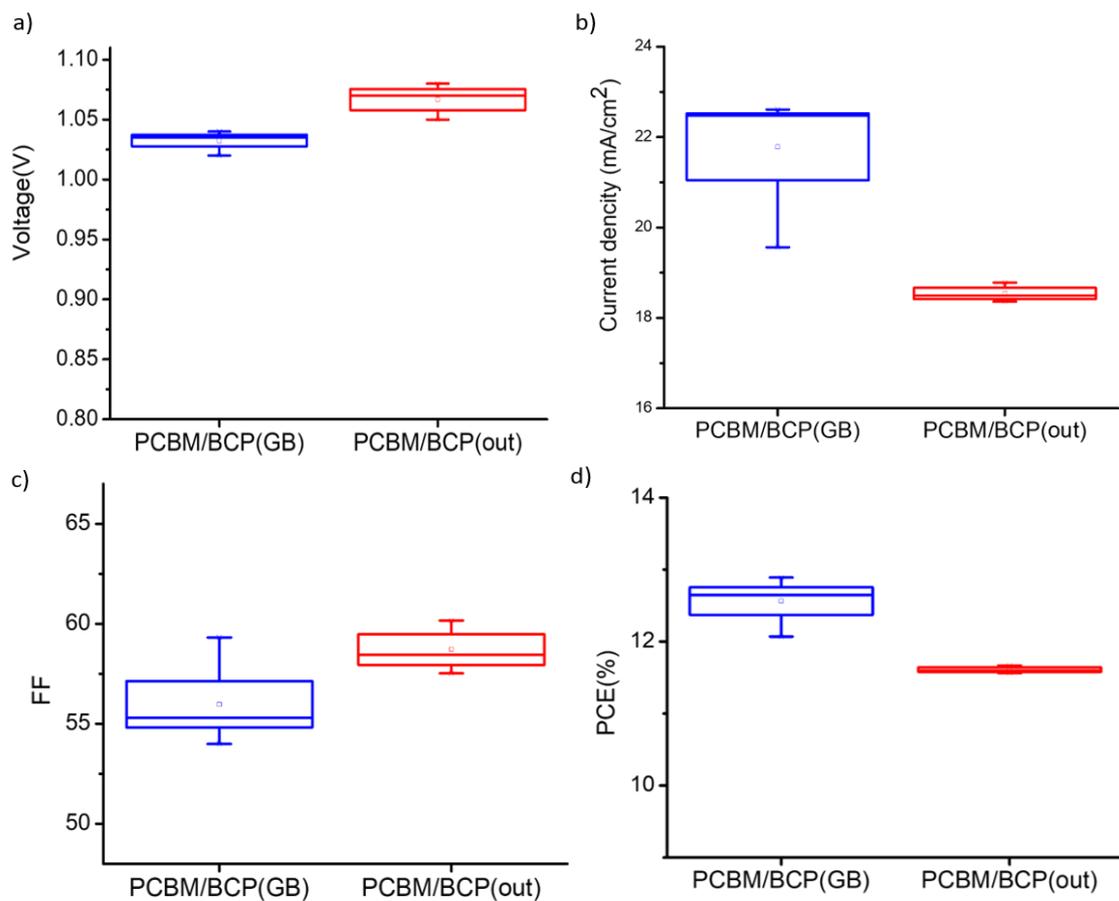


Figura 21 Confronto dei parametri fotovoltaici delle PSCs con perovskite a singolo catione, fabbricate interamente in aria o con gli ETLs depositati in ambiente controllato di azoto.

Tabella 6 Parametri fotovoltaici delle migliori PSCs PIN e relative medie (in parentesi) fabbricate mediante deposizione sequenziale in aria con la deposizione degli ETLs depositati anch'essi in aria o in N₂.

MAPbI ₃ PSCs	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
PCBM/BCP in glove-box	1.04 (1.03 ±0.01)	22.39 (21.78 ±1.48)	55.34 (55.97 ±2.31)	12.9 (12.56 ±0.38)
PCBM/BCP in aria	1.04 (1.07 ±0.02)	18.779 (18.54 ±0.22)	57.52 (58.71 ±1.34)	11.7 (11.61 ±0.05)

2.2.2 Celle PIN con PTAA

In questa sezione al posto del NiOx come HTM per le PSCs con struttura invertita è stato utilizzato il PTAA come trasportatore di lacune organico. Uno dei vantaggi nell'utilizzare tale materiale organico rispetto NiOx è la riduzione del trattamento termico a posteriori della deposizione, che avviene a 100°C invece di 300°C, permettendo una compatibilità delle temperature dei processi di fabbricazione per dispositivi tandem monolitici Si/PSC.

Sono stati testati due diversi di pesi molecolari, 10 kDa e 40 kDa andando ad applicare una perovskite doppio catione, di seguito chiamata 2C, al fine di valutare l'impatto del MW nel caso della struttura PIN. Dalla formulazione triplo catione è stato rimosso il catione metilammonio ed incrementata la percentuale del contenuto di Cesio, risultando in una formula bruta finale $\text{Cs}_{0.17}\text{FA}_{0.83}\text{Pb}(\text{I}_{0.9}\text{Br}_{0.1})_3$ dove non è presente nessun eccesso di Piombo. La deposizione della soluzione di perovskite sul PTAA è avvenuta usando la procedura di solvent-engineering, riadattata per tale configurazione PIN. Tale composizione risulta avere una BandGap di 1.61 eV estrapolata dallo spettro di PL visibile, avente il picco di emissione a 766 nm (figura 22). Tale formulazione è stata confrontata con la triplo catione (3C) avente formula bruta $\text{Cs}_{0.05}\text{FA}_{0.78}\text{MA}_{0.17}\text{Pb}(\text{I}_{0.83}\text{Br}_{0.17})_3$ con un eccesso di Piombo del 4% ed una Bandgap di 1.64 eV, calcolata dal picco di emissione della PL a 755 nm.

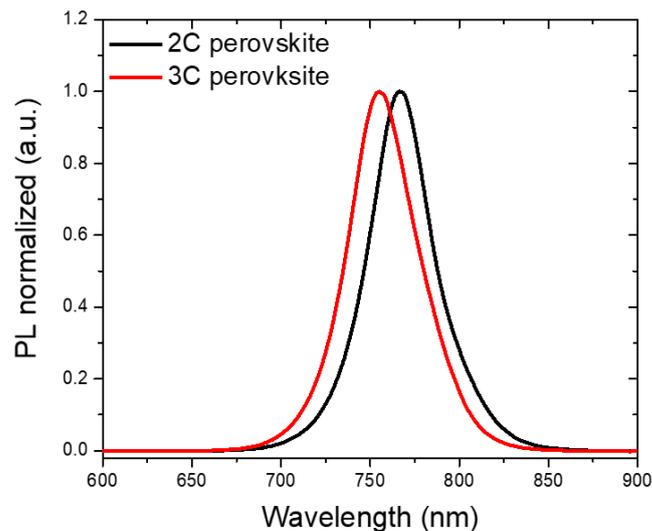


Figura 22 Spettri normalizzati della fotoluminescenza ottenuta delle formulazioni di perovskite doppio catione (in nero) e triplo catione (in rosso) depositate su vetro.

In aggiunta, è stata comparata la deposizione degli ETL avvenuta mediante processi da soluzione, procedura adottata anche nel paragrafo precedente, e mediante processi di evaporazione termica. In questo secondo caso non si avrà il PCBM come primo ETL ma il fullerene C60, mentre come secondo ETL si avrà sempre BCP.

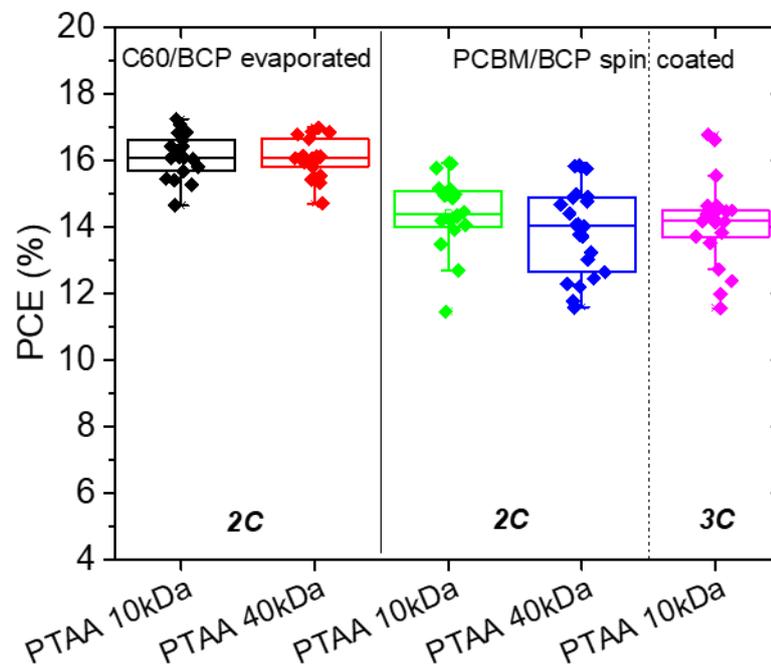


Figura 23 Statistica delle efficienze ottenute da dispositivi planari PSC con architettura PIN fabbricati utilizzando PTAA come HTM al variare della composizione della perovskite e del processo di deposizione degli ETLs.

Dalla figura 23 si osserva subito come confrontando il processo di deposizione degli ETL sulla perovskite 2C, i processi di evaporazione termica portino non solo ad una efficienza maggiore dovuti principalmente ad un incremento di FF, ma anche ad una riproducibilità più elevata. In aggiunta non si nota una grande influenza del peso molecolare del PTAA sulle prestazioni finali dei dispositivi fotovoltaici PIN così fabbricati.

Il dispositivo con la più alta efficienza, pari a 17.24%, è stato ottenuto con la perovskite 2C e risulta avere la seguente struttura: glass/ITO/PTAA(10kDa)/ $\text{Cs}_{0.17}\text{FA}_{0.83}\text{Pb}(\text{I}_{0.9}\text{Br}_{0.1})_3/\text{C60}(\text{evap})/\text{BCP}(\text{evap})/\text{Ag}$. Per la composizione 3C invece l'efficienza massima risulta essere 16.78% ed il dispositivo è costituito dal seguente stack: glass/ITO/PTAA(10kDa)/ $\text{Cs}_{0.05}\text{FA}_{0.78}\text{MA}_{0.17}\text{Pb}(\text{I}_{0.83}\text{Br}_{0.17})_3/\text{PCBM}(\text{SC})/\text{BCP}(\text{SC})/\text{Cu}$. Nonostante la maggiore dispersione dei risultati ottenuti mediante la deposizione degli ETL da soluzione, le efficienze massime raggiunte sono confrontabili.

Le curve IV dei migliori dispositivi PSC fabbricati utilizzando le due formulazioni di perovskite con il PTAA a 10kDa, e i rispettivi spettri di IPCE sono riportate in figura 24, mentre in tabella 7 sono riportati i parametri fotovoltaici. Analizzando i parametri dei migliori dispositivi si può osservare come per la perovskite a più larga Bandgap si ottenga una Voc maggiore ed una corrente ridotta rispetto alla doppio catione. In aggiunta, per entrambe le formulazioni non si nota nessuna isteresi in funzione della direzione di scansione durante la misura sotto Sun Simulator.

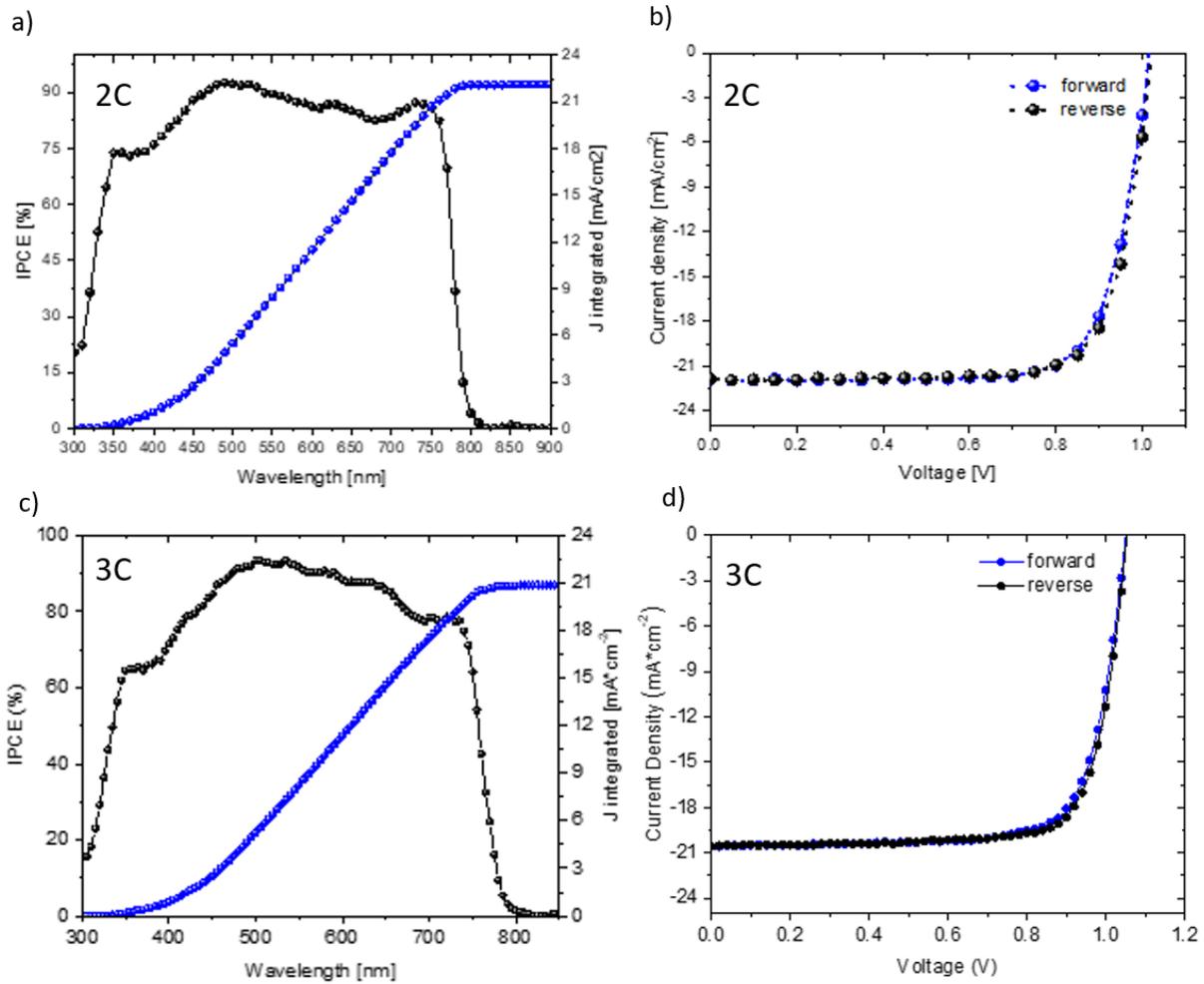


Figura 24 a-b) spettro di IPCE e curva I-V della migliore PSC con struttura invertita avente perovskite doppio catione e PTAA con peso molecolare pari a 10kDa; c-d) spettro di IPCE e curva I-V della migliore PSC con struttura invertita avente perovskite triplo catione e PTAA con peso molecolare pari a 10kDa.

Tabella 7 parametri fotovoltaici dei migliori dispositivi PSC con architettura PIN utilizzando PTAA (10kDa) come HTM.

	Voc (V)	Jsc (mA*cm ⁻²)	FF (%)	PCE (%)	Integrated Jsc (mA*cm ⁻²)
2C – Forward	1.02	21.94	76.18	16.98	21.87
2C – Reverse	1.02	21.86	77.26	17.24	
3C – Forward	1.05	20.60	75.97	16.45	20.89
3C - Reverse	1.05	20.58	77.40	16.78	

Abbiamo anche considerato una possibile strategia per il doping del PTAA(10kDa). Abbiamo utilizzato F4-TCNQ come additivo in PTAA e utilizzato in combinazione con una cella solare a perovskite invertita a banda larga per l'applicazione in celle tandem perovskite/perovskite. La rappresentazione schematica della fabbricazione del dispositivo è mostrata in figura 25

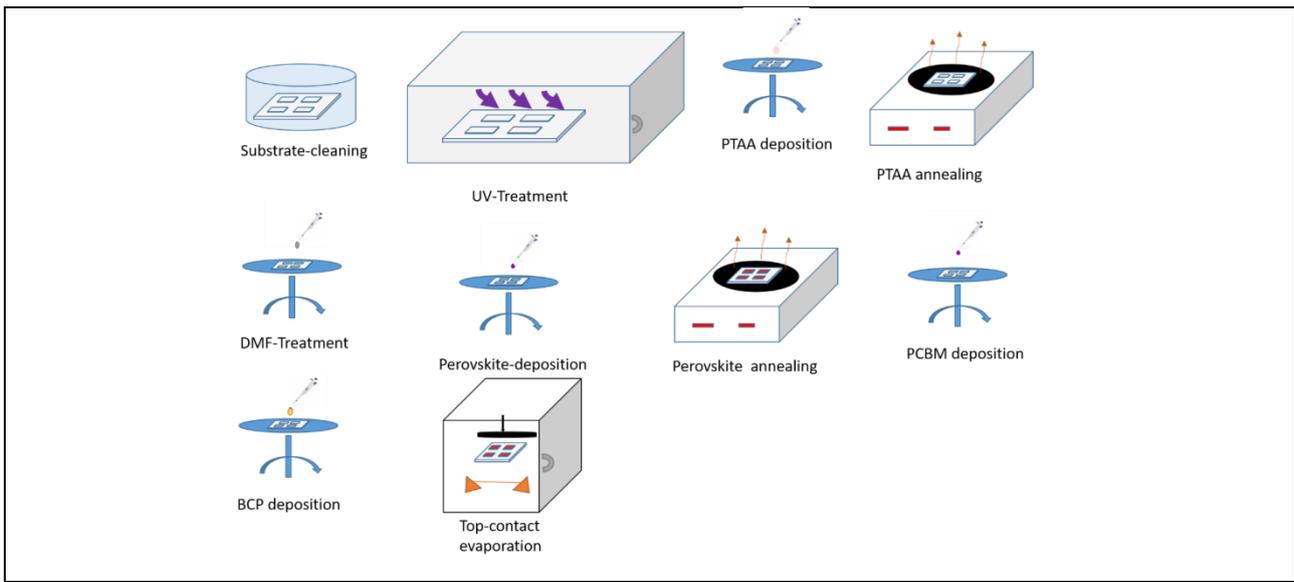


Figure 25: Schematic representation of wide band gap PSC devices using PTAA as a hole transporting layer

Il confronto tra i parametri fotovoltaici delle celle realizzate con PTAA no drogato e quelle con PTAA drogato sono mostrate in figura 26 ed in Tabella 8 e Figura 27 per i dispositivi più efficienti. Essendo la gap leggermente più grande di quella utilizzata per le celle di Fig. 23, le efficienze di queste celle è più bassa. Nonostante ciò, l'utilizzo del F4-TCQN permette di aumentare l'efficienza della cella grazie all'aumento del fill factor. Questo è dovuto alla maggiore conducibilità del PTAA quando drogato.

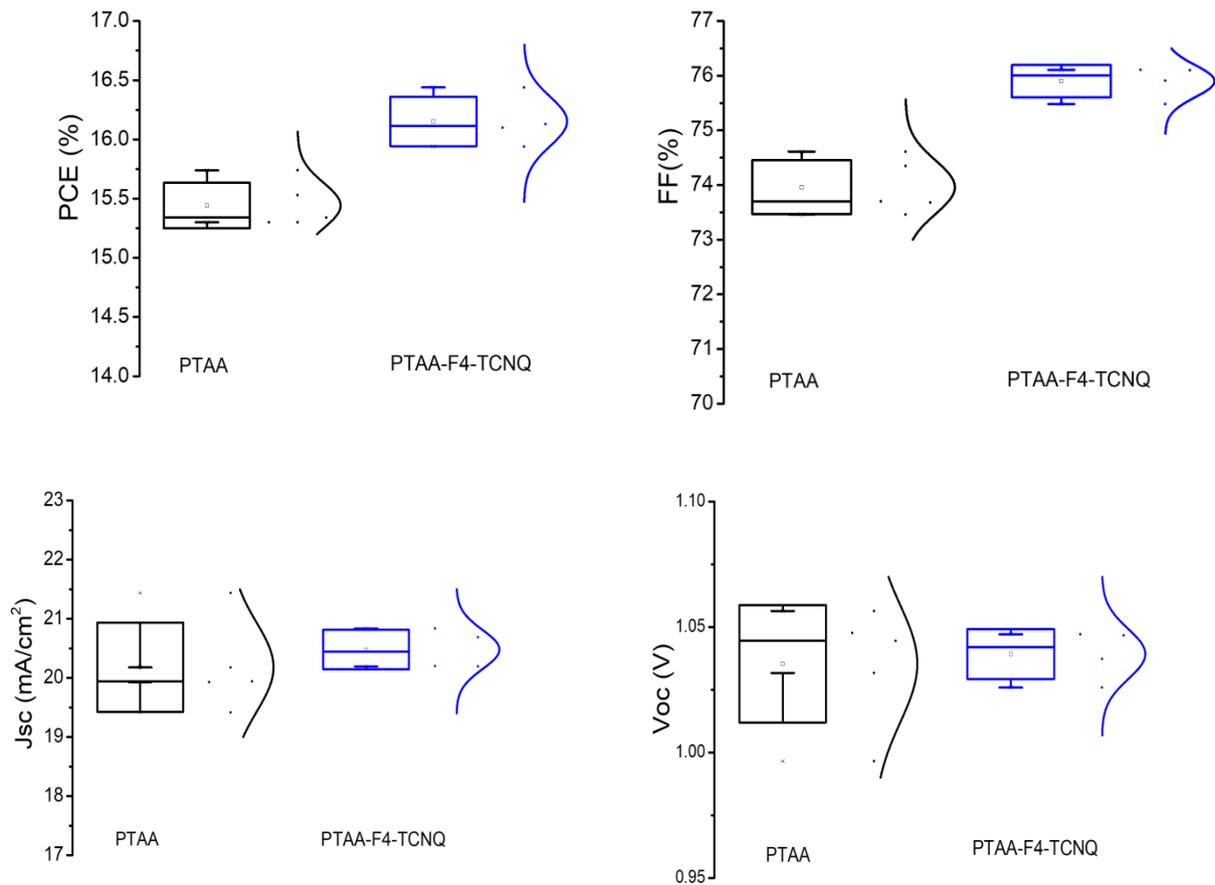


Figura 26: Parametri statistici fotovoltaici della cella solare in perovskite ad alta band gap (per applicazioni tandem) applicando F4-TCNQ come additivo nello strato PTAA a) – PCE, b) – Fill Factor, b) – JSC e d) – VOC

Tabella 8 parametri fotovoltaici dei migliori dispositivi PSC con architettura PIN utilizzando PTAA drogato con F4-TCNQ come HTM.

Inverted Device	Voc (V)	Jsc (mA/cm2)	FF(%)	Efficiency (%)
PTAA-F4TCNQ-For	1.0500	20.9991	73.13	16.12
PTAA-F4TCNQ-Rew	1.0467	20.6891	75.91	16.44

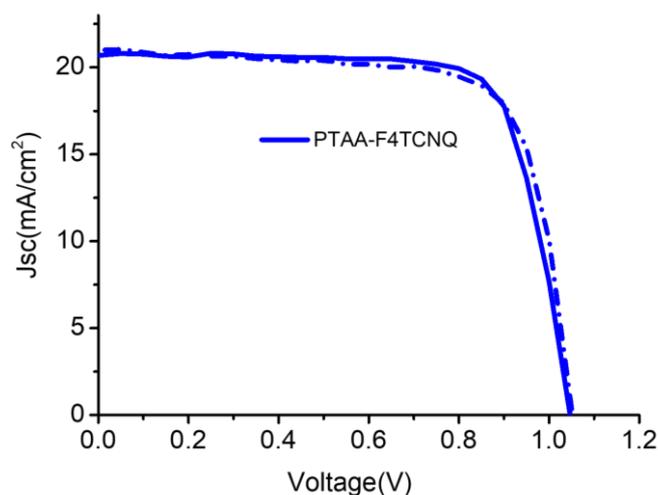


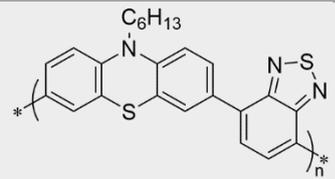
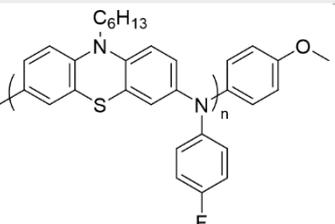
Figura 27: Caratteristiche J-V per la migliore PSC con PTAA drogato con F4TCNQ

2.2.3 HTL polimerici prodotti dall'Università di Torino in celle a struttura PIN

Come alternativa al PTAA, discusso nei precedenti paragrafi, sono stati testati materiali polimerici come strati HTM in dispositivi PSCs in configurazione PIN. Tali materiali sono stati forniti dal partner di progetto responsabile delle LA1.7 e LA1.8 (Dipartimento di Chimica dell'Università di Torino) e sono stati sintetizzati con caratteristiche potenzialmente adatte ad essere utilizzati come HTM.

I polimeri presi in considerazione nella prima fase di sperimentazione, sono della famiglia dei polimeri arilamminici, e sono denominati di seguito con il nome MD72 e PB3-p. Le caratteristiche chimiche sono riportate in tabella 9. Tali polimeri sono stati testati a diverse concentrazioni con due formulazioni differenti di perovskite con diversa B_g , al fine di valutare il migliore allineamento tra le bande dei materiali in questione.

Tabella 9 caratteristiche chimiche ed optoelettroniche dei polimeri testati come HTM per celle a perovskite con struttura PIN, fabbricate a bassa temperatura.

Sigla	UV-Vis			Voltammetria Ciclica		Peso molecolare MW (kDa)
	λ_{max} (nm)	λ_{onset} (nm)	B_g^b (eV)	$E_{1/2}$ vs Fc (V)	HOMO (eV)	
 PB3-3a	460	712	2.264	0.33	-5.43	10303
 MD72-1f	269	422	2.94	-0.10	-5.00	3300

Si è osservato come le solubilità dei polimeri risulti essere molto differente quando dispersi in solventi aromatici come il toluene ed il clorobenzene, generalmente utilizzati per il PTAA. Al fine di ottenere soluzioni omogenee, le concentrazioni testate sono state 2, 4 e 6 mg/ml in Toluene per l'MD72, mentre per il PB3-p sono state 1, 2 e 4 mg/ml in clorobenzene, per via della differente solubilità dei due polimeri. Il trattamento termico a seguito della deposizione, avvenuta glove box, prevede un passaggio a 100°C per 10 minuti.

Le efficienze ottenute con tali HTM sono riportate in figura 28a per i dispositivi con la perovskite triplo catione, e in figura 28b per la formulazione doppio catione. Al fine di ridurre l'impatto dell'aumentata dispersione dei processi da soluzione osservata nel paragrafo precedente, tutti i dispositivi sono stati terminati mediante evaporazione degli ETL (C60/BCP) e elettrodo finale in Cu. Si può notare come i dispositivi fabbricati con il polimero MD72 risultino avere basse prestazioni, per via di una riduzione della Voc e Jsc, confermata anche dagli spettri di IPCE riportati in figura 28 c-d. L'efficienza massima raggiunta con tale polimero è pari a 13.3% e si è ottenuta accoppiandolo alla perovskite 2C con una concentrazione di 4mg/ml. Il polimero disciolto il CB invece mostra avere efficienze confrontabili, seppur di poco inferiori, con i riferimenti ottenuti con il PTAA, con una concentrazione pari a 4mg/ml. Le efficienze massime ottenute sono pari a 15.1% e 15.9% rispettivamente con la perovskite 3C e 2C, mentre i riferimenti hanno mostrato valori massimi di 15.9% e 16.4% quando accoppiato con la perovskite 3C e 2C rispettivamente. Le migliori curve I-V, acquisite sotto illuminazione solare con spettro AM1.5G, sono riportate in figura 29, dove si può osservare come le curve riferite al polimero PB3-p si avvicinino in termini di densità di corrente, Voc e FF alle curve dei riferimenti realizzati con il PTAA 10kDa.

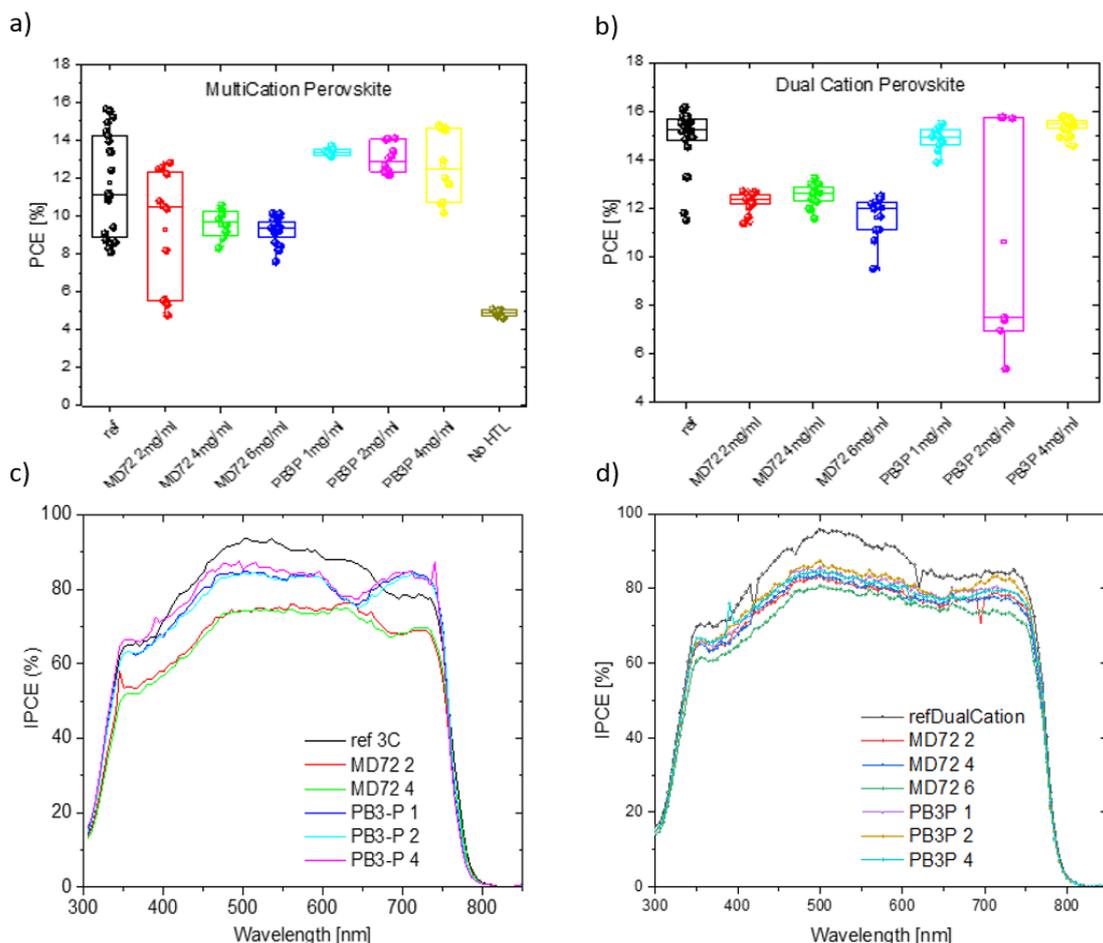


Figura 28 a-b) statistica delle efficienze ottenute al variare dell'HTM organico con le due formulazioni di perovskite 3C e 2C aventi bandgap di 1.64eV e 1.61eV rispettivamente; **c-d)** spettri IPCE dei migliori dispositivi fabbricati al variare degli HTM a diverse concentrazioni.

Tabella 10 Densità di corrente integrate per i vari dispositivi fabbricati con gli HTM polimerici non commerciali ottenute con le due formulazioni di perovskite.

	INTEGRATED CURRENT DENSITY (MA*CM ⁻²)	
	2C	3C
REF	21.97	20.89
MD72 2	19.67	17.51
MD72 4	19.72	17.33
MD72 6	18.99	
PB3-P 1	20.22	19.83
PB3-P 2	20.51	19.69
PB3-P 4	20.11	20.11

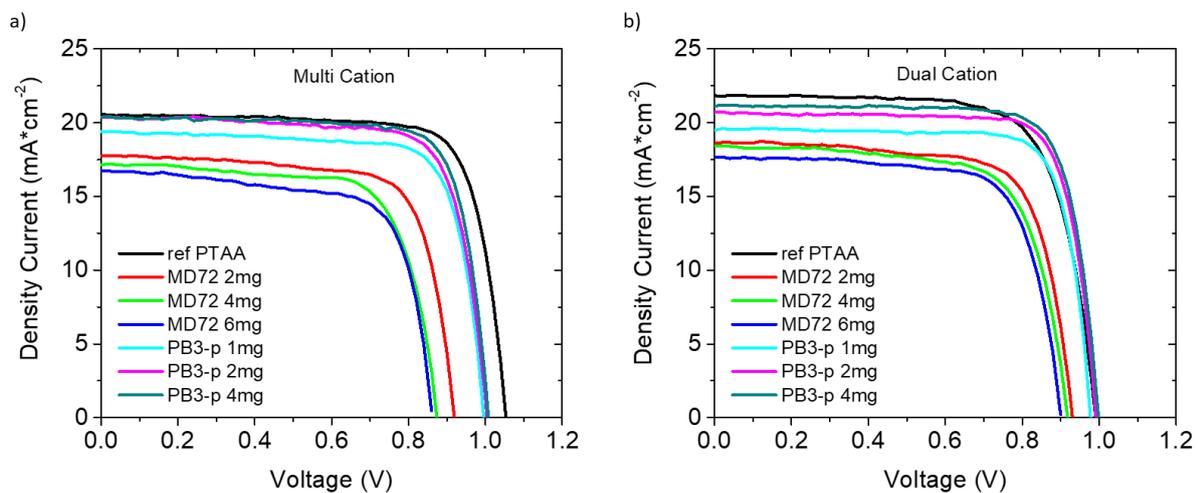


Figura 29 a-b) curve I-V delle migliori dispositivi PSCs con configurazione PIN ottenute al variare degli HTM polimerici a diverse concentrazioni, utilizzati per formulazione di perovskite triplo catione e doppio catione rispettivamente.

Questo studio preliminare dimostra il potenziale utilizzo di tali materiali polimerici come alternativa al costoso PTAA utilizzato come HTM nelle celle a perovskite con configurazione PIN. In particolare, si valuterà la strategia migliore al fine di incrementare le efficienze, o funzionalizzando le catene del polimero e migliorare l'interfaccia con lo strato di perovskite o valutando l'applicazione di un drogaggio. In aggiunta si analizzerà la stabilità dei dispositivi così realizzati sotto condizioni di stress termico ad 85°C e in condizioni di continua illuminazione.

2.2.4 Stabilità delle celle PIN

I dispositivi a base di perovskite fabbricati con architettura PIN utilizzando una formulazione multicatione e gli ETL depositati mediante processi da soluzione sono stati testati sotto condizioni di stress termico ad 85°C e di continua illuminazione. Perciò le celle solari investigate per la stabilità risultano avere la seguente struttura: glass/ITO/PTAA(10KDa)/Cs_{0.05}F_{A_{0.78}MA_{0.17}Pb(I_{0.83}Br_{0.17})₃/PCBM(SC)/BCP(SC)/Cu. In aggiunta, le PSCs così fabbricate sono state incapsulate tramite l'applicazione di una pellicola di Kapton al fine di ridurre l'impatto dei fattori estrinseci come umidità ed acqua sul corretto funzionamento dei dispositivi sotto stress.}

Come si può notare dalla figura 30 i dispositivi così realizzati (curva rossa) mostrano avere un T80 pari a 160 ore in condizioni di temperatura pari a 85°C. La strategia qui adottata, ancora in fase di pubblicazione, al fine di incrementare la stabilità di tali celle è l'introduzione di sottili strati passivanti a base di ossidi inorganici al fine di prevenire la diffusione dell'elettrodo metallico. Inizialmente è stato testato l'ossido stagno non stechiometrico (SnOx) in sostituzione della BCP, depositato mediante spin coating a partire da una soluzione di nanoparticelle di SnOx disperse in soluzione alcolica, in modo da non danneggiare gli strati sottostanti di perovskite e PCBM con un solvente a base acquosa. Come si nota dalla curva nera in figura nera, tale approccio ha portato ad un netto peggioramento della stabilità termica, non permettendo l'ottenimento di T80 superiore alle poche ore, indicando una probabile incompatibilità tra SnOx e Cu. Infatti, mediante l'introduzione di un sottile strato di ITO, depositato mediante processo di sputtering, si può osservare come la stabilità termica passi da poche ore a più di 1000 ore, come mostrato dalla curva verde in figura 30.

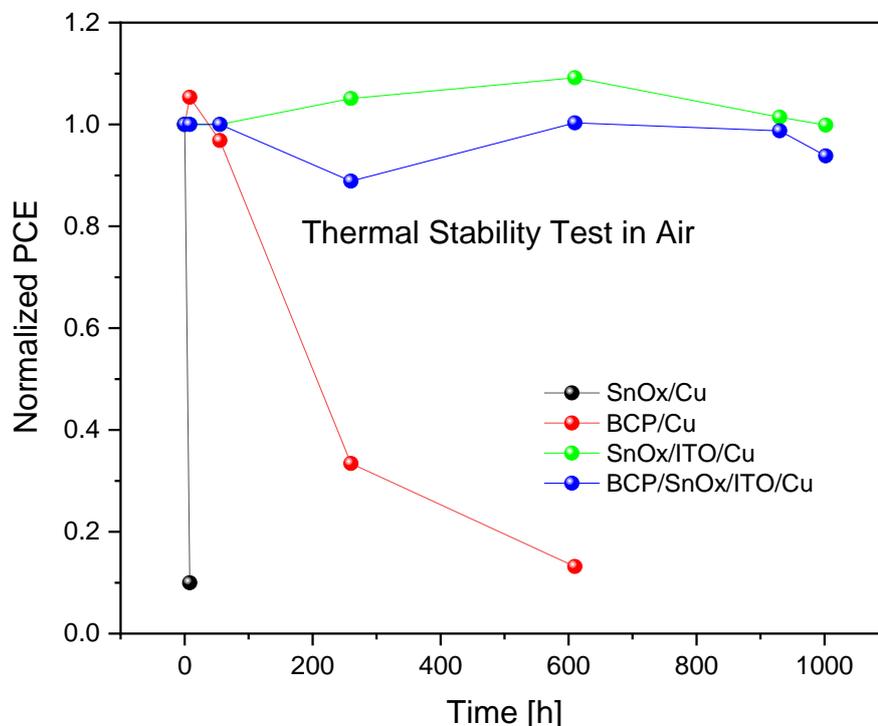


Figura 30 Andamento dell'efficienza normalizzata dei dispositivi PSC con struttura PIN in condizioni di stress termico ad 85°C in aria.

A tale sequenza di strati l'esposizione alla temperatura risulta avere un effetto benefico, probabilmente dovuto ad un rilassamento dell'interfaccia dovuto al processo di sputtering sullo SnOx. Un'elevata stabilità è stata ottenuta anche ponendo l'ossido di stagno come terzo ETL, al di sopra della BCP, con valori di T80 maggiori di 1000 ore anche in questa sequenza di strati, nonostante non sia presente l'effetto di incremento dell'efficienza appena mostrato senza il secondo ETL.

La migliore combinazione di ossidi è stata testata anche per la stabilità sotto luce. Come si può notare dalla figura 31a, i dispositivi di riferimento realizzati con la sequenza di strati superiori PCBM/BPC/Cu (curva rossa) mostrano avere una bassa stabilità sotto continua illuminazione (LED con illuminazione equivalente a 0.77Sun) con un T80 pari a 32h. In figura 31b si può notare come tale approccio dimostrato vincente per

aumentare la stabilità termica, incrementi notevolmente anche la stabilità sotto continua illuminazione, mantenendo dopo 500 ore un valore di efficienza pressoché pari al valore iniziale. Anche qui è presente un effetto benefico iniziale dell'esposizione alle condizioni di stress sulle prestazioni dei dispositivi, probabilmente dovuto un miglioramento ad una o più delle nuove interfacce create (PCBM/SnOx, SnOx/ITO, ITO/Cu).

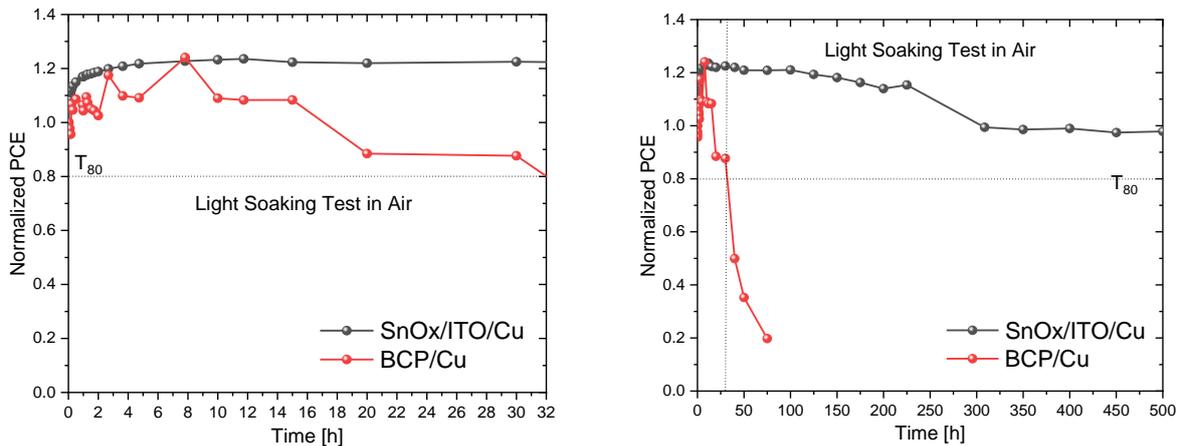


Figura 31 a) Andamento iniziale dell'efficienza normalizzata dei dispositivi PSC con struttura PIN in condizioni di illuminazione continua; b) andamento nel lungo periodo dell'efficienza normalizzata dei dispositivi a perovskite con architettura PIN in condizioni di illuminazione continua.

2.3 Materiali per elettrodi

L'ultimo aspetto tecnologico affrontato riguarda l'utilizzo di diversi elettrodi con differenti funzioni di lavoro per valutare l'impatto di essi sulle prestazioni e sulla stabilità delle PSCs in condizioni di stress. In particolare, sono stati testati quattro elettrodi per la realizzazione di dispositivi opachi e due tipologie di ITO per gli elettrodi semitrasparenti.

Tra la prima classe sono stati presi in considerazione elettrodi evaporati termicamente come Ag, Au e Cu, aventi rispettivamente funzioni di lavoro pari a 4.6eV, 4.7eV e 5.1eV rispettivamente. Le prestazioni fotovoltaiche ottenute con tali metalli risultano essere molto confrontabili, con efficienze massime paragonabili, come mostrato nei paragrafi precedenti. La differenza principale riscontrata nell'applicare tali elettrodi risiede nella diversa resistenza all'ossidazione dell'elettrodo in condizioni di operatività della cella che, di conseguenza, impatta sulla stabilità delle PSCs così fabbricate. Tra i tre elettrodi sopraelencati, l'oro ha la più bassa capacità di ossidazione, ma è stato riportato in letteratura come in condizioni di stress termico o in condizione di continua illuminazione in ambiente ossidante possa diffondere all'interno del HTM, come lo Spiro-OMeTAD. [7] L'argento ha come vantaggio il ridotto costo rispetto all'oro ma ha una maggiore capacità di ossidazione in condizioni di alta umidità e temperatura, andando a ridurre l'elevata conducibilità elettrica che lo caratterizza. Infine, il rame, utilizzato in particolare per la configurazione PIN, risulta ancora più economico dei precedenti elettrodi ed è caratterizzato dall'elevata conducibilità e alta resistenza alla corrosione, suggerendolo come valido elettrodo per la sua stabilità. Tuttavia, come visto nella sezione precedente, i dispositivi PIN aventi il rame come unico materiale agente da elettrodo superiore possono mostrare ridotte stabilità, probabilmente dovuti a meccanismi di degradazione all'interfaccia con l'SnOx o la BCP. Una volta posto al di sopra di un sottile strato di ITO, è stato mostrato come si ottenga un notevole incremento di stabilità indipendentemente dallo stress ottenuto mediante tale combinazione di elettrodi.

Come materiale innovativo per dispositivi opachi sono state testate due paste di carbonio, una commerciale prodotta da Dynamo (DN CP-01), ed un'altra a base di carbonio-grafene prodotta da BeDimensional S.p.A. Questa seconda pasta è ottenuta attraverso una miscela di materiali con la seguente composizione: (1) carbon black e single/few layer di grafene impiegato come componente elettricamente conduttivo; (2) polimeri termoplastici come binders; e (3) IPA, come solvente. I grafene flakes vengono prodotti attraverso l'evaporazione ed il freeze-drying di una dispersione dei flakes medesimi, prodotti a loro volta tramite esfoliazione della grafite attraverso la tecnica di Wet-Jet Milling (WJM), come descritto nel brevetto nr. WO2017/089987A1.64. [8] Tali elettrodi a base di carbonio presentano valori di resistenza sul piano di circa 10-15 Ω/\square una volta sinterizzati. La peculiarità di queste formulazioni è che risulta sufficiente l'applicazione di un trattamento termico a bassa temperatura (60 – 100 °C in funzione della formulazione) al fine di eliminare i solventi di partenza ed incrementarne la conducibilità fino a valori sopracitati. Altro vantaggio di tale elettrodo è che può essere depositato tramite processi di stampa, blade coating o screen printing, direttamente sul dispositivo, eliminando la necessità dell'utilizzo di sistemi da vuoto. Tali materiali risultano avere una funzione di lavoro di circa 5.0 eV, allineandosi correttamente nel diagramma a bande della cella, e nel corso di questo anno sono stati testati per la configurazione NIP, sia con struttura planare che con struttura mesoporosa. Altro vantaggio della pasta di carbonio è l'utilizzo di solventi non dannosi per la perovskite stessa e quindi la possibilità di utilizzarla nelle celle senza HTM, mostrando anche buone proprietà di iniezione delle lacune e limitando effetti di ricombinazione all'interfaccia. In figura 32a-b vengono riportate le IV dei migliori dispositivi di larga area (1cm^2) fabbricati con i materiali a base di carbonio come elettrodo avente lo Spiro-OMeTAD come HTM. Le efficienze massime raggiunte pari a 13.85% e 14.06% per la struttura mesoporosa e planare rispettivamente, con le celle di riferimento aventi l'elettrodo in Au che hanno mostrato efficienze maggiori al 16%.

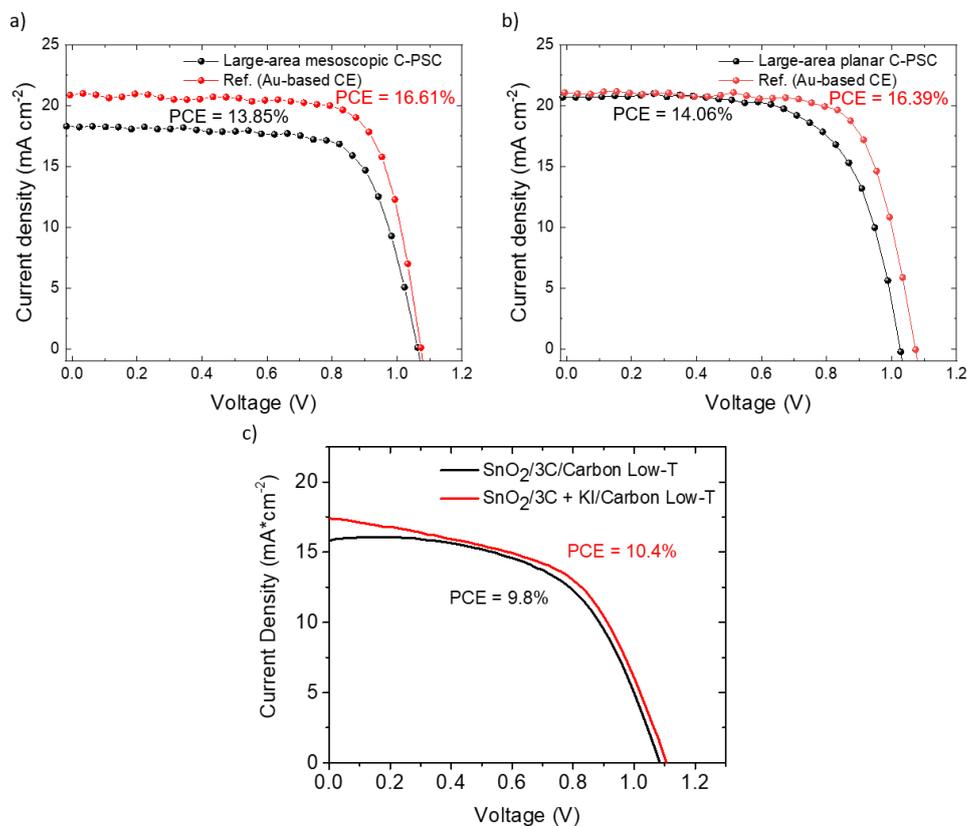


Figura 32 a) Curve I-V dei migliori dispositivi mesoporosi di larga area (1cm^2) ottenuti utilizzando la pasta a base di carbonio e grafene; b) curve I-V dei migliori dispositivi planari a base di SnO₂ ottenuti utilizzando la pasta a base di carbonio e grafene; c) curve I-V dei migliori dispositivi planari di larga area fabbricati senza l'utilizzo di HTM aventi elettrodo a base di carbonio.

Andando ad eliminare il film di Spiro-OMeTAD, si è osservata una riduzione delle prestazioni dovute principalmente al calo del FF e della J_{sc} , ottenendo un'efficienza massima di 10.4% con la struttura planare. Tale efficienza è riferita ad una perovskite triplo catione modificata mediante ioduro di potassio (KI), come riportato nel report RdS/PTR2019/151, mentre per la perovskite 3C senza additivi l'efficienza ottenuta risulta essere 9.8% (figura 32c).

La natura idrofobica di tali elettrodi a base di carbonio ha permesso di incrementare il valore di T80 durante i test di stabilità termica ad 85°C in condizioni ambiente senza nessun tipo di incapsulamento rispetto all'elettrodo in Au. In figura 33a si nota come il T80 dei dispositivi mesoscopici con elettrodo a base di carbonio e grafene sia aumentato del 240%, raggiungendo un T80 pari a 170 ore. Per quanto riguarda la struttura planare il T80 passa da 42 ore a 230 ore sostituendo l'HTM e l'Au con l'elettrodo a base di carbonio, mostrando un incremento del 505%. In aggiunta si osserva come si possa aumentare ulteriormente la stabilità termica agendo sulla perovskite stessa e mediante il drogaggio con il KI sia possibile arrivare ad un T80 superiore alle 400 ore (Figura 33b), dimostrando così l'effetto benefico della passivazione del KI e dell'applicazione della pasta di carbonio ai fini della stabilità termica. [9]

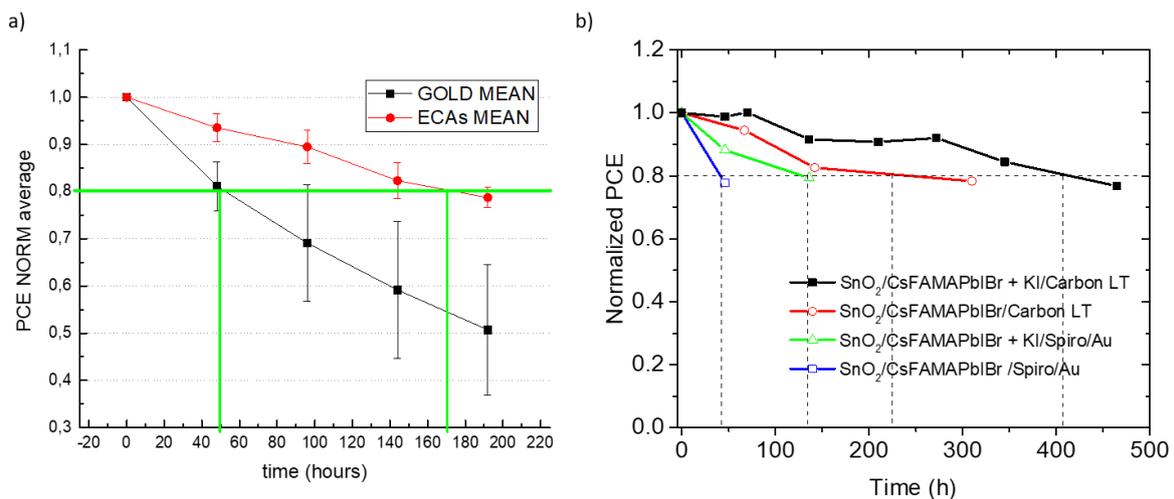


Figura 33 a) andamento delle efficienze normalizzate dei dispositivi PSC mesoporosi di larga area al variare dell'elettrodo opaco; b) andamento delle efficienze normalizzate dei dispositivi PSC planari di larga area al variare dell'elettrodo opaco e del drogaggio dello strato di perovskite mediante aggiunta di KI.

Come elettrodo semitrasparente è stato utilizzato l'ITO, ottenuto mediante due differenti tecniche di deposizione fisica, lo sputtering e la deposizione pulsata da laser (PLD). Tale elettrodo ha una funzione di lavoro di 4.3 – 4.7eV che dipende dal rapporto finale tra gli elementi di Indio, Stagno ed Ossigeno, dal tipo di deposizione, dallo spessore e dalle condizioni di deposizione. La prima tecnica è stata adottata per dispositivi a perovskite con architettura NIP avente struttura mesoporosa trattata a bassa temperatura, con lo stack finale delle celle di riferimento composto da: vetro/ITO/SnO₂/mTiO₂/perovskite/PTAA/Au

Per la fabbricazione di celle mesoscopiche a bassa temperatura semitrasparenti, il contatto trasparente di ITO viene depositato attraverso il processo RF magnetron sputtering (al sistema Kenosistec presso il CHOSE Lab). Il processo standard prevede una fase iniziale di presputtering ad una potenza di 120 W, mantenendo l'holder dei campioni ad una distanza di circa settanta centimetri dal target. Questa fase ha una durata di circa cinque minuti, dopo la quale l'holder viene avvicinato al target e inizia ad eseguire un movimento

traslatorio continuo al fine di garantire l'uniformità della deposizione. Il processo di deposizione avviene ad una potenza di 90 W, con un numero di cicli pari a 200, il che garantisce uno spessore finale di ITO di circa 100 nm. La sheet resistance è in generale pari a circa $50 \Omega/\square$ e la trasmittanza in funzione della lunghezza d'onda di un film di ITO standard è riportata in figura 34. I valori massimi (circa 90%) sono raggiunti nell'intervallo di lunghezze d'onda tra 450 e 550 nm.

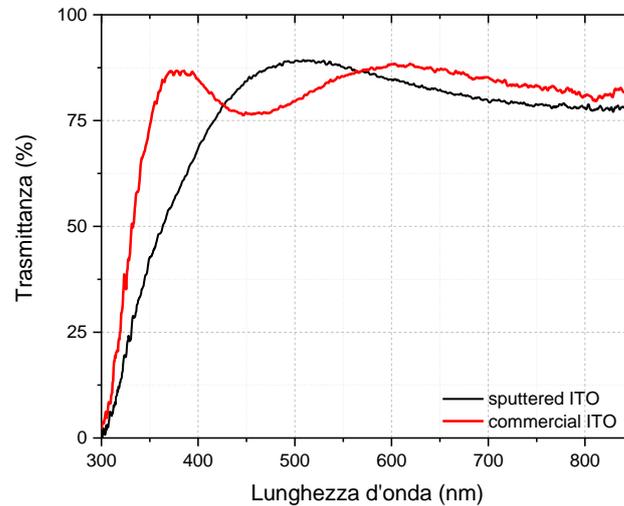


Figura 34 Trasmittanza in funzione della lunghezza d'onda di ITO depositato per RF magnetron sputtering con un processo standard ($P=90 \text{ W}$; 200 cicli) in nero e di ITO commerciale in rosso.

Dalla curva e dai parametri caratteristici riportati in figura 35 è evidente che le celle con ITO presentano delle efficienze più basse, dovute soprattutto alla diminuzione di FF. Inoltre, la curva $J-V$ assume una forma a S (*S-shaped J-V curve*), di cui si trova riscontro anche in letteratura. Questo fenomeno è dovuto al danneggiamento da sputtering. In particolare, quando i campioni sono sottoposti al processo di sputtering, gli strati di perovskite/PTAA possono essere danneggiati dal bombardamento di particelle energetiche e dal plasma che viene a crearsi nella camera di processo.

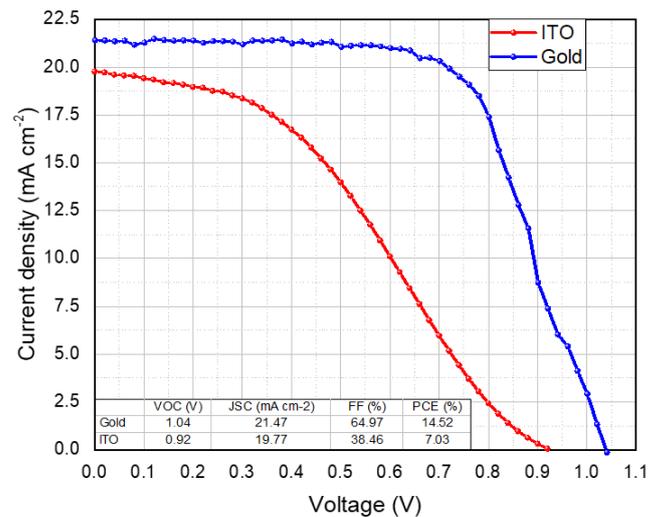


Figura 15 curve densità di corrente-tensione di due celle mesoscopiche con oro (in blu) e con ITO (in rosso) come elettrodo depositato mediante processo di sputter. In tabella sono riportati i relativi parametri caratteristici.

In figura 36 sono riportati i parametri ottenuti dalle celle opache con elettrodo in oro e celle semitrasparenti con elettrodo in ITO ottenuto mediante deposizione da sputter, osservando come sia presente un calo delle prestazioni dovute principalmente ad una riduzione di FF e anche di corrente.

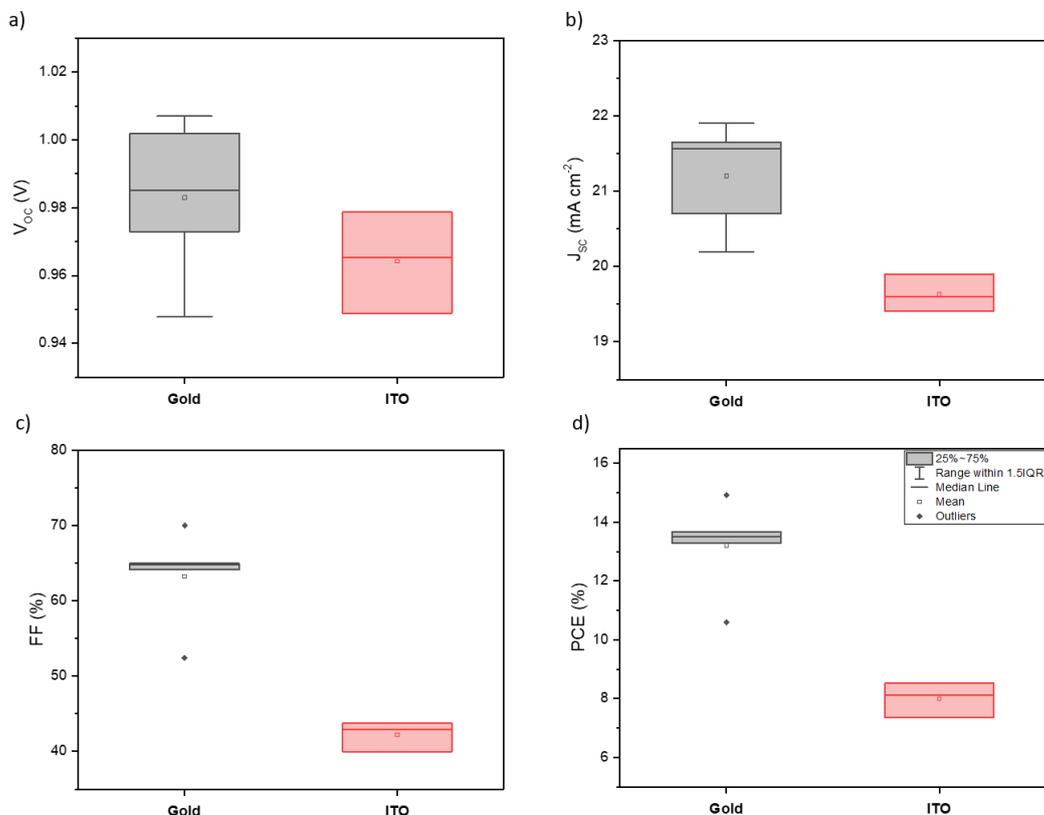


Figura 36 Dall'alto a sinistra, box plot di VOC, JSC, FF e PCE di celle con oro e ITO di piccola area (0.09 cm²).

Al fine di mitigare il bombardamento di particelle energetiche sul substrato, si è diminuita la potenza di sputtering a 60 W, aumentando il numero di cicli fino a 300 per garantire sempre lo stesso spessore di 100 nm. Tuttavia, non sono state evidenziate differenze nei parametri elettrici delle celle (figura 37). Ciò può essere dovuto alla maggiore permanenza sotto l'effetto del plasma dei campioni, i quali quindi presentano un livello di stress e di danneggiamento paragonabile al processo di sputtering standard.

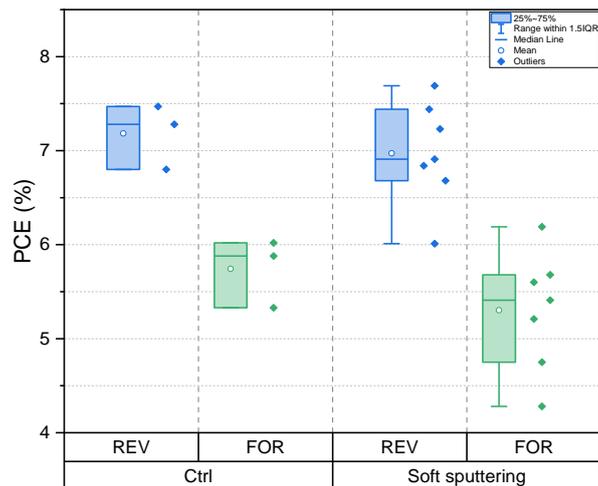


Figura 37 PCE in reverse e forward scan di celle con ITO sputterato con processo standard (Ctrl) e con processo a 60 W e 300 cicli (Soft sputtering).

Per migliorare l'interfaccia PTAA/ITO e rilasciare lo stress accumulatosi durante il processo di sputtering è stato effettuato uno step di annealing post-deposizione a 100°C per circa dieci minuti. Questo è risultato benefico in termini di prestazioni dei dispositivi, i quali hanno presentato un notevole miglioramento del FF, ottenendo efficienze massima pari a 11.8% (Figura 38).

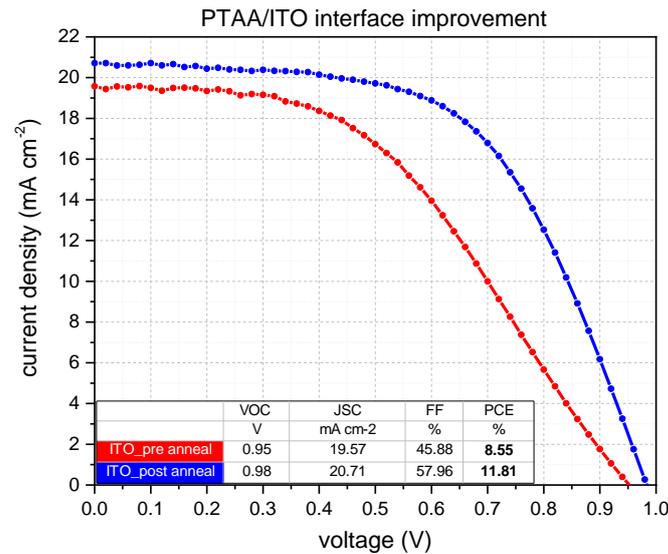


Figura 38 Curve densità di corrente-tensione della stessa cella mesoscopica con ITO sputterato come elettrodo, prima (in rosso) e dopo (in blu) lo step di annealing. In tabella sono riportati i relativi parametri elettrici.

Deposizione di ITO tramite Pulsed Laser Deposition

Come ulteriore approccio al fine di migliorare le prestazioni dei dispositivi semitrasparenti si è utilizzata la deposizione dell'elettrodo di ITO mediante la tecnica di deposizione a laser pulsato (PLD). Infatti, questa tecnica risulta essere più delicata rispetto allo sputtering, in quanto è possibile diminuire l'energia cinetica delle particelle emesse dal target grazie alla regolazione della pressione parziale del gas immesso nella camera. In questo modo le particelle di ITO emesse impattano più delicatamente sull'HTL, riducendo il danno da sputtering e migliorando sostanzialmente la riproducibilità (si passa da un 50% con sputtering al 75 %-100 % con PLD).

Sono stati studiati i parametri di deposizione in termini pressione parziale di ossigeno all'interno della camera di crescita e potenza del laser. L'ottimo in termini di sheet resistance si ha per una fluensa di 2 J/cm² con una pressione parziale dell'ossigeno di 2*10⁻² mbar, ottenendo così una trasmittanza del 78%. Gli spettri delle varie trasmittanze ottenute al variare dei parametri di deposizione sono riportati in figura 39. Il miglior valore in termini di sheet resistance ottenuto è pari a 16 Ω/□, confrontabile con i valori dell'ITO commerciale.

Tabella 11 parametri di deposizione dei differenti ITO ottenuti mediante deposizione da PLD

	ITO 1	ITO 2	ITO 3	ITO 4	ITO 5	ITO 6	ITO 7	ITO 8	ITO 9
LASER power [W]	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.5	0.3	0.7	1.12
Fluence [J/cm ²]	2	2	2	2	2	1.7	1	2	3
PpO ₂ [mbar]	1.4*10 ⁻³	1.4*10 ⁻²	5*10 ⁻²	2.5*10 ⁻²	3.5*10 ⁻²	2*10 ⁻²	2*10 ⁻²	2*10 ⁻²	2*10 ⁻²
Resistance	140 KΩ	25.2 Ω	23 MΩ	150 Ω	25.4 KΩ	46.3 Ω	54 KΩ	16 Ω	25 KΩ

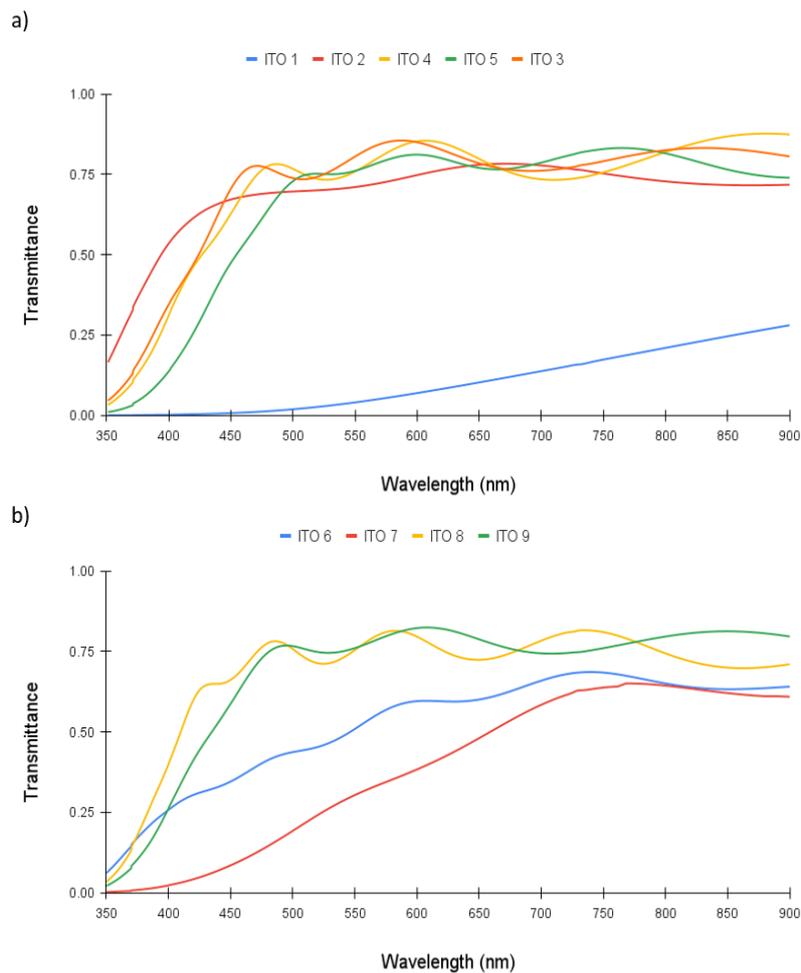


Figura 39 Spettri di trasmittanza dei differenti ITO depositati su vetro mediante tecnica PLD al variare delle condizioni di deposizioni riportate in tabella 11.

Con questa tecnica sono state fabbricate delle PSC. Dalle curve I-V delle prime celle fabbricate mediante questa tecnica, riportate in figura 40, si osserva come la S shape tipica della deposizione dell'ITO senza curing sia totalmente assente, mostrando efficienze simili a quelle con contatto in oro e vicine al 15%. In questo caso si sono osservate delle Voc ridotte attribuibili ad una non corretta formazione dell'ETL.

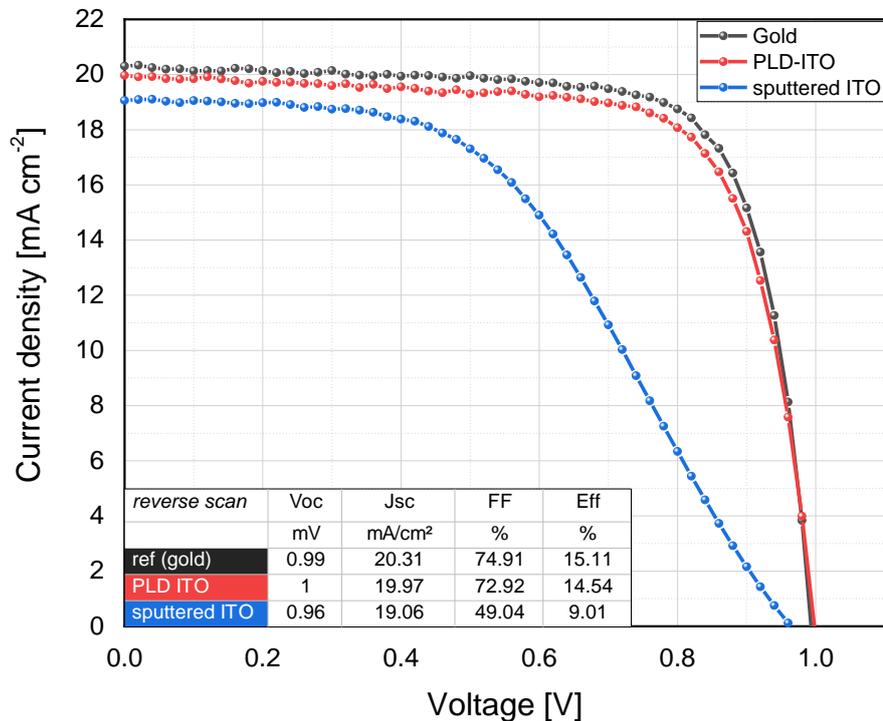


Figura 40 Curve I-V delle PSC con ITO depositato per PLD.

2.4 Analisi in temperatura della perovskite

Al fine di capire il comportamento in temperatura della perovskite, anche associata alla transizione di fase, abbiamo analizzato l'impatto della temperatura e del campo elettrico applicato alle proprietà di conduzione della perovskite. Anche se questo studio risulta essere di base, è illuminante per quanto riguarda i meccanismi di conduzione che sono ancora poco studiati e che impattano anche il funzionamento della cella.

Le proprietà strutturali ed elettroniche della perovskite di MAPbI_3 , sono state studiate in funzione della temperatura mediante misure di trasporto, diffrazione di raggi X in situ ed emissione ottica. Abbassando la temperatura avviene una transizione dalla fase ortorombica a quella tetragonale, intorno ai 160 K. Tale transizione strutturale, monitorata mediante diffrazione di raggi X in situ ed emissione ottica dipendenti dalla temperatura, è seguita da un'inversione della dipendenza dalla resistività elettrica da una dipendenza di tipo semiconduttore a quella di tipo metallico. La temperatura per tale transizione semiconduttore-metallo, dipendente sia dal campo elettrico applicato che dall'eccitazione ottica, è sempre inferiore alla temperatura di transizione di fase come mostrato in Figura 41. I risultati dimostrano che le perovskite alogene mostrano scenari interessanti in cui le transizioni strutturali reticolari combinate con l'eccitazione ottica o elettrica influenzano fortemente le proprietà di trasporto. [11] Il motivo di questa transizione è ancora poco noto e il gruppo di ricerca sta sviluppando un modello che possa descrivere il fenomeno.

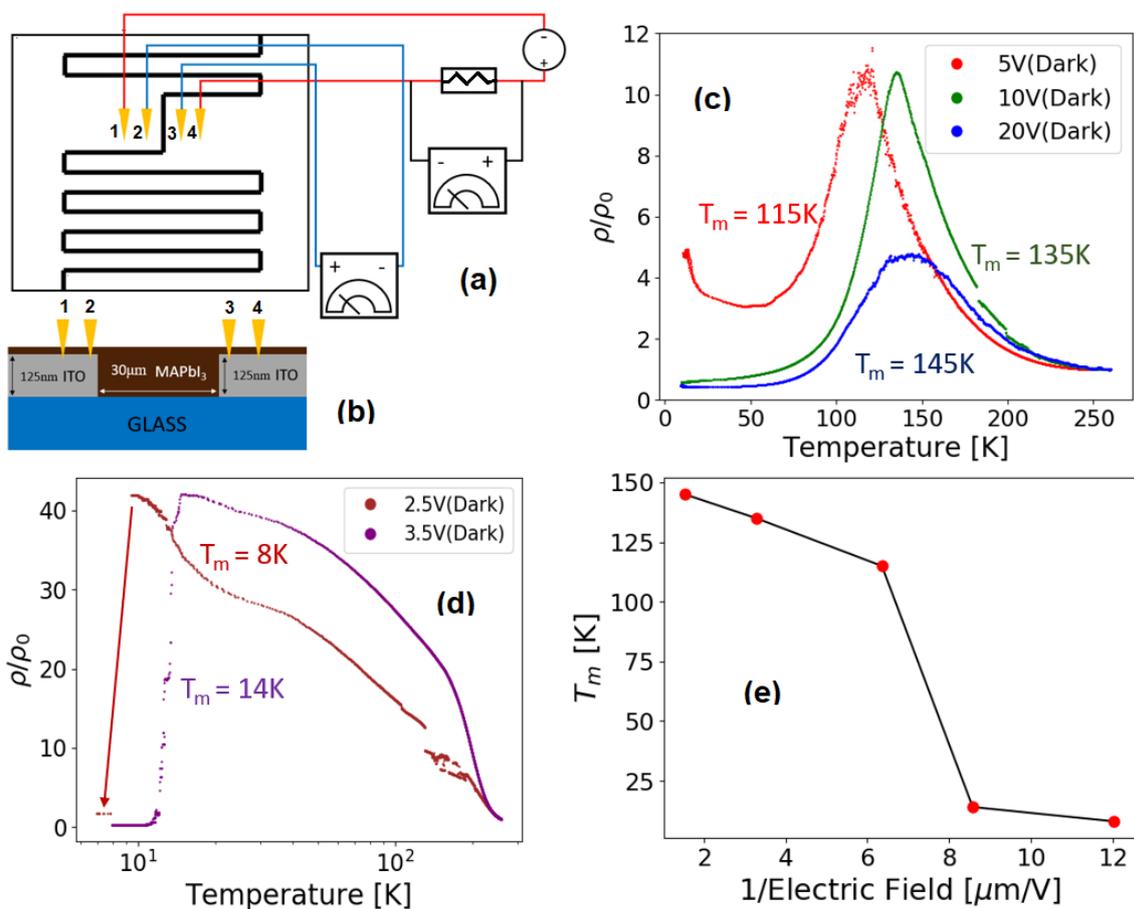


Figure 41. (a) layout e schema di misurazione del campione vetro/ITO/MaPbI₃; (b) sezione trasversale del campione Glass/ITO/MaPbI₃; (c) Resistività in funzione della temperatura, la resistività è espressa come rapporto tra la resistività e la resistività ad alta temperatura ρ_0 ; (d) Misurazioni per bassa tensione applicata al buio. Sono riportate anche le temperature di massima resistività (T_m). (e) Temperatura di resistività massima (T_m) in funzione del campo elettrico per condizioni di buio. [11]

3 Conclusioni

L'attività svolta è stata focalizzata sullo sviluppo e l'ottimizzazione di celle a perovskite sia in configurazione n-i-p che in configurazione p-i-n. Questo studio ha previsto l'utilizzo e l'ottimizzazione sia di materiali convenzionali che innovativi come ad esempio polimeri alternativi a Spiro-OMeTAD o PTAA utilizzati come strati trasportatori di lacune (HTL), accoppiati ad una perovskite con energy gap pari a 1.63-1.65 eV adatta anche per l'applicazione tandem silicio/perovskite. Per la cella n-i-p sono stato utilizzati diversi additivi da utilizzare con il P3HT, anche ottenuti da partner internazionali, con lo scopo di aumentare l'efficienza e/o la stabilità della cella. Si è ottimizzato l'utilizzo dell'SnO₂ come trasportatore di elettroni, ottenendo celle con efficienze massime di 18.5%. L'utilizzo del polimero P3HT con grande peso molecolare si è dimostrato vincente per quanto riguarda la stabilità della cella permettendo di raggiungere oltre 1000 h sotto stress termico a 85 °C con riduzione dell'efficienza iniziale minore del 20% ed alta stabilità sotto illuminazione solare. Sono stati testati nella struttura n-i-p e p-i-n HTL polimerici arialamminici sviluppati dai partner di progetto. In particolare utilizzando tali polimeri nella struttura invertita (p-i-n) sono state ottenute efficienze paragonabili agli HTM commerciali. In aggiunta è stata mostrata la possibilità di realizzare i dispositivi PSCs con configurazione p-i-n mediante tecniche di deposizione della perovskite in aria, non richiedendo

un'atmosfera controllata. Uno studio approfondito è stato svolto al fine di incrementare la stabilità dei dispositivi a perovskite mediante strategie innovative in funzione dell'architettura della cella solare, come l'utilizzo per gli elettrodi superiori di materiali a base di carbonio trattati a bassa temperatura ($T < 100^{\circ}\text{C}$), o l'introduzione di sottili strati di ossidi inorganici, agenti da barriera per la diffusione dell'elettrodo superiore in condizioni di operatività. In questa maniera l'accoppiamento di un sottile strato di SnOx compatibile chimicamente con gli strati sottostanti con uno strato di ITO depositato mediante sputter posto tra gli ETL e l'elettrodo in rame ha determinato il raggiungimento di valori di T80 maggiori di 1000 ore in condizioni di stress termico, e maggiori di 500 ore sotto illuminazione continua. In parallelo allo studio sui dispositivi con elettrodi opachi, sono stati studiate ed ottimizzate due tecniche di deposizione per l'ITO, elettrodo generalmente utilizzato come contatto trasparente per dispositivi a singola giunzione o in configurazione tandem, al fine di ottenere processi non dannosi agli strati sottostanti. Le efficienze massime raggiunte per tali dispositivi semitrasparenti sono di poco inferiori al 12% quando l'ITO viene depositato mediante processi di sputter. Efficienze leggermente superiori (14.54%) sono state ottenute tramite la deposizione dell'ITO mediante una tecnica più delicata come la PLD, lasciando margini di miglioramento notevoli ed una applicazione per configurazione tandem monolitica.

4 Riferimenti bibliografici

- [1] Giordano F, Abate A, Correa Baena JP, Saliba M, Matsui T, Im SH, et al. Enhanced electronic properties in mesoporous TiO₂ via lithium doping for high-efficiency perovskite solar cells. *Nature Communications*. 2016;7:10379.
- [2] Yaghoobi Nia N, Lamanna E, Zendejdel M, Palma AL, Zurlo F, Castriotta LA, et al. Doping Strategy for Efficient and Stable Triple Cation Hybrid Perovskite Solar Cells and Module Based on Poly(3-hexylthiophene) Hole Transport Layer. *Small*. 2019;15:1904399.
- [3] Calabrò E, Matteocci F, Palma AL, Vesce L, Taheri B, Carlini L, et al. Low temperature, solution-processed perovskite solar cells and modules with an aperture area efficiency of 11%. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2018;185:136-44.
- [4] Jung EH, Jeon NJ, Park EY, Moon CS, Shin TJ, Yang T-Y, et al. Efficient, stable and scalable perovskite solar cells using poly(3-hexylthiophene). *Nature*. 2019;567:511-5.
- [5] Yaghoobi Nia N, Zendejdel M, Abdi-Jalebi M, Castriotta LA, Kosasih FU, Lamanna E, et al. Beyond 17% stable perovskite solar module via polaron arrangement of tuned polymeric hole transport layer. *Nano Energy*. 2021;82:105685.
- [6] Yaghoobi Nia N, Zendejdel M, Cinà L, Matteocci F, Di Carlo A. A crystal engineering approach for scalable perovskite solar cells and module fabrication: a full out of glove box procedure. *Journal of Materials Chemistry A*. 2018;6:659-71.
- [7] Cacovich S, Cinà L, Matteocci F, Divitini G, Midgley PA, Di Carlo A, et al. Gold and iodine diffusion in large area perovskite solar cells under illumination. *Nanoscale*. 2017;9:4700-6.
- [8] Mariani P, Najafi L, Bianca G, Zappia MI, Gabatel L, Agresti A, et al. Low-Temperature Graphene-Based Paste for Large-Area Carbon Perovskite Solar Cells. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2021;13:22368-80.

[9] Calabrò E, Matteocci F, Paci B, Cinà L, Vesce L, Barichello J, et al. Easy Strategy to Enhance Thermal Stability of Planar PSCs by Perovskite Defect Passivation and Low-Temperature Carbon-Based Electrode. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2020;12:32536-47.

[10] Zhang Y, Liang Y, Wang Y, Guo F, Sun L, Xu D. Planar FAPbBr₃ Solar Cells with Power Conversion Efficiency above 10%. *ACS Energy Letters*. 2018;3:1808-14.

[11] Valerio Campanari, Massimiliano Lucci, Luigi Angelo Castriotta, Barbara Paci, Amanda Generosi, Marco Guaragno, Roberto Francini, Matteo Cirillo, and Aldo Di Carlo, Metal-semiconductor transition in thin film MAPbI₃ perovskite *Appl. Phys. Lett.* 117, 261901 (2020); <https://doi.org/10.1063/5.0039738>

5 Abbreviazioni ed acronimi

Acronimo Significato

BCP	Bathocuproine
EDX	Energy-Dispersive X-ray spectroscopy
PL	Photoluminescence
ETL	Electron Transport Layer
ETM	Electron Transport Material
FTO	Fluorin Tin Oxide
ITO	Indium Tin Oxide
HAADF	High-Angle Annular Dark-Field
HTL	Hole Transport Layer
HTM	Hole Transport Material
MW	Molecular Weight
P3HT	Poly (3-hexylthiophene)
PCE	Power Conversion Efficiency
PTAA	Poli(triarylamine)
PCBM	[6,6]-Phenyl C61 butyric acid methyl ester
SEM	Scanning Electron Microscopy
TCO	Transparent Conductive Oxide
UV	Ultraviolet
XRD	X-ray Diffraction analysis
PLD	Pulsed Laser Deposition

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 40 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 e' 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 pervoskite, MAESTRO per training su celle solari e GRAPHENE Flagship. E' stato Coordinatore Europeo del Progetto FP7 ULTRADSSC sulla caratterizzazione risolta in tempo delle celle solari DSSC, e del progetto EU FP7 OPTHER sugli Amplificatori per THz. E' stato il coordinatore scientifico locale di diversi progetti di ricerca sia Italiani che Europei, tra cui: 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 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 650 pubblicazioni scientifiche internazionali (H-factor=61, Citazioni=15000, fonte SCOPUS), di 10 brevetti internazionali, di diversi articoli di review sui 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.