



Ricerca di Sistema elettrico

Estrazione di carica e stabilità in celle solari basate su perovskite prive di piombo

Giuseppe Nasti, Ece Aktas, Antonio Abate

ESTRAZIONE DI CARICA IN CELLE SOLARI BASATE SU PEROVSKITE PRIVE DI PIOMBO

G. Nasti, E. Aktas, A. Abate (DICMAPI-UNINA)

Dicembre 2021

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero della Transizione Ecologica - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - III annualità

Obiettivo : *Tecnologie*

Progetto: 1.1Fotovoltaico ad alta efficienza

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

Linea di attività: LA1.10 Materiali innovativi: Sviluppo di strategie per migliorare l'estrazione di cariche in celle solari in perovskite

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 di strategie per migliorare l'estrazione di cariche in celle solari in perovskite".

Responsabile scientifico ENEA: Paola Delli Veneri

Responsabile scientifico: Antonio Abate

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	6
2.1 INGEGNERIZZAZIONE DEI SOLVENTI.....	6
2.2 RUOLO DELLE INTERFACCE PEROVSKITE-STRATI ESTRATTORI DELLE CARICHE	9
2.3 STRATEGIE DI PASSIVAZIONE	11
2.4 PREPARAZIONE DI DISPOSITIVI	12
2.5 STABILITÀ	14
3 CONCLUSIONI.....	15
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	15
5 CURRICULUM SCIENTIFICO DEL GRUPPO DI RICERCA	16

Sommario

Lo studio delle interfacce dei dispositivi fotovoltaici basati su perovskiti rappresenta un campo fondamentale per una maggiore comprensione dei meccanismi alla base delle perdite di efficienza e delle instabilità temporali. In questo lavoro prendiamo come caso studio le perovskiti metallo-organiche alogenate basate su stagno, in sostituzione al solitamente usato piombo che presenta però elevati rischi di tossicità nel caso di dispersione nell'ambiente. Essendo le perovskiti basate su stagno ancora in una fase iniziale del loro sviluppo, la problematica delle perdite di efficienza dovute all'elevata densità di difetti sia di volume che di superficie rappresenta un fattore chiave per il miglioramento di questi dispositivi fotovoltaici. Sebbene questa categoria di materiale dovrebbe permettere la produzione di dispositivi a maggiore efficienza rispetto ai dispositivi basati sulle analoghe perovskiti al piombo, al momento i migliori dispositivi riscontrabili in letteratura scientifica sono ben lontani dai limiti teorici, principalmente in termini di corrente estratta e di massima efficienza. Un altro aspetto ben poco affrontato per tali dispositivi è la loro stabilità temporale. In questo lavoro mostriamo come, nonostante sia poco noto in letteratura, la stabilità delle perovskiti basate su stagno è già sin da queste fasi iniziali molto simile, se non superiore alla stabilità delle controparti basate sul piombo.

1 Introduzione

I dispositivi fotovoltaici basati su materiali di tipo perovskitico (PVK) hanno già dimostrato di poter competere in termini di efficienza di conversione energetica con i dispositivi in silicio.[1,2] Il principale limite che ancora allontana tale tecnologia dalla commercializzazione riguarda la stabilità temporale di questo materiale.[3] Essendo ottenuti da fase liquida a temperatura ambiente, è necessario controllare finemente il processo di formazione del film sottile per evitare la produzione di morfologie disuniformi e con alta concentrazione di difetti. La presenza di tali difetti, oltre a ridurre sensibilmente l'efficienza del dispositivo, può dare origine a fenomeni di degradazione. Tramite processi foto-attivati o innescati dalla formazione di campi elettrici all'interno del materiale, l'integrità strutturale del reticolo cristallino può essere compromessa a causa di migrazione ionica delle specie che compongono il materiale. Per tale motivo una maggiore comprensione dei fenomeni alla base della degradazione temporale del materiale, insieme alla determinazione delle principali strategie di limitazione di tali processi degradativi, riveste un ruolo di fondamentale importanza per l'avanzamento di tale categoria di dispositivi da un uso prettamente limitato a dispositivi dimostrativi da laboratorio, verso un desiderabile trasferimento tecnologico all'industria e al commercio. [4,5]

Per queste attività sono state prese in considerazione perovskiti basate su stagno. Le perovskiti basate su stagno sono una categoria di materiali che da poco tempo ha attratto l'attenzione dei ricercatori ma che sta acquisendo sempre maggiore interesse. Questi materiali, caratterizzati da formula bruta $ASnX_3$, presentano numerosi vantaggi rispetto alle controparti basate sul piombo. In primo luogo, la sostituzione di un metallo altamente tossico come il piombo con uno a basso impatto ambientale come lo stagno è desiderabile considerando che il rischio di dispersione di questi ioni metallici nell'ambiente crescerà notevolmente nel caso di un uso estensivo di tali dispositivi per la produzione di energia elettrica.[6,7] La sua tendenza all'ossidazione quando esposto all'aria, con la conseguente formazione di ossido di stagno (SnO_2) che ne rende riduce enormemente la biodisponibilità in caso di dispersione nell'ambiente. Inoltre, la minore tossicità di tale elemento non è l'unico fattore in favore delle perovskiti basate sullo stagno. Le controparti basate sullo stagno delle perovskiti al piombo presentano una bandgap minore aumentando il limite teorico di efficienza raggiungibile secondo i calcoli effettuati da Shockley-Queisser.[8] Infine, dal punto di vista dello studio degli effetti dei trattamenti di passivazione e stabilizzazione del materiale, le perovskiti allo stagno, essendo ancora in una fase iniziale dello sviluppo, possono restituire maggiori informazioni rispetto ad un materiale già abbondantemente esplorato come le perovskiti $APbX_3$. Sebbene la tendenza dello stagno ad ossidarsi velocemente quando esposto all'aria sia considerata una proprietà positiva al fine di ridurre la tossicità in caso di dispersione nell'ambiente, essa rappresenta un forte limite per la produzione di film sottili di perovskite per applicazione fotovoltaiche. L'instabilità di tale elemento a rimanere nello stato di ossidazione $2+$ è causa della formazione di un elevato numero di difetti all'interno della struttura cristallina delle perovskiti $ASnX_3$ modificandone le proprietà opto-elettroniche. [9-11] Il principale problema associato all'inclusione di Sn^{4+} nel reticolo è la formazione di numerosi stati trappola e al drogaggio di tipo p del materiale. A causa di tale involontario drogaggio la probabilità di ricombinazione delle cariche generate durante l'assorbimento di fotoni aumenta considerevolmente riducendo drasticamente le caratteristiche generali del dispositivo, compresa l'efficienza.

Nel seguito verranno quindi descritti le caratteristiche principali di tali dispositivi, considerandone pregi e difetti, e verranno descritte le possibili strategie di passivazione e stabilizzazione.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Ingegnerizzazione dei solventi

Uno dei principali solventi utilizzato per la produzione di film sottili di perovskite al piombo è il dimetilolfossido (DMSO). Il DMSO possiede ideali proprietà chimico-fisiche, in termini di pressione e di capacità di formare complessi metallici stabili con gli alogenuri di piombo. Il principale svantaggio legato all'uso di DMSO nel processo di formazione del film di perovskite riguarda la sua ben nota attività ossidante quando usato in presenza di ioduri. Questa caratteristica chimica non risulta essere particolarmente deleteria nel caso di perovskiti al piombo data la naturale stabilità dello stato ossidato Pb^{2+} del piombo. Nel caso invece di perovskiti basate su stagno, la tendenza di tale elemento a passare dalla forma ossidata Sn^{2+} a quella Sn^{4+} . Tale ossidazione è all'origine del fenomeno di auto-drogaggio di tipo p per tali materiali che conduce ad una notevole perdita di efficienza, a causa dell'aumento del fenomeno di ricombinazione delle cariche. Per questo motivo è necessario sostituire il DMSO con dei solventi maggiormente stabili ma che possano formare complessi stabili equivalenti e che posseggano le necessarie proprietà fisiche per l'ottenimento di film sottili uniformi. A tal fine sono stati individuati due sistemi di solventi in grado di soddisfare entrambe le condizioni: N,N-dietilformammide (DEF) misto a 1,3-dimetil-3,4,5,6-tetraidro-2(1H)-pirimidinone (DMPU); N, N-dimetilformammide (DMF) misto a 1,3-dimetil-2-imidazolidinone (DMI).

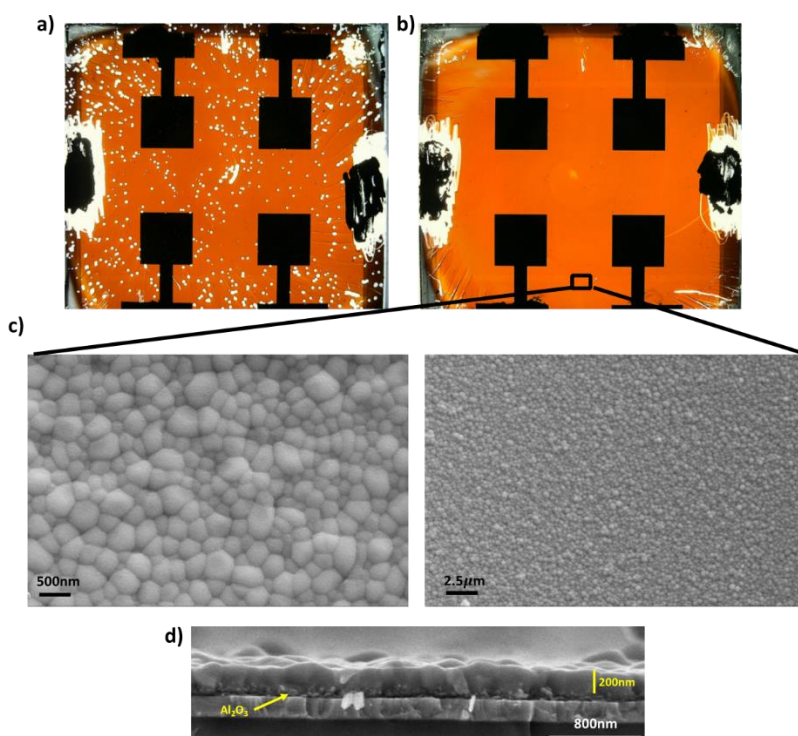


Figura 1: aspetto con retro illuminazione della superficie dei dispositivi con (a) e senza (b) funzionalizzazione della superficie con allumina. Immagine SEM della superficie della perovskite cresciuta su allumina (c) e (d).

In entrambi i sistemi i solventi utilizzati non hanno mostrato di possedere proprietà comparabili a quelle del DMSO nella capacità di formazione di film sottili uniformi (vedi Figura 1a), per tale motivo sono stati utilizzati due diversi approcci per tale ottimizzazione.

Nel caso di DEF-DMPU si è scelto di ottimizzare l'interazione chimica fra la soluzione precursore della perovskite e l'interfaccia col PEDOT, funzionalizzando tale superficie con nanoparticelle di allumina. Come è possibile vedere in Figura 1a-b, l'uso di tali nanoparticelle, grazie alla maggiore idrofilicità rispetto al PEDOT, ha permesso la formazione di un film uniforme e privo di buchi (anche detti pinhole). Dalle immagini SEM in Figura 1c si può notare come il film di perovskite risulti molto uniforme anche su piccola

scala, con formazione di grani di dimensioni omogenee e dalla struttura compatta. Lo spessore del film si aggira intorno ai 200 nm.

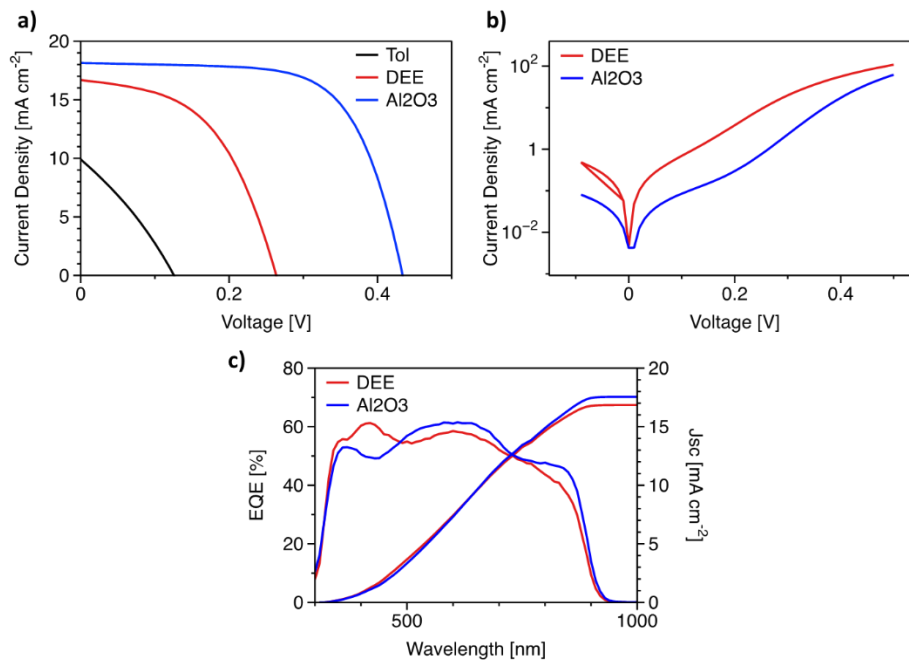


Figura 2: a) curve JV di celle solari ottenuta usando come antisolvente il toluene, il DEE (senza allumina in rosso, con allumina in blu). b) Curve di JV al buio. c) Curve IPCE e di corrente integrata.

Dall'analisi delle caratteristiche fotovoltaiche dei dispositivi ottenuti col sistema di solventi DMF-DMI, è possibile notare come il toluene, un antisolvente comunemente usato con soluzioni di perovskite contenenti DMSO, non risulti in grado di condurre a dispositivi con buone caratteristiche fotovoltaiche. La scadente morfologia conduce infatti ad uno scarso ricoprimento della superficie e a grani poco uniformi e compatti. Tale morfologia si riflette, come visibile in Figura 2a, in tensioni a circuito aperto molto basse, in densità di corrente a corto circuito modeste, ma soprattutto in resistenze di shunt estremamente basse con conseguente fattori di riempimento bassi. L'uso di un antisolvente con tensione di vapore estremamente alta come il DEE permette un allontanamento molto più veloce dal film di perovskite in formazione con una sua conseguente maggiore uniformità. Tale fenomeno si riflette, come visibile in Figura 2a, in caratteristiche fotovoltaiche del dispositivo sensibilmente migliorate, con tutti i parametri aumentati di quasi il 100% (confronto curva nera e rossa). Come precedentemente spiegato, l'uso di un sottile strato di ossido di alluminio, permette l'ottimizzazione della bagnabilità della soluzione di perovskite con lo strato sottostante di PEDOT il che si riflette in un ulteriore migliore nella formazione del film con la totale eliminazione dei pinhole. Ancora una volta le caratteristiche del dispositivo ottenuto riflettono tale miglioramento con in particolare la Voc e il FF che mostrano i maggiori incrementi di performance. In Figura 2b e in Figura 2c sono riportate le curve di dark JV e di IPCE per i dispositivi ottenuti con e senza allumina che confermano ancora una volta i miglioramenti delle caratteristiche dei dispositivi.

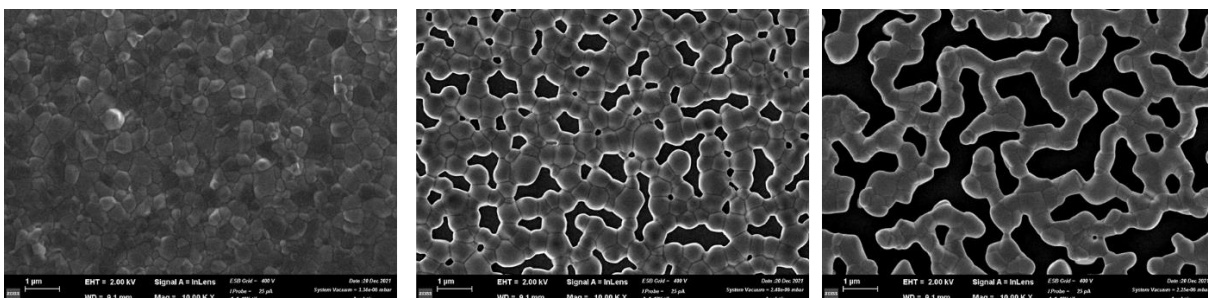


Figura 3: effetto del TBP sulla morfologia del film sottile di perovskite.

Nel caso del sistema di solventi DMF-DMI si è perseguito un approccio di tipo chimico per l'ottimizzazione della formazione del film. A tale scopo è stato utilizzato un additivo, la 4-tert-butil piridina (TBP), caratterizzato da una forte capacità di formazione di complessi con lo ioduro di stagno e quindi in grado di rallentare la cinetica di cristallizzazione della perovskite. Come visibile nelle immagini SEM riportate in Figura 3, l'aggiunta di TBP permette di migliorare sensibilmente la formazione di un film compatto di perovskite passando da una morfologia con ampie zone non ricoperte ad una morfologia continua e ininterrotta.

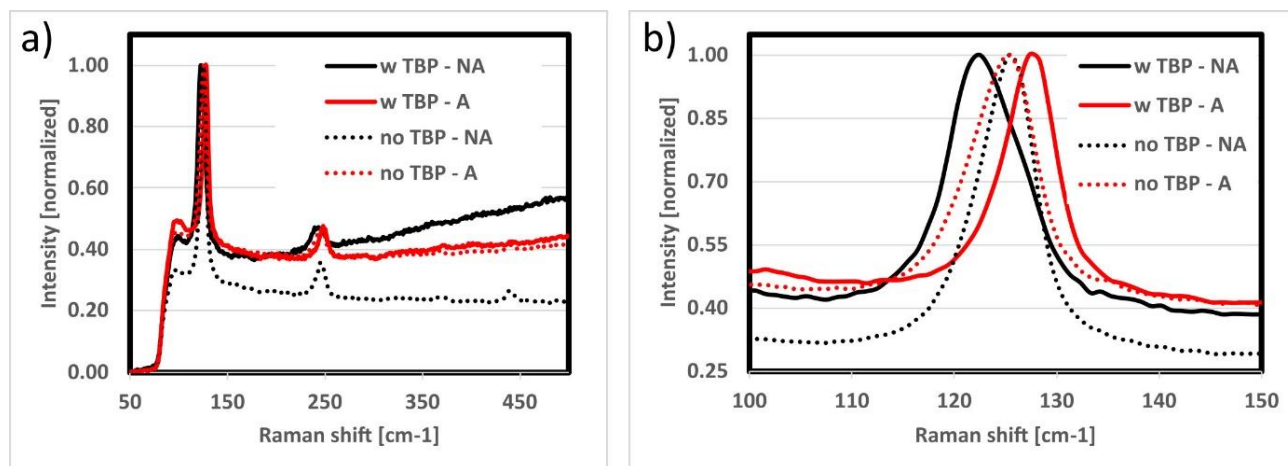


Figura 4: caratterizzazione Raman del film di perovskite prima e dopo l'annealing.

Per verificare che tale effetto sia dovuto alla presenza di TBP sono state effettuate misure Raman riportate in Figura 4 in cui si riportano gli spettri prima e dopo l'annealing per film ottenuti con e senza l'aggiunta di TBP alla soluzione dei precursori. Come è possibile vedere dalle curve tratteggiate, gli spettri Raman prima e dopo l'annealing non presentano particolari variazioni nella posizione dei picchi a bassi shift. I picchi degli spettri Raman a bassi shift sono correlabili a variazioni strutturali del reticolo cristallino. Analizzando invece la posizione degli stessi picchi per le curve continue, relative ai campioni con la TBP, è possibile notare un chiaro spostamento verso numeri d'onda più bassi (relativamente alla posizione dei campioni senza TBP) prima dell'annealing e in seguito un opposto spostamento verso numeri d'onda più elevati dopo l'annealing. Tale fenomeno è spiegabile con la formazione di una struttura mediamente più larga prima dell'annealing, forse dovuta a molecole di TBP ancora legate nei complessi con lo stagno, e successivamente ad una struttura mediamente più compatta dopo l'annealing.

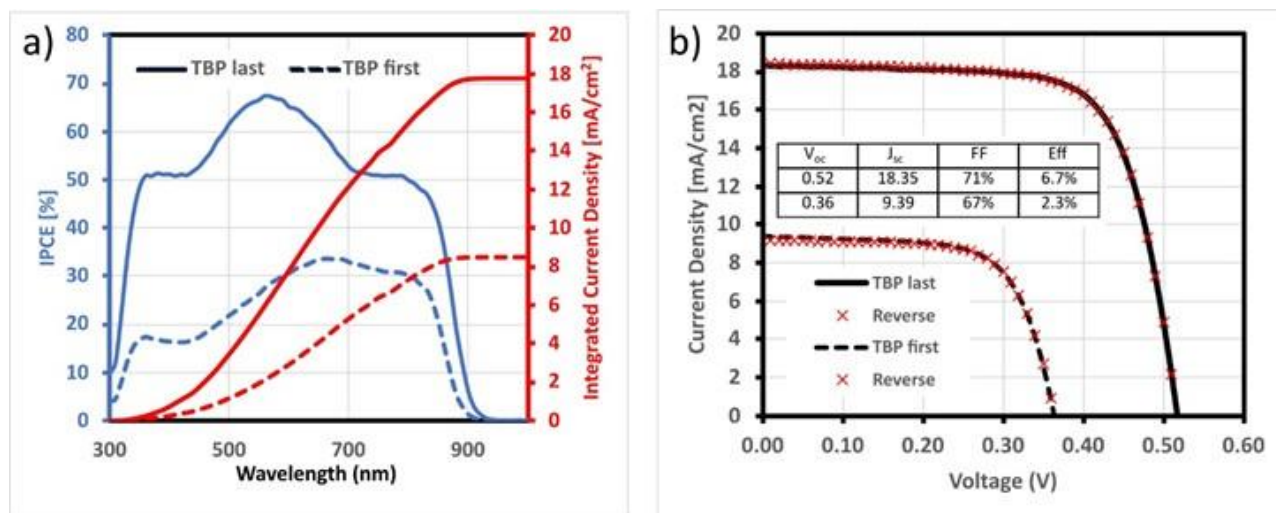


Figura 5: a) curve EQE/fotocorrente integrata e b) caratteristiche fotovoltaiche dei dispositivi con aggiunta di TBP all'inizio e alla fine del processo.

Tale ruolo svolto dalla TBP durante la fase di formazione del film ha conseguenze evidenti sulle proprietà dei dispositivi ottenuti. In Figura 5 sono riportate le curve JV ed EQE di dispositivi ottenuti aggiungendo la TBP all'inizio o alla fine della preparazione della soluzione dei precursori di perovskite. È importante considerare che non sono riportati dispositivi preparati senza l'aggiunta di TBP in quanto le morfologie ottenute in quel caso non permettono la produzione di dispositivi funzionanti. Nel caso invece dell'aggiunta della TBP in fasi differenti della preparazione delle soluzioni dei precursori è evidente come essa giochi un ruolo fondamentale, non permettendo la formazione di film e dispositivi ad alte prestazioni. Aggiungendo la TBP all'inizio del processo i dispositivi mostrano Voc e Jsc ridotte (rispettivamente intorno ai 360mV e 9 mA/cm²) con efficienza intorno al 2%. L'aggiunta della TBP alla fine del processo conduce invece a dispositivi decisamente più performanti con Voc e Jsc migliorate (rispettivamente circa 520mV e 18 mA/cm²) con efficienza che si attesta intorno al 6.7%.

2.2 Ruolo delle interfacce perovskite-strati estrattori delle cariche

Il Poly-3,4-ethylenedioxythiophene:polystyrenesulfonate (PEDOT: PSS) è il materiale di trasporto per buche elettroniche (HTM) più comunemente usato per le celle in perovskite in configurazione invertita, grazie alla sua buona trasparenza, discreta conduttività, eccellente stabilità termica e flessibilità. Inoltre, possiede una buona processabilità da soluzione a bassa temperatura e buone caratteristiche filmogene. Tuttavia, la moderata conduttività e funzione di lavoro (WF) del PEDOT:PSS possono non essere sufficienti ad estrarre/trasportare le lacune abbastanza velocemente all'interfaccia HTL/PVK (data l'elevata quantità di siti di difetti) o all'interno dell'HTL; di conseguenza, si verifica una grave ricombinazione delle cariche. Al fine di determinare la configurazione e la modalità di deposizione ottimale per l'estrazione delle cariche, sono stati prodotti dispositivi con tre diversi HTL:

- PEDOT disperso in toluene (CLEVIOS HTL3)
- PEDOT disperso in toluene (CLEVIOS HTL3) funzionalizzato in superficie con nanoparticelle di allumina (Al₂O₃)
- PEDOT disperso in acqua (CLEVIOS P VP)

La scelta di queste tre tipologie di HTL è stata fatta per i seguenti motivi. Il PEDOT disperso in toluene è stato selezionato al fine di poter depositare il film sottile all'interno di una glovebox ad atmosfera controllata di umidità e ossigeno, in modo da non esporre il materiale né ad ossigeno né ad umidità residua all'interno del polimero. L'uso della funzionalizzazione con nanoparticelle di allumina è dovuto alla necessità di migliorare la bagnabilità della soluzione dei precursori di perovskite per migliorarne la cristallizzazione. Infine, il PEDOT in soluzione acquosa è stato utilizzato come riferimento in quanto rappresenta il materiale maggiormente utilizzato in letteratura per tale sistema.

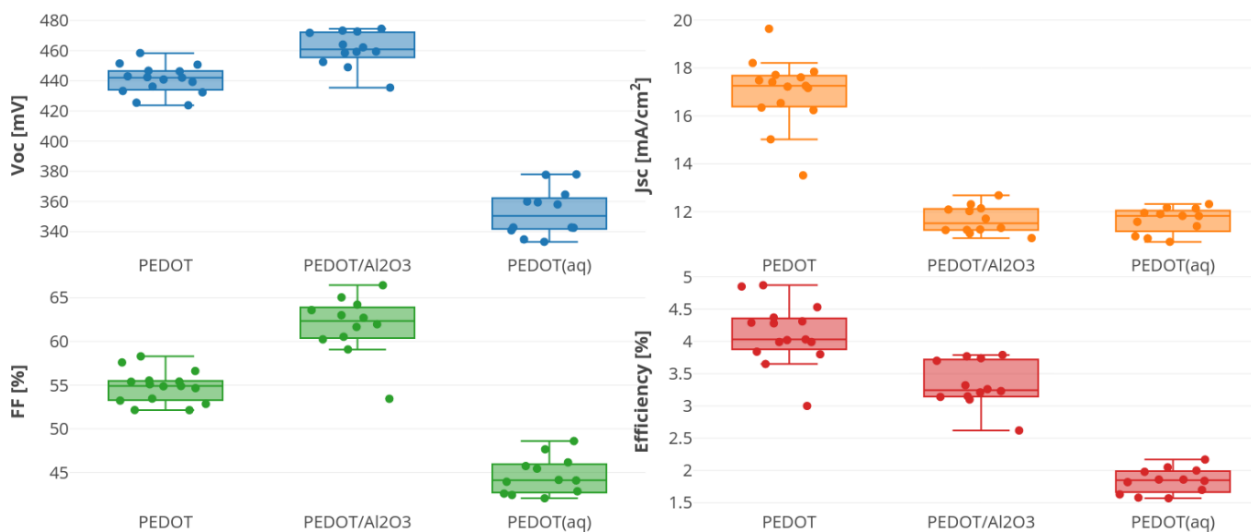


Figura 6: prestazioni dei dispositivi basati su perovskite allo stagno in funzione del materiale estrattore di lacune.

Come è possibile vedere dai dati riportati in **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.**, i dispositivi ottenuti con il PEDOT in dispersione acquosa hanno fatto registrare i risultati peggiori su tutti i parametri caratteristici delle celle. Tale risultato può essere dovuto sia ad un non perfetto allineamento delle bande fra HTL e PVK, sia alla presenza di ossigeno e umidità residua del film sottile, essendo questo ottenuto all'esterno della glovebox. Nel caso del PEDOT disperso in toluene sebbene si registrino migliori prestazioni per i dispositivi ottenuti sul materiale non funzionalizzato, è importante considerare il non trascurabile miglioramento del fattore di riempimento della caratteristica JV (FF). Questo miglioramento è sicuramente collegabile ad un migliore ricoprimiento della superficie del dispositivo grazie all'aumento della bagnabilità del film.

2.3 Strategie di passivazione

Durante la formazione del film sottile di PVK le superfici rappresentano la zona a maggiore concentrazione di difetti a causa dell'interruzione della continuità del materiale e all'accumulo dei componenti non inglobati nel reticolo cristallino e da questo espulso. Un approccio molto efficace per migliorare le prestazioni dei dispositivi è quello di effettuare un post-trattamento per la rimozione dei materiali in eccesso e la passivazione dei bordi dei grani. Per tale motivo sono stati effettuati test di passivazione superficiale tramite l'uso di molecole organiche a bassa polarità in modo da evitare la ridissoluzione del film di perovskite. Le molecole prese in considerazione sono state: etil-acetato, ciclo-esano, clorobenzene, toluene, dietil-etero, tetradecafluoroesano e anisolo. Come visibile in Figura 7 l'effetto più evidente si riscontra nella corrente di cortocircuito che è fortemente influenzata dalla natura della molecola utilizzata. Tale differenza è probabilmente dovuta alla diversa solubilità dei componenti della perovskite nei diversi solventi. Vediamo come nel caso del toluene, del clorobenzene e del tetradecafluoroesano il trattamento ha un effetto deleterio sulla capacità di estrazione delle cariche, mentre il trattamento con anisolo o con etil-acetato permette un leggero aumento della densità di corrente in corto circuito. Dal punto di vista del potenziale a circuito aperto invece risulta essere il dietil-etero e, nuovamente, l'etil-acetato sono i solventi più indicati per ottimizzare tale parametro. Date queste considerazioni si può notare come il post-trattamento con toluene conduca ad un peggioramento dell'efficienza, mentre con di-etil-etero, anisolo e soprattutto con etil-acetato si ha un incremento delle performance dei dispositivi.

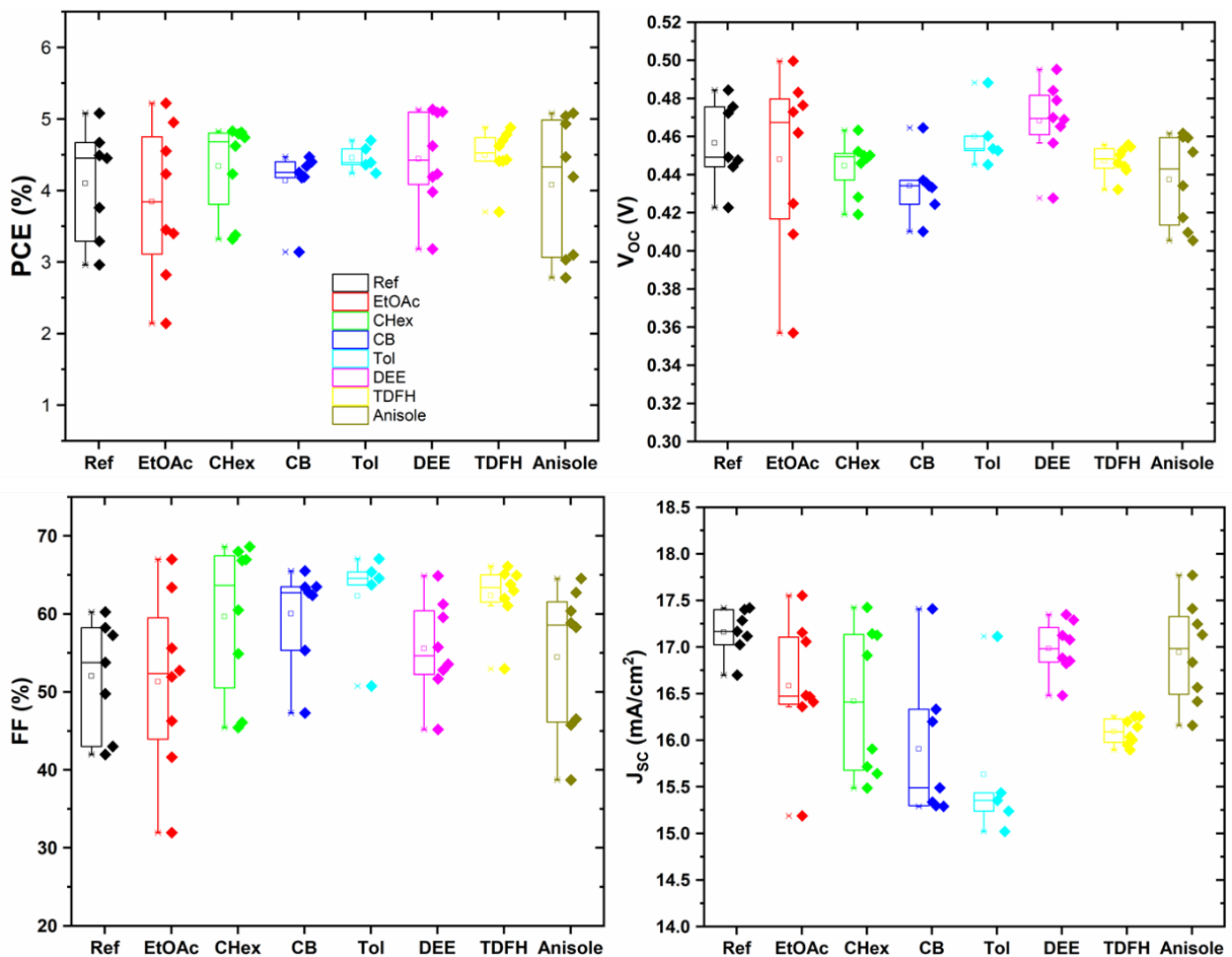


Figura 7: effetto della passivazione con piccole molecole sulle caratteristiche fotovoltaiche dei dispositivi.

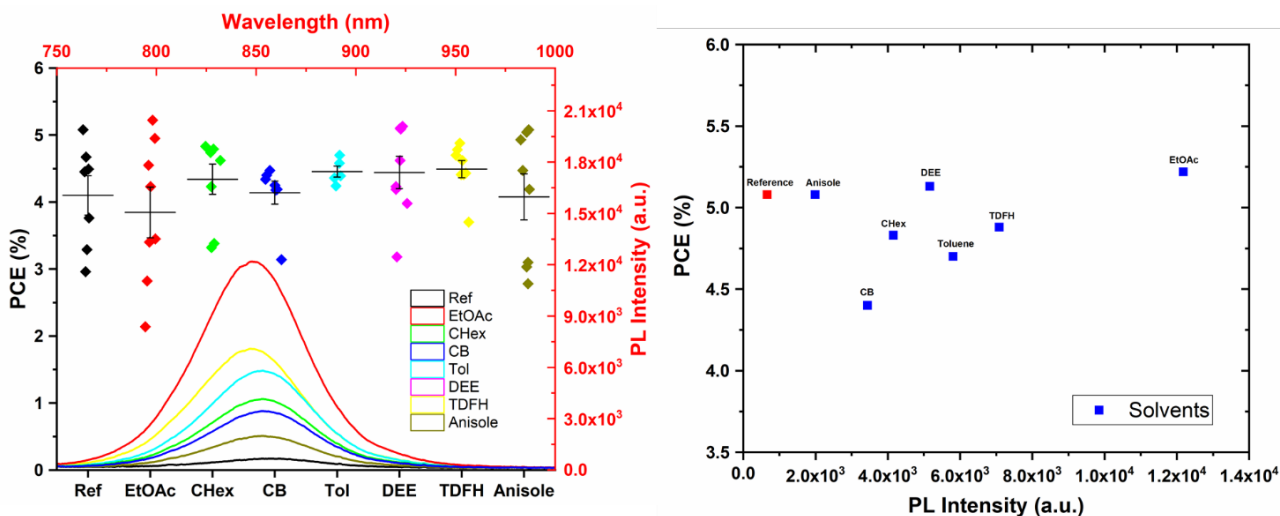


Figura 8: correlazione fra fotoluminescenza e prestazioni in seguito a passivazione con l'uso di piccole molecole.

Le considerazioni fatte precedentemente sono state integrate con l'analisi di fotoluminescenza della perovskite insieme ai trattamenti superficiali. Da quel che si evince dai dati riportati in Figura 8 una buona correlazione fra l'emissività in fotoluminescenza con l'efficienza dei migliori dispositivi di ogni tipologia di trattamento superficiale. In particolare, il miglior dispositivo è stato ottenuto in seguito al post-trattamento con etil-acetato, che infatti mostra il maggior valore di fotoluminescenza.

2.4 Preparazione di dispositivi

Date le considerazioni effettuate nei paragrafi precedenti, sono stati prodotti dispositivi seguendo la seguente procedura.

I substrati di vetro usati per la spermentazione sono stati acquistati presso la Kintec e sono rivestiti con ITO (Indium Tin Oxide) con una conducibilità di 10Ω/sq. I substrati sono stati puliti attraverso trattamenti consecutivi della durata di 15 minuti ciascuno in un bagnetto sonicatore con diversi solventi:

- Hellmanex soluzione al 2% in acqua ultra pura
- Acqua ultrapura
- Acetone
- Etanolo

L'asciugatura è stata effettuata con aria compressa per evitare la formazione di macchie sulla superficie dei campioni. Dopo la pulizia i campioni sono stati introdotti in glovebox e trattati con un plasma ad azoto per una ulteriore pulizia della superficie e aumento della bagnabilità della soluzione di PEDOT. Dopo questo trattamento è stata effettuata la prima deposizione, tramite spin coating, di PEDOT disperso in toluene

(Heraeus CLEVIOS HTL solar 3) e diluito ulteriormente, sempre con toluene, 1:4. Dopo l'annealing a 150°C per 10 minuti, i substrati sono stati lasciati raffreddare prima di procedere alla deposizione del layer di allumina necessario per l'ottimizzazione della bagnabilità del PEDOT. A tal fine è stata usata una dispersione in isopropil alcol anidro (IPA) di nanoparticelle di Al₂O₃, disponibile commercialmente. Al fine di ottenere un film sottile, senza ridurre eccessivamente il passaggio di cariche aumentando la resistenza in serie del dispositivo, la dispersione di nanoparticelle è stata ulteriormente diluita 1:50 in IPA. Dopo la deposizione il substrato è stato nuovamente sottoposto a trattamento termico a 100°C per 3 minuti per allontanare l'IPA residuo. A questo punto 100 µL di soluzione 1.2M di FASnI₃ contenente il 5% in moli di etilendiammonio di-ioduro, sono stati depositati sul substrato per effettuare la deposizione tramite spin coating a 3000rpm. Dopo 21 secondi dall'inizio della rotazione 100µL di dietil-etero sono stati rapidamente rilasciati sul film liquido per indurre la cristallizzazione della perovskite. La deposizione della perovskite viene quindi conclusa con un post-trattamento termico a 100°C per 30 minuti. Nel caso dei post-trattamenti con gli antisolventi, 100µL di antisolvente sono stati depositati tramite spin coating dopo il trattamento termico della perovskite e dopo aver lasciato raffreddare il substrato. Infine, il dispositivo è stato completato depositando tramite evaporazione 40nm di C60, 9nm di BCP e 120nm di Ag.

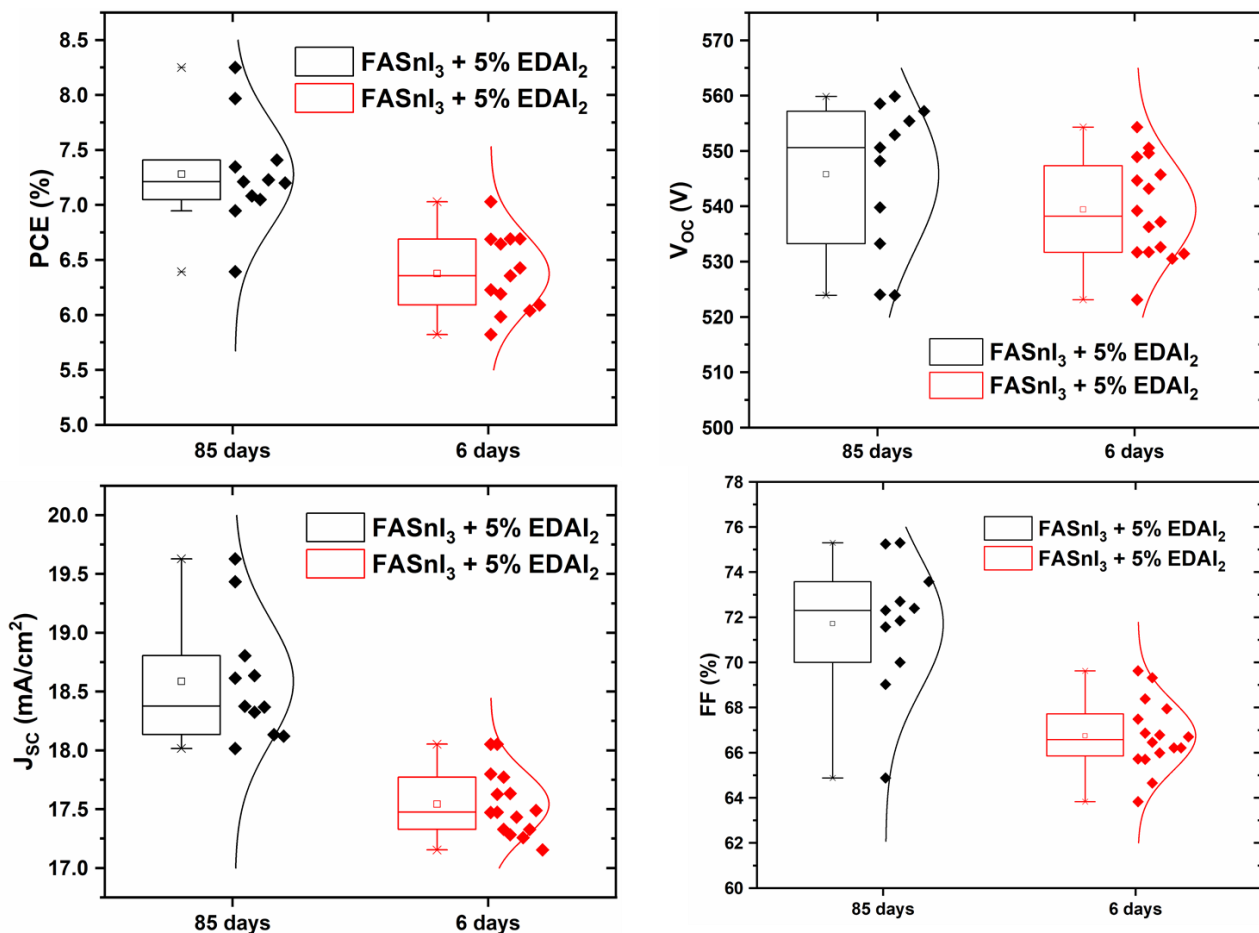


Figura 9: effetto dell'invecchiamento sulle caratteristiche fotovoltaiche dei dispositivi.

I dati illustrati in Figura 9 mostrano come le celle vadano incontro, col passare del tempo, ad un incremento delle prestazioni notevole. Tutti i parametri di cella aumentano sensibilmente. La Voc, il parametro che mostra il minor incremento vede un aumento medio di circa 20mV dopo circa 2 mesi di invecchiamento. Anche la corrente di corto circuito vede un chiaro aumento, crescendo di circa 1mA/cm². Il valore che mostra l'aumento più considerevole è il fill factor, che durante l'invecchiamento cresce di quasi 6 punti

percentuali, cioè dal 66% al 72%. La combinazione di questi incrementi porta a un aumento dell'efficienza complessiva da 6.4% a 7.2% di PCE, con il valore record che passa da circa 7% durante la prima settimana a quasi 8.3% dopo 2 mesi. Tale fenomeno può essere spiegato con la ristrutturazione del film sottile di perovskite, che aumenta il trasporto di carica e riduce la ricombinazione all'interfaccia con gli strati estrattori di cariche.

2.5 Stabilità

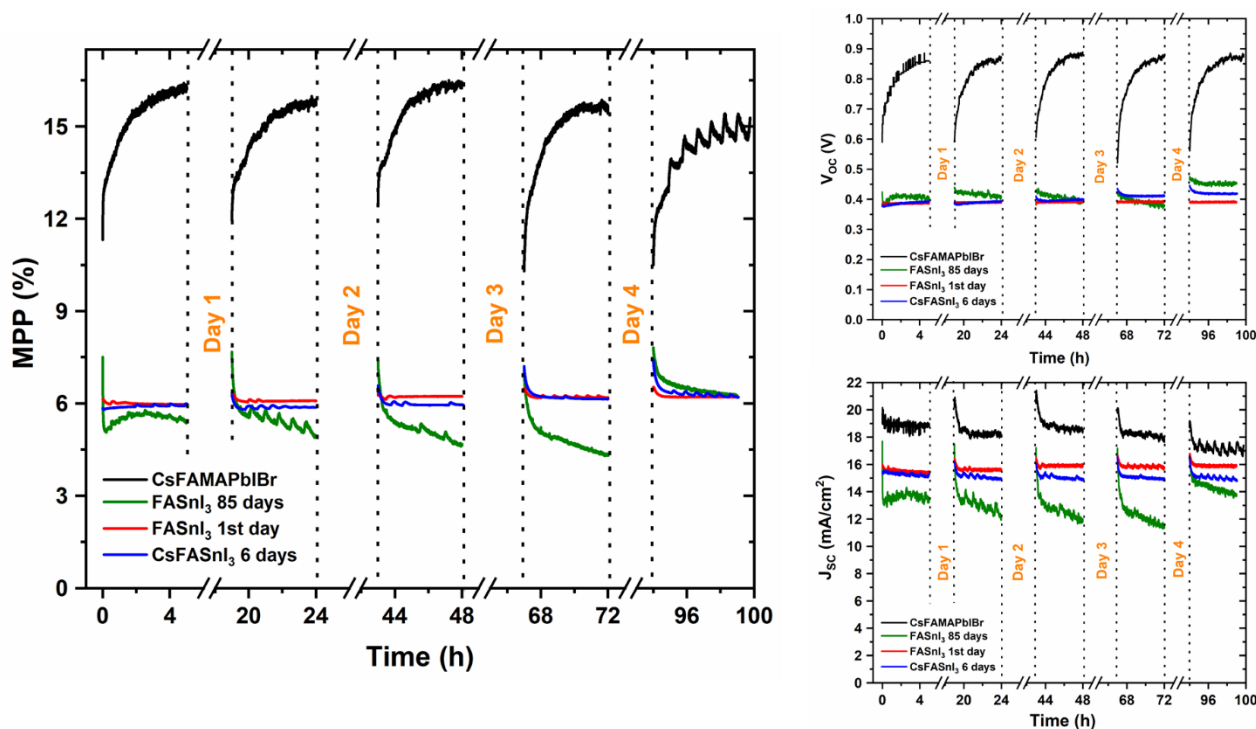


Figura 10: curve di andamento del MPP di diversi dispositivi basati su stagno. Un dispositivo basato su perovskiti al piombo è riportata come riferimento.

Per concludere sono riportati in Figura 10 gli andamenti delle curve di MPPT per diversi dispositivi, compreso un dispositivo basato su perovskite al piombo usato come riferimento. Le curve sono state ottenute misurando le celle esposte a luce solare simulata AM1.5, con una durata della misura di 5 ore intervallate da 19 ore di riposo al buio. Sotto queste condizioni i dispositivi basati sul piombo hanno mostrato un chiaro incremento delle prestazioni sotto light-soaking dovuto alla migrazione di ioni internamente al materiale. Nel caso dei dispositivi privi di piombo basati su stagno, è possibile notare come essi mostrino un'elevata stabilità delle prestazioni nel tempo, senza significativi discostamenti dal valore misurato al primo giorno di misura. Tale fenomenologia risulta maggiormente interessante se si considera che le efficienze di tali dispositivi sono ancora considerevolmente lontani dai valori massimi teorici, a indicare una struttura cristallina e del dispositivo ben lontane dalle condizioni ottimali. In tal caso quindi, sebbene il materiale risulti essere particolarmente difettivo nella sua struttura, è in grado di fornire una stabilità in condizioni di utilizzo che indica una stabilità intrinseca di tali materiali per applicazioni fotovoltaiche. Parte di questa stabilità può essere ricondotta alla diversa natura atomica del piombo e dello stagno. Nel caso del piombo, che possiede un orbitale atomico in più rispetto allo stagno, la coppia di elettroni nell'orbitale 5d risulta essere stabilizzato a causa di un fenomeno di contrazione relativistica. Nel caso dello stagno invece la "lone pair" (coppia di elettroni isolata) si esprime maggiormente causando una maggiore asimmetria negli orbitali atomici più esterni e spingendo i legami verso una maggiore caratteristica covalente rispetto alla maggiore natura ionica dei legami del piombo. Questa maggiore direzionalità ha conseguenze dirette sia sulle proprietà optoelettroniche delle perovskiti allo stagno che sulla struttura cristallina, condizionando la stabilità temporale di questi materiali.

3 Conclusioni

I risultati di questa linea di attività hanno aiutato a gettare maggiore luce sui meccanismi alla base della stabilità temporale dei dispositivi fotovoltaici in perovskite basati su stagno. L'utilizzo di post-trattamenti superficiali aiuta il materiale a ridurre l'influenza delle zone con maggiore concentrazione di difetti cristallini, aumentandone la capacità di estrazione di carica e l'efficienza complessiva. Un'adeguata scelta dei materiali estrattori di carica aiuta inoltre a ottimizzare la morfologia dei grani cristallini cresciuti sulla loro superficie, conducendo ad un film più compatto e maggiormente stabile nel tempo. Sebbene le perovskiti allo stagno siano ancora lontane dall'esprimere il massimo dell'efficienza teorica che ci potrebbe aspettare da esse, stimato a partire dai valori di bandgap ad esse associate, questa categoria di materiali mostra già un'elevata stabilità temporale anche in condizioni di elevato stress luminoso. Il punto di massima potenza risulta stabile nel tempo anche sotto illuminazione AM1.5 per centinaia di ore, senza mostrare una misurabile degradazione delle performance in termini di efficienza. Tale stabilità temporale può essere correlata alla natura dello stagno usato come sostituito del piombo, elemento caratterizzato anche da maggiore tossicità. Per tale motivo, nonostante esse siano ancora in una fase iniziale del loro studio, questa classe di materiali merita di essere considerata come un'alternativa pulita e potenzialmente migliore sia in termini di efficienza massima, di ridotta tossicità e di stabilità temporale. Future attività di ricerca avranno il compito di proseguire l'ottimizzazione di tali sistemi con particolare attenzione all'implementazione di migliori strati estrattori di cariche, in modo da migliorare il massimo voltaggio a circuito aperto e la massima densità di corrente estraibile, essendo entrambi questi parametri ancora notevolmente lontani dai massimi valori teorici ottenibili.

4 Riferimenti bibliografici

1. NREL. Best Research-Cell Efficiency Chart. [Online] <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>.
2. M. Jost et al., "Monolithic perovskite tandem solar cells: A review of the present status and advanced characterization methods toward 30% efficiency", *Advanced Energy Materials*, 26 (2020), Vol. 10, p. 1904102.
3. R. Priyanka, "A review on perovskite solar cells: Evolution of architecture, fabrication techniques, commercialization issues and status", *Solar Energy*, Elsevier, Vol. 198 (2020), p. 665--688.
4. Y. Cheng, L. Ding, "Pushing commercialization of perovskite solar cells by improving their intrinsic stability", *Energy Environ. Sci.*, 14 (2021), 3233-3255
5. W. Chi, S. K. Banerjee, "Stability Improvement of Perovskite Solar Cells by Compositional and Interfacial Engineering", *Chem. Mater.* 33 (2021), 5, 1540-1570
6. K. Amit, "Lead toxicity: health hazards, influence on food chain, and sustainable remediation approaches", *International journal of environmental research and public health*, Vol. 17 (2020), p. 2179,.
7. J. Li et al, "Biological impact of lead from halide perovskites reveals the risk of introducing a safe threshold" *Nature communications*, Vol. 11 (2020), p. 1--5.
8. W. Shockley, H. Queisser, "Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells", *Journal of applied physics*, Vol. 32 (1961), p. 510-519.

9. G.Nasti, A. Abate, "Tin halide perovskite (ASnX₃) solar cells: a comprehensive guide toward the highest power conversion efficiency", *Advanced Energy Materials*, Vol. 10 (2020), p. 1902467.
10. J. Pascual et al, "Origin of Sn (ii) oxidation in tin halide perovskites", *Materials Advances*, Vol. 1(2020), p. 1066--1070.
11. D. Di Girolamo et al, "Solvents for Processing Stable Tin Halide Perovskites", *ACS Energy Letters*, Vol. 6(2021), p. 959--968.

5 Curriculum scientifico del gruppo di ricerca

Antonio Abate è a capo del dipartimento di "Nuovi materiali e interfacce per celle solari fotovoltaiche" presso l'Helmholtz-Centrum di Berlino in Germania ed è Professore all'Università degli Studi di Napoli Federico II in Italia. Le sue attività di ricerca riguardano la conversione dell'energia solare con perovskiti agli alogenuri.

Prima della sua attuale posizione, Antonio ha guidato la ricerca sulle celle solari presso l'Università di Friburgo in Svizzera come capogruppo. È stato Marie Skłodowska-Curie Fellow presso l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne. Ha lavorato per quattro anni come ricercatore post-dottorato presso l'Università di Oxford e l'Università di Cambridge.

Giuseppe Nasti ha conseguito il Dottorato di Ricerca in "Scienza e Ingegneria dei Materiali" nel 2016, ha lavorato presso il Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR) di Pozzuoli dal 2016 al 2019 ed è attualmente assegnista di ricerca Post-Doc presso l'Università degli Studi di Napoli "Federico II" nel Dipartimento di Ingegneria Chimica, dei Materiali e della Produzione (DICMAPI). La sua esperienza spazia dalla lavorazione dei materiali alle simulazioni agli elementi finiti, con particolare attenzione alla relazione tra struttura e proprietà dei materiali. Dal 2019 le sue attività di ricerca si sono concentrate sullo sviluppo di celle solari in perovskite a base di stagno.

Ece Aktas ha completato il suo M.Sc. in Chimica nell'Università Tecnica del Medio Oriente (METU), ad Ankara (Turchia). Nel 2021 è entrata a far parte del gruppo del Prof. Antonio Abate in Ingegneria dei prodotti e dei processi industriali presso l'Università degli Studi di Napoli Federico II (Italia) come dottorando. Le sue attività sono focalizzate sulla progettazione e sintesi di nuove molecole autoassemblanti da utilizzare come materiali di trasporto di carica e funzionalizzazione interfacciale per celle solari di perovskite senza piombo a base di stagno ad efficienza e stabilità.