



Ricerca di Sistema elettrico

## Sviluppo di celle innovative a base di perovskite

V. La Ferrara, A. De Maria, L.V. Mercaldo,  
P. Morvillo, R. Diana, E. Bobeico, P. Delli Veneri

## SVILUPPO DI CELLE INNOVATIVE A BASE DI PEROVSKITE

V. La Ferrara, A. De Maria, L.V. Mercaldo, P. Morvillo, R. Diana, E. Bobeico, P. Delli Veneri (ENEA)

Settembre 2015

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2014

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Energia elettrica da fonte solare – Ricerca su celle fotovoltaiche innovative

Obiettivo: Realizzazione di celle solari innovative a singola giunzione a base di perovskite

Responsabile del Progetto: Paola Delli Veneri, ENEA



## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI .....	6
2.1 STATO DELL'ARTE: PROPRIETÀ E METODI DI FABBRICAZIONE DI CELLE A BASE DI PEROVSKITI .....	6
2.2 PRIMA PARTE DELL'ATTIVITÀ SPERIMENTALE: DEPOSIZIONE E CARATTERIZZAZIONE DI FILM DI PEROVSKITE $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ SU SUBSTRATI COMMERCIALI MESOPOROSI O PLANARI.....	11
2.2.1 <i>Caratterizzazione delle celle con architettura HTM-free</i> .....	17
2.3 SECONDA PARTE DELL'ATTIVITÀ SPERIMENTALE: REALIZZAZIONE DI UNO STRATO DI $\text{TiO}_x$ A BASSA TEMPERATURA (LT) DA UTILIZZARE COME TRASPORTATORE DI ELETTRONI IN CELLE A BASE DI PEROVSKITE. ....	19
2.3.1 <i>Caratterizzazione delle celle a base di Perovskite con <math>\text{TiO}_x</math>-LT.</i> .....	21
3 CONCLUSIONI.....	22
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	22
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	23

## Sommario

Le perovskiti ad alogenuri di piombo, del tipo  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , grazie a importanti caratteristiche quali band-gap diretta, elevati coefficienti di assorbimento, trasporto di carica ambipolare, elevata tensione a circuito aperto e elevata mobilità di carica sono molto studiate come strati attivi nella realizzazione di dispositivi fotovoltaici.

In questo ambito si è sviluppata l'attività sulle celle solari a base di perovskite. Preliminarmente si è condotto uno studio sullo stato dell'arte, per poi realizzare la perovskite e caratterizzarla strutturalmente, morfologicamente e otticamente. L'attività è proseguita realizzando diverse celle: la prima tipologia di cella è stata realizzata depositando la perovskite, in ambiente con umidità al di sopra del 60%, su diversi substrati commerciali di vetro ricoperti con strati planari o mesoporosi di biossido di titanio. L'architettura scelta per la cella finale, non prevedendo il materiale che funzioni da trasportatore di lacune (hole transport material, HTM), è chiamata HTM-free. In questo tipo di cella la stessa perovskite avrà il doppio ruolo di assorbitore di cariche e allo stesso tempo di trasportatore di lacune verso il contatto metallico depositato direttamente sulla perovskite. Nella seconda parte dell'attività, la perovskite è stata depositata su substrati di vetro ricoperti di ITO sui quali è stato realizzato uno strato di  $\text{TiO}_x$  (electron transport material, ETM) utilizzando un processo da soluzione a bassa temperatura (200°C).

Nella prima parte dell'attività di ricerca, quindi, il processo utilizzato per ottenere la perovskite,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , è quello *sequenziale* che prevede un doppio step: *spin coating* della soluzione di ioduro di piombo in dimetilformamide ( $\text{PbI}_2/\text{DMF}$ ) e *dipping* nella soluzione di ioduro di metilammonio in alcool isopropilico ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}/\text{IPA}$ ). Date le condizioni critiche di umidità, si è dedicata particolare attenzione al processo di lavaggio/asciugatura dopo il *dipping*, prevedendo per la prima volta l'uso del pentano, un solvente con un punto di ebollizione molto basso, che ha consentito una rapida asciugatura, finalizzata a una maggiore uniformità del ricoprimento superficiale. I film di perovskite sono stati caratterizzati morfologicamente, tramite microscopia a scansione elettronica e ionica, e strutturalmente tramite spettrofotometria e diffrattometria a raggi X. Le celle HTM-free ottenute su substrati mesoporosi o planari sono state infine caratterizzate tramite misure densità di corrente-tensione (J-V) e misure di efficienza quantica esterna (EQE). I risultati di efficienza trovati sono incoraggianti, anche se ben al di sotto rispetto a quelli mostrati in letteratura, probabilmente non tanto perché le nostre celle sono state realizzate in presenza di elevata umidità relativa, ma perché, essendo state fabbricate su substrati commerciali, non è stato possibile modulare lo spessore del mesoporoso o del film planare di biossido di titanio in maniera opportuna da massimizzare le prestazioni. Quest'affermazione è avvalorata dal fatto che i valori di tensione di circuito aperto delle curve J-V sono in linea con i dati in letteratura e non tali da indurre formazione di perovskite idrata. Ancor più, gli spettri EQE mostrano una stabilità evidente nel tempo. Ciò conferma che i film di perovskite, ottenuti con il nuovo processo di lavaggio/asciugatura, non risentono delle condizioni di umidità.

Nella seconda parte l'attività di ricerca ha riguardato lo sviluppo di celle fotovoltaiche a base di perovskite mettendo a punto uno strato trasportatore di elettroni ( $\text{TiO}_x$ ) tramite una procedura semplificata da soluzione ed utilizzando step di processi a bassa temperatura (<200°C, LT) in modo da avere un materiale compatibile con l'utilizzo di tecnologie di stampa roll-to-roll. Successivamente tale materiale è stato testato come strato trasportatore di elettroni per celle fotovoltaiche a base di perovskite. La struttura dei dispositivi realizzati è del tipo: vetro/ITO/ $\text{TiO}_x$ -LT/PK/Spiro-OMeTAD/Au.

## 1 Introduzione

Le celle solari a base di perovskite hanno raggiunto importanti risultati di efficienza in pochi anni: si è passati da un 3.8% nel 2009 [1] al recente record di efficienza pari al 20.1% [2]. La semplicità della tecnica di fabbricazione e la combinazione di rilevanti proprietà, quali la band-gap diretta, gli elevati coefficienti di assorbimento, la proprietà di trasporto di carica ambipolare, gli elevati valori della tensione a circuito aperto e della mobilità di carica, hanno reso il materiale molto competitivo rispetto ai convenzionali semiconduttori. Nonostante ciò, ci sono ancora molti fattori da ottimizzare per consentire una concreta industrializzazione: la stabilità a lungo termine, la scelta di un materiale alternativo al piombo, il costo eccessivo per il completamento della cella, come la scelta degli strati trasportatori di lacune (hole transport material, HTM, in genere materiali organici) e del contatto elettrico di raccolta delle cariche (metalli preziosi quali oro, argento). Una grande sfida è risolvere, tra tutte le suddette questioni, il problema della stabilità a lungo termine. I dispositivi non sono, infatti, stabili nel tempo poiché, come riportato in numerosi lavori, si degradano rapidamente quando sono in presenza di umidità: la solubilità in acqua del componente organico della perovskite li rende dispositivi molto inclini a rapida degradazione, non consentendo un'effettiva commercializzazione [3]. Per evitare l'esposizione all'umidità, la maggior parte dei gruppi di ricerca deposita la perovskite in atmosfera controllata (con umidità relativa al di sotto del 30%) facendo inoltre particolare attenzione anche durante tutte le successive fasi di caratterizzazione del dispositivo [4]. D'altro canto ottenere dispositivi con buone prestazioni in ambienti con umidità relativa al di sopra del 30% è un'attività che si sta implementando proprio per consentire un veloce impiego di tali celle dal punto di vista industriale. Alcuni gruppi, infatti, hanno realizzato dispositivi sotto condizioni di umidità relative abbastanza alte (50-60%) ottenendo celle con efficienza attorno al 15% [5-7]. Tali risultati sono quindi contrastanti tra di loro, indicando effettivamente la necessità di investigare l'influenza dell'umidità, per poter comprendere il meccanismo di crescita delle perovskiti in diversi ambienti.

In quest'ambito si è sviluppata la prima parte dell'attività di ricerca: realizzare e caratterizzare celle solari a base di perovskiti ad alogenuri di piombo in condizioni di elevata umidità relativa (al di sopra del 60%). I substrati scelti per questa attività sono stati substrati commerciali di vetro ricoperti con un primo strato di ossido di stagno drogato con fluoro (fluorine doped tin oxide, FTO) più un secondo strato compatto, cosiddetto *blocking*, di biossido di titanio ( $\text{cTiO}_2$ ) e uno strato *scaffolding* di  $\text{TiO}_2$  mesoporoso ( $\text{mTiO}_2$ ) di diverso spessore. I substrati con *blocking e scaffolding* (vetro/FTO/ $\text{cTiO}_2$ / $\text{mTiO}_2$ ) verranno in seguito chiamati *mesoporosi*, mentre quelli con il solo *blocking* (vetro/FTO/ $\text{cTiO}_2$ ) saranno chiamati *planari*. Il processo utilizzato per ottenere i film di perovskite è quello *sequenziale* che prevede la deposizione del film di ioduro di piombo ( $\text{PbI}_2$ ) tramite *spin coating* sul substrato scelto e poi la successiva immersione (*dipping*) nel secondo precursore, ioduro di metilammonio ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ ), nominato anche MAI, che porta alla formazione della perovskite,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ . Date le condizioni critiche di umidità, si è dedicata particolare attenzione al processo di lavaggio/asciugatura dopo il *dipping*. Esso è stato innanzitutto modificato, rispetto a quello riportato in letteratura, prevedendo l'uso del pentano, un solvente con un punto di ebollizione molto basso, che ha consentito una rapida asciugatura, finalizzata ad una maggiore uniformità del ricoprimento superficiale. Dopo la definizione dei parametri di lavoro si è proceduto ad un'iniziale caratterizzazione dei film depositati sui substrati di vetro, valutando l'omogeneità del film tramite microscopia a scansione elettronica e ionica. Le proprietà ottiche e strutturali dei film sono state invece analizzate tramite spettrofotometria e diffrattometria a raggi X (XRD). L'attività è proseguita realizzando innanzitutto dispositivi basati su un'architettura di cella molto semplice, che prevede l'utilizzo della perovskite sia come strato assorbitore di luce che come HTM, ottenendo quindi *celle HTM-free*, dove il contatto metallico posteriore (*back-contact*) è deposto direttamente sulla perovskite. Le celle HTM-free ottenute su substrati mesoporosi o planari sono state caratterizzate tramite misure densità di corrente- tensione (J-V) e misure di efficienza quantica esterna (EQE). I risultati di efficienza trovati sono incoraggianti, anche se in qualche caso ben al di sotto rispetto a quelli mostrati in letteratura [8-11], probabilmente non tanto perché le nostre celle sono state realizzate in presenza di elevata umidità relativa, ma perché essendo state fabbricate su substrati commerciali non è stato possibile modulare lo spessore del *blocking* e dello *scaffolding* in maniera opportuna [8,11]. I risultati comunque presentano interessanti comportamenti: gli

spettri EQE sono stabili nel tempo, inoltre i valori della tensione a circuito aperto,  $V_{oc}$ , sono in linea con quelli trovati in letteratura su celle dello stesso tipo ma realizzate in condizioni di bassa umidità relativa. Ciò dimostra che probabilmente anche se la perovskite è realizzata in ambiente con umidità elevata, questa non modifica il materiale. Probabilmente il nuovo processo di lavaggio/asciugatura, essendo molto rapido, impedisce alla superficie della perovskite di interagire in maniera sostanziale con l'ambiente circostante.

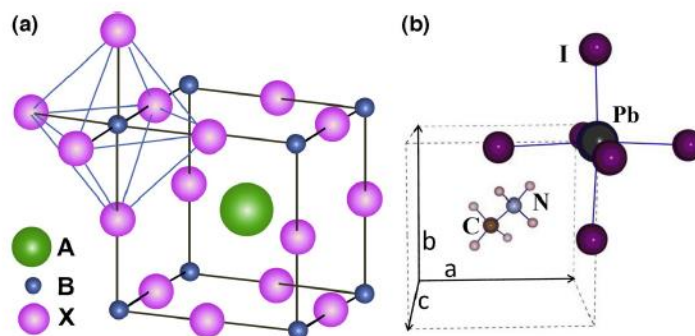
Nella seconda parte dell'attività di ricerca, si è messo a punto uno strato trasportatore di elettroni ( $TiO_x$ ) tramite una procedura semplificata da soluzione ed utilizzando step di processi a bassa temperatura (<200°C) in modo da avere un materiale compatibile con l'utilizzo di tecnologie di stampa roll-to-roll. Successivamente tale materiale è stato testato come strato trasportatore di elettroni per celle fotovoltaiche a base di perovskite. La struttura dei dispositivi realizzati è del tipo: vetro/ITO/ $TiO_x$ /PK/Spiro-OMeTAD/Au. La cella che ha dato le migliori prestazioni ha portato ad una efficienza di conversione del 6.5%.

## 2 Descrizione delle attività svolte e risultati

### 2.1 Stato dell'arte: Proprietà e metodi di fabbricazione di celle a base di perovskiti

Le perovskiti sono composti ibridi organico-inorganico  $ABX_3$ , che consistono in una rete di ottaedri  $BX_6$ , dove l'atomo B è un catione metallico bivalente (tipicamente  $Ge^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$  oppure  $Pb^{2+}$ ) e X è l'anione monovalente alogeno (tipicamente  $F^-$ ,  $Br^-$ ,  $Cl^-$  oppure  $I^-$ ); il catione A è selezionato per bilanciare la carica totale ed è generalmente il metilammonio  $CH_3NH_3$  (MA). La perovskite scelta in questa attività di ricerca è quella ad alogenuri di piombo,  $CH_3NH_3PbI_3$  (fig. 1). Tale perovskite appartiene ad una famiglia di perovskiti organiche-inorganiche dove l'ottaedro  $[PbI_6]^{4-}$  può formare reti tre dimensionali (3D), uno (1D) oppure zero dimensionale (0D) (fig.2). Questi cristalli sono tenuti insieme da interazioni ioniche tra la porzione organica e inorganica e da interazioni di legame con l'idrogeno del  $NH^{3+}$  e gli atomi di ioduro. Nella forma 3D, ogni ottaedro  $[PbI_6]^{4-}$  è posto tra i 6 atomi primi vicini dello ioduro per formare la rete. Il controcatone  $CH_3NH_3^+$  è posto nel vuoto della rete [12,13].

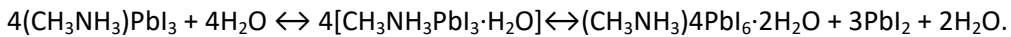
Interessante per l'impiego di tale materiale è comprendere cosa succede quando la perovskite 3D si trova in ambienti umidi. Evidenze sperimentali hanno confermato che quando la perovskite 3D ad alogenuri di piombo è in presenza di umidità (intorno al 50%) l'acqua provoca la cristallizzazione della perovskite isolando gli ioni ottaedrici  $[PbI_6]^{4-}$  cambiando, quindi, completamente le proprietà e portando ad un rapido degrado delle prestazioni dei dispositivi [13, 14]. In presenza di umidità, la perovskite si trasforma in strutture idrate 1D e 0D.



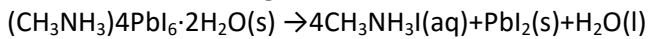
**Figura 1.** (a) struttura della perovskite  $ABX_3$  che mostra l'ottaedro  $BX_6$  e il catione A che occupa il centro del cubo-ottadro, (b) unità di cella cubica  $CH_3NH_3PbI_3$  [15]

L'intercalazione delle molecole d'acqua nella struttura cristallina della perovskite induce a un riarrangiamento risultante nella separazione degli ottaedri  $[PbI_6]^{4-}$ , corrispondente alla transizione dalla rete originaria 3D alla rete 1D e poi 0D. Nel caso 1D,  $(CH_3NH_3)_2PbI_3 \cdot H_2O$ , ogni ottaedro è connesso a 2 angoli opposti con il primo vicino formando catene infinite separate. Contemporaneamente si forma una struttura 0D,  $(CH_3NH_3)_4PbI_6 \cdot 2H_2O$ , dove ogni  $[PbI_6]^{4-}$  è neutralizzato da 4 ioni  $CH_3NH_3^+$  e risultano isolati. La

composizione delle specie idrate e la loro formazione sequenziale suggeriscono la seguente equazione stechiometrica



Tale composizione è confermata da diffrazione a raggi X [13] dove è evidente che quando la perovskite è esposta per un tempo prolungato all'umidità si forma la fase mono e bi-idrata, il  $\text{PbI}_2$  e il rilascio di 2 molecole di  $\text{H}_2\text{O}$ . Anche se le due forme idrate coesistono la loro formazione non è simultanea; infatti il pattern XRD mostra l'immediata formazione della fase mono con successiva formazione, dopo 2 ore, della fase bi-idrata. Quando l'intero film è convertito, un eccesso di acqua può risultare nella dissoluzione del  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  tramite la seguente reazione irreversibile:



La formazione del composto  $\text{PbI}_2$  è visibile anche ad occhio nudo, infatti, se si lasciano i film di perovskiti in aria ambiente essi cambiano colore: da un colore tipicamente rossiccio-bruno/nero proprio del materiale nella sua forma 3D si passa ad un colore giallo tipico del film di  $\text{PbI}_2$ .

Le strutture idrate hanno proprietà elettroniche molto diverse dalle strutture 3D. Infatti, è la perovskite  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  con una struttura 3D quella che ha generato particolare interesse nella realizzazione dei dispositivi fotovoltaici permettendo la realizzazione delle celle solari ad alta efficienza avendo una band piccola (1.5-1.6 eV) e ampio spettro di assorbimento rispetto alle altre strutture (1D e 0D) gap 3.1 eV oppure 3.8eV [12].

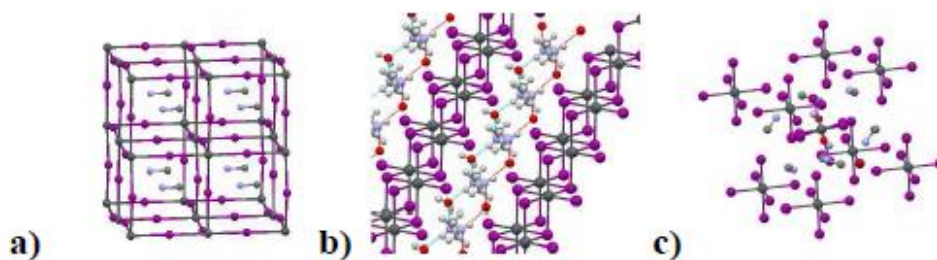


Figura 2. a) 3D  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  b) catene 1D di  $[\text{PbI}_3]_2^{-2}$  e unità cationiche  $[\text{CH}_3\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]^+$  c) la struttura 0D di  $(\text{CH}_3\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O})\text{PbI}_6$  con ottaedri isolati  $\text{PbI}_6$  [12]

I metodi più utilizzati per la realizzazione delle perovskiti sono lo *spin coating* da soluzioni chimiche a uno oppure due step, il *processo sequenziale* (per esempio *spin coating* del primo precursore e *dipping* nel secondo precursore) e *la deposizione da vapori a doppia sorgente e quella assistita tramite vapore da soluzione* [16].

Nel metodo a uno step tramite spin-coating i precursori della perovskite,  $\text{PbI}_2$  e MAI, sono dissolti in un solvente comune, in genere dimetilformammide (DMF) oppure butyrolactone. La soluzione così ottenuta è deposta tramite *spinning* sui substrati: rapida rotazione del campione al fine di spargere il fluido sul substrato per effetto della forza centrifuga. I solventi utilizzati sono di solito molto volatili dunque il film si assottiglia durante il processo anche per effetto dell'evaporazione del solvente. La percentuale di massa presente nella soluzione deve essere attorno al 40% per far sì che si formi un consistente film di perovskite. Dopo la deposizione del film sul substrato, esso è posto su un riscaldatore (*annealing termico*) per completare il processo di formazione della perovskite. Nel processo di spin coating a due step, le due soluzioni ( $\text{PbI}_2/\text{DMF}$  e MAI/alcool isopropilico (IPA)) sono deposte a tempi diversi sullo spinner.

Nel processo sequenziale, dopo la prima fase di deposizione della soluzione  $\text{PbI}_2/\text{DMF}$  tramite spinning, i substrati sono immersi nella soluzione MAI/IPA, lavati nel solo alcool isopropilico e quindi sono posti su un riscaldatore per rimuovere il solvente residuo. Questo metodo permette un migliore controllo della morfologia della perovskite, uno dei fattori decisivi per il corretto funzionamento della cella.

Nel metodo di deposizione da vapori da doppia sorgente, metodo pur non a basso costo ma promettente, il substrato è posto in un apparato complesso in cui si formano i vapori dei due precursori che interagiscono e si depositano per formare un film uniforme.

Il processo da soluzione assistita da vapore combina la deposizione sequenziale e la deposizione assistita da vapore. L'alogenuro di piombo è depositato tramite spin coating e poi il MAI è vaporizzato sul  $PbI_2$  a  $150^\circ C$  per almeno 2 ore in atmosfera azoto in modo da convertirlo tutto in perovskite.

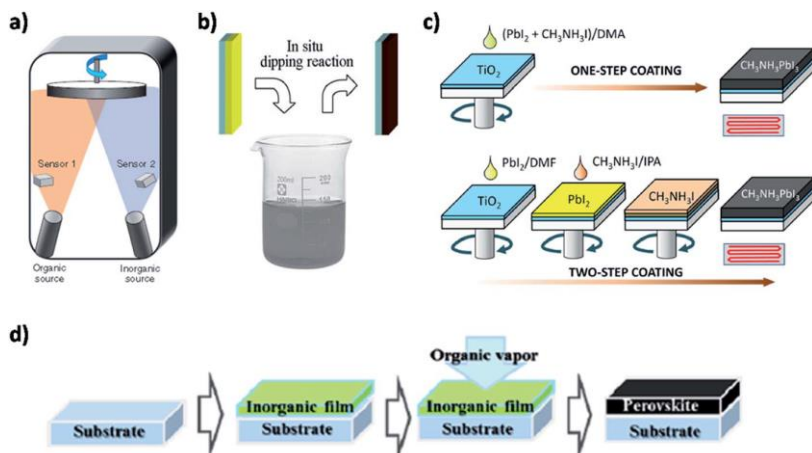


Figura 3. Preparazione della perovskite con differenti metodi: (a) Evaporazione da doppia sorgente utilizzando il  $PbCl_2$  e il MAI. (b) Deposizione sequenziale film di  $PbI_2$  immerso nella soluzione MAI/IPA. (c) Processo ad uno step depositando la miscela  $PbI_2$ /MAI oppure sequenziale a 2 step tramite spin coating di due soluzioni,  $PbI_2$  e MAI (d) deposizione assistita tramite vapore da soluzione MAI che reagisce con il film di  $PbI_2$  [16]

Usualmente le celle solari a base di perovskite sono assemblate su substrati di vetro rivestite con ossido trasparente conduttivo (TCO) che può essere ossido di stagno drogato con fluoro (FTO) oppure ossido di indio e stagno (ITO). Sulla parte superiore dell'ossido c'è uno strato compatto di  $TiO_2$  (blocking) e sopra uno strato mesoporoso (*scaffolding*) sempre di  $TiO_2$  che funge da materiale trasportatore di elettroni (electron transport material, ETM). Sopra lo strato di  $TiO_2$  è deposta la perovskite ed infine lo strato trasportatore di lacune (HTM) e quindi l'elettrodo metallico come back-contact.

Una tipica struttura è riportata in figura 4, dove la perovskite deposta penetra prima nel  $TiO_2$  mesoporoso e una volta riempiti i pori forma uno strato sopra, chiamato *overlay*, di sola perovskite. Il dispositivo illustrato in figura termina con uno strato HTM, lo Spiro-OMeTAD, composto organico, e il contatto di argento.

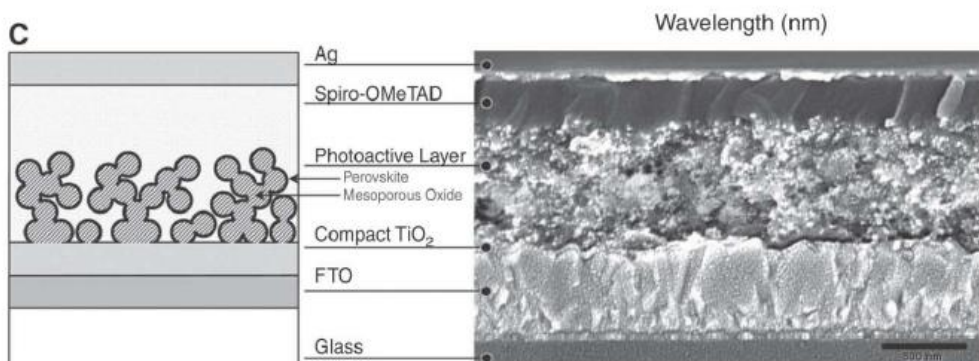


Figura 4. Tipica architettura del dispositivo a base di perovskite [16]

Quando il dispositivo è illuminato, i portatori sono creati nello strato di perovskite ed estratti dall' HTM e dall'ETM e quindi raccolti agli elettrodi. Diversi materiali sono impiegati per la realizzazione di celle a base di perovskiti. In figura 5 sono mostrati alcuni materiali, utilizzati come HTM, ETM oppure come perovskiti, con i rispettivi livelli di energia.



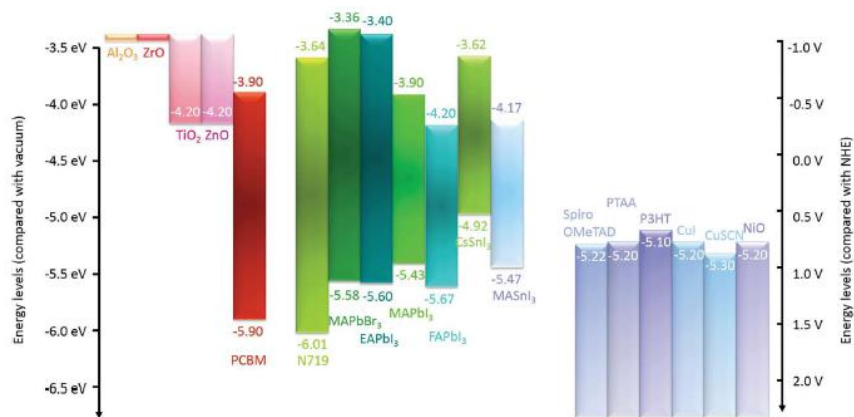


Figura 5. Livelli energetici di banda di alcuni materiali utilizzati per la realizzazione delle celle solari a base di perovskiti [17]

Le celle solari a base di perovskiti possono essere classificate, a seconda dello strato ETM scelto, in mesoporose, mesosovrastrutturate e planari (fig. 6) .

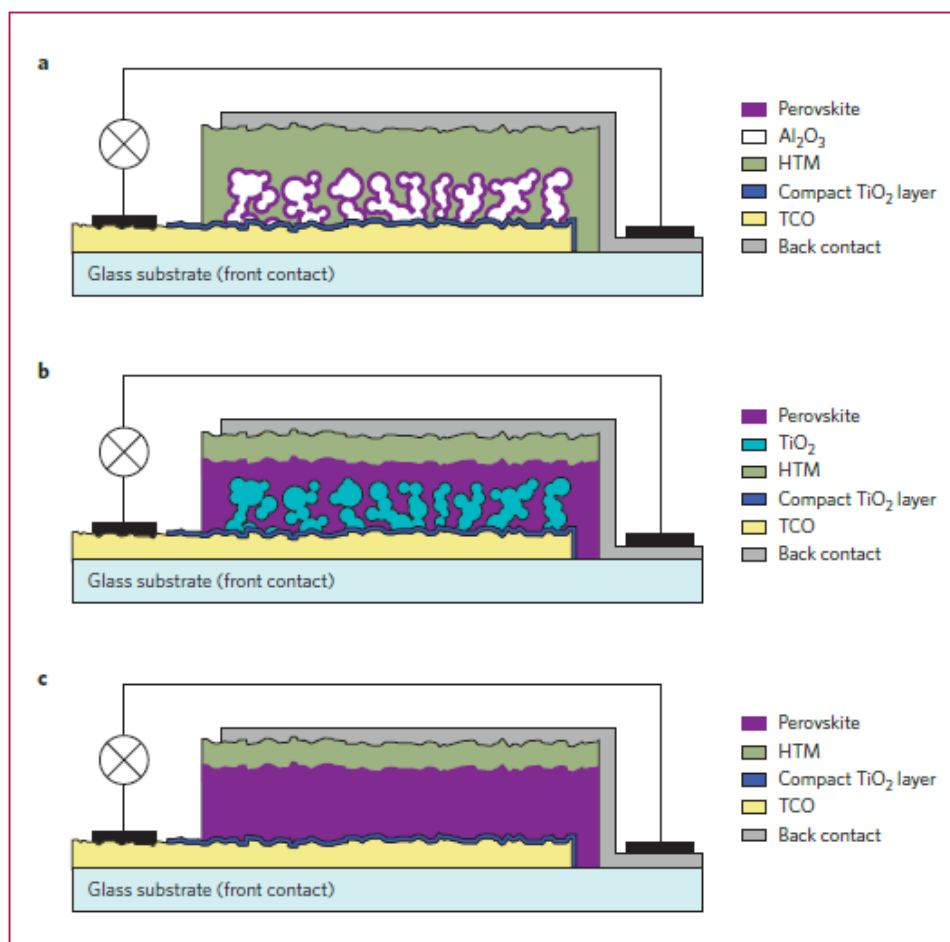


Figura 6. Schema di celle a base di perovskite dalla configurazione mesoporosa a quella planare. a) mesosovrastrutturata con Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, b) mesoporosa con TiO<sub>2</sub> e c) planare [18]

La prima utilizza come strato conduttore di elettroni (ETM) lo strato  $\text{TiO}_2$  mesoporoso, che può trasportare il flusso di elettroni proveniente dal film di perovskite dopo l'assorbimento della luce. La seconda struttura utilizza un isolante come l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  mostrando come risultato la proprietà ambipolare della perovskite: gli elettroni sono trasportati all'elettrodo del contatto frontale attraverso la perovskite stessa e non dall' $\text{Al}_2\text{O}_3$  che essendo isolante li blocca. L'ultima architettura, quella planare, si divide in due categorie: quella definita convenzionale dove lo strato ETM, strato compatto come il  $\text{TiO}_2$ , lo  $\text{ZnO}$  oppure il PCBM ([6,6]-phenyl- $\text{C}_{61}$ -butyric acid methyl ester), è deposto sul substrato di vetro con TCO seguito dalla deposizione dello strato di perovskite, dallo strato conduttore di lacune (HTM) e dal contatto metallico, in una configurazione n-i-p, dove la luce passa per prima attraverso lo strato ETM; e quella invertita in configurazione p-i-n in cui l'HTM è deposto sul TCO e la luce passa prima nell'HTM [19].

La configurazione planare è di grande interesse in quanto esiste la concreta possibilità di utilizzare le perovskiti su substrato planare in celle solari tandem accoppiandole con celle a base di silicio aumentando così l'efficienza. In questo modo si potrebbe ricoprire tutto lo spettro di assorbimento nel visibile e una parte dell'infrarosso raggiungendo un'efficienza maggiore del 30%. In figura 7 sono mostrate le diverse configurazioni planari sopra descritte.

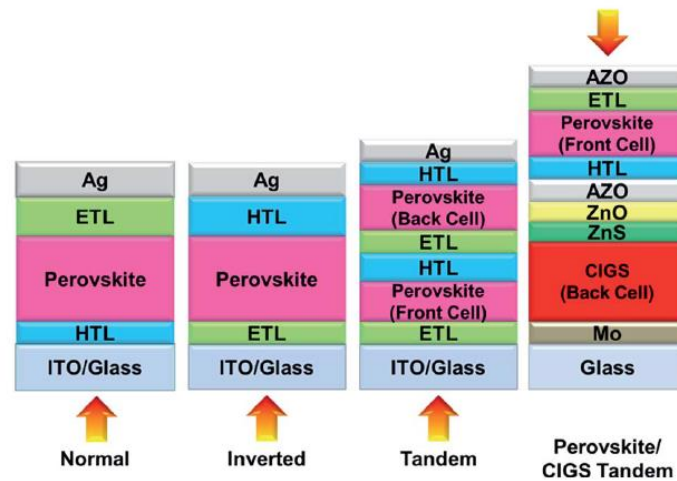


Figura 7. Schema delle diverse strutture planari. Le frecce indicano la direzione della luce incidente [19].

Le performance del dispositivo dipendono fortemente dal grado di ricoprimento della perovskite sullo strato ETM questo perché un ricoprimento insufficiente potrebbe creare dei percorsi di deviazione tra gli elettrodi fronte e retro risultando in una diminuzione dei parametri tipici di una cella, quali la tensione a circuito aperto ( $V_{oc}$ ) e il fill factor (FF).

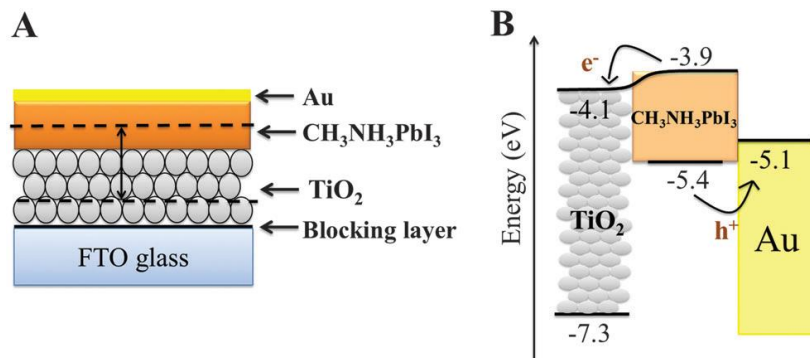


Figura 8. A) Schema dell'architettura HTM-free, B) diagramma dei livelli di energia [11]

I dispositivi mesoporosi e planari si trovano in letteratura anche con architetture semplificate, cioè rimuovendo lo strato trasportatore di lacune (HTM-free) (fig. 8) e utilizzando quindi la perovskite sia come assorbitore sia come conduttore di lacune [11]. In questo modo il processo di fabbricazione si semplifica diminuendo i costi ed eventualmente potrebbe aumentare la stabilità del dispositivo perché è eliminato lo strato (l'HTM) che in genere è composto da organici molto instabili in presenza di umidità. Naturalmente eliminare lo strato HTM significa prestare molta più attenzione alle condizioni di crescita della perovskite controllando le condizioni ambientali, i parametri di deposizione (per esempio velocità di spin coating, riscaldamento, asciugatura) per ottenere un maggior controllo sulle caratteristiche morfologiche come uniformità, rugosità e ricoprimento.

## 2.2 Prima parte dell'attività sperimentale: Deposizione e caratterizzazione di film di perovskite $CH_3NH_3PbI_3$ su substrati commerciali mesoporosi o planari

In Fig. 9 sono schematizzati i substrati di partenza commerciali ( $2 \times 2 \text{ cm}^2$ , Solaronix) utilizzati in questa prima fase. In fig.9a, sono mostrati i disegni dei substrati di vetro ricoperti con ossido di stagno drogato fluoro (FTO) e sopra un'area dalle dimensioni di  $8 \times 9 \text{ mm}^2$  di  $TiO_2$  compatto (*blocking*, chiamato  $cTiO_2$ ), chiamati nel seguito vetro/FTO/ $cTiO_2$  oppure substrati planari  $cTiO_2$ . In fig.9b, sono mostrati i substrati dove, oltre allo strato di  $TiO_2$  compatto, è depositato uno strato di  $TiO_2$  mesoporoso (*scaffolding*, chiamato  $mTiO_2$ ), chiamati nel seguito vetro/FTO/ $cTiO_2$ / $mTiO_2$  oppure substrati mesoporosi. Tali substrati hanno uno spessore diverso: 600 nm, nominati in seguito thin, oppure 300 nm, nominati ultrathin. Altri substrati commerciali di vetro/FTO sono stati ricoperti con ossido di zinco (ZnO) drogato alluminio depositato in ENEA tramite tecnologia sputtering, chiamati in seguito vetro/FTO/ZnO:Al oppure substrati planari ZnO:Al. Prima della fase di deposizione della perovskite sui substrati suddetti, è stato necessario un trattamento di pulizia che consiste in lavaggio in DMF e poi acetone, seguito da asciugatura su un riscaldatore a  $70^\circ\text{C}$  per 10 minuti. Nel caso dei substrati mesoporosi prima del lavaggio è previsto un riscaldamento in forno a  $450^\circ\text{C}$  per 20 min in atmosfera azoto per liberare i pori da tutte le impurità.

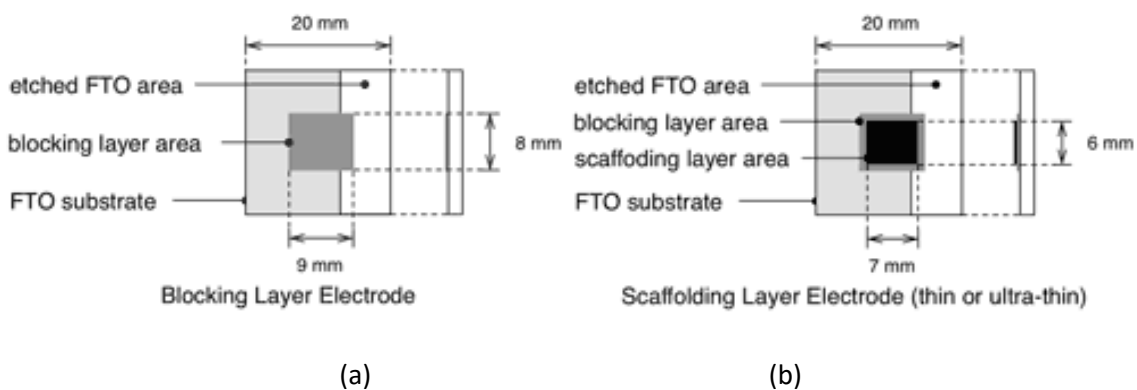


Figura 9. Substrati utilizzati per la deposizione della perovskite: (a) con uno strato *blocking* ( $cTiO_2$ ) sul vetro/FTO e (b) con lo strato *scaffolding* sopra quello  $cTiO_2$  (cioè  $mTiO_2$ )

Il processo di fabbricazione utilizzato è quello sequenziale: *spin coating* del primo precursore e *dipping* nel secondo precursore. Il primo precursore è stato preparato dissolvendo lo ioduro di piombo ( $PbI_2$ , Aldrich >98%) in dimetilformammide (N, N-dimethylformamide anhydrous (DMF)) per ottenere una soluzione 1M, poi posta su un agitatore magnetico a  $70^\circ\text{C}$ . Pochi microlitri di questa prima soluzione sono depositati sui substrati precedentemente riscaldati per 10min a  $70^\circ\text{C}$ . I substrati sono inseriti su uno spin-coater. Prima dello spinning la soluzione di  $PbI_2$  è lasciata per qualche minuto sui substrati mesoporosi per consentire l'impregnazione della soluzione nei pori, mentre, quando si è utilizzato come substrato di partenza il substrato planare, lo spinning è fatto partire immediatamente. Diverse velocità di rotazione (2000-4000

rpm per 30 sec) sono utilizzate per stendere il film di  $\text{PbI}_2$ . Il campione con il film di  $\text{PbI}_2$  è riscaldato a  $70^\circ\text{C}$  per 10 min per rimuovere il solvente residuo. In figura 10 sono fotografati alcuni campioni dopo lo spin coating della soluzione  $\text{PbI}_2/\text{DMF}$ . E' visibile chiaramente il colore giallo tipico del  $\text{PbI}_2$ .

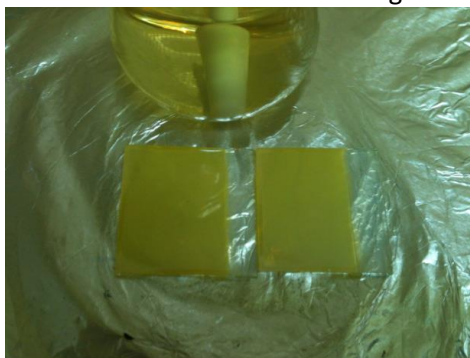


Figura 10. Foto digitale dei campioni dopo la deposizione tramite spin coating della soluzione  $\text{PbI}_2/\text{DMF}$

Lo step successivo consiste nell'immergere (*dipping*) il campione nella seconda soluzione di ioduro di metilammonio e alcool isopropilico, ottenendo  $0.063\text{M}$   $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  in IPA. Il tempo di dipping utilizzato va da 20 sec a 3 h. Il precursore MAI è stato sintetizzato facendo reagire la metilammina (33% in peso in etanolo) con acido idroionico (57% in peso in acqua). Dato che le condizioni di umidità relativa sono al di sopra del 60%, particolare attenzione è stata data alla procedura finale di lavaggio e asciugatura. In particolare dopo il dipping nel MAI, si è scelto di modificare il processo standard, riportato in letteratura, introducendo un secondo solvente per il lavaggio: il pentano, che avendo un basso punto di ebollizione, ha consentito una rapida asciugatura dei campioni e quindi una maggiore uniformità e ricoprimento. I substrati sono quindi lavati a temperatura ambiente prima nell'alcool isopropilico e poi nel pentano. Una volta rimossi i campioni dalla soluzione di pentano è visibile una rapida evaporazione del pentano e quindi anche il tempo di riscaldamento su piastra è ridotto,  $70^\circ\text{C}$  5 minuti, rispetto alle informazioni riportate in letteratura. In figura 11 è mostrato lo schema del processo sequenziale utilizzato.

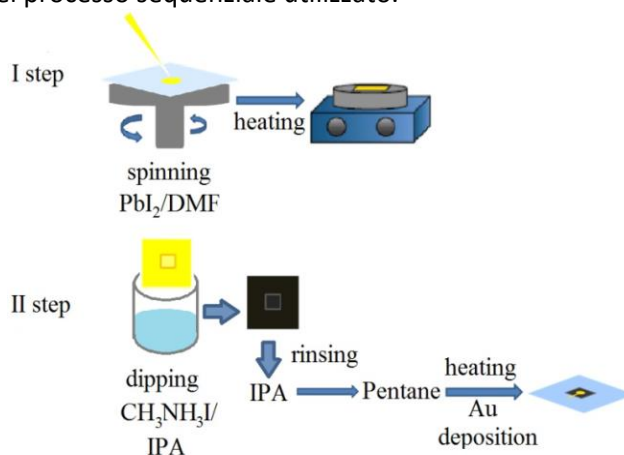


Figura 11. Schema del processo sequenziale utilizzato. I step: deposizione tramite spin coating del film di  $\text{PbI}_2$  partendo dalla soluzione  $\text{PbI}_2/\text{DMF}$  e successivo riscaldamento per l'eliminazione del solvente. II step: dipping del film di  $\text{PbI}_2$

Il ricoprimento superficiale e la morfologia dei film sono stati investigati tramite il Dual Beam Quanta 200 3D della FEI che è un apparato composto da un doppio fascio: uno elettronico (scanning electron microscopy, SEM) e uno ionico (focused ion beam, FIB). Oltre ad acquisire immagini della morfologia superficiale dei film di perovskite ha permesso di realizzare sezioni dei dispositivi per valutare lo spessore dei film di perovskite. I risultati hanno mostrato che è possibile depositare una perovskite uniforme anche in condizioni critiche di umidità relativa. L'evidenza che il lavaggio in pentano dopo il dipping sia efficace per una buona copertura e un'uniformità dello strato di perovskite è mostrata nelle figure 12 e 13 dove i risultati del lavaggio in IPA e quello IPA-pentano sono messi a confronto. Le immagini SEM della figura 12

mostrano che i film di perovskite dopo il lavaggio in IPA e poi pentano (fig. 12b) sono più uniformi e presentano meno buchi rispetto a quelli lavati solo in IPA (fig.12a), ciò grazie al basso punto di ebollizione del pentano e la buona miscibilità con l'IPA che permettono una rapida asciugatura della perovskite. L'uniformità è visibile anche macroscopicamente con fotografie digitali scattate durante le fasi di lavaggio in IPA e pentano (fig. 13), dove è inoltre visibile il caratteristico colore della perovskite, marrone scuro. I dispositivi finali sono stati completati depositando, direttamente sulla perovskite (cella HTM-free), 100 nm di oro con una maschera metallica di area 0.04 cm<sup>2</sup> tramite un evaporatore a fascio elettronico.

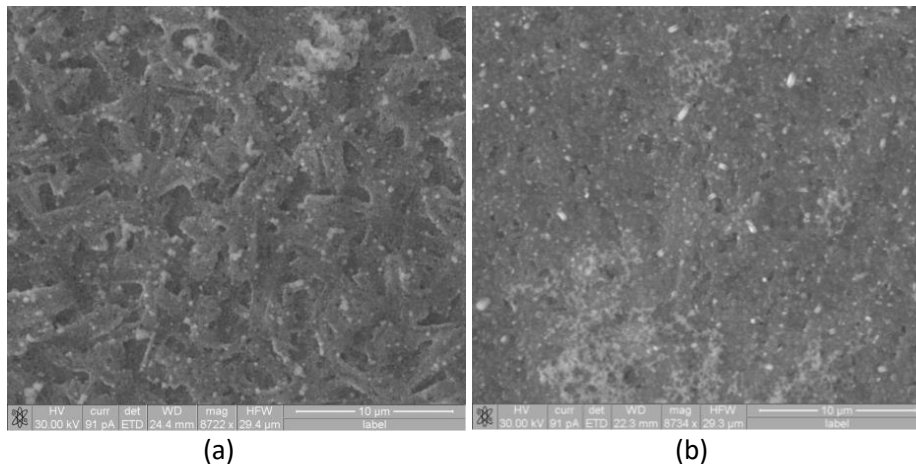


Figura 12. Immagini SEM della perovskite depositata su vetro/FTO con (a) lavaggio in IPA oppure (b) lavaggio in IPA e dopo pentano.

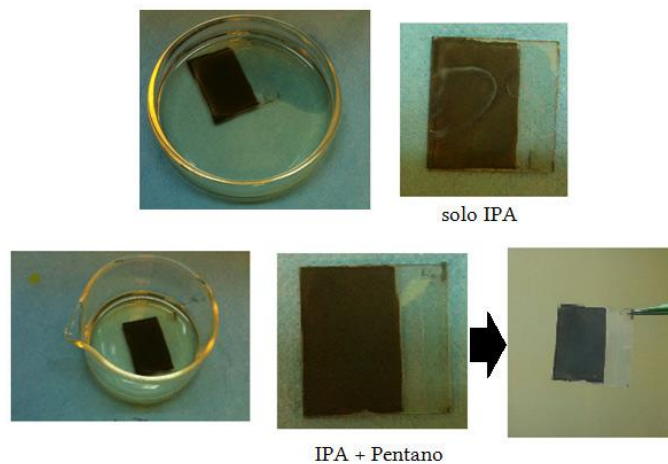


Figura 13. Foto digitali di campioni sottoposti a differenti lavaggi.  
 –sopra: lavaggio in IPA, -sotto: lavaggio in IPA e poi in Pentano

Una volta definito il processo di asciugatura, che ha permesso come visto l'ottenimento di film di perovskite uniformi, l'attività è proseguita analizzando gli spettri del coefficiente di assorbimento e di diffrazione XRD acquisiti sui film di perovskiti depositati su vetro (fig. 14) per controllare le proprietà ottiche e strutturali del nostro materiale. Le proprietà strutturali sono state studiate utilizzando il diffrattometro Philips X'Pert MPD, mentre gli spettri di coefficiente di assorbimento sono stati acquisiti dalle misure di riflettanza e trasmittanza tramite spettrofotometro Perkin Elmer. Due tipologie di campioni sono stati analizzati: *layer A*, realizzato utilizzando una velocità di spinning pari a 4000 rpm e un tempo di dipping di 3 h e il *layer B*, con la stessa velocità ma con 30 sec come tempo di dipping. Le misure XRD (fig. 14a) mostrano picchi di diffrazione (110), (220) e (331) di CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> che confermano la formazione della fase perovskitica. La presenza del picco a 12.75° indica che tracce di PbI<sub>2</sub> rimangono nei due campioni anche se in quantità minore nel *layer A* rispetto al *layer B*. Corrispondentemente i picchi della perovskite (110), (220) e (331)

sono più pronunciati nel *layer A*. Questo era atteso in quanto il tempo di dipping nel *layer A* è molto maggiore che nel *layer B* consentendo una perfetta formazione della fase perovskitica. Anche gli spettri del coefficiente di assorbimento (fig. 14b) confermano che la perovskite è completamente formata nel *layer A*. La posizione spettrale della soglia di assorbimento è leggermente sopra a 1.5eV (bandgap della perovskite), mentre nel *layer B* è evidente un altro gradino attorno ai 2.3eV che corrisponde alla bandgap del  $\text{PbI}_2$  [20].

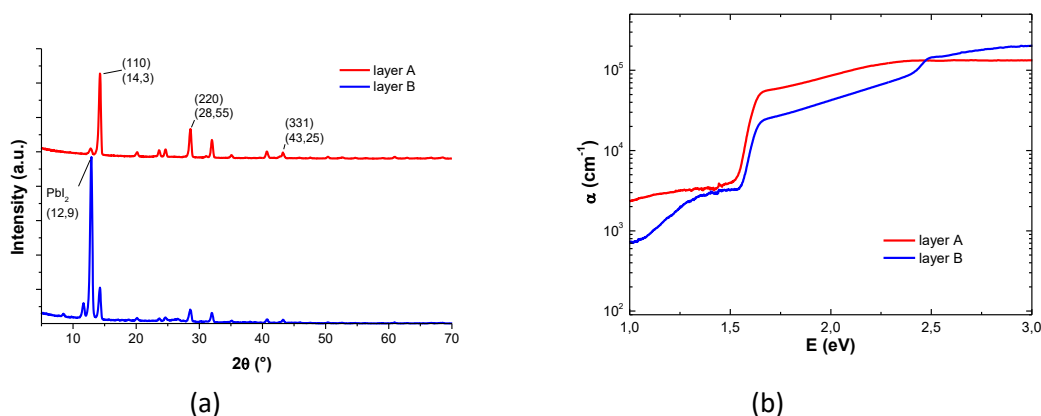


Figura 14. (a) misure XRD e (b) spettri del coefficiente di assorbimento per i campioni realizzati con la stessa velocità di spinning, 4000 rpm, e diverso tempo di dipping, chiamati *layer A* (3h dipping) e *layer B* (30sec dipping)

Un'altra indagine, prima della realizzazione dei dispositivi finali, è stata condotta analizzando la morfologia della perovskite su diversi substrati planari per verificare se la natura del substrato potesse influenzare la crescita dei film di perovskite. I substrati, in fig. 15, sono: vetro/FTO (Fig. 15a), vetro/FTO/ $\text{cTiO}_2$  (fig. 15b) e vetro/FTO/ $\text{ZnO:Al}$  (Fig. 15c). Sono state usate le stesse condizioni di velocità e tempo di dipping (4000 rpm e 30 sec). Sono evidenti cristallini di perovskite più piccoli sul substrato di vetro/FTO rispetto alla perovskite cresciuta sugli altri due substrati mostrando quindi come la morfologia della perovskite cambia se si utilizzando diversi substrati di partenza.

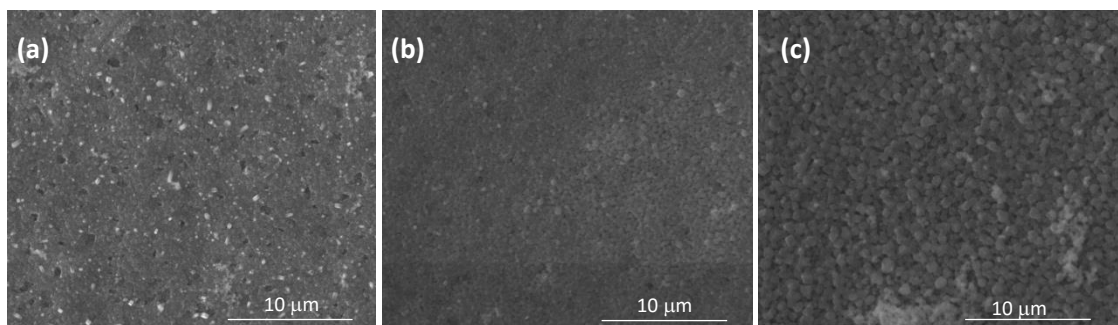


Figure 15. Immagini FIB della perovskite depositata a 4000 rpm con un tempo di dipping pari a 30sec su substrati differenti: (a) vetro/FTO, (b) vetro/FTO/ $\text{cTiO}_2$  e (c) vetro/FTO/ $\text{ZnO:Al}$

Altri film, invece, sono stati realizzati fissando il substrato, ma modificando la velocità di spinning oppure il tempo di dipping. In figura 16 sono mostrate le immagini, acquisite tramite il fascio ionico FIB, di film di perovskiti su substrati mesoporosi a diverse velocità di spinning e di dipping. Confrontando le immagini della fig. 16a e della fig. 16b non si nota alcuna sostanziale differenza nella morfologia del film di perovskite anche se le velocità di spinning sono differenti, 4000 rpm (fig. 16a) e 2000 rpm (fig. 16b), mentre il tempo di dipping è fissato a 30sec. Paragonando invece le fig. 16b e fig. 16c, è evidente un film più disomogeneo quando la velocità di spinning è fissata a 2000 rpm mentre il tempo di dipping varia, 30 sec (fig. 16b) oppure 2h (fig. 16c). Questa disuniformità superficiale si rispecchia anche nel funzionamento del dispositivo

in quanto è stato dimostrato che lunghi tempi di dipping dissolvono lo strato di perovskite influenzando negativamente le prestazioni delle celle realizzate su substrati mesoporosi [21].

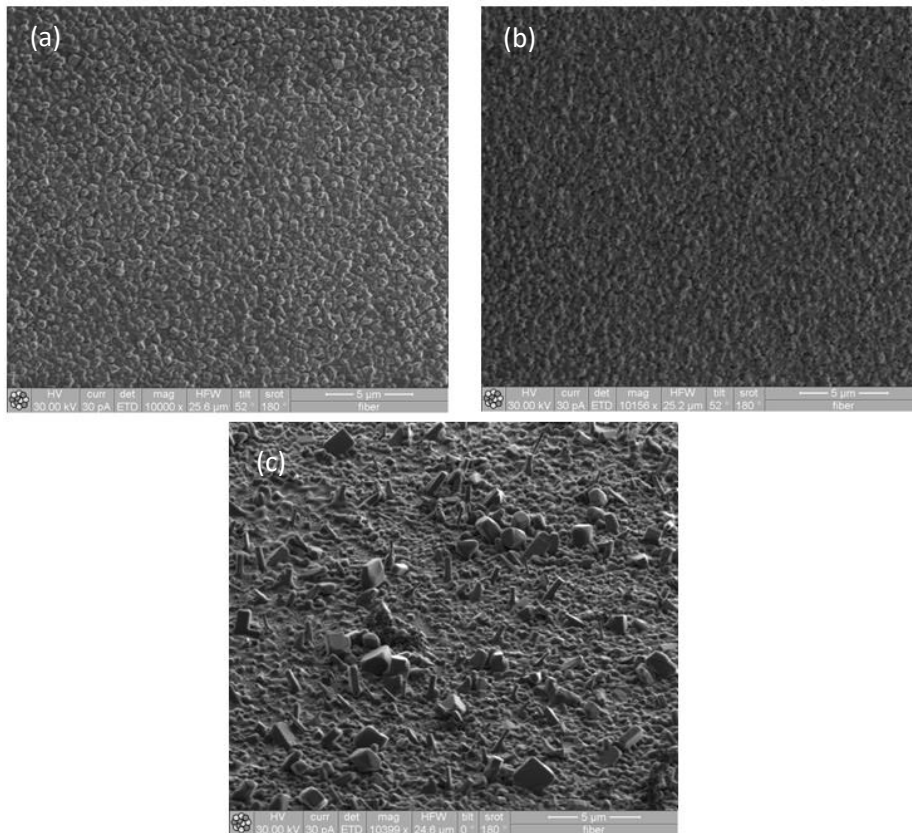


Figura 15. Immagini FIB della perovskite depositata su substrati mesoporosi (vetro/FTO/cTiO<sub>2</sub>/mTiO<sub>2</sub>): (a) 4000 rpm e 30 s di dipping (b) 2000 rpm e 30 s di dipping, (c) 2000 rpm e 2 h di dipping

La stessa indagine è stata fatta utilizzando come substrati di partenza quelli planari (fig. 16). E' più evidente la dipendenza della morfologia dalla velocità di spinning. La perovskite in questo caso presenta dei grani a faccia cubica per i campioni realizzati ad alta velocità (4000 rpm fig. 16a), mentre a bassa velocità (2000 rpm) i grani appaiono più arrotondati e smussati (Fig. 16b) fissando il tempo di dipping a 30 sec.

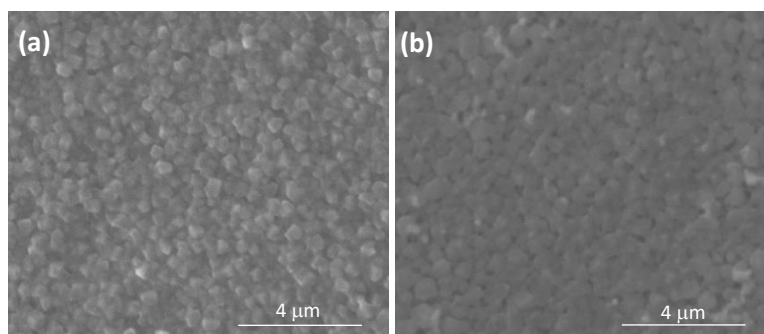


Figure 16. Immagini FIB del ricoprimento superficiale del film di perovskite su substrato planare vetro/FTO/cTiO<sub>2</sub> a velocità differenti (a) 4000 rpm e (b) 2000 rpm ma stesso tempo di dipping, 30sec.

In fig. 17 invece sono mostrate le perovskiti sul substrati planari vetro/FTO/ZnO:Al ottenute fissando la velocità a 4000 rpm ma cambiando il tempo di dipping. La perovskite presenta grani molto più grandi con l'aumento del tempo di dipping, portando ad una copertura migliore della superficie e ad una completa conversione in perovskite quando i substrati sono planari (fig. 17), dato confermato anche dalle analisi XRD, mostrate in fig.14a.

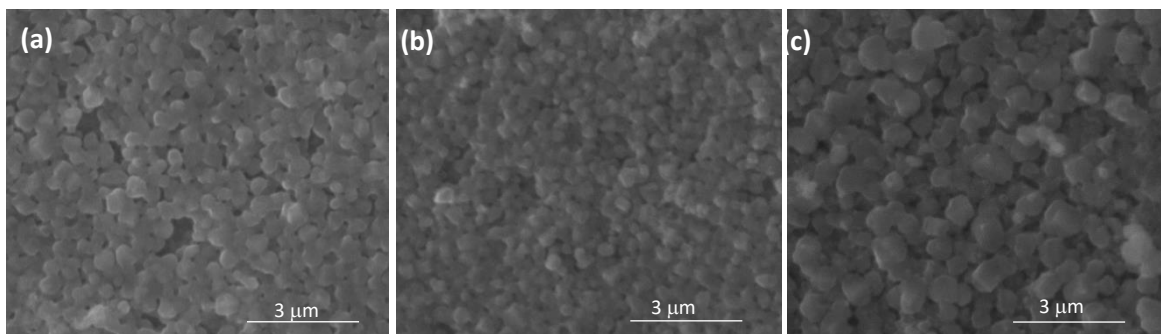


Figure 17. Immagini FIB del ricoprimento superficiale del film di  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  su vetro/FTO/ZnO:Al a 4000 rpm utilizzando un tempo di dipping pari a (a) 20sec, (b) 20min e (c) 3h

Il FIB è stato usato oltre che come strumento per acquisire immagini della superficie anche per valutare lo spessore dei film di perovskite depositi. Il FIB lavora con ioni di gallio accelerati, a 30keV, sulla superficie del campione da analizzare. Tali ioni urtano contro il campione e rimuovono atomi dalla superficie. I campioni sono messi su uno stage perpendicolare alla colonna ionica ( $52^\circ$  tilt). Prima di realizzare le *cross section*, uno strato di Platino (Pt) viene depositato tramite un iniettore di gas organometallico inserito sempre nel FIB. Subito sotto la striscia di platino, una sezione del dispositivo è realizzata utilizzando il fascio di ioni con una corrente di 50pA che definisce la dimensione del fascio. Abbassando la corrente, e conseguentemente la dimensione del fascio, è possibile rimuovere eventuale materiale depositato sulla superficie della parete scavata e quindi acquisire immagini tiltando lo stage a  $0^\circ$ . In Fig. 18 sono riportate le sezioni dei campioni a base di perovskite su substrato mesoporoso ultrasottile (300 nm). La perovskite si infila nei pori di  $\text{TiO}_2$  e l'eccesso di materiale (*overlayer*) si deposita sopra lo *scaffolding* del  $\text{TiO}_2$ . In particolare nelle figure 18a e 18b si può confrontare lo spessore dell'*overlayer* di perovskite ottenuto utilizzando lo stesso tempo di dipping, pari a 30 sec, ma con due diverse velocità di spinning (2000 rpm fig. 18a e 4000 rpm fig. 18b). Lo spessore della perovskite che si deposita sopra lo strato mesoporoso è circa 200nm a 2000 rpm, mentre è 470 nm quando si utilizza 4000 rpm. Lo spessore minore dell'*overlayer* a bassa velocità di spinning probabilmente è dovuto al fatto che in questo caso la velocità permette una maggiore infiltrazione della perovskite nello strato mesoporoso. Quest'analisi ha consentito quindi di fissare a 2000 rpm la velocità di spinning per la realizzazione delle celle con *scaffolding* mesoporoso. In questo modo si è avuto un migliore riempimento della perovskite nello strato mesoporoso e un ridotto spessore di overlayer tali da consentire da una parte una migliore raccolta di cariche a seguito dell'assorbimento della luce incidente e dall'altra un efficace trasporto di lacune al contatto metallico depositato sulla perovskite stessa nella configurazione HTM-free che andremo a discutere nel paragrafo successivo.

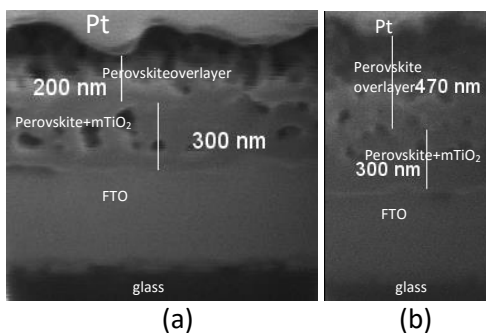


Figura 18. Sezioni, realizzate tramite FIB, di campioni con film di perovskite su substrato ultrasottile mesoporoso, 300nm: a) perovskite ottenuta con 2000 rpm e 30 sec di dipping oppure c) 4000 rpm e 30sec di dipping.



### 2.2.1 Caratterizzazione delle celle con architettura HTM-free

I dispositivi sono ultimati depositando il back-contact di oro direttamente sulla perovskite, per ottenere dispositivi HTM-free usando quindi la perovskite sia come assorbitore che come trasportatore di lacune. L'architettura di cella utilizzata sui substrati con *scaffolding* mesoporoso è mostrata in figura 19. Nel caso dei dispositivi su substrati planari, ovviamente, lo strato di *scaffolding* mesoporoso non è previsto.

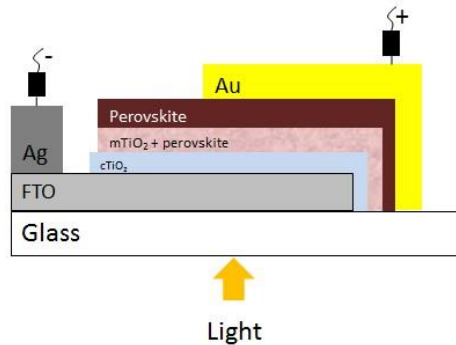


Figure 19. tipica architettura del dispositivo HTM-free (vetro/FTO/c-TiO<sub>2</sub>/mTiO<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> /Au dove cTiO<sub>2</sub> è lo strato compatto (blocking) poi c'è lo strato mesoporoso di TiO<sub>2</sub> e infine la perovskite che riempie i pori dello scaffolding e poi crea un overlayer di sola perovskite.

Le caratterizzazioni delle celle sono state fatte con misure densità di corrente-tensione (J-V) sotto illuminazione con un simulatore WACOM a doppia lampada in condizioni standard (25°C, AM 1.5g, 1000 W/m<sup>2</sup>) applicando una maschera con apertura 0.04 cm<sup>2</sup>. Le misure di efficienza quantica esterna (EQE) sono acquisite con un setup commerciale Bentham PVE300.

I dispositivi caratterizzati sono basati su perovskite depositata su TiO<sub>2</sub> compatto (vetro/FTO/cTiO<sub>2</sub>) oppure su mesoporoso TiO<sub>2</sub> (vetro/FTO/cTiO<sub>2</sub>/mTiO<sub>2</sub>) di diverso spessore, 600nm oppure 300nm. In figura 20a sono mostrati gli spettri EQE registrati per i dispositivi con perovskite depositata su mesoporoso mTiO<sub>2</sub> sottile (thin mTiO<sub>2</sub>) oppure ultrasottile (ultrathin mTiO<sub>2</sub>). Le condizioni di preparazione sono state fissate, a seguito dei risultati dei precedenti paragrafi, a 2000 rpm come velocità di spinning e 30 sec come tempo di dipping. In figura 20b sono mostrati gli spettri EQE dei dispositivi realizzati su vetro/FTO/cTiO<sub>2</sub> con perovskite depositata a 4000 rpm e diverso tempo di dipping 3h oppure 30sec. E' evidente una migliore risposta quando è usato lo *scaffolding* mesoporoso (fig. 20a). Corrispondentemente una migliore EQE si ha con i substrati thin mTiO<sub>2</sub>.

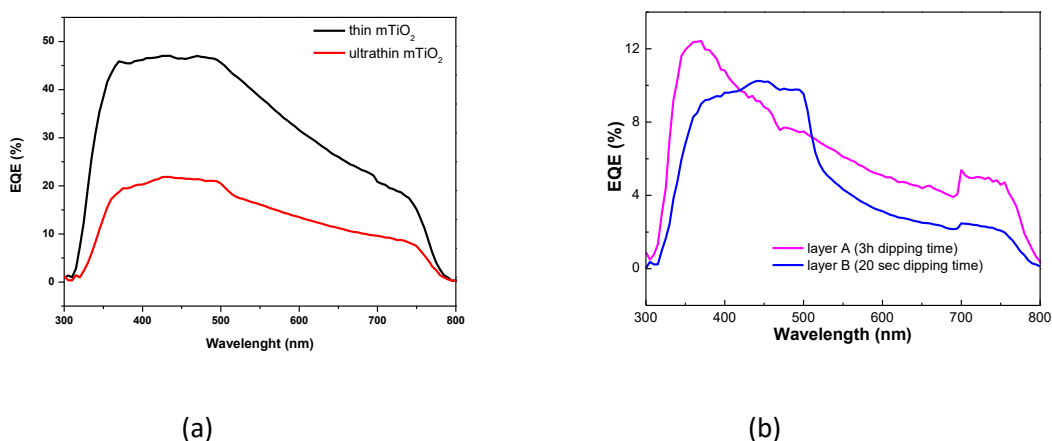


Figura 20: spettri EQE dei dispositivi realizzati su substrati (a) vetro/FTO/cTiO<sub>2</sub>/mTiO<sub>2</sub> sottile (thin) e ultrasottile (ultrathin) e su substrati (b) vetro/FTO/cTiO<sub>2</sub>

In figura 21 sono riportati i dati delle curve densità di corrente-tensione (J-V). Anche in questo caso le migliori curve sono quelle per i dispositivi realizzati su TiO<sub>2</sub> mesoporoso. I risultati sui substrati planari cTiO<sub>2</sub> sono al momento utili a comprendere che è possibile realizzare dispositivi HTM-free su cTiO<sub>2</sub>, ma i bassi valori di corrente di corto circuito, di fill factor sono dovuti all'assenza dello strato HTM e allo spessore troppo elevato della perovskite che diventano un problema rilevante nei dispositivi planari rispetto a quelli mesoporosi [8, 11].

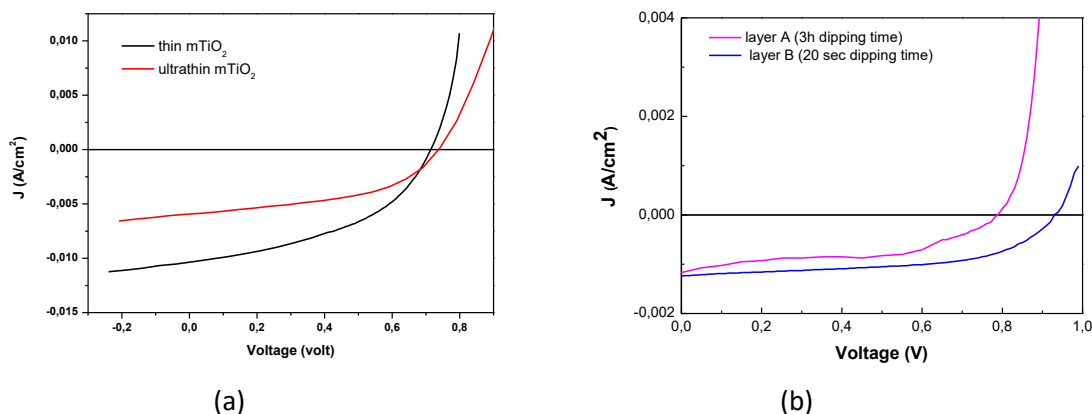


Figura 21. Curve J-V dei dispositivi (a) su substrati vetro/FTO/cTiO<sub>2</sub>/mTiO<sub>2</sub> sottile (thin) e ultrasottile (ultrathin) e (b) su substrati vetro/FTO/cTiO<sub>2</sub>

I parametri dei dispositivi su substrati vetro/FTO/cTiO<sub>2</sub>/mTiO<sub>2</sub> sottile e ultrasottile sono riportati in tabella I.

Tabella I: parametri delle celle realizzate con *scaffolding* mesoporoso estratti dalle curve J-V della fig. 21a: efficienza di conversione di potenza (PCE), fill factor (FF), tensione di circuito aperto (V<sub>oc</sub>) e densità di corrente di corto circuito (J<sub>sc</sub>)

	thin mTiO <sub>2</sub>	ultrathin mTiO <sub>2</sub>
<b>PCE(%)</b>	3.4	2.2
<b>FF(%)</b>	44.9	48.9
<b>J<sub>sc</sub>(mA/cm<sup>2</sup>)</b>	10.4	5.9
<b>V<sub>oc</sub>(mV)</b>	715	735

Le V<sub>oc</sub> sono confrontabili con quelle riportate in letteratura per dispositivi HTM-free [11, paper pvsec], ma le efficienze sono più basse a causa dei bassi valori di FF e J<sub>sc</sub>. Per aumentare tali valori sarà necessario variare lo spessore dello *scaffolding* mesoporoso così come quello del blocking compatto cTiO<sub>2</sub> [8, 10] per poterlo adattare alle proprietà della nostra perovskite. Inoltre sarà necessario anche comprendere l'influenza sulle prestazioni dell'impregnazione della perovskite sul mesoporoso così come dello strato overlayer di sola perovskite. I valori della V<sub>oc</sub>, in linea con i dati in letteratura, potrebbero indicare che l'umidità non cambia in maniera rilevante le proprietà del materiale, altrimenti se ci fosse stato un effetto, il valore della V<sub>oc</sub> sarebbe aumentato enormemente per la formazione dei composti idrati che, come detto nei paragrafi precedenti, hanno una più grande band gap. Ciò potrebbe essere dovuto alla variazione del metodo di lavaggio, in cui è stato inserito un solvente a basso punto di ebollizione che consentendo una rapida asciugatura permette una maggiore stabilizzazione del materiale e una scarsa influenza da parte delle condizioni critiche di umidità. A conferma di ciò in figura 22 vengono confrontati gli spettri EQE di un campione appena fatto e dopo una settimana. E' evidente che, contrariamente da quanto atteso, la risposta è molto stabile confermando l'importanza del metodo di lavaggio/asciugatura in condizioni di elevata umidità e nella configurazione HTM-free.

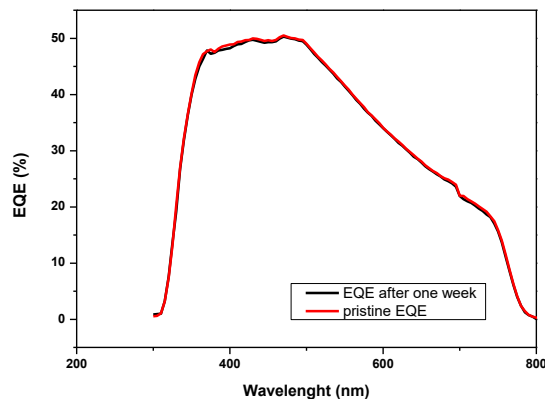


Figura 22. Spettri EQE di celle a distanza di una settimana

Tale attività ha portato alla presentazione di tre poster e due articoli su proceedings nell'anno 2015 [22-24].

### 2.3 Seconda parte dell'attività sperimentale: Realizzazione di uno strato di $TiO_x$ a bassa temperatura (LT) da utilizzare come trasportatore di elettroni in celle a base di perovskite.

L'attività di ricerca ha riguardato lo sviluppo di celle fotovoltaiche a base di perovskite mettendo a punto uno strato trasportatore di elettroni ( $TiO_x$ ) tramite una procedura semplificata da soluzione ed utilizzando solo step di processi a bassa temperatura (<200°C) in modo da avere un materiale compatibile con l'utilizzo di tecnologie di stampa roll-to-roll. La struttura dei dispositivi realizzati è del tipo: vetro/ITO/ $TiO_x$ /PK/Spiro-OMeTAD/Au, come riportato in Figura 23.

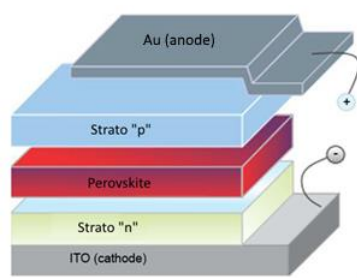


Figura 23: Struttura della cella a Perovskite utilizzata.

Il processo di realizzazione messo a punto può essere schematizzato come segue:

- 1) Definizione del contatto frontale (patterning dell'ITO depositato su vetro)
- 2) Sintesi e deposizione dello strato "n" ( $TiO_x$  ricoperto da un layer di PCBM)
- 3) Sintesi e deposizione dello strato di Perovskite
- 4) Deposizione dello strato "p" (Spiro-OMeTAD)
- 5) Deposizione contatto posteriore (Au)

Tutti gli step sono stati condotti all'aria in condizioni di umidità ambiente in quanto test preliminari condotti svolgendo i passi del processo in glove-box (con contenuto di umidità e ossigeno inferiori ad 1 ppm) hanno dato scarsi risultati.

In particolare, lo strato di  $\text{TiO}_x$  messo a punto, è stato realizzato depositando tramite spin coating una soluzione di isopropossido di titanio(IV) in 2-metossietanolo su substrati vetro/ITO precedentemente patternati. I film così ottenuti sono stati annilati a  $200^\circ\text{C}$  per 60' in aria, ottenendo un film di  $\text{TiO}_x$  ( $\text{TiO}_x\text{-LT}$ ) compatto con uno spessore di circa 80 nm. Le proprietà ottiche di tale materiale vengono riportate in Figura 24.  $\text{TiO}_x\text{-LT}$  presenta una buona trasparenza con valori di trasmittanza di circa  $\sim 80\%$  al di sopra di 450 nm, mentre raggiunge il 90% intorno ai 400 nm. Occorre precisare che strati di  $\text{TiO}_x\text{-LT}$  con spessore inferiore, risultano avere proprietà ottiche migliori in termini di trasmittanza ma non sono "resistenti" alle successive manipolazioni (in pratica, si "bucano" a seguito di deposizione dello strato di perovskite).

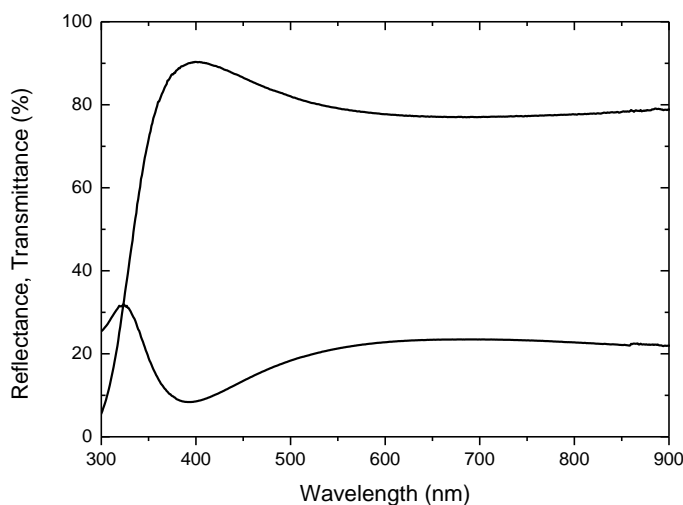


Figura 24: Trasmittanza e riflettanza di  $\text{TiO}_x\text{-LT}$  (80 nm) deposto su substrati di vetro.

Lo strato "n" in fine viene completato deponendo per spin coating un sottile strato di PCBM a partire da una soluzione contenente il fullerene in clorobenzene.

La perovskite ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ) è stata sintetizzata tramite procedura a singolo step mescolando lo ioduro di metilammonio e lo ioduro di piombo in un rapporto  $\text{PbI}_2/\text{MAI}=0.85$  in N,N-dimetilformamide. La miscela viene tenuta in agitazione a  $60^\circ\text{C}$  per circa 12 h in aria. Successivamente, lo strato di perovskite viene deposto sui substrati vetro/ITO/ $\text{TiO}_x$ /PCBM per spin coating ed annilati a  $90^\circ\text{C}$  per 30'. Il processo di annealing è indispensabile per il completamento della reazione di sintesi della perovskite. Infatti, da prove preliminari, si è trovato che occorre ottimizzare temperatura e tempo di annealing in modo da avere la completa conversione dei reagenti in perovskite. Temperature o tempi minori, non consentono la completa reazione, mentre valori maggiori portano alla decomposizione della perovskite stessa. Visivamente questo processo è evidenziato da un drastico viraggio del colore dello strato depositato. Infatti i film dopo la deposizione hanno una colorazione gialla per poi imbrunire velocemente al nero dopo pochi secondi (ma il tempo è funzione della temperatura) per effetto del riscaldamento. In Figura 25, viene riportato l'assorbimento di uno strato di perovskite (240 nm) depositato su un substrato di vetro/ $\text{TiO}_x\text{-LT}$ .

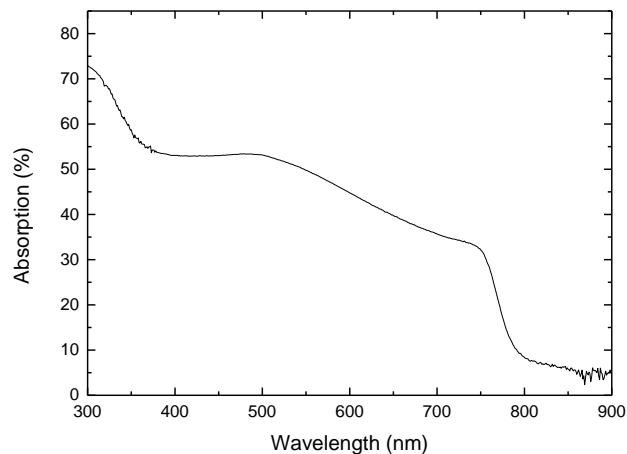


Figura 25: Assorbimento di uno strato di Perovskite depositato su substrato di vetro/TiO<sub>x</sub>.

Successivamente il dispositivo è stato completato con uno strato di Spiro-OMeTAD, che ha lo scopo di fungere da trasportatore di lacune, ed un contatto posteriore di Oro.

### 2.3.1 Caratterizzazione delle celle a base di Perovskite con TiO<sub>x</sub>-LT.

Le celle fotovoltaiche realizzate sono state caratterizzate tramite caratteristica IV sotto luce simulata (spettro AM 1.5 G, 100 mW/cm<sup>2</sup>). In figura 4 viene riportata la caratteristica IV della migliore cella realizzata. L'efficienza di conversione risulta essere 6.5% (FF = 43 %, J<sub>sc</sub> = 16.5 mA/cm<sup>2</sup>, V<sub>oc</sub> = 909 mV).

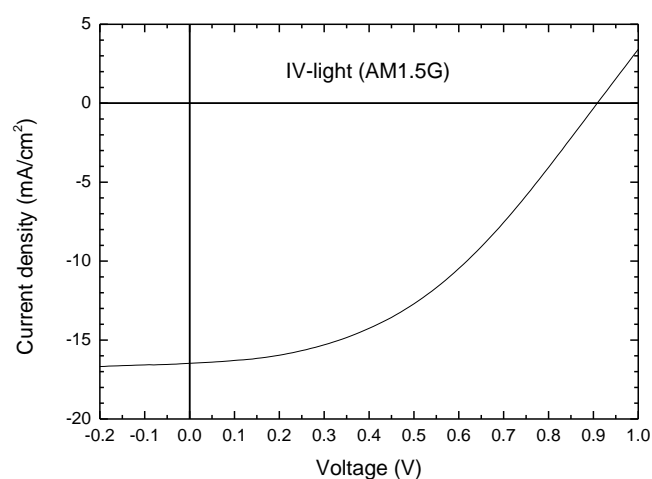


Figura 4: Caratteristica IV-light (AM1.5G) della migliore cella a base di Perovskite realizzata.

### 3 Conclusioni

L'attività ha riguardato lo sviluppo di celle a base di perovskiti. Preliminarmente si è condotto uno studio sullo stato dell'arte, per poi realizzare la perovskite e caratterizzarla strutturalmente, morfologicamente e otticamente. L'attività è proseguita realizzando diverse celle: la prima tipologia di cella è stata realizzata depositando la perovskite, in ambiente con umidità al di sopra del 60%, su diversi substrati commerciali di vetro ricoperti con strati planari o mesoporosi di biossido di titanio. L'architettura scelta per la cella finale, non prevedendo il materiale che funzioni da trasportatore di lacune (hole transport material, HTM), è chiamata HTM-free. In questo tipo di cella la stessa perovskite ha avuto il doppio ruolo di assorbitore di cariche e allo stesso tempo di trasportatore di lacune verso il contatto metallico deposto direttamente sulla perovskite. Nella seconda parte dell'attività, la perovskite è stata depositata su substrati di vetro ricoperti di ITO sui quali è stato realizzato uno strato di  $\text{TiO}_x$  (electron transport material, ETM) utilizzando un processo da soluzione a bassa temperatura (200°C) sviluppato nei nostri laboratori. Sulla migliore cella realizzata è stata misurata un'efficienza pari al 6.5%.

### 4 Riferimenti bibliografici

1. A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, "Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells", *Journal of the American Chemical Society*, 131 (2009), 6050–6051.
2. S. Collavini, S. F. Völker, J. L. Delgado, "Understanding the Outstanding Power Conversion Efficiency of Perovskite-Based Solar Cells" *Angew. Chem. Int. Ed.*, 54 (2015) 9757–9759.
3. Q. Jiang, D. Rebolgar, J. Gong, E. L. Piacentino, C. Zheng, T. Xu\* "Pseudohalide-Induced Moisture Tolerance in Perovskite  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{SCN})_2\text{I}$  Thin Films", *Angewandte Chemie International Edition*, 54 (2015), 7617–7620.
4. J. A. Christians, P. A. Miranda Herrera, P. V. Kamat, "Transformation of the Excited State and Photovoltaic Efficiency of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  Perovskite upon Controlled Exposure to Humidified Air", *J. Am. Chem. Soc.*, 137 (2015), 1530–1538
5. H.-S. Ko, J.-W. Lee, N.-G. Park, "15.76% efficiency perovskite solar cells prepared under high relative humidity: importance of  $\text{PbI}_2$  morphology in two step deposition of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ", *Journal of materials chemistry A*, 3 (2015), 8808-8815
6. P. Luo, Z. Liu, W. Xia, C. Yuan, J. Cheng, Y. Lu, "Uniform, stable and efficient planar-heterojunction perovskite solar cells by facile low-pressure chemical vapor deposition under fully open-air conditions" *Appl. Mater. Interfaces*, 7 (2015), 2708-2714.
7. J. You, Y. Yang, Z. Hong, T. Song, L. Meng, Y. Liu, C. Jiang, H. Zhou, W.-H. Chang, G. Li, "Moisture assisted perovskite film growth for high performance solar cells", *Applied Physics Letters*, 105 (2014), 183902.
8. S. Gamliel, A. Dymshits, S. Aharon, E. Terkieltaub, L. Etgar, "Micrometer sized perovskite crystals in planar hole conductor free solar cells", *J. Phys. Chem. C*, 119 (2015), 19722-19728.
9. P. Qin, S. Tanaka, S. Ito, N. Tetreault, K. Manabe, H. Nishino, M. K. Nazeeruddin, M. Gratzel, "Inorganic hole conductor-based lead halide perovskite solar cells with 12.4% conversion efficiency", *Nature communications*, 5 (2014), 3834.
10. B.-E. Cohen, S. Gamliel, L. Etgar, "Parameters influencing the deposition of methylammonium lead halide iodide in hole conductor free perovskite-based solar cells", *APL materials*, 2 (2014), 081502
11. S. Aharon, S. Gamliel, B.E. Cohen, L. Etgar, "Depletion region effect of highly efficient hole conductor free  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  perovskite solar cells", *Phys. Chem. Chem. Phys.* DOI: 10.1039/c4cp00460d (2014)
12. G.H. Imler, X. Li, B. Xu, G.E. Dobereiner, H.-L. Dai, Y. Rao, B.B. Wayland, "Solid state transformation of the monohydrate ( $\text{CH}_3\text{NH}_3$ ) $\text{PbI}_3(\text{H}_2\text{O})$  to the ( $\text{CH}_3\text{NH}_3$ ) $\text{PbI}_3$  perovskite", *Chem. Comm.*, 51 (2015), 11290-2.

13. A.M.A. Leguy, Y. Hu, M. Campoy-Quiles, M. I. Alonso, O.J. Weber, P. Azarhoosh, M. van Schilfgaarde, M.T. Weller, T. Bein, J. Nelson, P. Docampo, P.R.F. Barnes, "Reversible Hydration of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  in films, single crystals and solar cells", *Chemistry of materials*, 27 (2015), 3397-3407
14. H. Gao, C. Bao, F. Li, T. Yu, J. Yang, W. Zhu, X. Zhou, G. Fu, Z. Zou, "Nucleation and Crystal growth of organic-inorganic lead halide perovskites under different relative humidity", *Applied materials and interfaces*, 7 (2015), 9110-9117.
15. N.-G. Park, "Perovskite solar cells: an emerging photovoltaic technology", *Materials Today*, 18 (2015), 65-72.
16. T.-B. Song, Q. Chen, H. Zhou, C. Jiang, H.-H. Wang, Y. Yang, Y. Liu, J. You, Y. Yang, "Perovskite solar cells: film formation and properties" DOI: 10.1039/c4ta05246c
17. P. Gao, M. Gratzel, M.K. Nazeeruddin, "Organohalide Lead perovskite for photovoltaic applications", *Energy and environmental Science*, 7 (2014) DOI: 10.1039/C4EE00942H
18. M. Gratzel, "The light and the shade of perovskite solar cells", *Nature Materials*, 13 (2014), 838-842
19. C.-W. Chen, S.-Y. Hsiao, C.-Y. Chen, H.-W. Kang, Z.-Y. Huang, H.-W. Lin, "Optical properties of organometal halide perovskite thin films and general device structure design rules for perovskite single and tandem solar cells", *J. Mater. Chem. A*, 3 (2015), 9152-9159
20. S. De Wolf, J. Holovsky, S.J. Moon, P. Löper, B. Niesen, M. Ledinsky, F.J. Haug, J.H. Yum, C. Ballif, "Organometallic Halide Perovskites: Sharp Optical Absorption Edge and Its Relation to Photovoltaic Performance". *J Phys Chem Lett*, 5 (2014), 1035-1039.
21. Y. Wu, A. Islam, X. Yang, C. Qin, J. Liu, K. Zhang, W. Peng, L. Han, "Retarding the crystallization of  $\text{PbI}_2$  for highly reproducible planar-structured perovskite solar cells via sequential deposition", *Energy and environmental science*, 7 (2014), 2934-2938
22. V. La Ferrara, A. De Maria, L. V. Mercaldo, E. Bobeico, A. Dioum, T. Di Luccio, L. Lancellotti, P. Delli Veneri, "Development of homogeneous perovskite films on flat substrates for planar heterojunction solar cells", in *Proceedings of E-MRS Spring Meeting 2015, 11-15 May 2015, Lille (France)*
23. V. La Ferrara, A. De Maria, L. V. Mercaldo, M. Della Noce, Paola Delli Veneri "Characterization of perovskite films for HTM-free solar cells" Poster session, HOPV 15, 10-13 May 2015, Rome (Italy)
24. A. De Maria, V. La Ferrara, L. V. Mercaldo, M. Della Noce, P. Delli Veneri, "HTM-free perovskite based solar cells fabricated under high humidity" in *Proceedings of EU PVSEC 14-18 Sept. 2015, Hamburg, (Germany)*

## 5 Abbreviazioni ed acronimi

HTM	hole transport material (materiale trasportatore di lacune)
HTM-free	senza strato HTM
ETM	electron transport material (materiale trasportatore di elettroni)
FTO	fluorine doped tin oxide (ossido di stagno drogato fluoro)
$\text{TiO}_2$	biossido di titanio
c $\text{TiO}_2$	biossido di titanio compatto oppure blocking
m $\text{TiO}_2$	biossido di titanio mesoporoso oppure <i>scaffolding</i>
$\text{PbI}_2$	ioduro di piombo
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$	ioduro di metilammonio oppure MAI
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	perovskite ad alogenuri di piombo
XRD	diffrazione a raggi X
J-V	curve densità di corrente-tensione
EQE	efficienza quantica esterna
DMF	dimetilformamide
IPA	alcol isopropilico
TCO	ossido trasparente conduttivo

$V_{oc}$	tensione di circuito aperto
$J_{sc}$	densità di corrente di corto circuito
PCE	efficienza di conversione di potenza
FF	fill factor
ZnO:Al	ossido di zinco drogato alluminio
vetro/FTO/ZnO:Al	substrati di vetro con FTO e ZnO:Al
vetro/FTO/cTiO <sub>2</sub>	substrati di vetro con FTO e cTiO <sub>2</sub>
vetro/FTO/cTiO <sub>2</sub> /mTiO <sub>2</sub>	substrati di vetro con FTO, cTiO <sub>2</sub> e mTiO <sub>2</sub>