

## Perovskiti Alogenuriche per Fotovoltaico Eco-Sostenibile ad Alta Efficienza (PALFESAE)

### Partners:

Università degli studi di Cagliari (UNICA)  
Associazione per l'Università del Sulcis-Iglesiente (AUSI)

### Responsabile di progetto:

Prof. Andrea Mura

### Partecipanti:

Prof. Giovanni Bongiovanni, Prof. Francesco Quochi, Prof. Michele Saba, Dott. Francesco Congiu, Dott.ssa Alessandra Lehmann, Dott.ssa Daniela Marongiu, Dott.ssa Cristiana Figus, Dott. Stefano Lai

### Personale a contratto:

Assegnista AUSI

### Abstract:

Le celle solari a base di perovskite sono una delle più promettenti tecnologie che mirano alla produzione di dispositivi fotovoltaici efficienti ed economiche nell'ambito della lotta alla riduzione delle emissioni da combustibili fossili. Efficienze di conversione fotovoltaica (PCE) sino al 23% sono state realizzate su dispositivi a singola giunzione [1] e, cosa anche più importate, sono state realizzate celle tandem su celle commerciali a base di silicio con efficienze superiori al 25% [2]. Una nuova generazione di tecnologie fotovoltaiche con costi significativamente più bassi a parità di potenza di picco e minori costi attualizzati dell'energia [3] potrebbe essere basata su questi dispositivi. Tuttavia uno degli aspetti negativi di questa classe di perovskiti è la presenza del piombo la cui tossicità rappresenta un ostacolo insormontabile per la diffusione su larga scala di dispositivi su di essi basati. Le perovskiti alogenuriche (HaP) hanno formula stechiometrica del tipo  $ABX_3$  dove A è costituito da un catione monovalente (organico od inorganico), B è un catione bivalente (tipicamente piombo) ed X è l'anione alogenuro. Questo progetto intende occuparsi dello sviluppo e preparazione di perovskiti alogenuriche nelle quali il piombo sia sostituito dallo stagno, elemento con lo stesso stato di ossidazione del piombo ma con tossicità inferiore, caratterizzato da un gap (~1.2-1.4 eV) ottimale per l'efficienza di conversione fotovoltaica [4]. Le HaP contenenti stagno sinora realizzate, mostrano elevati valori di vacanza da stagno e basse tensioni di circuito aperto ( $V_{oc}$ ) [4], ed i valori di  $V_{oc}$  osservati e quelli di PCE sono tipicamente connessi con elevati valori della concentrazione di difetti [6]. Di contro, numerosi dati sperimentali riportati in letteratura, indicano la presenza vicino al gap ottico di una intensa fotoluminescenza con resa quantica talvolta superiore al 6% suggerendo di conseguenza la presenza di basse densità di difetti e quindi la possibilità di aumentare la tensione di circuito aperto  $V_{oc}$  [4,6]. È evidente come questi dati dimostrino che la fisica della ricombinazione dei portatori di carica nelle perovskiti alogenuriche a base di stagno non sia totalmente compresa. Progressi in questa direzione richiedono quindi una strategia basata su una più profonda conoscenza dei processi di termalizzazione dei degli stati eccitati dei portatori di carica.

L'obbiettivo principale di questa proposta progettuale è quella di migliorare le prestazioni di celle fotovoltaiche a perovskite a base di stagno. Seguendo la stechiometria suddetta  $ABX_3$ , questo obbiettivo sarà perseguito, mediante:

a) l'utilizzo nel sito A di elementi o composti quali  $Cs^+$ ,  $Rb^+$ , Metilammonio+ (MA+) e Formamidinio+ (FA+), l'utilizzo nel sito B di Sn e piccole concentrazioni di Ge, l'utilizzo nel sito X di elementi quali Br- and Cl-. L'utilizzo ed i rapporti stechiometrici dei differenti cationi ed anioni possono essere sfruttati al fine di aumentare l'energia di formazione dei difetti e quindi diminuirne la densità [6].

b) l'inserimento di strati ultra-sottili, tra i piani di perovskite (HaP) e gli strati funzionalizzati al trasporto degli elettroni (ETL) o delle buche (HTL), che abbiano una azione inibente sui processi di ricombinazione dei portatori di carica all'interfaccia [7].

I valori della PCE dipendono sia i) dalla ricombinazione di carica nello strato di HaP e ii) dalla ricombinazione di carica all'interfaccia HaP/HTL e HaP/ETL. Dalla misura dell'efficienza quantica dell'emissione luminescente (QY), si potrà monitorare lo splitting del livello di Fermi ( $\Delta E_f$ ) dello strato isolato di HaP e quello della singola o doppia etero-giunzione HTL/HaP, HaP/ETL, HTL/HaP/ETL che fanno parte del dispositivo fotovoltaico finale [7]. Lo splitting  $\Delta E_f$  rappresenta un limite superiore per la tensione di circuito

aperto  $V_{oc}$  e una diminuzione del suo valore nella struttura della cella rispetto a quello misurato nello strato isolato di HaP, è una indicazione della presenza di canali veloci di ricombinazione all'interfaccia.

Il raggiungimento dell'obiettivo di questa proposta richiederà l'utilizzo di tutte le nostre competenze nella foto-fisica, nella fabbricazione e caratterizzazione dei nanomateriali. Il piano di sviluppo del progetto è così articolato:

- i) Preparazione e caratterizzazione di film perovskiti senza piombo
- ii) Misura dello splitting del livello di Fermi  $\Delta E_f$ , dei tempi di vita dei portatori e delle lunghezze di diffusione
- iii) Fabbricazione e caratterizzazione dei dispositivi fotovoltaici.

#### **Stato dell'Arte:**

Sin dalle prime ricerche sulle perovskiti alogenuriche, la presenza del piombo nella struttura è sempre stata considerata l'aspetto più negativo di questa promettente tecnologia e molti sforzi sono stati profusi per la sua rimozione. Gli elementi isoelettronici  $s^2p^2$  appartenenti al IV della tavola periodica ( $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Ge}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ) sono gli ovvi candidati per la sostituzione del piombo [8] e per raggiungere lo stato di carica  $2+$  devono mantenere lo stato  $2s$  e perdere allo stesso tempo gli elettroni di tipo  $p$ . Quest'ultima configurazione è più comune negli elementi pesanti quali il piombo dove la contrazione relativistica stabilizza gli orbitali di tipo  $s$ . Conseguentemente il piombo è più stabile nella configurazione  $2+$  mentre gli elementi più leggeri (stagno e germanio) risultano più stabili nella configurazione  $4+$ . La preparazione di perovskiti tipo  $ABX_3$  con  $\text{Sn}^{2+}/\text{Ge}^{2+}$  ha determinato problemi di stabilità strutturale direttamente connessi con lo stato di ossidazione dello stagno e del germanio e la conseguente formazione di difetti reticolari [5]. Le celle fotovoltaiche a base perovskitica prive di piombo più performanti sono state realizzate sostituendo il piombo con lo stagno. Nelle celle a perovskite alogenurica a base di stagno, la bassa energia di formazione delle vacanze da stagno determina un'alta concentrazione di difetti di tipo  $p$  (dell'ordine di  $10^{16}$ - $10^{19}$  per  $\text{cm}^{-3}$ ) e conseguentemente un'importante instabilità strutturale di tipo chimico [5]. Perovskiti alogenuriche a base di stagno ( $\text{Sn-HaP}$ ) sono state utilizzate per la fabbricazione di celle solari sia con architettura diretta ( $n-i-p$ ) che con architettura inversa ( $p-i-n$ ) ed efficienze di conversione PCE attorno al 9% sono state recentemente ottenute nella architettura  $p-i-n$  assieme ad una buona stabilità a lungo termine del dispositivo [5]. Le celle sono state realizzate utilizzando (a) un approccio multidimensionale  $2d/3d$  nel quale le strati sottili  $2d$  di  $\text{Sn-HaP}$  in piccola concentrazione vengono mescolate a  $\text{Sn-HaP}$  tridimensionali (bulk  $3d$ ) o (b) mediante l'ingegnerizzazione di metodologie per il controllo della morfologia mediante l'uso di solventi e additivi, quali il fluoruro di stagno, al fine di ridurre lo stato di ossidazione dello stagno stesso. In entrambi i casi, l'aumento della PCE è stato associato alla diminuita concentrazione dei dopanti e la tensione di circuito aperto  $V_{oc}$  è risultata attorno a 0.50-0.55 eV ben al disotto, quindi, del tipico valore del gap ottico pari a circa 1,38 eV. Dati quest'ultimi che suggeriscono forti rate di ricombinazione non-radioattiva. Tuttavia vi sono vari lavori in letteratura che mostrano come perovskiti a base di stagno siano buoni emettitori nel vicino infrarosso (NIR). Perovskiti quali  $\text{CsSnI}_3$  e  $\text{FASnI}_3$  presentano una efficiente emissione luminosa vicino all'energia del gap ottico [4,5] e la resa quantica di luminescenza nel  $\text{FASnI}_3$  è risultata dell'ordine del 6% a temperatura ambiente ed indipendente dall'intensità di eccitazione [9]. Nei film di perovskiti a base di stagno, la diminuzione attesa nella tensione a circuito aperto dovuta ai processi ricombinazione non radioattiva, e quindi molto piccola e dell'ordine di 70 meV al disotto del limite radioattivo [7], confrontabile quindi col valore misurato nelle migliori celle solari a perovskiti contenenti il piombo. Questa analisi mette in evidenza il ruolo importante delle interfacce tra perovskiti e materiali funzionalizzati al trasporto sia degli elettroni (ETL) che delle buche (HTL) nel determinare le prestazioni finali dei dispositivi su di essi basati.

#### **Metodologia:**

-*Perovskiti a Single-Layer*: Saranno realizzate perovskiti nelle quali il piombo (catione B) sarà sostituito col lo stagno. Per determinare i parametri che stabilizzano il più basso stato di ossidazione dello stagno, si studieranno perovskiti sotto forma di film con cationi misti (A,B) legati a differenti composizioni di alogenuri (X).

-*Architetture a doppia giunzione*: Saranno studiate le eterostrutture alla base delle architetture inverse  $p-i-p$ ,  $p - \delta_p - i - \delta_n - n$  dove  $\delta_p$ ;  $\delta_n$  rappresentano strati ultrasottili atti ad inibire le ricombinazioni all'interfaccia.

-*Screening degli strati sottili e delle eterogiunzioni doppie più performanti*: I meccanismi microscopici di ricombinazione della carica saranno studiati mediante il metodo completamente ottico sviluppato dal nostro gruppo di ricerca [7] e che consente di avere informazioni sulla natura dei processi di ricombinazione (*ideality factor*  $m$ ), di determinare lo splitting  $\Delta E_f$  del livello di Fermi e il *Fill Factor* ( $FF$ ) del semiconduttore in uso (assieme al valore di  $V_{oc}$  e al  $FF$  che possono essere raggiunti dalle celle solari fabbricate a partire dal semiconduttore stesso). Le strutture catione/anione utilizzate per la crescita degli strati sottili con i valori migliori di  $\Delta E_f$  e del  $FF$  saranno utilizzate per le perovskiti per la realizzazione delle doppie eterogiunzioni.

-*Celle Solari*: i dispositivi saranno realizzati con le doppie eterogiunzioni più performanti. I parametri caratteristici delle celle ( $V_{oc}$ ,  $FF$ ,  $m$ , corrente di corto-circuito  $J_{sc}$ ) saranno determinati sperimentalmente. Il confronto coi risultati ottenuti dalle misure ottiche consentiranno di avere informazioni sulle ulteriori perdite introdotte, per esempio, dal trasporto di carica, estrazione e raccolta agli elettrodi.

**Obiettivo Generale:** Aumento dell'efficienza di conversione delle celle solari a perovskite prive di piombo.

**Obiettivi Specifici:**

1. Sintesi e caratterizzazione di soluzioni solide a perovskite 3D prive di piombo:  $ABX_3$ ;  $A=Rb-Cs$  e  $FA_xMA_{1-x}$ ;  $B=Sn_yGe_{1-y}$ ;  $X=I_{3-3z}Br_{3z}$ .
2. Determinazione della lunghezza di diffusione per elettone/buca.
3. Determinazione delle proprietà elettriche di film di perovskite: conducibilità e concentrazione dell'auto drogaggio.
4. Determinazione della composizione catione/alogenuro dei singoli strati con i valori migliori di  $\Delta E_f$ ,  $FF$  e lunghezza di diffusione.
5. Valutare gli strati ultrasottili  $\delta_p$ ;  $\delta_n$  con i migliori valori di  $\Delta E_f$ ,  $FF$  per la realizzazione delle eterogiunzioni doppie ( $p - \delta_p - i - \delta_n - n$ ).
6. Misura della PCE in celle solari realizzate a partire dalle eterogiunzioni doppie più performanti.

**Obiettivi Operativi: workpackages (WP)**

**WP1 Preparazione di strati singoli di perovskite:** metodi di deposizione one-step per spin-coating in atmosfera controllata (glove-box), saranno utilizzati per la fabbricazione dei film. La soluzione di perovskite sarà preparata sciogliendo gli alogenuri metallici  $SnI_2$  e  $GeI_2(Br_2)$  e gli alogenuri organici/inorganici (sito A) in una soluzione mista di dimetilformamide (DMF) e dimetilsolfossido (DMSO). L'utilizzo in soluzione di una piccola quantità di  $SnFe_2$  potrebbe inibire l'ossidazione dello stagno e rendere il materiale più stabile. La qualità del film sarà ottimizzata attraverso la tecnica del *dripping* dell'anti solvente fatta attraverso l'uso di solventi specifici, quali clorobenzene o toluene, durante la deposizione e che ha lo scopo di rallentare la velocità di crescita dei cristalli portando a film più compatti ed omogenei. La quantità relativa dei precursori sarà variata allo scopo di ottenere la qualità e stabilità ottimale dei film ed al fine di ottenere differenti composizioni.

**WP2 Preparazione di eterogiunzioni singole e doppie:** Saranno preparate le seguenti eterogiunzioni Vetro/HTL/perovskite ( $p-i$ ); Vetro/HTL/ $\delta p$ /perovskite ( $p-\delta p-i$ ); Vetro/perovskite/ETL ( $i-n$ ); Vetro/perovskite/ $\delta n$ / ETL ( $i-\delta n-n$ ).

Gli strati trasportatori per le buche HTL saranno di PEDOT:PSS o di  $NiO_x$  mentre quelli per gli elettroni ETL saranno costituiti da  $C_{60}/BCP$  o PCBM; per gli strati ultra sottili  $\delta n$  e  $\delta p$  saranno dapprima utilizzati materiali che sono stati usati con successo come interstrati per la soppressione della ricombinazione di carica in eterogiunzioni di perovskiti alogenuriche [9, 10].

**WP3 Caratterizzazione strutturale, morfologica, ottica ed elettrica:** Tutti i film saranno caratterizzati per mezzo di misure di assorbimento nella regione UV-Visibile e la struttura cristallina sarà determinata per mezzo di diffrazione XRD se possibile anche dopo l'incapsulazione in polimetilmetacrilato (PMMA) o kapton. La morfologia superficiale degli strati sottili, delle eterostrutture e delle celle sarà studiata mediante AFM (Atomic Force Spectroscopy), microscopia SEM (sezioni e superfici) e tramite misura dell'angolo di contatto. Misure di conducibilità elettrica e delle caratteristiche tensione-corrente (C-V) saranno effettuate al fine di misurare la concentrazione e la conducibilità delle buche nel buio [7].

**WP4 Spettroscopia ottica:** Sarà utilizzata una tecnica completamente ottica per la determinazione  $m$ ,  $\Delta E_f$  e del  $FF$  [9].  $\Delta E_f$  sarà determinato mediante misure di assorbimento ottico e della resa quantica per luminescenza (media o risolta spazialmente). Il fattore di idealità  $m$  ed il fattore di riempimento  $FF$  verranno misurati da misure dell'emissione luminescente in funzione dell'intensità dell'eccitazione (si veda la figura 1). Le misure suddette verranno eseguite sia sui singoli strati che sulle eterogiunzioni singole e doppie allo scopo di determinare la natura del processo di annichilazione degli elettroni/buche (radiativi, Shockley-Read-Hall, Auger ect.) ma anche con quello di distinguere tra i processi ricombinazione di bulk e di interfaccia. Informazioni ottenute mediante spettroscopia risolta in tempo e di assorbimento differenziale (pump and probe) al femtosecondo andranno ad integrare queste ultime informazioni. L'uso combinato di queste tecniche sperimentali daranno una visione più completa del scenario ottenuto mediante misure in continua. Le lunghezze di diffusione degli elettroni e delle buche in strati sottili di perovskite opportunamente contattata per la loro raccolta, saranno determinate mediante misure di spettroscopia transiente [11].

**WPS Fabbricazione e caratterizzazione dei dispositivi:** I dispositivi saranno realizzati in atmosfera controllata di azoto (Glove-Box) per evitare ossidazione dei metalli e secondo l'architettura ITO/PEDOT:PSS o NiO<sub>x</sub>/eterogiunzione a perovskite/C<sub>60</sub>/BPC o PCBM. Gli elettrodi saranno realizzati in argento o alluminio. Tutti gli stati dei dispositivi fotovoltaici saranno realizzati mediante spin coating o per evaporazione e la loro dimensione tipica sarà dell'ordine di 0,1 cm<sup>2</sup>. I parametri caratteristici delle celle solari ( $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$  ed il  $FF$ ) saranno determinati con misure elettriche a 4 punti e sotto irraggiamento solare standard (AM1.5) e maschera laterale al fine di evitare contributi spuri provenienti all'area esterna al dispositivo.

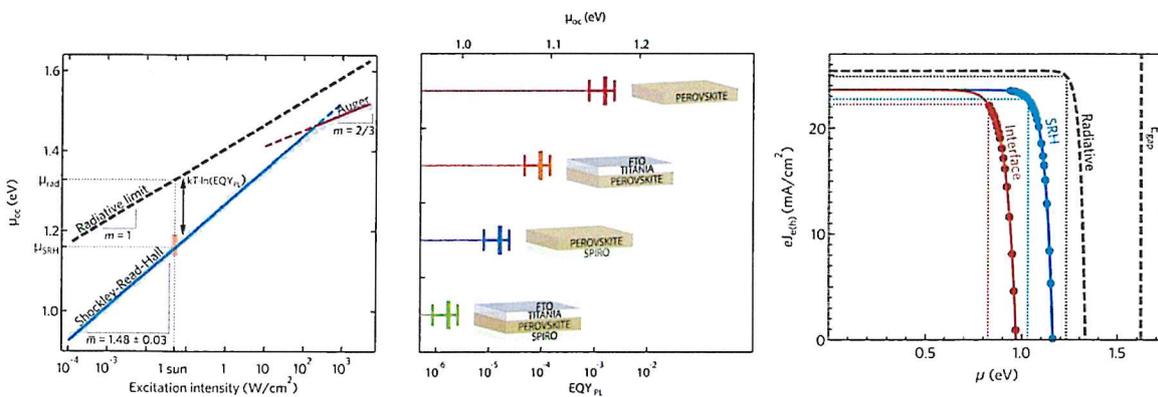


Fig. 1. Left panel. Fermi level splitting  $\Delta E_f = \mu_{sc}$  as a function of the excitation light intensity in a single perovskite layer (MAPbI<sub>3</sub>). The slope of the curve provides the ideality factor  $m$ .  $\Delta E_f$  and  $m$  were measured optically. Central panel.  $\Delta E_f$  in single perovskite layer, in single and double heterojunctions. Right panel. Charge current density as a function of the free energy. Solid lines represent the electron/hole current  $J(\Delta E_f) = J_{sun} - J_{rec}$ , where  $J_{sun}$  is the excitation current at one sun,  $J_{rec}$  is the recombination current (optically measured). **Dalla Referenza Mura et al.[9].**

#### Articolazione del progetto e partecipanti:

Le competenze e responsabilità saranno così suddivise tra i partecipanti al progetto di ricerca:

Preparazione film sottili: D. Marongiu, S. Lai, C. Figus, A. Mura, G. Bongiovanni

- Caratterizzazione dei Materiali

Spettrofotometria: A. Mura, **Assegnista (AUSI)**

XRD, AFM, TEM, SEM: D. Marongiu, F. Congiu, C. Figus, **Assegnista (AUSI)**

Microscopia Confocale: A. Mura

Misure elettriche Capacità-Tensione: F. Congiu

- Spettroscopia Ottica:

Fotoluminescenza in continua e risolta in tempo, assorbimento transiente: A. Mura, V. Sarritzu, G. Bongiovanni,

Resa quantica per luminescenza (sfera integratrice, **Quantaaurus AUSI**), microscopia confocale risolta spazialmente: A. Mura, V. Sarritzu, G. Bongiovanni, **Assegnista (AUSI)**

- Celle Fotovoltaiche:

**Articolazione temporale (Gantt chart):**

Le milestones per ciascuna attività del progetto sono indicate con il numero del corrispondente pacchetto di attività (WP) seguito da un numero sequenziale:

Entro 12 mesi:

M1.1: Definizione dei protocolli di crescita dei film di perovskiti di stagno con cationi/anioni misti.

M3.1: Misura delle proprietà strutturali, morfologiche ed elettriche di perovskiti senza piombo.

M4.1: Misura di  $\Delta E_f$ ,  $m$  e  $FF$  e dei tempi di vita degli stati eccitati in film singoli di perovskite.

Entro 21 mesi:

M2.1: Definizione dei protocolli per la crescita film costituiti da eterostrutture doppie e single

M3.2: Misura delle proprietà strutturali e morfologiche di film a singola e doppia eterogiunzioni.

M4.2: Misura ottica di  $\Delta E_f$ ,  $m$  e  $FF$  e dei tempi di vita degli stati eccitati in singole e doppie eterogiunzioni

Entro 24 mesi:

M4.3: Misura ottica di  $\Delta E_f$ ,  $m$  e  $FF$  in celle solari a perovskite prive di piombo

M5.1: Misura delle caratteristiche tensione-corrente (IV) e della PCE di dispositivi fotovoltaici di piccolo area fabbricati mediante eterogiunzioni doppie aventi caratteristiche e performance migliori tra quelle realizzate.

Diagramma di Gantt		Mese	3	6	9	12	15	18	21	24
	Attività									
WP1	Preparazione di perovskiti a singolo strato		■	■	■	M1.1				
WP2	Preparazione di eterogiunzioni singole e doppie			■	■	■	■	■	M2.1	
WP3	Caratterizzazione strutturale, morfologica ed elettrica		■	■	■	M3.1	■	■	M3.2	■
WP4	Spettroscopia ottica			■	■	M4.1		■	M2.2	M4.3
WP5	Fabbricazione e caratterizzazione dei dispositivi						■	■	■	M5.1

**Facilities disponibili per il raggiungimento degli obiettivi:**

- Glove boxes, dip coater, spin coater in atmosfera controllata (UNICA , **AUSI**)
- Plasma asher(UNICA)
- Evaporatore per metalli , in glove box per atmosfera a bassissimo contenuto di ossigeno ed acqua(UNICA)
- Microscopio Ottico confocale (UNICA)
- Microscopio a forza atomica (UNICA)
- Apparato per la misura degli angoli di contatto (UNICA)
- Microscopio Elettronico a Scansione SEM (UNICA)
- Microscopio Elettronico a Trasmissione TEM (UNICA)
- Diffratometro per polveri e film sottili (UNICA,**AUSI**)
- Spettrometro UV-Vis (UNICA,**AUSI**)
- Spettrofotometro FTIR (UNICA,**AUSI**)
- LCR (UNICA )
- Quantum Design PPMS ( caratteristiche IV e effetto Hall) (UNICA )
- Set-up per misure di I-V sotto illuminazione AM 1.5 G. (UNICA )
- Apparati per la misura del efficienza quantica di luminescenza QY (UNICA,**AUSI**)
- Microscopio ottico confocale per la misura risolta spazialmente della efficienza quantica (UNICA)
- 3 Sistemi laser Ti:Sa amplificati al kHz
- 2 Spettrometri per l'assorbimento transiente
- 3 Sistemi a tubo streak Hamamatsu

- 2 Sistemi laser Ti:Sa ad 80 MHz.

#### **Rilevanza e potenzialità innovativa dei risultati di ricerca attesi:**

La nostra ricerca mira a contribuire ad eliminare la causa di maggiore impatto ambientale riscontrabile nelle celle solari a base di perovskite, e cioè il piombo in esse contenuto. Al suo termine il progetto contribuirà ad aumentare le attuali conoscenze sulle perovskiti ecosostenibili e dimostrarne la fattibilità tecnologica. L'impatto a lungo termine delle ricerche che il progetto intende portare avanti sarà quindi lo sviluppo di una tecnologia in grado di produrre energia solare rinnovabile in modo sostenibile, con un'efficienza potenzialmente superiore al 30% (celle in tandem) e con costo attualizzato a quello di mercato.

#### **Impatto sul territorio del Sulcis-Iglesiente:**

Una parte importante dell'attività di ricerca verrà condotta presso le strutture del Consorzio AUSI e in particolare nel nuovo centro di ricerca AUSI-CREATE con i quali i proponenti hanno già attivato progetti di ricerca tuttora attivi sulle energie rinnovabili e fotovoltaiche in particolare. L'assunzione di personale destinato al progetto garantirà la necessaria diffusione delle tematiche sul territorio e costituirà un bacino privilegiato al reperimento di personale specializzato per le imprese (anche coinvolte nei progetti regionali relativi al piano SULCIS) che intendano operare, a vario titolo, in queste tematiche. L'attività proposta è rappresenta inoltre una importante attività di disseminazione e presa di coscienza delle problematiche energetiche e ambientali legate alla diffusione su larga scala di questa nuova ed importante classe di dispositivi fotovoltaici ad alta efficienza. Come valore aggiunto, il progetto produrrà risultati fruibili da tutti i soggetti economici presenti nel Sulcis-Iglesiente coinvolti nel potenziale indotto generato dalle tematiche proposte. I partner Universitari, oltre al ruolo scientifico descritto in questa proposta, intendono contribuire alla radicalizzazione di queste tematiche sul territorio Sardo ed in particolare quelli del Sulcis e favorirne la diffusione contribuendo, quindi, all'auspicabile raggiungimento di una realtà economica e di ricerca in grado di vincere le sfide che lo sviluppo tecnologico richiede.

#### **Richiesta Finanziaria:**

- Assegno di Ricerca AUSI Biennale	24	KEuro/anno
- Materiale di consumo	5	KEuro

#### **Bibliografia:**

- 1) National Renewable Energy Laboratory. Best research-cell efficiency chart. <https://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency-chart.png> (2018).
- 2) Sahli, F. et al. Fully textured monolithic perovskite/silicon tandem solar cells with 25.2% power conversion efficiency. *Nat Mater* 1–10 (2018); Jaysankar et al., Perovskite–silicon tandem solar modules with optimized light harvesting. *Energy and Environ. Sci.* 2018, 11, 1489.
- 3) Meng et al., Addressing the stability issue of perovskite solar cells for commercial applications. *Nat. Commun.* 2018, 9, 5265
- 4) Yin et al., Unique Properties of Halide Perovskites as Possible Origins of the Superior Solar Cell Performance. *Adv. Mater.* 2014, 26, 4653–4658.
- 5) Stoumpos et al., Hybrid Germanium Iodide Perovskite Semiconductors: Active Lone Pairs, Structural Distortions, Direct and Indirect Energy Gaps, and Strong Nonlinear Optical Properties. *J. Am. Chem. Soc.* 2015, 137, 6804– 6819.
- 6) Hao et al., Lead-Free Solid-State Organic-Inorganic Halide Perovskite Solar Cells. *Nat. Photonics* 2014, 8, 489–494; Noel et al. Lead-Free Organic-Inorganic Tin Halide Perovskites for Photovoltaic Applications. *Energy Environ. Sci.* 2014, 7, 3061–3068.
- 7) Shao et al., Highly Reproducible Sn- Based Hybrid Perovskite Solar Cells with 9% Efficiency. *Adv. Energy Mater.* 2018, 8, 1702019; Liu et al., Solvent Engineering Improves Efficiency of Lead-Free Tin-Based Hybrid Perovskite Solar Cells beyond 9%. *ACS Energy Letters*, 2018, 3, 2701.
- 8) Cortecchia et al., Lead-Free MA<sub>2</sub>CuCl<sub>4</sub>Br<sub>4-x</sub>, Hybrid Perovskites. *Inorg. Chem.* 2016, 55, 1044– 1052.
- 9) Sarritzu et al., Optical determination of Shockley-Read-Hall and interface recombination currents in hybrid perovskites. *Sci. Rep.* 2017, 7, 44629; Stolterfoht et al., Visualization and suppression of interfacial recombination for high-efficiency large-area pin perovskite solar cells. *Nat. Energy* 2018, 3, 847.
- 10) Wang et al., Thin insulating tunneling contacts for efficient and water-resistant perovskite solar cells. *Adv. Mater.* 2016, 28, 6734; Zheng et al., Defect passivation in hybrid perovskite solar cells using quaternary ammonium halide anions and

cations. *Nat. Energy* 2017, 2, 17102; Correa-Baena et al., Identifying and suppressing interfacial recombination to achieve high open-circuit voltage in perovskite solar cells. *Energy Environ. Sci.* 2017, 10, 1207.

11) Stranks et al., Electron-hole diffusion lengths exceeding 1 micrometer in an organometal trihalide perovskite absorber. *Science* 2013, 342, 341; Xing et al., Long-range balanced electron- and hole-transport lengths in organic-inorganic  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ . *Science* 2013, 344, 6156.