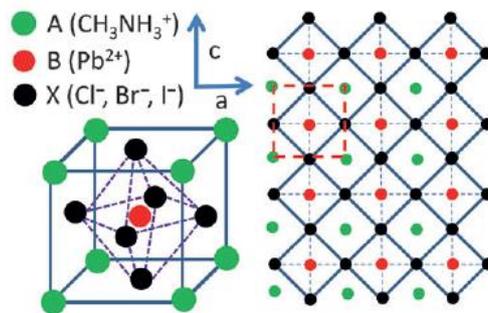


**Relazione finale sull'attività di ricerca svolta durante l'anno di congedo straordinario per motivi di studio e di ricerca, ai sensi dell'art. 8 della legge 349/58 - A.A. 2014/2015**

*Dott.ssa Tiziana Fiore – Ricercatore CHIM03*

Durante il periodo di congedo straordinario, svolto presso la UCL London Centre for nanotechnology e il Department of Physics and Astronomy della University College London, sono state effettuate ricerche nel settore delle nanoscienze e nanotecnologie, con particolare riferimento allo sviluppo di nuovi materiali a struttura perovskitica applicati al fotovoltaico (PV).

Recentemente, materiali come le perovskite ibride organiche/inorganiche hanno perturbato il campo della ricerca optoelettronica grazie alle loro proprietà uniche di combinare sintesi a basso costo, processi semplici in soluzione e caratteristiche ottiche eccezionali, che permettono applicazioni nelle celle solari ad elevata efficienza, nei laser e diodi che emettono luce (LED). In particolare, l'ascesa delle celle solari a base di perovskite ibride ha visto un aumento delle efficienze dal 3.8% a oltre il 20% in soltanto un paio d'anni, con più di 1000 pubblicazioni sull'argomento [1-5]. I materiali maggiormente studiati sono il metilammonio-triioduro piombo ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  or  $\text{MAPbI}_3$ ) e l'analogo alogenuro misto  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  che sono semiconduttori a base di perovskite ibride organiche/inorganiche 3D con formula generica  $\text{ABX}_3$  (A = catione organico, B = catione metallico, X = anione). Nella cella elementare gli ioni A e B si dispongono secondo una struttura cubica a corpo centrato, con gli ioni A ai vertici e gli ioni B al centro, mentre gli ioni X si dispongono al centro di ogni faccia del cubo.



Questi materiali sono in grado di assorbire la luce in un ampio intervallo spettrale (da 400 nm a 750 nm), di esibire elevate lunghezze di diffusione dei portatori di carica, superiori a  $1\mu\text{m}$  [6-9], di generare alte tensioni di circuito aperto ( $V_{oc}$ ) sotto illuminazione solare. Il processo di cristallizzazione della perovskite non è ancora pienamente capito e porta a differenti morfologie di film sottili che sono difficili da tenere sotto controllo. Generalmente, la perovskite cristallina ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ , X = uno o più alogenuri) con struttura 3D, utilizzata nei dispositivi fotovoltaici che

esibiscono buone prestazioni, ha un'elevata tendenza a cristallizzare in larghi domini, spesso su scala di lunghezza dell'ordine delle decine di micron [10]. In considerazione del fatto che per molte applicazioni optoelettroniche, l'introduzione di strutture periodiche su scala di lunghezza fotonica può essere importante per controllare l'interazione tra luce e materia, una parte della mia ricerca ha riguardato la preparazione strutture di biossido di titanio con motivi geometrici ben definiti che confinano la soluzione di perovskite processata, in domini con spessore e dimensioni controllabili. Il biossido di titanio è un materiale versatile impiegato in una vasta gamma di applicazioni e in particolare, viene incorporato come scaffold nelle celle solari che impiegano perovskiti organometalliche a base di alogenuri, in cui la sua porosità e la sua organizzazione meso/nanostrutturale gioca un ruolo importante nei processi di trasporto di carica che si hanno in questi dispositivi fotovoltaici così promettenti. E' interessante notare come, utilizzando semplicemente due diverse tecniche di deposizione, spin-coating e drop-casting, durante la fase di infiltrazione della soluzione contenente il precursore della titania, sono state ottenute due distinte nanostrutture fotoniche: una a "nido d'api" e una impacchettata compatta esagonale, rispettivamente. In particolare, i film di titania nanostrutturati ( $ns$ -TiO<sub>2</sub>) sono stati preparati in tre fasi: i) deposizione di un monostrato di microsferi di polistirene dal diametro di 370 e 430 nm, che si auto-assemblano con una geometria impacchettata compatta esagonale; ii) infiltrazione della soluzione contenente il precursore di titanio, attraverso spin-coating e drop-casting; e iii) rimozione del modello di cristallo colloidale attraverso la calcinazione.

Entrambe le due strutture nanofotoniche, a "nido d'api" e impacchettata compatta esagonale, sono state caratterizzate e integrate in celle solari a CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> con architettura del tipo FTO/ $ns$ -TiO<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub>/Spiro-OMeTAD/Au. I parametri fotovoltaici, open-circuit voltage ( $V_{oc}$ ), short-circuit current densities ( $J_{sc}$ ), fill factor (FF), e power conversion efficiencies (PCE), sono stati misurati con un simulatore solare (irraggiamento: AM 1.5 G 100 mW cm<sup>-2</sup>) e confrontati con quelli di una cella solare di controllo che utilizzava uno strato compatto di titania ( $c$ -TiO<sub>2</sub>) in sostituzione della  $ns$ -TiO<sub>2</sub>. I risultati ottenuti sono molto promettenti e hanno messo in evidenza che:

1) i dispositivi fotovoltaici, in cui è stata integrata  $ns$ -TiO<sub>2</sub> con struttura impacchettata compatta esagonale, ottenuta dalle microsferi di polistirene di diametro di 370 nm, rispetto ai dispositivi in cui è stata utilizzata  $ns$ -TiO<sub>2</sub>, ottenuta da microsferi di 430 nm e a quelli di controllo, in cui è stata incorporata  $c$ -TiO<sub>2</sub>, hanno mostrato un miglioramento di tutti i parametri fotovoltaici;

2) tutti i dispositivi in cui è stata integrata  $ns$ -TiO<sub>2</sub> con struttura a "nido d'api" non hanno funzionato.

Nonostante gli stimolanti progressi che si hanno con le perovskite ibride organiche/inorganiche a base di piombo, nel settore del PV, una grande preoccupazione per l'utilizzo

di questi materiali è la tossicità del piombo, e come tale una sfida scientifica chiave è quella di sostituire il piombo con un metallo meno tossico. In quest'ottica, è stato condotto un ulteriore studio sulle perovskiti "lead-free" e in particolare sulle perovskiti a base di cobalto. Poiché molte delle proprietà fisiche delle perovskiti dipendono in maniera cruciale dalle distorsioni della struttura della cella elementare  $ABX_3$ , per quantificare queste deformazioni si è soliti utilizzare un fattore di tolleranza ( $t$ ):  $t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)}$  dove  $r_A$ ,  $r_B$  e  $r_X$  rappresentano rispettivamente i raggi ionici dei cationi  $A$  e  $B$  e dell'anione  $X$ . Generalmente, per le perovskiti che hanno una geometria più vicina a quella cubica,  $t$  è compreso tra 0,78 e 1,05. Per  $t = 1$  si ha una perfetta struttura perovskitica. Quanto più  $t$  si allontana da tale valore, tanto più la struttura si deforma [11-13].

In un sistema del tipo  $ACoI_3$ , in considerazione del fatto che lo ione  $Co^{2+}$  ha un raggio ionico più piccolo rispetto a quello dello ione  $Pb^{2+}$ , utilizzando i valori di  $r_{Co^{2+}} = 0.70 \text{ \AA}$  e  $r_I = 2.20 \text{ \AA}$  nella formula semiempirica, per il calcolo del fattore di tolleranza, è stato trovato che le dimensioni approssimative del catione  $A$  nel poliottaedro  $\{CoI_3\}$ , per avere una struttura perovskitica, devono essere comprese tra 1.00 e 2.10  $\text{\AA}$ . Considerando, che per lo ione metilammonio,  $r_A = 1.8 \text{ \AA}$  [14], un primo studio è stato effettuato su  $MACoI_3$ , utilizzando come precursori della perovskite a base di  $Co$ , una soluzione di  $MAI:CoI_2$  (1:1) in  $N, N$ -dimetil formammide (DMF). I film ottenuti per spin-coating e sottoposti a trattamento termico ( $T > 300^\circ C$ ), riportati a temperatura ambiente, regredivano nei precursori, per cui data l'instabilità del sistema si è deciso di sostituire il catione organico con lo ione  $Cs^+$  ( $r_{Cs^+} = 1.67 \text{ \AA}$ ) e di lavorare con una perovskite totalmente inorganica. Seppur risultati preliminari, questi materiali hanno mostrato una maggiore stabilità, temperature di processo non troppo elevate ( $100^\circ C$ ) e una risposta spettrale che si estende oltre gli 800 nm. Film di  $CsCoI_3$  sono stati ottenuti per spin-coating di soluzioni  $CsI:CoI_2$  (1:1) in DMF, sono stati caratterizzati e integrati in celle solari con struttura planare (ITO/PEDOT:PSS/ $CoCoI_3$ /phenyl- $C_{61}$ -butyric acid methyl ester (PCBM)/ $TiO_x/Al$ ). Sebbene, siano stati ottenuti valori di PCE piuttosto bassi ( $\sim 0.01 \%$ ) i dispositivi non ottimizzati, hanno comunque mostrato al buio un buon comportamento da diodo. Questo potrebbe essere un punto di partenza per l'incorporazione di materiali "lead-free" nel campo dei dispositivi optoelettronici.

Questa ricerca è stata finalizzata anche ad un migliore sviluppo dei seguenti progetti di ricerca ai quali la sottoscritta partecipa:

- PON02\_00355\_3416798 PON 2007-2013 Elettronica su Plastica per sistemi "Smart disposable" - PLAST\_Ics, che riguarda la realizzazione di sistemi "usa e getta" su plastica, costituiti principalmente da sensori, amplificatori e antenne per la trasmissione del segnale. In questo progetto presentato dal Distretto Tecnologico Sicilia Micro e Nano Sistemi, l'Università di Palermo, in collaborazione con l'impresa STMicroelectronics e diversi altri centri di ricerca e istituzioni (CNR, Università di Catania, Università di Messina, Consorzio Catania di Ricerche, ecc.) si occupa in

particolare dello sviluppo di nuovi materiali coniugati e di dispositivi, quali biosensori e transistor su plastica.

- PON02\_00153\_2939517 PON 2007-2013 TESEO: Tecnologie ad alta efficienza per la sostenibilità energetica ed ambientale ON-Board", presentato dal Distretto Tecnologico Trasporti Navali Commerciali e da Diporto Sicilia, l'Università di Palermo, in collaborazione con l'Università di Messina, il CNR, l'Università di Catania, e che si occupa, tra l'altro, dello sviluppo di materiali e dispositivi a base organica e/o ibridi per applicazioni nel campo del fotovoltaico flessibile, con particolare riferimento all'implementazione di risorse energetiche rinnovabili su imbarcazioni e/o aree portuali.

Le ricerche effettuate stanno portando alla stesura dei seguenti **lavori scientifici**:

T. Fiore,<sup>1</sup> V. Robbiano,<sup>2</sup> M. Dianetti,<sup>3</sup> G.M Paternò,<sup>2</sup> F. Brunetti,<sup>3</sup> B. Pignataro,<sup>1</sup> F. Cacialli<sup>2</sup>. *Domain Size Control of Organic/Inorganic Perovskite and Their Correlation to Device Performance.*

T. Fiore,<sup>1</sup> G.M. Paternò,<sup>2</sup> B. Pignataro,<sup>1</sup> F. Cacialli<sup>2</sup>. *Cesium Cobalt Iodide Perovskite for Photovoltaic Applications.*

<sup>1</sup> Dipartimento di Fisica e Chimica (DiFC), Università degli Studi di Palermo, Viale delle Scienze, Ed. 17-90128 Palermo, Italy.

<sup>2</sup> Department of Physics and Astronomy and London Centre for Nanotechnology, University College London, WC1E 6BT, United Kingdom.

<sup>3</sup> CHOSE Centre for Hybrid and Organic Solar Energy, Department of Electronic Engineering, University of Rome Tor Vergata, Via del Politecnico, 00133 Rome, Italy.

### Partecipazione a Congressi:

PSCO-2015 – 1<sup>st</sup> International Conference on Perovskite Solar Cells and Optoelectronics - Lausanne, 27-29 September 2015.

FISMAT2015 - Italian National Conference on Condensed Matter Physics - University of Palermo, September 28 - October 2, 2015 - #P067 - Fabrication and Characterisation of Titania Photonic Nanostructures.

### Bibliografia

1. A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 6050;
2. M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. N. Murakami, H. J. Snaith, *Science* 2012, 338, 643 – 647;
3. H. Zhou, Q. Chen, G. Li, S. Luo, T.-b. Song, H.-S. Duan, Z. Hong, J. You, Y. Liu, Y. Yang, *Science* 2014, 345, 542 – 546;
4. H. S. Kim, C. R. Lee, J. H. Im, K. B. Lee, T. Moehl, A. Marchioro, S. J. Moon, R. Humphry-Baker, J. H. Yum, J. E. Moser, M. Gratzel, N. G. Park, *Sci. Rep.* 2012, 2, 591;
5. National Renewable Energy Labs (NREL) Efficiency Chart 2015, [http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency\\_chart.jpg](http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg).
6. S. D. Stranks, G. E. Eperon, G. Grancini, C. Menelaou, M. J. Alcocer, T. Leijtens, L. M. Herz, A. Petrozza, H. J. Snaith, *Science* 2013, 342, 341 – 344;
7. G. Xing, N. Mathews, S. Sun, S. S. Lim, Y. M. Lam, M. Grätzel, S. Mhaisalkar, T. C. Sum, *Science* 2013, 342, 344 – 347;
8. C. Wehrenfennig, G. E. Eperon, M. B. Johnston, H. J. Snaith, L. M. Herz, *Adv. Mater.* 2014, 26, 1584 – 1589;
9. E. Edri, S. Kirmayer, S. Mukhopadhyay, K. Gartsman, G. Hodes, D. Cahen, *Nat. Commun.* 2014, 5, 3461.
10. G. E. Eperon, V. M. Burlakov, P. Docampo, A. Goriely and H. J. Snaith, *Adv. Funct. Mater.*, 2014, 24, 151–157.
11. J. Lin Z. Cheng. *Cryst. Eng. Comm.* 2010, 12, 2646–2662.
12. A. S. Bhalla, R. Guo and R. Roy, *Mater. Res. Innovations*, 2000, 4, 3–26;
13. X. C. Liu, R. Z. Hong and C. S. Tian, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 2009, 20, 323–327.
14. N. K. McKinnon, D.C. Reeves, M.H. Akabas. *J. Gen. Physiol.* 2011, 138, 453–466.

Palermo, 30 Ottobre 2015

