



**MISSION  
INNOVATION**

accelerating the clean energy revolution

**POA MATERIALI AVANZATI PER L'ENERGIA**

**PROGETTO IEMAP - Piattaforma Italiana Accelerata per i Materiali per  
l'Energia**

## D4.2 - Sviluppo di celle solari in perovskite con diversi metodi di fabbricazione

L.V. Mercaldo, M. Ferrara, G.V. Sannino, C. Serpico, E. Bobeico, M.F. Caso,  
A. Citarella, A. De Maria, M. Della Noce, A. De Girolamo Del Mauro,  
C. Diletto, V. La Ferrara, L. Lancellotti, N. Lisi, C. Ponti, G. Rametta,  
P. Scognamiglio, I. Usatii, P. Delli Veneri



#### D4.2 - SVILUPPO DI CELLE SOLARI IN PEROVSKITE CON DIVERSI METODI DI FABBRICAZIONE

L.V. Mercaldo, M. Ferrara, G.V. Sannino, C. Serpico, E. Bobeico, M.F. Caso, A. Citarella, A. De Maria, M. Della Noce, A. De Girolamo Del Mauro, C. Diletto, V. La Ferrara, L. Lancellotti, N. Lisi, C. Ponti, G. Rametta, P. Scognamiglio, I. Usatii, P. Delli Veneri  
ENEA

Maggio 2023

#### Report MISSION INNOVATION

Ministero dell'Ambiente e della Sicurezza Energetica - ENEA

Mission Innovation 2021-2024 - II annualità

Progetto: IEMAP

Work package: *WP4 - Materiali per fotovoltaico*

Linea di attività: *LA4.2 - Sviluppo di celle solari in perovskite con diverse architetture e diversi metodi di fabbricazione*

Responsabile del Progetto: Massimo Celino (ENEA)

Responsabile della LA: Lucia V. Mercaldo (ENEA)

## Indice

SOMMARIO .....	4
1 INTRODUZIONE .....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI .....	5
2.1 SVILUPPO DEI MATERIALI ASSORBITORI .....	5
2.1.1 <i>Metodologia</i> .....	5
2.1.2 <i>Film di puri precursori per perovskite MAPI</i> .....	8
2.1.3 <i>Film di perovskite da metodo ibrido a 2-step</i> .....	13
2.1.4 <i>Film di perovskite da co-evaporazione</i> .....	17
2.2 MATERIALI DI SUPPORTO IN CELLE SOLARI: GRAFENE .....	23
2.3 CELLE SOLARI DI TEST: CONFRONTO METODI DI FABBRICAZIONE .....	25
2.4 DEFINIZIONE DI “BEST PRACTICE” NELLA CARATTERIZZAZIONE DI CELLE SOLARI IN PEROVSKITE .....	26
2.5 INTERAZIONE CON PIATTAFORMA IEMAP .....	29
3 CONCLUSIONI .....	30
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI .....	30

## Sommario

Il report (Deliverable D4.2) descrive le attività svolte nell'ambito della linea LA4.2, inquadrata all'interno del WP4 dedicato ai "Materiali per il fotovoltaico" del progetto IEMAP. La linea è il prosieguo delle attività di LA4.1 e vedrà poi la sua prosecuzione nella LA4.3, linee complessivamente dedicate allo sviluppo di materiali appartenenti alla classe delle perovskiti ad alogenuri metallici e di processi realizzativi di celle solari planari di nuova generazione a base di tali materiali che risultino interessanti in ottica industriale, tema da sviluppare interagendo con la costituenda piattaforma di progettazione accelerata dei materiali sviluppata nel WP1.

Le attività qui descritte sono state realizzate presso il laboratorio TERIN-FSD-DIN del Centro ENEA di Portici. Si è lavorato allo sviluppo dei materiali assorbitori in perovskite con metodi di fabbricazione di potenziale interesse per il trasferimento all'industria. In particolare, si è avviata la valutazione della deposizione via evaporazione termica in vuoto più facilmente scalabile e intrinsecamente solvent-free, considerando sia la co-evaporazione simultanea da più sorgenti che la deposizione sequenziale. Nel secondo caso oltre all'evaporazione si è considerata una procedura ibrida con primo step di evaporazione seguito da spin-coating. Nello studio sono state anche adottate tecniche combinatoriali. Nello sviluppo di materiali e processi si è lavorato monitorando e confrontando i database di processo, con prospettiva di trasferimento al database IEMAP. Sono stati inoltre ideati dei workflow che ottimizzassero i protocolli di messa a punto dei materiali tendendo ad high throughput. Riguardo ai materiali di supporto nella struttura di cella solare è stato avviato uno studio sul possibile uso di grafene prodotto tramite deposizione chimica da fase vapore (CVD) come potenziale trasportatore di carica e TCO. Sono stati poi fabbricati prototipi di celle planari tipo nip con i diversi tipi di assorbitori per prime valutazioni di confronto tra gli assorbitori ottenuti con tecniche diverse (solution process vs. tecniche in vuoto o ibride). Si è inoltre lavorato nell'ambito della definizione di best practice nella caratterizzazione delle celle solari in perovskite.

## 1 Introduzione

Il presente report descrive le attività svolte nell'ambito della linea LA4.2, inquadrata all'interno del WP4 dedicato ai "Materiali per il fotovoltaico" del progetto IEMAP. Le attività sono la prosecuzione degli studi avviati nell'annualità precedente nella LA4.1 dedicata all'esplorazione di materiali nella classe delle perovskiti ad alogenuri metallici e di possibili trasportatori di carica per utilizzo in celle solari planari. In particolare, per la fabbricazione delle perovskiti ci si era focalizzati sulla tecnica di spin coating, ampiamente utilizzata per la realizzazione dei film in perovskite in celle solari a scala di laboratorio. Questo metodo presenta limitazioni nel passaggio a scala industriale nonché per la fabbricazione di film conformi su substrati testurizzati. C'è quindi sempre maggiore interesse verso metodi incentrati interamente o parzialmente sulla deposizione da evaporazione termica (in regime di sublimazione) in vuoto [1-3]. Tali tecniche offrono vari vantaggi, tra cui alta uniformità del film, basso consumo dei materiali, coperture conformi dei substrati e assenza di solventi tossici. Si tratta inoltre di tecniche scalabili sulla larga area e quindi di alto interesse industriale.

L'evaporazione dei precursori organici è tuttavia una sfida a causa dell'alta pressione di vapore, che comporta delle difficoltà nel controllo del processo di deposizione con possibile impatto sulla riproducibilità dei processi. Ma anche per i precursori inorganici possono presentarsi delle criticità. Per identificare possibili cause impattanti la riproducibilità e intraprendere opportune azioni correttive, nell'attività condotta si è sfruttata la possibilità di monitorare i parametri di processo, automaticamente salvati nei database dell'impianto di fabbricazione grazie al software di gestione. Riguardo alle problematiche più specificamente legate alla componente organica, in parallelo si è proceduto anche allo sviluppo di materiali con tecnica a due step di tipo ibrido, ossia evaporazione della componente inorganica e successivo metodo da soluzione (in questa fase, spin-coating) per la componente organica [4,5].

Si è lavorato alla messa a punto di perovskite  $\text{MAPbI}_3$  (o MAPI, con MA = metilammonio), l'archetipo delle perovskiti organiche-inorganiche per applicazione fotovoltaica, come banco di prova, partendo dalla messa a punto di film dei singoli precursori. Le metodologie sviluppate sono estendibili a formulazioni differenti, in modo immediato in caso di due componenti, o in modo simile ma con complessità crescente all'aumentare delle sorgenti da utilizzare in caso di formulazioni a più cationi e alogeno misto.

Sono state ideate e testate modalità rapide di ottimizzazione dei materiali ricorrendo a valutazioni con misure di tipo ottico basate su acquisizioni veloci di spettri di trasmittanza nel range UV-Vis-NIR dei materiali depositati su vetro. Per una caratterizzazione più completa i film realizzati, sono stati poi valutati con ulteriori tecniche di tipo ottico (ellissometria, fotoluminescenza) e analisi strutturale (XRD, microscopia SEM, EDS).

Come materiali di supporto nelle celle solari, sono stati effettuati studi esplorativi relativi a grafene ottenuto mediante deposizione chimica da fase vapore (CVD). Con una selezione dei materiali studiati sono state realizzate celle solari di test in architettura planare. Ci si è infine soffermati su problematiche specifiche che possono insorgere nella caratterizzazione di celle solari in perovskite allo scopo di contribuire alla definizione di best practice.

## 2 Descrizione delle attività svolte e risultati

### 2.1 Sviluppo dei materiali assorbitori

#### 2.1.1 Metodologia

Si è lavorato alla messa a punto di perovskite MAPI ottenuta per co-evaporazione o per via ibrida evaporazione / spin-coating in due step, utilizzando attrezzatura installata recentemente nel laboratorio di fabbricazione di celle solari in perovskite presso il centro ENEA di Portici. In particolare, è stato utilizzato un impianto della Kenosistec integrato in glovebox ad atmosfera di azoto e allacciato alla linea delle altre glovebox del laboratorio (foto in figura 1).

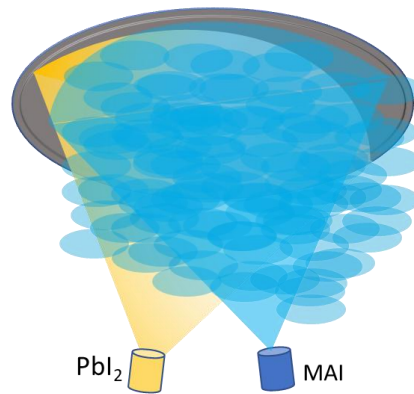


**Figura 1. Foto della linea di glovebox del laboratorio TERIN-FSD-DIN del Centro ENEA di Portici (in primo piano la glovebox con evaporatore Kenosistec) e schermata del software di gestione.**

Il sistema presenta quattro sorgenti ad effusione a bassa temperatura con crogioli ceramici di forma conica con volume di 10 cc. Le sorgenti sono disposte ad angolo di quasi 90° a una distanza (modificabile) di 28 cm da una piattaforma su cui sono disposti i substrati durante le deposizioni. La piattaforma può essere posta in movimento rotatorio garantendo così deposizione di film uniformi su area fino a 10 x 10 cm<sup>2</sup>. Nella camera, sono incluse microbilance al quarzo (QCM= quartz crystal monitor) in prossimità sia delle sorgenti che della piattaforma porta-substrati per il monitoraggio completo dei rate di effusione/deposizione. La camera di deposizione può raggiungere un prevuoto nell'alto range di 10<sup>-8</sup> mbar grazie a un pompaggio efficace con pompa turbomolecolare. Durante le deposizioni, in considerazione della volatilità elevata della componente organica, si è lavorato mantenendo la pressione nel range di 10<sup>-6</sup> mbar, quindi a velocità minima della pompa turbomolecolare (frequenza fissata a 200 Hz contro il valore standard massimo di 820 Hz). Si è preferito fissare quindi in tutti i casi questa condizione di lavoro e riportare la pompa a massimo regime nelle fasi di prevuoto e di standby.

I processi sono gestiti in modo automatizzato grazie al software di controllo dell'impianto e tutti i principali parametri sono monitorati in tempo reale ogni dieci secondi circa e automaticamente salvati in un database. Si è provveduto ad affiancare il database di sistema a informazioni digitalizzate relative all'esperimento in corso (tipologia di substrati, trattamento dei substrati, parametri esterni non monitorati dall'impianto e un feedback di base relativo all'aspetto visivo e allo spessore dei campioni prodotti) in modo da sistematizzare i processi di deposizione grazie a una statistica su opportuni grafici di controllo. L'approccio mira ad individuare dei pattern nella statistica ed evidenziare rapidamente variazioni che portano miglioramenti nei film realizzati nonché possibili cause di non ripetibilità e stabilizzare quindi i processi di fabbricazione.

Per la presente attività sono state utilizzate due sorgenti, una per il componente inorganico (PbI<sub>2</sub>) e l'altra per il componente organico (MAI) ad alta pressione di vapore (schema in figura 2). Innanzitutto, si è lavorato alla messa a punto delle deposizioni di film di singoli precursori, utilizzando polveri commerciali della Lumtec. Si è poi proceduto in parallelo alla fabbricazione di film di MAPI da co-evaporazione e per via ibrida, utilizzando sia metodi di fabbricazione standard a piattello rotante (deposizione con distribuzione omogenea dei componenti su tutta l'area disponibile fino a 10x10 cm<sup>2</sup>) che approcci combinatoriali a piattello fisso per sfruttare i gradienti nei rate di deposizione per ottenere gradienti composizionali sul piano di deposizione. Questa seconda modalità è stata adottata come possibile tecnica accelerata di ottimizzazione della stechiometria in quanto consente di ottenere campioni differenti in un unico run dando modo di esplorare più composizioni contemporaneamente. Come substrati, sono stati utilizzati vetro, vetro/ITO, vetro/ITO/SnO<sub>2</sub>.



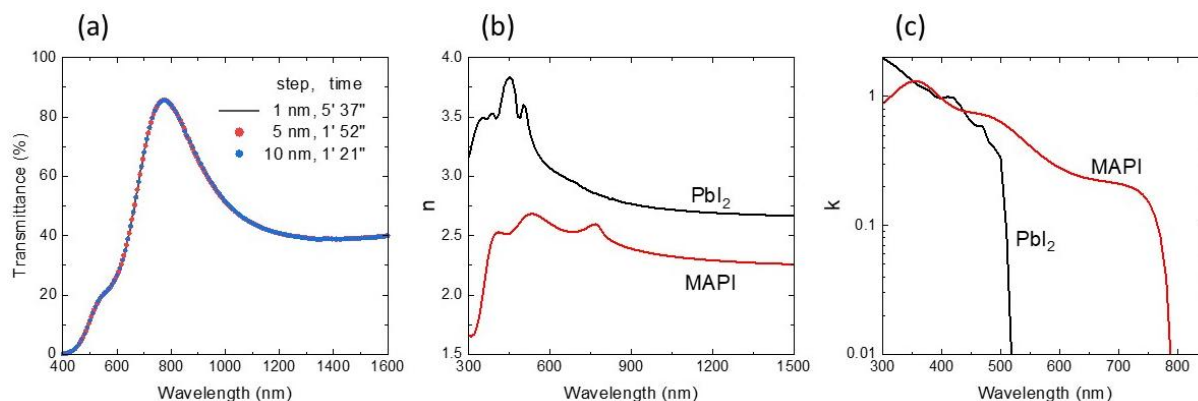
**Figura 2. Schema del processo di co-evaporazione di MAPI da due sorgenti, dove il componente organico (MAI) è caratterizzato da alta pressione di vapore.**

Sono state ideate e testate delle modalità rapide di ottimizzazione dei materiali ricorrendo a valutazioni con misure di tipo ottico basate su acquisizione di spettri di trasmittanza nel range UV-Vis-NIR dei materiali depositati su vetro corredate da misure più approfondite solo in una fase di raffinamento e caratterizzazione completa dei materiali finali. Gli spettri di trasmittanza sono stati utilizzati per ottenere simultaneamente diverse informazioni: spessore del film in base alla posizione delle frange di interferenza nella regione energetica sotto gap in cui il materiale non è assorbente (tecnica interferometrica), grado di rugosità superficiale in base all'ampiezza delle frange di interferenza, indicazioni di massima sul possibile sbilanciamento verso materiale ricco in MAI o in  $PbI_2$  in base alla forma dello spettro nella regione di transizione verso alto assorbimento in prossimità della gap. La conoscenza degli spettri delle costanti ottiche dei materiali in studio ( $n, k$  vs. lunghezza d'onda, già disponibili o valutate in corso d'opera da ellissometria) consente di avere informazioni quantitative, laddove lo spessore del film può essere immediatamente ricavato dai massimi di trasmittanza (o similmente dai minimi) in base alla relazione sul cammino ottico nel film:

$$2nd = i\lambda \quad (1)$$

dove  $n$  è l'indice di rifrazione del materiale alla specifica lunghezza d'onda,  $d$  lo spessore incognito del film,  $\lambda$  la posizione del picco di trasmittanza e  $i$  un intero (ordine del picco nella serie di frange). Più in generale è stato anche possibile confrontare gli spettri sperimentali di trasmittanza con gli spettri simulati (per le simulazioni è stato utilizzato lo stesso software WVASE di acquisizione e analisi dell'ellissometro della Woollam) e quindi valutare il discostamento dallo spettro atteso da utilizzare come feedback nell'ottimizzazione delle deposizioni. Questa procedura si è rivelata particolarmente efficace nella messa a punto dei materiali ibridi, come è dettagliato più avanti nella sezione dedicata. Si puntualizza che il metodo proposto basato su misure di trasmittanza presenta il vantaggio di essere una tecnica non locale e quindi di fornire un risultato mediato su ampia superficie e cioè non affetto da eventuali disuniformità. In figura 3 (a) è mostrato un esempio di spettro di trasmittanza di film di  $PbI_2$  su vetro acquisito nel range di interesse con diversi step e relativa stima della durata della singola misura. Step di 5-10 nm sono ragionevoli (non si perde in risoluzione) e comportano un tempo sotto i 2 minuti per l'acquisizione, rendendo quindi agevole la misura di numerosi campioni. In figura 3 (b,c) sono riportati gli spettri di  $n$  e  $k$  di  $PbI_2$  e MAPI utilizzati nelle procedure di ottimizzazione (ottenuti sperimentalmente da ellissometria nel primo caso e da letteratura nel secondo [6] in accordo con dati sperimentali interni).

Per raffinare l'ottimizzazione, sono state poi effettuate ulteriori caratterizzazioni. Le principali tecniche utilizzate sono state l'ellissometria, la fotoluminescenza con eccitazione a 514 nm, la microscopia elettronica a scansione (SEM) con annessa microanalisi e la diffrazione a raggi x in configurazione "thin film" a diversi angoli di incidenza per individuare possibili evoluzioni della struttura cristallina lungo la direzione di crescita del materiale sul substrato. In particolare, l'analisi ellissometrica ha consentito il raffinamento degli spettri di  $n$  e  $k$  della MAPI ottenuta in diverse condizioni.



**Figura 3. (a) Stima dei tempi acquisizione di spettri trasmittanza (qui per un film sottile di PbI<sub>2</sub> su vetro) mediante spettrofotometro Perkin Elmer Lambda900. (b,c) Costanti ottiche di PbI<sub>2</sub> e MAPI utilizzate nelle indagini.**

### 2.1.2 Film di puri precursori per perovskite MAPI

Sono state investigate le opportune condizioni di deposizione di film singoli di PbI<sub>2</sub> e MAI allo scopo di avere un controllo quanto più possibile preciso dei rate di deposizione dei due materiali e valutare la ripetibilità dei processi per poi passare alla fabbricazione di film di MAPI.

Nella prima fase si è lavorato con i crogioli originari di forma conica da 10 cc utilizzando temperature di sorgente fino a 390°C e 200°C rispettivamente per PbI<sub>2</sub> e per MAI, considerando diversi livelli di riempimento del crogiolo e monitorando anche la pressione in camera da vuoto durante il processo. In una seconda fase, per la componente inorganica è stato studiato anche l'effetto di un crogiolo di forma e dimensione differente, costituito da un inserto da 1.5 cc con base arrotondata posizionato internamente al crogiolo originario. In questo caso, dato il non perfetto incastro si è lavorato con temperature nominali più elevate, fino a 455°, per ottenere rate di deposizione paragonabili. Sulle QCM sono state impostate le densità di PbI<sub>2</sub> e di MAI note [7] e Z-factor [8]. Si è poi preferito lavorare in termini di "pseudo-rate", senza definire e fissare i tooling factor (fattore geometrico di conversione tra spessore reale e spessore letto da QCM), avendo osservato che non era possibile una definizione univoca.

Per quanto riguarda il componente inorganico, le indagini hanno mostrato una dipendenza del rate di deposizione da tipo di crogiolo e riempimento dello stesso. Il cristallo nelle bilance di monitoraggio del rate di effusione in prossimità della sorgente ha inoltre durata molto limitata con evidente effetto sulle letture, richiedendo quindi sostituzioni frequenti per un controllo ottimale. In figura 4 sono riportati esempi di grafici di parametri di rilievo monitorati durante le deposizioni di film di PbI<sub>2</sub> a diverse temperature della sorgente. È stato monitorato l'effetto sulla pressione dell'immissione di nuovo materiale nel crogiolo per valutarne il possibile impatto sui film depositati, e soprattutto sono stati monitorati i rate di effusione (in questo caso pseudo-rate da tarare poi in post-produzione in base agli spessori misurati). La figura 5 mostra l'impatto della vita del cristallo sui rate letti nelle sequenze di deposizione. I rate reali di deposizione di diverse serie di campioni sono riportati in figura 6. L'effetto principale della temperatura della sorgente sul rate di deposizione è evidentemente affiancato da altri effetti da tenere sotto controllo come il livello di riempimento dei crogioli e il profilo del materiale all'interno dello stesso. Con crogioli di tipo conico è evidente (ed attesa) una dipendenza del rate dal progressivo abbassamento del livello del materiale con il proseguire delle deposizioni, data la graduale riduzione della superficie emettente. Ciò non dovrebbe avere impatto sulla forma della piuma emessa dalla sorgente e quindi sul tooling factor. Nei run effettuati si è invece riscontrata anche una variazione del fattore geometrico di conversione, rendendo quindi poco utile una sua definizione. Abbiamo imputato tale variazione alla modifica osservata per il profilo del materiale nel crogiolo (foto e schemi in figura 6). Il precursore utilizzato è in forma di polvere e questa viene erosa molto più rapidamente sul contorno a contatto con le pareti del crogiolo, probabilmente per bassa conducibilità termica. Una variazione del profilo del materiale può effettivamente avere impatto sul pattern di emissione.



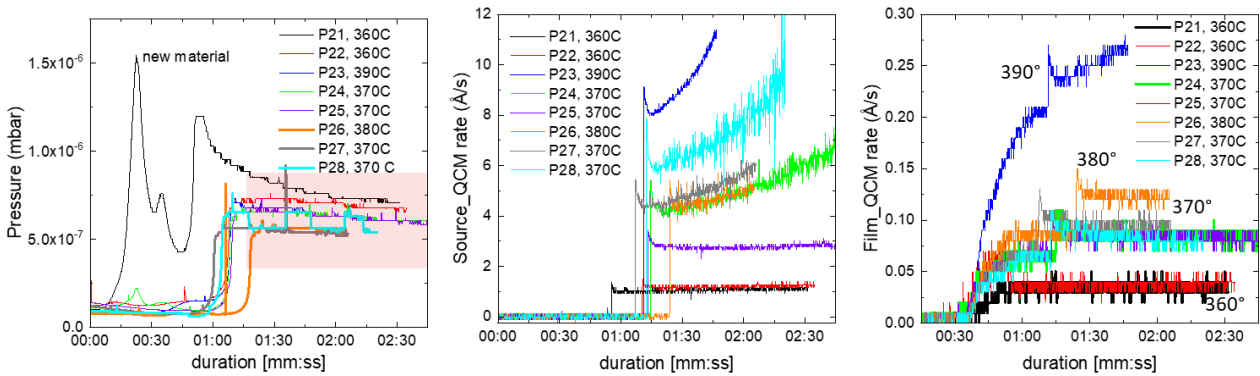


Figura 4. Grafici di controllo di parametri di rilievo dal database di processo per un set di film di PbI2 depositati consecutivamente a diverse temperature della sorgente (anche a temperature ripetute): pressione in camera, pseudo-rate da QCM di sorgente e di film. La regione in rosa nel primo grafico evidenzia la fase di deposizione (shutter aperto sui campioni) rispetto alla fase preparatoria.

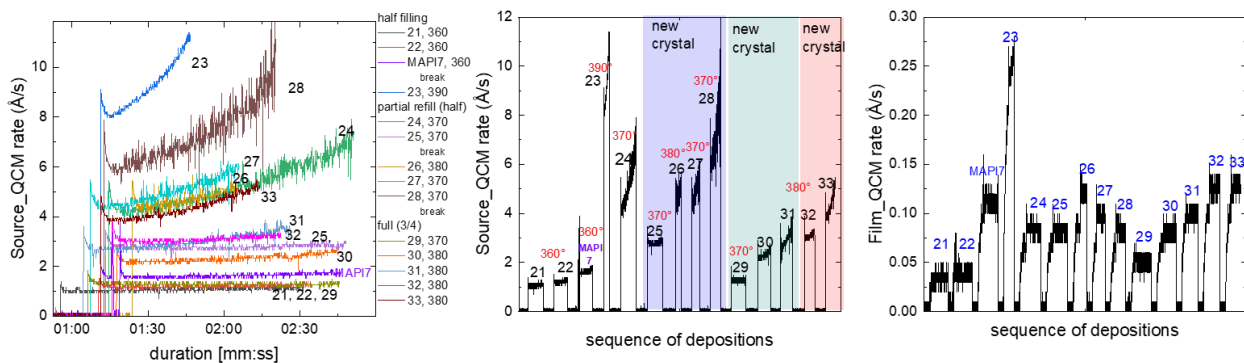


Figura 5. Impatto della vita del cristallo sui rate letti dalla QCM di sorgente nelle sequenze di deposizione.

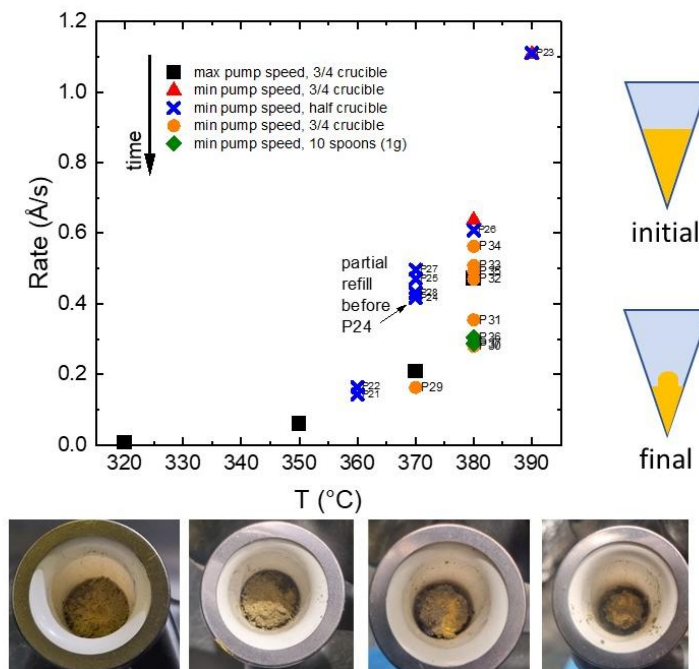
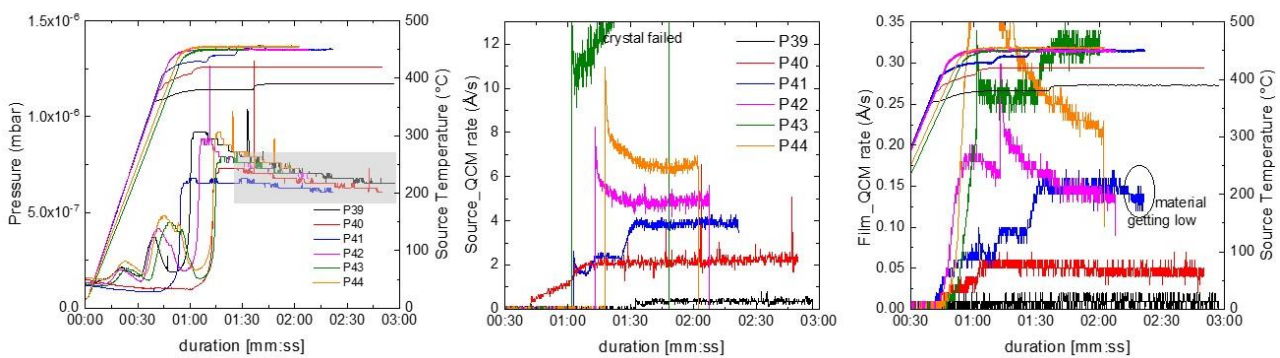
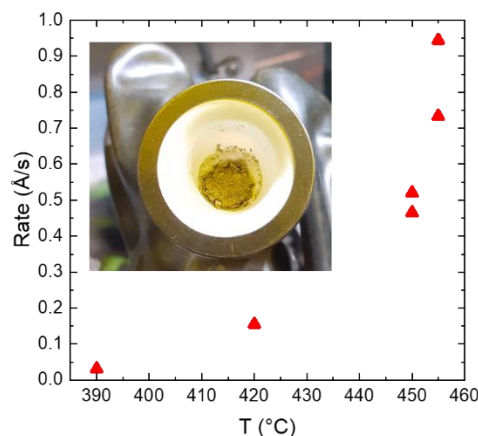


Figura 6. Rate reali di deposizione di diverse serie di campioni di PbI2, valutati da misure di spessore in post-produzione. In basso: foto dello stato del crogiolo a fine deposizione in diverse fasi nella serie @ 380°C, 3/4 filling (cerchi arancio in figura). A destra: disegno schematico del profilo del materiale nel crogiolo iniziale e finale.

Le figure 7 e 8 mostrano rispettivamente il monitoraggio di pressione e pseudo-rate e andamento del rate reale in funzione della temperatura di sorgente nel caso di crogiolo con inserto. In questo caso si è lavorato pesando un quantitativo fisso di polveri (0.8 g) e utilizzando materiale nuovo per ogni deposizione, ottenendo un regime più controllato (a parte la più alta temperatura testata). La polvere rimanente inoltre non risulta scurita (inset di figura 8), a differenza di quanto si è riscontrato con il crogiolo conico dove il materiale tende a scurirsi sui bordi (figura 6). In questo caso si osserva quindi una condizione operativa più uniforme. Figura 9 mostra il piattello con substrati da 2.5 x 2.5 cm<sup>2</sup> nelle 9 posizioni disponibili, a deposizione completata, insieme ai risultati di analisi SEM e microanalisi. I film realizzati mostrano una morfologia a “piastrine” dell’ordine del centinaio di nm. La microanalisi mostra un rapporto I/Pb di 2.04, confermando la stechiometria attesa. La figura 10 riporta un sunto in forma tabellare dei dati di spessore ottenuti in diverse condizioni con i relativi rate reali e fattori di conversione rispetto agli pseudo-spessori finali letti sulle bilance, che può essere utilizzata come riferimento.



**Figura 7. Monitoraggio di parametri rilevanti dal database di processo per film evaporati con crogiolo + inserto: pressione in camera, temperatura della sorgente, pseudo-rate da QCM di sorgente e di film.**



**Figura 8. Rate reali di deposizione da misure di spessore in post-produzione per una serie di film di PbI<sub>2</sub> fabbricati usando crogiolo + inserto. Inset: foto dello stato del crogiolo a valle di una delle deposizioni.**

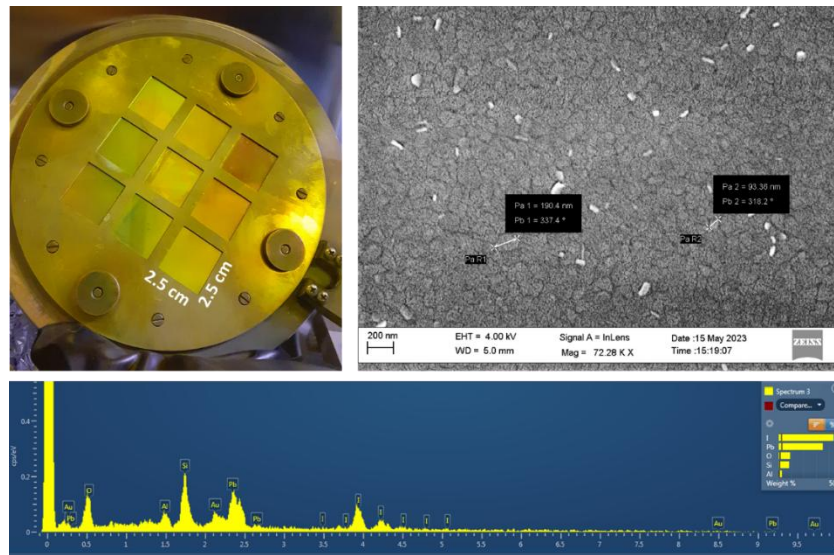


Figura 9. Film di PbI<sub>2</sub> evaporati: foto del piattello a deposizione completata insieme ai risultati di analisi SEM e microanalisi di un film di PbI<sub>2</sub>.

sample	real d (nm)	Film QCM d	Ratio	Source QCM d	Ratio	real rate Å/s	T °C
<b>New material (1/2 filling)</b>							
21	68.5	16.6	4.13	512	0.13	0.14	360
22	79	17.7	4.46	579	0.14	0.16	360
23	200	45.4	4.41	1678	0.12	1.10	390
<b>Partial refill</b>							
24	230 - 250	46.4	5.0 - 5.4	2891-fail	---	0.42	370
25	260	46	5.65	1535	0.17	0.47	370
26	135	27.3	4.95	1046	0.13	0.61	380
27	140	27.3	5.13	1443	0.10	0.50	370
28	145	27.3	5.31	fail	---	0.43	370
<b>New material (3/4 filling)</b>							
29	90	27.3	3.30	704	0.13	0.16	370
30	144	41	3.51	1178	0.12	0.28	380
31	159.5	44.2	3.61	1348.6	0.12	0.35	380
32	163.6	44.2	3.70	1086.8	0.15	0.47	380
33	177	44.2	4.00	1510	0.12	0.51	380
34	152	40.8	3.73	1195	0.13	0.56	380
35	156.5	41	3.82	1386	0.11	0.49	380
<b>New material (low filling 1g - 10 spoons)</b>							
36	238	42	5.67	1245	0.19	0.30	380
37	154	26.5	5.81	847	0.18	0.29	380
38	153	27.5	5.56	1008	0.15	0.29	380
<b>Insert 1.5cc - New material (0.5g)</b>							
39	13.3	4.3	3.09	156	0.09	0.03	390
40	80	24.5	3.27	1103	0.07	0.16	420
41	120	37.6	3.19	997	0.12	0.46	450
42	153	46	3.33	1444	0.11	0.52	450
<b>Insert 1.5cc - New material (0.8g)</b>							
43	136	46	2.96	fail		0.94	455
44	176	60	2.93	1594	0.11	0.73	455
45	176	50.3	3.50	2010	0.09	0.65	450
46	83	23.6	3.52	684.4	0.12	0.61	450
seq13 (p)	117	31.7	3.69	976	0.12	0.43	450
<b>Insert 1.5cc - New material (0.8g) - after crucible outgas</b>							
47	169	69.6	2.43	1314	0.13	0.63	450

Figura 10. Film di PbI<sub>2</sub> evaporati: spessori ottenuti in diverse condizioni dei crogioli e diverse temperature, con i relativi rate reali e fattori di conversione rispetto agli pseudo-spessori letti da QCM.

Nel caso del materiale organico MAI, le valutazioni di film singoli sono risultate complesse per la scarsa adesione del materiale sui vari substrati testati anche a seguito di trattamenti diversi (tra cui applicazione di UV-ozono). Su vetro pulito non c'è adesione del tutto. Negli altri casi si è osservata forte variabilità tra un substrato e un altro e tra diversi batch. Inoltre, i film risultano lattiginosi per alta rugosità. Molto diverso è il caso in cui il materiale è depositato su PbI<sub>2</sub>, ma la valutazione dello spessore è complicata dal fatto che si ottiene un film già quasi completamente convertito. Le figure 11 e 12 mostrano alcuni esempi.

Oltre alla ovvia dipendenza del rate dalla temperatura della sorgente, operativamente, per mantenere delle condizioni di lavoro controllate si è deciso di lavorare con quantitativi noti di materiale nel crogiolo (numero di spatoline e/o pesata tipicamente tra 0.3 e 0.5 g) e materiale nuovo per ogni deposizione. Un differente quantitativo nel crogiolo, infatti, ha evidente effetto sulla pressione in camera durante la deposizione e sullo pseudo-rate (e quindi sul rate reale), come mostrato in figura 13.

Un aspetto importante da puntualizzare per il precursore MAI è il suo grado di purezza, che comporta maggiore o minore direzionalità di evaporazione [9]. È quindi molto importante per sistematizzare i processi anche selezionare e mantenere il prodotto più opportuno (nel nostro caso polveri della Lumtec, come in molti lavori di letteratura in cui si applica questa tecnica).

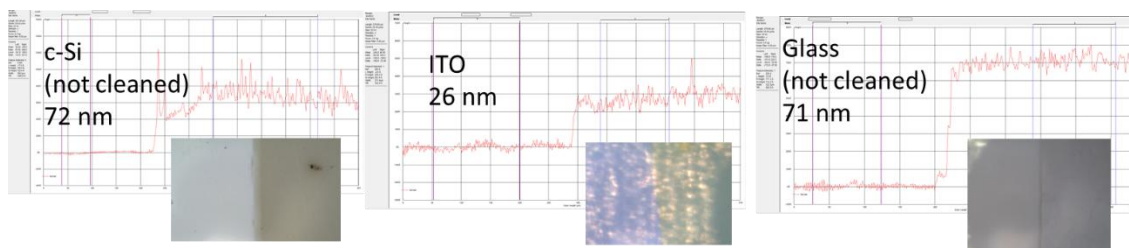


Figure 11. Prove di misura di spessore al profilometro di film di MAI evaporati @ 150°C su diversi substrati nello stesso run: profili scansionati e foto del gradino al microscopio dello strumento.

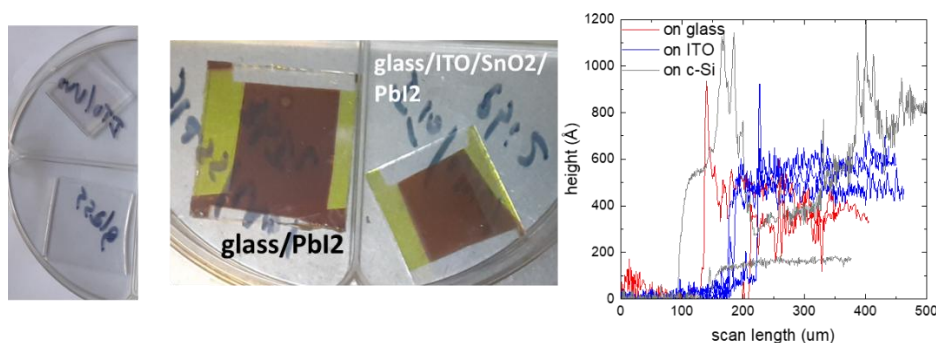


Figure 12. Aspetto di vari substrati a seguito di evaporazione di MAI e prove di misura di spessore al profilometro.

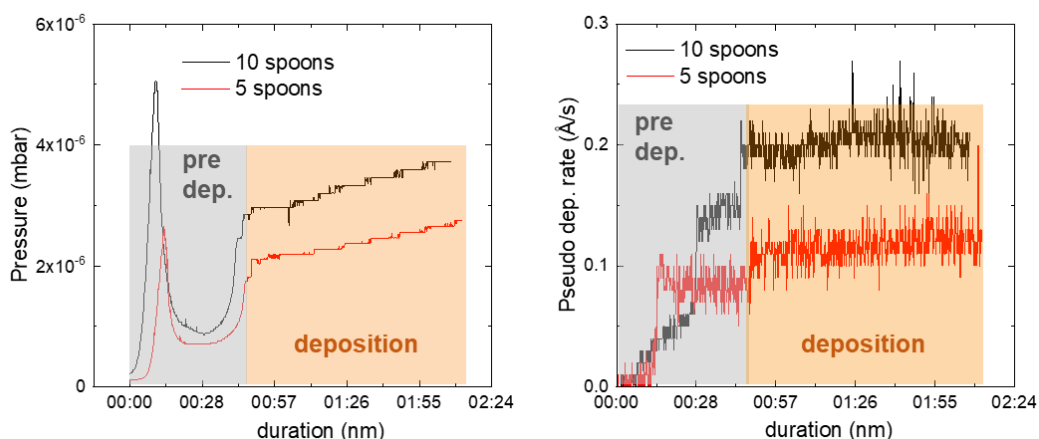


Figure 13. Effetto del volume di MAI nel crogiolo su pressione in camera e pseudo-rate monitorati nelle fasi di pre-deposizione e di deposizione.

### 2.1.3 Film di perovskite da metodo ibrido a 2-step

Sono state messe a punto procedure di fabbricazione di perovskite MAPI a due step con controllo sulla stechiometria, lavorando su metodi di ottimizzazione ad alta resa.

Si è lavorato con set di 9 film di  $\text{PbI}_2$  per ogni batch (numero massimo di film di uguale spessore depositabili su substrati di area  $2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$ ). I film sono depositati in via semiautomatica per evaporazione come dettagliato in precedenza. Sui film è applicata la componente organica in forma di soluzione di MAI in IPA (alcol isopropilico) via spin coating a cui segue un annealing su hot-plate a  $100^\circ\text{C}$  per 10 minuti. Questo secondo step è manuale ed è stato svolto in aria in clean room (atmosfera parzialmente controllata) applicando un flussaggio di  $\text{N}_2$  all'interno dello spin coater. Per i film di  $\text{PbI}_2$  di partenza si è considerato uno spessore tra 140 e 190 nm. Sono state valutate diverse concentrazioni della soluzione di MAI e diverse condizioni di spinning. Il parametro più rilevante nella messa a punto dei film di MAPI è la concentrazione della soluzione di MAI con forte impatto sullo spessore di MAI. La velocità di spinning comporta invece piccole variazioni. Quindi, per quanto riguarda i parametri dello spin coater, a seguito di prove preliminari, si è lavorato fissando una velocità di 4000 rpm e tempi di 30 s. In aggiunta sono stati testati lavaggi in IPA per eliminare il possibile eccesso di MAI, soprattutto nei casi di aspetto dei film opaco/lattiginoso.

Conoscendo massa molare e densità dei precursori (tabella 1), è possibile stimare i rapporti degli spessori di  $\text{PbI}_2$  e MAI necessari per ottenere MAPI stechiometrica (uguagliando il numero di moli dei due componenti e stimando questi ultimi come volume diviso volume molare). Analogamente al caso da evaporazione, anche per il metodo da spin-coating non è però facile realizzare film compatti di MAI su vetro per valutarne lo spessore. Si è quindi proceduto a tentativi direttamente su  $\text{PbI}_2$ , riducendo o aumentando la concentrazione della soluzione rispettivamente per ridurre o aumentare lo spessore di MAI. Sempre con lo stesso ragionamento sul numero di moli è poi anche possibile stimare lo spessore finale atteso per la perovskite MAPI stechiometrica, a conversione completa, a partire da spessore noto di  $\text{PbI}_2$ . In base ai parametri riportati in tabella 1, i fattori per i film di MAI e di MAPI sono:

$$d_{\text{MAI}} = 0.72 d_{\text{PbI}_2}, \quad d_{\text{MAPI}} = 1.8 d_{\text{PbI}_2} \quad (2)$$

**Tabella 1. Massa molare e densità dei materiali in studio: i precursori  $\text{PbI}_2$  e MAI e la perovskite MAPI. Per quest'ultima si è considerato il valore riportato in letteratura per materiali da evaporazione [10].**

material	molar mass g/mol	density g/cm <sup>3</sup>
<b>PbI<sub>2</sub></b>	461.0	6.16
<b>MAI</b>	158.98	2.95
<b>MAPI</b>	619.98	4.6

In base a queste considerazioni, è stata ideata una procedura rapida di messa a punto del processo ibrido basata su semplici misure di spettri di trasmittanza (di durata tra 1.5 e 2 minuti per ogni spettro a seconda di range e step di misura – vedi figura 3(a)). Il workflow è riportato in figura 14. La procedura prevede fasi semiautomatiche e fasi manuali, quindi con intervento umano, ma può essere anche totalmente automatizzata con gli opportuni investimenti. La fase di fabbricazione ha un primo step semiautomatico di evaporazione del film di materiale inorganico (in questo caso  $\text{PbI}_2$ ) in cui sono realizzati 9 campioni uguali su substrati di vetro di area  $2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$ . Uno dei campioni passa in fase di caratterizzazione, gli altri otto passano al secondo step di fabbricazione, di tipo manuale, dove viene applicato il componente inorganico (MAI in questo caso) via spin-coating con successivo annealing. I campioni così preparati passano in fase di caratterizzazione (step semiautomatico). Il procedimento di caratterizzazione consiste nei seguenti passi:

- Valutare lo spessore del film di PbI<sub>2</sub> da spettro di trasmittanza T (range 400 – 1600 nm)
- Calcolare lo spessore atteso di MAPI (fattore 1.8) e simulare T del film di MAPI per tale spessore
- Misurare spettri T in range 400 – 2000 nm dei film completi
- Confrontare T sperimentale e T simulata

Il metodo consente una valutazione simultanea di:

- Spessore del film dalla posizione dei picchi delle frange di interferenza (eq. (1))
- Grado di conversione in base allo spessore ottenuto vs. spessore atteso e da confronto con curva simulata
- Grado di rugosità (possibile eccesso di MAI in superficie) dall'ampiezza delle frange di interferenza nella regione sub-gap

L'ottimizzazione può essere poi raffinata con ulteriori caratterizzazioni (XRD, ellissometria, fotoluminescenza, etc.).

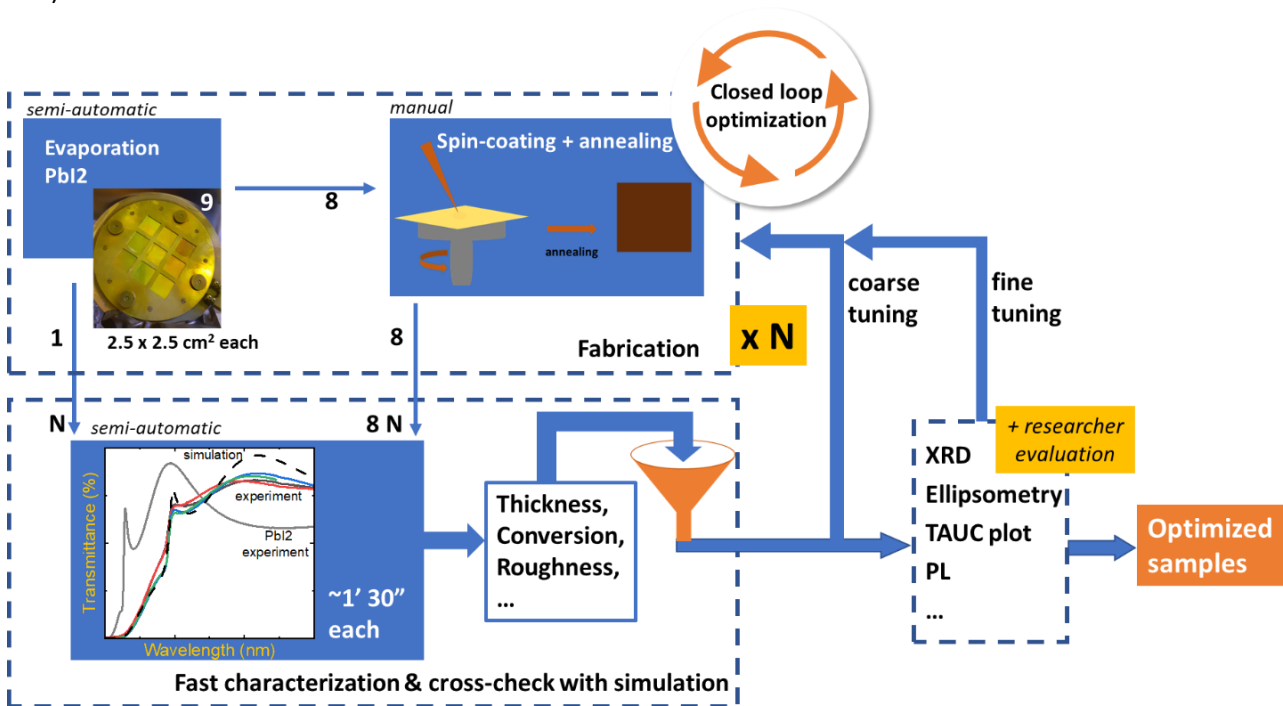
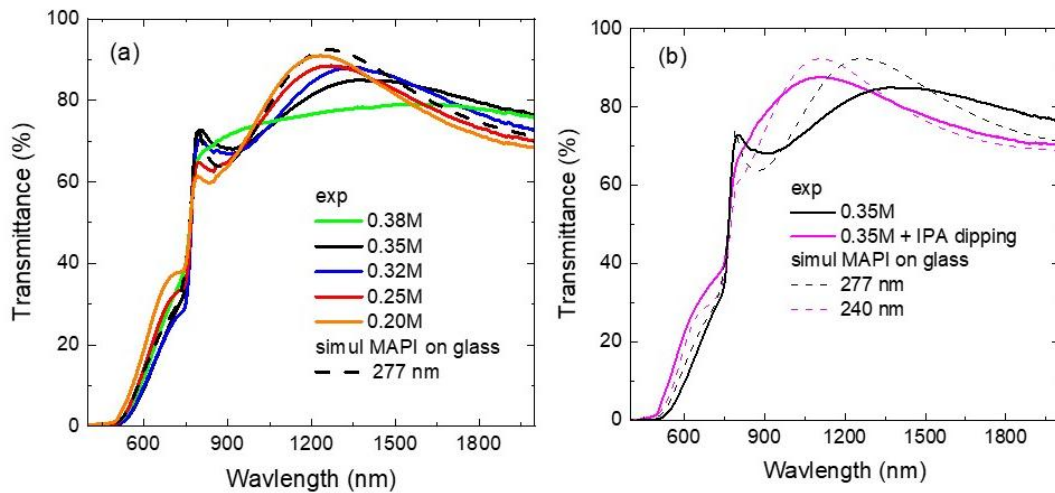


Figura 14. Workflow ideato per accelerare la messa a punto di film di perovskite con metodo ibrido a due step, qui applicato per film di MAPbI<sub>3</sub>.

Il metodo ideato è stato applicato a diversi batch di fabbricazione. Per la soluzione di MAI in IPA, si è lavorato con concentrazioni tra 0.2M e 0.5M. In figura 15(a) sono mostrati gli spettri di trasmittanza di film ottenuti a partire da PbI<sub>2</sub> di 154 nm. Ad alte concentrazioni i campioni prodotti appaiono lattiginosi e presentano spettri con frange di trasmittanza ad ampiezza fortemente ridotta (curva verde e a seguire nera in figura) probabilmente per eccesso di MAI in superficie. Abbassando la concentrazione i campioni appaiono sempre più riflettenti (frange di interferenza sempre più accentuate) e lo spettro di trasmittanza si avvicina allo spettro simulato per MAPI dello spessore atteso. Al limite, per concentrazioni molto basse (0.2M nel caso in figura) lo spessore convertito si abbassa sotto il valore atteso probabilmente lasciando uno strato iniziale su vetro di PbI<sub>2</sub> non convertito. Per il caso in esame, la concentrazione più adatta risulta la 0.25M.

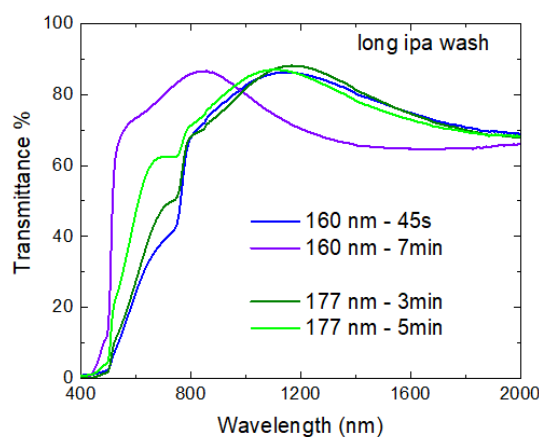
Per i campioni con aspetto lattiginoso e frange di interferenza ridotte, avendo ipotizzato una possibile presenza di MAI in eccesso in superficie, si è valutata la possibilità di eliminare l'eccesso con dei "lavaggi" in IPA, essendo appunto il MAI solubile in IPA. In figura 15(b) è mostrato l'effetto di immersione in IPA dove si ottiene un campione di spessore inferiore a quanto atteso (confrontabile con MAPI da 240 nm anziché 277 nm), molto probabilmente perché il lavaggio in IPA ha intaccato anche il film di MAPI.



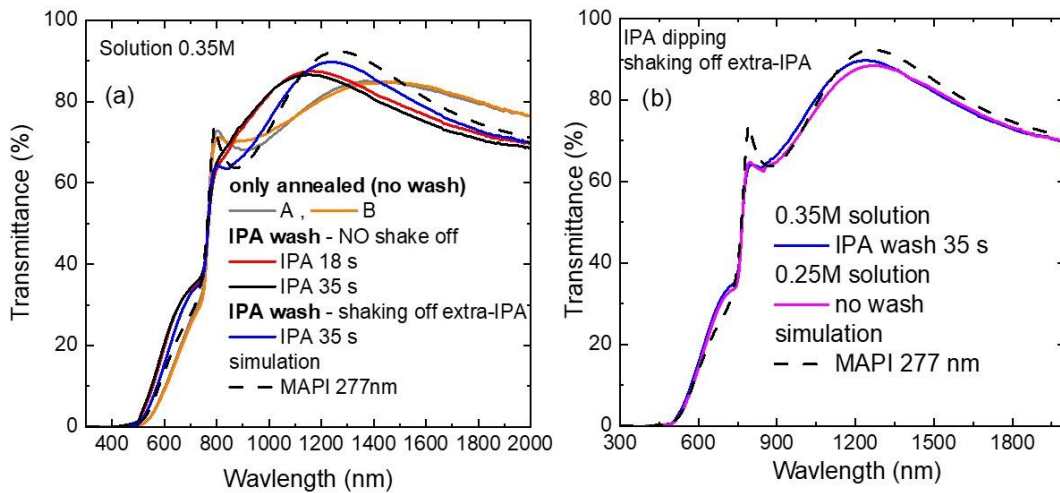
**Figura 15. Trasmittanza di un set di film di MAPI da processo ibrido, a partire da PbI<sub>2</sub> di 154 nm: (a) effetto di concentrazione della soluzione di MAI in IPA e (b) primi tentativi di lavaggi in IPA (dipping). Le curve tratteggiate sono gli spettri simulati per MAPI su vetro con gli spessori in legenda.**

Sono state valutate diverse condizioni di lavaggio in IPA. Prolungando i tempi si è osservata una riconversione del materiale in PbI<sub>2</sub> e MAI. I campioni infatti appaiono gialli e opachi con superficie lattiginosa e gli spettri di trasmittanza si modificano drasticamente (figura 16). Sono stati quindi considerati tempi ridotti, fino a un massimo di 35s, ottenendo però sempre spessori più bassi di quanto atteso, come mostrato in figura 17(a) per campioni ottenuti da PbI<sub>2</sub> di 154 nm. Avendo cura di agitare il campione dopo l’immersione prima di procedere con l’annealing si è infine ottenuta la condizione ottimale. Questa risulta praticamente equivalente a lavorare con soluzione a concentrazione inferiore (nel caso in figura 17(b), 0.25M).

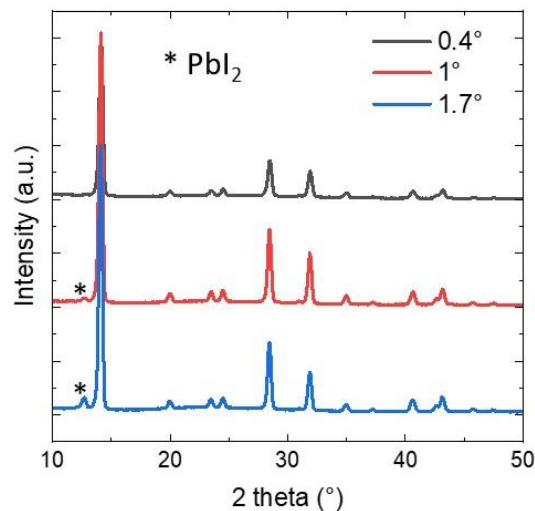
Il materiale così ottimizzato è stato caratterizzato con raggi X a tre diverse profondità (figura 18). Si osservano i picchi caratteristici di film di MAPI cristallino con contributo molto basso di PbI<sub>2</sub> (picco indicato con asterisco in figura) visibile solo in profondità e praticamente trascurabile rispetto al picco principale di MAPI a 14.1°.



**Figura 16. Confronto di spettri di trasmittanza di film di MAPI da processo ibrido a seguito di lavaggi in IPA di durata estesa fino a 7 minuti.**



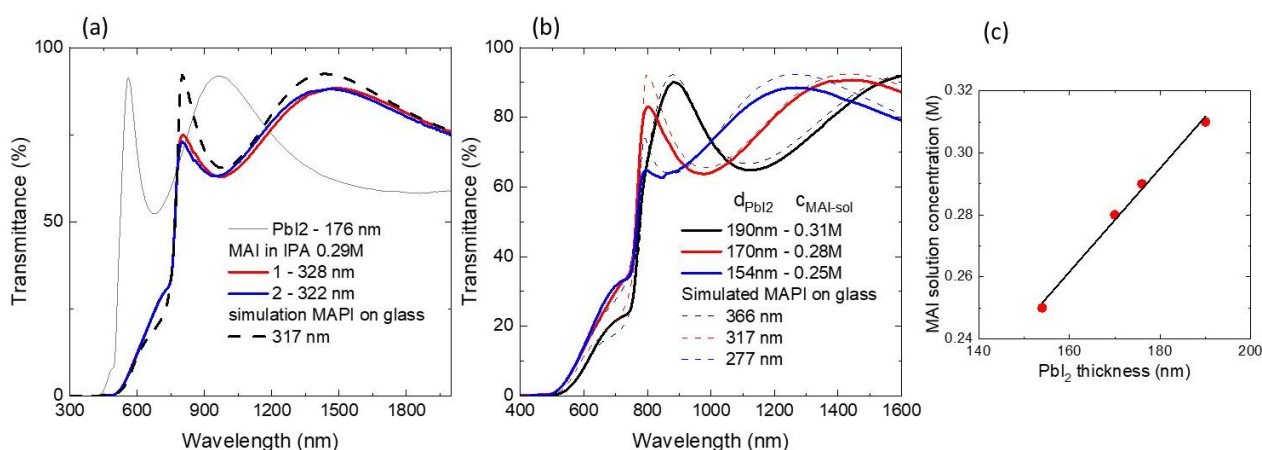
**Figura 17. Trasmittanza di film di MAPI da processo ibrido, a partire da PbI<sub>2</sub> di 154 nm: (a) effetto di lavaggi brevi in IPA con e senza agitazione e (b) condizioni ottimali. Le curve tratteggiate sono gli spettri simulati per MAPI su vetro con gli spessori in legenda.**



**Figura 18. XRD a diversi angoli di incidenza di un campione di MAPI da processo ibrido ottimizzato (PbI<sub>2</sub> iniziale di 150 nm, soluzione 0.25M di MAI in IPA, no wash).**

La procedura è stata ripetuta in caso di spessori più elevati di PbI<sub>2</sub>, in un range corrispondente a spessori di MAPI di interesse applicativo in caso di celle tandem perovskite/silicio con cella in silicio cristallino di tipo flat, individuando le concentrazioni ottimali. I risultati principali sono mostrati in figura 19. Si segnala che nei run relativi agli spessori più elevati si è riscontrato spesso un rapporto di conversione tra spessori di PbI<sub>2</sub> e MAPI leggermente più alto (intorno a 1.9) compatibile con una densità leggermente più bassa del film di MAPI, tra 4.3 e 4.4 g/cm<sup>3</sup>, comunque ragionevole per il materiale. In figura 19 è infine mostrato l'andamento della concentrazione della soluzione di MAI versus spessore di PbI<sub>2</sub>, lineare nel range testato. L'indagine sarà possibilmente estesa in futuro anche a spessori più elevati. Film ottimizzati con spessore intorno a 320 nm sono stati poi testati in primi prototipi di celle solari, come mostrato più avanti.





**Figura 19. (a) Trasmittanza di campioni ottimizzati di MAPI da processo ibrido a partire da PbI<sub>2</sub> di 176 nm (verifica ripetuta su due campioni); (b) trasmittanza di film a spessore crescente e (c) grafico della concentrazione ottimale di soluzione di MAI vs spessore di PbI<sub>2</sub>. In (a, b) le curve tratteggiate sono trasmittanze simulate.**

#### 2.1.4 Film di perovskite da co-evaporazione

Uno dei vantaggi della fabbricazione via evaporazione in vuoto è la possibilità, almeno in linea di principio, di controllare la composizione del film depositato tramite il monitoraggio in situ del rate di deposizione dei precursori in tempo reale via QCM. Nei metodi da soluzione sono noti i rapporti dei precursori nelle soluzioni di partenza e si presume che il rapporto sia mantenuto nel film finale. Resta tuttavia un'indeterminazione a causa delle diverse solubilità dei precursori nel solvente usato. Nei metodi di solvent-engineering, inoltre l'uso di un secondo solvente complica ulteriormente la determinazione della composizione finale del film. Poter utilizzare le QCM in modo quantitativo risulterebbe sicuramente vantaggioso per una determinazione quantitativa già in fase di fabbricazione e non solo in post-produzione. Le complicazioni evidenziate già nel caso dei singoli precursori mostrano però che il livello di controllo composizionale è ancora piuttosto complicato con questi materiali e si indaga per mettere a punto procedure il più possibile controllabili e ripetibili.

Mentre per PbI<sub>2</sub> è stato possibile quantificare i rate di deposizione in opportune condizioni, con il MAI non è stato fattibile. Si è proceduto quindi lavorando con diversi rapporti relativi tra gli pseudo-rate dei materiali, utilizzando misure di trasmittanza per valutazioni veloci in post-produzione. Sono stati realizzati vari batch di deposizione ottenendo materiali di diverse stechiometrie e spessori e si è utilizzato come guida il confronto con trasmittanza simulata di MAPI stechiometrica. Esempi significativi sono mostrati in figura 20 e 21, relativi rispettivamente a materiali fabbricati in modalità standard e con metodo combinatoriale. La figura 20 si riferisce quindi a 8 deposizioni differenti, mentre la 21 a un'unica deposizione con fabbricazione di campioni a stechiometria variabile (4 su vetro e 5 su vetro/ITO). Nel run combinatoriale mostrato, nessun campione risulta stechiometrico, mentre i campioni nominati come 4 e 8 in figura 20, di spessori uno doppio dell'altro, sono molto prossimi a MAPI stechiometrica, dal confronto tra trasmittanze sperimentali e simulate. In figura 22 sono mostrate foto dei campioni e risultati di analisi a raggi x del campione 4 a diverse profondità che mostrano lieve eccesso di PbI<sub>2</sub>, più accentuato in caso di film su vetro soprattutto in profondità. Morfologia superficiale da immagine SEM e fotoluminescenza del film 8 sono mostrate in figura 23. L'analisi SEM evidenzia una struttura in grani cristallini di dimensioni massime di qualche centinaio di nm, tipiche per film di MAPI da evaporazione, dove i grani vanno a formare un film compatto senza vuoti.

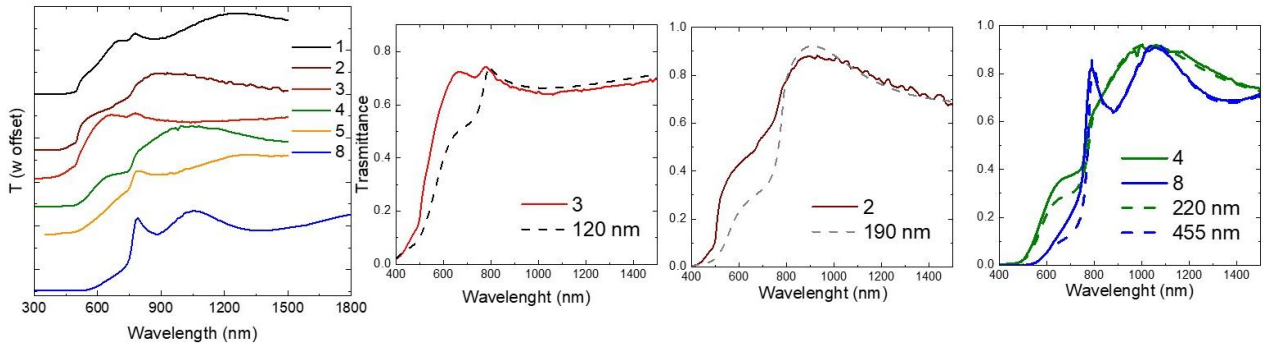


Figura 20. Spettri di trasmittanza di film di MAPI su vetro fabbricati via co-evaporazione a piattello rotante in diversi run al variare del rapporto tra pseudo-rate di PbI<sub>2</sub> e MAI (diverse temperature di sorgenti e diverso riempimento dei crogioli). Per campioni selezionati di spessori diversi (range 120-455 nm) sono mostrate le curve sperimentali (continue) e le curve simulate (tratteggiate) per film di MAPI su vetro.

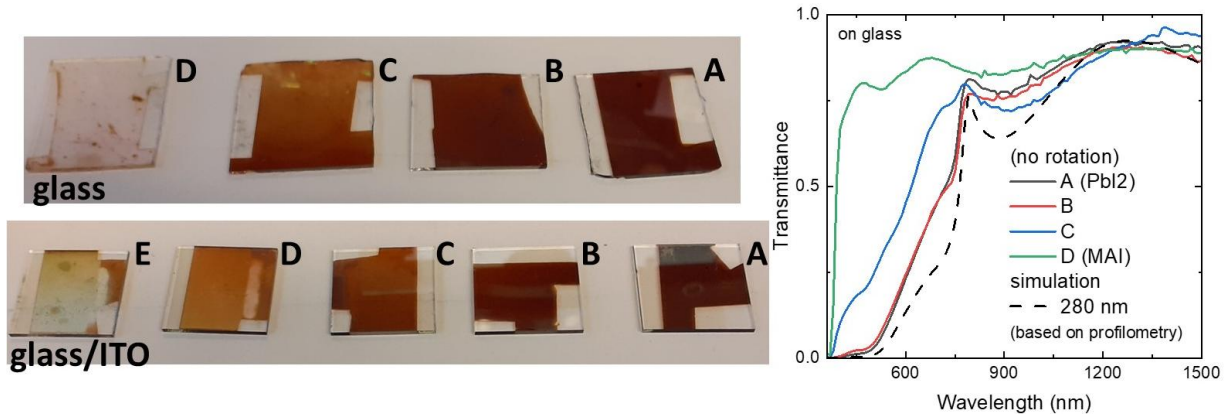


Figura 21. Foto e spettri di trasmittanza di film di MAPI da co-evaporazione a piattello fisso (curve continue e curva tratteggiata si riferiscono rispettivamente a dati sperimentali e simulati).

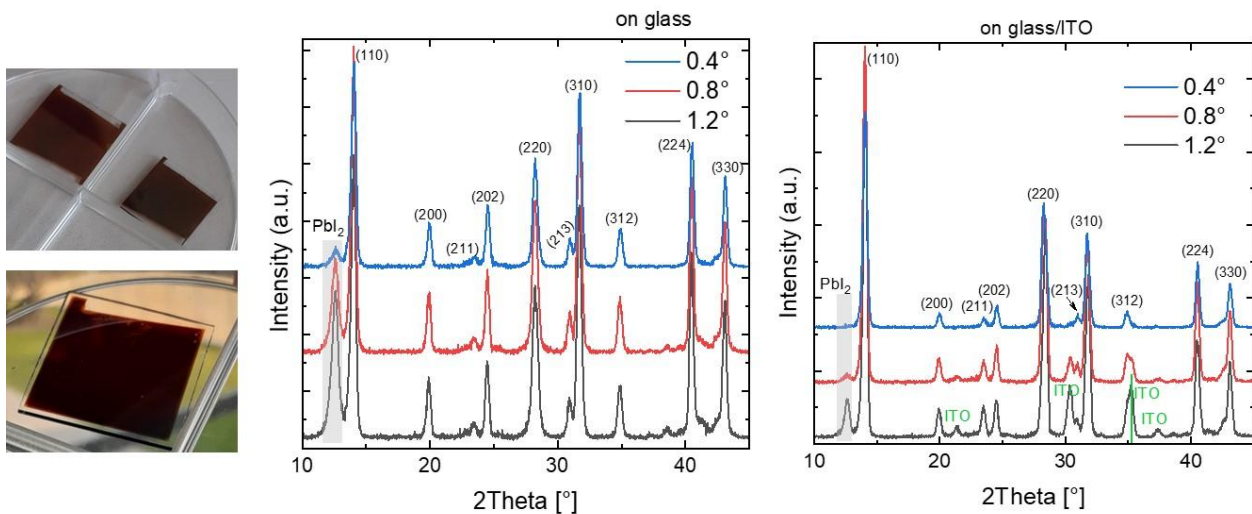
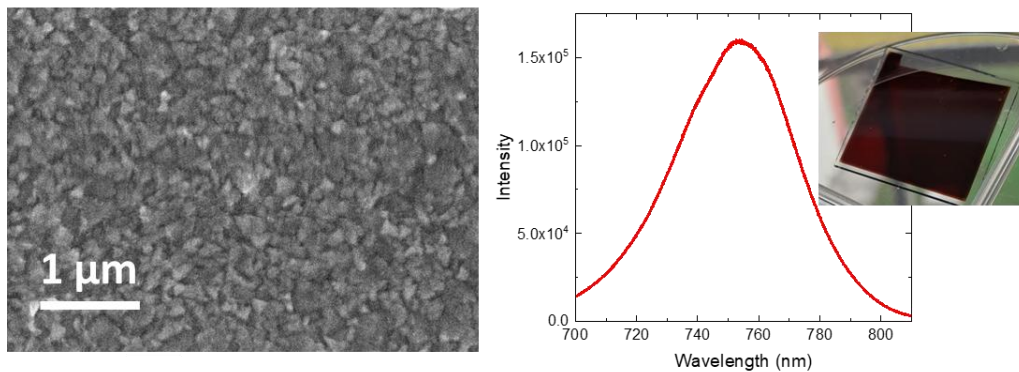


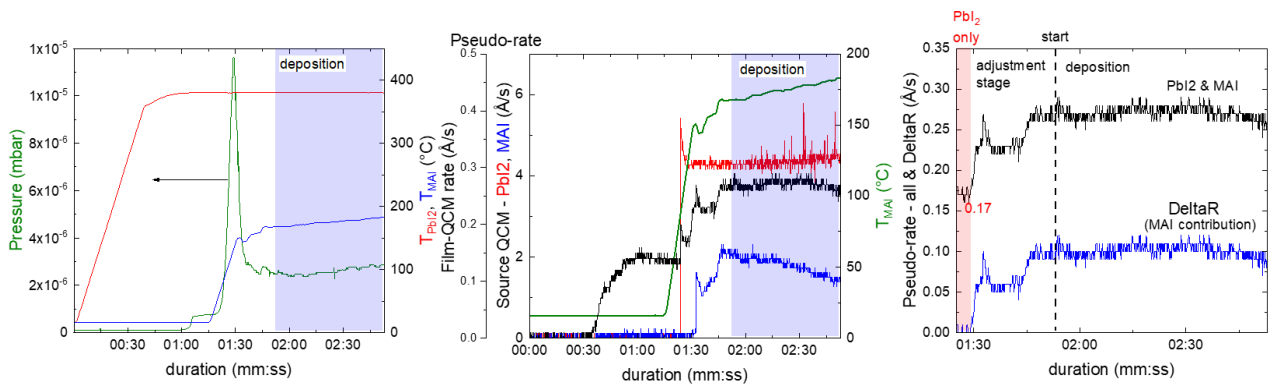
Figura 22. Foto di film di MAPI su vetro/ITO (top) e su vetro (bottom) da co-evaporazione quasi-stechiometrici, con leggero eccesso di PbI<sub>2</sub> (film del batch 4 di figura 20) e spettri XRD a tre angoli di incidenza (diverse profondità) per i due tipi di substrato. Gli spettri sono indicizzati assumendo fase tetragonale per la MAPI (più propriamente per materiali da evaporazione si ha fase quasi cubica).



**Figura 23. Immagine SEM in piano, fotoluminescenza (eccitata a 514 nm) e foto di un film di MAPI quasi-stechiometrica su vetro (film del batch 8 di figura 20).**

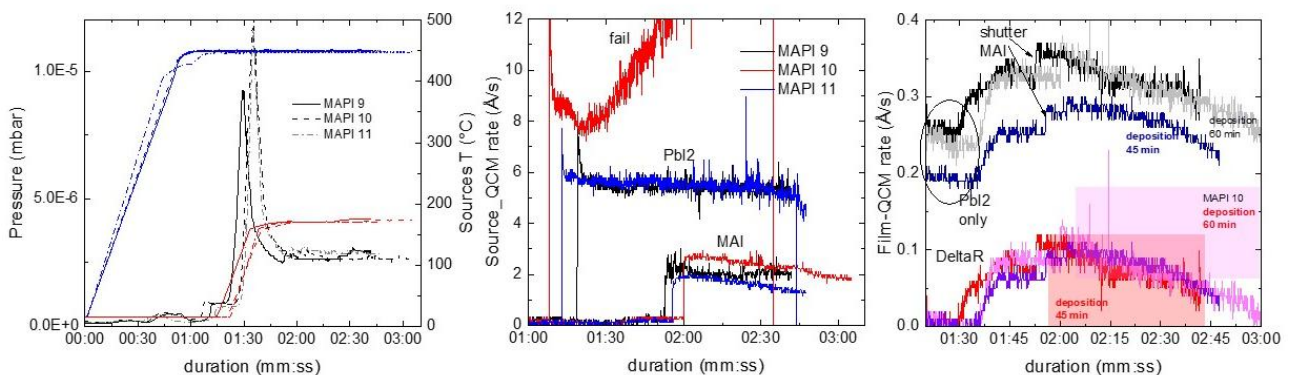
Questa prima campagna di fabbricazione è stata realizzata con i crogioli originari conici lavorando a partire da crogiolo di PbI<sub>2</sub> al massimo riempimento consentito (circa  $\frac{3}{4}$  del volume) e a volume fissato di MAI (5 spatoline). Generalmente la temperatura della sorgente di MAI è stata fissata a 150°C, mentre quella di PbI<sub>2</sub> nei diversi run è stata fissata tra 360 e 380 °C. Sono stati provati anche protocolli diversi con temperatura di sorgente variata durante la deposizione per mitigare la variazione di pseudo-rate osservata in tempo reale. Un esempio è film 8 di figura 20 depositato con sorgente di PbI<sub>2</sub> a 380°C per PbI<sub>2</sub> e nel range 168 - 183°C per la sorgente di MAI (variata appunto per mitigare la variazione di pseudo-rate). I tempi di deposizione, senza conteggiare le fasi di riscaldamento dei crogioli e di stabilizzazione, sono stati fissati tra 45 e 80 minuti. Si puntualizza che su tutte le QCM sono impostati i parametri di PbI<sub>2</sub> e TF 100%. Il controllore di QCM consente di monitorare diverse QCM in contemporanea ma solo con gli stessi parametri impostati. Questo non è però un problema lavorando con pseudo-rate, essendo semplicemente incluso un ulteriore fattore di correzione dovuto alle diverse densità dei materiali.

Per un controllo ottimale dei rate, in molti casi si è proceduto a tappe, accendendo prima la sola sorgente di PbI<sub>2</sub> in modo da monitorare inizialmente il rate di solo PbI<sub>2</sub> in assenza di MAI in camera e accendendo la sorgente di MAI solo una volta visualizzato il rate di PbI<sub>2</sub>. In questo modo è anche possibile monitorare per differenza in maniera indiretta lo pseudo-rate di MAI sulla QCM vicina al film (DeltaR in figura 24 e 25). Per un buon controllo dei rate si è anche osservato che è preferibile cambiare i cristalli prima delle deposizioni nelle QCM vicine alle sorgenti. In figura 24 sono mostrati i grafici di monitoraggio dei parametri di deposizione del film 8 di figura 20, risultato quasi stechiometrico (caso di procedura a tappe), con tempo di deposizione di 1h per uno spessore finale di 455 nm e quindi un rate reale di 1.26 Å/s. La campagna sperimentale ha rivelato che è opportuno lavorare con rapporto tra gli pseudo-rate di sorgente QCM\_PbI<sub>2</sub>/QCM\_MAI intorno a 2. Sono state poi effettuate delle stime dei rate reali. Per il caso in figura 24, vicino all'ottimo, lo pseudo-rate letto per PbI<sub>2</sub> (QCM\_film) in fase iniziale a sorgente di MAI spenta, è 0.17 Å/s, che con un fattore di correzione di circa 4 (ragionevole in base a figura 10 per il riempimento a partire da  $\frac{3}{4}$  a valle di diverse deposizioni) comporta un rate atteso di  $\sim 0.68$  Å/s. Per MAPI stechiometrica, come visto in (2) è atteso un rapporto tra spessori e quindi tra rate di MAPI rispetto a PbI<sub>2</sub> di 1.8. In base alla stima del rate di PbI<sub>2</sub> è quindi atteso un rate di MAPI di circa 1.2 Å/s in accordo con il rate reale di 1.26 Å/s. In base alla (2) si può anche stimare il rate reale di MAI, applicando il fattore di 0.72 tra spessori (in questo caso spessori per unità di tempo e quindi rate) di MAI e PbI<sub>2</sub>, ottenendo circa 0.5 Å/s.

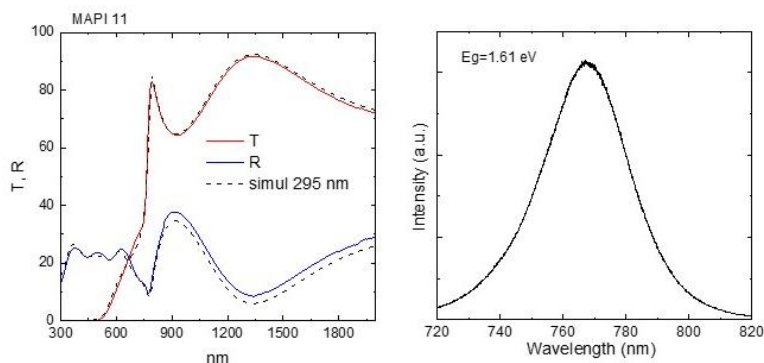


**Figura 24. Deposizione di film 8 di figura 20 e 23: monitoraggio di pressione, temperature delle sorgenti e pseudo-rate dal database di processo (con crogiolo originario). In questo esperimento la temperatura della sorgente del MAI è stata variata nel range 168 - 183°C durante la deposizione.**

È stata poi effettuata una campagna di co-evaporazioni utilizzando l'inserto da 1.5cc per PbI<sub>2</sub>. In questo caso sono stati immessi contenuti fissi di materiale sempre nuovo nei crogioli (0.8 g di PbI<sub>2</sub> e 0.3 g di MAI) e mantenute fissate le temperature di sorgente. Sulla base dello studio condotto sul solo precursore PbI<sub>2</sub> e di indagini preliminari sugli pseudo-rate, sono state fissate temperature di 450°C per PbI<sub>2</sub> e 170°C per MAI corrispondenti a pseudo-rate letti vicino alle sorgenti intorno a 5.5-6 Å/s e 1.5-2 Å/s rispettivamente per PbI<sub>2</sub> e per MAI. In figura 25 sono riportati i grafici di controllo delle deposizioni di tre campioni fabbricati con procedimento a tappe, accendendo prima la sola sorgente di PbI<sub>2</sub> in modo da monitorare inizialmente il rate di solo PbI<sub>2</sub> in assenza di MAI. Nonostante si lavori in condizioni controllate, piccole variazioni, molto probabilmente nelle pesate di materiale con bilancia non di precisione, comportano comunque delle differenze. Tra le deposizioni di figura 25, il risultato migliore si è ottenuto nel caso del film MAPI 11, praticamente stechiometrico, la cui caratterizzazione ottica (trasmittanza e riflettanza sperimentale vs. simulata e fotoluminescenza) sono riportate in figura 26. In tabella 2 sono riportati i rate reali valutati da spessori misurati in post-produzione per diversi film quasi stechiometrici fabbricati con il crogiolo originale (prima riga) e con l'inserto-riduttore. In tabella è anche riportato lo spessore letto sulla QCM in prossimità del substrato, impostato con i parametri di PbI<sub>2</sub> e il fattore di correzione tra spessore misurato e spessore letto.



**Figura 25. Monitoraggio di parametri rilevanti dal database di processo per film evaporati usando crogiolo + inserto per PbI<sub>2</sub>: pressione in camera, temperatura delle sorgenti, pseudo-rate da QCM di sorgente e di film.**



**Figura 26** Caratterizzazione ottica di film MAPI 11 di figura 25 stechiometrico: spettri di trasmittanza e riflettanza sperimentali confrontati con spettri simulati e picco di fotoluminescenza eccitata a 514 nm.

**Tabella 2** Selezione di parametri relativi a diversi film di MAPI quasi stechiometrica con diversi crogioli per PbI<sub>2</sub>: Tempo di deposizione, spessore misurato, rate reale, spessore letto su film\_QCM (con parametri di PbI<sub>2</sub> impostati) e rapporto tra spessore misurato e spessore letto.

	dep. time	measured thickness	real rate	Film QCM thickness	ratio $t_{\text{measured}}/t_{\text{QCM}}$
	min	nm	Å/s	nm	
no insert	60	455	1.26	97.0	4.69
insert	45	350	1.30	87.4	4.00
insert	60	422	1.17	107.7	3.92
insert	45	295	1.09	72.3	4.08
insert	45	330	1.22	87.1	3.79
insert	60	484	1.34	134.0	3.61

Per i campioni migliori, prossimi a MAPI stechiometrica, sono state valutate anche le costanti ottiche mediante ellissometria. Gli spettri sperimentali sono confrontati con gli spettri di  $n$  e  $k$  di letteratura già riportati anche in figura 3 (curve tratteggiate) relativi a MAPI fabbricata con tecniche da soluzione. Si può osservare che in tutti i casi gli spettri sono confrontabili con quelli di riferimento e nel caso del film 11 c'è sovrapposizione delle curve praticamente perfetta.

Con materiali quasi stechiometrici così ottenuti sono stati fabbricati prototipi di celle solari di tipo nip, come mostrato nella sezione dedicata.

A completamento della descrizione delle indagini di co-evaporazione, vogliamo sottolineare l'importanza del monitoraggio dei grafici di controllo nelle deposizioni anche per evidenziare possibili anomalie. In figura 28 è mostrato il cumulato degli pseudo-rate sulle QCM di sorgente per varie co-evaporazioni, dove si evidenziano: 1) leggera variabilità legata alla pesata del MAI, 2) effetti della vita del cristallo di PbI<sub>2</sub>, 3) forte anomalia in un solo caso per la lettura su PbI<sub>2</sub> (curva indicata con la freccia). L'anomalia è stata risolta con una pulizia del crogiolo mediante outgassing ad alta temperatura.

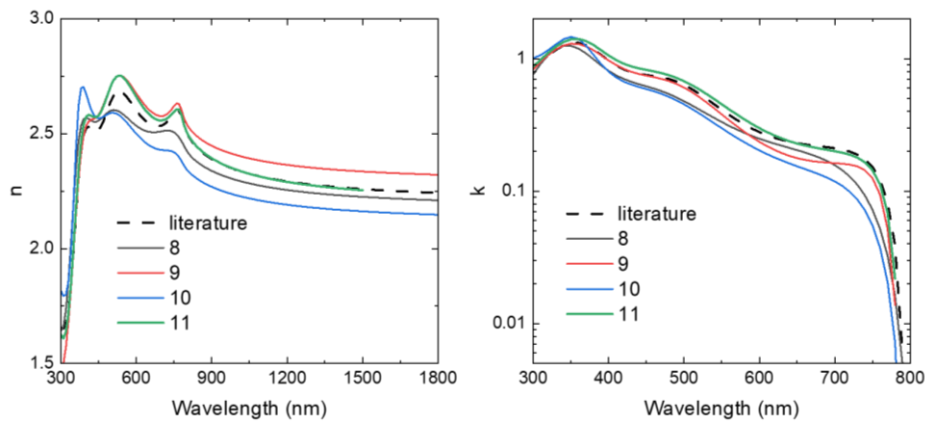


Figura 27. Costanti ottiche ricavate da ellissometria di film significativi di MAPI da co-evaporazione su vetro. Come riferimento sono riportati gli spettri di MAPI da letteratura [6].

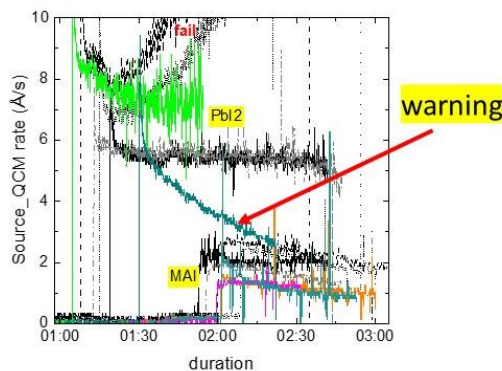
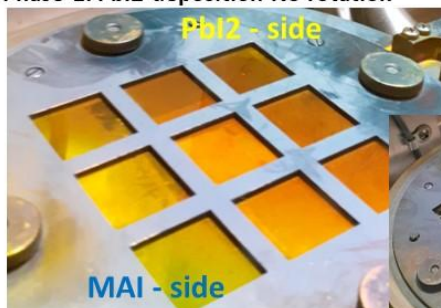


Figura 28. Monitoraggio degli pseudo-rate di PbI e MAI in varie co-evaporazioni con evidenza di un caso anomalo.

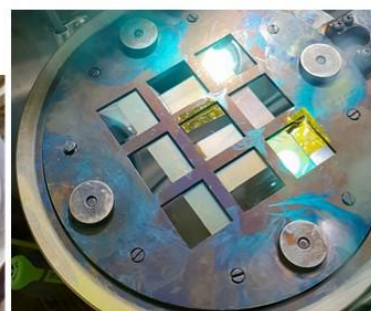
Nell'indagine condotta resta una certa indeterminazione sul rate del MAI. Si è visto che è possibile comunque ovviare al problema, ma sono stati anche effettuati dei tentativi di studio quantitativo a partire da deposizioni di MAI su film di PbI<sub>2</sub> in modo controllato. È stato messo a punto un possibile studio combinatoriale effettuando una deposizione sequenziale in cui il primo layer di PbI<sub>2</sub> è stato depositato a piattaforma fissa, ottenendo quindi spessori diversi, e il layer di MAI è stato poi depositato uniformemente, con piattaforma in rotazione, dopo aver mascherato metà superficie di tutti i substrati in modo da poter misurare sullo stesso campione il solo film di PbI<sub>2</sub> e l'intero bilayer. Sono state fissate le stesse temperature utilizzate anche in co-evaporazione (450°C per PbI<sub>2</sub> e 170°C per MAI) e un tempo di 45 minuti per entrambe le deposizioni, dove per il film centrale è attesa quindi la condizione standard utilizzata in co-evaporazione. In figura 29 sono mostrate foto delle fasi dell'esperimento, che comprende anche un annealing finale a 100°C per 10 minuti. I film nella regione del bilayer appaiono già scuri a fine deposizione, implicando quindi almeno una parziale conversione. L'annealing è stato applicato per una conversione completa.

Phase 1: PbI<sub>2</sub> deposition No rotation



Mask on half substrate area

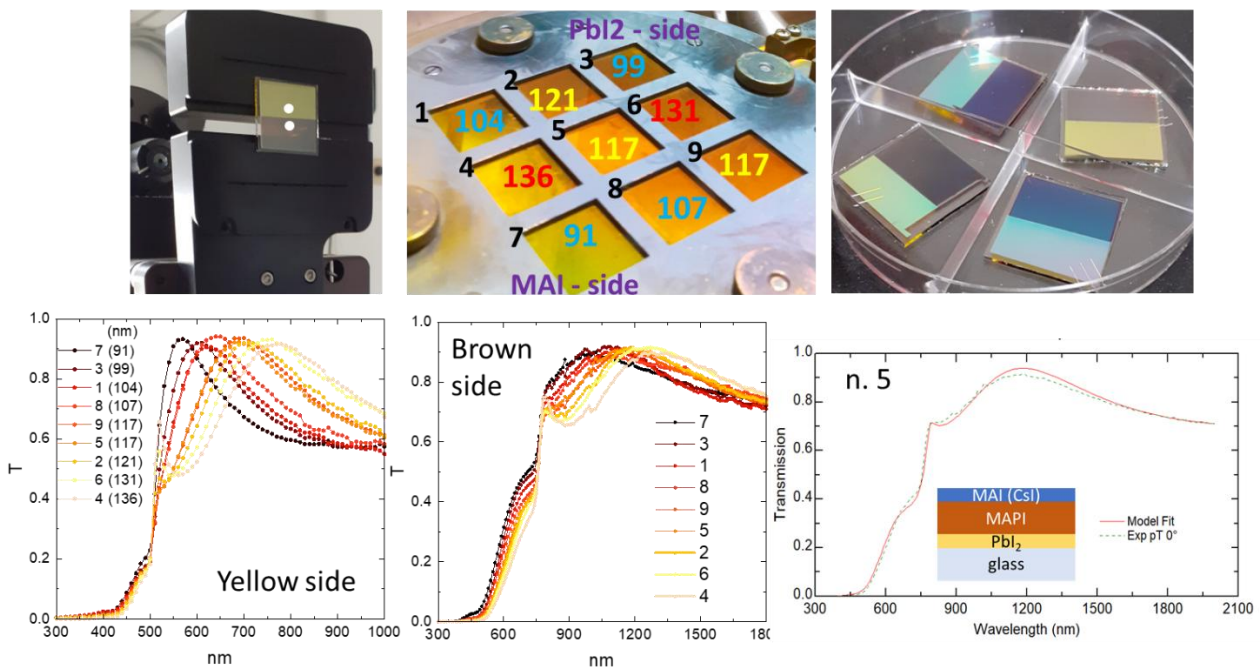
Phase 2: MAI deposition WITH rotation



Phase 3: Annealing @ 100°C 10 min

Figura 29. Foto delle fasi di un esperimento combinatoriale con deposizione sequenziale di MAI su PbI<sub>2</sub>.

Figura 30 mostra la modalità di misura di trasmittanza effettuata con l'ellissometro (che consente di effettuare misure anche su aree piccole) in due spot nelle due regioni dei singoli campioni e una foto che accentua in riflessione le differenze anche visive tra un sottogruppo di campioni del batch legate a spessori diversi. In figura sono riportati poi gli spettri di trasmittanza misurati per PbI<sub>2</sub> e relativi spessori calcolati con eq. (1) (mappati anche in figura nella geometria di deposizione sul portacampioni), gli spettri dei film nella regione con MAI e il confronto con la simulazione per uno dei campioni "completi" (campione centrale). Il presente batch non è risultato ottimale, in quanto per una anomalia nella prima fase (problema simile a quanto mostrato in fig. 28) gli spessori dei film di PbI<sub>2</sub> sono risultati molto più bassi rispetto alle previsioni comportando quindi uno squilibrio elevato sui rapporti tra spessori di PbI<sub>2</sub> e MAI con presenza di MAI non convertito in superficie. Lo squilibrio è evidente soprattutto nei campioni più sottili con trasmittanza caratterizzata da frange poco accentuate dovute a uno strato di MAI piuttosto rugoso in superficie. Per simulare tale layer non sono disponibili le costanti ottiche non essendo stato possibile caratterizzare il materiale su vetro. In prima approssimazione, nelle simulazioni ottiche sono state utilizzate quindi le costanti ottiche note di ioduro di cesio (CsI), materiale molto trasparente come il MAI. È stato così possibile trarre delle indicazioni di massima per il rate di MAI, che risulta essere nel range 0.44 – 0.59 Å/s, in accordo con le stime precedenti in co-evaporazione. L'esempio viene riportato soprattutto come metodo ad alto throughput ideato nella presente campagna sperimentale applicabile anche ad altri materiali ottenuti da metodo ibrido.



**Figura 30. Risultati dell'esperienza combinatoriale con deposizione sequenziale di MAI su PbI<sub>2</sub>. In alto: foto di un campione in misura con disegno degli spot di illuminazione, foto del set di film di PbI<sub>2</sub> con mappa degli spessori valutati da trasmittanza, foto di alcuni film del batch con diverse colorazioni in riflessione.**

## 2.2 Materiali di supporto in celle solari: grafene

In questa sezione sono riportati gli studi relativi a grafene per possibile applicazione come strato di supporto in celle solari in perovskite. Grazie alle sue proprietà ottiche ed elettriche il grafene trova numerose applicazioni nel campo dei dispositivi elettronici come sostituto di materiali conduttori e semiconduttori normalmente impiegati in tali dispositivi [11-13] assumendo, in particolare, la funzione di elettrodo trasparente e conduttore [14]. Nelle celle in perovskite, con opportune funzionalizzazioni, il grafene può fungere da trasportatore di carica (come HTL ed eventualmente ETL), può essere utilizzato come buffer layer, come elettrodo trasparente, assolvendo anche più ruoli simultaneamente. Nell'annualità precedente erano

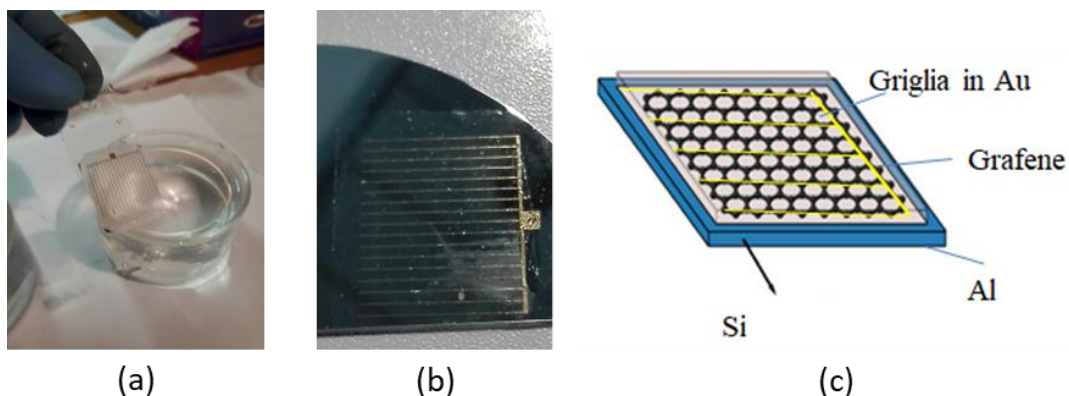
stati effettuati studi preliminari sulla preparazione e caratterizzazione di strati di grafene prodotti attraverso esfoliazione da fase liquida. La problematica principale emersa era che il layer di grafene risultava costituito da struttura non connessa elettricamente, quindi con una sheet resistance non misurabile.

Per superare questo problema, in questa annualità si è valutata una modalità realizzativa differente per il grafene, ossia la deposizione chimica da fase vapore (CVD). A causa del loro spessore, su scala nanometrica, i film di grafene sono estremamente delicati da maneggiare, soprattutto nella fase di trasferimento sui substrati di interesse, rendendo indispensabile lo sviluppo di nuove tecnologie. In questo scenario, è estremamente utile fabbricare e maneggiare membrane composte da un film di grafene a singolo strato o multistrato completato con contatti elettrici in modo da formare strutture integrate grafene/griglia metallica. Per verificarne le potenzialità sono stati effettuati test di fabbricazione di strutture integrate grafene-griglia metallica ed applicazione in celle solari Schottky in silicio.

Nella procedura utilizzata, il grafene è ottenuto appunto mediante deposizione chimica da fase vapore, in cui gli atomi di carbonio sono evaporati e poi depositati su un foglio di rame. La griglia metallica è ottenuta mediante evaporazione di oro con tecnologia e-beam sul substrato rame+grafene, utilizzando maschere metalliche a contatto per ottenere la geometria desiderata sul grafene. Successivamente, il rame viene rimosso chimicamente e la struttura grafene/griglia metallica trasferita sul substrato finale utilizzando la tecnica di trasferimento assistito da ciclododecano riportata nella ref. [15].

Il vantaggio principale della tecnica descritta sta nella possibilità di ottenere una struttura innovativa che integri un elettrodo trasparente e conduttivo come il grafene con una griglia metallica di geometria opportuna.

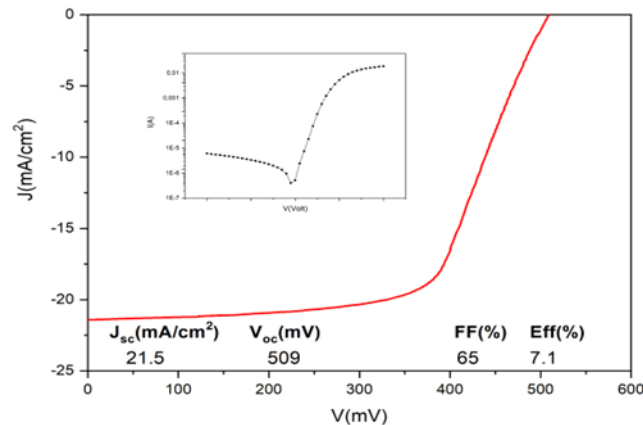
Per testare il procedimento descritto sono state realizzate strutture grafene/griglia metallica successivamente trasferite su wafer di silicio cristallino c-Si di tipo n (dotati di contatto elettrico esteso in alluminio sul lato posteriore) allo scopo di ottenere celle solari Schottky grafene/silicio (Fig. 31).



**Figura 31. Struttura integrata grafene/griglia in Au di area pari a 4 cm<sup>2</sup> su vetro (a) e su substrato di silicio (b). Struttura schematica del dispositivo realizzato (c).**

Le celle solari realizzate sono state caratterizzate elettricamente. In Figura 32 è riportata la caratteristica corrente-tensione sotto illuminazione da simulatore solare e in buio per dispositivi con area pari a 4 cm<sup>2</sup>, insieme ai parametri fotovoltaici. Ulteriori esperimenti sono stati effettuati realizzando griglie in alluminio e trasferendo su silicio la struttura integrata grafene/griglia, ottenendo risultati incoraggianti. Il processo innovativo di fabbricazione e di trasferimento descritto relativamente alla struttura grafene/griglia metallica può essere finalizzato a completare differenti tipologie di celle solari, tra cui dispositivi in perovskite, evitando ogni ulteriore processo dopo il trasferimento e quindi eventuali stress per il substrato di interesse.





**Figura 32. Caratteristica densità di corrente - tensione sotto illuminazione e parametri fotovoltaici di un dispositivo realizzato con struttura integrata grafene/griglia metallica in Au con area pari a 4 cm<sup>2</sup> su wafer di silicio. Nel riquadro interno è mostrata la caratteristica corrente-tensione al buio.**

### 2.3 Celle solari di test: confronto metodi di fabbricazione

Film di MAPI realizzati con i diversi metodi sono stati testati come strati fotoattivi in celle solari planari di tipo n-i-p su vetro/ITO della Kintec, utilizzando SnO<sub>2</sub> and Spiro-OMeTAD, ottenuti da soluzione, come strati trasportatori di elettroni e di lacune rispettivamente. Come elettrodo posteriore si è utilizzato in tutti i casi un film di oro di 80 nm depositato per evaporazione termica. I metodi realizzativi dei layer di supporto sono dettagliati nel report della linea LA4.1. Sui substrati da 2 x 2 cm<sup>2</sup> sono definite tre celle di area attiva pari a circa 0.3 cm<sup>2</sup>, corrispondente all'intersezione tra il contatto frontale in ITO e il contatto metallico posteriore (la foto di un campione è mostrata nell'inset di figura 33 (a)). Le celle vengono misurate utilizzando delle maschere che definiscono l'area di illuminazione pari a circa 0.1 cm<sup>2</sup> (aperture area). I dispositivi, non incapsulati, sono caratterizzati fuori glove box in condizioni ambientali misurando le caratteristiche J-V sotto illuminazione ad AM1.5G da simulatore solare di classe A con lampada allo Xeno (Spectrolab) e l'efficienza quantica esterna (EQE) con banco Bentham PVE300.

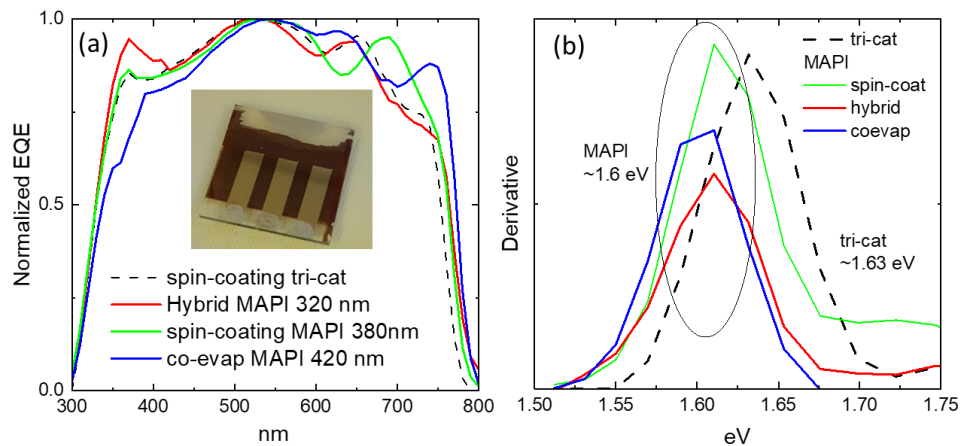
I materiali assorbitori testati sono:

- perovskite MAPI da metodo ibrido a 2-step ottenuta da PbI<sub>2</sub> di 176 nm, con soluzione di MAI 0.29M in IPA (no ipa wash), corrispondente ad uno spessore finale di ~ 320nm
- perovskite MAPI co-evaporata con temperatura delle sorgenti di 448°C (crogiolo con inserto) e 171 - 174°C per PbI<sub>2</sub> e MAI rispettivamente, corrispondente a rate ~ 1.2 Å/s e spessore finale di ~ 420nm

I primi prototipi di cella sono funzionanti ma hanno prestazioni ancora da ottimizzare. La Voc massima misurata è stata 870 mV e 1070 mV, rispettivamente per celle in perovskite da metodo ibrido e da co-evaporazione. È comunque interessante un primo confronto tra i materiali assorbitori in termini di risposte spettrali. In figura 33 (a) sono mostrate le EQE normalizzate di tre celle solari con assorbitore MAPI ottenuto con tre diversi metodi (nel batch sono state incluse anche celle con perovskite da solution-process) e di una cella con assorbitore a triplo catione CsFAMPbI<sub>3</sub>Br (FA = formamidinio) da spin coating. Gli assorbitori da solution-process sono stati fabbricati secondo i protocolli già messi a punto in precedenza.

Dall'estensione in lunghezza d'onda degli spettri è intuibile la bandgap degli assorbitori, con la perovskite tricatione che raccogliere luce in un range leggermente ridotto e con piccole variazioni riscontrabili anche tra le diverse MAPI. Più evidente è il diverso pattern di frange interferenziali nello spettro dovute a spessori di MAPI differenti, come valutato da misure su film realizzati su vetro negli stessi batch realizzativi delle celle.

Dagli spettri di EQE(E) è possibile quantificare i valori di bandgap degli assorbitori, tramite derivata prima [16], come mostrato in figura 33 (b). I valori qui determinati (1.60 eV per MAPI e 1.64 eV per triplo-catione) come stima della bandgap del materiale effettivo all'interno del dispositivo sono consistenti con quelli ottenuti da analisi ottica dei film su vetro. I valori di bandgap e le forme stesse degli spettri di EQE confermano la corretta risposta nell'intero range spettrale e quindi una buona qualità dei materiali assorbitori. Come passi successivi, per ottimizzare i dispositivi, occorre agire sulle interfacce con i layer di supporto, eventualmente introducendo dei passivanti, e sulla stessa trafilata di step di processo che al momento comporta dei passaggi in aria.



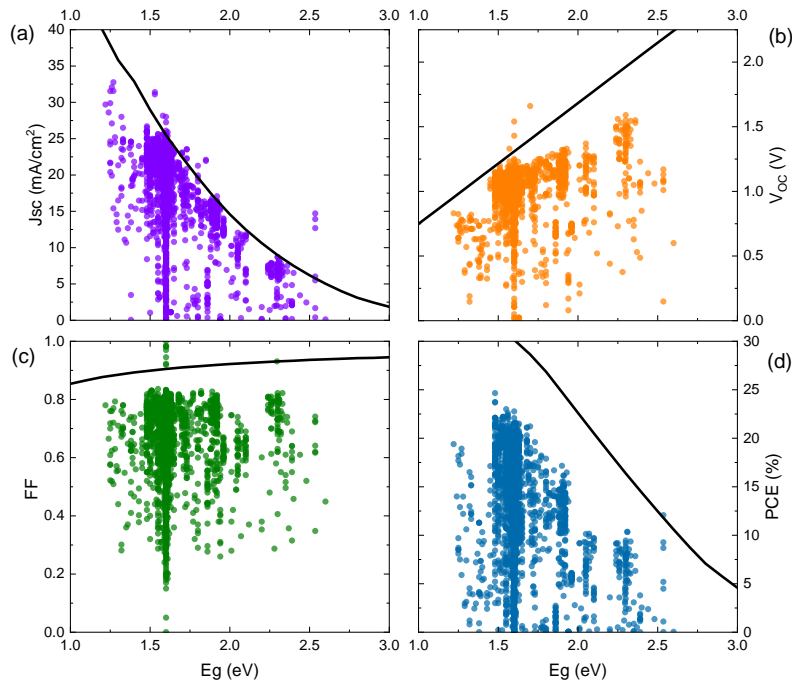
**Figura 33. (a) Efficienza quantica esterna normalizzata di celle solari con assorbitore MAPI e triplo-catione ottenuti con tecniche diverse (inset: foto di un campione che evidenzia la geometria utilizzata a 3 pixel); (b) derivazione della bandgap degli strati assorbitori.**

## 2.4 Definizione di “best practice” nella caratterizzazione di celle solari in perovskite

Proseguendo lo studio avviato nella precedente annualità, si è lavorato anche nell'ambito della definizione di “best practice” nella caratterizzazione delle celle solari in perovskite [17]. Da uno screening delle pubblicazioni su celle solari in perovskite, la densità di corrente di corto circuito ( $J_{sc}$ ) risulta essere tra i parametri più problematici. È stato possibile valutare l'entità del problema quantitativamente grazie ad un recente lavoro cooperativo internazionale che ha raccolto in un vasto database una grossa mole di dati pubblicati su celle solari in perovskite mettendoli a disposizione della comunità per esplorazione interattiva, analisi e rappresentazione grafica [18]. Tra le opzioni, è possibile visualizzare come si raccolgono statisticamente i parametri fotovoltaici delle celle solari in perovskite in funzione della bandgap dello strato assorbitore e come questi si posizionano rispetto all'andamento ideale in funzione della bandgap (limite di Shockley–Queisser). Questa analisi è riportata in figura 34. È evidente che  $J_{sc}$  è irragionevolmente vicina al limite teorico se non addirittura oltre il limite in vari casi. Nel deliverable D4.1 sono state discusse le possibili cause principali, tra cui l'importanza di una corretta calibrazione del simulatore solare, possibilmente facendo uso di celle di riferimento opportunamente filtrate in modo da rispondere nello stesso range spettrale della cella da misurare e/o applicando il fattore di mismatch.

Abbiamo quindi condotto uno studio di validazione del metodo di estrazione della  $J_{sc}$  da misure di EQE, metodo alternativo alla caratterizzazione J-V per valutare tale parametro. Per le celle solari in perovskite, le due tecniche spesso forniscono una discrepanza che può superare  $1 \text{ mA/cm}^2$ , risultando in un possibile errore su  $J_{sc} \geq 5\%$ , e la stessa misura di EQE di tali celle presenta delle complicazioni, data la possibile dipendenza dalla frequenza di chopper, già verificata e riportata in D4.1, dove abbiamo mostrato che le condizioni di misura opportune risultano tipicamente la modalità DC o la bassa frequenza con applicazione di luce di bias. Data la forte dipendenza degli scan di J-V e degli spettri EQE dalle condizioni di misura sarebbe utile avere un riferimento realistico per la EQE. Abbiamo proposto di utilizzare una simulazione ottica semplice, possibile

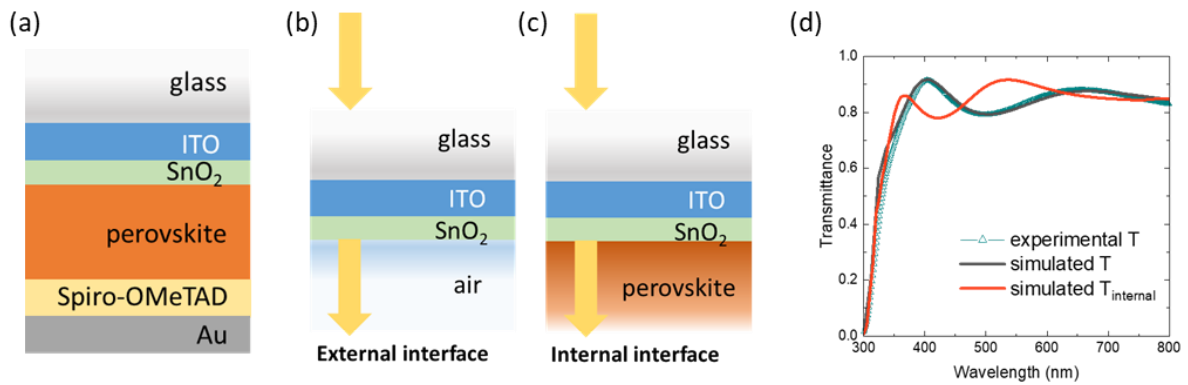
anche con software gratuiti, applicabile facilmente nei laboratori di ricerca, volta a determinare la trasmittanza interna dello stack frontale di strati finestra verso l'assorbitore in perovskite. Lo studio è stato condotto considerando celle n-i-p con assorbitore in perovskite a triplo catione con struttura schematizzata in figura 35 (a), ma ha validità generale.



**Figure 34. Dipendenza dalla bandgap dei parametri fotovoltaici di celle solari in perovskite da lavori recenti (2019-2021) derivati da “The perovskite database” (<https://perovskitedatabase.com>) [18] e studiati utilizzando i tool interattivi disponibili. Per i vari parametri, in figura è mostrato anche il limite ideale di Shockley-Queisser per celle a singola giunzione in condizioni standard di test (curve continue nere).**

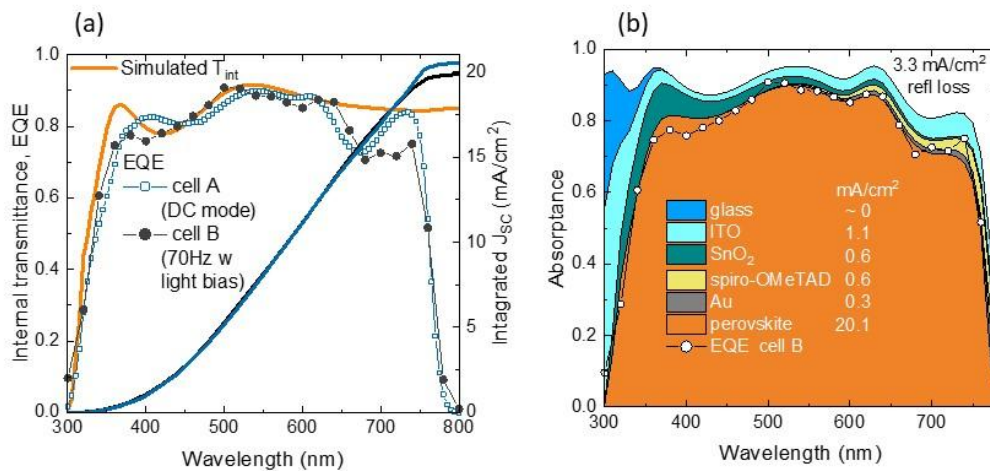
Per le simulazioni è stato utilizzato il software gratuito IMD per modellazione ottica di multistrati [19]. Sono state simulate le due strutture in figura 35 (b, c). In questa fase di validazione sono stati utilizzati indici di rifrazione complessi e spessori determinati sperimentalmente da ellissometria per i vari layer (nel caso specifico 183 nm per ITO e 29 nm for SnO<sub>2</sub>). Nella pratica è possibile procedere anche semplicemente con dati ottici tabulati per avere un riferimento di massima.

La struttura di figura 35(b) consente il confronto diretto dello spettro simulato con la trasmittanza sperimentale del bilayer su vetro. Il confronto, mostrato in figura 35(d) mostra perfetto accordo supportando la validità del procedimento. La simulazione della struttura in figura 35(c) fornisce invece accesso alla trasmittanza interna nella perovskite, non accessibile sperimentalmente, cioè alla luce che effettivamente raggiunge lo strato assorbitore ed è disponibile per la generazione di carica. In figura 35 (d) è mostrata la trasmittanza simulata che raggiunge un massimo di 91.7% a 535 nm per gli spessori considerati (il picco massimo trasla al variare dello spessore di ITO).



**Figure 35. (a) Schema della tipologia di cella solare considerata nello studio; (b,c) strutture modellate per calcolare rispettivamente la trasmittanza dei substrati in aria e nella perovskite; (d) spettri simulati di trasmittanza in aria (linea nera) e nella perovskite (linea rossa) e trasmittanza sperimentale dei substrati misurata con spettrofotometro (simboli).**

La trasmittanza interna calcolata è fisicamente il limite superiore per la EQE. In figura 36 (a) è mostrato il confronto con gli spettri misurati per due celle con le due modalità ottimali di misura (DC e bassa frequenza con bias ottico). È evidente il buon accordo nella regione spettrale di alto assorbimento (fino a ~600 nm). Questo significa che tutta la luce che raggiunge lo strato assorbitore genera fotocariche e queste sono raccolte agli elettrodi senza perdite. Valori più alti di EQE, necessari per estrarre una presunta corrente più elevata non sarebbero ammessi (almeno nel range spettrale di confronto).

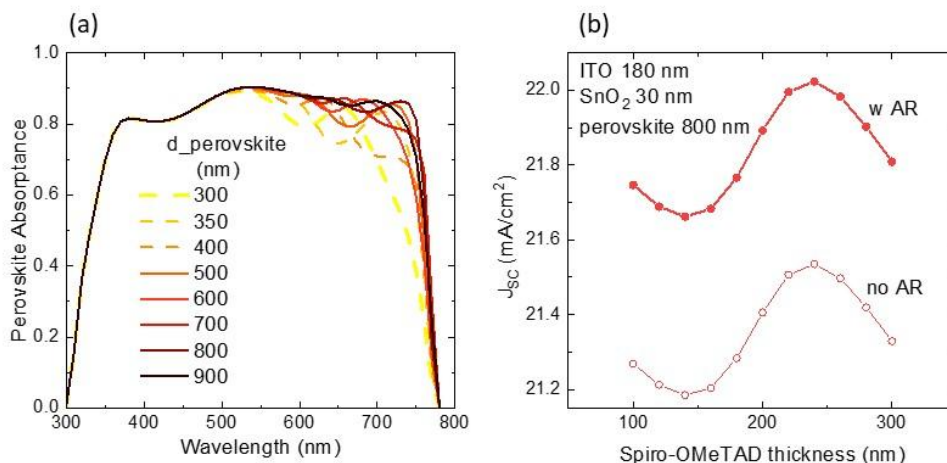


**Figure 36. a) Efficienza quantica esterna (EQE) di due celle n-i-p simili con perovskite tri-catione (simboli) misurate in due modalità e confronto con la trasmittanza interna simulata; (b) simulazione ottica completa della cella solare in esame e confronto con EQE sperimentale della cella B in (a), con valori calcolati della densità di corrente di corto circuito e dei contributi da assorbimento parassita.**

A lunghezze d'onda più alte (oltre 600 nm) tutti i layer della cella solare diventano rilevanti nella descrizione ottica della cella. Per una validazione completa nell'intero range spettrale è stata simulata l'intera cella mediante il software GenPro4 [20], che consente di calcolare l'assorbimento del film di perovskite per poterlo poi confrontare con la EQE. La simulazione è stata effettuata utilizzando valori realistici per gli spessori dei vari strati, come determinati da misure di film singoli fabbricati su vetro. Il risultato è mostrato in figura 36 (b) confrontato con la EQE sperimentale di una cella. L'accordo è completo nell'intero range spettrale, confermando così pienamente la EQE misurata. La simulazione consente anche di calcolare i contributi parassiti assorbiti dagli altri layer, riportati in figura anche in termini di densità di fotocorrente equivalente insieme alla fotocorrente generata dalla cella. Per le celle in esame la perdite hanno dunque essenzialmente

un'origine ottica con il contributo principale dato dalla riflessione del substrato, perdita che può essere facilmente mitigata con l'aggiunta di un film antiriflesso sulla faccia frontale.

Con il software Genpro4 è stato studiato poi l'impatto dello spessore del film di perovskite sulla forma spettrale della EQE, evidente alle alte lunghezze d'onda per effetti interferenziali (figura 37 (a)). Queste variazioni comportano evidentemente un effetto sulla corrente fotogenerata meno rilevante a spessori di perovskite elevati (oltre 700 nm). Anche lo spessore dell'HTL impatta sul pattern interferenziale e quindi sulla  $J_{sc}$ . La variazione di tale parametro per spessori ragionevoli del layer HTL qui considerato (spiro-OMeTAD) è mostrata in figura 37(b) per alto spessore dell'assorbitore. Data la forte dipendenza della forma dello spettro EQE dagli spessori di assorbitore e HTL, la simulazione ottica risulta un valido aiuto nell'ottimizzazione delle celle volendo massimizzare la corrente senza dover necessariamente passare a spessori di perovskite molto elevati che potrebbero inficiare le prestazioni elettriche del dispositivo.



**Figure 37. (a) Spettri simulati di assorbimento della perovskite in celle solari con struttura in fig. 35(a) (equivalenti a spettri di EQE in assenza di perdite nella raccolta delle cariche) per diversi spessori del film di perovskite; (b) calcolo dell'effetto dello spessore di spiro-OMeTAD su  $J_{sc}$  per una cella solare spessa (perovskite da 800 nm) con e senza strato antiriflesso (AR).**

I protocolli in uso ricorrono tipicamente alla EQE come benchmark per la validazione dei dati J-V, spesso tollerando mismatch fino al 20%, così lasciando spazio però per errori significativi su  $J_{sc}$ . Sulla base della dimostrazione effettuata si può pensare invece di promuovere la misura di EQE ad un ruolo primario nelle best practice, avendo cura di effettuare uno screening appropriato delle opportune condizioni di misura ed effettuando una semplice simulazione ottica dello stack frontale per avere l'opportuno riferimento.

## 2.5 Interazione con piattaforma IEMAP

Le attività condotte sono rivolte alla progressiva adozione di una metodologia innovativa accelerata integrata nella piattaforma IEMAP, a partire dalla catalogazione dei materiali investigati avviata nella prima annualità. Sono stati ideati e testati metodi accelerati di messa a punto di film di perovskite fabbricati mediante co-evaporazione e per via ibrida a due step evaporazione/spin-coating utilizzando la caratterizzazione ottica (in particolare la trasmittanza) come tecnica primaria. Si è rivelata molto utile la disponibilità del database di monitoraggio in tempo reale dell'impianto di deposizione. Selezionando gli opportuni parametri presenti nel database, è possibile individuare dei pattern nella statistica ed evidenziare rapidamente variazioni che portano miglioramenti nei film realizzati nonché possibili cause di non ripetibilità e stabilizzare quindi i processi di fabbricazione. In questa fase si è operato con intervento umano nell'estrazione e confronto dei dati utili riportati in forma grafica. L'idea è di passare in seguito a procedure automatizzate. Si sta interagendo con WP1 per l'impostazione e gestione del flusso dei dati di monitoraggio delle deposizioni e di possibili dati

di caratterizzazione al database IEMAP. Successivamente si proseguirà anche ad integrare il flusso di dati di caratterizzazione delle celle solari prodotte.

Per i dati di caratterizzazione, soprattutto di dispositivo, si è in attesa di installazione di un sistema modulare per misure elettro-ottiche “all-in-one”. Si è lavorato alla definizione delle specifiche tecniche dello strumento ed è stata espletata la procedura di acquisto. Si è in attesa dell’installazione che ha subito forti ritardi a causa della difficoltà generale nell’approvvigionamento di componenti elettronici. Lo strumento, grazie a una piattaforma multicanale, consentirà la caratterizzazione J-V contemporanea di più dispositivi sotto illuminazione a LED approssimabile ad AM1.5 con basso mismatch. Inoltre, grazie ai moduli di misura intercambiabili, consentirà di attivare singoli test senza dover muovere il campione.

Si vuole poi sottolineare l’importanza dei database delle costanti ottiche dei materiali, di utilità nelle tecniche interferometriche di valutazione rapida degli spessori dei film prodotti (da misure di trasmittanza ad esempio, come mostrato in precedenza) e nei confronti tra spettri sperimentali e simulati (di trasmittanza, ma anche di altre grandezze come la EQE) nella messa a punto di materiali e anche in possibili protocolli di caratterizzazione adattati specificamente alle celle solari in perovskite.

Infine, come esempio di utilità dei sempre più diffusi database in estensione anche in ambito di ricerca sul fotovoltaico, si segnala l’utilizzo nelle attività (sezione 2.4) del “perovskite database” che consente l’esplorazione di dati della letteratura su fotovoltaico in perovskite con la possibilità di lavorare interattivamente in forma grafica con i dati presenti.

### 3 Conclusioni

Sono stati messi a punto processi di fabbricazione mediante evaporazione in vuoto e con metodo ibrido a due step evaporazione/spin-coating. Si è lavorato allo sviluppo di film di perovskite  $\text{MAPbI}_3$  partendo da indagini sui singoli precursori. Si è lavorato monitorando i parametri di processo automaticamente salvati in tempo reale nei database dell’impianto, generando opportuni grafici di controllo. Per il componente  $\text{PbI}_2$ , è stato individuato l’andamento del rate in funzione della temperatura di sorgente nonché l’impatto del livello di riempimento dei crogioli e del profilo del materiale nello stesso. È stata quindi definita la metodologia ideale di lavoro (uso di un riduttore nel crogiolo e quantitativi fissati di materiale). Per il MAI, per scarsa adesione sui substrati si è lavorato direttamente in co-evaporazione o deposizioni sequenziali su  $\text{PbI}_2$ , monitorando pseudo-rate e pressione in camera individuando la condizione ideale con pesate fisse di materiale nuovo per ogni run e adozione di basso livello di pompaggio. In co-evaporazione si è lavorato con diversi rapporti relativi tra gli pseudo-rate dei precursori eseguendo deposizioni sia standard che combinatoriali con gradienti composizionali. Nel metodo ibrido si è variata soprattutto la concentrazione della soluzione di MAI in IPA, individuando i valori ottimali per spessori di film di  $\text{PbI}_2$  fino a  $\sim 200$  nm. La trasmittanza UV-Vis-NIR e il confronto con la trasmittanza simulata di MAPI stechiometrica è stata la tecnica di elezione per una procedura accelerata di ottimizzazione dei materiali fabbricati con i diversi metodi. Per una caratterizzazione più completa i film ottimizzati sono stati poi valutati con ulteriori tecniche (ellissometria, fotoluminescenza, XRD, microscopia SEM, EDS). In parallelo al lavoro sull’assorbitore, come materiali di supporto nelle celle solari sono stati effettuati studi esplorativi relativi a grafene da CVD. Con una selezione dei materiali investigati sono stati quindi realizzati prototipi funzionanti di celle solari n-i-p e sono stati effettuati primi confronti in termini di risposta spettrale. Si è infine lavorato nell’ambito della definizione di best practice nella caratterizzazione delle celle solari, dimostrando la centralità della misura di efficienza quantica esterna e definendo un possibile protocollo incentrato su tale misura.

### 4 Riferimenti bibliografici

1. J. Li et al., “Highly Efficient Thermally Co-evaporated Perovskite Solar Cells and Mini-modules”, *Joule* 4, pp. 1–19, 2020, doi: 10.1016/j.joule.2020.03.005.

2. F.U. Kosasih et al., Thermal evaporation and hybrid deposition of perovskite solar cells and mini-modules, *Joule* 6, pp. 2692-2734, 2022, <https://doi.org/10.1016/j.joule.2022.11.004>.
3. J. Yan, T. J. Savenije, L. Mazzarella, and O. Isabella, "Progress and challenges on scaling up of perovskite solar cell technology," *Sustainable Energy Fuels* 6, no. 2, pp. 243–266, 2022, doi: 10.1039/D1SE01045J.
4. F. Sahli et al., "Fully textured monolithic perovskite/silicon tandem solar cells with 25.2% power conversion efficiency," *Nat. Mater.* 17, no. 9, pp. 820–826, 2018, <https://doi.org/10.1038/s41563-018-0115-4>.
5. W. Soltanpoor et al, "Hybrid Vapor-Solution Sequentially Deposited Mixed-Halide Perovskite Solar Cells", *ACS Applied Energy Materials* 3 (9), 8257-8265, 2020, DOI: 10.1021/acsaem.0c00686
6. S. Manzoor et al, "Optical modeling of wide-bandgap perovskite and perovskite/silicon tandem solar cells using complex refractive indices for arbitrary-bandgap perovskite absorbers", *Optics Express* 26(21), pp.27441, (2018), doi.org/10.1364/OE.26.027441.
7. M. Roß, L. Gil-Escrig, A. Al-Ashouri, P. Tockhorn, M. Jošt, B. Rech, S. Albrecht, "Co-Evaporated p-i-n Perovskite Solar Cells beyond 20% Efficiency: Impact of Substrate Temperature and Hole-Transport Layer", *ACS Applied Materials & Interfaces* 2020 12 (35), 39261-39272, DOI: 10.1021/acsaem.0c10898.
8. S. J. Wolter, V. Steckenreiter, M.C. Tatarzyn, T. Wietler, R. Niepelt, S. Kajari-Schröder, "Determination and influence evaluation of the acoustic impedance ratio for thermal co-evaporation", *Appl. Phys. Lett.* 113, 013301 (2018), DOI: 10.1063/1.5037403.
9. M. Roß, M. B. Stutz, and S. Albrecht, "Revealing the Role of Methylammonium Iodide Purity on the Vapor-Phase Deposition Process of Perovskites," *Sol. RRL* 6, no. 10, 2022, DOI: 10.1002/solr.202200500.
10. J. Li et al, "Co-evaporated MAPbI<sub>3</sub> with Graded Fermi Levels Enables Highly Performing, Scalable, and Flexible p-i-n Perovskite Solar Cells", *Adv. Funct. Mater.* 2103252, 2021, DOI: 10.1002/adfm.202103252.
11. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films", *Science* 306, pp. 666-669, 2004, DOI: 10.1126/science.1102896
12. Y. Zhu, D. K. James, J. M. Tour, *Adv. Mater.* 24, 4924, 2012.
13. J.-H. Chen, C. Jang, S. Xiao, M. Ishigami, M. S. Fuhrer, *Nat. Nanotechnol.* 3, 206, 2008.
14. L. Lancellotti, E. Bobeico, M. Della Noce, L. V. Mercaldo, I. Usatii, P. Delli Veneri, G. Valerio Bianco, A. Sacchetti, G. Bruno, "Graphene as non conventional transparent conductive electrode in silicon heterojunction solar cells", *Appl. Sur. Sci.* 525, 146443, 2020, DOI: 10.1016/j.apsusc.2020.146443.
15. A. Capasso, M. De Francesco, E. Leoni, T. Dikonimos, F. Buonocore, L. Lancellotti, E. Bobeico, M. Sarto, A. Tamburrano, G. De Bellis, N. Lisi, "Cyclododecane as support material for clean and facile transfer of large-area few-layer graphene", *Appl. Phys. Lett.* 105, 113101, 2014, DOI: 10.1063/1.4895733.
16. R. Carron, C. Andres, E. Avancini, T. Feurer, S. Nishiwaki, S. Pisoni, F. Fu, M. Lingg, Y. E. Romanyuk, S. Buecheler, A. N. Tiwari, "Bandgap of thin film solar cell absorbers: a comparison of various determination methods", *Thin Solid Films* 669, 482, 2019, DOI: 10.1016/j.tsf.2018.11.017.
17. L.V. Mercaldo et al. Procedure Based on External Quantum Efficiency for Reliable Characterization of Perovskite Solar Cells. *Energy Technology* 2200748, 2022, DOI: 10.1002/ente.202200748.
18. T.J. Jacobsson et al., "An open-access database and analysis tool for perovskite solar cells based on the FAIR data principles", *Nat. Energy* 7, 107, 2022, <https://doi.org/10.1038/s41560-021-00941-3>.
19. Estensione del pacchetto software gratuito XOP disponibile al link: <https://www.esrf.fr/home/UsersAndScience/support-and-infrastructure/software/data-analysis/OurSoftware/xop2.4/extensions.html>
20. R. Santbergen, T. Meguro, T. Suezaki, G. Koizumi, K. Yamamoto, M. Zeman, "GenPro4 Optical Model for Solar Cell Simulation and Its Application to Multijunction Solar Cells", *IEEE J. Photovolt.* 7, 919, 2017, DOI: 10.1109/JPHOTOV.2017.2669640.