

**MISSION
INNOVATION**

accelerating the clean energy revolution

POA MATERIALI AVANZATI PER L'ENERGIA**PROGETTO IEMAP - Piattaforma Italiana Accelerata per i Materiali per
l'Energia**

D4.3 - DEFINIZIONE DI MATERIALI ED ARCHITETTURE PER CELLE SOLARI A BASE DI PEROVSKITE

L.V. Mercaldo, E. Bobeico, M.F. Caso, A. Citarella, A. De Girolamo Del
Mauro, M. Della Noce, S. Ferlito, M. Ferrara, L. Lancellotti, G. Nasti, G.V.
Sannino, E. Santoro, C. Serpico, P. Scognamiglio, I. Usatii, P. Delli Veneri



AGENZIA NAZIONALE PER LE NUOVE TECNOLOGIE,
L'ENERGIA E LO SVILUPPO ECONOMICO SOSTENIBILE

D4.3 - DEFINIZIONE DI MATERIALI ED ARCHITETTURE PER CELLE SOLARI A BASE DI PEROVSKITE

L.V. Mercaldo, E. Bobeico, M.F. Caso, A. Citarella, A. De Girolamo Del Mauro, M. Della Noce, S. Ferlito, M. Ferrara, L. Lancellotti, G. Nasti, G.V. Sannino, E. Santoro, C. Serpico, P. Scognamiglio, I. Usatii, P. Delli Veneri (ENEA)

Dicembre 2024

Report MISSION INNOVATION

Ministero dell'Ambiente e della Sicurezza Energetica - ENEA
Mission Innovation 2021-2024 - III annualità

Progetto: Piattaforma accelerata per i Materiali per l'Energia

Work package: 4 - Materiali per fotovoltaico

Linea di attività 4.3: Definizione di materiali ed architetture per celle solari a base di perovskite

Responsabile del Progetto: Massimo Celino (ENEA)

Responsabile della LA: Lucia V. Mercaldo (ENEA)

Indice

1	Risultati attesi	5
2	Risultati ottenuti	5
2.1	Avanzamento della ricerca rispetto allo stato dell'arte internazionale con riferimento ai risultati ottenuti.....	5
3	Prodotti attesi.....	6
4	Prodotti ottenuti.....	6
5	Analisi degli scostamenti su attività e risultati	6
6	Sintesi delle attività svolte	6
7	Dettaglio delle attività svolte	6
7.1	Sistematizzazione di processi di evaporazione termica di film di perovskite	6
7.2	Monitoraggio di processo su piattaforma IEMAP	8
7.3	Nuova strumentazione per caratterizzazione rapida di materiali e dispositivi.....	10
7.4	Realizzazione di celle solari in perovskite di diverse tipologie e confronto tra tecniche di fabbricazione	12
8	Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte.....	19
9	Pubblicazioni scientifiche	19
10	Eventi di disseminazione	19
11	Descrizione dei risultati ottenuti	20

Indice delle figure

Figura 1. Schema del workflow di processo definito e ottimizzato nell'ambito dell'attività svolta relativamente all'evaporazione termica di film di perovskite ibrida.

Figura 2. Film di MAPbI₃ da co-evaporazione.

Figura 3. Schermate dal tool realizzato in IEMAP per il monitoraggio delle deposizioni di film di perovskite mediante evaporazione termica, sviluppato in interazione con WP1 - LA1.6.

Figura 4. Fotografie della stazione di caratterizzazione modulare "all-in-one" (Cicci Research s.r.l.) installata e testata nei laboratori ENEA di Portici.

Figura 5. Schermate di misure simultanee di stabilità di quattro celle solari in perovskite.

Figura 6. Verifica della modifica migliorativa della misura di fotoluminescenza implementata nel sistema Arkeo.

Figura 7. Fotografie di campioni su scala di laboratorio di diverse tipologie di celle solari in perovskite realizzate, opache e semitrasparenti, a 3 e a 6 pixel su substrati commerciali di glass/ITO patternati da 2x2 cm² e 2.5x2.5 cm².

Figura 8. Principali risultati relativi a celle solari in configurazione n-i-p con MAPI co-evaporata (glass/ITO/SnO₂/MAPI/Spiro-OMeTAD/Au).

Figura 9. Estratto da screening di celle solari in configurazione p-i-n con MAPI co-evaporata (glass/ITO/PTAA/MAPI/PCBM/PCB/Ag).

Figura 10. Studio di celle n-i-p (glass/ITO/SnO₂/perovskite/Spiro-OMeTAD /Au) a base di perovskite tricatione (CsFAMA) con un nuovo ETL a base di quantum dots (QDs) di SnO₂.

Figura 11. Studio di celle p-i-n a base di perovskite tricatione (CsFAMA) con sequenza glass/ITO/HTL/perovskite/PCBM/PCB/Ag.

Figura 12. Confronto tra le diverse tipologie di celle in termini di spettri di efficienza quantica esterna.

Figura 13. Risultati dello studio su celle solari semitrasparenti.

1 Risultati attesi

È attesa la realizzazione di varie tipologie di celle solari planari, incluse celle di tipo semitrasparente. Sarà completato il confronto tra tecniche di fabbricazione tipo solution process e tecniche in vuoto individuando potenzialità e limiti in termini di efficienze di dispositivo e ripetibilità dei processi.

2 Risultati ottenuti

Sono state realizzate ed investigate su scala di laboratorio diverse tipologie di celle solari in perovskiti ibride organiche-inorganiche ad alogenuri di piombo, di tipo n-i-p e p-i-n, opache e semitrasparenti, lavorando con un approccio innovativo. Sono state infatti sviluppate procedure di fabbricazione e ottimizzazione rapida di materiali e dispositivi e, in connessione con la LA1.6, sono stati messi a punto opportuni metodi di monitoring di processo. È stato completato il confronto tra tecniche da soluzione e tecniche in vuoto avviato nella linea LA4.2, chiarendo pro e contro dei due approcci e aspetti importanti da indagare in futuro. Riassumendo i punti salienti, in ambiente di laboratorio, i metodi da soluzione consentono sicuramente elevata flessibilità e rapida esplorazione di composizioni e diversi design, contro i tempi lunghi di messa a punto di materiali e processi nel caso dell'evaporazione. A valle della definizione e adozione di metodi di monitoring affidabili, l'evaporazione consente però ripetibilità, controllo fine degli spessori, tuning composizionale, crescita conforme. I film prodotti hanno mostrato ottime proprietà ottiche e morfologiche. Si è inoltre osservato che possono essere prodotte celle solari con efficienze simili con i due approcci, al momento più basse con l'evaporazione, dove è meno diretta la possibilità di includere additivi in bulk. In prospettiva, sarà importante esplorare e definire opportuni trattamenti di bulk e superficie, in parte riadattabili da quanto già studiato per gli approcci da soluzione. Inoltre, l'evaporazione e tecniche similari, essendo solvent-free (aspetto già di per sé importante, in quanto approccio "green"), consentono di realizzare multistrati di diversi materiali senza dover affrontare problemi di compatibilità tra i diversi solventi necessari, rendendo così possibile la combinazione di un maggior numero di materiali, di particolare interesse tra l'altro per lo sviluppo di multigiunzioni "full-perovskite".

Le attività sono state condotte in un'ottica di sviluppo che possa traguardare la produzione industriale. Si possono quindi prevedere ricadute per l'industria nazionale del settore fotovoltaico nel medio-lungo termine e in cascata benefici al sistema energetico nazionale nel processo di decarbonizzazione delle fonti di energia.

2.1 Avanzamento della ricerca rispetto allo stato dell'arte internazionale con riferimento ai risultati ottenuti

Il fotovoltaico in perovskite sta progredendo rapidamente verso la commercializzazione. Nonostante il rapido progresso, è ancora una questione aperta quale tecnologia di fabbricazione, basata su soluzione, su fase vapore o combinazioni, sarà vincente nella produzione su larga scala. I metodi in fase vapore dominano la produzione in molti settori ormai consolidati basati su materiali a film sottile (ad esempio il settore degli OLED per l'elettronica di consumo). La stragrande maggioranza degli studi di ricerca su celle solari in perovskite utilizza invece metodi da soluzione (spin-coating in primis), che beneficiano di un rapido feedback e di strumenti poco costosi. Questa sottorappresentazione in letteratura fa sì che il pieno potenziale dei metodi da fase vapore debba ancora essere identificato. Sia il settore produttivo che scientifico a livello internazionale concordano sulla necessità di investigare maggiormente tali tecniche nel campo specifico del fotovoltaico in perovskite (Energy Environ. Sci., 2024, 17, 1645).

L'attività condotta si inserisce in questo rilevante filone di ricerca e sviluppo. L'innovazione principale raggiunta è nelle metodologie sviluppate di sistematizzazione dei processi di fabbricazione di film di perovskite da evaporazione e nelle procedure di ottimizzazione rapida dei materiali e dei dispositivi prodotti,

anche grazie all'acquisizione di nuova strumentazione. Il grado di innovazione può essere considerato quindi elevato e al passo con le tendenze attuali a livello internazionale.

3 Prodotti attesi

Rapporto tecnico dal titolo "Definizione di materiali ed architetture per celle solari a base di perovskite".

4 Prodotti ottenuti

- Il presente report "Definizione di materiali ed architetture per celle solari a base di perovskite" (LA4.3-D4.3_ENEA)

5 Analisi degli scostamenti su attività e risultati

Il lavoro è proceduto secondo le previsioni e le attività pianificate hanno raggiunto gli obiettivi stabiliti. Non si segnalano scostamenti tecnici né economici.

6 Sintesi delle attività svolte

Le attività svolte sono il prosieguo delle attività di LA4.1 e 4.2, linee complessivamente dedicate allo sviluppo di materiali appartenenti alla classe delle perovskiti ad alogenuri metallici e di processi realizzativi di celle solari planari a base di tali materiali che risultino interessanti in ottica industriale, definendo e adottando metodologie innovative integrate nella piattaforma IEMAP. Le attività sono state condotte presso il laboratorio TERIN-SPV-DIN del Centro ENEA di Portici. Si è lavorato alla sistematizzazione dei processi di evaporazione termica di film di perovskite, anche interagendo con WP1 per gestire il monitoraggio di processo su piattaforma IEMAP; è stato installato e testato un sistema modulare per la caratterizzazione rapida di materiali e dispositivi; sono state realizzate e studiate celle solari in perovskite di diverse tipologie, consentendo così di completare il confronto tra tecniche di fabbricazione da soluzione e da evaporazione termica in vuoto.

7 Dettaglio delle attività svolte

7.1 Sistematizzazione di processi di evaporazione termica di film di perovskite

Le perovskiti più performanti in ambito fotovoltaico sono gli alogenuri di piombo con catione organico (metilammonio, MA, o formamidinio, FA) o misto (Cs e FA e/o MA). Tra le possibili tecniche di fabbricazione ci si è focalizzati sull'evaporazione termica in vuoto, metodo ad elevata scalabilità industriale e intrinsecamente solvent-free. In questo approccio, il controllo della sublimazione del precursore organico (alogenuro di MA o FA), data la volatilità elevata, resta un fattore critico per raggiungere la necessaria riproducibilità dei film fabbricati da un batch all'altro. Risulta essenziale quindi lavorare su metodi di sistematizzazione e lo studio del materiale archetipo (MAPbI_3 o MAPI) è un ottimo banco di prova. Una parte rilevante delle attività si è concentrata su questo punto, utilizzando l'impianto della Kenosistec integrato in glovebox presente nei laboratori ENEA.

Partendo dai risultati dell'annualità precedente (LA4.2 - D4.2), abbiamo definito e generalizzato i metodi operativi. Si è lavorato sui precursori e sul workflow di processo.

Per il precursore inorganico (polveri di PbI_2) si era osservata variazione del profilo di riempimento all'interno del crogiolo (di forma conica ad alto aspect-ratio) con effetti sulla forma della piuma emessa dalla sorgente e quindi sul tooling factor. Si era provato ad ovviare al problema utilizzando un riduttore nel crogiolo. In questa LA si è invece esplorato l'uso di precursore in forma di "perline" (beads). In questo caso si è osservata assenza di effetti spuri sul rate da deformazione del profilo, consentendo quindi di lavorare più in generale

con diverse tipologie di crogioli, inclusi quelli originari, e consentendo inoltre di riutilizzare le rimanenze di materiale da una deposizione alla successiva effettuando solo dei “refill” parziali quando necessario.

Per il precursore organico, dove sono note le difficoltà di controllo del rate, abbiamo definito le opportune pesate di materiale (nuovo per ogni batch, come già preliminarmente proposto nella LA4.2), con un valore ottimale di 2g che risulta garantire rate costante durante l'intero processo di pre-deposizione e deposizione. Per la procedura di fabbricazione, in considerazione della volatilità elevata della componente organica, si è stabilito utile abbassare il livello di pompaggio in fase operativa mantenendo così la pressione nel range di 10^{-6} mbar. Nel caso specifico si è operato a velocità minima della pompa turbomolecolare (frequenza di 200 Hz contro il valore massimo di 820 Hz, mantenuto invece nelle fasi di prevuoto e standby).

Il workflow di processo è stato ottimizzato sulla base di numerose prove effettuate ed è schematizzato in figura 1. Esso prevede il monitoraggio in diverse modalità, dirette e indirette, del rate del precursore organico (il fattore critico, come si è detto). La modalità diretta è la lettura del rate di effusione valutato con il rispettivo quartz crystal monitor (QCM) in prossimità della sorgente, che non sempre è attendibile. Risulta importante l'uso di modalità indirette. Una di esse è il monitoraggio della pressione che si stabilizza in camera di deposizione per le fissate condizioni di deposizione (il valore della pressione risulta infatti sensibile a variazioni della temperatura della sorgente e del quantitativo di precursore nel crogiolo). L'altra è legata alla procedura stabilita, con una fase preparatoria in cui si avvia il riscaldamento della sola sorgente con materiale inorganico (qui PbI_2) in modo da poter monitorare il rate di questo componente in assenza di materiale organico in camera (qui MAI) e fissarlo al valore desiderato, operando in modalità rate costante anziché temperatura costante per il prosieguo del processo. In sequenza si accende poi la sorgente di MAI in modo che sia possibile monitorare per differenza in maniera indiretta l'apporto del componente organico dalla lettura del rate di deposizione complessivo sul QCM in prossimità della piattaforma porta-substrati.

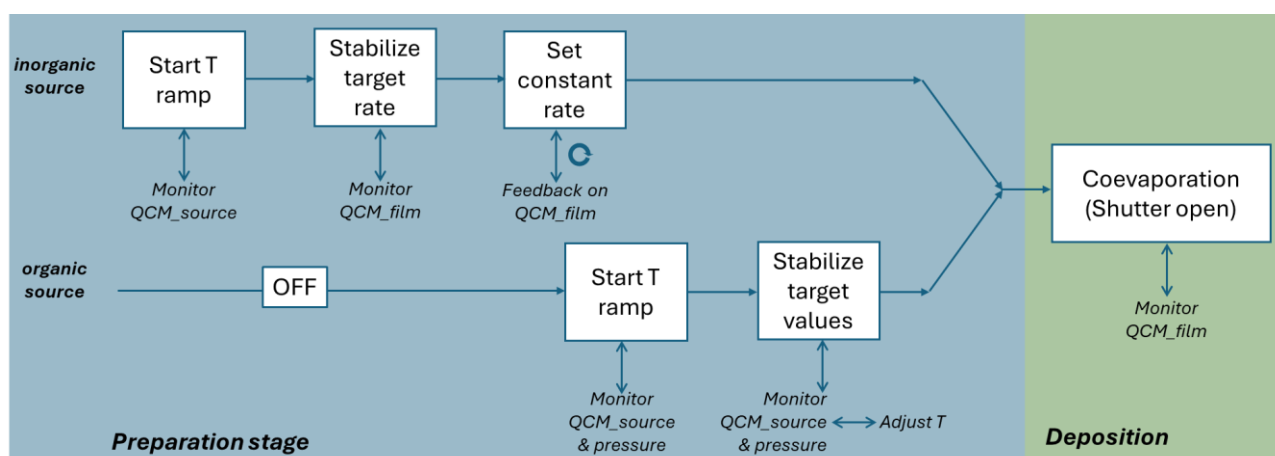


Figura 1. Schema del workflow di processo definito e ottimizzato nell'ambito dell'attività svolta relativamente all'evaporazione termica di film di perovskite ibrida.

In figura 2, sono riportati i risultati della messa a punto della perovskite $MAPbI_3$ co-evaporata secondo la procedura sopra descritta. Si è proceduto lavorando a pressione di $3-4 \times 10^{-6}$ mbar con diversi rapporti relativi tra gli pseudo-rate dei materiali precursori, utilizzando misure di trasmittanza per valutazioni veloci in post-produzione, secondo il metodo proposto e descritto in LA4.2 - D4.2. I film ottimali, lievemente ricchi in PbI_2 , sono realizzati con rate reale di circa $1 \text{ \AA/s}$ (avendo fissato un rate di $\sim 0.6 \text{ \AA/s}$ per il solo componente PbI_2). Rate inferiori corrispondono a materiale ulteriormente ridotto in MAI, rate superiori a materiale ricco in MAI. L'analisi SEM mostra film compatti a grani cristallini di dimensioni massime di qualche centinaio di nm. Da analisi XRD non risulta orientazione preferenziale e non c'è variazione strutturale né composizionale lungo la direzione di crescita.

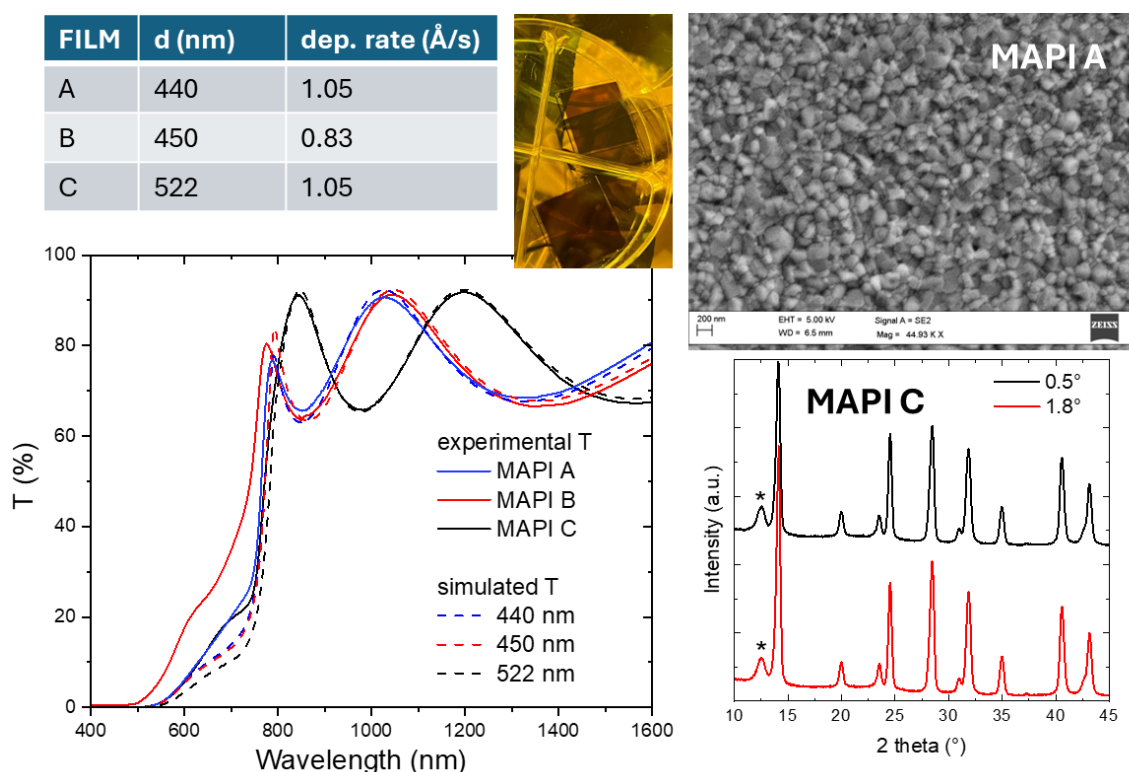


Figura 2. Film di MAPbI_3 da co-evaporazione: A e C ottimali e B con elevato eccesso di PbI_2 . In senso orario sono riportate: tabella con spessori e rate di deposizione per tre campioni, fotografia di campioni rappresentativi (di aspetto analogo alla vista per i presenti spessori e stechiometrie), immagine SEM in piano del film A, XRD a due angoli di incidenza (0.5° per analisi superficiale e 1.8° per analisi in profondità) del film C, spettri di trasmittanza sperimentali per i tre film confrontati con spettri simulati di trasmittanza di film di MAPI stechiometrica di spessore pari a quello sperimentale. Il confronto tra trasmittanza sperimentale e simulata mostra il lieve (per i film A e C) o marcato (per il film B) scostamento dal rapporto stechiometrico teorico, oltre agli effetti di spessore sulle frange di interferenza ad alta lunghezza d'onda. Poiché i film A, B e C sono fabbricati a fissato rate del componente inorganico, il rate di deposizione più basso per il film B (riportato in tabella) è automaticamente indice di difetto di MAI nel film finale. I pattern XRD confermano la cristallinità del materiale, senza un'orientazione preferenziale, e la presenza di PbI_2 in eccesso in fase cristallina (picco a 12.6° , indicato con asterisco in figura, di bassa intensità a conferma di una bassa concentrazione nel materiale). Inoltre, dal confronto dei pattern alle due profondità, non si evidenzia variazione strutturale lungo la direzione di crescita. L'immagine SEM evidenzia un film compatto "pinhole free" con grani cristallini di dimensioni massime di qualche centinaio di nm, tipiche per film di perovskite da evaporazione.

7.2 Monitoraggio di processo su piattaforma IEMAP

Si è lavorato alla progressiva adozione di una metodologia innovativa accelerata integrata nella piattaforma IEMAP, a partire dalla catalogazione dei materiali investigati avviata nelle annualità precedenti. Per la sistematizzazione dei processi di deposizione di perovskiti da evaporazione termica, discussa nella sezione 7.1, nonché per l'ottimizzazione dei materiali prodotti, 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 i processi di fabbricazione. Nelle fasi preparatorie nell'annualità precedente, si era operato con intervento umano nell'estrazione e confronto dei dati utili riportati in forma grafica. Nella presente linea si è passati a procedure

automatizzate interagendo con WP1 – LA1.6 per l'impostazione e gestione del flusso dei dati di monitoraggio delle deposizioni. In Figura 3 è mostrata una schermata dell'applicazione web eseguita in locale che consente di avere una visione completa dei processi memorizzati su DB IEMAP. Selezionando da calendario (singola data) o da controllo multi-scelta (più date) la/le date d'interesse, è possibile ottenere i grafici temporali di una o più grandezze d'interesse, selezionate da controllo apposito, come nell'esempio in figura.

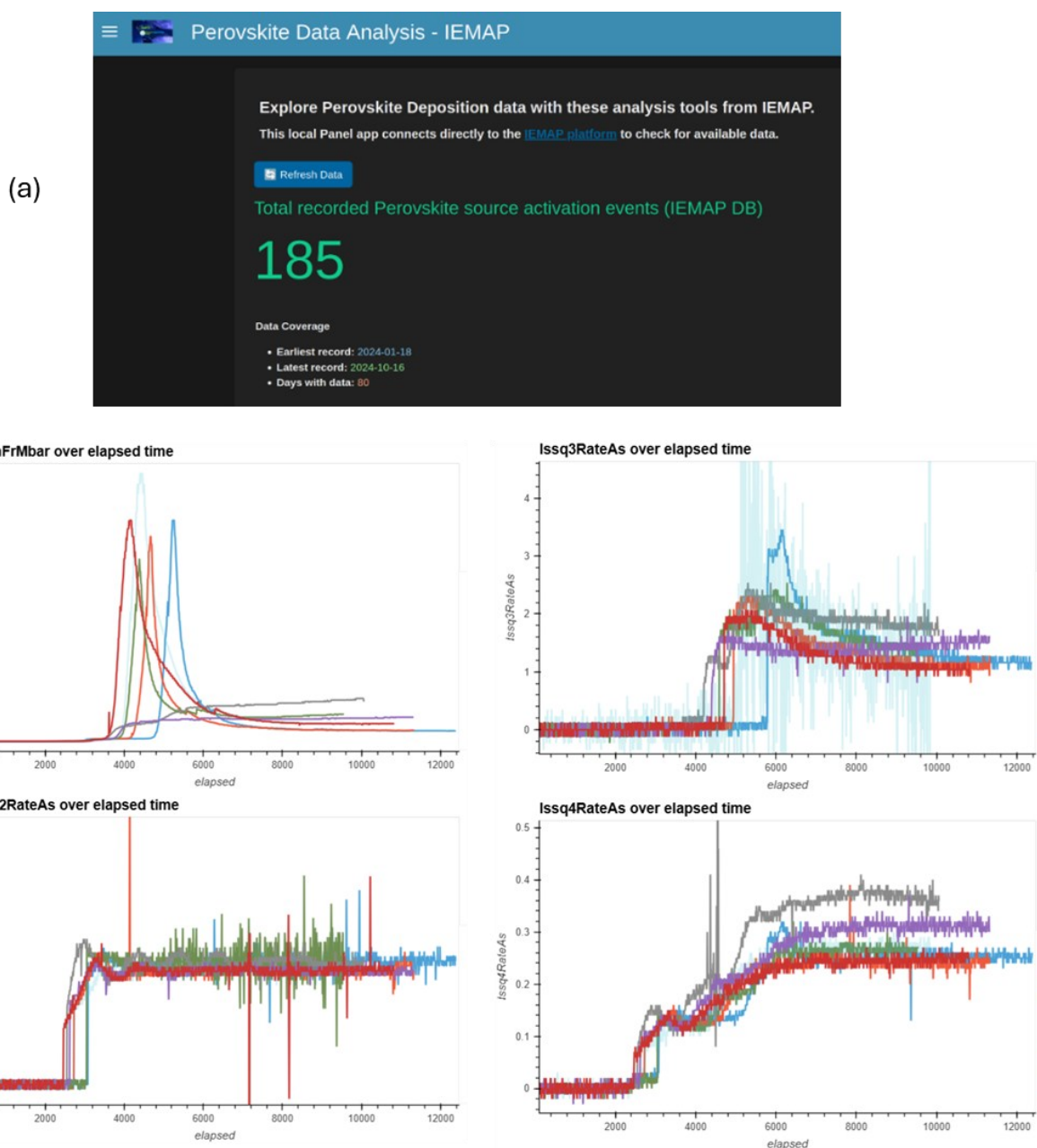


Figura 3. Schermate dal tool realizzato in IEMAP per il monitoraggio delle deposizioni di film di perovskite mediante evaporazione termica, sviluppato in interazione con WP1 – LA1.6. In (a) è mostrata la schermata iniziale con la sintesi dei dati presenti in IEMAP, in (b) un esempio di grafici che è possibile ottenere. Nel caso specifico sono confrontati per diverse deposizioni i profili temporali di parametri significativi: pressione in camera, rate di effusione delle sorgenti, rate di deposizione sul substrato (questi ultimi in generale in forma di pseudo-rate senza correzione da tooling factor nelle nostre procedure).

7.3 Nuova strumentazione per caratterizzazione rapida di materiali e dispositivi

È stato installato e testato un sistema modulare per misure elettro-ottiche “all-in-one” di nuova acquisizione nell’ambito del progetto (figura 4). Si tratta di una stazione di caratterizzazione di celle solari e di film con annessa piattaforma per studi di stabilità dei dispositivi che consente un rapido screening di proprietà e performance. La stazione consente test statici e dinamici, che includono caratteristica corrente-tensione dark e light, maximum power point tracking, foto- ed elettro-luminescenza, transienti in piccola o alta perturbazione, spettroscopia di impedenza. Grazie ai moduli di misura intercambiabili, i singoli test sono attivabili senza dover spostare il campione. Il piano di misura è dotato di controllo termico basato su Peltier con valori impostabili da 0 a 90°C, probe di misura magnetiche e maschere metalliche per definire l’area di illuminazione. La sezione per studi di stabilità è dotata di piattaforma multicanale che consente la caratterizzazione J-V contemporanea di più dispositivi sotto illuminazione a LED approssimabile ad AM1.5 con basso mismatch ed elevata omogeneità su area di circa 30 x 30 cm². Per tali studi sono inclusi appositi portacampioni a chiusura ermetica e ambiente controllato, precaricabili in glovebox, ossia camerette in metallo con le opportune connessioni elettriche, apertura ottica di 10 x 10 cm², inlet/outlet con valvola di sicurezza, controllo/monitoraggio di ossigeno, umidità e temperatura.

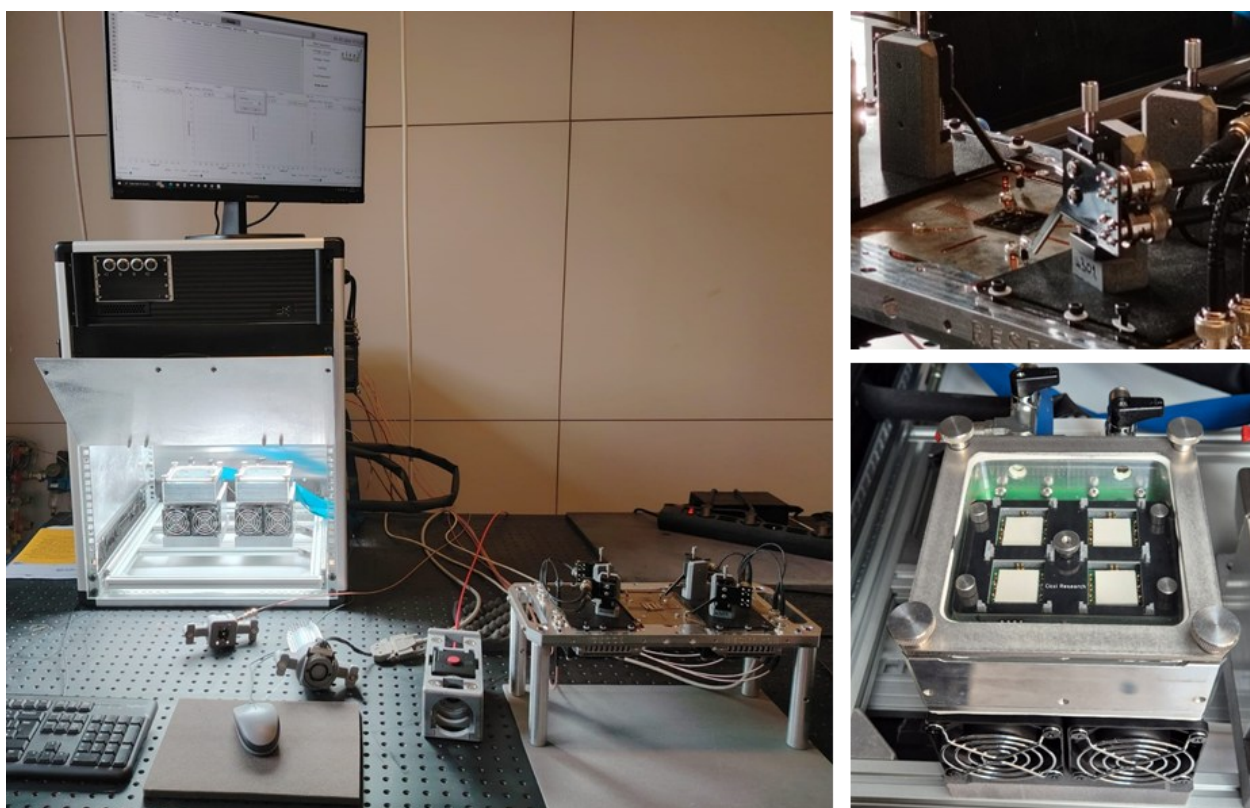


Figura 4. Fotografie della stazione di caratterizzazione modulare “all-in-one” (Cicci Research s.r.l.) installata e testata nei laboratori ENEA di Portici.

A seguire, in figura 5, sono riportate delle schermate d’esempio di misure simultanee di stabilità di celle solari (dispositivi descritti in sezione 7.4), con una routine che segue nel tempo il punto di massima potenza e, a intervalli definiti, acquisisce le caratteristiche J-V ed i relativi parametri fotovoltaici (Jsc, Voc, FF, Efficienza).

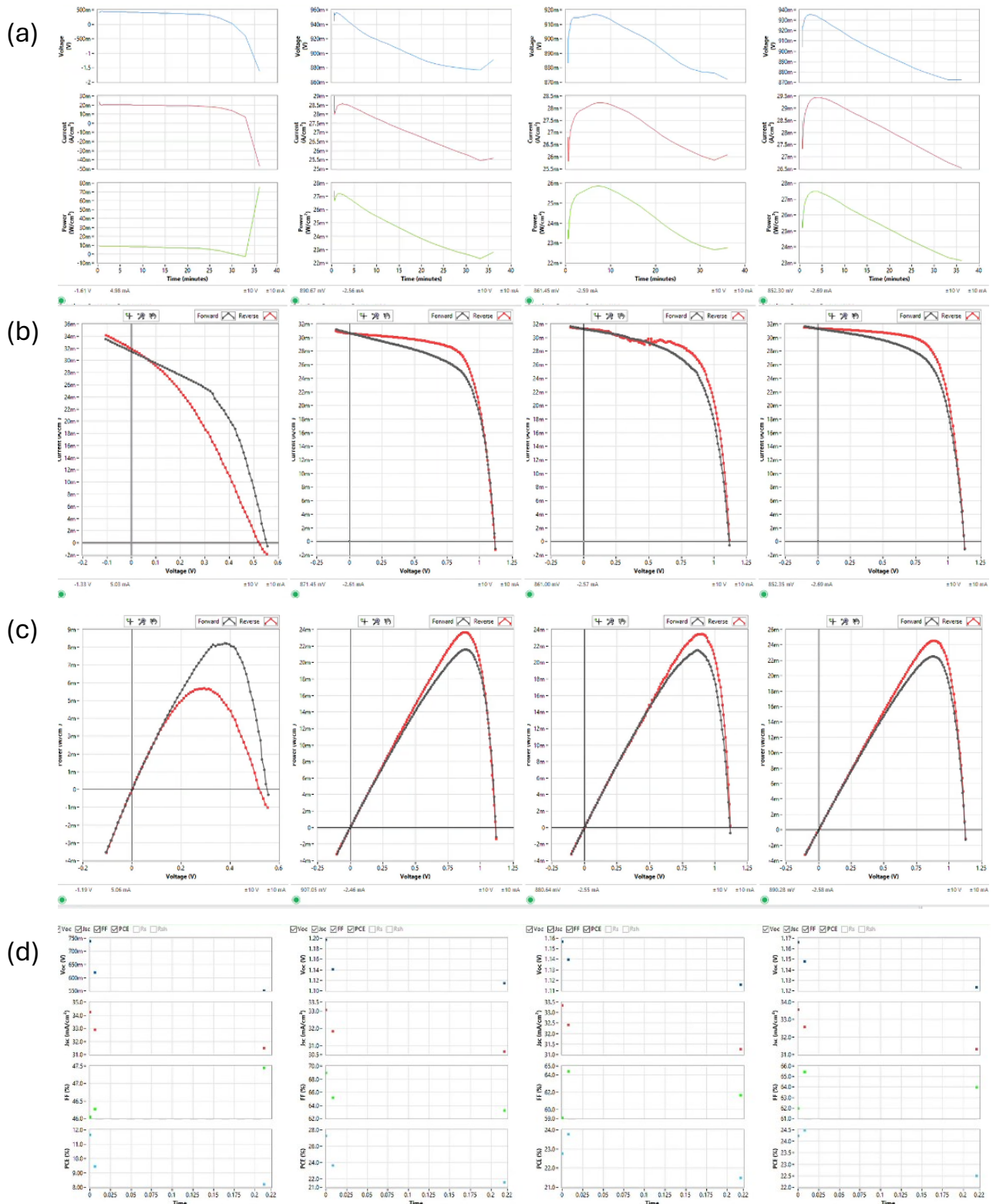


Figura 5. Schermate di misure simultanee di stabilità di quattro celle solari in perovskite. L'esempio è relativo a composizione tricatione realizzata da spin coating e architettura tipo p-i-n (vedi sezione 7.4) Le misure sono effettuate con il sistema Cicci Research installato. Sono mostrate diverse fasi della routine di acquisizione: (a) tracking, (b), voltage-current, (c) voltage-power, (d) curve parameters.

Testato il sistema di misura, sono state anche apportate modifiche migliorative, in particolare per la misura della fotoluminescenza, tecnica rapida e non distruttiva nella messa a punto dei materiali (assorbitore in perovskite e altri layer costituenti la cella solare), che può essere eseguita sia su film che su dispositivi incompleti, man mano che si aggiungono ulteriori layer, permettendo di valutare la bandgap del materiale e, in base alle intensità relative, la qualità della crescita del film di perovskite su un materiale specifico o la presenza di difetti alle interfacce. Si è passati da eccitazione con luce LED (con diversi colori disponibili e quindi diverse energie di eccitazione, ma non ottimale data la bassa intensità, richiedendo tempi di esposizione dei campioni relativamente lunghi) ad eccitazione con un laser ad emissione a 405 nm da 20 mW di potenza, ottenendo tempi di acquisizione 100 volte più bassi (figura 6). L'implementazione ha anche risolto il problema, riscontrato con eccitazione a LED a bassa lunghezza d'onda, di eccitazione di fosfori con picchi di emissione indesiderati nello spettro di emissione dei campioni.

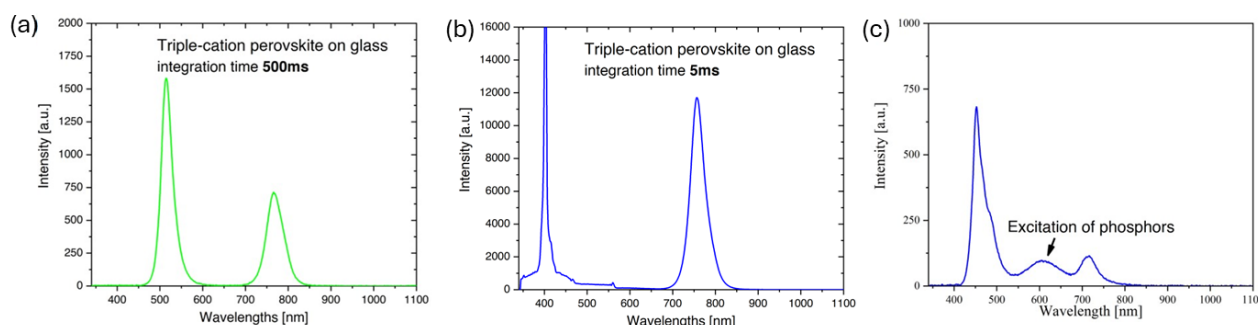


Figura 6. Verifica della modifica migliorativa della misura di fotoluminescenza implementata nel sistema Cicci Research. Spettri di fotoluminescenza (PL) di un film di perovskite eccitato con (a) LED verde (490-535 nm) e (b) laser a 405 nm. In (c) spettro di un film a gap più alta eccitato con LED blu (445-465 nm). Negli spettri si osservano le bande di eccitazione ed emissione e in (c) anche l'eccitazione dei fosfori che genera un picco spurio di emissione a ~600 nm. I campioni in figura sono film di perovskite tricatione (CsFAMA) realizzati via spin-coating (vedi sezione seguente).

7.4 Realizzazione di celle solari in perovskite di diverse tipologie e confronto tra tecniche di fabbricazione

Sono state realizzate e caratterizzate diverse tipologie di celle solari in perovskite testando i materiali fotoattivi sviluppati da evaporazione e da spin-coating sia in architettura n-i-p che p-i-n con diversi layer di supporto studiati nelle LA precedenti o disponibili nel laboratorio ENEA di Portici e adattati al caso. L'attività ha dato modo di completare il confronto tra tecniche di fabbricazione tipo solution-process e tecniche in vuoto individuando potenzialità e limiti anche in considerazione delle prestazioni raggiunte delle celle realizzate. L'attività di confronto è stata portata avanti su celle solari completate con classico contatto metallico opaco. Al contempo, nell'ottica di incrementare notevolmente le efficienze, mettendo a sistema la gamma di materiali messi a punto, l'esplorazione è stata allargata anche ad architetture di tipo semitrasparente per possibile applicazione come componente frontale in celle solari tandem, con limiti teorici di efficienza ben più elevati rispetto a celle singole. La figura 7 mostra degli esempi di dispositivi realizzati.

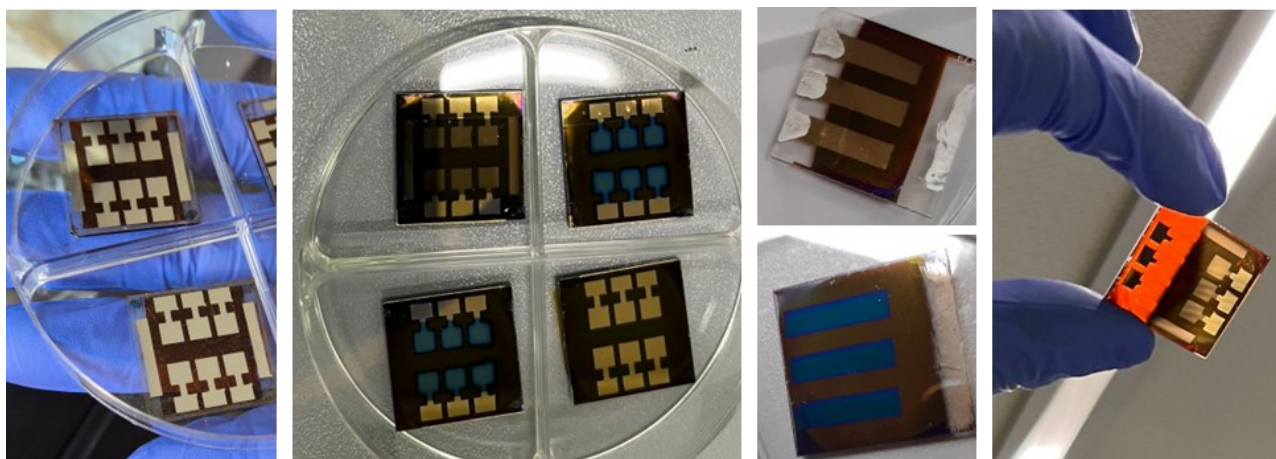


Figura 7. Fotografie di campioni su scala di laboratorio di diverse tipologie di celle solari in perovskite realizzate, opache e semitrasparenti, a 3 e a 6 pixel su substrati commerciali di glass/ITO patternati da $2 \times 2 \text{ cm}^2$ e $2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$.

Per le celle con MAPI co-evaporata sono state esplorate la configurazione n-i-p, con la sequenza di strati glass/ITO/SnO₂/MAPI/Spiro-OMeTAD/Au, con ossido di stagno (SnO₂) da soluzione commerciale di nanoparticelle, e l'architettura p-i-n, con la sequenza di strati glass/ITO/PTAA/MAPI/PCBM/PCB/Ag. Per le tecniche solution-process, con maggiore facilità di testing anche a più variabili, si è lavorato con composizioni già messe a punto di perovskite tricatione (CsFAMA), restando su valori confrontabili della bandgap dei materiali con analoghe sequenze di layer ed esplorando diversi strati trasportatori (ETL e HTL) e/o passivanti, nonché elettrodi posteriori in TCO con opportuno buffer protettivo per la configurazione semitrasparente. Gli strati ETL, HTL e passivanti sono stati depositati mediante spin-coating, i film di TCO per sputtering, quelli metallici e i buffer layer per evaporazione termica. Seguono figure dedicate ai diversi studi con descrizione dei risultati in didascalie estese.

In figura 8 e 9 sono raccolti i principali risultati relativi a celle solari con MAPI co-evaporata, rispettivamente in configurazione n-i-p e p-i-n. Le indagini hanno mostrato variabilità simile per Voc e FF, ma correnti generalmente più basse di quanto atteso nel caso p-i-n per problemi di raccolta elettrica. Per entrambe le tipologie si è osservata isteresi (per scan rate $\sim 100 \text{ mV/s}$).

In figura 10 e 11 sono riassunti i risultati delle attività su celle con perovskite da spin-coating di tipo n-i-p e p-i-n rispettivamente. Per la configurazione n-i-p è stato testato l'SnO₂ ottenuto da soluzioni di quantum dots in luogo della soluzione commerciale di nanoparticelle, considerando anche l'aggiunta dell'additivo 3-(1-pyridinio)-1-propanesulfonate (PPS). Per la configurazione p-i-n, si è variato l'HTL (primo strato della cella), considerando PTAA e 2PACz (un Self Assembled Monolayer) ed è stato provato un passivante (hexyl-trimetil-ammonio bromuro - HTMB) tra l'assorbitore in perovskite e l'ETL. Le prestazioni migliori sono state raggiunte con questa tipologia di dispositivi (efficienza di 20.4%), aprendo la strada ad approcci per ottimizzare anche le celle da co-evaporazione.

In figura 12 è riportato un confronto generale in termini di risposta spettrale. Infine, in figura 13 sono raccolti i risultati relativi alle celle semitrasparenti, generalizzabili anche a celle da co-evaporazione.

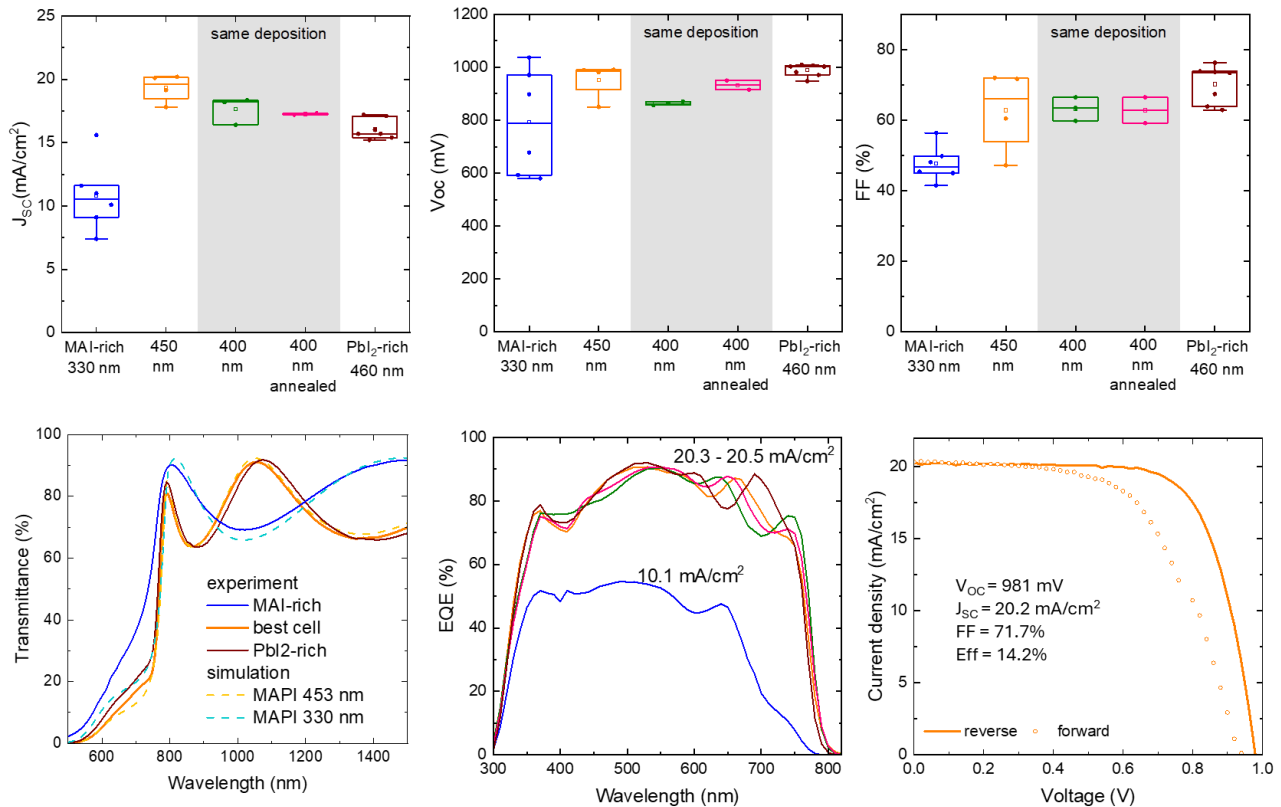


Figura 8. Principali risultati relativi a celle solari in configurazione n-i-p con MAPI co-evaporata (glass/ITO/SnO₂/MAPI/Spiro-OMeTAD/Au). In tutti i pannelli della figura è utilizzato lo stesso codice di colori. Nella prima riga sono riportati i grafici statistici dei parametri fotovoltaici J_{sc} , V_{oc} e FF per diversi set di campioni (reverse scan), al variare della stechiometria dei film di perovskite (da MAI-rich a sinistra a Pbl₂-rich a destra). Sono indicati anche gli spessori dei film (fissati generalmente a circa 400-450 nm) e l'eventuale annealing post-deposizione della perovskite (100°C per 10 min). In seconda riga, nell'ordine, sono mostrati gli spettri di trasmittanza di tre materiali assorbitori rappresentativi nella serie e il confronto con la trasmittanza simulata di perovskite MAPI di spessore pari a quello sperimentale, l'efficienza quantica esterna (EQE) di celle rappresentative dei diversi batch con rispettivi valori di densità di corrente integrata, la caratteristica J-V sotto simulatore solare e i parametri fotovoltaici del miglior dispositivo della serie. Il confronto tra trasmittanza sperimentale e simulata mostra il lieve o marcato scostamento dal rapporto stechiometrico teorico, oltre agli effetti di spessore sulle frange di interferenza ad alta lunghezza d'onda. La trasmittanza più elevata del film MAI-rich impatta sulla forma dello spettro di EQE ad alta lunghezza d'onda (curva blu). Con tal materiale assorbitore, inoltre la EQE è globalmente più bassa, indice di problemi di raccolta elettrica. La corrente integrata, in questo caso, è ridotta a soli 10.1 mA/cm², in accordo con la valutazione da J-V scan (cfr. box plot in alto a sinistra). Gli altri materiali raggiungono tutti la massima EQE ottenibile con tale materiale assorbitore compatibilmente con le perdite parassite da parte degli altri layer del dispositivo. Le piccole variazioni (corrispondenti a valori di corrente integrata tra 20.3 e 20.5 mA/cm²) sono dovute ai diversi spessori dei film che danno luogo a variazioni nel pattern delle frange interferenziali. I migliori risultati sono stati ottenuti con MAPI quasi-stechiometrica (caratteristica J-V nell'ultimo pannello in basso). In tutti i casi si è comunque osservata isteresi.

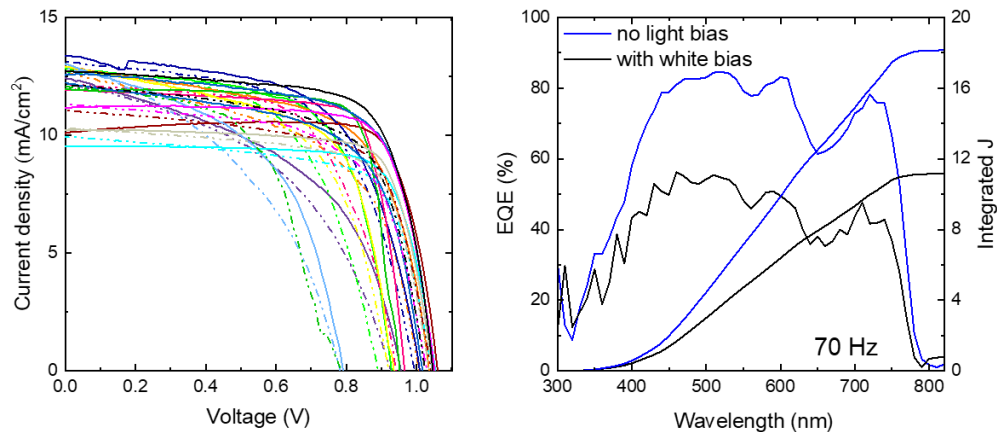


Figura 9. Estratto da screening di celle solari in configurazione p-i-n con MAPI co-evaporata (glass/ITO/PTAA/MAPI/PCBM/PCB/Ag): caratteristiche J-V sotto simulatore solare (linea continua per reverse scan e tratteggiata per forward scan) e spettro di efficienza quantica esterna di una cella rappresentativa con e senza luce bianca di bias, applicata per avvicinare la cella alle condizioni operative (misure con frequenza di chopper di 70 Hz; in tutti gli altri casi in cui non si è applicato bias ottico è stata adottata la modalità di misura DC). Lo studio ha mostrato presenza di isteresi e variabilità simile al caso n-i-p per V_{oc} e FF, ma al contempo correnti più basse, per problemi di raccolta elettrica sotto illuminazione, come confermato dall'abbassamento globale della EQE in presenza di bias ottico. L'effetto è quantificato in figura in termini di densità di corrente integrata ed è in accordo con i valori di J_{sc} misurati da J-V scan.

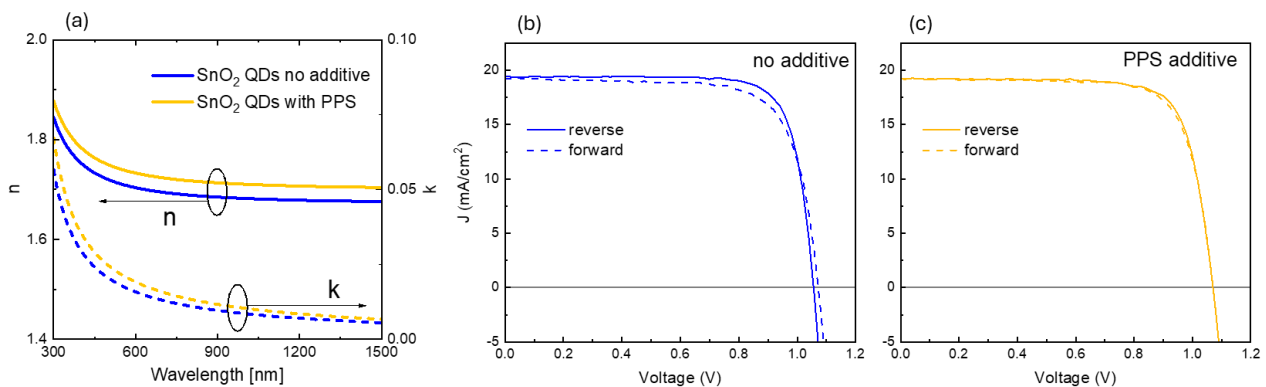
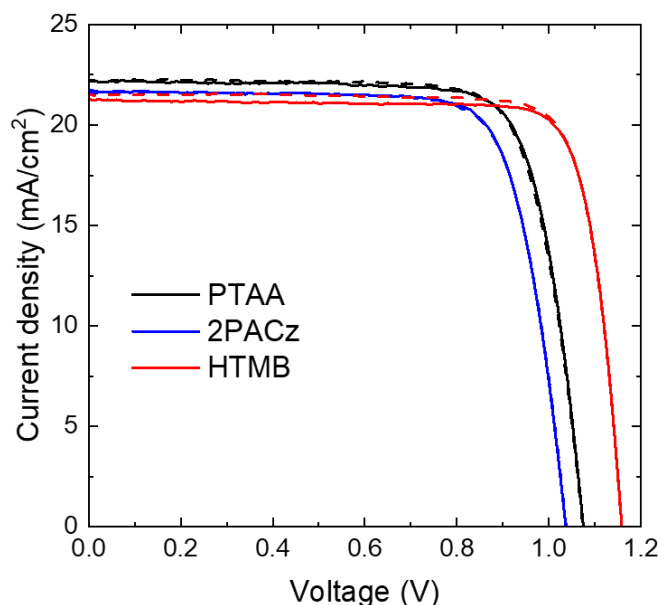


Figura 10. Studio di celle n-i-p (glass/ITO/SnO₂/perovskite/Spiro-OMeTAD /Au) con perovskite tricatione (CsFAMA) con un nuovo ETL a base di quantum dots (QDs) di SnO₂ realizzato con e senza additivo (PPS: 3-(1-pyridinio)-1-propanesulfonate): (a) spettri delle costanti ottiche degli strati ETL testati, ottenuti da analisi ellissometrica, (b,c) caratteristiche J-V sotto simulatore solare di celle rappresentative con le due tipologie di ETL. Le soluzioni di QDs sono state preparate utilizzando dicloruro di stagno diidrato (SnCl₂ · 2H₂O) ed acqua deionizzata. L'additivo è stato aggiunto in rapporto in moli di 1(SnCl₂):0,1(PPS). Lo strato ETL da QDs si è mostrato efficace e l'uso dell'additivo PPS ha consentito di ridurre l'isteresi. Le celle ottenute mostrano $V_{oc} > 1.05$ V, FF > 75 %, correnti di ~ 19.5 mA/cm² ed efficienza $\sim 16\%$.



Sample	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	Eff (%)
PTAA - FW	1.074	22.2	77.4	18.4
PTAA - RV	1.075	22.2	77.9	18.6
2PACz - FW	1.038	21.7	76.4	17.2
2PACz - RV	1.037	21.6	77.2	17.3
HTMB - FW	1.158	21.5	82.0	20.4
HTMB - RV	1.159	21.3	82.2	20.3

Figura 11. Studio di celle p-i-n a base di perovskite tricatione (CsFAMA) con sequenza glass/ITO/HTL/perovskite/PCBM/PCB/Ag. Sono riportate le caratteristiche J-V sotto simulatore solare (linee continue per reverse scan e tratteggiate per forward scan) e i rispettivi parametri fotovoltaici delle celle migliori per i diversi test. Si è lavorato sul layer HTL frontale, confrontando PTAA e il 2PACz (2-(9H-carbazol-9-yl)ethyl)phosphonic acid) self-assembled monolayer (SAM), molecola che si auto-aggrega sull'ITO frontale formando un dipolo favorevole all'estrazione di lacune. È stato inoltre applicato un layer di hexyl-trimetil-ammonio bromuro (HTMB), come passivante tra perovskite ed ETL. In tutti i casi le celle hanno raggiunto ottime prestazioni. I risultati ottenuti con il SAM sono molto promettenti ma le procedure di fabbricazione richiedono ulteriore ottimizzazione. Lo strato passivante ha consentito un notevole aumento di V_{oc}, grazie alla riduzione della densità di difetti superficiali/interfacciali e quindi dei processi di ricombinazione non radiativa. Anche il FF è migliorato ed è stata raggiunta un'efficienza di 20.4%.

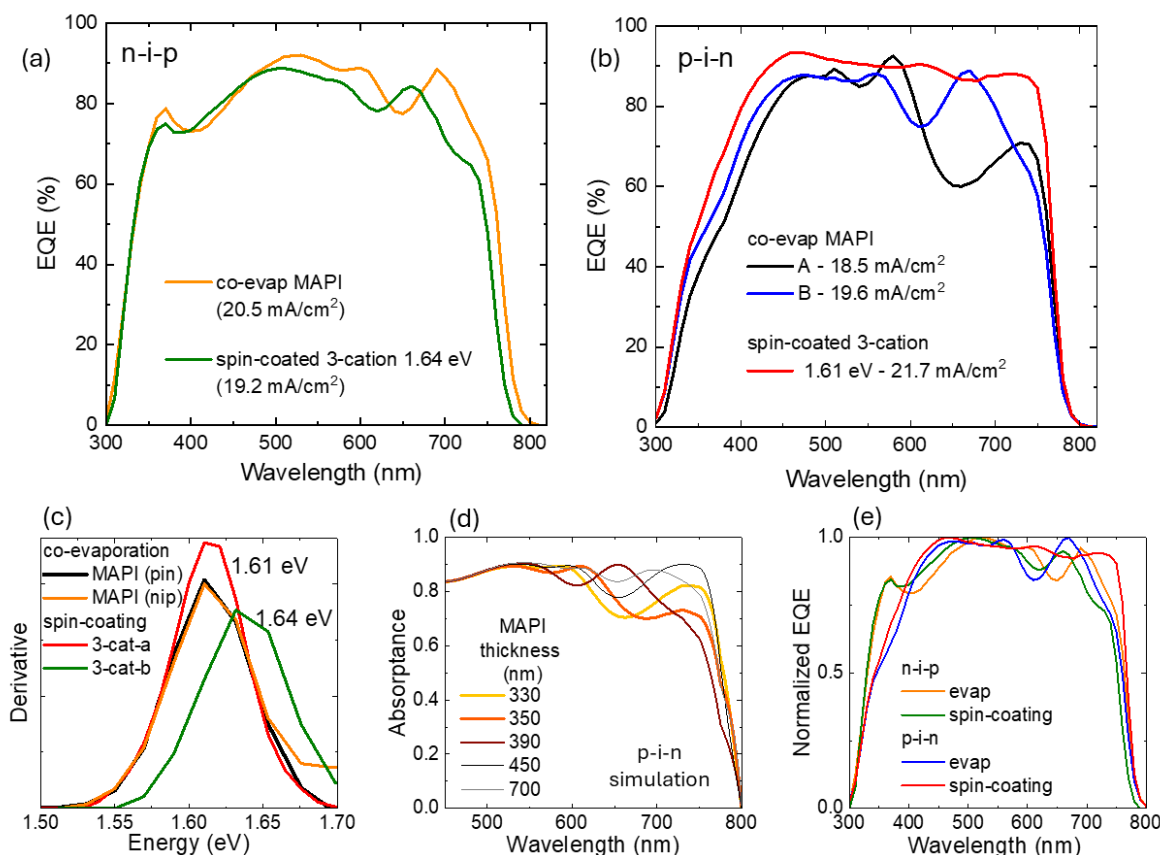


Figura 12. Confronto tra le diverse tipologie di celle in termini di spettri di efficienza quantica esterna: (a) celle n-i-p da co-vaporazione e spin-coating, corrispondenti alle celle discusse in figura 8 e 10, (b) celle p-i-n da co-vaporazione e spin-coating, corrispondenti alle celle discusse in figura 9 e 11, (c) derivate prime in energia di spettri selezionati in (a) e (b) con stesso codice di colori, (d) spettri simulati di assorbimento dello strato di MAPI di spessore crescente da 330 a 700 nm in celle p-i-n del tipo qui sviluppato, (e) confronto di EQE normalizzate delle diverse tipologie. In tutti i casi, le forme stesse degli spettri di EQE confermano la corretta risposta nell'intero range spettrale e quindi una buona qualità dei materiali assorbitori. Per le celle n-i-p in (a), a parte effetti marginali da spessori leggermente diversi, si osserva una bandgap variata da 1.61 eV per MAPI co-evaporata a 1.64 eV per il materiale tricatione [cfr. pannello (c)]. La perovskite tricatione in (b) ha invece la stessa bandgap dei film di MAPI coevaporati. Questi ultimi sono caratterizzati da superfici totalmente flat che danno luogo a fenomeni interferenziali negli spettri, con pattern delle frange fortemente dipendenti dallo spessore realizzato nel dispositivo [si veda per confronto la simulazione in (d)], con impatto sui valori di densità di corrente ottenuti. Il materiale da spin coating qui testato ha uno spessore > 500 nm e una lieve rugosità che attenua le frange di interferenza, consentendo di massimizzare la corrente ottenuta. Inoltre, si osserva che gli spettri delle celle p-i-n evaporate mostrati in (b) sono globalmente più bassi, per limitazioni nella raccolta delle cariche fotogenerate, come già riportato in figura 9 (problematica risultata meno evidente, ma non del tutto assente, nei batch realizzati in configurazione n-i-p). Il confronto mostra quindi che i materiali da evaporazione e da spin-coating sono otticamente analoghi, ma da un punto di vista elettrico sono meno performanti nel primo caso. Una motivazione plausibile è che le procedure di fabbricazione da spin-coating, con l'uso di solventi ed additivi, consentono la realizzazione già in fase di preparazione del layer, di una passivazione in bulk, nonché tipicamente la formazione di grani cristallini più grandi e quindi di una densità inferiore di bordi di grano. Questa sperimentazione mostra quindi la necessità di esplorare opportuni trattamenti per le perovskiti evaporate, da applicare durante o post-deposizione. Questa problematica è meno rilevante nel caso delle tecniche ibride in cui è previsto un secondo step da soluzione. Infine, il confronto in (e) tra curve normalizzate mostra un migliore uso delle basse lunghezze d'onda nella configurazione n-i-p che nella p-i-n per gli strati frontali qui testati. Con l'ottimizzazione dei SAM è atteso un forte miglioramento in questa regione con perdite ottiche trascurabili da assorbimento parassita.

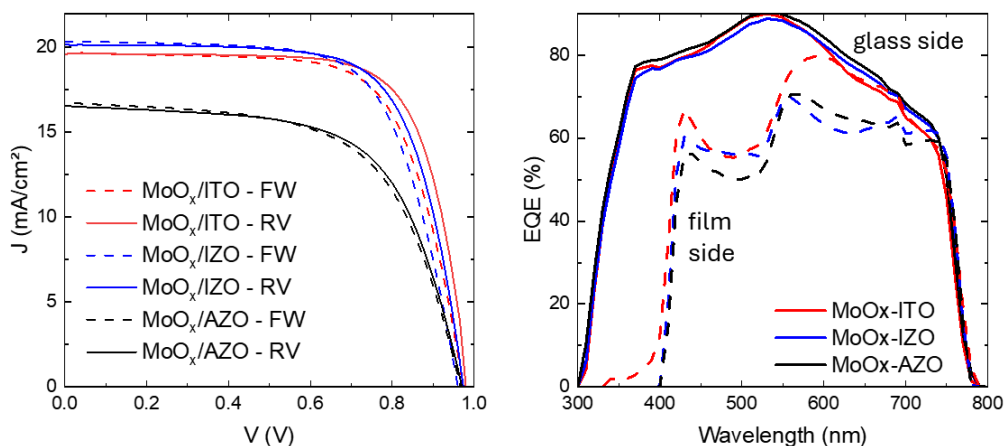


Figura 13. Risultati dello studio su celle solari semitrasparenti. Lo studio è stato condotto su celle in perovskite tricatione (CsFAMA) da spin-coating in configurazione n-i-p con differenti ossidi trasparenti e conduttivi (TCO) testati come elettrodo posteriore: ossido di indio e stagno (ITO), ossido di indio e zinco (IZO) e ossido di zinco drogato con alluminio (AZO). Come ETL e HTL sono stati utilizzati rispettivamente SnO_2 e PTAA. La sequenza di layer studiata è: glass/ITO/ SnO_2 /perovskite/PTAA/(buffer)/TCO. Celle semitrasparenti con TCO depositato senza alcuno strato protettivo (buffer) hanno portato al danneggiamento dei layer sottostanti con forte impatto sulle caratteristiche J-V sotto illuminazione (curve con S-shape, qui non mostrate). L'inserimento di un sottile strato protettivo di oro (3 nm) per evaporazione tra HTL e TCO ha portato solo ad un leggero miglioramento delle performance. I migliori risultati sono stati ottenuti con l'inserimento di un buffer di 8 nm di MoOx evaporato termicamente. In figura sono riportate le caratteristiche J-V sotto simulatore solare e gli spettri di efficienza quantica esterna misurati da entrambe le facce (lato vetro e lato film) per un set rappresentativo di dispositivi. Le prestazioni delle celle con AZO sono risultate inferiori, a causa delle proprietà elettro-ottiche dell'AZO stesso. Con ITO e IZO sono state raggiunte prestazioni simili (leggermente migliori con ITO), con $\text{FF} > 70\%$.

Sulla base delle attività condotte e dei risultati ottenuti su metodi, materiali, e dispositivi, è stato infine completato il confronto tra le tipologie di tecniche di fabbricazione (evaporazione vs. soluzione). Si riassumono qui di seguito conclusioni e prospettive. Nella fase di R&D in ambiente di laboratorio, i metodi da soluzione consentono sicuramente elevata flessibilità e rapida esplorazione di composizioni e diversi design, contro i tempi lunghi di messa a punto di materiali e processi nel caso dell'evaporazione. D'altro canto, dopo una fase iniziale di rump up e avendo predisposto metodi di monitoring affidabili, l'evaporazione consente ripetibilità, definizione fine di spessori, possibilità di tuning dei rapporti stechiometrici tra diversi batch, ma anche lungo la direzione di crescita del film (ad esempio per definire opportuni gradienti alle interfacce con i layer trasportatori). Riguardo alla qualità dei materiali fabbricati, i film sono compatti e pinhole-free su substrati sia planari che testurizzati. I rate di deposizione restano però al momento bassi rispetto a quanto necessario a livello industriale per assicurare throughput di produzione competitivi. In prospettiva, lo studio di regimi ad alto rate è quindi sicuramente di interesse.

Sulla base dei parametri caratteristici V_{oc} e FF e delle risposte spettrali (e quindi J_{sc}) dei dispositivi realizzati, è stato verificato che possono essere prodotte celle con efficienze simili. I valori misurati sono però al momento più bassi nel caso dell'evaporazione e c'è maggiore isteresi. Ciò è indice di maggiore difettosità in bulk e/o alle interfacce con ETL/HTL. Le procedure di spin-coating, con l'uso di solventi ed additivi, consentono infatti la realizzazione già in fase di preparazione del layer, di una passivazione in bulk, nonché tipicamente la formazione di grani cristallini più grandi e quindi di una densità inferiore di bordi di grano. La sperimentazione mostra che, anche nel caso di film di perovskite evaporata, dovranno essere esplorati opportuni trattamenti da applicare durante o post-deposizione, possibilmente restando su tecniche industrializzabili (l'evaporazione stessa ad esempio).

Infine, tra i pro, si sottolinea che, essendo intrinsecamente solvent-free, l'evaporazione non ha problemi di compatibilità tra i solventi da impiegare nella fabbricazione di layer sovrapposti. Tale tecnica potrebbe quindi essere l'approccio di elezione per la realizzazione di tandem e multigiunzioni "full-perovskite".

8 Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte

Non sono state utilizzate consulenze all'interno della LA.

9 Pubblicazioni scientifiche

Gennaro V. Sannino, Thomas W. Gries, Qiong Wang, Maria Federica Caso, Antonella De Maria, Laura Lancellotti, Lucia V. Mercaldo, Ana Belén Muñoz-García, Michele Pavone, Antonio Abate, Paola Delli Veneri, "Optimizing SnO₂ Quantum Dot Precursor Solutions for Perovskite Solar Cells with Reduced Hysteresis", Solar RRL 2024, 2300977.

10 Eventi di disseminazione

- Poster: L.V. Mercaldo et al., "Systematization of the co-evaporation process of MAPbI₃ absorbers for perovskite solar cells", EUPVSEC 2023, Lisbon September 2023
- Oral: L.V. Mercaldo "Development of perovskite films for photovoltaics via thermal evaporation and hybrid methods" Nanoinnovation 2023, Rome September 2023
- Invited talk: L.V. Mercaldo, "Materials, approaches, and device architectures for the challenges of photovoltaics", Winter Workshop on Materials for Energy – wWME 2024, Brixen (BZ), Jan. 28 - Feb. 2
- Poster (**best poster award**): L.V. Mercaldo et al., "Development of perovskite solar cells with MAPbI₃ absorber via co-evaporation and hybrid approaches", 2nd annual conference Rete IFV, Bolzano 11 - 12 giugno 2024
- Poster: M.F. Caso et al, "Materials and device architectures for monolithic perovskite/silicon-heterojunction tandem solar cells", TandemPV Workshop, Amsterdam 25-27 June 2024
- Poster: L.V. Mercaldo et al., "Development of MAPbI₃ films for perovskite solar cells via evaporation and hybrid methods", EUPVSEC 2024, Vienna, 23-27 September 2024
- Poster: M. Ferrara et al., "Co-evaporation and hybrid approaches for fabrication of MAPbI₃ for perovskite solar cells", HOPV 2024, Valencia, May 2024
- Poster: C. Serpico et al., "On the effects of punctual defects on the electronic structure of lead halide perovskites", Matsus 2024, Barcelona, March 2024
- Oral: L.V. Mercaldo, "Perovskite solar cells: materials, devices, methods", IEMAP Training Course, Online 02/10/2024

- Oral: L.V. Mercaldo, “Sviluppo di materiali e metodi per celle solari in perovskite”, Evento finale Prog IEMAP, Roma 03/12/2024

11 Descrizione dei risultati ottenuti

I risultati ottenuti sono stati descritti nelle sezioni precedenti.