

Ricerca di Sistema elettrico



Sviluppo di celle solari in perovskite realizzate mediante differenti tecniche di fabbricazione (LA1.12)

A. De Maria, M. Ferrara, V. La Ferrara, F. Loffredo, L.V. Mercaldo,
G. Rametta, F. Villani, A. Citarella, P. Scognamiglio, M. F. Caso,
G. V. Sannino, C. Serpico, P. Delli Veneri

SVILUPPO DI CELLE SOLARI IN PEROVSKITE REALIZZATE MEDIANTE DIFFERENTI TECNICHE DI FABBRICAZIONE (LA1.12)

A. De Maria¹, M. Ferrara¹, V. La Ferrara¹, F. Loffredo², L.V. Mercaldo¹, G. Rametta¹, F. Villani², A. Citarella¹, P. Scognamiglio¹, M. F. Caso¹, G. V. Sannino^{1,3}, C. Serpico^{1,3}, P. Delli Veneri¹

1 ENEA – TERIN FSD

2 ENEA - SSPT-PROMAS

3 Università degli Studi di Napoli “Federico II” – Dipartimento di Chimica

Giugno 2023

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dell’Ambiente e della Sicurezza Energetica - ENEA
Piano Triennale di Realizzazione 2022-2024

Obiettivo: Decarbonizzazione

Progetto: 1.1 “Fotovoltaico ad alta efficienza”

Linea di attività: LA1.12

Responsabile del Progetto: Paola Delli Veneri, ENEA

Responsabile Linea di Attività: ENEA

Mese inizio previsto: 01

Mese inizio effettivo: 01

Mese fine previsto: 18

Mese fine effettivo: 18

Indice

1	RISULTATI ATTESI	3
2	RISULTATI OTTENUTI.....	3
3	PRODOTTI ATTESI.....	3
4	PRODOTTI SVILUPPATI	3
5	ANALISI DEGLI SCOSTAMENTI SU ATTIVITÀ E RISULTATI	3
6	SINTESI DELLE ATTIVITÀ SVOLTE	4
7	DETTAGLIO DELLE ATTIVITÀ SVOLTE.....	5
8	EVENTI DI DISSEMINAZIONE	16

1 Risultati attesi

L'attività avrà come risultato lo studio e sviluppo di materiali assorbitori a base di perovskite depositati con le differenti tecniche descritte. Gli strati saranno caratterizzati e utilizzati per la realizzazione di celle solari in perovskite. La correlazione tra le proprietà dei materiali e le prestazioni dei dispositivi potrà rendere evidenti le potenzialità/criticità degli approcci perseguiti e consentirà di ottimizzare, per le differenti tecniche di deposizione, i parametri di processo da utilizzare. Nel complesso il lavoro svolto consentirà di realizzare celle solari in perovskite con i differenti approcci considerati in termini di deposizione dei materiali le cui prestazioni saranno confrontate con quelle di riferimento dei dispositivi già sviluppati nel precedente triennio e depositati per spin-coating (Voc intorno a 1.1 eV e FF maggiori di 75%). Si analizzerà, inoltre, la possibilità di rendere i processi di fabbricazione delle celle in perovskite più sostenibili dal punto di vista ambientale. I risultati delle attività saranno discussi in un report tecnico-scientifico.

2 Risultati ottenuti

- Studio e sviluppo di materiali assorbitori a base di perovskite depositati con differenti tecniche (da soluzione, da evaporazione, da metodi ibridi);
- Ottimizzazione dei parametri di processo impiegati nelle differenti tecniche di deposizione;
- Caratterizzazione ed uso dei film prodotti per la realizzazione di celle solari in perovskite;
- Evidenze preliminari di potenzialità e criticità degli approcci perseguiti, grazie allo studio delle correlazioni tra proprietà dei materiali e prestazioni dei dispositivi;
- Realizzazione di celle solari in perovskite con differenti approcci;
- Caratterizzazione dei prototipi di celle solari e confronto delle prestazioni con quelle di riferimento dei dispositivi già sviluppati nel precedente triennio e depositati per spin-coating (Voc intorno a 1.1 eV e FF maggiori di 75%);
- Valutazioni in termini di sostenibilità dei processi di fabbricazione di celle in perovskite.

3 Prodotti attesi

Report tecnico dal titolo "Sviluppo di celle solari in perovskite realizzate mediante differenti tecniche di fabbricazione"

4 Prodotti sviluppati

Il presente report "Sviluppo di celle solari in perovskite realizzate mediante differenti tecniche di fabbricazione" - Rds_PTR22-24 PR 1.1_LA1.12_046

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, quindi, scostamenti tra i risultati attesi e quelli ottenuti.

6 Sintesi delle attività svolte

Sono stati realizzati materiali e celle solari in perovskite utilizzando diversi approcci per la preparazione dei materiali. In particolare, sono state realizzati film di SnO_2 ottenuti da soluzioni di quantum dots che utilizzati come trasportatori di elettroni hanno consentito di ridurre l'indice di isteresi dei dispositivi sotto il 2%. È stato, inoltre, mostrato che l'anisolo, solvente green, è un'alternativa molto promettente al clorobenzene, generalmente utilizzato come antisolvente nella realizzazione della perovskite.

È stato condotto uno studio su film di perovskite a singolo catione cresciuti mediante co-evaporazione o con tecnica a due step di tipo ibrido, ossia evaporazione della componente inorganica e applicazione della componente organica via spin-coating o mediante inkjet printing. La co-evaporazione ha consentito di ottenere parametri fotovoltaici prossimi a quelli ottenuti con processi interamente da soluzione (Voc circa 1.1eV e FF>75%).

7 Dettaglio delle attività svolte

7.1 Materiali per celle solari in perovskite da soluzione

7.1.1 Sviluppo di ossido di stagno da soluzioni di QD per celle in perovskite

Una delle attività svolte ha riguardato lo studio di ossido di stagno (SnO_2) ottenuto da soluzioni di quantum dots (QDs), che è stato testato come trasportatore di elettroni (ETL) in celle in perovskite le cui prestazioni sono state confrontate con quelle di film ottenuti utilizzando una soluzione commerciale di nanoparticelle di SnO_2 [1]. Le soluzioni contenenti i QDs sono state preparate utilizzando come precursori dicloruro di stagno diidrato ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ed acqua deionizzata (Figura 1). Sono stati utilizzati due differenti additivi per accelerare la sintesi, che vengono miscelati nell'acqua deionizzata prima di aggiungere la polvere di dicloruro di stagno. Gli additivi impiegati (Figura 1b), sono la tiourea ($\text{CN}_2\text{H}_4\text{S}$) e uno zwitterione noto come 3-(1-piridinio)-1-propanesulfonate (PPS). In particolare, abbiamo utilizzato rapporti in moli di $1(\text{SnCl}_2):0,7(\text{Tiourea})$ e $1(\text{SnCl}_2):0,1(\text{PPS})$.

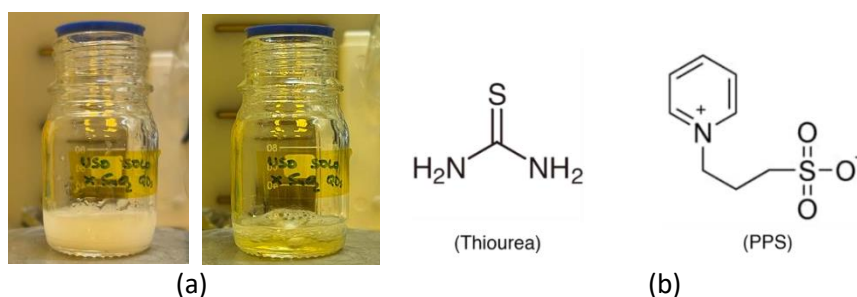


Figura 1. (a) Immagini della soluzione di ossido di stagno in fasi differenti. Per ottenere la soluzione, una quantità nota di polvere di SnCl_2 viene disciolta in un volume noto di acqua durante vigorosa agitazione magnetica in una bottiglia lasciata aperta, ottenendo una concentrazione di 0,15M. Inizialmente, la soluzione risulta opalescente (immagine a sinistra), a causa della rapida reazione di idrolisi che produce un precipitato bianco. Tuttavia, dopo 40 ore sotto agitazione o meno, a seconda della concentrazione di additivo utilizzata, la soluzione diventa gialla e limpida (immagine a destra), indicando la formazione dei QDs. (b) Thiourea and 3-(1-piridinio)-1-propanesulfonate (PPS) usati come additivi nella sintesi di QDs di SnO_2 .

Le misure di Dynamic Light Scattering (DLS) mostrate in figura 2, che consentono di valutare la distribuzione delle popolazioni di QDs e le dimensioni dei loro raggi idrodinamici all'interno delle tre soluzioni (senza additivo, con tiourea e con PPS), hanno evidenziato che i raggi dei QDs risultano inferiori per le soluzioni con additivo (rispettivamente 7.5 e 13 nm per tiourea e PPS) rispetto alla soluzione senza additivo (17 nm). Questo accade perché le molecole di tiourea e PPS si legano allo Sn, rispettivamente, con l'atomo di zolfo e il gruppo solfonico, generando uno schermo di cariche positive tutt'intorno ai QDs grazie al gruppo amminico/allo ione piridinio prevenendo la loro aggregazione.

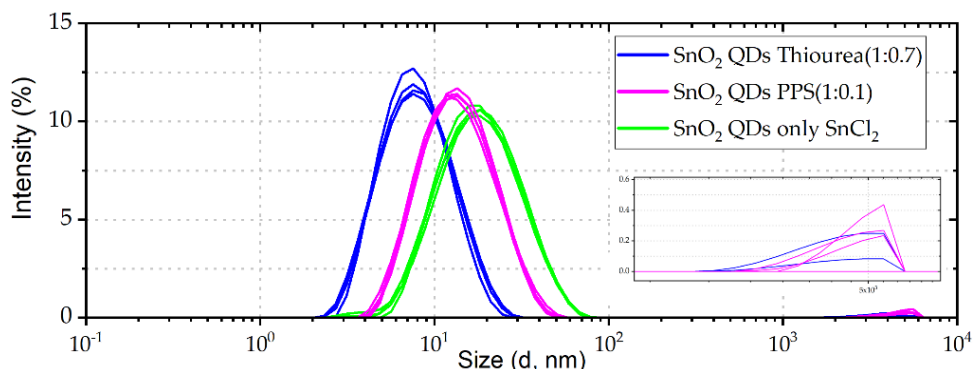


Figura 2. Misure DLS effettuate sulle soluzioni di QDs; l'inset evidenzia come solo nel caso delle soluzioni con additivo è presente il picco ad alti valori a causa della presenza di un piccolo eccesso di additivo.

I QDs sono stati depositati per spinning da soluzione (3000rpm-1000rpm/s-30s) con a seguire un annealing a 150°C per almeno 2 ore. I film ottenuti hanno uno spessore di ~15 nm. La soluzione commerciale di SnO₂, diluita 1 a 1 con acqua deionizzata, è stata depositata per spinning da soluzione (6000rpm-6000rpm/s-30s) e a seguire è stato fatto un annealing a 150° per 2 ore. I film ottenuti hanno uno spessore di ~20 nm.

In Figura 3 sono raffigurati i box chart dei parametri fotovoltaici estratti dalle caratteristiche JV dei dispositivi completi. Il dato più evidente è l'aumento del parametro di tensione a circuito aperto (V_{oc}) di circa 0.1V nei dispositivi con film di QDs rispetto al riferimento con SnO₂ da soluzione commerciale, che si traduce in un incremento dell'efficienza di conversione della potenza (PCE) di circa il 2%. Con il film di QDs senza l'aggiunta di additivi si registra le efficienze più elevate nella misura reverse, tuttavia, questi dispositivi mostrano un alto indice di isteresi, circa il 5.0% in media, simile a quanto riscontrato per i film di QDs con tiourea (media 5.4%). Al contrario, l'uso di PPS come additivo riduce notevolmente l'indice di isteresi ad un valore medio del 1.6%, anche più basso rispetto al nostro riferimento con SnO₂ di tipo commerciale (2.9%). Probabilmente, il PPS, oltre a svolgere il ruolo di additivo all'interno della soluzione precursore dei QDs, stabilizzando la soluzione e accelerando il processo di sintesi, è in grado di creare anche un ponte chimico tra l'ETL e la perovskite migliorando il trasferimento della carica e riducendo i fenomeni di isteresi.

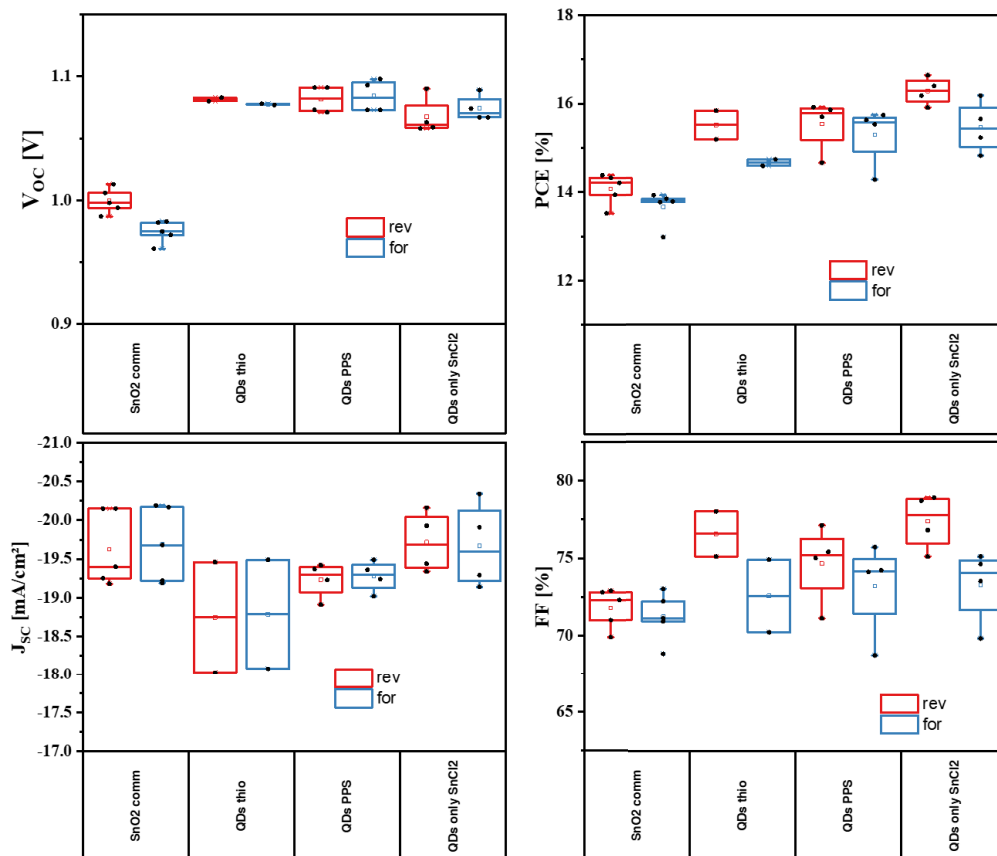


Figura 3. Box chart dei parametri di cella dei dispositivi; i box rossi indicano parametri estratti da misure in reverse, quelli blu da misure in forward.

7.1.2 Studio di solventi eco-compatibili per celle solari in perovskite

L'introduzione di solventi eco-compatibili rappresenta un passo cruciale nella realizzazione di celle solari a base di perovskite, avanzando verso la completa commercializzazione di questa tecnologia innovativa. Tale strategia si concentra principalmente su due fasi del processo produttivo: la preparazione dei precursori, dove i solventi sono impiegati per sciogliere i materiali necessari per la formazione della perovskite e la cristallizzazione della perovskite, dove l'antisolvente è utilizzato per indurre la formazione dei cristalli di perovskite. In questa linea di attività si è cercato inizialmente di ridurre la quantità di DMF, attualmente impiegata come solvente, per i dispositivi che mostrano i migliori risultati in termini di efficienza. Verificato che la totale sostituzione del DMF risultava in celle solari non funzionanti, il successivo approccio è stato quello di diluire la soluzione di partenza adoperando solventi, con una tossicità minore del DMF, come il limonene o THF, miscibili con i solventi originali (DMF e DMSO). Sono stati realizzati dispositivi n-i-p del tipo glass/ITO/SnO₂/perovskite Cs_{0.1}(FA_{0.83}MA_{0.17})_{0.9}Pb(I_{0.83}Br_{0.17})₃/Spiro-OMeTAD/Au, in cui lo strato di perovskite è stato realizzato da una soluzione diluita con limonene oppure con THF, fino ad ottenere una concentrazione di precursori fino ad un terzo di quella iniziale. Tuttavia, i dispositivi preparati utilizzando il limonene e il THF non hanno mantenuto le prestazioni nel tempo, perdendo circa il 50% della loro efficienza dopo una settimana dalla preparazione. Invece, le celle realizzate con il DMF:DMSO hanno mantenuto una stabilità del 92% nell'arco di misura di 90 giorni dalla fabbricazione. Questo suggerisce che i film di perovskite ottenuti con la diluizione non sono stabili, degradandosi nel tempo. Al momento non sono stati identificati altri solventi che possano sostituire il DMF e fungere da buoni precursori per la perovskite. Anche attraverso una ricerca bibliografica non risultano ad oggi altri solventi particolarmente promettenti per questa fase di processo. Sulla base dei risultati ottenuti poco promettenti dopo la diluizione (tabella 1), si è deciso procedere con lo studio di antisolventi green per la fase di cristallizzazione della perovskite.

Tabella 1. Parametri fotovoltaici estratti dalle curve JV delle celle realizzate diluendo la soluzione iniziale con limonene oppure THF.

Solvente utilizzato	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	PCE(%)
DMF:DMSO	984	23.79	81.8	19.15
Limonene:DMF:DMSO	971	20.93	73.5	14.93
THF:DMF:DMSO	983	14.96	39.0	5.74

Il clorobenzene (CB) è l'antisolvente maggiormente utilizzato, ma purtroppo le sue proprietà altamente tossiche lo rendono non ottimale per la produzione industriale su larga scala. Un sostituto adatto può essere l'anisolo (ANI), solvente green e dalle caratteristiche chimiche molto simili al clorobenzene. In Fig. 4a e 4b vengono mostrate le trasmittanze e le assorbanze dei diversi campioni, mentre in figura 4c e 4d sono riportati il Tauc plot e il logaritmo dell'assorbimento per il calcolo dell'energia di Urbach. In figura 5 sono riportate le immagini SEM di tutte le tipologie di dispositivi realizzati e la cross section di un tipico dispositivo. Le celle sono state realizzate con i due differenti antisolventi, CB e ANI; sono state, inoltre, utilizzate due diverse concentrazioni di CsI, 5 e 10%, nella soluzione dei precursori. Sono state misurate quindi le JV dei dispositivi realizzati e in tabella 2 sono riportate le PCE, insieme all'indice di isteresi e alla percentuale di efficienza relativa misurata dopo 90 giorni di storage. Quando l'anisolo è utilizzato come antisolvente, i dispositivi hanno mostrato un'isteresi più bassa rispetto a quelli realizzati con il clorobenzene e hanno mantenuto l'80% dell'efficienza iniziale dopo 90 giorni dalla loro fabbricazione. Questi risultati rafforzano l'idea che l'anisolo può sostituire in modo affidabile il clorobenzene, perché è in grado di garantire una buona crescita del film di perovskite [2].

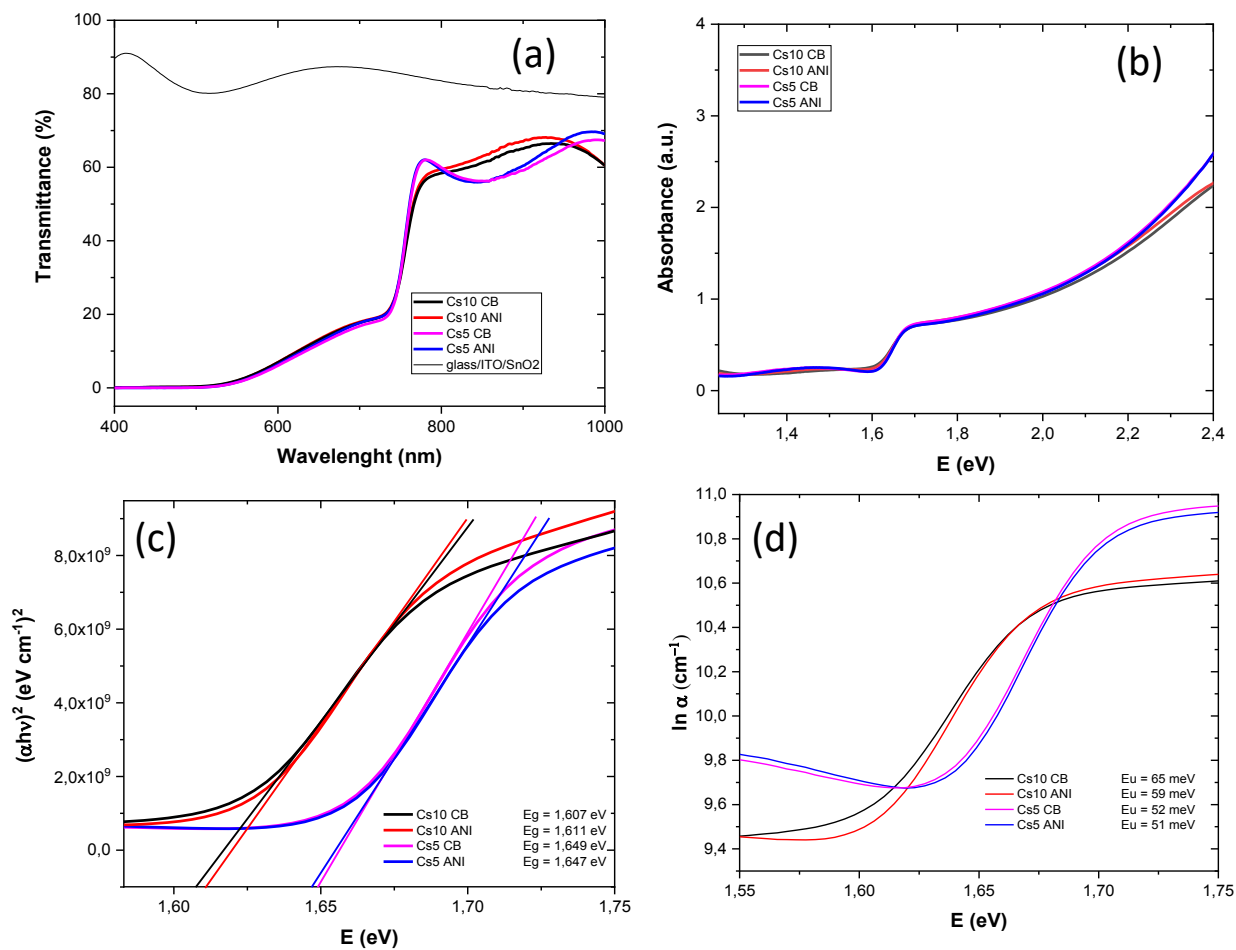


Figure 4. Sono stati preparati diversi lotti variando la quantità di CsI (5% e 10%) nella soluzione precursore e confrontando le performance dei dispositivi realizzati con gli antisolventi CB e ANI. Le celle solari sono state nominate Cs5 e Cs10, aggiungendo CB o ANI per distinguere gli antisolventi. In figura sono riportate la (a) Trasmittanza e (b) l'assorbanza dei campioni vetro/ITO/SnO₂ con e senza perovskite, ottenuta con CB oppure ANI come antisolventi e con differenti concentrazioni di cesio. (c) Tauc plot per i diversi campioni, per la determinazione dell'energy gap (E_g) (d) e curve del logaritmo dell'assorbimento in funzione dell'energia per valutare dalla pendenza l'energia di Urbach (E_u) dei diversi dispositivi, un parametro associato alla difettosità del materiale, deducibile dalla pendenza della coda di assorbimento nella banda proibita. I valori dell'energia del gap e di Urbach sono riportati nelle figure. L'energy gap dipende dalla concentrazione di cesio: più cesio determina una gap di banda più piccola. Inoltre, i dispositivi con più cesio mostrano una maggiore densità di difetti, come evidente dai valori di energia di Urbach. Da evidenziare che, quando l'antisolvente viene utilizzato come antisolvente, l' E_u invece diminuisce, a fissata concentrazione di cesio, indicando una minore difettosità del materiale e quindi una maggiore stabilità delle performance.

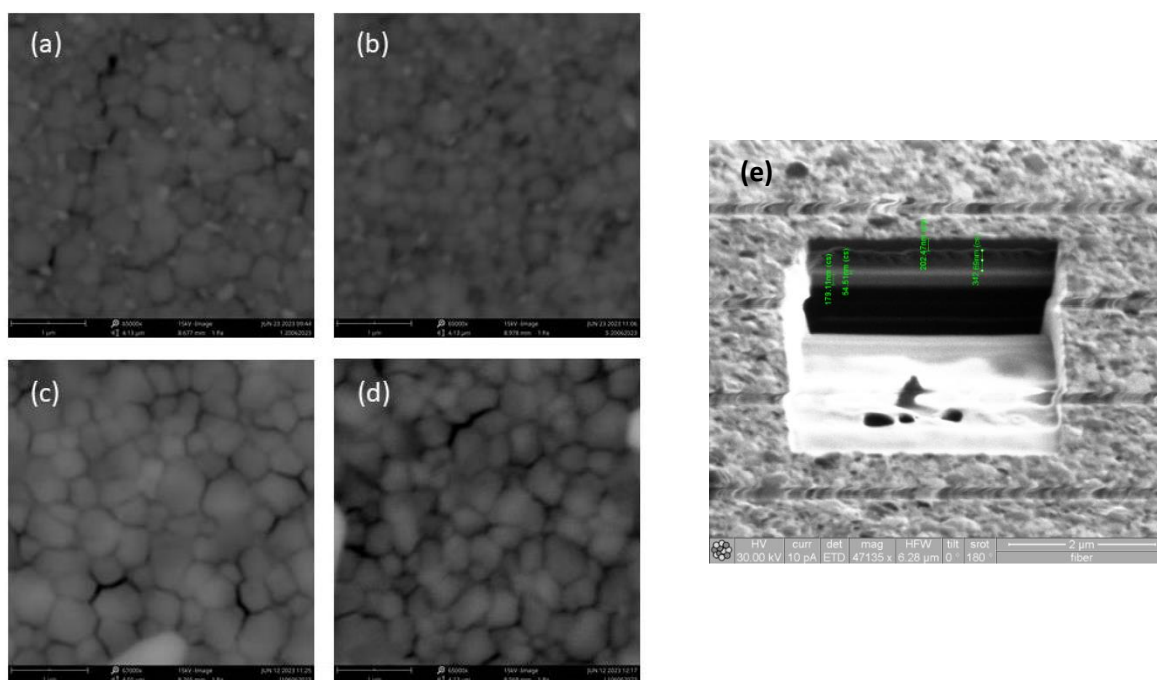


Figura 5. Sono mostrate le morfologie con diverse composizioni di cesio e antisolventi: (a) Cs5 CB (CsI al 5% e clorobenzene come antisolvente) (b) Cs5 ANI (CsI al 5% e anisolo come antisolvente), (c) Cs10 CB (CsI al 10% e clorobenzene come antisolvente) e (d) Cs10 ANI (CsI al 10% e anisolo come antisolvente). La dimensione dei grani dipende dalla concentrazione di Cs: all'aumentare della concentrazione aumenta anche la dimensione dei grani (Figura 2a,c). Le dimensioni dei grani, stimate utilizzando il software open source per l'elaborazione e l'analisi di immagini scientifiche "Image J versione 1.8.0", sono: 324 ± 76 nm e 395 ± 85 nm per Cs10 ANI e Cs10 CB e 199 ± 81 nm e 240 ± 92 nm per Cs5 ANI e Cs5 CB, rispettivamente. Si può notare solo una leggera dipendenza dalla morfologia se CB o ANI vengono utilizzati per la stessa concentrazione di cesio: ANI produce una dimensione del grano leggermente più piccola (Figura 4b,d). Nella figura (e) è riportata la cross section, realizzata tramite Focused Ion Beam (FIB), del dispositivo Cs10 ANI trovando gli spessori degli strati che compongono la cella ITO ~ 180 nm, SnO₂ ~ 54 nm, Cs10 ANI perovskite layer ~ 342 nm e Spiro ~ 200 nm.

Tabella 2. Efficienza (PCE) reverse e forward di tipici dispositivi realizzati in questo lavoro. Indice di isteresi (HI) e efficienza relativa registrata dopo 90 giorni di stoccaggio. Quando l'anisolo è stato utilizzato come antisolvente, i dispositivi hanno mostrato un'isteresi più bassa, rispetto a quelli realizzati con il clorobenzene e hanno mantenuto l'80% dell'efficienza dopo 90 giorni dalla loro fabbricazione. Il dispositivo campione, 10% CsI e anisolo come antisolvente, ha mostrato un PCE iniziale del 20,2%.

Concentrazione di CsI e tipologia di antisolvente	PCE Reverse (%)	PCE Forward (%)	HI	Relative %PCE over 90 Days
Cs5 CB	17.03	13.85	0.18	62
Cs 5 ANI	17.10	16.10	0.06	80
Cs10 CB	18.28	16.64	0.09	92
Cs10 ANI	18.20	17.76	0.02	80

7.2 Perovskite da evaporazione e metodi ibridi: co-evaporazione, evaporazione/spin-coating, evaporazione/inkjet

Si è condotta una sperimentazione su film di perovskite evaporata per la realizzazione di celle solari con l'intento di sviluppare una tecnologia che consenta di scalare i dispositivi sulla larga area. Allo scopo si è utilizzato l'evaporatore della Kenosistec installato alla fine dello scorso triennio nei laboratori del Centro ENEA di Portici, che consente la co-evaporazione delle componenti organiche ed inorganiche. Lo studio è stato focalizzato sulla perovskite a singolo catione (MAPI) lavorando dapprima separatamente con le singole componenti organica e inorganica (rispettivamente MAI e PbI₂). In figura 6 sono riassunti i risultati principali della sperimentazione con i singoli precursori che ha evidenziato le possibili criticità di processo. Dallo studio è risultata in entrambi i casi la necessità di utilizzare quantitativi controllati di precursore, in peso o volume.

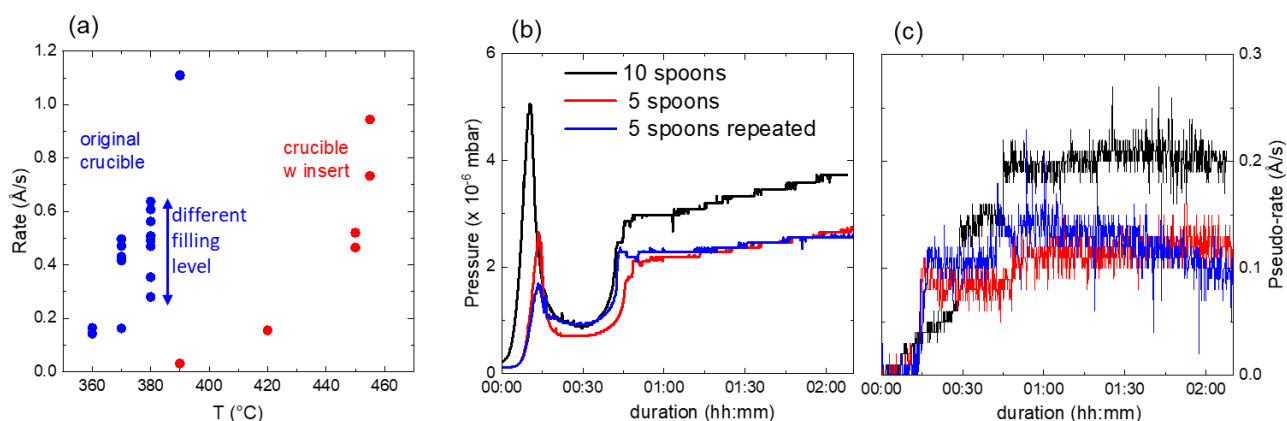


Figura 6. (a) Rate di crescita di film evaporati di PbI₂ a diversi valori di temperatura nominale del crogiolo, dove si evidenzia dipendenza dal riempimento del crogiolo (conico) e le diverse temperature nominali in presenza e assenza di inserto riduttore nel crogiolo; (b,c) effetto del volume di materiale precursore MAI su pressione in camera e su pseudo-rate monitorati durante il processo di evaporazione di MAI, nelle fasi di pre-deposizione (primi ~50 min) e di deposizione, dove si evidenzia correlazione.

Per la co-deposizione si è lavorato adattando opportunamente i *rate* di sublimazione dei materiali individuali di partenza per variare la stechiometria del materiale in crescita, mirando a MAPI stechiometrica e ottimizzando le condizioni sulla base di una caratterizzazione completa dei film prodotti, come riassunto in figura 7. Le condizioni ottimali individuate sono temperatura nominale di 380°C per sorgente di PbI₂ e ~170-180°C per la sorgente di MAI mantenendo un rapporto tra gli pseudo-rate di sorgente (da lettura su microbilance QCM) QCM_PbI₂/QCM_MAI intorno a 2. Il *rate* reale di crescita è risultato 1.26 Å/s. Lavorando con inserto riduttore e materiale pesato sempre nuovo nei crogioli (0.8 g di PbI₂ e 0.3 g di MAI), le temperature nominali ottimali sono risultate 450°C per PbI₂ 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 PbI₂ e per MAI.

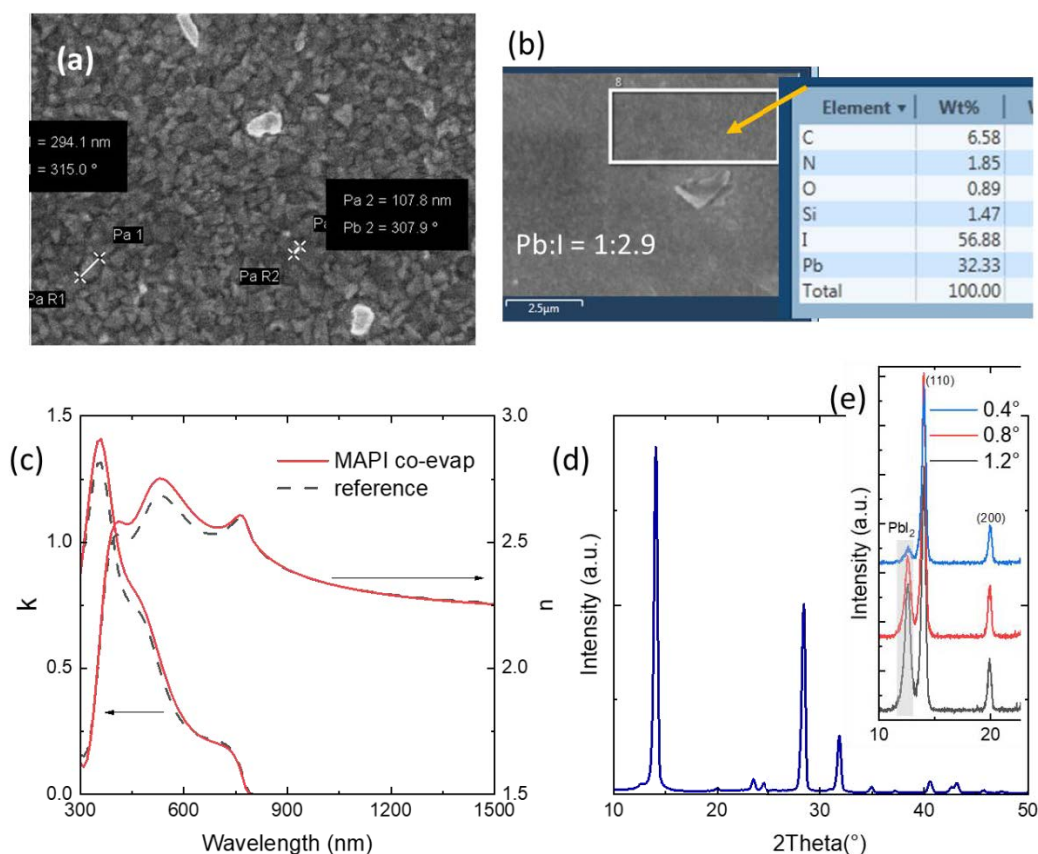


Figura 7. Caratterizzazione di film di MAPI co-evaporati ottimizzati: indagini morfologiche con SEM (a) mostrano una struttura compatta a grani di dimensioni in piano dell'ordine di 100-300 nm, la microanalisi mostra un rapporto stechiometrico tra Pb e I prossimo all'ideale (b), l'analisi ottica mediante ellissometria (c) ha consentito di ricavare gli spettri di indice di rifrazione e coefficiente di estinzione (curve continue rosse), che risultano in linea con spettri pubblicati per film da spin-coating (curve tratteggiate nere), i pattern di diffrazione a raggi x mostrano i picchi attesi per MAPI (d) con contributo trascurabile da PbI_2 (caratterizzato da picco principale a $\sim 12^\circ$), a differenza del caso mostrato in figura (e) per un campione risultato PbI_2 -rich analizzato al variare dell'angolo di incidenza e quindi diverse profondità, che mostra evidente eccesso di PbI_2 con contributo crescente passando dalla superficie agli strati più profondi del film.

Considerate le problematiche che si riscontrano con l'evaporazione dei precursori organici, data l'elevata tensione di vapore, in parallelo si è proceduto anche allo sviluppo di film di MAPI con tecnica a due step di tipo ibrido, ossia evaporazione della componente inorganica e applicazione della componente organica via *spin-coating*, effettuando poi un trattamento termico per promuovere la cristallizzazione del materiale (schema in figura 8(a)). Diversamente dalla fabbricazione interamente via *spin-coating*, entrambi gli approcci hanno il vantaggio di consentire una deposizione conforme su superfici ad alta rugosità, grazie al film inorganico evaporato che funge da *template*. Nell'approccio ibrido, sono state considerate diverse temperature per l'evaporazione del film inorganico di partenza e si è poi lavorato sulla concentrazione della soluzione del secondo step (MAI in IPA) e sui parametri di *spin-coating*. Sono state inoltre esplorate diverse condizioni di *annealing* e possibili trattamenti aggiuntivi. Sono stati considerati in particolare dei lavaggi con IPA da applicare in caso di film di MAPI con aspetto lattiginoso. Tale aspetto è stato imputato infatti a eccesso di MAI in superficie. Si sottolinea che a parte l'evaporazione in vuoto, gli altri step di fabbricazione sono svolti in aria in *clean room*, quindi atmosfera parzialmente controllata, applicando inoltre un flussaggio di N_2 all'interno dello *spin coater*.

Per la messa a punto del processo si è lavorato con misure di trasmittanza dei film in UV-Vis confrontata con spettri simulati in base alle costanti ottiche della MAPI mirando a spessori ben definiti di tale materiale rispetto allo spessore noto di PbI_2 di partenza, grazie a considerazioni sui rapporti stechiometrici. Note le costanti ottiche anche di PbI_2 , per tutti i film gli spessori sono stati valutati in maniera efficiente con tecniche interferometriche da spettri di trasmittanza. I parametri ottimali determinati nella sperimentazione sono

velocità di 4000 rpm e tempi di 30 s per lo *spin coater*, 100°C per 10 minuti per l'*annealing* su *hot-plate*. Per la concentrazione della soluzione di MAI, si è osservata proporzionalità lineare con lo spessore del *template* di PbI_2 , per spessori indagati fino a circa 200 nm, con un fattore di proporzionalità empirico di circa 600 tra spessore in nm e molarità della soluzione ($c_{\text{MAI}}[\text{M}] = d_{\text{PbI}_2}[\text{nm}]/600$). In figura 3 è mostrato un sunto dei principali risultati.

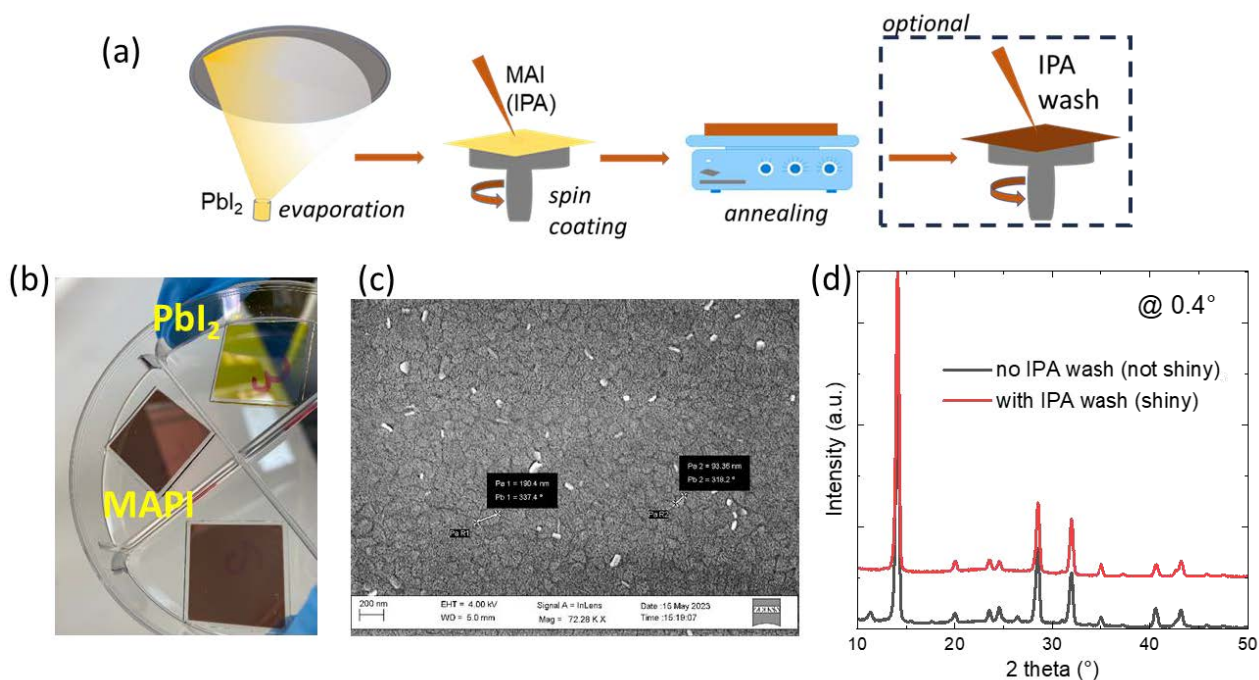


Figura 8. Schema del processo ibrido di fabbricazione di MAPI via evaporazione/spin-coating (a), foto di un film di PbI_2 evaporato e di film di MAPI ottenuti a fine procedura (b), immagine SEM di un film di PbI_2 evaporato (c) e pattern di diffrazione a raggi x in configurazione *thin film* a basso angolo di incidenza (analisi di superficie) di un film di MAPI in diverse condizioni (d). L'immagine in (c) mostra la attesa superficie strutturata grazie alla quale la soluzione del secondo step di processo riesce ad infiltrarsi nel film di PbI_2 evaporato. In particolare, la morfologia ha un aspetto a piastrine su scala del centinaio di nm. I pattern in (d) si riferiscono a un film di MAPI risultato lattiginoso e allo stesso film, di aspetto finale lucido, dopo lavaggio in IPA: si osservano i picchi attesi per MAPI stechiometrica con un ulteriore picco a $\sim 11.3^\circ$ per il campione lattiginoso, che è stato riportato in letteratura in processi a due step come dovuto a formazione di una fase intermedia con eccesso di specie MA^+ e I^- [DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b03798]. Le indagini ai raggi x hanno mostrato tale picco solo in superficie.

È stato investigato anche l'impiego di tecnologie di stampa in aria come metodo di deposizione complementare a quelli tradizionali. Per un approccio green e coerente con gli altri studi condotti nella linea, si è optato per un metodo ibrido in cui la tecnica *inkjet* interviene nel secondo step di applicazione della componente organica sul film di PbI_2 realizzato per evaporazione termica. Come nel caso ibrido evaporazione/*spin-coating* già discusso, è stata impiegata una soluzione di MAI in IPA e si è proceduto all'ottimizzazione con la stessa metodologia basata su misure e simulazioni di spettri di trasmittanza. Le condizioni ottimali in termini di concentrazione della soluzione sono prossime a quelle ottenute nel caso di *spin-coating*, con un fattore empirico tra spessore in nm del *template* di PbI_2 e molarità della soluzione leggermente più alto (circa 680). Procedimenti e risultati principali sono mostrati in figura 9. I film presentano striature di larghezza intorno al centinaio di micron legate all'effetto bordo tipico del processo di stampa, che potrebbe essere facilmente superato con apparecchiature dotate di un maggior numero di ugelli. È stato investigato l'effetto del grado di sovrapposizione delle gocce emesse in fase di stampa sulla qualità e struttura dei film depositati. Le aree stampate con bassi *drop-space* ($\text{DS} < 30 \mu\text{m}$), pari ad alto grado di sovrapposizione, appaiono lattiginose a causa di eccesso di MAI in superficie, mentre valori di DS di 30 e 35 μm permettono di ottenere film di colorazione marrone piuttosto lucida, indice di buona conversione. I campioni con DS 35 μm

mostrano un maggior quantitativo di PbI_2 residuo dovuto probabilmente a un quantitativo di MAI insufficiente, data la minor sovrapposizione delle gocce e tempi di asciugatura ridotti.

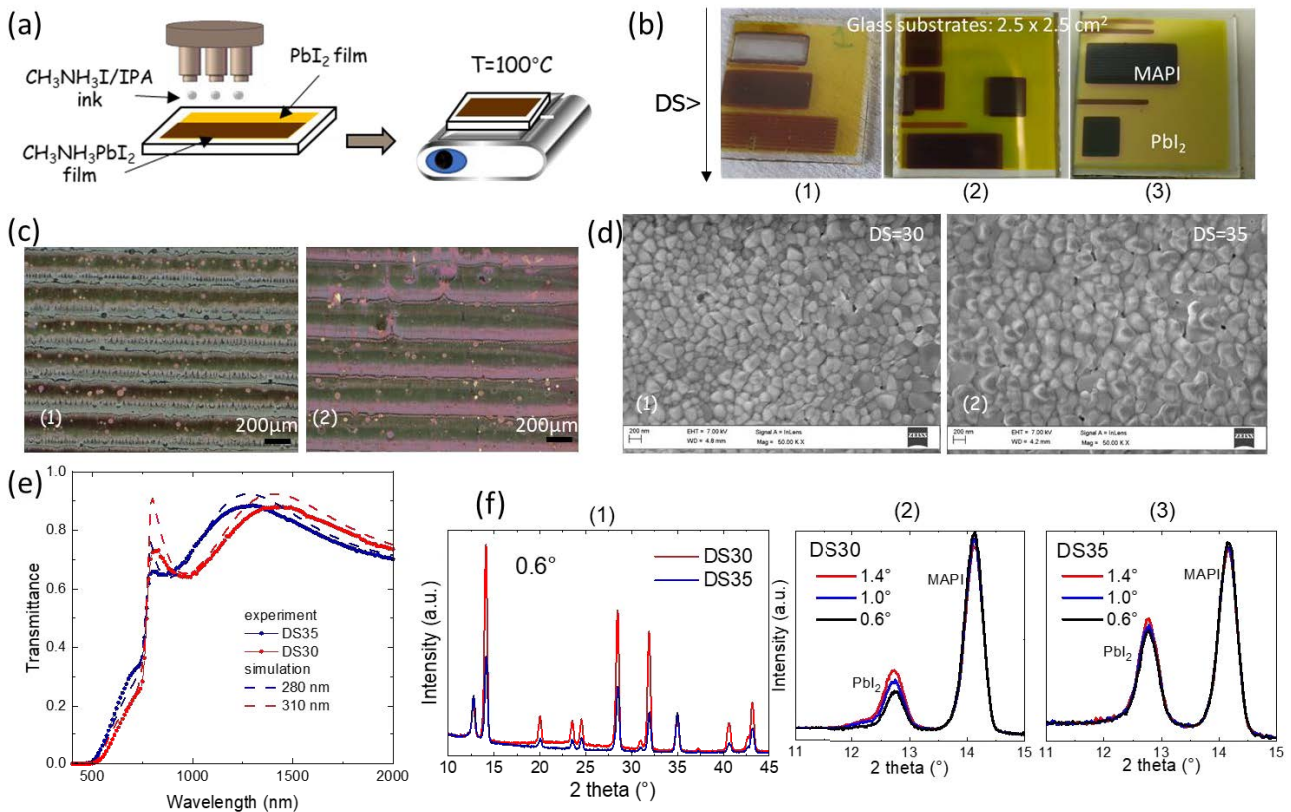


Figura 9. (a) Schema del processo ibrido basato su deposizione inkjet di un inchiostro a base di MAI/IPA su di un film di PbI_2 evaporato e successivo annealing a 100°C per 10 minuti; (b) foto di regioni di MAPI realizzate su PbI_2 /vetro mediante il processo descritto al punto (a), avendo impostato una diversa spaziatura, DS, tra le gocce emesse dalla testa di stampa: (b1) regioni di MAPI stampate impostando DS crescenti da 15 a 40 μm (lungo la direzione definita dalla freccia), (b2) e (b3) esempi di riproducibilità di superfici stampate con DS 30 μm e 35 μm ; (c) microscopie ottiche e (d) immagini SEM di film di MAPI ottenuti con DS 30 μm (c1 e d1) e DS 35 μm (c2 e d2) in cui si evidenzia la formazione di striature legate ai bordi di sovrapposizione tra linee stampate in successione (c) e la formazione di film caratterizzati da morfologia compatta a grani cristallini (d); (e) spettri di trasmittanza di film di perovskite prodotti con diverso DS; (f) pattern di diffrazione a raggi X in configurazione *thin film* di MAPI ottenuta con diverso DS: (f1) spettri ottenuti a basso angolo di incidenza (analisi di superficie), (f2) ed (f3) focus a bassi valori di 2θ al variare dell'angolo di incidenza e quindi diverse profondità. Dalle foto (b) e dalle immagini morfologiche (c-d) risulta evidente quanto sia critica la scelta del giusto passo di stampa. I pattern ai raggi X dei film ottenuti (f) confermano la formazione di MAPI. Si evidenzia anche la presenza di PbI_2 residuo (picco a $\sim 12^\circ$), più accentuata per il film DS 35, con variazione nei due casi trascurabile spostandosi dalla superficie del film verso gli strati più interni. Dall'analisi ottica (e), globalmente i film appaiono in trasmissione come film di MAPI di spessori differenti (spessore maggiore e quindi conversione maggiore nel caso di DS 30, pari ad una maggiore sovrapposizione delle gocce).

I film più promettenti ottenuti con i vari metodi sono stati testati realizzando prototipi di celle solari completate con gli strati trasportatori sviluppati nelle attività precedenti. In particolare, sono state fabbricate celle solari di tipo n-i-p su substrati di vetro di area $2 \times 2 \text{ cm}^2$ con ITO commerciale pre-patternato, utilizzando SnO_2 e Spiro-OMeTAD da soluzione come strati trasportatori di elettroni e di lacune rispettivamente. Come elettrodo posteriore si è applicato un film di oro da evaporazione termica. Si è adottata la geometria a tre pixel da 0.1 cm^2 (*aperture area*, definita applicando una maschera durante le misure sotto simulatore solare) e i dispositivi sono stati caratterizzati in condizioni ambientali. La sperimentazione sulle celle è riassunta in figura 10.

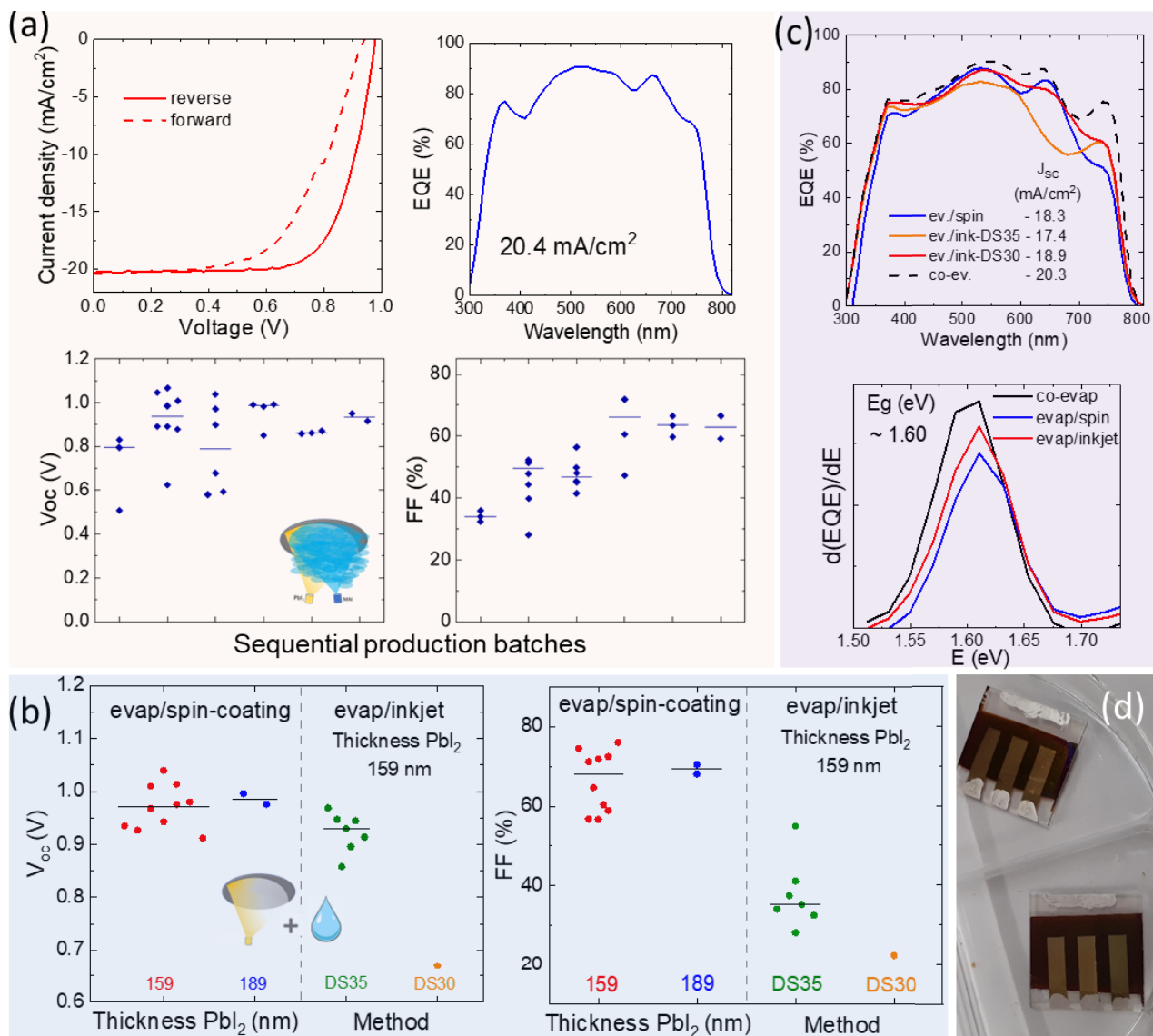


Figura 10. Principali risultati relativi a celle n-i-p con la seguente sequenza di strati: glass/ITO/SnO₂/MAPI/Spiro-OMeTAD/Au con film di perovskite MAPI ottenuti da co-evaporazione (a) e da metodi ibridi (b) e confronti tra metodi (b, c). In (d) sono mostrati dei prototipi. Per le celle da co-evaporazione (a), sono mostrate le curve J-V in reverse e forward sotto simulatore solare e l'efficienza quantica esterna per il miglior dispositivo, insieme ad una statistica dei parametri fotovoltaici Voc e FF (dati in modalità reverse). In (b) è riportata una statistica di tali parametri (da reverse scan) per celle da metodi ibridi, con MAPI ottenuta a partire da due diversi spessori del template di Pbl₂ per l'approccio spin-coating e MAPI da due valori di drop space (DS30 e DS35) per l'approccio inkjet (lo spessore di Pbl₂ di partenza è coincidente per uno dei set di celle da spinning e per le celle da inkjet, consentendo quindi un confronto diretto). In (c) è mostrato un confronto delle risposte spettrali di celle significative con i diversi metodi, insieme alla determinazione della bandgap da derivata della EQE. Negli spettri di EQE è evidente l'effetto dello spessore del film di MAPI nella variazione del pattern delle frange di interferenza ad alta lunghezza d'onda. Gli approcci ibridi via spin coating e via inkjet a DS30 portano a materiali con spessore simile, con il secondo caratterizzato da maggiore rugosità che smorza l'oscillazione delle frange di interferenza dando così luogo ad una densità di corrente integrata più elevata. Il caso DS35 produce invece un materiale più sottile e quindi una corrente più bassa. Per confronto una cella con MAPI da co-evaporazione di spessore ancora più elevato consente di incrementare ulteriormente la densità di corrente. Il confronto tra i dati in (b) e la EQE in (c) mostrano tuttavia delle prestazioni elettriche fortemente limitate nel caso di DS30, caratterizzato inoltre da bassa resa di produzione (una sola cella funzionante nel batch). Sulla base delle caratterizzazioni dei materiali, ciò può essere imputato a materiale più difettato. Si osservano infatti striature (zone difettose) in questo caso più marcate (fig. 4c). Inoltre, la caratterizzazione ottica (fig. 4e) unita a considerazioni sulla stechiometria attesa suggerisce la formazione di un film più compatto con spessore ridotto nel caso DS35 e viceversa un film più spesso ma meno denso, quindi probabilmente più poroso, nel caso DS30.

In tutti i casi la bandgap dell'assorbitore, ricavata da EQE, risulta di circa 1.6 eV e otticamente la risposta è simile nei vari casi. Il fenomeno dell'isteresi nelle curve J-V in (a) è presente per tutte le celle realizzate con i diversi metodi e potrà essere mitigato agendo sulle interfacce tra MAPI e trasportatori di cariche. Per le celle da co-evaporazione è evidente la tendenza migliorativa delle prestazioni elettriche al procedere dell'ottimizzazione del materiale assorbitore in batch successivi, con i dispositivi migliori caratterizzati da parametri fotovoltaici prossimi a quelli raggiunti nel triennio precedente nell'approccio spin-coating. La statistica per celle da metodi ibridi mostra valori di Voc solo leggermente inferiori a quelli da co-evaporazione, mentre il FF delle celle da evaporazione/inkjet al momento risulta inficiato molto probabilmente dalla presenza delle striature. Al contempo è stata evidenziata nell'ibrido con inkjet la possibilità di raggiungere correnti più elevate, a parità di spessore, grazie ad una maggiore rugosità.

Bibliografia

- [1] G. Sannino, A. De Maria, V. La Ferrara, G. Rametta, L. V. Mercaldo, M. L. Addonizio, L. Lancellotti, A. Pecoraro, A. B. Muñoz-García, M. Pavone and P. Delli Veneri, Development of SnO₂ Composites as Electron Transport Layer in Unencapsulated CH₃NH₃PbI₃ Solar Cells, *Solids* 2021, 2, 407–419
- [2] La Ferrara, Vera, Antonella De Maria, and Gabriella Rametta. 2024. "Green Anisole as Antisolvent in Planar Triple-Cation Perovskite Solar Cells with Varying Cesium Concentrations", in preparazione.

8 Eventi di disseminazione

I. Maticena, L. Lancellotti, P. Guerriero, B. Alfano, E. Bobeico, A. De Maria, V. La Ferrara, L. V. Mercaldo, M. Miglietta, T. Polichetti, G. Rametta, G. V. Sannino, P. Delli Veneri, S. Daliento, Investigation on perovskite solar cells stability through impedance spectroscopy and dark current-voltage characterizations, WCPEC8 (Settembre 2022 – Milano) - Poster presentation