

Ricerca di Sistema elettrico



Definizione di materiali e processi per la realizzazione di celle solari in perovskite (LA1.13)

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

DEFINIZIONE DI MATERIALI E PROCESSI PER LA REALIZZAZIONE DI CELLE SOLARI IN PEROVSKITE (LA1.13)

G. Nasti¹, M. Ferrara¹, A. De Maria¹, A. De Girolamo Del Mauro¹, M.F. Caso¹, G. Rametta¹, A. Citarella¹, P. Scognamiglio¹, F. Loffredo², F. Villani², G.V. Sannino³, C. Serpico³, L.V. Mercaldo¹, P. Delli Veneri¹

¹ENEA – TERIN SPV

²ENEA – SSPT TIMAS

³UNINA – Dip. Scienze Chimiche

Dicembre 2024

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: LA1.13

Responsabile del Progetto: Paola Delli Veneri, ENEA

Responsabile Linea di Attività: ENEA

Mese inizio previsto: 01/07/2023

Mese inizio effettivo: 01/07/2023

Mese fine previsto: 31/12/2024

Mese fine effettivo: 31/12/2024

Indice

| | | |
|-------|---|----|
| 1 | Risultati attesi | 5 |
| 2 | Risultati ottenuti..... | 6 |
| 3 | Prodotti attesi | 7 |
| 4 | Prodotti sviluppati | 8 |
| 5 | Analisi degli scostamenti su attività e risultati..... | 9 |
| 6 | Sintesi delle attività svolte | 10 |
| 7 | Dettaglio delle attività svolte..... | 11 |
| 7.1 | Celle solari con perovskite da spin-coating | 11 |
| 7.1.1 | Dispositivi in architettura n-i-p verso sostenibilità ambientale e basso costo..... | 11 |
| 7.1.2 | Dispositivi in architettura p-i-n: SAM, passivanti, ETL innovativi | 13 |
| 7.2 | Celle solari con perovskite da evaporazione e metodi ibridi..... | 16 |
| 7.2.1 | Dispositivi con perovskite da co-evaporazione | 16 |
| 7.2.2 | Approcci ibridi a 2 step | 18 |
| 7.3 | Confronto tra gli approcci di fabbricazione testati e prospettive..... | 20 |
| 8 | Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte..... | 22 |
| 9 | Pubblicazioni scientifiche | 23 |
| 10 | Eventi di disseminazione | 24 |

Indice delle figure

| | |
|---|----|
| Figura 1 - Immagini SEM dei dispositivi preparati con n-butanolo (a, b, c) e Clorobenzene (a', b', c'). | 12 |
| Figura 2 - Fotografia di un elettrodo di carbonio su ITO (a) e relative immagini SEM a 200 μm (b) e 20 μm (c) di ingrandimento. | 12 |
| Figura 3 - Schema del dispositivo fotovoltaico in configurazione p-i-n investigato e struttura molecolare di 2PACz, PCBM (testati come HTL ed ETL, rispettivamente) e dei passivanti PEAl, HTMB ed EDAl sperimentati. | 13 |
| Figura 4 - Caratteristiche J-V dei migliori dispositivi p-i-n opachi realizzati con e senza passivazione della superficie posteriore (a sinistra); confronto delle curve J-V di dispositivi semitrasparenti "buffer-free" (a destra). | 14 |
| Figura 5 - Confronto statistico dei principali parametri fotovoltaici dei dispositivi p-i-n analizzati (reverse scan in rosso e forward scan in nero). | 14 |
| Figura 6 - Configurazione dei campioni utilizzati per caratterizzazione APES (in alto); estrapolazione delle VBM tramite caratterizzazione APES (in basso a sinistra); configurazione a bande del dispositivo fotovoltaico in configurazione p-i-n (in basso a destra). | 15 |
| Figura 7 - Caratteristica J-V sotto simulatore solare della migliore cella p-i-n con TID-TEG come ETL innovativo. | 16 |
| Figura 8 - Risultati relativi allo sviluppo di film di spiro-TTB da evaporazione, realizzati nello stesso impianto di deposizione delle perovskiti: (a) messa a punto di condizioni di deposizione a basso rate, con valutazione degli spessori effettuata mediante ellissometria applicando nel modello ottico i dati delle costanti ottiche in (b) [Optics Express 30, 37957 (2022)] e caratteristica J-V sotto simulatore solare di una cella p-i-n rappresentativa dello studio dimostrativo di applicazione di tale materiale come HTL. | 17 |
| Figura 9 - Principali risultati relativi a celle p-i-n con la seguente sequenza di strati: glass/ITO/PTAA/MAPbI ₃ /PCBM/BCP/Ag con film di perovskite MAPbI ₃ ottenuti da co-evaporazione. Le foto mostrano un esempio di set di film su substrati di 2.5 x 2.5 cm ² ottenuti in un run di fabbricazione, con evidenza di ottima uniformità su area di 10 x 10 cm ² , e un dispositivo completo a 6 pixel. I grafici mostrano i dati statistici dei parametri fotovoltaici di celle p-i-n in cui è mostrato l'effetto di variazione della stechiometria della perovskite e di un incremento del rate di deposizione del film a parità di stechiometria. Lo spessore dell'assorbitore è stato fissato intorno a 400 nm (sull'asse x sono riportati i valori effettivi misurati). | 17 |
| Figura 10 - Efficienza quantica esterna di celle p-i-n rappresentative con MAPbI ₃ co-evaporata in cui è mostrato l'effetto di esposizione del film di perovskite all'aria (RH=54%, T=18.8°C, ~2 ore). | 18 |
| Figura 11 - Risultati relativi allo sviluppo di film e celle solari in perovskite ad alogeno misto (I/Br) con metodo ibrido 2-step (co-evaporazione di MAPbI ₃ e spin-coating di MABr/IPA): fotografie di film su vetro ottenuti applicando trattamenti con soluzione 10mg/ml di MABr in IPA con tempi di reazione di 1 e 5 minuti; risposte spettrali di celle p-i-n con perovskite trattata per 1 minuto e non trattata (riferimento) e valutazione della bandgap da derivata in energia della EQE misurata. | 19 |

Figura 12 - Micrografie ottiche (a, b, d, e) e foto (c, f) di superfici di perovskiti ottenute con tecnica ibrida dual step (stampa IJP di inchiostri a base di MAI su film di PbI₂ evaporati, tal quali o pre-trattati con vapori di DMSO) su substrati flessibili [(a,b,c) -polietilene naftalato -(PEN) e (d, e, f) polietilene tereftalato (PET)]. In figura sono inclusi i dettagli delle tipologie di inchiostri e dei trattamenti applicati.....20

1 Risultati attesi

L'attività avrà come risultato la definizione di materiali e delle architetture di cella migliori per ognuno degli approcci considerati per la deposizione della perovskite (spin-coating, co-evaporazione e inkjet). Saranno discussi i vantaggi e le criticità dei differenti approcci in vista dell'utilizzo dei dispositivi FV sia nella configurazione a singola giunzione che per l'applicazione in celle tandem. Saranno anche testati materiali sviluppati nelle LA1.14 e 1.25. Obiettivo principale dell'attività sarà quello di selezionare tra gli approcci proposti quelli che potranno consentire di ottenere celle in perovskite compatibili per essere utilizzate in celle tandem monolitiche perovskite/silicio e caratterizzate da efficienze intorno al 20%.

2 Risultati ottenuti

Sono stati ottenuti i seguenti risultati:

- Sono stati definiti i materiali e le architetture di cella migliori per i diversi approcci considerati per la deposizione della perovskite.
- Sono stati discussi i vantaggi e le criticità dei differenti approcci in vista dell'utilizzo dei dispositivi FV sia nella configurazione a singola giunzione che per l'applicazione in celle tandem.
- Sono stati testati materiali sviluppati da cobeneficiari in celle p-i-n a base di perovskite.
- Sono state ottenute celle solari con efficienze intorno al 20%.
- Sono stati selezionati gli approcci che consentono di ottenere celle in perovskite compatibili all'uso in celle tandem monolitiche perovskite/silicio.

3 Prodotti attesi

Report dal titolo: "Definizione di materiali e processi per la realizzazione di celle solari in perovskite".

4 Prodotti sviluppati

Il presente report "Definizione di materiali e processi per la realizzazione di celle solari in perovskite" - RdS_PTR 22-24_PR1.1_LA1.13_406

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 state realizzate e studiate celle solari in perovskite da soluzione e da evaporazione termica (co-evaporazione e metodi ibridi) in architetture p-i-n e n-i-p. Per ridurre l'impatto ambientale dell'approccio da soluzione, sono stati indagati solventi non aromatici e non alogenati realizzando celle solari n-i-p. Parallelamente, sono state sviluppate celle p-i-n con strati ultrasottili come i Self-Assembled Monolayers (SAM) per l'estrazione delle lacune e strategie di passivazione superficiale a contatto con il trasportatore di elettroni (ETL). In strutture p-i-n, sono anche stati testati ETL non fullerenici sviluppati da cobeneficiari. Sono state poi ottimizzate le condizioni di fabbricazione di film di MAPbI_3 da co-evaporazione, sono stati sviluppati nello stesso impianto film evaporati per uso come HTL, esplorati processi sequenziali ibridi estesi a formulazioni ad alogeno misto e si è testata la compatibilità di substrati polimerici nell'approccio ibrido evaporazione/inkjet.

7 Dettaglio delle attività svolte

Di seguito vengono descritte le attività svolte, che hanno riguardato lo sviluppo di materiali assorbitori in perovskite depositati con differenti tecniche, considerando anche approcci con incrementata sostenibilità ambientale, studi su strati trasportatori, applicazione dei diversi materiali in architetture di cella n-i-p e p-i-n.

7.1 Celle solari con perovskite da spin-coating

7.1.1 Dispositivi in architettura n-i-p verso sostenibilità ambientale e basso costo

Al fine di incrementare la sostenibilità ambientale del processo di fabbricazione da soluzione delle celle in perovskite, mediante spin-coating, con cristallizzazione assistita da antisolvente, è stata valutata la sostituzione del clorobenzene (CB), un composto sia alogenato che aromatico, come antisolvente nella deposizione della perovskite con un solvente a minore tossicità. Nella precedente annualità è stato valutato l'uso dell'anisolo, un composto non alogenato, a minor impatto ambientale. In questa annualità è stata indagata la possibilità di sostituire il CB con un antisolvente che non solo non fosse alogenato ma anche non aromatico. Pertanto, sono stati indagati solventi non aromatici e non alogenati, quali il limonene, l'acetato di etile e il n-butanolo.

Il processo di deposizione della perovskite ha necessitato di un'ottimizzazione dei parametri per i diversi antisolventi. Particolarmente critica è stata la messa a punto della fase durante la quale viene aggiunto l'antisolvente, essendo il suo ruolo quello di indurre una rapida nucleazione della perovskite dalla soluzione di precursori, portando ad un film omogeneo con una morfologia con grani compatti, che influenza l'omogeneità del film realizzato. Sono stati realizzati dispositivi n-i-p del tipo glass/ITO/SnO₂/perovskite Cs_{0.05}(FA_{0.83}MA_{0.17})_{0.95}Pb(I_{0.83}Br_{0.17})₃/Spiro-OMeTAD/Au.

Il primo antisolvente valutato è stato il limonene, un terpene ciclico di natura biologica. Essendo biodegradabile, poco costoso e già impiegato nell'elettronica organica, in principio risponde bene all'esigenza di individuare solventi che promuovano la scalabilità del processo da soluzione. Tuttavia, i dispositivi realizzati hanno presentato una diminuzione importante del FF, con conseguente crollo dell'efficienza intorno al 10%. L'acetato di etile, un composto della famiglia degli esteri, ha condotto a dispositivi con parametri variabili in un ampio range di valori, suggerendo che probabilmente i dispositivi risentono eccessivamente delle condizioni ambientali durante le acquisizioni delle curve J-V e che quindi andrebbero caratterizzati in ambiente controllato o dopo incapsulamento. Con n-butanolo, un alcool, invece, sono state ottenute prestazioni promettenti e paragonabili a quanto riportato per CB (Report RdS_PTR22-24 PR 1.1_LA1.12_046).

In figura 1 sono confrontate le immagini SEM della perovskite depositata da n-butanolo (a, b, c) e da CB (a', b', c'). Si può notare che i film presentano una morfologia molto simile nei due casi. I grani del film ottenuto da CB, sembrano più compatti, tuttavia quelli ottenuti da n-butanolo sono più grandi, da ciò si può supporre che la presenza di alcune crepe è compensata dalla diminuzione dei bordi di grano (fig. 3c'), risultato consistente con la similitudine riscontrata nelle performance dei dispositivi corrispondenti, confermando che l'n-butanolo, risulta essere l'antisolvente più promettente tra quelli da noi valutati in alternativa al CB.

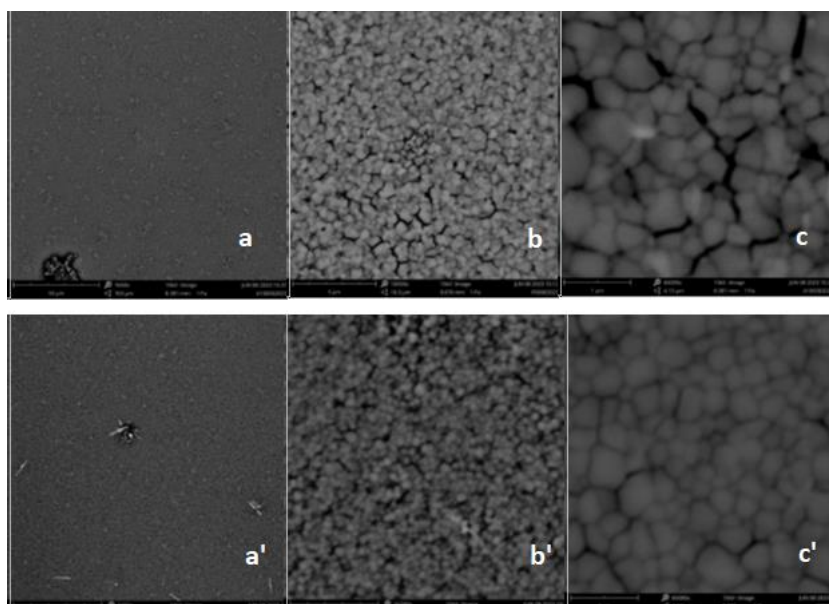


Figura 1 - Immagini SEM dei dispositivi preparati con n-butanol (a, b, c) e Clorobenzene (a', b', c').

Al fine di ridurre i costi di fabbricazione di questo tipo di dispositivi, per promuoverne lo sviluppo su larga scala sono state eseguite prove preliminari per valutare la fattibilità dell'eliminazione dell'elettrodo in oro sostituendolo con un elettrodo in carbonio, che presenta una funzione lavoro pari a 5.0 eV simile a quella dell'elettrodo in oro. A tale scopo sono stati depositati elettrodi di carbonio tramite un sistema di sputtering and carbon coating, "Q 150R ES Plus" della Quorum, capace sia di evaporare film metallici che di depositare film di carbonio. Al fine di migliorare il materiale e velocizzarne il processo, sono stati realizzati diversi film di carbonio con spessori da 60 nm a 100 nm, variando alcuni parametri del processo di deposizione come: pulse, tempo e velocità di rotazione. Gli elettrodi sono stati successivamente analizzati al SEM per verificarne l'omogeneità e la compattezza (figura 2).

I film, pur risultando sufficientemente omogenei da poter essere applicati su un dispositivo, non risultano elettricamente conduttivi e pertanto prima di poter procedere al loro utilizzo nell'architettura di cella è necessario lavorare ancora sul processo di deposizione.

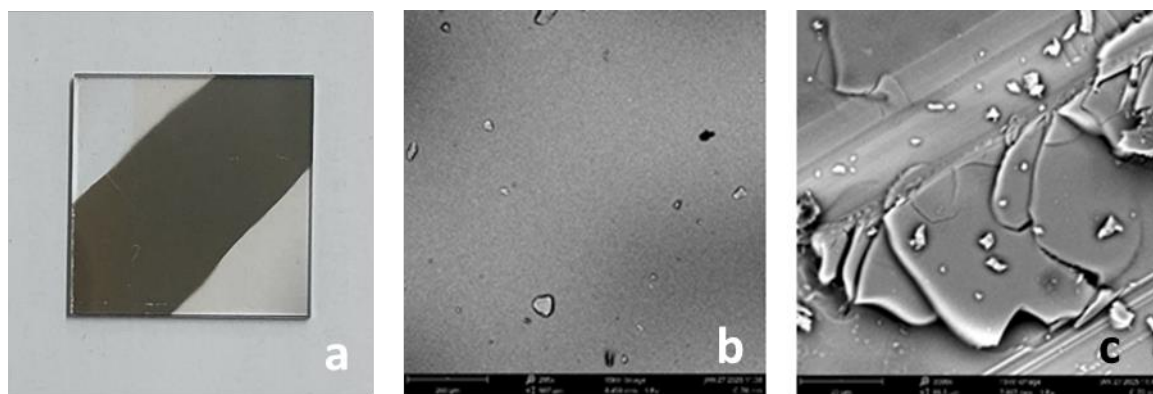


Figura 2 - Fotografia di un elettrodo di carbonio su ITO (a) e relative immagini SEM a 200 μm (b) e 20 μm (c) di ingrandimento.

7.1.2 Dispositivi in architettura p-i-n: SAM, passivanti, ETL innovativi

Nell'architettura p-i-n (Figura 3), si è testato l'impiego di strati ultrasottili come i Self-Assembled Monolayers (SAM) che consentono un controllo raffinato dell'interfaccia frontale con la perovskite e un'ottimale separazione dei portatori di carica (lacune nel caso specifico). In particolare, si è lavorato con il 2PACz, la cui struttura molecolare è riportata in Figura 3. Grazie a un gruppo funzionale capace di reagire covalentemente con gli ossidi trasparenti conduttivi come l'ITO, questi possono legarsi ordinatamente sulla superficie del substrato glass/ITO formando uno strato compatto di molecole, in cui un gruppo elettron-attrattore sul lato opposto genera un dipolo lungo l'asse della molecola. Questo dipolo produce un campo elettrico locale in grado di estrarre selettivamente ed efficacemente le lacune dalla perovskite. Al fine di ottimizzare l'estrazione di elettroni, sono state anche implementate strategie di passivazione della superficie posteriore della perovskite (faccia a contatto con l'ETL, costituito da PCBM in questo studio) attraverso molecole come fenil-etil-ammonio ioduro (PEAI), hexyl-trimetil-ammonio bromuro (HTMB) ed etilen-diammonio di-ioduro (EDAI), la cui struttura è illustrata in Figura 3. Questi passivanti riducono la densità di difetti superficiali e interfacciali, diminuendo i processi di ricombinazione non radiativa e favorendo l'aumento di Voc e FF. In Figura 4 sono riportate le caratteristiche J-V sotto simulatore solare dei dispositivi migliori, mentre la distribuzione statistica dei parametri fotovoltaici per le diverse configurazioni testate è mostrata in Figura 5. Al momento le prestazioni più elevate sono state ottenute con EDAI e HTMB, con efficienze prossime al 20%. Si è comunque osservato che l'efficacia dei passivanti può variare a seconda delle condizioni di deposizione e dello spessore dello strato di perovskite. In figura 4 sono anche riportati risultati relativi a celle semitrasparenti semplificate, ottenute semplicemente sostituendo l'elettrodo posteriore in argento con ITO. Si è osservato che trattamenti termici post deposizione mitigano il deterioramento da sputtering del TCO, ma non sono sufficienti a realizzare celle buffer-free efficienti.

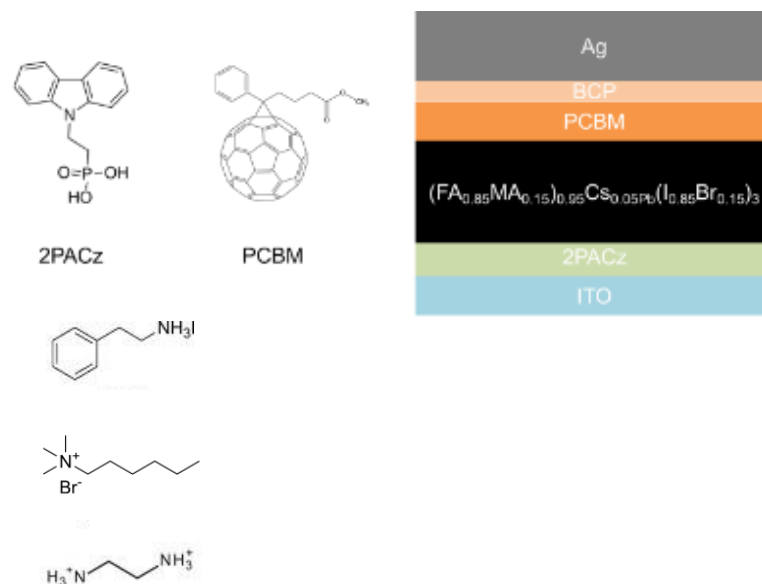


Figura 3 - Schema del dispositivo fotovoltaico in configurazione p-i-n investigato e struttura molecolare di 2PACz, PCBM (testati come HTL ed ETL, rispettivamente) e dei passivanti PEA, HTMB ed EDAI sperimentati.

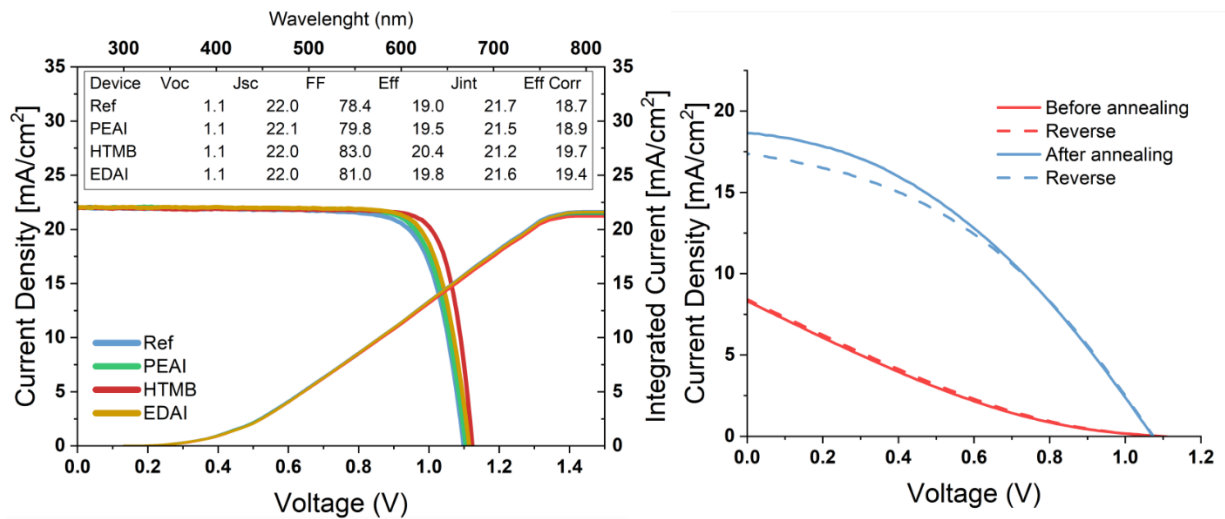


Figura 4 - Caratteristiche J-V dei migliori dispositivi p-i-n opachi realizzati con e senza passivazione della superficie posteriore (a sinistra); confronto delle curve J-V di dispositivi semitrasparenti "buffer-free" (a destra).

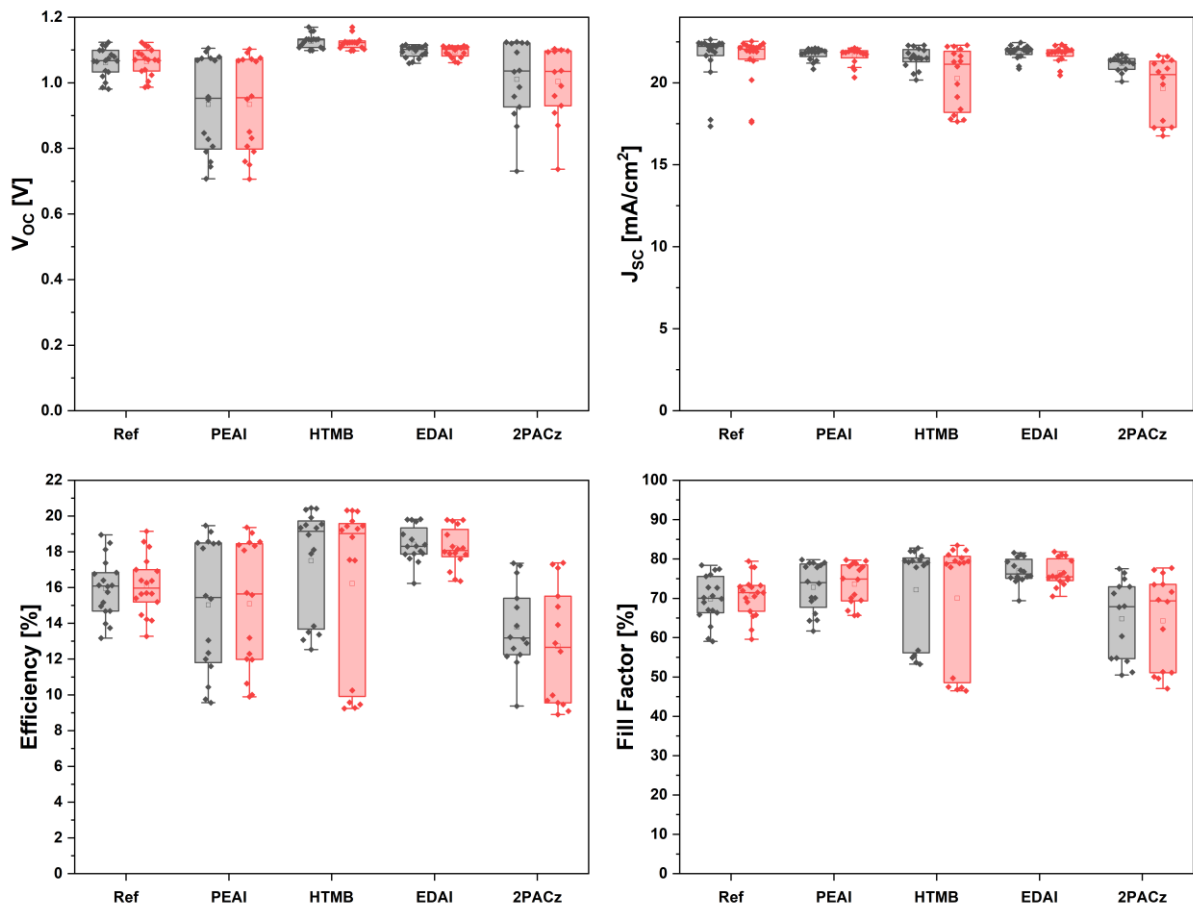


Figura 5 - Confronto statistico dei principali parametri fotovoltaici dei dispositivi p-i-n analizzati (reverse scan in rosso e forward scan in nero).

Il gradiente energetico fra strato attivo e SAM risulta cruciale per minimizzare le perdite ohmiche e massimizzare il flusso di carica. Per acquisire una comprensione più profonda delle caratteristiche elettroniche degli strati e della loro funzione lavoro, si è fatto ricorso alla spettroscopia fotoelettronica a pressione ambiente (APES), misurando la posizione del

Valence Band Maximum (VBM) su dispositivi parziali, come schematizzato in Figura 6. Accoppiando i risultati APES con le misure di Kelvin Probe, impiegate per determinare la Work Function (WF) dei diversi strati, è stato ricostruito l'allineamento energetico complessivo dell'intero stack (Figura 6). Questa combinazione di tecniche risulta determinante per comprendere come la perovskite, i SAM e gli strati di trasporto (HTL ed ETL) cooperino nel favorire la separazione e la collezione delle cariche, limitando al contempo i processi di ricombinazione. Dalla misura della funzione lavoro in Figura 6 si può vedere come la presenza del SAM innalzi la WF dell'ITO facilitando l'estrazione di buche elettroniche verso l'elettrodo positivo.

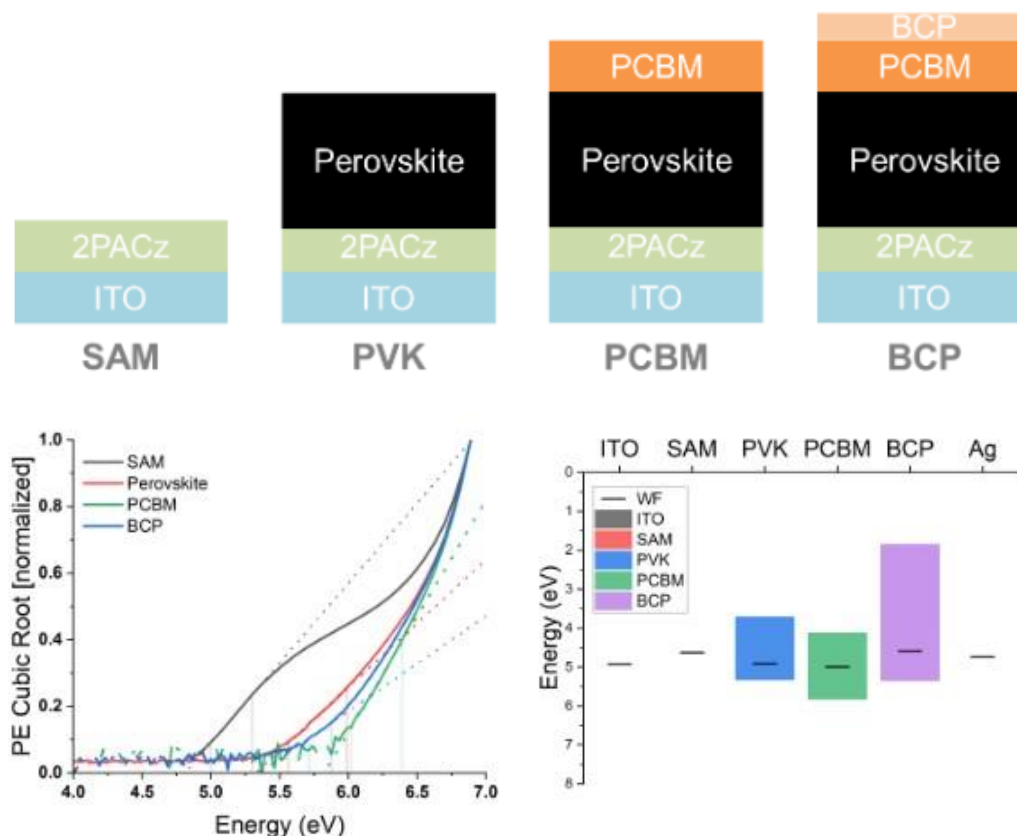


Figura 6 - Configurazione dei campioni utilizzati per caratterizzazione APES (in alto); estrapolazione delle VBM tramite caratterizzazione APES (in basso a sinistra); configurazione a bande del dispositivo fotovoltaico in configurazione p-i-n (in basso a destra).

Parallelamente, partendo da strutture p-i-n di riferimento, con PTAA come HTL e PFN-Br come buffer layer frontale e PCBM/BCP come ETL, sono stati anche testati ETL innovativi forniti dall'Università Federico II - Dip. Scienze Chimiche. Sono stati condotti diversi test preliminari per poi concentrarsi su due molecole: TID (contenente una coda puramente alchilica) e TID-TEG (con coda ossietilenica). Si è inoltre provato a ridurre la concentrazione della soluzione di ETL utilizzata per lo spin-coating e quindi lo spessore di ETL. A concentrazione di 1 mg/ml, gli spessori dei film misurati attraverso ellissometria sono risultati di ~15 nm ed è stato possibile ottenere dispositivi funzionanti con una certa ripetibilità. Per i dispositivi contenenti TID, si sono ottenute efficienze massime intorno al 5 %, mentre con TID-TEG si è raggiunto ~10 % (vedi Figura 7), contro ~17-18 % delle celle di riferimento. In particolare, la V_{oc} inferiore rispetto al riferimento è indicativa di valori di energia di LUMO più bassi rispetto a PCBM, ma in generale i risultati sono molto promettenti. Maggiori dettagli sono inclusi nel report RdS_PTR22-24_PR1.1_LA1.14.

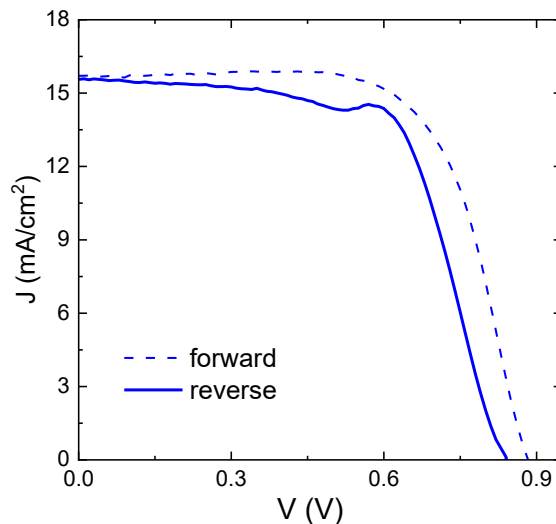


Figura 7 - Caratteristica J-V sotto simulatore solare della migliore cella p-i-n con TID-TEG come ETL innovativo.

7.2 Celle solari con perovskite da evaporazione e metodi ibridi

7.2.1 Dispositivi con perovskite da co-evaporazione

È proseguita la 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. Per quanto riguarda la co-evaporazione termica, sono state ottimizzate le condizioni di deposizione di film di MAPbI_3 mettendo a punto opportune procedure che garantiscano la riproducibilità dei processi. La campagna di screening del materiale MAPbI_3 co-evaporato, applicato in architettura n-i-p nel periodo precedente (Report RdS_PTR22-24 PR 1.1_LA1.12_046), è stata condotta in celle solari p-i-n. È stata anche valutata la possibilità di utilizzare la stessa camera in cui viene realizzata la perovskite per depositare via evaporazione termica film organici ultrasottili di spiro-TTB (2,2',7,7'-tetra(N,N-di-tolyl)amino-9,9-spiro-bifluorene) con funzione di trasportatore di lacune. Quest'attività ha avuto l'intento di rendere disponibili nel progetto degli HTL evaporati (quindi applicabili anche su superfici testurizzate, grazie alla crescita conforme), con l'ulteriore vantaggio di consentire la fabbricazione di HTL e assorbitore in vuoto senza spostare il substrato. Mirando a spessori dell'ordine di 10 nm, si è esplorato un regime di basso rate di deposizione, lavorando a temperatura nominale della sorgente di 330°C . In figura 8 sono riassunti i risultati del lavoro di messa a punto di tali film ed i primi tentativi di applicazione come HTL in celle p-i-n con MAPbI_3 co-evaporata (utilizzando PCBM/BCP come ETL). I dispositivi sono funzionanti, dimostrando quindi il ruolo di trasportatore di lacune dei film di spiro-TTB prodotti. Dovrà seguire una fase di ottimizzazione. Sono stati quindi condotti studi su celle solari con MAPbI_3 co-evaporata utilizzando strutture p-i-n fabbricate con PTAA come HTL. In particolare, è stato studiato l'effetto di variazione della stechiometria della perovskite e di un incremento di ~40% del rate di deposizione del film a parità di stechiometria. In Figura 9, insieme a foto di film e dispositivi, è riportata la distribuzione statistica dei parametri fotovoltaici per diverse condizioni studiate. Sono stati raggiunti valori di V_{oc} e FF analoghi a quelli di celle con perovskite da soluzione, mentre le correnti risultano più basse. Sono stati comunque generalmente riscontrati valori di J_{sc} più elevati da misure di efficienza quantica esterna (figura 10) rispetto alla caratterizzazione J-V, probabilmente per difettosità in bulk (trap states) che impattano la raccolta elettrica sotto illuminazione elevata.

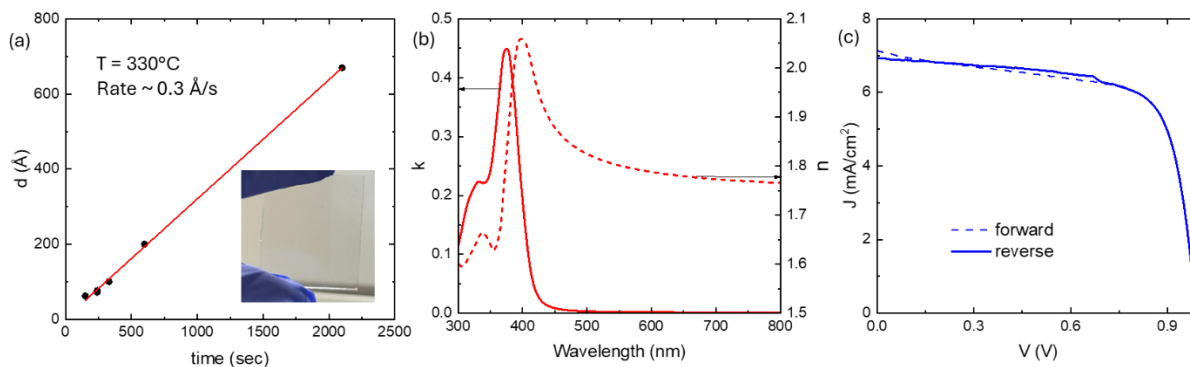


Figura 8 – Risultati relativi allo sviluppo di film di spiro-TTB da evaporazione, realizzati nello stesso impianto di deposizione delle perovskiti: (a) messa a punto di condizioni di deposizione a basso rate, con valutazione degli spessori effettuata mediante ellissometria applicando nel modello ottico i dati delle costanti ottiche in (b) [Optics Express 30, 37957 (2022)] e caratteristica J-V sotto simulatore solare di una cella p-i-n rappresentativa dello studio dimostrativo di applicazione di tale materiale come HTL.

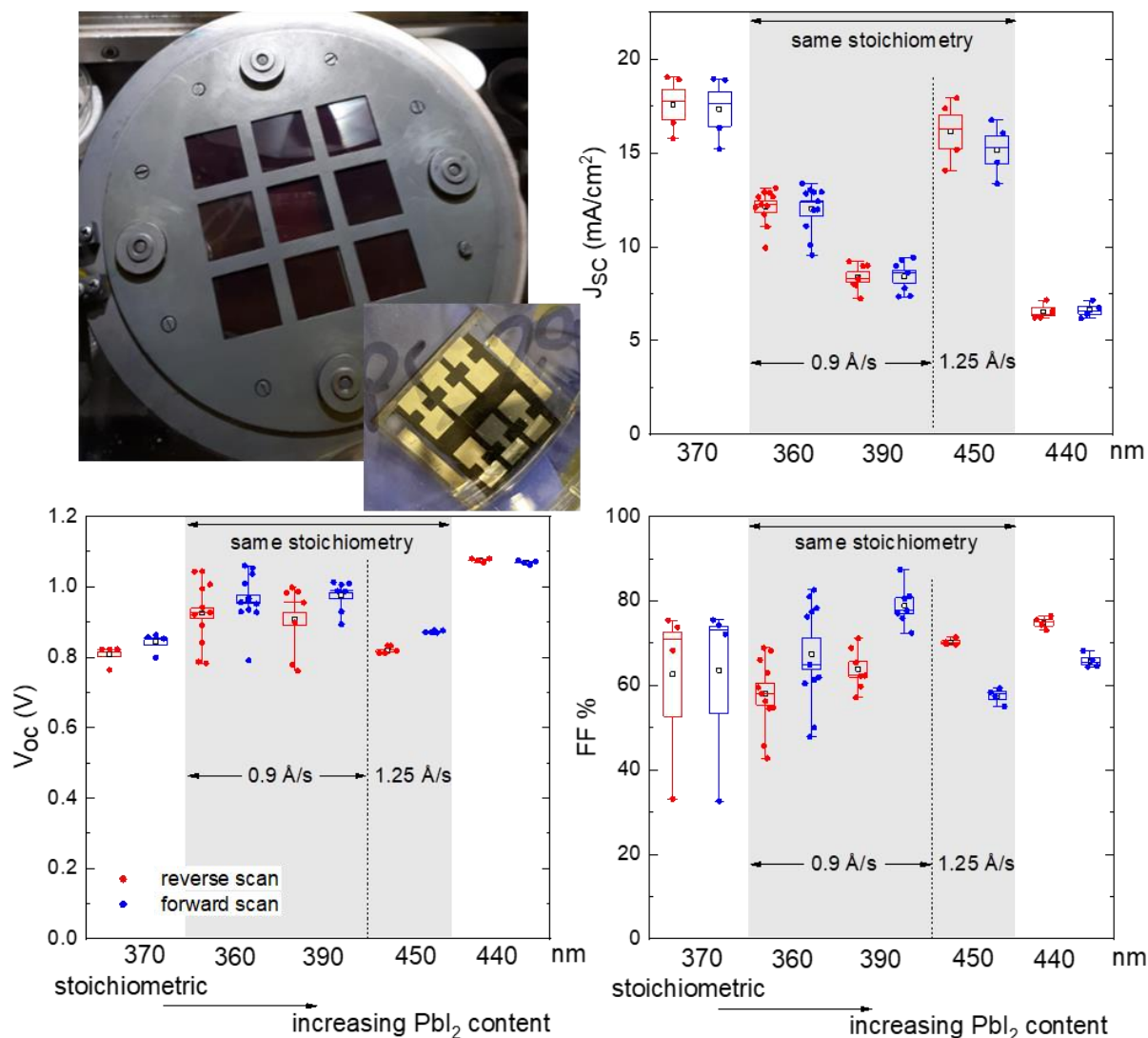


Figura 9 – Principali risultati relativi a celle p-i-n con la seguente sequenza di strati: glass/ITO/PTAA/ MAPbI_3 /PCBM/BCP/Ag con film di perovskite MAPbI_3 ottenuti da co-evaporazione. Le foto mostrano un esempio di set di film su substrati di $2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$ ottenuti in un run di fabbricazione, con evidenza di ottima uniformità su area di $10 \times 10 \text{ cm}^2$, e un dispositivo completo a 6 pixel. I grafici mostrano i dati statistici dei parametri fotovoltaici di celle p-i-n in cui è mostrato l'effetto di variazione della stechiometria della perovskite e di un incremento del rate di deposizione del film a parità di stechiometria. Lo spessore dell'assorbitore è stato fissato intorno a 400 nm (sull'asse x sono riportati i valori effettivi misurati).

I risultati ottenuti mostrano la necessità di adottare metodi di passivazione in bulk del materiale assorbitore co-evaporato e sono stati avviati primi studi in questa direzione. Come mostrato in figura 10, anche la semplice esposizione del film di MAPbI₃ co-evaporato, prima dell'applicazione dell'ETL, ad aria con umidità media (RH=54%, T=18.8°C per circa 2 ore) porta a un miglioramento delle prestazioni dei dispositivi, in particolare dell'estrazione delle cariche fotogenerate, con corrente integrata incrementata da 20 mA/cm² a 21.2 mA/cm², probabilmente realizzando appunto una passivazione del materiale con riduzione della densità di stati di trappola.

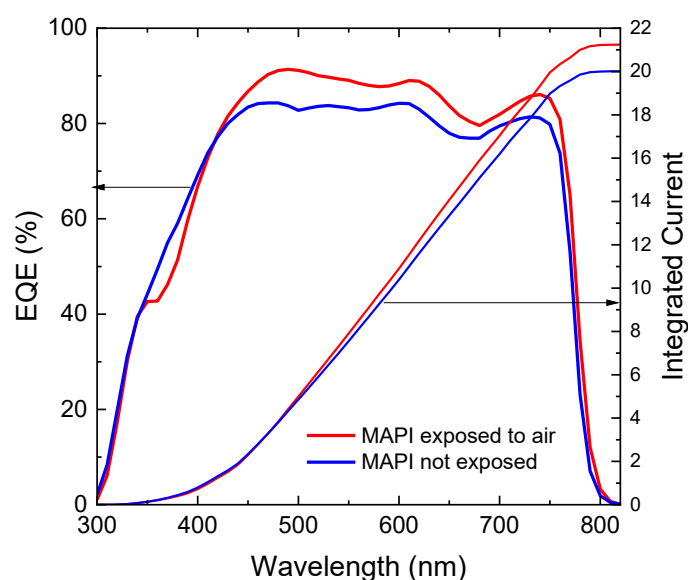


Figura 10 – Efficienza quantica esterna di celle p-i-n rappresentative con MAPbI₃ co-evaporata in cui è mostrato l'effetto di esposizione del film di perovskite all'aria (RH=54%, T=18.8°C, ~2 ore).

7.2.2 Approcci ibridi a 2 step

Garantire la riproducibilità dei processi di fabbricazione di film di perovskite con formulazioni multicomponente, soprattutto quando si utilizzano più precursori organici volatili, è piuttosto complesso. Sono stati quindi esplorati metodi ibridi a 2 step per modificare la composizione di film di MAPbI₃ co-evaporati, avvalendosi del lavoro condotto sulla deposizione di tali film che ha consentito di definire metodi che garantiscano un processo riproducibile. In particolare, è stato studiato un trattamento green a base di MABr per aumentare il bandgap di film di MAPbI₃ co-evaporati (~1.6 eV) verso valori appropriati per applicazioni tandem. Innanzitutto, è stato portato avanti un lavoro di messa a punto del materiale, partendo da film di MAPbI₃ su vetro ottenuti da co-evaporazione di PbI₂ e MAI. Sono state testate concentrazioni variabili di MABr in isopropanolo (IPA), da 2.5 mg ml⁻¹ a 10 mg ml⁻¹, applicate sui film e diversi tempi di reazione (fino a 5 minuti). In tutti i casi la procedura è stata completata con la rimozione mediante spin coating dell'eccesso di MABr/IPA non reagito e un trattamento termico a 100°C per 30 minuti. Si è osservato che il tempo di reazione ha forte impatto sulla qualità del film, con i migliori risultati ottenuti su tempi di 1 minuto (film dall'aspetto lucido e uniforme). In generale, è stata osservata una fotoluminescenza spostata verso energie più elevate rispetto a MAPbI₃ come effetto dell'incremento della bandgap per incorporazione di Br a parziale sostituzione di I. Il materiale ottimizzato è stato testato come fotoassorbitore in celle solari p-i-n fabbricate su substrati vetro/ITO utilizzando PTAA come HTL, PCBM/BCP come ETL e Ag come elettrodo posteriore. L'allargamento della bandgap è confermato dal range spettrale dell'efficienza

quantica esterna misurata rispetto alle celle solari di riferimento con MAPbI_3 (figura 11). È stato quantificato un valore di 1.68 eV, che risulta ideale per l'applicazione in tandem perovskite/silicio.

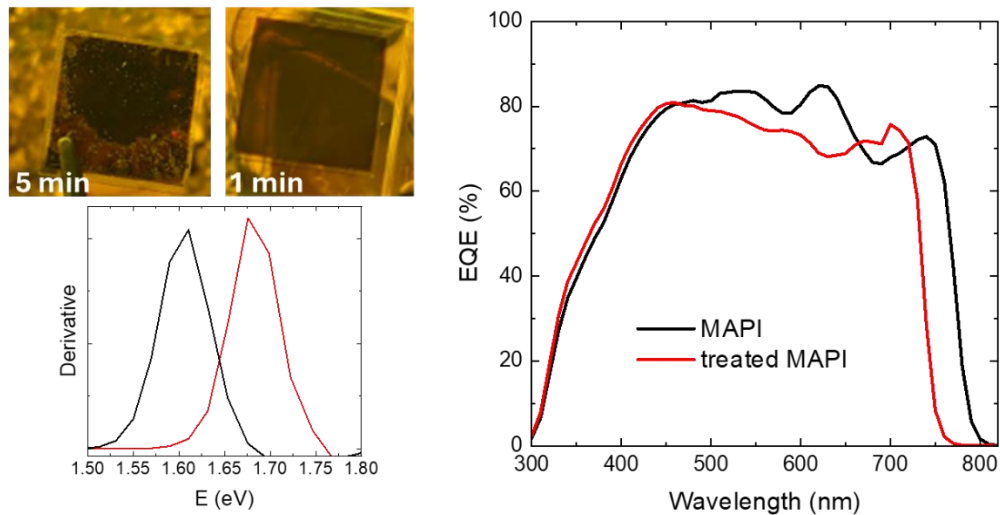


Figura 11 – Risultati relativi allo sviluppo di film e celle solari in perovskite ad alogeno misto (I/Br) con metodo ibrido 2-step (co-evaporazione di MAPbI_3 e spin-coating di MABr/IPA): fotografie di film su vetro ottenuti applicando trattamenti con soluzione 10mg/ml di MABr in IPA con tempi di reazione di 1 e 5 minuti; risposte spettrali di celle p-i-n con perovskite trattata per 1 minuto e non trattata (riferimento) e valutazione della bandgap da derivata in energia della EQE misurata.

In parallelo, partendo dai risultati degli studi eseguiti nella LA1.12, sono stati sviluppati processi di stampa inkjet (IJP) di inchiostri a base di MAI da impiegare nella realizzazione di strati di perovskite MAPbI_3 su substrati flessibili (PET o PEN) mediante procedura ibrida a 2 step in cui gli inchiostri sono stampati su film di PbI_2 prodotti per evaporazione del solo componente inorganico. Innanzitutto, è stato affrontato e mitigato il problema dell'accumulo del materiale attivo sui bordi di sovrapposizione di linee contigue che contribuivano ad abbassare le prestazioni delle corrispondenti celle prodotte su vetro, per poi passare ai test su substrati polimerici, più sensibili sia all'uso di solventi che alle alte temperature. Si è lavorato con due tipologie di inchiostri preparati sciogliendo il MAI in solventi singoli (IPA) o in una miscela di solventi [n -Butanolo (n -But)/ IPA in rapporto in volume 9:1] variando anche grado di sovrapposizione delle gocce emesse dall'ugello e temperatura del substrato (figura 12). Le superfici sono risultate più regolari con la miscela. Un'ulteriore ottimizzazione nel caso del PET è stata ottenuta introducendo un trattamento pre stampa del film di PbI_2 con vapori di DMSO al fine di aumentarne la porosità e facilitare la penetrazione dell'inchiostro. A valle dell'ottimizzazione, sono stati ottenuti film su PEN e PET con morfologia caratterizzata da maggiore regolarità e minore rugosità rispetto a quella ottenuta precedentemente su vetro, da testare in futuro come strati attivi in celle solari.

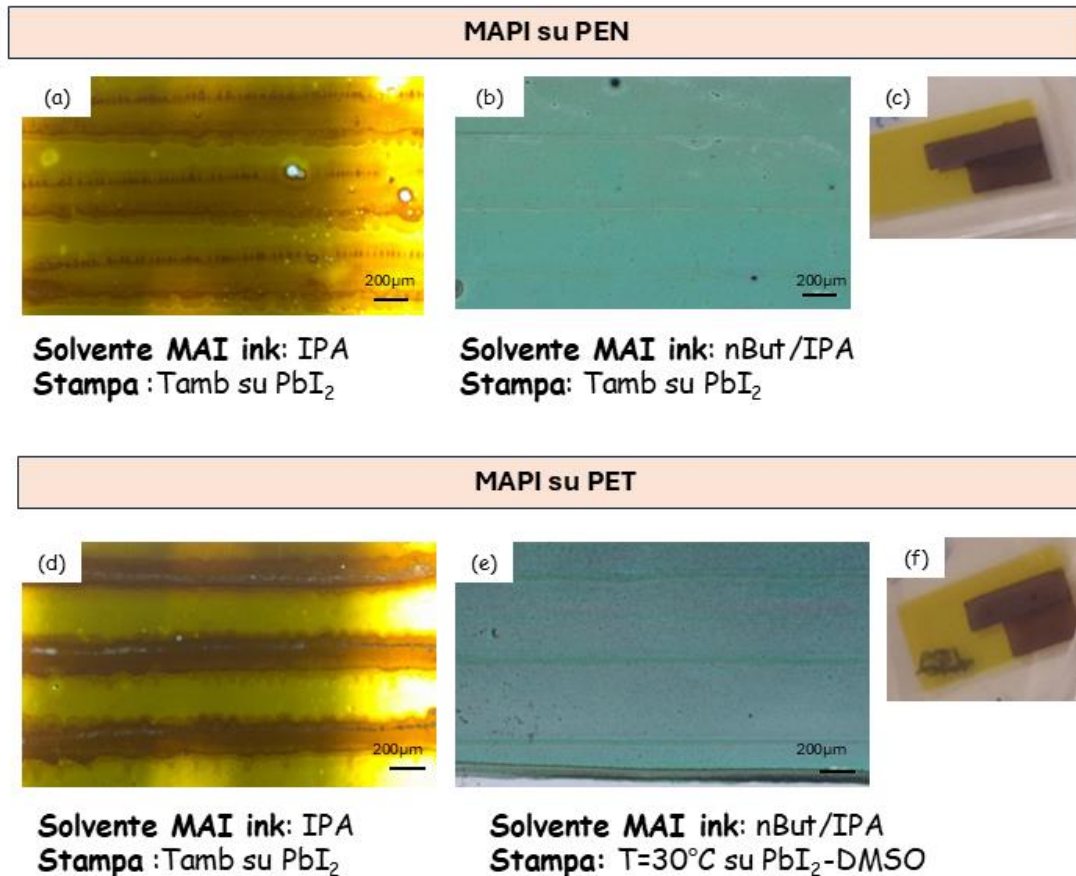


Figura 12 - Micrografie ottiche (a, b, d, e) e foto (c, f) di superfici di perovskiti ottenute con tecnica ibrida dual step (stampa IJP di inchiostri a base di MAI su film di PbI₂ evaporati, tal quali o pre-trattati con vapori di DMSO) su substrati flessibili [(a,b,c)-polietilene naftalato (PEN) e (d, e, f) polietilene tereftalato (PET)]. In figura sono inclusi i dettagli delle tipologie di inchiostri e dei trattamenti applicati.

7.3 Confronto tra gli approcci di fabbricazione testati e prospettive

Con tutti gli approcci fabbricativi considerati sono stati ottenuti materiali di buona qualità, o comunque miglioramenti rispetto ai risultati raggiunti in precedenza, e celle solari funzionanti. Con la sperimentazione condotta si è raggiunto un grado di maturità più elevato al momento con la tecnica dello spin-coating, che in ambiente di laboratorio consente sicuramente elevata flessibilità e rapida esplorazione di condizioni di lavoro, composizioni e diversi design. La tecnica consente scalabilità limitata, ma tecniche come gravure printing, screen printing, slot-die possono essere scalate in linee roll-to-roll. Nell'approccio da soluzione, i film prodotti sono dipendenti dalle proprietà degli inchiostri utilizzati, con il vantaggio di poter includere anche additivi che consentano la realizzazione, già in fase di preparazione del layer, di una passivazione in bulk. Di contro, ci può essere facilmente impatto dalle condizioni ambientali e rischio di contaminazione da particolato. In vista di grandi volumi di produzione, è sicuramente rilevante mirare a una riduzione dei notevoli quantitativi di rifiuti di solventi e all'uso di alternative a minor impatto sull'ambiente.

L'evaporazione, essendo intrinsecamente solvent-free ed effettuata in vuoto, consente di superare alcune delle criticità dei metodi da soluzione, come le contaminazioni, i problemi di aging delle soluzioni, lo smaltimento dei rifiuti di solventi. La tecnica è industrialmente scalabile, compatibile con substrati testurizzati e adatta alla crescita di multistrati senza

problemi di compatibilità tra i solventi necessari alla realizzazione dei diversi film. La sperimentazione ha mostrato la possibilità di fabbricare film uniformi, compatti e con controllo anche fine dello spessore. Sono quindi confermate le ottime prospettive dell'evaporazione per le tecnologie tandem. Tra le criticità, i rate di deposizione sono al momento bassi rispetto ai valori necessari ad assicurare alti throughput di produzione. Inoltre, le prestazioni dei dispositivi sono attualmente inferiori rispetto a celle con perovskite da spin-coating, molto probabilmente per la morfologia a grani cristallini tipicamente più piccoli e l'assenza di additivi passivanti in fase di fabbricazione. Risulta importante quindi esplorare trattamenti idonei da applicare durante o post-deposizione. Come già accennato, poi in caso di formulazioni multicomponente con più precursori organici volatili è piuttosto complesso garantire la riproducibilità dei processi di fabbricazione. Rispetto a tali criticità, gli approcci ibridi in 2 step appaiono un buon compromesso. La tecnica di spin-coating e il metodo ibrido con primo step di evaporazione e secondo di spin-coating sono stati selezionati per l'applicazione in celle tandem monolitiche perovskite/silicio anche in collaborazione con cobeneficiari, come riportato in RdS_PTR22-24_PR1.1_LA1.28_41.

8 Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte

Non sono state utilizzate consulenze all'interno della LA.

9 Pubblicazioni scientifiche

V. La Ferrara, A. De Maria, G. Rametta, "Green Anisole as Antisolvent in Planar Triple-Cation Perovskite Solar Cells with Varying Cesium Concentrations", *Micromachines* 2024, 15, 136.

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
- 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: 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