

# Ricerca di Sistema elettrico



Sviluppo di film perovskite a base di stagno mediante tecniche da vuoto e loro utilizzo in celle solari (LA1.16)

Corinna Ponti, Lucia V. Mercaldo, Antonio Abate



**DI**  
**C**  
**Ma**  
**PI**  
Dipartimento  
di Ingegneria Chimica  
dei Materiali e della  
Produzione Industriale  
Università degli Studi  
di Napoli Federico II

SVILUPPO DI FILM DI PEROVSKITE A BASE DI STAGNO MEDIANTE TECNICHE DA VUOTO E LORO UTILIZZO IN CELLE SOLARI (LA1.16)

Corinna Ponti, Lucia V. Mercaldo, Antonio Abate

Università degli Studi di Napoli "Federico II" - Dipartimento di Ingegneria Chimica, dei Materiali e dei Processi Industriali (UNINA DICMAPI)

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: 1.16

Responsabile del Progetto: Paola Delli Veneri, ENEA

Responsabile Linea di Attività: UNINA DICMAPI

Mese inizio previsto: 13

Mese inizio effettivo: 13

Mese fine previsto: 36

Mese fine effettivo: 36

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di Collaborazione: "Sviluppo di film perovskite a base di stagno mediante tecniche da vuoto e loro utilizzo in celle solari"

Responsabile scientifico ENEA: Lucia V. Mercaldo

Responsabile scientifico Co-beneficiario: Antonio Abate

Si ringraziano Manuela Ferrara ed Elena Santoro per il supporto fornito durante le sperimentazioni

## Indice

1 Risultati attesi	4
2 Risultati ottenuti	5
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 Ottimizzazione della deposizione sequenziale	11
7.2 Ottimizzazione della deposizione per co-evaporazione	15
7.3 Analisi della variazione del componente reticolare A	16
7.4 Produzione e caratterizzazione di dispositivi fotovoltaici	16
7.5 Conclusioni	18
8 Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte	19
9 Pubblicazioni scientifiche	20
10 Eventi di disseminazione	21

## Indice delle figure

Figura 1 - Schematizzazione dei campioni realizzati mediante deposizione sequenziale: configurazioni a doppio strato (DL), otto strati (ML8) e venti strati (ML20), con relative immagini dei film appena depositati su substrati di vetro-ITO.....	11
Figura 2 - Diffratteogrammi XRD dei film sottili depositati su substrati di vetro-ITO, acquisiti prima del trattamento termico con i relativi picchi di riferimento per ITO, SnI <sub>2</sub> , CsI e la fase perovskitica desiderata. A sinistra, immagini dei film ottenute tramite ispezione visiva.....	12
Figura 3 - (a) Micrografie SEM dei film sottili ottenuti mediante differenti protocolli di deposizione e trattamenti termici di diversa durata. Ingrandimento: 40.000×.(b) Distribuzione delle dimensioni dei grani nei film prodotti, ottenuta tramite analisi delle micrografie SEM...	12
Figura 4 - Diffratteogrammi XRD di film sottili depositati sequenzialmente, su substrati di vetro-ITO, in base alle modalità di deposizione DL, ML8 e ML20, e post-trattamento termico a 170°C per 5 minuti. ....	13
Figura 5 - Spettroscopia di fotoluminescenza (PL) su film depositati mediante modalità, DL (a) e ML20 (b), sottoposti a trattamenti termici di diversa durata. ....	14
Figura 6 - Spettroscopia di fotoluminescenza (PL) su film depositati mediante modalità DL (a) e ML20 (b), sottoposti a trattamenti termici di diversa durata. ....	14
Figura 7 - Confronto della morfologia dei film sottili di SnPVK depositati su substrati di vetro/ITO, acquisita mediante SEM: (a) campione ottenuto per co-evaporazione, (b) campione ottenuto per deposizione sequenziale.....	15
Figura 8 - Confronto dei diffratteogrammi XRD di film sottili di SnPVK depositati su substrati di vetro/ITO tramite co-evaporazione e deposizione sequenziale. ....	16
Figura 9 - Caratteristiche optoelettroniche dei dispositivi fotovoltaici realizzati impiegando i metodi di deposizione selezionati: (a) Curve JV in configurazione forward (FW) e reverse (RV), e (b) Efficienza quantica di fotocorrente (IPCE) e densità di corrente integrata. ....	17

## Indice delle tabelle

Tabella 1 - Caratteristiche della distribuzione delle dimensioni dei grani, ottenute mediante il software per l'analisi delle immagini acquisite tramite SEM sui campioni realizzati .....	13
Tabella 2 - Parametri caratteristici derivati dalle curve JV dei dispositivi fotovoltaici realizzati utilizzando i metodi di deposizione selezionati. ....	18

# 1 Risultati attesi

I risultati attesi al termine di questa LA sono i seguenti:

1. **Ottimizzazione dei parametri di evaporazione e di post-trattamento termico per deposizione sequenziale di film di SnPVK.** Valutazione delle proprietà dei materiali mediante caratterizzazione SEM, XRD e PL dei film ottenuti per deposizione sequenziale;
2. **Ottimizzazione dei parametri di evaporazioni delle sorgenti multiple per co-evaporazione di film di SnPVK.** Valutazione delle proprietà dei materiali mediante caratterizzazione SEM, XRD e PL dei film ottenuti per co-evaporazione;
3. **Analisi comparata di film ottenuti tramite variazione del componente reticolare A** fra alogenuri di metilammonio, formamidinio e cesio;
4. **Preparazione e caratterizzazione fotovoltaica di dispositivi** in configurazione nip o pin con SnPVK ottenuta tramite evaporazione con efficienza di fotoconversione >8%.

## 2 Risultati ottenuti

I risultati ottenuti nella LA 1.16 contribuiscono alla realizzazione di dispositivi fotovoltaici privi di sostanze tossiche, realizzati mediante processi a bassa emissione di inquinanti e con ridotto consumo energetico. Questo approccio **favorisce lo sviluppo sostenibile del sistema elettrico nazionale, nel rispetto dell'ambiente e della salute dei suoi utenti**. Di seguito, l'elenco dei risultati ottenuti al termine di questa LA:

1. **Ottimizzazione dei parametri di evaporazione e di post-trattamento termico per deposizione sequenziale di film di SnPVK.** Valutazione delle proprietà dei materiali mediante caratterizzazione SEM, XRD e PL dei film ottenuti per deposizione sequenziale:
  - 1.1. **I parametri di processo sono stati ottimizzati per garantire la deposizione di film sottili di SnPVK, morfologicamente compatti ed uniformi** quando osservati mediante SEM. I film sono stati preparati investigando 3 differenti modalità di deposizione sequenziale di strati alternati dei 2 precursori di interesse;
  - 1.2. Dalla sperimentazione XRD condotta è emerso che **la deposizione sequenziale facilita la formazione del composto desiderato, indipendentemente dalla durata del trattamento termico**;
  - 1.3. Le analisi di fotoluminescenza (PL) ed effetto Hall hanno evidenziato che **l'impiego di un numero limitato di cicli di deposizione**, e quindi l'utilizzo di strati di precursore più spessi, **migliora la mobilità dei portatori di carica e riduce la ricombinazione non radiativa**. Questo comportamento è stato attribuito alla maggiore dimensione dei grani cristallini e alla conseguente riduzione dei difetti strutturali, osservata nel caso di soli due cicli di deposizione.
2. **Ottimizzazione dei parametri di evaporazioni delle sorgenti multiple per co-evaporazione di film di SnPVK.** Valutazione delle proprietà dei materiali mediante caratterizzazione SEM, XRD e PL dei film ottenuti per co-evaporazione:
  - 2.1. **I parametri di processo sono stati ottimizzati per garantire la deposizione di film sottili di SnPVK, morfologicamente compatti ed uniformi** quando osservati mediante SEM;
  - 2.2. Le analisi SEM e XRD hanno evidenziato che **i film prodotti mediante co-evaporazione presentano una fase cristallina di qualità inferiore rispetto a quelli ottenuti tramite deposizione sequenziale**, sia con che senza post-trattamento termico;
  - 2.3. La sperimentazione ha dimostrato che **la deposizione sequenziale garantisce un migliore controllo della crescita e una maggiore omogeneità del materiale depositato rispetto alla deposizione per co-evaporazione**.
3. **Analisi comparata di film ottenuti tramite variazione del componente reticolare A** fra alogenuri di metilammonio, formamidinio e cesio:

- 3.1. **A causa della ridotta qualità e dimensione dei grani cristallini dei film in SnPVK ottenuti mediante co-evaporazione, si è deciso di non esplorare ulteriori variazioni del componente reticolare A.** Maggiori risorse e tempo sono stati dedicati ai sistemi realizzati tramite deposizione sequenziale, considerati più promettenti.
4. **Preparazione e caratterizzazione fotovoltaica di dispositivi** in configurazione nip o pin con SnPVK ottenuta tramite evaporazione con efficienza di fotoconversione >8%:
  - 4.1. **Sono stati fabbricati e caratterizzati dispositivi prototipali di celle solari di tipo PIN con strato fotoattivo di SnPVK,** realizzato mediante deposizione sequenziale e post-trattamento termico;
  - 4.2. In base alla sperimentazione condotta, **l'efficienza di conversione della potenza è risultata inferiore alle aspettative,** poiché per garantire il corretto funzionamento fotovoltaico è stata necessaria una drastica riduzione dello spessore del film fotoattivo;
  - 4.3. **Sono state identificate le principali cause delle limitazioni prestazionali** e proposti accorgimenti per migliorare l'efficienza dei dispositivi fotovoltaici sviluppati nell'ambito dell'attività di ricerca.

### 3 Prodotti attesi

Elenco dei prodotti previsti al termine di questa LA:

1. **Rapporto tecnico:** Sviluppo di film perovskite a base di stagno mediante tecniche da vuoto e loro utilizzo in celle solari.

## 4 Prodotti sviluppati

Elenco dei prodotti sviluppati durante questa LA:

1. **Rapporto tecnico:** Sviluppo di film perovskite a base di stagno mediante tecniche da vuoto e loro utilizzo in celle solari.

## 5 Analisi degli scostamenti su attività e risultati

Durante l'attuazione della Linea di Attività (LA) 1.16, sono emerse criticità tecniche che hanno influito sul progresso sperimentale e sull'efficacia dei risultati rispetto alle previsioni iniziali. Tali problematiche, già identificate nel piano di rischio, hanno richiesto una riprogrammazione delle attività sperimentali al fine di ottimizzare le risorse e migliorare l'affidabilità dei risultati.

La deposizione di perovskiti a base di stagno mediante evaporazione ha presentato alcune difficoltà. In particolare, **i film ottenuti tramite co-evaporazione hanno evidenziato qualità inferiore rispetto a quelli prodotti mediante deposizione sequenziale** seguita da trattamento termico. Le analisi XRD hanno mostrato fasi cristalline meno definite, mentre le analisi SEM hanno rivelato una crescita di grani più piccoli e disomogenei. Alla luce di questi risultati, si è deciso di non proseguire con la variazione del componente reticolare A nella co-evaporazione, concentrando le risorse sul perfezionamento della deposizione sequenziale.

**L'efficienza di conversione delle celle solari prototipali ottenute mediante deposizione sequenziale è risultata inferiore all'obiettivo atteso (>8%).** L'analisi ha evidenziato che il principale fattore limitante è stato l'elevato livello di drogaggio, dovuto alla presenza di precursore non reagito alle interfacce con il circuito esterno. Per mitigare questi effetti, sono stati introdotti additivi e ridotto lo spessore dello strato fotoattivo, dagli ulteriori studi condotti è emersa una efficienza minima seppur migliorabile con i dovuti accorgimenti tecnici.

Dal punto di vista economico, le difficoltà riscontrate nella co-evaporazione hanno determinato una riallocazione delle risorse, privilegiando la caratterizzazione dei film ottenuti con deposizione sequenziale. Questo ha comportato un incremento delle analisi SEM, XRD e PL per garantire una maggiore affidabilità dei dati sperimentali. Tuttavia, l'aumento delle prove di caratterizzazione non ha generato costi aggiuntivi, poiché è stato gestito ottimizzando le risorse disponibili senza impatti sulle spese per l'approvvigionamento di materiali da laboratorio e l'utilizzo di strumentazioni analitiche.

In linea con quanto previsto nel piano di rischio, erano stati ipotizzati possibili ritardi dovuti a difficoltà tecniche nell'ottenimento di film di perovskite a base di stagno di elevata qualità. Le strategie di mitigazione adottate hanno incluso:

- **Riprogrammazione delle sperimentazioni:** a seguito dei ritardi iniziali, il cronoprogramma è stato rivisto per concentrare le risorse sulla deposizione sequenziale, risultata più promettente.
- **Ottimizzazione delle strategie di deposizione:** tra le diverse metodologie previste (co-evaporazione, sequenziale, combinazione con deposizione da soluzione), si è scelto di focalizzarsi sulla tecnica che ha garantito le migliori prestazioni.
- **Incremento della caratterizzazione dei materiali:** le difficoltà nella crescita cristallina e nella stabilità del materiale hanno richiesto una maggiore quantità di analisi, senza tuttavia comportare costi aggiuntivi rispetto alle previsioni iniziali.

In conclusione, le criticità riscontrate sono risultate coerenti con i rischi preventivati e sono state gestite attraverso azioni correttive mirate. Sebbene alcune deviazioni rispetto agli obiettivi iniziali siano state inevitabili, il progetto ha prodotto risultati significativi nella comprensione dei meccanismi di crescita dei film di SnPVK e nell'ottimizzazione delle tecniche di deposizione, fornendo solide basi per futuri sviluppi tecnologici.

## 6 Sintesi delle attività svolte

L'attività ha riguardato lo sviluppo film perovskite a base di stagno,  $\text{CsSnI}_3$ , depositati mediante tecnica di evaporazione termica. In particolare, sono state svolte le seguenti attività:

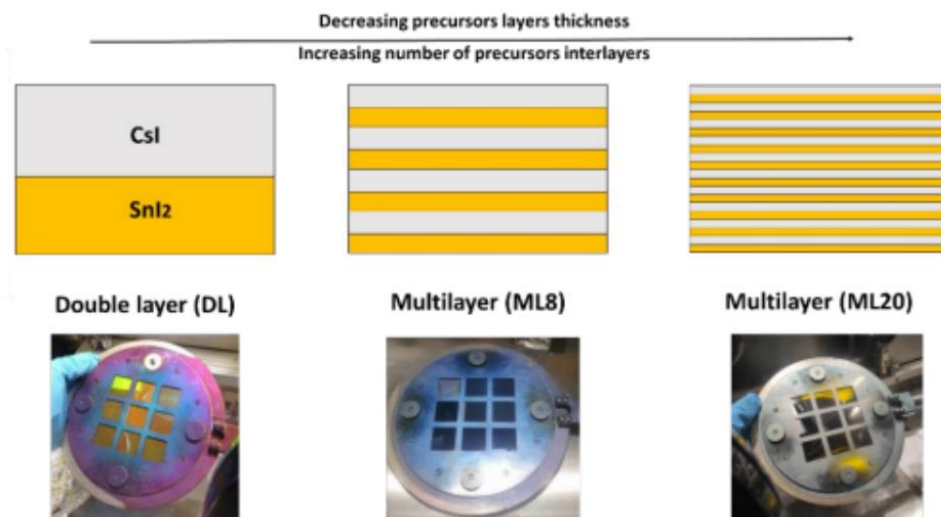
- **Ottimizzazione dei parametri di deposizione sequenziale dei precursori** testando tre configurazioni di cui 1 a doppio strato e 2 a multi-strato.
- **Definizione delle condizioni di trattamento termico**, valutando durate variabili ( $170^\circ\text{C}$  per 5, 15, 45 min).
- **Caratterizzazione dei film** mediante SEM, XRD, PL ed effetto Hall per analizzare morfologia, cristallinità e proprietà optoelettroniche.
- **Studio dei parametri di deposizione per co-evaporazione**, con successiva caratterizzazione tramite SEM e XRD.
- **Confronto tra deposizione sequenziale e co-evaporazione**, evidenziando migliori prestazioni della deposizione sequenziale in termini di omogeneità e crescita cristallina.
- **Realizzazione e caratterizzazione di dispositivi fotovoltaici** ottenuti con film di  $\text{CsSnI}_3$  depositati mediante deposizione sequenziale.

## 7 Dettaglio delle attività svolte

L'attività di ricerca condotta nell'ambito della Linea di Attività 1.16 ha avuto come obiettivo l'ottimizzazione della deposizione di film sottili di SnPVK tramite evaporazione termica, migliorando la qualità cristallina e l'uniformità dei film per applicazioni fotovoltaiche.

### 7.1 Ottimizzazione della deposizione sequenziale

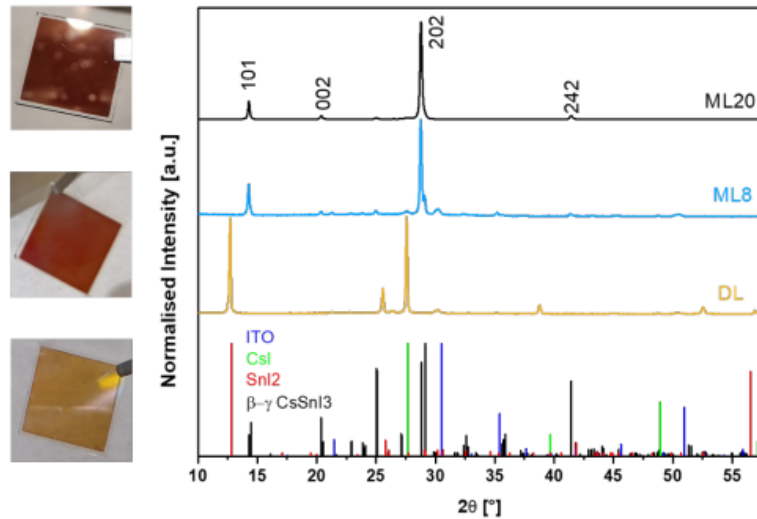
Per ottimizzare la deposizione sequenziale tramite evaporazione termica dei precursori CsI e SnI<sub>2</sub>, sono state testate tre configurazioni differenti: doppio strato (DL), multistrato con otto cicli di deposizione (ML8) e multistrato con venti cicli di deposizione (ML20). Ogni configurazione prevedeva l'alternanza dei precursori per favorire la formazione del composto perovskitico desiderato,  $\beta$ - $\gamma$  CsSnI<sub>3</sub>. I film sono stati realizzati depositando, su substrati di vetro-ITO, strati sottili dei precursori in successione, mantenendo costante il rapporto molare tra i precursori e fissando lo spessore finale (300 nm) del film per garantire riproducibilità e controllo del processo (Figura 1).



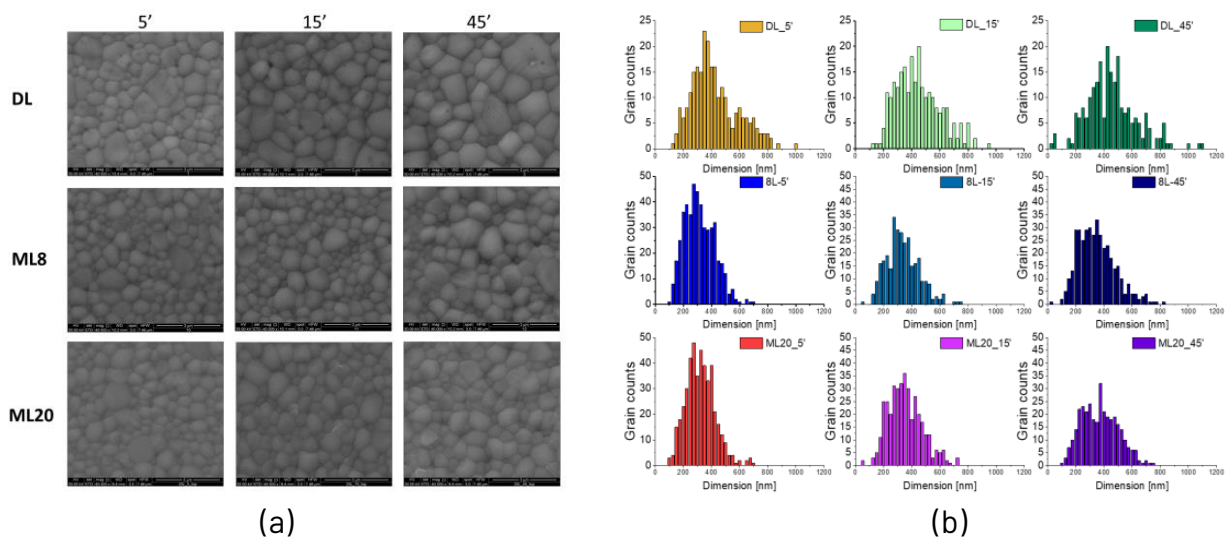
- i. Figura 1 - Schematizzazione dei campioni realizzati mediante deposizione sequenziale: configurazioni a doppio strato (DL), otto strati (ML8) e venti strati (ML20), con relative immagini dei film appena depositati su substrati di vetro-ITO.

Dopo la deposizione, i campioni sono stati sottoposti a ispezione visiva e ad analisi XRD per verificare l'effettiva conversione alla fase perovskitica già prima del trattamento termico. Da entrambe le analisi è emerso che la deposizione sequenziale con un numero maggiore di cicli, ovvero in strati più sottili, migliora la formazione del composto desiderato, in quanto non è risultata rilevabile la presenza di precursori non reagiti a seguito del processo di deposizione (Figura 2).

Successivamente, i film sono stati sottoposti a trattamenti termici a 170°C di durata variabile (5, 15 e 45 minuti) per aumentare la mobilità molecolare e promuovere la completa conversione dei precursori, migliorando la morfologia e la qualità strutturale del film. Le analisi SEM hanno mostrato che la deposizione sequenziale favorisce la formazione di una morfologia cristallina più fine, compatta e uniforme, indipendentemente dalla durata del trattamento termico (Figura 3a).



ii. Figura 2 – Diffratogrammi XRD dei film sottili depositati su substrati di vetro-ITO, acquisiti prima del trattamento termico con i relativi picchi di riferimento per ITO, SnI<sub>2</sub>, CsI e la fase perovskitica desiderata. A sinistra, immagini dei film ottenute tramite ispezione visiva.



iii. Figura 3 – (a) Micrografie SEM dei film sottili ottenuti mediante differenti protocolli di deposizione e trattamenti termici di diversa durata. Ingrandimento: 40.000×. (b) Distribuzione delle dimensioni dei grani nei film prodotti, ottenuta tramite analisi delle micrografie SEM.

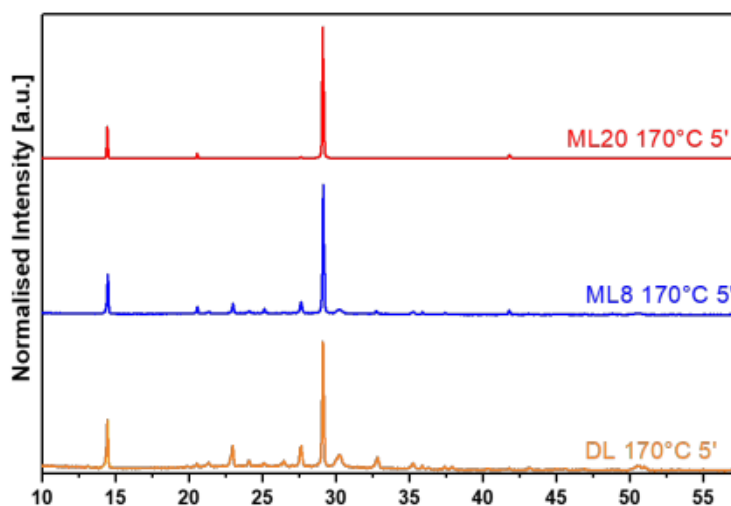
Per ottenere informazioni quantitative sulla morfologia dei film, le micrografie SEM acquisite sono state elaborate mediante un software di analisi d'immagine (ImageJ) che utilizza algoritmi di segmentazione per identificare e separare i grani. In particolare, è stato applicato un metodo di elaborazione che rileva i contorni delle strutture e suddivide le aree adiacenti. Questo ha permesso di determinare la distribuzione della dimensione caratteristica dei grani, espressa in termini di raggio medio, al fine di correlare la microstruttura del film con le condizioni di deposizione e trattamento termico (Figura 3b e Tabella 1).

A seguito del trattamento termico, i campioni sono stati nuovamente sottoposti ad analisi XRD per confermare la completa conversione nella fase perovskitica e valutare eventuali residui di precursori non reagiti. Dalle analisi è emerso che un trattamento termico della durata di 5

minuti è sufficiente a promuovere una soddisfacente conversione dei precursori nel composto perovskitico desiderato per tutte le modalità di deposizione investigate (Figura 4). Per i film con un numero inferiore di cicli (DL e ML8), la presenza di precursori non reagiti è risultata più evidente, suggerendo la necessità di un post-trattamento termico prolungato per ottenere una conversione completa.

- iv. Tabella 1 – Caratteristiche della distribuzione delle dimensioni dei grani, ottenute mediante il software per l'analisi delle immagini acquisite tramite SEM sui campioni realizzati

Tipologia deposizione	Durata post-trattamento termico [minuti]	Dimensione media dei grani [pixels]	Deviazione standard [pixels]	Deviazione assoluta media [pixels]
DL	5	411	165	132
DL	15	433	157	126
DL	45	443	181	135
ML8	5	303	107	87
ML8	15	324	118	92
ML8	45	335	132	105
ML20	5	309	104	82
ML20	15	340	120	95
ML20	45	359	130	106

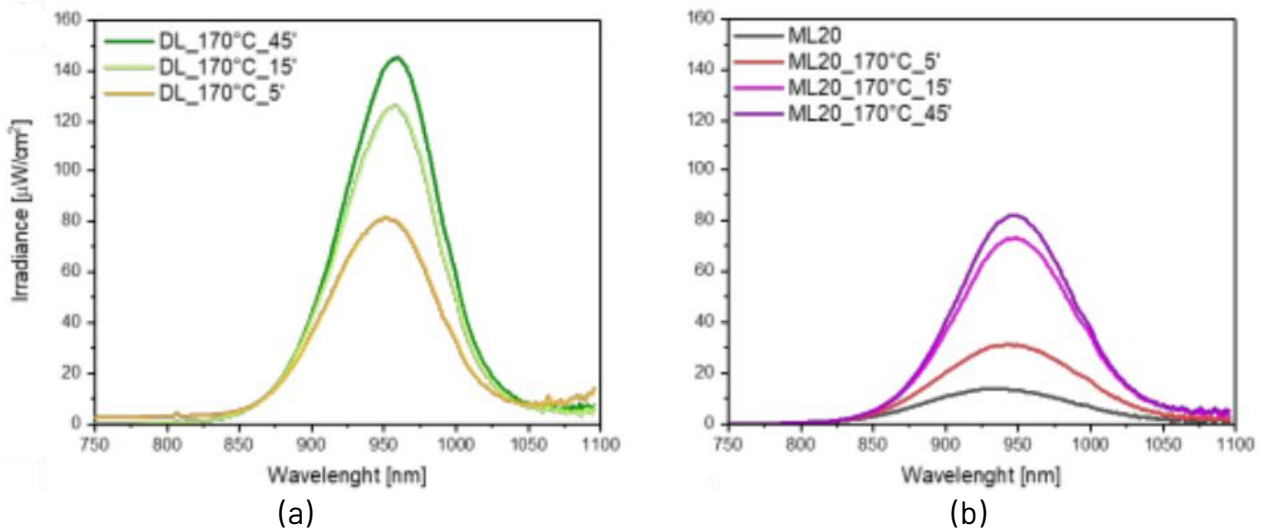


- v. Figura 4 – Diffrattogrammi XRD di film sottili depositati sequenzialmente, su substrati di vetro-ITO, in base alle modalità di deposizione DL, ML8 e ML20, e post-trattamento termico a 170°C per 5 minuti.

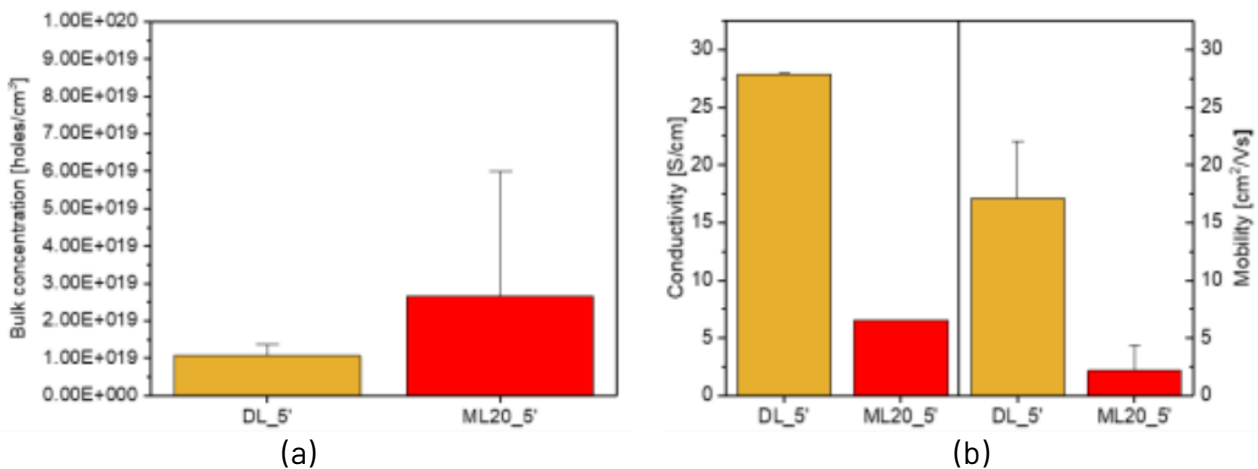
Le analisi morfologiche e cristallografiche hanno evidenziato che le configurazioni DL e ML20 sono le più promettenti. La configurazione DL, pur mostrando una fase cristallina a grana

grossa, presenta una maggiore disomogeneità nelle dimensioni dei grani, come indicato dalla deviazione standard elevata (Tabella 1). Al contrario, la configurazione ML20, pur avendo grani di dimensioni minori, evidenzia una migliore uniformità della fase cristallina, come suggerito dalla bassa deviazione standard nelle dimensioni dei grani rispetto alle altre configurazioni testate (Tabella 1).

A seguito dell'identificazione delle configurazioni di deposizione sequenziale più promettenti, sono state caratterizzate le loro proprietà optoelettroniche tramite fotoluminescenza (PL) ed effetto Hall. I risultati delle analisi PL hanno evidenziato che i campioni con grani di dimensioni maggiori (deposizione DL) tendono a mostrare una ridotta ricombinazione non radiativa dei portatori di carica, suggerendo che una maggiore dimensione dei grani favorisca una separazione più efficiente dei portatori, minimizzando le perdite energetiche sotto forma di calore (Figura 5). Con l'aumento della durata del trattamento termico, il divario tra le configurazioni DL e ML20 persiste, in linea con le osservazioni SEM (Figura 3 e Tabella 1), confermando una forte correlazione tra le caratteristiche morfologiche e le proprietà optoelettroniche.



vi. Figura 5 - Spettroscopia di fotoluminescenza (PL) su film depositati mediante modalità, DL (a) e ML20 (b), sottoposti a trattamenti termici di diversa durata.



- vii. Figura 6 - Spettroscopia di fotoluminescenza (PL) su film depositati mediante modalità DL (a) e ML20 (b), sottoposti a trattamenti termici di diversa durata.

L'analisi dell'effetto Hall ha fornito ulteriori approfondimenti sul comportamento elettrico dei campioni. In particolare, una più elevata mobilità dei portatori di carica è stata rilevata nei film realizzati mediante deposizione DL e caratterizzati da grani cristallini di dimensione maggiore (Figura 6b). Questo comportamento può essere attribuito alla minore densità di difetti superficiali, come i bordi dei grani, che consente ai portatori di carica di muoversi più liberamente attraverso il materiale, riducendo la probabilità di ricombinazioni indesiderate e migliorando la stabilità complessiva delle proprietà optoelettroniche.

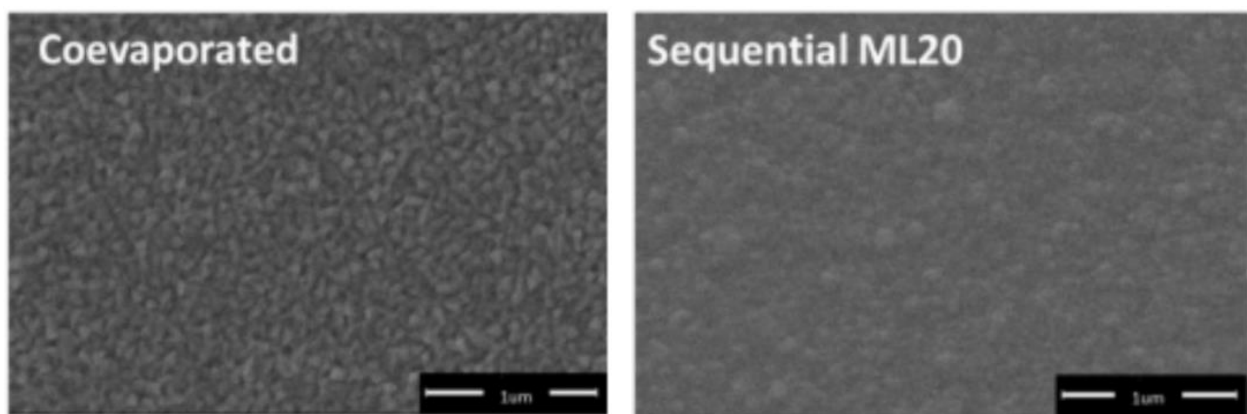
Inoltre, l'analisi di Hall ha evidenziato una maggiore densità di drogaggio nei film, realizzati mediante deposizione ML, caratterizzati da una grana più fine rispetto a quella rilevata per gli altri campione analizzati (Figura 6a). Questo fenomeno può essere attribuito alla maggiore superficie specifica dei grani, che facilita la formazione di difetti intrinseci, come le vacanze di iodio. Tali difetti sono responsabili dell'aumento della concentrazione di portatori di carica intrinseci nel materiale, determinando un'elevata densità di drogaggio e conseguentemente un abbassamento del livello di Fermi del materiale.

L'ottimizzazione della deposizione sequenziale ha permesso di identificare le configurazioni DL e ML20 come le più promettenti: la prima garantisce proprietà optoelettroniche superiori, mentre la seconda offre una migliore uniformità della fase cristallina rispetto alle altre configurazioni testate.

## 7.2 Ottimizzazione della deposizione per co-evaporazione

Per ottimizzare la deposizione per co-evaporazione, sono stati studiati e regolati i principali parametri di processo della tecnica di evaporazione termica, tra cui la temperatura delle sorgenti, il tasso di evaporazione, la pressione della camera di deposizione e il tempo di esposizione del substrato. Un film sottile di SnPVK è stato realizzato mediante co-evaporazione simultanea dei due precursori, Csl e SnI<sub>2</sub>, senza praticare alcun post-trattamento termico.

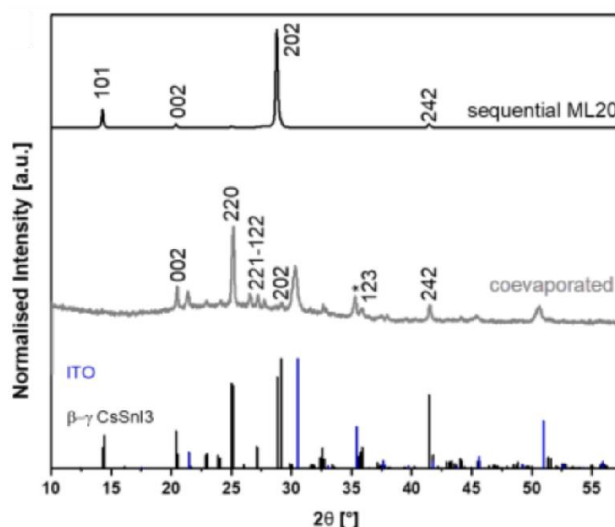
Le analisi SEM hanno evidenziato che, rispetto ai film ottenuti con deposizione sequenziale, i campioni co-evaporati presentano una cristallinità inferiore, con grani di dimensioni ridotte e una crescita meno orientata. I domini cristallini risultano più evidenti, ma con una disposizione disomogenea e con spaziature maggiori tra i grani, suggerendo una nucleazione meno controllata.



(a) (b)

- viii. Figura 7 – Confronto della morfologia dei film sottili di SnPVK depositati su substrati di vetro/ITO, acquisita mediante SEM: (a) campione ottenuto per co-evaporazione, (b) campione ottenuto per deposizione sequenziale.

Le analisi XRD hanno confermato questi risultati, rivelando segnali meno intensi e un'assenza di una chiara direzione di crescita preferenziale, a differenza di quanto osservato nei film ottenuti per deposizione sequenziale. Questo indica una cristallizzazione meno efficace, probabilmente dovuta alla difficoltà nel mantenere un controllo preciso del tasso di evaporazione reciproca dei precursori, essenziale per garantire la stechiometria desiderata nel materiale finale.



- ix. Figura 8 – Confronto dei diffrattogrammi XRD di film sottili di SnPVK depositati su substrati di vetro/ITO tramite co-evaporazione e deposizione sequenziale.

Di conseguenza, la deposizione per co-evaporazione si è dimostrata meno efficace nel garantire una formazione controllata della fase perovskitica. La necessità di una regolazione continua del tasso di evaporazione dei precursori ha reso il processo meno riproducibile rispetto alla deposizione sequenziale, che ha confermato la sua superiorità in termini di controllo della crescita e omogeneità del materiale depositato.

### 7.3 Analisi della variazione del componente reticolare A

A causa della qualità non ottimale dei film ottenuti mediante co-evaporazione, la variazione del componente reticolare A (alogenuri di metilammonio, formamidinio e cesio) non è stata esplorata ulteriormente. Le risorse sono state riallocate al perfezionamento della deposizione sequenziale, considerata più promettente per la realizzazione di dispositivi fotovoltaici performanti.

### 7.4 Produzione e caratterizzazione di dispositivi fotovoltaici

Sono stati prodotti dispositivi fotovoltaici prototipali integrando i film di SnPVK, realizzati con le diverse modalità di deposizione investigate, in celle solari a struttura invertita con configurazione ITO/PEDOT:PSS/SnPVK/C60/BCP/Ag. Il processo di fabbricazione ha seguito

una sequenza standard, comprendente la pulizia dei substrati, la deposizione stratificata dei materiali funzionali e l'evaporazione termica degli elettrodi metallici.

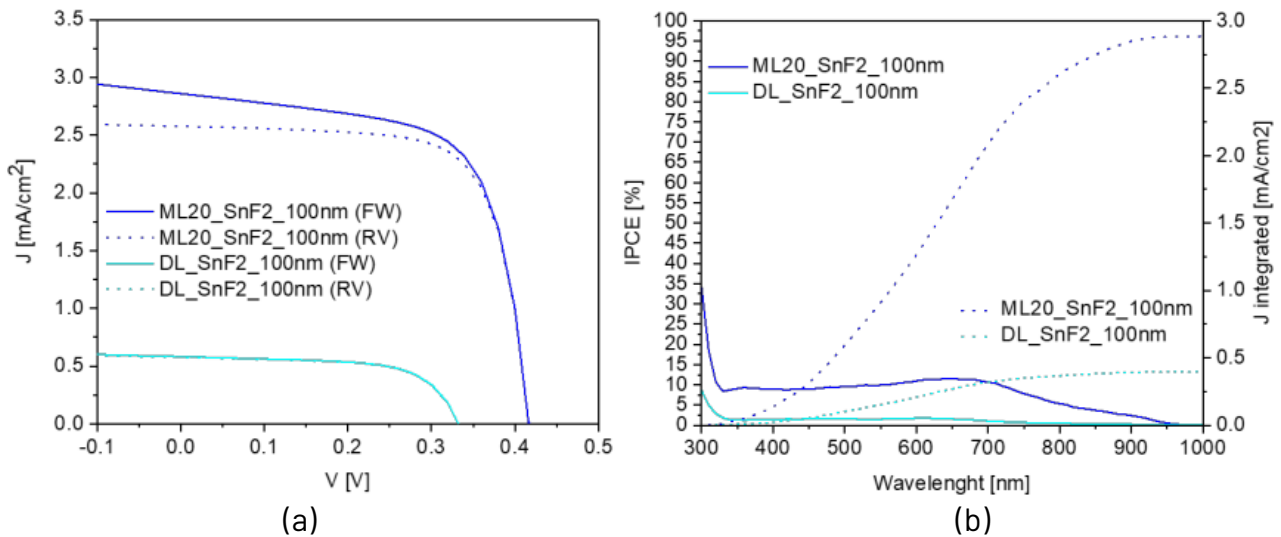
L'attività di caratterizzazione elettrica e ottica dei dispositivi fotovoltaici è stata condotta impiegando un sistema di misura standard, conforme alle procedure adottate per la valutazione delle prestazioni delle celle solari. Le curve JV (corrente-tensione) sono state acquisite sia in scansione forward (FW) che reverse (RV), per identificare eventuali fenomeni di isteresi e valutare l'efficienza di conversione della potenza (PCE) nei dispositivi realizzati con deposizione DL e ML20.

Per garantire condizioni di misura riproducibili e minimizzare gli effetti della degradazione, i dispositivi sono stati conservati per una settimana in atmosfera inerte all'interno di una glove box prima della caratterizzazione. L'analisi delle curve JV ha permesso di determinare parametri chiave quali tensione a circuito aperto ( $V_{oc}$ ), densità di corrente di corto circuito ( $J_{sc}$ ), fattore di riempimento (FF) ed efficienza di conversione della potenza (PCE), evidenziando differenze di prestazioni tra le due configurazioni di deposizione.

Contestualmente, è stata eseguita l'analisi IPCE (Incident Photon-to-Current Efficiency) per determinare la capacità di conversione fotoelettrica in funzione della lunghezza d'onda della luce incidente. Dalla curva di densità di corrente integrata, ottenuta integrando lo spettro IPCE con lo spettro solare AM1.5G, è stato possibile verificare la coerenza dei valori di  $J_{sc}$  ottenuti dalla misura JV.

I dispositivi realizzati, indipendentemente dal metodo di deposizione dello strato attivo (ML o DL), hanno inizialmente mostrato un comportamento non fotovoltaico, attribuito all'elevata densità di drogaggio registrata nell'analisi a effetto Hall. Per migliorare le proprietà elettroniche del materiale, è stato introdotto l'additivo SnF<sub>2</sub>, noto per la sua capacità di passivare i difetti riducendo la densità di drogaggio.

L'aggiunta di SnF<sub>2</sub> al 15% ha ridotto la densità di drogaggio di un ordine di grandezza, consentendo di ottenere dispositivi con comportamento da diodo. Tuttavia, la fotocorrente generata risultava trascurabile nel caso di dispositivi con uno strato attivo di 300 nm. Riducendo progressivamente lo spessore del film di SnPVK fino a 100 nm, è stata registrata una fotocorrente e una tensione a circuito aperto (Figura 9a). In particolare, la risposta IPCE ha evidenziato una maggiore efficienza per i dispositivi ML20 rispetto ai DL (Figura 9b), suggerendo che la morfologia del film e la distribuzione dei difetti giocano un ruolo chiave nella prestazione finale della cella.



- x. Figura 9 - Caratteristiche optoelettroniche dei dispositivi fotovoltaici realizzati impiegando i metodi di deposizione selezionati: (a) Curve JV in configurazione forward (FW) e reverse (RV), e (b) Efficienza quantica di fotocorrente (IPCE) e densità di corrente integrata.

Le misure di efficienza di conversione della potenza (Figura 9a e Tabella 2) hanno mostrato valori inferiori rispetto al target previsto (>8%), a causa della significativa riduzione dello spessore del film attivo necessaria per garantire il corretto funzionamento dei dispositivi. Inoltre, la maggiore efficienza dei dispositivi ML20 rispetto ai DL suggerisce che la presenza di precursore non reagito alle interfacce possa limitare l'efficace raccolta delle cariche da parte del circuito esterno. Pertanto, sono necessari ulteriori studi per ottimizzare sia lo spessore degli strati di precursore in prossimità delle interfacce sia la percentuale di SnF<sub>2</sub> o di altri additivi equivalenti. Questi risultati costituiranno la base per future ottimizzazioni volte a migliorare l'efficienza complessiva del dispositivo.

- xi. Tabella 2 - Parametri caratteristici derivati dalle curve JV dei dispositivi fotovoltaici realizzati utilizzando i metodi di deposizione selezionati.

Campione Misura	Voc [V]	Jsc [mA/cm <sup>2</sup> ]	Vmp [V]	Jmp [mA/cm <sup>2</sup> ]	FF	PCE %
ML20 FW	0.45	2.87	0.36	2.38	0.66	0.86
ML20 RV	0.45	2.57	0.37	2.24	0.71	0.83
DL FW	0.36	0.57	0.28	0.48	0.63	0.13
DL RV	0.36	0.57	0.28	0.48	0.63	0.13

## 7.5 Conclusioni

L'attività di ricerca ha individuato la deposizione sequenziale come la metodologia più promettente per la produzione di film di SnPVK di alta qualità. Le misure di efficienza di conversione della potenza hanno evidenziato valori inferiori rispetto al target iniziale (>8%), principalmente a causa della necessaria riduzione dello spessore dei film di SnPVK per

garantire il corretto funzionamento fotovoltaico. Tuttavia, le conoscenze acquisite rappresentano una base solida per future implementazioni su scala industriale, consolidando la strategia di deposizione, emersa come più promettente, per garantire un miglioramento significativo delle prestazioni dei dispositivi fotovoltaici realizzati.

## 8 Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte

Nella linea di attività LA 1.16, come preventivato, **non sono state impiegate consulenze esterne**. La gestione delle attività di ricerca è stata interamente affidata alle risorse e competenze interne, assicurando il controllo diretto e l'autonomia nello sviluppo degli obiettivi previsti.

## 9 Pubblicazioni scientifiche

Sebbene i risultati ottenuti siano soddisfacenti, sono necessari ulteriori perfezionamenti per garantirne ripetibilità, robustezza e rilevanza scientifica, tali da consentirne la pubblicazione.

## 10 Eventi di disseminazione

Durante l'attività di ricerca, **i risultati emersi sono stati presentati nei seguenti eventi di disseminazione:**

2. **CONGRESSO AERC 2024** (LEEDS) - The central role of colloids to explain the crystallization dynamics of halide perovskites: a rheological study;