

# Ricerca di Sistema elettrico



## Scale up della tecnologia di realizzazione di celle tandem perovskite/silicio (LA1.28)

M. F. Caso, L. Serenelli, E. Magliano, E. Bobeico, M. Della Noce, L. Lancellotti, I. Usatii, A. Citarella, A. Romano, G. De Filippo, L. Martini, F. Menchini, E. Santoro, P. Scognamiglio, F. Matteocci, A. Di Carlo, M. Tucci, L. V. Mercaldo, P. Delli Veneri

## SCALE UP DELLA TECNOLOGIA DI REALIZZAZIONE DI CELLE TANDEM PEROVSKITE/SILICIO (LA1.28)

M. F. Caso<sup>1</sup>, L. Serenelli<sup>1</sup>, E. Magliano<sup>2</sup>, E. Bobeico<sup>1</sup>, M. Della Noce<sup>1</sup>, L. Lancellotti<sup>1</sup>, I. Usatii<sup>1</sup>, A. Citarella<sup>1</sup>, A. Romano<sup>1</sup>, G. De Filippo<sup>1</sup>, L. Martini<sup>1</sup>, F. Menchini<sup>1</sup>, E. Santoro<sup>1</sup>, P. Scognamiglio<sup>1</sup>, F. Matteocci<sup>2</sup>, A. Di Carlo<sup>2</sup>, M. Tucci<sup>1</sup>, L. V. Mercaldo<sup>1</sup>, P. Delli Veneri<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ENEA – TERIN SPV

<sup>2</sup>Università degli studi di Tor Vergata- Dipartimento di Ingegneria Elettronica

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: LA1.28

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	7.1 Celle tandem perovskite/silicio connesse meccanicamente .....	11
7.1.1	7.1.1 Miglioramento delle prestazioni delle celle tandem su area di 1 cm <sup>2</sup> .....	11
7.1.2	7.1.2 Test di scalabilità .....	14
7.2	7.2 Celle tandem monolitiche perovskite/silicio .....	16
7.2.1	7.2.1 Sviluppo di celle tandem perovskite/Si su piccola area .....	16
7.2.2	7.2.2 Scale-up di celle tandem monolitiche perovskite/Si .....	18
8	Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte.....	22
9	Pubblicazioni scientifiche.....	23
10	Eventi di disseminazione .....	24

## Indice delle figure

- Figura 1 – (a) Sezione trasversale SEM dei dispositivi mesoscopici e planari. (b) Caratteristiche corrente-densità di tensione (J-V) delle celle ST-PSC rappresentative, misurate in condizioni di illuminazione AM 1.5G 1 Sun, in direzione di scansione diretta (da 0 V a VOC) e inversa (da VOC a 0 V), utilizzando architetture meso e planari e passivazione con PEABr. (c) Efficienza quantica esterna (EQE) delle ST-PSC per le architetture meso e planari. .... 12
- Figura 2. a) Schema della cella superiore in perovskite e della cella inferiore in silicio con le rispettive dimensioni delle aree attive. Il layout della cella è stato progettato per minimizzare le perdite resistive nel trasporto laterale sui TCO anteriore e posteriore. L'area attiva (1.05 cm<sup>2</sup>) è delimitata dalla sovrapposizione dei TCO inferiore e superiore b) Schema dell'allineamento delle sub-celle. c) Schema dell'accoppiamento meccanico della cella tandem. I busbar in argento, serigrafati vicino all'area attiva, migliorano la raccolta di carica. Il sistema di contatto meccanico utilizza un connettore multi-pin per la misura a quattro fili, massimizzando il FF. La cella in silicio a eterogiunzione è posizionata su un blocco d'argento rivestito in oro, con aspirazione a vuoto e termoregolazione a 25°C. ....13
- Figura 3. a) Caratteristiche J-V in scansione diretta (FW – da 0 V a VOC) e inversa (RV – da VOC a 0 V) della miglior cella tandem realizzata con PSC planari. Nell'inserito è mostrata l'efficienza (PCE) nel tempo al punto di massima potenza. B) EQE della cella tandem e delle due componenti, insieme alla curva che rappresenta 1-R. ....13
- Figura 4. Schema di concetto per la griglia metallica nel vetro con FTO. .... 14
- Figura 5. Griglia di raccolta della corrente con finger in carbonio serigrafato su FTO inciso. (a) Vetro/FTO inciso al laser; (b) finger in carbonio serigrafato; (c) motivo inciso su FTO; (d-e) finger in carbonio serigrafate allineate sull'FTO inciso (d: lato FTO, e: lato vetro); (f) risultati della misura con profilometro. ....15
- Figura 6. (a) Schema della cella in perovskite semitrasparente utilizzata per testare il nuovo assorbitore in perovskite realizzato col metodo idrido (evaporazione componente inorganica + spin-coating parte organica). Sono state realizzate anche celle opache ottenute col contatto BCP/Cu al posto dell'ITO. (b).....16
- Figura 7. (a) Architettura di cella solare SHJ utilizzata come cella bottom di una cella tandem perovskite/Si monolitica. I film sottili di silicio, passivanti e trasportatori di carica, sono depositati mediante tecnica PECVD. (b) Architettura di cella tandem monolitica realizzata utilizzando 20 nm di ITO come strato ricombinante per le cariche provenienti dalle due celle componenti (elettroni per la cella bottom e lacune per la top). .... 17
- Figura 8. (a) Curva JV della miglior cella monolitica realizzata (le scansioni sono state eseguite in modalità reverse e forward). Nell'inserito è mostrato l'inseguimento del punto di massima potenza (MPPT). (b) Efficienza quantica esterna della stessa cella tandem. .... 17
- Figura 9. (a) Schema della cella in perovskite a singola giunzione semitrasparente di tipo n-i-p utilizzata come componente frontale della cella tandem, Tutti gli strati della cella in perovskite sono realizzati mediante processi di spin-coating che sono stati messi a punto inizialmente su piccola area e poi scalati sull'area di circa 20 cm<sup>2</sup>; (b) schema della cella in silicio a eterogiunzione (SHJ) realizzata come componente posteriore della cella tandem. L'architettura della cella è definita a partire dal progetto complessivo della cella tandem e presenta lo strato emettitore sulla parte frontale. Sono stati utilizzati wafer di tipo n con

superficie flat per assicurare la perfetta compatibilità con i processi da soluzione necessari alla fabbricazione della componente frontale. ....	18
Figura 10. Celle solari realizzate su area circa 20 cm <sup>2</sup> con le nuove griglie metalliche. ....	19
Figura 11. Schema della cella tandem monolitica perovskite/silicio realizzate su area 20,25 cm <sup>2</sup> . ....	20
Figura 12. Confronto delle EQE delle celle tandem perovskite/silicio prima (curve rosse) e dopo (curve blu) la deposizione dello strato antiriflesso. ....	20

## Indice delle tabelle

Tabella 1 - Parametri fotovoltaici della cella tandem ricavati dalla curva JV di figura 8(a).....	17
Tabella 2 - Parametri fotovoltaici delle celle a singola giunzione ricavate a partire dalle curve JV e EQE delle celle. In particolare il valore della corrente è stato valutato a partire dalla EQE per avere una minore influenza sull'area effettivamente.....	19

## 1 Risultati attesi

Realizzazione di celle tandem perovskite/silicio in configurazione monolitica e con connessione meccanica delle celle componenti. Si prevede di ottenere dispositivi tandem con efficienza massima maggiore del 30% su area dell'ordine del  $\text{cm}^2$ .

Progettazione e realizzazione dello scale-up della tecnologia tandem perovskite/silicio per valutare le problematiche e definire i materiali, i processi e le tipologie di dispositivo idonei all'obiettivo. Realizzazione di prototipi di cella tandem perovskite/silicio su area di almeno  $20 \text{ cm}^2$ , con efficienza massima maggiore rispetto a quella della cella a singola giunzione in silicio con analoga geometria. Confronto dei fattori di ombreggiamento e resistenza imposti dalle griglie di raccolta incassate nei supporti trasparenti, con i fattori di ombreggiamento e le resistenze di griglia che si ottengono sulle celle in silicio ad eterogiunzione con tecniche convenzionali di screen printing. Valutazione delle prestazioni dei dispositivi realizzati, confronto con le prestazioni misurate sui dispositivi di piccola area al fine di definire un possibile percorso di trasferimento tecnologico all'industria dei materiali/processi/dispositivi sviluppati.

## 2 Risultati ottenuti

L'attività della LA1.28 ha consentito di ottenere i seguenti risultati:

- Sono state realizzate celle tandem perovskite/Si in configurazione monolitica e con connessione meccanica di piccola area,  $1 \text{ cm}^2$ , con efficienza massima pari al 31% nel caso di celle tandem con connessione meccanica.
- Sono state realizzate celle tandem monolitiche perovskite/Si con efficienza pari al 25,3%.
- Sono state studiate le problematiche relative allo scale-up della tecnologia utilizzando i processi/materiali disponibili all'interno del progetto
- Sono stati realizzati prototipi di celle tandem monolitiche perovskite/Si su area  $>20 \text{ cm}^2$  con efficienza maggiore di quella misurata sulla cella bottom in silicio di analoga geometria e struttura.

### 3 Prodotti attesi

- Report dal titolo "Scale up della tecnologia di realizzazione di celle tandem perovskite/silicio"
- Scale up della tecnologia di realizzazione di celle tandem perovskite/silicio: realizzazione di prototipi di cella tandem su area di almeno 20 cm<sup>2</sup>

## 4 Prodotti sviluppati

- Il presente Report dal titolo "Scale up della tecnologia di realizzazione di celle tandem perovskite/silicio" - RdS\_PTR22-24\_PR1.1\_LA1.28\_418
- Prototipi di cella tandem monolitica perovskite/silicio su area di 20.25 cm<sup>2</sup>.

## 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

L'attività ha riguardato lo sviluppo di celle solari tandem perovskite/silicio, dove la componente in silicio è una eterogiunzione di Si. Le celle tandem sono state realizzate con connessione meccanica in serie tra i singoli dispositivi e crescendo direttamente la componente frontale in perovskite su quella in Si (cella tandem monolitica).

Migliorando le prestazioni della cella frontale in perovskite di tipo n-i-p, grazie all'utilizzo di un ETL planare, è stata ottenuta un'efficienza massima per celle tandem con connessione meccanica di circa il 31% (area 1 cm<sup>2</sup>) che migliora il risultato ottenuto in precedenza (28,4%).

Le celle tandem monolitiche realizzate con wafer di c-Si di tipo p e cella in perovskite p-i-n hanno evidenziato un'efficienza massima pari a 25,3% (efficienza ottenuta in precedenza circa 23%).

Sono, poi, stati realizzati prototipi di celle tandem di area 20,25cm<sup>2</sup>, ottenendo efficienze maggiori rispetto a quelle della cella bottom in Si di analoga dimensione e struttura.

## 7 Dettaglio delle attività svolte

Le attività sperimentali sono state condotte considerando i due possibili schemi di collegamento per la realizzazione delle celle tandem perovskite/silicio: il primo dove la cella frontale è connessa meccanicamente a quella posteriore e la connessione monolitica dove la cella frontale è cresciuta direttamente sulla cella posteriore. Il lavoro ha avuto l'obiettivo di migliorare le prestazioni dei dispositivi tandem di piccola area rispetto a quanto ottenuto in precedenza ed è stato svolto in stretta collaborazione con l'Università di Tor Vergata. Nell'ultima fase di sono affrontate le problematiche dello scale-up dei dispositivi tandem per i due differenti approcci di collegamento.

### 7.1 7.1 Celle tandem perovskite/silicio connesse meccanicamente

#### 7.1.1 Miglioramento delle prestazioni delle celle tandem su area di 1 cm<sup>2</sup>

Le attività svolte nella prima parte del progetto erano state in parte focalizzate sull'ottimizzazione della cella top in perovskite (PSC) a doppio catione  $\text{Cs}_{0.17}(\text{FA}_{0.83})\text{Pb}(\text{I}_{0.75}\text{Br}_{0.25})_3$ , avente  $E_g$  di 1.66 eV, con difetti passivati da PEABr [1]. Inoltre, il drogaggio del PTAA e l'utilizzo di uno strato sottile di  $\text{VO}_x$  tra il PTAA e il TCO, avevano permesso l'incremento di Fill Factor (FF) e tensione di circuito aperto ( $V_{oc}$ ) delle celle tandem. Tutti questi miglioramenti avevano condotto ad una efficienza massima pari a 28.44% della cella tandem con una eterogiunzione in silicio (SHJ) come cella bottom.

Per migliorare ulteriormente l'efficienza delle celle top in questa LA si è agito sull'interfaccia tra lo strato trasportatore di elettroni (ETL) e la perovskite. Uno degli aspetti critici riguarda la percolazione della soluzione di perovskite nella struttura mesoporosa del  $\text{TiO}_2$  usato come ETL per raccogliere efficacemente gli elettroni. Dunque, è stata valutata la possibilità di sostituire l'attuale ETL, ovvero lo strato mesoporoso di  $\text{TiO}_2$ , con un film planare di ossido di stagno  $\text{SnO}_2$ . La crescita dello strato di perovskite è stata, così, studiata sia su ETL di tipo mesoporoso che planari. In particolare, a partire da uno strato di  $\text{TiO}_2$  compatto (c- $\text{TiO}_2$ ), sono state confrontate le prestazioni di dispositivi realizzati con uno strato di  $\text{TiO}_2$  mesoporoso (m- $\text{TiO}_2$ ) o con un film di  $\text{SnO}_2$ , entrambi depositati tramite spin coating [2-5]. L' $\text{SnO}_2$  viene depositato a basse temperature, al contrario del m- $\text{TiO}_2$ , e potrebbe garantire una migliore azione di blocco delle lacune grazie a un livello massimo della banda di valenza più profondo (-8.26 eV) rispetto a quello del m- $\text{TiO}_2$  (-7.46 eV)[6].

Sono state realizzate e caratterizzate celle in perovskite semitrasparenti con . L'utilità del tipo Glass/FTO/ETL/perovskite/PEABr/PTAA/ITO. È stata condotta una caratterizzazione strutturale del film assorbitore in perovskite: l'analisi SEM (Figura 1a) ha evidenziato uno spessore medio di  $469 \pm 10$  nm per la perovskite su m- $\text{TiO}_2$  e  $422 \pm 16$  nm su  $\text{SnO}_2$ , mentre l'indice di cristallinità calcolato dai diffrattogrammi XRD risulta migliore per la perovskite su  $\text{SnO}_2$  (40.5%), rispetto al valore valutato su m- $\text{TiO}_2$  (37.8%). La figura 1b mostra il confronto tra le curve J-V misurate sulla cella con ETL mesoporoso e planare: con ETL planare si è ottenuta una migliore  $V_{oc}$  (1.22 V) e una leggera riduzione di  $J_{sc}$ , attribuita al minore spessore della perovskite, come confermato dagli spettri EQE (Figura 1c).

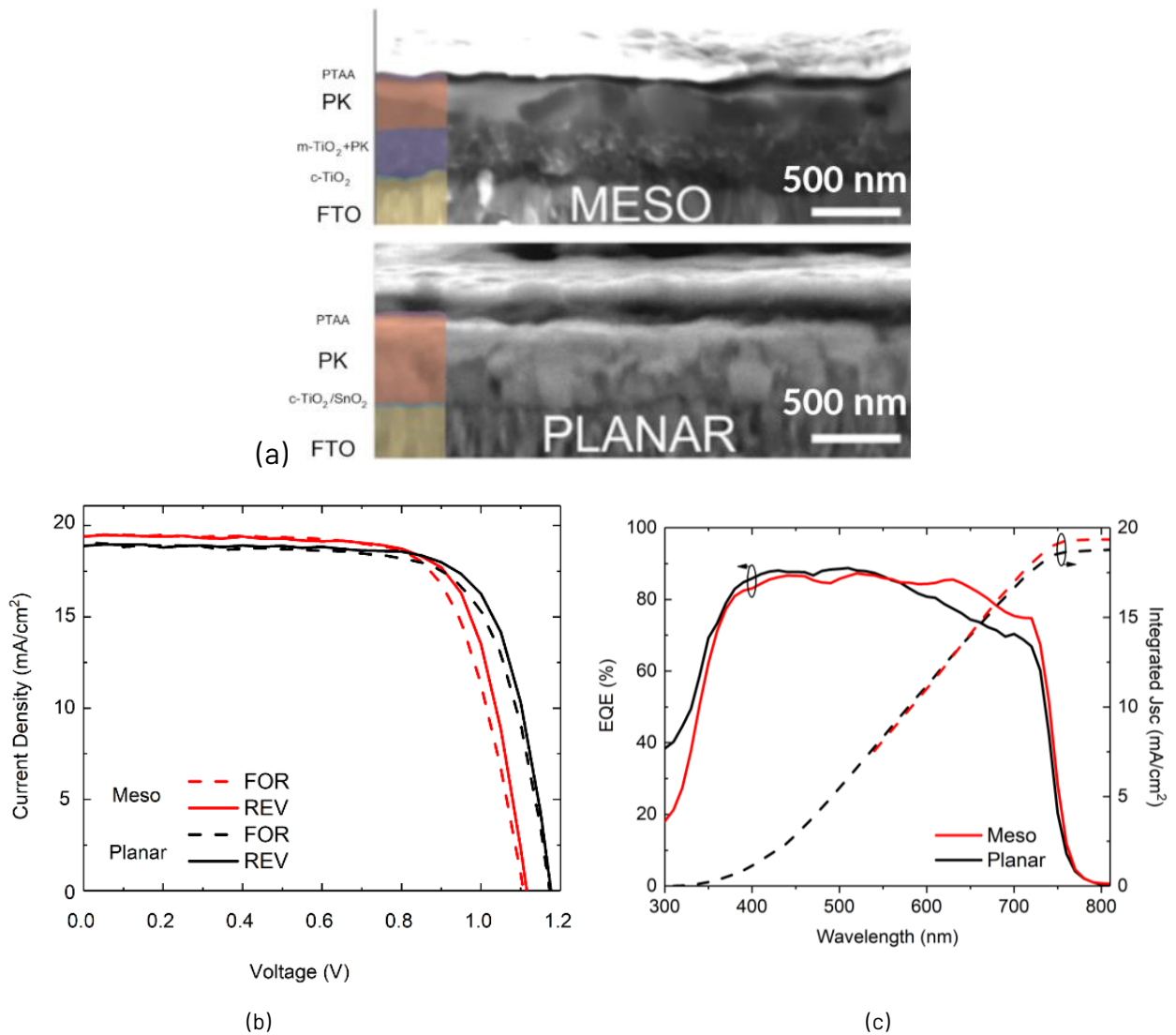


Figura 1 – (a) Sezione trasversale SEM dei dispositivi mesoscopici e planari. (b) Caratteristiche corrente-densità di tensione (J-V) delle celle ST-PSC rappresentative, misurate in condizioni di illuminazione AM 1.5G 1 Sun, in direzione di scansione diretta (da 0 V a VOC) e inversa (da VOC a 0 V), utilizzando architetture meso e planari e passivazione con PEABr. (c) Efficienza quantica esterna (EQE) delle ST-PSC per le architetture meso e planari.

A seguito del processo di ottimizzazione delle celle in perovskite, sono stati realizzati dispositivi tandem, connettendo meccanicamente la cella in perovskite con la componente posteriore in Si secondo lo schema di figura 2. Le celle solari a eterogiunzione di Si sono state ricavate da celle di 240 cm<sup>2</sup>, tagliate in strisce da 0.6×1.75 cm<sup>2</sup>. Le V<sub>OC</sub> delle celle bottom così ottenute variano tra 690 e 715 mV, con picco intorno a 705-710 mV. Questi valori risultano inferiori rispetto alla cella intera (735 mV) ma coerenti con il taglio da wafer più grande [7].

Gli sviluppi nei materiali e nel layout delle celle in perovskite planare descritti (Glass/FTO/c-TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>/perovskite/PEABr/PTAA/VO<sub>x</sub>/ITO) hanno determinato un miglioramento nelle prestazioni delle celle tandem: è stata valutata un'efficienza di circa il 31% con V<sub>OC</sub> di 1.94 V e FF pari a 81.2% (Figura 3a), superando così il valore di efficienza misurato per la tandem con ETL mesoporoso (28.44%) [1] e ottenendo uno dei target quantitativi individuati per la LA.

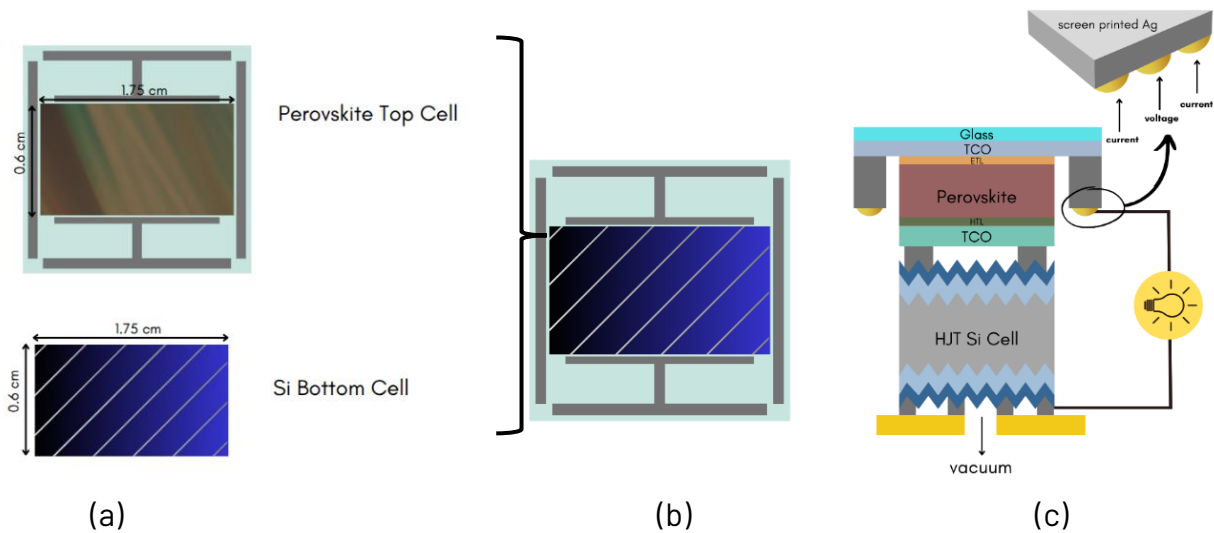


Figura 2. a) Schema della cella superiore in perovskite e della cella inferiore in silicio con le rispettive dimensioni delle aree attive. Il layout della cella è stato progettato per minimizzare le perdite resistive nel trasporto laterale sui TCO anteriore e posteriore. L'area attiva ( $1.05 \text{ cm}^2$ ) è delimitata dalla sovrapposizione dei TCO inferiore e superiore b) Schema dell'allineamento delle sub-celle. c) Schema dell'accoppiamento meccanico della cella tandem. I busbar in argento, serigrafati vicino all'area attiva, migliorano la raccolta di carica. Il sistema di contatto meccanico utilizza un connettore multi-pin per la misura a quattro fili, massimizzando il FF. La cella in silicio a eterogiunzione è posizionata su un blocco d'argento rivestito in oro, con aspirazione a vuoto e termoregolazione a  $25^\circ\text{C}$ .

L'analisi statistica su 6 celle tandem per configurazione (non mostrata qui per motivi di spazio) mostra efficienze medie del 28.32% per PSC planari e 27.25% per PSC mesoscopiche, confermando il rapporto del risultato per i dispositivi migliori di entrambe le architetture. Il miglioramento della PSC planare è dovuto sia all'incremento di  $V_{oc}$  ( $>1.2 \text{ V}$  in alcuni casi) che alla maggiore  $J_{sc}$  ( $19.67 \text{ mA/cm}^2$  contro  $18.9 \text{ mA/cm}^2$  nella PSC mesoscopica), ottenuta grazie alla minore riflettanza dello strato di  $\text{SnO}_2$ , che migliora l'accoppiamento ottico con la cella in silicio.

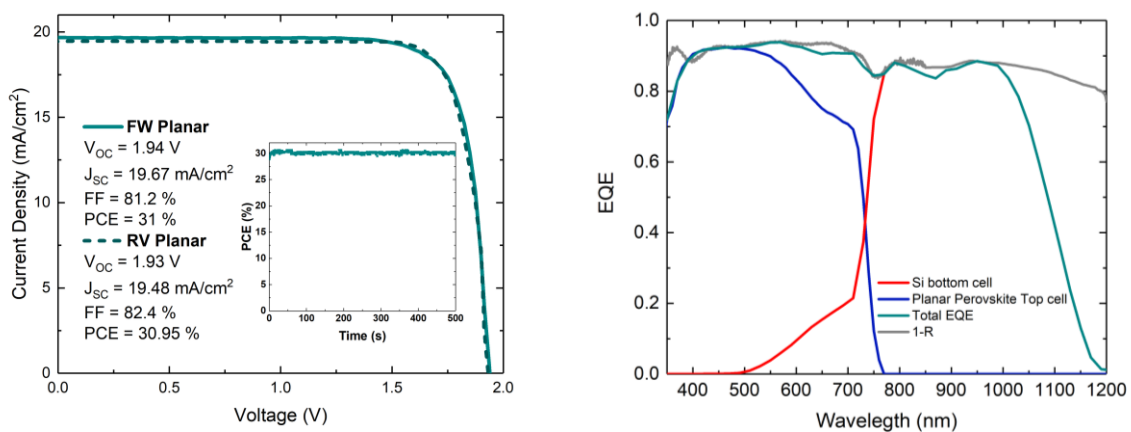


Figura 3. a) Caratteristiche J-V in scansione diretta (FW - da  $0 \text{ V}$  a  $V_{oc}$ ) e inversa (RV - da  $V_{oc}$  a  $0 \text{ V}$ ) della miglior cella tandem realizzata con PSC planari. Nell'inserto è mostrata l'efficienza (PCE) nel tempo al punto di massima potenza. B) EQE della cella tandem e delle due componenti, insieme alla curva che rappresenta 1-R.

### 7.1.2 Test di scalabilità

La scalabilità su larga area delle celle tandem perovskite/Si con connessione meccanica richiede lo sviluppo di soluzioni tecnologiche per mantenere l'elevata efficienza ottenuta su  $1.05 \text{ cm}^2$ . Uno dei principali ostacoli è la limitata conducibilità laterale dell'ossido trasparente conduttivo (TCO) nei substrati in vetro ricoperti da FTO su cui le celle frontali in perovskite sono fabbricate, che può penalizzare il Fill Factor su grandi aree. Per superare questo problema, si deve prevedere l'integrazione di griglie metalliche nel vetro, migliorando il trasporto della corrente senza compromettere la trasparenza ottica (Figura 4).

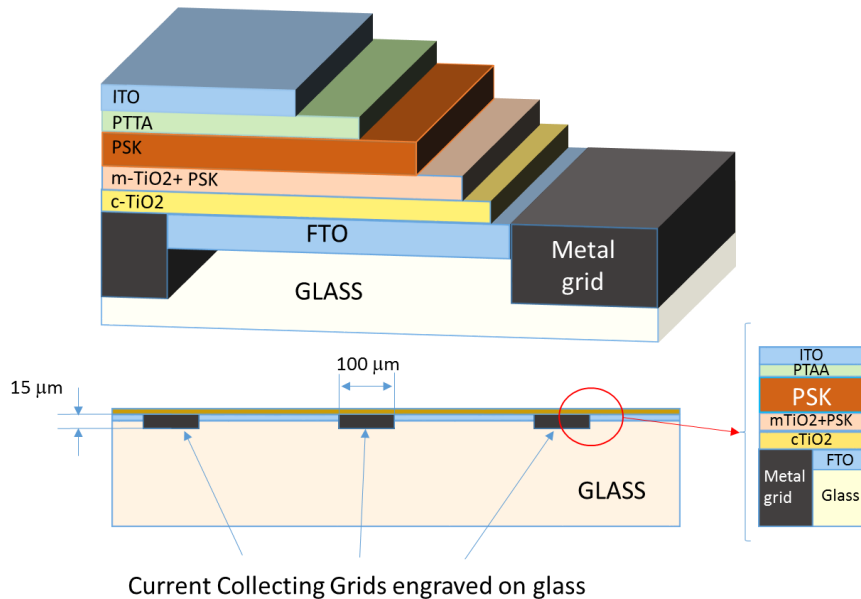


Figura 4. Schema di concetto per la griglia metallica nel vetro con FTO.

Questo processo prevede l'incisione laser del vetro con FTO per creare scanalature, seguita dalla deposizione di griglie metalliche tramite varie tecniche (blade-coating, serigrafia, inkjet, dispensing), anche se la serigrafia risulta al momento quella di maggiore attrattiva. L'incisione laser crea scanalature profonde 10-15 μm e larghe 70-100 μm, riempibili con il metallo serigrafato. I substrati utilizzati hanno spessori tipici di 700 nm per l'FTO e 2.2 mm per il vetro. Uno studio preliminare (Figura 5) ha dimostrato la fattibilità del processo con pasta di carbonio serigrafata, con finger larghi 1 mm e connessioni sulle incisioni laser da 500-600 μm. Le misure con profilometro hanno confermato la profondità dell'incisione (15 μm) e lo spessore del finger in carbonio quando stampato su vetro piano (7-8 μm). La rugosità della griglia può essere ridotta scegliendo opportunamente la pasta serigrafica per questa applicazione e migliorando il design della serigrafia, oltre che tramite processi di levigatura e lucidatura.

Nella scelta della pasta bisogna tenere conto che (1) deve essere a base di argento per garantire alta conducibilità e, dopo il trattamento termico, formare un blocco simile al metallo compatto, (2) deve aderire bene al vetro e avere basso stress termico per evitare fratture dovute alle variazioni di temperatura e (3) deve essere facilmente stampabile per realizzare linee ad alta risoluzione e ridurre l'ombreggiamento della griglia.

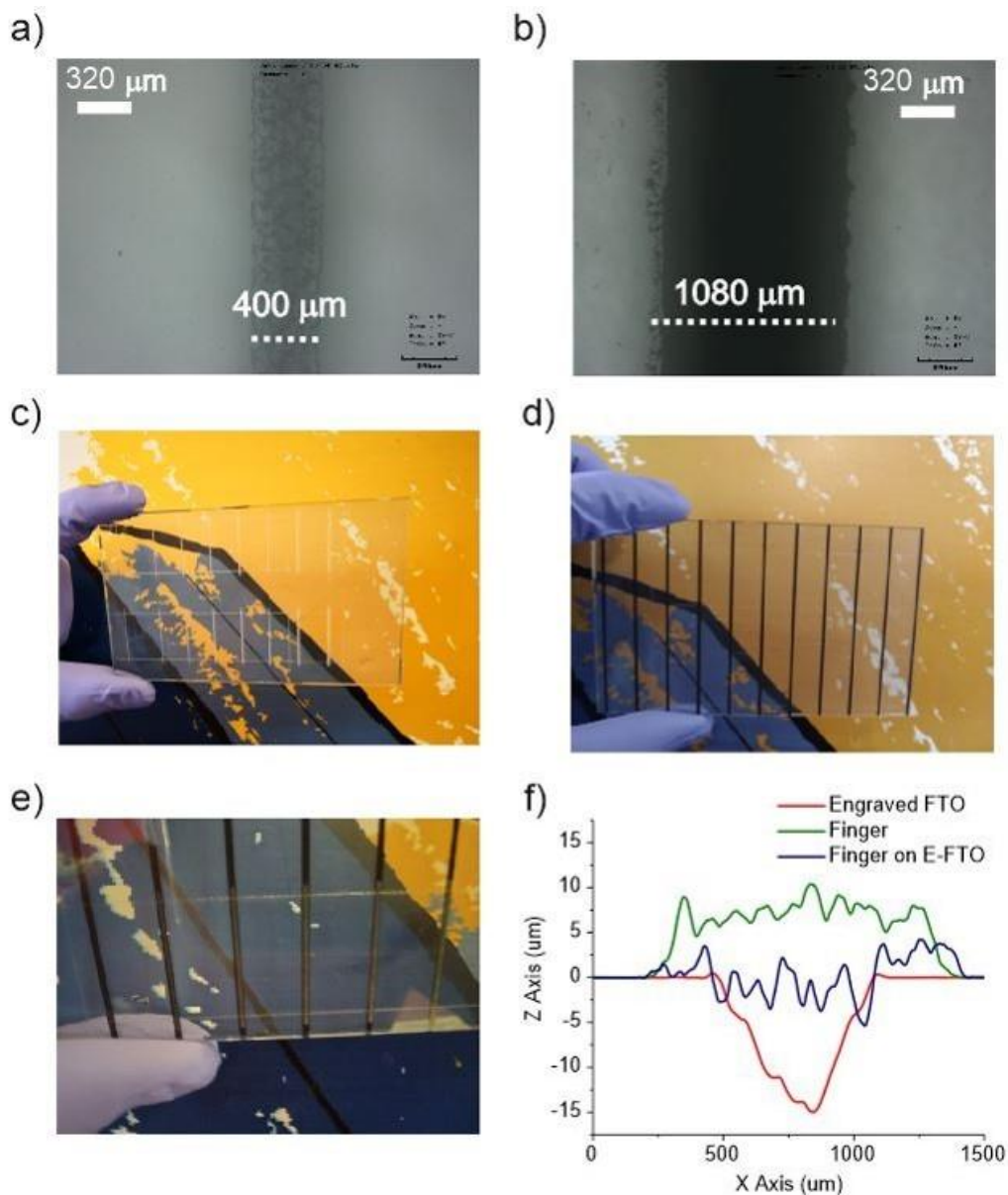


Figura 5. Griglia di raccolta della corrente con finger in carbonio serigrafato su FTO inciso. (a) Vetro/FTO inciso al laser; (b) finger in carbonio serigrafato; (c) motivo inciso su FTO; (d-e) finger in carbonio serigrafate allineate sull'FTO inciso (d: lato FTO, e: lato vetro); (f) risultati della misura con profilometro.

È stato individuato un prodotto caratterizzato da una resistività di  $3.4 \mu\Omega \cdot \text{cm}$  dopo annealing a  $600^\circ\text{C}$  e con tutte le caratteristiche richieste. È stata progettata quindi una griglia per celle  $7 \times 7 \text{ cm}^2$  che prevede finger larghi  $70 \mu\text{m}$ , profondi  $15 \mu\text{m}$  e distanziati di  $4.2 \text{ mm}$ , con un ombreggiamento ridotto all'1.6% su area attiva. Questo approccio dovrebbe consentire di scalare le celle fino a wafer da 6 pollici, senza significative perdite ohmiche nel TCO frontale e con perdite ottiche contenute. Il TCO posteriore non necessita di metallizzazione poiché funge da strato di ricombinazione nella configurazione tandem a due terminali, sfruttando la griglia della cella in silicio.

In figura 5 sono riportate alcune fasi dell'attività svolta per ottenere gli scavi sul TCO, realizzando poi le griglie metalliche. Sulle griglie così ottenute, su area  $7 \times 7 \text{ cm}^2$ , sono stati effettuati diversi test di realizzazione di celle in perovskite le cui prestazioni sono apparse limitate dalla presenza di shunt la cui origine non è chiara. Questo ha limitato la possibilità di effettuare lo scale-up delle celle tandem con connessione meccanica.

## 7.2 Celle tandem monolitiche perovskite/silicio

### 7.2.1 Sviluppo di celle tandem perovskite/Si su piccola area

Una prima fase delle attività ha riguardato lo sviluppo di celle tandem monolitiche su wafer di silicio di tipo p monolappato in continuità con le attività svolte nel precedente periodo, dove era stata ottenuta un'efficienza massima pari al 23,2%. Come riportato in [1] l'utilizzo di wafer di Si monolappati, caratterizzati cioè da una superficie flat e da superficie caratterizzata da una microrugosità superficiale, può consentire un migliore utilizzo della radiazione solare. Sono, quindi, stati quindi effettuati nuovi esperimenti nei quali è stata modificata la tecnica di preparazione del film di perovskite. Infatti, in vista di un successivo trasferimento degli studi in corso su wafer testurizzati, con le tipiche morfologie utilizzate per le celle SHJ, si è sviluppato per la perovskite un processo ibrido a 2 step che consiste nell'evaporazione del  $\text{PbI}_2$  e  $\text{CsBr}$  (con rapporto 10:1) e nel successivo processo di spin coating della parte organica a partire da una soluzione a base di FAI/MABr/MACI. Questa tipologia di approccio può consentire una crescita conformale della perovskite, consentendo così di fabbricare celle tandem su wafer testurizzati. Per testare la qualità dello strato assorbitore ottenuto col metodo ibrido sono state realizzate delle celle opache e semitrasparenti a singola giunzione secondo lo schema di fig.6(a), le cui efficienze sono riportate in figura 6(b). Come si vede dalla figura il valore di PCE è abbastanza simile nei due casi con una leggera riduzione di tale valore per le celle semitrasparenti. Tale riduzione è attesa in quanto è fondamentale dovuta alla più bassa corrente del dispositivo semitrasparente rispetto all'opaco, mentre valori molto simili sono stati valutati per la  $V_{oc}$  (circa 1.1 eV) e per il FF (circa 75%).

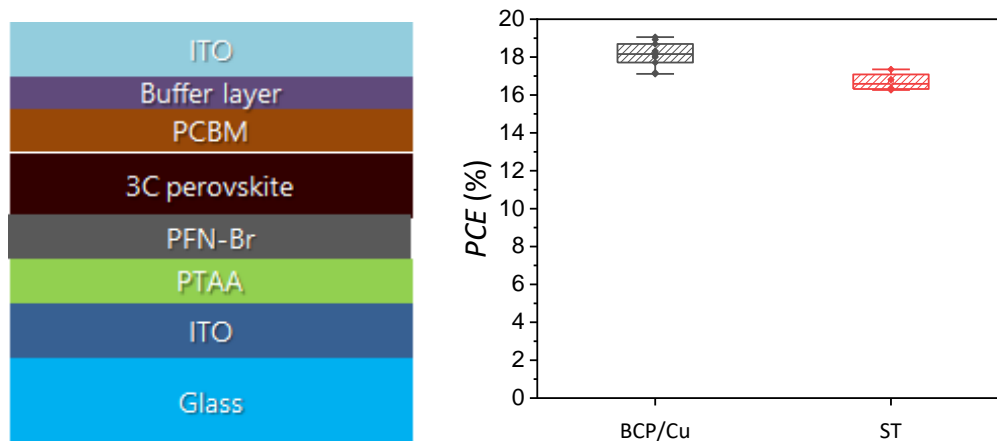


Figura 6. (a) Schema della cella in perovskite semitrasparente utilizzata per testare il nuovo assorbitore in perovskite realizzato col metodo ibrido (evaporazione componente inorganica + spin-coating parte organica). Sono state realizzate anche celle opache ottenute col contatto BCP/Cu al posto dell'ITO. (b)

Sono state quindi realizzate e caratterizzate celle SHJ a singola giunzione su wafer di tipo p monolappato, secondo lo schema riportato in figura 7(a), le cui prestazioni sono risultate in linea con quanto ottenuto nei precedenti esperimenti ( $V_{oc} \sim 0.7V$  e  $FF \sim 72\%$ ).

Sono state quindi realizzate delle celle tandem monolitiche secondo lo schema indicato in figura 7(b).

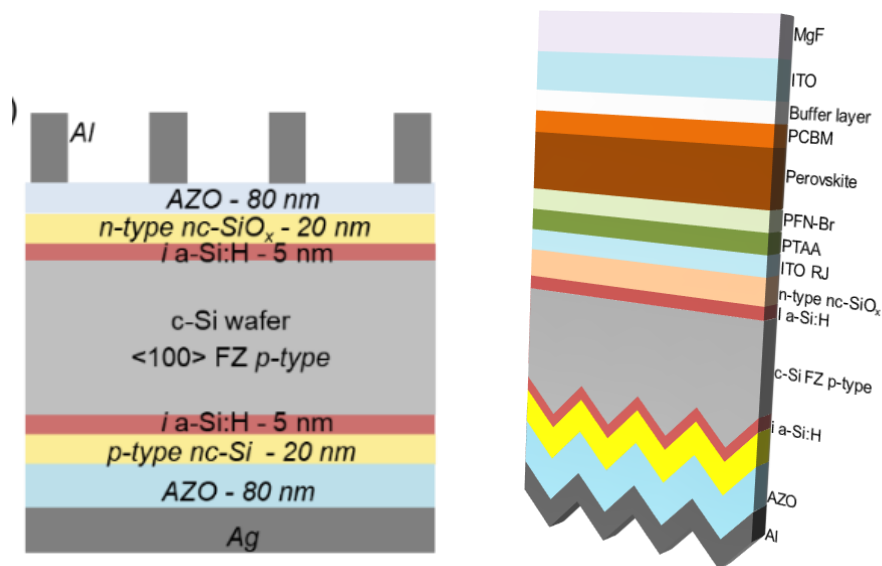


Figura 7. (a) Architettura di cella solare SHJ utilizzata come cella bottom di una cella tandem perovskite/Si monolitica. I film sottili di silicio, passivanti e trasportatori di carica, sono depositati mediante tecnica PECVD. (b) Architettura di cella tandem monolitica realizzata utilizzando 20 nm di ITO come strato ricombinante per le cariche provenienti dalle due celle componenti (elettroni per la cella bottom e lacune per la top).

La figura 8 mostra la curva JV ed EQE della cella tandem che ha mostrato le migliori prestazioni durante la sperimentazione effettuata, mentre la tabella 1 riassume i parametri fotovoltaici della stessa tandem: è stata misurata un'efficienza massima pari a 25.3%, che migliora di circa il 10% il risultato mostrato in [1] dove si era raggiunto un valore di efficienza sulle celle tandem perovskite/Si monolitiche di circa il 23%.

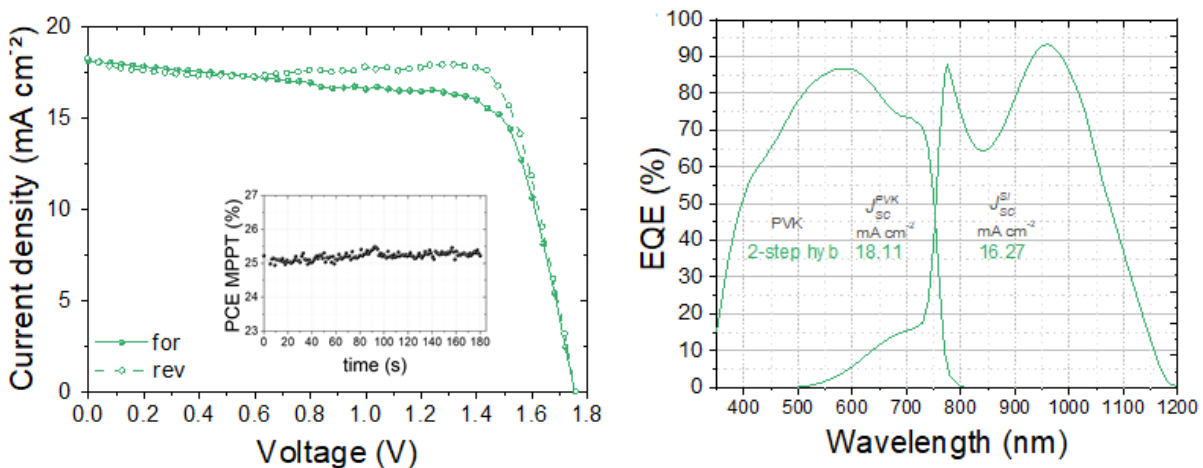


Figura 8. (a) Curva JV della miglior cella monolitica realizzata (le scansioni sono state eseguite in modalità reverse e forward). Nell'inserto è mostrato l'inseguimento del punto di massima potenza (MPPT). (b) Efficienza quantica esterna della stessa cella tandem.

Tabella 1 - Parametri fotovoltaici della cella tandem ricavati dalla curva JV di figura 8(a)

Scan	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ ( $\text{mA cm}^{-2}$ )	Fill Factor (%)	Efficiency (%)	Efficiency MPPT (%)
for	1.75	18.02	73.49	23.23	25.2
rev	1.76	18.74	76.93	25.31	

### 7.2.2 Scale-up di celle tandem monolitiche perovskite/Si

La prima fase dell'attività ha valutato, a partire dallo stato di avanzamento dei vari materiali/architetture di cella in perovskite studiati nella LA1.13, quale fosse la struttura potenzialmente più promettente per lo scale-up della cella tandem. Si è deciso di optare per una cella tandem nella quale la componente frontale fosse realizzata con una configurazione n-i-p (figura 8) in considerazione della buona ripetibilità delle celle semitrasparenti realizzate secondo tale schema sulla piccola area (efficienza mediamente intorno all' 11-12%) e sulla base di test preliminari di deposizione mediante spin coating dei vari strati.

A valle della definizione della configurazione e dei processi scelti per lo scale-up della componente frontale in perovskite, sono risultati sostanzialmente definiti anche quelli della cella in silicio SHJ: tale cella è stata fabbricata a partire da wafer di Si con superficie flat, per essere compatibile con i processi da soluzione utilizzati per la deposizione della cella frontale in perovskite, e ha un'architettura con strato emettitore sulla parte frontale del dispositivo (schema di figura 8(b)).

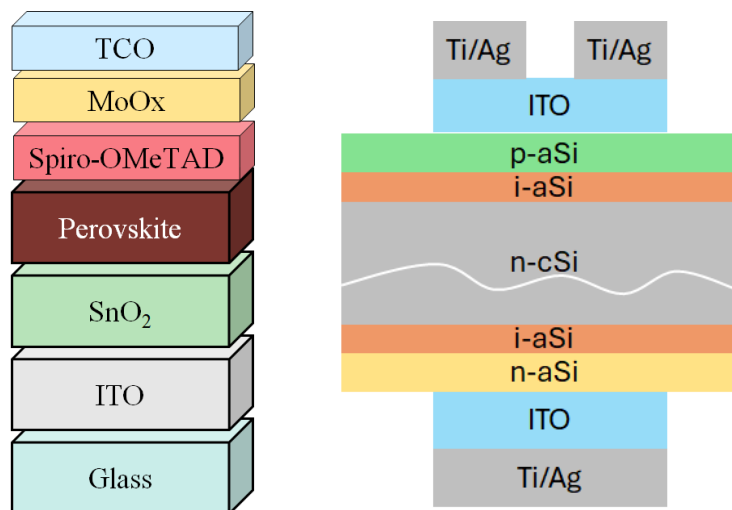


Figura 9. (a) Schema della cella in perovskite a singola giunzione semitrasparente di tipo n-i-p utilizzata come componente frontale della cella tandem, Tutti gli strati della cella in perovskite sono realizzati mediante processi di spin-coating che sono stati messi a punto inizialmente su piccola area e poi scalati sull'area di circa 20 cm<sup>2</sup>; (b) schema della cella in silicio a eterogiunzione (SHJ) realizzata come componente posteriore della cella tandem. L'architettura della cella è definita a partire dal progetto complessivo della cella tandem e presenta lo strato emettitore sulla parte frontale. Sono stati utilizzati wafer di tipo n con superficie flat per assicurare la perfetta compatibilità con i processi da soluzione necessari alla fabbricazione della componente frontale.

Il primo step è stato la realizzazione di celle in silicio su area di 20.25 cm<sup>2</sup>, realizzate a partire da wafer di 4" di c-Si di tipo n con superficie flat. Sono state progettate delle maschere metalliche per le griglie di raccolta, dimensionate opportunamente per massimizzare la raccolta delle cariche sul contatto frontale. In figura 10 sono mostrate delle celle realizzate con le nuove maschere metalliche.



Figura 10. Celle solari realizzate su area circa 20 cm<sup>2</sup> con le nuove griglie metalliche.

Sono state quindi fabbricate e caratterizzate celle SHJ su area di circa 20 cm<sup>2</sup>, secondo lo schema di figura 8b, e in tabella 2 sono riportate le prestazioni di una delle celle di larga area e, per confronto, di una cella di piccola area, 4 cm<sup>2</sup>, fabbricata nello stesso run. Come si vede dai valori dei parametri FV non si segnalano particolari problemi nello scale-up delle celle SHJ i cui valori di efficienza sono in linea con quelli tipicamente misurati su wafer di Si flat.

Tabella 2 - Parametri fotovoltaici delle celle a singola giunzione ricavate a partire dalle curve JV e EQE delle celle. In particolare il valore della corrente è stato valutato a partire dalla EQE per avere una minore influenza sull'area effettivamente

Area cella (cm <sup>2</sup> )	V <sub>oc</sub> (V)	J <sub>SC-EQE</sub> (mA cm <sup>-2</sup> )	Fill Factor (%)	Efficiency (%)
<b>Cella a singola giunzione SHJ</b>				
4 cm <sup>2</sup>	0.720	33.3	74,4	17.8
20,25 cm <sup>2</sup>	0.720	33.0	73,2	17.4
<b>Cella tandem perovskite/silicio monolitica</b>				
20,25	1.645	15.12	74.35	18.5

Una volta verificato il buon esito dello scale-up della cella in silicio su area 20 cm<sup>2</sup>, si è passati alla realizzazione della cella tandem perovskite/Si sulla stessa area secondo lo schema di figura 11, dove come giunzione ricombinante è stato utilizzato uno strato di ITO (20 nm).

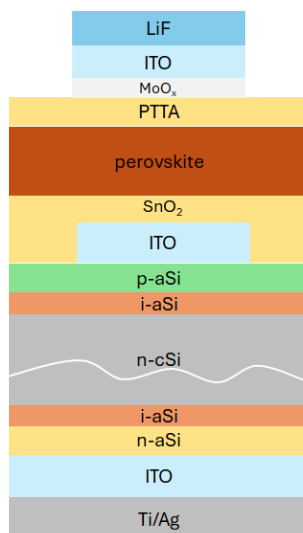


Figura 11. Schema della cella tandem monolitica perovskite/silicio realizzate su area 20,25 cm<sup>2</sup>.

Nella tabella 2 sono mostrati i parametri fotovoltaici valutati per la cella tandem dalla curva JV (non mostrata). È stata valutata un'efficienza pari al 18.5% grazie in particolare all'applicazione dello strato antiriflesso (100 nm di LiF) che consente di migliorare l'assorbimento della luce, incrementando così la corrente del dispositivo, come evidente dalla EQE di figura 11 dove sono poste a confronto le curve EQE della tandem prima e dopo l'applicazione dello strato antiriflesso.

L'analisi dei valori di efficienza ottenuti mostra, come atteso dai risultati previsti per la linea, che la cella tandem monolitica realizzata su 20.25 cm<sup>2</sup> presenta efficienza maggiore rispetto a quella della singola cella in silicio (18.5 %vs 17.4%). Tale risultato rappresenta un punto di partenza per un percorso di scale-up che deve sicuramente considerare architetture e processi utili ad incrementare ulteriormente l'efficienza, contemplando l'utilizzo di wafer di silicio testurizzati.

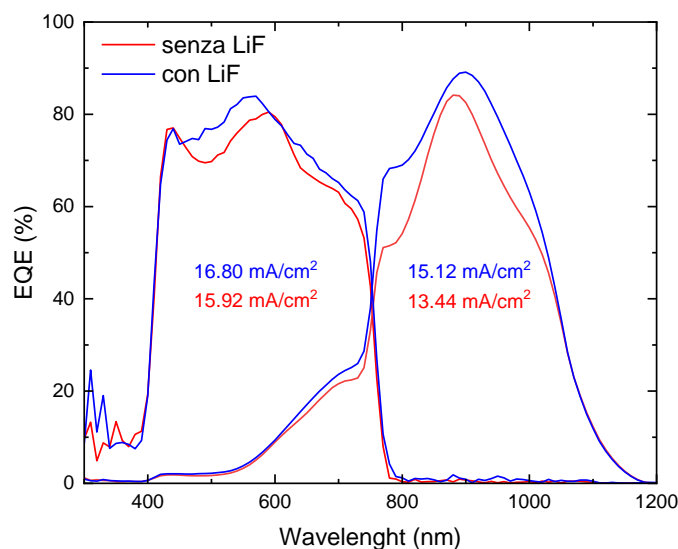


Figura 12. Confronto delle EQE delle celle tandem perovskite/silicio prima (curve rosse) e dopo (curve blu) la deposizione dello strato antiriflesso.

## Bibliografia

- [1] E. Bobeico, M. Della Noce, L. V. Mercaldo, L. Lancellotti, G. V. Sannino, I. Usatii, A. Citarella, A. Romano, L. Verdoliva, L. Martini, F. Menchini, L. Serenelli, E. Nonni, F. Di Giacomo, F. Matteocci, A. Di Carlo, M. Tucci, P. Delli Veneri, "Materiali e architetture di dispositivo per la realizzazione di celle tandem perovskite/silicio (LA1.27)", RdS\_PTR 22-24\_PR 1.1\_LA1.27\_049, (Giugno 2023).
- [2] H. Shu, C. Peng, Q. Chen, Z. Huang, C. Deng, W. Luo, H. Li, W. Zhang, W. Zhang, Y. Huang, Strategy of Enhancing Built-in Field to Promote the Application of C-TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> Bilayer Electron Transport Layer in High-Efficiency Perovskite Solar Cells (24.3%), *Small* 18 (2022). <https://doi.org/10.1002/sml.202204446>.
- [3] X. Sun, L. Li, S. Shen, F. Wang, TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> Bilayer Electron Transport Layer for High Efficiency Perovskite Solar Cells, *Nanomaterials* 13 (2023) 249. <https://doi.org/10.3390/nano13020249>.
- [4] H. Shu, C. Peng, Q. Chen, Z. Huang, C. Deng, W. Luo, H. Li, W. Zhang, W. Zhang, Y. Huang, Strategy of Enhancing Built-in Field to Promote the Application of C-TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> Bilayer Electron Transport Layer in High-Efficiency Perovskite Solar Cells (24.3%), *Small* 18 (2022). <https://doi.org/10.1002/sml.202204446>.
- [5] M.M. Tavakoli, P. Yadav, R. Tavakoli, J. Kong, Surface Engineering of TiO<sub>2</sub> ETL for Highly Efficient and Hysteresis-Less Planar Perovskite Solar Cell (21.4%) with Enhanced Open-Circuit Voltage and Stability, *Adv Energy Mater* 8 (2018). <https://doi.org/10.1002/aenm.201800794>.
- [6] Y. Lee, S. Paek, K.T. Cho, E. Oveisi, P. Gao, S. Lee, J.-S. Park, Y. Zhang, R. Humphry-Baker, A.M. Asiri, M.K. Nazeeruddin, Enhanced charge collection with passivation of the tin oxide layer in planar perovskite solar cells, *J Mater Chem A Mater* 5 (2017) 12729-12734. <https://doi.org/10.1039/C7TA04128D>.
- [7] L. Serenelli, L. Martini, F. Menchini, M. Izzi, M. Tucci, Open circuit voltage reduction due to recombination at the heterojunction solar cell edge, *Solar Energy* 258 (2023) 2-7. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2023.04.027>.

## 8 Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte

Non ci sono state consulenze

## 9 Pubblicazioni scientifiche

A dicembre 2024 risultano sottomessi e in fase di revisione due lavori scientifici, uno sulle celle tandem monolitiche e uno su quelle connesse meccanicamente

## 10 Eventi di disseminazione

- F. Di Giacomo, S. Shirin Molagholi Pourmotlagh, Harshavardhan Reddy Sathy, I. Usatii, E. Bobeico, M. Della Noce, L. Lancellotti, L. V. Mercaldo, P. Delli Veneri, A. Di Carlo, Solution processing semitransparent perovskite stack for 2-terminal monolithic perovskite/Si tandem solar cells, 40th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition- Lisbona, Settembre 2023 -presentazione poster.
- Erica Magliano, "Two-Step Hybrid Perovskite Deposition for Tandem Applications ", Workshop SAFE 2024 - Solar Applications For Environment (Palermo, 2-4 Ottobre 2024), Invited talk.
- Erica Magliano, Francesco Di Giacomo, Harshavardhan R. Sathy, Shirin M. Pourmotlagh, Gemma Giliberti, David Becerril Rodriguez, Francesca Zarotti, Marco Luce, Iurie Usatii, Eugenia Bobeico, Marco Della Noce, Antonio Cricenti, Federica Cappelluti, Lucia V. Mercaldo, Paola Delli Veneri, and Aldo Di Carlo, "Solution-Processed Buffer Layer for Monolithic Perovskite/Silicon Tandem Solar Cells with Unpolished Rear Surface Silicon Heterojunction", PSCO Conference (Perugia, 15-18 Settembre 2024), Poster and Poster Pitch Presentation.
- Erica Magliano, Francesco Di Giacomo, Harshavardhan R. Sathy, Shirin M. Pourmotlagh, Gemma Giliberti, David Becerril Rodriguez, Francesca Zarotti, Marco Luce, Iurie Usatii, Eugenia Bobeico, Marco Della Noce, Antonio Cricenti, Federica Cappelluti, Lucia V. Mercaldo, Paola Delli Veneri, and Aldo Di Carlo, "Monolithic Perovskite/Silicon Tandem Solar Cells with Solution-Processed Buffer Layer on Unpolished Rear Side p-type Si wafer-based Heterojunction", Rete IFV (Bolzano, 10-12 Giugno 2024), Poster presentation.
- M.F. Caso et al, "Materials and device architectures for monolithic perovskite/silicon-heterojunction tandem solar cells", TandemPV Workshop, Amsterdam 25-27 June 2024, Poster presentation.
- E. Bobeico, M. F. Caso, A. M. Della Noce, M. Ferrara, L. Lancellotti, L. V. Mercaldo, G. Nasti, G. V. Sannino, E. Santoro, P. Scognamiglio, G. Rametta, I. Usatii, P. Delli Veneri, Materials and device architectures for monolithic perovskite/silicon-heterojunction tandem solar cells, 41th EUPVSEC, Vienna, 22-27 settembre 2024), Poster presentation