



Agenzia nazionale per le nuove tecnologie,  
l'energia e lo sviluppo economico sostenibile



MINISTERO DELLA  
TRANSIZIONE ECOLOGICA



Ricerca di Sistema elettrico

## Sviluppo di materiali e interfacce per celle solari a perovskite e studio di tecniche da vuoto per la deposizione delle perovskiti

G. V. Sannino, A. De Maria, V. La Ferrara, G. Rametta,  
F. Loffredo, F. Villani, L. V. Mercaldo, M. Ferrara, A. Citarella,  
M. L. Addonizio, B. Alfano, C. Borriello, M. Della Noce, M. L.  
Miglietta, T. Polichetti, P. Delli Veneri

SVILUPPO DI MATERIALI E INTERFACCE PER CELLE SOLARI A PEROVSKITE E STUDIO DI TECNICHE DA VUOTO PER LA DEPOSIZIONE DELLA PEROVSKITE

G. V. Sannino, A. De Maria, V. La Ferrara, G. Rametta, F. Loffredo, F. Villani, L. V. Mercaldo, M. Ferrara, A. Citarella, M. L. Addonizio, B. Alfano, C. Boriello, M. Della Noce, M. L. Miglietta, T. Polichetti, P. Delli Veneri  
ENEA C. R. Portici

Dicembre 2021

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero della Transizione Ecologica - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - III annualità

Obiettivo: *Tecnologie*

Progetto: 1.1 Fotovoltaico ad alta efficienza

Work package 1: Studio e sviluppo di materiali innovativi per applicazioni fotovoltaiche

Linea di attività: LA 1.2 Materiali innovativi: Sviluppo di strati trasportatori di elettroni e studio di tecniche in vuoto per la deposizione della perovskite

Responsabile del Progetto: Paola Delli Veneri, ENEA

Responsabile del Work package: Paola Delli Veneri, ENEA

## Indice

|   |    |
|---|----|
| SOMMARIO.....   | 4  |
| 1. INTRODUZIONE.....  | 5  |
| 2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....  | 7  |
| 2.1 STRATI TRASPORTATORI DI ELETTRONI A BASE DI $\text{SnO}_2$ DEPOSITATI MEDIANTE SPIN-COATING .....   | 7  |
| 2.1.1 <i>Drogaggio dei film di <math>\text{SnO}_2</math></i> .....  | 7  |
| 2.1.2 <i><math>\text{SnO}_2</math> e nanoflake di grafene</i> .....   | 8  |
| 2.1.3 <i><math>\text{SnO}_2</math> e KCl</i> .....  | 10 |
| 2.2 STUDIO DI SELF-ASSEMBLED MONOLAYERS (SAMs) ALL'INTERFACCIA $\text{SnO}_2$ /PEROVSKITE .....   | 11 |
| 2.3 CONTATTO POSTERIORE IN CELLE SOLARI IN PEROVSKITE SEMITRASPARENTI .....   | 13 |
| 2.4 DEPOSIZIONE DI $\text{SnO}_2$ MEDIANTE STAMPA INKJET (IJK).....   | 16 |
| 2.4.1 <i>Preparazione dell'inchiostro</i> .....   | 16 |
| 2.4.2 <i>Caratterizzazione e stampa IJP dell'inchiostro a base di <math>\text{SnO}_2</math> e caratterizzazione di base e in cella dei film di <math>\text{SnO}_2</math> stampati</i> ..... | 16 |
| 2.5 SVILUPPO DI UN SISTEMA PER EFFETTUARE MISURE DI MAXIMUM POWER POINT TRACKING (MPPT) SUI DISPOSITIVI .....   | 20 |
| 2.6 ACQUISIZIONE DI UN SISTEMA PER LA DEPOSIZIONE DI FILM DI PEROVSKITI MEDIANTE EVAPORAZIONE TERMICA .....   | 22 |
| 3 CONCLUSIONI.....  | 26 |
| 4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI .....   | 28 |
| APPENDICE.....  | 30 |

## Sommario

Nel presente report sono mostrati i risultati dell'attività sperimentale svolta sullo sviluppo di materiali e interfacce per celle solari a perovskite (PSC). Attraverso la fabbricazione di dispositivi con configurazione n-i-p, sono stati esplorati gli effetti sulle prestazioni dei dispositivi derivanti dalla variazione di composizione dello strato di diossido di stagno ( $\text{SnO}_2$ ), utilizzato come strato trasportatore di elettroni (ETL). Una parte di attività sperimentale si è incentrata sulla modifica dello strato di  $\text{SnO}_2$  tramite doping con rutenio o gallio, mentre in un'altra fase l'attenzione è stata rivolta alla realizzazione di compositi, ottenuti introducendo nello strato di  $\text{SnO}_2$  grafene o KCl. In entrambi i casi è stata riscontrata una maggiore riproducibilità in termini di prestazioni dei dispositivi e per alcuni di essi si è osservato un miglioramento della corrente di corto circuito. L'attività sperimentale ha riguardato anche delle prove preliminari sull'introduzione di Self-Assembled Monolayers all'interfaccia tra  $\text{SnO}_2$  e perovskite.

Sono stati effettuati dei test di fabbricazione di PSC semitrasparenti con l'obiettivo di migliorare il contatto trasparente da utilizzare al posto del metallo nel back della cella.

Parallelamente alle attività di fabbricazione dei dispositivi per spin-coating, si è avviata l'esplorazione di altri metodi di crescita sia per la perovskite che per gli strati trasportatori. In particolare, è stata studiata la deposizione mediante inkjet dell' $\text{SnO}_2$  e sono state definite le specifiche tecniche ed è stato acquistato un evaporatore termico per la crescita di film di perovskite.

## 1. Introduzione

Con l'aumento della popolazione mondiale e l'industrializzazione e urbanizzazione globale, la domanda di energia ha ormai raggiunto dei livelli senza precedenti [1]. Le riserve di combustibili fossili non saranno più sufficienti a soddisfare queste richieste e, quindi, è necessario trovare delle valide alternative che siano al tempo stesso anche eco-friendly. Ad oggi la strada più percorribile sembra essere lo sviluppo di tecnologie efficienti e, per quanto possibile, poco costose che producano energia da fonti rinnovabili.

Nel corso dell'ultimo decennio le celle solari a perovskite (PSC) hanno riscosso un rilevante successo tra le tecnologie fotovoltaiche. Questi dispositivi hanno bassi costi e in pochi anni hanno raggiunto alte efficienze di conversione della potenza (PCE) [2], paragonabili a quelle di tecnologie già ben consolidate.

Una PSC può avere un'architettura n-i-p o p-i-n a seconda che la perovskite venga depositata, rispettivamente, sullo strato trasportatore di elettroni (ETL) o sullo strato trasportatore di lacune (HTL). Questi strati trasportatori di carica hanno il ruolo di estrarre dalla perovskite elettroni o lacune. Una delle maggiori perdite di PCE presenti in questo tipo di celle solari è dovuta ai processi di ricombinazione che avvengono all'interfaccia tra questi strati e la perovskite [3]. Per questo motivo negli anni sono stati fatti diversi sforzi nel cercare materiali e processi di fabbricazione adatti per ridurre al minimo questi eventi indesiderati. Attualmente, il diossido di stagno ( $\text{SnO}_2$ ) è uno degli ETL più promettenti [4-6]. Tuttavia, sono necessari ulteriori studi su questo materiale per migliorare ulteriormente le prestazioni e, soprattutto, la stabilità dei dispositivi. Infatti, il problema più grande per le PSC attualmente sembrano essere i brevi tempi di vita di questi dispositivi [7]. L'obiettivo di raggiungere una "vita utile" superiore ai 15 anni è ancora molto lontano [8]. Ciononostante, le PSC sembrano più adatte per alimentare IoT (Internet of Things) e altri piccoli apparecchi attraverso la raccolta di energia da luce artificiale in condizioni di scarsa illuminazione, visto che mostrano delle ottime PCE anche in condizioni di luce diffusa [9-11]. Dunque, questa tecnologia potrebbe avere in futuro un ruolo importante in mercati complementari a quelli del silicio e, per questo, i tempi di vita non sono un vero e proprio ostacolo alla loro commercializzazione.

Una parte dell'attività sperimentale svolta quest'anno ha visto lo studio degli effetti di drogaggio con Rutenio o Gallio dell' $\text{SnO}_2$  in PSC con configurazione n-i-p. I risultati hanno evidenziato un peggioramento della tensione di circuito aperto ( $V_{oc}$ ), per il Ru, e la presenza di una barriera di estrazione nel caso del doping con Ga. Questi risultati poco incoraggianti hanno spostato l'attenzione verso la realizzazione di compositi, introducendo nello strato standard di ETL una sospensione di nanoflake di grafene oppure una soluzione di KCl, trovando in entrambi i casi una maggiore riproducibilità dei dispositivi fabbricati oltre che un miglioramento del valore di densità di corrente di corto circuito,  $J_{sc}$ , pari ad un aumento di circa il 10%, rispetto alle celle con il solo  $\text{SnO}_2$  come ETL.

L'attività sperimentale ha riguardato anche delle prove preliminari sull'introduzione di Self-Assembled Monolayers (SAMs) di molecole all'interfaccia tra  $\text{SnO}_2$  e perovskite, con lo scopo di andare a modificare

delle proprietà di superficie dell' $\text{SnO}_2$ . È stata studiata la solubilità di queste molecole in diversi solventi e l'effetto che hanno sulla bagnabilità dello strato di  $\text{SnO}_2$ .

Sono state, poi, realizzate celle in perovskite semitrasparenti allo scopo di migliorare il contatto trasparente, realizzato depositando un film di ossido trasparente e conduttore mediante tecnica di sputtering, che per questa tipologia di cella sostituisce il contatto opaco in metallo.

Parallelamente alla realizzazione dei dispositivi per spin-coating, sono state esplorate altre tecniche di deposizione dei vari strati che presenterebbero una maggiore riproducibilità del processo, auspicandone una possibile scalabilità, come ad esempio l'evaporazione, per quanto riguarda la deposizione della perovskite, o l'inkjet (IJP), per gli strati trasportatori. In relazione alla deposizione per evaporazione, in questa linea, è stato condotto uno studio dei lavori pubblicati sul tema, sono stati contattati i principali potenziali fornitori e sono state definite le specifiche dell'apparato da acquisire. Per l'inkjet è stata esplorata la deposizione dell'ETL, mettendo a punto un inchiostro idoneo per l'utilizzo di questa tecnica. È stato preparato e stampato per IJP un inchiostro a base di  $\text{SnO}_2$  sviluppato da ENEA modificando una sospensione commerciale di  $\text{SnO}_2$  in acqua in modo da definire proprietà chimico-fisiche idonee alla stampa. L'analisi di funzionalità degli strati stampati è stata investigata in celle completate con tecniche convenzionali.

Inoltre, al fine di studiare nel tempo le prestazioni dei dispositivi, è stato messo a punto un software che permettesse di effettuare il tracking del punto di massima potenza (MPPT).

## 2 Descrizione delle attività svolte e risultati

Questa sezione riporta i risultati delle sperimentazioni eseguite. I dettagli sulla realizzazione delle celle solari in perovskite con architetture n-i-p, costituite dallo stack vetro/ITO/SnO<sub>2</sub>/perovskite/Spiro-OMeTAD/Au sono riportati in appendice.

### 2.1 Strati trasportatori di elettroni a base di SnO<sub>2</sub> depositati mediante spin-coating

#### 2.1.1 Drogaggio dei film di SnO<sub>2</sub>

Nell'architettura n-i-p di questi dispositivi, l'ETL svolge un ruolo cruciale per il raggiungimento di alte performance. Per tale motivo è un tema molto comune quello di andare a modificare le caratteristiche del materiale utilizzato come ETL al fine di migliorare proprietà di trasporto, allineamento tra le bande e morfologia della superficie. Ad esempio, Akin et al. [12] e Ma et al. [13] hanno ridotto i fenomeni di isteresi e migliorato l'efficienza di conversione utilizzando come ETL, rispettivamente, SnO<sub>2</sub> drogato al rutenio e al gallio. Partendo dal dicloruro di stagno (SnCl<sub>2</sub>) come precursore per l'SnO<sub>2</sub>, abbiamo provato entrambi i drogaggi con lo scopo di effettuare successivamente un co-doping di entrambi. Abbiamo utilizzato come perovskite Cs<sub>0.05</sub>(FA<sub>0.83</sub>MA<sub>0.17</sub>)<sub>0.95</sub>Pb(I<sub>0.83</sub>Br<sub>0.17</sub>)<sub>3</sub>, detta anche tri-catione (e indicata più brevemente con CsFAMA), e lo spiro-OMeTAD come HTL. Tuttavia, i risultati per il singolo doping non sono stati quelli desiderati. Come possiamo vedere in Figura 1, in cui sono mostrate le curve JV, i dispositivi basati su SnO<sub>2</sub> drogato al 2 mol% in rutenio hanno V<sub>oc</sub> più basse rispetto ai dispositivi con SnO<sub>2</sub> puro. Due lavori [14, 15] hanno mostrato una diminuzione del bandgap in SnO<sub>2</sub> drogato al Ru, probabilmente a causa dell'introduzione di livelli di impurità all'interno del bandgap. Quindi, è ragionevole pensare che questi livelli possano promuovere processi di ricombinazione di carica e ridurre la V<sub>oc</sub> dei dispositivi fabbricati.

Per il drogaggio al gallio abbiamo testato due concentrazioni, simili a quelle dello studio menzionato sopra, ma utilizzando SnCl<sub>2</sub> come precursore e non la soluzione commerciale di nanoparticelle di SnO<sub>2</sub>. La Figura 2 mostra curve JV con forma ad "S" (figura 2a) o con basse correnti (figura 2b) per le PSC basate rispettivamente su SnO<sub>2</sub> drogato con Ga al 2 e 4 mol%.

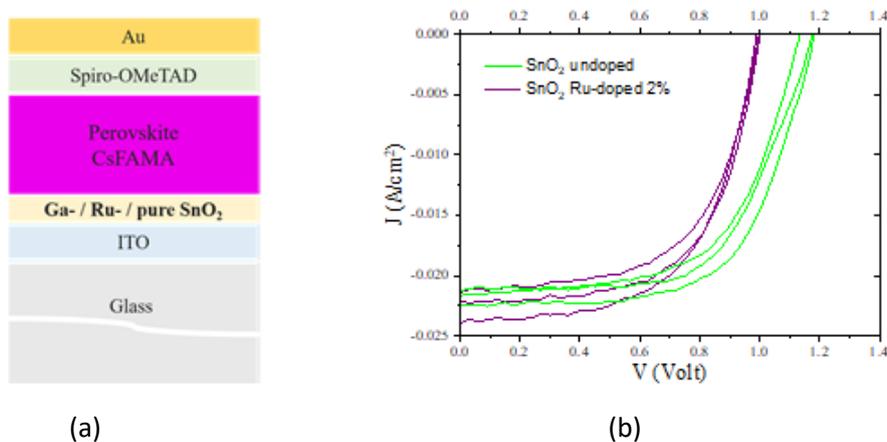
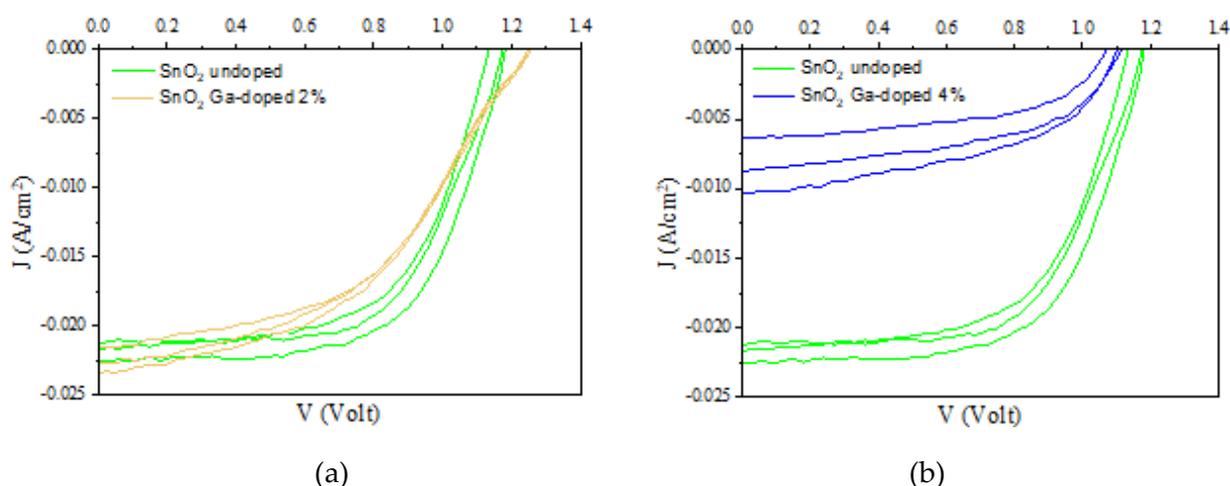


Figura 1. a) configurazione della PSC utilizzata per studiare gli effetti del doping al Ga e Ru sulle proprietà di estrazione della carica dell'SnO<sub>2</sub>; b) curve JV di PSC basate su SnO<sub>2</sub> puro e SnO<sub>2</sub> drogato al 2 mol% in Ru.



**Figura 2.** a) curve JV di PSC basate su SnO<sub>2</sub> puro e SnO<sub>2</sub> drogato al 2 mol% in Ga; b) curve JV di PSC basate su SnO<sub>2</sub> puro e SnO<sub>2</sub> drogato al 4 mol% in Ga.

Questi effetti indicano un impatto negativo del doping al gallio sulla capacità di estrazione di elettroni da parte dell'SnO<sub>2</sub>. A causa dei risultati poco incoraggianti in termini di prestazioni dei dispositivi ottenuti drogando l'SnO<sub>2</sub> sia col Ru che col Ga, si è deciso di non dare seguito a questa linea di ricerca.

### 2.1.2 SnO<sub>2</sub> e nanoflake di grafene

Nella seconda parte dell'attività l'attenzione è stata rivolta alla realizzazione di compositi ottenuti abbinando all'SnO<sub>2</sub> un secondo materiale. In particolare, è stato preparato un ETL SnO<sub>2</sub>/grafene. L'introduzione del grafene nella matrice di SnO<sub>2</sub> dovrebbe auspicabilmente migliorare la mobilità elettronica nonché la capacità di estrazione di carica dell'ETL. Inoltre la natura idrofobica del grafene dovrebbe mitigare l'effetto nocivo dell'umidità atmosferica, conducendo ad un aumento della stabilità a lungo termine per i dispositivi in questa architettura [16, 17]. Tuttavia, la matrice di SnO<sub>2</sub> viene preparata da una sospensione commerciale acquosa, pertanto il grafene utilizzato deve essere compatibile con tale sospensione. A tale scopo viene utilizzato il grafene ottenuto mediante esfoliazione della grafite in una miscela idro-alcolica [18].

Nel dettaglio, fiocchi di grafite naturale sono stati dispersi in H<sub>2</sub>O/IPA, 7:1 v/v, con una concentrazione iniziale di 1 mg/ml. La dispersione è stata trattata in bagno ad ultrasuoni per 48 h. Il residuo solido non esfoliato è stato allontanato mediante centrifugazione a 1000 rpm per 45 min ed è stato raccolto il 50% della sospensione surnatante. Questa sospensione di grafene, indicato come grafene tq, è stata quindi dispersa nella soluzione di SnO<sub>2</sub> commerciale con una concentrazione 1:1 v/v. Sono state infine realizzate due serie di campioni con due diversi ETL: una serie con SnO<sub>2</sub> e l'altra con SnO<sub>2</sub>/grafene tq. I batch sono stati preparati e misurati lo stesso giorno per mantenere le condizioni ambientali simili.

È evidente, dalla figura 3, un miglioramento della corrente di corto circuito quando i flake di grafene vengono inseriti nel layer di SnO<sub>2</sub>. In particolare, il valore medio di J<sub>sc</sub> dei dispositivi a base di SnO<sub>2</sub> migliora

del 9% quando si utilizza il “rate veloce”, con una velocità di scansione di 2 V/s, e di circa il 12%, quando si utilizza una velocità di scansione di 100 mV/s.

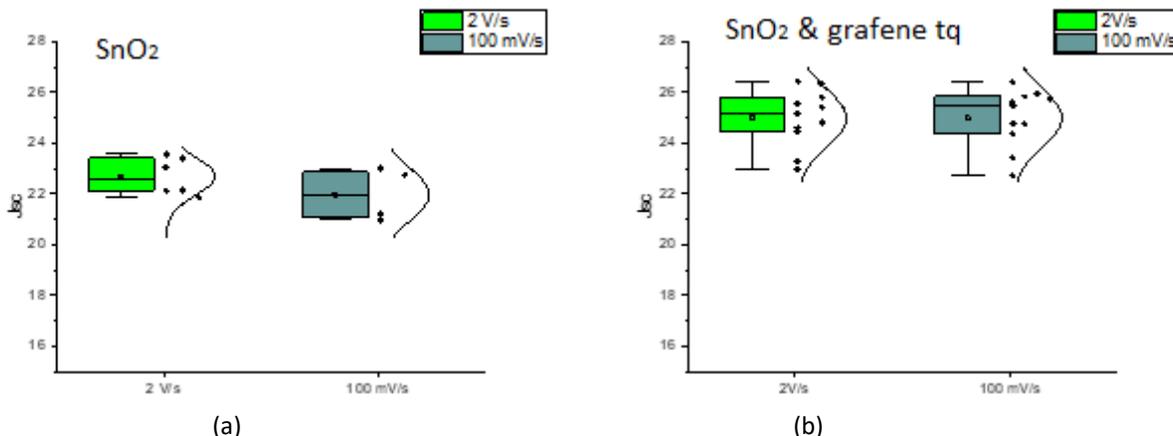


Figura 3. Densità di corrente di corto circuito ( $J_{sc}$ ) delle due serie di celle con diverso ETL a diversi rate di acquisizione. (a) dispositivi con SnO<sub>2</sub> standard come ETL (b) dispositivi con SnO<sub>2</sub> e nanoflake di grafene.

Per quanto riguarda i valori della tensione di circuito aperto ( $V_{oc}$ ) (figura 4) e le efficienze complessive delle celle (figura 5), si nota dai grafici che quando si utilizza il grafene si ottengono valori più simili nella statistica delle celle in misura, indipendente dal rate di acquisizione.

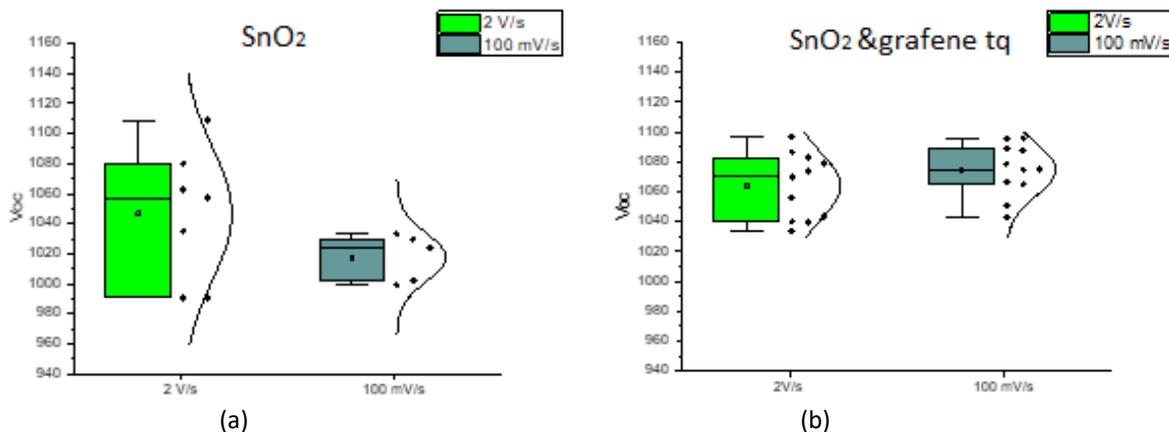


Figura 4. Tensione a circuito aperto ( $V_{oc}$ ) delle due serie di celle con diverso ETL e a diversi rate di acquisizione. (a) dispositivi con SnO<sub>2</sub> standard come ETL (b) dispositivi con SnO<sub>2</sub> e nanoflake di grafene

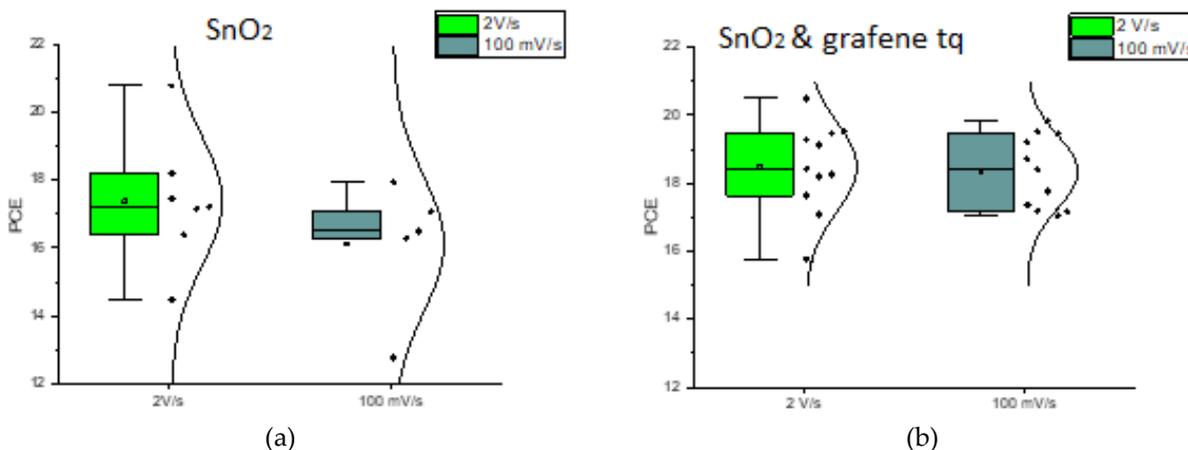
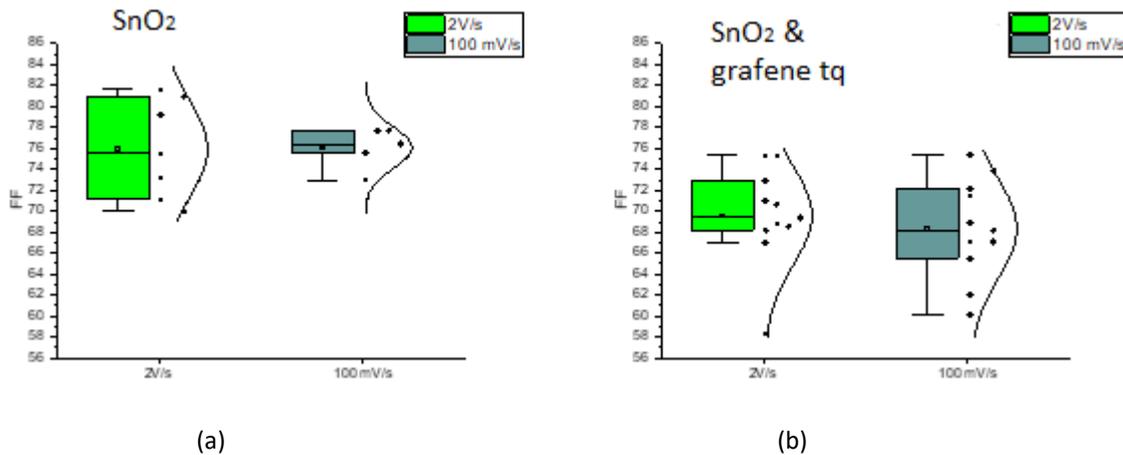


Figura 5. Efficienza di conversione (PCE) delle due serie di celle con diverso ETL a diversi rate di acquisizione. (a) dispositivi con SnO<sub>2</sub> standard come ETL (b) dispositivi con SnO<sub>2</sub> e nanoflake di grafene

Dalla figura 6 si può, poi, notare che mediamente i FF migliori sono valutati sui dispositivi con SnO<sub>2</sub> standard: probabilmente la modifica dello strato ETL (SnO<sub>2</sub> con nanoflake di grafene) comporta la necessità di modificare le condizioni di preparazione di perovskite ed HTL per ottimizzarne la crescita sul nuovo trasportatore di elettroni.



**Figura 6. Fattore di riempimento (FF) delle due serie di celle con diverso ETL e a diversi rate di acquisizione. (a) dispositivi con SnO<sub>2</sub> standard (b) dispositivi con SnO<sub>2</sub> e nanoflake di grafene**

### 2.1.3 SnO<sub>2</sub> e KCl

Un'altra indagine ha riguardato l'introduzione del sale KCl nell'SnO<sub>2</sub>. Tale composto è stato scelto in quanto da dati di letteratura risulta che ioni Cl<sup>-</sup> contribuiscono alla riduzione di trappole all'interfaccia ETM/perovskite e gli ioni K<sup>+</sup>, potendo occupare siti interstiziali nel reticolo della perovskite, diminuirebbero i difetti superficiali della perovskite [19], pertanto l'azione congiunta dei due ioni potrebbe influire positivamente sulle prestazioni dei dispositivi. Infatti Zhu et al. [20] introducendo un film di KCl tra SnO<sub>2</sub> e la perovskite, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>, all'interno di dispositivi realizzati su substrato flessibile hanno osservato un miglioramento dei parametri fotovoltaici.

Nel nostro caso il KCl è stato inserito all'interno del film di SnO<sub>2</sub>, in modo da formare un materiale composito. Nel dettaglio sono state preparate tre soluzioni: una solo con SnO<sub>2</sub>, l'altra con SnO<sub>2</sub> e 2.5 mg di KCl e l'ultima con SnO<sub>2</sub> e 6 mg di KCl. I batch sono stati realizzati lo stesso giorno per eliminare dai dispositivi effetti correlati a condizioni ambientali che potrebbero cambiare temporalmente.

In figura 7 sono riportati i parametri caratteristici dei dispositivi. Risulta evidente che i risultati migliori si ottengono quando per la fabbricazione dell'ETL viene usata la soluzione con SnO<sub>2</sub> e 2.5 mg di KCl.

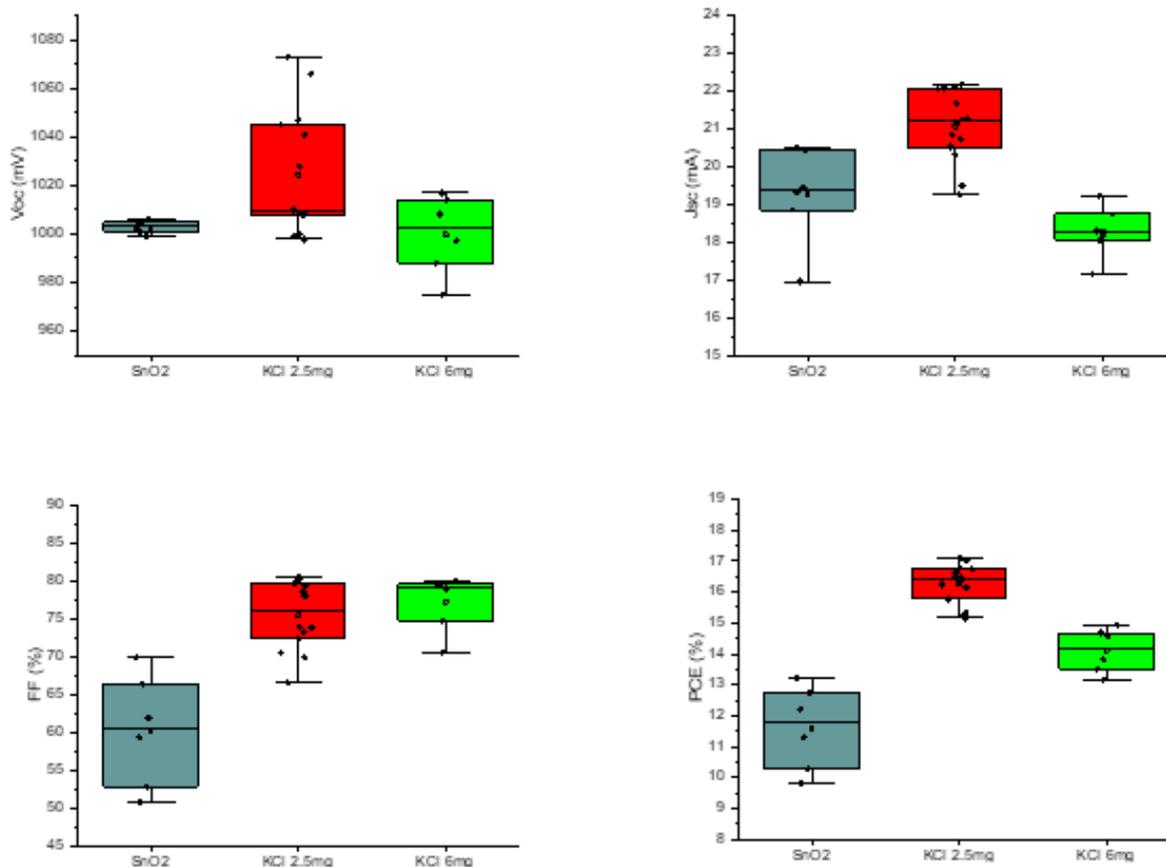


Figura 7. I parametri caratteristici da misure JV sono riportati per diversi batch: SnO2 (indica il batch con SnO2 come ETL), KCl 2.5 mg (indica il batch con 2.5mg di KCl in soluzione SnO2) e KCl 6 mg (indica il batch con 6 mg di KCl in soluzione SnO2).

## 2.2 Studio di Self-Assembled Monolayers (SAMs) all'interfaccia SnO<sub>2</sub>/Perovskite

Un potenziale approccio per migliorare sia la stabilità che i problemi di isteresi nelle PSCs è l'utilizzo di Self-Assembled Monolayers (SAMs), che sono monolayer formati da molecole che possiedono:

- un gruppo di ancoraggio, con cui si legano alla superficie sulla quale viene depositato;
- una coda, che viene scelta a seconda delle proprietà di interfaccia che si vogliono modificare;
- e uno spacer, che determina la distanza tra i primi due e la distanza tra le molecole nel monolayer.

È già stato dimostrato in diversi studi [21, 22], che l'utilizzo dei SAM è un metodo efficace per modificare le proprietà all'interfaccia tra lo strato trasportatore di cariche e la perovskite. A seconda del SAM scelto si può andare a regolare la bagnabilità del substrato, aumentare la stabilità all'umidità della perovskite, passivare stati trappola sulla superficie dell'ETL o della perovskite, o modificare la work-function e le interazioni chimiche all'interfaccia.

Nel nostro studio abbiamo preso in considerazione le molecole in figura 8, basate su acido isoftalico o benzoico, che hanno come gruppo di ancoraggio uno o due carbossili e come spacer un fenile, e che interagiscono con la perovskite o con un Bromo o con un gruppo amminico. I SAM vengono preparati, generalmente, tramite processi di deposizione da soluzione, come spin-coating o chemical bath. Dunque, siamo andati a verificare la solubilità di questi composti in tre solventi: etanolo, dimetilformammide (DMF) e dimetilsolfossido (DMSO). In tutti i casi i composti risultano insolubili o poco solubili in etanolo, mentre sono solubili in DMF e DMSO (figura 9).

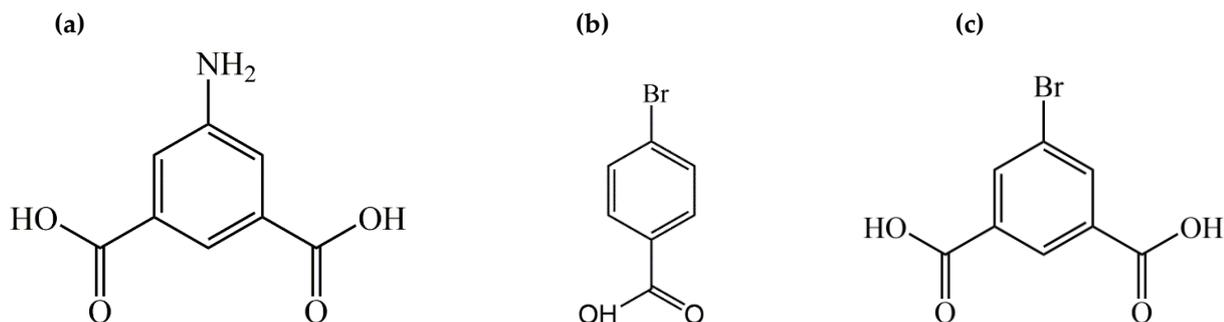


Figura 8. a) acido 5-ammino isoftalico (NH<sub>2</sub>-isoFtA) b) acido 4-bromo benzoico (Br-BA) c) acido 5-Bromo isoftalico (Br-isoFtA).

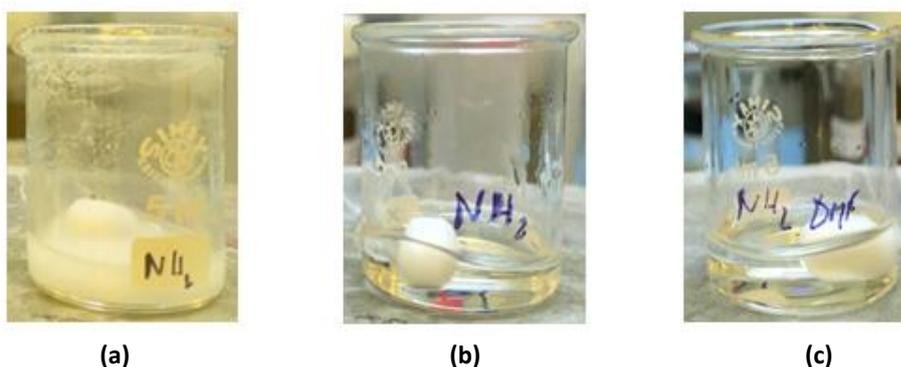
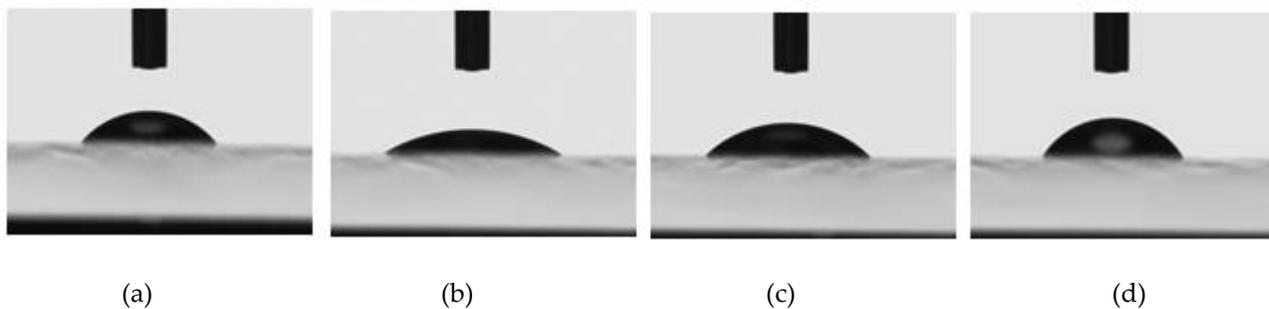


Figura 9. NH<sub>2</sub>-isoFtA in a) etanolo b) DMSO c) DMF.

Per indagare se l'inserimento di questo monolayer ha un effetto sulla bagnabilità della superficie, abbiamo misurato l'angolo di contatto dell'acqua con la superficie dell'SnO<sub>2</sub> puro e con una superficie di SnO<sub>2</sub> trattata per chemical bath con DMF (DMF) o con una soluzione 5 mM di NH<sub>2</sub>-isoFtA in DMF (CB-NH<sub>2</sub>) oppure per spin coating utilizzando una soluzione 0.5 M di NH<sub>2</sub>-isoFtA in DMF (Spin-NH<sub>2</sub>). Sono in programma le prove con gli altri solventi e per gli altri due tipi di SAM.

Tabella 1. Risultati dell'angolo di contatto con acqua ottenuti da una media di 4 misure.

| Superficie            | Angolo di contatto |
|-----------------------|--------------------|
| SnO <sub>2</sub> puro | 52.0 ± 0.9         |
| DMF                   | 31.2 ± 0.2         |
| CB-NH <sub>2</sub>    | 45.7 ± 0.9         |
| Spin-NH <sub>2</sub>  | 60 ± 2             |



**Figura 10. Variazioni dell'angolo di contatto con acqua per i seguenti substrati: a) SnO<sub>2</sub> puro b) DMF c) CB-NH<sub>2</sub> d) Spin-NH<sub>2</sub>.**

Dai risultati in tabella 1, notiamo che il trattamento in DMF rende la superficie più idrofila. Quando viene inserito l'acido 5-ammino isoftalico, la superficie è solo leggermente più idrofila del riferimento di SnO<sub>2</sub> puro. Probabilmente, le molecole che formano il monolayer rendono la superficie più idrofoba, ma la presenza di DMF la rende ugualmente più affine all'acqua rispetto al riferimento. Infatti, quando il SAM è depositato per spin-coating, dove il tempo di contatto con DMF è minimo, otteniamo un angolo di contatto più alto. Inoltre, il fatto che l'errore è più del doppio rispetto ai risultati ottenuti per gli altri campioni, ci indica che questa tecnica di deposizione forma un monolayer meno omogeneo, e per questo per le prove successive utilizzeremo solo il chemical bath come tecnica di deposizione del SAM.

### 2.3 Contatto posteriore in celle solari in perovskite semitrasparenti

La fabbricazione di una cella in perovskite semitrasparente e/o l'inserimento della stessa cella come componente frontale di una cella tandem perovskite/silicio richiede l'utilizzo di un contatto trasparente che viene depositato sull'intero stack della cella. Tale contatto deve possedere un'adeguata trasparenza alla luce, una elevata conduttività laterale, un buon accoppiamento con la work-function dello strato sottostante e la sua deposizione deve essere compatibile con la struttura sulla quale viene cresciuto. Tipicamente, infatti, il contatto trasparente viene realizzato depositando un film di TCO (transparent conductive oxide) mediante sputtering, tecnica che può risultare aggressiva per gli strati sottostanti.

In precedenti sperimentazioni (Report RdS/PAR2019/155 (2019)) erano state realizzate celle semitrasparenti con ossido di zinco drogato alluminio (AZO) come TCO e utilizzando uno strato buffer di 10 nm di MoO<sub>x</sub> evaporato termicamente per proteggere lo strato di HTL organico, ossia lo Spiro-OMeTAD, ottenendo dei risultati accettabili per l'utilizzo in dispositivi tandem. Tuttavia, l'inserimento di uno strato aggiuntivo richiede un ulteriore step di deposizione e ciò aumenta sia i tempi di fabbricazione che il costo del dispositivo. Abbiamo provato ad eliminare lo strato buffer di MoO<sub>x</sub> utilizzando film di ITO depositati a diverse potenze direttamente sull'HTL. Come possiamo vedere dal grafico in Figura 11, l'assenza

dell'interlayer di MoO<sub>x</sub> peggiora il Fill Factor delle celle ed accentua la forma a "S" della curva JV. Inoltre, le tre potenze utilizzate per la deposizione dell'ITO non producono differenze importanti in termini di parametri fotovoltaici.

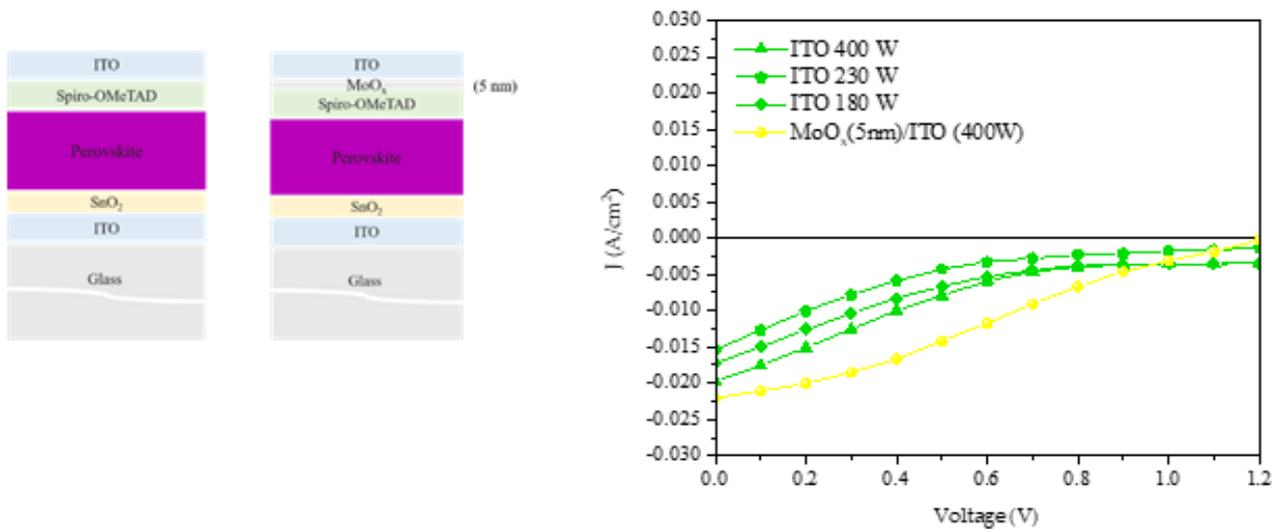


Figura 11. A sinistra la configurazione dei dispositivi; a destra le corrispondenti curve JV.

Parallelamente si è voluta indagare la possibilità di migliorare le prestazioni delle celle variando lo spessore dell'MoO<sub>x</sub> con AZO come contatto trasparente; in particolare sono stati testati due spessori per l'ossido di molibdeno, 10 nm e 20 nm. La Figura 12 mostra la statistica dei parametri di FF, resistenza serie ( $R_s$ ) e resistenza shunt ( $R_{sh}$ ) estratta da un lotto di 10 campioni per ogni tipo. Come si vede, utilizzare uno spessore di 10 o 20 nm di MoO<sub>x</sub> non comporta alcun miglioramento del FF. Ciò significa che già con 10 nm di MoO<sub>x</sub> lo strato di Spiro-OMeTAD è sufficientemente protetto dal processo di sputtering che viene realizzato nei laboratori dell'ENEA di Portici. Tuttavia, così come nel caso dell'ITO, i valori di FF non sono accettabili per poter realizzare dispositivi semitrasparenti con buone prestazioni.

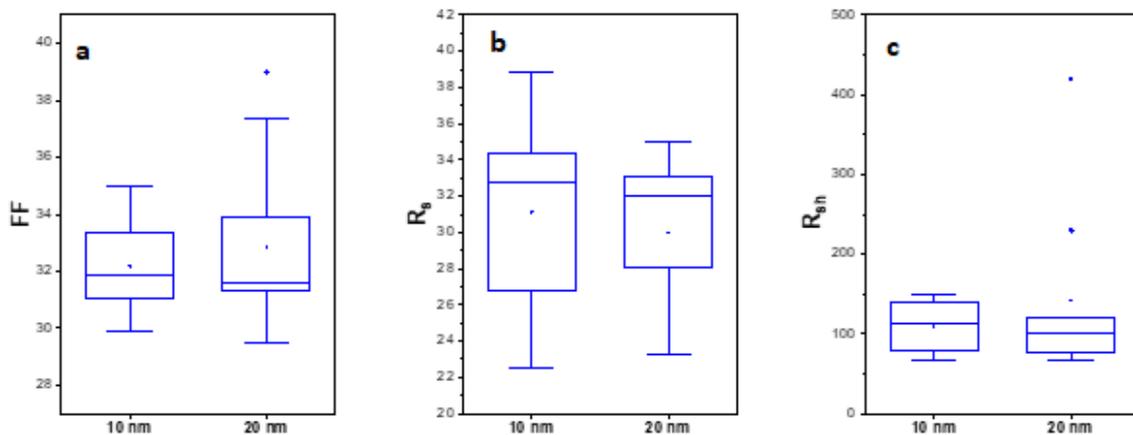


Figura 12. Dati statistici ricavati dai parametri ottenuti dalle misure JV per a) fill factor b) resistenza serie (in Ohm\*cm<sup>2</sup>) e c) resistenza di shunt (in Ohm\*cm<sup>2</sup>).

Per capire se i valori non soddisfacenti di FF siano causati dal particolare sistema/processo di sputtering utilizzato a Portici, è stato condotto un esperimento congiunto con l'Università di Tor Vergata. In particolare, sono stati effettuati a Portici tutti gli step di fabbricazione delle celle in perovskite fino allo Spiro-OMeTAD e i dispositivi sono stati spediti a Tor Vergata per essere completati con l'ITO da loro utilizzato. Come si vede dalla figura 13, in cui è mostrata una curva JV di una delle celle realizzate, i valori di FF sono decisamente più alti di quelli ottenuti a Portici ( $FF > 50\%$ ) ed è stata misurata un'efficienza di poco inferiore al 10% sui dispositivi in perovskite semitrasparente. Si deve, quindi, concludere che un ulteriore lavoro è necessario per comprendere quale sia il problema del processo di sputtering utilizzato in ENEA-Portici, valutando in maggior dettaglio le proprietà dei TCO ed effettuando test sperimentali ulteriori per condurre un'analisi statistica più completa.

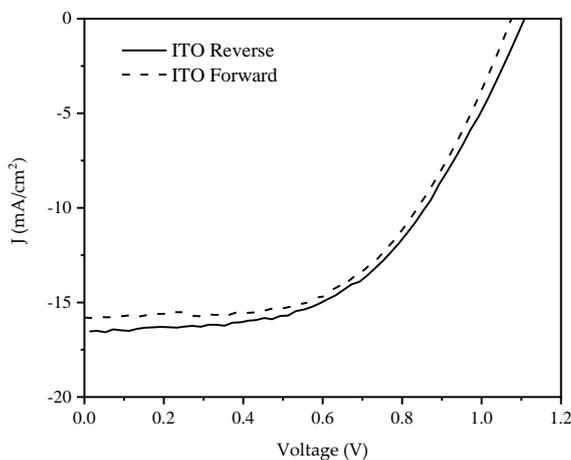


Figura 13. Misura JV di PSC semitrasparenti completate all'Università di Tor Vergata con la deposizione dell'ITO.

## 2.4 Deposizione di SnO<sub>2</sub> mediante stampa inkjet (IJK)

### 2.4.1 Preparazione dell'inchiostro

I substrati commerciali utilizzati sono ITO/vetro (Kintec). Prima del loro impiego nella stampa sono stati strofinati con acetone. Per la preparazione dell'inchiostro è stata utilizzata una sospensione colloidale di SnO<sub>2</sub> in acqua (Alfa aesar 15% in peso, densità 1.153 g/mL, pH 10.5-12.0, viscosità 5-10 cps): 0.4 mL di sospensione di SnO<sub>2</sub> sono stati diluiti 1:5 con 2 mL di una miscela a base di etilenglicole (EG) e n-butanolo (n-But) (in rapporto 80:20 in volume). La sospensione ottenuta è stata sottoposta ad ultrasuoni (potenza 100%, frequenza 37 Hz, temperatura ambiente) per 15 min e filtrata (filtro PVDF da 0.45 µm). Sugli inchiostri è stata eseguita l'analisi granulometrica basata sulla diffusione dinamica della luce (DLS) mediante un Zetasizer Nano-ZS (Malvern Instruments) al fine di valutare la dimensione media delle particelle di filler sospese.

Per la deposizione dell'inchiostro di SnO<sub>2</sub> è stata impiegata la stampante DMP2831 della FUJIFILM-USA con teste multiugello aventi volume nominale della singola goccia pari a 10 pL. Sono stati prodotti film stampando superfici con geometria 18 x 15 mm<sup>2</sup> avendo ottimizzato le condizioni di stampa (temperatura testa 30 °C; distanza tra i centri di due gocce contigue (DS) 40 µm; tensione impulso 25-27 V). Tutti i film sono stati sottoposti a trattamento termico post-stampa eseguito su piastra a 150°C per 1h.

I film stampati sono stati caratterizzati in termini di morfologia di superficie mediante microscopia ottica in luce riflessa (Zeiss-AXIO Scope A1) e microscopia a scansione elettronica (FEG-SEM, Leo 1530 Gemini by Zeiss) e analizzati con misure di trasmittanza (Perkin Elmer Lambda 900). La cristallinità dei film di SnO<sub>2</sub> stampati è stata inoltre investigata mediante analisi di diffrazione dei raggi X (Philips X'PERT MPD, Cu-Kα) eseguendo misure in configurazione 2θ con θ fisso pari a 2, variando 2θ da 10° a 80° con uno step di 0.05° e con un tempo di acquisizione per punto di 25 s.

I dispositivi sono stati completati depositando per spin-coating uno strato attivo a base di perovskite CsFAMA sui film di SnO<sub>2</sub> stampati e uno HTM e elettrodo in oro analogamente a come realizzato per le celle realizzate interamente per spin-coating.

### 2.4.2 Caratterizzazione e stampa IJP dell'inchiostro a base di SnO<sub>2</sub> e caratterizzazione di base e in cella dei film di SnO<sub>2</sub> stampati

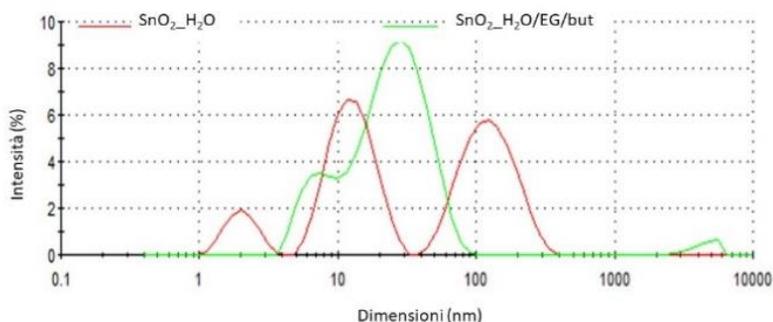
Lo sviluppo dell'inchiostro a base di SnO<sub>2</sub> da utilizzare per la stampa IJP ha costituito la prima fase dell'attività di ricerca svolta. Per la formulazione dell'inchiostro è stata utilizzata una sospensione commerciale di SnO<sub>2</sub> in acqua come elemento di partenza, opportunamente modificato in modo da ottenere proprietà chimico-fisiche idonee alla stampa IJP. Precisamente, la sospensione commerciale è stata diluita con una miscela a base di acqua/etilenglicole/n-butanolo (H<sub>2</sub>O/EG/n-But) in modo da ridurre la concentrazione e la tensione superficiale. Il processo di diluizione con solventi aventi tensione superficiale

inferiore all’acqua ha permesso di dimezzare la tensione superficiale (tabella 2), migliorando la bagnabilità sia degli ugelli della testa di stampa che del sistema inchiostro-substrato. Inoltre, l’aggiunta di etilenglicole, un solvente alto bollente ( $T_{\text{ebollizione}} = 197 \text{ }^\circ\text{C}$ ), ha consentito di ottimizzare la temperatura di ebollizione dell’inchiostro finale riducendo i problemi di otturazione degli ugelli legati alla veloce evaporazione, come osservati nel caso di inchiostro a sola base acquosa essendo caratterizzato da una temperatura di ebollizione molto inferiore.

È interessante notare che l’impiego della nuova miscela combinata con il processo di sonicazione ha permesso di migliorare ulteriormente la qualità della dispersione di  $\text{SnO}_2$  nella miscela. La diluizione della sospensione con un solvente (EG) che ha buone interazioni con  $\text{SnO}_2$  [23] seguita dall’applicazione di un processo meccanico ad ultrasuoni ha favorito la separazione tra le particelle e ridotto la probabilità di agglomerazione e precipitazione. In questo modo, infatti, la percentuale di agglomerati con dimensioni  $\geq 100 \text{ nm}$  è stata ridotta (Fig. 14) e l’inchiostro finale ottenuto è risultato più omogeneo e stabile nel tempo, riducendo al tempo stesso anche i rischi di otturazione della testa di stampa dovuti ad agglomerati di grandi dimensioni.

**Tabella 2. Tensione superficiale, raggio dinamico equivalente (Zeq) e indice di polidispersività (PDI) delle dimensioni delle particelle di  $\text{SnO}_2$  della sospensione commerciale di partenza ( $\text{SnO}_2\text{-H}_2\text{O}$ ) e dell’inchiostro finale a base di  $\text{SnO}_2\text{-H}_2\text{O/EG/n-But}$ .**

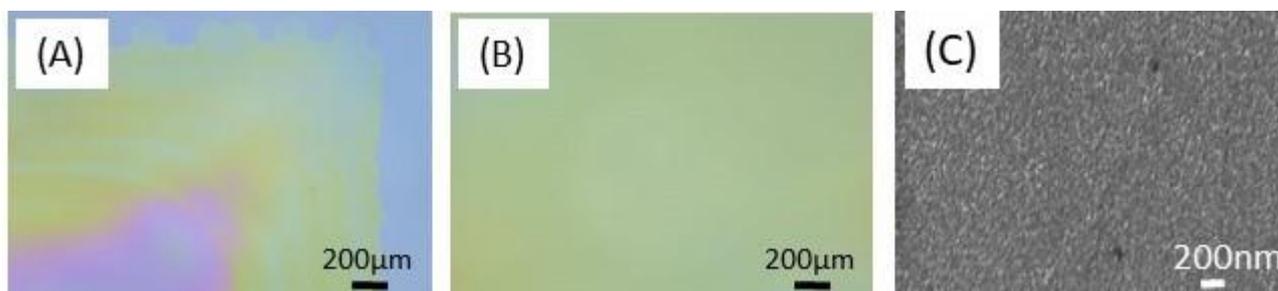
| CAMPIONE                                   | DESCRIZIONE                            | Solv. 1              | Solv. 2  | FASE DISPERSA  | TENSIONE SUPERFICIALE (mN*m) | Zeq (nm)         | PDI               |
|--|--|----------------------|----------|----------------|------------------------------|------------------|-------------------|
| $\text{SnO}_2\text{-H}_2\text{O}$          | sospensione commerciale di partenza    | $\text{H}_2\text{O}$ | /        | $\text{SnO}_2$ | $70.99 \pm 0.96$             | $18.7 \pm 1.2$   | $1.5 \pm 0.1$     |
| $\text{SnO}_2\text{-H}_2\text{O/EG/n-But}$ | inchiostro formulato per le stampe IJP | $\text{H}_2\text{O}$ | EG/n-But | $\text{SnO}_2$ | $30.89 \pm 1.52$             | $17.60 \pm 0.04$ | $0.628 \pm 0.001$ |



**Figura 14. Curva di distribuzione delle intensità misurate in funzione delle dimensioni da analisi DLS eseguita sulla sospensione di  $\text{SnO}_2$  a base acquosa ( $\text{SnO}_2\text{-H}_2\text{O}$ ) impiegata come materiale di partenza per la preparazione dell’inchiostro e sull’inchiostro stesso ( $\text{SnO}_2\text{-H}_2\text{O/EG/n-But}$ ).**

I film di SnO<sub>2</sub> stampati su ITO/vetro, osservati al microscopio ottico, hanno evidenziato l'effetto coffee ring sul bordo della superficie (Fig. 15 A) che corrisponde ad un accumulo del materiale e un conseguente aumento dello spessore del film. Questo effetto, generato dalla lenta evaporazione dell'inchiostro che induce una diffusione del soluto dal centro della superficie verso i bordi, non influenza la qualità della superficie nell'area centrale stampata che, come appare dalle microscopie ottiche, è regolare ed uniforme (Figura 15 B). D'altra parte, il dispositivo viene realizzato in modo che l'area attiva si trovi all'interno della zona centrale della superficie stampata, dove appunto lo spessore è omogeneo.

L'immagine SEM dei film di SnO<sub>2</sub> riportato in Figura 15 C mostra una superficie granulare con dimensioni di grano dell'ordine dei 17 nm compatibili con il raggio idrodinamico misurato mediante DLS. La morfologia di superficie appare uniforme, indicando che il processo di stampa non induce la formazione di macro-aggregati.



**Figura 15. Microscopie ottiche di film di SnO<sub>2</sub> stampati su ITO/vetro a partire da SnO<sub>2</sub>\_H<sub>2</sub>O/EG/n-But osservate a bordo superficie (A) e nella zona centrale (B). Immagine SEM del film di SnO<sub>2</sub> stampato (C).**

La struttura dei film di SnO<sub>2</sub> è stata analizzata mediante diffrazione dei raggi X. Nello spettro del film stampato (Fig. 16 A), confrontato con quello del substrato ITO/vetro su cui è stato depositato, si possono osservare, oltre agli intensi riflessi cristallini associati all'ITO, due ulteriori riflessioni di minore intensità (indicate in figura con una freccia) poste rispettivamente a  $2\theta = 26.5^\circ$  e  $34.0^\circ$  attribuibili ai picchi (110) e (101) della forma tetragonale rutilica caratteristica della cassiterite, forma cristallina propria dell'ossido di stagno [23,24]. Inoltre, dall'analisi in trasmittanza del film di SnO<sub>2</sub> stampato (Fig. 16 B), confrontato con quello di un film ottenuto per spinning a partire dalla dispersione SnO<sub>2</sub>\_H<sub>2</sub>O e normalmente impiegato come strato trasportatore di elettroni (ETL) in celle a perovskite realizzate con tecniche convenzionali, si osserva per entrambi i film un'intensità maggiore dell'80% nell'intervallo di lunghezze d'onda 400-900 nm.

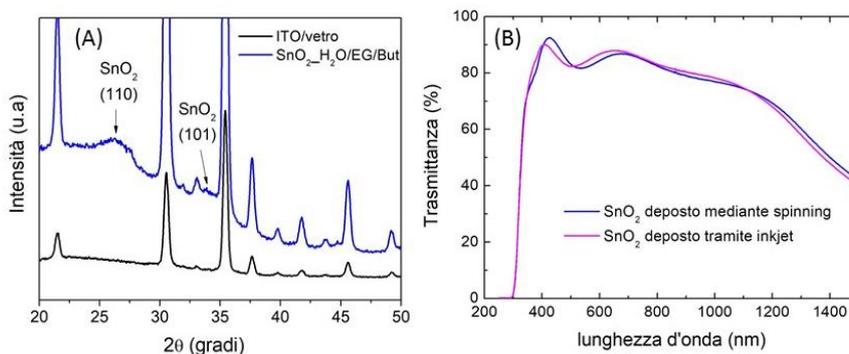


Figura 16. (A) Spettro Rx (confrontato con lo spettro del substrato ITO/vetro) e (B) spettro di trasmittanza (confrontato con lo spettro di un film di SnO<sub>2</sub> depositato per spinning dalla soluzione di SnO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O) del film di SnO<sub>2</sub> stampato da inchiostro di SnO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O/EG/n-But.

I film di SnO<sub>2</sub> prodotti per stampa sono stati impiegati nella realizzazione di celle con struttura vetro/ITO/SnO<sub>2</sub>/perovskite/Spiro-OMeTAD/Au, in cui tutti gli altri strati sono stati depositati con tecniche convenzionali. In fig. 16 A viene mostrata la caratteristica J-V sotto illuminazione (100 mW/cm<sup>2</sup> AM 1.5G) di una tipica cella con SnO<sub>2</sub> stampato, scelta tra quelle con le migliori prestazioni. In particolare, si osserva che la corrente misurata è dell'ordine di 20 mA/cm<sup>2</sup>, valore confrontabile con quello registrato per le celle a perovskite realizzate con ETL depositato per spin-coating a partire dalla dispersione di SnO<sub>2</sub> a base acquosa. La massima efficienza misurata è stata pari a 13.3%. I valori bassi di FF e la presenza di isteresi sono indicativi di una qualità elettronica ancora non adeguata, attribuibile ad una morfologia non del tutto omogenea e probabilmente anche poco continua generata ad un'interfaccia non ottimizzata tra lo strato fotoattivo e lo strato SnO<sub>2</sub> stampato.

Per una valutazione della resa del processo di produzione e di riproducibilità, in fig. 16 B viene riportata la distribuzione delle prestazioni in termini di valori di PCE stimati per i dispositivi realizzati con SnO<sub>2</sub> stampato. Da questa figura è possibile osservare una distribuzione di valori di PCE ottenuti piuttosto omogenea fino a poco sopra il 10%, con le efficienze superiori al 10% registrate per il 30% delle celle realizzate.

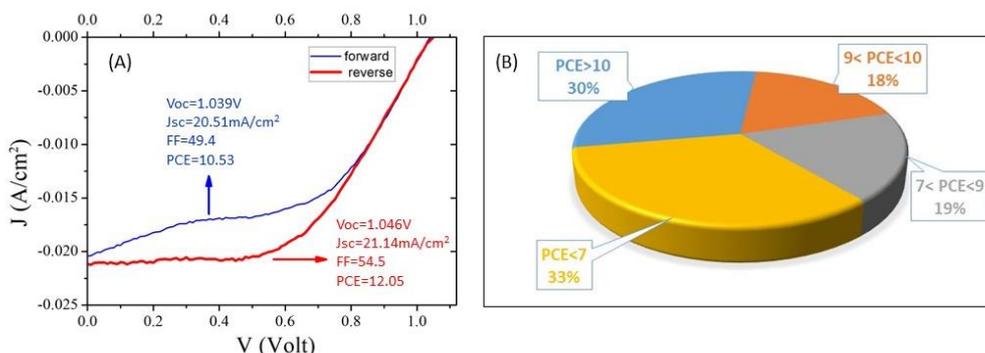


Figura 16. (A) Curve J-V di celle con struttura vetro/ITO/SnO<sub>2</sub> (stampato)/perovskite/Spiro-OMeTAD/oro. (B) Resa del processo di stampa e dati di riproducibilità di celle con SnO<sub>2</sub> stampato.

## 2.5 Sviluppo di un sistema per effettuare misure di Maximum Power Point Tracking (MPPT) sui dispositivi

Il punto di massima potenza, per definizione, è dove una cella solare raggiunge le sue prestazioni ottimali. Questo punto è associato a una tensione detta di massima potenza ( $V_{mpp}$ ) sulla curva I-V, tuttavia, a seconda di fattori intrinseci ed estrinseci  $V_{mpp}$  può variare nel tempo. Esistono diversi algoritmi per il tracking del punto di massima potenza, quelli più utilizzati sono il **perturba e osserva (P&O)** e il metodo a **conduttanza incrementale**. Il metodo che è stato implementato è il **“Perturba & Osserva”** che insegue il punto di massima potenza effettuando continue variazioni del valore di tensione. L’algoritmo confronta la variazione di potenza ottenuta con la variazione di tensione effettuata e stabilisce se aumentare o diminuire la tensione applicata alla cella per raggiungere il punto di massima potenza. Di seguito si riporta il diagramma di flusso dell’algoritmo P&O.

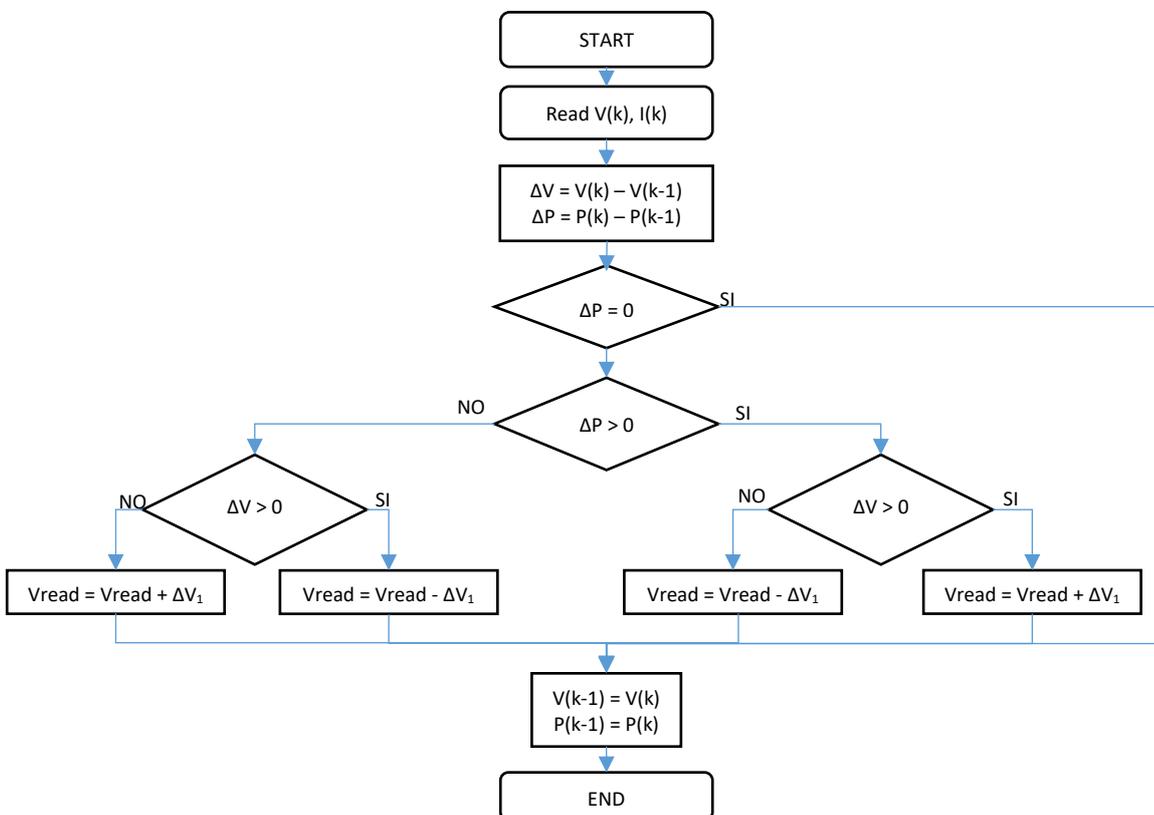


Figura 17. Diagramma di flusso dell’algoritmo “P&O”.

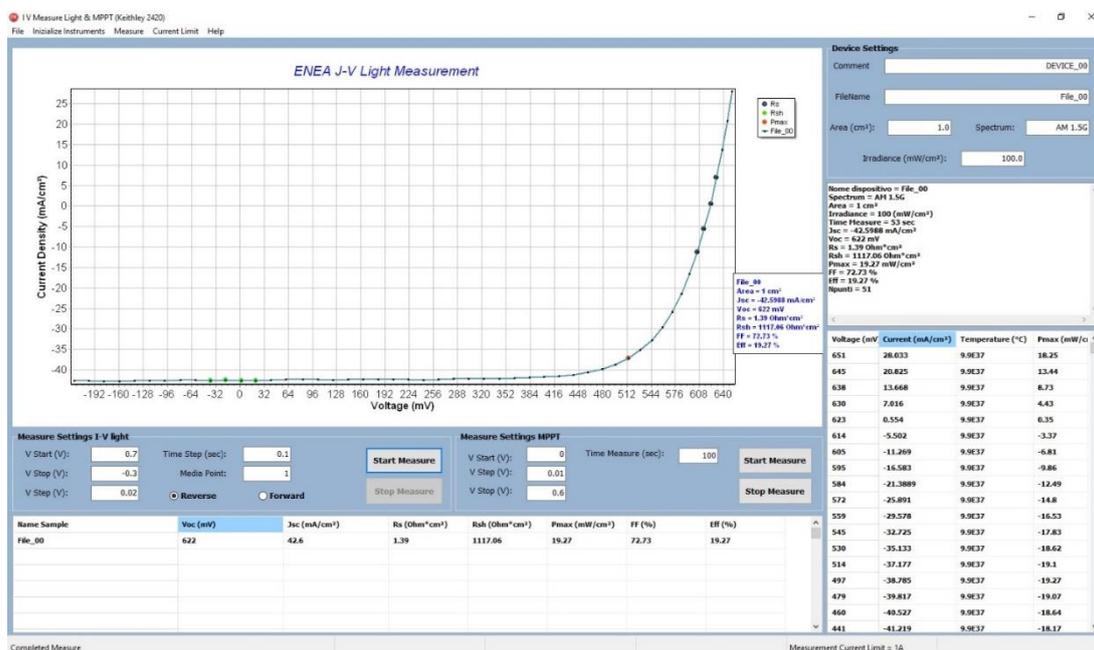
L’algoritmo misura, ad ogni iterazione, la tensione ai capi della cella e la corrente, in seguito calcola la potenza erogata e la confronta con la potenza erogata all’iterazione precedente. Dal precedente confronto seleziona in quale direzione eseguire l’incremento (o decremento) di tensione di alimentazione, secondo la logica riportata in Tabella 3.

**Tabella 3. Criteri di selezione dell'incremento o decremento di tensione di alimentazione usati dall'algoritmo**

|                 |                 |                 |
|-----------------|-----------------|-----------------|
|                 | $V(k)-V(k-1)>0$ | $V(k)-V(k-1)<0$ |
| $P(k)-P(k-1)>0$ | $+\Delta V_1$   | $-\Delta V_1$   |
| $P(k)-P(k-1)<0$ | $-\Delta V_1$   | $+\Delta V_1$   |

L'indice k indica l'iterazione corrente del ciclo. In pratica fintanto che alla variazione (perturbazione) della tensione di alimentazione corrisponde una variazione della potenza d'uscita di segno concorde l'algoritmo continua ad incrementare la tensione di alimentazione stessa, mentre se alla variazione della tensione corrisponde una variazione della potenza di segno discorde l'algoritmo diminuisce la tensione di alimentazione. Questo meccanismo farà oscillare l'algoritmo attorno al punto di massima potenza generata. Uno dei punti critici dell'implementazione dell'algoritmo è la scelta dell'entità delle perturbazioni ( $\Delta V_1$ ) che influenza la velocità di ricerca del punto di massima potenza generata.

È stato realizzato un software per effettuare la misura MPPT. L'ambiente di sviluppo utilizzato è RAD studio e il linguaggio utilizzato è il C++. Il software permette di effettuare sia la misura I-V della cella solare in modo tale da poter individuare il punto di massima potenza, sia la misura di tracking del punto di massima potenza. Nella figura seguente è riportata una schermata del software dopo aver effettuato una misura I-V.



**Figura 18: Esempio di schermata software dopo misura I-V.**

Per effettuare una misura I-V bisogna impostare il valore iniziale e finale di tensione da applicare alla cella solare e il passo da utilizzare durante la misura. È possibile anche impostare un delay tra un punto e l'altro della misura e il numero di punti da campionare per ogni valore di tensione applicata alla cella. A fine misura il programma restituirà i parametri fondamentali per una cella: Voc, Jsc, Rs, Rsh, FF, Efficienza e Pmax. Nella figura seguente invece è riportata una schermata del software dopo una misura di MPPT.



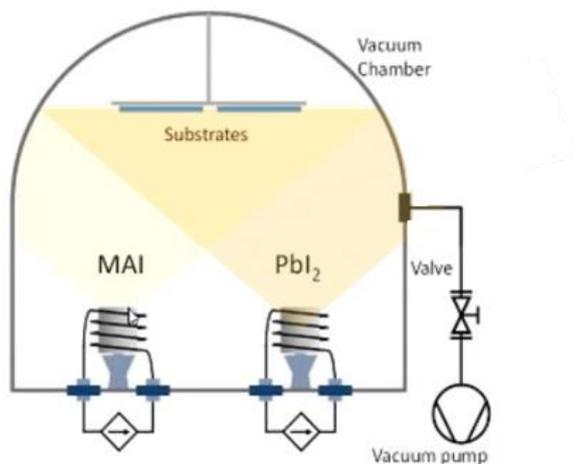
Figura 19. Esempio di schermata software dopo misura MPPT.

Per effettuare questo tipo di misura bisogna impostare il valore tensione iniziale e finale, il passo con cui raggiungere il valore finale e la durata della misura, espressa in secondi.

## 2.6 Acquisizione di un sistema per la deposizione di film di perovskiti mediante evaporazione termica

Parallelamente alle attività di fabbricazione di perovskiti da soluzione, si è valutato opportuno avviare l'esplorazione di metodi di crescita di tipo fisico in vuoto più facilmente scalabili e quindi di maggiore interesse industriale. I metodi di deposizione fisica in vuoto, come l'evaporazione termica, sono metodi adatti alla scala industriale anche laddove si utilizzino materiali organici, come ampiamente dimostrato dalle applicazioni commerciali nel campo dei LED organici per display ed illuminazione. Oltre alla prospettiva industriale, la tecnica di deposizione da evaporazione offre vari vantaggi rispetto ai metodi da soluzione, come l'elevata purezza dei materiali sublimati, il controllo preciso dello spessore del film depositato, l'eliminazione di solventi tossici per la realizzazione del materiale e la possibilità di realizzare crescite conformi su superfici testurizzate, rendendo così attuabile l'architettura monolitica per celle solari tandem silicio/perovskite con testurizzazione del wafer di silicio su entrambe le facce. La fabbricazione di film sottili di perovskite da evaporazione termica è tuttavia ancora una sfida per la ricerca, essendo necessari dei processi di coevaporazione (schema in figura 20) dove i rate di deposizione dei vari precursori

devono essere adattati con precisione per ottenere la composizione stechiometrica desiderata. Dopo un primo studio di lancio del metodo di co-evaporazione termica in vuoto nel 2013 da parte del gruppo di Snaith a Oxford [25], la ricerca nel campo delle celle solari in perovskite ha seguito soprattutto l'approccio di fabbricazione da soluzione. Più di recente, con la maggiore maturità ormai dimostrata dal fotovoltaico in perovskite e quindi con il crescente interesse da parte dell'industria, diversi gruppi a livello internazionale hanno intrapreso nuovamente e con successo l'approccio di tipo fisico in vuoto [26-29].



**Figura 20. Schema di sistema di evaporazione termica a due sorgenti (in questo esempio MAI e PbI<sub>2</sub> per deposizione di film di perovskiti tipo MAPbI<sub>3</sub>).**

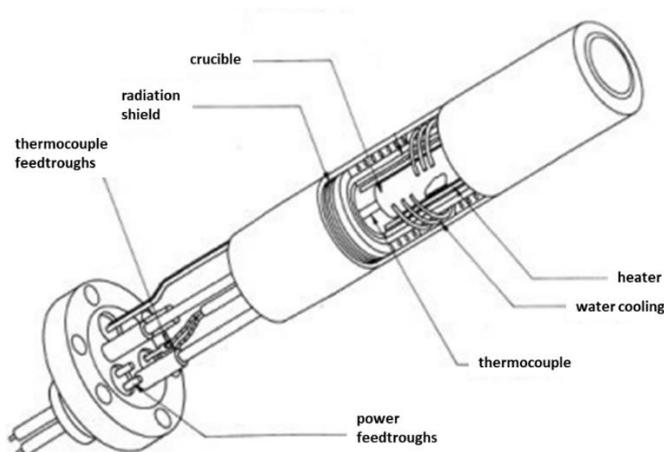
In questa annualità, è stato condotto uno studio dei lavori pubblicati sul tema e sono stati contattati i principali potenziali fornitori (tra cui Kurt J. Lesker, Mbraun, Angstrom Engineering) con l'obiettivo di definire le specifiche dell'apparato da acquisire, predisponendolo alla deposizione di strati di perovskite con le differenti formulazioni chimiche attualmente sotto analisi nei laboratori internazionali più accreditati nel settore (a singolo catione e a multi-catione). Si è intanto provveduto con il supporto dell'Amministrazione alla preparazione della documentazione necessaria per la procedura di acquisizione del bene.

Schematicamente la fornitura dovrà essere composta da:

1. Adattatore tipo glove box in atmosfera inerte e sua connessione a glove box preesistente
2. Camera di processo in alto vuoto
3. Componenti per la deposizione di film sottili via evaporazione termica
4. Unità di controllo e software

Di seguito si riportano le principali caratteristiche stabilite in base alle indagini effettuate. Il sistema, in camera da alto vuoto e dotato di controllo automatizzato di processo, dovrà consentire la coevaporazione dei precursori con associato controllo e tuning dello spessore e della composizione del materiale in crescita. L'impianto dovrà essere in grado di depositare film su substrati di area fino a 10 cm x 10 cm con uniformità di spessore migliore di +/-5%.

Il sistema dovrà essere dotato di più sorgenti, della capacità di 10 cc, per l'evaporazione termica di precursori organici e inorganici, del tipo ioduro di metilammonio, ioduro di formamidinio, e  $PbX_2$ ,  $CsX$ , etc. (con  $X=I, Cl, Br$ ), con controllo della temperatura intorno ai valori di sublimazione dei materiali di partenza ( $\leq 100^\circ C$  per la componente organica e più elevati per la inorganica, ma comunque inferiori ai  $600^\circ C$ ). Le sorgenti adatte allo scopo sono celle di effusione o celle di Knudsen a bassa temperatura, in cui degli elementi riscaldanti circondano il crogiolo dove è posto il materiale che si vuole evaporare e la temperatura della cella viene controllata grazie alla presenza di una termocoppia assicurando elevata stabilità e riproducibilità (schema in figura 21).



**Figura 21. Disegno schematico di flangia da vuoto con cella ad effusione.**

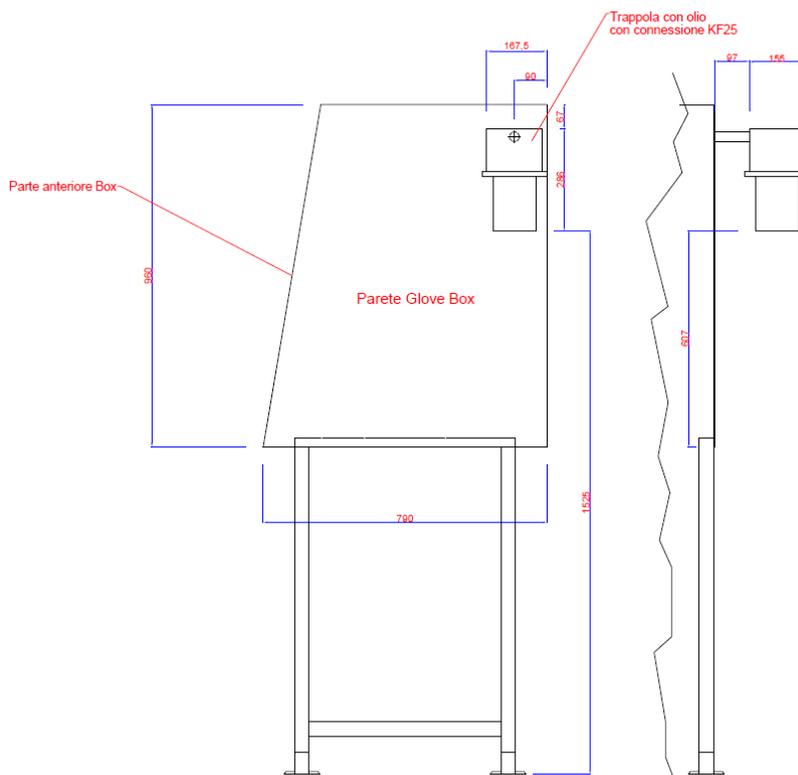
Un aspetto essenziale è la messa in atto di soluzioni opportune per evitare fenomeni di riconsolidazione in prossimità dell'orifizio delle sorgenti dedicate ai materiali organici e in generale per ridurre i problemi di contaminazione dell'intera camera di deposizione soprattutto da ioduro di metilammonio e materiali simili, ad elevata tensione di vapore. Inoltre dovrà essere incluso un numero idoneo di sensori thickness monitor (microbilance a cristallo di quarzo) in posizioni opportune, per un controllo ottimale del rate di emissione dalle sorgenti e del rate di crescita del film sul substrato.

I substrati devono poter essere posizionati, senza uso di kapton o similari, su opportuna struttura rotante con velocità variabile e selezionabile. Dovrà essere inoltre incluso un sistema di raffreddamento ad acqua del piattello per i substrati con relativo chiller.

L'unità di deposizione dovrà essere integrata in un adattatore tipo glove box ad atmosfera inerte che dovrà essere collegato alla glove box della ditta Jacomex già installata ed operativa nelle camere bianche di classe 1000 del Centro Ricerche ENEA di Portici. La fornitura dovrà includere la modifica dell'attuale parete laterale della glove box in uso (Figura 22) e il necessario riadattamento di tubature e connessioni, garantendo i livelli di umidità ed ossigeno della glove box preesistente ( $<1ppm$ ). Dovrà essere anche inclusa una camera di caricamento di piccole dimensioni (commensurata alle dimensioni dei substrati), per la quale

deve essere previsto un opportuno metodo di ricondizionamento dell’atmosfera, quando venga aperta verso l’esterno e prima di essere riaperta verso l’interno del sistema glove box.

La camera di deposizione dovrà essere realizzata con materiali e con tecniche che garantiscano il mantenimento della pulizia del loro interno, così da depositare strati di materiali non contaminati, e che permettano una veloce ed efficace pulizia interna, in caso di necessità, consentendo poi un rapido ripristino delle ottimali condizioni di processo. Aperto il portello della camera, dovrà essere possibile accedere agevolmente con i guanti della glove box sia alla zona di montaggio dei substrati sia alla zona dove sono posizionate le sorgenti termiche per il riempimento dei crogioli, nonché alle microbilance installate, per ispezione ed eventuale sostituzione. Il sistema di pompaggio dovrà essere composto da una pompa scroll a secco e una pompa per alto vuoto. Esso dovrà garantire il raggiungimento di pressioni inferiori a  $2 \times 10^{-6}$  Torr in circa 30 minuti e un vuoto base di  $5 \times 10^{-7}$  Torr. Dovrà essere inclusa un’opportuna protezione della pompa da alto vuoto da rcondensazione di perovskite.



**Figura 22. Disegno tecnico della parete della glove box operativa nei laboratori ENEA alla quale il sistema fornito deve essere collegato.**

Riguardo alla procedura amministrativa, si è ritenuto opportuno che gli operatori economici partecipanti dovessero possedere requisiti tecnico-professionali ed economici adeguati alla tipologia e all’entità della fornitura, tra cui l’aver effettuato, negli ultimi tre esercizi finanziari, almeno una fornitura analoga a quella in oggetto nei confronti di un Ente pubblico di ricerca o di una Università pubblica o privata e la disponibilità di una sede di assistenza tecnica nel territorio europeo, al fine di garantire tempi di intervento

rapidi. È stata quindi avviata la procedura di gara (procedura aperta con criterio di aggiudicazione dell'offerta economicamente più vantaggiosa). La procedura è stata espletata sul portale di negoziazione ENEA UBUY e si è conclusa con l'aggiudicazione della fornitura alla ditta Kenosistec S.r.l.

Ad aggiudicazione avvenuta, è stato stipulato il contratto di appalto tra ENEA e Kenosistec della durata di 8 mesi dalla data del verbale di avvio dell'esecuzione, firmato in gennaio 2021. Sono stati presi contatti con la ditta e sono state effettuate verifiche in corso d'opera. Parallelamente si è proceduto all'acquisizione degli opportuni precursori per le evaporazioni, tra cui in particolare MAI (Methylammonium iodide, >99.5%, recrystallized 4 times) e  $PbI_2$  (99.999% trace metals basis), per poter avviare le prime sperimentazioni relative a film di MAPI una volta installato il sistema. In corso d'opera la Kenosistec ha comunicato che ci sarebbero stati dei ritardi data la difficoltà di approvvigionamento della componentistica elettronica da fornitori esteri a causa della pandemia COVID-19. Sulla base della documentazione di supporto prodotta dalla ditta, sono stati accordati due mesi di proroga, per permettere di ricevere i componenti dai fornitori esteri, assemblare il sistema ed effettuare i test funzionali. I termini di consegna sono quindi slittati a novembre 2021.

### 3 Conclusioni

L'attività ha riguardato lo studio di materiali e interfacce per celle solari a perovskite in configurazione n-i-p del tipo vetro/ITO/ $SnO_2$ /perovskite/Spiro-OMeTAD/Au. Sono state indagate varie strategie per modificare i film di  $SnO_2$  (ETL della cella) e, di conseguenza, l'interfaccia con la perovskite. I doping al Ru e Ga effettuati sul film di  $SnO_2$  non hanno fornito un miglioramento delle prestazioni della cella. Il primo ha prodotto una diminuzione di  $V_{oc}$ , probabilmente a causa di livelli intra-gap che aumentano il numero di processi di ricombinazione, mentre il gallio sembra indurre una barriera all'estrazione di cariche. Introducendo nanoflake di grafene oppure KCl nella sospensione colloidale di  $SnO_2$  si è osservato un miglioramento dei parametri fotovoltaici dei dispositivi, con un aumento della densità di corrente di corto circuito pari a circa il 10%, e una maggiore riproducibilità in termini statistici dei risultati. Sono stati poi effettuati test preliminari su molecole aromatiche, funzionalizzate in vario modo, per verificarne l'applicazione come SAM all'interfaccia  $SnO_2$ /perovskite. I primi risultati hanno mostrato un effetto positivo sulla bagnabilità del substrato, con una migliore riproducibilità nel caso di deposizione tramite chemical bath rispetto allo spin-coating.

L'attività è proseguita con lo studio del contatto posteriore per celle semitrasparenti, confermando la necessità di inserire uno strato buffer di  $MoO_x$  tra HTL e TCO, quando siano utilizzati i TCO attualmente disponibili nei laboratori dell'ENEA di Portici, ma evidenziando la necessità di una ulteriore sperimentazione che consenta di superare le attuali limitazioni.

Parallelamente a queste attività, si è intrapreso lo studio di tecniche di deposizione alternative allo spin-coating. A tale proposito, sono state definite le specifiche tecniche di un evaporatore termico adatto alla deposizione di perovskite, procedendo all'acquisto del sistema, ed è stato indagato lo sviluppo di film di SnO<sub>2</sub> per stampa. A partire da un inchiostro opportunamente formulato per stampa inkjet, è stato ottenuto un film di ETL con una buona uniformità che ha permesso di realizzare dispositivi con prestazioni promettenti.

Infine, è stato messo a punto un software per effettuare il tracking del punto di massima potenza (MPPT) sui dispositivi.

## 4 Riferimenti bibliografici

1. Timothy, G., *Assessing the effects of economic recoveries on global energy demand and CO<sub>2</sub> emissions in 2021*. Global Energy Review 2021 Nuclear.
2. NREL Best Research-Cell Efficiencies. Available from: <https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/best-research-cell-efficiencies-rev211214.pdf>.
3. Shao, S. and Loi, M.A., *The Role of the Interfaces in Perovskite Solar Cells*. 2020. **7**(1): p. 1901469.
4. Jiang, Q., Zhang, X., and You, J., *SnO<sub>2</sub>: A Wonderful Electron Transport Layer for Perovskite Solar Cells*. 2018. **14**(31): p. 1801154.
5. Li, X., et al., *Highly efficient flexible perovskite solar cells with vacuum-assisted low-temperature annealed SnO<sub>2</sub> electron transport layer*. Journal of Energy Chemistry, 2022. **67**: p. 1-7.
6. Yoo, J.J., et al., *Efficient perovskite solar cells via improved carrier management*. Nature, 2021. **590**(7847): p. 587-593.
7. Zhao, Y., et al., *A bilayer conducting polymer structure for planar perovskite solar cells with over 1,400 hours operational stability at elevated temperatures*. Nature Energy, 2021.
8. He, S., et al., *How far are we from attaining 10-year lifetime for metal halide perovskite solar cells?* Materials Science and Engineering: R: Reports, 2020. **140**: p. 100545.
9. Dagar, J., et al., *Highly efficient perovskite solar cells for light harvesting under indoor illumination via solution processed SnO<sub>2</sub>/MgO composite electron transport layers*. Nano Energy, 2018. **49**: p. 290-299.
10. Di Giacomo, F., et al., *Mesoporous perovskite solar cells and the role of nanoscale compact layers for remarkable all-round high efficiency under both indoor and outdoor illumination*. Nano Energy, 2016. **30**: p. 460-469.
11. Li, M., et al., *Interface Modification by Ionic Liquid: A Promising Candidate for Indoor Light Harvesting and Stability Improvement of Planar Perovskite Solar Cells*. 2018. **8**(24): p. 1801509.
12. Akin, S., *Hysteresis-Free Planar Perovskite Solar Cells with a Breakthrough Efficiency of 22% and Superior Operational Stability over 2000 h*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019. **11**(43): p. 39998-40005.
13. Ma, Z., et al., *Negligible hysteresis planar perovskite solar cells using Ga-doped SnO<sub>2</sub> nanocrystal as electron transport layers*. Organic Electronics, 2019. **71**: p. 98-105.
14. Sankar, C., et al., *Structural, morphological, optical and gas sensing properties of pure and Ru doped SnO<sub>2</sub> thin films by nebulizer spray pyrolysis technique*. Applied Surface Science, 2015. **349**: p. 931-939.
15. Mermer, O. and Sozbilen, H., *Optical and microstructural properties of pure and Ru doped SnO<sub>2</sub> semiconducting thin films*. J. Optoelectron. Adv. Mater., 2014. **16**: p. 1306-1310.
16. Zhu, M., Liu, W., Ke, W., Xie, L., Dong, P., and Hao, F. *Graphene-Modified Tin Dioxide for Efficient Planar Perovskite Solar Cells with Enhanced Electron Extraction and Reduced Hysteresis*. ACS Applied Materials & Interfaces 2019 11 (1), 666-673.
17. Zhao, X., Tao, L., Li, H., Huang, W., Sun, P., Liu, J., Liu, S., Sun, Q., Cui, Z., Sun, L., Shen, Y., Yang, Y., and Wang, M. *Efficient Planar Perovskite Solar Cells with Improved Fill Factor via Interface Engineering with Graphene*. Nano Letters 2018 18 (4), 2442-2449.
18. Fedi, F., Miglietta, M. L., Polichetti, T., Ricciardella, F., Massera, E., Ninno, D., & Di Francia, G. *A study on the physicochemical properties of hydroalcoholic solutions to improve the direct exfoliation of natural graphite down to few-layers graphene*. Materials Research Express, 2015. **2**(3), 035601.
19. Tan, H.; Jain, A.; Voznyy, O.; Lan, X.; García de Arquer, F. P.; Fan, J. Z.; Quintero-Bermudez, R.; Yuan, M.; Zhang, B.; Zhao, Y.; Fan, F.; Li, P.; Quan, L. N.; Zhao, Y.; Lu, Z.-H.; Yang, Z.; Hoogland, S.; Sargent, E. H. *Efficient and stable solution-processed planar perovskite solar cells via contact passivation*. Science 2017, 355 (6326), 722.
20. Zhu, N., et al., *High Efficiency (18.53%) of Flexible Perovskite Solar Cells via the Insertion of Potassium Chloride between SnO<sub>2</sub> and CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Layers*. ACS Applied Energy Materials 2019 2 (5), 3676-3682.
21. Chueh, C.-C., Li, C.-Z., and Jen, A.K.Y., *Recent progress and perspective in solution-processed Interfacial materials for efficient and stable polymer and organometal perovskite solar cells*. Energy & Environmental Science, 2015. **8**(4): p. 1160-1189.
22. Li, X., et al., *Improved performance and stability of perovskite solar cells by crystal crosslinking with alkylphosphonic acid  $\omega$ -ammonium chlorides*. Nature Chemistry, 2015. **7**(9): p. 703-711.
23. Debataraja, A., Widia Zulhendria, D., Yulianto, B., Tabran, N., Hiskia, Sunendar, B., *Investigation of nanostructured SnO<sub>2</sub> synthesized with polyol technique for CO gas sensor applications*, Procedia Engineering 170 (2017), 60 – 64.

24. Camacho-López, M. A., Galeana-Camacho, J. R., Esparza-García, A., Sánchez-Pérez, C., Julie, C. M., *Characterization of nanostructured SnO<sub>2</sub> films deposited by reactive DC-magnetron sputtering*, *Superficies y Vacío*, 26(3) (2013), 95-99.
25. Liu, M., Johnston, M.B., Snaith, H.J., *Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition*, *Nature* 501, 395–398 (2013).
26. Avila, J., Momblona, C., Boix, P.P., Sessolo, M., Bolink, H.J., *Vapor-Deposited Perovskites: The Route to High-Performance Solar Cell Production?*, *Joule* 1, 431–442 (2017).
27. Longo G. et al., *Fully Vacuum-Processed Wide Band Gap Mixed-Halide Perovskite Solar Cells*, *ACS Energy Lett.* 3, 214–219 (2018)
28. Li et al., *Highly Efficient Thermally Co-evaporated Perovskite Solar Cells and Mini-modules*, *Joule* 4, 1–19 (2020).
29. M. Roß et al., *Co-Evaporated p-i-n Perovskite Solar Cells beyond 20% Efficiency: Impact of Substrate Temperature and Hole-Transport Layer*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 12, 39261–39272 (2020).

## Appendice

Le celle in perovskite a singola giunzione con architettura n-i-p sono state realizzate su substrati di vetro ricoperti con ITO (Kintec, 10  $\Omega$ /sq). Prima della deposizione dell'ETL, è stato effettuato un trattamento UV-ozono per aumentare la bagnabilità del substrato.

### ❖ **Deposizione Ru/Ga-doped SnO<sub>2</sub>**

I film di SnO<sub>2</sub> sono stati ottenuti mediante processo sol-gel. In particolare, è stata preparata una soluzione 0.1M di SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O in etanolo, alla quale sono stati aggiunti diversi volumi delle soluzioni 0.1 M RuCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O e 0.1 M Ga(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O in etanolo, così da realizzare film di SnO<sub>2</sub> drogati al 2 mol% in Ru e al 2 mol%/ 4 mol% in Ga. Le soluzioni sono state depositate tramite la tecnica di spin-coating (1° step: 1500 rpm - 500 rpm/s - 10 s; 2° step: 5000 rpm – 1000 rpm/s – 10 s) e poi i campioni annilati su piastra a 180 °C per un'ora, ottenendo così un compatto strato di SnO<sub>2</sub>.

### ❖ **Deposizione SnO<sub>2</sub> per PSCs semitrasparenti e prove con SAM**

I film di SnO<sub>2</sub> sono stati preparati per spin-coating (6000 rpm – 6000 rpm/s - 50 s) utilizzando una soluzione commerciale di nanoparticelle di SnO<sub>2</sub> (Alfa Aesar, 15% w/w) diluita 1:1 con acqua deionizzata. I campioni sono poi stati annilati su piastra a 100 °C per circa 5 minuti e a 150 °C per un'ora.

### ❖ **Preparazione SAM per chemical bath**

I substrati con il film di SnO<sub>2</sub> hanno ricevuto un trattamento UV-ozono di 30 minuti e poi sono stati immersi in una soluzione 5 mM di NH<sub>2</sub>-isoFtA in DMF e lasciati per 30 minuti. Successivamente sono stati estratti ed asciugati con azoto e poi annilati a 100 °C per 10 minuti per creare i legami con le molecole. È seguito uno step di lavaggio con DMF per rimuovere le molecole di NH<sub>2</sub>-isoFtA fisisorbite sulla superficie e poi i campioni sono stati nuovamente asciugati con azoto.

### ❖ **Preparazione SAM per spin-coating**

Una soluzione 0.5 M di NH<sub>2</sub>-isoFtA in DMF è stata depositata per spin-coating (3000 rpm – 3000 rpm/s – 50 s) su un film di SnO<sub>2</sub> precedentemente trattato con UV-ozono per 30 minuti. I campioni sono poi stati annilati a 100 °C per 10 minuti. Successivamente è stato fatto uno step di lavaggio con DMF per rimuovere le molecole di NH<sub>2</sub>-isoFtA fisisorbite sulla superficie e i campioni sono stati asciugati con azoto.

### ❖ **Deposizione Perovskite tri-catione e Spiro-OMeTAD**

Il film di perovskite è stato depositato tramite spin-coating in una glove box con azoto seguendo la procedura one-step di quenching con anti-solvente. La soluzione precursore di perovskite è stata preparata miscelando PbI<sub>2</sub> (1.10 M), PbBr<sub>2</sub> (0.22 M), FAI (1.05 M, ioduro di formamidinio), MABr (0.20 M, bromuro di metilammonio) in DMF:DMSO (4:1, v/v), e aggiungendo una soluzione 1.50M di CsI in DMSO. È stato

scelto clorobenzene (CBZ) come antisolvente, aggiunto sul substrato pochi secondi prima della fine dello spin-coating. I campioni sono stati annilati a 100 °C per un'ora.

Lo Spiro-OMeTAD è stato poi applicato sul layer di perovskite tramite spin-coating in una glove box con azoto. La soluzione di Spiro-OMeTAD in CBZ è stata preventivamente drogata con 4-t-butilpiridina, una soluzione di Li-TFSI e una soluzione di FK 209 Co(III) TFSI. Le celle solari sono state infine chiuse evaporando oro (80 nm) oppure tramite sputtering di ITO/AZO (70-80 nm), nel caso di PSC semitrasparenti.