



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETÀ INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

UIBM

DOMANDA NUMERO	102013902190788
Data Deposito	17/09/2013
Data Pubblicazione	17/03/2015

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
H	01	G		
Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
H	01	L		

Titolo

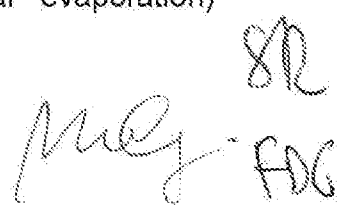
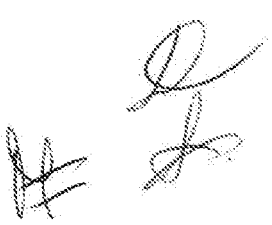
PROCESS OF MANUFACTURING OF THIN FILM PEROVSKITE BASED SOLAR CELLS (PBSC)
WITH LASER SHAPING OR PATTERNING OF ONE OR MORE CONSTITUENT LAYERS

**Processo di fabbricazione di celle solari a film sottile aventi uno strato di
materiale con struttura di perovskite (PBSC) basato sulla formazione o
patterning via laser di uno o più dei suoi strati costitutivi**

La presente invenzione riguarda un processo di fabbricazione relativo a celle solari a film sottile composte da una molteplicità di strati costitutivi, di cui almeno uno formato da materiali con struttura di perovskite (PBSC), ed in cui si prevede la formazione o patterning di uno o più di uno dei suoi suddetti strati costitutivi attraverso l'utilizzo di un laser. In particolare, la presente invenzione si riferisce ad un processo di fabbricazione che comporta il deposito di uno o più di uno degli strati costitutivi di una PBSC e la loro successiva rimozione parziale o totale tramite un sistema laser a scansione (RSLS). Inoltre la presente invenzione riguarda un processo di fabbricazione e rapid prototyping di PBSC, moduli PBSC e pannelli PBSC senza nessun limite di apparenza e forma ottenuta modellando uno o più di uno degli strati costitutivi della stessa PBSC tramite un sistema laser a scansione. Più in particolare, tramite la presente invenzione si fornisce un metodo per depositare in maniera uniforme e su di un unico substrato uno o più di uno degli strati costitutivi della PBSC e, successivamente, dargli la forma desiderata con un sistema laser a scansione automatico, ciò ad esempio per definire la forma delle varie celle che compongono un modulo, o semplicemente di uno o più di uno degli strati costitutivi. Il tutto è ottenuto semplicemente variando un file immagine corrispondente alla forma o patterning desiderato ed eseguito dal RSLS. Le celle solari PBSC sono una tecnologia fotovoltaica a film sottile innovativa che ha recentemente mostrato valori di efficienza di conversione fotovoltaica (PCE) molto promettenti raggiungendo con dispositivi di piccolo area (0.285 cm^2) il valore del 15% [reference].

SR
ADG

Burschka et al. Nature Letter DOI 10.1038/nature12340]. Un metodo convenzionale per la fabbricazione di una PBSC consiste nell'effettuare i passi seguenti. Utilizzando varie tecniche di stampa (come ad esempio, anche se non maniera limitativa, screen printing, spray pyrolysis, sputtering, electro-deposition, anodization, CVD, Electron Beam Evaporation, Pulsed Laser Deposition) si deposita su di un substrato conduttivo e semitrasparente (sia esso rigido che flessibile) un primo strato che funge da estrattore di elettroni (EEL) generalmente spesso da 10 nm a 400 nm e preferibilmente, ma non esclusivamente, costituito di TiO_2 , TiO_xZnO , NiO , Cs_2CO_3 . In maniera opzionale, sull'EEL si può disporre uno strato mesoporoso di ossido (MOL) generalmente spesso da 100 nm ad 1 micron ottenuto in seguito al deposito di uno strato di pasta colloidale. La pasta, fatta di nanoparticelle di quell'ossido (preferibilmente, ma non esclusivamente, Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , SiO_2), solventi e leganti organici viene depositata seguendo varie tecniche come ad esempio, anche se non esclusivamente, screen printing, doctor blade, spin coating, slot coating, ink jet. Quando si stia utilizzando un substrato vetroso o metallico il MOL è successivamente riscaldato a 450 °C- 550 °C per 30 minuti al fine di eliminare i leganti organici contenuti nella pasta e creare legami elettromeccanici fra le nano particelle. Processi a bassa temperatura possono alternativamente essere considerati nel caso si utilizzino substrati plastici come mostrato in V.Zardetto et.al. Adv. En. Mat. DOI 10.1002/aenm.201300101). L' EEL (o opzionalmente il MOL) è successivamente rivestito con una soluzione a base di materiale precursore di composti perovskitici (come ad esempio, anche se non in maniera esclusiva, il Methylammonium o composti inorganici come PbI_2Cl or Pb_3 , PbI_2Br , PbBr) utilizzando varie tecniche (come ad esempio, anche se in maniera non esclusiva, spin coating, spray casting, physical vapor deposition, thermal evaporation)



8R
FDG

successivamente ridotto nella forma finale a struttura perovskitica con un processo termico a circa 100°C - 150°C for 30 min. - 60 min. Successivamente, sullo strato del materiale con struttura di perovskite si deposita un ulteriore strato costituito da una soluzione a base di estrattori di lacune (HEL) (come ad esempio, anche se in maniera non esclusiva, P3HT, Spiro-OMETAD, PTAA, PEDOT) utilizzando tecniche come ad esempio, (anche se non in maniera esclusiva), spin coating, spray casting, inkjet, slot dye in modo da formare un capping layer. Nel caso sia stato depositato un MOL, l'HEL deve inoltre riempirne i pori. Infine si deposita uno strato metallico (utilizzando una qualsiasi tecnica di stampa che faccia al caso) che migliori il contatto elettrico del dispositivo. In seguito alla fotoeccitazione dello strato con struttura di perovskite, si formerà una coppia lacuna elettrone. Le lacune sono raccolte dall' HEL mentre gli elettroni sono raccolti dall' EEL dando luogo alla separazione di carica. Le celle fotovoltaiche di questo tipo ed i materiali utilizzati per la loro fabbricazione sono descritti in J.M. Ball et al. in Energy Enviro. Sci. DOI 10.1039/c3ee40810h nonché in C. Graetzel et al. in Materials Today DOI 10.1016/j.mattod.2013.01.020.

Diversamente da tecnologie fotovoltaiche simili come le Dye Solar Cells (DSC) o le Solid State Dye Solar Cells (SDSC) (descritte rispettivamente in B.O'Reagan et al. Nature 353, 737, 1991 e U.Bach et al. in Nature 395, 583, 1998) le PBSC sono caratterizzate dalle seguenti caratteristiche specifiche che le rendono peculiari:

- 1) Diversamente dalle DSC per la fabbricazione delle PBSC sono utilizzati materiali soltanto allo stato solido evitando così l'uso di elettroliti corrosivi e volatili.
- 2) Diversamente dalle DSC, le PBSC hanno una struttura monolitica.
- 3) Diversamente da DSC e SDSC nella fabbricazione di PBSC si evita l'utilizzo di dye organici e metallorganici soggetti a degradazione se esposti alla radiazione UV
- 4) Nelle PBSC lo strato attivo (il materiale cristallino con struttura di Perovskite) non

solo assorbe la luce (così come i Dyes nelle DSC e SDSC) ma funge anche da trasportatore di carica. Una proprietà caratteristica delle PBSC è la possibilità di ottenere una forma o un pattern bi-dimensionale di uno o più di uno degli strati costitutivi utilizzando metodi e tecnologie spesso mutate dall'industria dei coating e della stampa. I moduli di PBSC sono formati da strip rettangolari depositate su di un unico substrato. Per esempio, EP0855726 mostra un metodo per la fabbricazione di dispositivi fotovoltaici ad in particolare Dye Solar Cells in cui lo strato attivo è ottenuto utilizzando metodi di stampa con un colore e forma distintiva, al fine di poterlo utilizzare come sorgente di potenza elettrica stand-alone che abbia anche la funzione di pubblicità, decorazione o una qualsiasi funzione di display per finalità personalizzate. La caratteristica distintiva del suddetto brevetto sta nella possibilità di ottenere specifiche forme bidimensionali utilizzando maschere o retini adeguati per screen printing, spraying o stamping (preparati con procedure fotolitografiche standard) e nella deposizione a mezzo di printing, spraying or stamping del richiesto strato attivo. Secondo EP0855726 i pattern sono ottenuti attraverso tecniche di masking or printing (come lo stamping). Tuttavia l'uso delle maschere non è permesso quando la deposizione dei materiali è eseguita via spin-coating (come per i precursori dei composti con struttura di perovskite dell'HEL). L'uso di maschere infatti precluderebbe una deposizione uniforme del materiale compromettendo le performances finali del dispositivo. Inoltre l'uso di maschere durante processi ad alta temperatura (450 °C – 550 °C come nel caso della spray pyrolysis dell'EEL) implica diversi inconvenienti nella realizzazione di un mascheramento efficace. Infatti maschere di materiali termoplastici si sciolgono, mentre maschere di materiali metallici sono difficili da attaccare e successivamente staccare dal substrato. Inoltre, ogni volta che una nuova forma è richiesta sarà necessario costruire una nuova

HE

812
mug - FDO

maschera o printing plate. Tale processo può diventare estremamente macchinoso. Nel caso ad esempio in cui sia richiesta una valutazione estetica circa l'apparenza di una forma o pattern realizzati, e ciò in qualità di preview per una successiva produzione seriale, è necessario procedere con la realizzazione di un prototipo. In tal caso modifiche parziali o complete della forma o pattern eventualmente richieste passeranno attraverso un numero di rifacimenti della maschera o screen plate che è potenzialmente elevato. Ciò costituisce un limite intrinseco in termini di convenienza economica, semplicità e numero di step richiesti per la fase di prototipazione. Inoltre, e per queste stesse ragioni, l'uso di maschere rappresenta un limite insuperabile per la produzione di celle con forma o pattern on demand in cui cambi frequentissimi e un vasto assortimento di forme o pattern è richiesto. Infine, tecniche di stampa che comportano l'uso di maschere non riescono generalmente a sostenere risoluzioni inferiori a $< 100 \mu\text{m}$. In diversi campi tecnologici, lo scanning laser processing è divenuto un utile e sempre più diffuso strumento di lavoro in processi come molding, forming, structuring, patterning e shaping sia 2-D and 3-D e ciò per varie tipologie di materiali come metalli, polimeri, semiconduttori sia bulk che nanostrutturati. Il vantaggio sta nella possibilità di ottenere dei processi di fabbricazione che risultano precisi, a basso costo, locali, selettivi, non-contact, scalabili, ed altamente automatizzati. US2008/0128397 contiene un metodo per il patterning di film nanostrutturati, per la cui rimozione selettiva è utilizzato un laser. Il laser può essere a stato solido con emissione nell' UV, e il film nanostrutturato può essere patternato anche quando sia disposto e movimentato in un apparato roll-to-roll. Il patterning e shaping attraverso i laser, ed in particolare i sistemi laser a scansione (RSLS), comporta una serie di vantaggi come ad esempio una precisione elevata, un'alta risoluzione ($< 20 \mu\text{m}$), velocità di processo elevate (fino ad alcuni ms^{-1}), un elevato

mes SR
ADC

grado di automazione e selettività ed un basso costo. E' importante osservare che nell'utilizzare un RSLs per la rimozione di film e strati sottili, non è richiesto nessun tipo di maschera e il processo viene eseguito inducendo l'evaporazione delle parti non volute attraverso il fenomeno della ablazione laser sia termica che a-termica, riducendo l'intero il processo ad un singolo step. Durante l'esecuzione del processo, un fascio laser è inviato sul materiale guidato da galvo specchi controllati in remoto via software oppure muovendo la sorgente laser o infine fissando il fascio e muovendo il materiale sotto di esso attraverso stages di movimentazione x-y controllati anch'essi via software. In Kay et al. "Low cost photovoltaic modules based on dye sensitised nanocrystalline titanium dioxide and carbon powder" vol.44, pp 99, 1996, è citato un laser quale metodo per il patterning di film nanocristallini di TiO_2 utilizzati per la fabbricazione di Dye Solar Cells. Uno degli scopi della presente invenzione è pertanto quello di proporre un processo per la fabbricazione di PBSC che permette l'uso di rapidi processi di stampa per la deposizione uniforme degli strati costituenti sull'intera superficie disponibile del substrato utilizzato e viene successivamente patternato a seconda delle necessità e degli scopi. Inoltre un ulteriore scopo della presente invenzione è di proporre un processo per la costruzione di PBSC con una forma o pattern 2D degli strati costitutivi custom designed 2D, permettendo il superamento dei limiti insiti nelle soluzioni proposte nello stato della tecnica relative a questa specifica tipologia di dispositivi e ciò tramite lo shaping o patterning via laser, conseguendo gli stessi risultati tecnici ottenuti per le altre tecnologie fotovoltaiche e campi tecnologici. Al fine di raggiungere lo scopo dell'invenzione, un processo completamente nuovo ed inventivo è stato sviluppato, e ciò per fare sì che il laser shaping o patterning sia applicabile alle PBSC. Un altro scopo dell'invenzione presente è che il detto



processo possa esse eseguito a basso costo. Un ulteriore scopo della presente invenzione consiste nel rende possibile un pattern 2D per le celle PBSC in cui le parti rimosse della cella risultino completamente circondate delle parti rimanenti della cella stessa, permettendo alla luce di passare attraverso le prime e con il risultato finale di rendere la cella semitrasparente. Non da ultimo, uno degli scopi dell'invenzione è quello di proporre un processo di fabbricazione delle PBSC comprendente la rimozione, shaping o patterning via laser degli strati costitutivi che è semplice, sicuro ed affidabile. Risulta pertanto uno specifico obiettivo dell'invenzione presente un processo di fabbricazione per celle PBSC in cui un ulteriore step per la rimozione, shaping o patterning di uno o più di uno degli strati costitutivi è ottenuto attraverso la ablazione o etching delle parti non desiderate irraggiandole con un fascio laser. Secondo la presente invenzione, detta ablazione o etching delle parti indesiderate è ottenuta scansionando le suddette parti con un fascio laser. In particolare, secondo la presente invenzione, le parti indesiderate degli strati costitutivi possono essere irraggiate direttamente con il fascio laser o, nel caso di strati depositati su substrati trasparenti alla stessa radiazione laser, attraverso il substrato stesso dal suo retro. Preferibilmente, secondo la presente invenzione, detto fascio laser è di tipo impulsato con impulsi di durata corta (decine di ns) e ultra-corta (da centinaia di ps fino a pochi fs). Inoltre, secondo la presente invenzione, detta ablazione o etching delle parti indesiderate è ottenuta attraverso un laser con lunghezza d'onda nelle regioni dell'I.R. (e preferibilmente del tipo a CO₂, Nd:YAG, Nd:YVO₄, Yb:YAG, fibra drogata con Yb, Ti:Sapphire), visibile (e preferibilmente del tipo Nd:YAG, Nd:YVO₄, Yb:YAG, fibra drogata con Yb, Ti:Sapphire duplicati in frequenza) o U.V. (e preferibilmente del tipo Nd:YAG, Nd:YVO₄, Yb:YAG, fibra drogata con Yb triplicati in frequenza, Ti:Sapphire duplicati in frequenza, laser a eccimeri).



Descrizione delle realizzazioni preferenziali.

La presente invenzione sarà descritta qui di seguito a scopo puramente illustrativo e non limitativo, secondo alcune delle sue realizzazioni preferenziali e facendo riferimento ai disegni riportati in seguito, in cui:

- figura 1 mostra una rappresentazione schematica della fabbricazione di una PBSC secondo la presente invenzione.

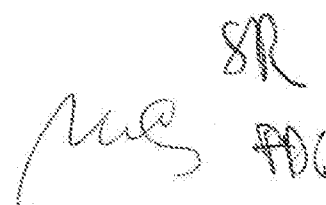
- figura 2 mostra una rappresentazione di un modulo PBSC per come ottenibile attraverso i processi descritti nella presente invenzione

- figura 3 mostra un secondo esempio di PBSC ottenibile attraverso i processi descritti nella presente invenzione

- figura 4 mostra un terzo esempio di modulo PBSC ottenibile attraverso i processi descritti nella presente invenzione

- figura 5 mostra un quarto esempio di PBSC ottenibile attraverso i processi descritti nella invenzione presente.

1) In una prima realizzazione, una o una pluralità di EEL è depositata sullo stesso substrato conduttivo utilizzando una qualsiasi tecnica di stampa o coating che risulti adatta (opzionalmente seguita dalla deposizione sull'EEL di un MOL). Tali strati di EEL sono rivestiti con uno strato di materiale con struttura di perovskite (con o senza il MOL) ottenuto preferibilmente, ma non esclusivamente, attraverso il processo di spin coating o spray casting di una soluzione a base di precursore del suddetto materiale seguito da un annealing termico a 120 °C per 45 minuti. Ne risulta che lo strato di materiale con struttura di perovskite rivestirà sia l'EEL che il resto del substrato incluse le parti dove non v'è alcun EEL. In particolare, le parti del dispositivo su cui non vi è EEL, non solo sono inattive ma non permetteranno il contatto elettrico richiesto per estrarre corrente e/o interconnettere varie celle.

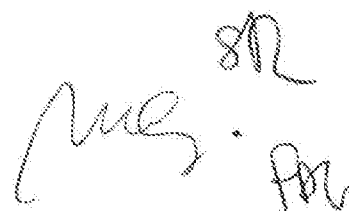


SR
FDC

Successivamente un HEL sarà depositato sullo strato di materiale con struttura di perovskite. Ciò è realizzabile preferibilmente via spin coating, (ma anche via spray casting) processo che coprirà l'intera superficie del substrato incluse le parti dove non v'è un EEL sottostante cosa non richiesta per le stesse ragioni esposte qui sopra. In tutti questi casi, le parti non volute di materiale con struttura di perovskite ed HEL saranno rimosse in maniera selettiva utilizzando un sistema laser.

2) In una seconda delle realizzazioni preferenziali, secondo la presente invenzione, si ottiene una PBSC con tutti gli strati costitutivi aventi una forma o pattern bidimensionali qualsiasi e senza limitazioni. In particolare, secondo la presente invenzione, e per entrambe le realizzazioni preferite, la rimozione, patterning o forma è ottenuta con un Raster Scanning Laser System (RSLS) inducendo una ablazione laser a-termica/termica delle parti non volute e ciò diversamente dai metodi convenzionali che prevedono l'uso di tecniche di stampa con utilizzo di maschere o retini. Più in particolare, secondo la presente invenzione, dopo che gli strati costitutivi della PBSC siano stati depositati, per il loro patterning o shaping si utilizza un RSLS controllato in remoto attraverso un opportuno software. Il fascio del RSLS è inviato sugli stessi strati costitutivi attraverso dei galvo specchi controllati in remoto e/o utilizzando degli stage x-y (siano essi per la movimentazione della testa laser e/o del substrato). Il RSLS è basato in maniera preferenziale, anche se non esclusivamente, su laser impulsati con impulsi corti o ultracorti. Infatti, l'uso di laser impulsati permetterà l'irraggiamento dei film costitutivi con una potenza di picco con ordini di grandezza che vanno dal kW e fino a diversi GW con la conseguenza di indurre l'ablazione/etching delle parti non volute più velocemente rispetto al caso di laser CW. Inoltre quando la durata dell'impulso è inferiore a poche centinaia di ps (che è l'intervallo di tempo caratteristico richiesto dal calore prima di cominciare a

diffondere) la diffusione del calore indotto dallo stesso laser risulta limitata con la conseguenza di rimuovere il materiale non voluto senza indurre danni termici al substrato su cui gli strati costitutivi sono depositati. Il patterning o shaping degli strati che costituiscono la PBSC è ottenuto rimuovendone con un laser le parti non volute. Una rimozione completa delle parti non volute è ottenuta tramite la scansione su di esse del fascio laser che ne induce l'ablazione termica o a-termica. Una ablazione sia essa termica che a-termica che sia anche selettiva ed efficace è ottenuta scegliendo la combinazione giusta dei parametri del RSLS (potenza media, durata dell'impulso, energia dell'impulso, dimensione del fascio, velocità di scansione e fluenza integrata del laser) che dipende a sua volta dallo spessore e dalla formulazione degli strati costitutivi della PBSC. Con riferimento alla figura 1, gli strati costitutivi di una PBSC sono stati depositati su un substrato trasparente e conduttivo (102) utilizzando una qualsiasi delle tecniche di stampa idonee per il caso come ad esempio screen printing, doctor blade, spray pyrolysis, spin coating. Dopo che sia stato scelto il file immagine (107) che riproduce la forma o il pattern scelto per gli strati costitutivi, questo piloterà in remoto il RSLS (106) con il risultato di convogliare il fascio laser (104) solo sulle parti non volute dei film (101) e ciò a mezzo di una testa scanner con galvo specchi controllata in remoto (105) e/o movimentando, sempre con controllo in remoto, due assi x-y posti sotto lo stesso substrato (e/o la testa laser). Le parti del film che saranno irraggiate dal fascio laser subiranno una ablazione di natura termica o a-termica lasciando immodificate sullo stesso substrato le parti non irraggiate. Il RSLS utilizzato è preferibilmente basato, anche se non in maniera esclusiva, su di un laser impulsato con impulsi corti o ultra corti aventi una durata che è preferibilmente nel range dei fs-ns. Per un dato valore dell'energia di impulso, una riduzione della durata di impulso determina un incremento della



potenza di picco dando luogo ad un processo di ablazione termico/a-termico più efficiente con conseguente riduzione dei tempi di processo. Ad esempio, utilizzando un laser impulsato con impulsi ultra corti e alcuni Watt di potenza ottica media, si ottiene un etching efficace via ablazione a-termica utilizzando una velocità di processo molto alta fino a 10 ms^{-1} . Il RSLS da utilizzare è basato su di un laser che emette radiazione con lunghezza d'onda nel range dell'I.R. (e preferibilmente del tipo a CO_2 , Nd:YAG, Nd:YVO₄, Yb:YAG, fibra drogata con Yb, Ti:Sapphire), visibile (e preferibilmente del tipo frequency doubled Nd:YAG, Nd:YVO₄, Yb:YAG, fibra drogata con Yb, Ti:Sapphire) o U.V. (e preferibilmente del tipo frequency tripled Nd:YAG, Nd:YVO₄, Yb:YAG, fibra drogata con Yb, frequency doubled Ti:Sapphire, laser a eccimeri). La presente invenzione è particolarmente utile per realizzare velocemente un prototipo di dispositivo PBSC senza limitazioni in termini di aspetto. Di fatto, tramite la presente invenzione, sarà sufficiente creare un opportuno file grafico che riproduca il negativo della forma o del pattern desiderato al fine di convogliare il fascio laser, tramite un opportuno software di controllo remoto del RSLS, sopra le zone non volute che potranno essere rimosse dal laser attraverso ablazione termica o a-termica.

Qualunque modifica (o rifacimento) della forma o del pattern eventualmente richiesta per ottenere l'aspetto desiderato finale in fase di prototipazione può essere facilmente fatto modificando semplicemente il file grafico.

La presente invenzione è anche utile per la produzione di dispositivi PBSC aventi una specifica forma o pattern on demand. In linea di principio è possibile produrre una gran quantità di celle PBSC e/o moduli PBSC con pattern differenti e personalizzabili semplicemente agendo sul software.

Inoltre, dopo la deposizione del contatto metallico sopra l'HEL, la presente

deposizione risulta particolarmente utile perché permette di ottenere un pattern degli strati costitutivi il dispositivo PBSC in cui le parti non volute rimosse sono circondate dalle parti lasciate inalterate che risulteranno interconnesse sia fisicamente che elettricamente come illustrato in fig. 303. In tal modo con questa invenzione è possibile ottenere un dispositivo PBSC finale semitrasparente poiché lascia passare la luce attraverso le suddette parti rimosse via laser.

Esempi

1) Si sono considerati dei substrati di vetro/FTO (201) (Pilkington, Resistività dello strato $R_s = 8 \Omega/\square$, $57\text{mm} \times 57\text{mm}$) e su di essi si sono separate elettricamente 5 strip ($10\text{mm} \times 57\text{mm}$ ciascuna) rimuovendo una striscia larga 1 mm di FTO (202) con un laser a scansione impulsato (Nd:YVO_4 impulsato ad una frequenza di 30 KHz con una potenza media $P=10\text{W}$). I substrati di vetro/FTO utilizzati sono stati preventivamente puliti con un detergente, acqua de-ionizzata nonché sonicati in etanolo con un bagno ultrasonico.

Usando la tecnica di deposizione per spray pirolisi (SPD), uno strato di (c-) TiO_2 compatto (203) e con pattern (usato come EEL) è stato depositato sulla superficie di FTO (riscaldato a 450°C) dopo aver serigrafato una maschera metallica. La maschera è stata rimossa immergendo il substrato in una soluzione di TiCl_4 e acqua deionizzata per 5 minuti. Uno strato di TiO_2 mesoporoso nanocristallino (nc) (pasta 18NR-T, Dyesol) (204) è stato serigrafato sul c- TiO_2 e successivamente sinterizzato a 480°C per 30 minuti. Lo spessore finale dello strato di nc- TiO_2 , pari a $0.5 \mu\text{m}$, è stato misurato con un profilometro (Dektak Veeco 150). Una soluzione di precursori della perovskite (composta da ioduro di metilammonio e cloruro di piombo $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I} + \text{PbCl}_2$ in N,N -dimetilformamide con rapporto molare 3:1 e concentrazione al 40 % in peso) è stata depositata con spin-coating (2000 rpm per 40 secondi) sullo strato di

nc-TiO₂ in atmosfera ambiente e successivamente scaldata a 120°C per 45 minuti ottenendo la struttura cristallina finale. Dopodichè, una soluzione di P3HT solution (Merck, 15mg/ml, MW 94100 on LiN(CF₃SO₂)₂N e 4-tert-butylpyridine in chlorobenzene, come mostrato in P.Docampo et al, "Pore Filling of Spiro-OMeTAD in Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells Determined Via Optical Reflectometry in Advanced Functional Material, DOI: 10.1002/adfm.201201223) è stata deposta per spin coating (in atmosfera di azoto, 30 secondi di attesa dopo il gocciamento sul substrato, 600 rpm per 12 secondi e infine a 2000 rpm per 40 secondi) sulla struttura cristallina di perovskiti (205). Sia la perovskite cristallina che lo strato di P3HT sono stati rimossi dalle zone del substrato prive dello strato di c-TiO₂ (es. dalle zone tra due strisce successive di c-TiO₂ (206)) usando un sistema laser. Abbiamo utilizzato un laser pulsato a 30 kHz che emette a 532 nm (Nd:YVO₄ con frequenza raddoppiata) con una potenza uscente media di 600 mW w una lunghezza dell'impulso di 10 ns. Il fascio laser ha un diametro di 35 µm ed è stata effettuata una scansione rastering con una velocità di 20cm/s e una distanza tra linee successive di 25 µm. Lo strato di FTO ha conservato le sue proprietà anche dopo la scansione laser mostrando un valore della sheet resistance uguale all'originale $R_s = 8 \Omega/\square$. Successivamente, i campioni vengono introdotti in una camera ad alto vuoto (10⁻⁶ mbar) per evaporare uno stato di oro usato come elettrodo estrattore di carica oppure per connettere le celle in configurazione serie. Le maschere usate per la deposizione di oro sono fabbricate tagliando (via CO₂ Laser System, Universal Laser System) fogli di polyethylene terephthalate (PET). Il modulo è poi testato sotto Sun Simulator (Solar Constant 1200 KHS) di Classe B a AM 1.5, 1000W/m² calibrato con il sensore Skye SKS 1110. Si è misurata una efficienza di conversione fotovoltaica del 5.1%. E' da notare che da un modulo PBSC fabbricato utilizzando lo stesso set di

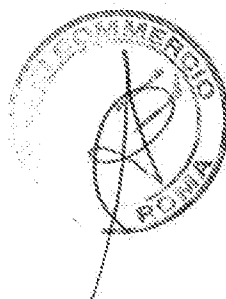
materiali e ricorrendo agli stessi step di fabbricazione eccetto per la rimozione del materiale con struttura di perovskite e di P3HT rimossi a mano utilizzando della carta, si è estratta una efficienza di conversione fotovoltaica del 2.5%.

2) Su due substrati di Vetro/FTO ($5.7 \text{ cm} \times 5.7 \text{ cm}$, Pilkington, sheet resistance $R_s = 8 \Omega/\square$) sono stati realizzati due moduli completi (i) e (ii) (composti da 5 celle da $48 \text{ mm} \times 7 \text{ mm}$ ognuna, connesse in serie) utilizzando le stesse procedure riportate nell'esempio 1. Ogni cella (301 del modulo (302) con tutti gli strati) è stata successivamente patternata con un laser (303). Il pattern si è ottenuto rimuovendo delle aree quadrate area quadrate di $70 \mu\text{m} \times 70 \mu\text{m}$ (303). Ogni area rimossa risulta completamente circondata dalle parti restanti della stessa cella che sono attive e interconnesse sia fisicamente che elettricamente. La distanza tra due aree quadrate adiacenti è fissata a $d = 300 \mu\text{m}$. In questo modo si ottiene una trasparenza media del 10%. Per il patterning si è utilizzato un laser impulsato a 30 kHz con lunghezza d'onda di emissione a 532 nm (Nd:YVO₄ duplicato) con una potenza di uscita media di 600mW e una durata dell'impulso di 10ns. il raggio laser ha un diametro $2w = 35 \mu\text{m}$ e una velocità di scansione di 20cm/s con offset fra due linee successive di 25um. Dopo la scansione lo strato di FTO è rimasto inalterato mantenendo la sua originale sheet resistance $R_s = 8 \Omega/\square$. E' stata eseguita la misura di efficienza di conversione fotovoltaica (PCE) del modulo tramite un simulatore solare di classe B con A.M 1.5 e una illuminazione pari a 1000 Wm^{-2} , sia prima che dopo il patterning (cella semitrasparente). Considerando un'area attiva pari a 16.8 cm^2 in entrambi i casi, è stata misurata una riduzione relativa del 27% della PCE della cella patternata semitrasparente, rispetto a quella opaca non ancora patternata. Successivamente è stata variata la trasparenza delle celle. Si è infatti eseguito un pattern di una delle celle del modulo (ii) con la stessa sequenza di quadrati ($70 \mu\text{m} \times$

70 μm) utilizzati in precedenza, ma cambiando la distanza d. Per quest'ultima sono stati utilizzati i seguenti valori: 50 μm , 100 μm , 200 μm , 300 μm , 400 μm , 500 μm (rispettivamente (401), (402), (403), (404), (405) e (406)). Per ogni valore è stata patternata un'area $S > 7\text{mm} \times 7\text{mm}$. I valori medi della trasparenza misurata, variano dal 5% con $d = 500\text{ }\mu\text{m}$ fino al 25% con $d = 50\text{ }\mu\text{m}$.

3) Si di un substrato di vetro/FTO ($5.7\text{ cm} \times 5.7\text{ cm}$, Pilkington, sheet resistance $R_s = 8\text{ }\Omega/\square$) è stata fabbricata una singola PBSC ($5\text{ cm} \times 5\text{ cm}$) per come descritto qui di seguito descritto. Uno strato di c-TiO₂ (EEL) spesso 100 nm è stato depositato tramite spray pyrolysis. Su quest'ultimo si è quindi depositato uno strato di nc-TiO₂ spesso 500nm (MOL) tramite screen printing e successivamente sinterizzato in forno a 480 °C per 30 minuti. Il MOL è stato successivamente ricoperto con un precursore di material con struttura di perovskite (depositato tramite spin coating a 2000 rpm per 60 s.) successivamente riscaldato a 120 °C per 45 minuti, al fine di ridurlo nella sua struttura cristallina finale.

Successivamente è stato depositato uno strato di P3HT (HEL) in atmosfera inerte di azoto tramite spin coating (lo spin coater viene azionato 30 secondi dopo la deposizione del materiale sul substrato, ad una velocità di 600 rpm per 12 s e successivamente a 2000 rpm per 40 s). L'HEL è stato successivamente ricoperto da un ulteriore strato d'oro (depositato per evaporazione), che funziona da controlettrodo. La cella così ottenuta è stata in seguito patternata con lo stesso laser descritto in precedenza nell'esempio 1. La figura 5 mostra la cella ottenuta finale raffigurante il Colosseo.



**Processo di fabbricazione di celle solari a film sottile aventi uno strato di
materiale con struttura di perovskite (PBSC) basato sulla formazione o
patterning via laser di uno o più dei suoi strati costitutivi**

La presente invenzione riguarda un processo di fabbricazione relativo a celle solari a film sottile composte da una molteplicità di strati costitutivi, di cui almeno uno formato da materiali con struttura di perovskite (PBSC), ed in cui si prevede la formazione o patterning di uno o più di uno dei suoi suddetti strati costitutivi attraverso l'utilizzo di un laser. In particolare, la presente invenzione si riferisce ad un processo di fabbricazione che comporta il deposito di uno o più di uno degli strati costitutivi di una PBSC e la loro successiva rimozione parziale o totale tramite un sistema laser a scansione (RSLS). Inoltre la presente invenzione riguarda un processo di fabbricazione e rapid prototyping di PBSC, moduli PBSC e pannelli PBSC senza nessun limite di apparenza e forma ottenuta modellando uno o più di uno degli strati costitutivi della stessa PBSC tramite un sistema laser a scansione. Più in particolare, tramite la presente invenzione si fornisce un metodo per depositare in maniera uniforme e su di un unico substrato uno o più di uno degli strati costitutivi della PBSC e, successivamente, dargli la forma desiderata con un sistema laser a scansione automatico, ciò ad esempio per definire la forma delle varie celle che compongono un modulo, o semplicemente di uno o più di uno degli strati costitutivi. Il tutto è ottenuto semplicemente variando un file immagine corrispondente alla forma o patterning desiderato ed eseguito dal RSLS. Le celle solari PBSC sono una tecnologia fotovoltaica a film sottile innovativa che ha recentemente mostrato valori di efficienza di conversione fotovoltaica (PCE) molto promettenti raggiungendo con dispositivi di piccolo area (0.285 cm^2) il valore del 15% [reference].

Burschka et al. Nature Letter DOI 10.1038/nature12340]. Un metodo convenzionale per la fabbricazione di una PBSC consiste nell'effettuare i passi seguenti. Utilizzando varie tecniche di stampa (come ad esempio, anche se non maniera limitativa, screen printing, spray pyrolysis, sputtering, electro-deposition, anodization, CVD, Electron Beam Evaporation, Pulsed Laser Deposition) si deposita su di un substrato conduttivo e semitrasparente (sia esso rigido che flessibile) un primo strato che funge da estrattore di elettroni (EEL) generalmente spesso da 10 nm a 400 nm e preferibilmente, ma non esclusivamente, costituito di TiO_2 , TiO_xZnO , NiO , Cs_2CO_3 . In maniera opzionale, sull'EEL si può disporre uno strato mesoporoso di ossido (MOL) generalmente spesso da 100 nm ad 1 micron ottenuto in seguito al deposito di uno strato di pasta colloidale. La pasta, fatta di nanoparticelle di quell'ossido (preferibilmente, ma non esclusivamente, Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , SiO_2), solventi e leganti organici viene depositata seguendo varie tecniche come ad esempio, anche se non esclusivamente, screen printing, doctor blade, spin coating, slot coating, ink jet. Quando si stia utilizzando un substrato vetroso o metallico il MOL è successivamente riscaldato a 450 °C- 550 °C per 30 minuti al fine di eliminare i leganti organici contenuti nella pasta e creare legami elettromeccanici fra le nano particelle. Processi a bassa temperatura possono alternativamente essere considerati nel caso si utilizzino substrati plastici come mostrato in V.Zardetto et.al. Adv. En. Mat. DOI 10.1002/aenm.201300101). L' EEL (o opzionalmente il MOL) è successivamente rivestito con una soluzione a base di materiale precursore di composti perovskitici (come ad esempio, anche se non in maniera esclusiva, il Methylammonium o composti inorganici come PbI_2Cl or Pb_3 , PbI_2Br , PbBr) utilizzando varie tecniche (come ad esempio, anche se in maniera non esclusiva, spin coating, spray casting, physical vapor deposition, thermal evaporation)


FDG

**Processo di fabbricazione di celle solari a film sottile aventi uno strato di
materiale con struttura di perovskite (PBSC) basato sulla formazione o
patterning via laser di uno o più dei suoi strati costitutivi**

La presente invenzione riguarda un processo di fabbricazione relativo a celle solari a film sottile composte da una molteplicità di strati costitutivi, di cui almeno uno formato da materiali con struttura di perovskite (PBSC), ed in cui si prevede la formazione o patterning di uno o più di uno dei suoi suddetti strati costitutivi attraverso l'utilizzo di un laser. In particolare, la presente invenzione si riferisce ad un processo di fabbricazione che comporta il deposito di uno o più di uno degli strati costitutivi di una PBSC e la loro successiva rimozione parziale o totale tramite un sistema laser a scansione (RSLS). Inoltre la presente invenzione riguarda un processo di fabbricazione e rapid prototyping di PBSC, moduli PBSC e pannelli PBSC senza nessun limite di apparenza e forma ottenuta modellando uno o più di uno degli strati costitutivi della stessa PBSC tramite un sistema laser a scansione. Più in particolare, tramite la presente invenzione si fornisce un metodo per depositare in maniera uniforme e su di un unico substrato uno o più di uno degli strati costitutivi della PBSC e, successivamente, dargli la forma desiderata con un sistema laser a scansione automatico, ciò ad esempio per definire la forma delle varie celle che compongono un modulo, o semplicemente di uno o più di uno degli strati costitutivi. Il tutto è ottenuto semplicemente variando un file immagine corrispondente alla forma o patterning desiderato ed eseguito dal RSLS. Le celle solari PBSC sono una tecnologia fotovoltaica a film sottile innovativa che ha recentemente mostrato valori di efficienza di conversione fotovoltaica (PCE) molto promettenti raggiungendo con dispositivi di piccolo area (0.285 cm^2) il valore del 15% [reference].

Burschka et al. Nature Letter DOI 10.1038/nature12340]. Un metodo convenzionale per la fabbricazione di una PBSC consiste nell'effettuare i passi seguenti. Utilizzando varie tecniche di stampa (come ad esempio, anche se non maniera limitativa, screen printing, spray pyrolysis, sputtering, electro-deposition, anodization, CVD, Electron Beam Evaporation, Pulsed Laser Deposition) si deposita su di un substrato conduttivo e semitrasparente (sia esso rigido che flessibile) un primo strato che funge da estrattore di elettroni (EEL) generalmente spesso da 10 nm a 400 nm e preferibilmente, ma non esclusivamente, costituito di TiO_2 , TiO_xZnO , NiO , Cs_2CO_3 . In maniera opzionale, sull'EEL si può disporre uno strato mesoporoso di ossido (MOL) generalmente spesso da 100 nm ad 1 micron ottenuto in seguito al deposito di uno strato di pasta colloidale. La pasta, fatta di nanoparticelle di quell'ossido (preferibilmente, ma non esclusivamente, Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , SiO_2), solventi e leganti organici viene depositata seguendo varie tecniche come ad esempio, anche se non esclusivamente, screen printing, doctor blade, spin coating, slot coating, ink jet. Quando si stia utilizzando un substrato vetroso o metallico il MOL è successivamente riscaldato a 450 °C- 550 °C per 30 minuti al fine di eliminare i leganti organici contenuti nella pasta e creare legami elettromeccanici fra le nano particelle. Processi a bassa temperatura possono alternativamente essere considerati nel caso si utilizzino substrati plastici come mostrato in V.Zardetto et.al. Adv. En. Mat. DOI 10.1002/aenm.201300101). L' EEL (o opzionalmente il MOL) è successivamente rivestito con una soluzione a base di materiale precursore di composti perovskitici (come ad esempio, anche se non in maniera esclusiva, il Methylammonium o composti inorganici come PbI_2Cl or Pb_3 , PbI_2Br , PbBr) utilizzando varie tecniche (come ad esempio, anche se in maniera non esclusiva, spin coating, spray casting, physical vapor deposition, thermal evaporation)


FDG