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

MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO

Ricerca di Sistema elettrico

Perfezionamento di tecniche di deposizione su larga area per moduli a Perovskite

F. Matteocci, L. Vesce, E. Lamanna, M. Stefanelli, V. Campanari,
A. Bucciarelli, M. Lucci, M. Cirillo, A. Di Carlo

Università di Roma
Tor Vergata

Report RdS/PTR2019/157

PERFEZIONAMENTO DI TECNICHE DI DEPOSIZIONE SU LARGA AREA PER MODULI A PEROVSKITE

F. Matteocci, L. Vesce, E. Lamanna, M. Stefanelli, V. Campanari, A. Bucciarelli, M. Lucci, M. Cirillo, A. Di Carlo
Università di Tor Vergata

Dicembre 2019

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA
Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - I annualità
Obiettivo: *Tecnologie*
Progetto: 1.1 Fotovoltaico ad alta efficienza
Work package: Studio e sviluppo di materiali innovativi per applicazioni fotovoltaiche
Linea di attività: Moduli FV: perfezionamento di tecniche di deposizione su larga area per moduli a perovskite
Responsabile del Progetto: Paola Delli Veneri ENEA
Responsabile del Work package: Paola Delli Veneri ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Sviluppo e caratterizzazione di celle e moduli a perovskite alogenata"
Responsabile scientifico ENEA: Vera La Ferrara
Responsabile scientifico Università di Tor Vergata: Aldo Di Carlo

Indice

SOMMARIO 4

1 INTRODUZIONE 5

2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI 5

2.1 PROCESSO DI REALIZZAZIONE DELLO STRATO DI PEROVSKITE $CH_3NH_3PbI_3$ TRAMITE BLADE COATING 5

2.2 EFFETTO DELL'AGGIUNTA DI ADDITIVI NEL PRECURSORE PbI_2 6

2.2.1 Caratterizzazione mediante spettrofotometria UV-Vis e microscopia elettronica (SEM) *7*

2.3 RISULTATI DEL PROCESSO DI FABBRICAZIONE DEI MODULI A PEROVSKITE (PSM) 10

3 CONCLUSIONI 13

4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI 13

Sommario

In questo report sono riportate le attività di ricerca svolte sull'ottimizzazione della deposizione della perovskite del tipo $CH_3NH_3PbI_3$ su substrati di 10x10cm^2, utilizzando il processo di blade coating e la metodologia cosiddetta "double-step", dove lo strato di perovskite viene preparato mediante reazione chimica tra ioduro di piombo (PbI_2) e ioduro di metilammonio (MAI) deposti sequenzialmente.
La ricerca ha avuto lo scopo di ottimizzare la formulazione e la deposizione dell'inchiostro di perovskite per ottenere uno strato uniforme. In particolare è stato riscontrato che l'aggiunta di MAI nella soluzione PbI_2 nella prima fase del processo di deposizione aiuta la conversione dei precursori della perovskite e la loro penetrazione nello strato trasportatore di elettroni (ETL). Inoltre, aggiungendo una piccola quantità di H_2O nella soluzione di MAI durante la seconda fase della deposizione sequenziale, viene favorita la crescita di grani di perovskite e la copertura uniforme della superficie dell'ETL, migliorando in definitiva la qualità dello strato di perovskite.
A valle del processo di ottimizzazione della deposizione di film di perovskite, sono stati realizzati dei moduli a film sottile di perovskite su substrati di dimensioni fino a 10x10cm^2. Su tali prototipi è stata misurata un'efficienza massima pari a 12.5% con un'area attiva di 47 cm^2.

1 Introduzione

La deposizione di film di perovskite mediante spin-coating col processo a single step denominato "Solvent Engineering" risulta, ad oggi, il metodo migliore per realizzare celle solari a perovskite ad alta efficienza e tale metodo è, anche, utilizzato per realizzare moduli fotovoltaici a film sottile di perovskite (perovskite modules – PSM)[1]. Sebbene lo spin-coating è una tecnica di deposizione ben consolidata per le celle solari a perovskite di piccola area, l'evaporazione dei solventi e la cinetica riferita al processo di cristallizzazione della perovskite rappresentano degli step che risultano critici quando si vogliano scalare le dimensioni dei substrati utilizzati per la deposizione.
Diverse tecniche di deposizione sono state prese in considerazione in alternativa allo spin coating in vista di un upscaling dei processi di realizzazione di film di perovskite su larga, tra cui il blade coating[2], lo slot die coating[3], l'inkjet[4] e processi di stampa roll-to-roll[5]. La tecnica dello slot die risulta particolarmente promettente perché permette una deposizione conformale sul substrato minimizzando il volume di soluzione necessario per garantire uniformità dello strato attivo.
In questo report descriviamo il processo di ottimizzazione della deposizione di film di perovskite del tipo $CH_3NH_3PbI_3$ su area 10x10cm^2 mediante tecnica Slot Die utilizzando la metodologia cosiddetta "double-step", dove lo strato di perovskite $CH_3NH_3PbI_3$ viene preparato mediante reazione chimica tra ioduro di piombo (PbI_2) e ioduro di metilammonio (MAI) deposti sequenzialmente[6]. Questa metodologia sequenziale ha il vantaggio di poter garantire buone proprietà dello strato di perovskite anche quando esso sia realizzato in aria, senza l'utilizzo di un ambiente inerte come la glove box[7-8]. Quest'ultimo aspetto è particolarmente rilevante in un'ottica di sviluppo industriale in quanto può favorire la messa a punto di un processo di realizzazione di dispositivi fotovoltaici a base di perovskite a basso costo.
Nella parte finale del report vengono anche mostrati i risultati dei test sperimentali di fabbricazione di moduli a perovskite depositati.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Processo di realizzazione dello strato di perovskite $CH_3NH_3PbI_3$ tramite blade coating

La tecnica di deposizione per blade coating può consentire di depositare la perovskite su larga area, risolvendo i tipici problemi incontrati quando tale strato sia realizzato via spin coating, quali la disomogeneità del film di perovskite e lo spreco di materiale. In particolare la deposizione della perovskite mediante blade coating consente un risparmio di oltre l'80% del volume del precursore rispetto alla quantità necessaria per depositare tramite spin coating. Un risparmio comparabile è ottenuto per la deposizione dello strato di Spiro-OMeTAD che viene utilizzato come strato trasportatore di lacune (HTL) nei dispositivi. Nel seguito sono descritte le attività sullo sviluppo di film di perovskite dl tipo $CH_3NH_3PbI_3$ (MAPI) su aree fino a 10x10cm^2 depositati mediante blade coater per la realizzazione di moduli a film sottile di perovskite.
Il blade coater è stato progettato "custom" sulla base delle prerogative da noi suggerite all'azienda che lo ha poi realizzato. Il macchinario presenta le seguenti caratteristiche:

- piatto riscaldato dove viene alloggiato il substrato;
- fissaggio del campione tramite piatto in vuoto;
- una lama con controllo micrometrico della quota dal campione;
- lama d'aria posta in cascata alla lama micrometrica;
- ventole di estrazione dei fumi derivanti dal processo;
- sorgenti di luce infrarossa

In figura 1 viene riportato il blade coater utilizzato per la deposizione degli strati di perovskite in oggetto.

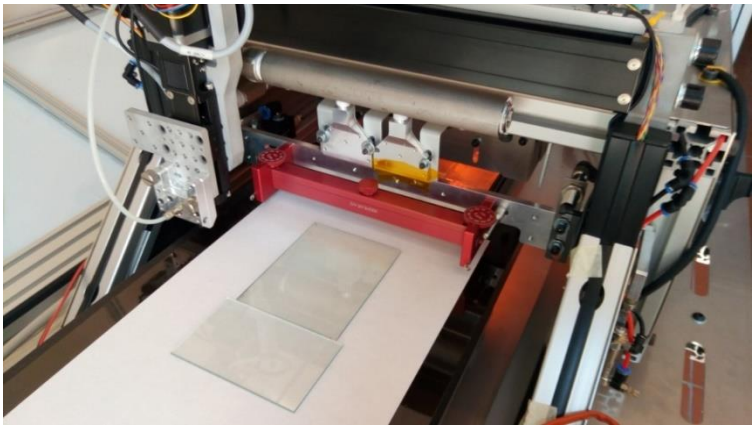

Figura 1. Blade coater utilizzato durante la fase di ottimizzazione dello strato di MAPI.

La Figura 2 mostra le fasi principali utilizzate per il processo di blade coating della perovskite MAPI su una superficie mesoporosa (mp) di TiO_2. Innanzitutto, il TiO_2 è stato pre-attivato tramite un trattamento con luce ultravioletta UV. Il trattamento UV incrementa la bagnabilità della superficie dello strato destinato al trasporto di elettroni (ETL) come è già stato dimostrato nei nostri precedenti lavori per moduli planari basati su SnO_2 e TiO_2. Le soluzioni basate su PbI_2 sono state successivamente depositate sulla superficie TiO_2 trattata, usando un blade coater.
La deposizione dello strato di PbI_2 si divide in tre fasi principali denominati: Dispensing, Blading e Drying. Nella fase di dispensing, la soluzione viene deposta uniformemente sul lato superiore del substrato mediante una siringa. Successivamente il piatto viene movimentato ad una velocità definita dall'operatore al fine di portare il substrato sotto la lama posta ad una specifica quota al fine di ottenere un film bagnato di PbI_2 omogeneo deposto sul campione. Nella fase di Drying, un flusso d'aria viene applicato in direzione del campione ad una specifica umidità, velocità e temperatura al fine di garantire l'istantanea evaporazione del solvente presente nello strato bagnato, lasciando uno strato omogeneo di PbI_2 di spessore variabile.

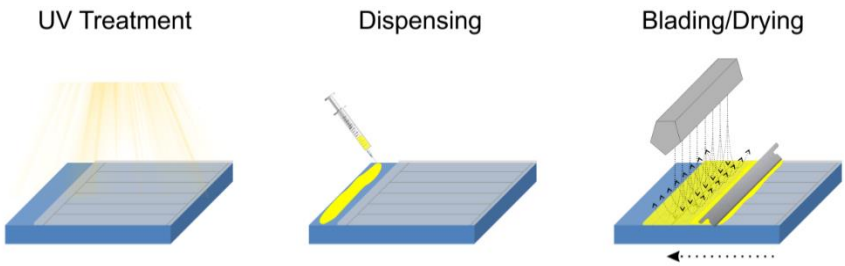

Figura 2. Fasi di deposizione della tecnica di blade coating per la soluzione di PbI2

2.2 Effetto dell'aggiunta di additivi nel precursore PbI_2

Per migliorare sia la processabilità che le prestazioni del modulo, le soluzioni di precursori della perovskite $CH_3NH_3PbI_3$ sono state ottimizzate al fine di ottenere una migliore cristallinità del film ed un migliore riempimento dei pori dello strato mesoporoso di TiO_2 ed infine una migliore copertura dello strato di perovskite sul substrato.
Per quanto riguarda la deposizione double step sequenziale, la morfologia del primo strato, lo ioduro di piombo, svolge un ruolo cruciale. Infatti le sue proprietà morfologiche in termini di uniformità e porosità porteranno ad una migliore fase di crescita dopo la successiva fase di deposizione del secondo precursore, il CH_3NH_3I (da qui in poi chiamato MAI).
In particolare, l'uso di additivi nella formulazione del precursore di PbI_2 aiuta a migliorare le proprietà morfologiche dello strato assorbitore dopo la conversione. Infatti, l'utilizzo di additivi comporta una migliore porosità dello strato di PbI_2. Nel nostro processo ottimizzato, la soluzione di PbI_2 viene preparata

aggiungendo basse concentrazioni di precursore MAI utilizzato in questa prima fase di deposizione come additivo. Riguardo la seconda fase di deposizione sequenziale, la soluzione ricca di MAI può essere modificata utilizzando diversi additivi come H_2O e N, N-Dimetilformammide (DMF) insieme all'alcool isopropilico usato come solvente.

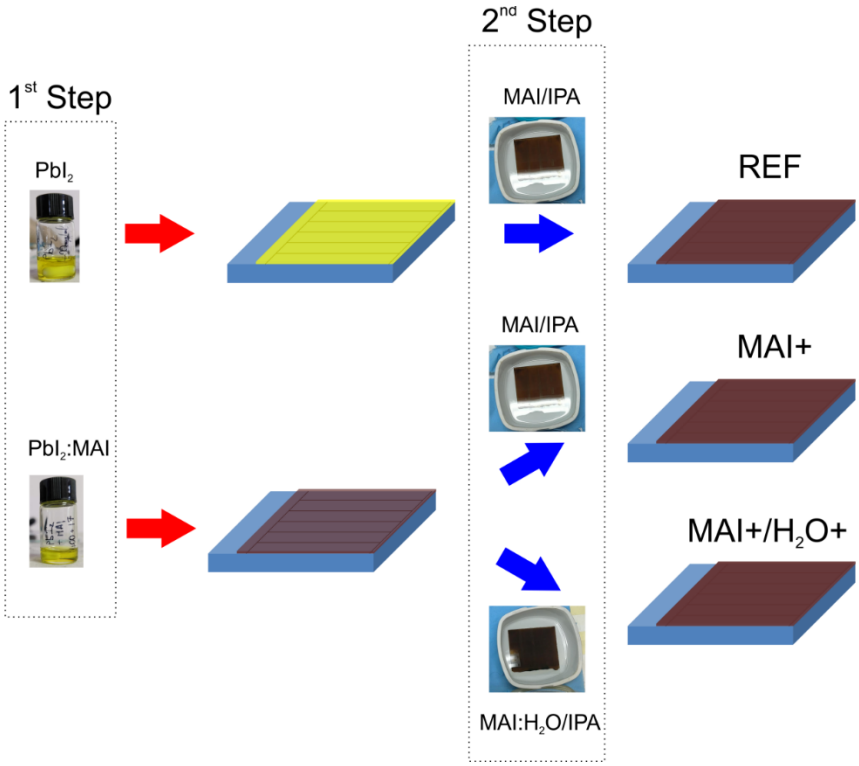

Figura 3. Tipologie di additivi usati nelle due fasi di deposizione (1st Step and 2nd Step) mediante deposizione double step.

In questa sperimentazione sono stati analizzati due differenti schemi di aggiunta di additivi per migliorare le prestazioni dei PSM:

- l'aggiunta di MAI (17 mg/ml) nella soluzione PbI_2 utilizzata nella prima fase (nel seguito il campione sarà indicato con MAI+);
- l'aggiunta di H_2O (1:20 v/v) nella soluzione di MAI, a valle dell'aggiunta di MAI nella soluzione PbI_2 utilizzata nella prima fase nella (nel seguito il campione sarà indicato con MAI+/H_2O+).

In particolare, il meccanismo di crescita assistita dall'acqua utilizzata come additivo può essere considerato un approccio universale per migliorare la qualità dello strato di perovskite in celle solari. Tale effetto migliorativo è stato dimostrato variando la struttura della perovskite, l'architettura, i metodi e le tecniche di deposizione. Di recente, è stato dimostrato che l'acqua induce la formazione di una fase idratata intermedia prima della conversione completa in perovskite dopo la ricottura finale[9]. Il ruolo sul meccanismo di crescita della perovskite porta a una maggiore efficienza e stabilità dei dispositivi.

2.2.1 Caratterizzazione mediante spettrofotometria UV-Vis e microscopia elettronica (SEM)

Usando la spettrofotometria UV-Vis e microscopia elettronica (SEM) possiamo identificare chiaramente il notevole effetto che MAI+ e MAI+/H_2O+ hanno sulla morfologia e composizione dello strato di perovskite. La Figura 4a mostra le immagini degli strati PbI_2 ottenuti dalla soluzione di riferimento di PbI_2 (campione giallastro) e dalla soluzione PbI_2: MAI riferita al processo MAI+ (campione brunastro). Confrontando gli spettri di assorbimento di questi due strati (curve rosse e verdi di Fig. 4b) abbiamo scoperto che l'aggiunta non stechiometrica di MAI nella soluzione PbI_2 porta alla nucleazione parziale di $CH_3NH_3PbI_3$ prima della conversione finale ottenuta nella seconda fase immergendo nella soluzione MAI. Come chiaramente

mostrato dalla curva verde, lo spettro di assorbanza dello strato PbI_2: MAI mostra l'assorbimento caratteristico della perovskite MAPI con taglio a 780 nm.

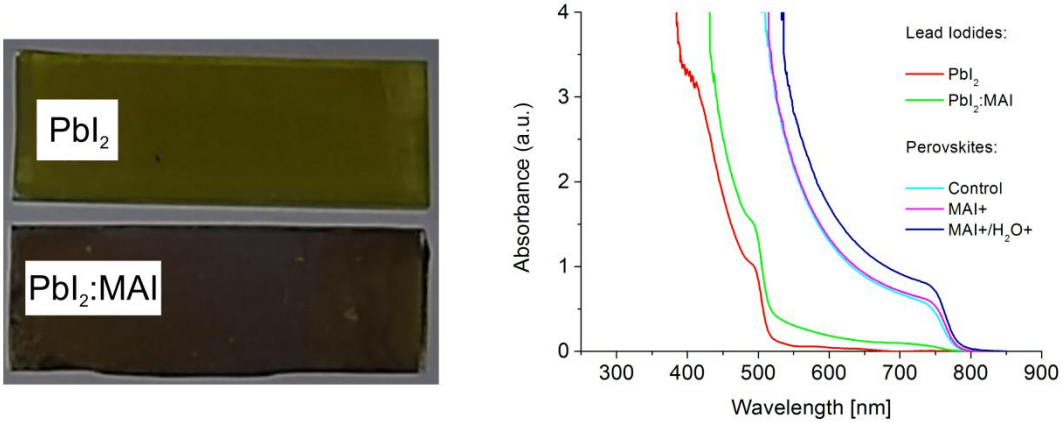

Figura 4. a) Immagine dei substrati dopo la prima fase di deposizione del PbI2 (riferimento) e PbI2:MAI (processo MAI+). b) Spettri di assorbanza degli strati riferiti di PbI2 risultanti dalla prima fase (PbI2 e PbI2:MAI) e di perovskite risultanti dalla seconda fase di deposizione (Control, MAI+, MAI+/H2O+).

Confrontando gli spettri di assorbanza delle perovskiti convertite, dopo la seconda fase della deposizione sequenziale (Fig 4b), notiamo un notevole aumento dell'assorbanza per il campione MAI+/H_2O+ rispetto ai campioni MAI+ e Control nell'intero intervallo di lunghezze d'onda. Ciò può essere attribuito all'aumento della densità dei siti di enucleazione della perovskite, portando alla crescita di cristalli cubici con un coefficiente di assorbanza più elevato.
Per comprendere meglio l'effetto degli additivi MAI e H_2O, abbiamo eseguito la caratterizzazione SEM della superficie dello strato di perovskite per tutti i campioni, come mostrato in Figura 5.

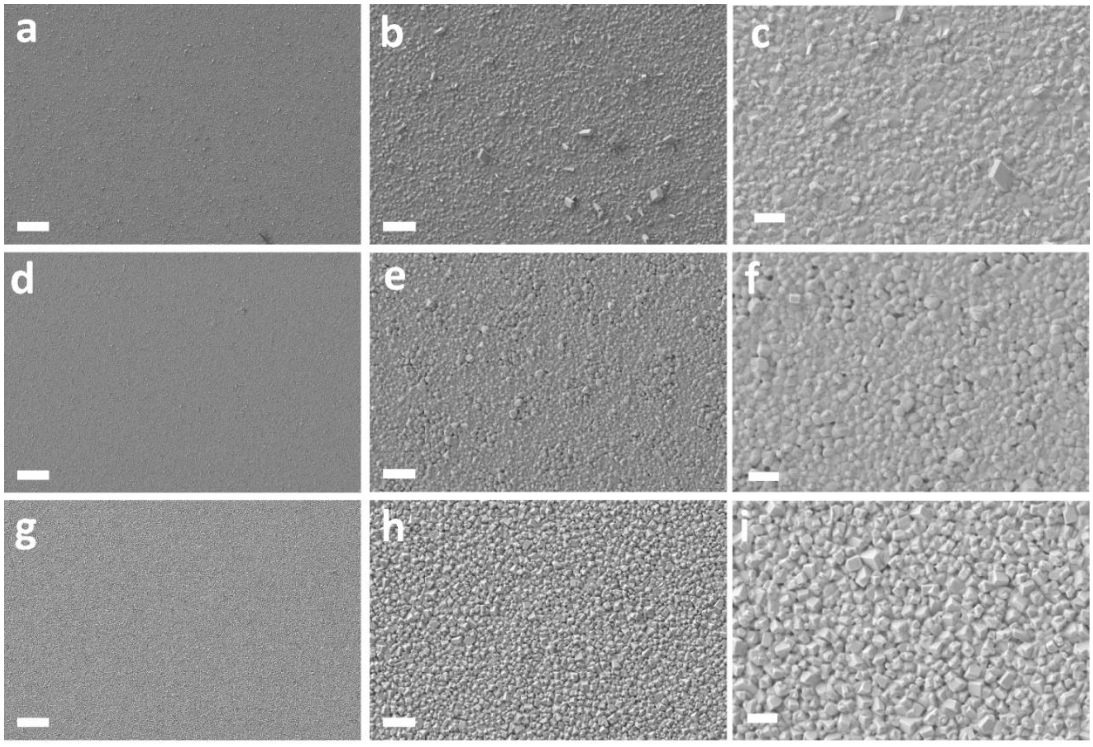

Figura 5. Immagini SEM superficiali dello strato di perovskite MAPI a Basso Ingrandimento (a, d, g, barra della scala = 10 µm), Medio ingrandimento (b, e, h, barra della scala = 2 µm) ed Alto ingrandimento (c, f, i; barra della scala = 1 µm): Control (a, b, c); MAI+ (d, e, f) ; MAI+/H2O+ (g, h, i).

In primo luogo, abbiamo notato che tutte le immagini SEM a basso ingrandimento (5 a, d, g) evidenziano la formazione di strati continui di perovskite MAPI senza la presenza di zone non ricoperte sulla scala dei micron.
Il campione Control mostra la presenza di agglomerati cristallini non omogenei grandi fino a circa 1 micron sulla sua superficie (Fig. 5b-c). L'aggiunta di MAI riduce la presenza di agglomerati che crescono fuori dal piano, producendo grani di cristallo altamente omogenei e leggermente più grandi. Ad un esame più attento, tuttavia, è possibile identificare piccoli vuoti (fino a circa 200 nm) nelle immagini di ingrandimento medio e alto del campione MAI + (Fig. 5e-f).
L'aggiunta di acqua porta a cambiamenti benefici sulla morfologia della perovskite: confrontando i campioni MAI+ e MAI+/H_2O+, abbiamo scoperto che l'acqua aiuta la crescita della perovskite MAPI, risultando in grani più grandi e migliorando la copertura ad alto spessore (Fig. 5h-i). L'effetto di MAI+ e MAI+/H_2O+ può essere spiegato in una modificazione della cinetica di cristallizzazione della perovskite. Il MAI+ rallenta la cristallizzazione di PbI_2, determinando uno strato con porosità maggiore, l'H_2O+ migliora ulteriormente questo processo aumentando la mobilità degli ioni CH_3NH_3I idrosolubili. Questi ioni MAI possono migrare ancora più facilmente, formando siti di nucleazione più eterogenei sulla superficie della PbI_2 e, di conseguenza, uno strato finale di perovskite più uniforme rispetto ai campioni Control e MAI+. Ulteriori prove del miglioramento della morfologia della perovskite dovuta alle modifiche MAI+ e H_2O + sono state fornite dall'analisi delle immagini in sezione HAADF-STEM riportate nella Figura 6a-c.

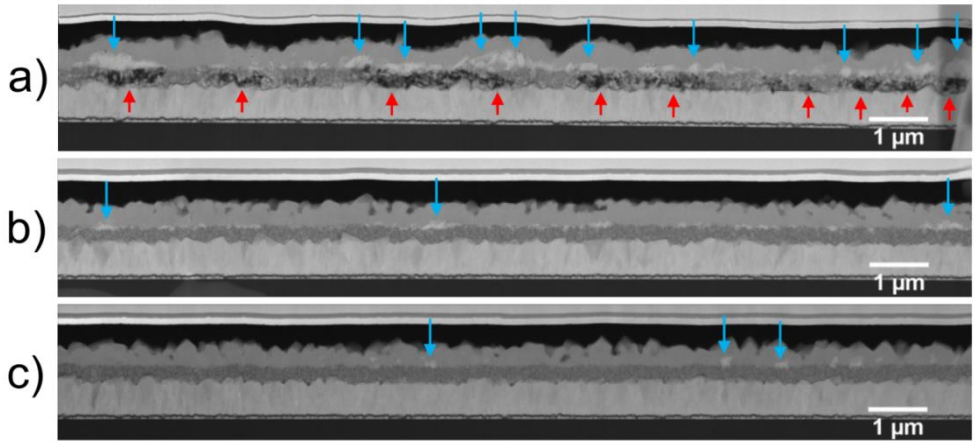

Figura 6. Immagini HAADF – STEM dei dispositivi testati: a) Controllo, b) MAI + c) MAI +/H2O +. Le frecce blu indicano la presenza di precipitati PbI_2 all'interfaccia tra la perovskite e lo strato di TiO_2. Le frecce rosse mostrano il riempimento incompleto dei pori della perovskite nella matrice TiO_2.

Innanzitutto, notiamo l'elevata quantità di precipitati nel campione di controllo, sparsi in tutto lo strato di MAPI come indicato da frecce blu. La luminosità di questi precipitati rispetto alla massa di perovskite e la loro posizione sono riconducibili alla presenza di PbI_2, come sarà dimostrato più avanti. Ciò indica una conversione incompleta di PbI_2 in perovskite, che abbiamo anche osservato anche se in misura minore nel campione MAI+. Al contrario, il PbI_2 non convertito è pressoché assente nel campione MAI+/H_2O+, a conferma dell'effetto benefico dell'acqua nella sintesi della perovskite. Su MAI+/H_2O+, la presenza di perovskite con grandezza maggiore dei grani risulta in una interfaccia perovskite-Spiro-OMeTAD relativamente più rugosa.
Oltre alla morfologia dello strato di perovskite, abbiamo esaminato il grado di riempimento della perovskite nei pori dello strato mesoporoso di TiO_2. Questo parametro è fondamentale per ottenere un PCE elevato poiché è necessaria un'ampia superficie interfacciale tra la perovskite e il TiO_2 per una rapida raccolta di elettroni. Il campione di controllo ha mostrato chiaramente una scarsa penetrazione, come evidenziato da numerosi e grandi zone scoperte nella matrice mesoporosa di TiO_2. Questi vuoti, contrassegnati da frecce rosse, appaiono neri nell'immagine a causa dell'assenza di atomi pesanti identificativi della perovskite quali piombo e iodio. La maggior parte dei precipitati di PbI_2 nel campione di controllo giaceva direttamente sopra questi vuoti, portandoci a concludere che la scarsa penetrazione era causata da PbI_2 non reagito che

bloccava la crescita di perovskite dentro lo strato mesoporoso. Invece, i campioni MAI+ e MAI+/ H_2O+ hanno mostrato un eccellente grado di riempimento.
In figura 7, come ultima dimostrazione della bontà della procedura ottimizzata vengono riportate le immagini riferite agli step di deposizione della perovskite MAPI tramite blade coating utilizzando substrati di larga area maggiori di 10x10cm^2 e la metodologia "double step". In particolare nella figura 7 di sinistra viene riportato il substrato dove è stato deposto il PbI_2 al fine di ottenere il film finale di perovskite MAPI successivamente la conversione avvenuta nella soluzione di MAI (Figura 7 di destra).

Figura 7. Immagini relative al processo di deposizione double step della perovskite MAPI. A sinistra è riportato lo strato di PbI2 e a destra la perovskite MAPI.

2.3 Risultati del processo di fabbricazione dei moduli a perovskite (PSM)

Le diverse formulazioni di perovskite sono state quindi testate per la fabbricazione e la caratterizzazione di moduli solari basati su perovskite MAPI deposti con la tecnica blade coating. Il processo di realizzazione prevede l'ablazione del vetro FTO mediante ablazione laser (P1) seguita dalla deposizione sequenziale degli strati del modulo. Tali strati sono costituiti da: uno strato di TiO2 compatto deposto per spray pyrolysis, di uno strato di TiO2 mesoporoso deposto mediante blade coating, di uno strato di perovskite MAPI e di uno strato di Spiro-OMeTAD. Successivamente alla deposizione degli strati costituenti il modulo PSM viene realizzata l'ablazione laser P2 al fine di rimuovere tali strati dalla zona di interconnessione delle celle e quindi connettere il catodo e il fotoanodo di celle adiacenti. Dopo la deposizione di uno strato di oro evaporato si procede all'ablazione laser P3 che ha lo scopo di isolare elettricamente le celle costituenti il modulo e permettere quindi la misurazione dei parametri fotovoltaici dello stesso tramite curva JV. Il processo laser P1-P2-P3, mostrato in Figura 8, permette di fabbricare PSM con larghezza della zona di interconnessione denominata "dead area" pari a 660um. La dead area è pari alla somma delle larghezze riferite a P1 (40um), P2 (300um) e P3 (50um) intervallate da due zone denominate safe areas (SAs) di larghezza pari a 135um.

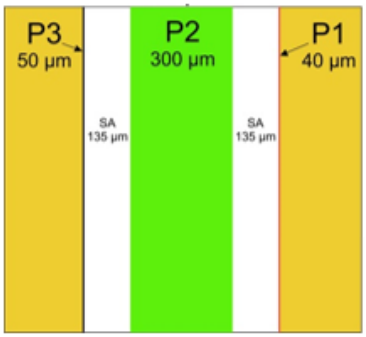

Figura 8. Layout del modulo PSM riportante la progettazione dell'ablazione laser P1-P2-P3

Il processo di realizzazione è stato dapprima testato il processo su substrati 5x5cm^2 utilizzando il processo laser P1-P2-P3 che garantisce un valore di aperture ratio pari al 91%.

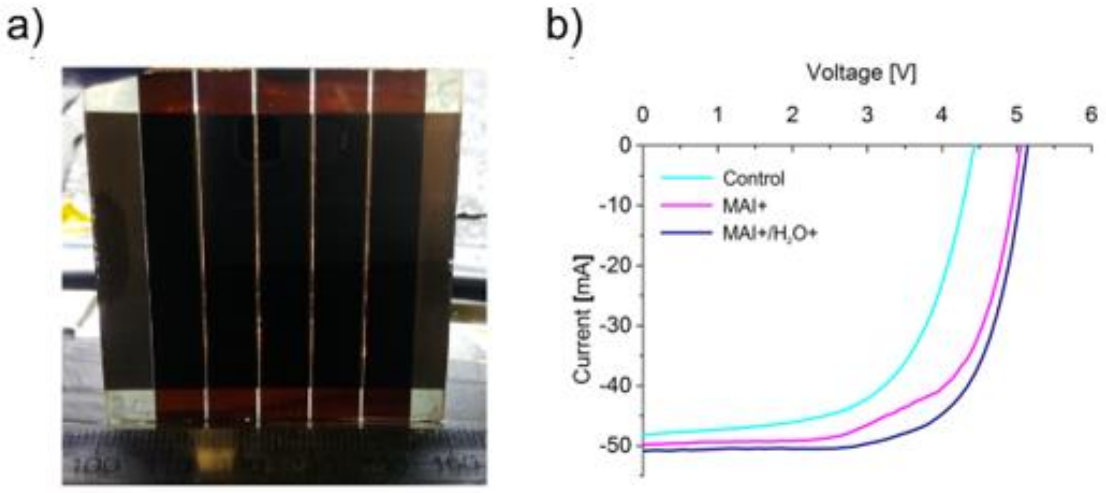

Figura 9. a) PSM deposto su substrato 5x5 cm^2 costituito da cinque celle collegate in serie caratterizzato da un'area attiva di 13.6 cm^2. Il rapporto tra area attiva e area attiva sommata alle aree destinate all'interconnessione (detta anche aspect ratio) è pari al 91% grazie al processo laser P1-P2-P3. b) caratteristiche I-V dei moduli 5x5 cm^2 fabbricati secondo le procedure Control, MAI+ e MAI+/H2O+. Le misurazioni I-V sono state eseguite con condizioni di illuminazioni standard (1000W/m^2 e spettro AM1.5G).

La figura 9a mostra un'immagine di un tipico mini-modulo 5x5 cm^2 con cinque celle (2.72cm^2) collegate in serie e un un'area attiva di 13.6 cm^2. Tre moduli sono stati fabbricati usando Control, MAI+ e MAI+/H_2O+ perovskite seguendo la procedura riportata in precedenza e le caratteristiche I-V sono mostrate in figura 9b. I risultati hanno mostrato una PCE calcolata su area attiva rispettivamente del 9.1%, 11.7 e 13.2%. Il campione di controllo ha mostrato un valore di tensione a circuito aperto (Voc) notevolmente inferiore (4.42 V) rispetto a quelli dei campioni MAI+ (5.05 V) e MAI+/H_2O+ (5.14 V). Molto probabilmente, il riempimento dei pori incompleto è il principale responsabile della riduzione del Voc e quindi della PCE inferiore nel campione di controllo. Le caratteristiche I-V di un campione composto da quattro moduli PSM 5x5 cm^2 deposti con perovskite MAI+/H_2O sono riportate in Figura 10.

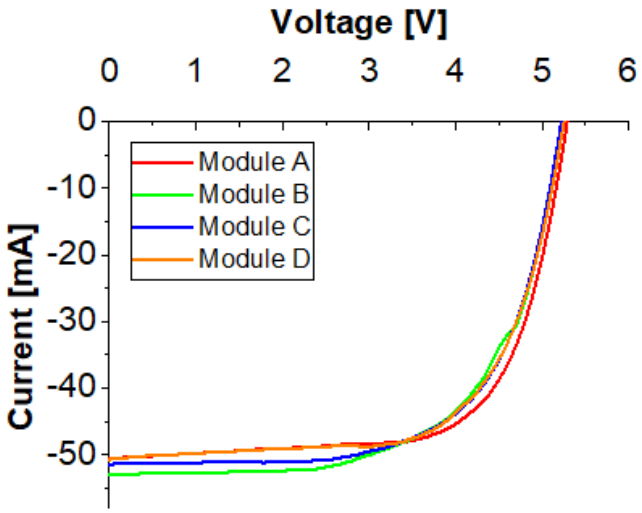

Figura 10. Curve J-V di 4 moduli 5.5cm^2 in condizione di illuminazioni pari ad 1 Sun AM1.5G.

Il valore di efficienza (PCE) medio misurato sul campione pari a 12.2 ± 1.15% dimostra la buona riproducibilità del processo di deposizione.
Volendo scalare il processo di realizzazione di moduli su un'area di 10x10 cm^2, bisogna intervenire dal punto di vista progettuale al fine di ridurre le perdite ohmiche indotte dal substrato di TCO utilizzato come finestra ottica conduttiva. Per questo motivo scalare il dispositivo mantenendo lo stesso layout utilizzato per 5x5 cm^2 induce una forte riduzione del PCE a causa di gravi perdite ohmiche. Per ovviare tutto ciò, siamo intervenuti riducendo la larghezza della cella nel nostro modulo da 7.05 mm a 4.5 mm ottenendo come risultato un modulo composto da 15 celle (3.13cm^2) e un'area attiva pari a 47cm^2 e pari a 55 cm^2 complessiva dell'area destinata alle interconnessioni. Il processo P1-P2-P3 tramite ablazione laser non è stato modificato, comportando una leggera diminuzione dell'aspect ratio passata dal 91% all'86.7%.
Nella figura 10, viene riportata la caratteristica I-V del modulo deposto tramite blade coating e perovskite MAI+/H_2O+ su substrato 10x10cm^2.

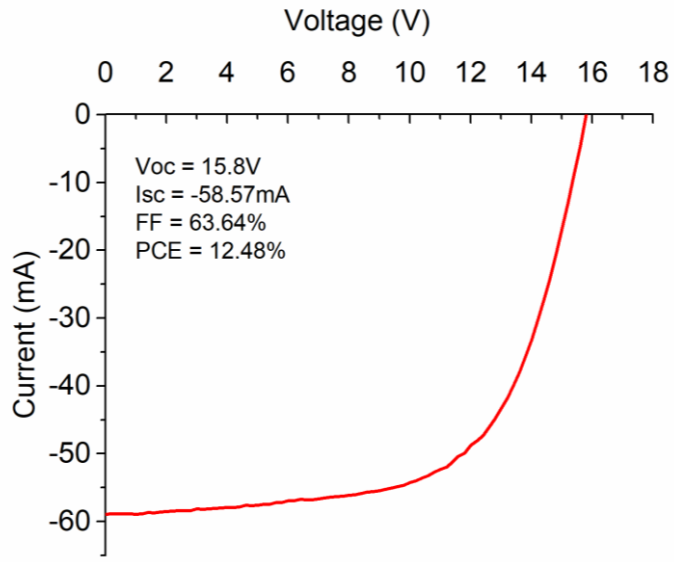

Figura 10. Caratteristica I-V del modulo ottimizzato su substrato 10x10cm2

I risultati mostrano una PCE di circa 12.5% che confermano i buoni risultati mostrati su substrati 5x5cm2 dalla perovskite ottimizzata. La Voc di 15.8V dimostra una Voc per cella maggiore di un 1V e buoni valori di Isc e FF.

3 Conclusioni

In questo report sono discusse le attività sperimentali svolte sull'ottimizzazione del processo di deposizione della perovskite su substrati di 10x10cm^2 utilizzando una tecnica di deposizione alternativa allo spin coating, tecnica tipicamente utilizzata per la realizzazione di celle solari in perovskite di piccola area. Abbiamo dimostrato come il processo di blade coating da noi ottimizzato presenti numerosi vantaggi tra cui il risparmio di materiale, la facile scalabilità e l'applicazione su dispositivo finale. In particolare, abbiamo concentrato la nostra ricerca sulla deposizione sequenziale della perovskite ottimizzando la formulazione e la deposizione dell'inchiostro per ottenere uno strato uniforme di perovskite $CH_3NH_3PbI_3$. Per valutare la morfologia dello strato di perovskite abbiamo usato tecniche microscopiche quali SEM e STEM. Abbiamo scoperto che l'aggiunta di MAI nella soluzione PbI_2 nella prima fase del processo di deposizione aiuta la conversione dei precursori della perovskite e la loro penetrazione nello strato mp-TiO_2. Abbiamo introdotto ulteriori modifiche durante la seconda fase della deposizione sequenziale aggiungendo una piccola quantità di H_2O nella soluzione MAI / 2-propanol. Abbiamo scoperto che l'H_2O supporta la crescita di grani di perovskite più grandi e porta a una copertura uniforme della superficie dell'ETL, migliorando in definitiva la qualità dello strato di perovskite. Grazie alla presenza di questi additivi e utilizzando un layout del modulo ottimizzato, abbiamo raggiunto una PCE pari a 12.5% per un modulo a perovskite con un'area attiva di 47 cm^2 e con un rapporto di apertura dell'86,7%.

4 Riferimenti bibliografici

1. Tian, S.; Li, J.; Li, S.; Bu, T.; Mo, Y.; Wang, S.; Li, W.; Huang, F., A facile green solvent engineering for up-scaling perovskite solar cell modules. *Solar Energy* **2019,** *183*, 386-391.
2. Ding, J.; Han, Q.; Ge, Q. Q.; Xue, D. J.; Ma, J. Y.; Zhao, B. Y.; Chen, Y. X.; Liu, J.; Mitzi, D. B.; Hu, J. S., Fully Air-Bladed High-Efficiency Perovskite Photovoltaics. *Joule* **2019,** *3* (2), 402-416.
3. Patidar, R.; Burkitt, D.; Hooper, K.; Richards, D.; Watson, T., Slot-die coating of perovskite solar cells: An overview. *Materials Today Communications* **2020,** *22*.
4. Mathies, F.; Richards, B. S.; Hernandez-Sosa, G.; Lemmer, U.; Paetzold, U. W. In *Inkjet Printed Perovskite Photovoltaics*, Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc.: **2018**; pp 1721-1723.
5. Galagan, Y.; Di Giacomo, F.; Gorter, H.; Kirchner, G.; de Vries, I.; Andriessen, R.; Groen, P., Roll-to-Roll Slot Die Coated Perovskite for Efficient Flexible Solar Cells. *Advanced Energy Materials* **2018,** *8* (32).
6. Burschka, J.; Pellet, N.; Moon, S. J.; Humphry-Baker, R.; Gao, P.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M., Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells. *Nature* **2013,** *499* (7458), 316-319.
7. Razza, S.; Di Giacomo, F.; Matteocci, F.; Cinà, L.; Palma, A. L.; Casaluci, S.; Cameron, P.; D'Epifanio, A.; Licoccia, S.; Reale, A.; Brown, T. M.; Di Carlo, A., Perovskite solar cells and large area modules (100 cm2) based on an air flow-assisted PbI2 blade coating deposition process. *Journal of Power Sources* **2015,** *277*, 286-291.
8. Yaghoobi Nia, N.; Zendehdel, M.; Cinà, L.; Matteocci, F.; Di Carlo, A., A crystal engineering approach for scalable perovskite solar cells and module fabrication: A full out of glove box procedure. *Journal of Materials Chemistry A* **2018,** *6* (2), 659-671.
9. Chiang, C. H.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M.; Wu, C. G., The synergistic effect of H2O and DMF towards stable and 20% efficiency inverted perovskite solar cells. *Energy and Environmental Science* **2017,** *10* (3), 808-817.

CV breve del responsabile scientifico dell'attività, Prof. Aldo Di Carlo

Aldo Di Carlo riceve la laurea in fisica (con lode) all'Università di Roma "La Sapienza" e il grado di Dottore di Ricerca presso l'Università Tecnica di Monaco di Baviera. Nel 1996 è ricercatore presso il Dipartimento di Ingegneria Elettronica dell'Università di Roma "Tor Vergata" e nel 2001 Professore Associato. Dal dicembre 2012 è Professore Ordinario presso lo stesso dipartimento. Le sue ricerche vertono sullo studio e fabbricazione di dispositivi elettronici e optoelettronici, la loro analisi e la loro ottimizzazione. Negli ultimi anni le sue ricerche si sono particolarmente incentrate sullo sviluppo di celle fotovoltaiche organiche, in particolar modo Dye Solar Cell e Perovskite Solar Cells, e sullo scaling-up di tale tecnologia per applicazioni industriali. Di Carlo e Co-Direttore del Polo Solare Organico della Regione Lazio per la fabbricazione delle celle solari organiche ed ibride organiche/inorganiche, in cui operano piu' di 30 ricercatori e dal quale sono nati 5 spin-off e un consorzio pubblico-privato per l'industrializzazione delle celle DSC. Dal settembre 2019 è direttore dell'Istituto di Struttura della Materia del CNR.
Aldo Di Carlo è/è stato coordinatore locale di sei progetti H2020 (ESPRESSO sulla deposizione di perovskiti su larga area, IMPRESSIVE per celle fotovoltaiche PSC/DSSC per integrazione architettonica, MOSTOPHOS sulla simulazione di LED organici, CHEOPS sulle celle a pervoskite, MAESTRO per training su celle solari e GRAPHENE Flagship). E' stato Coordinatore Europeo del Progetto FP7 ULTRADSSC sulla caratterizzazione risolta in tempo delle celle solari DSSC, e del progetto EU FP7 OPTHER sugli Amplificatori per THz. E' stato il coordinatore scientifico locale di diversi progetti di ricerca sia Italiani che Europei, tra cui: cinque progetti FP7 STREP (SMASH sui Led GaN e HYMEC su memorie organiche, NEWLED sullo sviluppo di LED al GaN, DESTINY sulle celle fotovoltaiche organiche, CHEETAH sul fotovoltaico), due Progetti Europei Marie Curie (CLERMONT e CLERMONT II sulle microcavità), Progetto Europeo FP6 STREP (STIMSCAT su Laser a polaritoni), Progetto MADESS II, (Amplificatori ottici in semiconduttori), Progetto INFM-PRA (Experimental and theoretical investigation of optical and transport phenomena in superlattice long-wavelength infrared quantum cascade lasers), Progetto Finalizzato Nanoelettronica PF22 (Emettitori di Luce a Semiconduttore Organico)
Di Carlo e autore o coautore di più di 450 pubblicazioni scientifiche internazionali (H-factor=54, Citazioni= 12000, fonte SCOPUS), di 10 brevetti internazionali, di diversi articoli di review su i modelli atomistici per lo studio delle nanostrutture organiche e inorganiche e di diversi capitoli di libri e di due libri in italiano "Appunti di Optoelettronica: I materiali semiconduttori" e "Appunti di Optoelettronica: fibre ottiche e componenti a semiconduttore" entrambi editi dalla casa editrice Aracne.