



Ricerca di Sistema elettrico

Definizione di struttura, materiali e processi per moduli a perovskite 15x15cm²

L. A. Castriotta, L. Vesce, M. Stefanelli, E. Magliano
F. Matteocci, E. Calabrò, F. Di Giacomo,
M. Cirillo, C. Cornaro, A. Di Carlo

DEFINIZIONE DI STRUTTURA, MATERIALI E PROCESSI PER MODULI A PEROVSKITE 15X15CM²

L. A. Castriotta, L. Vesce, M. Stefanelli, E. Magliano, F. Matteocci, E. Calabrò, F. Di Giacomo, M. Cirillo, C. Cornaro A. Di Carlo

Università di Roma Tor Vergata - Dipartimento di Ingegneria Elettronica

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 2: Fotovoltaico Piano

Linea di attività - LA 2.24 Moduli FV: Definizione di struttura, materiali e processi per moduli a perovskite 15x15cm²

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 Roma Tor Vergata: Aldo Di Carlo

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	5
2.1 DESIGN E PROCESSI LASER OTTIMIZZATI SU DIMENSIONI 15X15CM2	5
2.2 OTTIMIZZAZIONE ARCHITETTURA PIN	6
2.2.1 Deposizione dell'ossido di Nickel mediante tecnica blade coating.....	6
2.2.2 Ottimizzazione dello strato di Perovskite mediante tecnica blade/slot die coating.....	7
2.2.3 Caratterizzazione dei dispositivi: analisi I-V e stabilità	8
2.3 OTTIMIZZAZIONE ARCHITETTURA NIP	10
2.3.1 Ottimizzazione dello strato di Perovskite mediante tecnica blade/slot die coating.....	10
2.3.2 Moduli 15x15cm2 semitrasparenti	11
2.3.3 Caratterizzazione dei dispositivi: analisi I-V e stabilità	11
3 CONCLUSIONI.....	13
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	14
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	15

Sommario

In questo report sono descritte le attività di ricerca svolte per la definizione di struttura, materiali e processi per moduli a perovskite con dimensioni $15 \times 15 \text{ cm}^2$. Lo studio è partito dal design del layout del modulo per questo tipo di dimensioni, partendo dal design ottimizzato per dimensioni $10 \times 10 \text{ cm}^2$, mantenendo geometrie analoghe al fine di limitare ogni tipo di perdita resistiva che si manifesta su grandi dimensioni. Successivamente, si è condotto uno studio sui processi di deposizione adatti a dimensioni $15 \times 15 \text{ cm}^2$, mediante analisi di uniformità di deposizione attraverso tecniche come l'ellissometria e il profilometro sia per gli strati trasportatori di carica che per lo strato attivo a perovskite. Scelto il tipo di processo da utilizzare, si è svolto uno studio su entrambe le architetture p-i-n e n-i-p. Per moduli di tipo p-i-n, si è condotto uno studio sull'uniformità di deposizione del NiOx attraverso 3 tipi di concentrazione in soluzione. Questa ottimizzazione ci ha permesso di ottenere un'efficienza massima del 12.64% con la composizione vetro/ITO/NiOx/MeO-2-PACz/Perovskite/C60/BCP/Cu. Questo tipo di struttura ha mantenuto l'84% dell'efficienza iniziale dopo 1000 ore di stress termico a 85°C (test ISOS T-1). Per moduli di tipo n-i-p, lo studio è partito da un'ottimizzazione precedentemente fatta su dimensioni $5 \times 7 \text{ cm}^2$, utilizzando lo stesso tipo di materiali e concentrazioni per i trasportatori di carica, come l'ossido di stagno (SnO_2) e lo SpiroMeOTAD. Utilizzando dimensioni $15 \times 15 \text{ cm}^2$, si è ottenuto un'efficienza massima del 15.94% con la composizione vetro/FTO/ SnO_2 /Perovskite/SpiroMeOTAD/Au. Questo tipo di struttura ha mantenuto un T80 (il tempo che impiega il dispositivo a perdere il 20% della sua efficienza iniziale) di 560 ore di stress ambientale con umidità relativa $55 \pm 10\%$ (test ISOS D-1). Infine, per la configurazione n-i-p, si è condotto uno studio per la sostituzione del contatto opaco di oro con un contatto semitrasparente come l'ITO. Al fine di proteggere lo strato organico trasportatore di lacune, spiro-MeOTAD, sono stati utilizzati due potenze per la deposizione di ITO e sono stati applicati dei buffer layer tra SpiroMeOTAD e ITO. Questa ottimizzazione ci ha permesso di ottenere dei moduli semi-trasparenti con efficienza massima del 10.96% con la composizione vetro/FTO/ SnO_2 /Perovskite/SpiroMeOTAD/Au(7nm)/ITO. Questa struttura ha mantenuto il 91% dell'efficienza iniziale dopo 1000 ore di stress ambientale con umidità relativa $55 \pm 10\%$ (test ISOS D-1).

1 Introduzione

Le celle solari a perovskite hanno raggiunto efficienze massime del 25.8% in soli 10 anni di attività. Questi risultati tuttavia, sono ottenuti su piccola area (inferiori a 0.1cm^2) e mediante tecniche di deposizione non scalabili, come la deposizione tramite spin coating, rendendo il processo di upscaling una sfida per tutta la comunità scientifica. L'utilizzo di tecniche di deposizioni scalabili, come il blade coating e lo slot die, sono necessarie ai fini della commercializzazione di questo tipo di tecnologie, che altrimenti risulterebbe limitata al mondo accademico. In letteratura sono ancora pochi gli studi che prevedono l'utilizzo di tecniche scalabili, non solo per lo strato attivo, come la perovskite, ma anche per i trasportatori di carica [1]. L'utilizzo di dimensioni paragonabili a quelle presenti in commercio, come $15\text{x}15\text{cm}^2$, implica l'utilizzo di tecniche industriali di deposizione, rendendo l'ottimizzazione una grande sfida per tutta la comunità scientifica, che deve tener conto di 3 fattori fondamentali: efficienza, scalabilità e costo [2].

In questo report ottimizziamo il design, la geometria, le concentrazioni in soluzione delle deposizioni, l'uso di buffer layer e i parametri di deposizione dell'ITO su substrati di dimensione $15\text{x}15\text{cm}^2$. In particolare, il nostro studio è partito adattando la geometria dei moduli precedentemente ottimizzati su $10\text{x}10\text{cm}^2$ [3], trasferendo il processo su dimensioni $15\text{x}15\text{cm}^2$. Successivamente abbiamo ottimizzato il processo di deposizione degli strati trasportatori di carica e della perovskite sia su architettura p-i-n che n-i-p, studiando la concentrazione ideale in soluzione per la deposizione di NiOx mediante tecnica di blade coating, e trasferendo la deposizione della perovskite doppio catione da dimensioni $5\text{x}7\text{cm}^2$ [4] a $15\text{x}15\text{cm}^2$ per l'architettura di tipo p-i-n.

Per l'architettura n-i-p, abbiamo ottimizzato il processo di deposizione sia dei trasportatori di carica, per entrambi i trasportatori di elettroni e di lacune, in questo caso SnO_2 e SpiroMeOTAD, che della perovskite, usando una perovskite multicatione, partendo da un'ottimizzazione fatta in precedenza anche qui su substrati più piccoli di dimensione $5\text{x}7\text{cm}^2$ [5], adattando la deposizione e la quantità di soluzione per la fabbricazione di substrati $15\text{x}15\text{cm}^2$.

Infine, per i moduli semitrasparenti, abbiamo condotto uno studio al fine di migliorare l'interfaccia dello strato trasportatore di lacune per l'architettura n-i-p, nel nostro caso SpiroMeOTAD, al fine di limitare la sua efficacia in presenza della deposizione di ITO per magnetron sputtering, tecnica di deposizione aggressiva, soprattutto se condotta su substrati organici soft come nel nostro caso. In aggiunta, sono stati ricalibrati i parametri di deposizione di ITO, migliorando la potenza di attivazione del target.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Design e processi laser ottimizzati su dimensioni $15\text{x}15\text{cm}^2$

L'ottimizzazione su substrati $15\text{x}15\text{cm}^2$ richiede una prima analisi sulla geometria del modulo. Siamo partiti da un'ottimizzazione fatta su moduli $10\text{x}10\text{cm}^2$ per quanto riguarda architettura di tipo n-i-p[3] e su moduli $5.5\text{x}5.5\text{cm}^2$ per architettura di tipo p-i-n[6]. In entrambi i casi valori come larghezza di cella e spessore dei processi laser e delle aree inattive sono risultati simili, per cui abbiamo ritenuto opportuno utilizzare un tipo di geometria per entrambe le architetture: in particolare abbiamo scelto una geometria del modulo come schematizzato in figura 1, dove il numero di celle in serie per substrati $15\text{x}15\text{cm}^2$ è 22, la larghezza di ogni cella è di 5mm e la parte inattiva del modulo, che comprende le larghezze degli scribe p1, p2, p3 e le distanze di sicurezza tra p1 e p2 e tra p2 e p3, al fine di non sovrapporre i processi laser, di $500\mu\text{m}$. La lunghezza di area attiva del modulo è stato impostato a 11cm, considerando 2 cm per lato di possibile accumulo e scarico di deposizione nel caso di deposizione in soluzione usando tecniche come slot die e/o blade coating. Con questi valori, l'apertura ratio, che corrisponde al geometrical fill factor, risulta essere del 91%.

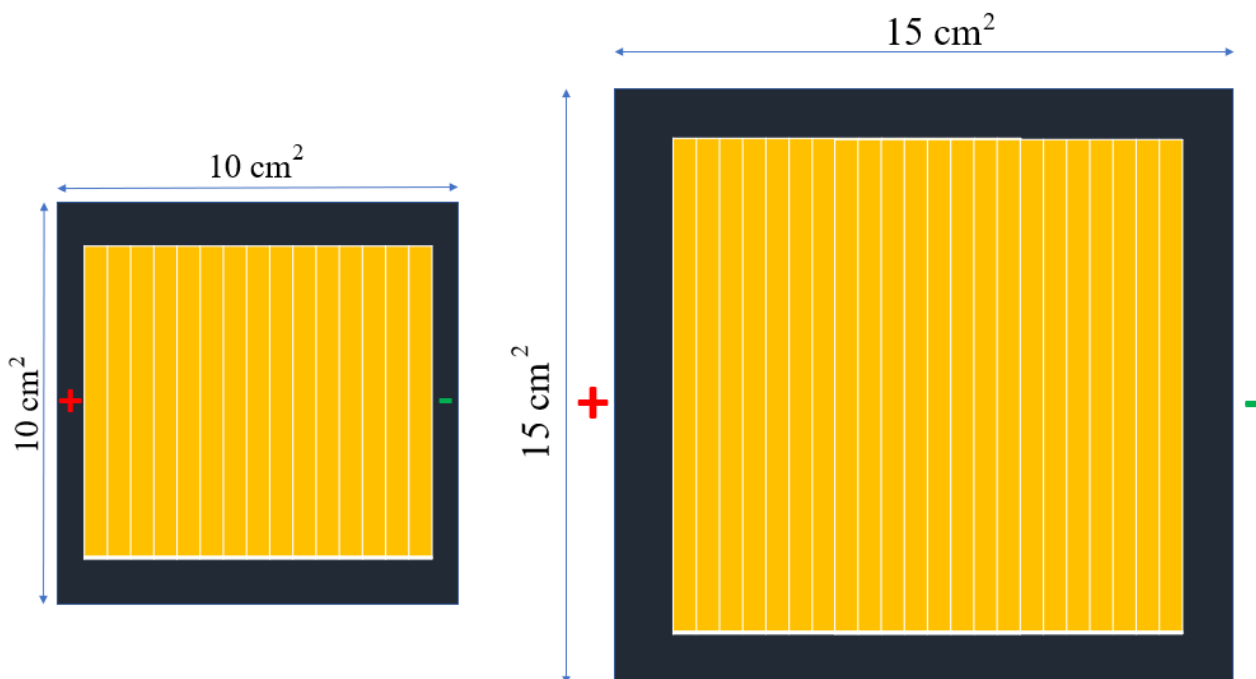


Figura 1 Schema del trasferimento di geometria ottimizzata da dimensioni 10x10cm² (sinistra) a 15x15cm² (destra). Il numero di celle in serie aumenta da 15 per 10x10cm² a 22 per dimensioni 15x15cm².

2.2 Ottimizzazione Architettura PIN

2.2.1 Deposizione dell'ossido di nickel mediante tecnica blade coating

Lo studio dei materiali per l'architettura di tipo p-i-n è partito da un'analisi in letteratura e dalla precedente esperienza di scalabilità fatta su moduli[7-9]. Questo tipo di architettura prevede la deposizione di uno strato trasportatore di lacune, seguito dallo strato attivo in perovskite per poi finire con lo strato trasportatore di elettroni. Dall'analisi della combinazione dei materiali si è optato per la scelta dell'ossido di nickel depositato con tecnica blade coating. Al fine di migliorare questa deposizione, e soprattutto per verificare l'uniformità di deposizione su tutta la dimensione del substrato, che nel nostro caso è di 15x15cm², si è condotto uno studio utilizzando diverse concentrazioni di precursore di cloruro di Nickel esaidrato, partendo da una soluzione di riferimento (reference) con concentrazione 0.150M (35.5mg/ml in metossietanolo). A questa abbiamo aggiunto solvente in eccesso per avere altri 3 tipi di concentrazioni, rispettivamente di 0.075M (1:1), 0.050M (1:2) e 0.037M (1:3). Queste 4 tipologie di concentrazioni sono state depositate per blade coating, utilizzando un'altezza di lama di 100μm, una velocità del piatto di 5 mm/s e una quantità di soluzione di 300μl fissa per ogni deposizione; successivamente i film sono stati analizzati mediante ellissometria successivamente al processo di sintering che ha portato i vetri/ITO alla temperatura di 300°C per un'ora, al fine di convertire il film e compattare l'ossido di nickel formato.

Come evidenziato in Figura 2, la deposizione di ossido di nickel con concentrazione 0.05M (1:2) risulta essere la più uniforme su tutto il substrato, dove in figura sono riportate dimensioni fino a 14x14cm², e con spessori simili a quelli riportati in letteratura (dai 35 ai 40nm)[10]. Uno strato fino di MeO-2PacZ è stato applicato mediante tecnica blade coating con concentrazione 0.1mg/ml in etanolo, seguendo un lavoro recentemente pubblicato da Ernst et al. [11], al fine di migliorare l'adesione di perovskite su NiOx.

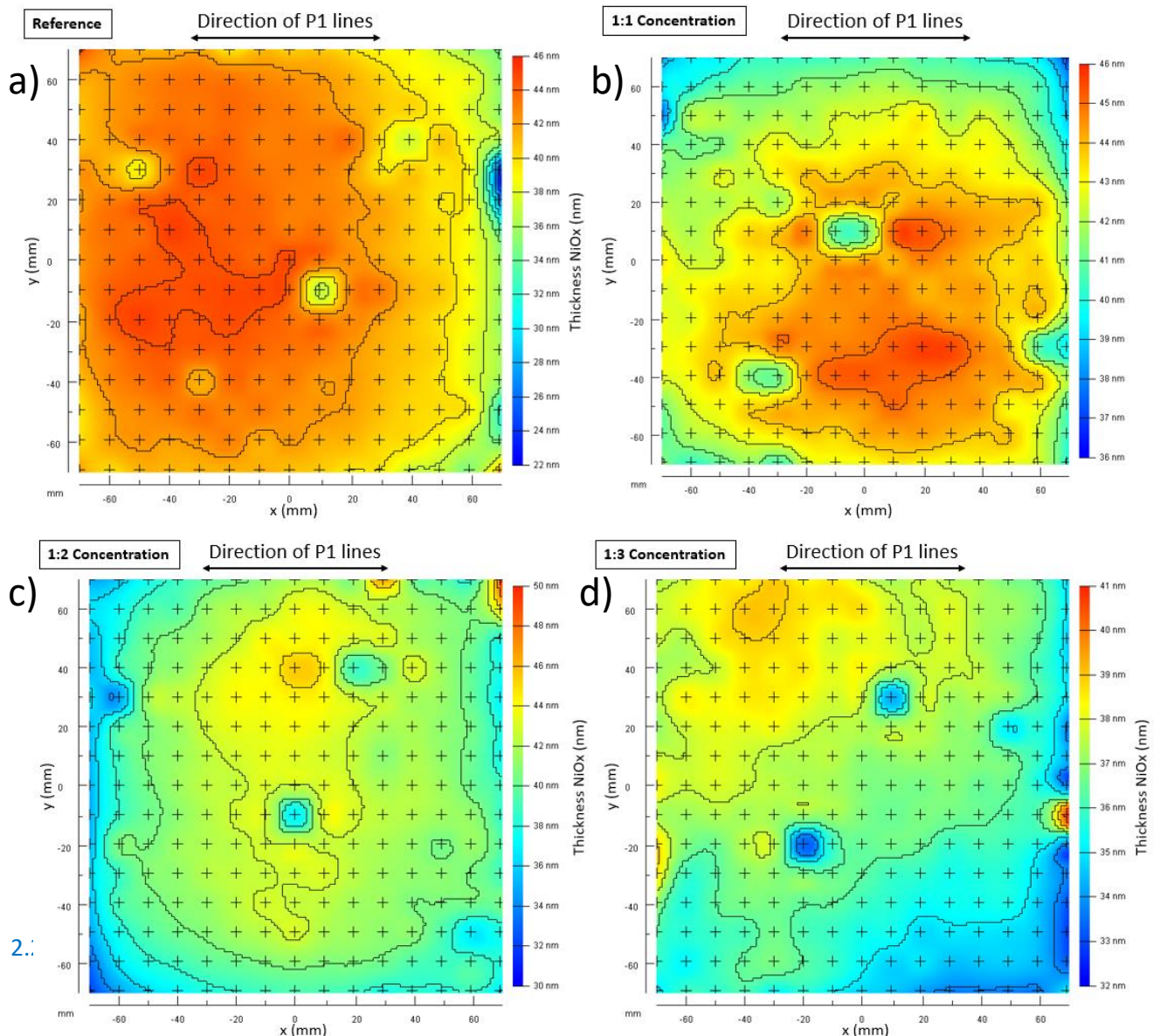


Figura 2 Mappe di Ellissometria di ossido di Nickel a diverse concentrazioni in soluzione; a) concentrazione di riferimento (reference) 0.15M; b) concentrazione con diluizione 1:1 (0.075M); c) concentrazione con diluizione 1:2 (0.05M); d) concentrazione con diluizione 1:3 (0.0375M).

2.2.2 Ottimizzazione dello strato di Perovskite mediante tecnica blade/slot die coating

La scelta del tipo di perovskite da utilizzare per questo tipo di deposizioni è stata dettata dal voler utilizzare un tipo di perovskite che convertisse anche in atmosfera non inerte, ma a bassa percentuale di umidità relativa. Per fare ciò, abbiamo optato per una tecnica doppio step in assenza di catione metilammonio, uno dei principali colpevoli della degradazione della perovskite nel dispositivo completo. Siamo partiti da un'ottimizzazione fatta in un precedente lavoro[4], utilizzando i precursori inorganici come CsI e PbI₂ nel primo step (con un'aggiunta di FAI come additivo per proteggere la formazione del cristallo dall'umidità), e i precursori organici, come FAI e FABr nel secondo step. La deposizione è stata fatta per blade coating nel primo step in presenza anche di un'asciugatura con lama d'aria, e per slot die nel secondo step in presenza di un riscaldamento con lampade a infrarosso per migliorare la cristallizzazione della perovskite.

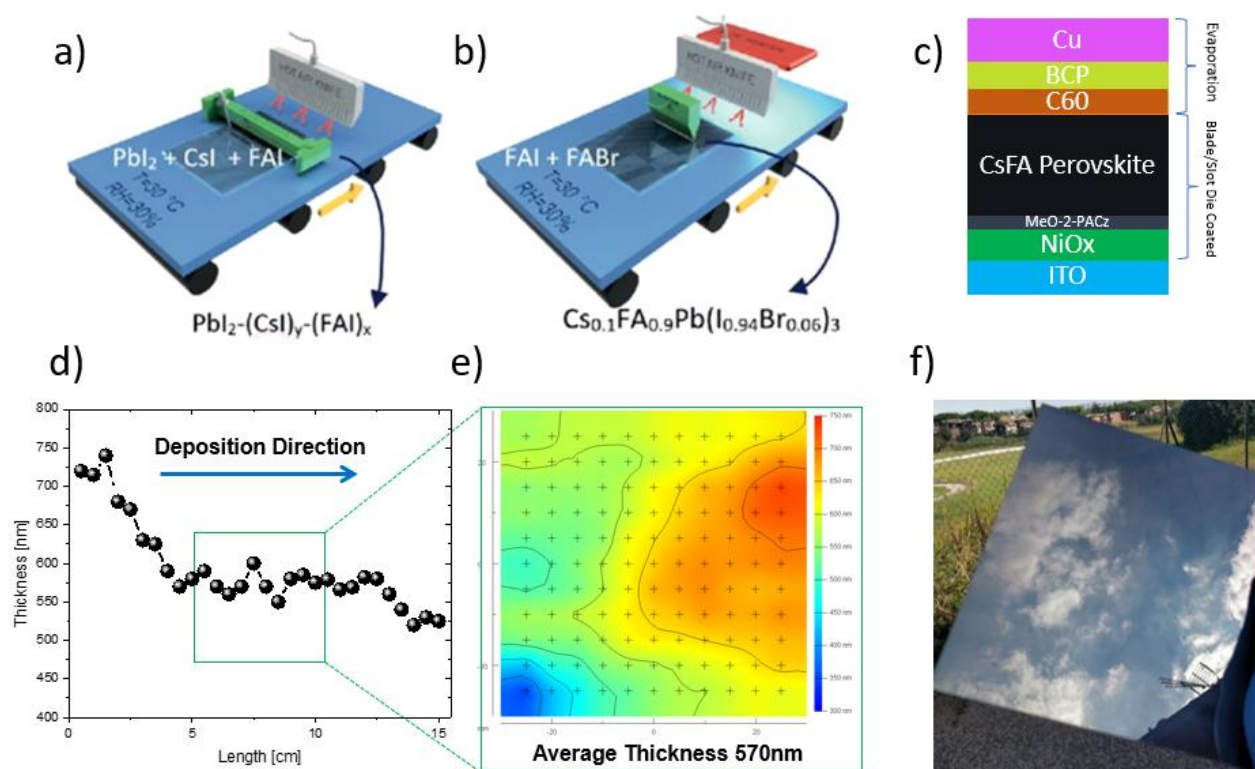


Figura 3 a) Schema della deposizione dei precursori inorganici (con aggiunta di FAI come additivo); b) schema della deposizione dei precursori organici; c) composizione dei materiali usati per architettura pin; d) analisi dello spessore in funzione della lunghezza del substrato mediante profilometro; e) mappa ellissometrica della porzione centrale di deposizione; f) immagine della deposizione finale di perovskite.

Come mostrato in Figura 3d e 3e, la deposizione di perovskite mediante tecnica blade/slot die coated garantisce uno spessore medio di circa 570nm, spessore ideale utilizzato per lo strato attivo[12].

I moduli sono stati successivamente conclusi depositando C60 BCP e Cu mediante evaporazione termica, utilizzando gli stessi parametri laser usati in un lavoro precedente svolto di ottimizzazione dei processi p2 e p3[6].

2.2.3 Caratterizzazione dei dispositivi: analisi I-V e stabilità

I parametri fotovoltaici del modulo campione sono mostrati in Figura 4a: il modulo mostra un'efficienza del 12.6%, una corrente di 98.13 mA, un Fill Factor di 63.49% e una Voc di 22.3 V (22 celle in serie). Il modulo presenta un'indice di isteresi pari a 1.02, indicando una similarità di prestazioni in entrambe le scansioni di misurazione. In figura 4b-c sono mostrate due foto del modulo campione. In generale, i moduli mostrano un basso fill factor, probabilmente a causa della rugosità della perovskite che non garantisce un'interfaccia ideale tra perovskite e C60. Il C60, infatti, viene cresciuto per evaporazione termica, in maniera conforme con la morfologia del film di perovskite: in questo modo non viene garantita la planarità di fabbricazione necessaria per poter estrarre al meglio le cariche ed avere meno centri di ricombinazione. Un'ottimizzazione in questo ambito può essere fatta utilizzando film trasportatori di elettroni depositati in soluzione, come ad esempio il PCBM. Da notare la stabilità di questi moduli, che hanno mantenuto l'84% dell'efficienza iniziale dopo 1000 ore di stress termico a 85°C (test ISOS T-1, Figura 4d).

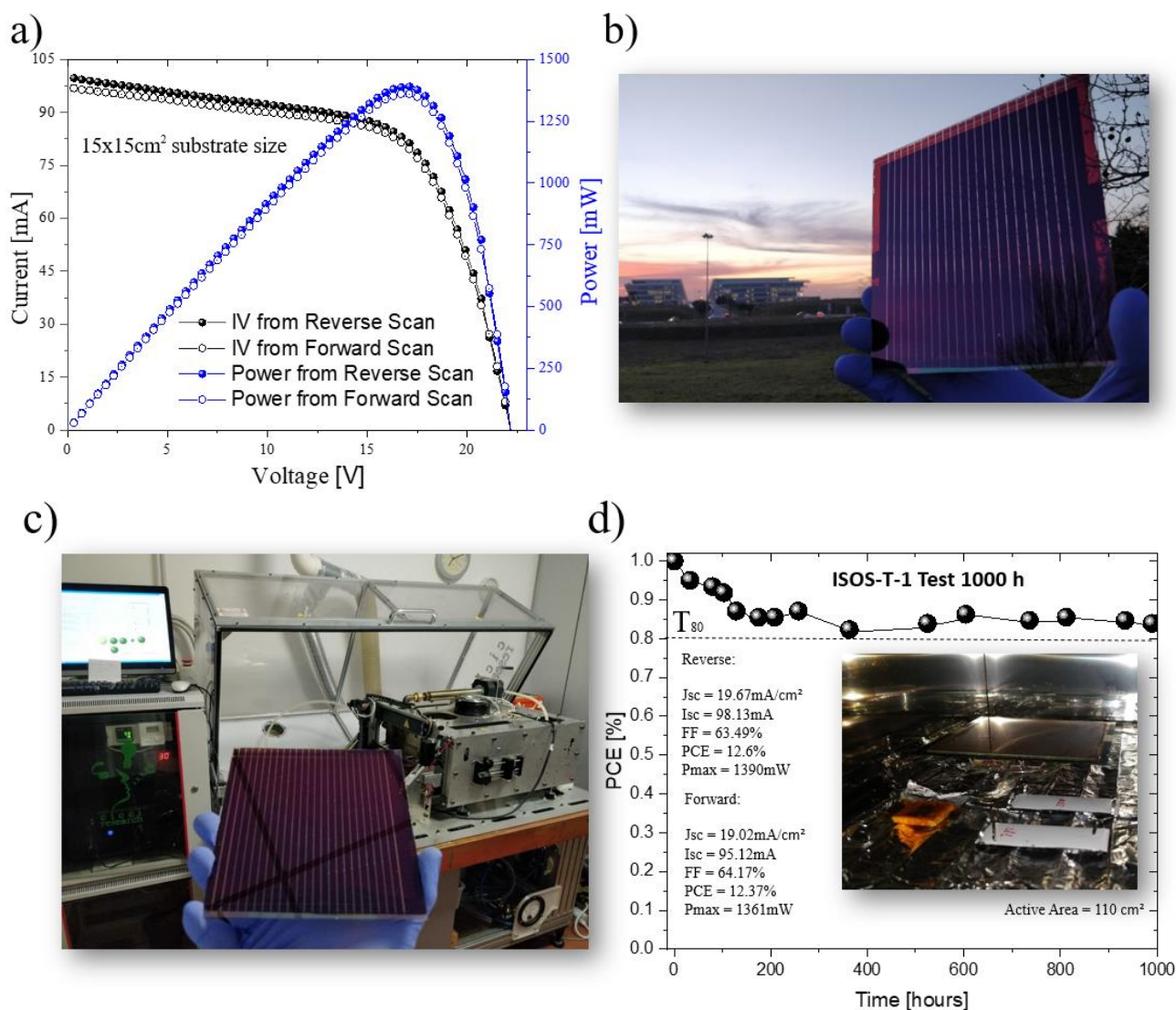


Figura 4 a) Curva I-V in e P-V del modulo campione in entrambe le scansioni (forward-reverse); b) foto del modulo campione con il rettorato in lontananza; c) foto del modulo campione con la tecnica blade/slot die utilizzata sia per la deposizione di NiOx che per la perovskite; d) stabilità termica del modulo per 1000 ore, con foto mostrante il modulo in forno.

2.3 Ottimizzazione Architettura NIP

L'analisi sul tipo di materiali per questa struttura è partita da un lavoro precedentemente ottimizzato su dimensioni $5 \times 7 \text{ cm}^2$, utilizzando tecniche di deposizione compatibili anche con il formato utilizzato in questo lavoro di $15 \times 15 \text{ cm}^2$. Nello specifico, questo tipo di architettura prevede l'utilizzo di uno strato trasportatore di elettroni (ETL) a contatto con l'elettrodo trasparente, lo strato attivo in perovskite e lo strato trasportatore di lacune (HTL). L'ottimizzazione è avvenuta scegliendo l'ossido di stagno come ETL, la perovskite multicatione, includendo metilammonio, formamidinio e cesio come cationi, e iodo e bromo come anioni, e lo spiroMeOTAD come HTL. L'ossido di stagno è stato ottimizzato mediante tecnica di slot die, similmente a quanto fatto nel rapporto tecnico della LA2.23 (Report RdS_PTR_2020_238), lo spiroMeOTAD è stato depositato mediante tecnica blade coater, come pubblicato recentemente dal nostro gruppo di ricerca [5].

2.3.1 Ottimizzazione dello strato di perovskite mediante tecnica blade/slot die coating

Per questo tipo di architettura abbiamo deciso di utilizzare un tipo di perovskite multicatione, che fosse depositabile mediante un solo step e con processo di asciugatura utilizzando isopropanolo come antisolvente per accelerare la conversione della perovskite in aria. La scelta di questo processo deriva da un facilitato controllo di deposizione, che prevede l'ottimizzazione di un solo step e non di 2 step, come invece è stato ottimizzato per moduli con architettura di tipo p-i-n. In questo caso i processi che abbiamo dovuto ottimizzare in soluzione sono 3, ETL, perovskite ed HTL, mentre nel caso di moduli con tipologia p-i-n i processi erano 2, HTL e perovskite, dando quindi più margine di ottimizzazione di uno strato specifico. Abbiamo confrontato il processo di deposizione per blade/slot die con un processo standard, condotto mediante tecnica di spin coating, confrontando celle di piccola area (0.1 cm^2) realizzate su substrato $15 \times 15 \text{ cm}^2$. Come si evince in Figura 5c e 5e, la deposizione di perovskite è paragonabile e più riproducibile di quella fabbricata come riferimento per spin coating in azoto.

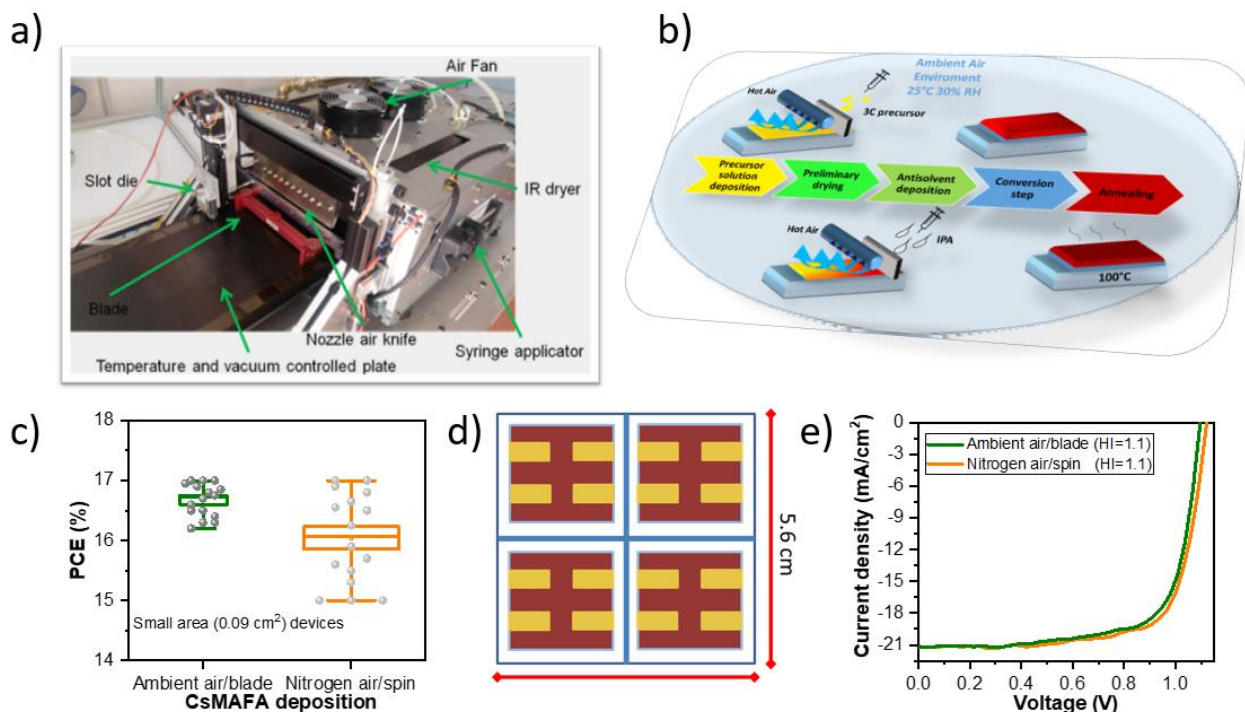


Figura 5 a) Immagine del sistema blade/slot die applicato per la deposizione della perovskite; b) schema del processo di deposizione della perovskite; c) confronto statistico delle performance ottenute con deposizione per blade/slot die fatta in aria e perovskite depositata con processo di spin coating in azoto; d) schema della geometria utilizzata per le celle di piccola area (0.1 cm^2); e) confronto curve J-V delle due tecniche utilizzate (spin vs blade/slot die).

2.3.2 Moduli 15x15cm² semitrasparenti

I moduli di tipo n-i-p sono stati completati sia con contro elettrodo opaco, nel nostro caso con oro, sia con contro elettrodo trasparente, nel nostro caso ITO. La scelta di ottimizzare moduli semi-trasparenti con architettura di tipo n-i-p deriva dalla maggiore compatibilità che ha il processo di sputtering, processo usato per la deposizione di ITO, con gli strati più spessi del trasportatore di lacune utilizzato nell'architettura n-i-p (nel nostro caso SpiroMeOTAD con uno spessore medio che varia circa tra i 100 e i 250nm) rispetto all'ETL su cui il TCO viene depositato nell'architettura p-i-n (C60/BCP tra i 35 e i 50nm).

L'elettrodo trasparente, realizzato con un ossido trasparente e conduttivo (TCO) è stato depositato per RF-Magnetron sputtering, il quale richiede l'innesco di un plasma per la deposizione. Inoltre, durante il processo, i substrati sono sottoposti al bombardamento di particelle altamente energetiche [13]. Questi due fenomeni sono alla base dei danneggiamenti indotti nei film esposti, soprattutto se questi ultimi presentano una componente organica. Nel nostro caso, perovskite e SpiroMeOTAD possono riportare dei danni superficiali e/o di bulk, che possono determinare la cosiddetta "S-shape" nella misura corrente-tensione[14]. Al fine di proteggere i film sottostanti, abbiamo depositato uno strato di ossido di molibdeno e uno strato sottile di oro sullo SpiroMeOTAD prima del processo di sputtering dell'ITO. I moduli così ottenuti, a confronto con i moduli opachi evaporati con oro, sono discussi nel prossimo paragrafo.

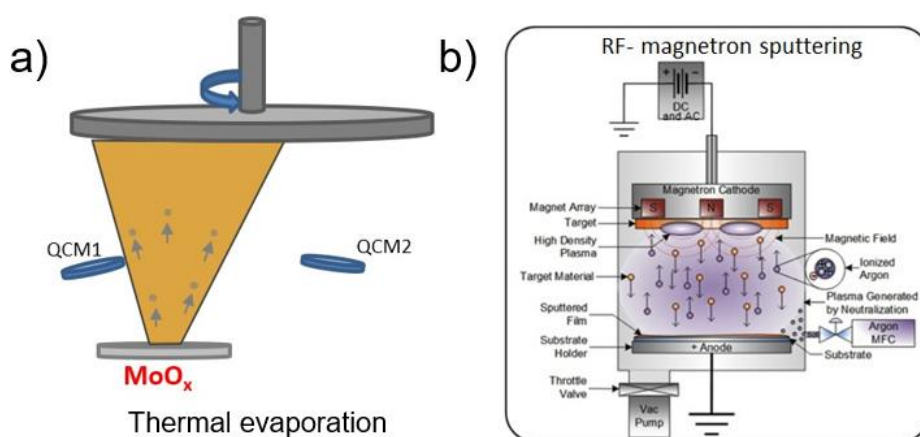


Figura 6 Schema delle due tecniche utilizzate per la fabbricazione dei moduli semi-trasparenti. a) schema della deposizione mediante evaporazione termica dell'ossido di molibdeno usato come buffer layer tra HTL e ITO; b) schema della deposizione di ITO avvenuta mediante tecnica di sputtering.

2.3.3 Caratterizzazione dei dispositivi: analisi I-V e stabilità

I moduli con contro elettrodo di oro hanno raggiunto un'efficienza massima del 15.9%, una corrente di 113mA, un fill factor del 71.1% e una tensione di 23.92V (su 22 celle in serie), come descritto nella Tabella 1 e graficato in Figura 7a. In particolare, notiamo una Voc per cella di 1.09V, una delle Voc più alte riportare in letteratura per questo tipo di dimensioni. Il modulo opaco è stato messo a confronto con i moduli semi-trasparenti realizzati con differenti possibili accorgimenti al fine di limitare il danneggiamento causato dalla deposizione di ITO per sputtering sullo strato HTL organico di SpiroMeOTAD. Nel dettaglio i moduli sono stati fabbricati inserendo MoOx o oro come buffer layer, con uno spessore di 10nm e 7nm rispettivamente. Inoltre, abbiamo utilizzato 2 diverse potenze di sputtering, 90 W (180 cicli) e 60W (240 cicli).

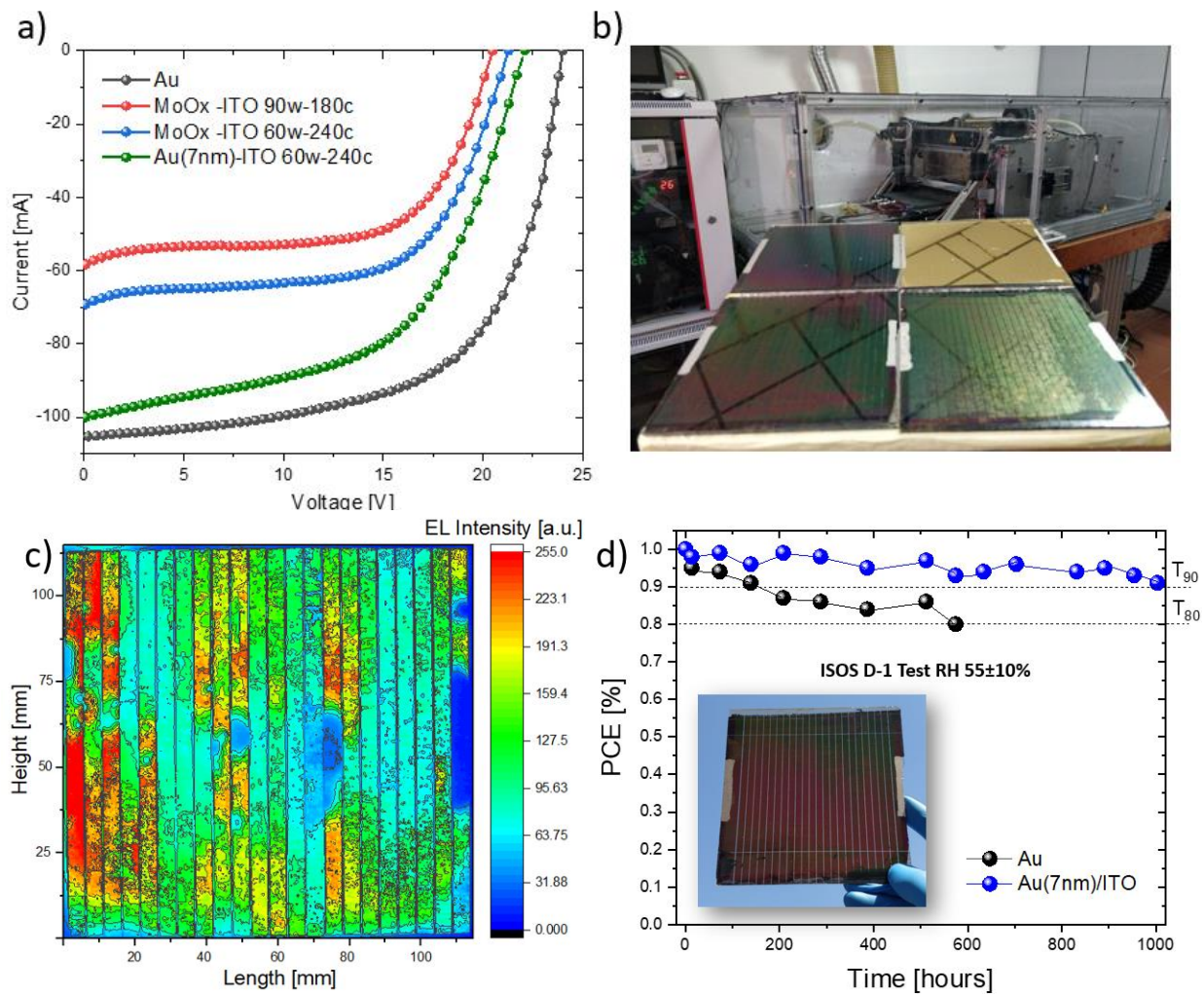


Figura 7 a) Curve I-V dei moduli campione n-i-p fabbricati; b) immagine dei moduli migliori fabbricati e nello sfondo la macchina per la deposizione dell'ETL, perovskite ed HTL; c) mappa di elettroluminescenza del modulo semi-trasparente con Au(7nm)/ITO come elettrodo superiore; d) confronto stabilità ambientale tra modulo opaco con oro e modulo semitrasparente con Au(7nm)/ITO.

Il modulo semi-trasparente migliore è risultato depositando Au(7nm) come buffer layer, mostrando un'efficienza del 10.9%, una corrente di 98.2mA, un fill factor del 51.85% e una Voc di 22.09V. Da notare come il fill factor ottenuto sia stato il peggiore delle 3 variazioni a confronto: questo potrebbe essere dovuto ad una cattiva qualità dell'interfaccia tra lo strato sottile di oro e l'ITO, come si può anche notare dalla mappa di ellissometria di questa variazione fatta e mostrata in Figura 7c. Dalla mappa si può, infatti, notare come il modulo generi elettroluminescenza in maniera non uniforme, a causa sicuramente del processo di fabbricazione che può essere migliorato. Da notare come questo tipo di modulo abbia mostrato una stabilità ambientale di più di 1000 ore, superando il confronto con il modulo opaco, come mostrato in Figura 7d.

Tabella 1 Parametri di efficienza, corrente, densità di corrente, tensione e fill factor dei moduli migliori fabbricati per tipologia.

	PCE [%]	Isc [mA]	Jsc [mA cm ⁻²]	Voc [V]	FF[%]
Au	15.94	113.41	20.68	23.92	71.13
ITO 90-180	6.72	55.19	11.03	20.42	65.43
ITO 60-240	8.23	65.87	13.17	21.27	64.64
Au(7nm)-ITO 60-240	10.96	98.21	19.64	22.09	51.85

3 Conclusioni

In questo report sono stati mostrati e discussi i processi di design, fabbricazione e caratterizzazione di moduli con dimensione $15 \times 15 \text{ cm}^2$. Il lavoro è stato condotto a partire dalla geometria dei moduli ottimizzata in precedenza su dimensioni $10 \times 10 \text{ cm}^2$, adattando la larghezza di cella per contenere 22 celle in serie in una dimensione di area attiva di 110 cm^2 . L'ottimizzazione è stata condotta dapprima su architettura di tipo p-i-n, per poi concludere il lavoro su struttura di tipo n-i-p. Per moduli di tipo p-i-n, si è optato per l'utilizzo di un trasportatore di lacune (HTL) inorganico, come l'ossido di nickel: è stato condotto un'ottimizzazione della concentrazione in soluzione del precursore, al fine di migliorare l'uniformità della deposizione mediante tecnica di blade coating su dimensioni $15 \times 15 \text{ cm}^2$. L'uniformità di deposizione è stata valutata mediante mappatura ellissometrica. È stato inserito un interlayer tra ossido di nickel e perovskite, come il MeO-2-PACz depositato per blade coating, per migliorare l'interfaccia con la perovskite. La deposizione della perovskite è avvenuta mediante tecnica di blade/slot die coating utilizzando un doppio step di deposizione ed optando per una perovskite più stabile intrinsecamente, come la doppia catione con la sola presenza di cesio e formamidinio (escludendo il metilammonio, catione volatile e principale colpevole dell'accelerazione di degradazione). I moduli sono stati successivamente completati tramite evaporazione termica dello strato trasportatore di elettroni (C60/BCP) e del contro elettrodo (rame). L'efficienza più alta ottenuta è stata del 12.6% con una stabilità termica ad 85°C raggiunta per più di 1000 ore.

Per i moduli di tipo n-i-p, il lavoro è stato condotto utilizzando come ETL l'ossido di stagno, depositato tramite tecnica slot die, una perovskite come strato attivo è stato ottimizzato in questo caso mediante tecnica blade/slot die utilizzando isopropanolo (IPA) come antisolvente non tossico per l'ambiente, e lo SpiroMeOTAD come HTL per blade coating. L'oro è stato infine usato come contro elettrodo depositato mediante evaporazione termica. L'efficienza massima ottenuta per questo tipo di moduli di dimensioni $15 \times 15 \text{ cm}^2$ è pari al 15.9%, con una stabilità ambientale, valutata mediante T80 (il tempo che impiega il modulo a perdere il 20% della sua efficienza iniziale), di 560 ore.

Infine, è stato condotto un lavoro di ottimizzazione sostituendo il contro elettrodo opaco di oro, per i moduli con architettura di tipo n-i-p, utilizzando un elettrodo trasparente, come l'ITO. L'ottimizzazione è avvenuta inserendo un buffer layer tra HTL e ITO e cambiando i parametri di potenza di sputtering, tecnica utilizzata per la deposizione di ITO. I moduli semi-trasparenti ottimizzati hanno raggiunto un'efficienza massima del 10.9% su dimensioni $15 \times 15 \text{ cm}^2$, mostrando una migliorata stabilità ambientale rispetto ai moduli opachi, raggiungendo le 1000 ore senza perdere più del 9% della sua efficienza iniziale (T91).

Studi futuri prevedono un'analisi più approfondita dei moduli semi-trasparenti anche su struttura p-i-n, che risulta più impegnativa in quanto il processo di deposizione di sputtering risulta invasivo, danneggiando notevolmente l'ETL. Seguirà anche uno studio di deposizione di perovskite doppia catione anche su struttura di tipo n-i-p, al fine di migliorare la stabilità dei moduli così fabbricati.

4 Riferimenti bibliografici

1. Yang, Z., et al., *High-Performance Fully Printable Perovskite Solar Cells via Blade-Coating Technique under the Ambient Condition*. *Advanced Energy Materials*, 2015. **5**(13): p. 1500328.
2. Matteocci, F., L.A. Castriotta, and A.L. Palma, *Perovskite Solar Modules: Correlation Between Efficiency and Scalability*, in *Photoenergy and Thin Film Materials*. 2019. p. 121-155.
3. Castriotta, L.A., et al., *Reducing Losses in Perovskite Large Area Solar Technology: Laser Design Optimization for Highly Efficient Modules and Minipanel*. 2022. **12**(12): p. 2103420.
4. Castriotta, L.A., et al., *Air-Processed Infrared-Annealed Printed Methylammonium-Free Perovskite Solar Cells and Modules Incorporating Potassium-Doped Graphene Oxide as an Interlayer*. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021. **13**(10): p. 11741-11754.
5. Vesce, L., et al., *Ambient Air Blade-Coating Fabrication of Stable Triple-Cation Perovskite Solar Modules by Green Solvent Quenching*. *Solar RRL*, 2021. **5**(8): p. 2100073.
6. Di Giacomo, F., et al., *Upscaling Inverted Perovskite Solar Cells: Optimization of Laser Scribing for Highly Efficient Mini-Modules*. 2020. **11**(12): p. 1127.
7. Sajid, S., et al., *Breakthroughs in NiOx-HTMs towards stable, low-cost and efficient perovskite solar cells*. *Nano Energy*, 2018. **51**: p. 408-424.
8. Li, Z., et al., *Scalable fabrication of perovskite solar cells*. *Nature Reviews Materials*, 2018. **3**(4): p. 18017.
9. Di Giacomo, F., et al., *Upscaling Inverted Perovskite Solar Cells: Optimization of Laser Scribing for Highly Efficient Mini-Modules*. *Micromachines*, 2020. **11**(12).
10. Zhang, J., et al., *Elimination of Interfacial Lattice Mismatch and Detrimental Reaction by Self-Assembled Layer Dual-Passivation for Efficient and Stable Inverted Perovskite Solar Cells*. **n/a**(n/a): p. 2103674.
11. Ernst, M., et al., *Multilayer Blade-Coating Fabrication of Methylammonium-Free Perovskite Photovoltaic Modules with 66 cm² Active Area*. 2022. **6**(3): p. 2100535.
12. Saliba, M., et al., *How to Make over 20% Efficient Perovskite Solar Cells in Regular (n-i-p) and Inverted (p-i-n) Architectures*. *Chemistry of Materials*, 2018. **30**(13): p. 4193-4201.
13. Aydin, E., et al., *Sputtered transparent electrodes for optoelectronic devices: Induced damage and mitigation strategies*. *Matter*, 2021. **4**(11): p. 3549-3584.
14. Kanda, H., et al., *Analysis of Sputtering Damage on I-V Curves for Perovskite Solar Cells and Simulation with Reversed Diode Model*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016. **120**(50): p. 28441-28447.

5 Abbreviazioni ed acronimi

Acronimo	Significato
AA	Active Area
AR	Aspect Ratio
AVT	Average Visible Transmittance
BCP	Bathocuproine
C60	Fullerene
DA	Dead Area
EL	Electroluminescence
ETL	Electron Transport Layer
ETM	Electron Transport Material
FTO	Fluorin Tin Oxide
GFF	Geometrical Fill Factor
ITO	Indium Tin Oxide
HTL	Hole Transport Layer
HTM	Hole Transport Material
P1	Process 1
P2	Process 2
P3	Process 3
PCE	Power Conversion Efficiency
PCBM	[6,6][2]-Phenyl C61 butyric acid methyl ester
RSD	Rasted Scanning Distance
SLG	Soda-Lime Glass
TCO	Transparent Conductive Oxide
UV	Ultraviolet

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 è Co-Direttore del Polo Solare Organico della Regione Lazio per la fabbricazione delle celle solari organiche ed ibride organiche/inorganiche, in cui operano più di 40 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/e' 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 perovskite, 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 è autore o coautore di più di 690 pubblicazioni scientifiche internazionali (H-factor=63, Citazioni=17000, 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.