



Ricerca di Sistema elettrico

Sviluppo di celle solari tandem perovskite/silicio

L. Serenelli, L. Martini, E. Salza, F. Menchini, M. Izzi, M. Tucci,
E. Bobeico, A. De Maria, M. Della Noce, V. La Ferrara, L. Lancellotti,
L. V. Mercaldo, G. Rametta, I. Usatii, P. Delli Veneri
E. Lamanna, F. Matteocci, E. Calabrò, A. Di Carlo

SVILUPPO DI CELLE SOLARI TANDEM PEROVSKITE/SILICIO

L. Serenelli¹, L. Martini¹, E. Salza¹, F. Menchini¹, M. Izzi¹, M. Tucci¹, E. Bobeico², A. De Maria², M. Della Noce², V. La Ferrara², L. Lancellotti², L. V. Mercaldo², G. Rametta², I. Usatii², P. Delli Veneri², E. Lamanna³, F. Matteocci³, E. Calabrò³, A. Di Carlo³-

¹ENEA, C.R. Casaccia

²ENEA, C. R. Portici

³Università di Roma Tor Vergata - Dipartimento di Ingegneria Elettronica

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: Fotovoltaico Piano

Linea di attività: LA 2.8 Celle solari ad alta efficienza: Sviluppo di celle solari tandem perovskite/silicio

Responsabile del Progetto: Paola Delli Veneri, ENEA

Responsabile del Work package: Paola Delli Veneri, ENEA

Indice

SOMMARIO.....	4
1. INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	6
2.1 SVILUPPO DI CELLE TANDEM PEROVSKITE/SILICIO CONNESSE MECCANICAMENTE.....	6
2.1.1 <i>Cella solare in perovskite</i>	6
2.1.2 <i>Accoppiamento meccanico</i>	9
2.1.3 <i>Risultati cella tandem stacked</i>	10
2.2 CELLA TANDEM MONOLITICA.....	13
3 CONCLUSIONI.....	17
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	18

Sommario

Nel presente report sono illustrati i risultati dell'attività sperimentale svolta sullo sviluppo di celle solari tandem perovskite/silicio. Le sperimentazioni, inquadrare nella linea di attività LA2.8 la cui responsabilità appartiene ad ENEA, sono state condotte in collaborazione con l'Università di Tor Vergata, laboratorio impegnato nello sviluppo di celle in perovskite. I dispositivi tandem sono stati realizzati sia mediante accoppiamento meccanico tra la cella in silicio e la cella in perovskite realizzata su substrato di vetro e terminata con un contatto semitrasparente che con un'architettura monolitica che prevede la crescita della cella in perovskite direttamente su quella in silicio.

Accoppiando meccanicamente le due celle con uno strumento appositamente ideato e realizzato in ENEA è stato possibile raggiungere il ragguardevole risultato di 26.3% di efficienza, dovuto ad ottimi valori di tensione di circuito aperto e densità di corrente di corto circuito (1.8 V e 18.8 mA/cm² rispettivamente) e ad un valore di fill factor pari a 77.5%. Anche dopo aver sottoposto la cella ad un processo di stabilizzazione in termini di illuminazione prolungata l'efficienza si è mantenuta ad un buon livello, assestandosi sul 25.9%. Questo è un ottimo risultato per le celle a perovskite, che soffrono comunemente di forte instabilità sotto illuminazione a causa dei componenti organici che le costituiscono.

1. Introduzione

Lo sviluppo di tecnologie fotovoltaiche (FV) ad alta efficienza può determinare la riduzione dei costi degli impianti (FV) legati all'area occupata dallo stesso impianto, a condizione però che le tecnologie siano sviluppate senza un significativo incremento dei costi di processo. Infatti utilizzare meno suolo grazie a moduli più efficienti ha come conseguenza la riduzione dei costi di balance-of-system BOS, proporzionali, eccetto che per l'inverter, all'area dell'impianto. Sono, infatti, proprio i costi del BOS che dominano attualmente il levelized cost of electricity per un sistema fotovoltaico [1]. La tecnologia basata sulle celle in silicio cristallino attualmente domina il mercato dei moduli fotovoltaici grazie ai bassi costi di fabbricazione di celle e moduli ed alla alta affidabilità della stessa tecnologia. I record di efficienza per le celle in silicio stanno approssimando il valore del 27%, con un record certificato dalla Kaneka del 26,7% [2]. Quindi ci sono piccoli margini di miglioramento in termini di performance, considerando il limite teorico pari a 29,4% [3] per celle a singola giunzione in silicio cristallino, limite dovuto a fattori quali ad esempio la trasparenza dello strato assorbitore ai fotoni sotto-gap e le perdite per termalizzazione nel caso dei fotoni ad alta energia [4]. Il modo migliore per ridurre questi fattori limitanti è combinare vari materiali assorbitori con differenti bandgap nei dispositivi a multigiunzione. L'uso di materiali ad alta energia di gap consente di ridurre le perdite per termalizzazione, mentre la raccolta della parte rimanente della luce può avvenire con strati assorbitori a più bassa bandgap. La cella solare tandem, che combina due celle componenti, rappresenta la più semplice configurazione a multigiunzione. Nelle celle tandem il silicio rappresenta un'ottima scelta per la cella componente posteriore grazie alla gap del materiale, 1,1 eV, alla tensione di circuito aperto che può arrivare fino a 750 mV e alla possibilità di utilizzare processi realizzativi a basso costo. In letteratura sono riportate delle simulazioni di efficienza prossime al 40% per celle tandem realizzate a partire da una cella in silicio come base [5]. Per quanto riguarda la componente frontale del dispositivo tandem, la perovskite è uno dei materiali attualmente più studiati e proprio il suo utilizzo ha permesso di realizzare una cella tandem perovskite/silicio con un'efficienza record pari al 28,0% [2], valore quindi già superiore al record di efficienza della cella a singola giunzione in c-Si.

Dal punto di vista realizzativo, le celle tandem possono essere monolitiche o accoppiate meccanicamente. La cella tandem monolitica è realizzata crescendo direttamente la cella in perovskite su quella in silicio che quindi rende quest'ultima una sorta di substrato per la cella componente frontale. Quando invece i due dispositivi sono realizzati separatamente e poi accoppiati meccanicamente si può parlare di cella stacked o di wafer bonding, in tal caso la cella tandem può essere contattata con due o con quattro terminali.

Il lavoro svolto ha studiato entrambe le configurazioni di cella, monolitica e wafer bonding, ed in entrambi i casi le celle sono state contattate con due terminali. L'attività ha visto il coinvolgimento dell'Università di Tor Vergata che ha lavorato all'ottimizzazione della cella a singola giunzione in perovskite.

L'attività sperimentale ha avuto come risultato la realizzazione di una cella tandem ad accoppiamento meccanico ad elevata efficienza di conversione e caratterizzata da una buona stabilità. Per quanto riguarda le celle solari tandem monolitiche è stata testata un'architettura differente rispetto a quella sviluppata nell'ultimo anno dello scorso triennio. In particolare è stata cresciuta una cella in perovskite in configurazione p-i-n su una cella ad eterogiunzione di silicio con emitter posto nella parte posteriore del dispositivo, utilizzando una giunzione tunnel di connessione tra le due celle realizzata con film sottili drogati di ossido di silicio.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Sviluppo di celle tandem perovskite/silicio connesse meccanicamente

La realizzazione di celle solari tandem connesse meccanicamente presenta il vantaggio di utilizzare come singole componenti le celle ottimizzate con i processi sviluppati per la singola giunzione, senza dovere affrontare eventuali problemi di compatibilità che possono risultare nella realizzazione di celle tandem monolitiche dove, essendo la cella in perovskite cresciuta direttamente su quella posteriore in silicio, bisogna prestare cura a che quest'ultima non venga danneggiata dai processi di fabbricazione della cella frontale. Ad esempio le celle in perovskite per alcune configurazioni ad alta efficienza possono richiedere processi a temperature maggiori di 400°C [6,7] che non sono compatibili con le celle solari ad eterogiunzione, le quali possono sopportare al massimo i 200°C una volta completate [8]. Inoltre la superficie testurizzata delle celle solari, utilizzata per incrementare la luce assorbita dalla cella, impedisce una deposizione conformale della perovskite mediante processi in soluzione [9,10] che sono quelli che ad oggi vengono utilizzati per realizzare celle in perovskite ad alta efficienza.

Le celle tandem connesse meccanicamente possono essere realizzate con connessione a due e a quattro terminali. Bisogna dire che, nonostante una cella tandem a quattro terminali sia più semplice da realizzare, essa richiede un raddoppio di tutta la parte elettronica di connessione, con incremento dei costi anche di installazione rispetto ad un dispositivo a due terminali, il che incide infine sull'LCOE. Dunque, nella presente sezione sono descritti i risultati dell'attività sullo sviluppo di celle tandem perovskite/silicio a due terminali dove sono stati integrati in un unico dispositivo i migliori risultati attualmente disponibili per le celle in perovskite e per quella in silicio, accoppiando meccanicamente una cella in perovskite realizzata su vetro con contatto semitrasparente come cella top e una eterogiunzione in silicio come cella bottom. La figura 1 mostra schematicamente la cella tandem realizzata, i cui componenti e le cui prestazioni saranno descritti e discussi nel seguito.

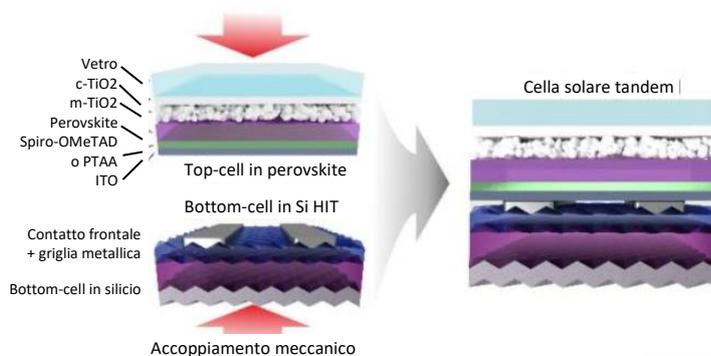


Figura 1. Schema della cella solare tandem realizzata.

2.1.1 Cella solare in perovskite

In primo luogo è importante identificare una tecnologia di celle solari in perovskite ad alta efficienza che possa essere accoppiata con le celle fotovoltaiche ad eterogiunzione in silicio. Le celle in perovskite realizzate in configurazione n-i-p con strato trasportatore di elettroni (ETL) ottenuto da uno strato compatto e uno mesoporoso di ossido di titanio (TiO₂) e depositate mediante processi in soluzione hanno dato finora i risultati migliori in termini di efficienza. Inoltre è stato anche evidenziato come l'impiego di materiali 2D basati su grafene possa incrementare le prestazioni di tali celle solari in perovskite [11-13]. In particolare l'incorporazione di sottili lamelle di grafene (fiocchi o flakes) nello strato di trasporto degli elettroni (ETL) a base di TiO₂ da accoppiare alla perovskite è in grado di ridurre la resistenza serie, con conseguente miglioramento del fill factor (FF) rispetto ad un corrispondente dispositivo standard [13]. Inoltre l'aggiunta di grafene nel TiO₂ migliora la stabilità chimica del film di perovskite, il quale mostra una

migliore qualità cristallina se paragonato a film depositati direttamente su TiO₂ mesoporoso e una fase tetragonale stabile indipendentemente dalla temperatura [14]. Questi effetti promuovono l'iniezione di elettroni all'interfaccia ETL/perovskite aumentando la tensione di circuito aperto della cella [14,15] ed inoltre prolungano la vita del dispositivo, ritardando il degrado dell'interfaccia tra TiO₂ e perovskite e quindi prevenendo la diffusione di iodio negli altri strati della cella.

In questo lavoro i film di TiO₂ compatto (cTiO₂) e mesoporoso (mTiO₂) che costituiscono l'ETL della cella sono stati preparati depositando rispettivamente precursori di TiO₂ e soluzioni di nanoparticelle di TiO₂ con una dispersione di flakes di grafene all'1% in volume. Questa piccola quantità di grafene si è dimostrata sufficiente ad incrementare le prestazioni delle celle solari in perovskite senza alterarne l'assorbimento ottico [12]. Per quanto riguarda la perovskite, ne è stata usata una a catione e alogenuro misto (Cs_{0.06}FA_{0.78}MA_{0.16})Pb(Br_{0.17}I_{0.83})₃, per via della energy gap ottimale (1.64 eV misurata e plot di Tauc in Figura 2) e della migliore stabilità rispetto alla perovskite di tipo standard del tipo MAPbI₃.

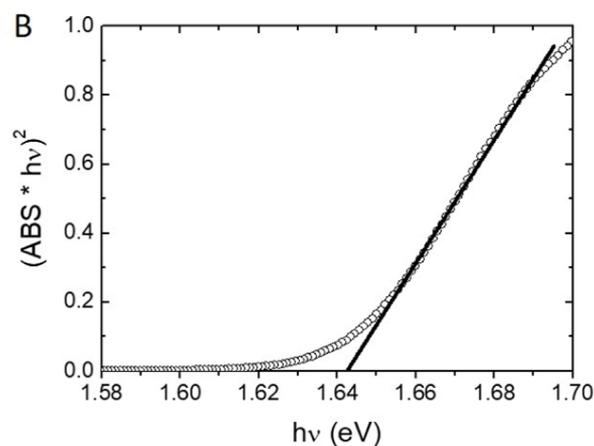


Figura 2. Plot di Tauc per la stima della energy gap ottica dell'assorbitore in perovskite.

Lo strato assorbitore in perovskite è stato depositato su mTiO₂ mediante un processo a singolo step con l'aiuto di un antisolvente [16]. Come strati trasportatori di lacune (HTL – Hole Transport Layer) sono stati considerati sia lo spiroOMeTAD che il PTAA, i quali offrono prestazioni paragonabili in celle in perovskite identiche ma con 200 nm del primo e 40 nm del secondo.

Fondamentale, nel caso di impiego in celle tandem, l'utilizzo di un TCO al posto dell'oro come contatto sull'HTL, cosa che rende in effetti la cella in perovskite bifacciale (o semitrasparente). Nello specifico, così come illustrato anche nei precedenti report [17], viene tipicamente utilizzato ITO (ossido di indio drogato con stagno) depositato mediante sputtering direttamente sull'HTL. Poiché uno sputtering altamente energetico danneggerebbe gli strati organici di HTL e perovskite con la conseguente formazione di una barriera di estrazione all'interfaccia HTL/ITO, la deposizione di ITO è stata ottimizzata utilizzando una sorgente RF a 13.56 MHz a bassa densità di potenza: 0.40 W/cm² alla pressione di 1.1×10⁻³ mbar, utilizzando solo gas Ar su un target di ITO (90 SnO₂:10 I), senza aggiungere ossigeno in camera. Lo spessore del film di ITO, di circa 80 nm, è stato ottimizzato al fine di massimizzare la trasmittanza della coppia HTL/ITO nell'intervallo spettrale 800-1200 nm sia per lo spiroOMeTAD che per il PTAA mediante simulazioni ottiche con il programma XOP [18], considerando gli spessori per i due HTL illustrati più sopra. La resistività di strato misurata per l'ITO così ottenuto è di 60 Ω/□. In Figura 3 sono mostrate le trasmittanze ottiche delle celle ottimizzate in perovskite (PSC), complete di ITO, sia con spiroOMeTAD che con PTAA. In accordo con le simulazioni, l'uso del PTAA come HTL determina una trasmittanza più alta (10.7% in media) della sub-cella in perovskite nella regione del rosso e vicino infrarosso rispetto alla controparte avente lo spiroOMeTAD.

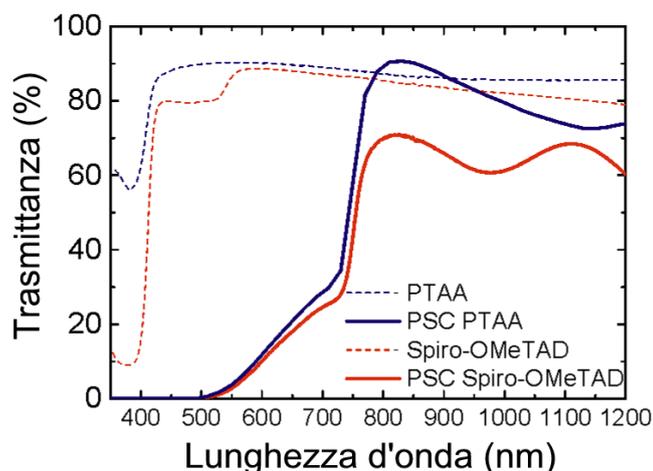


Figura 3. Trasmittanza ottica di spiroOMeTAD e PTAA, di spessore ottimizzato rispettivamente 200 nm e 40 nm depositati su vetro (linee tratteggiate) ed all'interno della cella solare in perovskite (PSC) con uno spessore ridotto (400 nm) completa di 80 nm di ITO.

Sempre in Figura 3, le trasmittanze dei soli HTL depositati su vetro (linee tratteggiate) evidenziano la maggiore trasparenza del PTAA su tutto lo spettro di interesse. Infine è stato osservato come l'ITO depositato su spiroOMeTAD presentasse difetti di adesione, con delaminazioni locali, mentre lo stesso su PTAA offre una adesione quasi perfetta. Tutti questi risultati hanno indicato che il PTAA, abbinato a 80 nm di ITO, è il migliore HTL per il completamento della cella in perovskite da impiegare come cella top nel dispositivo tandem.

In Figura 4A sono riportate le caratteristiche densità di corrente-tensione (J-V) delle celle semitrasparenti in perovskite mesoscopica basate su PTAA senza l'introduzione dei flakes di grafene nel TiO₂ compatto e mesoporoso insieme a quelle di una cella di riferimento avente il controlettrodo sull'HTL in oro. Si notano una corrente e un fill factor ridotti nella cella semitrasparente, dovuti ad un minore intrappolamento della luce nel dispositivo a causa della diversa riflettanza dell'elettrodo posteriore ed alla ovvia diversa resistività di un metallo come l'oro rispetto ad uno strato di ITO da 60 Ω/□. Nella stessa Fig. 4A la caratteristica J-V di una cella analoga a quella semitrasparente, ma prodotta depositando l'ITO con una densità di potenza di sputtering maggiore, mostra un evidente degrado delle prestazioni e la formazione di una S-Shape. In Figura 4B è invece evidenziato il contributo dei flakes di grafene nella cella semitrasparente: il fill factor è migliore quando essi sono presenti, ed anche l'isteresi definita dalla differenza tra la misura in scansione diretta (dalla condizione di corto circuito verso circuito aperto) e l'inversa (polarizzando la cella partendo dalla condizione di circuito aperto verso corto circuito) è ridotta. Vale la pena ricordare che questo fenomeno di isteresi si riferisce ad una dipendenza anomala della tensione misurata a seconda di direzione o velocità o intervallo di scansione della misura in tensione [19,20]. Conseguentemente, l'efficienza della cella contenente i flakes di grafene e completata con PTAA e ITO a bassa densità di potenza comporta un miglioramento delle prestazioni del dispositivo semitrasparente che raggiunge l'efficienza del 12.6%.

In Tabella 1 sono riassunti i parametri fotovoltaici delle celle di Figura 4A e 4B. Dall'osservazione dei dati in Tabella 1 si evince che l'elettrodo trasparente di ITO con resistività di 60 Ω/□ comporta una riduzione di fill factor del 33% circa rispetto alla cella di riferimento con oro. Tuttavia vale la pena notare, anticipando un po' i risultati dei prossimi paragrafi, che questa riduzione evidenziata sulla singola cella non influisce altrettanto negativamente in configurazione tandem. Questo perché il controlettrodo di ITO agisce come uno strato di ricombinazione nella cella tandem, per cui i portatori fotogenerati fluiscono trasversalmente nello strato di ITO da 80 nm, e non lateralmente su una distanza di diversi millimetri come nel caso della misura della cella singola. In quest'ottica la configurazione a due terminali, anziché quattro, della cella tandem rilassa il problema della resistività dell'ITO lasciando spazio per la riduzione delle perdite ottiche mediante ingegnerizzazione delle proprietà optoelettroniche e dello spessore dell'ITO.

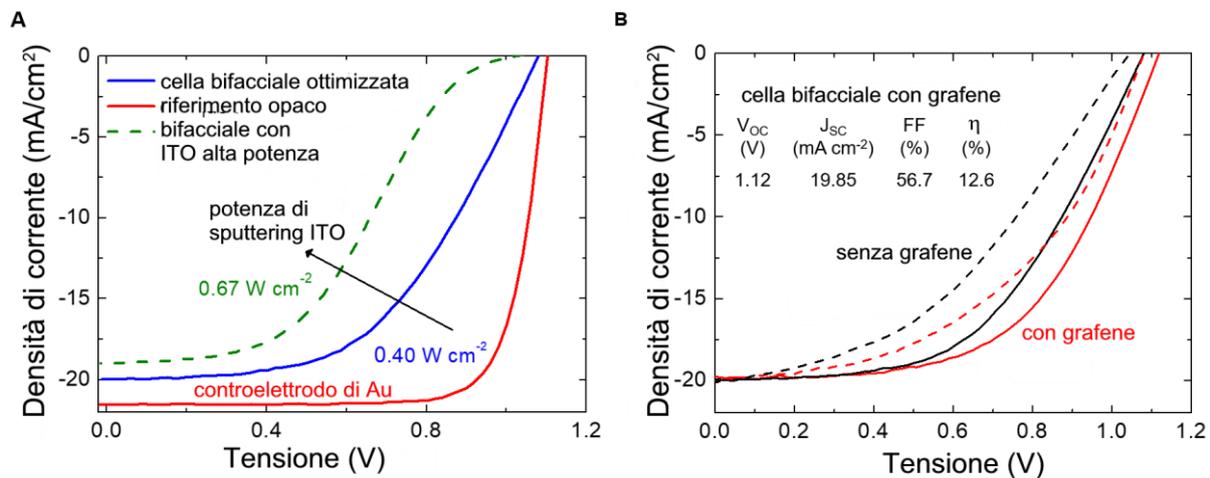


Figura 4. A) Caratteristiche J-V della cella solare in perovskite con PTAA come HTL e ITO depositato per sputtering con due diverse densità di potenza, paragonate con quelle di una cella di riferimento completata con uno strato di oro anziché ITO. B) Caratteristiche J-V in scansione inversa (linee continue) o diretta (linee tratteggiate) di due celle bifacciali con (linee rosse) e senza (linee nere) grafene.

Tabella 1. Parametri fotovoltaici delle celle di Fig. 3. ITOa identifica lo strato di ITO depositato in RF con densità di potenza 0.40W/cm^2 , ITOb invece quello con 0.67W/cm^2 .

Cella	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF (%)	Eff (%)
FTO/ cTiO_2 / mTiO_2 /perovskite/PTAA/Au	1.10	21.55	78.2	18.6
FTO/ cTiO_2 / mTiO_2 /perovskite/PTAA/ITOA	1.08	19.96	52.6	11.3
FTO/ cTiO_2 / mTiO_2 /perovskite/PTAA/ITOb	1.02	18.94	41.0	8.0
FTO/graphene: cTiO_2 /graphene: mTiO_2 /perovskite/PTAA/ITOA	1.12	19.85	56.7	12.6

Il livello di corrente raggiunto dalla migliore delle celle in perovskite con grafene, PTAA e ITO ottimizzati, pari a 19.85 mA/cm^2 si riferisce ad una cella con assorbitore in perovskite spesso 500-600 nm, comunemente utilizzato nelle celle a singola giunzione. Tuttavia inserendo una cella così composta come cella top in una tandem, l'assorbimento della luce da parte di questa sarebbe troppo elevato e non consentirebbe alla cella in silicio al di sotto di sviluppare la stessa corrente, limitando così il dispositivo. Per questo motivo, al fine di raggiungere un matching di corrente, lo spessore dell'assorbitore è stato ridotto a 400 nm, così da ottenere un perfetto accordo tra le correnti di corto circuito prodotte dai due componenti della tandem.

2.1.2 Accoppiamento meccanico

Per combinare i vantaggi delle celle in perovskite ad alta efficienza e delle celle ad eterogiunzione in silicio, con le superfici testurizzate e la metallizzazione che garantisce una buona raccolta dei portatori, si propone un accoppiamento meccanico delle due celle in un dispositivo tandem perovskite/silicio a due terminali, in cui le due sub-celle sono fabbricate separatamente ed ottimizzate per garantire la migliore compatibilità ottica ed elettrica nel dispositivo tandem finale. In questo modo i processi in soluzione messi a punto per la cella in perovskite, che richiedono temperature più elevate di quelle sopportabili dalla cella ad eterogiunzione, possono comunque essere utilizzati. Questo approccio è molto simile al cosiddetto "wafer bonding" utilizzato per impilare dei wafer a superficie liscia di semiconduttori [21], anche se in questo

ultimo caso non è strettamente richiesto che le superfici da accoppiare debbano essere completamente pulite e flat per assicurare un contatto elettrico efficiente tra le due sub-celle. Per realizzare il dispositivo tandem a due terminali, la cella solare top in perovskite è stata posta in contatto con una cella ad eterogiunzione in silicio completa di metallizzazione secondo lo schema di figura 1, applicando una pressione di circa 1 kg/cm^2 nell'area di contatto delle due celle, pari a 1.43 cm^2 . La cella in perovskite viene costruita a partire da un vetro di area $2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$ ricoperto di FTO, su cui viene realizzata una cornice in argento per prelevare il contatto dall'ETL, mentre l'area centrale residua costituisce l'area attiva della cella in perovskite. Per poter realizzare l'accoppiamento in maniera stabile ma reversibile, così da poter testare più campioni, è stato sviluppato presso il centro ricerche ENEA Casaccia un portacampioni che provvede a mantenere le due celle componenti, quella in silicio e quella in perovskite, accoppiate, prelevando i contatti dei due terminali mediante due lamine in oro e argento a bassa resistività. In Figura 5 sono schematizzati il layout per la realizzazione della cella in perovskite (A), il concetto di accoppiamento (B) ed il sistema di accoppiamento meccanico (C). La flessibilità di questo sistema consente di testare la stessa cella in perovskite con più celle in silicio e viceversa.

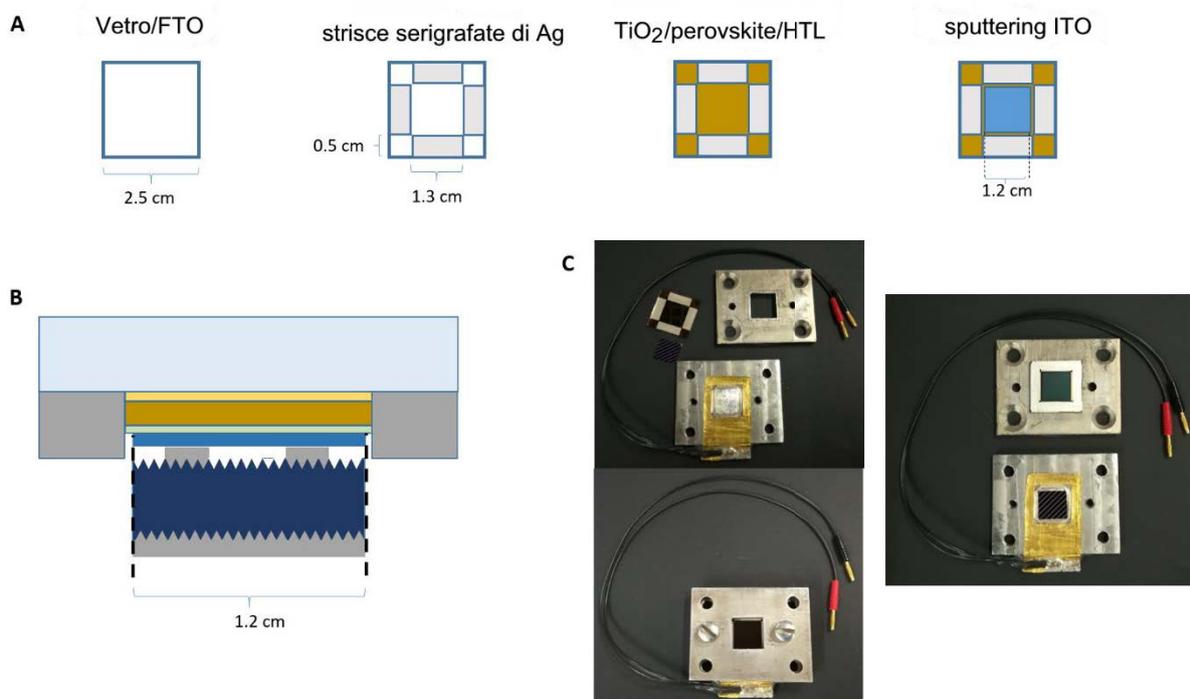


Figura 5. (A) Schema del layout per la realizzazione della cella top in perovskite, (B) schema di principio dell'accoppiamento meccanico e (C) immagine del sistema di accoppiamento meccanico: la cella in silicio tocca con il contatto posteriore (tipo p) su una lamina in argento mentre la cella in perovskite poggia dal lato del vetro sulla parte anteriore dell'accoppiatore. La cornice di argento che contatta l'FTO ovvero l'ETL della cella in perovskite tocca la lamina d'oro, a cui sono collegati due cavi. Una volta che il sistema viene chiuso e le due celle sono centrate e poste in contatto, esso viene stretto mediante viti. Il contatto dell'elettrodo sulla cella in perovskite (lato ETL) è quindi prelevato dai cavi, mentre il contatto sulla cella in silicio (lato HTL) si ottiene poggiando il sistema su un opportuno piattello di misura. Strati isolanti opportunamente predisposti evitano corto-circuiti.

2.1.3 Risultati cella tandem stacked

La caratteristica J-V della cella tandem realizzata con la migliore cella semitrasparente in perovskite e la cella ad eterogiunzione in silicio è riportata in Figura 6. La cella in silicio ricopre l'area attiva della perovskite. Si misura un'efficienza del 26.3%, caratterizzata da una elevata tensione di circuito aperto pari a 1.8 V ed un fill factor di 77.5%. Questi risultati confermano quanto detto in precedenza, ovvero che la resistività dell'ITO come elettrodo HTL della cella in perovskite non costituisce un fattore eccessivamente limitante per la cella tandem.

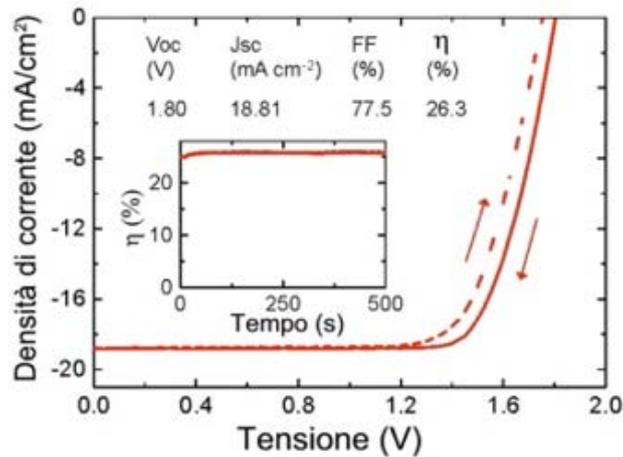


Figura 6. Caratteristica J-V della cella tandem a due terminali ad accoppiamento meccanico con la cella ottimizzata in perovskite con grafene e la eterogiunzione in silicio. Nel grafico piccolo è riportato l'andamento temporale dell'efficienza del dispositivo al suo punto di massima potenza, ovvero l'efficienza stabilizzata.

Tabella 2. Parametri fotovoltaici delle due sub-celle di partenza e della cella tandem a due terminali.

Cella		V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	Eff (%)	Area (cm ²)
Cella di partenza	Perovskite	1.12	18.82	56.7	11.95	1.43
	SHJ	0.69	37.57	79.8	20.7	1.43
Tandem a due terminali	Perovskite/SHJ	1.8	18.81	77.5	26.3	1.43

L'utilizzo della cella in perovskite contenente grafene ed ottimizzata con l'HTL in PTAA e ITO a bassa potenza RF ha consentito un incremento nell'efficienza del dispositivo tandem rispetto al risultato di 24% ottenuto in precedenza [22] e su area leggermente inferiore. L'efficienza del 26.3% è stata misurata in scansione inversa, ovvero polarizzando il dispositivo dal punto di tensione di circuito aperto verso la condizione di corto circuito, mentre eseguendo la misura in scansione diretta l'efficienza misurata è stata del 25%, con una isteresi tra le due curve molto ridotta rispetto a quanto osservato per la singola cella in perovskite in Fig. 4B. Inoltre la misura dell'andamento temporale dell'efficienza del dispositivo accoppiato nel punto di massima potenza ha confermato una efficienza stabilizzata del 25.9%, come visibile nel grafico interno di Figura 6.

In Figura 7 è illustrata un'analisi statistica dell'efficienza e dei parametri fotovoltaici misurati in scansione inversa di 15 celle tandem con differenti celle in perovskite ottimizzate realizzate nello stesso modo e la stessa cella ad eterogiunzione in silicio, accoppiate meccanicamente. L'efficienza media è del $24.970 \pm 0.848\%$.

V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
1.796 ± 0.008	17.955 ± 0.434	77.381 ± 0.856	24.970 ± 0.848

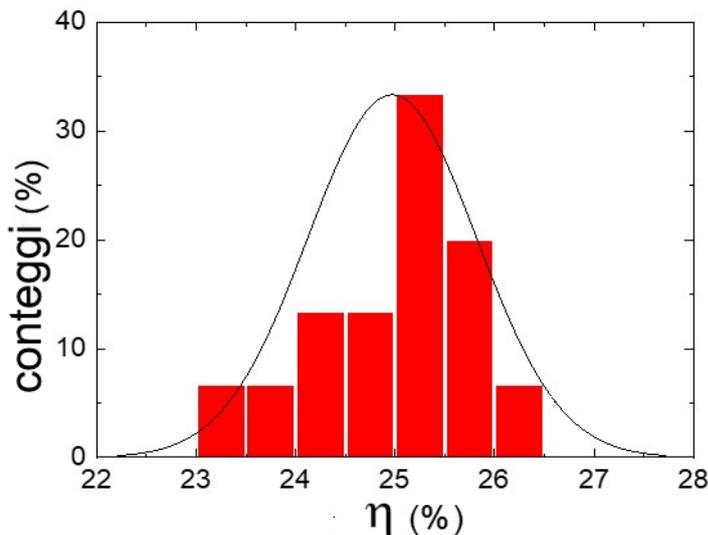


Figura 7. Analisi statistica dell’efficienza misurata in scansione inversa di 15 celle tandem basate sulla stessa eterogiunzione e differenti celle in perovskite ottimizzate con grafene e PTAA. Nella tabella sono riportati i valori medi dei parametri fotovoltaici.

L’efficienza stabilizzata del 25.9% è stata valutata in un arco temporale di 10 minuti, tuttavia al fine di valutare una stabilità a lungo termine della cella tandem, così come eventuali problemi causati dall’accoppiamento meccanico delle due celle, uno dei dispositivi tandem a due terminali è stato mantenuto sotto la luce di un simulatore solare ad AM1.5G per un lungo periodo di tempo, insieme ad una cella in perovskite simile ma completata con elettrodo di oro, senza incapsulamento. Entrambe le celle sono state mantenute al loro punto di massima potenza per tutta la durata del test. Come illustrato in Figura 8 entrambi i dispositivi hanno sperimentato un andamento di degradazione simile, in cui il T80 (definito come il tempo in cui la cella raggiunge l’80% della sua efficienza iniziale) è di circa 100 ore.

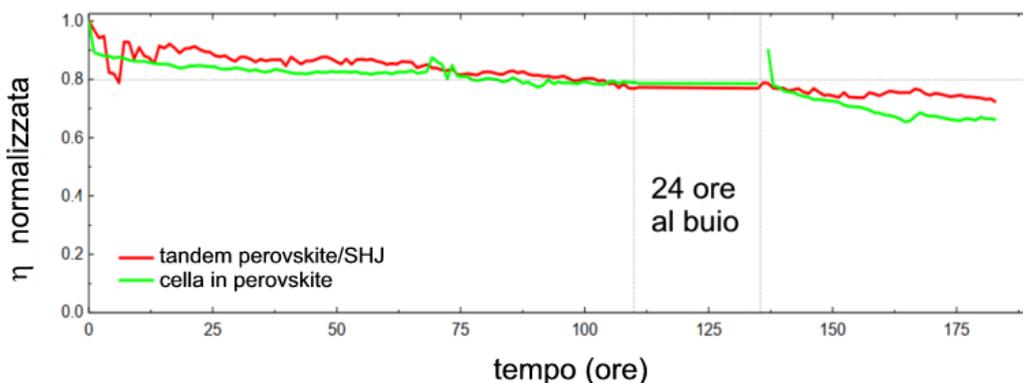


Figura 8. Stabilità temporale di una cella tandem perovskite/silicio e di una cella singola in perovskite mantenute al loro punto di massima potenza sotto illuminazione di un sole.

Questo risultato per la singola cella in perovskite va oltre le iniziali aspettative per una struttura mesoporosa, dato che questo valore di T80 è comparabile con quelli mostrati tipicamente da celle in perovskite mesoporosa solo dopo incapsulamento [23]. Questo suggerisce che l’ITO può effettivamente agire da barriera per l’umidità e altri agenti degradanti per le perovskiti. Inoltre lo stesso tipo di stabilità mostrato dalle celle in configurazione tandem a due terminali indica che il contatto meccanico non rappresenta il collo di bottiglia nella stabilità della cella tandem, che è dunque migliorabile con l’adozione di una cella top in perovskite p-i-n più stabile.

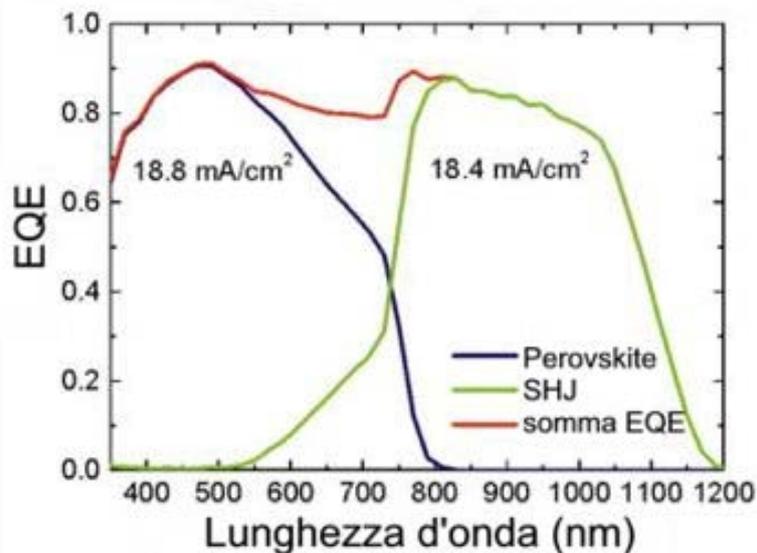


Figura 9. Spettri EQE della cella in perovskite e della cella in silicio, in configurazione tandem a due terminali.

In Figura. 9 è riportata l'efficienza quantica esterna (EQE) delle celle costituenti la tandem a due terminali, insieme alla somma delle risposte spettrali. Sono anche riportati i valori di corrente di corto circuito relativi alle risposte delle due celle, elaborati come l'integrale della curva di efficienza quantica pesata con lo spettro solare. Questi dati mostrano che il matching di corrente è quasi perfetto. La deviazione di 0.4 mA/cm² tra le due curve e tra le correnti derivate dalla EQE della cella ad eterogiunzione e dalla J-V della tandem misurata al simulatore solare è dovuta all'effetto di ombreggiamento ad opera della griglia metallica sulla cella in silicio. Infatti durante la misura di EQE lo spot di illuminazione è rettangolare e di dimensioni 8x5 mm², quindi notevolmente inferiori a quelle della cella, che sono 1.2x1.2 cm². Questo spot ridotto ha investito una porzione di metallizzazione percentualmente maggiore rispetto a quanto avviene nella misura J-V. Questo ha comportato una differenza del 2.3% fra le due misure.

2.2 Cella tandem monolitica

L'architettura di cella solare tandem monolitica, nella quale il dispositivo è realizzato crescendo direttamente la componente frontale su quella posteriore, rappresenta la configurazione con il maggior potenziale in termini di riduzione di costi ed è quindi ritenuta di maggiore interesse dal punto di vista industriale. E' proprio con una cella di tipo monolitico che attualmente è stato ottenuto il record mondiale per celle tandem perovskite/Si [2], nonché diversi eccellenti risultati in alcuni dei laboratori di maggior rilievo del settore [9,10,24]. Come si diceva nella parte iniziale del rapporto, però, la messa a punto di tale configurazione è resa complessa dalla necessità di assicurare la compatibilità di tutti i processi che entrano in gioco nella fabbricazione dell'intero stack di strati.

L'attività sullo sviluppo di celle tandem monolitiche svolta nello scorso triennio aveva consentito di ottenere dispositivi con efficienze di circa il 17%. La sperimentazione di seguito descritta ha avuto l'obiettivo di realizzare celle solari tandem monolitiche, utilizzando per la cella in perovskite la cosiddetta configurazione invertita (p-i-n), in quanto tale configurazione potrebbe consentire di ottenere dispositivi con migliore stabilità e di ridurre le perdite ottiche parassite negli strati che non contribuiscono alla generazione di portatori [9,10]. Le attività descritte nel seguito sono collegate alle sperimentazioni portate avanti nelle linee LA1.4 e LA2.1 per quello che riguarda rispettivamente le celle in perovskite in configurazione p-i-n e le celle ad eterogiunzione di silicio su wafer di tipo n con emitter sulla parte posteriore del dispositivo.

L'architettura della cella tandem realizzata è mostrata in figura 10. Durante i vari run di realizzazione delle celle tandem, sono state controllate anche le prestazioni delle celle a singola giunzione per escludere possibili problemi sulle singole componenti una volta completata la cella solare tandem.



Figura 10. Schema della cella tandem monolitica perovskite/Si.

Il primo passo è stato preparare la cella in silicio, utilizzando wafer di c-Si flat con drogaggio di tipo n e spessore di 270 μm . I film sottili di silicio intrinseco e drogati sono realizzati mediante tecnica Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD), mentre l'ossido di molibdeno (MoO_x) che costituisce lo strato trasportatore per le lacune, cosiddetto emitter per la cella SHJ, è ottenuto mediante evaporazione termica. Sono stati inizialmente depositati sulla parte frontale del wafer i film sottili di silicio i-a-Si:H/n-SiO_x e sulla parte posteriore lo stack i-a-Si:H/MoO_x/Ag. Una parte del wafer è stata separata dal resto e su di esso è stata completata una cella a singola giunzione secondo lo schema mostrato nell'inserto di figura 11 per controllarne le prestazioni. In figura 11 viene proprio mostrata una tipica curva di caratteristica J-V di un dispositivo a eterogiunzione di silicio realizzato secondo l'architettura mostrata nell'inserto (per ulteriori dettagli sull'architettura di cella SHJ considerata si rimanda al report report RdS/PTR2019/...)

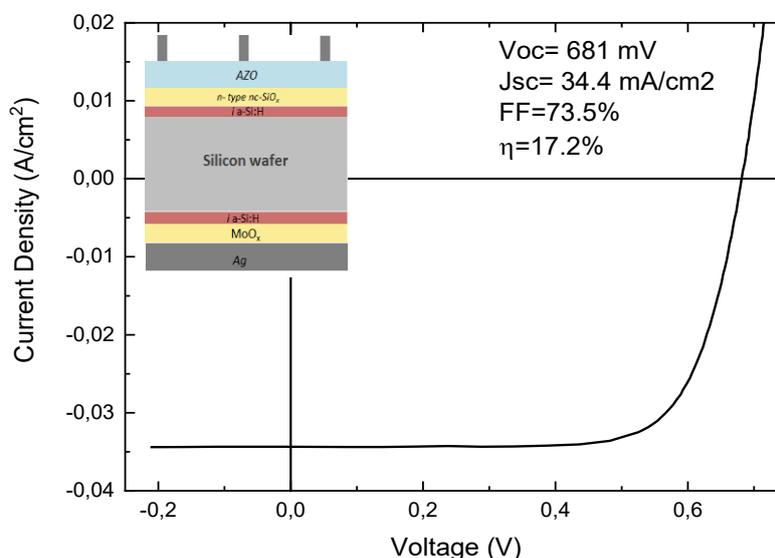


Figura 11. Curva caratteristica J-V di una cella ad eterogiunzione di silicio con emitter in MoO_x sulla parte posteriore. Nell'inserto è mostrato lo schema completo della cella a singola giunzione in silicio.

Sulla parte rimanente del wafer, se la cella di controllo è risultata avere prestazioni accettabili, viene completata una giunzione tunnel che deve consentire ai portatori provenienti da una cella componente di ricombinarsi con i portatori di carica opposta provenienti dall'altra cella componente, possibilmente senza introdurre perdite ottiche o elettriche. La strategia adottata è stata quella di introdurre una giunzione n/p, strategia già adottata con successo da altri gruppi [10] nel caso di celle tandem perovskite/Si e spesso utilizzata in celle tandem a film sottile di silicio [25]. In particolare la giunzione tunnel è stata realizzata da un bi-layer n/p ottenuto con film nanocristallini di ossido di silicio drogati (n-type nc-SiOx e p-type nc-SiOx). L'utilizzo di nc-SiOx consente di ridurre le perdite ottiche nella giunzione tunnel grazie al ridotto assorbimento ottico di questi film rispetto ai tipici film sottili di silicio. Sull'ultimo strato spesso 20 nm di ossido di silicio nanocristallino drogato di tipo n sono stati, quindi, depositati 20 nm di ossido di silicio drogato di tipo p.

A questo punto la struttura è pronta per ospitare la cella in perovskite a struttura p-i-n. La fabbricazione è realizzata in glove box, tramite il processo di spin coating. Lo strato trasportatore di lacune è ottenuto da una soluzione di PTAA (2mg/ml) in toluene depositata (6000 rpm per 30 s) sui substrati che poi vengono annilati a 100°C per 10 min. Per aumentare la bagnabilità della superficie alla successiva deposizione della perovskite, viene depositata una soluzione di PFN in metanolo (0.5 mg/mL) a 5000 rpm per 20 s. La soluzione di perovskite è quindi preparata a partire dai sali precursori, CsI, ioduro di formamidinio (FAI), bromuro di metillammonio (MABr), PbI_2 e $PbBr_2$, dissolti in DMF/DMSO (4:1). La perovskite a catione e alogenuro misto dello stesso tipo di quella utilizzata per la realizzazione delle celle tandem descritte nella precedente sezione è deposta sui substrati a 4000 rpm per 35 s seguita da dropping con antisolvente, clorobenzene, 15 secondi prima della fine del programma di deposizione della soluzione triplocazione. I substrati quindi vengono annilati a 100°C per 20 min. Infine la cella p-i-n è completata con la deposizione (2000 rpm per 20 s) del PCBM (20 mg/mL) in clorobenzene/diclorobenzene (3:1) e del BCP (0.5 mg/ml in IPA) per 20 s a 5000 rpm, come strato trasportatore di elettroni.

La cella in perovskite è stata depositata sia sulla cella in silicio per ottenere il dispositivo tandem monolitico che su un vetro ricoperto con ITO in modo da controllare il processo di realizzazione della cella frontale. La cella in perovskite a singola giunzione su vetro è stata completata con un contatto in oro e misurata in modo da verificarne le prestazioni. In figura 12 è riportata la curva J-V in scansione inversa della cella in perovskite di controllo in uno dei run effettuati.

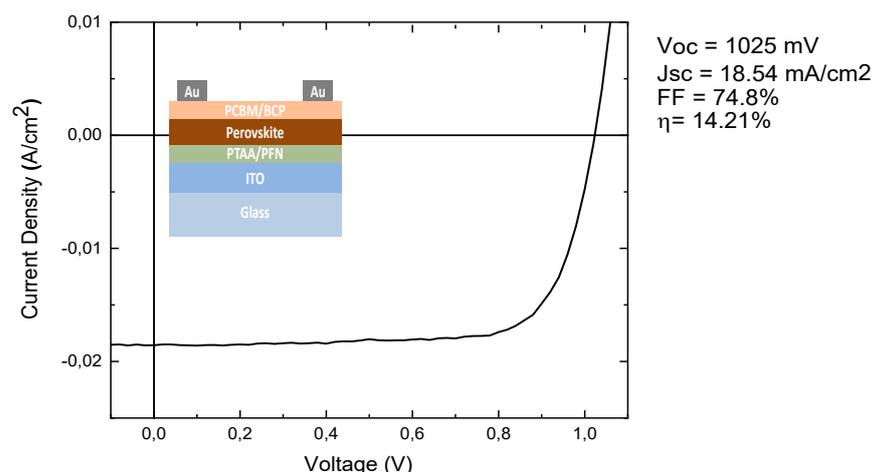


Figura. 12 Curva caratteristica J-V di una cella in perovskite di controllo di tipo p-i-n depositata su vetro/ITO e completata con contatto posteriore in Au.

Le celle tandem perovskite/Si sono state quindi completate con un film di AZO o di ITO depositato per sputtering ed una griglia metallica in Au che definisce geometricamente delle celle di area 1 cm² (dopo la

deposizione della griglia metallica le celle sono state ritagliate per isolare elettricamente le differenti celle da 1 cm² sull'intero substrato ottenuto).

In figura 13 vengono mostrate le caratteristiche J-V tipicamente osservate nei run sperimentali effettuati, con i due TCO a disposizione. In entrambi i casi le curve J-V sono caratterizzate da una forma ad "S" dovuta alla presenza di una barriera all'interfaccia tra il trasportatore di elettroni, realizzato con PCBM/BCP, e il TCO, come osservato anche in [26]. Questa barriera è molto probabilmente ascrivibile al danneggiamento dell'ETL durante la deposizione per sputtering del TCO, sebbene potrebbe in parte essere dovuta anche ad un non perfetto allineamento dei livelli energetici, fondamentale per l'estrazione degli elettroni. La "S"-shape presente nelle curve J-V delle celle completate sia con AZO che con ITO compromette i valori del FF, inficiando così le prestazioni dei dispositivi. Bisogna precisare che le correnti mostrate nelle curve J-V di figura 13 sono più alte rispetto ai valori che ci si può attendere sulla base delle previsioni delle correnti estraibili dalle singole celle componenti. Si deve, infatti, tenere conto che, essendo la cella in silicio realizzata su wafer di c-Si flat, la corrente del dispositivo tandem potrebbe essere pari al massimo a 16-17 mA/cm², pari alla metà della tipica corrente in una cella SHJ su wafer flat. La sovrastima dei valori misurati per la corrente delle celle tandem è stata causata quasi sicuramente dal taglio meccanico effettuato per definire l'area delle stesse celle, con il quale non si è riusciti a definire con precisione un'area da 1 cm².

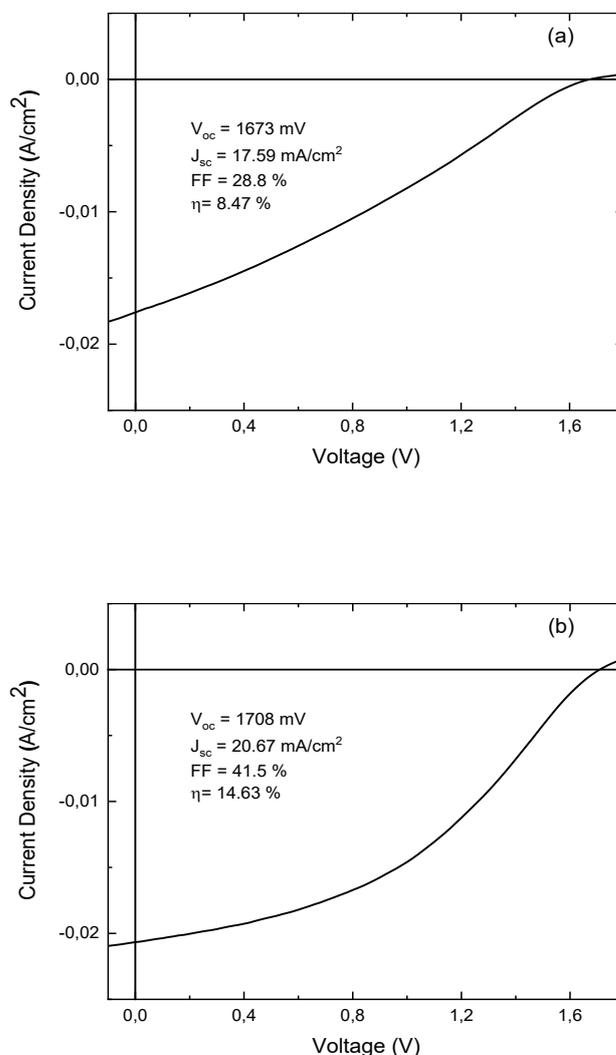


Figura. 13 Curva caratteristica J-V di una cella tandem monolitica con contatto frontale in AZO (a) e ITO (b).

Comunque, piuttosto che i parametri di efficienza delle celle che appaiono affetti da errore (la sovrastima della corrente determina anche una modifica della forma della curva e dunque una sottostima del FF), il parametro importante da mettere in evidenza è la tensione di circuito aperto delle celle tandem che risulta essere per entrambi i dispositivi pari a circa 1.7 V. Tale valore è perfettamente compatibile con la somma delle Voc delle celle componenti, 1 V per la cella in perovskite e circa 0.7 V per la cella in silicio e dà, quindi, evidenza circa il buon funzionamento della giunzione tunnel realizzata con film nanocristallini di ossido di silicio che riesce a ricombinare in maniera efficace le lacune della cella top con gli elettroni della cella bottom.

Rispetto alle celle tandem monolitiche realizzate nell'ultimo anno dello scorso triennio [22], non si è riusciti ad ottenere efficienze dello stesso ordine principalmente a causa dei bassi valori di FF delle celle realizzate. Nei dispositivi tandem monolitici realizzati in precedenza la cella in perovskite era di tipo n-i-p (ultimo strato prima del TCO era, quindi, il PTAA), mentre in questa sperimentazione la cella in perovskite è di tipo p-i-n (ultimo strato PCBM/BCP). Bisogna quindi concludere che probabilmente il film di PTAA regge bene al processo di sputtering del TCO, cosa d'altronde messa in evidenza anche nella precedente sezione, mentre il trasportatore di elettroni utilizzato come ultimo strato nelle strutture p-i-n potrebbe o essere danneggiato dal processo di sputtering oppure ci potrebbe essere un non corretto allineamento tra i livelli energetici all'interfaccia tra ETL e TCO. Per risolvere le problematiche evidenziate, è in corso una sperimentazione che vede il test di un opportuno strato buffer posizionato tra lo strato trasportatore di elettroni e il TCO.

3 Conclusioni

In questo report è descritto il lavoro svolto sullo sviluppo di celle tandem perovskite/silicio. Le celle tandem sono state realizzate secondo due possibili configurazioni di collegamento tra le celle componenti: la connessione meccanica (detta anche "wafer bonding") in serie tra i singoli dispositivi e la crescita diretta della componente frontale in perovskite su quella in silicio (cella tandem in configurazione monolitica). Entrambi gli approcci risultano di interesse in quanto, se da un lato la deposizione della cella top direttamente sulla bottom possiede probabilmente un maggiore potenziale in termini di riduzione dei costi e ottimizzazione delle performance, d'altro canto la connessione meccanica, non avendo limitazioni in termini di compatibilità dei processi tecnologici di realizzazione della cella frontale sulla cella posteriore, consente di utilizzare in maniera efficace tutti i migliori risultati ottenuti nello sviluppo delle singole celle componenti.

Per quanto riguarda lo sviluppo di celle tandem perovskite/Si connesse meccanicamente, sono stati realizzati dispositivi connettendo celle SHJ su wafer testurizzati di c-Si e celle in perovskite a struttura n-i-p con ETL ottenuto con uno strato compatto e uno mesoporoso di TiO_2 . È stata misurata un'efficienza massima del 26.3% grazie all'ottimizzazione della cella in perovskite semitrasparente, dove sono stati utilizzati dei flakes di grafene per migliorare le proprietà di trasporto dell'ETL in TiO_2 , e aggiustando il processo di sputtering del TCO per evitare di danneggiare l'HTM realizzato con PTAA.

Per quanto riguarda la cella tandem perovskite/Si monolitica, sono stati realizzati prototipi di dispositivo con la cella in perovskite a struttura p-i-n depositata su una cella SHJ realizzata su un wafer flat di c-Si e utilizzando una giunzione tunnel tra le celle componenti a base di film nanocristallini di ossido di silicio drogati. I dispositivi hanno mostrato una Voc di 1.7 V, pari quindi alla somma delle tensioni delle singole celle componenti, sebbene le curve J-V presentano S-shape probabilmente dovute a problemi all'interfaccia ETL/TCO frontale. Sono state programmate attività sperimentali per risolvere le problematiche riscontrate.

4 Riferimenti bibliografici

1. ITRPV, International Technology Roadmap for Photovoltaic — 2016. Results, http://www3.weforum.org/docs/WEF_Renewable_Infrastructure_Investment_Handbook.pdf (accessed: June 2017).
2. M. A. Green, E. D. Dunlop, D. H. Levi, J. Hohl - Ebinger, M. Yoshita, A. W.Y. Ho - Baillie, “Solar cell efficiency tables (version 54)”, *Progress Photovolt. Res. Appl.*, 27 (2019) 565–575.
3. A. Richter, M. Hermle, S. W. Glunz, Reassessment of the Limiting Efficiency for Crystalline Silicon Solar Cells, *IEEE J. Photovoltaics*, 3, 2013,1184.
4. L. C. Hirst, N. J. Ekins-Daukes, Fundamental losses in solar cells, *Prog. Photovoltaics* 19, 2011, 286.
5. I. Almansouri, A. Ho-Baillie, S. P. Bremner, and M. A. Green *IEEE Journal of Photovoltaics*, 5, 3, .968-976 (2015).
6. K.T. Cho, S. Paek, G. Grancini, C. Roldán-Carmona, P. Gao, Y. Lee, and M.K. Nazeeruddin, “Highly efficient perovskite solar cells with a compositionally engineered perovskite/hole transporting material interface”, *Energy Environ. Sci.* 10 (2017) 621–627.
7. P. Tonui, S.O. Oseni, G. Sharma, Q. Yan and G. Tessema Mola, “Perovskites photovoltaic solar cells: An overview of current status”, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 91 (2018) 1025–1044.
8. C. Battaglia, A. Cuevas and S. De Wolf, “High-efficiency crystalline silicon solar cells: Status and perspectives”, *Energy Environ. Sci.* 9/(2016) 1552–1576.
9. M. Jošt, E. Köhnen, A.B. Morales-Vilches, B. Lipovšek, K. Jäger, B. Macco, A. Al-Ashouri, J. Krč, L. Korte, B. Rech, R. Schlatmann, M. Topič, B. Stannowski and S. Albrecht, “Textured interfaces in monolithic perovskite/silicon tandem solar cells: Advanced light management for improved efficiency and energy yield”, *Energy Environ. Sci.* DOI: 10.1039/c8ee02469c, 2018.
10. F. Sahli, J. Werner, B.A. Kamino, M. Bräuninger, R. Monnard, B. Paviet Salomon, L. Barraud, L. Ding, J.J. Diaz Leon, D. Sacchetto, G. Cattaneo, M. Despeisse, M. Boccard, S. Nicolay, Q. Jeangros, B. Niesen, C. Ballif, “Fully textured monolithic perovskite/silicon tandem solar cells with 25.2% power conversion efficiency”, *Nat. Mater.* 17 (2018) 820–826.
11. A. Agresti, S. Pescetelli, A.L. Palma, A.E. Del Rio Castillo, D. Konios, G. Kakavelakis, S. Razza, L. Cinà, E. Kymakis, F. Bonaccorso and A. Di Carlo, “Graphene Interface Engineering for Perovskite Solar Modules: 12.6% Power Conversion Efficiency over 50 cm² Active Area”, *ACS Energy Lett.* 2 (2017) 279–287.
12. L. Najafi, B. Taheri, B. Martín-García, S. Bellani, D. Di Girolamo, A. Agresti, R. Oropesa-Nuniez, S. Pescetelli, L. Vesce, E. Calabrò, M. Prato, A.E. Del Rio Castillo, A. Di Carlo, F. Bonaccorso, “MoS₂ Quantum Dot/Graphene Hybrids for Advanced Interface Engineering of a CH₃NH₃PbI₃ Perovskite Solar Cell with an Efficiency of over 20%”, *ACS Nano* 12 (2018) 10736–10754
13. A. Agresti, S. Pescetelli, L. Najafi, A.E. Del Rio Castillo, R. Oropesa-Nunez, Y. Busby, F. Bonaccorso and A. Di Carlo, “Graphene and related 2D materials for high efficient and stable perovskite solar cells”, *IEEE 17th International Conference on Nanotechnology, NANO 2017*, 25-28 July 2017 Pittsburgh, PA, 145–150.
14. F. Biccari, F. Gabelloni, E. Burzi, M. Gurioli, S. Pescetelli, A. Agresti, A.E. Del Rio Castillo, A. Ansaldo, E. Kymakis, F. Bonaccorso, A. Di Carlo, A. Vinattieri, “Graphene-Based Electron Transport Layers in Perovskite Solar Cells: A Step-Up for an Efficient Carrier Collection”, *Adv. Energy Mater.* 7 (2017) 1701349.
15. G. Volonakis and F. Giustino, “Ferroelectric Graphene-Perovskite Interfaces”, *J. Phys. Chem. Lett.* 6 (2015) 2496–2502.
16. E. Calabrò, E. Lamanna, N. Yaghoobinia, F. Matteocci, A. Agresti, S. Pescetti, V. La Ferrara, A. Di Carlo, “Realizzazione di celle solari a base di perovskite a singola giunzione”, Report RdS2016-036

17. E. Lamanna, E. Calabrò, F. Matteocci, N. Yaghoobinia, A. L. Palma, M. Tucci, A. Di Carlo, “Realizzazione di celle tandem Perovskite/Silicio”, Report RdS2017-029
18. M. Sánchez del Río and R.J. Dejus, “XOP v2.4: recent developments of the x-ray optics software toolkit” in “Advances in Computational Methods for XRay Optics II”, (2011) 814115, M. Sanchez del Rio and O. Chubar, eds.
19. E.L. Unger, E.T. Hoke, C.D. Bailie, W.H. Nguyen, A.R. Bowering, T. Heumüller, M.G. Christoforo and M.D. McGehee, “Hysteresis and transient behavior in current-voltage measurements of hybrid-perovskite absorber solar cells”, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 3690–3698.
20. W. Tress, N. Marinova, T. Moehl, S.M. Zakeeruddin, M.K. Nazeeruddin and M. Grätzel, “Understanding the rate-dependent J-V hysteresis, slow timecomponent, and aging in CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells: The role of a compensated electric field”, *Energy Environ. Sci.* 8 (2015) 995–1004.
21. K. Derendorf, S. Essig, E. Oliva, V. Klinger, T. Roesener, S.P. Philipps, J. Benick, M. Hermle, M. Schachtner, G. Siefert, W. Jäger, F. Dimroth, “Fabrication of GaInP/GaAs//Si solar cells by surface activated direct wafer bonding”, *IEEE J. Photovoltaics* 3 (2013) 1423–1428.
22. E. La Manna, E. Calabrò, F. Matteocci, N. Yaghoobi Nia, A. L. Palma, A. Agresti, S. Pescetelli, V. La Ferrara, M. Tucci, P. Delli Veneri, A. Di Carlo, “Realizzazione di celle solari a singola giunzione a base di perovskite ibrida organico/inorganico e di celle tandem perovskite/c-Si”, Report RdS2018-001
23. F. Matteocci, L. Cinà, E. Lamanna, S. Cacovich, G. Divitini, P.A. Midgley, C. Ducati and A. Di Carlo, “Encapsulation for long-term stability enhancement of perovskite solar cells”, *Nano Energy* 30 (2016) 162–172.
24. J. Xu, C. C. Boyd, Z. J. Yu, A. F. Palmstrom, D. J. Witter, B. W. Larson, R. M. France, J. Werner, S. P. Harvey, E. J. Wolf, W. Weigand, S. Manzoor, M. F. A. M. van Hest, J. J. Berry, J. M. Luther, Z. C. Holman and M. D. McGehee, Triple-halide wide-band gap perovskites with suppressed phase segregation for efficient, *Science* 367 (6482), 1097-1104.
25. P. Delli Veneri, L. V. Mercado, I. Usatii, Improved micromorph solar cells by means of mixed-phase n-doped silicon oxide layers, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 2013; 21:148–155
26. J. Werner, Guy Dubuis, A Walter, P Löper, S-J. Moon, S. Nicolay, M. Morales-Masis, S. De Wolf, B Niesen, C. Ballif, Sputtered rear electrode with broadband transparency for perovskite solar cells, *Solar Energy Materials&SolarCells*,141 (2015) 407–413.