



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



MINISTERO DELLA
TRANSIZIONE ECOLOGICA



Ricerca di Sistema elettrico

Materiali e processi per la realizzazione di celle solari planari a perovskite

V. La Ferrara, G. Rametta, A. De Maria,
G. V. Sannino, F. Loffredo, F. Villani,
M. Ferrara, L.V. Mercaldo, A. Citarella, P.
Scognamiglio, P. Delli Veneri

Report RdS/PTR(2021)/315

MATERIALI E PROCESSI PER LA REALIZZAZIONE DI CELLE SOLARI PLANARI A PEROVSKITE

V. La Ferrara, G. Rametta, A. De Maria, G. V. Sannino, F. Loffredo, F. Villani, M. Ferrara, L. V. Mercaldo, A. Citarella, P. Scognamiglio, P. Delli Veneri
ENEA C. R. Portici

Dicembre 2021

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero della Transizione Ecologica - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - III annualità

Obiettivo: *Tecnologie*

Progetto: 1.1 Fotovoltaico ad alta efficienza

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

Linea di attività: LA 1.3 Materiali innovativi: Valutazione di differenti tecniche di deposizione per la realizzazione di celle in perovskite

Responsabile del Progetto: Paola Delli Veneri, ENEA

Responsabile del Work package: Paola Delli Veneri, ENEA

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	6
2.1 FABBRICAZIONE DEI DISPOSITIVI MEDIANTE SPIN COATING	6
2.1.1 <i>Caratteristiche J–V e parametri PV</i>	8
2.1.2 <i>Variatione nel tempo degli effetti di isteresi nelle PSC</i>	11
2.1.3 <i>J–V in condizioni dark e fattore di idealità</i>	11
2.2 FABBRICAZIONE DI DISPOSITIVI IN PEROVSKITE CON ETL OTTENUTO MEDIANTE INKJET.....	14
2.2.1 <i>Preparazione degli strati ETL stampati in celle flessibili</i>	14
2.2.2 <i>Morfologia dei film di SnO₂ stampati su substrati flessibili e caratterizzazioni J-V delle celle</i>	15
2.3 FILM DI PEROVSKITI DA EVAPORAZIONE TERMICA	17
2.3.1 <i>Installazione del sistema di deposizione a multisorgente</i>	17
2.3.2 <i>Prove preliminari di deposizione</i>	20
3 CONCLUSIONI.....	23
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	23

Sommario

Una delle sfide importanti nel campo delle celle solari a perovskite è studiare la competitività tra l'effetto passivante dell'umidità e dell'ossigeno, che porta a un miglioramento dell'efficienza delle celle in presenza di valori di umidità moderata, e l'effetto di degradazione delle perovskiti, da parte degli stessi composti, ad alti livelli di umidità. La sperimentazione condotta nella linea di ricerca ha valutato che, per un dispositivo non-incapsulato con un'architettura planare standard di tipo n-i-p, l'esposizione all'aria moderatamente umida è sempre necessaria per consentire di misurare buone prestazioni sui dispositivi. Durante la sperimentazione sono state studiate procedure di fabbricazione e conservazione di celle solari a perovskite a triplo catione, che inducono un notevole miglioramento di tutti i parametri fotovoltaici, consentendo così di migliorare l'efficienza fino al valore massimo misurato del 20,8% dopo 72 h di stoccaggio in aria con moderata umidità. Inoltre, sono stati analizzati i meccanismi di ricombinazione dei portatori di carica dei dispositivi.

Una parte dell'attività di ricerca è stata incentrata sul possibile utilizzo di altre tecniche di deposizione facilmente scalabili sulla larga area da utilizzare per l'assorbitore in perovskite o per i trasportatori di carica dei dispositivi. In particolare, è stata utilizzata la tecnica inkjet printing (IJP) per la deposizione dei film di SnO₂. I film sono stati stampati su un substrato flessibile variando le condizioni di stampa e il trattamento termico post-stampa. La funzionalità degli strati di SnO₂ come strati ETL è stata investigata in celle fotovoltaiche a perovskite su supporto flessibile in cui gli altri strati sono stati depositati con le convenzionali tecniche di crescita da soluzione.

Infine è stato installato un evaporatore termico a multisorgente per la deposizione di film di perovskite ed è stata condotta una prima sperimentazione esplorativa che ha consentito di effettuare delle valutazioni iniziali sulle condizioni di evaporazione e sull'uniformità di deposizione su larga area.

1 Introduzione

Le caratteristiche più interessanti delle celle solari a perovskite (PSC), come l'elevato assorbimento della luce, l'eccellente mobilità di carica ambipolare, una piccola energia di legame, l'alta efficienza e il basso costo di fabbricazione, hanno attirato l'attenzione della comunità scientifica realizzando notevoli miglioramenti dell'efficienza di conversione di potenza (PCE) in pochi anni, dal 3,9 al 25,5% [1–4]. Tuttavia, nonostante i forti progressi nella tecnologia, c'è ancora una serie di effetti rilevanti che sono oggetto di indagini in corso. Questi effetti includono, per esempio, l'influenza dell'esposizione alla luce, della temperatura e dell'umidità sulla stabilità o i fenomeni di isteresi che possono manifestarsi nelle misure di curve J–V [5–11]. Nell'ampia varietà di perovskite, quelle multi-catione hanno attratto l'attenzione per le diverse applicazioni fotovoltaiche (PV), come nel caso di finestre da realizzare con celle solari trasparenti, fotorivelatori, celle flessibili e dispositivi tandem [12–17].

Le celle solari a perovskite sono, tipicamente, realizzate ponendo uno strato sottile di assorbitore in perovskite (200 – 1000 nm) a sandwich tra uno strato trasportatore di elettroni (ETM) e uno di lacune (HTM). Molti sono gli aspetti ancora in fase di studio per ottenere celle solari a perovskite ad alte prestazioni, come ad esempio lo studio delle proprietà degli strati trasportatori, finalizzato ad ottimizzare la separazione di carica all'interfaccia con la perovskite con conseguente riduzione di fenomeni di ricombinazione. Uno degli ETM più impiegato finora è TiO_2 , che, insieme all'ossido conduttivo trasparente (TCO) come l'ossido di indio e stagno (ITO) o ossido di stagno drogato con fluoro (FTO), forma il contatto trasparente, quello da cui la luce entra nel dispositivo, per una cella di tipo n-i-p [18–22]. Il diossido di stagno è studiato, anche nell'ambito del progetto, come un'alternativa al TiO_2 , soprattutto per la possibilità di essere depositato con processi a bassa temperatura che ne consentono l'utilizzo per l'integrazione di celle solari a perovskite in celle monolitiche tandem con il silicio [13,23–25]. A parte le proprietà dei singoli strati, assorbitori e trasportatori di cariche, la qualità delle interfacce che si formano tra i vari strati durante la fabbricazione dei dispositivi sono fondamentali per ridurre i meccanismi di ricombinazione, permettendo di ottenere PSC con alte prestazioni [26–29]. In questo ambito la ricerca sta sperimentando un'ampia varietà di materiali, che vanno dalle molecole inorganiche a quelle organiche o anche polimeri, da utilizzare come strati passivanti per migliorare le interfacce [30–36] e, recentemente, anche l'aria è stata valutata come possibile passivante. Secondo molti autori, bassi livelli di umidità e la presenza di ossigeno potrebbero effettivamente migliorare la cristallinità dello strato di perovskite e di conseguenza le prestazioni fotovoltaiche. L'ossigeno nell'aria potrebbe agire come un reagente per passivare le trappole, non solo sotto illuminazione ma anche durante il trattamento termico in aria, e potrebbe agire anche come drogante di tipo p [37–40]. Inoltre, è stato suggerito che le molecole d'acqua potrebbero anche essere un forte drogante di tipo n e possono interagire per riempire le trappole dei portatori di carica [8,42–45]. Per questo motivo è fondamentale capire gli effetti dell'aria umida durante la fabbricazione e la conservazione dei dispositivi. Mentre livelli moderati di umidità potrebbero influenzare positivamente l'efficienza della cella, ad alti livelli di umidità o esposizione prolungata a bassa umidità, la formazione di una perovskite in fase idrata farebbe diminuire la PCE [5,7–11,45,46]. A questo proposito, recentemente, Cho et al. [46] hanno mostrato un incremento della PCE dopo stoccaggio dei dispositivi all'aria, a umidità moderata per un'architettura n–i–p di celle solari con 200 nm di TiO_2 mesoporoso come ETM e uno strato di perovskite a doppio catione di 400 nm. Gli autori hanno discusso come l'effetto dell'umidità sul miglioramento iniziale delle prestazioni della cella sia un risultato combinato dei cambiamenti nel tempo sia nella perovskite che nell'HTM. Approfondimenti nei meccanismi competitivi di umidità e ossigeno sono fondamentali per aiutare lo sviluppo futuro della tecnologia PSC [47–49,69,75]. A partire da queste considerazioni, parte della sperimentazione della linea di ricerca ha avuto l'obiettivo di valutare la procedura di fabbricazione delle PSC mediante tecnica di spin-coating, con particolare attenzione agli ambienti di deposizione e allo stoccaggio di celle solari a perovskite triplo catione non incapsulate realizzate con architettura planare n-i-p e alla correlazione con i parametri fotovoltaici dei dispositivi risultanti. È stato riscontrato un notevole miglioramento, nel tempo, di tutti i parametri PV, ottenendo, per il miglior dispositivo, dopo 72 h di conservazione in aria umida, una efficienza del 20,8%.

Una parte dell'attività di ricerca è stata incentrata sul possibile utilizzo di altre tecniche di deposizione facilmente scalabili sulla larga area da utilizzare sia per l'assorbitore che per i trasportatori di carica dei dispositivi. In particolare, è stata utilizzata la tecnica inkjet printing (IJP) per la deposizione dei film di SnO₂. I film sono stati stampati su un supporto flessibile (PET) su cui era depositato un film di ITO variando le condizioni di stampa (numero di strati sovrapposti e grado di sovrapposizione) e curing termico post-stampa (trattamento unico post-stampa oppure doppio trattamento, ciascuno alla fine di ogni strato stampato). La funzionalità degli strati di SnO₂ come strati ETL è stata investigata in celle fotovoltaiche a perovskite su supporto flessibile in cui gli altri strati sono stati depositati con le convenzionali tecniche di crescita da soluzione.

Infine è stato installato un evaporatore termico a multisorgente per la deposizione di film di perovskite ed è stata condotta una sperimentazione preliminare che ha consentito di effettuare delle prime valutazioni sulle condizioni di evaporazione e sull'uniformità di deposizione su larga area.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 *Fabbricazione dei dispositivi mediante spin coating*

Nella prima parte dell'attività di ricerca sono state realizzate celle solari a base di perovskite mediante tecnica di deposizione da soluzione tramite spinning. Per preparare i dispositivi, sono stati utilizzati substrati di vetro/ITO commerciali (Kintec). I substrati sono stati puliti mediante sonicazione con acetone ed etanolo per 15 minuti ciascuno. Due strati di SnO₂, sono stati depositati da spincoater a 6000 rpm per 30 s sui substrati precedentemente trattati con UV/ozono. La deposizione viene effettuata sotto cappa aspirata, dove temperatura e umidità relativa sono stati monitorati ma non controllati perché variabili a seconda delle condizioni atmosferiche esterne. I film di SnO₂ sono messi su piastra a 130 °C per 1 h, in aria umida e poi nuovamente trattati con ozono UV prima della deposizione della perovskite che avviene in una dry glove box (GB).

Sono state adottate due diverse procedure per la realizzazione delle PSC e per confronto i lotti sono stati realizzati nello stesso giorno. (T = 20 °C e relative humidity- RH = (30±10) %). Il primo lotto di dispositivi, dopo la deposizione di SnO₂ in aria umida, è stato inserito in GB in atmosfera anidra di azoto, dove sono stati depositati per spinning perovskite e HTM mentre mediante evaporazione termica, gli elettrodi in oro. I dispositivi di seguito verranno indicati come "inside GB" (Fig. 1 processo I). Il secondo lotto, dopo la deposizione in GB della perovskite e dell'HTM, è stato lasciato all'aria umida per 1 h e successivamente è stato depositato il contatto in oro in un evaporatore esterno alla GB. Il secondo lotto verrà indicato come "outside GB" (Fig.1 processo II).

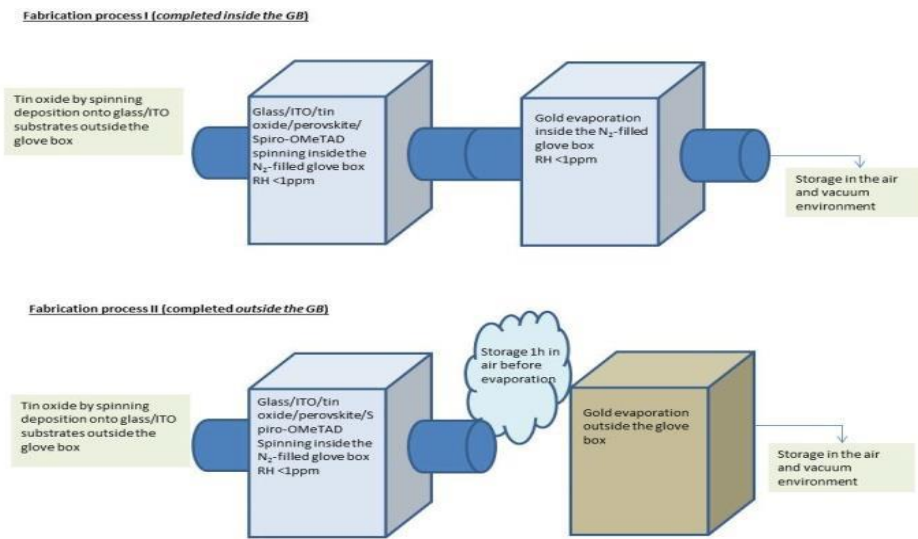


Figura 1. Diagramma schematico delle due diverse procedure di fabbricazione dei PSC: processo di fabbricazione I, dispositivi completati all'interno del GB, e II, dispositivi completati al di fuori del GB.

La soluzione di perovskite $\text{Cs}_{0.05}\text{FA}_{0.8}\text{MA}_{0.15}\text{PbI}_{2.5}\text{Br}_{0.5}$ (catione misto di Cs, FA = formamidinio, MA = metilammonio ad alogenuri misti, Br) è stata preparata miscelando PbI_2 (1,10 M), PbBr_2 (0,22 M), FAI (1,05 M) e MABr (0,20 M) in DMF/DMSO (4 : 1 v/v%), e la soluzione di CsI (1,50 M) in DMSO è stata aggiunta alla soluzione di cui sopra per ottenere un rapporto molare del 5%. Il processo di spin-coating della perovskite è stato impostato come un programma in due fasi, durante la seconda fase è stato aggiunto il clorobenzene come antisolvente. Successivamente, lo strato di perovskite è stato cristallizzato su piastra a 100 °C per 1 h. La soluzione di Spiro-OMeTAD, drogato con TBPY, soluzione di Li-TFSI e soluzione di FK209 Co(III), è stata depositata mediante spinning in GB. Infine, i dispositivi sono stati completati con un contatto in oro, depositato sullo Spiro-OMeTAD, di 80 nm in un evaporatore termico all'interno della GB o fuori la GB. L'architettura della cella e la foto di un tipico dispositivo sono riportati in Fig. 2a e 2b rispettivamente, da cui si può vedere che sui substrati di area $2 \times 2 \text{ cm}^2$ sono ricavate 3 celle di area pari circa a 0.1 cm^2 . Per valutare lo spessore dei diversi strati che compongono i dispositivi, oltre ad un profilometro meccanico, è stato utilizzato il FIB (focused ion beam) per un'analisi della sezione trasversale. Un fascio di ioni di gallio finemente focalizzati urtano sulla superficie della PSC, allontanando da essa atomi ionizzati e neutri. Le immagini sono state prodotte dalla scansione del fascio ionico a correnti inferiori, 10 pA, per minimizzare il danno del campione (Fig. 3a e 3b). Un ingrandimento della sezione trasversale visualizzata in Fig. 3b ha permesso una migliore visualizzazione dello spessore dei diversi strati.

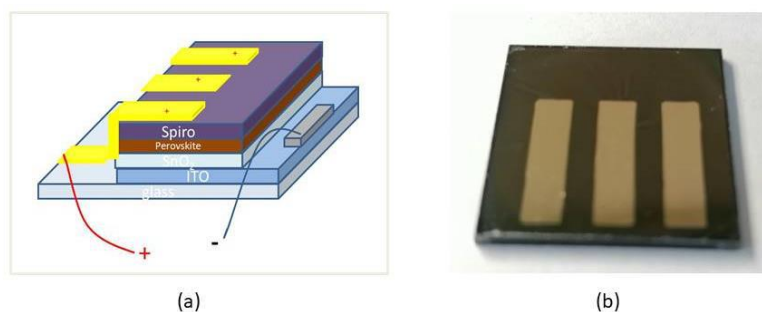


Figura 2. (a) architettura della cella solare a perovskite a singola giunzione; (b) fotografia di una tipica cella solare in perovskite con contatti in oro. L'area attiva è di $0,10 \text{ cm}^2$.

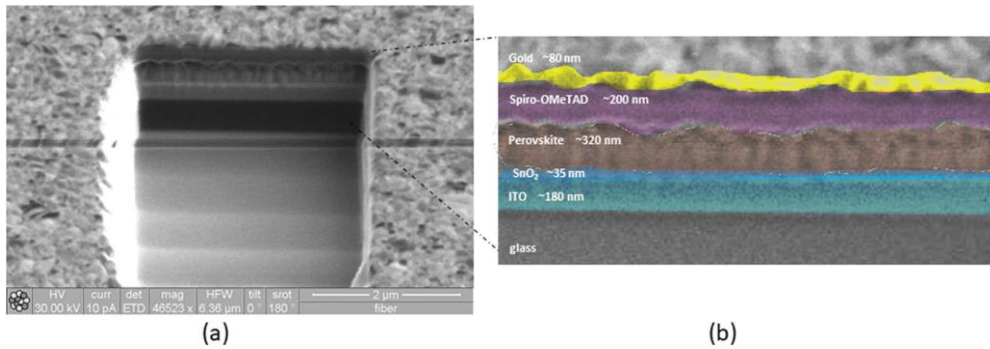


Figura 3. (a) Immagini FIB della sezione trasversale di un dispositivo; (b) immagine ingrandita della sezione trasversale e dello spessore di diversi strati misurati da FIB.

2.1.1 Caratteristiche J-V e parametri PV

Le celle solari fabbricate secondo le due diverse procedure indicate in figura 1, dopo una preliminare valutazione delle curve caratteristiche JV, sono state conservate per 312 h al buio, in una camera con (30±10) % di umidità relativa e monitorate nel tempo. I dispositivi sono stati, poi, posti in una camera a basso vuoto ($p \sim 100$ mbar) e monitorati di nuovo nel tempo. Le ultime misure J-V sono state eseguite dopo 720 h dal giorno di fabbricazione e dopo l'esposizione a basso vuoto. Tutte le curve caratteristiche sono state acquisite in aria. Nelle Fig. 4 e 5 sono riportati per tutte le PSC le distribuzioni dei parametri PV rilevate in momento differenti.

La V_{oc} di tutti i dispositivi ha mostrato un forte incremento dopo le prime 72 h in aria umida (Fig. 4a e 5a). Il valore più alto di V_{oc} (circa 1.15 mV) è stato rilevato i dispositivi completati all'interno della GB (inside GB).

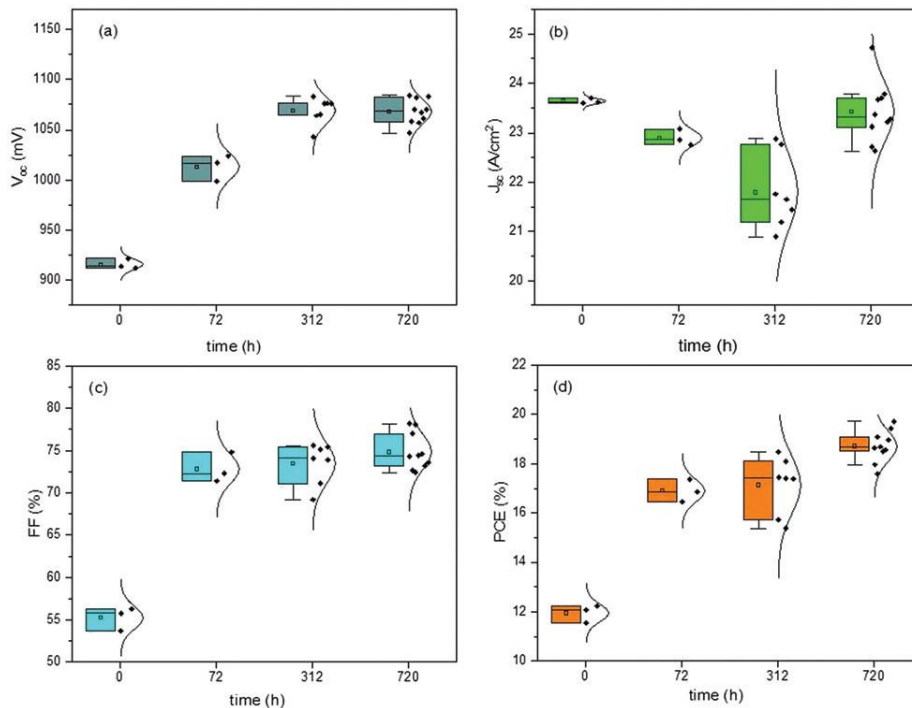


Figura 4. Grafici box plot della distribuzione normale dei parametri PV monitorati nel tempo per i dispositivi outside GB. I dispositivi sono stati misurati al tempo 0, quindi conservati in aria umida per 312 h e misurati dopo 72 h e 312 h. Infine, i dispositivi sono stati inseriti in una camera basso vuoto e misurati dopo 720 h dal giorno della fabbricazione.

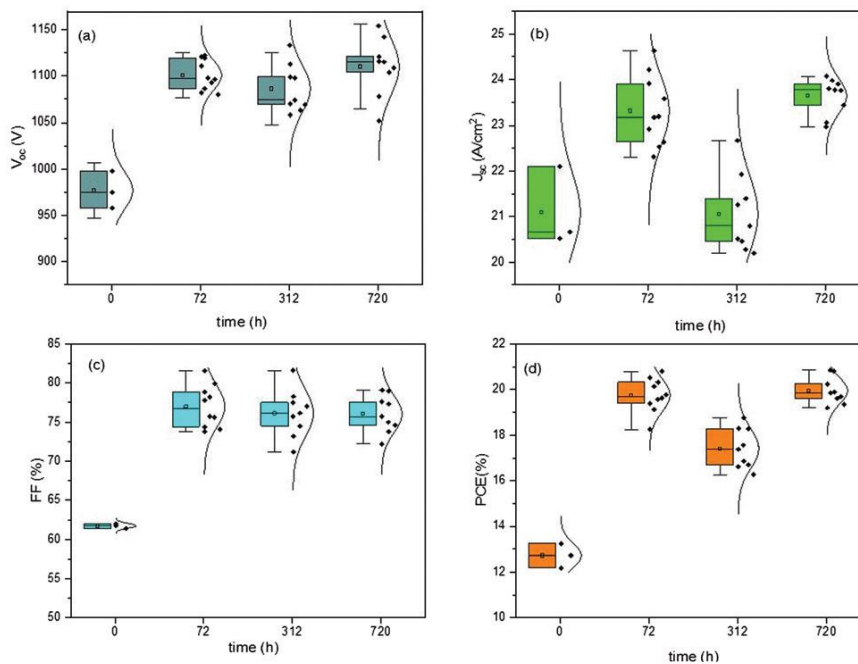


Figura 5. Grafici box plot della distribuzione normale dei parametri PV monitorati nel tempo per i dispositivi inside GB. I dispositivi sono stati misurati al tempo 0, quindi conservati in aria umida per 312 h e misurati dopo 72 h e 312 h. Infine, i dispositivi sono stati inseriti in una camera a basso vuoto e misurati dopo 720 h dal giorno della fabbricazione.

Le J_{sc} dei dispositivi completati inside GB (Fig. 5b), dopo un forte aumento iniziale nelle prime 72 h in aria umida, mostrano una diminuzione, ma si ottiene un recovery dei valori nella misura a 720 h, dopo un ciclo a basso vuoto. Le J_{sc} del batch fabbricato outside GB (Fig. 4b) mostrano valori alti al primo giorno ($t = 0$) per poi diminuire durante lo stoccaggio in aria. Dopo 720 h e una conservazione a basso vuoto, la J_{sc} mostra un comportamento simile a quello dell'altro run. Il FF aumenta nelle prime 72 h (Fig. 4c e 5c) dal 64,9% all'81,6% per i dispositivi inside GB e dal 56,3% al 74,8% per gli altri dispositivi. Dopo la conservazione sottovuoto, il FF risulta abbastanza stabile per tutti i dispositivi.

Il valore della PCE ha mostrato un forte aumento per le prime 72 h (Fig. 4d e 5d). Dopo l'iniziale incremento (20,8% per il miglior dispositivo campione completato inside GB e il 17,4% per quello completato outside GB, con una percentuale di aumento del 50% e 40%, rispettivamente), la PCE ha continuato ad aumentare dopo lo stoccaggio in basso vuoto, raggiungendo l'efficienza del 20,9% per il miglior dispositivo del batch inside GB, e il 19,7% per l'altro lotto. Tutti i parametri PV sono migliorati dopo 72 h di conservazione all'aria umida e la PCE è leggermente diminuita dopo 312 h in umidità, suggerendo che i meccanismi competitivi sono sempre presenti quando l'umidità interagisce con la perovskite. L'ossigeno e l'umidità moderata hanno un effetto positivo sulle prestazioni fotovoltaiche, ma l'esposizione prolungata all'aria umida può portare ad una pronunciata degradazione dei dispositivi [8,46,53,54]. Meccanismi che potrebbero essere chiamati in causa per spiegare gli andamenti osservati sono: un iniziale aumento della conducibilità dello Spiro-OMeTAD per effetto delle molecole d'acqua (drogante di tipo n) [42,43] e un effetto passivante per le trappole [41,43,44], determinato dall'ossidazione dello Spiro-OMeTAD che migliora il trasferimento di carica alle interfacce perovskite/Spiro-OMeTAD/oro, migliorando FF e Voc [6,55,56]. Il peggioramento delle prestazioni dei dispositivi, registrato dopo 312 h per i dispositivi inside GB, potrebbe essere causato dalla formazione di specie idrate di perovskite causata dalla prolungata esposizione all'aria umida [5]. Questo degrado, viene recuperato per tali dispositivi quando essi sono trasferiti in una camera a basso vuoto, mostrando un ulteriore miglioramento di tutti i parametri PV. Lo stoccaggio sottovuoto, infatti, riesce a eliminare l'effetto di idratazione avuto durante la prima esposizione all'aria umida. Inoltre, l'ossigeno presente nella camera a basso vuoto continua a migliorare la ricombinazione dell'interfaccia tra la perovskite/HTM e HTM/oro, aumentando così la Voc. Come accennato gli effetti globali sui due batch di dispositivi sono molto simili, vale la pena sottolineare solo che le migliori correnti misurate in fase iniziale

per i dispositivi completati outside GB sono probabilmente correlate al migliore drogaggio iniziale dello Spiro-OMeTAD dovuto all'esposizione all'aria del film prima della deposizione del contatto metallico. La migliore efficienza è stata misurata per i dispositivi fabbricati completamente all'interno inside GB, in atmosfera di azoto e dopo stoccaggio in aria umida/basso vuoto, per un periodo complessivo di 720 h dal giorno della fabbricazione. In figura 6 sono mostrate le curve J-V acquisite a differenti tempi dalla fabbricazione per il miglior dispositivo fabbricato inside GB e outside GB.

Le morfologie dei film di perovskite osservate al SEM e l'analisi EDX hanno mostrato che l'esposizione all'aria umida prima dell'evaporazione dell'oro dei dispositivi outside GB, (Fig. 7a) conduce a grani con aree più piccole, diversamente da ciò che si osserva per i dispositivi inside GB (Fig. 7b). Dall'analisi EDX è evidente che l'ossigeno è stato profondamente incorporato nei dispositivi completati fuori dalla GB (Fig. 7a1) perché dopo un ciclo di conservazione in una camera a basso vuoto, si è verificata solo una piccola riduzione dell'ossigeno (Fig. 7a2). Nel caso dei dispositivi completati inside GB, dopo lo stoccaggio in aria umida e poi in basso vuoto, l'analisi EDX non ha mostrato la presenza di ossigeno nella struttura, dimostrando che non c'è stato un significativo assorbimento dello stesso (Fig. 7b1 e b2).

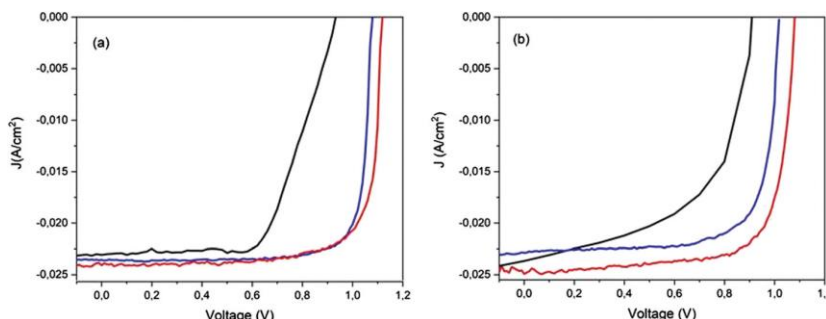


Figura 6. Curve J-V acquisite a differenti tempi dalla fabbricazione per il miglior dispositivo inside GB (a) e outside GB (b): t=0 (curva nera); t=72h (curva blu); t= 720 (curva rossa).

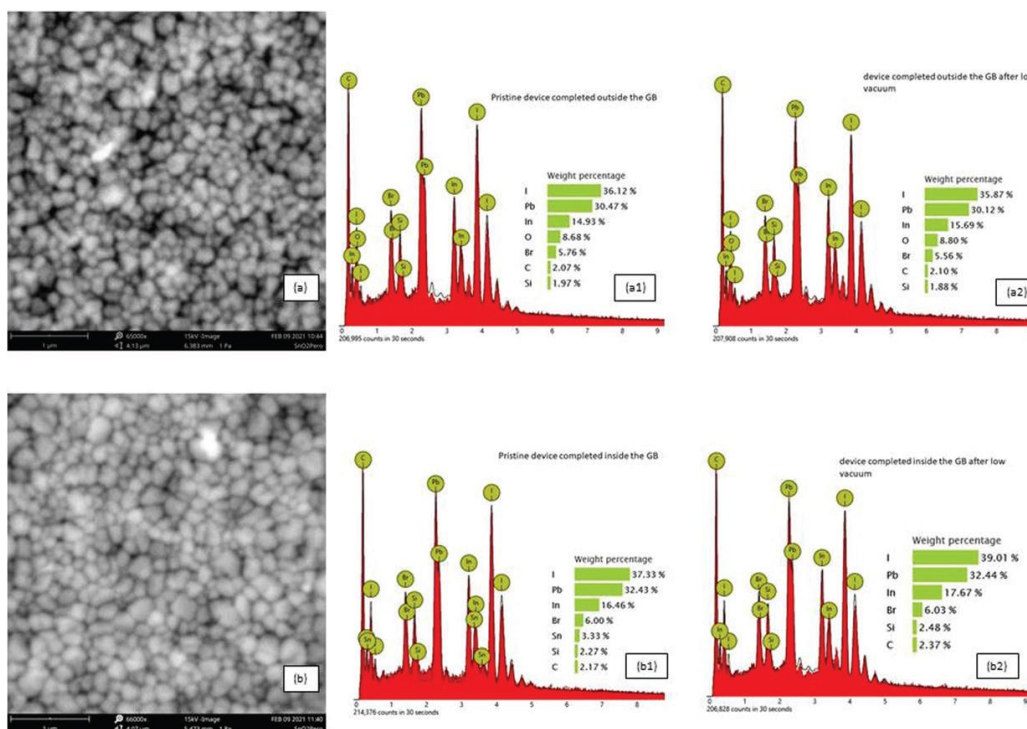


Figura 7. Immagini SEM dei dispositivi outside GB prima della deposizione del contatto in oro e dopo l'esposizione all'aria (a); dei dispositivi inside GB subito dopo la deposizione del contatto in oro (b). Mappatura EDX e analisi elementare (%) di: dispositivi outside GB a t=0 (a1) e dopo un ciclo aria/vuoto (a2); dispositivi inside GB t=0 (b1) e dopo un ciclo aria/vuoto (b2).

2.1.2 Variazione nel tempo degli effetti di isteresi nelle PSC

Le curve J-V acquisite appena dopo la realizzazione dei dispositivi mostrano un effetto di isteresi, come è evidente dalle curve JV acquisite nelle due direzioni di scansione, reverse e forward, mostrate in figura 8a. L'effetto di isteresi si riduce nelle misure sui dispositivi dopo 72 h (Fig. 8b), per poi non manifestarsi per tutti i dispositivi dopo 720 h, dopo il ciclo di stoccaggio in aria umida e in basso al vuoto (Fig. 8c e d). L'isteresi J-V è un processo dinamico che può essere influenzato sia dalle precondizioni che dalle condizioni di misurazione. Può essere anche influenzato dalle proprietà del materiale come la dimensione dei cristalliti dello strato di perovskite e dalle interfacce tra l'assorbitore e l'HTL o l'ETL.

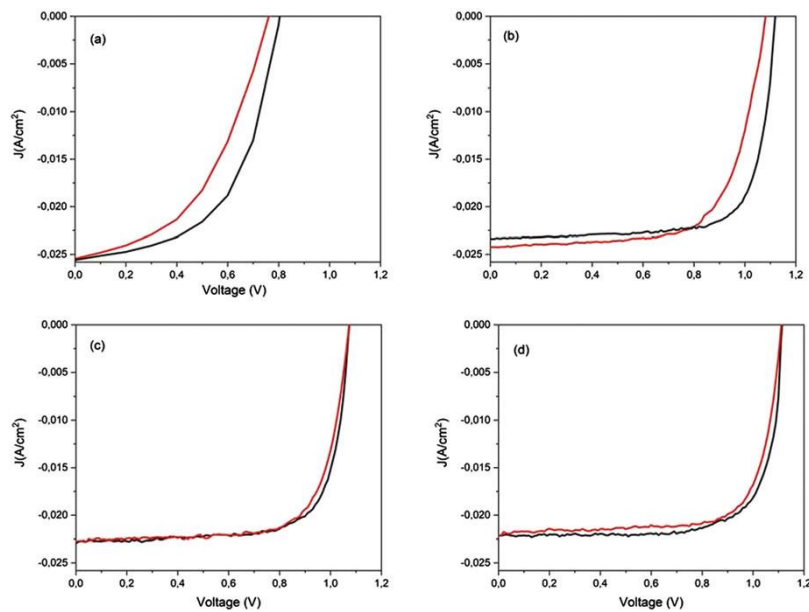


Figura 8. Scansione reverse (nero) e forward (rosso) per: (a) PSCs a $t=0$, (b) $t=72$ h dal giorno di fabbricazione e dopo stoccaggio in aria umida, (c) e (d) $t=720$ h dal giorno di fabbricazione in outside e inside GB, rispettivamente.

Nel nostro caso, la riduzione dell'isteresi dipende dalle condizioni di conservazione e non dalle procedure di misurazione perché la velocità di scansione era sempre la stessa e il voltaggio applicato a inizio misura era a 1.2 V, vicino quindi alla V_{oc} dei dispositivi.

2.1.3 J-V in condizioni dark e fattore di idealità

L'assenza di isteresi nel tempo ha permesso un approfondimento della valutazione delle caratteristiche del diodo con e senza illuminazione. Le curve dark J-V per quattro diversi dispositivi, completati sia all'interno che all'esterno della GB, registrati dopo 720 h dal giorno di fabbricazione, sono mostrate in Fig. 9. Quando la corrente inizia ad aumentare in modo non lineare, il processo di passivazione delle trappole è attivato. Il punto di nodo tra la regione lineare e quella non lineare è definita usando la tensione limite di riempimento di trappole (V_{tfl}) ed è possibile calcolare la densità delle trappole, secondo il modello a corrente limitata a carica di spazio (SCLC), usando l'equazione [60]: $N_t = 2\epsilon_0\epsilon V_{tfl}/eL^2$ (eq.1), dove L è lo spessore dello strato di perovskite (~ 320 nm), e è la carica elementare, ϵ_0 e ϵ sono rispettivamente la permittività nel vuoto e la costante dielettrica del film di perovskite (~ 33) [61]. Le V_{tfl} sono state ricavate dalle curve dark J-V di Fig. 9 e riportate in tabella 1.

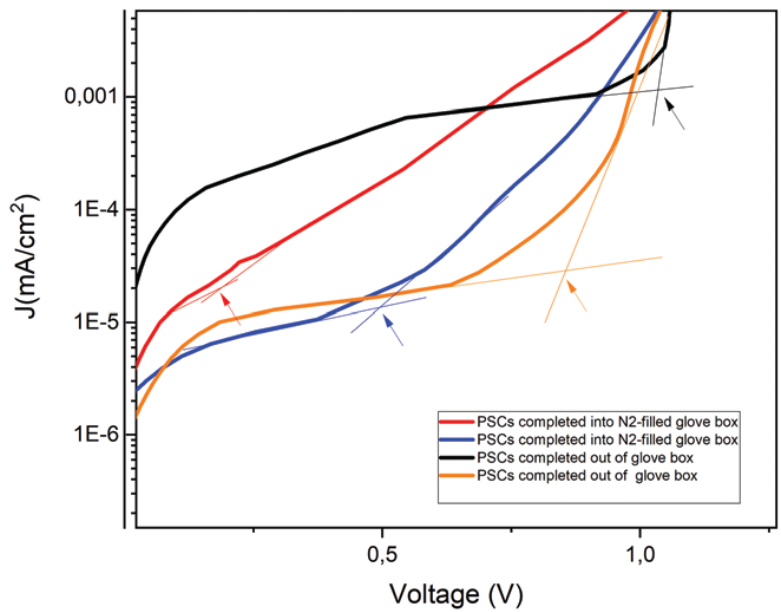


Figura 9. Dark J-V delle PSCs con indicato il punto di V_{tfl} .

Tabella 1. Densità delle trappole N_t calcolato dall'equazione (1).

	$N_t (cm^{-3})$
dispositivi inside GB	$0,9 \times 10^{16}$
	$0,4 \times 10^{16}$
dispositivi outside GB	$1,9 \times 10^{16}$
	$1,6 \times 10^{16}$

I dispositivi inside GB, dopo 720 h, hanno una densità di trappole inferiore rispetto ai dispositivi outside GB e ciò può spiegare la migliore V_{oc} per i dispositivi inside GB a valle dello stoccaggio.

Per studiare il meccanismo di ricombinazione nei dispositivi, sono stati misurati i parametri fotovoltaici in funzione dell'illuminazione, utilizzando un set di filtri a densità neutra per modificare la luce del simulatore solare. Le misurazioni sono state registrate a 1 sole (100 mWcm^{-2}) 0.4, 0.25, 0.16, 0.1 e 0.03 sole.

La ricombinazione è stata quindi studiata utilizzando il fattore di idealità del diodo (n_{id}) estratto dalle curve J-V, misurando la pendenza della V_{oc} in funzione dell'intensità luminosa. L'identificazione del fattore di idealità è un modo affidabile per indicare il meccanismo di ricombinazione dominante di un dispositivo PSC che può essere considerata come ricombinazione bimolecolare e assistita da trappole [63-66]. Tress et al. [62] mostrano che il fattore di idealità (n_{id}) dei dispositivi è ottenuto in modo affidabile da misurazioni V_{oc} dipendenti dall'intensità della luce perché non sono influenzate dalla resistenza serie parassita. Per queste misurazioni, n_{id} può essere calcolato utilizzando l'adattamento lineare della V_{oc} in funzione di $\ln(I_{ph}/I)$ con intensità luminose relative usando l'equazione: $n_{id} = K_B T e^{-1} \ln(I_{ph}/I)$, dove e è la carica elementare, K_B è la costante di Boltzmann, T è la temperatura, I_{ph} è la fotocorrente sotto illuminazione e I è l'intensità della luce. Alcuni studi hanno riportato il valore del fattore di idealità per dispositivi freschi e invecchiati, suggerendo che il valore unitario di n indica che il meccanismo di ricombinazione sulla superficie del film di perovskite è dominante, mentre un valore di 2 si riferisce alla ricombinazione Shockley-Read-Hall (SRH) assistita dalle ricombinazioni di trappola nello strato di perovskite [46,67]. Gli autori hanno mostrato che per i dispositivi invecchiati la ricombinazione SRH era dominante. Per i nostri dispositivi, il fattore di idealità è stato calcolato dalla pendenza di V_{oc} vs $\ln(I_{ph}/I)$ riportata in Fig. 10. I valori del fattore di idealità erano circa 1.8 per i dispositivi inside GB, mentre circa 1.3 per i dispositivi outside GB, suggerendo che il

meccanismo di ricombinazione potrebbe cambiare a seconda della procedura di fabbricazione. Il valore del fattore di idealità più elevato, calcolato per i dispositivi invecchiati completati outside GB, indicherebbe la dominanza del meccanismo di ricombinazione assistita da trappole, ma considerando l'aumento di V_{oc} , rispetto a quella dei dispositivi freschi, si può ipotizzare nel tempo una riduzione delle trappole o una ricombinazione non radiativa [46]. Il valore di n_{id} più piccolo, calcolato per i dispositivi invecchiati, completati inside GB, potrebbe essere un'indicazione di ricombinazione diretta banda-banda, come confermato dai valori più alti di V_{oc} ottenuti per questa tipologia di dispositivi.

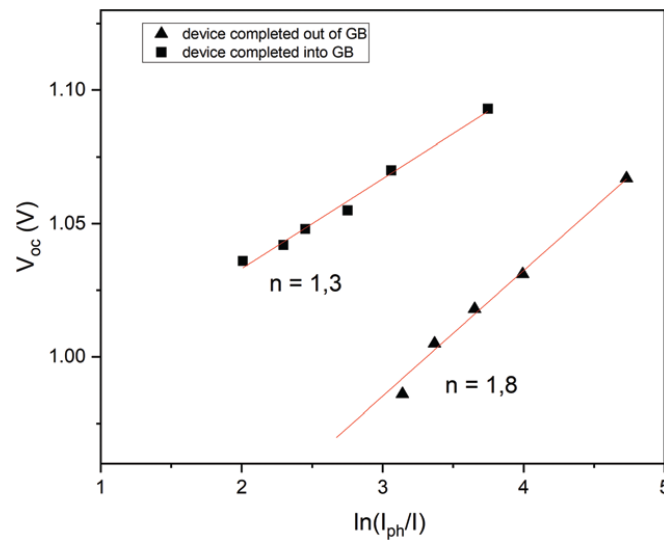


Figura 10. Dipendenza della V_{oc} da $\ln(I_{ph}/I)$ per i dispositivi inside e outside GB.

Per ottenere informazioni sulla ricombinazione di carica, abbiamo anche studiato la variazione di J_{sc} in funzione dell'intensità di illuminazione (Fig.11). Molti autori hanno osservato una dipendenza della J_{sc} dall'intensità della luce, $J_{sc} \sim J_{ph} \sim I^\alpha$ dove I è l'intensità della luce e $\alpha \leq 1$. Un valore di α vicino a 1 indica una ricombinazione bimolecolare debole e dispositivi a carica limitata, mentre la deviazione di α dall'unità potrebbe essere attribuito alla ricombinazione bimolecolare, effetti di carica spaziale e variazioni di mobilità tra le lacune e gli elettroni [68]. I risultati preliminari mostrano il coefficiente α di 0.76 per i dispositivi outside GB (Fig.11a) e 0.81 per i dispositivi inside GB (Fig. 12b), mostrando dipendenza sublineare meno marcata per la seconda, probabilmente evidenziando una debole ricombinazione bimolecolare. I risultati preliminari per i dispositivi invecchiati in aria umida mostrano che il fenomeno della ricombinazione di carica dipende non solo dall'invecchiamento ma anche dall'influenza dell'ambiente e dalle condizioni di realizzazione delle celle. Tutti i dispositivi invecchiati sono comunque privi di isteresi e, probabilmente, l'aumento delle prestazioni è dovuto alla minore migrazione di ioni e di conseguenza, minore ricombinazione di carica.

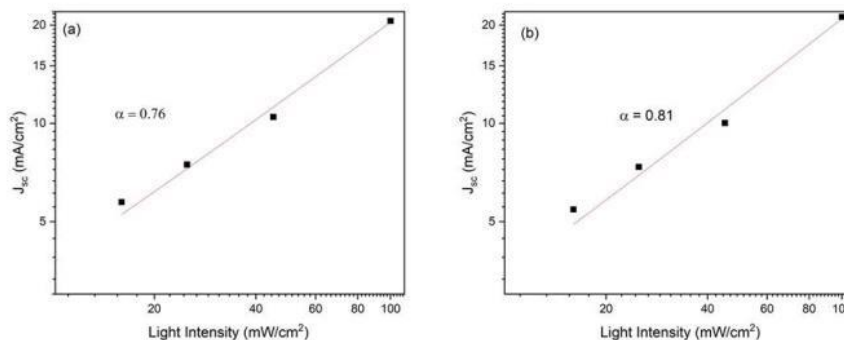


Figura 11. J_{sc} vs I per i dispositivi inside (a) e outside (b) GB.

Il meccanismo che governa questi fenomeni non è ancora chiaro. Potrebbe essere l'ossigeno o l'acqua presenti nell'aria umida che passavano le trappole dei portatori di carica profonda, come mostrato in questo lavoro. Altra ipotesi, come riportato in un recente studio in cui gli autori hanno studiato questo meccanismo monitorandolo per tre giorni, è che il litio dell'HTM potrebbe dopare significativamente lo strato assorbente di perovskite attraverso la diffusione portando ad una diminuzione della ricombinazione spontanea non radiativa e un aumento delle prestazioni fotovoltaiche [70]. Inoltre, il miglioramento delle prestazioni fotovoltaiche dei dispositivi invecchiati rispetto a quelli freschi è stato recentemente studiato per le celle solari a perovskite completamente inorganiche. Gli autori hanno dimostrato che i difetti profondi sono diminuiti dopo aver fatto riposare il film di perovskite tutta la notte, probabilmente grazie ai fenomeni di rilassamento del reticolo cristallino con conseguente soppressione dell'isteresi [71]. Sono necessarie ulteriori indagini per studiare i dispositivi stoccati nell'aria ambiente, aggiungendo informazioni sulla ricombinazione di carica quando i parametri fotovoltaici aumentano nel tempo.

2.2 *Fabbricazione di dispositivi in perovskite con ETL ottenuto mediante Inkjet*

Una parte dell'attività di ricerca è stata dedicata allo sviluppo di ETL mediante tecnica di deposizione inkjet printing (IJP). L'attività di ricerca svolta è stata focalizzata sulla realizzazione di strati di SnO₂ stampati da impiegare nella preparazione di celle fotovoltaiche a perovskite su substrati flessibili. A tal fine è stato investigato un nuovo inchiostro commerciale a base di una sospensione di SnO₂ in miscela di butanoli e la funzionalità dello strato stampato è stata analizzata in celle realizzate su substrato polimerico a base di poli(etilentereftalato) (PET) e con tutti gli altri strati depositati con tecniche convenzionali.

2.2.1 *Preparazione degli strati ETL stampati in celle flessibili*

Il substrato flessibile commerciale utilizzato è ITO/PET (Aldrich, 60 Ohm/sq, 130 nm). Il PET, essendo ricoperto di ITO sull'intera superficie, è stato sottoposto ad un processo fotolitografico al fine di definire la porzione di superficie su cui sviluppare i dispositivi cella. Successivamente i substrati sono stati lavati in vasca ad ultrasuoni (P=100%, frequenza 37Hz) in sequenza con isopropanolo e acetone.

L'inchiostro utilizzato è una sospensione colloidale commerciale di SnO₂ in una miscela di butanoli (Merck, 2.5 wt% di SnO₂ cristallino disperso in una miscela 50:50 con additivo stabilizzante al 1%, diametro idrodinamico medio delle particelle ~ 20 nm, viscosità 4 cP) impiegata dopo filtrazione (utilizzando filtri in polipropilene da 0.45 µm).

La stampa dell'inchiostro a base di SnO₂ è stata eseguita con il sistema DMP2831 della FUJIFILM-Dimatix (USA) dotato di teste multiugello (volume nominale della singola goccia 10 pL) avendo ottimizzato i parametri di stampa (temperatura testa Tamb; distanza tra i centri di due gocce contigue 40 µm). I film di SnO₂ stampati, con geometria rettangolare 18x15 mm², sono stati realizzati con differente numero di strati sovrapposti e differente grado di sovrapposizione (perfettamente allineati o sfalsati), applicando specifiche condizioni di trattamento termico post-stampa (Tabella 2) eseguito su piastra riscaldante.

La morfologia di superficie dei film stampati è stata analizzata mediante microscopia ottica in luce riflessa (Zeiss-AXIO Scope A1) e microscopia elettronica a scansione elettronica (FEG-SEM, Leo 1530 Gemini - Zeiss).

La funzionalità dei film di SnO₂ come strati trasportatori di elettroni (ETL) in celle solari a perovskite è stata investigata realizzando dispositivi sugli strati stampati: in sequenza sono stati depositati per spin-coating uno strato attivo di perovskite a triplo catione (Cs_{0.05}FA_{0.8}MA_{0.15}PbI_{2.5}Br_{0.5}) e uno strato di Spiro-OMeTAD drogato avente funzione di trasportatore di lacune (HTL); il dispositivo è stato completato depositando per evaporazione termica l'elettrodo superiore in oro (80 nm) utilizzando una maschera che ha permesso di definire per ciascun substrato 3 celle (simile struttura di figura 2). Le celle con struttura PET/ITO/SnO₂/perovskite triplo catione/Spiro-OMeTAD/Au sono state caratterizzate mediante misure I-V sotto illuminazione a 100 mW/cm² AM 1.5G.

Tabella 2. Condizioni di stampa per ciascuna serie di film di SnO₂ su ITO/PET: numero di strati stampati sovrapposti, grado di sovrapposizione degli strati, tipologia di trattamento termico post-stampa applicato.

Codice serie campioni	Numero Strati	Tipo di allineamento tra strati successivi	Numero di trattamenti Termici post-stampa (104 °C per 90 min)
1L	1	/	1 alla fine
2L all C1	2	allineati	1 alla fine
2L noall C1	2	sfasati	1 alla fine
2L all C2	2	allineati	2 (eseguiti dopo ciascuna stampa)

2.2.2 Morfologia dei film di SnO₂ stampati su substrati flessibili e caratterizzazioni J-V delle celle

Le microscopie ottiche dei film di SnO₂ stampati su ITO/PET a singolo e a doppio strato secondo le condizioni riportate in Tabella 2 mostrano superfici continue (Figura 12). In tutti i campioni si possono osservare i bordi delle linee di stampa generati dalla condizione intrinseca alla tecnologia IJP: le superfici sono ottenute da linee stampate sovrapposte, ciascuna originata dalla sovrapposizione di singole gocce contigue. Avendo ottimizzato il processo di stampa con l'impiego simultaneo di più ugelli (14-15 ugelli per tutte le stampe eseguite), le gocce contigue, incidendo sul substrato, coalescono e il processo di asciugatura che segue comporta una diffusione del soluto dal centro della linea verso i bordi, dove si ha un maggiore accumulo di materiale e un ispessimento del film. La temperatura di ebollizione e la tensione superficiale dello specifico inchiostro a base di SnO₂ utilizzato regolano l'intera evaporazione dell'inchiostro inducendo un'asciugatura completa di ciascuna linea stampata prima che su di essa vada a sovrapporsi la successiva linea e senza che quest'ultima, almeno su scala macroscopica, dissolva parzialmente la precedente.

Nel campione a singolo strato (1L) è possibile osservare una variazione di spessore in corrispondenza dei bordi delle linee di stampa. Questo effetto è più evidente nel film realizzato con due strati allineati (2L all C1). Per avere un film con lo spessore del 2L ma in cui i bordi di linea di stampa fossero meno marcati è stato realizzato il film a due strati sfalsati (2L noall C1). Questa condizione operativa ha permesso di ottenere una maggiore uniformità nella zona centrale dell'intera superficie stampata, in corrispondenza della quale successivamente è stato fabbricato il dispositivo.

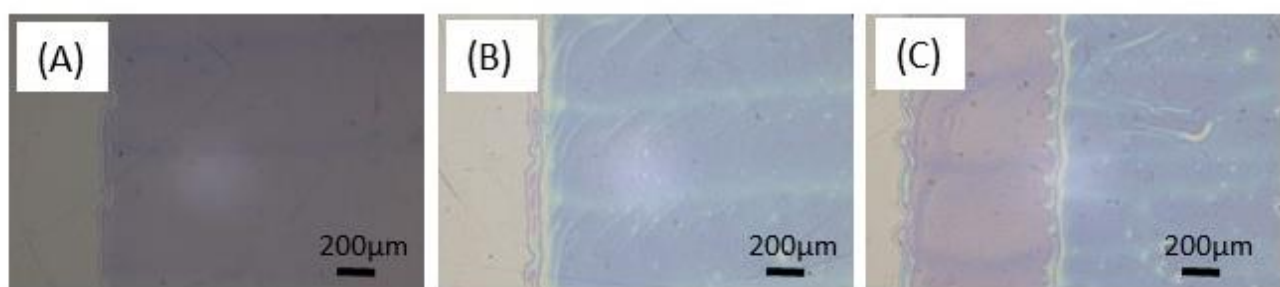


Figura 12. Microscopie ottiche di film di SnO₂ stampati su ITO/PET: (A) film a singolo strato (1L); film con due strati stampati (B) allineati (2L all C1) e (C) sfalsati (2L noall C1).

La morfologia dei film di SnO₂ stampati su ITO/PET è stata ulteriormente investigata mediante microscopia SEM (Figura 13). L'analisi mostra la natura particellare del film con strutture di dimensioni medie circa 20 nm. La morfologia di superficie appare uniforme, senza discontinuità né presenza di macroaggregati, idonea ad un suo impiego come strato trasportatore di elettroni (ETL) in celle solari. Al fine di investigare l'effetto della morfologia del film di SnO₂ stampato sulla crescita dello strato attivo a triplo catione

$\text{Cs}_{0.05}\text{FA}_{0.8}\text{MA}_{0.15}\text{PbI}_{2.5}\text{Br}_{0.5}$ che, nell'architettura di celle a perovskite, viene depositato su di esso, è stata analizzata anche la morfologia del film a base di perovskite. L'immagine SEM (Figura 13B) del film a base di perovskite depositato per spin-coating su SnO_2 stampato su ITO/PET ha una morfologia a grani (dimensioni media 400 nm), continua e compatta, simile a quella dello stesso film depositato sulla struttura convenzionale SnO_2 spinnato su ITO/vetro.

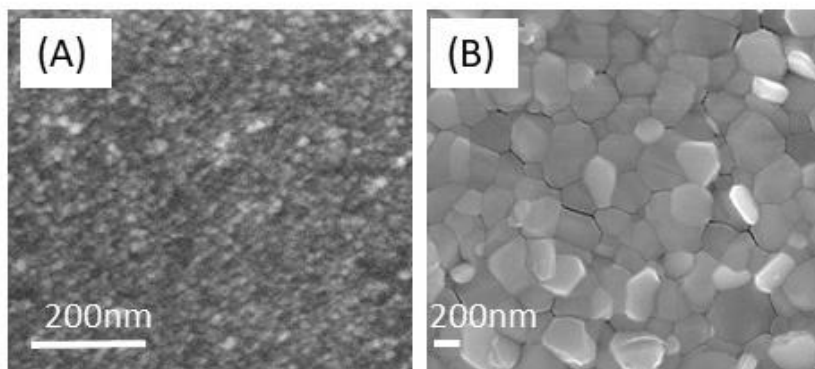


Figura 13. Immagini SEM di un film di SnO_2 stampato su ITO/PET (A) e di un film di perovskite depositato per spin-coating su di esso (B).

Su PET/ITO/ SnO_2 (stampato)/perovskite (spinnato) sono stati depositati in sequenza gli strati di Spiro-OMeTAD e Au completando la fabbricazione delle celle fotovoltaiche. Sono state realizzate serie di dispositivi su substrato flessibile che si differenziano per le condizioni di stampa e curing termico del film di SnO_2 secondo quanto schematizzato in Tabella 2 e in cui tutti gli altri strati sono stati depositati con tecniche da soluzione convenzionali. In figura 14A sono mostrate le caratteristiche I-V sotto illuminazione (100 mW/cm^2 AM 1.5G) di celle tipiche per ciascuna delle tipologie investigate, scelte tra quelle con le migliori prestazioni. Le risposte elettriche delle varie tipologie hanno andamenti molto simili e i valori dei parametri FV registrati sono confrontabili, caratterizzati da correnti di corto-circuito dell'ordine di 24 mA/cm^2 , tensioni di circuito aperto di circa 800 mV, efficienze dell'ordine di 12% fino a valori massimi di 14.8% e valori di FF di 55-60%. I valori dei parametri FV indicano un comportamento generale di tutte le celle stampate su ITO/PET che risultano avere prestazioni confrontabili con quelle delle celle di riferimento con SnO_2 spinnato per quanto riguarda, in particolare, le correnti di corto-circuito ma che soffrono di una scarsa qualità elettronica attribuibile ad una morfologia non del tutto omogenea propria dello strato stampato che si riflette sui bassi valori di FF.

D'altra parte, sebbene le differenti condizioni di preparazione del film di SnO_2 stampato investigate non permettano di identificare un processo che migliori in maniera significativa la qualità elettronica del dispositivo finale, tuttavia sicuramente si distinguono in termini di resa di processo. In Figura 14B è riportata la distribuzione delle prestazioni in termini di valori di PCE stimati per le serie di dispositivi realizzati con SnO_2 stampato. Dall'analisi dell'istogramma appare evidente che le serie a singolo strato (1L) e a doppio strato allineato e trattato termicamente alla fine della stampa (2L all C1) hanno la resa peggiore con il maggior numero di dispositivi non funzionanti, per i primi attribuibile allo spessore troppo sottile e probabilmente anche non del tutto continuo dello strato di SnO_2 , diversamente dai secondi per i quali è stata evidenziata una disuniformità generata dall'accumulo marcato a bordo delle linee stampate del film di ETL. D'altra parte, con riferimento alla serie 2L all C2, appare chiaro che l'applicazione del doppio curing eseguito alla fine della stampa di ciascuno strato del 2L allineati aumenta in modo sostanziale la percentuale di celle funzionanti, condizione confrontabile con quanto registrato per la serie 2L noall C1 per la quale tutte le celle sono funzionanti e con una percentuale di celle funzionanti tanto maggiore per valori più alti di PCE.

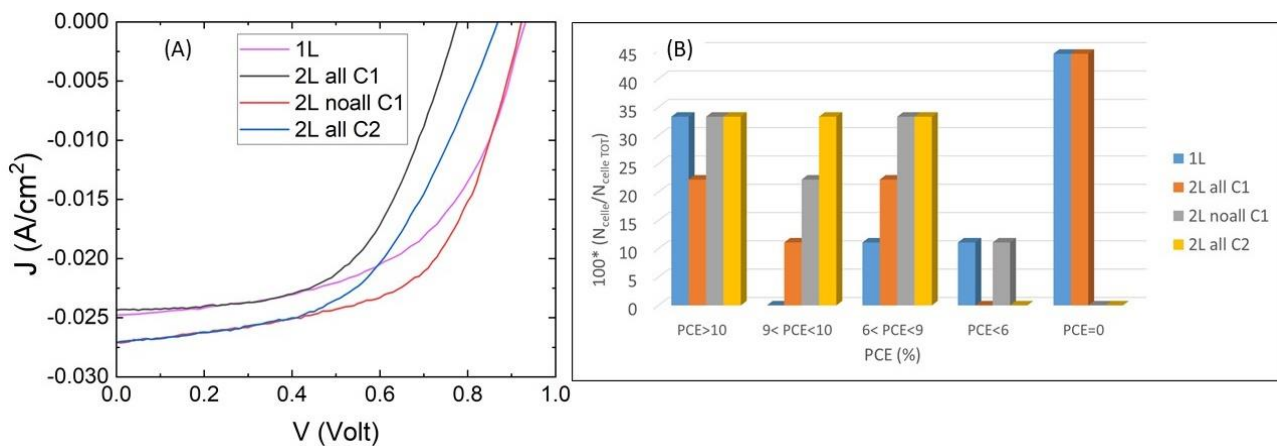


Figura 14. (A) Curve J-V misurate sotto illuminazione a 100 mW/cm² AM 1.5G di celle flessibili a base di perovskite che si differenziano per le condizioni di preparazione del film stampato di SnO₂ (v. Tabella 2). (B) Resa in termini di PCE per le differenti serie di dispositivi realizzati.

2.3 Film di perovskiti da evaporazione termica

In questa sezione sono riportate le attività relative alla fabbricazione di film di perovskiti mediante evaporazione termica.

2.3.1 Installazione del sistema di deposizione a multisorgente

Riguardo alla fabbricazione di perovskiti da processi fisici, nell'annualità precedente erano state espletate le procedure amministrative per la fornitura di un sistema di deposizione mediante evaporazione termica ed era stato stipulato il contratto di appalto con la Kenosistec, vincitrice della gara. Da contratto era prevista la consegna della fornitura entro otto mesi dalla data del verbale di inizio delle attività, firmato in gennaio 2021. Ci sono però stati dei ritardi per la difficoltà di approvvigionamento della componentistica elettronica da fornitori esteri a causa della pandemia COVID-19, e pertanto sono stati accordati due mesi di proroga. I termini di consegna sono quindi slittati a novembre 2021. Intanto si è proceduto alla predisposizione del laboratorio. È stato necessario effettuare una serie di lavori, tra cui lo spostamento di impianti preesistenti, in alcuni casi con ricollocamento in ambiente differente, la rimozione di alcune pareti divisorie della camera bianca, la sostituzione del pavimento sopraelevato modulare e realizzazione/adattamento di linee di gas di servizio (azoto).

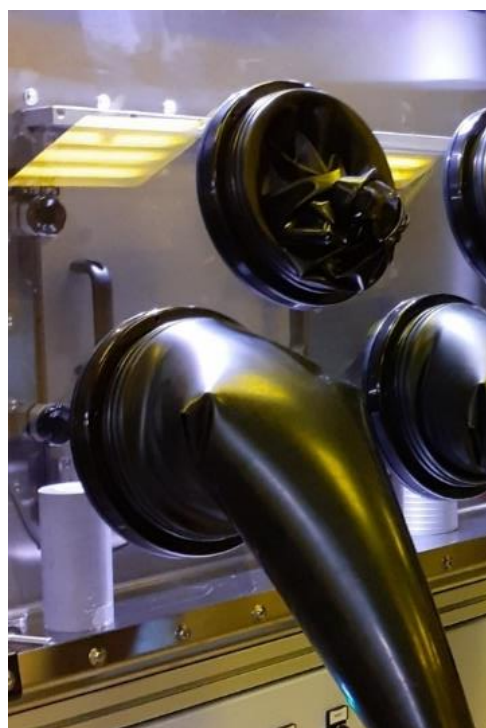
Entro i nuovi termini accordati, è stato effettuato un primo collaudo del sistema di deposizione presso la ditta a Binasco (Mi), con la verifica della componentistica installata e delle sue funzionalità utilizzando il programma di gestione e controllo sviluppato dall'impresa. In questa fase sono state anche illustrate le procedure di manutenzione e di pulizia degli schermi inseriti all'interno della camera di deposizione (schermatura completa della zona di deposizione, raffreddata ad acqua, allo scopo di mitigare al meglio i forti problemi di contaminazione da evaporazione di materiali altamente volatili). Superato il primo test di accettazione, il sistema è stato spedito. È stata quindi effettuata l'installazione del sistema presso i laboratori del CR ENEA di Portici con collegamento alle glove box già esistenti e alle utenze (figure 15-18). In particolare in figura 17 è visibile l'interno della camera di deposizione: nella foto di sinistra, in alto è riconoscibile la struttura portacampioni rotante; nella foto a destra, sono invece visibili le bocche di due delle quattro sorgenti con relativi shutter. La distanza sorgenti-substrato è fissata a 28 cm nell'attuale configurazione in camera, con possibilità di incremento fino a 38 cm ed eventualmente anche di riduzione con opportuni accorgimenti.



Figura 15. Foto dell'intera linea di glove box nelle camere bianche del CR ENEA di Portici, con in primo piano l'adattatore a 5 guanti del sistema di evaporazione installato (il guanto superiore sinistro si è rivelato al momento poco utile ed è stato quindi omo).

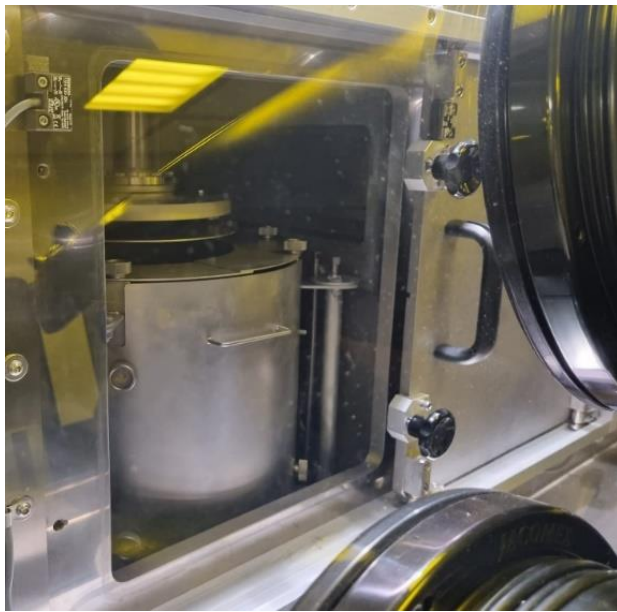


a)



b)

Figura 16. Foto dell'impianto installato (immagine a sinistra), con ingrandimento sul particolare del portello della camera di deposizione (immagine a destra) con accesso tramite i guanti dell'adattatore a glove box per caricamento dei substrati e dei materiali precursori nei crogioli.



a)

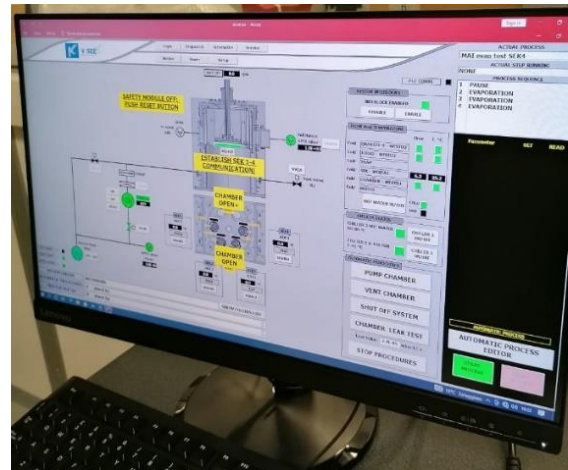


b)

Figura 17. Particolare della camera di deposizione come visibile tramite glove box a portellone di caricamento aperto con schermo interno montato (sinistra) e schermo smontato (destra).



a)



b)

Figura 18. Foto laterale dell'impianto con vista della pompa turbomolecolare e del portellone posteriore della camera di deposizione, qui aperto per dimostrazione di operazione di manutenzione (immagine a sinistra), e foto della schermata principale del software di gestione (immagine a destra).

Una volta completata l'installazione, si è proceduto alla verifica dell'impianto di purificazione dell'adattatore a glove box. Dopo un numero opportuno di cicli di flushing, si sono registrati i seguenti livelli di ossigeno e umidità: $[O_2] = 4.5 \text{ ppm}$ e $[H_2O] = 0.8 \text{ ppm}$. Per l'acqua il valore è pienamente nei limiti richiesti ($< 1 \text{ ppm}$). Monitorando nel tempo si è osservato anche 0.6 ppm . Per l'ossigeno il valore è di poco superiore, ma comunque coerente con i valori registrati per le altre glovebox e quindi può essere considerato accettabile.

Riguardo al sistema di pompaggio, era stato richiesto il raggiungimento a partire da pressione atmosferica di valori inferiori a $2 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ in circa 30 minuti e un vuoto base di almeno $5 \times 10^{-7} \text{ Torr}$. Riguardo al primo punto si è registrato un tempo massimo di soli 4 minuti, mentre la pressione base rilevata è circa $5 \times 10^{-8} \text{ mbar}$ ($3.75 \times 10^{-8} \text{ Torr}$). Entrambi i requisiti minimi sono risultati quindi pienamente rispettati.

Sono stati poi avviati i vari test sui film per il collaudo definitivo dell'impianto e i primi studi per la definizione dei parametri di processo considerando in prospettiva due possibili metodologie di fabbricazione del materiale: la coevaporazione delle componenti organiche e inorganiche e una modalità

ibrida sequenziale in 2 step in cui si evapora il solo precursore inorganico per poi procedere all'applicazione per dipping o per spin-coating della soluzione con la componente organica, più difficile da controllare con tecnica di evaporazione fisica. Diversamente dalla tecnica interamente da soluzione, questi due approcci sono entrambi adatti all'applicazione in celle tandem con wafer di silicio testurizzato, in quanto consentono una crescita conforme della perovskite sulle piramidi random di dimensioni micrometriche che caratterizzano la superficie della cella bottom in silicio. Se da una parte, nell'approccio ibrido, è necessario adattare la struttura dello strato evaporato in cui deve infiltrarsi la soluzione del secondo step di processo, la codeposizione è comunque in linea di principio più complessa in quanto richiede opportuno monitoraggio dei rate di sublimazione dei materiali individuali di partenza per cercare di controllare la stechiometria del materiale in crescita. Questa metodologia richiede quindi in ogni caso di lavorare prima separatamente con le varie sorgenti coinvolte.

2.3.2 Prove preliminari di deposizione

In una prima fase il materiale che si cercherà di mettere a punto è il MAPI (ioduro di piombo metilammonio), utilizzando la sola sorgente dedicata a PbI_2 (metodo ibrido) o due sorgenti in codeposizione, una dedicata a PbI_2 e l'altra a MAI a partire da precursori commerciali, con studi preliminari in cui le due sorgenti operano comunque singolarmente. Relativamente alla sorgente organica MAI, le strategie da adottare per l'evaporazione sono differenti da quelle più classiche, trattandosi di un precursore altamente volatile. Diversamente dal PbI_2 che evapora in maniera classica di tipo direzionale, il MAI tende a diffondere globalmente nella camera di deposizione (figura 19). Come discusso in letteratura [76], in questi casi risulta utile cercare di mantenere una determinata pressione in camera durante l'evaporazione, laddove questa pressione è essenzialmente dovuta proprio alla nube di MAI evaporata. Considerando che il pompaggio del sistema risulta molto efficiente, con pressione di base di circa 5×10^{-8} mbar, è stata chiesta alla Kenosistec una modifica al software per poter effettuare deposizioni in condizioni di velocità di pompaggio ridotta per la pompa turbomolecolare e avere quindi la possibilità di testare differenti pressioni di vapore di MAI in camera.

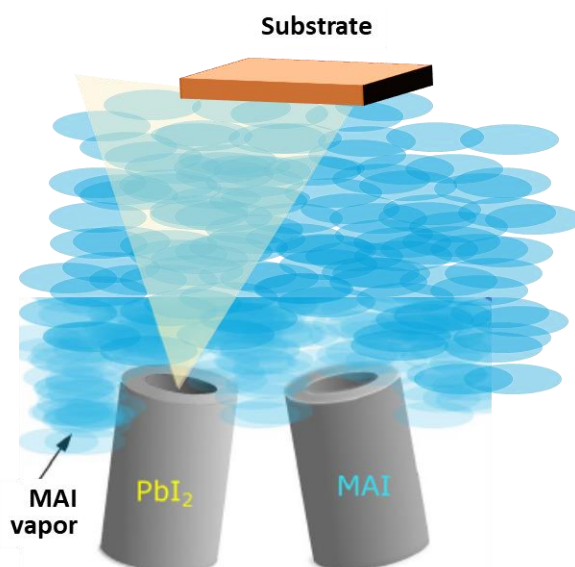


Figura 19. Illustrazione schematica della coevaporazione da MAI e PbI_2 (riadattamento da ref. 76).

Per quanto riguarda la componente inorganica (PbI_2), sono state realizzate diverse deposizioni. Nei vari test è stata mantenuta per il substrato una velocità di rotazione di 10 rpm. Sulla base delle temperature di sorgente riportate in letteratura [77-79], le deposizioni sono state effettuate a partire dalla temperatura minima di 260°C e considerando poi valori crescenti. A sinistra in figura 20 sono mostrate le foto di due film di PbI_2 depositati su vetro. I film sono stati caratterizzati con misure di trasmittanza/riflettanza UV-Vis con spettrofotometro e gli spessori sono stati misurati con profilometro o mediante ellissometria.

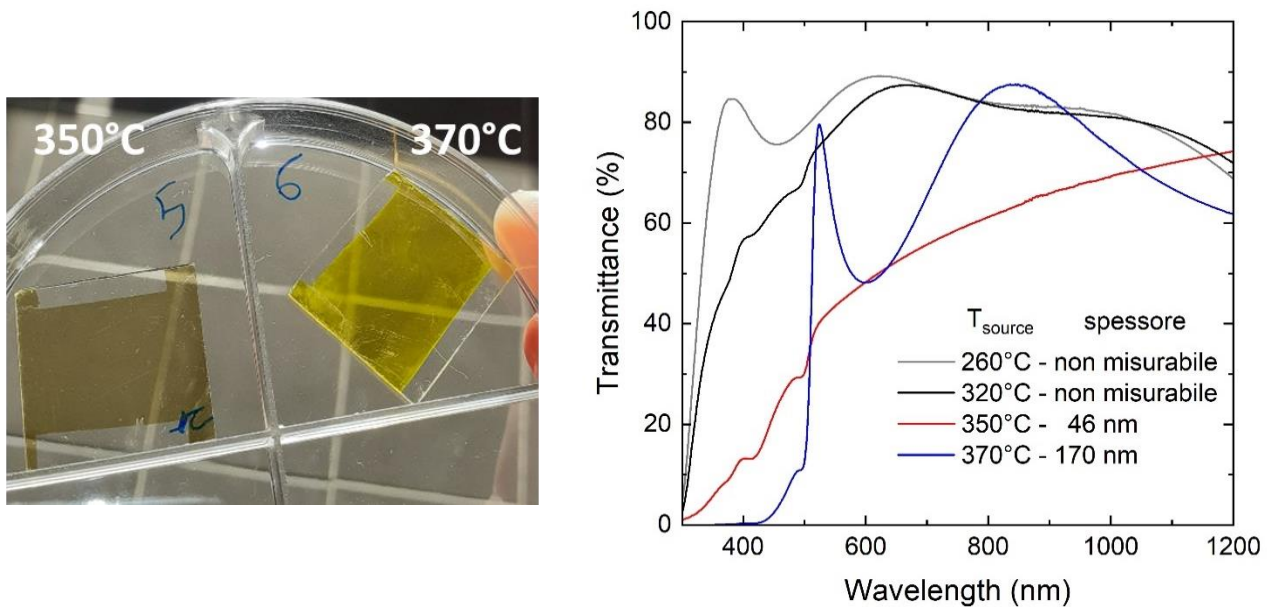


Figura 20. Foto di campioni evaporati di PbI₂ (sinistra) ed evoluzione della trasmittanza di film depositati a valori crescenti di temperatura della sorgente (destra).

Nei test effettuati si è osservato che per ottenere rate di crescita ragionevoli la temperatura deve essere notevolmente incrementata, oltre i 350 °C.

I film in figura 20 sono stati fabbricati con temperatura della sorgente di 350 °C e 370 °C, entrambi con tempi di deposizione di 2 ore, risultando in spessori rispettivamente di ~43 nm e ~150 nm. Il colore giallo intenso del film più spesso, ottenuto a 370°C, è caratteristico di film di PbI₂. A destra in figura 20 è riportata l'evoluzione della trasmittanza di una serie di film ottenuti a temperatura crescente della sorgente. Alle temperature più basse è osservata in pratica la trasmittanza del solo substrato. Aumentando la temperatura della sorgente comincia ad essere rilevato del materiale depositato. Il campione ottenuto con sorgente a 370°C mostra un netto salto di trasmittanza intorno a 500 nm, compatibile con la gap del materiale PbI₂ (2.3 -2.6 eV). In figura 21 è poi graficato l'andamento del rate di crescita al variare della temperatura della sorgente. Nel range esplorato, si è raggiunto un valore massimo di poco inferiore a 0.5 Å/s.

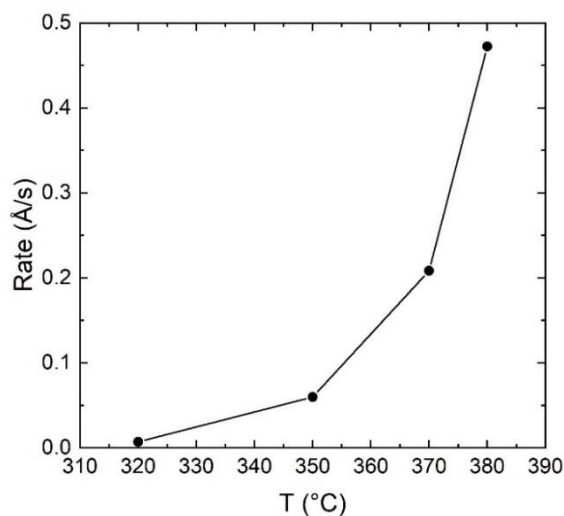


Figura 21. Andamento del rate di deposizione con la temperatura della sorgente.

Sono state effettuate prove di deposizione anche su larga area, per verificare i requisiti di uniformità di deposizione, utilizzando substrati di vetro da 10 x 10 cm². Si è scelta la temperatura di sorgente di 380°C, con rate più elevato, fissando un tempo di deposizione di 40 minuti. Lo spessore è stato valutato per via ottica con misure ellissometriche. In tabella 3 sono riportati i valori ottenuti nei punti di misura selezionati (5 punti, di cui uno al centro).

Tabella 3. Spessori valutati mediante ellissometria in diversi punti di un film di PbI₂ depositato su substrato di vetro da 10 cm x 10 cm.

zona	Spessore layer (nm)	Rugosità superficiale (nm)	Spessore totale (nm)
a	114.7	5.5	120.2
b	113.0	6.8	119.8
c	112.4	7.3	119.7
d	111.7	6.8	118.5
centro	115.8	7.0	122.8

Lo spessore totale, che include anche un layer ultrasottile di rugosità superficiale, va da 118.5 nm (*t_{min}*) a 122.8 nm (*t_{max}*). Il grado di uniformità, valutato in base alla formula:

$$U = 100 (t_{\max} - t_{\min}) / (t_{\max} + t_{\min})$$

risulta quindi essere 1.8%, pienamente entro i limiti richiesti. L'elevata uniformità è confermata anche dagli spettri di trasmittanza nelle 5 zone (figura 22).

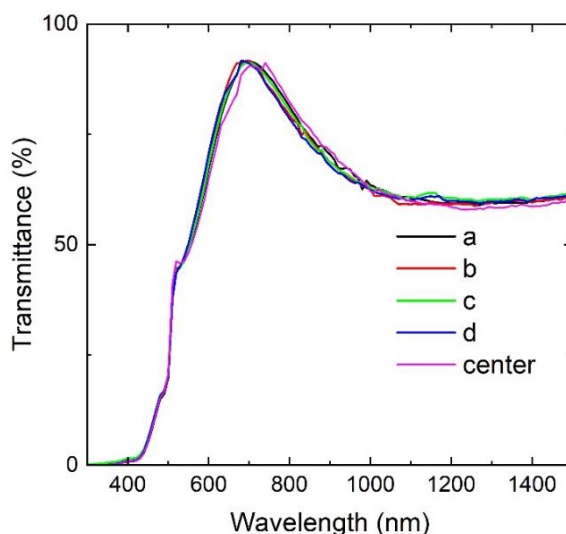


Figura 22. Trasmittanza del film di PbI₂ depositato su vetro 10 x 10 cm² valutata nelle 5 zone selezionate per testare l'uniformità di deposizione.

3 Conclusioni

Sono stati studiati gli effetti dello stoccaggio ad umidità moderata e in basso vuoto di dispositivi in perovskite planari non incapsulati (vetro/ITO/SnO₂/perovskite-triplo catione /Spiro-OMeTAD/Au) fabbricati completamente all'interno di una dry GB in atmosfera di N₂ o realizzati estraendoli dalla GB prima della deposizione dell'oro. Indipendentemente dalla procedura di fabbricazione, lo stoccaggio in aria umida per 72 h dei dispositivi determina un miglioramento delle loro prestazioni grazie ad un effetto di drogaggio dell'HTM e ad una sorta di passivazione delle interfacce. È stato riscontrato un rilevante aumento dell'efficienza di conversione che per i dispositivi realizzati completamente in GB è passata dal 13,2% al 20,8% dopo 72 h di conservazione in aria umida (RH=30%). La successiva conservazione sotto vuoto ha preservato le prestazioni fotovoltaiche di tutti i dispositivi. È stata, inoltre, osservata un'assenza del fenomeno di isteresi nelle misure JV per tutti i dispositivi dopo lo stoccaggio di 720 ore. Studi preliminari sui possibili fenomeni di ricombinazione hanno valutato che i dispositivi completati all'interno della GB mostrano una debole ricombinazione bimolecolare da banda a banda che potrebbe spiegare i valori più alti di Voc rispetto ai valori di quelli completati all'esterno della GB.

L'attività sullo sviluppo di film ETL depositati mediante tecnica inkjet ha consentito di dimostrare la fattibilità di strati di SnO₂ stampati da impiegare nella preparazione di celle fotovoltaiche a perovskite flessibili su substrato ITO/PET. Sono state investigate quattro differenti condizioni di stampa e curing termico del film di SnO₂ che sono stati testati in celle solari. Dalle misure JV sono state valutate correnti di corto-circuito simili alle celle di riferimento con SnO₂ spinnato su ITO/vetro, tuttavia, i bassi valori di FF indicano la necessità di ottimizzare ulteriormente il processo al fine di migliorare la qualità elettronica del film stampato per inkjet. Tra le diverse condizioni di preparazione del film di SnO₂ stampato è stata identificata quella che ha registrato la miglior resa di processo in termini di prestazioni dei dispositivi.

Infine è stato installato un evaporatore termico a multisorgente per la deposizione di film di perovskiti. La successiva breve fase esplorativa ha consentito di effettuare delle prime valutazioni sulle condizioni di evaporazione e sull'uniformità di deposizione su larga area. È stata ottenuta una curva di taratura del rate per il PbI₂. Inoltre sono stati fabbricati vari campioni di PbI₂ e i film ottenuti a temperature > 350°C sono candidati a prove di conversione in MAPI con approccio ibrido.

4 Riferimenti bibliografici

1. M. Liu, M. B. Johnston and H. Snaith, *Nature*, 2013, 501, 395–398.
2. H. S. Kim, I. Mora-Sero, V. Gonzalez-Pedro, F. Fabregat-santiago, E. J. Juarez-Perez, N. G. Park and J. Bisquert, *Nat. Commun.*, 2013, 4, 2242.
3. J. J. Yoo, G. Seo, M. R. Chua, T. G. Park, Y. Lu, F. Rotermund, Y. Y. Kim, C. S. Moon, N. J. Jeon, J. P. Correa-Baena, V. Bulovic, S. S. Shin, M. G. Bawendi and J. Seo, *Nature*, 2021, 590, 587–593.
4. Best Research-Cell Efficiency Chart. <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html> (accessed 25 March 2021).
5. Z. Song, A. Abate, S. C. Watthage, G. K. Liyanage, A. B. Phillips, U. Steiner, M. Graetzel and M. J. Heben, *Adv. Energy Mater.*, 2016, 6, 1600846.
6. Z. Hawash, L. K. Ono and Y. Qi, *Adv. Mater. Interfaces*, 2016, 3, 1600117.
7. M. F. M. Noh, N. A. Arzaee, I. N. N. Mumthas, N. A. Mohamed, S. N. F. M. Nasir, J. Safaei, A. R. B. M. Yusoff, M. K. Nazeeruddin and M. A. M. Teridi, *J. Mater. Chem. A*, 2020, 8, 10481–10518.
8. M. A. Haque, A. Syed, F. H. Akhtar, R. Shevate, S. Singh, K. V. Peinemann, D. Baran and T. Wu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, 11, 29821–29829.
9. I. Mesquita, L. Andrade and A. Mendes, *Sol. Energy*, 2020, 199, 474–483.

10. I. Mesquita, L. Andrade and A. Mendes, *ChemSusChem*, 2019, 12, 2186–2194.
11. E. Ugur, E. Alarousu, J. I. Khan, A. Vlk, E. Aydin, M. De Bastiani, A. H. Balawi, S. P. Gonzalez Lopez, M. Ledinský, S. De Wolf and F. Laquai, *Sol. RRL*, 2020, 4, 2000382.
12. H. A. Dewi, H. Wang, J. Li, M. Thway, R. Sridharan, R. Stangl, F. Lin, A. G. Aberle, N. Mathews, A. Bruno and S. Mhaisalkar, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, 11, 34178–34187.
13. A. Al-Ashouri, E. Köhnen, B. Li, A. Magomedov, H. Hempel, P. Caprioglio, J. A. Márquez, A. B. M. Vilches, E. Kasparavicius, J. A. Smith, N. Phung, D. Menzel, M. Grischek, L. Kegelmann, D. Skroblin, C. Gollwitzer, T. Malinauskas, M. Jošt, G. Matič, B. Rech, R. Schlatmann, M. Topič, L. Korte, A. Abate, B. Stannowski, D. Neher, M. Stolterfoht, T. Unold, V. Getautis and S. Albrecht, *Science*, 2020, 370, 1300–1309.
14. G. Nogay, F. Sahli, J. Werner, R. Monnard, M. Boccard, M. Despeisse, F.-J. Haug, Q. Jeangros, A. Ingenito and C. Ballif, *ACS Energy Lett.*, 2019, 4, 844–845.
15. E. Lamanna, F. Matteocci, E. Calabrò, L. Serenelli, E. Salza, L. Martini, F. Menchini, M. Izzì, A. Agresti, S. Pescetelli, S. Bellani, A. Easù Del Rìo Castillo, F. Bonaccorso, M. Tucci and A. Di Carlo, *Joule*, 2020, 4, 865–881.
16. Y. Zhang and N. G. Park, *J. Mater. Chem. A*, 2020, 8, 17420–17428.
17. E. López-Fraguas, B. Arredondo, C. Vega-Colado, G. del Pozo, M. Najafi, D. Martín-Martín, Y. Galagan, J. M. Sánchez-Pena, R. Vergaz and B. Romero, *Org. Electron.*, 2019, 73, 292–298.
18. J. Choi, S. Song, M. T. Hörantner, H. J. Snaith and T. Park, *ACS Nano*, 2016, 10, 6029–6036.
19. F. Giordano, A. Abate, J. P. C. Baena, M. Saliba, T. Matsui, S. H. Im, S. M. Zakeeruddin, M. K. Nazeeruddin, A. Hagfeldt and M. Graetzel, *Nat. Commun.*, 2016, 7, 10379.
20. B. Conings, L. Baeten, T. Jacobs, R. Dera, J. D’Haen, J. Manca and H. G. Boyen, *APL Mater.*, 2014, 2, 081505.
21. B. Wang, M. Zhang, X. Cui, Z. Wang, M. Rager, Y. Yang, Z. Zou, Z. L. Wang and Z. Lin, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2020, 59, 1611.
22. X. Meng, X. Cui, M. Rager, S. Zhang, Z. Wang, J. Yu, Y. W. Harn, Z. Kang, B. K. Wagner, Y. Liu, C. Yu, J. Qiu and Z. Lin, *Nano Energy*, 2018, 52, 123.
23. Q. Jiang, L. Zhang, H. Wang, X. Yang, J. Meng, H. Liu, Z. Yin, J. Wu, X. Zhang and J. You, *Nat. Energy*, 2017, 2, 16177.
24. S. Albrecht, M. Saliba, J. P. Correa Baena, F. Lang, L. Kegelmann, M. Mews, L. Steier, A. Abate, J. Rappich, L. Korte, R. Schlatmann, M. K. Nazeeruddin, A. Hagfeldt, M. Grätzel and B. Rech, *Science*, 2016, 9(1), 81–88, 10.1039/C5EE02965A.
25. E. Bobeico, A. De Maria, M. Della Noce, M. Ferrara, V. La Ferrara, L. Lancellotti, L. V. Mercaldo, G. Rametta, G. V. Sannino, A. Romano, I. Usatii, L. Martini, L. Serenelli, F. Matteocci, A. Agresti, M. Tucci, P. Delli Veneri, “Sviluppo di materiali e architetture per celle solari tandem perovskite/silicio”, Report RdS_PTR_2020_234
26. T. S. Sherkar, C. Momblona, L. Gil-Escrig, J. Ávila, M. Sessolo, H. J. Bolink and L. J. A. Koster, *ACS Energy Lett.*, 2017, 2, 1214–1222
27. C. M. Wolff, P. Caprioglio, M. Stolterfoht and D. Neher, *Adv. Mater.*, 2019, 31, 1902762.
28. K. Kobbekaduwa, S. Shrestha, P. Adhikari, E. Liu, L. Coleman, J. Zhang, Y. Shi, Y. Zhou, Y. Bekenstein, F. Yan, A. M. Rao, H. Tsai, M. C. Bead, W. Nie and J. Gao, *Nat. Commun.*, 2021, 12, 16362021
29. L. X. Shi, Z. S. Wang, Z. Huang, W. E. I. Sha, H. Wang and Z. Zhou, *AIP Adv.*, 2018, 8, 025312
30. P. Zhao, B. J. Kim and H. S. Jung, *Mater. Today Energy*, 2018, 7, 267–286

31. X. Wu, L. Zhang, Z. Xu, S. Olthof, X. Ren, Y. Liu, D. Yang, F. Gao and S. (Frank) Liu, *J. Mater. Chem. A*, 2020, 8, 8313–8322
32. A. Abate, M. Saliba, D. J. Hollm, S. D. Stranks, K. Wojciechowski, R. Avolio, G. Grancini, A. Petrozza and H. J. Snaith, *Nano Lett.*, 2014, 14, 3247–3254
33. C. M. Wolff, L. Canil, C. Rehermann, N. N. Linh, F. Zu, M. Ralaiarisoa, P. Caprioglio, L. Fiedler, M. Stolterfoht, S. Kogikoski Jr, I. Bald, N. Koch, E. L. Unger, T. Dittrich, A. Abate and D. Neher, *ACS Nano*, 2020, 14, 1445–1456
34. M. Moriya, D. Hirotani, T. Ohta, Y. Ogomi, Q. Shen, T. S. Ripolles, K. Yoshino, T. Toyoda, T. Minemoto and S. Hayase, *ChemSusChem*, 2016, 9, 2634–2639.
35. T. J. Jacobsson, J. P. Correa-Baena, E. H. Anaraki, B. Philippe, S. D. Stranks, M. E. F. Bouduban, W. Tress, K. Schenk, J. Teuscher, J. E. Moser, H. Rensmo and A. Hagfeldt, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, 138, 10331–10343.
36. F. Liu, Q. Dong, M. K. Wong, A. B. Djurišić, A. Ng, Z. Ren, Q. Shen, C. Surya, W. K. Chan, J. Wang, A. M. C. Ng, C. Liao, H. Li, K. Shih, C. Wei, H. Su and J. Dai, *Adv. Energy Mater.*, 2016, 6, 1502206.
37. Y. X. Tian, A. Merdasa, E. Unger, M. Abdellah, K. Zheng, S. McKibbin, A. Mikkelsen, T. Pullerits, A. Yartsev, V. Sundstrom and I. G. Scheblykin, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2015, 6, 4171–4177.
38. A. Ng, Z. W. Ren, Q. Shen, S. H. Cheung, H. C. Gokkaya, S. K. So, A. B. Djurisić, Y. Y. Wan, X. J. Wu and C. Surya, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, 8, 32805–32814.
39. Z. W. Ren, A. Ng, Q. Shen, H. C. Gokkaya, J. Wang, L. Yang, W. K. Yiu, G. Bai, A. B. Djurisić, W. W. F. Leung, J. H. Hao, W. K. Chan and C. Surya, *Sci. Rep.*, 2014, 4, 6752.
40. W. J. Yin, H. Chen, T. Shi, S. H. Wei and Y. Yan, *Adv. Electron. Mater.*, 2015, 1, 1500044.
41. J. Huang, S. Tan, P. D. Lund and H. Zhou, *Energy Environ. Sci.*, 2017, 10, 2284–2311.
42. Z. Song, N. Shrestha, S. C. Watthage, G. K. Liyanage, Z. S. Almutawah, R. H. Ahangharnejhad, A. B. Phillips, R. J. Ellingson and M. J. Heben, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2018, 9, 6312–6320.
43. Y. Li, X. Xu, C. Wang, C. Wang, F. Xie, J. J. Yang and Y. Gao, *J. Phys. Chem. C*, 2015, 119, 23996–24002.
44. R. Long, W. Fang and O. V. Prezhdo, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2016, 7, 3215–3222.
45. X. Wang, H. Sarvari, H. Dang, Z. Chen and V. Singh, *Optik*, 2017, 150, 111–116.
46. Y. Cho, H. Do Kim, J. Zheng, J. Bing, Y. Li, M. Zhang, M. A. Green, A. Wakamiya, S. Huang, H. Ohkita and A. W. Y. Ho-Baillie, *ACS Energy Lett.*, 2021, 6, 925–933
47. F. Matteocci, L. Cina, E. Lamanna, S. Cacovich, G. Divitini, P. A. Midgley, C. Ducati and A. Di Carlo, *Nano Energy*, 2016, 30, 162–172
48. F. Corsini and G. Griffini, *J. Phys. Energy*, 2020, 2, 031002
49. Y. Lv, H. Zhang, R. Liu, Y. Sun and W. Huang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, 12, 27277–27285
50. M. Saliba, T. Matsui, J. Y. Seo, K. Domanski, J. P. Correa-Baena, M. K. Nazeeruddin, S. M. Zakeeruddin, W. Tress, A. Abate, A. Hagfeldt and M. Grätzel, *Energy Environ. Sci.*, 2016, 9, 1989–1997
51. M. Saliba, J.-P. Correa-Baena, C. M. Wolff, M. Stolterfoht, N. Phung, S. Albrecht, D. Neher and A. Abate, *Chem. Mater.*, 2018, 30, 4193–4201.
52. E. Enz, V. La Ferrara and G. Scalia, *ACS Nano*, 2013, 7, 6627–6635.
53. Q. Wang, B. Chen, Y. Liu, Y. Deng, Y. Bai, Q. Dong and J. Huang, *Energy Environ. Sci.*, 2017, 10, 516–522

54. G. E. Eperon, S. N. Habisreutinger, T. Leijtens, B. J. Bruijnaers, J. J. van Franeker, D. W. deQuilettes, S. Pathak, R. J. Sutton, G. Grancini, D. S. Ginger, R. A. J. Janssen, A. Petrozza and H. J. Snaith, *ACS Nano*, 2015, 9, 9380–9393.
55. A. Abate, T. Leijtens, S. Pathak, J. Teuscher, R. Avolio, M. E. Errico, J. Kirkpatrick, J. M. Ball, P. Docampo, I. McPherson and H. J. Snaith, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, 15, 2572–2579
56. P. Caprioglio, M. Stolterfoht, C. M. Wolff, T. Unold, B. Rech, S. Albrecht and D. Neher, *Adv. Energy Mater.*, 2019, 9, 1901631
57. X. Guo, C. McCleese, W. Gao, M. Wang, L. Sang and C. Burda, *Mater. Renewable Sustainable Energy*, 2016, 5, 17
58. S. Moghadamzadeh, I. M. Hossain, M. Jakoby, B. A. Nejad, D. Rueda-Delgado, J. A. Schwenzer, S. Gharibzadeh, T. Abzieher, M. R. Khan, A. A. Haghghirad, I. A. Howard, B. S. Richards, U. Lemmer and U. W. Paetzold, *J. Mater. Chem. A*, 2020, 8, 670–682
59. G. A. Nemnes, C. Besleaga, A. G. Tomulescu, L. N. Leonat, V. Stancu, M. Florea, A. Manolescu and I. Pintilie, *J. Mater. Chem. C*, 2019, 7, 5267–5274
60. R. H. Bube, *J. Appl. Phys.*, 1962, 33, 1733–1737 .
61. R. A. Awni, Z. Song, C. Chen, C. Li, C. Wang, M. A. Razooqi, L. Chen, X. Wang, R. J. Ellingson, J. V. Li and Y. Yan, *Joule*, 2020, 4, 644–657
62. W. Tress, M. Yavari, K. Domanski, P. Yadav, B. Niesen, J. P. Correa Baena, A. Hagfeldt and M. Graetzel, *Energy Environ. Sci.*, 2018, 11, 151–165
63. P. Calado, D. Burkitt, J. Yao, J. Troughton, T. M. Watson, M. J. Carnie, A. M. Telford, B. C. O'Regan, J. Nelson and P. R. F. Barnes, *Phys. Rev. Appl.*, 2019, 11, 044005
64. J. P. Correa-Baena, S. H. Turren-Cruz, W. Tress, A. Hagfeldt, C. Aranda, L. Shooshtari, J. Bisquert and A. Guerrero, *ACS Energy Lett.*, 2017, 2, 681–688
65. O. J. Sandberg, A. Sundqvist, M. Nyman and R. Österbacka, *Phys. Rev. Appl.*, 2016, 5, 044005
66. L. J. A. Koster, V. D. Mihailetschi, H. Xie and P. W. M. Blom, *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 87, 203502
67. A. Mahapatra, N. Parikh, P. Kumar, M. Kumar, D. Prochowicz, A. Kalam, M. M. Tavakoli and P. Yadav, *Molecules*, 2020, 25, 2299
68. L. J. Koster, V. D. Mihailetschi, H. Xie and P. W. Blom, *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 87, 203502
69. Q. Jiang, L. Zhang, H. Wang, X. Yang, J. Meng, H. Liu, Z. Yin, J. Wu, X. Zhang and J. You, *Nat. Energy*, 2017, 2, 16177
70. C. Xiao, F. Zhang, Z. Li, S. P. Harvey, X. Chen, K. Wang, C.-S. Jiang, K. Zhu and M. Al-Jassim, *Matter*, 2020, 2, 261–272
71. Z. Yao, Z. Xu, W. Zhao, J. Zhang, H. Bian, Y. Fang, Y. Yang and S. (Frank) Liu, *Adv. Energy Mater.*, 2021, 11, 2100403 .
72. Z. Li, C. Xiao, Y. Yang, S. P. Harvey, D. Kim, J. A. Christians, M. Yang, P. Schulz, S. U. Nanayakkara, C. S. Jiang, J. M. Luther, J. J. Berry, M. C. Beard, M. M. Al-Jassim and K. Zhu, *Energy Environ. Sci.*, 2017, 10, 1234–1242
73. H. Lee, S. Gaiaschi, P. Chapon, A. Marronnier, H. Lee, J.-C. Vanel, D. Tondelier, J.-E. Boureé, Y. Bonnassieux and B. Geffroy, *ACS Energy Lett.*, 2017, 2, 943–949
74. A. Pockett and M. J. Carnie, *ACS Energy Lett.*, 2017, 2(7), 1683–1689
75. Q. Jiang, Z. Chu, P. Wang, X. Yang, H. Liu, Y. Wang, Z. Yin, J. Wu, X. Zhang and J. You, *Adv. Mater.*, 2017, 29, 1703852

76. K.L. Heinze, O. Dolynchuk, T. Burwig, J. Vaghani, R. Scheer, P. Pistor, Importance of methylammonium iodide partial pressure and evaporation onset for the growth of co-evaporated methylammonium lead iodide absorbers, *Scientific Reports* 11, 15299 (2021).
77. Li et al., Highly Efficient Thermally Co-evaporated Perovskite Solar Cells and Mini-modules, *Joule* 4, 1–19 (2020).
78. M. Roß et al., Co-Evaporated p-i-n Perovskite Solar Cells beyond 20% Efficiency: Impact of Substrate Temperature and Hole-Transport Layer, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 12, 39261–39272 (2020).
79. T. Abzieher et al, From Groundwork to Efficient Solar Cells: On the Importance of the Substrate Material in Co-Evaporated Perovskite Solar Cells, *Adv. Funct. Mater.* 2104482 (2021).