



Ricerca di Sistema elettrico

Celle a base di perovskite stampata mediante inkjet printing: studio dei parametri di processo

F. Villani, F. Loffredo, A. De Maria, V. La Ferrara, G. Rametta

CELLE A BASE DI PEROVSKITE STAMPATA MEDIANTE INKJET PRINTING: STUDIO DEI PARAMETRI DI PROCESSO

F. Villani, F. Loffredo, A. De Maria, V. La Ferrara, G. Rametta (ENEA)

Settembre 2017

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2016

Area: Generazione di energia elettrica con basse emissioni di carbonio

Progetto B.1.2: Ricerca su Tecnologie Fotovoltaiche Innovative

Obiettivo: Celle solari a base di film sottili innovativi di perovskiti e kesteriti – Subtask a.1 “Celle solari a singola giunzione a base di perovskite ibrida”

Responsabile del Progetto: Paola Delli Veneri, ENEA



Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 MATERIALI E METODI.....	7
2.1 MATERIALI.....	7
2.1.1 <i>Substrati</i>	7
2.1.2 <i>Film di ioduro di piombo</i>	7
2.1.3 <i>Inchiostri a base di ioduro di metil ammonio</i>	7
2.2 STAMPA.....	7
2.3 CARATTERIZZAZIONE DEI FILM.....	8
2.4 DISPOSITIVI CELLE A BASE DI FILM DI PEROVSKITE OTTENUTI PER STAMPA IN UMIDITÀ CONTROLLATA.....	8
3 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	10
3.1 CARATTERIZZAZIONE DI FILM DI PEROVSKITE OTTENUTI PER STAMPA IN UMIDITÀ CONTROLLATA.....	10
3.2 CARATTERIZZAZIONE I-V DI CELLE A BASE DI FILM DI PEROVSKITE OTTENUTI PER STAMPA IN UMIDITÀ CONTROLLATA.....	16
4 CONCLUSIONI.....	18
5 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	19

Sommario

Obiettivo della presente attività è stato lo sviluppo di dispositivi fotovoltaici a base di film di perovskite prodotti per stampa *inkjet* in umidità controllata. Sulla base di studi preliminari sviluppati nell'annualità precedente, è stata ulteriormente approfondita la possibilità di effettuare una sintesi in due fasi (*dual step*) del film di perovskite mediante processi ibridi (*spin-coating*/stampa) consistenti nella stampa in umidità controllata (RH circa 30%) di una soluzione contenente ioduro di metil ammonio su un film di ioduro di piombo, precedentemente depositato per *spin-coating*. Diverse tipologie di film di perovskite sono stati ottenuti variando sia il numero di ugelli simultaneamente impiegati nella stampa che il processo di lavaggio post-stampa. Ciò al fine di valutare l'effetto di questi due fattori sulla morfologia, struttura e sulle proprietà ottiche dei film e correlare questi aspetti con le prestazioni delle corrispondenti celle.

Le analisi condotte sui film hanno confermato la possibilità di ottenere una conversione quasi totale dei reagenti in perovskite suggerendo un grado di conversione più alto nel caso dei film stampati con minor numero di ugelli rispetto a quelli ottenuti con più ugelli. Le prove hanno soprattutto messo in risalto l'importanza di introdurre un processo di lavaggio del film fotoattivo stampato nonché le criticità legate allo specifico tipo di lavaggio eseguito prima del trattamento termico post-stampa. Le migliori celle solari sono state, infatti, ottenute con i film lavati in successione con isopropanolo e pentano in cui si è evidenziata la minor percentuale di PbI_2 e l'assenza di fasi di perovskite a basso ordine dimensionale.

1 Introduzione

Negli ultimi anni le perovskiti miste organiche-inorganiche hanno focalizzato un grande interesse da parte della comunità scientifica in ambito optoelettronico. Sono infatti le proprietà optoelettroniche di questi materiali, combinate con i lunghi tempi di vita dei portatori di carica, le velocità di ricombinazione molto basse, l'alto coefficiente di assorbimento, la capacità di controllare variazioni della *bandgap* per via stechiometrica nonché la possibilità di essere depositati mediante tecniche processabili da soluzione a basso costo, a renderli particolarmente promettenti [1-8]

Grazie a queste caratteristiche proprie ed univoche, le perovskiti sono state impiegate come materiali fotoattivi in dispositivi emettitori di luce raggiungendo prestazioni eccellenti [9-12]. Tuttavia il maggior interesse tecnologico in ricerca e sviluppo è stato concentrato sull'impiego di questi materiali in applicazioni fotovoltaiche. Nel 2016 questo settore tecnologico pilota ha registrato efficienze di conversione (PCE, *power conversion efficiencies*) di celle solari a base di perovskiti superiori al 22%, raggiungendo lo stato dell'arte delle celle solari a film sottile [13] e superandone l'interesse da parte del settore industriale in quanto le perovskiti, essendo materiali processabili a basse temperature, permettono un'estensione della fabbricazione di dispositivi anche su substrati flessibili [14,15]. Quest'ultima peculiarità ben si combina con la loro processabilità da soluzione che ulteriormente indirizza verso la produzione a basso costo e scalabile grazie a tecnologie quali *spray-coating* o *slot-die-coating* [16-20]. Diversamente, per la fabbricazione di dispositivi di piccola area e sistemi integrati, le tecnologie più idonee sono quelle di stampa digitale come l'*inkjet printing* (IJP). Esempi recenti ma comunque limitati riguardano l'impiego della tecnologia IJP a celle a base di perovskiti, maggiormente legati al metodo sequenziale a doppio *step* e, in misura ulteriormente ridotta, a processi a singolo *step* [21-24]. Questa tecnica di stampa permette di depositare senza contatto così da non indurre stress meccanico tra la stampante e il substrato; inoltre permette il controllo diretto e selettivo della deposizione del materiale su differenti substrati (flessibili e rigidi) riducendo passi di processo e materiali di scarto. Nonostante i numerosi vantaggi della tecnologia IJP ancora molto studio è necessario per la definizione ed ottimizzazione dei parametri di processo, cruciali per la formazione di un'adeguata morfologia e composizione strutturale del film stampato. In particolare, per la realizzazione di strati stampati di perovskite la sfida maggiore è legata alla fase di cristallizzazione del materiale, sensibile sia all'ambiente e sia alle condizioni di processo [15].

L'attività di ricerca di seguito descritta è il prosieguo di quella svolta nella precedente annualità in cui erano state studiate due differenti strategie basate rispettivamente su processi a singolo *step* (stampa diretta di inchiostri di perovskite) o a doppio *step* (film di perovskite ottenuti per reazione in situ di un inchiostro di ioduro di metil ammonio (MAI) stampato su un film di PbI_2). Entrambe le tipologie risentivano di un problema di base legato al mancato controllo dell'umidità in fase di fabbricazione che costituisce un fattore limitante per le prestazioni delle celle.

Proseguendo su questa linea tematica, l'attività di ricerca presente ha riguardato, in una prima fase, lo sviluppo di processi in umidità controllata e, a tal scopo, i laboratori coinvolti si sono attrezzati con apparecchiature in grado di ridurre la percentuale di umidità; successivamente sono stati sviluppati e analizzati nuovi protocolli di processo. L'intero studio è stato focalizzato sul processo di sintesi di perovskite a doppio *step*, in quanto più vantaggioso rispetto a quella a singolo *step* essendo più sostenibile (impiega solventi non tossici) e meno invasivo per le teste di stampa perché si riducono i problemi di otturazione.

Nel dettaglio, nella presente ricerca è stato analizzato l'effetto di alcuni parametri di processo (umidità, numero di ugelli impiegati nella stampa, processo di lavaggio post-stampa) sulla morfologia dei film di perovskite prodotti e sulle prestazioni delle celle aventi struttura vetro/FTO/c-TiO₂/m-TiO₂/perovskite/HTM/Au. I substrati vetro/FTO/c-TiO₂/m-TiO₂, analogamente a quanto rendicontato in precedenza, sono stati lavati e ricoperti mediante *spin-coating* con un film di PbI_2 , su cui è stata stampata una soluzione di MAI in isopropanolo (IPA) in concentrazione (30mg/mL) maggiore rispetto a quella impiegata precedentemente per cercare di indurre una maggiore continuità dello strato funzionale.

Al fine di ridurre il grado di umidità durante il processo di sintesi effettuato in situ sono stati adottati i seguenti accorgimenti sperimentali: il film di PbI_2 è stato prodotto in condizioni di bassa umidità controllata (mediante uso di flowbox o glovebox, quest'ultima di nuova acquisizione) mentre il processo di stampa è stato effettuato in una camera deumidificatrice (anche questa di nuova acquisizione) impostando un'umidità relativa di circa 30%.

2 Materiali e Metodi

2.1 Materiali

2.1.1 Substrati

I substrati impiegati sono stati prodotti presso il C.H.O.S.E. dell' Università di Roma "Tor Vergata" secondo una struttura vetro/FTO/ $c\text{-TiO}_2$ / $m\text{-TiO}_2$ (Figura 1). Nel dettaglio i substrati sono costituiti da vetro ricoperto da uno strato FTO (*Fluorine tin oxide*) che funge da elettrodo su cui è depositato in successione un film compatto di TiO_2 ($c\text{-TiO}_2$, 40nm ottenuto per *spray pyrolysis*) avente funzione di *blocking layer* e uno strato trasportatore di elettroni di TiO_2 mesoporoso ($m\text{-TiO}_2$, 150nm ottenuto per *spin-coating*). La geometria del substrato è tale da realizzare quattro celle, ciascuna di area 0.1cm^2 .

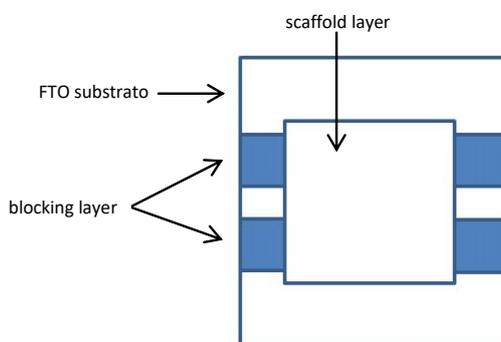


Figura 1: Schema del substrato utilizzato per la preparazione di perovskite mediante stampa: strato *blocking* ($c\text{-TiO}_2$) su vetro/FTO, ricoperto da uno strato *scaffold* ($m\text{-TiO}_2$). La geometria del substrato è tale da realizzare quattro celle ciascuna di area 0.1cm^2 .

2.1.2 Film di ioduro di piombo

Tutti i substrati di Figura 1 sono stati sottoposti ad un opportuno processo di pulizia con isopropanolo, asciugati in flusso di azoto ed essiccati su piastra per 10min a 70°C . La deposizione dei film di PbI_2 sui substrati puliti è stata eseguita mediante *spin-coating* (1000rpm per 40s) partendo da una soluzione in dimetilformamide in concentrazione 1M. Il PbI_2 è stato successivamente sottoposto a trattamento termico per 15 min a 70°C .

2.1.3 Inchiostri a base di ioduro di metil ammonio

Un inchiostro a base di ioduro di metil ammonio (Aldrich) è stato ottenuto sciogliendo il sale organico in isopropanolo in concentrazione 30mg/mL.

2.2 Stampa

La stampa è stata effettuata con la stampante DMP2831 della FUJIFILM-USA utilizzando più ugelli simultaneamente, 3 o 6 ugelli (volume nominale della singola goccia pari a 10pL). La condizione ottimale di stampa è risultata essere quella corrispondente ad una distanza tra gocce contigue pari a $25\mu\text{m}$,

mantenendo il piano di stampa a temperatura ambiente e applicando una temperatura della testa di stampa pari a 30°C. Sono state realizzate per ciascun substrato due strisce di dimensioni 6x25mm (Figura 2) sovrapposte alle strisce dello strato di $c\text{-TiO}_2$.

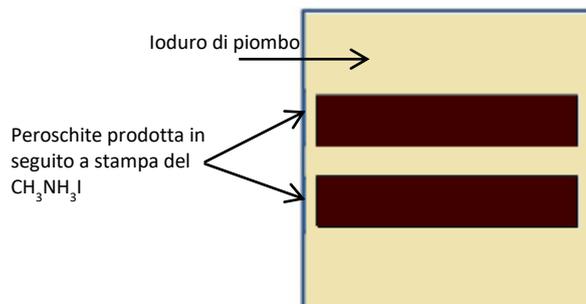


Figura 2. Schema delle strisce di perovskite ottenute stampando lo ioduro di metil ammonio sul film di ioduro di piombo.

Immediatamente dopo la stampa, alcuni film sono stati sottoposti ad un lavaggio per dipping in differenti solventi.

Tutti i campioni sono stati successivamente posti su piastra termica a 90°C per 45min coperti da una capsula di petri capovolta per creare un ambiente saturo.

2.3 Caratterizzazione dei film

La morfologia dei film stampati è stata investigata mediante microscopia ottica (Polyvar MET Reichert-Jung), microscopia a scansione elettronica (SEM) (LEO 1530) e microscopia a forza atomica (AFM) (VeecoDimension Digital Instruments Nanoscope IV) in modalità tapping.

La misura dello spessore dei film è stata effettuata mediante un sistema a doppio raggio FEI Quanta 200 3D. L'apparato integra un SEM con un raggio altamente focalizzato di ioni gallio (FIB) con cui è possibile effettuare scavi.

L'analisi della struttura chimica dei film stampati è stata condotta mediante diffrazione dei raggi X (diffrattometro MPD-XPRT Philips in configurazione film sottile usando una radiazione $\text{CuK}\alpha$).

Le misure di fotoluminescenza sono state effettuate con uno spettrometro Renishaw InVia Reflex Raman eccitando il campione con una sorgente laser di lunghezza d'onda 514.5nm.

2.4 Dispositivi celle a base di film di perovskite ottenuti per stampa in umidità controllata

In Figura 3 è mostrata l'architettura delle celle a base di perovskite prodotta per stampa *inkjet* mediante reazione dello ioduro di metil ammonio su ioduro di piombo. Sul film di perovskite è stato depositato per *spin-coating* uno strato di Spiro-MeOTAD drogato avente funzione HTM. I contatti superiori di oro (100nm) sono stati depositati per evaporazione termica.

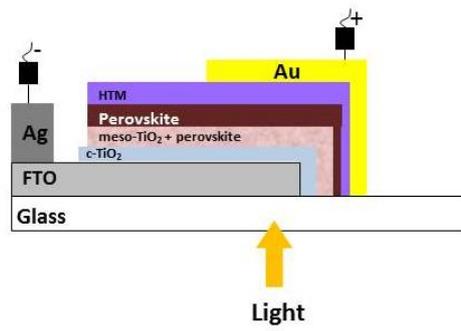


Figura 3. Schema dell'architettura utilizzata nella realizzazione della cella a base di perovskite: vetro/FTO/c-TiO₂/m-TiO₂/perovskite/HTM/oro.

Le celle sono state caratterizzate mediante misure I-V sotto illuminazione a 100mW/cm² AM 1.5G.

3 Descrizione delle attività svolte e risultati

Nel corso della attività di ricerca è stata indagata la possibilità di impiegare la tecnologia IJP per produrre film di perovskite mediante processo *dual step*. I film sono stati prodotti per reazione *in situ* dello ioduro di metil ammonio su film di PbI_2 pre-depositati su substrati vetro/FTO/c-TiO₂/m-TiO₂. Tutte le prove di stampa sono state condotte in umidità controllata (RH circa 30%) con un inchiostro costituito da una soluzione di ioduro di metil ammonio (30mg/mL in IPA). Come si evince in Tabella 1 la stampa è stata condotta con una testa multiugello variando il numero di ugelli simultaneamente impiegati (3 o 6) e successivamente tutti i campioni sono stati sottoposti ad un processo termico post-stampa per eliminare il solvente residuo e favorire l'ulteriore conversione dei reagenti precursori in perovskite. Per alcuni campioni questo processo è stato preceduto da una fase di lavaggio in sistemi solvente e/o anti-solvente (non-solvente). In letteratura [25-27], infatti, vengono riportati alcuni esempi in cui il trattamento termico segue processi di lavaggio con differenti anti-solventi, in genere basso bollenti, che hanno la funzione di favorire l'asciugatura del film e promuovere una cristallizzazione controllata della perovskite. Questo effetto è stato investigato durante l'attività di ricerca presente mediante due differenti tipi di lavaggio applicati ai film appena stampati. In un caso si è proceduto, così come da letteratura, con il singolo bagno in un anti-solvente (nel caso studiato, pentano). Nel secondo caso è stato applicato un doppio lavaggio: il lavaggio in anti-solvente (pentano) è stato preceduto da un bagno in un solvente (IPA) per eliminare eventuali residui di materiali precursori non reagiti. Oltre ai campioni così prodotti, per confronto, sono stati realizzati altri senza alcun lavaggio e sottoposti al trattamento termico immediatamente dopo la stampa.

Tabella 1. Tipologie di film di perovskite prodotti mediante stampa IJP e relative condizioni di processo.

Sigla	Spinning di PbI_2	Processo di stampa (RH circa 30%)	Processo di lavaggio condotto post-stampa e pre-trattamento termico		
			Si/No	IPA	Pentano
1	Glovebox	3 ugelli	No	No	No
2		3 ugelli	SI	SI	SI
3		6 ugelli			
4		3 ugelli	SI	No	SI
5		6 ugelli			

3.1 Caratterizzazione di film di perovskite ottenuti per stampa in umidità controllata

Tutti i film, depositati anche con parametri di stampa differenti (diverso numero di ugelli), hanno presentato una buona definizione della geometria di stampa, continuità macroscopica e una colorazione tipica dell'avvenuta conversione del PbI_2 in perovskite ad opera del MAI. A seguito del lavaggio post-stampa applicato l'aspetto cambia in maniera differente a seconda dei solventi impiegati in tale processo (Figura 4). In dettaglio, nel caso dei film sottoposti a lavaggio con solo pentano i margini definiti dalla stampa rimangono inalterati; per i campioni sottoposti al doppio lavaggio IPA+pentano i margini appaiono sbrodolati a causa dell'azione della parziale dissoluzione ad opera di IPA.



Figura 4. Fotografie di film di perovskite stampati e sottoposti a lavaggio singolo con pentano (sinistra) e doppio lavaggio IPA+pentano (destra). I film sono stati ottenuti mediante stampa (con 6 ugelli) di MAI su vetro/FTO/c-TiO₂/m-TiO₂/PbI₂.

L'analisi mediante microscopia ottica dei film stampati ha permesso di individuare una struttura di superficie molto simile per tutti i campioni ottenuti con uguale numero di ugelli (Figura 5), indipendentemente dal tipo di lavaggio post-stampa applicato, caratterizzata da un accumulo di materiale a bordo goccia tipico della stampa inkjet. Tale accumulo è più evidente nei campioni stampati con basso numero di ugelli dove l'effetto *coffee ring* è più marcato. Ciò risulta evidente dal confronto delle microscopie ottiche riportate in Figura 5, relative ai campioni ottenuti stampando il MAI sul film di PbI_2 mediante 3 ugelli (con lavaggio post-stampa IPA+pentano (a), solo pentano (b)) o 6 ugelli (con lavaggio post-stampa IPA+pentano (c), solo pentano (d)). Inoltre, indagini a più alti ingrandimenti (100x) hanno evidenziato una struttura microscopica più uniforme nel caso di IPA+pentano come si può osservare, ad esempio, dal confronto delle microscopie dei campioni prodotti con 6 ugelli e sottoposti ai due differenti lavaggi di Figura 6. Quest'ultimo aspetto è stato meglio messo in luce successivamente dalle analisi SEM e AFM.

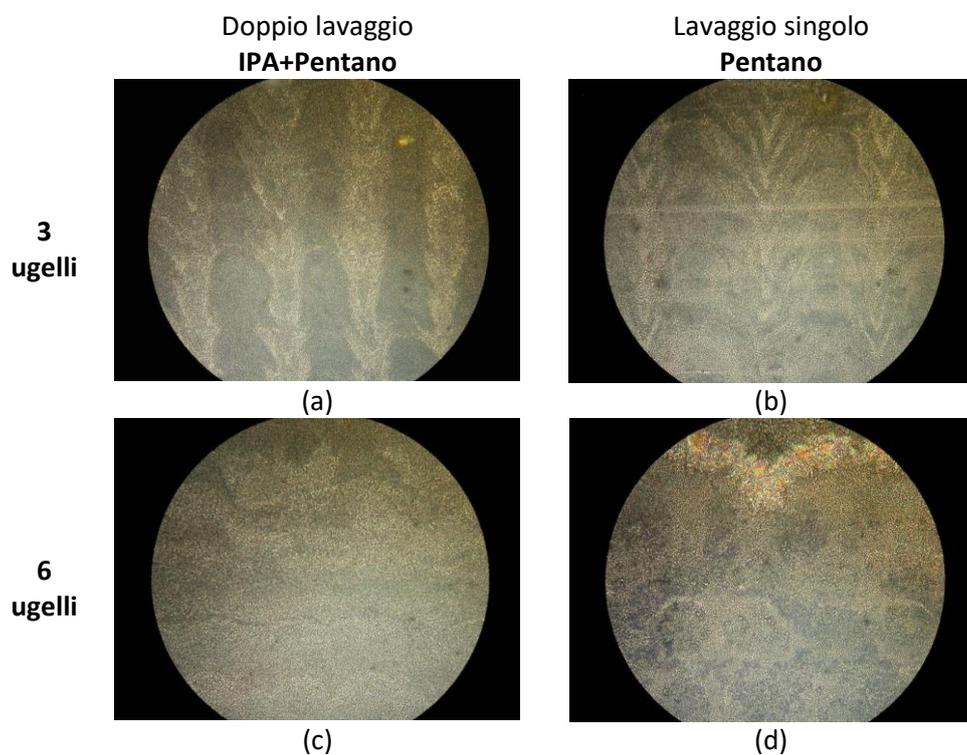


Figura 5. Microscopie ottiche (50x) di film di perovskite prodotti per stampa di MAI su film di PbI_2 utilizzando 3 ugelli (a,b) e 6 ugelli (c,d) e sottoposti a doppio lavaggio post-stampa con IPA+pentano (a,c) e lavaggio singolo con solo pentano (b,d).

In generale, per tutti i campioni la microscopia SEM mostra una morfologia particellare (

Figura 7. Immagini SEM di film di perovskite prodotte per stampa di MAI su film di PbI_2 utilizzando 3 (a,b) e 6 ugelli (c, d). I film sono stati sottoposti a doppio lavaggio post-stampa in IPA+pentano (a, c) e lavaggio singolo in pentano (b,d).

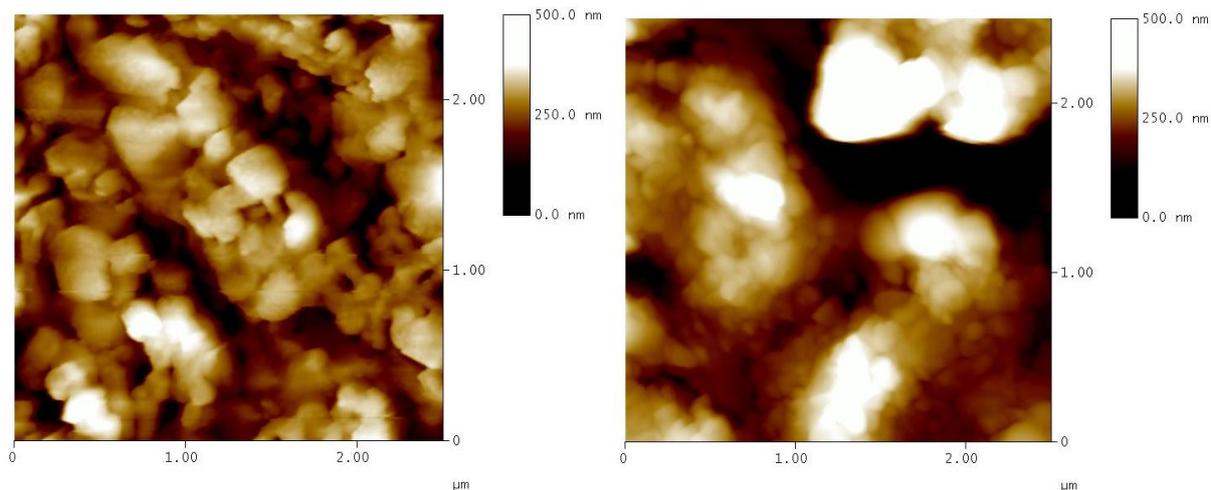


Figura 8. Immagini topografiche AFM di film di perovskite prodotti per stampa di MAI su film di PbI₂ utilizzando 6 ugelli e sottoposti a lavaggio post-stampa con IPA+pentano (sinistra) e solo pentano (destra).

). Nei film prodotti con il lavaggio IPA+pentano si osservano grani leggermente più piccoli uniformemente distribuiti lungo le superfici investigate che conferiscono un'evidente rugosità di superficie ($R_{rms} = 61\text{nm}$, valutato da analisi AFM). Nel caso di campioni sottoposti al solo lavaggio con pentano si osservano grani di dimensioni maggiori, fusi a dare una morfologia continua ($R_{rms} = 54\text{nm}$) e in cui, comunque, sono presenti locali fratture.

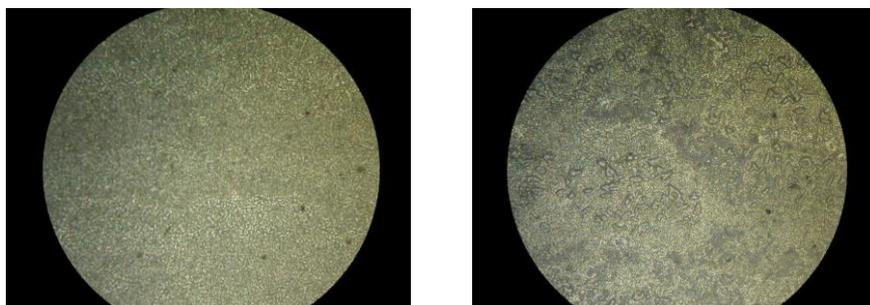


Figura 6. Microscopie ottiche (100x) di film di perovskite prodotti per stampa di MAI su film di PbI₂ utilizzando 6 ugelli e sottoposti a lavaggio post-stampa con IPA+pentano (sinistra) e solo pentano (destra).

Questo è quanto si evince anche dalle immagini topografiche AFM di Figura 8 dove vengono riportate, a titolo di esempio, le morfologie di superficie dei film prodotti con 6 ugelli e sottoposti ai due differenti lavaggi. Lungo le aree investigate ($2.5 \times 2.5 \mu\text{m}^2$) il campione sottoposto ad IPA+pentano presenta agglomerati di strutture particellari più piccole distribuiti su un unico piano in maniera compatta; il campione sottoposto a solo pentano è caratterizzato da strutture particellari di dimensioni maggiori organizzate su piani differenti tra i quali vengono a formarsi evidenti vuoti.

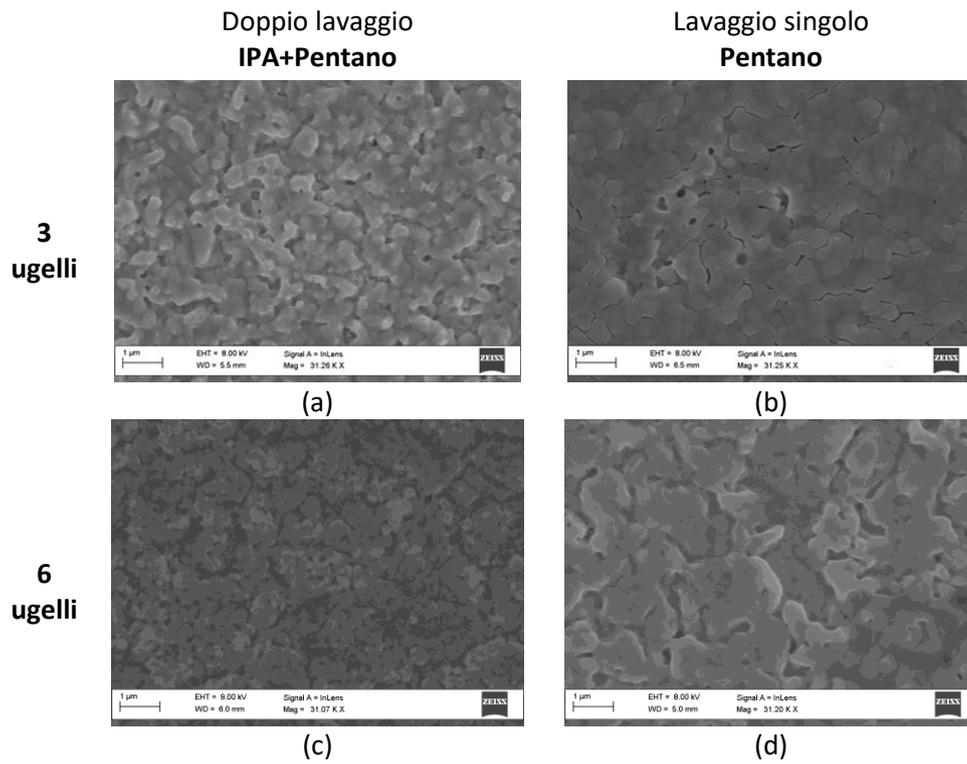


Figura 7. Immagini SEM di film di perovskite prodotte per stampa di MAI su film di PbI_2 utilizzando 3 (a,b) e 6 ugelli (c, d). I film sono stati sottoposti a doppio lavaggio post-stampa in IPA+pentano (a, c) e lavaggio singolo in pentano (b,d).

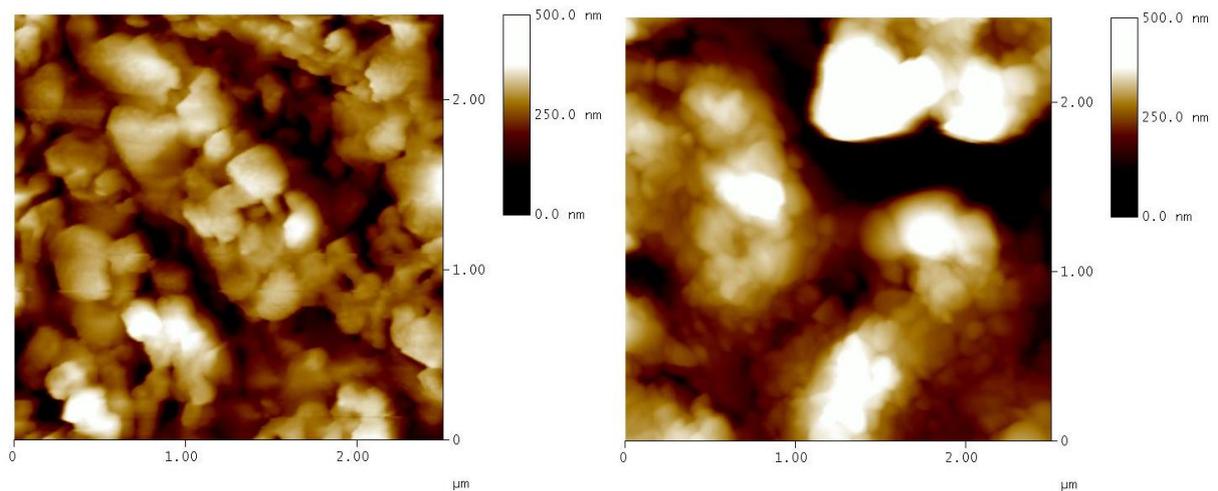


Figura 8. Immagini topografiche AFM di film di perovskite prodotti per stampa di MAI su film di PbI_2 utilizzando 6 ugelli e sottoposti a lavaggio post-stampa con IPA+pentano (sinistra) e solo pentano (destra).

Per comprendere se e in che termini la differente morfologia di superficie fosse correlata a caratteristiche strutturali dei film prodotti, questi stessi sono stati sottoposti ad analisi di diffrazione dei raggi X. I relativi diffrattogrammi sono mostrati in Figura 9 dove viene riportato, per confronto, anche lo spettro del campione prodotto con 3 ugelli e non sottoposto a lavaggio.

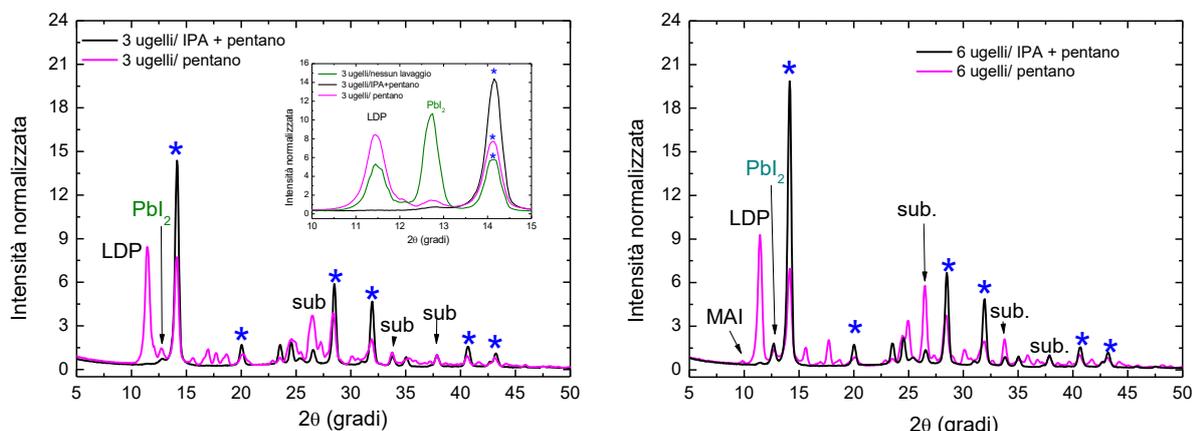


Figura 9. Spettri di diffrazione dei raggi X (Cu K α) di film di perovskite prodotti per stampa di MAI su un film di Pbl₂ (depositato su substrato vetro/FTO/c-TiO₂/m-TiO₂) utilizzando 3 (sinistra) e 6 (destra) ugelli e sottoposti a diverso lavaggio post-stampa. Nell'inserto viene riportato un particolare degli spettri degli stessi campioni a 3 ugelli a confronto con quello di un film, stampato sempre a 3 ugelli, non lavato. Simboli utilizzati per i riflessi cristallini: * = perovskite; sub. = substrato; LDP = perovskite a basso ordine dimensionale.

Tutti i campioni presentano i principali picchi cristallini associati alla presenza di una struttura CH₃NH₃PbI₃ tetragonale a 2 θ =14.1°, 20.0°, 28.4°, 32.0°, 40.5° corrispondenti rispettivamente alle riflessioni (110), (112) (220) (310) (330) [28], indice che la reazione di conversione sia avvenuta in larga parte, così come già suggerito dalla colorazione acquisita dai campioni. Tale conversione non è completa: in tutti gli spettri è ancora visibile un riflesso cristallino a 2 θ =12.7°, di bassa intensità nella maggior parte dei campioni, segno di un residuo di Pbl₂ [28,29] non reagito nel film. Il film prodotto è dunque una miscela di almeno due fasi di cui la perovskite rappresenta la componente principale per tutte le tipologie di campioni prodotti ad eccezione dei campioni non sottoposti a lavaggio. Ciò può essere facilmente dedotto analizzando il rapporto di intensità tra i principali riflessi della perovskite e del Pbl₂ ($I_{\text{pero}(2\theta = 14.1^\circ)}/I_{\text{Pbl}_2(2\theta = 12.7^\circ)}$). Infatti nel caso del lavaggio IPA+pentano questo rapporto è pari a 18 e 11 per film stampati rispettivamente con 3 e 6 ugelli, mentre per i campioni lavati con pentano, indipendentemente dal numero di ugelli impiegati, è pari a 5; nei film non lavati il rapporto tra gli stessi picchi di intensità è calcolato pari a 0.5. La concentrazione di Pbl₂ residuo più bassa nei campioni lavati con IPA+pentano rispetto a quelli lavati con pentano o non lavati (vedi inserto di Figura 9) suggerisce che l'applicazione dell'ideale tipologia di lavaggio prima del trattamento termico su piastra costituisce una fase di processo cruciale. A conferma che il doppio lavaggio IPA+pentano sia il più efficace basta osservare che nello spettro di diffrazione dei raggi X dei film non lavati o trattati con solo pentano si osserva sempre un picco aggiuntivo a 2 θ =11.4° che può essere attribuito alla presenza di una terza fase costituita da perovskite a basso ordine dimensionale (LDP, *Low Dimensional Perovskite*) [30-33]. Tale fase è dovuta all'intercalazione di cationi di metilammonio tra gli strati di perovskite che provoca l'aumento di spaziatura tra i layer di Pbl₆⁻ con conseguente spostamento del picco (110) a valori di 2 θ inferiori. Tali tipologie di strutture sono state individuate in letteratura in campioni prodotti in presenza di un eccesso di MAI e sembra possano essere convertite in perovskite utilizzando un adeguato trattamento termico [33]. Evidentemente il processo termico post-stampa da noi applicato non è sufficiente ad indurre questa conversione dalla fase LDP a perovskite. Come accennato precedentemente la fase di perovskite a basso ordine dimensionale non è osservata nei campioni lavati con IPA+pentano perché

l'IPA, essendo in grado di sciogliere il MAI, favorisce l'eliminazione del catione residuo in fase di lavaggio. E' interessante infine notare che nei film lavati con solo pentano la percentuale più bassa di fase LDP è registrata nei campioni stampati con 3 ugelli. Per i film stampati con 6 ugelli, infatti, si osserva un'intensità maggiore del picco a 11.4° rispetto al picco a 14.1° e in aggiunta anche un riflesso molto poco intenso centrato a 9.1° associabile alla presenza di MAI residuo in fase solida (forma cristallina tetragonale, riflesso (001)) [33-34].

In Figura 10 vengono riportati gli spettri di fotoluminescenza (PL) ($\lambda_{ecc}=514\text{nm}$) dei campioni investigati che risultano tutti caratterizzati da una banda PL nell'intervallo di lunghezze d'onda 650-850nm. A seconda del processo di lavaggio si osservano differenze nella posizione del massimo di banda di circa 20nm. In particolare per i film sottoposti a lavaggio IPA+pentano la banda PL ha un picco di emissione a circa 770nm, prossimo ai valori tipici della perovskite, indicando questa come struttura predominante in accordo con quanto osservato anche con l'analisi XRD. Diversamente, per i film lavati solo con pentano la banda di emissione PL si sposta verso lunghezze d'onda inferiori (picco centrato a circa 750nm): ciò può essere attribuito ancora una volta alla compresenza in questi campioni, oltre a strutture perovskite, anche di fasi a basso ordine dimensionale cui corrisponde un aumento della *bandgap* probabilmente per un effetto di confinamento quantico [33]. Nel grafico di Figura 10 **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.** viene riportato, per confronto, lo spettro PL dei campioni (3 ugelli) non lavati aventi il massimo d'intensità centrato a circa 760nm: questo spostamento di banda verso lunghezze d'onda leggermente superiori (circa 10nm) rispetto a quella dei campioni lavati in pentano può essere spiegato in termini della minore concentrazione delle strutture LDP come suggerito dall'analisi XRD [33].

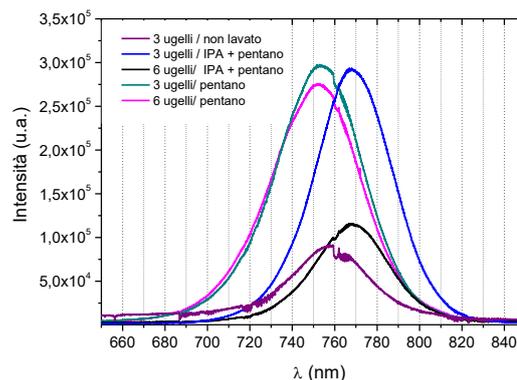


Figura 10. Fotoluminescenza ($\lambda_{ecc}=514\text{nm}$) di film di perovskite prodotti per stampa di MAI su film di PbI_2 utilizzando 3 o 6 ugelli sottoposti a lavaggio post-stampa con IPA+pentano o solo pentano e, per confronto, 3 ugelli non lavato.

Per l'analisi di fotoluminescenza, basata su una misura locale, è stata verificata l'uniformità delle risposte ottenute in punti differenti della superficie di uno stesso campione. In Figura 11 è mostrato a titolo di esempio il risultato di misure PL eseguite in quattro zone differenti di un film a base di perovskite stampata con 6 ugelli e sottoposta a lavaggio IPA+pentano: si osserva una banda la cui posizione varia da punto a punto di poche unità che suggerisce una buona omogeneità del film in termini di struttura perovskitica prodotta. Questa stessa indicazione è stata riscontrata per tutte le tipologie di campioni prodotti.

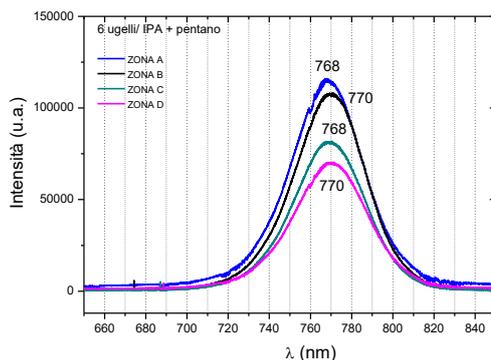


Figura 11. . Spettri di fotoluminescenza ($\lambda_{ecc}=514nm$) misurati in punti differenti di uno stesso film di perovskite prodotta per stampa di MAI su un film di PbI_2 utilizzando 6 ugelli e sottoposto a lavaggio post-stampa IPA+pentano.

3.2 Caratterizzazione I-V di celle a base di film di perovskite ottenuti per stampa in umidità controllata

Tutti le tipologie di film prodotte sono state impiegate nella realizzazione di celle con struttura vetro/FTO/c-TiO₂/m-TiO₂/perovskite/HTM/Au.

Dalla caratterizzazione I-V condotta sotto illuminazione (a 100 mW/cm² AM 1.5G) è emerso che le prestazioni risultano fortemente influenzate dalla presenza di una fase di lavaggio del film stampato e dalla tipologia di lavaggio. Le risposte elettriche migliori in termini di efficienza sono state ottenute per quelle prodotte con film sottoposti a doppio lavaggio in IPA+pentano. In dettaglio, tutti i campioni presentano un comportamento a diodo indice dell'avvenuta giunzione ma nel caso di singolo lavaggio in pentano la fotocorrente è molto bassa o addirittura nulla, inferiore anche a quanto registrato per i campioni non lavati per i quali l'efficienza di conversione stimata è comunque scarsa (0.13%). Ciò può essere spiegato grazie alle informazioni ricavate dalle indagini morfologiche e strutturali. Le strutture LDP, presenti in percentuale dominante rispetto alla perovskite nei campioni lavati con pentano, sono difetti del materiale che ne inficiano la qualità elettronica comportandosi da centri di ricombinazione delle cariche fotogenerate. La maggiore concentrazione della fase LDP rispetto alla perovskite, come registrato nei campioni lavati con pentano, sembra abbia un peso significativo sulle prestazioni delle celle, anche in misura maggiore rispetto alla concentrazione di PbI_2 residuo come nel caso dei campioni non lavati.

In linea con quanto detto, i film lavati con IPA+pentano, caratterizzati dalle migliori prestazioni, non solo presentano una minore percentuale di PbI_2 non convertito ma anche totale assenza di fasi LDP, fattori che concorrono a ridurre la probabilità di ricombinazione delle cariche fotogenerate. In Figura 12 viene mostrata come esempio la tipica curva I-V sotto illuminazione di un campione prodotto mediante stampa a 3 ugelli e sottoposto a lavaggio IPA+pentano. Nel caso specifico la corrente misurata è dell'ordine di alcuni milliampere e l'efficienza di conversione di circa 3%, un ordine di grandezza in più rispetto alle celle senza alcun lavaggio. Ciononostante il basso valore della resistenza di shunt è indice di una qualità elettronica dello strato fotoattivo non ottimale: evidentemente nel film di perovskite stampato si formano canali di shunt, generati da una morfologia a piccoli grani (come evidenziato dall'analisi SEM) caratterizzata da una rugosità di superficie elevata (valutata da indagini AFM) e tale da non creare un ricoprimento omogeneo, che contribuiscono ai bassi valori di corrente e di FF.

Nonostante le migliorate prestazioni raggiunte, ulteriori passi in avanti sono attesi operando fondamentalmente su parametri di processo (parametri di stampa, trattamenti post-stampa) non ancora investigati e analizzando le prestazioni in termini delle caratteristiche strutturali e morfologiche dello strato attivo.

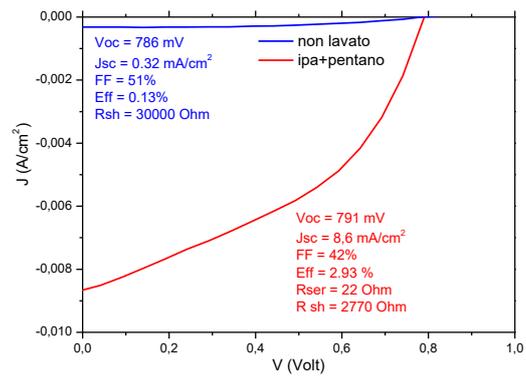


Figura 12. Curve J-V misurate sotto illuminazione a 100 mW/cm^2 AM 1.5G nel caso di celle aventi struttura vetro/FTO/c-TiO₂/m-TiO₂/perovskite/HTM/Au con film di perovskite prodotti per stampa con 3 ugelli con e senza lavaggio IPA+pentano.

4 Conclusioni

L'attività di ricerca ha riguardato lo sviluppo e la caratterizzazione morfologica e strutturale di film di perovskiti prodotti per stampa utilizzando un metodo *dual step* ossia facendo reagire in situ un inchiostro di ioduro di metil ammonio con ioduro di piombo. Il processo è stato implementato, rispetto alle prove condotte nella precedente annualità, operando in condizioni di umidità controllata (RH=30%). Nel dettaglio sono state condotte stampe utilizzando un diverso numero di ugelli della testa di stampa (3 e 6). Inoltre i film appena stampati sono stati sottoposti a due diversi processi di lavaggio per *dipping* con singolo antisolvente (pentano) o in sequenza con solvente (isopropanolo) seguito da immersione in antisolvente (pentano). Il processo di lavaggio è stato eseguito prima del processo di ricottura finale volto a eliminare tutti i residui di solvente e favorire l'ulteriore conversione. I film così ottenuti sono stati completamente caratterizzati mediante microscopia ottica, SEM e AFM, misure di fotoluminescenza e diffrazione dei raggi X. Successivamente tutte le tipologie di film prodotte sono state impiegate come strati attivi in celle aventi struttura finale vetro/FTO/c-TiO₂/m-TiO₂/perovskite/HTM/oro. Le prestazioni elettriche delle celle sono state analizzate e correlate con i risultati della caratterizzazione morfologica e strutturale dei film stampati. Il lavoro di ricerca svolto ha messo in luce l'importanza di effettuare uno studio sistematico sia sui parametri di stampa che sui processi post-stampa di pulizia (dai residui di reazione) e asciugatura del film. Tutti i fattori qui indicati hanno influito non solo sulla morfologia di superficie dei film ma anche sulla loro struttura cristallina e di conseguenza sulle prestazioni delle corrispondenti celle prodotte. Queste ultime risultano fortemente influenzate soprattutto dalla presenza di una fase di lavaggio del film stampato e dalla tipologia di lavaggio. Le risposte elettriche migliori in termini di efficienza sono state ottenute per le celle prodotte con film sottoposti a doppio lavaggio in isopropanolo+pentano. Per questa tipologia di dispositivi è stata infatti valutata un'efficienza di conversione di circa 3%, un ordine di grandezza in più rispetto alle celle senza alcun lavaggio. Ciò può essere facilmente spiegato tenendo conto che i film sottoposti a lavaggio isopropanolo+pentano sono risultati essere caratterizzati da maggiore uniformità, maggior contenuto di perovskite associato non solo a ridotto contenuto di reagenti residui (molto alto nei campioni non sottoposti a lavaggio) ma anche a un quantitativo inferiore di prodotti secondari (perovskite a basso ordine dimensionale). Questi prodotti secondari sono invece ancora presenti in maniera evidente nei film sottoposti a lavaggio con solo pentano.

Le migliorate prestazioni raggiunte suggeriscono che altri passi in avanti possono essere fatti operando fondamentalmente su parametri di processo (parametri di stampa, trattamenti post-stampa) non ancora investigati e analizzando le prestazioni in termini delle caratteristiche strutturali e morfologiche dello strato attivo.

5 Riferimenti bibliografici

1. B. O'Reagan and M. Gratzel, *Nature*, 1991, 353, 737.
2. D. B. Mitzi, *Prog. Inorg. Chem.*, 1999, 48, 1–121.
3. M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. N. Murakami and H. J. Snaith, *Science*, 2013, 338, 643.
4. H.-S. Kim, C.-R. Lee, J.-H. Im, K.-B. Lee, T. Moehl, A. Marchioro, S.-J. Moon, R. Humphry-Baker, J.-H. Yum, J. E. Moser, M. Gratzel and N.-G. Park, *Sci. Rep.*, 2012, 2, 591.
5. A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo and H. Pettersson, *Chem. Rev.*, 2010, 110, 6595–6663.
6. L. Etgar, P. Gao, Z. Xue, Q. Peng, A. K. Chandiran and B. Liu, *J. Mater. Chem. A*, 2012, 134, 17396–17399.
7. Q. Chen, H. Zhou, Z. Hong, S. Luo, H.-S. Duan, H.-H. Wang, Y. Liu, G. Li and Y. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136, 622–625.
8. C.-W. Chen, H.-W. Kang, S.-Y. Hsiao, P.-F. Yang, K.-M. Chiang and H.-W. Lin, *Adv. Mater.*, 2014, 26, 6647–6652.
9. L. Dou, Y. Yang, J. You, Z. Hong, W.-H. Chang, G. Li and Y. Yang, *Nat. Commun.*, 2014, 5, 5404.
10. F. Deschler, M. Price, S. Pathak, L. E. Klintberg, D. Jarausch, R. Higler, T. Leijtens, S. D. Stranks, H. J. Snaith, R. T. Phillips and R. H. Friend, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2014, 5, 1421–1426.
11. T. S. Kao, Y. H. Chou, C. H. Chou, F. C. Chen and T. C. Lu, *Appl. Phys. Lett.*, 2014, 105, 231108.
12. O. A. Jaramillo-Quintero, R. S. Sanchez, M. Rincon and I. Mora-Sero, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2015, 6, 1883–1890.
13. NREL efficiency chart, Rev. 08-12-2016, <http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency-chart.jpg>, accessed october 27, 2016.
14. J. H. Heo, M. Lee, H. J. Han, B. R. Patil, J. S. Yu and S. H. Im, *J. Mater. Chem. A*, 2016, 4, 1572–1578.
15. W. Qiu, U. W. Paetzold, R. Gehlhaar, V. Smirnov, H.-G. Boyen, J. G. Tait, B. Conings, W. Zhang, C. Nielsen, I. McCulloch, L. Froyen, P. Heremans and D. Cheyons, *J. Mater. Chem. A*, 2015, 3, 22824–22829.
16. D. Vak, K. Hwang, A. Faulks, Y. S. Jung, N. Clark, D. Y. Kim, G. J. Wilson and S. E. Watkins, *Adv. Energy Mater.*, 2015, 5, 1–8.
17. M. Ramesh, K. M. Boopathi, T.-Y. Huang, Y.-C. Huang, C.-S. Tsao and C.-W. Chu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, 7, 2359–2366.
18. K. Hwang, Y. Jung, Y. Heo, F. H. Scholes, S. E. Watkins, J. Subbiah, D. J. Jones, D. Kim and D. Vak, *Adv. Mater.*, 2015, 27, 1241–1247.
19. S. Das, B. Yang, G. Gu, P. C. Joshi, I. N. Ivanov, C. M. Rouleau, T. Aytug, D. B. Geohegan and K. Xiao, *ACS Photonics*, 2015, 2, 680–686.
20. J. G. Tait, S. Manghooli, W. Qiu, L. Rakocevic, L. Kootstra, M. Jaysankar, C. A. Masse de la Huerta, U. W. Paetzold, R. Gehlhaar, D. Cheyons, P. Heremans and J. Poortmans, *J. Mater. Chem. A*, 2016, 4, 3792–3797.
21. M. Bag, Z. Jiang, L. A. Renna, S. P. Jeong, V. M. Rotello and D. Venkataraman, *Mater. Lett.*, 2016, 164, 472–475.
22. Z. Wei, H. Chen, K. Yan and S. Yang, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2014, 53, 13239–13243.
23. S.-G. Li, K.-J. Jiang, M.-J. Su, X.-P. Cui, J.-H. Huang, Q.-Q. Zhang, X.-Q. Zhou, L.-M. Yang and Y.-L. Song, *J. Mater. Chem. A*, 2015, 3, 9092–9097.
24. O. Malinkiewicz, A. Yella, Y. H. Lee, G. M. M. Espallargas, M. Graetzel, M. K. Nazeeruddin and H. J. Bolink, *Nat. Photonics*, 2014, 8, 128–132.
25. Y. Yu, S. Yang, L. Lei, Q. Cao, J. Shao, S. Zhang and Yan Liu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, 9, 3667–3676.
26. Y. Li, J. Wang, Y. Yuan, X. Donga and P. Wang, *Sustainable Energy Fuels*, 2017, 1, 1041–1048.
27. Y. Zhou, M. Yang, W. Wu, A. L. Vasiliev, K. Zhu and N. P. Padture, *J. Mater. Chem. A*, 2015, 3, 8178–8184.

28. Z. Song, S. C. Wathage, A. B. Phillips, B. L. Tompkins, R. J. Ellingson and M. J. Heben, *Chem. Mater.*, 2015, 27, 4612–4619.
29. J. Burschka, N. Pellet, S. J. Moon, R. Humphry-Baker, P. Gao, M. K. Nazeeruddin, M. Graetzel, *Nature*, 2013, 499, 316–319.
30. D. B. Mitzi, *Chem. Mater.*, 1996, 8, 791–800.
31. D. B. Mitzi, *J. Mater. Chem.*, 2004, 14, 2355–2365.
32. G. C. Papavassiliou, *Prog. Solid State Chem.*, 1997, 25, 125–270.
33. J. R. Klein, O. Flender, M. Scholz, K. Oum and T. Lenzer, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, 18, 10800–10808.
34. O. Yamamuro, T. Matsuo, H. Suga, W. I. F. David, R. M. Ibberson, A. J. Leadbetter, *Acta Crystallogr. Sect. B*, 1992, 48, 329–336.