



Celle a base di perovskite stampata mediante inkjet printing con processo a “singolo step”

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

CELLE A BASE DI PEROVSKITE STAMPATA MEDIANTE INKJET PRINTING CON PROCESSO A “SINGOLO STEP”

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

Settembre 2018

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

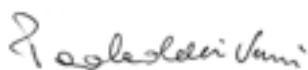
Piano Annuale di Realizzazione 2017

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. PARTE SPERIMENTALE	6
2.1 SUBSTRATI	6
2.2 INCHIOSTRI A BASE DI PEROVSKITE.....	6
2.3 STAMPA DELL'INCHIOSTRO DI PEROVSKITE	6
2.4 SISTEMA ADOTTATO PER IL TRATTAMENTO TERMICO POST-STAMPA	6
2.5 CARATTERIZZAZIONE DEI FILM	7
2.6 DISPOSITIVI CELLE A BASE DI FILM DI PEROVSKITE STAMPATE IN UMIDITÀ CONTROLLATA.....	7
3. RISULTATI E DISCUSSIONI	8
3.1 PREPARAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DI FILM DI PEROVSKITE OTTENUTI PER STAMPA DIRETTA CONDOTTA IN UMIDITÀ CONTROLLATA.....	8
3.2 CARATTERIZZAZIONE I-V DI CELLE A BASE DI FILM DI PEROVSKITE OTTENUTI PER STAMPA IN UMIDITÀ CONTROLLATA.....	13
CONCLUSIONI	14
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	15

Sommario

Obiettivo della attività di ricerca svolta è stato valutare la possibilità di utilizzare una nuova strategia per la preparazione di strati fotoattivi a base di perovskite stampata mediante inkjet (IJP) da impiegare in dispositivi fotovoltaici.

Nelle precedenti annualità era stata impiegata una sintesi in due fasi (*doppio step*) del film di perovskite di piombo mediante processi ibridi 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*. Al fine di procedere verso un prodotto direttamente tutto stampato ed eliminare la fase iniziale di deposizione del PbI_2 per *spin-coating* (difficilmente industrializzabile), è stato curato lo sviluppo e la stampa IJP, in condizioni di umidità controllata, di inchiostri a base di perovskite (contenenti entrambi i precursori). E' stato, inoltre, avviato uno studio sui trattamenti post-stampa in vuoto e temperatura da applicare sui film stampati per ottenere una morfologia uniforme e continua.

Tre tipologie di film sono state prodotte e caratterizzate dal punto di vista morfologico, strutturale e ottico al fine di individuare la configurazione di processo più idonea alla preparazione di celle aventi struttura vetro/FTO/c-TiO₂/m-TiO₂/perovskite/spiro-OMeTAD/Au.

Lo studio di celle a perovskite stampate mediante IJP attraverso il processo a *singolo step* ha dimostrato la fattibilità sia in termini di resa di processo di produzione che di riproducibilità.

Le prove inoltre hanno messo in risalto le criticità legate alla scelta della temperatura cui condurre il processo di asciugatura in vuoto che deve condotto a temperatura ambiente per poter avere una uniformità e cristallinità idonea a garantire prestazioni più alte e maggiore resa del processo di produzione.

1. Introduzione

Le perovskiti miste organiche-inorganiche hanno attirato negli ultimi anni grande attenzione come strato fotoattivo da impiegare in celle fotovoltaiche grazie alla combinazione di diverse proprietà optoelettroniche tra cui un alto coefficiente di assorbimento, la possibilità di controllare le variazioni della *bandgap* per via stechiometrica, lunghi tempi di vita dei portatori di carica, velocità di ricombinazione molto basse [1-8]. Ciò ha permesso il raggiungimento di efficienze di conversione di celle solari superiori al 22% [9].

A rendere questi materiali ancor più interessanti da parte del settore industriale sono le basse temperature di processo richieste, che permettono di impiegare metodi di deposizione da soluzione e a basso costo. Tra queste è possibile annoverare le tecniche di stampa, anche su substrati flessibili [10,11].

Esempi di impiego della tecnologia IJP per la realizzazione di celle a base di perovskiti stampate sono stati riportati di recente in letteratura [12-18]. Si tratta per lo più di film stampati impiegando una strategia sequenziale a *doppio step*. Pochi lavori sono ancora dedicati alla realizzazione di film mediante tecnica a *singolo step* [16-18]. Questo perché questo tipo di strategia richiede la preparazione di inchiostri in cui tutti e due i precursori sono presenti in soluzione e ciò crea maggiori problemi sia per quanto riguarda la stabilità dell'inchiostro nel tempo che nel controllo della cristallinità dei film stampati. Al fine di risolvere quest'ultima criticità è richiesto lo sviluppo di adeguati sistemi per il trattamento post-stampa che possano controllare la fase di cristallizzazione al pari delle tecniche di *solvent engineering*, generalmente usate nei processi tradizionali ma non applicabili ai processi di stampa. Alcuni studi suggeriscono in alternativa l'impiego di processi di asciugatura in vuoto e/o in temperatura [16-18] ma molto studio è necessario ancora per la definizione ed ottimizzazione dei parametri di processo di stampa e post-stampa che risultano cruciali per la formazione di un'adeguata morfologia e composizione strutturale del film stampato.

L'attività di ricerca relativa alla realizzazione di celle a base di perovskite stampate mediante tecnologia inkjet printing (IJP) svolta nelle precedenti annualità ha avuto come oggetto la realizzazione di strati fotoattivi stampati ottenuti mediante processo a *doppio step*. I film di perovskite sono stati prodotti per reazione in situ di un inchiostro di ioduro di metil ammonio (MAI) stampato su un film di PbI_2 realizzato per spin-coating. Questa metodologia offre una serie di vantaggi tra cui un maggior controllo della cristallinità, fortemente legata alla qualità del PbI_2 sottostante. Di contro, il processo a *doppio step* risulta fortemente limitato nel trasferimento verso una tecnologia tutta stampata a causa dei vincoli di preparazione del PbI_2 quale, ad esempio, i livelli di umidità in cui si deve operare estremamente bassi. Un altro limite del processo è rappresentato dall'uso di una reazione in fase solida: per produrre un film di perovskite omogeneo il MAI deve poter diffondere omogeneamente in tutto il film di PbI_2 e questo processo di diffusione, nel processo di stampa IJP, è ulteriormente limitato dai rapidi tempi di evaporazione delle gocce depositate che hanno volumi dell'ordine dei picolitri. Ciò può indurre la formazione di film caratterizzati da zone non completamente convertite ovvero troppo ricche di MAI.

Al fine di migliorare l'omogeneità strutturale dei film di perovskite prodotti mediante IJP, è stato posto come obiettivo della ricerca sviluppata nella presente annualità l'investigazione delle potenzialità del processo a *singolo step* mediante la deposizione diretta di inchiostri di perovskite.

Un primo obiettivo è stato lo studio della preparazione e deposizione mediante inkjet di inchiostri a base di perovskite. La stampa è stata condotta con testa multiugello in una camera deumidificatrice con un'umidità relativa del 35% e particolare attenzione è stata posta allo studio dell'effetto dei trattamenti post-stampa sulla morfologia dei film stampati e sulle prestazioni delle corrispondenti celle aventi struttura vetro/FTO/c-TiO₂/perovskite/spiro-OMeTAD/Au. A tal fine i laboratori coinvolti si sono attrezzati progettando un'apparecchiatura per effettuare sui film stampati differenti trattamenti in vuoto e temperatura le cui condizioni operative (il vuoto, in particolare) vengono raggiunte in tempi estremamente rapidi.

2. Parte sperimentale

2.1 Substrati

I substrati impiegati, prodotti presso il C.H.O.S.E. dell'Università di Roma "Tor Vergata", sono costituiti da vetro ricoperto da uno strato di FTO (Fluorine tin oxide) che funge da elettrodo su cui è depositato in successione un film compatto di TiO_2 (c- TiO_2 , 40nm ottenuto per spray pyrolysis).

I substrati sono stati sottoposti a processo di pulizia con isopropanolo e asciugatura in flusso di azoto.

2.2 Inchiostri a base di perovskite

Inchiostri a base di perovskite in concentrazione 1M sono stati prodotti sciogliendo le opportune quantità dei due precursori, ioduro di metilammonio e ioduro di piombo (II) ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}:\text{PbI}_2=1:1$ molare) in una miscela dimetil solfossido (DMSO) e γ -butirro-lattone (GBL) avente un rapporto in volume 4:6. L'inchiostro è stato lasciato ad agitare per più di 12h a 65°C in modo da fornire al sistema le condizioni opportune, in termini di tempo e temperatura, per la miscelazione delle fasi. Eventuali residui non disciolti sono stati definitivamente eliminati filtrando l'inchiostro immediatamente prima di essere posto nella testa di stampa (con filtro $0.45\ \mu\text{m}$ in PTFE). Il risultato finale è stato una soluzione limpida color giallo paglierino (Figura 1).



Figura 1. Foto dell'inchiostro a base di perovskite in DMSO e DMF prodotto

2.3 Stampa dell'inchiostro di perovskite

Il sistema impiegato per la deposizione dell'inchiostro di perovskite è la stampante DMP2831 della FUJIFILM-USA (volume nominale della singola goccia pari a 10pL). Sono state impiegate teste multiugello aventi volume nominale della singola goccia pari a 10pL. Al fine di operare in condizioni di umidità controllata la stampante era stata nella precedente annualità implementata con una box dotata di un sistema di deumidificazione.

La condizione ottimale di stampa è risultata essere quella corrispondente alla seguente combinazione di parametri: 5 ugelli simultaneamente impiegati e riscaldati ad temperatura di 35°C (in modo da rendere la viscosità dell'inchiostro idonea affinché l'emissione della goccia si mantenesse stabile durante l'intero processo di deposizione), distanza tra gocce contigue pari a $30\ \mu\text{m}$, piano di stampa lasciato a temperatura ambiente, umidità relativa pari al 30%.

2.4 Sistema adottato per il trattamento termico post-stampa

Per il trattamento post-stampa sono state condotte prove in presenza di vuoto e temperatura. A tal scopo è stata progettato ed allestito il sistema da banco schematizzato in Figura 2a.

Nel dettaglio l'apparato è costituito da una cameretta cilindrica da vuoto (Figura 2b) costruita in alluminio anodizzato che viene alloggiata su una normale piastra riscaldante (Figura 2c) mediante guarnizione resistente alla temperatura che ne garantisce la tenuta sotto vuoto. La camera da vuoto è dotata di una finestra in quarzo che permette all'operatore di osservare il processo in corso (Figura 2b), di una valvola per il vent (Figura 2c) e di tubo di collegamento con il sistema da vuoto (Figura 2a) costituito da una pompa da vuoto collegata ad valvola di perdita calibrata per la regolazione del vuoto e a un lettore da vuoto digitale per la misura della pressione residua presente nell'intero sistema.

Per i campioni sottoposti ai Metodi 2 e 3 successivamente descritti (paragrafo 3.1) la fase di asciugatura in vuoto è stata fatta seguire da un ulteriore trattamento ad alta temperatura condotto su piastra sotto petri di vetro (Figura 2c).

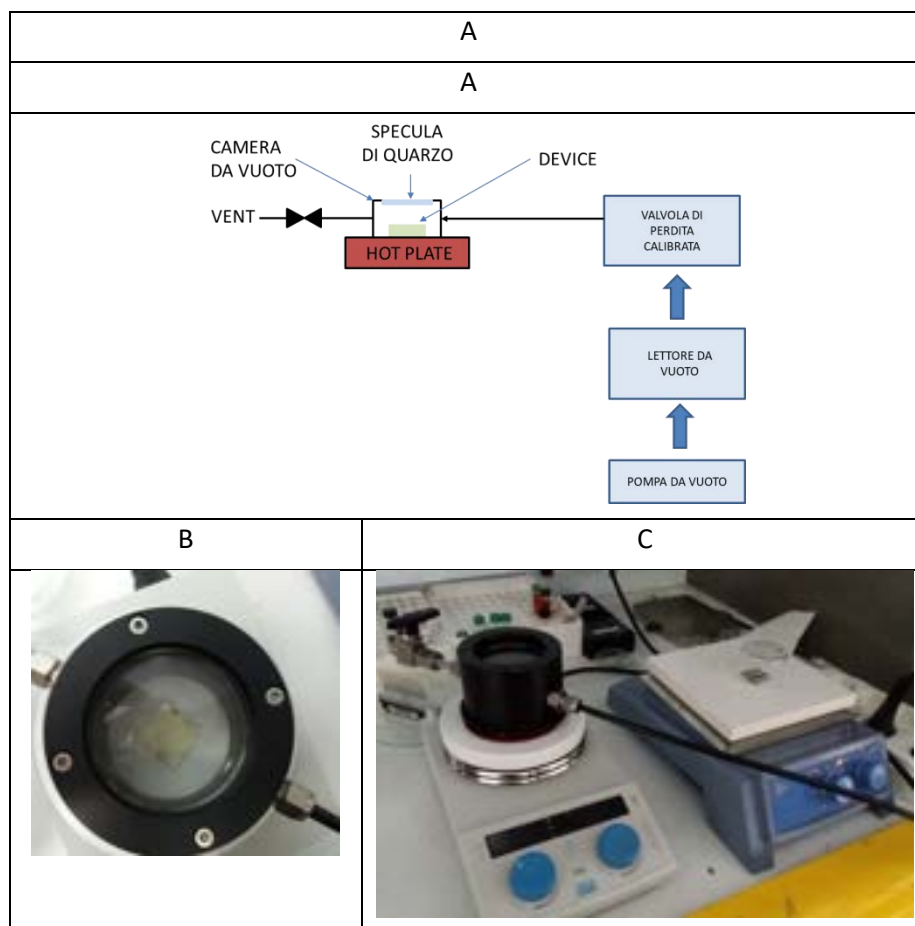


Figura 2. Schema e foto dell'apparato impiegato nei trattamenti post-stampa condotti in vuoto e temperatura. Dall'altro verso il basso si riportano: a) lo schema dell'apparecchiatura, b) la foto di un campione posto nella camera da vuoto e c) la foto dello stesso campione posto su piastra per ulteriore trattamento termico a $T=90^{\circ}\text{C}$ (applicato nei Metodi 2 e 3 di Tabella1).

2.5 Caratterizzazione dei film

La morfologia dei film ottenuti per stampa è stata investigata mediante microscopia ottica (Zeiss-AXIO Scope A1) in luce riflessa.

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.

2.6 Dispositivi celle a base di film di perovskite stampate in umidità controllata

In Figura 3 è mostrata l'architettura delle celle prodotte mediante stampa IJP diretta dello strato funzionale a base di perovskite. Sul film di perovskite è stato depositato per spin-coating uno strato di 2,2',7,7-tetrakis(N,N-di-4-methoxyphenylamino)-9,9'-spirobifluorene (Spiro-MeOTAD) drogato avente funzione HTM. I contatti superiori di oro (100nm) sono stati depositati per evaporazione termica.

Per le celle sono state realizzate deponendo per ciascun substrato due strisce di dimensioni 6x25mm. L'area attiva era di circa 0.1cm^2 .

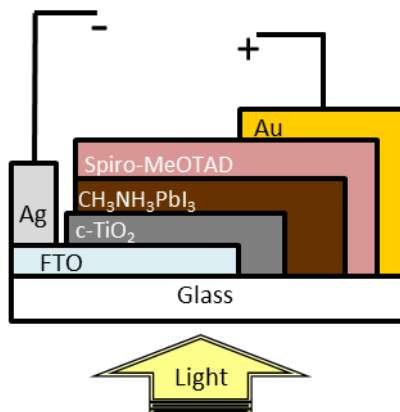


Figura 3. Schema dell'architettura utilizzata nella realizzazione della cella a base di perovskite: vetro/AZO/perovskite/Spiro-MeOTAD /oro.

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

3. Risultati e discussioni

3.1 Preparazione e caratterizzazione di film di perovskite ottenuti per stampa diretta condotta in umidità controllata

L'attività di ricerca ha riguardato in una prima fase la preparazione e la deposizione mediante stampa IJP di inchiostri funzionali a base di perovskite (paragrafi 2.2 e 2.3) disciolta in una miscela di DMSO e DMF. La scelta dei due solventi è legata alla solubilità della perovskite in essi e alla capacità del DMSO di formare un complesso con il PbI₂ che permette di ritardare e controllare il processo di cristallizzazione della perovskite. Inoltre, essendo i due solventi alto bollenti la probabilità di otturazione della testa di stampa, a seguito dell'evaporazione dei solventi in prossimità dell'ugello, è ridotta.

Una volta trovata la condizione di stampa ottimale, l'obiettivo principale dell'attività di ricerca effettuato è stato l'individuazione del trattamento post-stampa più idoneo ad ottenere un'asciugatura omogenea del film ed una morfologia uniforme e continua dello strato di perovskite stampato. Poiché il processo di asciugatura è estremamente veloce e il primo minuto dopo la stampa è un tempo critico, è stato necessario implementare vicino all'apparecchiatura di stampa una camera in grado di raggiungere il vuoto prescelto in meno di un minuto (Figura 2).

Come si evince in Tabella 1, dove è riportato un riassunto schematico delle tipologie di prove condotte, sono stati eseguiti essenzialmente tre tipi di trattamenti post-stampa: nel Metodo 1 il campione è stato sottoposto ad asciugatura in vuoto per 2min a T = 90°C (come suggerito da letteratura [18]); nei Metodi 2 e 3, invece, il trattamento in vuoto è stato effettuato rispettivamente a temperatura ambiente (T_{amb}) oppure a 40°C per una durata di 2min, seguiti, in entrambi i casi, da un trattamento termico ad alta temperatura (T = 90°C) per 7 min.

Tutti i film sottoposti al Metodo 1, ossia al trattamento in vuoto su piastra riscaldata a 90°C e in generale a T > 60°C, presentano una stessa tipologia di difetto (Figura 4), consistente nella presenza di una zona centrale più scura e più spessa dovuta all'accumulo di soluto a seguito della diffusione dal bordo di ogni singola linea verso il centro del campione. Ciò è attribuibile a più fattori contrastanti tra cui il gradiente di concentrazione che si viene a creare per effetto del vuoto e l'effetto della temperatura che accelera ulteriormente il processo di asciugatura e conversione del materiale. L'osservazione diretta del processo attraverso il vetro di quarzo (sovrastante la camera da vuoto, Figura 2b), durante il trattamento in vuoto ad alta temperatura, evidenzia

un processo di annerimento del campione che parte dai bordi delle linee e procede verso il centro suggerendo anche una conversione del complesso perovskite-DMSO a perovskite nella stessa direzione. Il risultato di quanto detto è che il campione ottenuto dopo 2 minuti di trattamento di vuoto a $T=90^{\circ}\text{C}$ è già un film di perovskite ma il processo di essiccazione non è omogeneo e ha una direzione preferenziale a causa di una serie di fattori che rendono il sistema fluido-dinamico estremamente complesso.

Tabella 1. Tipologia di prove condotte per la realizzazione di perovskiti stampate su vetro/FTO/c-TiO₂ mediante metodo *one-step*

Metodo	P vuoto (mbar)	T durante vuoto ($^{\circ}\text{C}$)	Tempo di vuoto (min)	T step termico 2 ($^{\circ}\text{C}$)	Tempo step termico 2 (min)
1	0.7	90°C	2	no	no
2	0.17	T_{amb}		90°	7
3		40°C			

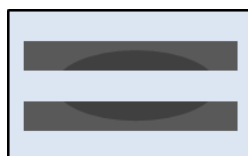


Figura 4. Tipologia di difetto riscontrato nel caso di film di perovskite stampati su vetro/FTO/c-TiO₂ e sottoposti a trattamento post-stampa effettuato con Metodo 1 (Tabella 1) e in genere con trattamenti in vuoto condotti a temperature maggiori di 60°C .

Dal punto di vista morfologico l'analisi al microscopio ottico dei film ottenuti con Metodo 1 (Figura 5) ha evidenziato la presenza di cristalliti di dimensioni inferiori nella zona centrale rispetto a quelli presenti nella zona laterale ($45\div 35\mu\text{m}$ a fronte di $75\div 100\mu\text{m}$).

Per eliminare questo difetto nei Metodi 2 e 3 pensato di procedere abbassando la temperatura ($T\leq 40^{\circ}\text{C}$, Tabella 1) impiegata durante la fase essiccazione in vuoto e di procedere solo in un secondo momento al trattamento ad alte temperature (condotto in aria). In questo modo la fase di essiccazione del film dall'eccesso di solvente libero è separata da quella di allontanamento del DMSO coordinato che ha come esito finale la conversione in perovskite singola e richiede una temperatura più alta. A conferma di ciò l'annerimento del campione è stato osservato solo a valle del trattamento termico finale.

Come è possibile osservare in Figura 6, dove a titolo di esempio viene mostrato un campione di perovskite stampata e sottoposta a trattamento con il Metodo 3, con questo accorgimento il campione risulta privo del difetto discusso in precedenza e le aree stampate si presentano in genere macroscopicamente omogenee sia dal punto di vista del colore che della morfologia.

L'analisi mediante microscopia ottica dei film stampati e sottoposti a trattamento con i Metodi 2 e 3 ha permesso di individuare una morfologia di superficie molto simile per tutti i campioni, indipendentemente dalla temperatura cui sono stati sottoposti durante il processo in vuoto, caratterizzata da strutture sferiche dendritiche intervallate ad altre di forma allungata (

Figura 7). Le strutture dendritiche sono costituite da un nucleo centrale di accrescimento da cui si diramano radialmente i vari cristalliti e presentano una dimensione media dell'ordine di $30 \div 35 \mu\text{m}$ per i campioni sottoposti, durante il processo di vuoto a T_{amb} e $8 \div 15 \mu\text{m}$ nei campioni sottoposti, sempre in vuoto, a 40°C . Quanto osservato suggerisce che accelerando il processo di evaporazione si ha una riduzione della dimensione media dei grani poiché i germi cristallini che si sono formati nel campione non hanno il tempo di accrescere.

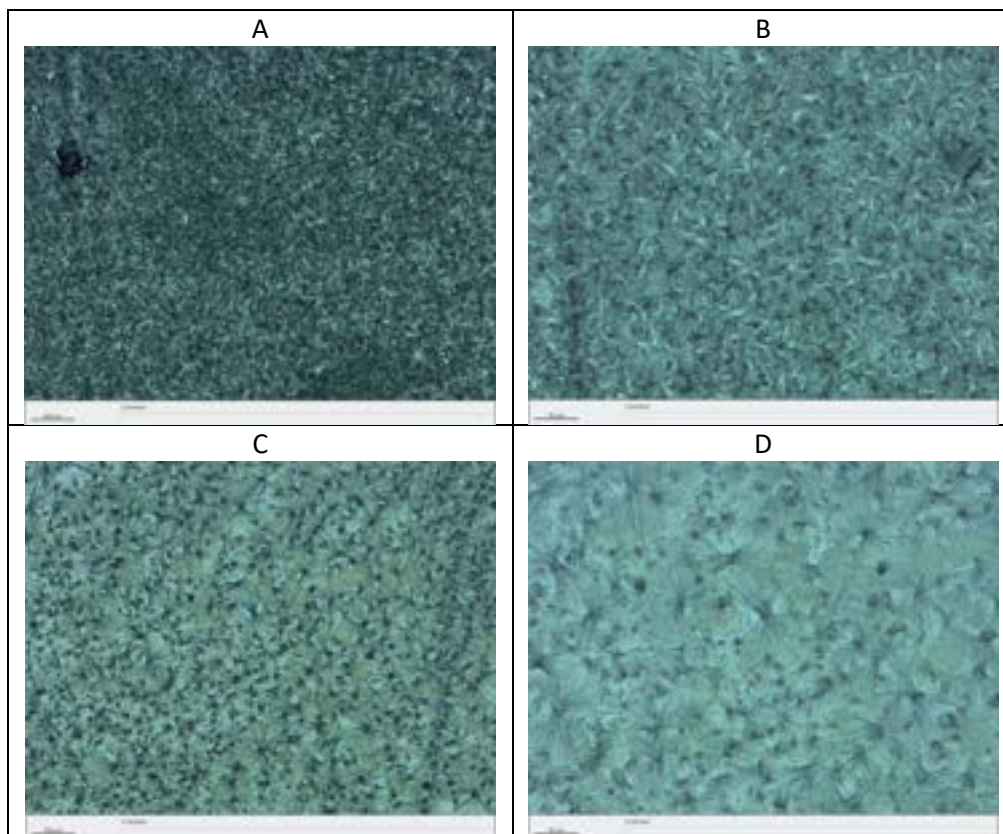
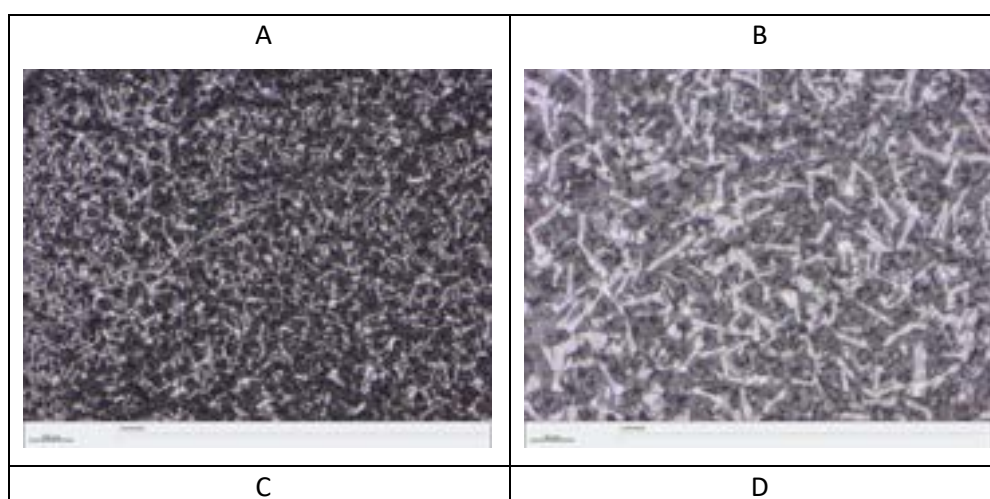


Figura 5. Immagini al microscopio ottico scattate a diverso ingrandimento (10x e 20x) e in diverse zone di un film di perovskite stampato su vetro/FTO/c-TiO₂ e sottoposto a trattamento secondo il Metodo 1 (Tabella 1): zona centrale (a, b) e laterale (c, d) del film.



Figura 6. Foto di un campione “tipo” di perovskite stampata tipicamente ottenuto e sottoposta a dopo trattamento in vuoto a T = inferiori a 40°C seguito da trattamento termico in aria a T = 90°C (Metodo 3). I film sono stati depositati mediante stampa su vetro/FTO/c-TiO₂.

La struttura degli strati stampati è stata analizzata mediante diffrazione dei raggi X. Lo spettro di diffrazione di un film di perovskite depositato per stampa su vetro/FTO/c-TiO₂ e sottoposto a trattamento in vuoto mediante Metodo 2 viene mostrato a titolo di esempio in Figura 8. Gli intensi riflessi evidenziati, presenti a $2\theta = 14.1^\circ, 19.94^\circ, 28.4^\circ, 31.8^\circ, 40.5^\circ$, possono essere associati alle riflessioni (110), (112) (220) (310) (330) di una struttura cristallina tetragonale di CH₃NH₃PbI₃ [19]. Nello spettro sono visibili anche i riflessi cristallini dovuti alla presenza degli ossidi che appartengono al substrato sottostante e un picco di bassa intensità centrato a $2\theta = 12.7^\circ$ attribuibile alla presenza di una piccola percentuale PbI₂ [19,20] (il rapporto tra le intensità del principale riflesso della perovskite e del PbI₂, $I_{\text{pero}(2\theta=14.1^\circ)}/I_{\text{PbI}_2(2\theta=12.7^\circ)}$, è stato valutato pari a 18). Il PbI₂ rilevato potrebbe essere dovuto ad un residuo non convertito in fase di preparazione del film ovvero ad una minima percentuale di perovskite decomposta per effetto del trattamento a 90°C. Ulteriori indagini andranno eseguite per chiarire tale aspetto.



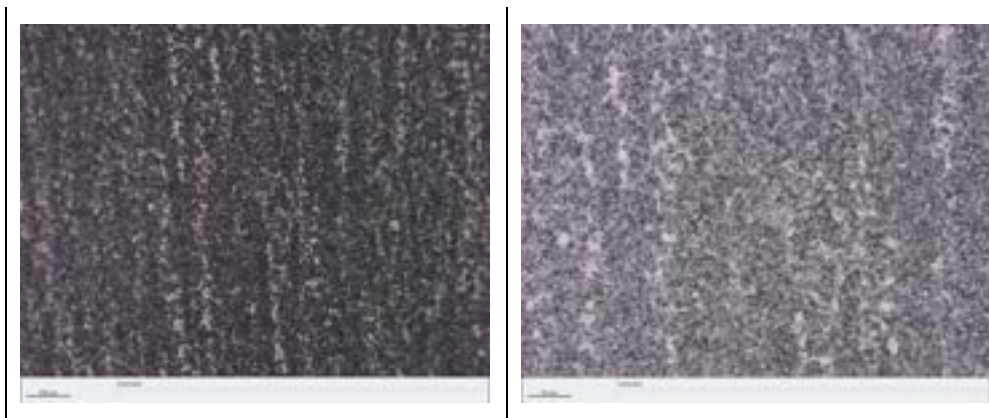


Figura 7. Immagini al microscopio ottico scattate a diverso ingrandimento (10x e 20x) della morfologia di film di perovskite stampate su vetro/FTO/c-TiO₂ ottenuti con Metodo 2 (A, B: T_{amb}) e Metodo 3 (C, D: T = 40°C) di Tabella 1.

Una percentuale di PbI₂ era stata osservata anche nei campioni preparati con il metodo *dual step* oggetto di studio della precedente annualità. Il quantitativo di PbI₂ risultava minore nei campioni sottoposti a lavaggio prima del trattamento termico e solo con questa procedura aggiuntiva si era riusciti ad ottenere nei film un rapporto di intensità $I_{\text{pero}}(2\theta = 14.1^\circ)/I_{\text{PbI}_2}(2\theta = 12.7^\circ)$ di circa 18 simile al valore osservato in questa annualità nei campioni ottenuti con metodologia a *singolo step*.

A differenza di quanto osservato dei campioni ottenuti nell'annualità precedente con la procedura a *doppio step*, inoltre, nei film prodotti con strategia a *singolo step* non si osserva alcuna fase a basso ordine dimensionale, il cui riflesso cristallino principale cadrebbe a $2\theta = 11^\circ$ [21-24]. Quanto detto è stato confermato anche dalle prove di fotoluminescenza eseguite sui campioni con laser di lunghezza d'onda 514nm. Gli spettri dei film presentano, infatti, un'intensa banda di fotoluminescenza centrata a 765nm (Figura 9) che è il tipico valore osservato per le perovskiti aventi struttura CH₃NH₃PbI₃ [24]. Nessuno *shift* verso valori di lunghezza d'onda più bassi è stato riscontrato per il valore corrispondente al massimo di fotoluminescenza della perovskite e ciò suggerisce assenza di fasi a basso ordine dimensionale.

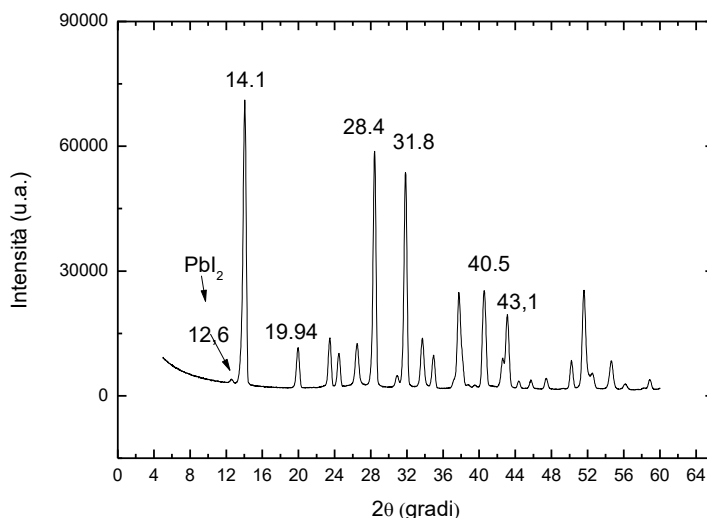


Figura 8. Spettri di diffrazione dei raggi X (Cu K α) di film di perovskite prodotti per stampa su substrato vetro/FTO/c-TiO₂ e sottoposti a trattamento mediante Metodo 2 (Tabella 1). In dettaglio sono riportate le posizioni dei riflessi cristallini attribuiti alla perovskite deposta e allo ioduro di piombo.

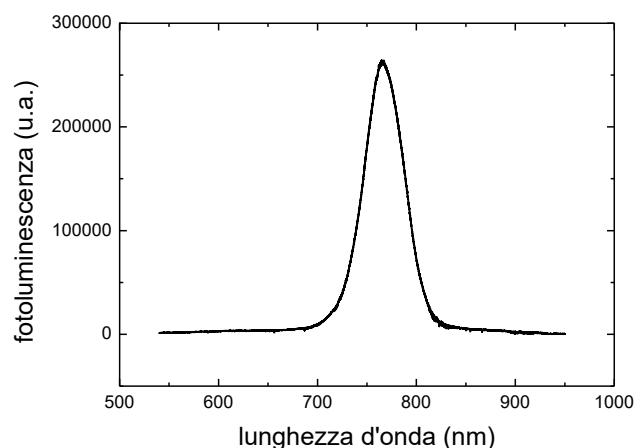


Figura 9. Fotoluminescenza ($\lambda_{ecc}=514\text{nm}$) di film di perovskite stampata e sottoposta a trattamento post-stampa mediante Metodo 2 (Tabella 1).

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

Le prove di stampa di inchiostri a base di perovskite e la caratterizzazione morfologica e strutturale dei corrispondenti film sottoposti a diverso trattamento post-stampa in vuoto e temperatura hanno permesso di definire i parametri di processo da impiegare nella realizzazione di dispositivi fotovoltaici con struttura vetro/FTO/c-TiO₂/perovskite/ Spiro-MeOTAD /Au.

Si è scelto, dunque, di concentrare lo studio successivo su celle contenenti strati di perovskite sottoposti a trattamenti in vuoto condotti mediante i Metodi 2 e 3 di Tabella 1, caratterizzati dalla maggiore uniformità macro e microscopica.

Dalla caratterizzazione I-V sotto illuminazione (100mW/cm² AM 1.5G) è emerso che le prestazioni risultano fortemente influenzate dalla temperatura applicata durante la fase di trattamento in vuoto. Le efficienze di conversione più alte sono state ottenute con le celle prodotte con film sui quali è stato applicato un trattamento post-stampa con il processo in vuoto a T_{amb}, registrando un valore massimo di 4.8%. Per le celle

ottenute con $T = 40^{\circ}\text{C}$ la massima efficienza misurata è stata pari a 3.6%. In Figura 10 sono riportate le caratteristiche elettriche delle celle realizzate con i due differenti trattamenti post-stampa per le quali sono state registrate le migliori prestazioni. In entrambi i casi, la corrente misurata dell'ordine di alcuni milliampere e i valori bassi di FF sono indice di una scarsa qualità elettronica sicuramente attribuibile ad una morfologia non omogenea e probabilmente anche poco continua.

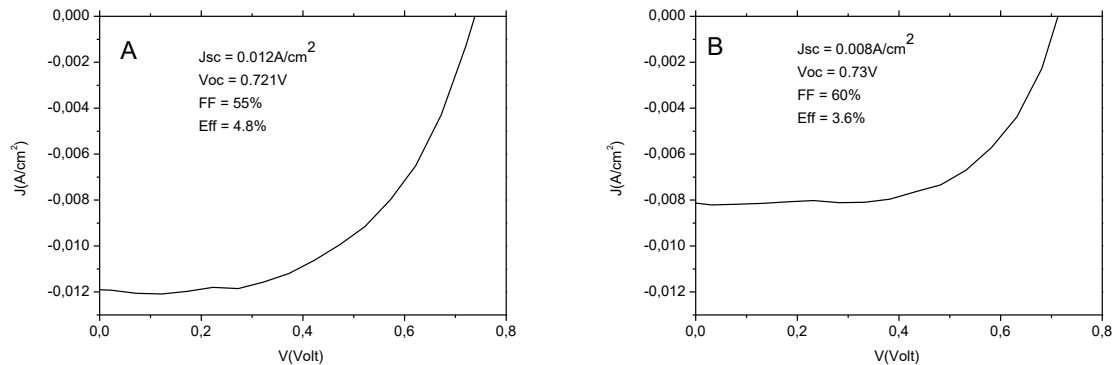


Figura 10. Curve J-V misurate sotto illuminazione a 100 mW/cm^2 AM 1.5G di celle con struttura vetro/FTO/c-TiO₂/perovskite/spiro-OMeTAD/Au prodotte con processo a singolo step mediante stampa IJP e sottoposte a trattamento con il Metodo 2 (A: T_{amb}) e con il Metodo 3 (B: $T = 40^{\circ}\text{C}$).

Comunque la differenza significativa osservata tra le due metodiche di trattamento post-stampa ha riguardato principalmente la resa del processo di produzione e la riproducibilità, così come si evidenzia in Figura 11. Nel caso di processo condotto in vuoto a $T = 40^{\circ}\text{C}$ solo il 25% delle celle prodotte risulta funzionante e con efficienze inferiori al 4%; diversamente, lavorando in vuoto a T_{amb} la percentuale di celle funzionanti triplica ed il 25% di queste ha un'efficienza superiore al 4%.

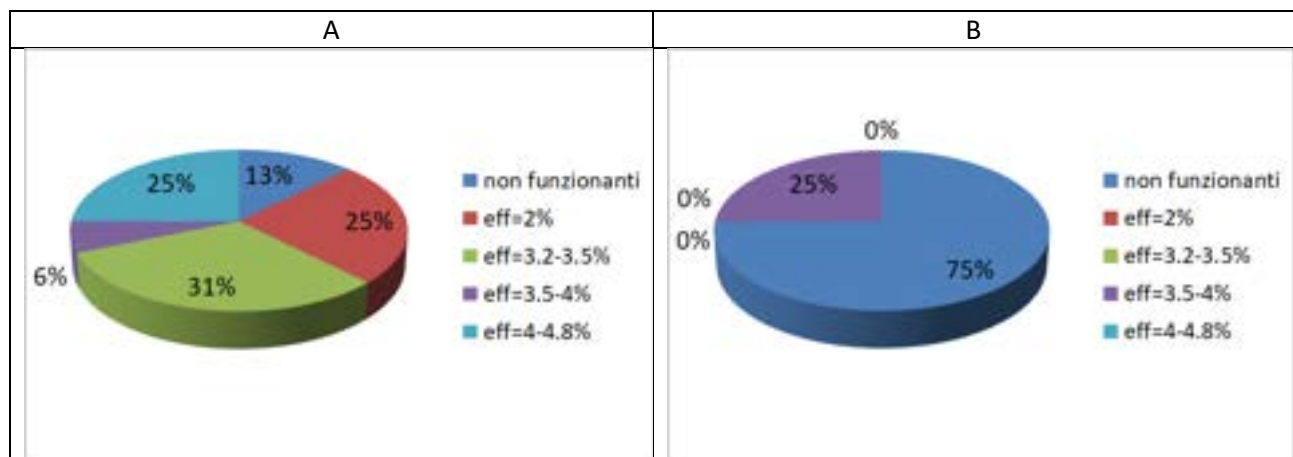


Figura 11. Resa del processo di stampa e dati di riproducibilità di celle a base di film di perovskite sottoposti a trattamenti post-stampa con Metodo 2 (A) e Metodo 3 (B).

Conclusioni

L'attività di ricerca ha riguardato lo sviluppo e la caratterizzazione di film di perovskiti prodotti per stampa seguendo una strategia a *singolo step* e l'analisi delle loro prestazioni in dispositivi celle. Lo studio ha dimostrato la fattibilità del processo di produzione di film stampati e delle corrispondenti celle sia in termini di resa che di riproducibilità.

Nel dettaglio è stato dapprima investigato l'effetto sulla morfologia e struttura dei film, della stampa diretta di un inchiostro a base di perovskite (RH=30%) seguita da trattamento post-stampa in vuoto e temperatura condotto a 3 diverse temperature (temperatura ambiente, 40°C , 90°C). Per i film sottoposti a trattamento in

vuoto a temperature inferiori o uguali a 40°C, non essendo la temperatura utilizzata sufficientemente alta da convertire il complesso perovskite-DMSO in perovskite, è stato necessario applicare, dopo l'asciugatura in vuoto, un trattamento termico aggiuntivo a 90°C.

Dalla caratterizzazione mediante microscopia ottica delle diverse tipologie di film ottenuti è emerso che una morfologia più uniforme può essere ottenuta applicando un trattamento post-stampa sotto vuoto a temperature minori o uguali a 40°C. Tale morfologia è risultata caratterizzata dalla presenza di strutture dendritiche aventi dimensioni dell'ordine delle decine di micron che diminuiscono al crescere della temperatura. Misure di diffrazione dei raggi x e fotoluminescenza hanno permesso, inoltre, di confermare la presenza di strutture perovskitiche nei film.

I film selezionati sono stati impiegati come strati attivi in celle aventi struttura finale vetro/FTO/c-TiO₂/perovskite/Spiro-MeOTAD

/oro e lo studio delle prestazioni elettriche delle celle ha permesso di mettere in luce la forte influenza della temperatura applicata in fase di vuoto sulle prestazioni elettriche delle celle.

Le migliori prestazioni ottenute, corrispondenti ad oltre 85% di celle funzionanti ed efficienza massima misurata 4.8%, sono state raggiunte con trattamento in vuoto condotto a temperatura ambiente.

Le efficienze di conversione delle celle a *singolo step* sono risultate più alte di quelle ottenute nell'annualità precedente con processo a *doppio step* (di quasi due punti), tuttavia ulteriori approfondimenti sono necessari per migliorare la qualità elettronica dei film fotoattivi monitorando gli altri parametri di processo.

Riferimenti bibliografici

1. B. O'Reagan and M. Gratzel, "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films", *Nature*, 353 (1991), 737–740.
2. D. B. Mitzi, "Synthesis, structure, and properties of organic - inorganic perovskites and related materials", *Prog. Inorg. Chem.*, 48 (1999), 1–121.
3. M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. N. Murakami and H. J. Snaith, "Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites", *Science*, 338 (2012), 643–647.
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, "Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%", *Sci. Rep.*, 2 (2012), 591 (1–7).
5. A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo and H. Pettersson, "Dye-Sensitized Solar Cells", *Chem. Rev.*, 110 (2010), 6595–6663.
6. L. Etgar, P. Gao, Z. Xue, Q. Peng, A. K. Chanderan and B. Liu, *J. Mater. Chem. A*, 134 (2012), 17396–17399. L. Etgar, P. Gao, Z. Xue, Q. Peng, A. K. Chanderan, B. Liu, M. K. Nazeeruddin and M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, 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, "Planar heterojunction perovskite solar cells via vapor-assisted solution process", *J. Am. Chem. Soc.*, 136 (2014), 622–625.
8. C.-W. Chen, H.-W. Kang, S.-Y. Hsiao, P.-F. Yang, K.-M. Chiang and H.-W. Lin, "Efficient and uniform planar-type perovskite solar cells by simple sequential vacuum deposition", *Adv. Mater.*, 26 (2014), 6647–6652.
9. NREL efficiency chart, Rev. 08-12-2016, <http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency-chart.jpg>, accessed october 27, 2016.
10. J. H. Heo, M. Lee, H. J. Han, B. R. Patil, J. S. Yu and S. H. Im, "Highly efficient low temperature solution processable planar type CH₃NH₃PbI₃ perovskite flexible solar cells" *J. Mater. Chem. A*, 4 (2016), 1572–1578.
11. 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. Cheyns, "An electron beam evaporated TiO₂

- layer for high efficiency planar perovskite solar cells on flexible polyethylene terephthalate substrates", *J. Mater. Chem. A*, 3 (2015), 22824–22829.
12. M. Bag, Z. Jiang, L. A. Renna, S. P. Jeong, V. M. Rotello and D. Venkataraman, "Rapid combinatorial screening of inkjet-printed alkyl-ammonium cations in perovskite solar cells", *Mater. Lett.*, 164 (2016), 472–475.
 13. Z. Wei, H. Chen, K. Yan and S. Yang, "Inkjet printing and instant chemical transformation of a $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /nanocarbon electrode and interface for planar perovskite solar cells", *Angew. Chem., Int. Ed.*, 53 (2014), 13239–13243.
 14. 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, "Inkjet printing of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ on a mesoscopic TiO_2 film for highly efficient perovskite solar cells", *J. Mater. Chem. A*, 3 (2015), 9092–9097.
 15. O. Malinkiewicz, A. Yella, Y. H. Lee, G. M. M. Espallargas, M. Graetzel, M. K. Nazeeruddin and H. J. Bolink, "Perovskite solar cells employing organic charge-transport layers", *Nat. Photonics*, 8 (2014), 128–132.
 16. F. Mathies, H. Eggers, B. S. Richards, G. Hernandez-Sosa, U. Lemmer, U. W. Paetzold, "Inkjet-printed triple cation perovskite solar cells", *Appl. Energy Mater. ACS Appl. Energy Mater.*, 1 (2018), 1834–1839.
 17. F. Mathies, T. Abzieher, A. Hochstuhl, K. Glaser, A. Colsmann, U. W. Paetzold, G. Hernandez-Sosa, U. Lemmer, and A. Quintilla, "Multipass inkjet printed planar methylammonium lead iodide perovskite solar cells", *J. Mater. Chem. A*, 4 (2016), 19207–1921.
 18. C. Liang, P. Li, H. Gu, Y. Zhang, F. Li, Y. Song, G. Shao, N. Mathews and G. Xing, "One-step inkjet printed perovskite in air for efficient light harvesting" *Sol. RRL*, 2 (2018), 1700217 (1-9)
 19. Z. Song, S. C. Watthage, A. B. Phillips, B. L. Tompkins, R. J. Ellingson and M. J. Heben, "Impact of processing temperature and composition on the formation of methylammonium lead iodide perovskites" *Chem. Mater.*, 27 (2015), 4612–4619.
 20. J. Burschka, N. Pellet, S. J. Moon, R. Humphry-Baker, P. Gao, M. K. Nazeeruddin, M. Graetzel, "Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells", *Nature*, 499 (2013), 316–319.
 21. D. B. Mitzi, "Synthesis, crystal structure, and optical and thermal properties of $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{MlI}_4$ (M= Ge, Sn, Pb)" *Chem. Mater.*, 8 (1996), 791–800.
 22. D. B. Mitzi, "Solution-processed inorganic semiconductors", *J. Mater. Chem.*, 14 (2004), 2355–2365.
 23. G. C. Papavassiliou, "Three and low-dimensional inorganic semiconductors", *Prog. Solid State Chem.*, 25 (1997), 125–270.
 24. J. R. Klein, O. Flender, M. Scholz, K. Oum and T. Lenzer, "Charge carrier dynamics of methylammonium lead iodide: from PbI_2 -rich to low-dimensional broadly emitting perovskites, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18 (2016), 10800–10808.