



Ricerca di Sistema elettrico

Sviluppo di film di peroschite mista organica-inorganica mediante tecnologia inkjet printing

F. Villani, F. Loffredo, F. Varsano, P. Reale, M. Bellusci,
A. De Maria, V. La Ferrara

SVILUPPO DI FILM DI PEROSCHITE MISTA ORGANICA-INORGANICA MEDIANTE TECNOLOGIA INKJET PRINTING

F. Villani, F. Loffredo, F. Varsano, P. Reale, M. Bellusci, A. De Maria, V. La Ferrara (ENEA)

Settembre 2016

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2015

Area: Generazione di energia elettrica con basse emissioni di carbonio

Progetto: Ricerca su Tecnologie Fotovoltaiche Innovative

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

Responsabile del Progetto: Paola Delli Veneri, ENEA



Si ringrazia il Dott. Luciano Pilloni per le immagini SEM delle polveri di peroschite sintetizzate per via meccanochimica

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 MATERIALI E METODI.....	7
2.1 SINTESI DI PEROSCHITI.....	7
2.2 STAMPA DI PEROSCHITI FUNZIONALIZZATE CON OTTILAMMONIO.....	9
2.2.1 <i>Substrati</i>	9
2.2.2 <i>Inchiostri a base di peroschite funzionalizzata con ioduro di ottilammonio</i>	9
2.2.3 <i>Stampa</i>	9
2.2.4 <i>Caratterizzazione dei film</i>	9
2.2.5 <i>Dispositivi celle a base di peroschite funzionalizzata</i>	10
2.3 STAMPA DI PEROSCHITI NON FUNZIONALIZZATE.....	10
2.3.1 <i>Substrati</i>	10
2.3.2 <i>Stampa di inchiostri a base di ioduro di metil ammonio</i>	11
2.3.3 <i>Dispositivi celle a base di peroschite non funzionalizzata</i>	11
3 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	13
3.1 SINTESI DI PEROSCHITI DISPERDIBILI.....	13
3.1.1 <i>Funzionalizzazione della peroschite</i>	17
3.2 PREPARAZIONE DEGLI INCHIOSTRI: PROVE DI DISPERSIONE DELLA PEROSCHITE FUNZIONALIZZATA IN SOLVENTI IDONEI AL PROCESSO DI STAMPA IJP.....	21
3.3 STAMPA DI FILM DI PEROSCHITE FUNZIONALIZZATA.....	23
3.4 DISPOSITIVI CELLE CON FILM DI PEROSCHITE FUNZIONALIZZATA.....	27
3.5 DISPOSITIVI CELLE CON FILM DI PEROSCHITE NON FUNZIONALIZZATA.....	29
4 CONCLUSIONI.....	31
5 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	33

Sommario

Obiettivo della presente attività è stato quello di verificare la possibilità di utilizzare la tecnologia inkjet printing (IJP) per la realizzazione di dispositivi fotovoltaici a base di peroschite organica-inorganica. Per valutare le potenzialità applicative del processo di stampa su questa classe di materiali sono state adottate due differenti strategie:

- i) stampa di un inchiostro di peroschite;
- ii) deposizione in due fasi (*dual step*): stampa di una soluzione contenente il sale organico (ioduro di metilammonio) su un film, precedentemente depositato, contenente il sale inorganico (ioduro di piombo).

La formulazione dell'inchiostro di peroschite è stata ottimizzata a partire da polveri sintetizzate mediante tecniche meccanochimiche. Variando i parametri di sintesi sono state sintetizzate peroschiti dalla diversa morfologia. Al fine di rendere tali materiali disperdibili è stata eseguita una funzionalizzazione dei materiali mediante aggiunta di ioduro di ottilammonio nell'ambiente di sintesi. Il materiale funzionalizzato, come evidenziato da analisi morfologiche e strutturali, è risultato costituito da cristalli di peroschite circondati da una *shell* di materia organica che interagendo positivamente con il solvente idoneo alla stampa IJP ne ha permesso la formulazione in inchiostri. Film di peroschiti stampati sono stati inseriti in dispositivi fotovoltaici a valle di una caratterizzazione morfologica, strutturale e ottica. Le analisi condotte sui film hanno indicato assenza di fenomeni di degradazione della peroschite indotti dal processo di stampa. Tuttavia la presenza della catena di ottilammonio, pur rendendo il materiale disperdibile in solvente organico, ha prodotto materiali non performanti in cella a causa dell'elevata resistenza al trasferimento di carica generata dallo strato organico.

La stampa di un inchiostro di ioduro di metilammonio su film di ioduro di piombo ha inoltre permesso la realizzazione di film di peroschiti non funzionalizzate mediante tecnica *dual step*. Le prestazioni di celle fotovoltaiche prodotte con tali film sono state confrontate con quelle di dispositivi gemelli prodotti con processo di dipping del film di ioduro di piombo in una soluzione di metilammonio. Le prestazioni di entrambe le tipologie di dispositivi sono risultate fortemente influenzate dalla presenza di umidità non controllata.

1 Introduzione

Le peroschiti miste organiche-inorganiche hanno destato un vivo interesse negli ultimi anni per un gran numero di motivi, primo fra i quali la rapidità con cui è stato possibile raggiungere in celle solari elevati valori di efficienza di conversione. Infatti, dalla loro apparizione nel 2009 [1] i dispositivi che utilizzano le peroschiti quale strati attivi hanno mostrato un'evoluzione dell'efficienza da 3.8% a 18% per celle di dimensioni piccole. Nel 2013 le peroschiti miste organiche-inorganiche sono state selezionate nella Top10 che la rivista *Science* stila ogni dicembre su argomenti ritenuti scoperte di grande rilievo [2].

Tra i vantaggi riportati emerge che questi materiali possono essere depositati mediante tecniche *solution-based*, cioè mediante tecniche chimiche a basso costo a differenza dei materiali utilizzati in celle convenzionali che hanno bisogno di tecniche e apparati di deposizione più sofisticati, spesso costosi. Attualmente le peroschiti sono depositate in laboratorio mediante *spinning* di una soluzione contenente i sali precursori (procedura *one step*), tipicamente ioduro di piombo PbI_2 e ioduro di metilammonio CH_3NH_4I (MAI) disciolti in dimetilformamide (DMF) cui segue un trattamento termico oppure mediante una metodologia a due stadi (*dual step*). In questo secondo caso, inizialmente si deposita il sale inorganico (PbI_2), da soluzione per *spin coating*, o mediante tecniche di deposizione fisiche (generalmente evaporazione) e successivamente il film viene immerso in una soluzione, comunemente a base di isopropanolo, contenente il sale organico che per diffusione attraverso il film inorganico va a formare il prodotto finale [3]. La bontà della peroschite dipende dall'omogeneità della deposizione iniziale di PbI_2 e principalmente dal suo spessore. Può infatti accadere che non tutto il PbI_2 reagisca rimanendo all'interno dello strato di peroschite. Al termine del processo segue comunque un trattamento termico.

Entrambe le metodologie hanno fornito film di peroschite performanti quando depositati su substrato poroso di titania (TiO_2 mesoporoso che funge da *scaffold*) mentre hanno evidenziato delle difficoltà quando si è tentato di realizzare i film su substrato piatto. Nel primo caso la peroschite cresce per impregnazione da soluzione confinata all'interno del reticolo di pori (nanoscopici) del substrato di titania, formando un *continuum* al suo interno. Lo strato che cresce è spesso ($\sim 0.3-1\mu m$) con conseguente buon assorbimento di luce, e forma un buon contatto all'interfaccia con la titania riducendo problemi di ricombinazione di carica. Su questo tipo di celle sono stati ottenuti i più alti valori di efficienza. La realizzazione dello strato mesoporoso richiede un trattamento termico a temperatura intorno ai $450^\circ C$ precludendo in tal modo la realizzazione di celle su substrato flessibile (polimerico) e l'applicazione di tecnologie di scala del tipo *roll-to-roll*. Su substrato piatto, venendo a mancare il processo di deposizione dello *scaffold*, la temperatura massima di lavorazione è intorno ai $150^\circ C$, ovvero quella necessaria al trattamento termico che segue la preparazione della peroschite a partire dai precursori, compatibile con processi *roll-to-roll* su flessibile. D'altra parte, l'importanza della realizzazione di strati di peroschite performanti su substrato piatto va ben oltre la possibilità di implementare tecnologie a basso costo. Ad oggi, l'integrazione monolitica di uno strato di peroschite in tandem con celle di silicio rende possibile l'ottenimento di efficienze di conversione superiori al 25.5% [4]. Quando depositata su substrato piatto mediante tecniche "*solution based*", la peroschite tende a crescere in modo non uniforme, o sottoforma di cristalli orientati (aghi) oppure in isole, lasciando ampie parti di substrato scoperto (50-90%) con conseguenze dannose sull'efficienza finale della cella. Ciò è dovuto principalmente alla velocità elevata con cui viene allontanato il solvente dal substrato durante la deposizione via *spinning*. Si è tentato di ovviare a questo problema mediante l'aggiunta di "ritardanti" in soluzione [5], l'ingegnerizzazione del solvente (utilizzo di miscele ad hoc) [6, 7], *curing* del prodotto post-deposizione [8, 9, 10]. I risultati sono stati soddisfacenti solo su aree molto piccole (celle da $2mm^2$).

E' evidente che se si vuole estendere la produzione di peroschiti a celle e moduli di larga area lo *spinning* non è una tecnologia fruibile e diviene auspicabile il ricorso alle tecniche di stampa.

Ad oggi, la maggior parte della ricerca inerente l'utilizzo di tecnologie *printing* in celle solari a peroschite è focalizzata sulla stampa per *screen-printing* di TiO_2 mesoporosa su cui lo strato attivo viene generalmente depositato con processi da soluzione convenzionali (*drop-casting*, *dip-coating*, *spin-coating*) [11, 12]. La necessità di rispondere alle attuali applicazioni pratiche orientate verso il flessibile e lo scalabile richiede

l'esplorazione di tecniche di stampa più propriamente idonee alla deposizione in maniera controllata dello strato attivo a base di peroschite. A tal proposito, esempi recenti ma comunque limitati riguardano l'impiego della tecnologia *inkjet printing* (IJP) [13, 14]. Questa tecnica di stampa permette di depositare in maniera selettiva vari materiali funzionali da fase liquida su differenti substrati (flessibili e rigidi), riducendo passi di processo e materiali di scarto. Al momento il suo impiego in elettronica organica è alquanto diffuso per la realizzazione di dispositivi OLED, celle solari organiche, transistor a effetto di campo [15, 16], diversamente, sue applicazioni a celle a peroschiti rimangono scarse e, comunque, maggiormente legate al metodo sequenziale *dual step* [11, 12, 14,17].

Nell'attività presentata è stata verificata la possibilità di utilizzare la tecnologia IJP per la realizzazione dello strato attivo a base di peroschite organica-inorganica in dispositivi fotovoltaici seguendo due differenti approcci: stampa diretta di un inchiostro a base di peroschite (*one step*); stampa di una soluzione contenente ioduro di metilammonio su un substrato sul quale era precedentemente depositato un film di PbI_2 (*dual step*). Nel primo caso l'attività svolta ha riguardato la preparazione di polveri a base di peroschite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ funzionalizzata con *shell* di ottilammonio e loro sospensioni per lo sviluppo d'inchiostri dispensabili mediante tecnologia IJP; la funzionalizzazione ha avuto la finalità di rendere la polvere di peroschite più facilmente disperdibile in solventi organici essendo nota la difficoltà di produrre sospensioni di peroschite tal quali. Nel secondo caso è stato sperimentato il metodo *dual step*, prendendo come modello la deposizione in due fasi precedentemente descritta e utilizzando la stampa in sostituzione dell'immersione. Entrambi i film a base di peroschite così preparati sono stati introdotti in strutture celle le cui prestazioni sono state analizzate correlandole alle caratteristiche morfologiche e strutturali dello strato attivo stampato.

2 Materiali e Metodi

2.1 Sintesi di peroschiti

La sintesi delle peroschiti miste organiche-inorganiche è stata condotta mediante tecniche allo stato solido a partire dai suoi precursori: ioduro di piombo PbI_2 (99%, Sigma Aldrich) e ioduro di metilammonio CH_3NH_3I (MAI). Quest'ultimo è stato sintetizzato in laboratorio a partire da acido iodidrico HI (soluzione acquosa 57%, Sigma Aldrich) e metilammina CH_3NH_2 (soluzione acquosa 40%, Sigma Aldrich) in rapporto molare 1:1 all'interno di un pallone da 100mL. La soluzione di acido iodidrico viene aggiunta goccia a goccia alla soluzione di metilammina raffreddata in un bagno a ghiaccio (la reazione è esotermica) e posta sotto agitazione per circa due ore dopo le quali il sale viene cristallizzato facendo evaporare il solvente in rotavapor. Il sale è lavato in etere etilico, seccato in stufa da vuoto a $70^\circ C$ per tutta la notte e conservato in luogo secco e al buio. La stessa procedura è stata utilizzata per la sintesi dello ioduro di ottilammonio (OAI) a partire da acido iodidrico e ottilammina (99% Sigma Aldrich). In questo caso la soluzione in rotavapor tende a schiumare e la pressione va diminuita molto lentamente.

Le peroschiti sono state sintetizzate per via meccanochimica. Tale tecnica consiste nell'attivare delle reazioni chimiche mediante energia meccanica all'interno di un mulino. In Figura 1 è riportata una rappresentazione schematica della meccanosintesi di peroschite a partire dalle polveri di precursori.

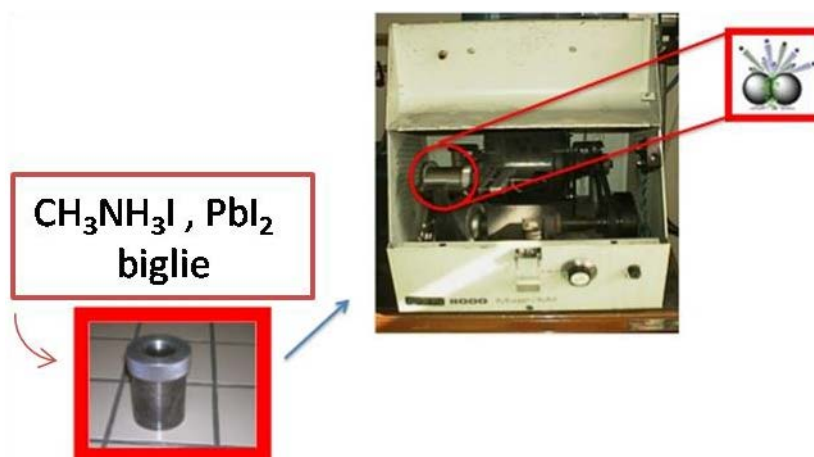
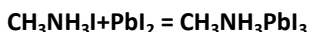


Figura 1. Rappresentazione schematica della meccanosintesi di polveri di $CH_3NH_3PbI_3$ in un mulino. La giara è caricata con le polveri dei precursori (PbI_2 e MAI) e con delle biglie. Variando la massa e il numero di biglie è possibile modulare la natura del prodotto finale.

In questo tipo di sintesi le reazioni sono attivate meccanicamente sfruttando l'energia trasferita dal mulino alle biglie e da esse alla polvere. Il meccanismo di movimentazione delle biglie determina la produzione di una quantità di moto molto elevata, che si traduce in energia cinetica scagliata sul materiale. Tale energia cinetica rilasciata dalle sfere alla polvere può indurre diversi fenomeni chimico-fisici, in primo luogo la macinazione fine delle particelle, e quindi la formazione di nuove superfici attive. In questa fase può verificarsi la nanostrutturazione della polvere, migliorando significativamente la reattività della stessa, seguita da interdiffusione, riarrangiamenti atomici, amorfizzazione, fenomeni di ri-cristallizzazione e nucleazione di nuove fasi stabili o metastabili, e così via.

Il singolo urto promuove le reazioni chimiche desiderate, purché si abbia un'energia rilasciata alla polvere superiore all'energia di attivazione richiesta dalla reazione chimica. La frequenza degli urti efficaci determina la cinetica della reazione.

La reazione chimica da attivare meccanicamente è la seguente:



(1)

Il mulino utilizzato nella prima fase di sperimentazione è un mulino a scuotimento Mixer-Mill SPEX8000 (frequenza di vibrazione pari a 30Hz), caricato con una giara a cilindro da 50mL riempita con sfere di varia natura e dimensione e con i materiali precursori. Alcune sintesi sono state effettuate in mulino a minore energia, Mulino Retsch MM 200 (frequenza di vibrazione pari a 20Hz), in una giara da 10mL, con biglie di ZrO_2 .

Al fine di verificare l'efficacia dei trattamenti in giara, le polveri sintetizzate sono state caratterizzate in termini di composizione di fase e morfologia, mediante diffrazione di raggi X (XRD) e microscopia elettronica (SEM e STEM).

Le immagini SEM e STEM sono state raccolte con un microscopio ad alta risoluzione HRSEM LEO 130.

L'analisi XRD è stata condotta utilizzando un diffrattometro Italstrutture equipaggiato con sorgente $\text{Fe K}\alpha_1$ e detector simultaneo 120° curved PSD (INEL).

Lo spettro di diffrazione delle peroschiti miste organiche-inorganiche non è ancora inserito nel data-base CSD (Cambridge Structural Database), riconosciuto in campo internazionale come il database più completo, aggiornato e affidabile per le strutture cristalline. Pertanto è possibile identificare le fasi prodotte qualitativamente per confronto solo con gli spettri riportati di letteratura. Recentemente, sono stati pubblicati degli studi di cristallografia effettuati su cristalli singoli di $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ [18, 19] grazie ai quali è possibile ricavare dati cristallografici quali il gruppo spaziale, i parametri di cella e la posizione degli atomi nella struttura. Utilizzando questi dati è stato costruito un file *cif* (crystallographic information file) con il quale è stata condotta un'analisi Rietveld sugli spettri di diffrazione delle polveri ottenute. A tale scopo è stato utilizzato il programma MAUD [20]. Nella seguente figura è riportato a titolo di esempio uno spettro di diffrazione di una delle polveri preparate con sintesi meccanochimica insieme all'identificazione della fase (sono riportate le riflessioni principali) eseguita mediante analisi di Rietveld. In didascalia sono riportati i parametri di cella per lo specifico campione e la dimensione dei cristalliti. Com'è possibile vedere in **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.**, lo spettro mostra esclusivamente i picchi della peroschite mista organica-inorganica. Le posizioni dei picchi così raffinate sono state utilizzate per identificare la fase mista organica-inorganica in tutti gli spettri di diffrazione.

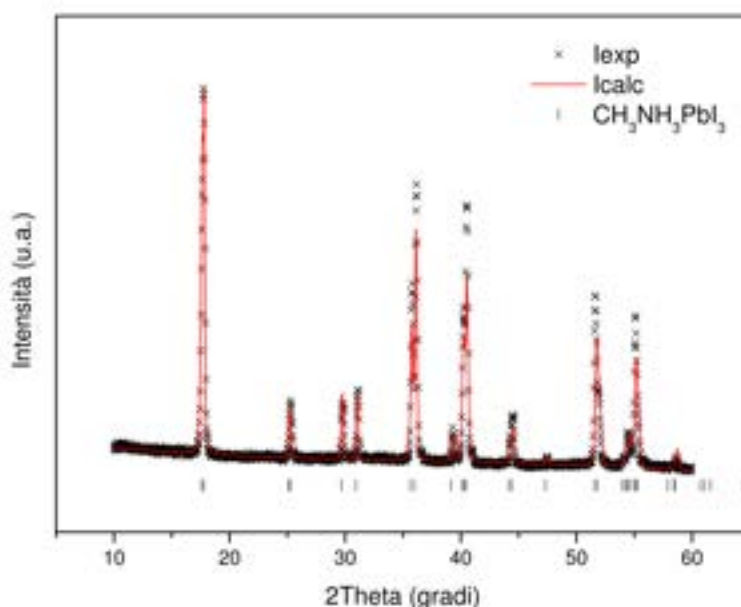


Figura 2 Analisi Rietveld di una polvere di peroschite sintetizzata mediante meccanochimica. La fase utilizzata ha gruppo spaziale $I4cm$. Parametri di cella raffinati: $a=b=8.859\text{\AA}$, $c=12.613\text{\AA}$, dimensione dei cristalliti 240nm , $Rwp=0.17$. Radiazione $\text{FeK}\alpha$. Le linee verticali indicano le posizioni dei picchi.

2.2 Stampa di peroschiti funzionalizzate con ottilammonio

2.2.1 Substrati

Con gli inchiostri a base di peroschite ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) funzionalizzata sono state eseguite stampe su differenti tipologie di strutture: vetro ricoperto di ITO (Corning Eagle 2000) e poli(etilen diossitiofene) polistirene sulfonato (PEDOT:PSS) oppure quarzo.

Tutti i substrati (quarzo, vetro/ITO) sono stati sottoposti ad un opportuno processo di pulizia prima della deposizione dei film di PEDOT:PSS e/o peroschite. Il lavaggio è stato effettuato in due *step*. In una prima fase è stato eseguito un trattamento in vasca ultrasuoni con acqua deionizzata e detergente per 90min a 80°C; successivamente i substrati sono stati immersi in sequenza per 20min in acqua deionizzata, acetone ed isopropanolo. Il processo di asciugatura è stato eseguito mediante flusso di azoto, seguito da essiccazione in forno.

Sui substrati di vetro/ITO è stato eseguito un processo di *etching* dell'ITO per definire la geometria dell'anodo nella struttura della cella fotovoltaica.

Lo strato di PEDOT:PSS (Clevios P Al4083) è stato depositato su ITO dopo trattamento superficiale con UV-ozono per 300s. Il film, depositato per *spin-coating* a 3000rpm per 1min con 500rpm di accelerazione, è stato poi sottoposto a trattamento termico su piastra a 120°C per 10min.

2.2.2 Inchiostri a base di peroschite funzionalizzata con ioduro di ottilammonio

Inchiostri a base di peroschite sono stati prodotti disperdendo in clorobenzene (CB) polveri di $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ funzionalizzato con ottilammonio. Nello specifico le polveri utilizzate sono S14 e S16 le cui condizioni sperimentali di sintesi sono descritte nella sezione 3.1.1.

La formulazione dell'inchiostro usato per le stampe è stata definita a valle di prove di dispersione in ultrasuoni in diversi solventi organici, al variare della concentrazione di peroschite e dei tempi di trattamento in bagno ultrasonico. Le miscele sono state analizzate mediante Dynamic Light Scattering (DLS) usando il sistema HPPS 3.1 (Malvern Instruments) appena prodotte e dopo diversi tempi di invecchiamento. Mediante questa tecnica è stato possibile valutare la curva di distribuzione delle dimensioni idrodinamiche degli aggregati di peroschite e la loro dimensione media, nonché la presenza o meno di fenomeni di agglomerazione nel tempo.

2.2.3 Stampa

Sono stati prodotti film di peroschite sia su quarzo che su substrato vetro/ITO ricoperto con un film di PEDOT:PSS stampando un inchiostro a base di peroschite dispersa in clorobenzene in concentrazioni comprese tra 2mg/mL e 10mg/mL.

L'apparecchiatura adoperata è la stampante a getto d'inchiostro Dimatix Materials Printer 2831 (DMP2831) della FUJIFILM - USA che utilizza teste di stampa multiugello piezoelettriche aventi 16 ugelli (volume nominale della singola goccia pari a 10pL). La condizione ottimale di stampa è risultata essere quella corrispondente ad una distanza tra le gocce di 15 μm , piano di stampa non riscaldato e temperatura della testa di stampa pari a 30°C. Per queste specifiche stampe sono stati impiegati 2 ugelli.

I film di peroschite sono stati ottenuti stampando superfici quadrate sovrapposte, applicando per ciascuno strato una direzione di stampa ortogonale rispetto a quella dello strato precedente.

2.2.4 Caratterizzazione dei film

La morfologia dei film stampati è stata investigata mediante microscopia ottica (Polyvar MET Reichert-Jung) e microscopia a scansione elettronica (SEM) (LEO 1530).

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

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.

2.2.5 Dispositivi celle a base di peroschite funzionalizzata

Sono state realizzate celle con struttura vetro/ITO/PEDOT:PSS/peroschite (stampata)/PCBM/Al (Figura 3). I film di peroschite sono stati ottenuti depositando 4 strati sovrapposti partendo da un inchiostro di peroschite S16 in CB (10mg/mL). Sul film di peroschite è stato depositato un film di estere metilico dell'acido [6,6]-fenil-C61-butirrico (PCBM) mediante *spin-coating* a 600rpm di una soluzione di PCBM in CB (15mg/mL). Il dispositivo è stato completato depositando un elettrodo di alluminio (150nm) per evaporazione termica ($p=10^{-6}$ mbar). La geometria del catodo è stata definita mediante l'utilizzo di una opportuna maschera per evaporazione tale che l'area attiva risultante fosse 12mm^2 . Le celle sono state caratterizzate mediante misure I-V sotto illuminazione a $100\text{mW}/\text{cm}^2$ AM 1.5G.

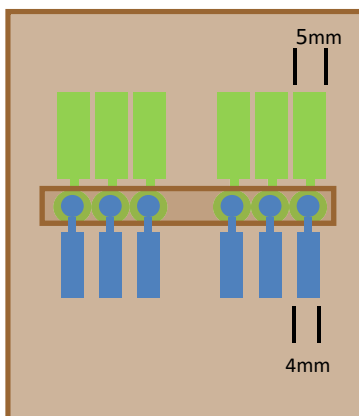


Figura 3. Schema dei dispositivi cella con struttura vetro/ITO (verde)/PEDOT:PSS/peroschite (striscia rettangolare marrone)/PCBM (quadrato esterno marrone)/Al (blu).

2.3 Stampa di peroschiti non funzionalizzate

2.3.1 Substrati

I substrati impiegati nella realizzazione delle celle a base di peroschite non funzionalizzate sono stati prodotti presso il C.H.O.S.E. dell'Università di Roma "Tor Vergata" secondo una struttura vetro/FTO/c-TiO₂/m-TiO₂ (**Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.**). Nel dettaglio i substrati impiegati sono costituiti da vetro ricoperto da uno strato FTO (*Fluorine Tin Oxide*) che funge da elettrodo trasparente; su di esso, mediante tecnica di *spray pyrolysis*, è depositato un film compatto di TiO₂ (c-TiO₂, 40nm) con funzione di *blocking layer*. Su quest'ultimo, infine, è depositato tramite *spin coating* lo strato trasportatore di elettroni di TiO₂ mesoporoso (m-TiO₂, 150nm). La geometria del substrato è tale da realizzare quattro celle di area 0.1cm^2 .

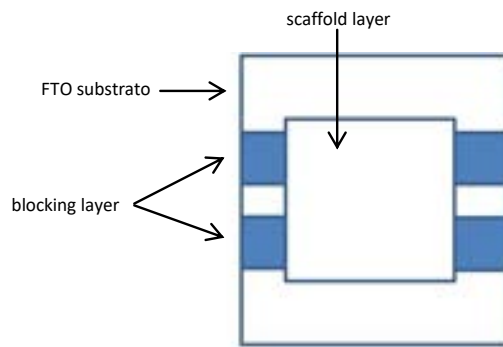


Figura 4: Schema del substrato utilizzato per la deposizione dello ioduro di metilammonio (sintesi in due fasi della peroschite): strato *blocking* (c-TiO₂) su vetro/FTO, ricoperto da uno strato *scaffold* (m-TiO₂). La geometria del substrato è tale da realizzare quattro celle da 0.1cm² di area.

2.3.2 Stampa di inchiostri a base di ioduro di metil ammonio

Le stampe di film di peroschite non funzionalizzate sono state condotte mediante tecnica *dual step*, stampando un inchiostro di ioduro di metilammonio (Aldrich, 10mg/mL in isopropanolo) su film di PbI₂. Il PbI₂ è stato depositato per *spin-coating* a 1000rpm per 40s sul substrato schematizzato in Figura 5. La stampa è stata effettuata con la stampante DMP2831 della FUJIFILM–USA utilizzando 6 ugelli simultaneamente. La condizione ottimale di stampa è risultata essere quella corrispondente ad una distanza tra le gocce di 25µm, non riscaldando il piano di stampa e applicando una temperatura della testa di stampa pari a 30°C. Sono state realizzate per ciascun substrato due strisce di dimensioni 6x25mm (Figura 5) sovrapposte alle strisce dello strato di c-TiO₂.

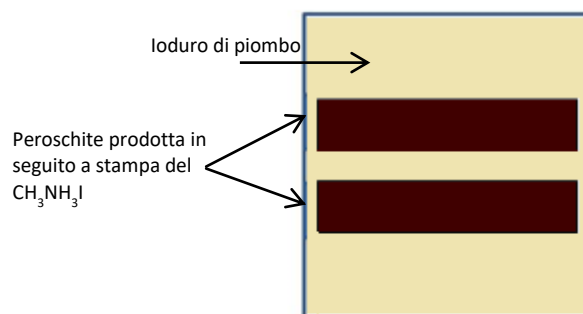


Figura 5. Schema delle strisce di peroschite ottenute dalla reazione dello ioduro di metilammonio sul film di ioduro di piombo.

I campioni sono stati successivamente posti su piastra termica a 90°C per 30min coperti da una capsula di petri capovolta per creare un ambiente saturo.

2.3.3 Dispositivi celle a base di peroschite non funzionalizzata

In Figura 6 è mostrata l'architettura delle celle prodotte a base di peroschite non funzionalizzata prodotta per stampa e reazione dello ioduro di metilammonio su ioduro di piombo. Sullo strato di peroschite così prodotto è stato depositato per *spin-coating* uno strato di Spiro-MeOTAD drogato con funzione HTM. I contatti superiori di oro (100nm) sono stati depositati per evaporazione termica.

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

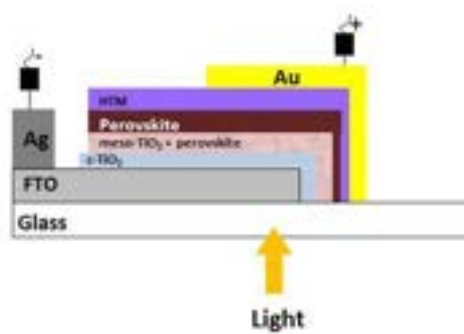


Figura 6. Schema dell'architettura utilizzata nella realizzazione della cella a base di peroschite non funzionalizzata: vetro/FTO/c-TiO₂/m-TiO₂/peroschite/HTM/oro.

3 Descrizione delle attività svolte e risultati

3.1 Sintesi di peroschiti disperdibili

Le attività svolte nell'ambito di questo task riguardano lo sviluppo di una metodologia di sintesi di nanoparticelle di peroschite, finalizzate alla realizzazione di un inchiostro per stampante inkjet. Affinché la peroschite prodotta formi una sospensione stabile in un solvente adeguato alla stampa, è necessario produrre una polvere che abbia morfologia idonea nanometrica e omodispersa. A tale scopo è stata utilizzata la meccanochimica essendo questa una tecnica di sintesi scalabile, sostenibile, a basso costo e a basso impatto ambientale.

E' stato valutato l'effetto dei principali parametri di sintesi sulla composizione, dimensioni e morfologia del materiale prodotto ovvero: il materiale e il diametro (d) delle biglie, quindi la massa delle stesse, il numero (#) di biglie inserite nella giara e il rapporto in peso biglie/precursori. Infine la durata della macinazione. La massa delle biglie è il parametro che determina la quantità di energia trasferita alle polveri, mentre il numero delle biglie e il tempo di macinazione determinano la cinetica della reazione.

Nella seguente tabella sono riportate le condizioni di macinazione utilizzate per la sintesi della peroschite.

Tabella 1. Condizioni sperimentali di sintesi delle peroschiti a partire dai precursori (PbI₂ e CH₃NH₃I).

sintesi	Biglie				massa tot biglie (g)	massa materiale (g)	Rapporto massa biglie/polvere	Durata (min)
	materiale	d (mm)	Massa (g)	#				
S1	WC	12	10,6	1	10,6	0,42	25,2	5/10
S2	WC	12	10,6	2	21	0,84	25	10
S3	WC	12	10,6	2	21	1,7	12,3	10/20/30
S4	ZrO ₂	12	3,1	2	6,2	0,84	7,3	10
S5	ZrO ₂	8	1,6	5	7,5	0,84	8,9	10
S6	Teflon/acciaio	12	1,5	2	3	0,84	3,6	10
S7	Teflon/acciaio	12	1,5	5	7,4	0,84	8,8	10

Analizzando gli spettri di diffrazione ottenuti per ciascun materiale al termine della procedura di preparazione e confrontandoli con i picchi di riferimento si è osservato che, ad eccezione di quelle condotte con biglie rivestite in teflon, tutte le sintesi di durata pari o superiore a 10min hanno prodotto la desiderata peroschite organica-inorganica MAPbI₃ nella sua struttura tetragonale [18, 19], dimostrando l'efficacia della sintesi meccanochimica. I campioni preparati con biglie di acciaio rivestito di teflon (sintesi S6 e S7) hanno fornito uno spettro di diffrazione dove sono visibili quasi esclusivamente i precursori. La conversione dei reagenti sembra limitata, indipendentemente dal numero di biglie. E' possibile che il rivestimento in teflon delle biglie in acciaio renda l'urto parzialmente elastico e in questo modo la quantità di energia trasferita alle polveri non è sufficiente ad attivare la reazione chimica.

L'analisi dell'allargamento dei picchi di diffrazione indica una dimensione dei cristalliti di peroschite compresa fra i 70 e i 200nm a seconda delle condizioni di sintesi. Come è possibile vedere in Figura 7, dieci minuti di macinazione nelle condizioni sperimentali indicate per il campione S3 sono sufficienti a portare a termine la sintesi della peroschite. Ci si aspetterebbe che, una volta avvenuta la reazione, ulteriori urti fra biglie e polveri possano frantumare le polveri in particelle di dimensioni via via più piccole. Dall'analisi degli spettri di diffrazione, prolungare il tempo di macinazione non sembra portare a una diminuzione delle dimensioni dei cristalliti. Al contrario, il ridursi dell'allargamento dei picchi di diffrazione, suggerisce la crescita dei domini cristallini al prolungare della macinazione.

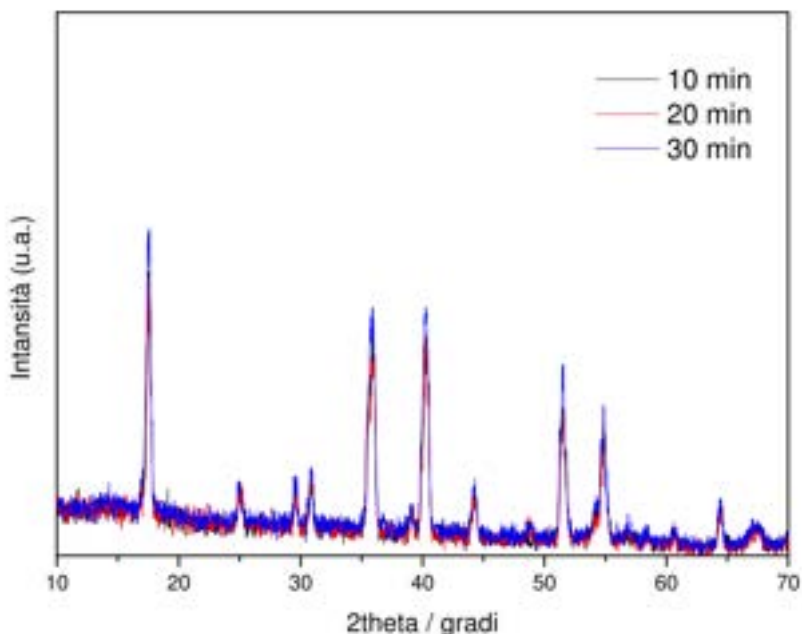


Figura 7. Spettri di diffrazione (Radiazione FeKα) delle polveri del campione S3 macinate per tempi crescenti (10, 20, 30 minuti). Tutti i picchi appartengono alla peroschite nella sua struttura tetragonale.

I campioni di polvere sono stati dispersi, mediante sonicatore, in differenti solventi organici utili per la realizzazione di inchiostri per IJP in concentrazioni 2-10mg/mL. Tutte le polveri precipitano nel giro di pochi minuti anche quando disperse in concentrazioni più basse e dopo sonicazione prolungata (>1ora). Le polveri sono state osservate al microscopio elettronico a scansione per un’analisi morfologica più accurata. In Figura 8 sono riportate due immagini del campione S2 registrate a diversi ingrandimenti.

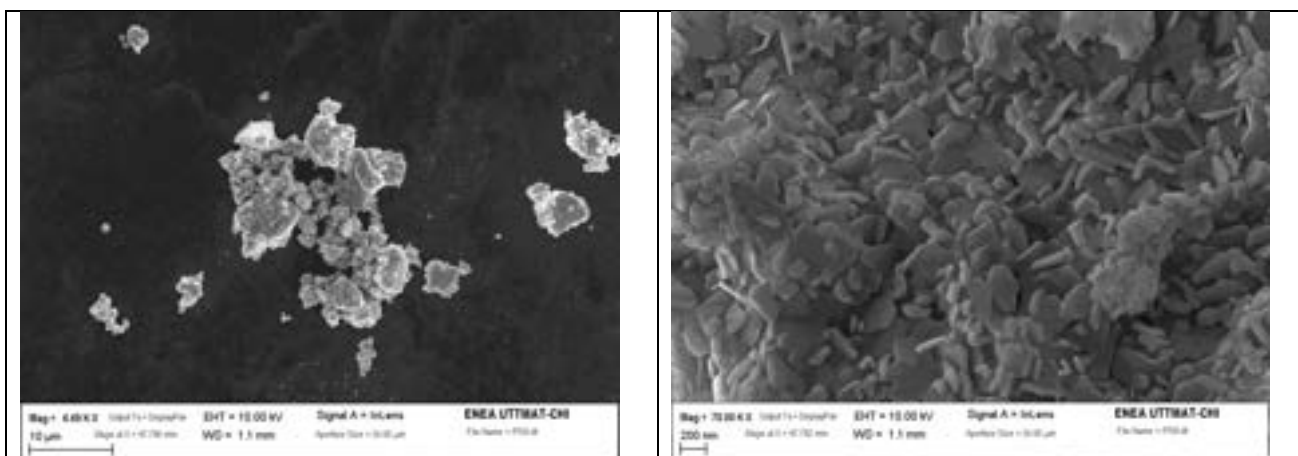


Figura 8 . Immagini SEM delle polveri di peroschite sintetizzate mediante ball milling (campione S2). La figura riporta immagini dello stesso campione a due diversi ingrandimenti.

Il campione mostra una morfologia primaria caratterizzata da particelle cresciute orientate bidimensionalmente, di dimensioni 100-500nm e spessore ~20nm. Tali particelle inoltre sono organizzate in agglomerati di 2-10 μm che, di fatto, rendono la polvere non disperdibile.

Il prodotto di una sintesi a stato solido come quella mecanochimica, potrebbe essere influenzato dalla morfologia dei materiali di partenza. Pertanto è stato preso in considerazione un pretrattamento dello

ioduro di piombo, al fine di ridurne le dimensioni delle particelle. Da una valutazione XRD, lo ioduro di piombo tal quale ha domini cristallini estesi intorno a 300nm, che si riducono a circa 70nm dopo un breve trattamento meccanochimico ad alta energia*. L'impiego di PbI_2 macinato non ha tuttavia apportato i desiderati miglioramenti morfologici. In Figura 9 sono riportate le immagini SEM di un campione preparato nelle stesse condizioni sperimentali del campione S2 utilizzando come reagente di partenza PbI_2 macinato. Probabilmente l'effetto aggregante indotto dal trattamento meccanico e dal locale surriscaldamento annulla il vantaggio della comminuzione delle particelle iniziali e il prodotto finale risulta formato da aggregati di particelle di dimensioni superiori a quelle del campione S2 ben coese tra di loro.

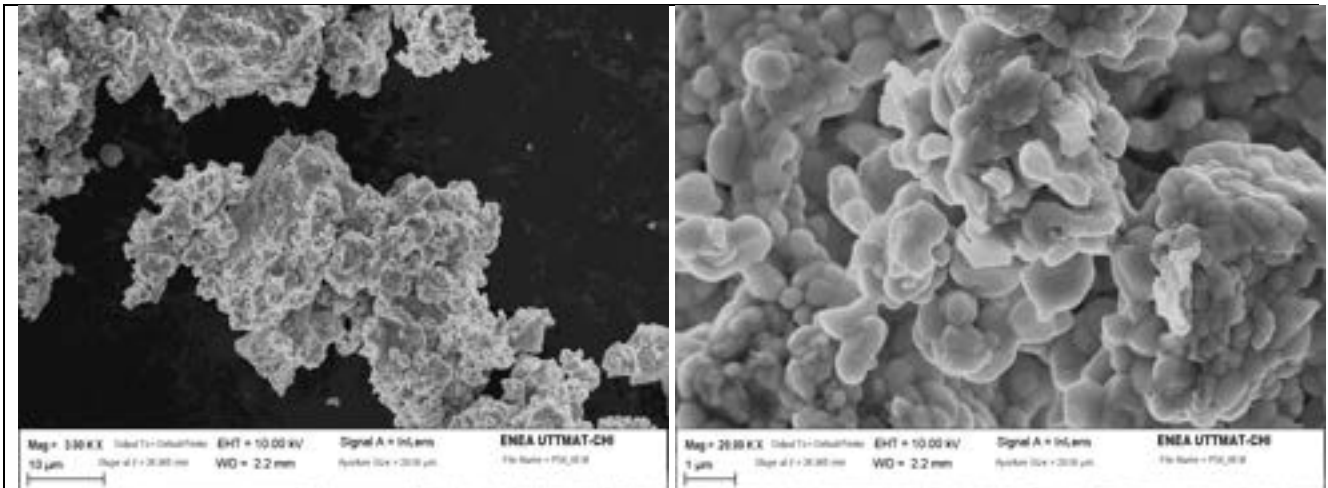


Figura 9 Immagini SEM delle polveri di peroschite sintetizzate mediante ball milling nelle stesse condizioni di S2 a partire da PbI_2 macinato. La figura riporta immagini dello stesso campione a due diversi ingrandimenti.

Allo scopo di incidere sulla sua morfologia e disperdibilità, è stata presa in considerazione l'ipotesi di diminuire l'energia trasferita durante l'impatto (i) mediante l'utilizzo di un mulino a minor energia (minore frequenza di vibrazione) e di masse di macinazione più leggere (rapporto massa biglie/polvere inferiore) oppure (ii) mediante l'introduzione di una fase liquida durante la macinazione.

E' stata dunque condotta la sintesi S8 mediante un mulino Retsch secondo le condizioni riportate in Tabella 2. L'energia complessivamente trasmessa dalle palle alla polvere per singolo urto è inferiore (mulino a più bassa energia e minore rapporto massa biglie/polveri). La sintesi, monitorata mediante diffrazione X, è efficace dopo 30min anziché dopo 10, ma la dimensione dei cristalliti stimata dalle misure di diffrazione è sempre dello stesso ordine di grandezza, ovvero 280 ± 20 nm. Come è possibile vedere in Figura 10 si forma un materiale ben cristallizzato sotto forma di "platelets" esagonali con dimensione dei cristalli superiore a quella osservata per i campioni preparati in mulino SPEX. Tale polvere non è risultata disperdibile.

Tabella 2. Condizioni sperimentali di sintesi meccanochimiche con mulino a minore energia.

sintesi	mulino	Biglie				massa tot biglie (g)	massa materiale (g)	Rapporto massa biglie/polvere	Durata (min)
		materiale	D (mm)	Massa (g)	#				
S8	Retch 20Hz	ZrO ₂	2	0,083	30	2,5	0,5	5	30

* Trattamento in mulino Spex per 15min utilizzando una giara e 2 biglie di WC con rapporto di massa polvere/biglie 1:20.

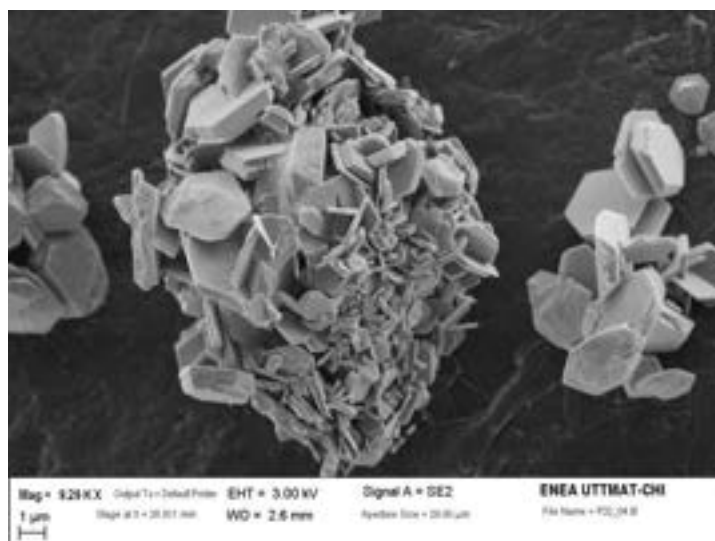


Figura 10. Immagine SEM del campione S8 sintetizzato in condizioni meno energetiche. La polvere è costituita da cristalli di peroschite dalla forma di piattelli esagonali assemblati in agglomerati di diversi micron.

La seconda strategia tentata è stata quella di includere una fase liquida nel corso della macinazione in modo da attutire l’effetto degli urti. Sono state inizialmente condotte prove utilizzando clorobenzene (CB) o cloroformio (CF), in quantità sufficiente a produrre un fango (1mL/g). Entrambi i liquidi sono disperdenti e non solventi per MAI, PbI_2 e peroschite.

Tabella 3. Condizioni sperimentali di sintesi mecanochemiche in presenza di fase liquida.

sintesi	mulino	Biglie				Fase liquida	Rapporto massa biglie/polvere	Durata (min)
		materiale	d	Massa (g)	#			
S9	Spex 30Hz	WC	12	10,6	2	CB	25	30
S10	Spex 30Hz	WC	12	10,6	2	CF	25	20
S11	Retch 20Hz	ZrO ₂	2	0,083	30	CF	5	20
S12	Spex 30Hz	WC	12	10,6	2	i-PrOH	25	30+10
S13	Spex 30Hz	WC	12	10,6	2	i-PrOH	25	30+10

In condizioni paragonabili alla sintesi S2, l’aggiunta di 0.85mL di CB o CF ha determinato un allungamento dei tempi di *milling* necessari alla conversione completa di PbI_2 e MAI in peroschite a 30min (S9) e 20min (S10) rispettivamente. Dalla valutazione del diffrattogramma, le particelle risultano cresciute similmente ed intorno a 180 ± 20 nm. Anche le immagini SEM non mostrano morfologie differenti. La successiva dispersione in CB in concentrazione di 2mg/mL non è stabile e la polvere velocemente precipita. Analoghi risultati sono stati ottenuti nel caso in cui l’aggiunta di CB sia effettuata ad una sintesi analoga alla S8 condotta nel mulino Retsch in condizioni di ridotta energia (sintesi S11).

In ultima istanza, è stata progettata ed eseguita una sintesi che si avvicina concettualmente alle deposizioni “*dual-step*”. La sintesi mecanochemica tra PbI_2 e MAI è perseguita in isopropanolo (i-PrOH), solvente dello ioduro di metilammonio. L’idea di base è che l’azione meccanica possa favorire la diffusione del MAI all’interno del PbI_2 e contemporaneamente si abbia la minima aggregazione. La sintesi S12 è stata condotta in due tempi. In una prima fase è stata aggiunta una quantità di isopropanolo corrispondente a circa 3mL/g di polvere reagente. In queste condizioni l’isopropanolo è saturo di MAI, ma il corpo di fondo residuo è

minimo. La completa dissoluzione avrebbe comportato un'eccessiva fluidità del materiale soggetto a meccanochimica. A un trattamento meccanochimico di 30min (come effettuato in presenza di CB) è succeduta l'evaporazione sottovuoto dell'isopropanolo. Poiché è apparsa evidente la precipitazione di MAI disciolto e non reagito sulla superficie del prodotto nero, è stata condotta una seconda addizione di isopropanolo in ragione di circa 1mL/g ed una ulteriore macinazione di 10min. La polvere finale, omogenea nel colore, in fase di analisi XRD risulta contenere ancora una minima presenza di reagenti non convertiti. La disperdibilità ad una concentrazione pari a 5mg/mL è stata testata in due solventi: isopropanolo e CB. L'isopropanolo, seppure utilizzato in fase di sintesi, si dimostra inadatto allo scopo perseguito, in quanto interagisce con la peroschite e si colora di giallo, evidentemente disciogliendo alcuni componenti (e.g. Pb^{2+}). In CB la peroschite S12 inizialmente si disperde e rimane sospesa abbastanza stabilmente per un tempo non brevissimo (~15min) tuttavia ancora insufficiente per la stampa.

3.1.1 Funzionalizzazione della peroschite

Per aumentare la compatibilità chimica fra materiale e solvente si è tentata una funzionalizzazione della peroschite sostituendo parzialmente lo ioduro di metilammonio con ioduro di ottilammonio. L'ipotesi perseguita è che la sostituzione parziale dello ioduro di metilammonio con un sale di ammonio a catena più lunga (C8) possa stabilizzare la particella di peroschite in una dispersione colloidale, in modo analogo a quanto avviene con le emulsioni micellari. Le catene di ottilammonio a causa del loro ingombro sterico andrebbero a posizionarsi, durante la sintesi del materiale, sulla superficie della peroschite e interagendo con il solvente organico utilizzato per la stampa, renderebbero il materiale disperdibile sotto forma di inchiostro stampabile [21].

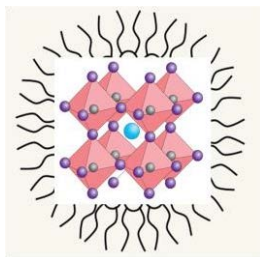


Figura 11. Schema di una peroschite funzionalizzata. Gli ioni di ottilammonio si dispongono sulla superficie del cristallo di peroschite aumentando la compatibilità del materiale con il solvente organico.

Tra la fine degli anni novanta e l'inizio degli anni 2000 il gruppo di Mitzi all'IBM ha studiato l'interazione degli alogenuri di piombo (PbX_2) con sali organici di ammonio a catena media e lunga (RNH_3X) [22]. Questa classe di composti misti organici-inorganici è caratterizzata da interazioni ioniche e covalenti e mostra notevoli potenzialità per un'elevata mobilità elettronica, un'ampia gamma di *band-gap* (permettendo il *design* di materiali isolanti, semiconduttori e metallici), interazioni magnetiche, un vasto *range* di proprietà dielettriche, discreta stabilità termica. Tutte queste proprietà contribuiscono a farne una classe di materiali estremamente interessanti nel campo opto-elettronico.

I cristalli di queste peroschite miste organiche-inorganiche crescono spontaneamente tramite l'interazione fra le molecole dei loro precursori in condizioni opportune. Questa proprietà viene spesso definita "*self-assembly*". Il risultato dell'interazione fra i precursori si concretizza nella formazione di materiali misti organici-inorganici bidimensionali 2D in cui la struttura inorganica è intervallata da strati organici secondo l'immagine riportata in Figura 12.

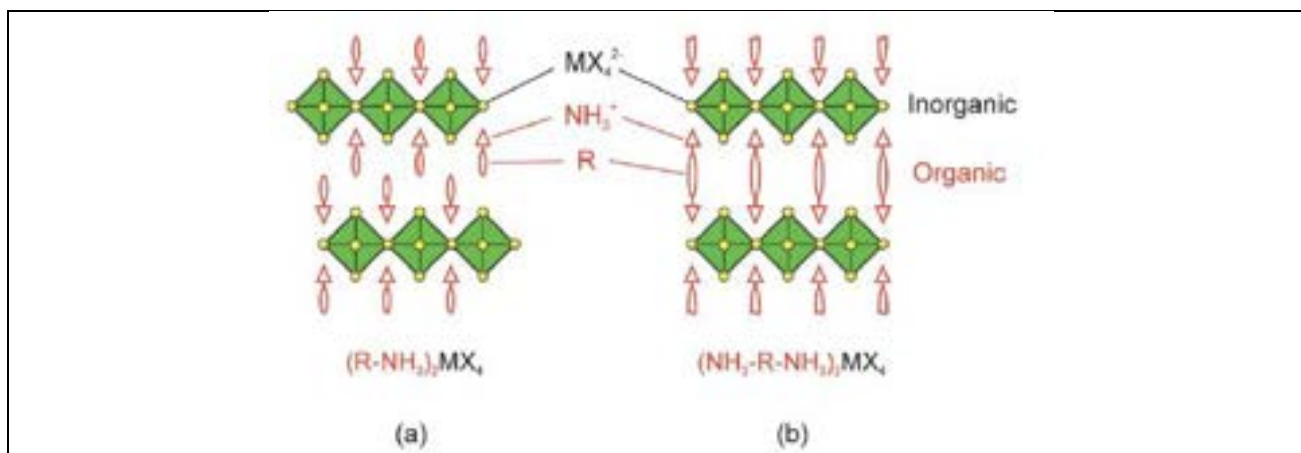


Figura 12. Descrizione schematica di uno strato di peroschite lamellare bidimensionale (2D) orientata lungo la direzione (100). In (a) è utilizzato un monocatione ammonio organico (RNH_3^+), scelta adottata in questa sperimentazione. In (b) si è fatto uso di cationi di-ammonio organici ($^+\text{NH}_3\text{RNH}_3^+$).

Le strutture bidimensionali si osservano ogni qualvolta il gruppo cationico (RNH_3^+) è troppo grande per inserirsi all'interno della cavità formata dai gruppi inorganici (X). In questa situazione la catena organica si estende al di fuori degli strati inorganici e dà luogo alla formazione di composti con struttura ripetitiva bidimensionali dalla formula generica $(\text{RNH}_3)_2\text{MX}_4$ o $(\text{NH}_3\text{-R-NH}_3)\text{MX}_4$, dove RNH_3^+ è un catione ammonio alifatico o aromatico, M è il metallo bivalente che può adottare la coordinazione ottaedrica e X l'alogeno (Cl, Br, I). Essenzialmente la struttura in Figura 12 è costituita da singoli *layers* inorganici orientati separati da *bilayers* di cationi ammonio organici dove i gruppi organici si autoassemblano mediante interazioni di tipo van der Waals. Questo tipo di legame è debole e una volta in soluzione può essere "rotto" dando luogo a nanostrutture di peroschite tridimensionali con superficie funzionalizzata dal gruppo alifatico R.

La struttura bidimensionale può essere derivata concettualmente dalla peroschite tridimensionale APbX_3 ($\text{A}=\text{CH}_3\text{NH}_3^+$) prendendo n strati dalla peroschite 3D lungo la direzione preferenziale di crescita 100 e alternando questi n strati con due file di cationi organici a catena lunga (RNH_3^+). Lo spessore degli *slab* intervallati aumenta all'aumentare di n fino all'ottenimento della struttura 3D ($n=\text{infinito}$).

In Figura 13 è schematizzato come si passi da un composto a struttura bidimensionale ($n=1$) ad uno a struttura tridimensionale ($n=\text{infinito}$). Dosando opportunamente la quantità di sale di ammonio a catena lunga in principio si possono sintetizzare cristalli di peroschite 3D funzionalizzati in superficie di dimensioni volute.

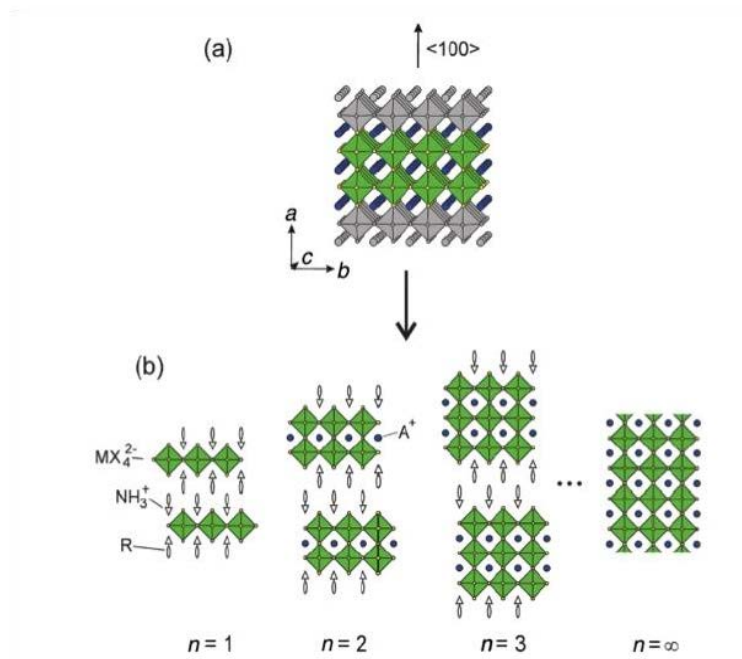


Figura 13. (a) Struttura della peroschite generica $APbX_3$ (nel presente lavoro $A=CH_3NH_3^+$, $X=I$) orientata lungo la direzione $\langle 100 \rangle$. I pallini blu corrispondono al catione organico metilammonio. Le strutture ottaedriche sono relative al metallo (Pb) circondato dall'alogenuro (I). (b) Famiglia di composti "intergrowth" dalla struttura bidimensionale o lamellare che si ripete lungo l'asse c. Questa è formata dall'alternarsi di strati di peroschite tridimensionale $APbX_3$ e peroschite bidimensionali dalla formula generica $(RNH_3)_2PbX_4$, in questo studio $R=ottille$.

Inizialmente è stata sintetizzata una peroschite bidimensionale $(CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2NH_3)_2PbI_4$ facendo reagire in rapporto stechiometrico ioduro di piombo e ioduro di ottilammonio. Il risultato è una polvere rossa disperdibile in clorobenzene il cui spettro di diffrazione è riportato in Figura 14. Tale sintesi è necessaria per registrare uno spettro di diffrazione che funga da riferimento per identificare l'eventuale presenza di fase bidimensionale nelle sintesi successive poiché lo spettro di tale fase bidimensionale non è presente nel database.

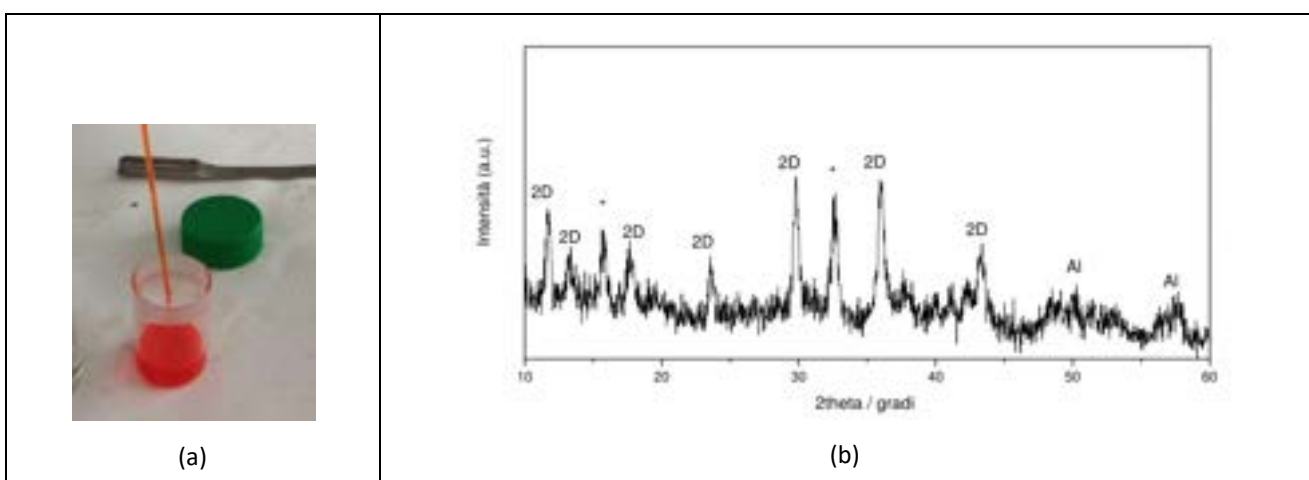


Figura 14. In (a) è riportata la foto di una dispersione di peroschite mista organica-inorganica bidimensionale $(OA)_2PbI_4$ in clorobenzene. In (b) lo spettro di diffrazione della polvere (radiazione $FeK\alpha$). I principali picchi della fase bidimensionale sono indicati con "2D". "Al" indica i picchi relativi al portacampione di alluminio e "*" dello ioduro di piombo non reagito.

Successivamente si è proceduto alla sintesi della peroschite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ funzionalizzata mediante aggiunta di ioduro di ottilammonio nell'ambiente di reazione. Le condizioni di sintesi sono state variate aggiungendo ioduro di ottilammonio in quantità decrescenti come riportato nella Tabella 4, con l'intenzione di realizzare delle dispersioni stabili che contengano il minor contenuto possibile di ottilammonio. Da calcolo stechiometrico, un rapporto molare MAI:OAI 10:1 dovrebbe portare alla formazione di particelle di peroschite funzionalizzate in superficie con ottilammonio delle dimensioni di circa 15nm. La sintesi è stata effettuata all'interno di una giara di carburo di tungsteno caricata con due biglie di WC indipendentemente dalla quantità di precursori inserita.

Tabella 4. Condizioni sperimentali di sintesi meccanochimiche in presenza di ioduro di ottilammonio.

Sintesi	MAI (g)	OAI (g)	PbI_2 (g)	MAI/OAI g/g (m/m)	Durata macinazione (min)
S14	0,15	0,15	0,7	1 (1,6)	10/20/30
S15	0,21	0,07	0,73	3 (4,8)	10/20
S16	0,20	0,031	0,636	6,45 (10,4)	10

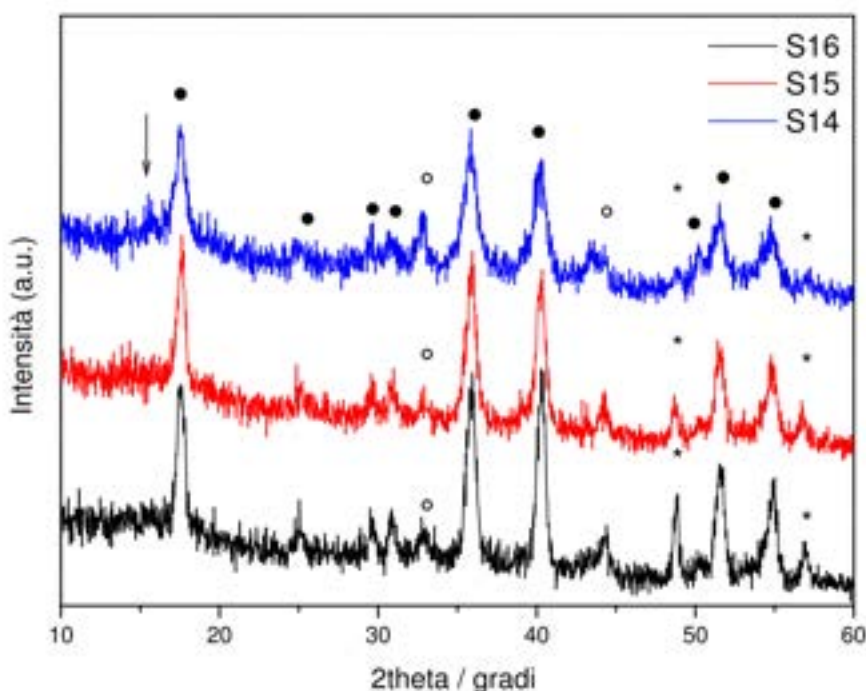


Figura 15. Spettri di diffrazione x (Radiazione $\text{FeK}\alpha$) dei campioni S14, S15 e S16. In tutti e tre gli spettri, la peroschite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ è ben evidente e rappresenta la fase principale. Nello spettro del campione S14 compare una nuova fase indicata con una freccia. Tale picco è ascrivibile alla fase bidimensionale. (*) Al (portacampione); (°) PbI_2 .

Gli spettri di diffrazione mostrano come la fase principale sia la peroschite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. L'introduzione di ioduro di ottilammonio all'interno della miscela di reazione non ha modificato la struttura cristallina della peroschite mista, che mostra i medesimi parametri di cella. Una piccola quantità di ioduro di piombo e ioduro di metilammonio non reagiti sono presenti nello spettro di diffrazione nonostante i tempi di macinazione siano stati allungati (campioni S14 e S15). L'analisi XRD mostra al contempo una dimensione dei cristalliti di peroschite effettivamente inferiore (15-30nm) a quella della peroschite sintetizzata in assenza di ottilammonio e non disperdibile.

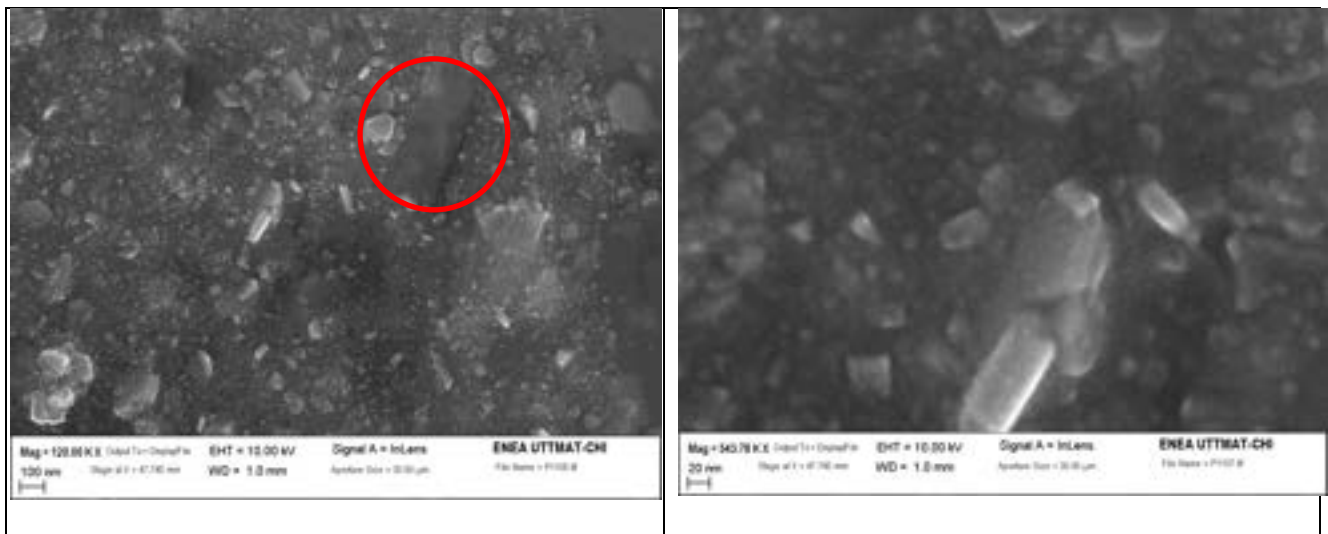


Figura 16. Immagini SEM del campione S14 a due diversi ingrandimenti.

In Figura 16 sono riportate due immagini SEM a diverso ingrandimento realizzate su una polvere di materiale (S14) dove è possibile osservare come sia presente una frazione organica che avvolge il materiale e che fonde sotto gli elettroni del microscopio (all'interno del cerchio rosso). Un rapido confronto con le immagini del campione S2 in Figura 8 mostra che le dimensioni dei cristalli di peroschite sono più piccole. Accanto ad alcuni cristalli di dimensioni nel *range* 100-200nm è evidente come una grossa porzione di materiale sia invece di dimensioni decisamente minori (15-20nm).

In Figura 17 è riportata l'indagine effettuata mediante STEM. In (a) è evidente l'avvenuta funzionalizzazione della peroschite: l'immagine mostra dei cristalli di peroschite (~10-50nm, più scuri) sulla cui superficie è presente una frazione organica, in colore grigio chiaro, che si estende per circa 5nm. In Figura 17b accanto a cristalli di peroschite funzionalizzata, è ben visibile un cristallo di peroschite lamellare (2D) formatosi in presenza di un eccesso a livello locale di OAI durante la sintesi. La struttura lamellare del composto è ben visibile nell'alternarsi di strati inorganici (~10nm, scuri) ed organici (chiari).

I materiali funzionalizzati preparati secondo le condizioni S14 e S16 della Tabella 4 sono stati dispersi con risultati soddisfacenti e sono stati eseguite delle prove sistematiche di dispersione per la formulazione dell'inchiostro e successivi tentativi di stampa.

3.2 Preparazione degli inchiostri: prove di dispersione della peroschite funzionalizzata in solventi idonei al processo di stampa IJP

Per la definizione degli inchiostri a base di peroschite da utilizzare nella stampa a getto di inchiostro sono state preparate sospensioni partendo da due differenti polveri prodotte con differenti concentrazioni di ioduro di piombo e ottilammonio (campioni S14 e S16 in Tabella 4).

Al fine di individuare il solvente migliore da impiegare nella realizzazione degli inchiostri, entrambe le polveri sono state sottoposte a prove di dispersione con solventi aventi temperature di ebollizione, tensione superficiale e struttura chimica compatibili con le condizioni operative della testa di stampa in dotazione al laboratorio SSPT-PROMAS-NANO.

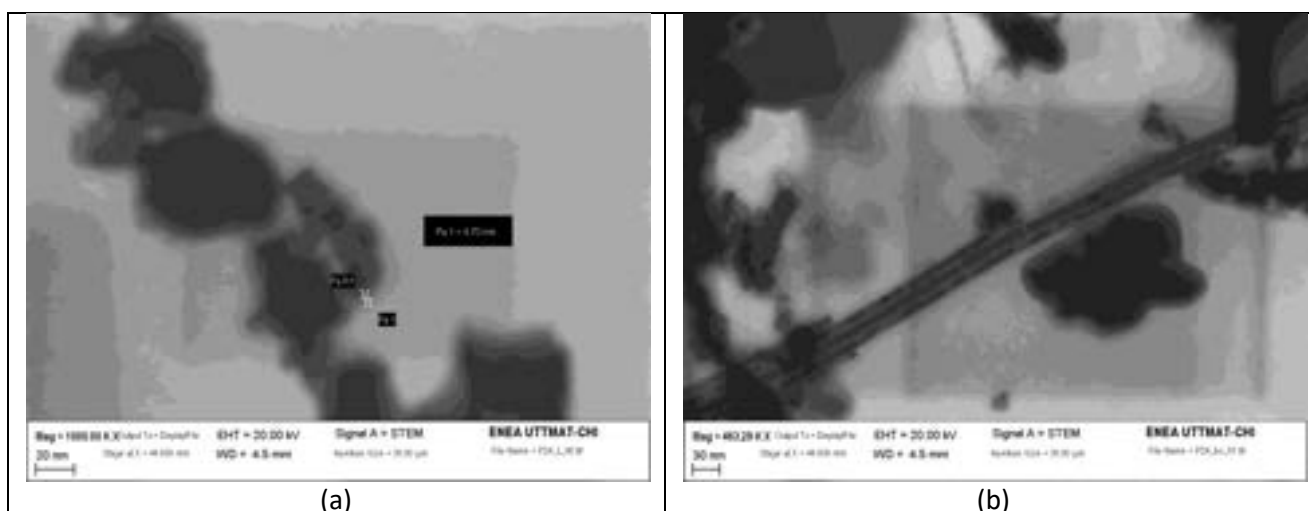


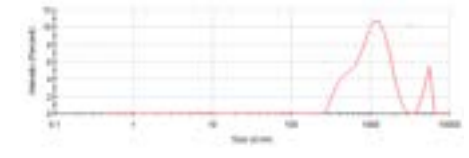




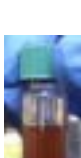
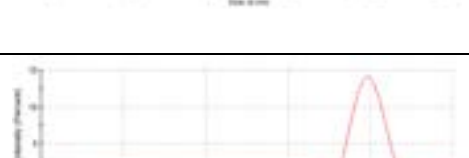
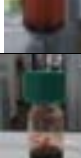
Figura 17. Immagini STEM di materiali sintetizzati aggiungendo OAI all’ambiente di reazione. In (a) sono visibili cristalli di peroschite funzionalizzata con catena di ottillammonio (campione S16). La fase organica è visibile come alone chiaro intorno al cristallo ad ha uno spessore intorno ai 5nm. In (b) un’immagine del campione S14 in cui accanto alla peroschite funzionalizzata è ben distinguibile un cristallo lamellare di peroschite 2D. Lo strato di peroschite mista organica-inorganica (scuro) è intervallato da materiale organico (più chiaro).

Errore. L’origine riferimento non è stata trovata. vengono riassunti i risultati delle misure DLS eseguite su differenti dispersioni prodotte con la polvere di peroschite S14. I dati sono relativi a campioni sottoposti a 5 minuti di dispersione in bagno ultrasonico. Confrontando i risultati riportati in Tabella 5 emerge che dei quattro solventi impiegati solo il CB è in grado di produrre una sospensione con diametro delle particelle inferiore al micron. Si osserva in tal caso la presenza di una curva di distribuzione monomodale, con indice di polidispersività (ampiezza della distribuzione monomodale ipotetica) pari a 0.2 e dimensioni medie degli aggregati di peroschite intorno a 400nm. Da tali dati possiamo dedurre che l’inchiostro ottenuto con questo solvente è ben disperso ed omogeneo e ha dimensioni degli aggregati opportune per il processo di stampa IJP. Per quanto riguarda l’analisi di stabilità nel tempo solo le sospensioni in CB sono risultate idonee ai tempi di deposizione mediante IJP (almeno 30min). Un’indicazione qualitativa di ciò è fornita dalle immagini riportate in Tabella 5 scattate ai campioni 20min dopo la loro preparazione.

Per quanto riguarda i tempi di trattamento in ultrasuoni, processi di sonicazione di durata maggiore di 5min producono, ad eccezione del CB, fenomeni di agglomerazione che inficiano ulteriormente la qualità delle dispersioni. Nel caso del CB, invece, è stato possibile effettuare uno studio più dettagliato all’aumentare del tempo di sonicazione come riportato in Figura 18 per l’inchiostro a base di peroschite S14. Dal confronto delle curve di distribuzione delle dimensioni di aggregati di peroschite è stata individuata una soglia di stabilità in corrispondenza delle 3h. In particolare per tempi inferiori a 3h, aumentando il tempo di trattamento si osserva una diminuzione dell’ampiezza delle curve di distribuzione e uno spostamento del picco corrispondente al massimo delle intensità verso dimensioni inferiori. Ciò suggerisce un miglioramento della qualità dell’inchiostro in termini di dimensioni degli aggregati (più piccoli) e distribuzione degli stessi (sospensione più omogenea). Per tempi superiori a 3h, invece, si riscontra un leggero aumento delle dimensioni degli aggregati dovuto probabilmente all’insorgere di fenomeni di aggregazione. Risultati analoghi sono stati ottenuti anche con il campione S16.

Sulla base dei risultati di dispersione ottenuti si definisce di formulare l’inchiostro a base di peroschite funzionalizzata in CB sonicando la dispersione per 3h prima del suo impiego.

Tabella 5. Solventi impiegati nelle prove di dispersione della polvere di peroschite S14 con relativa tensione superficiale (γ) e temperatura di ebollizione (T_{eb}) e corrispondenti risultati della analisi DLS ottenuti dopo 5 minuti di dispersione in bagno ultrasonico: diametro idrodinamico equivalente delle particelle sospese (Z_{eq}), indice di polidispersività delle curve di distribuzione (PDI) e corrispondenti curve di distribuzione, foto delle miscele prodotte scattate dopo 20min dalla preparazione e commenti sulla stabilità nel tempo.

Solvente	γ (mN/m)	T_{eb} (°C)	Z_{eq} (nm)	PDI	Curva di distribuzione delle intensità in funzione delle dimensioni	Stabilità nel tempo
Tetralina	35.5	207	1200	0.47		Bassa 
PGMEA	26.9	146	305	0.30		Bassa 
Mesitilene	28.7	167	2272	0.41		Bassa 
CB	33.6	131	205	0.10		Buona 

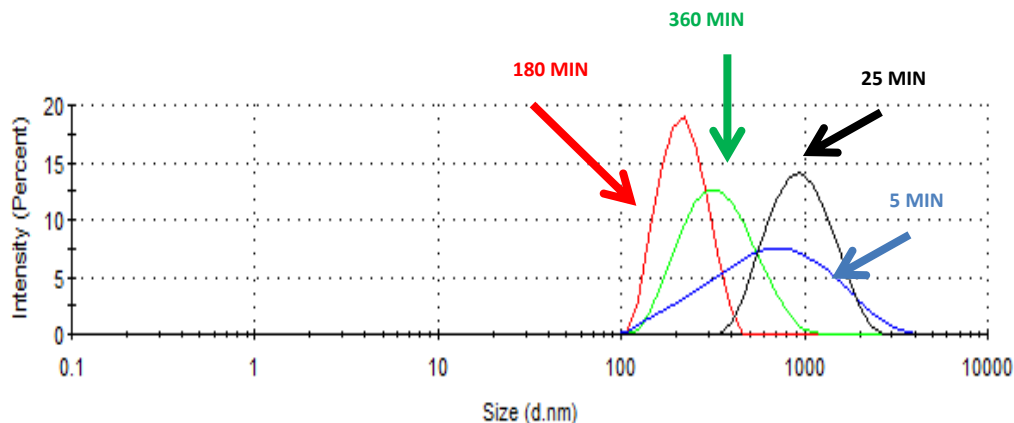


Figura 18. Curve di distribuzione delle dimensioni idrodinamiche delle particelle di peroschite S14 disperse in CB ottenute dopo diversi tempi di trattamento in bagno ultrasonico.

3.3 Stampa di film di peroschite funzionalizzata

Inchiostri a base di sospensioni di peroschite in CB a diversa concentrazione (da 3 fino a 10mg/mL) sono stati prodotti e depositati mediante tecnologia IJP su quarzo e su PEDOT:PSS depositato su vetro/ITO. Il processo di definizione e ottimizzazione dei parametri di stampa è stato eseguito deponendo l'inchiostro sulla struttura vetro/ITO/PEDOT:PSS quale base su cui costruire la cella. La deposizione sul substrato di quarzo è stata eseguita per investigare le proprietà ottiche del materiale.

Un esempio di film stampato su PEDOT:PSS è mostrato in Figura 19. Il film prodotto presenta una buona continuità macroscopica. Sono comunque visibili le linee di stampa, elementi base mediante i quali viene costruita la superficie del film, indice di una non ottimizzata uniformità (Figura 19 e Figura 20- ingrandimento 10x). Inoltre, le analisi di microscopia ottica (Figura 20) e SEM (Figura 21) mostrano superfici piuttosto rugose.

Il colore marroncino del film, proprio sia della polvere di partenza che dell'inchiostro, è indicativo del fatto che il processo di stampa non dovrebbe aver degradato la struttura chimica della peroschite, sebbene la deposizione sia stata condotta in aria e umidità non controllata. Trattamenti termici post-stampa condotti in aria su piastra riscaldante a 90°C per 20min, inducono una degradazione del campione che modifica il proprio colore virando verso il giallo. Pertanto, si è proceduto ad una caratterizzazione strutturale e ottica per studiare le proprietà del materiale stampato non sottoposto a trattamento termico.

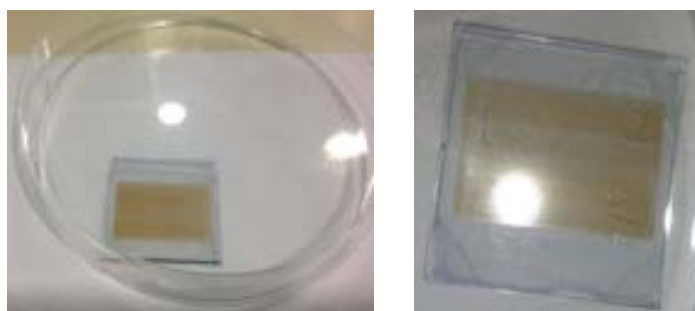


Figura 19. Immagini fotografiche di un film di peroschite ottenuto stampando su PEDOT:PSS un inchiostro a base di S14 in CB (3mg/mL).

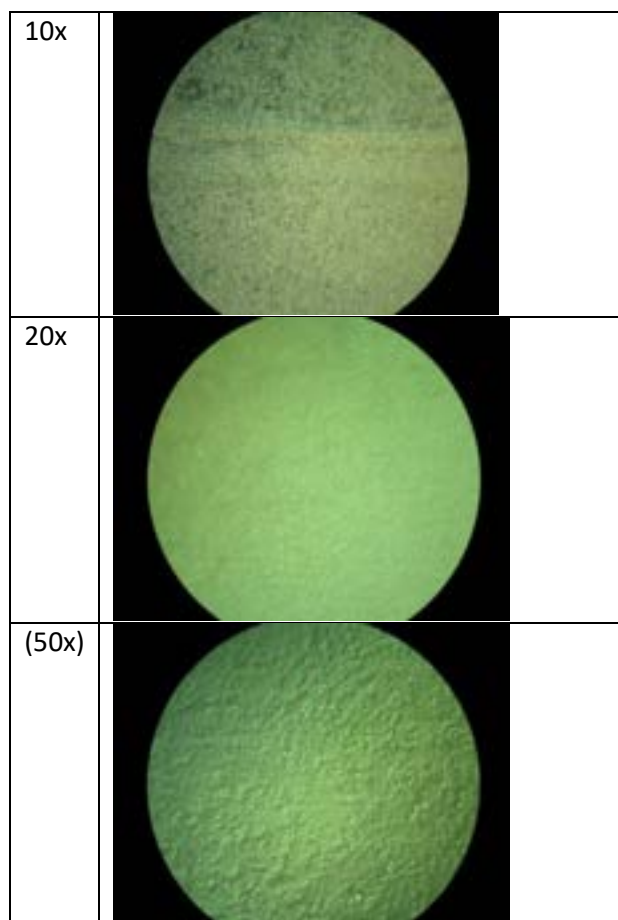


Figura 20. Immagini al microscopio ottico (prodotte a diverso ingrandimento) della superficie di un film di peroschite S14 stampato su PEDOT:PSS.

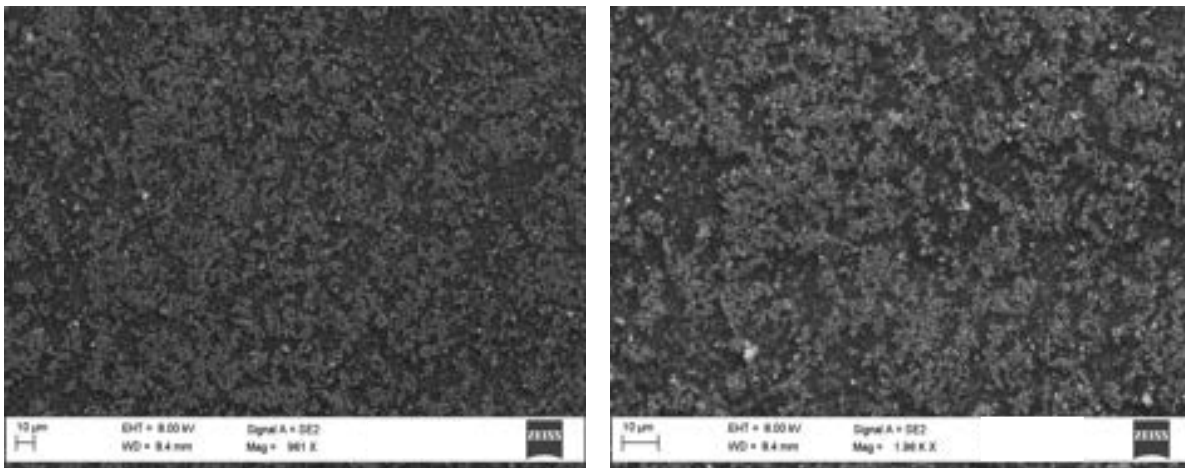


Figura 21. Immagini SEM della superficie di un film di peroschite S14 stampato su PEDOT:PSS.

La microanalisi EDX-SEM effettuata sul film di peroschite stampato, riportata in Figura 22, fornisce la composizione qualitativa del campione analizzato. Si osserva come atteso la presenza di atomi di iodio, piombo e azoto, componenti della peroschite, e il picco dello zolfo dovuto allo strato di PEDOT:PSS sottostante.

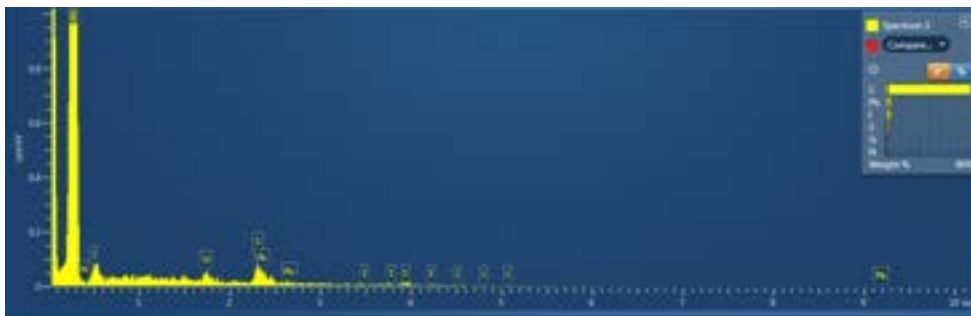


Figura 22. Microanalisi EDX-SEM qualitativa della struttura di un film di peroschite S14 stampato su PEDOT:PSS.

Per uno studio strutturale più approfondito del materiale stampato, il campione è stato sottoposto ad analisi diffrattometrica. Lo spettro di diffrazione X, mostrato in Figura 23, evidenzia la presenza di picchi ben definiti sovrapposti ad un largo alone amorfo, quest'ultimo associato al film di PEDOT:PSS sottostante. I picchi centrati a 2θ maggiori di 14° sono stati associati alla peroschite. Nel dettaglio i due riflessi intensi a 14.20° , 28.53° sono stati assegnati rispettivamente ai piani 110 e 220 della peroschite nella sua struttura tetragonale. Gli altri tre riflessi più deboli centrati a 32.03° , 40.0° , 43.09° sono stati assegnati rispettivamente ai piani 310, 224 e 314 della stessa fase. Infine il picco centrato a 12.65° è attribuibile alla presenza di PbI_2 , rimasto nel campione come residuo di reazione e già osservato nella polvere di partenza (Figura 15).

L'analisi diffrattometrica dunque conferma quanto suggerito già dall'analisi macroscopica del campione, ossia che il processo di stampa non comporta sostanziali fenomeni di degradazione nel campione.

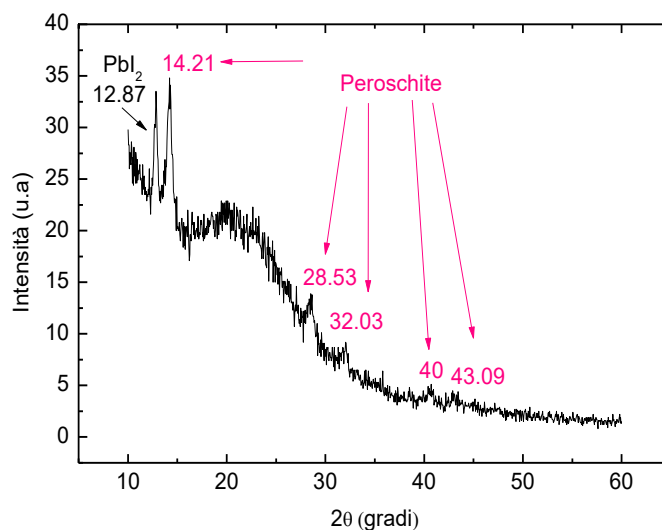


Figura 23. Spettro di diffrazione dei raggi X (Cu Kα) del campione S14 depositato su PEDOT:PSS.

Al fine di ottimizzare ulteriormente la qualità del film stampato, nuove prove sono state condotte variando la concentrazione di peroschite nell'inchiostro e, a parità di inchiostro, il numero di strati stampati sovrapposti. Nello specifico, di seguito viene riportato lo studio condotto sulla polvere S16, caratterizzata da un minor contenuto di ottillammonio rispetto alla S14 investigata nella prima fase dell'attività sperimentale. Le prove hanno permesso di individuare il miglior compromesso tra l'esigenza di avere una sospensione stabile nel tempo ma sufficientemente concentrata per potere ottenere strati di peroschite di spessori uniformi ed adeguati. Sono state analizzati campioni aventi concentrazione fino a 10mg/mL, per la quale sono stati ottimizzati i parametri di stampa (intensità e durata dell'impulso piezoelettrico, frequenza, temperatura del piano di stampa, grado di sovrapposizione delle gocce emesse).

Dovendo introdurre i film a base di peroschite in strutture celle si è proceduto all'analisi delle proprietà ottiche del materiale stampato attraverso misure di assorbanza e fotoluminescenza. In Figura 24 è mostrato lo spettro di assorbanza del film di peroschite prodotto per stampa su quarzo e PEDOT:PSS. In entrambi i casi si può osservare un incremento dell'assorbanza in corrispondenza delle lunghezze d'onda 500nm e 790nm, corrispondenti alla gap di energia dello ioduro di piombo e della perovskite rispettivamente [23, 24]. Come riferimento viene riportata anche l'assorbanza del solo PEDOT:PSS.

In Figura 25 sono confrontati i risultati delle misure di fotoluminescenza (PL) (lunghezza d'onda di eccitazione 514 nm) effettuate su un film di peroschite stampato su PEDOT:PSS e sul solo film di PEDOT:PSS, quale riferimento. Per il film di peroschite/PEDOT:PSS si osserva un picco di emissione centrato a 770nm mentre la fotoluminescenza del solo PEDOT:PSS presenta un profilo piatto trascurabile. Il picco PL a 770nm è proprio della peroschite confermando quanto riportato in letteratura per sistemi analoghi [25]. La presenza dello strato di PEDOT:PSS sottostante induce un quenching del segnale PL della peroschite a conferma di uno scambio di cariche tra lo strato di peroschite ed il polimero conduttore [26]. L'avvenuto quenching risulta evidenziato dal confronto dello spettro della peroschite su PEDOT:PSS con quello della peroschite depositata direttamente su quarzo. Gli spettri misurati presentano la stessa forma ma quello in assenza di PEDOT:PSS ha un'intensità molto più alta, tale da non poter essere riportato nel grafico di Figura 25 perché fuori scala.

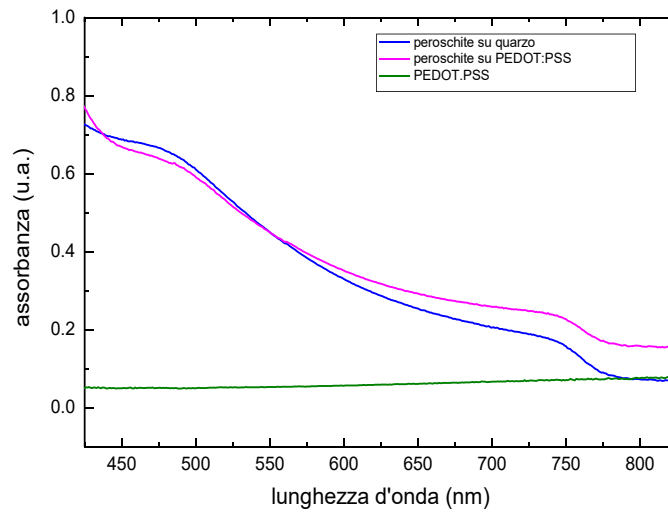


Figura 24. Spettro di assorbimento di film di peroschite prodotti per stampa su substrati di quarzo con e senza uno strato intermedio a base di PEDOT:PSS.

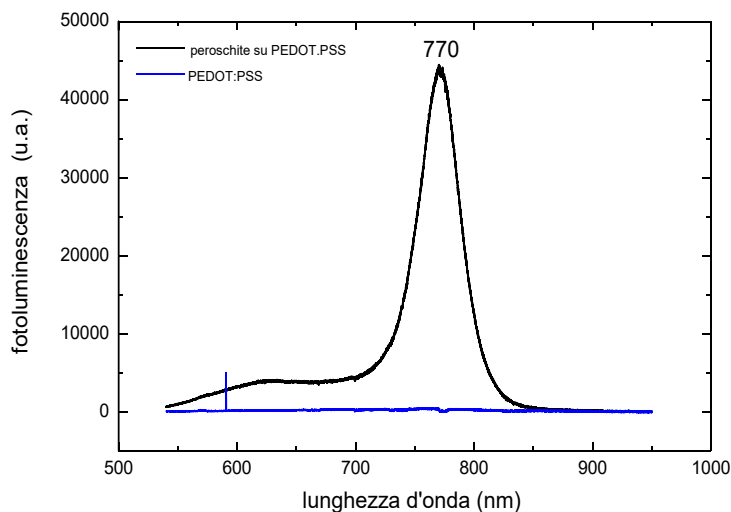


Figura 25. Spettri di fotoluminescenza (lunghezza d'onda di eccitazione 514nm) di un film di peroschite stampato su PEDOT: PSS (nero) e, per confronto, di solo PEDOT:PSS (blu).

3.4 Dispositivi celle con film di peroschite funzionalizzata

Lo schema della cella prodotta stampando la peroschite funzionalizzata S16 sulla struttura vetro/ITO/PEDOT:PSS viene mostrato in Figura 26, cui corrisponde la vista dall'alto schematizzata in Figura 3 (in sezione sperimentale) dove meglio si evidenzia la geometria del singolo dispositivo. La cella è stata completata deponendo sulla peroschite un film di PCBM e infine uno strato di alluminio.

Le celle sono state caratterizzate mediante misure I-V sotto illuminazione a $100\text{mW}/\text{cm}^2$ AM 1.5G. Circa il 50% delle celle prodotte è risultato in corto. Ciò potrebbe essere attribuito alla presenza di discontinuità all'interno dello strato di peroschite. Dall'immagine SEM dello strato di S16 stampato (Figura 27) e utilizzato nella struttura della cella si evidenzia una morfologia granulare che potrebbe favorire la presenza di vuoti non facilmente identificabili a causa dell'elevata rugosità di superficie del film.

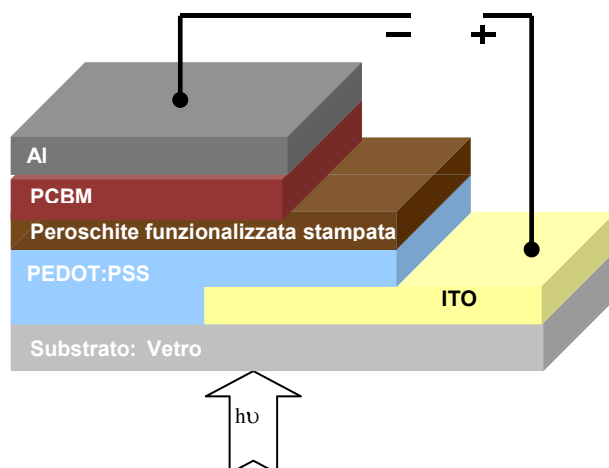


Figura 26. Schema dell'architettura della cella a base di perovskite funzionalizzata: vetro/ITO/PEDOT:PSS/perovskite/PCBM/Al.

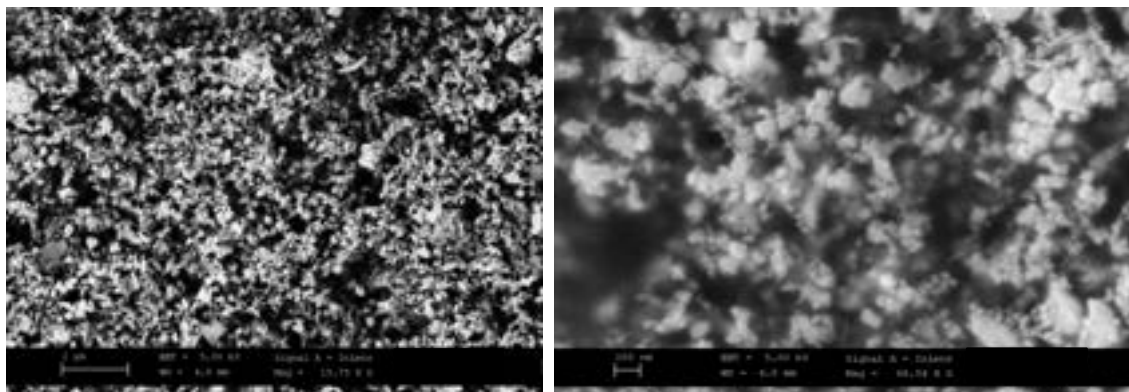


Figura 27. Immagini SEM (a diverso ingrandimento) del film di perovskite funzionalizzata prodotto per stampa e introdotto nella struttura della cella secondo lo schema di Figura 26.

Questi risultati suggeriscono che per ridurre eventuali discontinuità nello stampato si operi su una maggiore concentrazione di perovskite in sospensione e su un più alto numero di strati stampati sovrapposti.

Per i restanti dispositivi non in corto, le curve I-V misurate sotto illuminazione producono correnti molto basse (dell'ordine dei microampere). Questo comportamento può essere attribuito alla scarsa conducibilità elettrica della perovskite stampata dovuta alla presenza della *shell* organica isolante che, ricoprendo i cristalli di perovskite, sfavorisce la conduzione tra essi (come evidenziato nelle immagini STEM della polvere di partenza, Figura 17). Questo aspetto era stato tenuto in conto nella fase di preparazione della polvere portando ad individuare il campione S16 come il materiale più idoneo essendo caratterizzato da minor quantitativo di ottilammonio. Ciò nonostante i risultati ottenuti indicano che il contenuto organico introdotto nel precursore è ancora eccessivamente alto. Ulteriore ricerca andrebbe focalizzata per individuare il miglior compromesso tra l'esigenza di avere un materiale facilmente disperdibile e stabile in sospensione per la preparazione di inchiostri idonei alla stampa IJP e al tempo stesso contenente il minimo contributo di componente organica isolante.

3.5 Dispositivi celle con film di peroschite non funzionalizzata

L'attività di ricerca sopra descritta ha riguardato la preparazione di polveri a base di peroschite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ funzionalizzata con *shell* di ottillammonio e loro sospensioni per la sviluppo di inchiostri dispensabili mediante tecnologia IJP.

Parallelamente è stata indagata la possibilità di impiegare la tecnologia IJP per produrre film di peroschite mediante tecnica *dual step*. Piuttosto che depositare la peroschite per stampa diretta, è stata seguita la strada di produrre film di peroschite mediante reazione *in situ* dello ioduro di metilammonio su film pre-depositati di ioduro di piombo.

Il processo *dual step* in genere è realizzato per immersione del film di ioduro di piombo nella soluzione di ioduro di metilammonio per un tempo (da pochi minuti a ore) necessario a produrre l'intercalazione dello ione metilammonio nella struttura cristallina preesistente dello ioduro di piombo [27]. Nello studio svolto e di seguito descritto la fase di immersione è stata sostituita dalla stampa di un inchiostro di ioduro di metilammonio sul film di ioduro di piombo. L'inchiostro preparato è una soluzione del sale di ammonio in isopropanolo (10mg/mL). Tale inchiostro ha un duplice vantaggio rispetto a quelli precedentemente prodotti con la peroschite: è una soluzione e dunque comporta meno rischi di otturazione della testa e fa uso di un solvente non tossico. Il film prodotto per stampa e reazione *in situ* è stato lavato in isopropanolo e sottoposto a trattamento termico a 80°C per 30min sotto cappa aspirante.

Il film ottenuto su struttura vetro/FTO/c-TiO₂/m-TiO₂ è stato impiegato nella realizzazione delle celle la cui struttura è mostrata in Figura 6. A tal scopo sul film di peroschite è stato depositato per *spin-coating* uno strato HTM a base di Spiro-MeOTAD drogato. Il dispositivo è stato chiuso mediante evaporazione termica di contatti di oro. Dispositivi gemelli sono stati ottenuti con tecnica di *dipping*, immergendo il film di ioduro di piombo in una soluzione di ioduro di metilammonio.

In **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.** viene riportata la curva I-V sotto illuminazione di una cella prodotta per stampa e, per confronto, quella del dispositivo realizzato per immersione. I parametri estratti dalle curve sono riassunti in Tabella 6.

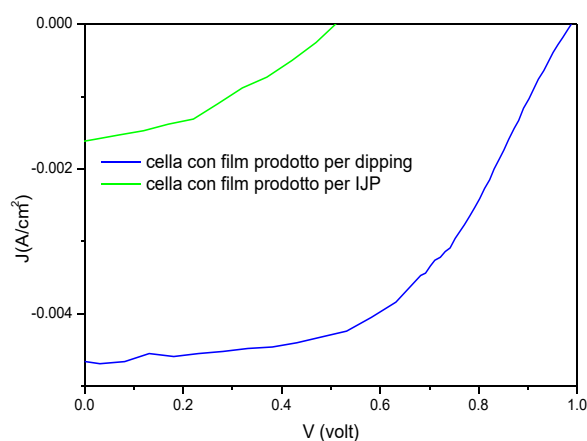


Figura 28. Curve J-V misurate sotto illuminazione a 100 mW/cm^2 AM 1.5G nel caso di celle aventi struttura vetro/FTO/c-TiO₂/m-TiO₂/peroschite/HTM/oro prodotte con processo *dual step* mediante stampa IJP o dipping in una soluzione di ioduro di metilammonio.

Per entrambe le tipologie di dispositivi prodotte con processo *dual step* si osserva un comportamento a diodo. La corrente misurata nel caso della cella stampata, dell'ordine di pochi milliampere, è comparabile con quella della cella prodotta per *dipping*, seppure inferiore. Le peggiori prestazioni della cella IJP potrebbero essere attribuite al processo di deposizione essendo ridotti i volumi delle gocce emesse dalla testa di stampa (dell'ordine delle decine di picolitri) e, quindi, rapida l'evaporazione dell'inchiostro a base di

ioduro di metilammonio. Ciò potrebbe essere la causa di una non completa conversione in situ dei reagenti o comunque della formazione di fasi cristalline di dimensioni ridotte e con un maggior numero di difetti che inficiano la qualità elettronica del materiale (maggiore probabilità di ricombinazione delle cariche fotogenerate).

La variazione delle proprietà chimico-fisiche dell'inchiostro (solvente) nonché la sua concentrazione possono essere modulate per migliorare la qualità elettronica del materiale stampato. Va sottolineato che in entrambi i casi le prestazioni delle due tipologie di dispositivi cella risentono delle condizioni di umidità, alta e non controllata (nel caso della stampa $RH > 55\%$ e $T > 26^\circ\text{C}$), che si riflettono in valori di efficienze di conversione molto bassi in entrambi i casi (2.5% per celle ottenute per *dipping* e 0.3% per celle stampate). Miglioramenti consistenti sono attesi, essendosi il laboratorio dotato di un apparato in grado di controllare l'umidità presente in camera durante il processo di stampa.

Tabella 6. Proprietà fotovoltaiche di celle a base di peroschite non funzionalizzate (misurate sotto illuminazione a 100 mW/cm^2 AM 1.5G).

Grandezza misurata	Campione ottenuto per dipping	Campione ottenuto per IJP
Voc	988	510
Jsc (mA/cm^2)	4,6	1,6
FF (%)	53	36
Eff	2,5	0,3
Rser	92	144
Rsh	1670	815

4 Conclusioni

In questo studio è stata sperimentata la possibilità di utilizzare le tecniche di stampa per la deposizione di strati attivi di peroschiti miste organiche-inorganiche $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. La sperimentazione ha percorso due strade alternative, ovvero la stampa diretta di inchiostri di peroschite e la stampa di inchiostri di ioduro di metilammonio su substrati di ioduro di piombo per la formazione *in situ* del composto finale desiderato.

La sintesi delle polveri di peroschite da utilizzare nella formulazione degli inchiostri è stata condotta scegliendo la meccanochimica quale tecnica di sintesi semplice, a basso costo e ridotto impatto ambientale. Sono state condotte macinazioni a secco ed in presenza di fase liquida, sia disperdente che solvente. Sono stati variati i parametri sperimentali della macinazione, i.e. massa dei reagenti, massa, diametro e numero delle biglie, frequenza di vibrazione del mulino. L'evidenza sperimentale suggerisce che la tecnica di sintesi è valida, ma non consente il controllo morfologico necessario all'ottenimento di particelle sufficientemente piccole ed omodisperse, utili per la preparazione di inchiostri da depositare mediante stampa *inkjet*. Sui campioni ottenuti, è possibile ipotizzare una futura sperimentazione volta alla deposizione mediante tecnica *Dr Blade*.

L'aggiunta di ioduro di ottilammonio in fase di sintesi ha prodotto polveri dall'aspetto ceroso. Le analisi XRD e SEM mostrano l'avvenuta formazione di peroschiti $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ dalle dimensioni intorno ai 20nm circondate da uno strato di circa 5nm di frazione organica.

Per la definizione degli inchiostri a base di peroschite da utilizzare nella stampa a getto di inchiostro sono state preparate sospensioni partendo da due differenti polveri prodotte con differenti concentrazioni di ottilammonio presenti nell'ambiente di sintesi. Al fine di individuare il solvente migliore da impiegare nella realizzazione degli inchiostri, entrambe le polveri sono state sottoposte a prove di dispersione con solventi aventi temperature di ebollizione, tensione superficiale e struttura chimica compatibili con le condizioni operative della testa di stampa. In particolare, le sospensioni in CB sono risultate idonee per la stampa sia per le dimensioni degli aggregati che in termini di stabilità nel tempo.

Inoltre, sono state condotte prove di emissione e stampa di inchiostri a diversa concentrazione di peroschite (fino ad un massimo di 10mg/mL in CB) e, a parità di inchiostro, è stato variato il numero di strati sovrapposti stampati (fino a un massimo di 4).

La morfologia e la struttura dei film stampati su vetro/ITO/PEDOT:PSS sono state caratterizzate mediante microscopia ottica, SEM e analisi XRD. I film prodotti presentano una buona continuità macroscopica e una superficie piuttosto rugosa; l'analisi XRD conferma l'assenza di fenomeni di degradazione. Le proprietà ottiche del materiale stampato sono state investigate attraverso misure di assorbanza e fotoluminescenza. Gli spettri di assorbanza e PL del materiale stampato mostrano, come atteso, gli andamenti caratteristici della peroschite.

Con gli inchiostri a base di peroschite funzionalizzata sono state infine realizzate celle con struttura vetro/ITO/PEDOT:PSS/peroschite (stampata)/PCBM/Al. Dalla caratterizzazione I-V alcuni dispositivi sono risultati in corto, quale probabile conseguenza di discontinuità all'interno dello strato di peroschite; altri dispositivi hanno prodotto correnti molto basse sotto illuminazione, dovute alla scarsa conducibilità della peroschite preparata con la *shell* organica isolante che, sfavorisce la conduzione tra gli aggregati di peroschite.

Per quanto riguarda l'attività svolta per produrre peroschite con processo *dual step* un inchiostro costituito da una soluzione di ioduro di metilammonio in isopropanolo è stato stampato su un film di ioduro di piombo precedentemente depositato mediante *spin-coating*.

Il film di peroschite è stato impiegato nella realizzazione di celle aventi struttura vetro/FTO/c-TiO₂/m-TiO₂/peroschite/HTM/oro. Dispositivi gemelli, da utilizzare come riferimento, sono stati ottenuti con tecnica standard di *dipping*, immergendo il film di ioduro di piombo in una soluzione di ioduro di metilammonio. Entrambe le tipologie di dispositivi prodotte con processo *dual step*, nella caratterizzazione I-V sotto illuminazione, presentano un comportamento a diodo. Inoltre, la corrente misurata nel caso della cella stampata, dell'ordine di pochi milliampere, è inferiore ma comunque comparabile a quella della cella prodotta per *dipping*. Evidentemente le prestazioni di entrambi i dispositivi cella risentono delle condizioni

di umidità, alta e non controllata (nel caso della stampa $RH > 55\%$ e $T > 26^{\circ}\text{C}$), comportando valori di efficienze di conversione molto bassi in entrambi i casi (2.5% per celle *dipping* e 0.3% per celle stampate). Miglioramenti consistenti sono attesi, essendosi il laboratorio dotato di un apparato in grado di controllare l'umidità presente in camera durante il processo di stampa.

5 Riferimenti bibliografici

-
- [1] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, "Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells", *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 6050-6051.
- [2] <http://www.sciencemag.org/news/2013/12/sciences-top-10-breakthroughs-2013>.
- [3] J. Burschka, N. Pellet, S.-J. Moon, R. H. Baker, P. Gao, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, "Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells", *Nature* 499 (2013) 316-319.
- [4] <https://www.sciencedaily.com/releases/2016/04/160412104814.htm>.
- [5] S. Chen, X. Yu, X. Cai, M. Peng, K. Yan, B. Dong, H. Hu, B. Chen, X. Gao, D. Zou, "PbCl₂-assisted film formation for high-efficiency heterojunction perovskite solar cells", *RSC Adv.*, 6 (2016) 648-655.
- [6] B. Cai, W.-H. Zhang, J. Qiua, "Solvent engineering of spin-coating solutions for planar-structured high-efficiency perovskite solar cells", *Chin. J. Catal.* 36 (2015) 1183-1190.
- [7] M. D. Xiao, F. Z. Huang, W. C. Huang, Y. Dkhissi, Y. Zhu, J. Etheridge, A. Gray-Weale, U. Bach, Y. B. Cheng, L. Spiccia, "A fast deposition-crystallization procedure for highly efficient lead iodide perovskite thin-film solar cells", *Angew. Chem. Int. Edit.* 53 (2014) 9898-9903.
- [8] G. E. Eperon, V. M. Burlakov, P. Docampo, A. Goriely, H. J. Snaith, "Morphological Control for High Performance, Solution-Processed Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells", *Adv. Funct. Mater.* 24 (2014) 151-157.
- [9] A. Dualeh, N. Tétreault, T. Moehl, P. Gao, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, "Effect of Annealing Temperature on Film Morphology of Organic-Inorganic Hybrid Perovskite Solid-State Solar Cells", *Adv. Funct. Mater.* 24 (2014) 3250-3258.
- [10] Q. Liang, J. Liu, Z. Cheng, Y. Li, L. Chen, R. Zhang, J. Zhang, Y. Han, "Enhancing the crystallization and optimizing the orientation of perovskite films via controlling nucleation dynamics", *J. Mater. Chem. A* 4 (2016) 223-233.
- [11] M. Hu, L. Liu, A. Mei, Y. Yang, T. Liu, H. Han, "Efficient hole-conductor-free, fully printable mesoscopic perovskite solar cells with a broad light harvester NH₂CH=NH₂PbI₃", *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 17115-17121.
- [12] L. Liu, A. Mei, T. Liu, P. Jiang, Y. Sheng, L. Zhang, H. Han, "Fully printable mesoscopic perovskite solar cells with organic silane self-assembled monolayer", *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 1790-1793.
- [13] S.-G. Li, K.-J. Jiang, M.-J. Su, X.-P. Cui, J.-H. Huang, Q.-Q. Zhang, X.-Q. Zhou, L.-M. Yanga, Y.-L. Song, "Inkjet printing of CH₃NH₃PbI₃ on a mesoscopic TiO₂ film for highly efficient perovskite solar cells", *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 9092-9097.
- [14] Z. Wei, H. Chen, K. Yan, S. Yang, "Inkjet Printing and instant chemical transformation of a CH₃NH₃PbI₃/nanocarbon electrode and interface for planar perovskite solar cells", *Angew. Chem.* 126 (2014) 13455-13459.
- [15] P. Calvert, "Inkjet printing for materials and devices", *Chem. Mater.* 13 (2001) 3299-3305.
- [16] A. Teichler, J. Perelaer, U.S. Schubert, "Inkjet printing of organic electronics comparison of deposition techniques and state-of-the-art developments", *J. Mater. Chem. C* 1 (2013) 1910-1925.
- [17] M. Bag, Z. Jiang, L. A. Renna, S. P. Jeong, V. M. Rotello, D. Venkataraman, "Rapid combinatorial screening of inkjet-printed alkyl-ammonium cations in perovskite solar cells", *Mater. Lett.* 164 (2016) 472-475.
- [18] T. Baikie, Y. Fang, J. M. Kadro, M. Schreyer, F. Wei, S. G. Mhaisalkar, M. Graetzel, T. J. Whitec, "Synthesis and crystal chemistry of the hybrid perovskite (CH₃NH₃)PbI₃ for solid-state sensitised solar cell applications", *J. Mater. Chem. A* 1 (2013) 5628-5642.
- [19] C. C. Stoumpos, C. D. Malliakas, M. G. Kanatzidis, "Semiconducting Tin and Lead Iodide Perovskites with Organic Cations: Phase Transitions, High Mobilities, and Near-Infrared Photoluminescent Properties", *Inorg. Chem.* 52 (2013) 9019-9038.
- [20] MAUD - Materials Analysis Using Diffraction, version 2.46 www.maud.radiographema.com.

-
- [21] L. C. Schmidt, A. Pertegás, S. González-Carrero, O. Malinkiewicz, S. Agouram, G. Mínguez Espallargas, H. J. Bolink, R. E. Galian, J. Pérez-Prieto, "Nontemplate Synthesis of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ Perovskite Nanoparticles", *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 850-853.
- [22] D. Mitzi, "Synthesis, Structure, and Properties of Organic-Inorganic Perovskites and Related Materials", *Progress in Inorganic Chemistry Vol 48*, Edited by Kenneth D. Karlin. ISBN 0-471-32623-2 (1999) John Wiley Sons, Inc.
- [23] Y. J. Jeon, S. Lee, R. Kang, J. E. Kim, J.-S. Yeo, H. Lee, S. S. Kim, J. M. Yun, D. Y. Kim, "Planar heterojunction perovskite solar cells with superior reproducibility", *Sci. Rep.* 4 (2014) 6953(1-7).
- [24] G. Xing, N. Mathews, S. Sun, S. Sien Lim, Y. Ming Lam, M. Grätzel, S. Mhaisalkar, T. Chien Sum, *Science* 342 (2013) 344-347.
- [25] S. Sun, T. Salim, N. Mathews, M. Duchamp, C. Boothroyd, G. Xing, T. C. Sum, Y. M. Lam, "The origin of high efficiency in low-temperature solution-processable bilayer organometal halide hybrid solar cells", *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 399-407.
- [26] J. You, Z. Hong, Y. Yang, Q. Chen, M. Cai, T.-B. Song, C.-C. Chen, S. Lu, Y. Liu, H. Zhou, Y. Yang, "Low-Temperature Solution-Processed Perovskite Solar Cells with High Efficiency and Flexibility", *ACS Nano* 8 (2014) 1674–1680 DOI: 10.1021/nn406020d
- [27] Y. Wu, A. Islam, X. Yang, C. Qin, J. Liu, K. Zhang, W. Peng, L. Han, "Retarding the crystallization of PbI_2 for highly reproducible planar-structured perovskite solar cells via sequential deposition", *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 2934-2938.