

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

На правах рукописи

Ле Тхай Шон

SLOT – DIE ПЕЧАТНЫЕ ПЕРОВСКИТНЫЕ СОЛНЕЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ С P-I-N АРХИТЕКТУРОЙ

Специальность:

2.2.3 – Технология и оборудование для производства материалов и приборов электронной
техники

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:

Доцент, к.ф.-м.н. Диденко С.И.

Москва, 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА I. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	11
1.1 Обзор перовскитных солнечных устройств	11
1.2 Архитектура перовскитных солнечных элементов	14
1.3 Материалы для перовскитных солнечных элементов.....	16
1.4 Жидкофазные методы получения перовскитных солнечных элементов.....	22
Выводы по литературному обзору и постановка задач исследования.....	42
ГЛАВА II. МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ И ОПИСАНИЕ СТРУКТУР УСТРОЙСТВ.....	45
2.1 Слот-матричный принтер и методики получения тонких пленок методом слот-матричной печати.....	45
2.1.1 Слот-матричный принтер и используемые в методике жидкофазного нанесения функциональных слоев ПСЭ оборудования.....	45
2.1.2 Подготовка подложек и нанесение тонких пленок методом слот-матричная печать...	47
2.2 Методы исследования структуры и морфологии тонких пленок	47
2.3 Исследование оптоэлектронных свойств материалов	49
2.4 Методики изготовления перовскитного солнечного элемента и модуля (ПСМ) с двумя последовательно соединенными элементами	50
2.5 Методики измерений выходных характеристик ПСЭ	53
2.5.1 Измерение приборных характеристик перовскитных солнечных элементов.....	53
2.5.2 Измерение стабилизации выходной мощности	54
2.5.3 Измерение переходной спектроскопии глубокого уровня (DLTS) и оптической DLTS (ODLTS).....	55
ГЛАВА III. СЛОТ-МАТРИЧНАЯ ПЕЧАТЬ ПЛАНАРНЫХ P-I-N СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ ОДНОКАТИОННЫХ СОСТАВОВ MAPbI_3	57
3.1 Оптимизации процессов слот-матричной печати функциональных слоев ПСЭ	58
3.1.1 Оптимизация маршрутов и режимов нанесения дырочно-транспортного слоя на основе оксида никеля.....	61
3.1.2 Разработка слот-матричной печати электронно-транспортного слоя на основе PCBM и дырочно-транспортного слоя VSP	67
3.1.3 Оптимизация состава смеси растворителей в растворе прекурсора перовскита MAPbI_3 для слот-матричной печати с вакуумным испарением	73

3.2 Применение фотопреобразователей однокатионных составов для низкой интенсивности света	85
Вывод по третьей главе.....	93
ГЛАВА IV. СЛОТ-МАТРИЧНАЯ ПЕЧАТЬ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ МУЛЬТИКАЦИОННЫХ СОСТАВОВ	95
4.1 Изготовление слот-матричных печатных перовскитных солнечных элементов на основе перовскита CsFAPbI ₃	95
4.2 Определение численных параметров дефектов в фотопреобразователях с мультикатионным составом.....	104
Вывод по четвертой главе.....	113
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	115
Список использованных литературных источников	116

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Глобальное энергопотребление в начале XXI века неуклонно растёт, в то время как истощение естественных источников энергии неизбежно. Поэтому развитие технологий возобновляемых источников энергии играет важную роль. Солнечная энергетика является одним из наиболее перспективных направлений развития сегмента альтернативной энергетики. Индустрия солнечных батарей в настоящее время выстроена вокруг технологии кремниевых фотопреобразователей с использованием подложек различной кристалличности и гетероструктур на их основе. Основные промышленные мощности производства кремниевых солнечных элементов сосредоточены в странах центральной Азии, что обусловлено экономической рациональностью низких затрат на логистику, оплату труда и прочих факторов. Усредненные расчеты по себестоимости производства солнечных панелей на основе кремния [1] показывают, что стоимость 1 м^2 ориентировочно равна 40 долларам США (USD). Высокая цена напрямую влияет на стоимость выработки 1 кВт электроэнергии, примерно оцениваемой в 0,40 центов USD. Такой уровень стоимости является все ещё нерентабельным для использования в развивающихся странах, а также на территориях с низким уровнем инсоляции. Поэтому активно идут разработки альтернативных технологий фотовольтаики, которые позволят создать более дешевый технологический цикл.

Многообещающей технологией производства «дешевых» солнечных батарей является пленочная фотовольтаика на основе полимерных и металл-органических перовскитных полупроводников. Использование данных материалов возможно с применением жидкостных методов нанесения печати «рулон-на-рулон» [2]. В период с 2010 до 2020 гг., коэффициент полезного действия (КПД) солнечных элементов на основе органо-неорганических гибридных перовскитов вырос и составил более 25 % [3], благодаря уникальным полупроводниковым свойствам фотоактивного слоя – сильному оптическому поглощению в видимой области спектра солнечного света ($>10^5 \text{ см}^{-1}$) [4]; относительно большим длинам пробега носителей заряда (порядка 1 мкм) [5] и высокой подвижности электронов и дырок [6].

Однако стоит отметить, что рекордные показатели КПД для перовскитных солнечных элементов (ПСЭ) продемонстрированы на лабораторных образцах малой площади ($<1 \text{ см}^2$) и изготовлены при помощи центрифугирования (спин-коатинг) – методом, не имеющим перспектив при масштабировании промышленных процессов [7]. В качестве промышленно-масштабируемых методов печати, обеспечивающих равномерность толщины и морфологии

тонких пленок в настоящее время применяются следующие методы: трафаретный [8–10], спреевый [11,12], струйный [13–15], скальпельный [16,17], слот-матричный [18–20]. При этом вышеперечисленные методы нанесения также применимы для получения селективно – транспортных и электродных слоев ПСЭ, в результате чего возможно выстроить замкнутый цикл печати изготовления устройств без ограничения по геометрическим габаритам [20, 21]. Среди вышеуказанных методов нанесения, слот-матричная печать имеет ряд преимуществ – высокую скорость нанесения, отсутствие потерь материала при формировании мокрого слоя, возможность печати на гибких подложках [23,24]. Этот метод позволяет очень точно регулировать толщину слоев от десятков нанометров до нескольких микрон с точностью до нескольких нм.

Помимо метода жидкофазного нанесения, кристаллизация тонких пленок из «мокрого слоя» является критически важным процессом получения ПСЭ. При стандартном лабораторном методе кристаллизации применяется обработка антирастворителями, такими как хлорбензол, толуол, этилацетат и пр. [25–28]. Данная жидкостная обработка вызывает быстрое перенасыщение раствора перовскитного прекурсора в «мокрое» слое, что приводит к формированию преципитата и микрокристаллической структуры. С применением обработки антирастворителя при центрифугировании возникает радиальный градиент перенасыщения и пространственно неоднородное зарождение микрокристаллитов перовскита [25,29]. Реализация технологических процессов изготовления ПСЭ в промышленном масштабе, разработка альтернативных методов обработки поверхности и растворителей, совместимых со разными технологиями нанесения в воздухе являются актуальной научной задачей для комплексных исследований.

Цель работы

Разработка технологии слот-матричной печати перовскитных солнечных элементов с «инвертированной» архитектурой площадью более 2 см² с p-i-n архитектурой и КПД более 15 %.

Для достижения цели работы решались следующие задачи:

1. Разработка составов прекурсоров для слот-матричной печати функциональных слоев ПСЭ, включающих дырочно-транспортный слой – NiO_x, фото-активный слой на основе гибридных перовскитов и электронно-транспортные слои – РСВМ (метанофуллерен)/ВСП (батокупроин).

2. Масштабирование технологических процессов слот-матричной печати для нанесения и кристаллизации функциональных слоев перовскитных солнечных элементов (ПСЭ) с площади $0,14 \text{ см}^2$ до более 2 см^2 .
3. Установление закономерностей влияния технологических параметров печати функциональных слоев ПСЭ на электрофизические и спектральные характеристики устройств.
4. Определение зависимости выходных характеристик ПСЭ от интенсивности падающего света.
5. Определение численных параметров дефектов в фото поглощающих слоях ПСЭ методами релаксационной спектроскопии глубоких уровней с электрическим возбуждением (DLTS) и оптическим возбуждением (ODLTS).

Научная новизна работы

1. Разработан технологический процесс слот матричной печати фотоактивных и транспортных слоев на воздухе для получения КПД ПСЭ на основе $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ более 15 %.
2. Установлено влияние хлор-содержащих катионных добавок ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$; $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{Cl}$) в растворе перовскита, используемых в печатном методе нанесения слоев, на повышение выходных параметров устройств. Оптимальным содержанием хлор-содержащих прекурсоров является 10 %, в результате чего увеличивается плотность тока короткого замыкания и, следовательно, улучшается эффективность на 5 %.
3. Разработана конструкция ПСЭ со структурой $\text{ITO}/\text{NiO}_x/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{PCBM}/\text{BCP}/\text{Cu}$ при использовании различных конфигураций дырочно-транспортного слоя NiO_x (компактный слой и слой из наночастиц), позволяющая получать КПД устройства более 30 % в условиях низкой интенсивности света от 100 до 1000 люкс.
4. В ПСЭ на основе $\text{Cs}_x(\text{MA}_{0.17}\text{FA}_{0.83})_{(1-x)}\text{Pb}(\text{I}_{0.83}\text{Br}_{0.17})_3$ определены глубокие уровни ловушек с энергиями 0,57 эВ для дырок и 0,74 эВ для электронов.

Объекты и методы исследования

Объектами исследования работы являлись планарные полностью слот-матричные печатные ПСЭ p-i-n структур и n-i-p мезоскопические устройства со слот-матричным слоем перовскита мультикатионных составов.

В работе были использованы следующие методы исследований:

Метод центрифугирования для нанесения тонких пленок из раствора-прекурсора; метод обработки антирастворителями; метод жидкофазного нанесения с помощью слот-матричной печати; метод вакуумного испарения для обработки растворителей и поверхности «мокрой» печатной пленки; исследование морфологии, толщины и шероховатости тонких пленок были проведены на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) и атомно-силовом микроскопе (АСМ) и также с помощью метода профилометрии; исследование структуры полученных образцов с помощью рентгеноструктурного анализа; изучение оптоэлектронных свойств печатных слоев было проведено на спектрофотометре и спектрофлуориметре; выходные параметры были измерены под солнечным симулятором при стандартных условиях и низкоинтенсивном освещении; исследование численных параметров дефектов в фотопреобразователях с помощью методов нестационарной спектроскопии глубоких уровней с электрическим возбуждением (DLTS) и оптическим возбуждением (ODLTS).

Практическая значимость работы

1. Разработана технология полного цикла слот-матричной печати ПСЭ с р-і-п архитектурой с КПД более 17 % для перовскитов гибридных составов.
2. Разработан процесс масштабирования технологии слот-матричной печати ПСЭ с р-і-п архитектурой площадью от 0,14 см² до более 2 см².
3. Показана эффективность использования (КПД от 24 до 30 %) р-і-п ПСЭ при условии низкой интенсивности света в диапазоне от 100 до 1000 люкс.

Основные положения, выносимые на защиту:

- Оптимизация стехиометрических составов растворов прекурсоров хлор-содержащими катионными добавками ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$; $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{Cl}$) для слот-матричной печати перовскитных слоев, позволяющая повысить приборные характеристики солнечных элементов.
- Технология полного цикла слот-матричной печати ПСЭ с р-і-п архитектурой с КПД более 17 % для перовскитов гибридных составов.
- Масштабирование технологии слот-матричной печати ПСЭ на основе $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ и $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3$ с р-і-п архитектурой площадью от 0,14 см² до более 2 см².
- р-і-п архитектура ПСЭ с наноструктурированным дырочно-транспортным слоем NiO_x для высокоэффективной работы (КПД от 24 до 30 %) в условиях света низкой интенсивности.

Личный вклад автора

В диссертации представлены результаты исследований, выполненные лично автором на кафедре полупроводниковой электроники и физики полупроводниковых приборов и в лаборатории перспективной солнечной энергетики, НИТУ «МИСиС». Личный вклад автора в настоящую работу состоит в постановке целей и задач, непосредственном участии в лабораторных экспериментах, в том числе в разработке методики изготовления образцов, проведении экспериментальных измерений, обработке, анализе и оценке полученных результатов измерений.

Апробация работы

Основные результаты исследования докладывались и обсуждались на международной конференции «Physics of light-matter coupling in nanostructures - 2019», МИСиС (Москва- Суздаль); международной конференции HOPE-PV, СКОЛТЕХ (Москва); международной конференции «Perovskites for Energy Harvesting: From Fundamentals to Devices» (Индия) и международной конференции MAPPIC-2021, МГУ (Москва).

По теме диссертации опубликованы 3 статьи в базах цитирования SCOPUS и WoS, тезисы 4 докладов.

Структура и объём работы

Диссертация состоит из введения, 4 глав, выводов и списка используемых источников из 171 наименований. Работа изложена на 126 страницах машинописного текста, содержит 83 рисунок, 18 таблиц, 11 формул.

АСМ – атомно-силовой микроскоп

ВАХ – вольтамперные характеристики

ВЗМО – самая высокая занятая молекулярная орбиталь

ГБЛ – γ -бутиролактон

ДМПУ – N,N'-диметил пропилен урина

ДМСО – диметил сульфоксид

ДМФ – диметил формамид

ДТС – дырочно-транспортный слой

КПД – эффективность преобразования солнечной энергии в электричество

НМП – N-метил 2-пирролидон

НСМО – нижняя незанятая молекулярная орбиталь

ПК – пропилен карбонат

ПСМ – перовскитный солнечный модуль

ПСЭ – перовскитный солнечный элемент

ПЭТ – полиэтилентерефталат

СКЭ – солнечные элементы, сенсibilизированные красителями

СЭМ – сканирующий электронный микроскоп

ОСЭ – органический солнечный элемент

ФАС – фотоактивный слой

ФЗ – фактор заполнения

ЭК – этилен карбонат

BCP – bathocuproine

C₆₀ – фуллерен

CsFAPI – Cs_{0.2} (HC(NH₂)₂)_{0.8}PbI₃

CuSCN – тиоцианат меди(I)

DLTS и ODLTS – метод нестационарной спектроскопии глубоких уровней с электрическим возбуждением и оптическим возбуждением

EDX – метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии

E_g – ширина запрещенной зоны

FAI – HC(NH₂)₂I

GO – оксид графена

J_{кз} – плотность тока короткого замыкания

MACl – CH₃NH₃Cl

MAI – CH₃NH₃I

MAPI – CH₃NH₃PbI₃, MAPbI₃

MPPT – метод отслеживания точки максимальной мощности

NiO_x – оксид никеля

PCBM – производное метилового эфира фенил-С61-масляной кислоты

PFI – перфторированный иономер

p-i-n, n-i-p – архитектуры СЭ

U_{xx} – напряжение холостого хода

XRD – рентгеноструктурный анализ

PEDOT:PSS – поли(3,4-этилендиокситиофен) полистиролсульфонат

spiro-OMeTAD – 2,2', 7,7'-тетракис [N, N-Ди (4-метоксифенил) amino] -9,9'-спиробифлуорен

ГЛАВА I. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Обзор перовскитных солнечных устройств

В настоящее время, жидкофазное нанесение тонких пленок имеет широкое применение в изготовлении металл-органических галогенидных перовскитных солнечных элементов (ПСЭ), в которых перовскит является фотоактивным слоем, а в качестве селективно-транспортных слоев используются такие материалы, как фуллерены, полимеры, полупроводниковые наночастицы или оксиды металлов [30]. Технология жидкофазного нанесения представляет собой растворение материалов в органических растворителях, таких как ДМФ, ДМСО, НМП, хлорбензол, и нанесение на проводящую подложку. После испарения растворителя и последующей обработкой образуются тонкие пленки материалов на поверхности подложки. Этот процесс может включать химические реакции компонентов материала (например, формирование перовскита), либо осаждение материалов РСВМ, ВСР, наночастиц, а также разложение прекурсоров, например, образование оксида никеля из комплексов никеля.

Принцип работы ПСЭ можно описать в виде четырех основных этапов [30–33], которые продемонстрированы на зонной диаграмме на рисунке 1.

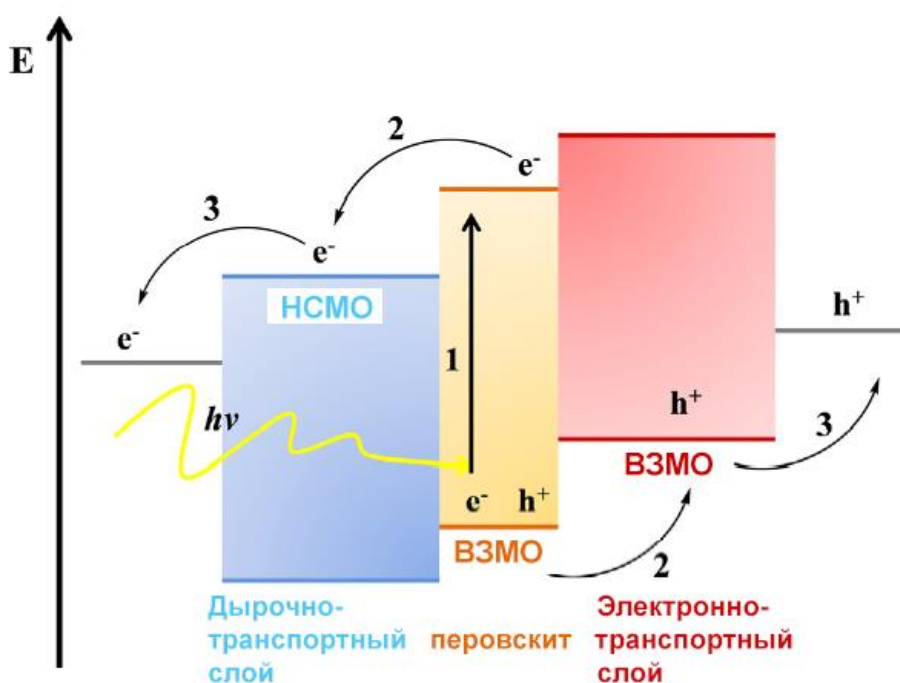


Рисунок 1 – Зонная диаграмма и основные процессы в ПСЭ

1. Генерация экситона: при освещении устройства падающий фотон поглощается фотоактивным материалом (перовскит) и возбужденный электрон переходит из валентной зоны на нижнюю незанятую молекулярную орбиталь (НСМО). В то же время положительный носитель заряда (дырка) остается на самой высокой занятой молекулярной орбитали (ВЗМО). Носители заряда притягиваются друг к другу кулоновскими силами, образуя электронно-дырочную пару (экситон).

2. Диффузия носителей заряда: экситоны под действием встроенного поля диффундируют внутри фотоактивного слоя к границам раздела с дырочно-транспортным и электронно-транспортным слоями. При этом часть носителей зарядов теряется на процессе рекомбинации. В отличие от органических солнечных элементов (ОСЭ), в перовскитных материалах экситоны обладают большим временем жизни и энергией связи, что позволяет более эффективно разделять носители заряда [32].

3. Диссоциация экситона: экситон диссоциирует на свободный электрон и дырку на границах раздела фотоактивный слой/дырочно-транспортный слой и фотоактивный слой/электронно-транспортный слой.

4. Перенос носителей заряда: в ПСЭ разделение зарядов может происходить либо путем инжекции фотогенерированных электронов в электронно-транспортный слой, либо путем инжекции дырок в дырочно-транспортный слой. Более того, свободные электроны, созданные вблизи границы раздела перовскит/дырочно-транспортный слой, должны диффундировать по всему объему слоя поглотителя, прежде чем будут извлечены на границе раздела электронно-транспортный слой/перовскит. Аналогичные соображения применимы к дыркам вблизи границы дырочно-транспортный слой/перовскит. Недавние сообщения показали, что как инжекция электронов, так и инжекция дырок в соответствующие транспортные слои происходит с равными скоростями, что обеспечивает баланс разделения носителей зарядов [34].

Оптимизация структуры ПСЭ обеспечивает повышение эффективности конвертации энергии. Для фотопоглощающего материала разница между (НСМО) и (ВЗМО) (оптическая ширина запрещенной зоны) является очень важным параметром. Материалы с малой шириной запрещенной зоны могут улавливать фотоны с большей длиной волны и повышать эффективность за счет более высоких токов и лучшего перекрытия с солнечным спектром. Регулировка уровней энергии функциональных слоев также может увеличить напряжение холостого хода (U_{xx}), что, в конечном итоге, приведет росту эффективности.

Типичные вольт-амперные характеристики ПСЭ показаны на рисунке 2 и включают в себя основные параметры: напряжение холостого хода U_{xx} , плотность тока короткого замыкания $J_{кз}$, фактор заполнения ФЗ, а также плотность тока J_{max} и напряжение U_{max} в точке максимальной мощности.

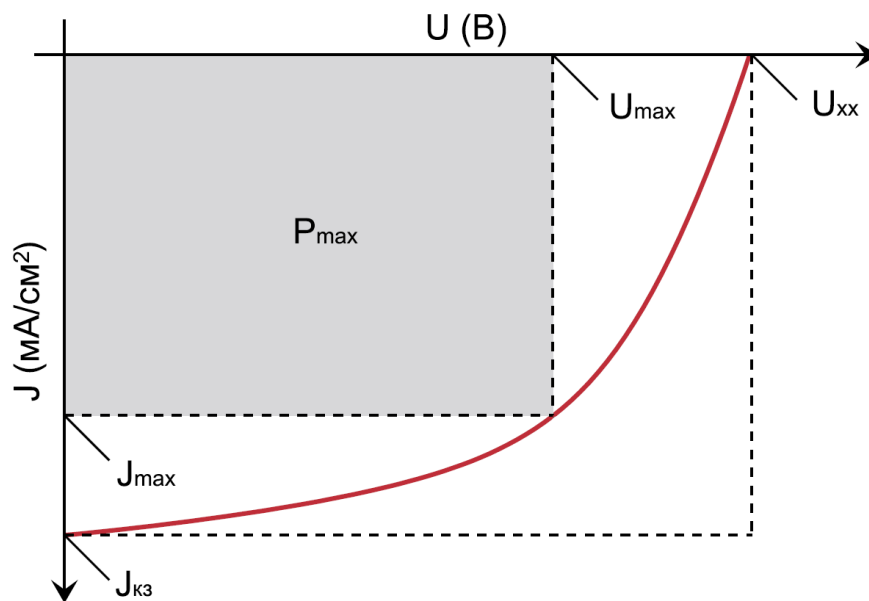


Рисунок 2 – Типичные вольт-амперные характеристики солнечных элементов

Эффективность преобразования – коэффициент полезного действия (КПД) устройства описывает соотношение между максимальной электрической мощностью ячейки и мощностью падающего света P_{in} :

$$КПД = \frac{J_{max} \cdot U_{max}}{P_{in}} = \PhiЗ \cdot \frac{J_{kз} \cdot U_{xx}}{P_{in}}, \quad (1)$$

где фактор заполнения $\PhiЗ$ определяется как отношение между фактически произведенной мощностью и теоретически возможной:

$$\PhiЗ = \frac{J_{max} \cdot U_{max}}{J_{kз} \cdot U_{xx}}, \quad (2)$$

Фактор заполнения для современных ПСЭ находится в диапазоне от 70 до 85 % и должен быть как можно более высоким для достижения максимального КПД. На него влияет последовательное сопротивление R_s , которое включает все сопротивления на границах раздела слоев, сопротивление полупроводников и электродов. Для обеспечения максимального КПД последовательное сопротивление должно быть низким и стремиться к нулю. Шунтирующее сопротивление R_{sh} наоборот должно быть высоким и включать в себя все утечки тока через шунты в результате дефектов слоев.

Напряжение холостого хода напрямую связано с разностью уровней энергии зоны проводимости электронно-транспортного слоя и валентной зоны дырочно-транспортного слоя. В идеальном ПСЭ, значение напряжения холостого хода определяется с разницей между квази-уровнями Ферми транспортных слоёв (рисунок 3) [35]. Однако эмпирические исследования

показывают наличие дополнительных факторов, вызывающих потери напряжения, происхождение которых является темой интенсивных исследований [36–39].

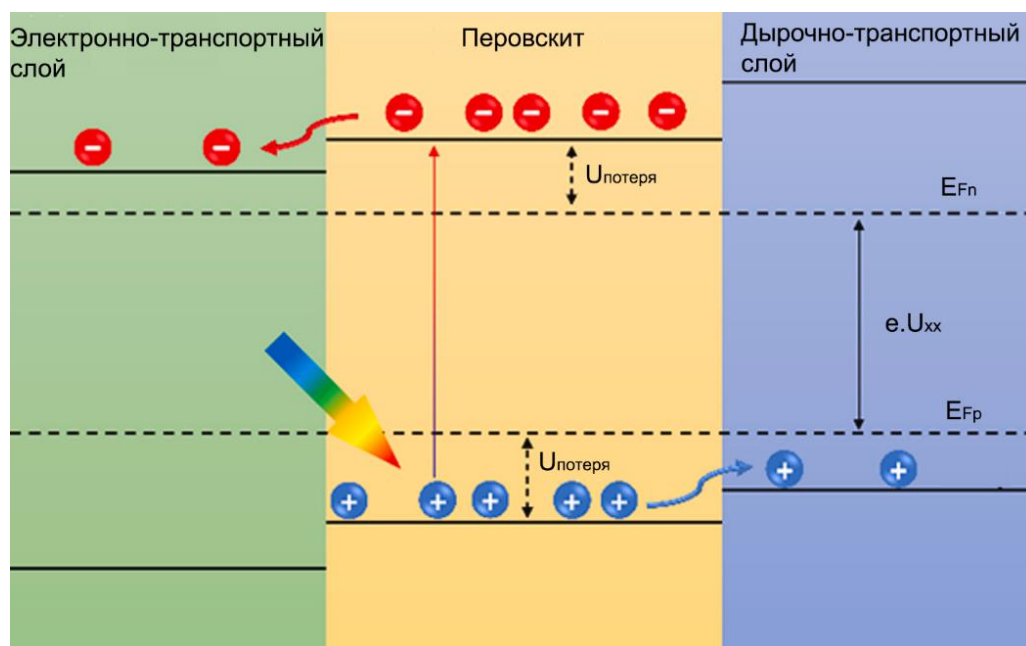


Рисунок 3 – Квази-уровни Ферми ПСЭ в условиях освещения [35]

1.2 Архитектура перовскитных солнечных элементов

Эффективность перовскитных солнечных элементов значительно зависит от их архитектуры, которая, в свою очередь, определяет выбор материалов, методы их нанесения и, естественно, совместимость между различными компонентами устройства. В настоящее время разработаны две основных архитектуры перовскитных солнечных элементов: мезоскопические и планарные. Мезоскопическая архитектура представляет собой объемный пористый транспортный слой с большой площадью поверхности, где перовскит может быть либо введен в виде тонкого слоя, который покрывает каркас пористого материала (обычно оксида металлов), с нанесенным сверху другим транспортным слоем (п-і-р мезоскопическая архитектура рисунок 4а), либо перовскит может образовывать слой поверх полностью пропитанного пористого каркаса (р-і-п мезоскопическая архитектура рисунок 4б). Более простая планарная архитектура представлена также двумя конфигурациями: прямой (п-і-р) (рисунок 4в) и «инвертированной» (р-і-п) структурами (рисунок 4г), в зависимости от порядка нанесения слоев.

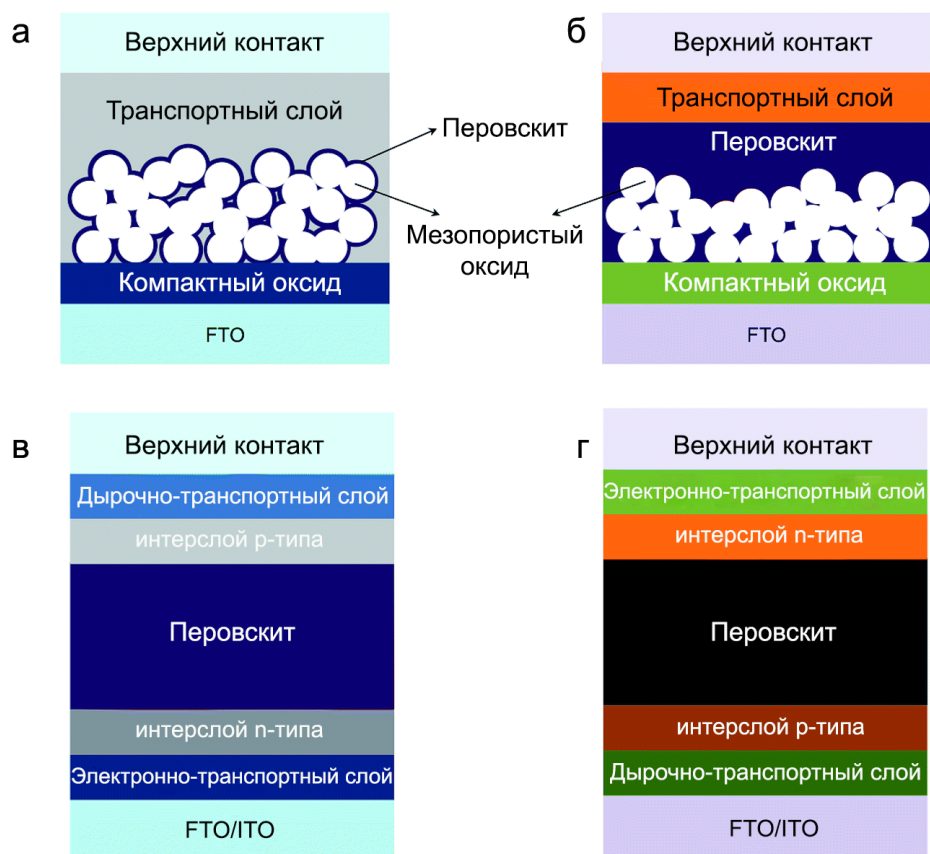


Рисунок 4 – Принципиальная схема перовскитных солнечных элементов с мезоскопическим гетеропереходом (а) с транспортным перекрывающим слоем и (б) с перовскитным перекрывающим слоем; и планарные солнечные элементы с гетеропереходом с (в) обычной «n-i-p» и (г) инвертированной «p-i-n» конфигурациями. [30]

В настоящее время эффективность преобразования энергии перовскитных солнечных элементов превысила 25 % благодаря оптимизации методов кристаллизации перовскита, использовании добавок в растворе прекурсоров, применении технологических операций пассивации и модифицирования транспортных слоев [40–42]. До настоящего времени все рекордные значения КПД были получены для устройств с n-i-p мезоскопической структурой [3], в то время как на планарных конфигурациях достигнуты значения не превышающие 23,7 % [43]. ПСЭ также могут быть изготовлены с архитектурой P-N гетероструктуры (нижний контакт/ TiO_2 /перовскит/верхний контакт), как представлено в работе группы Этгара [44], однако, по эффективности преобразования энергии производительность таких структур не конкурентоспособна со стандартными n-i-p или p-i-n устройствами. Несмотря на высокий КПД, устройства с мезоскопической структурой требуют высокотемпературных процессов изготовления и сложной обработки материалов, чтобы контролировать морфологию каркаса, пористость и заполнение их следующим слоем [45].

Несмотря на то, что на данный момент уже были представлены методы обработки материалов при температуре ниже 150 °С для мезоскопических перовскитных солнечных элементов с использованием наночастиц, [46,47] в большинстве работ по-прежнему используются мезоскопические пленки, требующие высокотемпературного спекания (~ 500 °С), особенно для достижения наиболее высокой эффективности. Таким образом, исключение мезоскопического каркаса из оксида металла способствует снижению температуры обработки перовскитных солнечных элементов с планарной структурой, что делает возможным изготовление гибких солнечных элементов на подложках из полиэтилентерефталата (ПЭТ), что невозможно для мезоскопических архитектур. Используя преимущество низкотемпературной обработки, планарные перовскитные устройства также могут быть интегрированы в tandemные солнечные элементы в качестве верхнего и/или нижнего элемента. Кроме того, планарная архитектура без мезоскопического слоя предлагает значительное упрощение в методах осаждения металлоорганических галогенидных перовскитов, что дополнительно расширяет возможности использования других материалов в качестве транспортных (или блокирующих) слоев в структуре ПСЭ. Это дает возможность достичь высокой эффективности без мезоскопического слоя, тщательно контролируя границы раздела между различными слоями, составляющими ПСЭ [48]. Однако n-i-p планарная конфигурация имеет высокий эффект гистерезиса вольт-амперной кривой [49]. ПСЭ с p-i-n структурой аналогичен органическим солнечным элементам [50]. В случае планарной p-i-n структуры перовскита сначала наносится дырочно-транспортный слой, фотопоглощающий слой перовскита, а затем электронно-транспортный слой. Было обнаружено, что перовскиты проявляют свойства дырочно-проводящего слоя [51], что привело к разработке группы Дженга первого планарного гетероперехода ПСЭ с инвертированной структурой [52]. Благодаря этому усовершенствованию, инвертированная конфигурация p-i-n расширила возможности для исследования большого количества транспортных слоев от органических до неорганических материалов. Планарный ПСЭ обеспечивает низкотемпературную обработку [30], лучшую стабильность интерфейса [50,53], незначительный гистерезис [54,55], низкую стоимость материалов [50] и высокую эффективность более 18 % [56].

1.3 Материалы для перовскитных солнечных элементов

Пример механизма работы планарных ПСЭ показан на рисунке 5а. Структуры p-i-n или n-i-p соответствуют порядку слоев к направлению падающего света.

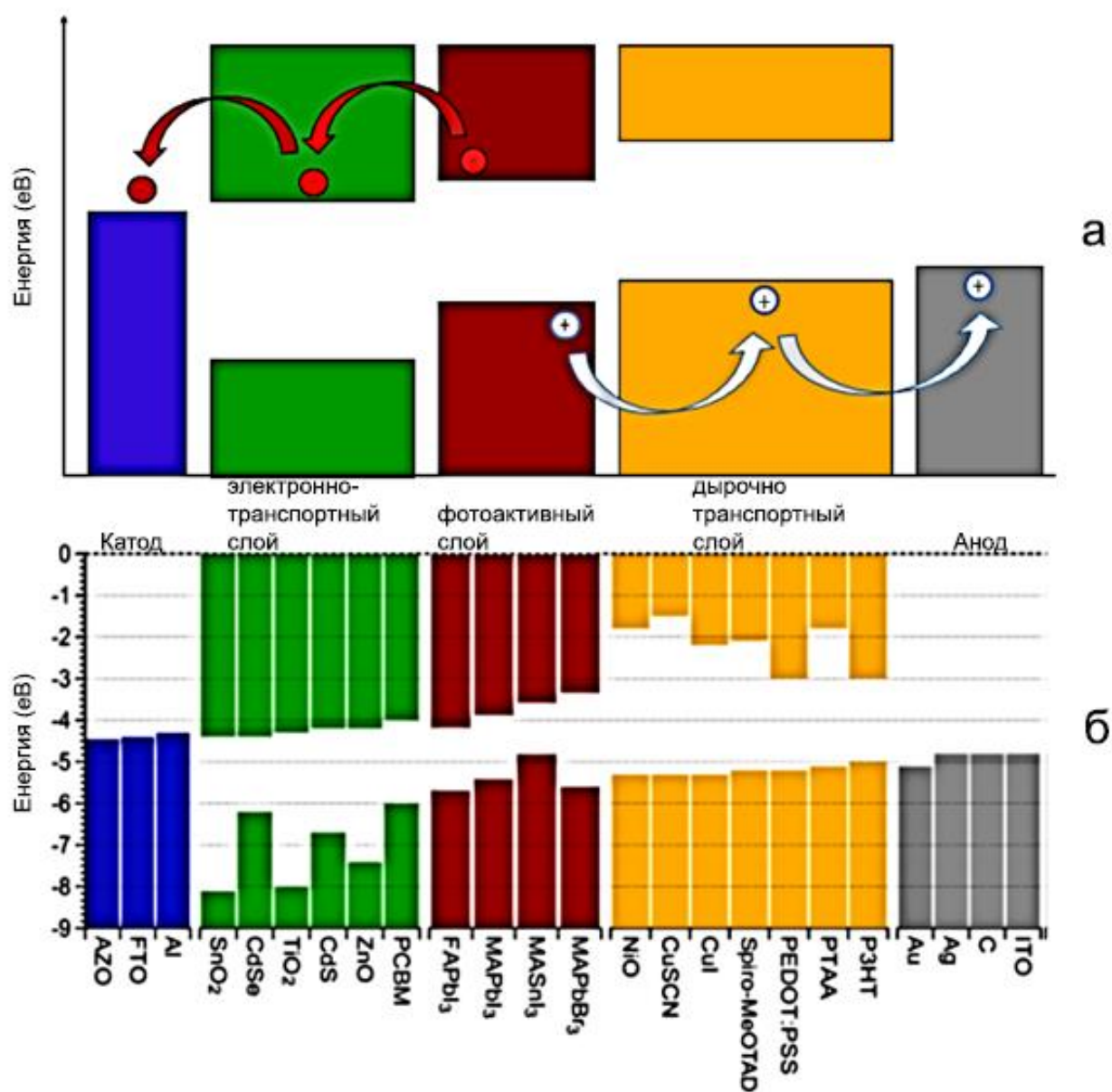


Рисунок 5 – (а) Движение заряда в планарном ПСЭ (в случае р-і-п архитектуры); (б) диаграмма, показывающая уровни энергии типичных материалов для катода, электронно-транспортного слоя, фотоактивного слоя, дырочно-транспортного слоя и анода ПСЭ [49].

Исходя из конфигураций, были разработаны новые комбинации слоев ПСЭ. Выбор контактов, свойства транспортных слоев и их интерфейсов с перовскитом имеют решающее значение для улучшения характеристик перовскитного устройства. Важность свойств интерфейсов была выявлена с помощью исследований тока, индуцированного электронным пучком, которые показали, что эффективное разделение и сбор заряда происходит на границах раздела между перовскитом и обоими транспортными слоями [49]. Таким образом, выбор транспортных слоев имеет решающее значение для достижения высокой степени сбора заряда при поддержании низкой поверхностной рекомбинации для минимизации потерь энергии на

границах раздела гетеропереходов. В последнее время было исследовано множество транспортных слоев для создания высокоэффективных перовскитных устройств. На рисунке 5б показаны уровни энергии некоторых типичных материалов наиболее распространенных в перовскитных солнечных элементах.

В качестве дырочно-транспортного слоя в перовскитных солнечных элементах были использованы некоторые материалы, такие как PEDOT:PSS [51,57], spiro-OMeTAD [58], оксид графена (GO) [59], NiO_x [54,60] и CuSCN [61]. Несмотря на то, что PEDOT:PSS является одним из наиболее часто используемых дырочно-транспортных материалов для инвертированной планарной архитектуры, его работа выхода сильно зависит от соотношения его иономеров ($\sim 4,9$ - $5,2$ эВ), что может стать недостаточно высоким параметром для комбинации с некоторыми перовскитами. Лим и его коллеги продемонстрировали, что работа выхода PEDOT:PSS может быть настроена путем добавления перфторированного иономера (PFI) в раствор полимера [62]. Также было обнаружено, что PFI обогащает поверхность PEDOT:PSS, что приводит к более глубокой работе выхода. В результате устройства с интерфейсом, обработанные PFI, продемонстрировали КПД 11,7 %, что на 40 % выше, чем у устройства без PFI. Поскольку PEDOT:PSS очень гигроскопичен, что снижает стабильность перовскитных устройств, требуется разработка альтернативных материалов. Неорганические оксиды металлов являются идеальным выбором для этой цели, поскольку они более стабильны. Докампо и его коллеги впервые применили слой NiO_x в качестве дырочно-транспортного слоя в планарных p-i-n устройствах. Работа показала, что можно достичь эффективности до 9 % с NiO_x слоем. Существуют различные методы, используемые для приготовления пленки NiO_x для перовскитных солнечных элементов: электроосаждение и золь-гель синтез [61,63]. Дженг и его коллеги нанесли тонкий дырочно-транспортный слой NiO_x и наблюдали повышение КПД и U_{xx} по сравнению с устройствами, изготовленными с PEDOT:PSS [64]. Активация УФ-озоном продемонстрировала улучшение свойства смачивания поверхности NiO_x , что приводит к повышению КПД устройства в 1,5 раза (КПД = 7,8 %) [63]. Используя нанокристаллы, полученные золь-гель методом, Жу и его коллеги смогли получить компактную, сплошную и гофрированную кристаллическую пленку NiO_x с лучшими характеристиками разделения зарядов и транспортных свойств по сравнению с PEDOT:PSS [65]. Текстура поверхности NiO_x способствует образованию крупных кристаллов перовскита с улучшенными светорассеивающими свойствами. Следовательно, после оптимизации толщины NiO_x были получены ПСЭ с КПД выше 15 %, что превышает результаты устройств с PEDOT:PSS [60].

Электронно-транспортный слой представляет собой материал с высокой энергией сродства к электрону и высокой подвижностью электронов. Эти характеристики позволяют электронам проходить через электронно-транспортный слой, в то время как дырки блокируются

барьером из-за положения уровня валентной зоны этого слоя по отношению к перовскиту, чтобы предотвратить рекомбинацию. Оксиды металлов являются наиболее распространенными материалами этой категории из-за их широкой запрещенной зоны. В большинстве работ часто используется TiO_2 в качестве электронно-транспортного слоя, поскольку он может быть как мезопористым, так и компактным слоем. ZnO , SnO_2 и Al_2O_3 также являются перспективными материалами для высокоэффективных ПСЭ. Их можно наносить из раствора-прекурсора или наночастиц, диспергированных в воде или спирте [66]. Фуллерен (C_{60}) и его производные являются наиболее широко используемыми материалами n-типа для электронно-транспортного слоя в инвертированных перовскитных солнечных элементах. PC_{61}BM , одно из наиболее часто используемых производных фуллерена, которое может эффективно гасить фотолюминесценцию MAPbI_3 , предполагая высокую вероятность эффективного переноса заряда [57]. Различные производные фуллерена обычно обладают различной растворимостью в органических растворителях и различными оптоэлектронными свойствами (например, подвижностью электронов и уровнем энергии). Согласно характеристикам устройства необходимо оптимизировать толщину пленки фуллерена, чтобы максимизировать КПД устройства. Сео и его коллеги продемонстрировали, что слой PC_{61}BM толщиной около 50 нм был достаточен для достижения полного покрытия перовскитной пленки, в то время как более толстые слои фуллерена имели тенденцию увеличивать последовательное сопротивление [67]. Помимо PC_{61}BM , другие соединения фуллерена использовались в аналогичных конфигурации устройства: C_{60} , ICBA и PC_{71}BM . Сравнение уровней энергии некоторых электронно-транспортных материалов с другими слоями в перовскитных солнечных элементах показаны на рисунке 6.

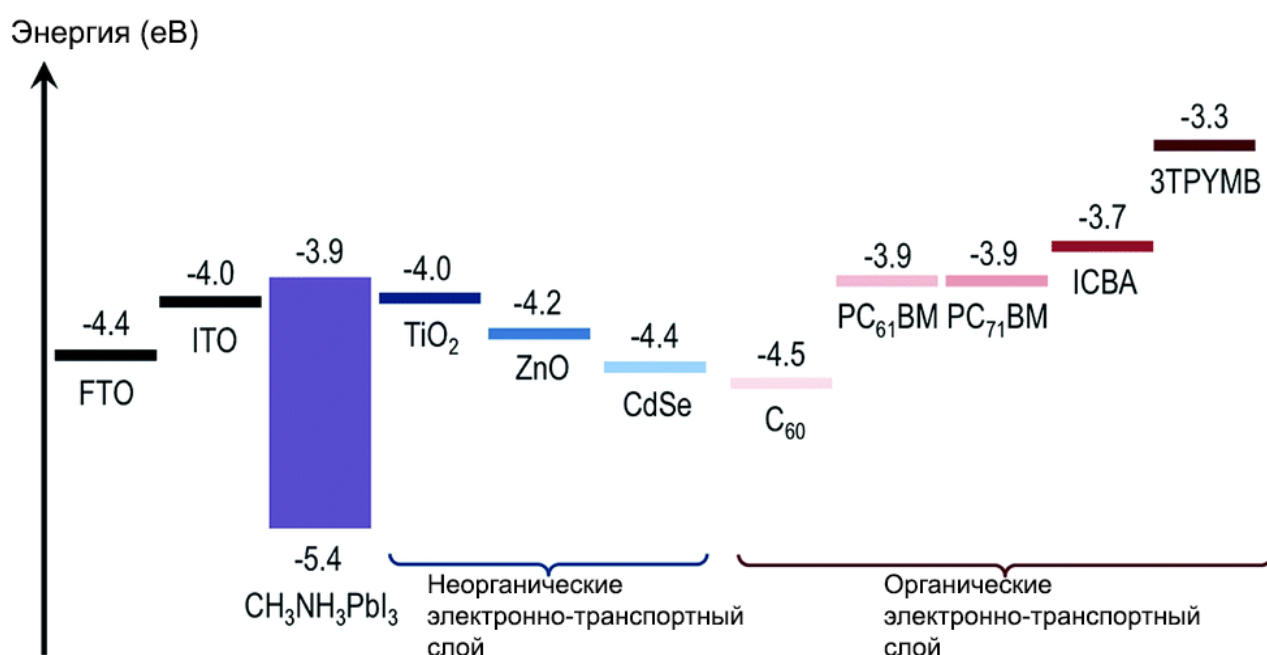


Рисунок 6 – Уровни энергии нескольких кандидатов для электронно-транспортного слоя [30]

В своей работе на инвертированных солнечных элементах с производными фуллеренов Дженг и его коллеги показали, что устройства с PC₆₁BM превосходят устройства, изготовленные с C₆₀ и ICBA [51]. Тем не менее, наблюдается корреляция между уровнем НСМО фуллеренов и фотоэдс. Более низкий уровень НСМО C₆₀ по сравнению с PC₆₁BM (-4,5 эВ и -3,9 эВ) хорошо соответствует падению напряжения холостого хода U_{xx} . С другой стороны, ПСЭ, приготовленный с ICBA, который имеет более высокий уровень НСМО, чем PC₆₁BM (на 0,17 эВ выше), показывает более высокое U_{xx} . Группа Ванга также сделали аналогичные наблюдения в отношении тенденции фотоэдс планарных устройств с тремя производными фуллерена в качестве транспортного слоя; максимальные U_{xx} были получены 0,53 В, 0,91 В и 1,06 В для C₆₀, PC₆₁BM и ICBA соответственно [68].

В настоящее время уже исследован большой класс перовскитных материалов с перспективными фотоэлектрическими характеристиками. Начиная с перовскита на основе органического катиона, исследования в конечном итоге перешли к более сложным структурам. В большинстве исследований перовскиты содержат свинец в качестве катиона металла, хотя его замена на олово была бы предпочтительна по экологическим причинам и уменьшенной запрещенной зоной, приближенной к оптимальной. Однако, перовскиты на основе олова значительно уступают в эффективности и стабильности, а количество Pb, выделяемого из перовскитных элементов, уступает большинству конкурирующих технологий [69–71]. Таким образом, метиламмоний иодид свинца (CH₃NH₃PbI₃ или MAPbI₃) можно рассматривать как первый «референс» для характеристик и кристаллографической структуры перовскита. Из-за своей простой структуры и стехиометрии MAPbI₃ был тщательно проанализирован в многочисленных исследованиях, однако данный состав обладает низкой стабильностью и разлагается при температурах выше 55 °C. Замена йода бромом в составе аниона увеличивает ширину запрещенной зоны и делает структуру применимой для использования в тандемах. В качестве альтернативы катиону метиламмония выступают соединения с формамидинием (CH(NH₂)₂ или FA) вместо MA (CH₃NH₃). Замена катиона оказывает небольшое влияние на оптическую запрещенную зону, использование более крупных ионов расширяет решетку и поворачивает кристаллическую структуру. Это приводит к небольшому снижению ширины запрещенной зоны E_g , приближающемуся к идеальному оптимуму. Однако чистый FAPbI₃ не обладает структурной стабильностью при комнатной температуре [72]. Неорганические перовскиты с катионом цезия обладают большей термической стабильностью, однако ширина запрещенной зоны порядка 1,7 эВ требует введения других катионов для достижения подходящих E_g . Следовательно, важным принципом проектирования стала инженерия катионов и анионов для получения перовскитных соединений, сочетающих преимущества компонентов и избегая их недостатков. Однако соотношение катионов имеет большое влияние на конечные

характеристики устройства, поэтому вводятся некоторые ограничения. Кристаллографическая стабильность и структура перовскитного материала могут быть выведены с учетом фактора Гольдшмидта t и октаэдрического фактора μ , показанных в формулах 3,4.

$$t = \frac{r_a - r_x}{\sqrt{2}(r_b + r_x)}, \quad (3)$$

$$\mu = \frac{r_b}{r_x}, \quad (4)$$

где r_a , r_b , r_x - (средние) ионные радиусы катионов и анионов в кристаллической структуре.

В одном и том же перовскитном материале могут находиться разные фазы в зависимости от температуры и состава. При высоких температурах структура перовскита преимущественно кубическая ($0,89 < t < 1$), а при понижении температуры она становится тетрагональной ($0,7 < t < 0,9$). При снижении температуры (ниже минус 100 °С) происходит дальнейший фазовый переход к орторомбической симметрии. Последняя представляет собой фото-неактивную фазу, также называемую «желтой фазой», поскольку вся пленка имеет тенденцию становиться желтой. Для существования в черной фазе несоответствие между размерами ионов галогенида свинца (фиксируемым ионами В и Х) и размером аниона (А) должно быть минимальным. Кубическая решетка считается оптимальной фазой, но также могут быть тонкие тетрагональные фазы. Для галогенидных перовскитов значения факторов обычно варьируется в пределах $0,81 < t < 1,11$ и $0,44 < \mu < 0,90$.

Перовскиты со смешанными катионами (двухкатионный и трехкатионный перовскиты) в настоящее время привлекают наибольшее внимание для исследований. Двухкатионные перовскиты обычно образуются из смеси МА и FА, где небольшое количество МА повышает однородность полученной фотоактивной фазы перовскита FА и интенсивности ее рефлексов - РФА. Катионы меньшего размера, такие как MA^+ , играют роль стабилизатора в образовании структурно стабильной черной фазы перовскита FА. Однако даже в наиболее эффективных устройствах некоторые следы желтой фазы не могут быть полностью устранены. Эти области препятствуют эффективному сбору заряда и ограничивают фактор заполнения устройства [73,74]. Аналогичных улучшений можно добиться, используя Cs вместе с FА/МА, способствуя более быстрой кристаллизации черной фазы благодаря большой разнице в размерах молекул [75]. Cs также вызывает сдвиг в спектре поглощения пленки. Следовательно, при использовании перовскита с тройным катионом все преимущества катионов сочетаются. Пленки трехкатионных перовскитов термически более стабильны и менее подвержены факторам влияния окружающей среды, таких как температура, влажность или пары растворителя. Эта надежность важна для

воспроизводимости устройств, что является одним из ключевых требований для крупномасштабного производства перовскитных солнечных элементов [73]. В 2016 году впервые был представлен состав $\text{Cs}_{0,05}(\text{MA}_{0,15}\text{FA}_{0,85})_{0,95}\text{PbI}_{2,7}\text{Br}_{0,3}$. КПД перовскитных устройств на его основе достигло 21,1 % и продемонстрировало хорошую воспроизводимость [73]. Молярное соотношение между катионами показывает, что перовскит в основном основан на FA, а MA работает как «кристаллизатор». Небольшого количества Cs достаточно, чтобы вызвать снижение эффективного радиуса катионов Cs/MA/FA⁺ в перовскитном соединении. Это смещает фактор толерантности в сторону кубической структуры решетки, которая соответствует черной фазе перовскита. Pb используется в качестве катиона металла, а в качестве аниона используется I вместе с Br, так как такое соотношение увеличивает термическую стабильность устройства.

В настоящее время, самым эффективным методом получения перовскитов является жидкофазное нанесение. Для растворения перовскита можно использовать различные растворители, такие как диметилформамид (ДМФ), диметилсульфоксид (ДМСО), гамма-бутиролактон (ГБЛ), н-метил-пирролидон (НМП) или н-циклогексил-2-пирролидон (ЦГП). Использование различных растворителей может стимулировать разные скорости нуклеации/роста кристаллизации и образовывать разные промежуточные фазы перовскита. В большинстве работ для перовскита используются растворители ДМФ, ДМСО, НМП и ГБЛ, и их сочетания. Наиболее используемый растворитель ДМФ имеет высокую диэлектрическую проницаемость. Он часто используется для химических реакций и для смешивания растворенных органических веществ, поскольку он способствует реакциям, управляемым полярными механизмами. ДМСО представляет собой бесцветную высокополярную органическую жидкость, которая может сольбилизовать широкий спектр плохо растворимых полярных и неполярных молекул. ГБЛ представляет собой бесцветную маслянистую жидкость с низкой гигроскопичностью. Это растворитель и реагент в химических реакциях, обычно с участием полимеров или органических соединений. НМП – бесцветная жидкость, обладающая низким давлением насыщенного пара и низким донорным числом. Таким образом, сочетания данных растворителей позволяет точно контролировать и изменять параметры кристаллизации перовскитной пленки при жидкофазном нанесении.

1.4 Жидкофазные методы получения перовскитных солнечных элементов

Большинство методов нанесения материалов из растворов, используемых до сих пор для изготовления ПСЭ, адаптированы из области органической электроники и органической фотовольтаики [22]. Самый значительный коммерческий успех органических полупроводников был достигнут для дисплеев, сделанных из органических светодиодов (OLED). Хотя в нынешнем

поколении OLED-технологии (с упором на дисплеи с меньшей площадью, используемые в смартфонах) для нанесения органических материалов используется напыление. В этой отрасли существует значительный интерес к использованию технологий нанесения тонких пленок и печати в будущих поколениях оптоэлектронных продуктов с целью сокращения отходов производства, ухода от вакуумных технологий и позволяющих производить многоцветные пиксельные устройства большой площади. Способность достигать высокого КПД на модулях большей площади является важной коммерческой характеристикой фотовольтаической технологии. Как правило, увеличение геометрических размеров устройства вызывает новые проблемы по сравнению с солнечными элементами небольшой площади. Например, у кристаллов перовскита, которые образуют фотоактивные слои ПСЭ, сложно контролировать морфологические дефекты, особенно на больших площадях. Кристаллизация происходит во время испарения растворителя, что строго зависит от техники осаждения, а также от свойства поверхности подложки. Шероховатость слоя зависит от производственного процесса, и для каждой технологии требуются свои собственные настройки для оптимизации пленки и во избежание наличия точечных дефектов или других неоднородностей. Некоторые методы, используемые для изготовления элементов небольшой площади, неприменимы к большим площадям либо из-за их сложности, либо из-за большого количества отходов. Также компоненты используемых материалов, такие как прекурсоры перовскита со свинцом, их растворители или другие жидкости для обработки поверхности полученных пленок, токсичны, поэтому при производстве необходимо учитывать безопасность процессов. Помимо функциональных слоев – транспортных и слоев перовскита, архитектура устройства включает в себя металлы (обычно верхний контакт), осаждение которых также связано с трудностями. Фактически, ПСЭ состоит из нескольких слоев с различным химическим составом, и следует также учитывать коррозию или образование комплексов, вызванных химическими взаимодействиями. В настоящее время большинство высокоэффективных ПСЭ были изготовлены с золотым металлическим контактом, поскольку присутствие йодида в составе перовскитной пленки ограничивает возможность использования серебра или других металлов, что может привести к низкой стабильности и высокой себестоимости [76]. Обычно в тонкопленочных солнечных элементах используются проводящие стеклянные или пластиковые подложки. Требуемая прозрачность ограничивает проводимость, создавая проблемы с точки зрения последовательного сопротивления при увеличении размеров устройства. Высокое последовательное сопротивление приводит к низкому фактору заполнения, снижающему эффективность. Чтобы избежать вышеперечисленных проблем, можно использовать металлические сети для сбора тока (обычно используются для традиционных кремниевых солнечных модулей) или делать модули, состоящие из последовательно соединенных элементов для ограничения токов (наиболее распространенная

конфигурация для тонкопленочных технологий). Помимо осаждения двух электродов, вакуумное напыление [59,77] можно использовать для нанесения транспортных слоев и слоев перовскита. Это значительно повышает стоимость продукции, однако данный подход может быть внедрен в уже существующие производственные линии по изготовлению органических или других тонкопленочных технологий.

Метод центрифугирования (spin coating)

Высокая однородность представляет собой одну из основных целей процесса масштабирования различных слоев. Для солнечных элементов небольшой площади чаще всего используется метод нанесения центрифугированием. Важным аспектом нанесения покрытия центрифугированием является простой и эффективный контроль толщины и качества пленки, которые могут контролироваться путем установки скорости, времени и ускорения вращения образца вместе с составом чернил. Кроме того, другими преимуществами этого метода являются высокая воспроизводимость и высокая однородность. Наибольшая эффективность ПСЭ была зафиксирована для небольших лабораторных ПСЭ (типичные размеры $\sim 0,1 \text{ см}^2$) с рекордным значением КПД 25,6 % именно при нанесении тонких пленок методом центрифугирования [3]. Однако необходимо отметить, что испытания на более крупных элементах, активная площадь которых $\geq 1 \text{ см}^2$, больше подходят для измерения рабочих характеристик и пределов фотоэлектрической технологии. Например, при переходе от солнечных элементов площадью $0,1 \text{ см}^2$ к площади 1 см^2 падение эффективности может быть ограничено в пределах $\sim 10\text{-}15 \text{ %}$ [25,28]. С помощью метода анти-растворителя группа Янга получили КПД 16,3 % при стабилизированном значении 15,6 % на основе перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPI) с площадью $1,2 \text{ см}^2$. Эффективность планарных ПСЭ со структурой стекло/FTO/NiMgLiO/MAPI/PCBM/Ti(Nb)O_x/Ag, полученных методом центрифугирования в работе Чену, составила 16,2 % на площади $1,02 \text{ см}^2$, а гистерезис составил лишь $\sim 0,3\%$. В 2016 году Ли и коллеги получили пленки высокого качества на смешанном перовските $\text{FA}_{0,81}\text{MA}_{0,15}\text{PbI}_{2,51}\text{Br}_{0,45}$ с помощью метода вакуумного испарения, где пленка после центрифугирования была помещена на несколько секунд в вакуумную камеру (оптимальные результаты были достигнуты при давлении 20 Па) для ускорения удаления растворителей и быстрой кристаллизации перед термическим отжигом при $100 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 30 минут. ПСЭ с активной площадью $1,44 \text{ см}^2$, измеренной с использованием маски с площадью апертуры $1,0 \times 1,0 \text{ см}^2$ показали максимальную эффективность 20,5 % и сертифицированный КПД 19,6 %.

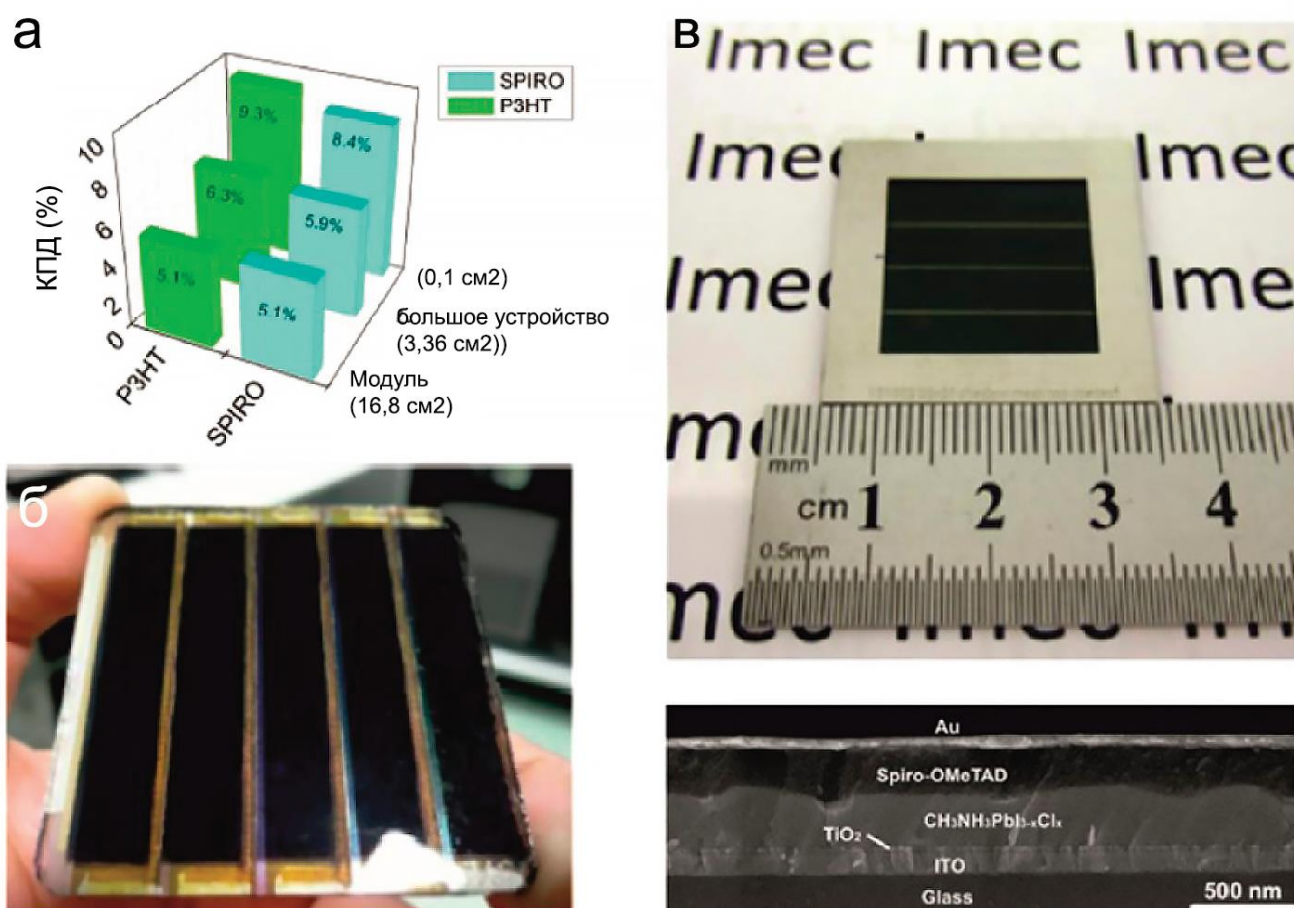


Рисунок 7 – (а) Эволюция КПД перовскитных солнечных элементов разного размера, изготовленных с использованием P3HT и Spiro-OMeTad в качестве дырочно-транспортных слоев [78]; (б) изображение перовскитного солнечного модуля, изготовленного методом центрифугирования с активной площадью 16 см² [79]; (в) перовскитный солнечный модуль, состоящий из последовательно соединенных 4 ячеек с КПД 13,6% и SEM поперечного сечения структуры устройства [80].

Хотя активная площадь ~ 1 см² превышает стандартную площадь лабораторных образцов в большинстве работ о ПСЭ, площади, которые необходимо учитывать при разработке мини- или крупномасштабных модулей, по крайней мере, на порядок больше. Первая статья, в которой сообщалось о перовскитных модулях и о том, как их эффективность зависит от размера (рисунок 7а), действительно была основана на процессе нанесения методом центрифугирования основных активных слоев с эффективностью устройства 5,1 % [79]. Модули были получены последовательным соединением 5 ячеек (рисунок 7б). Также, используя слой перовскита изготовленного центрифугированием, группа Киу реализовали модуль с четырьмя последовательно соединенными ячейками с КПД 13,6 % и площадью апертуры 4 см² [80]. Рисунок 7в показывает анализ структуры с помощью сканирующего электронного микроскопа

(СЭМ) в поперечном сечении. Приборы также показали небольшой гистерезис на ВАХ из-за улучшения морфологии и кристалличности слоя перовскита. Однако, несмотря на высокую эффективность преобразования энергии, обеспечение высокой воспроизводимости, а также прецизионный контроль толщины и морфологии модуля, изготовленного с помощью центрифугирования, были относительно низкими, и метод нанесения не представляет собой эффективное решение для увеличения масштабов производства перовскитных солнечных элементов. Большое количество чернил тратится в процессе нанесения центрифугированием на отходы, что приводит к значительному увеличению затрат и воздействию потенциально вредных химикатов. Кроме этого, невысокая скорость изготовления последовательных слоев и несовместимость с системой рулонного производства являются большими недостатками этого метода. Были разработаны альтернативные методы осаждения, которые могут минимизировать эти недостатки и больше подходят для крупномасштабного производства, которые будут описаны ниже.

Трафаретная печать (screen printing)

Трафаретная печать — это метод, в котором используется трафарет из синтетического волокна или стальной сетки, на которые наносится растворы эмульсии. Под давлением ракеля можно переносить пасту на подложку через отверстия в узорчатой сетке. В то время как методы слот-матричной печати перешли в перовскитные технологии из органической фотовольтаики, трафаретная печать происходит в основном из области солнечных элементов на сенсibilизированных красителях (СКЭ). Фактически, как и для СКЭ, трафаретная печать в основном используется для нанесения нанокристаллических пленок с мезоскопической архитектурой, как для маленьких подложек, так и для широкоформатных модулей [81]. Одним из наиболее значимых достижений в области трафаретной печати стала разработка полно-печатанных ПСЭ, использующих несколько мезопористых слоев [8,9], как показано на рисунке 8е [10]. Трехслойная структура, включающая мезопористый слой TiO_2 толщиной 1 мкм в качестве электронно-транспортного слоя, мезопористый разделительный слой из ZrO_2 толщиной 2 мкм и верхний электрод из мезопористого углерода (сажа/графит) толщиной 10 мкм была нанесена трафаретной печатью на проводящую подложку, покрытую тонким компактным слоем TiO_2 . Устройство было завершено нанесением перовскита через угольный электрод, заполняющего всю трехслойную мезопористую структуру, что обеспечило КПД 12,8 %, а также стабильность в течение 1000 часов при освещении полного спектра солнечного света [82]. Средние толщины, наблюдаемые в слоях полученных методом трафаретной печати, обычно составляют от одного микрометра и более, однако возможно получение и более тонких слоев до

нескольких сотен нанометров, как показано в работе группы Као [83]. Группа «Solaronix» разработали 8-элементный модуль методом трафаретной печати с четырехслойной структурой: стекло/FTO/c-TiO₂ (~ 50 нм)/мезо-TiO₂ (~0,5 мкм)/мезо-ZrO₂ (~1 мкм)/пористый углерод (~15 мкм) с КПД 9,9 % на активной площади 47,6 см² (КПД = 12 % на устройстве площадью 1 см²) с высокой стабильностью [84]. Структура была пропитана перовскитом CH₃NH₃PbI₃ путем нанесения раствора на активную поверхность с последующей сушкой при ~50 °C в течение 24 часов.

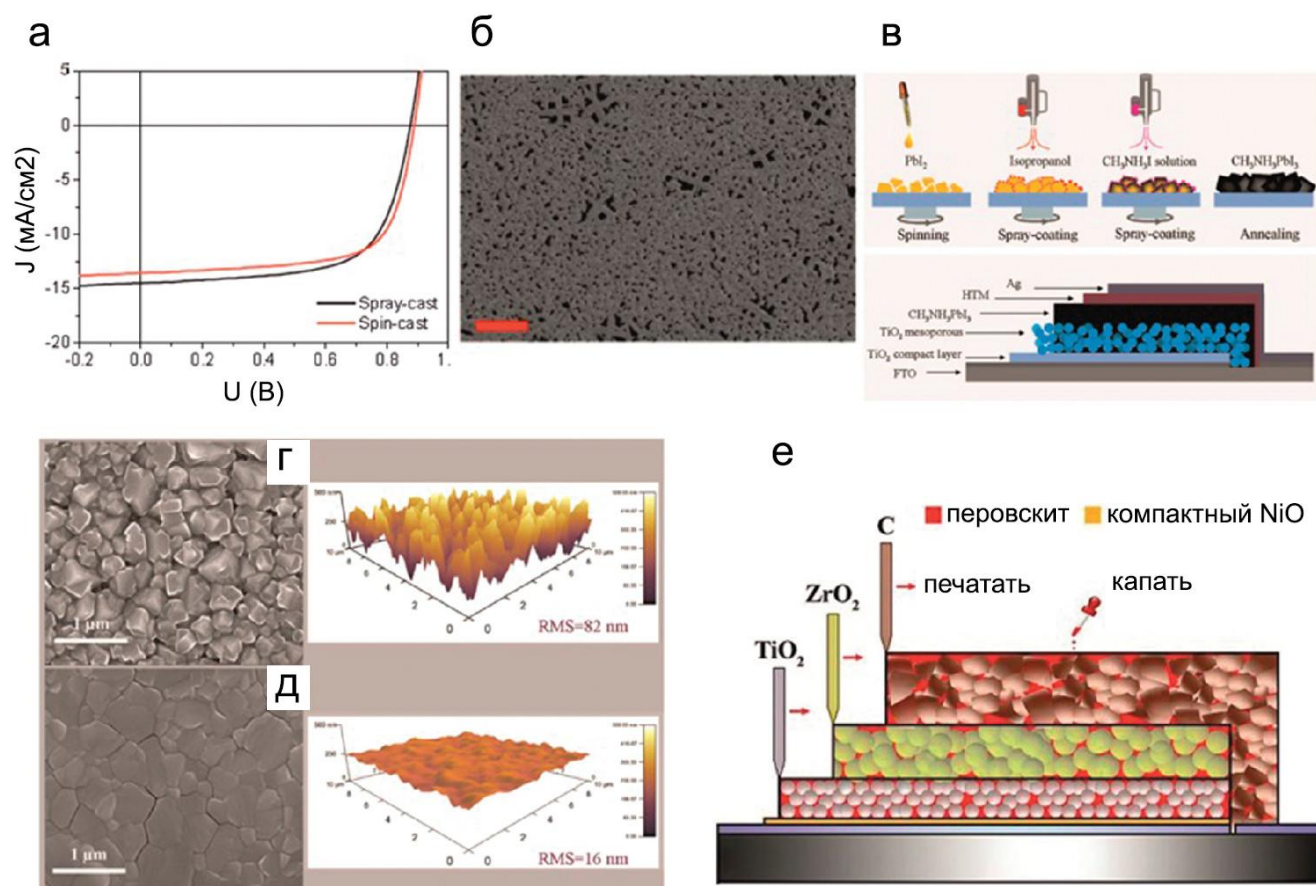


Рисунок 8 – (а) ВАХ ПСЭ изготовленных методами центрифугирования и спрей-покрытия; (б) СЭМ-изображение слоя перовскита, нанесенного спрей-покрытием (CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x) на PEDOT: PSS [12]; (в) схема процесса кристаллизации перовскита, полученного методом спрей-покрытия и окончательная архитектура ячейки перовскита; (г) СЭМ изображение вида сверху и АСМ топография слоя перовскита, полученного традиционным способом окунания. (д) СЭМ вид сверху и топография слоя перовскита, полученного методом спрей-покрытия метиламмония; (е) архитектура полностью напечатанного мезоскопического перовскитного солнечного элемента, в которых мезопористый слой из TiO₂, ZrO₂ с верхним электродом сажи/графита [10]

В итоге трафаретная печать является одной из эффективных технологий получения мезопористых пленок с микронной толщиной, которые затем могут контролировать нуклеацию и кристаллизацию перовскитов, помещенных в них. В отличие от других технологий покрытий и печати, именно качество мезопористых слоев является ключевым элементом для контроля морфологии перовскитного слоя, а не параметрами нанесения самих растворов-прекурсоров перовскита. Возможность печати и низкая стоимость любого слоя ПСЭ, включая электрод из углеродной пасты, и хорошая стабильность устройств делают трафаретную печать перспективной технологией изготовления и масштабирования ПСЭ. Однако ключевым ограничением является его зависимость от мезопористых слоев, которые требуют обработки при температуре выше 400 °С и ограничения достижения высоких КПД по сравнению с другими методами нанесения.

Спрей покрытие (spray coating)

Спрей-покрытие – это технология промышленного нанесения, используемая для получения высококачественных тонких слоев на подложках большой площади [66]. Преимуществами данного метода являются низкие потери материалов, высокая производительность обработки и совместимость с рулонными технологиями производства, что и привлекло внимание научного сообщества к данному методу изготовления ПСЭ [85]. Схема установки спрей-покрытий проиллюстрирована на рисунке 9а. Обычно в установках для нанесения покрытия распылением используется ультразвуковой наконечник, вибрирующий с частотой в десятки кГц, который создает туман из капель чернил (или туман растворителя), которые направляются к подложке с помощью газовой струи N_2 [11,12]. Достигнув подложки, капли равномерно наносятся и сливаются, смачивая ее, образуя сплошную влажную пленку, которая высыхает на подложке. Изготовление ПСЭ, полученным методом одностадийного спрей-покрытия [86] продемонстрировало эффективность 11 % благодаря оптимизации таких параметров обработки как: температура подложки, газ-носитель и отжиг [12]. На рисунке 8а показано сравнение ВАХ перовскитных солнечных элементов полученных спрей-покрытием и центрифугированием. Полученные КПД и изображения SEM (рисунок 8а и 8б) подтверждают возможность получения высокоэффективных солнечных элементов с использованием слоя перовскита, нанесенного спрей-покрытием.

В работе Санджибу пленка перовскита, полученная ультразвуковым одностадийным спрей-покрытием, продемонстрировала высокую однородность и кристалличность, что позволило достичь КПД 13 % [87]. Несмотря на то, что эти результаты были получены на небольших образцах, а не на широкоформатных подложках, небольшой гистерезис,

наблюдаемый на кривых ВАХ (приписываемый использованию планарной архитектуры устройства), и значительные достигнутые КПД показывают, что спрей-покрытие потенциально перспективная технология производства в области ПСЭ. Для получения высокоэффективных перовскитных солнечных элементов требуется нанесение сплошной пленки без микропроколов и низкой шероховатостью. Несколько исследований показали, что использование паров йодида метиламмония в качестве второго шага нанесения на пленку PbI_2 может образовывать гладкий равномерный слой перовскита [77,88,89]. Сравнение между слоями перовскита, полученными путем окунания в раствор и спрей-покрытия раствора метиламмония, показало лучшую морфологию для образца, нанесенного спрей-покрытием, (см. рисунок 8г и 8д) [90] на котором достигается КПД 14,3 % [91]. В 2018 году, Бишоп и др. продемонстрировали процесс нанесения перовскитов с тройным катионом методом спрей-покрытия в сочетании с вакуумной обработкой. В работе используется кратковременная выдержка пленок в вакууме после распыления, чтобы способствовать образованию плотно упакованных кристаллов перовскита и равномерных пленок (шероховатость ~22 нм). В результате на полученных устройствах был достигнут КПД до 17,8 % [92]. В 2016 году Хео и его коллеги представили самый высокий КПД – 18,3 %, что является рекордом на устройствах, изготовленных спрей-покрытием (рисунки 9б, 9г) [93]. Спрей-покрытие также применимо для нанесения других материалов, которые могут быть введены в конструкции перовскитных устройств. Спрей-покрытие графеновых чернил было продемонстрировано на солнечных элементах с сенсibilизированным красителем [88], раствор восстановленного оксида графена был использован для спрей-покрытия в качестве дырочно-транспортного слоя в перовскитных солнечных элементах в работе группы Палмы, что увеличило время жизни устройств по сравнению с органическим транспортным слоем [94]. В итоге, спрей-покрытие является перспективной технологией для увеличения масштаба тонких пленок перовскита. Контролируя ключевые параметры процесса, то есть систему прекурсора-растворителя, угол спрея, скорость покрытия и скорость потока, можно получить большое технологическое окно для высокопроизводительного изготовления тонких пленок перовскита. Основными проблемами этого метода являются изменения толщины, связанные с ростом кристаллов, осушением раствора и неоднородным покрытием раствора подложки, возникающим из-за вызванного поверхностным натяжением «кофейного кольца» или эффектов Марангони [12,95–97].

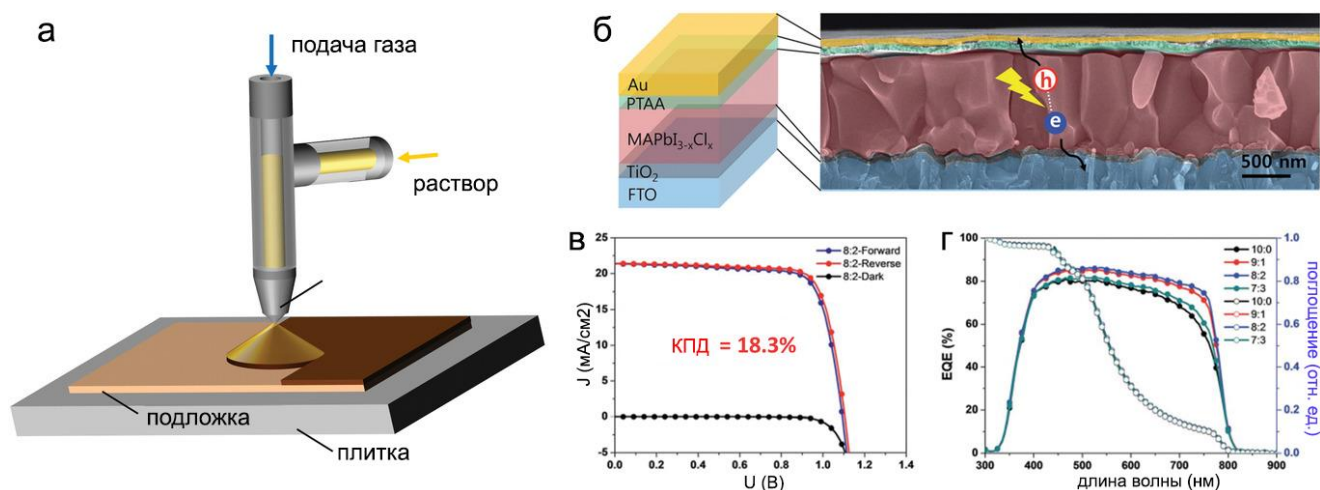


Рисунок 9 – а) Схематичное изображение процесса спрей-покрытия; б) микроскопия поперечного сечения ПЭС на основе $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$, полученного спрей-покрытием; в) ВАХ ПЭС; г) спектр квантовой эффективности (EQE) [22]

Струйная печать (inkjet printing)

Струйная печать является одним из наиболее широко используемых методов печати, учитывая ее коммерческий успех в офисных принтерах. В последние годы струйная печать продвинулась в направлении конкурентного метода нанесения для неорганической и органической оптоэлектроники [13–15]. Преимуществами струйной печати являются эффективное использование материалов, бесконтактный процесс с большой гибкостью с точки зрения формы печати, толщины и формы слоев. Однако ключевой задачей этой технологии по-прежнему является сохранение этих преимуществ при высокоскоростном производстве. Двумя наиболее распространенными методами струйной печати являются непрерывная струйная печать (CIJP) и печать по запросу (DoD). Последний более экономичен, обеспечивает более высокую точность, следовательно, на сегодняшний день более актуален для промышленного производства в электронике [98]. Общий принцип струйного принтера «DoD» показан на рисунке 10а, где печатающая головка установлена над столом с подложкой, причем, по крайней мере один из элементов является подвижным. Головка принтера подключена к непрерывной подаче растворов. Контроль давления жидкости управляет выбросом его из печатающей головки. Это давление генерируется либо локальным нагревом чернил, либо механической силой на резервуар чернил, с которой воздействует пьезоэлектрический преобразователь. Поскольку выброс чернил при нагревании влечет за собой дополнительный объем чернил, большинство промышленных принтеров «DoD» основаны на пьезоэлектриках [98]. В 2014 году Ян и коллеги использовали струйную печать для изготовления ПЭС без дырочно-транспортного слоя и без металлических электродов в двух-стадийном процессе путем печати MAI на слое PbI_2 , изготовленном

центрифугированием [99]. По сравнению со окунанием слоя PbI_2 в растворе MAI , струйная печать со смешанными чернилами продемонстрировала лучшую кристалличность и улучшенный интерфейс MAPbI_3 /углерод, что в конечном итоге привело к более высокому КПД, 8,5 % и 11,6 % соответственно. В том же году был продемонстрирован первый ПСЭ с одностадийной струйной печатью. Ли и его коллеги изготовили чернила из PbI_2 и MAI , растворенные в γ -бутиролактоне (GBL), и применили струйную печать, чтобы нанести их поверх мезопористого электронно-транспортного слоя TiO_2 . Путем добавления MAc1 в чернила и нагревания подложки во время печати значения КПД были улучшены до 12,3 % [100].

Стабильность струйных печатных ПСЭ сопоставима с другими методами жидкофазного нанесения. Например, струйное печатное устройство, использующее MAPbI_3 с КПД 9,5 %, оставалось стабильным в течение больше 1000 часов под непрерывным освещением [101]. Другой подход к стабильности - использование мультикатионного перовскита с комбинацией MA- , FA- и Cs- ионов. Матисес и его коллеги разработали подходящие чернила для струйной печати и достигли высокого КПД - 15,3 % с высоким напряжением холостого хода 1,06 В на мезоскопическом устройстве с центрифугированными TiO_2 и Spiro-OMeTAD в качестве транспортных слоев. Выходная мощность больше 90 % от начального КПД сохранялась в течение более 100 минут измерений [102]. Наблюдалось сильное влияние толщины слоя перовскита на его спектр поглощения и размер зерен (рисунки 10б-г). Увеличение КПД перовскитных устройств, напечатанных струйной печатью, демонстрирует, что эта технология становится конкурентоспособной по сравнению с другими методами нанесения с точки зрения качества фото активного слоя. В 2017 году группа Абзиехер продемонстрировали КПД до 20,7 % с напряжением холостого хода 1,11 В и фактором заполнения (FF) более 80 % с напечатанным мультикатионным перовскитом на устройстве, использующим в качестве дырочно-транспортного слоя нелегированный NiO_x нанесенный электронно-лучевым напылением и термически испаренный C_{60} и ВСП в качестве электронно-транспортного слоя [103].

В заключении, можно сказать, что струйная печать перовскитных слоев демонстрирует качество, сравнимое с другими современными ПСЭ, например устройствами, изготовленными центрифугированием, в отношении КПД и стабильности. Однако в струйной печати трудно применять методы анти-растворителя для контроля кристаллизации. Некоторые ограничения и проблемы еще остаются нерешенными для струйной печати ПСЭ: несмотря на большой диапазон толщины печатного слоя и способность применения в изготовлении многих структур ПСЭ, скорость печати ограничена числом сопел и типично ниже, чем у других методов нанесения. Поскольку кристаллизация перовскита является критическим процессом, это может привести к проблемам с масштабированием, по крайней мере, для широко используемых струйных принтеров в лабораторном масштабе. Кроме того, разработка подходящих чернил может быть

более сложным процессом, чем для других технологий нанесения, поскольку точное смачивание чернил имеет ключевое значение при струйной печати.

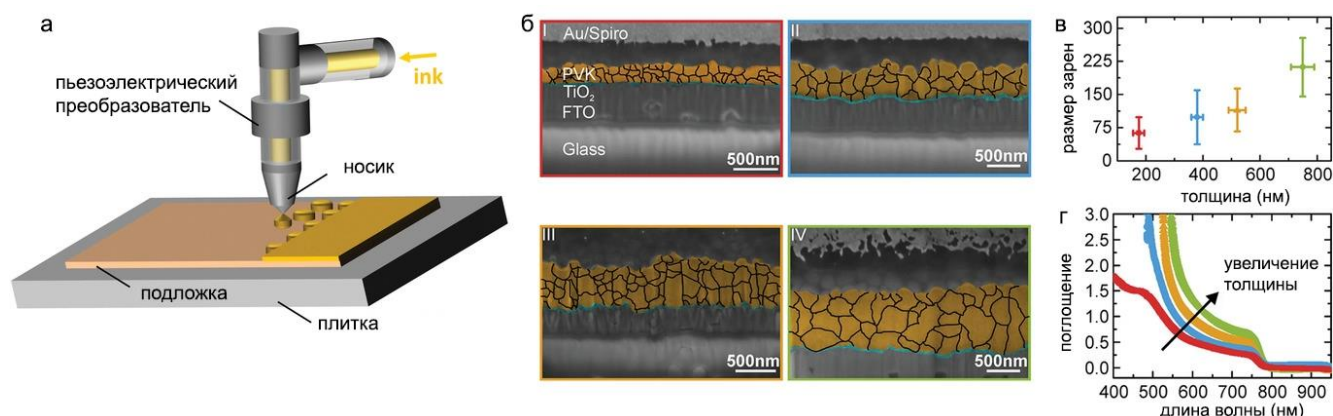


Рисунок 10 – а) Схематичное изображение процесса струйной печати; б) СЭМ-изображения поперечного сечения мультикатионных перовскитов, напечатанных струйной печатью с различной толщиной; (в) размер зерен в зависимости от толщины перовскитной пленки (г) спектры поглощения перовскитных пленок [22]

Скальпельное покрытие (blade coating)

Еще одним из способов печати, который может стать простым и дешевым вариантом нанесения слоев больших площадей, является скальпельное покрытие. Обычно лезвие скальпельного покрытия имеет простую систему настройки, состоящую из микрометрического винта, поворот которого позволяет регулировать высоту лезвия от поверхности подложки. Чтобы нанести тонкую пленку, чернила наносятся перед лезвием, которое затем перемещается вперед по отношению к подложке. Для этого либо лезвие, либо подложка двигаются, чтобы создать однородную влажную тонкую пленку, как показано на рисунке 11а. Кроме того, скальпельное покрытие позволяет применять различные способы контроля толщины и морфологии напечатанного слоя и является дешевым в реализации. Простейшим примером может служить прекурсор йодид свинца, нанесенный методом скальпельного покрытия на проводящую подложку в качестве первого шага в двух-стадийном нанесении перовскита [104]. На размер кристаллов перовскита влияют температура подложки и время нанесения, поэтому контроль скорости испарения растворителя является главным фактором для получения конечного слоя высокого качества. Скорость испарения растворителя нанесенных растворов можно контролировать несколькими способами: нагрев подложки вплоть до точки кипения используемого растворителя, обдувка потоком инертного газа поверхности напечатанного слоя во время процесса нанесения. Метод «solvent quenching» очень успешно использовался для

нанесения тонких перовскитных пленок в слот-матричной печати и скальпельного покрытия, в частности, если время высыхания подложки было слишком мало, то шаг испарения «solvent quenching» замедлялся за счет использования растворителей с высокой температурой кипения. Таким образом, Янг и его коллеги продемонстрировали ПСЭ со стабильной выходной мощностью 19 % на устройствах с небольшой площадью ($0,12 \text{ см}^2$) и КПД 13,3 % на модуле (активная площадь $12,2 \text{ см}^2$) [105]. Еще один эффективный способ контроля кристаллизации перовскитной пленки был представлен в работе Дэнга и его коллег, которые добавили поверхностно-активные вещества (ПАВ) для подавления турбулентного потока жидкости и частиц во время высыхания мокрой пленки, что привело к образованию равномерных пленок (рисунок 11б). В результате устройства на основе MAPbI_3 с небольшой площадью ($<0,75 \text{ см}^2$) показали КПД 20,3 %, а большой модуль (суммарная активная площадь $57,2 \text{ см}^2$) достигнул стабильной выходной мощности 14,6 % [16]. скальпельное покрытие – это дешевый и масштабируемый метод, который может использоваться не только для нанесения фотоактивного слоя перовскита, но и транспортных слоев, что приводит к созданию полностью печатных устройств, как продемонстрировали Янг и коллеги на стеклянных и на гибких подложках [17]. Для повышения воспроизводимости и автоматизации процесса нанесения можно применять слот-матричную печать, основанную на аналогичном принципе, но с возможностью более точного контроля количества используемых чернил и получения узорчатых паттернов.

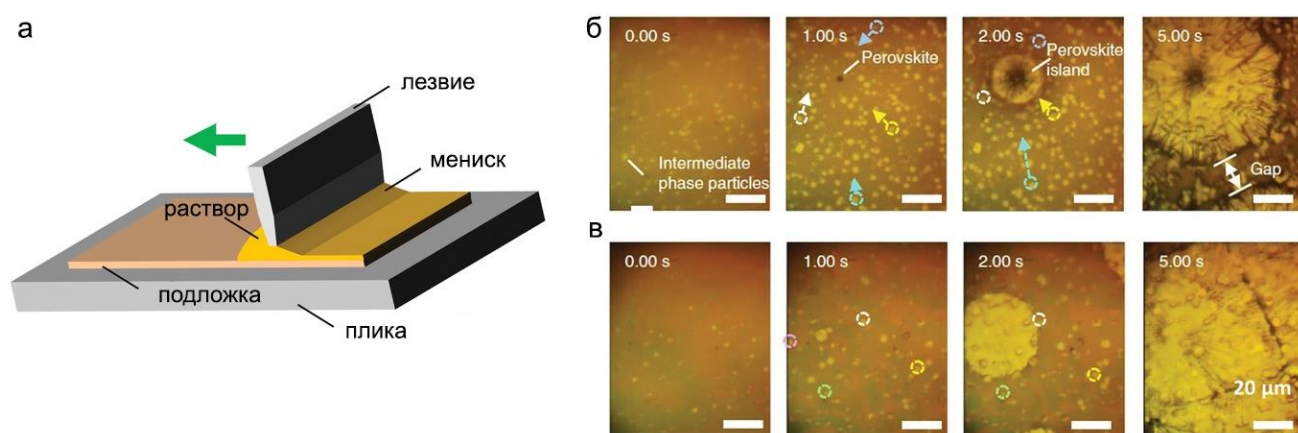


Рисунок 11 – а) Схематическое изображение скальпельного покрытия; б) микроскопия пленок во время нанесения скальпельного покрытия без (верхний ряд) и с (нижний ряд) поверхностно-активными веществами [22]

Слот-матричная печать (slot-die printing)

Одним из наиболее перспективных методов печати для масштабирования производства ПСЭ является слот-матричная печать. Слот-матричная печать является наиболее подходящим

методом для рулонных процессов, поскольку она обеспечивает непрерывную подачу чернил. Слот-матричная печать позволяет проводить непрерывный процесс производства многослойных устройств на твердой и гибкой подложках в системе из нескольких технически организованных, последовательно соединенных slot-матричных головок, как показано на рисунке 12.

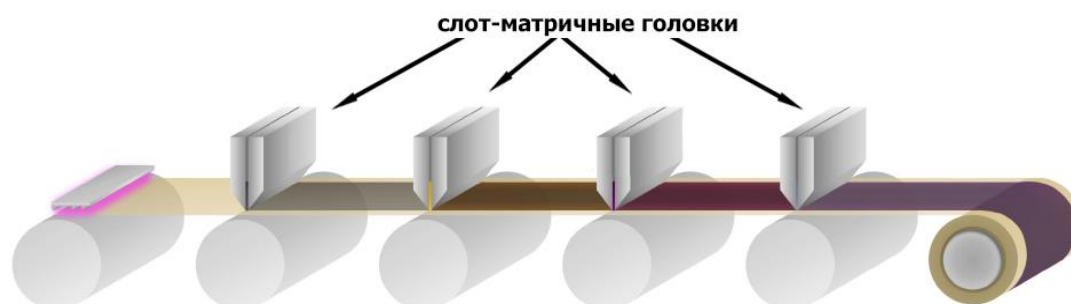


Рисунок 12 – Схема технологического процесса непрерывной печати слоев в “рулон-на-рулон” печати с 4 последовательными slot-матричными головками

Главной частью системы распределения slot-матричного принтера является slot-матричная головка, которая состоит из двух губ, шайбы и гайда (guide) мениска, как показано на рисунке 13. Шайба расположена между двумя губками для регуляции окна печати. В данном случае можно собрать одну и несколько шайб соответственно вязкости материала. В настоящей работе используется шайба толщиной 100 мкм.

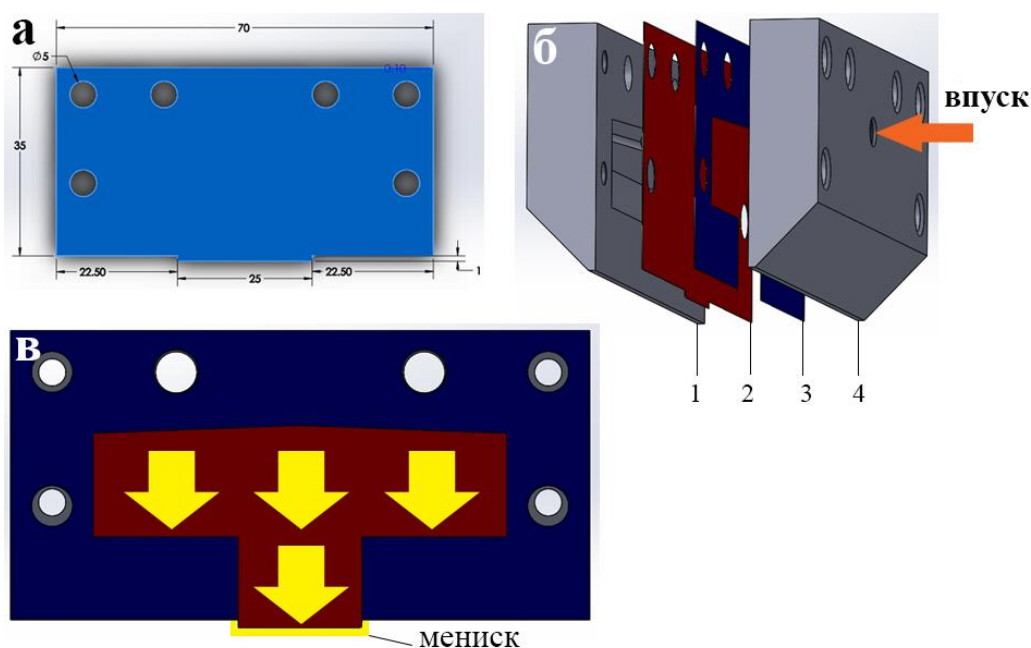


Рисунок 13 – Структура slot-матричной головки: а) дизайны гайда; б) структура slot-матричной головки с использованием гайда (1 – задняя часть, 2 – гайд, 3 – шайба, 4 – передняя часть); в) образование мениска между выступом гайда и подложкой

Во время нанесения растворов образуется мениск между губами головки печати и подложкой. В дополнение к параметрам, описанным выше для скальпельного покрытия, таким как зазор между слот-матричной головкой и подложкой, скорость подачи раствора также влияет на свойства напечатанной пленки. Кроме того, систему печати можно производить при повышенных температурах, чтобы управлять вязкостью и растворимостью твердых веществ в растворе. При нанесении слоя раствора с заданной размерностью, где ширина покрытия меньше ширины головки принтера, печатающий мениск может растечься по краям (по ширине) за счет действия капиллярных сил. Это снижает точность размеров напечатанной пленки и может привести к слиянию нескольких напечатанных в заданном отдалении полос. Кроме этого, на краях пленок, где чернила не наносятся непосредственно из окна печати, печатные слои неоднородные. Для улучшения качества краев используют гайд мениска. Гайд собирается вместе с шайбами, он имеет тонкий выступ под губой слот-матричной головки. Принцип работы гайда показан на рисунке: 14а, в – без гайда; 14б, г – с гайдом. Выступы прикрепляют мениск к шайбе капиллярными силами, а не к губе, таким образом останавливают распространение мениска по ширине головки принтера.

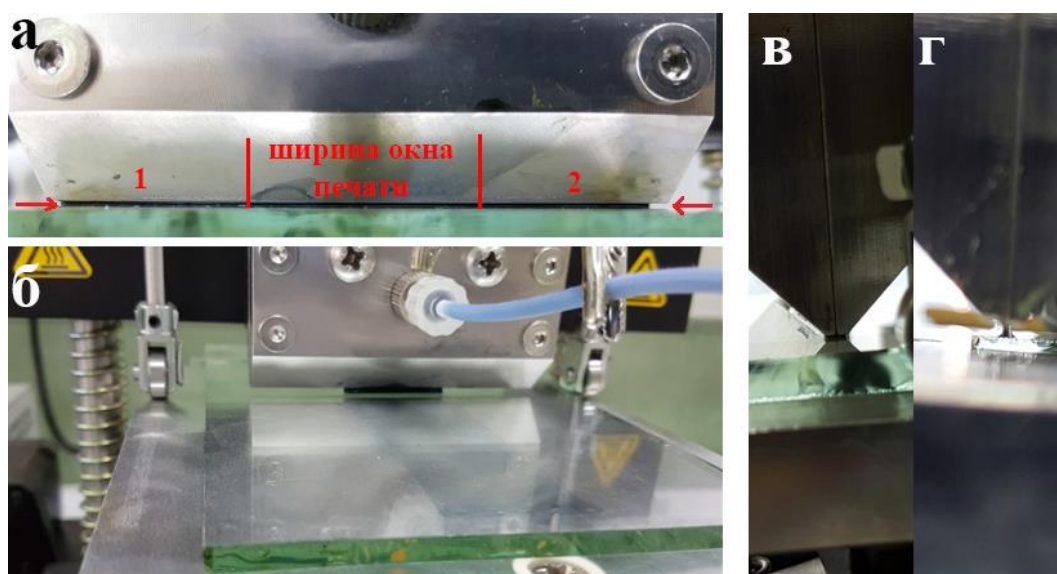


Рисунок 14 – Изображение мениска на работе без гайда (а, в) и с гайдом (б, г)

В самом распространенном одностадийном процессе нанесения, прекурсор-раствор уже содержит все химические компоненты кристаллической структуры перовскита. Материалами, часто используемыми в слот-матричной печати являются однокатионные перовскиты, которые могут быть нанесены из различных комбинаций следующих прекурсоров: PbI_2 , PbCl_2 , $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$, MACl и MAI . Более того, такие добавки, как NH_4Cl [106], продемонстрировали свою способность улучшать образование высококачественных тонких пленок перовскита на

слот-матричной печати. Однако с появлением более стабильных мультикатионных перовскитов в последние три года большинство текущих исследований именно на эти перовскитные материалы. В одном из первых исследований Дэнг и его коллеги разработали систему со слот-матричной печатью двухкатионного перовскита $\text{FA}_{0.4}\text{MA}_{0.6}\text{PbI}_3$ и сравнили характеристики с MAPbI_3 [18]. Позднее [19] авторы усовершенствовали технологию нанесения многокатионных перовскитов с помощью слот-матричной печати, нанеся двухкатионный перовскит $\text{FA}_{0.4}\text{MA}_{0.6}\text{PbI}_3$ с помощью последовательного двухстадийного процесса и продемонстрировали гибкие ПСЭ с КПД 11 %. В 2018 году Доу и коллеги использовали высококонцентрированный раствор в растворителе с более низкой температурой кипения (ацетонитрил) для замены диметилформамида (ДМФ). Это обеспечило быструю динамику кристаллизации (<1 с), что привело к более одноосно ориентированным зернам перовскита. Это позволило создать полностью напечатанные ПСЭ с различными перовскитами, такими как MAPbI_3 (стабилизированный КПД 18,2 %) или широкозонный $\text{FA}_{0.125}\text{MA}_{0.875}\text{PbI}_2\text{Br}$ (ширина запрещенной зоны 1,71 эВ, КПД 13,9 %) [2]. Кроме этого, помимо слоев перовскита, транспортные слои также могут быть нанесены слот-матричной печатью. Это важно для конечной цели масштабирования перовскитных модулей и реализации полностью напечатанных архитектур устройств. На сегодняшний день не только дырочно-транспортные слои, такие как полимеры PEDOT:PSS (поли (3,4 -Этилендиокситиофен):(полистиролсульфонат)) [17,107], P3HT (поли (3-гексилтиофен)) [108] и РТАА [16] или небольшие молекулы, такие как Spiro-OMeTAD (2,2', 7,7'-тетраки (N, N'-ди -Р-метоксифениламин -9,9'-спиробифлуорен) [20] и Bifluo-OMeTAD [109], а также электронно-транспортные слои, такие как фуллерены C60 [17] и PCBM (метилвый эфир фенил-C61-масляной кислоты) [110,111], но и наночастицы диспергированных неорганических оксидов металлов, таких как NiO_x , [111] ZnO [112], SnO [2], или TiO_2 были успешно нанесены с применением слот-матричной печати [20].

В итоге, слот-матричные ПСЭ продемонстрировали КПД ~ 18 % на устройствах малой площади [58] и 13,8 % на модуле (активная площадь 144 cm^2) [113]. Прогресс данного метода указывает на то, что ключевая проблема контроля нуклеации и кристаллизации решается и для получения высококачественных широкоформатных перовскитных слоев слот-матричная печать может быть успешно применена в широкомасштабном производстве. Для масштабирования процесса слот-матричной печати перовскитов, наиболее простыми способами контроля кристаллизации перовскита являются печать на горячей подложке, применение анти-растворителей и осушение инертным газом, все из которых могут применяться в процессах рулонной печати. Среди этих методов осушение инертным газом является наиболее простым по сравнению с анти-растворителем из-за экономичности и воспроизводимости. Слот-матричная печать является эффективным методом изготовления ПСЭ, который может осуществляться при

очень высоких скоростях нанесения в лабораторном масштабе и промышленности, что делает его перспективным кандидатом для масштабирования перовскитной фотовольтаики.

Процесс жидкофазной печати на слот-матричном принтере и параметры печати

Скорость печати (движения подложки через слот-матричную головку) и скорость инъекции раствора из шприца (дозирования) выбираются в соответствии с показателями вязкости раствора, смачиваемости поверхности подложки и выступа выбранного гайда для стабилизации мениска в процессе печати. Основной сложностью, возникающей в процессе печати, может стать неоднородность покрытия от начала до конца подложки. Обычно распределенный по поверхности слой раствора в начале процесса тоньше (мениск еще формируется) и толще в конце (мениск, оставленный на плоскости подложки, добавляет количество объема материала на поверхности). Для того, чтобы увеличить толщину пленки на начальном крае на подложки, можно ввести задержку движения подложки и снижать скорость дозирования или повышать скорость движения подложки. В противоположном случае скорость подачи чернила должна быть увеличена как и скорость печати. Однако, из-за параметра вязкости наносимого прекурсора из жидкости, скорость движения подвижных частей принтера ограничена, поскольку в процессе распределения раствора может всасываться воздух вместе с чернилами, прерывая однородность и образуя пузырьки в напечатанном слое. Оптимизированная скорость печати позволяет печатать равномерный слой пленки выбранного материала. Связь между скоростями печати и дозирования описывается следующим образом на рисунке 15:

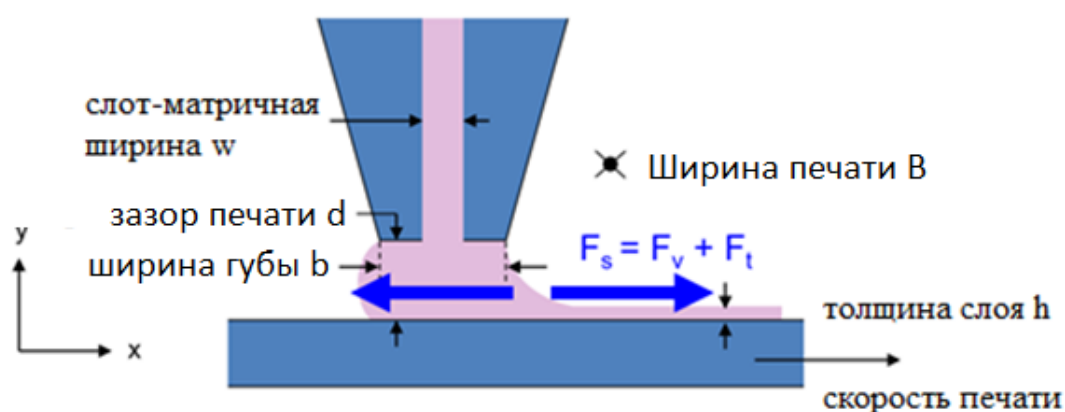


Рисунок – 15 Схема распределения действующих сил на мениск раствора между слот-матричной головкой и подложкой при печати [114]

Существуют три силы, которые действуют на мениск раствора между слот-матричной головкой и подложкой при печати, которые показаны на рисунке 15 [114]. Сила сдвига,

создаваемая при движении подложки, проходящей мимо слот-матричной головки, можно описать формулой (5):

$$F_s = \eta \cdot B \cdot b \cdot v / h, \quad (5)$$

где η – вязкость раствора, Па·с;

B – ширина печати, мм;

b – ширина губы, мм;

v – скорость движения подложки, мм/с;

h – толщина мокрого слоя, мм.

Две силы, которые тянут мениск влево являются силой вакуума (F_v) и силой поверхностного натяжения (F_t), их можно выразить следующим законом:

$$F_v = \Delta p \cdot B \cdot d, \quad (6)$$

где Δp – разница давления между передней и задней частями мениска, Па;

B – ширина печати, мм;

d – зазор между головкой и подложкой, мм.

$$F_t = \sigma \cdot B \cdot h / (d - h), \quad (7)$$

где σ – Поверхностное натяжение, Дж/мм²;

B – ширина печати, мм;

h – толщина мокрого слоя, мм;

d – зазор между головкой и подложкой, мм.

Мениск стабилен до тех пор, пока сила, расположенная справа, меньше, чем сумма сил, расположенных слева. Для печати более толстой или тонкая пленки предпочтительным механизмом является одновременное увеличение скорости печати и скорости дозирования. Таким образом, суммарно два параметра растут одновременно, а затем один из них продолжает изменяться. Толщина распределенного покрытия может быть выведена из математического уравнения. Стоит учитывать, что она не зависит от толщины шайбы принтера. Толщина жидкого напечатанного слоя может быть оценена по скорости потока жидкости, которая описывается следующей формулой [114]:

$$V = \Delta P_{AB} \cdot W^3 \cdot B / 12\eta \cdot L, \quad (8)$$

где ΔP_{AB} – разница давления между передней и задней частями мениска, Па;

B – ширина печати, мм;

W – ширина окна печати (толщина накладки), мм;

η – вязкость раствора, Па·с;

L – длина покрытия, мм.

Окно печати это область, в которой наборы параметров процесса нанесения слоев приводят к формированию восходящего и нисходящего менисков [115]. Если печатные параметры находятся за рамками оптимизированного окна, то образуются специфические дефекты, связанные с формой мениска. Уход за грань окна приведет к полному разрушению напечатанной пленки. На рисунке 16 показано расчетное окно стабилизированного процесса печати перовскита на слот-матричном принтере.

Давление ΔP – это разность давления в верхнем и нижнем менисках. В стандартном слот-матричном принтере данная величина будет равна нулю поскольку давление на границе между атмосферой и жидкостью должно быть идентичным, поэтому оба мениска имеют давление, равное атмосферному. Однако с добавлением вакуумного пространства на верхнем крае может возникнуть разница давлений между верхним и нижним мениском [115]. Отношение зазора печати к толщине представляет собой отношение высоты нижней губы над подложкой и толщины жидкой пленки. Это значение может быть равным максимум двум, если на верхней губе не было вакуума, что означает, что самая тонкая пленка может составлять половину высоты зазора.

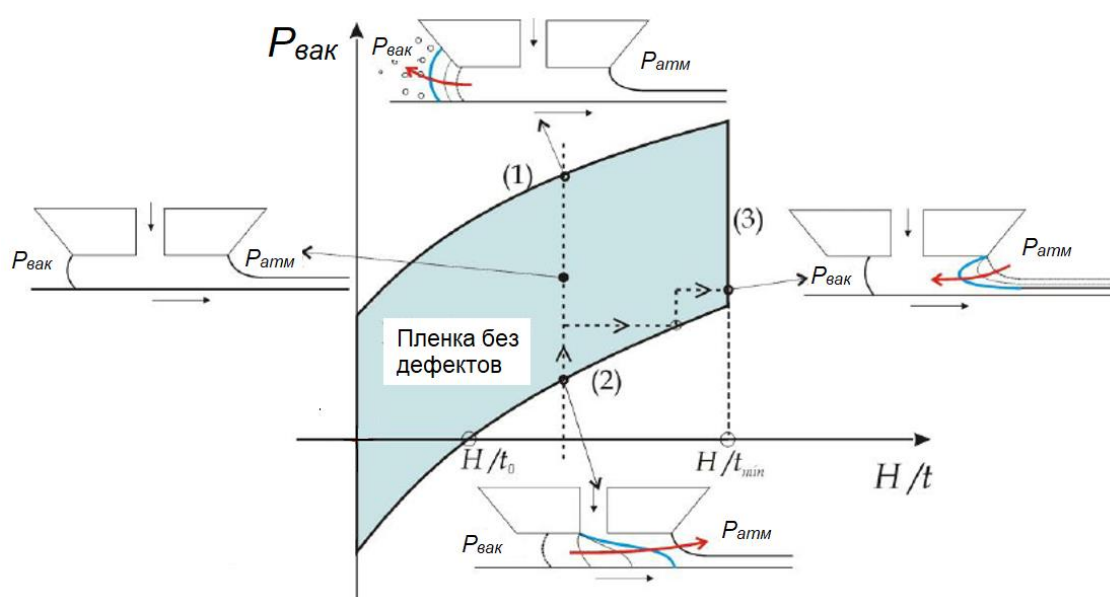


Рисунок 16 – Окно стабильной печати для слот-матричного принтера [115]

Условия нанесения раствора за пределами окна (ниже значений окна) для стабильной пленки приводит к тому, что верхний мениск начинает двигаться к выходу из слот-матричных губ. Процесс начинается с постепенного движения точки динамического контакта и в конечном итоге приводит к тому, что статическая точка верхнего контакта подвигается вниз по губе. Под слот-матричной губой появляется воздушный зазор, в результате захвата воздуха появляются пузыри. Когда точка статического контакта отступает внутрь головки, может появиться ребристость, так как поток раствора движущегося через окно печати на подложку нарушается из-за образования вихрей.

Условие нанесения раствора за пределами окна (выше значений окна) приводит к тому, что процесс печати слоя проходит над окном стабильного покрытия. При наличии вакуумного пространства точка статического контакта начинает проходить за границу слот-матричной верхней губы. Это приводит к расширению мениска и образованию дефектов (когда на верхней губе появляется избыточный материал), что вызывает серьезные изменения в толщине пленки и разные ширины слоя по краям.

Условия нанесения раствора за пределами окна (справа от окна) приводит к тому, что толщина жидкого слоя значительно ниже, чем высота зазора из-за высоких значений сдвиговых сил относительно давления потока на нижней губе головки. Мениск начинает отступать к окну слот-матричной головки, и происходит образование воздушных пузырей. Дальнейшее уменьшение толщины жидкого слоя пленки (относительно высоты зазора) приводит к удалению статической точки контакта верхней губы. Это приводит к тому, что мениск локально дестабилизируется.

Метод вакуумного испарения

Испарение растворителей и кристаллизация тонких слот-матричных пленок перовскита может контролироваться температурой подложки, осушением инертным газом, окунанием в анти-растворитель и кристаллизацией под вакуумом. В большинстве работ используются повышенные температуры подложки от 40 °C до 165 °C и осушение газом N₂ для ускорения испарения растворителей, чтобы вызвать быструю кристаллизацию тонкой пленки перовскита [40,106,116,117]. Вдохновленный идеей метода обработки мокрой пленки на большой площади без использования антирастворителя, Ли и его коллеги успешно разработали метод вакуумного испарения для перовскитных тонких пленок [7]. Вакуумное испарение имеет решающее значение для создания промежуточной стадии путем удаления растворителя из напечатанной мокрой пленки. Полученная в результате промежуточная стадия гарантирует, что осаждение прекурсора отделено от процесса кристаллизации при термическом отжиге, что приводит к

контролируемому росту высококачественных перовскитных пленок [118]. Таким образом, морфологию пленки можно регулировать более просто, вмешиваясь в эти два процесса по отдельности: например, добавляя поверхностно-активное вещество для управления динамикой потока и формой промежуточной фазы при нанесении пленки-прекурсора, которые определяют морфологию конечной пленки [16] или добавление хлорид-аниона для усиления кристаллизации перовскита при отжиге [118]. ПСЭ, изготовленные с помощью вакуумного испарения, продемонстрировали высокий КПД, превышающий 20 % и 18 % с методами нанесения центрифугированием и скальпельного покрытия соответственно. Процесс нанесения перовскитного слоя методом вакуумного испарения показан на рисунке 17.

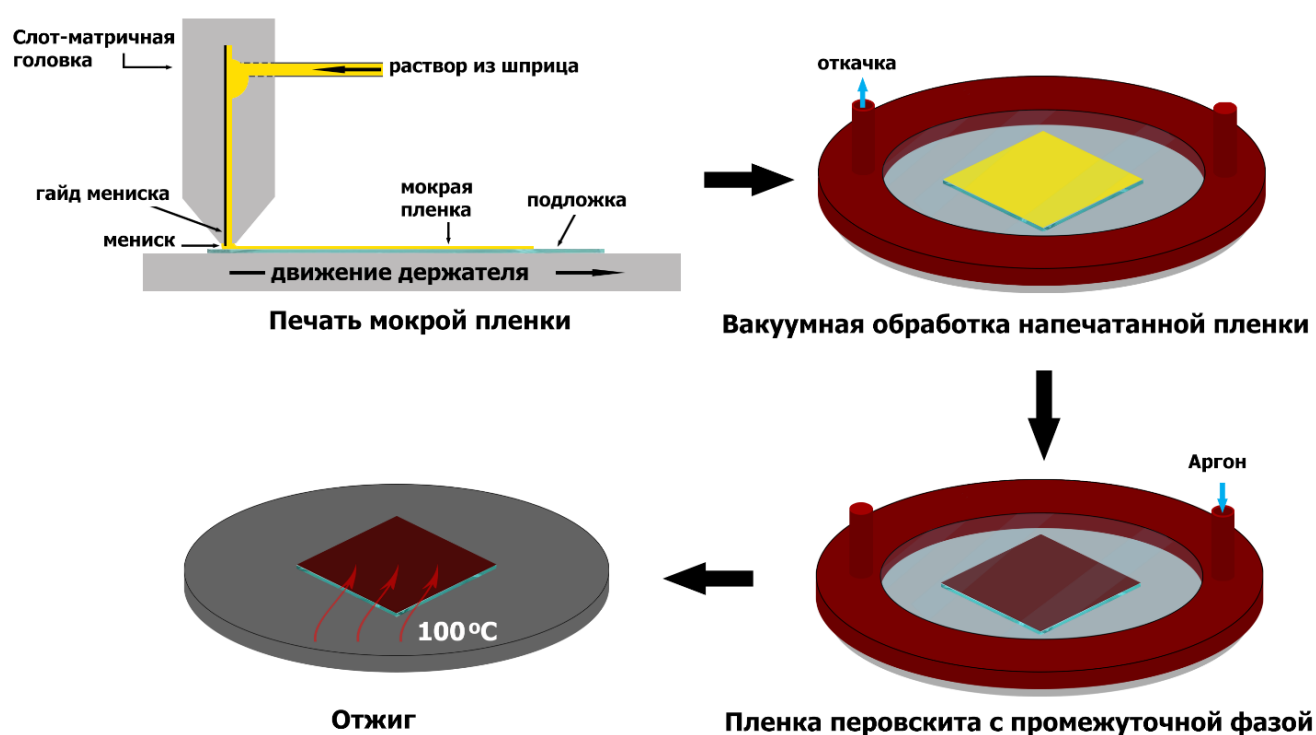


Рисунок 17 – Схематическая иллюстрация нанесения перовскитного слоя методом вакуумного испарения раствора

После печати на слот-матричном принтере подложка с нанесенным из раствора слоем перовскита выдерживается в камере под высоким вакуумом. При условии, что давление в камере значительно ниже давления насыщенного пара смеси растворителей, последние испаряются из напечатанной пленки, ускоряя процесс кристаллизации перовскита [7]. Затем полученные осушенные пленки отжигают в течение 10 минут при температуре 100 °C для полного испарения оставшихся растворителей из перовскитного слоя и роста зерен сформированных кристаллов материала. В работе [119] были продемонстрированы пленки перовскита, полученные после обработки в вакуумной камере при различных давлениях (начиная от 10 до 540 Па). В результатах

опубликованной работы был сделан вывод, что перовскитная пленка, полученная при 10 Па, имела самую качественную морфологию и устройство на его основе показало наилучший показатель эффективности.

Выводы по литературному обзору и постановка задач исследования

Анализ литературного обзора по тематике жидкофазного нанесения и обработки поверхности мокрой пленки прекурсоров перовскитной фотовольтаики показал преимущества и перспективы использования слот-матричной печати и вакуумной обработки для изготовления и масштабирования ПСЭ. Слот-матричная печать обеспечивает простые способы контроля ширины, толщины и равномерности печатного слоя путем регулирования печатных параметров таких, как скорость печати, скорость подачи чернила и размер зазора между печатной головкой и подложки. Более того, эта технология также демонстрирует особую совместимость с процессом «рулон-на-рулон» с высокой скоростью производства и длинным рабочим временем. Эти исследования также показали решающие влияния процессов испарения растворителей и кристаллизации промежуточной фазы прекурсоров на формирование, морфологию и структуру результирующих слоев, таким образом, на качество перовскитных устройств, изготовленных на их основе.

Вместе с слот-матричной печатью метод обработки напечатанной мокрой пленки с вакуумным испарением растворителей дает возможность эффективного нанесения и управления морфологии печатных слоев, особенно для перовскитных слоев, изготовленных в атмосфере окружающей среды. Метод вакуумного испарения обеспечивает быстрый процесс испарения растворителей с высокой однородностью по поверхности мокрой пленки, избегая использования вредных анти-растворителей таких, как хлорбензол и толуол. Недавние исследования продемонстрировали что, метод вакуумного испарения дает новую контролируемую стратегию кристаллизации для нанесения на слот-матричном принтере путем разделения испарения растворителя с кристаллизацией перовскита из промежуточного соединения, которые могут происходить одновременно при высокой температуре. Таким образом, обработки для улучшения качества перовскитных слоев в процессе нанесения становятся проще.

До настоящего времени, были исследованы в литературе два типа ПСЭ такие, как мезоскопические и планарные, в которых можно выделить по архитектуре обычные n-i-p и инвертированные p-i-n устройства. Структура ПСЭ, изготовленных без дырочно-транспортного слоя, также была изучена в нескольких работах, тем не менее, эффективность этих устройств не конкурентоспособна с вышеуказанными конфигурациями. Поскольку мезоскопические ПСЭ с n-i-p структурой с электронно-транспортным слоем на основе оксида титана показали самые

высокие КПД, они были наиболее исследованы в большинстве работ. Однако, планарные архитектуры, в частности, с p-i-n конфигурацией продемонстрировали особые преимущества такие, как простые процессы получения и незначительный гистерезис. Эти исследования также включали изучение и разработку материалов для транспортных, перовскитных, блокирующих слоев и электродов. В том числе, компактный NiO_x был изучен как перспективный кандидат для полупрозрачного дырочно-транспортного слоя, а PCBM и BCP были использованы для изготовления высокоэффективных инвертированных ПСЭ. Самым популярным перовскитом, использованном в ПСЭ, является MAPi из-за его высокой эффективности преобразования энергии и простого способа получения в растворе. Однако, высокая скорость разложения под действием компонентов воздуха, таких как влажность и кислород, ограничивает MAPi только в лабораторном использовании. В качестве альтернативных материалов для фотоактивного слоя может быть использовано смешение органических и неорганических солей, так называемый мультикатионный перовскит, в частности CsI и FAI вызвали наибольший интерес экспертов. ПСЭ на основе мультикатионных составов продемонстрировали не только высокий КПД, а также долгое время работы со стабильными выходными параметрами до нескольких месяцев. Тем не менее, поведение ловушек зарядов на глубоких уровнях энергии и численные параметры дефектов в этом материале еще не были исследованы полностью.

Поэтому, мотивацией данной работы стало изготовление слот-матричных печатных солнечных элементов на основе NiO_x и перовскита MAPi при использовании в стандартных условиях и низкой интенсивности света, нанесение печатного перовскита с мультикатионным составом с CsI и FAI для стабильных устройств, изучение численных параметров дефектов и поведение ловушек зарядов в слоях ПСЭ и масштабирование слот-матричных печатных ПСЭ.

Объектами данного исследования являются солнечные элементы с p-i-n конфигурацией, изготовленные методами слот-матричной печати и вакуумного испарения на основе перовскитных и органических полупроводников (MAPi, PCBM и BCP) с полупрозрачным компактным дырочно-транспортным слоем на основе NiO_x , устройства с печатным перовскитом с мультикатионным составом и мезоскопической n-i-p конфигурацией, ПСЭ размером $0,14 \text{ см}^2$ и 1 см^2 и перовскитные солнечные модуля (ПСМ) с активной площадью $2,09 \text{ см}^2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ с электронно-транспортными материалами C60, C70, PC60BM.

Для достижения этой цели были поставлены следующие задачи:

- Разработать процесс нанесения функциональных слоев ПСЭ методами слот-матричной печати и вакуумного испарения.
- Разработать функциональные добавки для улучшения качества перовскита и выходных параметров на их основе.

- Исследовать работу напечатанных устройств с разными конфигурациями дырочно-транспортного слоя на основе оксида никеля при стандартных условиях и низкой интенсивности света.
- Разработать методику получения ПСМ.
- Исследовать поведение ловушек зарядов на глубоком уровне энергии в устройстве, изготовленном на основе мультикатионного перовскита.

ГЛАВА II. МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ И ОПИСАНИЕ СТРУКТУР УСТРОЙСТВ

2.1 Слот-матричный принтер и методики получения тонких пленок методом слот-матричной печати

2.1.1 Слот-матричный принтер и используемые в методике жидкофазного нанесения функциональных слоев ПСЭ оборудования

В настоящей работе процессы печати функциональных слоев ПСЭ из растворов были проведены на слот-матричном принтере «Ossila». Структура слот-матричного принтера, показана на рисунке 18, включает четыре главных подсистемы:

- Система дозирования: метод контроля расхода раствора в системе
- Система распределения: обеспечивает равномерное распределение раствора по ширине покрытия.
- Система позиционирования печатающей головки: поддерживает положение головки относительно подложки.
- Система перемещения подложки: определяет, как подложка проходит через печатающую головку.



Рисунок 18 – Структура слот-матричного принтера

Список используемого в методике жидкофазного нанесения функциональных слоев ПСЭ оборудования и их рабочие характеристики показаны в таблице 1.

Таблица 1 – Наименование и рабочие характеристики оборудования

Оборудование	Характеристика	Значение
Слот-матричный принтер Ossila Slot-die printer	Напряжение сети	220-230В, 50/60 Гц
	Габариты, (ДхШхВ)	360 x 280 x 190, мм
	Вес	<10 кг
	Скорость печати	0,1-50 мм/с
	Скорость дозирования шприца	0.021-1 мкл/с (для 1мкл шприца)
	Программы	10 программ, 50 шагов
	Максимальная длина печати	100 мм
	Температура платформы	20-120 °С
Нагревательная плитка MR Hei-Tec	Напряжение сети	220-230В, 50/60 Гц
	Мощность нагрева	800, Вт
	Температура платформы	20-300, °С
	Точность поддержания температуры рабочей платформы	± 5, °С
	Размеры, (ДхШхВ)	173×277×94, мм
	Масса, кг	Около 2,6
Ультразвуковая ванна 9,5 л «Сапфир» - 95 ТТЦ (РМД)	Напряжение сети	220-230 В 50/60 Гц
	Рабочая частота	35 кГц
	Потребляемая мощность	460, Вт
	Вес	8 кг
	Объем	9,5 л
	Размеры, (ДхШхВ)	325 x 265 x 330 мм
Система очистки воды Milli-Q, Millipore	Напряжение сети	220-230 В, 50/60 Гц
	Производительность	50-2000 мл/мин, до 200 л/день
	Габаритные размеры модуля Milli-Q (ДхШхВ)	360 x 332 x 497 мм
	Вес нетто	14,5 кг
	Напряжение сети	220-230В, 50/60 Гц
	Габаритные размеры (ДхШхВ)	327×249×330, мм
УФ озоновый очиститель Ossila UV Ozone Cleaner	Напряжение сети	220-230 В, 50/60 Гц
	Длина волны излучения	185, 254, нм
	Питание лампы	4000 В, 30 мА
	Габаритные размеры (ДхШхВ)	204×227×300, мм

2.1.2 Подготовка подложек и нанесение тонких пленок методом слот-матричная печать

Для нанесения раствора прекурсоров на подложку, проводилась её предварительная обработка. В первую очередь проводилась отчистка от органических загрязнителей и частиц пыли путем промывания в кипяченой деионизованной воде с использованием поверхностно активных веществ, с последующей последовательной обработкой в деионизованной воде, ацетоне и изопропиловом спирте в ультразвуковой ванне. Непосредственно перед печатью прекурсоров, поверхность подложек активировались озоном под УФ излучением с целью повышения гидрофильности. Затем следует этап слот-матричной печати, в результате которого тонкие пленки необходимо высушить от остатков растворителя и/или поместить в условия для протекания реакций по формированию фазы функционального слоя из его прекурсора. Детальный порядок подготовки подложек и процесса печати приведен ниже.

Подложка оттирается от крупной пыли с помощью мягкой губки и отчищающего средства. Далее подложка промывается в горячей деионизованной воде для удаления ПАВ и пыли. Мокрые подложки перед погружением в новый растворитель или активации сушатся в потоке воздуха. После мытья в деионизованной воде, подложки окунаются в ёмкость с ацетоном и помещаются в УЗ ванну на 10 минут. Операция в УЗ ванне повторяется, но с использованием изопропилового спирта вместо ацетона. После чего высушенные подложки помещаются от 20 до 30 минут под УФ лампу.

Слот-матричная печать производится после закрепления подготовленной подложки на столике-держателе. Далее задаются параметры печати: скорость печати, скорость подачи прекурсора, температура столика в зависимости от вязкости раствора и необходимой толщины печатной пленки. Зазор между головкой печати и подложкой составляет ~ 50-70 мкм для печати всех растворов.

2.2 Методы исследования структуры и морфологии тонких пленок

Сканирующий электронный микроскоп (СЭМ)

Исследование морфологии поверхности полученных тонких перовскитных пленок были проведены с помощью сканирующего электронного микроскопа (TESCAN VEGA 3SB, Чехия) с термоэмиссионным вольфрамовым катодом и ускоряющим напряжением: от 200 В до 30 кВ. Для получения изображения пленок оксида никеля с высоким разрешением использовался сканирующий электронный микроскоп (JSM-7600F с полевой эмиссией типа Шоттки) с

диапазоном увеличением от 25х до x1000х. Тонкие пленки для сканирующего электронного микроскопа были нанесены из растворов на стекле с проводящим покрытием оксида индия-олова с размером $10 \times 10 \text{ мм}^2$.

Рентгеноструктурный анализ (XRD)

Дифрактограммы тонких пленок были получены на рентгеновском дифрактометре BRUKER D8 DISCOVER с использованием источника $\text{CuK}\alpha$ 1.5406 нм.

Методика измерения толщина тонких пленок

Измерение толщины пленок проводились на профилометре «Alpha-Step IQ» (рисунок 19) со скоростью сканирования от 2 до 20 мкм/с и точностью до $\pm 0,1 \%$ от номинальной величины. Тонкие пленки для измерения толщины были нанесены на кремниевой подложке.



Рисунок 19 – Установка профилометра «Alpha-Step IQ»

Атомно-силовой микроскоп (АСМ)

Исследование морфологии и шероховатости тонких пленок РСВМ и ВСР было проведено на атомно-силовом микроскопе AIST-NT SmartSPM-1000 (США). Размеры областей сканирования печатных пленок в настоящей работе составляют $5 \times 5 \text{ мкм}^2$.

2.3 Исследование оптоэлектронных свойств материалов

Спектры оптического поглощения и пропускания были получены на спектрофотометре Shimadzu UV-3101PC (диапазон длин волн измерения от 190 до 3200 нм) при комнатной температуре. Получение спектров фотолюминесценции проводились на спектрофлуориметре Cary Eclipse с длиной волны возбуждения 550 нм.

Коэффициент поглощения может быть вычислен по формуле 9:

$$\alpha = (A/\hbar\omega)(\hbar\omega - E_g)^{1/2}, \quad (9)$$

где A – постоянная

$\hbar$ – постоянная Планка

ω - частота фотона

E_g – Ширина запрещенной зоны материала

Отсюда, следует

$$(\alpha \cdot \hbar\omega)^2 = A^2(\hbar\omega - E_g) \quad (10)$$

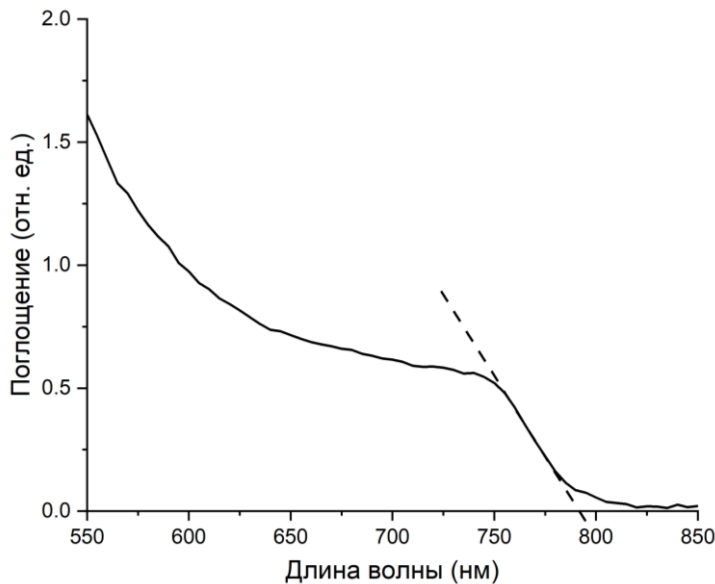


Рисунок 20 – Спектр поглощения перовскита MAPbI₃

Из спектров поглощения материалов можно построить графики зависимости значения $(\alpha h\nu)^2$ от энергии нападающего фотона ($h\nu$) (график таус-plot). Таким образом, постоянное A можно рассчитать из наклона кривой спектра, а ширину запрещенной зоны – точка пересечения касательной к этой кривой и оси абсцисс в единицах длины волны (для графика поглощения) и в

эВ (для графика α auc plot) как показано на рисунках 20-21. Для перовскитов, используемых в настоящей работе, ширина запрещенной зоны находится в диапазоне от 1,5 до 1,7 эВ.

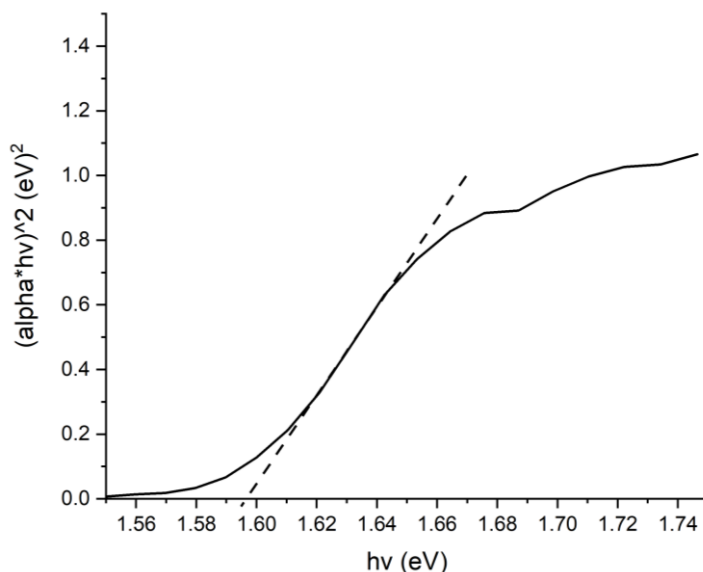


Рисунок 21 – Спектр « α auc-plot» перовскита MAPbI₃

Анализ интенсивности и положения пика фотолюминесценции может коррелировать с величиной фототока в рабочего ПСЭ, изготовленных из исследуемого материала. А так же указать на эффективность сбора зарядов транспортными слоями в ПСЭ по «гашению» пика фотолюминесценции.

2.4 Методики изготовления перовскитного солнечного элемента и модуля (ПСМ) с двумя последовательно соединенными элементами

На рисунке 22 проиллюстрированы этапы изготовления одиночного ПСЭ с активными площадями 0,14 см² (а) и 1 см² (б). На стеклянной подложке размером 25x25 см² было травление соляной кислотой покрытия ИТО так, чтобы получились полосы размером 0,466 и 1,5 см. После покрытия нужной области ИТО изолянтной, подложки были окунуты в соляной кислоте в течение 15 мин. При этом не нужные ИТО были удалены. Затем, были нанесены функциональные слои ПСЭ, включающие транспортные, фотоактивный и блокирующий слои. Для совершения процесса изготовления ПСЭ, металлический контакт был термически напылен через маску шириной 0,3 и 0,67 см, как показано на рисунке 22. Активная площадь устройств рассчитывается равной площади области пересечения полосы ИТО и верхнего металлического контакта, т. е., в настоящей работе были изготовлены образцы 0,14 см² и 1 см².

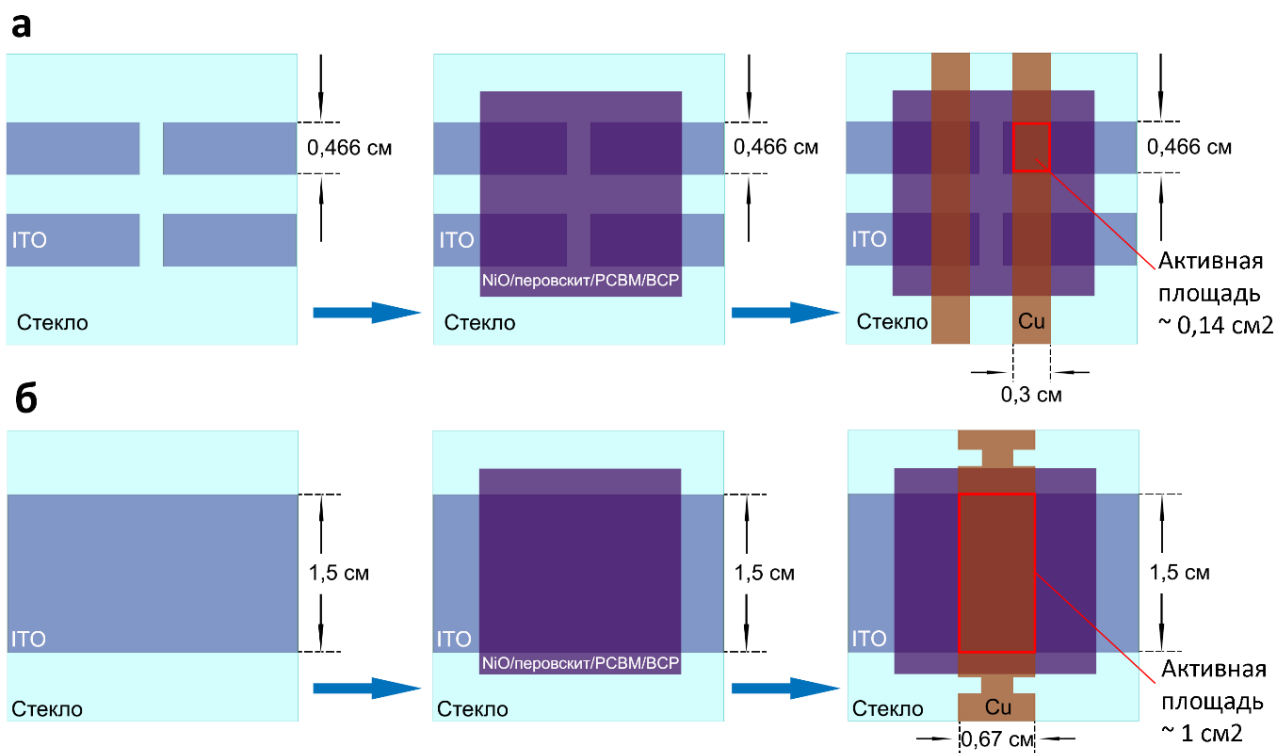


Рисунок 22 – Этапы процесса изготовления 0,14 см² образцов (а) и 1 см² (б)

В настоящее время фотоэлектрические модули обычно производятся путем сборки нескольких небольших подэлементов, чтобы избежать резистивных потерь, связанных с высоким током, генерируемым из-за крупномасштабной площади фотоактивных пленок. Наиболее распространенным подходом к производству тонкопленочных фотоэлектрических модулей является изготовление последовательно соединенных элементов [21,120,121]. Производственный процесс последовательно соединенных модулей, совершенных несколькими этапами скрайбирования, представлен на рисунке 23.

Этап скрайбирования P1 проводится на нижнем электроде подложки перед нанесением функциональных слоев ПСЭ. Для устройств в настоящей работе в качестве нижнего электрода используется прозрачный проводящий оксид олова, легированный индием (ITO). В процессе скрайбирования P1 полосы материала электрода удаляются, чтобы разделить сплошную поверхность на несколько несоединенных подэлементов на одной подложке. Этап скрайбирования P2 проводится после нанесения всех функциональных слоев устройств и перед покрытием верхнего металлического электрода. В этом процессе удаляются полосы транспортных, перовскитного фотоактивного и дырочно-блокирующего слоев, при этом не удаляется нижний электрод. Для создания реза в настоящей работе используется установка Silhouette CURIO (SILH-CURIO-5T) (рисунок 24). Данная установка предназначена для резки материалов таких, как бумага, пластик, дерево и тонкая фольга. Управление ширины и глубины

реза с помощью графической программы, где можно задать фигуру реза, скорость прохода лезвия, сила нажатия лезвия и количество проходов.

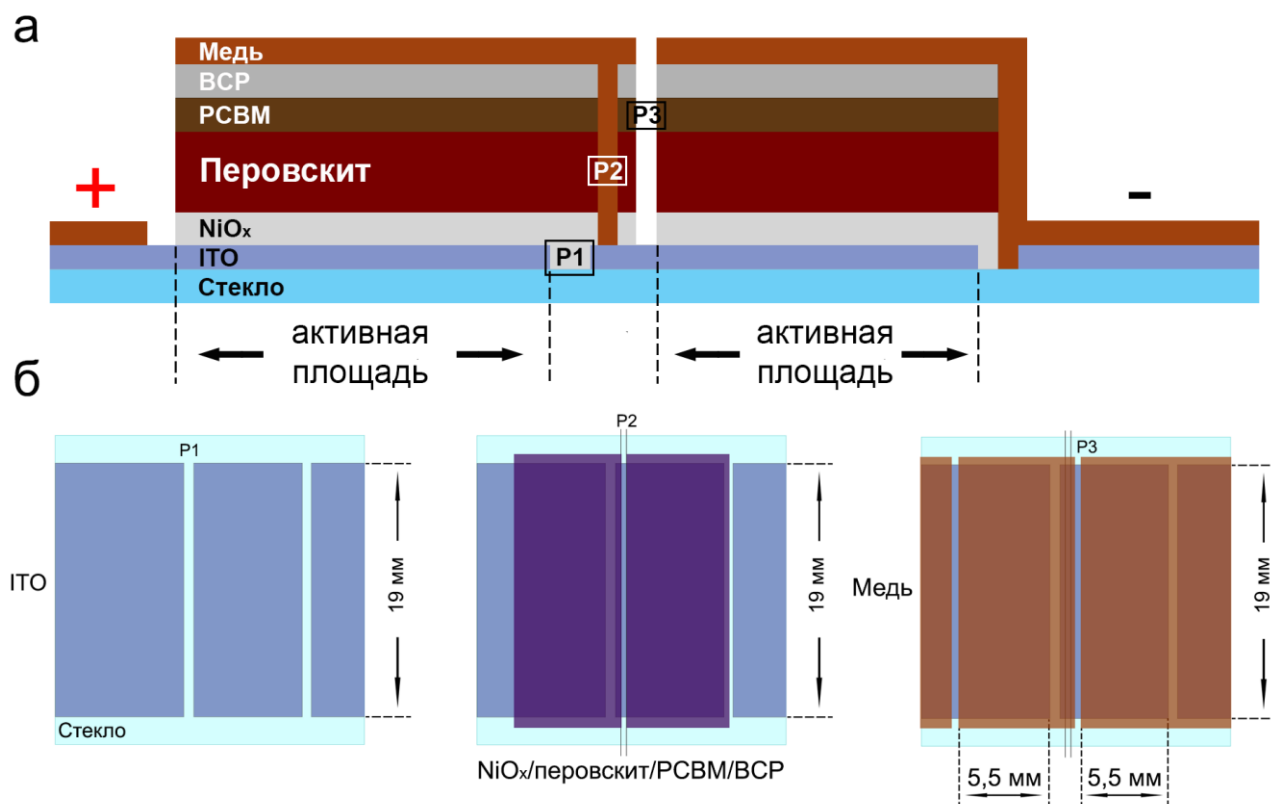


Рисунок 23 – Этапы производства перовскитного солнечного модуля



Рисунок 24 – Режущий плоттер Silhouette CURIO

Последующее напыление верхнего металлического электрода покрывает верхнюю часть ПСЭ и заполняет каналы, образованы в Р2. Этот металлический контакт соединяет верхний электрод первого подэлемента с одной стороны Р1 и нижний электрод второго подэлемента с другой стороны Р1, образуя последовательное соединение между двумя соседними подэлементами. В последний этап Р3 проводится после напыления верхнего электрода; этот этап изолирует верхний электрод между двумя соседними подэлементами для завершения последовательных соединений. Изображение изготовленных устройств представлено на рисунке 25.

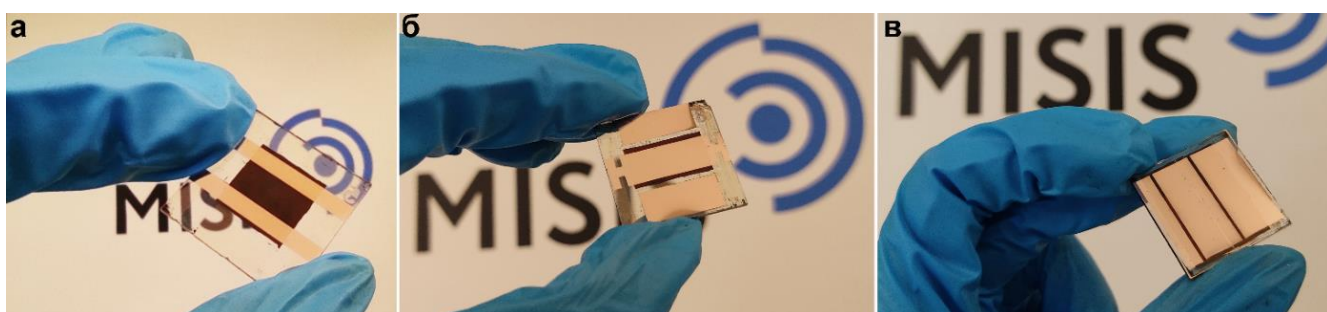


Рисунок 25 – Изображение изготовленных перовскитных устройств с активной площадью:

а) $0,14 \text{ см}^2$; б) 1 см^2 ; в) модуль $2,09 \text{ см}^2$

2.5 Методики измерений выходных характеристик ПСЭ

2.5.1 Измерение приборных характеристик перовскитных солнечных элементов

Выходные вольтамперные характеристики (ВАХ) перовскитных солнечных устройств были измерены при излучении спектра 1.5 AM G с помощью симулятора солнечного излучения Abet Technologies Model 11016A Sun 3000 (США) (рисунок 26) и прецизионного мультиметра Keithley 2401 и Xtralien (Ossila, Великобритания). Диапазон измерения напряжения, подаваемого на фотопреобразователи, от 0 В до 1,1-2,2 В в зависимости от типов устройств. Вклад погрешностей измерений, связанный с электрическими измерениями источников Keithley и Xtralien, незначителен ($\ll 1 \%$).



Рисунок 26 – Симулятор солнечного излучения Abet Technologies Model 11016A Sun3000

2.5.2 Измерение стабилизации выходной мощности

Измерение стабилизации выходной мощности устройств было проведено методом отслеживания точки максимальной мощности (MPPT). В этом методе измеренный образец был помещен под солнечным симулятором Abet Technologies Model 11016A Sun 3000 в стандартном условии 1.5 AM G и наблюдался мультиметром Keithley 2401. На первом шаге максимальная мощность ПСЭ была определена путем увеличения напряжения или возрастания проводимости и одновременно с этим процессом измерялась мощность образцов. Поскольку мощность рассчитывается по формуле $P = U \cdot I$, а вольтамперная характеристика ПСЭ имеет вид, показанный на рисунке 2, график зависимости выходной мощности устройства от напряжения выглядит, как показано на рисунке 27.

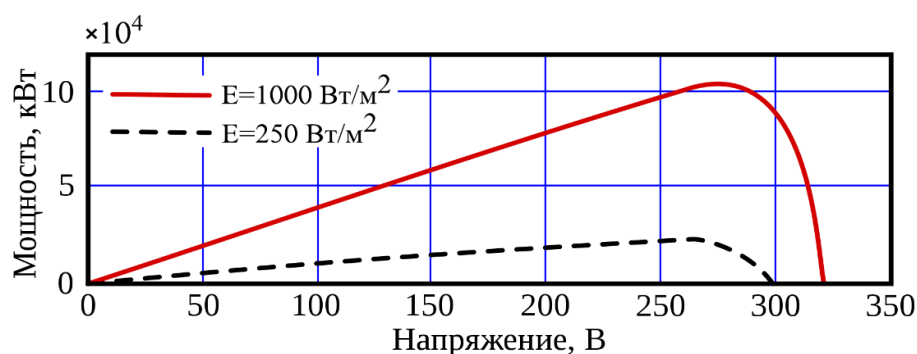


Рисунок 27 – Зависимость выходной мощности устройства от напряжения солнечных элементов

После того, как напряжение в точке максимальной мощности будет определена, процесс отслеживания точки максимальной мощности будет запущен путем фиксирования этого значения напряжения и записи тока и мощности устройств через равный промежуток времени (в настоящей работе промежуток зафиксирован равным 1 с).

2.5.3 Измерение переходной спектроскопии глубокого уровня (DLTS) и оптической DLTS (ODLTS)

Электрические свойства были охарактеризованы профилированием емкости-напряжения (C-V), спектроскопией адмиттанса [122], нестационарной спектроскопией глубоких уровней с электрическим возбуждением (DLTS) и оптическим возбуждением (ODLTS) [123]. Эти эксперименты проводились в интервале температур 77–400 К в газовом криостате CF-4 (Oxford Instruments). Температура во время измерений поддерживалась с точностью около 0,1 К, скорость изменения температуры во время измерения спектров была близка к 1 К/мин. Измерения C-V и спектры адмиттанса выполнялись с помощью измерителя LCR E4980A (KeySight Technologies, США, диапазон частот 20 Гц - 1 МГц), тот же измеритель LCR использовался для измерений спектров DLTS/ODLTS. Для преобразования емкостей в глубину и производных $1/C^2$ в концентрацию относительная диэлектрическая проницаемость перовскита была принята равной 40 в соответствии с результатами, представленными в работе [124]. Измерения C-V проводились на частоте 100 кГц в соответствии с рекомендацией, приведенной в [125].

В DLTS подача импульсного напряжения осуществлялась внешним генератором импульсов 33500B (KeySight Technologies, США), в ODLTS импульсы обеспечивались набором мощных светоизлучающих диодов с пиковыми длинами волн от 940 до 365 нм, управляемым источником-измерителем напряжения-тока B2902A (KeySight Technologies, США). В каждой температурной точке был получен и сохранен полный переходный процесс емкости с шагом по времени от 0,1 мс до 1 с и количеством точек на кривой, таких как совместимые с поддержанием постоянной температуры во время измерения. Шаг по времени составлял 15-500 мс, количество точек на кривой релаксации от 200 до 50, так что измеряемое время релаксации составляло примерно 50 секунд. Длина электрического импульса могла варьироваться от 50 мс до десятков секунд. Частота измерения могла быть выбрана от 1 кГц до 1 МГц, что позволяло во многих случаях компенсировать отрицательные эффекты сильного обмерзания емкости и высокого последовательного сопротивления. Подробное описание экспериментальных установок можно найти в источниках [123,126].

Из-за вымораживания емкости для получения чистых спектров реальных характеристик состояния ловушки сигнал был скорректирован, как описано ниже. В каждой температурной

точке установившаяся емкость измерялась до импульса DLTS и после импульса DLTS. Скорость повышения температуры составляла около 1 К/мин. После того, как был получен спектр DLTS, для каждой температурной точки была рассчитана скорость изменения емкости от температуры в установившемся режиме, процедура выполнялась для каждого набора временных окон, используемых для генерации пиков DLTS.

ГЛАВА III. СЛОТ-МАТРИЧНАЯ ПЕЧАТЬ ПЛАНАРНЫХ P-I-N СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ ОДНОКАТИОННЫХ СОСТАВОВ MAPbI_3

В данной части исследовались архитектуры солнечных элементов с p-i-n конфигурацией в планарном исполнении на стеклянных подложках с прозрачным проводящим электродом ИТО (оксид олова, легированный фтором). Преимуществом p-i-n конфигурации является отсутствие эффекта гистерезиса на ВАХ [54,55]. В качестве дырочно-транспортного слоя был использован материал оксид никеля. Простейшая структура исследованных устройств представлена на рисунке 28.

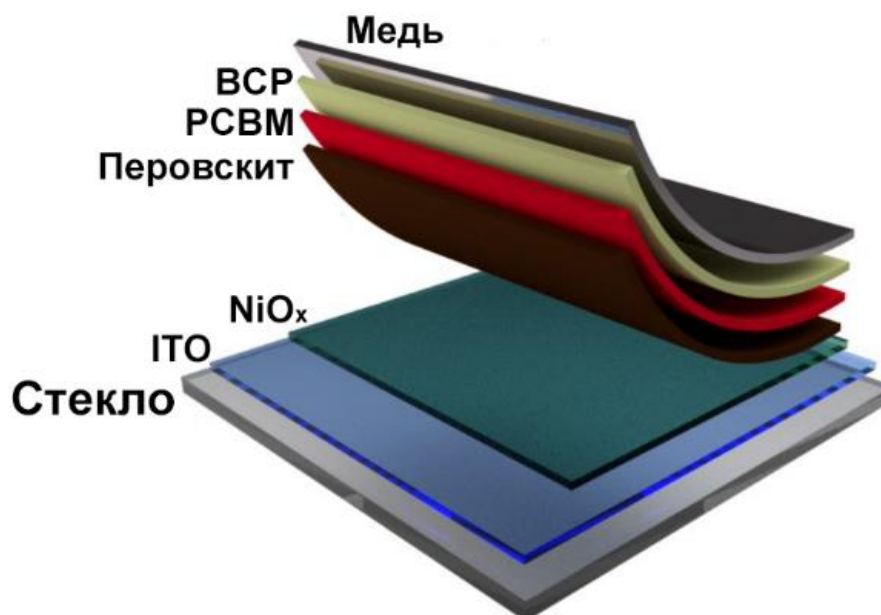


Рисунок 28 – Структура перовскитного солнечного элемента с p-i-n архитектурой

NiO_x имеет ширину запрещенной зоны от -5,0 эВ до -5,4 эВ, что приводит к хорошему выравниванию энергетических зон с галогенидными перовскитами [127]. Основным недостатком устройств на основе NiO_x является относительно низкое значение напряжения холостого хода (V_{oc}) из-за высокой рекомбинации носителей на интерфейсах. Тем не менее, NiO_x является наиболее многообещающим неорганическим дырочно-транспортным материалом для устройств на основе перовскита, демонстрируя превосходную эффективность и воспроизводимость по сравнению с конкурентными неорганическими полупроводниками p-типа [128–130]. По сравнению со Spiro-OMeTAD и PTAA и других органических дырочно-транспортных слоев, NiO_x на порядок дешевле и имеет большие перспективы с точки зрения стабильности устройства.

Деградация солнечных элементов часто происходит из-за диффузии атомов перовскита и транспортных слоев, или перовскита и металлических электродов. Молекулярные или полимерные транспортные слои не могут предотвратить процесс диффузии [131,132]. В дополнение, легирующие примеси, такие как LiTFSI и трет-бутилпиридин, могут диффундировать и вступать в реакцию с перовскитом и слоями [133,134], еще больше ухудшая рабочие характеристики устройства. Планарный слой NiO_x изолирует перовскитную пленку от прозрачного электрода, тем самым сохраняя структурную целостность устройства. Как показано в работе [127], использование добавки азотной кислоты в растворе хлорида никеля снижает температуру отжига и позволяет печатать ЭПС на основе оксида никеля с термическим отжигом при 300 °C. В этой главе представлены оптимальные формулы и маршрут печати оксида никеля из водного раствора.

PCBM – это производное фуллерена, который был впервые синтезирован в 1990-х годах. Данный материал является проводником для электронов, который часто используется в органических солнечных элементах или гибкой электронике в сочетании с материалами-проводниками электронов, такими как P3HT или другими проводящими полимерами. PCBM – практичный выбор транспортного слоя электронов по сравнению с фуллеренами из-за его растворимости в хлорбензоле. С методом вакуумного испарения, PCBM можно печатать из смеси хлорбензола-дихлорбензола (4:1 по объему) при комнатной температуре в воздухе.

3.1 Оптимизации процессов слот-матричной печати функциональных слоев ПСЭ

В этом подразделе рассмотрен процесс слот-матричной печати солнечных элементов с дырочно-транспортным слоем на основе оксида никеля (NiO_x), фотоактивным слоем – перовскит на основе стабильного органического катиона $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPi) и электронно-транспортным слоем – метиловый эфир фенил-С61-масляной кислоты (PCBM) – в условиях окружающей среды (безынертная атмосфера, относительная влажность 20-50 %). Дырочно-транспортный слой NiO_x был напечатан из раствора на основе деионизированной воды. Однородные пленки MAPi и CsFAPi с высокой кристалличностью были получены из смесей растворителей ДМФ:НМП (4:1 по объему) методами слот-матричной печати и вакуумного испарения с добавлением соли хлорида метиламмония (MACl). Из литературных источников известно, что использование НМП, характеризующийся низким давлением паров и высокой температурой кипения, может значительно замедлить испарение растворителей в растворе прекурсоров, используемых при вакуумной обработке, и кристаллизацию пленки перовскита, что обеспечивает эффективный подход к контролю морфологии печатной пленки. Примечательно, что добавление небольшого количества MACl в раствор перовскита улучшает морфологию напечатанной пленки и

эффективно подавляет воздействие влажности из окружающей среды. В процессе исследований были напечатаны пленки из однокатионного раствора перовскита – MAPi и были характеризованы методами рентгеноструктурного анализа и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Также было исследовано влияние азотной кислоты при печати ДПС на основе оксида никеля из водного раствора с термическим отжигом при температуре 300 °С. Маршрут печати раствора РСВМ был оптимизирован, чтобы электронно-транспортный слой не требовал процесса отжига. В результате были изготовлены солнечные элементы на базе трех напечатанных функциональных слоев методом слот-матричной печати с активной площадью 0,14 см² и 1 см², КПД которых достигли 16 % и 13,59 % при измерении в стандартном условии (световой спектр 1,5 АМ G с калиброванной интенсивностью 100 мВт/см²).

Как показано в главе 1 раздел 1.4, при фиксированном значении вязкости раствора скорость печати и скорость подачи раствора (скорость дозирования) являются основными параметрами для стабилизации мениска, обеспечивающего равномерную однородную напечатанную пленку. Кроме того, толщина слоя также зависит от соотношения скорости дозирования и скорости печати. При увеличении этих параметров в равной пропорции, высота покрытия не изменяется. Результаты, опубликованные в научных работах, показывают, что для печати более толстой или тонкой пленки предпочтительным механизмом является одновременное изменение скорости печати и скорости дозирования [114]. Таким образом, контроль толщины определяется суммарным ростом двух параметров с последующей корректировкой работы одного из них. Толщина распределенного покрытия может быть вычислена из математического уравнения. Стоит учесть, что она не зависит от толщины шайбы принтера. В таблице 2 приведены параметры, заданные для печати раствора перовскита MAPi в ДМФ:НМП (объемное отношение 4:1) с концентрацией 0,5 М. Были проанализированы 3 варианта печати: А – мениск увеличивается (если скорость подачи раствора слишком высокая относительно скорости печати), Б – мениск уменьшается (если скорость печати слишком высокая) и мениск стабилен.

Таблица 2 – Параметры печати раствора перовскита для оптимизации процесса

Скорость подачи раствора \ Скорость печати	8 мкл/с	10 мкл/с	12 мкл/с
20 мм/с	Мениск стабилен	А	А
22 мм/с	Мениск стабилен	А	А
25 мм/с	Б	Мениск стабилен	А
28 мм/с	Б	Мениск стабилен	А
30 мм/с	Б	Б	Мениск стабилен
32 мм/с	Б	Б	Мениск стабилен

Полученный результат зависимости толщины перовскитных пленок от параметров печати представлен на рисунке 29 и в таблице 3. Видно, что при увеличении скорости печати пленки стали более тонкие (толщина уменьшилась с 525 до 441 нм при увеличении скорости печати с 22 до 30 мм/с при скорости дозирования 10 мкл/с, рисунок 29б). В другом случае повышение скорости подачи раствора с 8 до 12 мкл/с приводит к увеличению толщины пленок с 200 до 551 нм для скорости печати 28 мм/с (рисунок 29в). Согласно результатам, представленным в таблице 2, при несовместных параметрах печати (варианты А и Б) значения толщины, измеряемые в разных точках поверхности пленки, показала значительную разницу, вызванную нестабильным мениском. В настоящей работе были определены следующие параметры для печати перовскита: скорость печати в диапазоне (25 – 28) мм/с со скоростью подачи раствора 10 мкл/с из-за небольшой погрешности измерения толщины ~ 30 нм. Аналогично, параметры печати остальных слоев были определены таким же образом и описаны ниже.

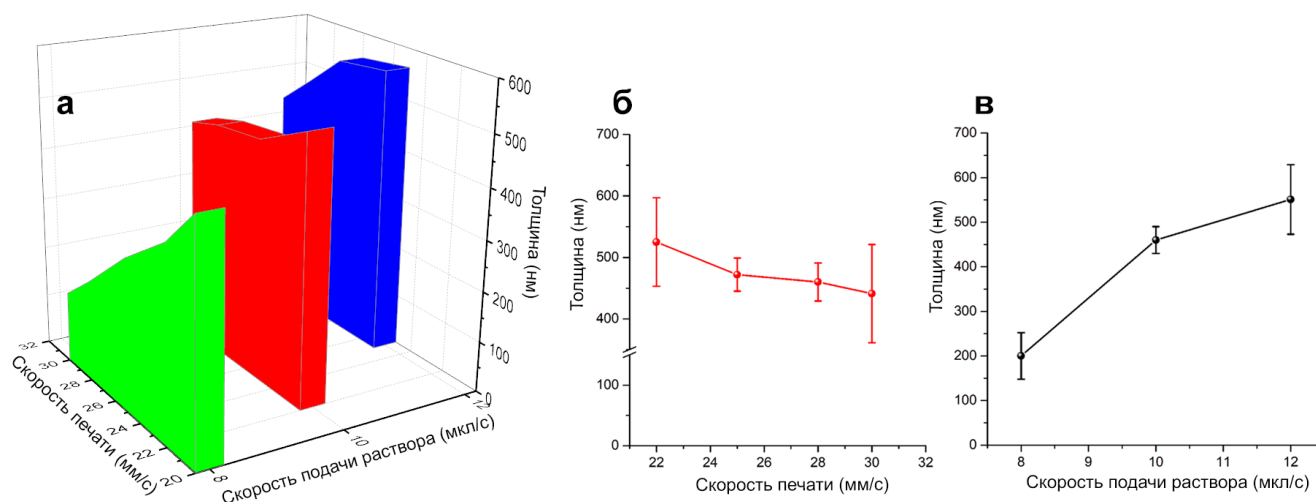


Рисунок 29 – а) зависимость толщины пленки перовскита от параметров печати; б) зависимость толщины пленки от скорости печати при фиксированном значении скорости подачи раствора (10 мкл/с); в) зависимость толщины пленки от скорости подачи раствора при постоянной скорости печати (28 мм/с)

Таблица 3 – Среднее значение толщины пленки в зависимости от параметров печати

Скорость подачи раствора \ Скорость печати	8 мкл/с	10 мкл/с	12 мкл/с
20 мм/с	458 ± 32 нм	X	X
22 мм/с	317 ± 37 нм	525 ± 72 нм	X
25 мм/с	288 ± 46 нм	472 ± 27 нм	564 ± 89 нм
28 мм/с	200 ± 52 нм	460 ± 30 нм	551 ± 78 нм
30 мм/с	140 ± 60 нм	441 ± 80 нм	489 ± 33 нм
32 мм/с	X	X	430 ± 35 нм

3.1.1 Оптимизация маршрутов и режимов нанесения дырочно-транспортного слоя на основе оксида никеля

Хлорид никеля может растворяться в этиленгликоле, деионизированной воде и изопропиловом спирте. Из-за высокой вязкости печати этиленгликоля нужно крупное печатное окно (ширина не менее 200 нм) для того, чтобы избежать засорения шланга во время печати и обеспечивать стабильного процесса печати. Это приводит к большому мениску и большому количеству напечатанного раствора на единицу площади подложки. При отжиге из-за относительно низкого давления испарения часть этиленгликоля медленно испаряется из толстой жидкой напечатанной пленки и остаточная часть вытягивается в произвольных точках на поверхности из-за высокого поверхностного натяжения этиленгликоля ($1,61 \times 10^{-2}$ Па·с) (см. таблицу 4). В результате была образована неоднородная пленка оксида никеля.

Таблица 4 – Свойства растворителей для хлорида никеля

Свойства	Этиленгликоль	Де-ионизированная вода
Вязкость (при 20 °C)	$1,61 \times 10^{-2}$ Па·с	$1,0 \times 10^{-3}$ Па·с
Точка кипения	~ 197 °C	~ 100 °C
Давление газа (при 20 °C)	0,06 мм рт.ст.	17,54 мм рт.ст.

Вследствие быстрого испарения изопропилового спирта, пленка оксида никеля полученного при нанесении из этого растворителя была не сплошной. Эксперименты показали, что раствор на основе де-ионизированной воды обладает вязкостью ($1,0 \times 10^{-3}$ Па·с) и давлением испарения (17,54 мм рт.ст.) достаточно низкими для того, чтобы получить сплошную однородную пленку NiO_x .

Для проведения эксперимента были проведены следующие шаги:

1. Подготовка раствора хлорида никеля с концентрацией 50 мг/мл в де-ионизированной воде с 28 мкл/мл азотной кислотой (70 % ХЧ).
2. Очищение ацетоном и изопропанолом в ультразвуковой ванне и активация подложек под УФ лампой 30 минут.
3. Печать на слот-матричном принтере со следующими параметрами: скорость печати 5 мм/сек, скорость подачи раствора 1 мкл/ сек при температурах подложек 85, 100, 105 и 110 °C подложке. Размер окна печати составляет $25 \times 0,1$ мм² и высота выступа ~ 0,5мм. Изображение процесса печати NiO_x приведено на рисунке 30.

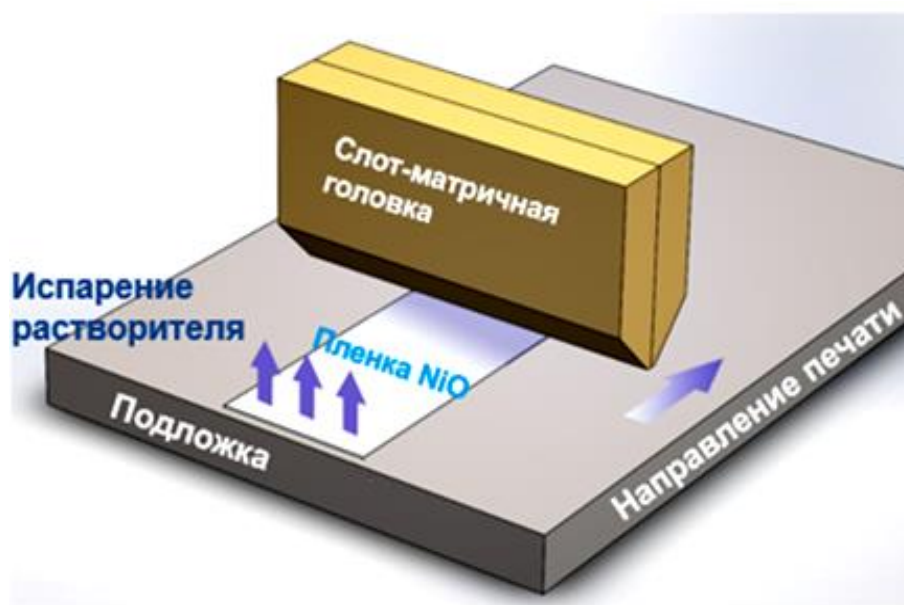


Рисунок 30 – Процесс печати раствора NiCl_2 на слот-матричном принтере

Печать водного раствора прекурсора из хлорида никеля на горячей подложке позволяет де-ионизированной воде испаряться быстрее из пленки за слот-матричной головкой. После этого сухой образец с комплексом никеля отжигается при $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 1 часа для разложения и образования тонкой пленки дырочного транспортного слоя NiO_x .

Для характеристики качества полученных пленок были проведены исследования пленок на сканирующем электронном микроскопе с высоким разрешением, измерены толщины и фотолюминесценция образцов референс-перовскита/печатный NiO_x . В качестве референс-перовскита используется перовскит MAPbI_3 , полученный методами центрифугирования и анти-растворителя. Изображения пленок NiO_x на СЭМ представлены на рисунке 31. Морфология пленок оксида никеля, напечатанных при 85 , 100 и $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ не имеют большой разницы, однако на пленке NiO_x , полученной на при $110\text{ }^{\circ}\text{C}$, наблюдаются дефекты и дырки, которые могут приводить к снижению эффективности устройств за счет повышения вероятности рекомбинации зарядов. Измерения толщины напечатанных пленок NiO_x показаны в таблице 5 и на рисунке 33. Видно, что температура нагрева подложки сильно влияет на толщину напечатанных слоев. При повышении температуры подложки с 85 до $105\text{ }^{\circ}\text{C}$, толщина пленки увеличивается с 13 до 22 нм . В то же время, пленка полученная при $110\text{ }^{\circ}\text{C}$, имеет наименьшую толщину. Это можно объяснить тем, что $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ уже близка к температуре кипения де-ионизированной воды, то есть приводит к кипению раствор-прекурсора и не стабильному мениску в процессе печати и к тонким, не равномерным слоям.

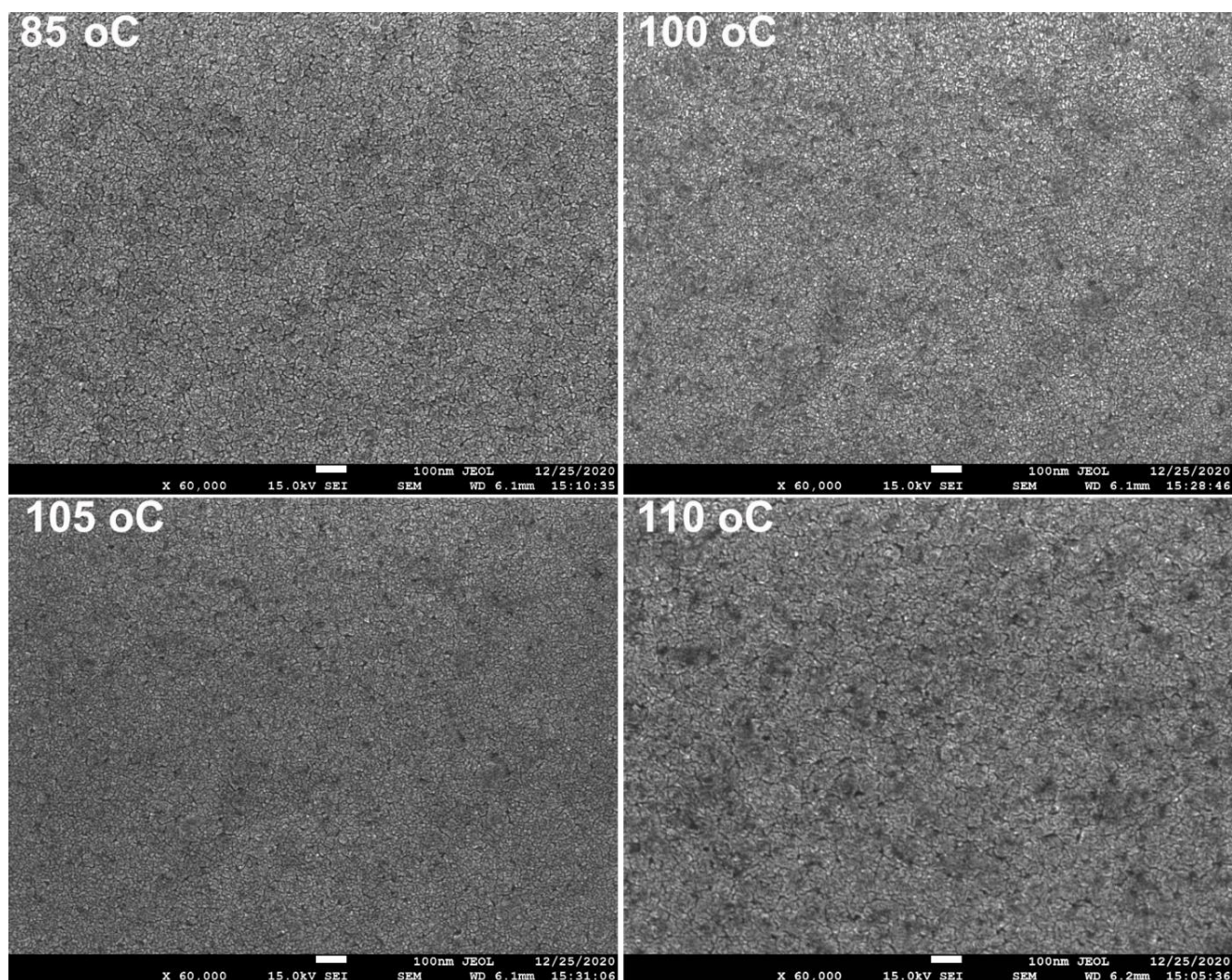


Рисунок 31 – Изображения СЭМ морфологии полученных пленок оксида никеля напечатанных при 85, 100, 105 и 110 °С

Таблица 5 – Измерение толщины печатных пленок NiO_x

Пленки	Толщина
85 °С	13 нм
100 °С	14 нм
105 °С	22 нм
110 °С	11 нм

Спектры фотолюминесценции образцов референс-перовскита/печатный NiO_x приведены на рисунке 32. Из рисунка видно, что у пленки оксида никеля, полученной при 105 °С, эффект уменьшения максимальной интенсивности сильнее, чем у остальных образцов, соответственно, устройства на основе такого слоя продемонстрировали самый высокий КПД.

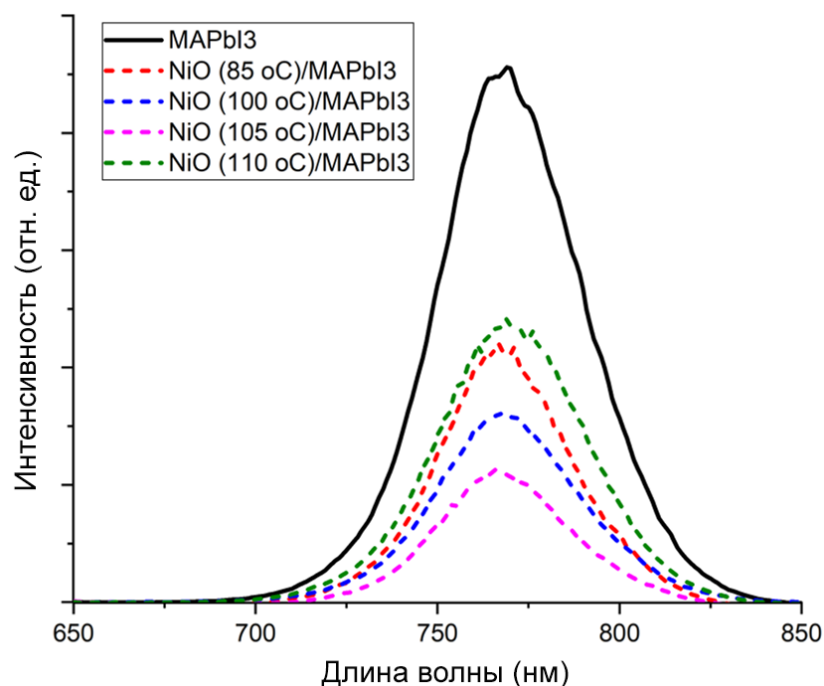


Рисунок 32 – Спектр фотолюминесценции образцов NiO_x /перовскита и чистого перовскита

Были изготовлены ПСЭ на основе слот-матричного печатного дырочно-транспортного слоя NiO_x с остальными слоями, нанесенными методом центрифугирования со следующими маршрутами:

Таблица 6 – Материалы и маршруты нанесения устройств на основе слот-матричного печатного оксида никеля

Материал	Скорость вращения	Отжиг	Примечание
MAPbI_3 1,42М в ДМФ:ДМСО	500 об/мин – 1 с 4000 об/мин – 30 с	100 °C – 10 мин	Сброс хлорбензола на 6-й секунде с начала вращения
РСВМ 35 мг/мл	500 об/мин – 1 с 1500 об/мин – 25 с	50 °C – 5 мин	Нанесение через 0,2 мкм фильтр
ВСП 0,5 мг/мл	500 об/мин – 1 с 4000 об/мин – 25 с	50 °C – 5 мин	
Медный верхний контакт			100 нм терморезистивное напыление

Выходные параметры полученных устройств измерялись при стандартном условии (световой спектр 1,5 AM G с калиброванной интенсивностью 100 мВт/см²) с помощью мультиметра Xtraliient (Ossila), как показано выше. Результат измерения выходных параметров устройств и графики ВАХ самых лучших пикселей каждой конфигурации NiO_x представлены на рисунках 33-34.

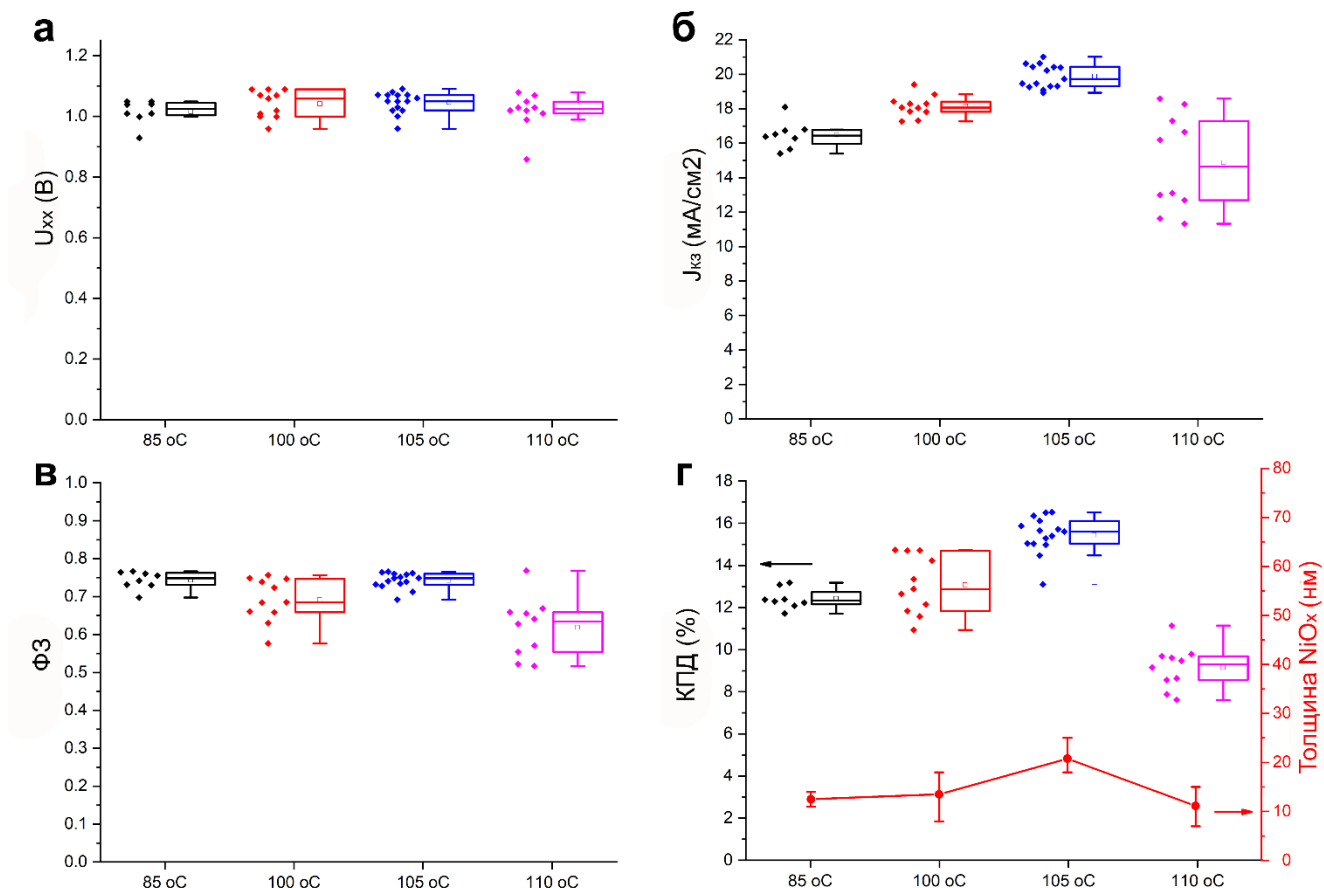


Рисунок 33 – Статистика выходных параметров ПСЭ, изготовленных на основе NiO_x , напечатанных при разных температурах подложки: а) напряжение холостого хода; б) плотность тока короткого замыкания; в) фактор заполнения; г) КПД

Видно что устройства, полученные со слоем оксида никеля, напечатанного при 105 °C, продемонстрировали наивысший ток короткого замыкания (выше 20 мА/см²) и КПД, достигающий 16.52%. В то же время остальные параметры, такие как U_{xx} и ФЗ у устройств, изготовленных при 85, 100, и 105 °C отличались слабо. Было выявлено сильное снижение выходных параметров на устройстве при 110 °C, именно, средние значения $J_{кз}$ и ФЗ были получены только 14,4 мА/см² и 0,6 соответственно. Это приводит к низким значениям КПД устройств, как показано на рисунке 33.

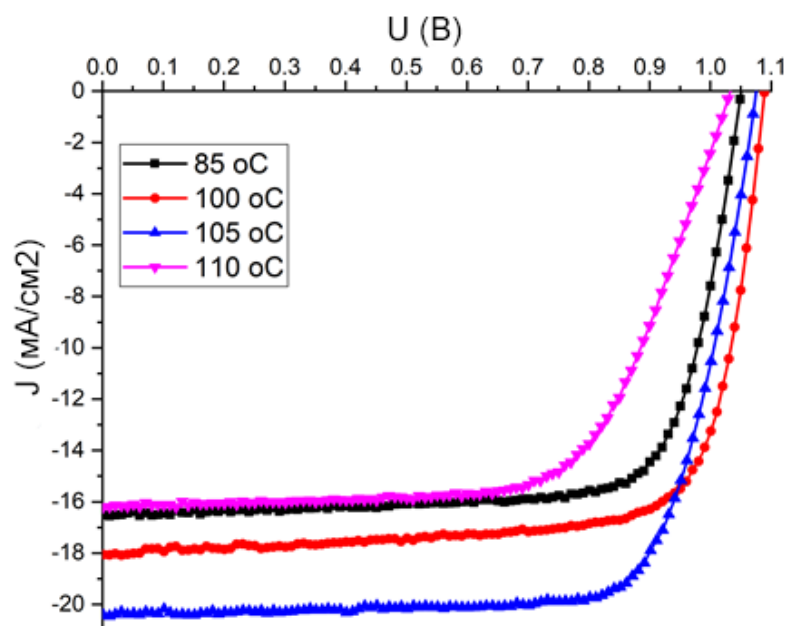


Рисунок 34 – Кривые лучших ВАХ устройств со слот-матричными печатными слоями NiO_x

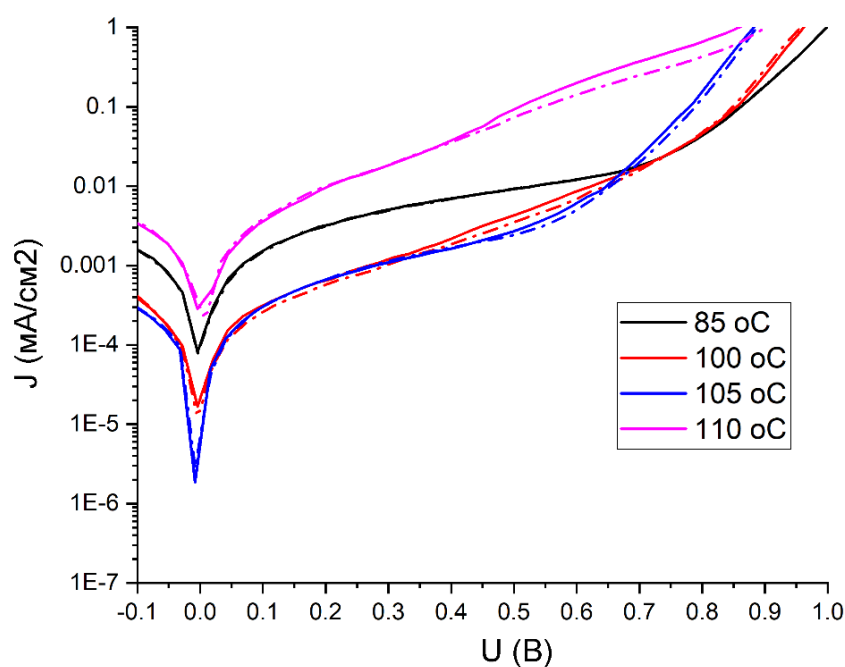


Рисунок 35 – Темновые ВАХ устройств со слот-матричными печатными слоями NiO_x

Темновые вольт-амперные характеристики полученных образцов представлены на рисунке 35. В соответствии с результатами измерения ВАХ видно, что темновые кривые показали что, в устройстве со слоем NiO_x , напечатанных при 105 °C, продемонстрировано самое высокое шунтирующее сопротивление, соответствующее низкому шунтирующему току (порядка 10^{-6}). В то же время у остальных образцов ток утечки выше, скорее всего, из-за большей вероятности рекомбинации зарядов на границах раздела NiO_x /перовскита и в контакте, вызванной не

достаточно толстой толщиной слоя оксида никеля. В дальнейших подразделах, такая напечатанная пленка NiO_x (105 °C) использована для всех ПСЭ.

3.1.2 Разработка слот-матричной печати электронно-транспортного слоя на основе РСВМ и дырочно-транспортного слоя ВСР

РСВМ был напечатан на слот-матричном принтере с помощью вакуумного испарения следующим образом: после покрытия мокрого слоя с РСВМ, растворимым в смеси хлорбензол:дихлорбензола, образцы немедленно перемещались в высоком вакууме как показано в первой главе. При давлении камеры сильно ниже давления насыщенного пара смеси растворителей, растворители испаряются из напечатанного слоя. В результате остается сплошная тонкая пленка РСВМ на поверхности перовскитного слоя. Затем на полученные образцы были нанесены последующего слоя на основе ВСР (Bathocuproine). Процесс совершается без дальнейшего отжига на воздухе, избегая разложения фуллерена, который чувствителен к влаге и кислороду.

Приготовление раствора РСВМ включает в себя растворение порошка в смеси хлорбензол:дихлорбензол (объемное отношение 4:1). Раствор хранится на плитке при температуре 50 °C с магнитной мешалкой в течении 3 часов до нанесения для полного растворения компонентов. Процесс печати электронно-транспортных слоев на слот-матричном принтере методом вакуумного испарения написан выше.

Для характеристики полученных пленок были проведены измерения толщины, измерения шероховатости поверхности на сканирующем атомно-силовом микроскопе и изготовления ПСЭ со слот-матричными слоями РСВМ, напечатанными из растворов с разными концентрациями (5, 10 и 15 мг/мл). Остальные слои этих устройств были нанесены методом центрифугирования со следующими маршрутами, описанными в таблице 7:

Таблица 7 – Материалы и маршруты нанесения перовскитных устройств на основе слот-матричного РСВМ

Материал	Скорость вращения	Отжиг	Примечание
NiCl_2 35,5 мг/мл в метоксиэтанол	500 об/мин – 1 с 4000 об/мин – 30 с	300 °C – 1 ч	
MAPbI_3 1,42М в ДМФ:ДМСО	500 об/мин – 1 с 4000 об/мин – 30 с	100 °C – 10 мин	Сброс хлорбензола на 6-й секунде с начала вращения
ВСР 0,5 мг/мл	500 об/мин – 1 с 4000 об/мин – 25 с	50 °C – 5 мин	
Медный верхний контакт			100 нм терморезистивное напыление

Как показано на рисунке 28 электронно-транспортный слой РСВМ был печатан между слоями перовскита и ВСП со следующими параметрами печати:

скорость печати – 25 мм/с;

скорость подачи раствора – 10 мкл/с;

выдержка в вакууме – 30 с.

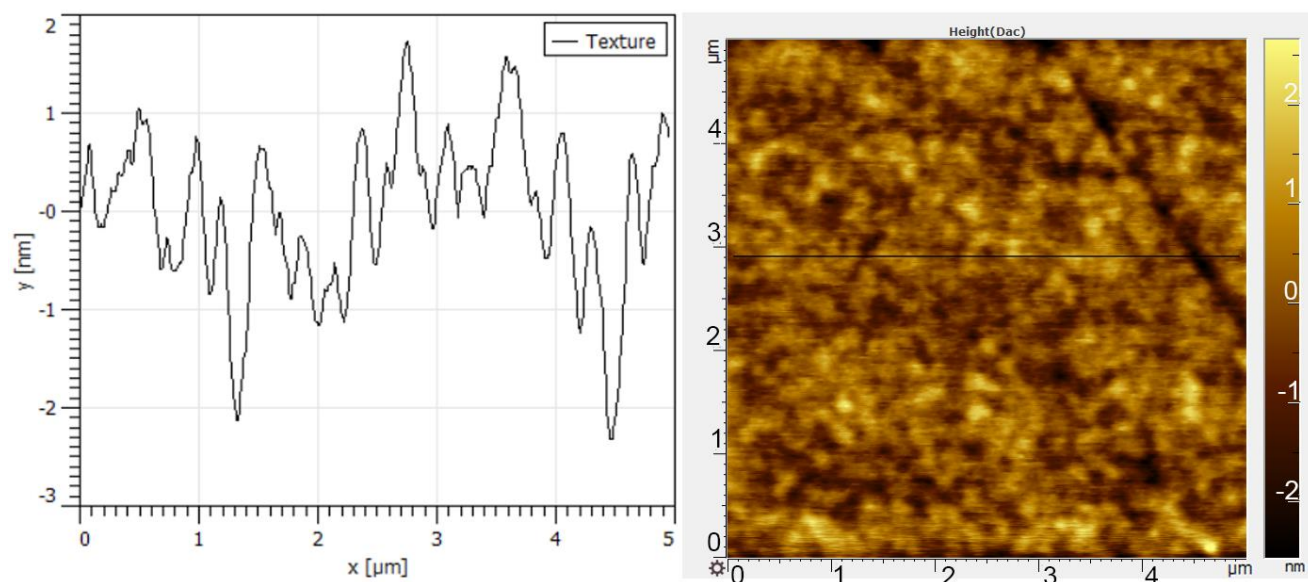


Рисунок 36 - Вид сверху и измерение шероховатости пленки слот-матричного печатного РСВМ (10 мг/мл) на атомно-силовом микроскопе

Результат измерения толщины напечатанных пленок РСВМ представлен в таблице 8 и на рисунке 37 в соответствии с выходными параметрами устройств на их основе. С пленкой толщиной ~ 41 нм, полученной из раствора с концентрацией 10 мг/мл, ПСЭ показывает самые высокие значения КПД, достигая 16 %. Это согласуется с результатом работы [67], такая толщина слоя РСВМ оптимальная из-за его ограниченной проводимости. Слот-матричная печатная пленка РСВМ из раствора с концентрацией 10 мг/мл также продемонстрировала низкую шероховатость с погрешностью (± 3 нм), как показано на рисунке 36, это соответствует только 8 % толщины полученной пленки.

Таблица 8 – Измерение толщины слот-матричных печатных слоев РСВМ

Концентрация, мг/мл	Толщина, нм
5	26.5 ± 5.0
10	40.5 ± 3.0
15	65.5 ± 4.5

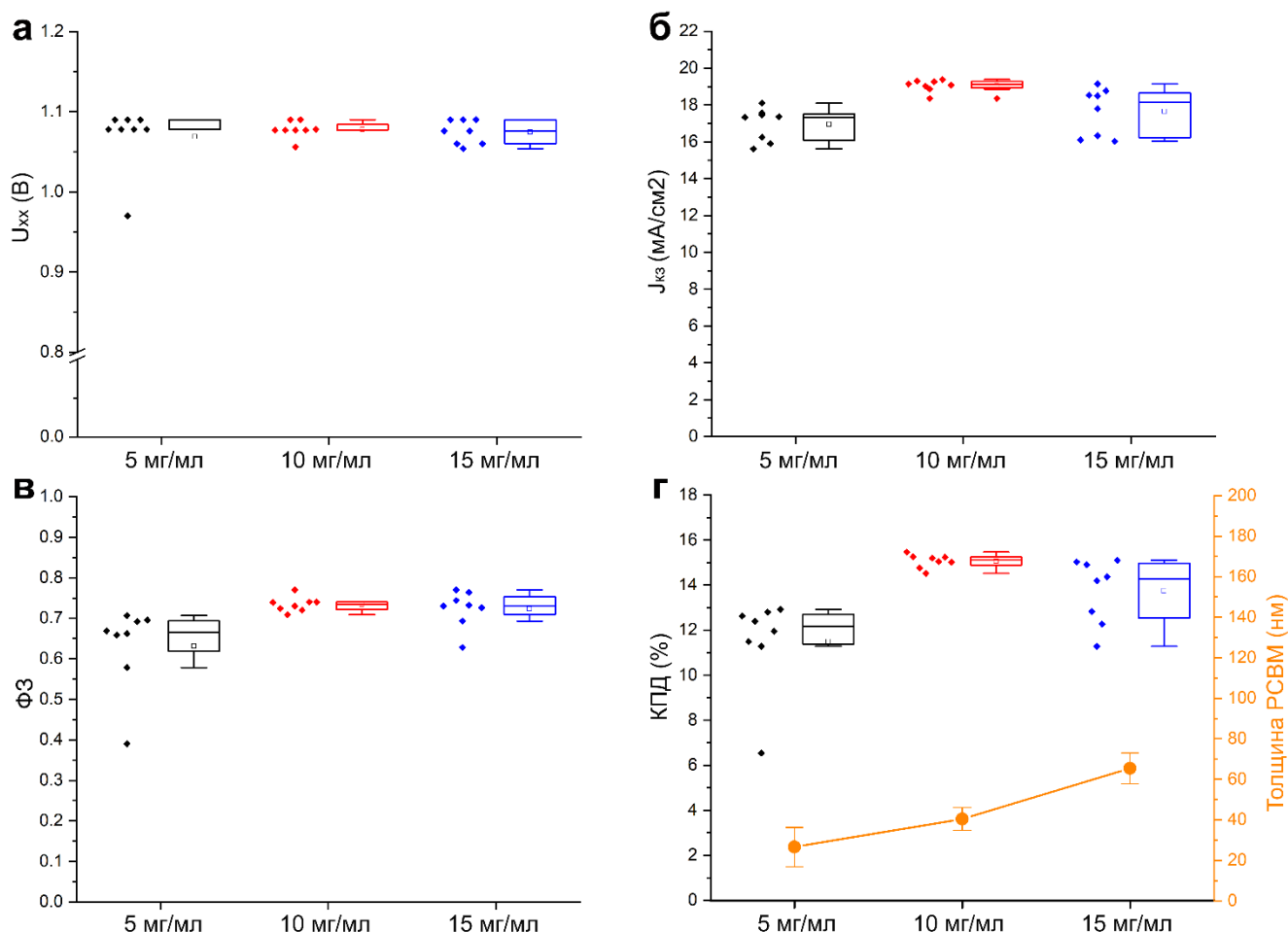


Рисунок 37 – Статистика выходных параметров ПСЭ, изготовленных со слоями РСВМ, напечатанных из растворов с разными концентрациями: а) напряжение холостого хода; б) плотность тока короткого замыкания; в) фактор заполнения; г) КПД

Лучшие кривые и темновые ВАХ устройств представлены на рисунках 38-39. В результате измерения темновых характеристик в устройстве со слоем РСВМ, напечатанном из раствора с концентрацией 5 мг/мл, за счет высокого тока утечки зарегистрировались значения тока короткого замыкания и фактора заполнения ниже, чем в остальных устройствах. Это приводит к низким значениям КПД, в то время U_{xx} не сильно отличаются во всех устройствах. Кроме этого, в устройствах со слоем РСВМ с концентрацией 15 мг/мл наблюдался разброс значений тока короткого замыкания, при этом значения были ниже, чем в устройствах со слоем РСВМ с концентрацией 10 мг/мл, что связано с повышенным сопротивлением из-за большей толщины слоя (толщина ~ 65 нм).

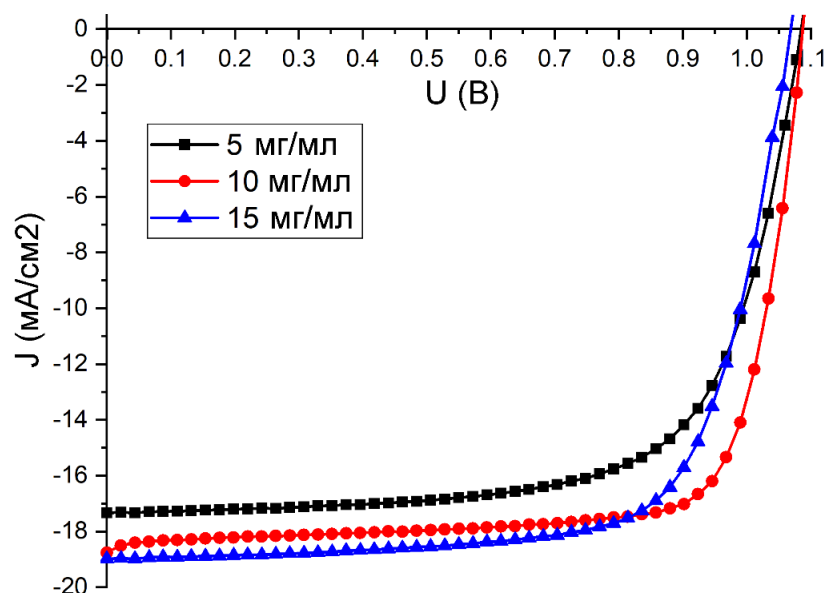


Рисунок 38 – Лучшие кривые ВАХ устройств, изготовленных со слоями PCBM, напечатанных из растворов с разными концентрациями

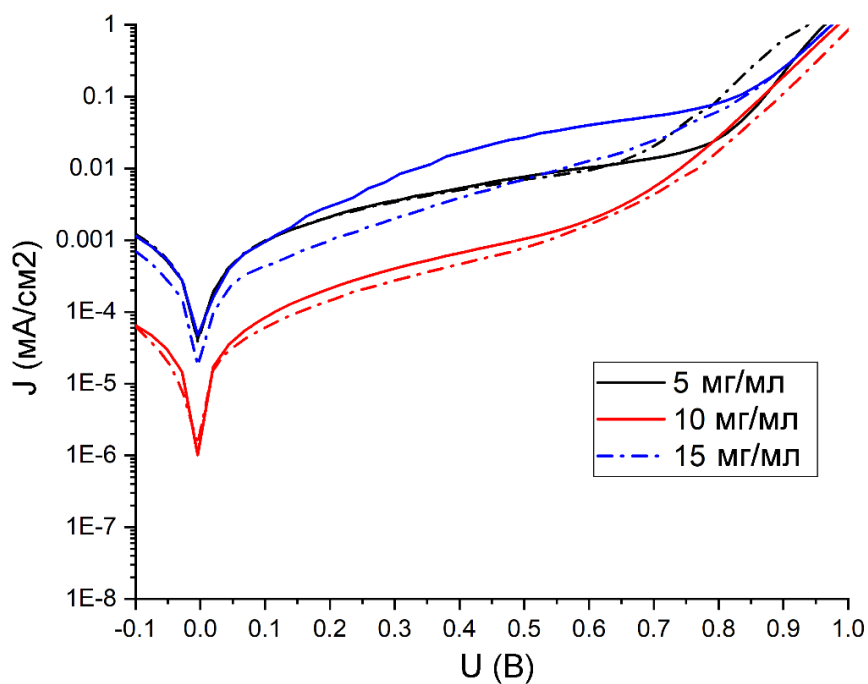


Рисунок 39 – Темновые ВАХ устройств, изготовленных со слоями PCBM, напечатанных из растворов с разными концентрациями

Аналогично, дырочно-блокирующий слой ВСР также был напечатан на слот-матричном принтере с вакуумной обработкой со следующими параметрами:

скорость печати – 20 мм/с;

скорость подачи чернила – 10 мкл/с;

выдержка в вакууме – 5 с.

Раствор ВСР был получен путем добавления порошков ВСР (Bathocuproine) в изопропильный спирт с разными концентрациями: 0,25, 0,5 и 0,75 мг/мл. Раствор перемешивался магнитом при 50 °С не менее 8 часов перед использованием для полного растворения порошка. Для характеристики полученных пленок были проведены измерения толщины и шероховатости поверхности на сканирующем атомно-силовом микроскопе и изготовление ПСЭ со слот-матричными печатными слоями ВСР. Результаты измерения толщины полученных пленок представлены в таблице 9. Остальные слои этих устройств были нанесены методом центрифугирования с маршрутами, представленными в таблице 10.

Таблица 9 – Измерение толщины полученных пленок ВСР

Материал	Концентрация, мг/мл	Толщина, нм
ВСР	0.25	5.8 ± 1.4
	0.5	10.9 ± 2.3
	0.75	13.3 ± 3.3

Таблица 10 – Материалы и маршруты нанесения устройств на основе слот-матричного ВСР

Материал	Скорость вращения	Отжиг	Примечание
NiCl ₂ 35,5 мг/мл в метоксиэтанол	500 об/мин – 1 с 4000 об/мин – 30 с	300 °С – 1 ч	
МАРbI ₃ 1,42М в ДМФ:ДМСО	500 об/мин – 1 с 4000 об/мин – 30 с	100 °С – 10 мин	Сброс хлорбензола на 6-й секунде с начала вращения
РСВМ 35 мг/мл	500 об/мин – 1 с 1500 об/мин – 25 с	50 °С – 5 мин	
Медный верхний контакт			100 нм терморезистивное напыление

Результаты измерений выходных параметров изготовленных ПСЭ со слот-матричными печатными слоями ВСР представлены на рисунке 40. Из рисунка видно, что концентрация раствора ВСР - 0,5 мг/мл является оптимальной для ПСЭ такой конфигурации. КПД устройств на его основе достигли >17 % с высоким током короткого замыкания (среднее значение ~ 22 мА/см²). В то же время измеряемые значения $U_{\text{хх}}$ и ФЗ не сильно отличаются для трех типов образцов. Толстый дырочно-блокирующий слой может приводить к снижению количества электронов, проходящих через него к верхнему контакту. В настоящей работе, толщина слоя ВСР, напечатанного с концентрацией 0,75 мг/мл, составляет >13 нм. Этим можно объяснить снижение тока короткого замыкания, устройств по сравнению с концентрацией 0,5 мг/мл. Помимо этого, выходные параметры устройств на основе слоя ВСР, напечатанного с концентрацией 0,25 мг/мл, близки к параметрам устройств со слоем ВСР с концентрацией 0,5 мг/мл. Это означает, что

толщина этого слоя (5.8 ± 1.4 нм) не достаточно высокая для эффективного блокирования движения дырок с перовскита к катоду, из-за низкой вероятности рекомбинации зарядов. Лучшие кривые ВАХ устройств представлены на рисунке 41. В дальнейших подразделах для изучения свойств напечатанных устройств используется печатный слой ВСП с концентрацией раствора 0,5 мг/мл.

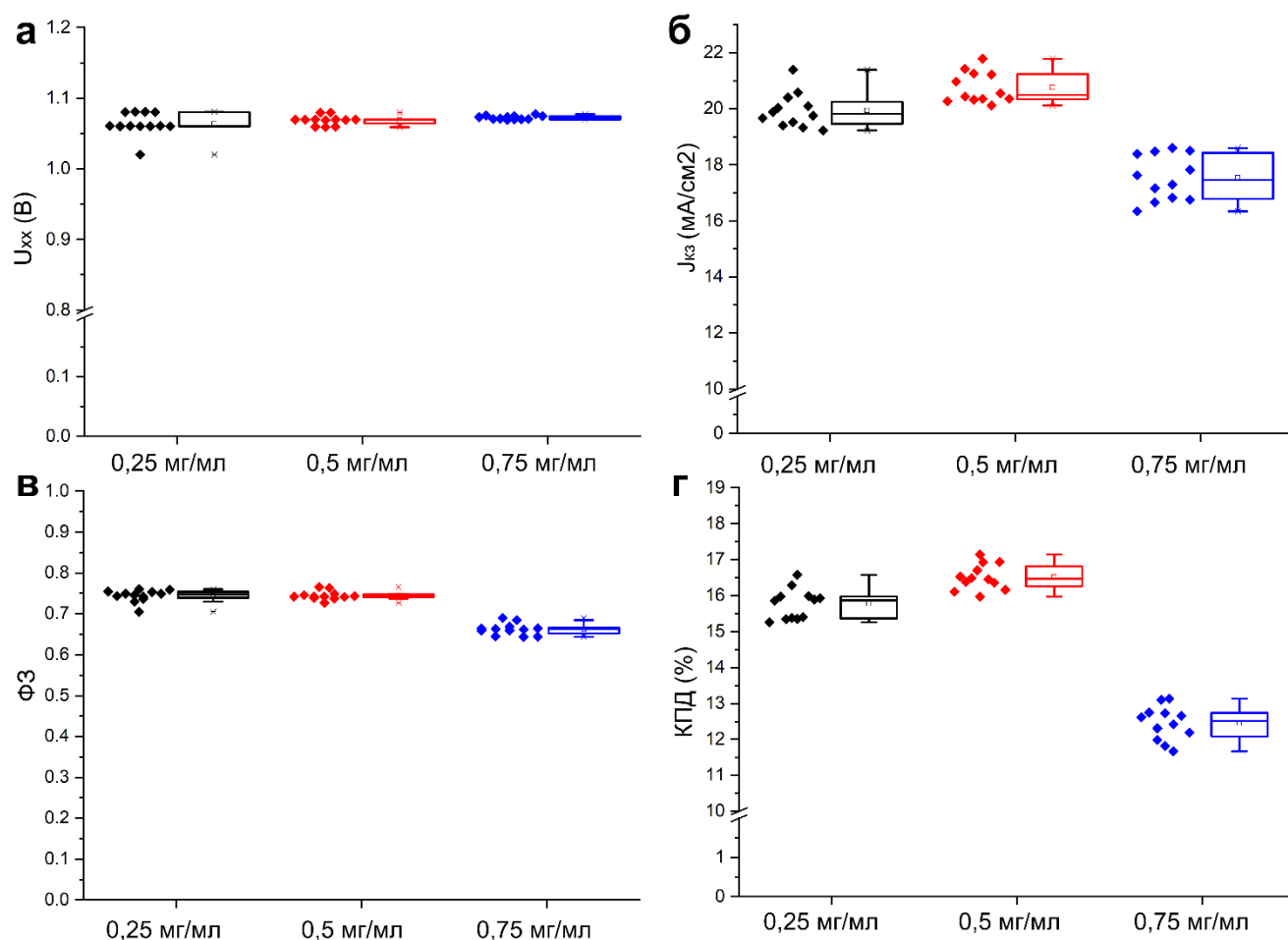


Рисунок 40 – Статистика выходных параметров ПСЭ, изготовленных со слоями ВСП, напечатанных из растворов с разными концентрациями: а) напряжение холостого хода; б) плотность тока короткого замыкания; в) фактор заполнения; г) КПД

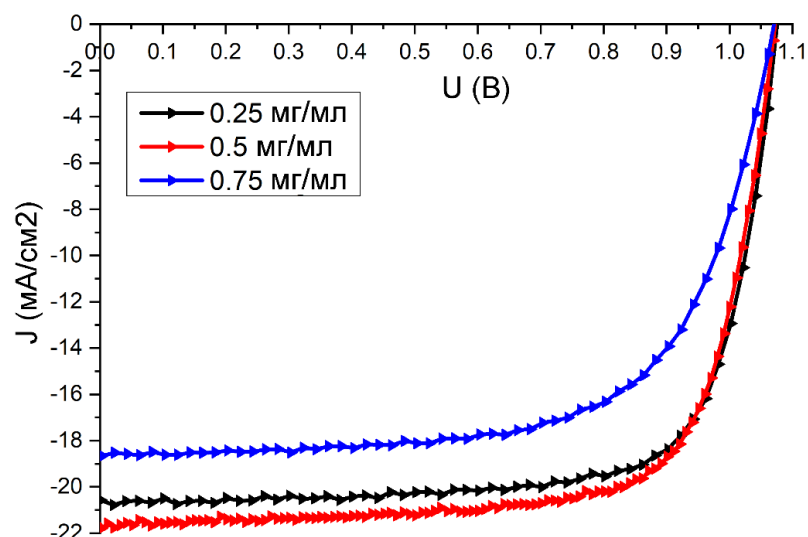


Рисунок 41 – Лучшие кривые ВАХ устройств спин-NiO_x/спин-МАРІ/спин-РСВМ/печатный ВСП

3.1.3 Оптимизация состава смеси растворителей в растворе прекурсора перовскита МАРbI₃ для слот-матричной печати с вакуумным испарением

Растворители, используемые для метода вакуумного испарения в процессе нанесения перовскитного слоя, должны обладать достаточно низкими значениями давления насыщенного пара и донорным числом для того, чтобы сформировать жидкий слой и не образовывать промежуточное соединение с катионами Pb²⁺. Донорное число характеризует способность молекул льюисовского основного растворителя к образованию водородных связей с льюисовскими кислотными центрами Pb²⁺ прекурсора. Физические свойства растворителей показаны в таблице 11.

Таблица 11 – Физические свойства регулярных растворителей для перовскитного раствора (все значения были зарегистрированы при температуре равной 20 °C)

Растворитель	точка кипения (°C)	Давление насыщенного пара (Па)	Плотность (г.мл ⁻¹)
Диметил формамид (ДМФ)	152	359	0,948
Диметил сульфоксид (ДМСО)	189	55,55	1,1004
γ-бутиролактон (ГБЛ)	204	199,98	1,1286
N-метил 2-пирролидон (НМП)	202	32	1,028
N,N'-диметил пропилен урина (ДМПУ)	240-250	5,19	1,064
Пропилен карбонат (ПК)	242	3	1,205
Этилен карбонат (ЭК)	243	5,2	1,321

В работе [135] описано, что чем больше донорное число, тем сильнее растворитель образует промежуточное соединение с катионом Pb^{2+} , и поэтому сильнее замедляет процесс кристаллизации перовскита. Растворители имеют низкие донорные числа и очень слабо координируются с Pb^{2+} и, таким образом, благоприятствуют образованию PbI_2 и последующему росту монокристаллов. Растворители с относительно средними донорными числами подходят для формирования тонких пленок, а с высокими донорными числами как ДМСО и ДМПУ используются в качестве дополнительного растворителя в процессе кристаллизации пленки. Донорные числа нескольких регулярных растворителей приведены на рисунке 42.

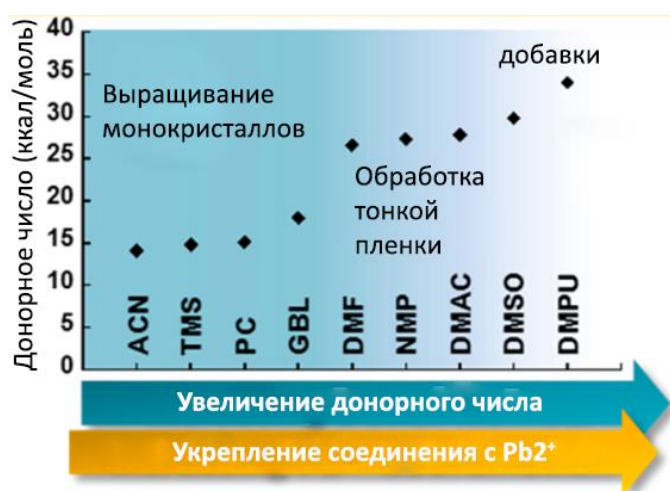


Рисунок 42 – Донорные числа регулярных растворителей использованных для перовскитного раствора [135]

Некоторые растворители с низким давлением насыщенного пара, такие как ДМПУ, ЭК, ПК (см. таблицу 11) также не подходят для этого метода. В данной работе, при отсутствии ГБЛ использовались перовскиты с составом $CH_3NH_3PbI_3$ (МАРІ); растворители: диметилформамид (ДМФ), N-метил-2-пирролидон (НМП) и диметилсульфоксид (ДМСО). С высоким давлением насыщенного пара – 359 Па, ДМФ быстро испаряется из раствора прекурсора при комнатных условиях, поэтому была использована смесь ДМФ и НМП, которая имеет низкое давление насыщенного пара – 32 Па для замедления процесса испарения растворителя и получения жидкой пленки после печати. Давление насыщенного пара смеси растворителей можно оценить по следующей формуле [136]:

$$P = P_A \cdot n_A + P_B \cdot n_B, \quad (11)$$

где P – давление насыщенного пара смеси;

P_A, P_B – собственное давление насыщенного пара растворителей А и В;

n_A, n_B – молярная фракция растворителей А и В.

Результаты нанесения перовскита из растворов с разными составами смеси растворителей приведены на рисунке 43.

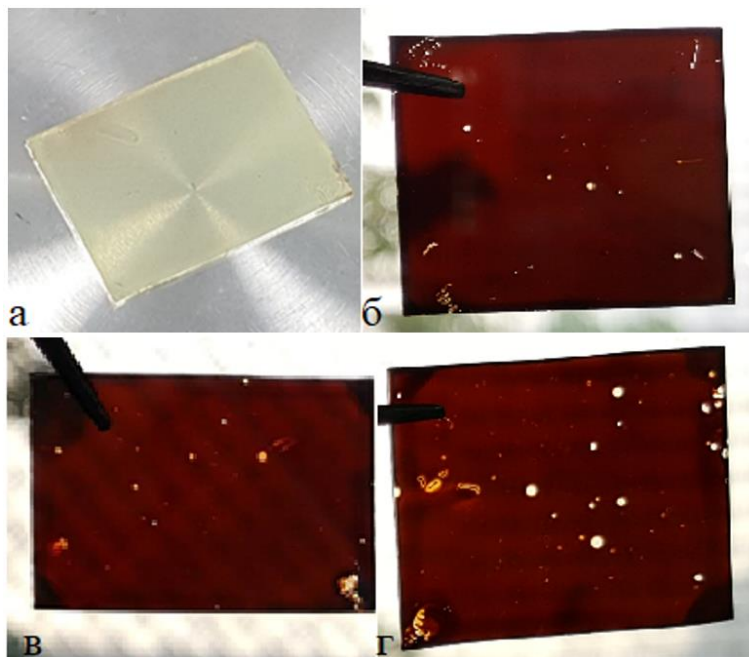


Рисунок 43 – Фотографии пленок, полученных из растворов с разными составами смеси растворителей: а) ДМФ:ДМСО (4:1); б) ДМФ:НМП (4:1); в) ДМФ:НМП (1:1); г) НМП

В первой вариации ДМСО использовался в качестве добавки: на рисунке 43а показан образец после 10 минут в вакуумной камере. Было выявлено, что большое количество ДМСО замедляло кристаллизацию, и поэтому цвет пленки не изменялся даже после 10 минут в вакууме. На рисунках 43б, в, г – перовскитные пленки получены из раствора с отношением ДМФ:НМП 4:1, 1:1 и 100 % НМП, соответственно. НМП замедляет процесс испарения смеси растворителей, однако не образует сильной координации с PbI_2 , таким образом, растворители испаряются при низком давлении, позволяя перовскиту кристаллизоваться на подложке. В вакууме, цвет напечатанной пленки изменяется с желтого (цвет раствора прекурсора) до темно-коричневого, как показано на рисунке 44. Увеличение количества НМП в смеси приводит к низкой морфологии пленки перовскита. Самый лучший образец получен из раствора ДМФ:НМП (объемное соотношение 4:1). В этом случае давление насыщенного пара смеси приблизительно 293 Па (по формуле 11). Изменение цвета перовскитной пленки в вакууме со временем показано на рисунке 44.

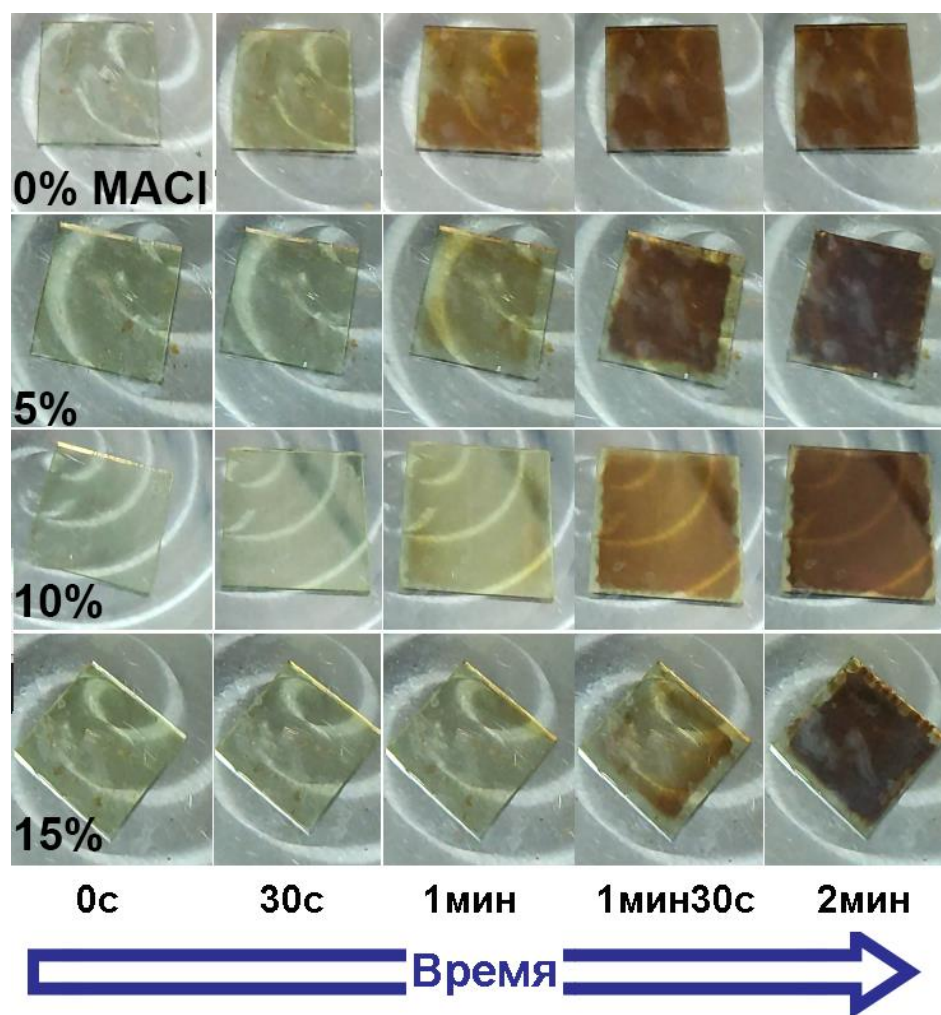


Рисунок 44 – Изменение цвета напечатанной пленки в вакууме

Пленки перовскита, полученные на разных подложках, представлены на рисунке 45.

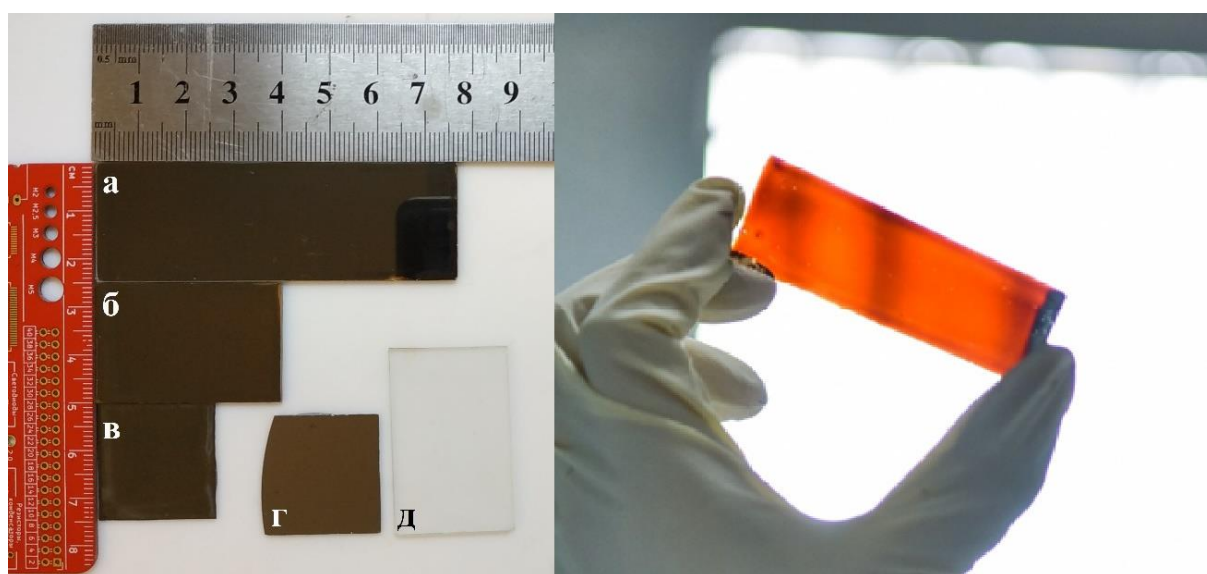


Рисунок 45 – Изображения полученных пленок перовскита на а-б) стекле и в) кремниевой пластине; г) чистая кремниевая пластина; д) чистое стекло

Раствор перовскита был получен путем растворения солей $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ и PbI_2 в смеси растворителей ДМФ (диметилформамид) и НМП (N-метилпирролидон) с объемным отношением 4:1 с разными концентрациями 0,4 – 0,75 М. До нанесения раствор хранился в виале на плитке при температуре 60 °С в течении 12 часов для полного растворения содержания. Подготовка подложек с ИТО включала очищение растворителями ацетоном и изопропанолом в ультразвуковой ванне с последующей активацией поверхности подложки под УФ лампой в течении 30 минут. Процесс печати перовскитных слоев на слот-матричном принтере методом вакуумного испарения описан выше со следующими параметрами печати:

скорость печати – 28 мм/с;

скорость подачи – 10 мкл/с.

Изображения напечатанных пленок после 10 минут отжига при 100 °С приведены на рисунке 46. На лабораторном слот-матричном принтере возможно изготовить широкоформатные устройства с размером 25×75 мм и даже шире на стеклянной подложке или кремниевой пластине. Результат измерения толщины полученных перовскитных пленок на профилометре представлен в таблице 12.

Таблица 12 – Толщина перовскитных пленок полученных методом вакуумного испарения на слот-матричном принтере.

Концентрация	0,4М	0,45М	0,5М	0,6М	0,7М	0,75М
Толщина (нм)	370 ± 15	415 ± 15	460 ± 30	~ 480-600	~ 550-600	> 800

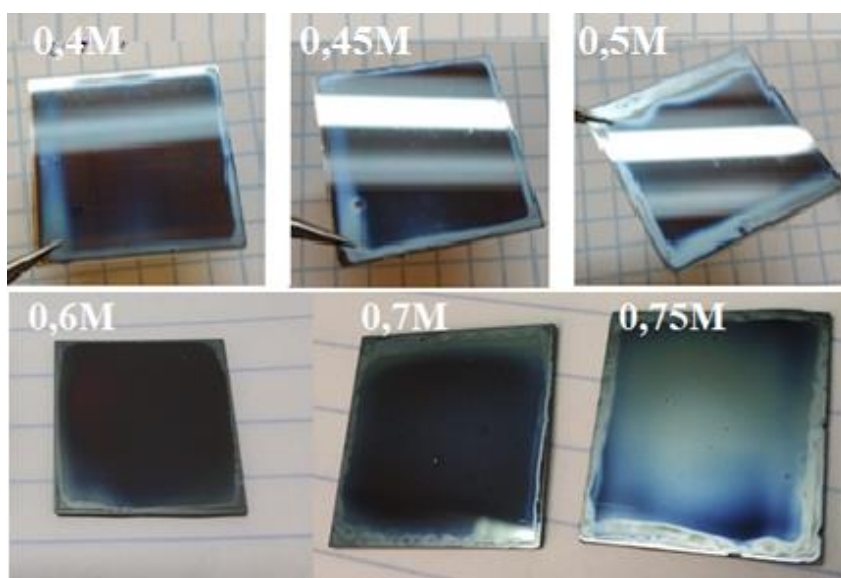


Рисунок 46 – Изображение пленок перовскита полученных из раствора с концентрациями 0,4М – 0,75М

В результате измерения толщины полученных пленок видно, что чем тоньше печатный слой, тем легче контролировать равномерность/шероховатость пленки. С концентрациями 0,45 – 0,5М раствора перовскита получилось добиться приблизительно оптимальной толщины перовскитного слоя, полученного методом центрифугирования. Для характеристики качества напечатанных пленок были проведены исследования: спектра поглощения, спектра фотолюминесценции, рентгеноструктурный анализ и сканирующая электронная микроскопия. Результат измерения спектра поглощения пленок перовскита, изготовленных на слот-матричном принтере в сравнении с эталонной пленкой, изготовленной методом анти-растворителя (референс) приведен на рисунке 47. Референс представляет собой перовскитную пленку, полученную из раствора MAPbI_3 в смеси ДМФ:ДМСО (объемное отношение 9:1) методом центрифугирования с применением анти-растворителя с маршрутом 500 об/мин – 1 сек и 4000 об/мин – 30 сек, сбросом хлорбензола на 6-ой секунде с последующим отжигом при 100 °С в течение 10 минут.

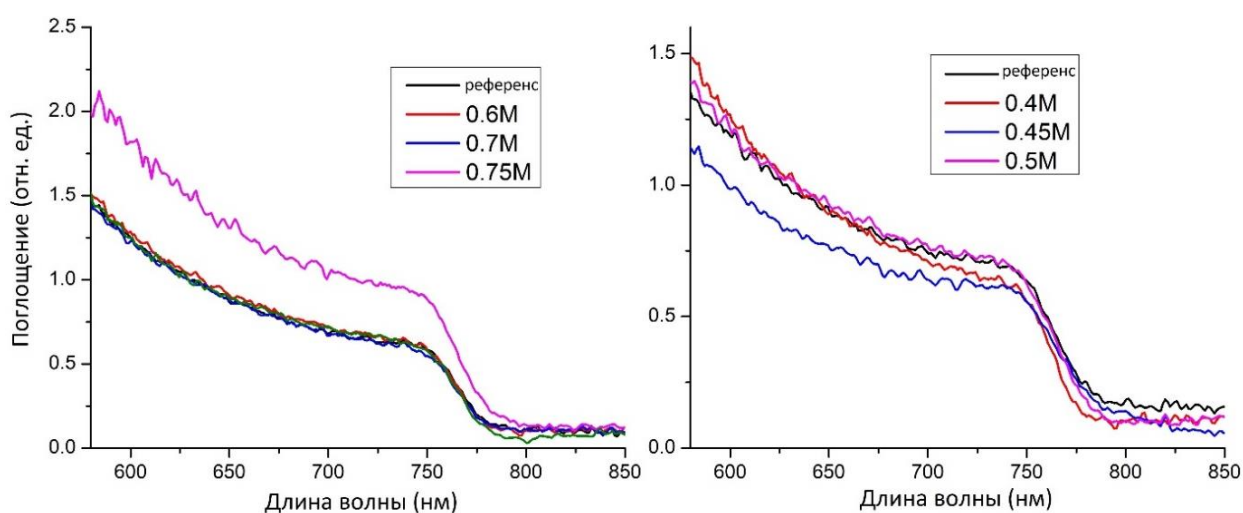


Рисунок 47 – Спектр поглощения напечатанных пленок перовскита

Кривые спектра поглощения для образцов с концентрациями растворов 0,4 – 0,7 М идентичны и имеют сопоставимую интенсивность по сравнению с эталонным образцом, как и их толщины, только один образец с концентрацией 0,75 М имел увеличенную интенсивность поглощения и большую толщину. Из данных спектра поглощения можно построить таус-графики связи между энергией $h\nu$ и $(\alpha h\nu)^2$, по которым были определены значения ширины запрещенной зоны полученных пленок, равные 1,59 эВ (рисунок 48). Экспериментально полученное значение согласуется с литературными данными [137–139]. Концентрация раствора-прекурсора 0,5М была выбрана в настоящей работе для устройств, поскольку полученная при такой концентрации толщина пленки перовскита (460 нм), исходя из работ [60,140] является оптимальной.

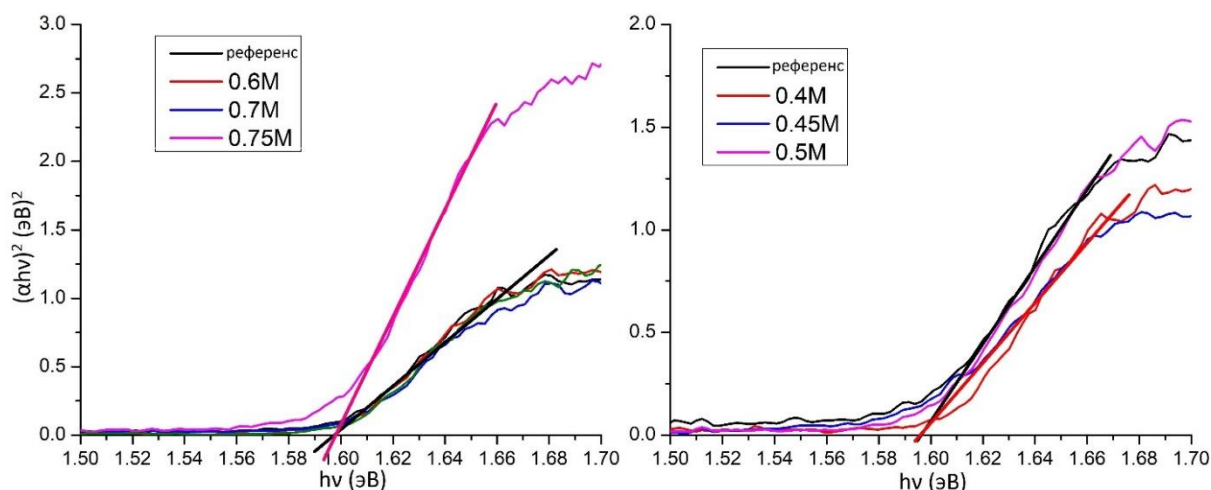


Рисунок 48 – График зависимости энергии напечатанных пленок и референса “tauc-plot”

Для решения проблемы морфологии полученных пленок небольшое количество хлорида метиламмония ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ – MACl) было введено в раствор перовскита (молярное отношение MACl к PbI_2 5%, 10% и 15%). Компонент MACl в составе перовскита замедляет процесс кристаллизации пленки и обеспечивает эффективный подход к контролю морфологии [58]. Влияние добавки MACl на кинетику испарения растворителей, а так же на процесс кристаллизации перовскита было показано на рисунках 44 и 49.

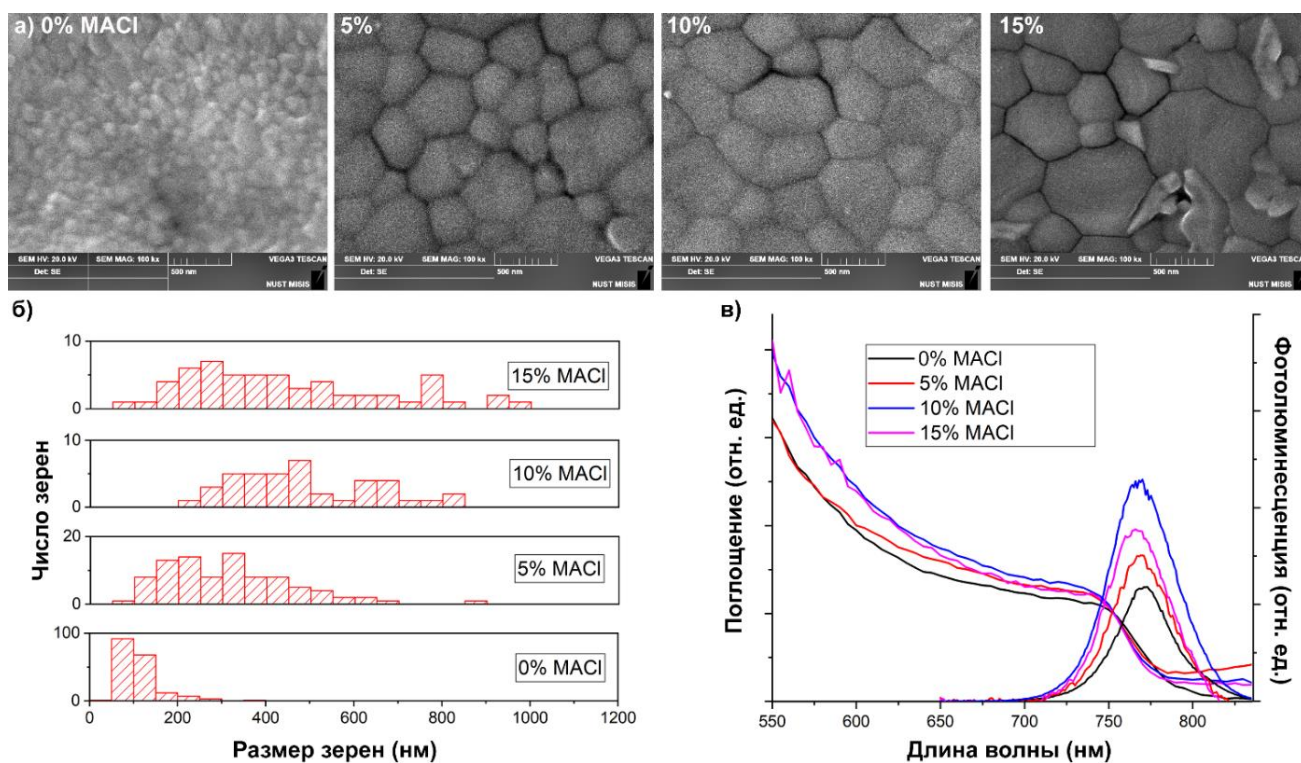


Рисунок 49 – а) Изображение поверхности полученных образцов на СЭМ; б) статистика размеров зерен; в) спектры поглощения и фотолюминесценции полученных пленок

Видно что, при увеличении количества добавки процесс испарения растворителей из мокрой пленки замедляется. Изображения СЭМ поверхности полученных образцов показали улучшение размера зерен кристалла MAPbI₃ добавкой MACl с наибольшим значением, превышающим 1000 нм (рисунок 50). В то время на поверхности пленки MAPbI₃ без MACl наблюдаются маленькие зерна (размер < 100 нм) с высокой шероховатостью. Несмотря на то, что наибольшие зерна кристалла сформировались в пленке с 15 % MACl, на границах раздела между доменами образовались зерна размером поменьше (< 200 нм) и поэтому среднее значение размера зерна было меньше, чем у образца с 10 %, как показано в гистограмме на рисунках 49б и 50. Это приводит к неравномерности, неоднородности и наличию дефектов, которые ухудшают фототок устройства. Таким образом, введение в раствор перовскита процентного содержания MACl с 0 % до 10 % приводит к формированию пленки со средним значением размера зерен, увеличенного с 112,7 до 487,07 нм (рисунок 50). В соответствие с этими измерениями, графики фотолюминесценции (рисунок 49в) показали улучшение излучения спектров с добавкой MACl по сравнению с чистым перовскитом MAPbI₃. Пленка перовскита с 10 % MACl показала самый высокий пик. На графиках поглощения и фотолюминесценции также наблюдается сдвиг ширины запрещенной зоны в сторону синего излучения.

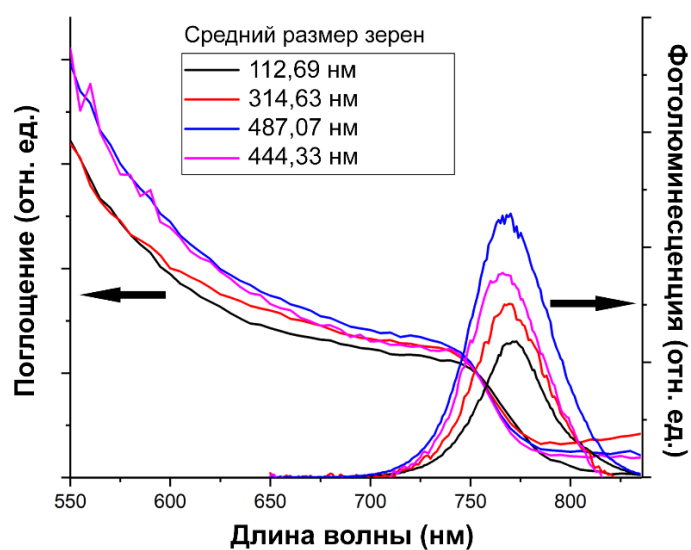


Рисунок 50 – Средний размер зерен перовскита в зависимости от количества добавки в растворе

Результат рентгенноструктурного анализа (XRD), приведенный на рисунке 51 подтверждает, что напечатанные слои перовскита были корректно сформированы по сравнению с перовскитом MAPbI₃ в работе [141]. Кроме этого, спектр перовскита, полученного с 10 % добавкой MACl показал лучшую кристаллизацию, чем у остальных непечатанных пленок. В перовските с 15 % добавкой MACl наблюдался пик примеси в положении ~ 12,5 градусов, скорее всего, он связан с не прореагированными PbI₂, как показано в работе [141]. Это может приводить к снижению

выходных параметров устройств на его основе, поскольку неоднородные слои перовскита и дефекты влияют на процесс транспорта зарядов.

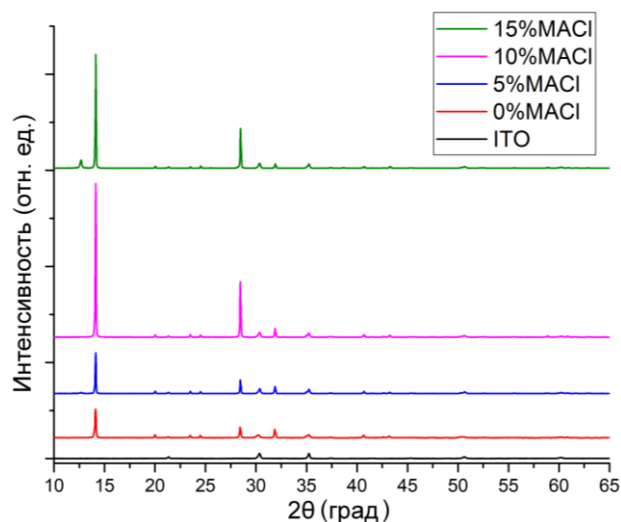


Рисунок 51 – Результат рентгеноструктурного анализа полученных пленок MAPbI_3

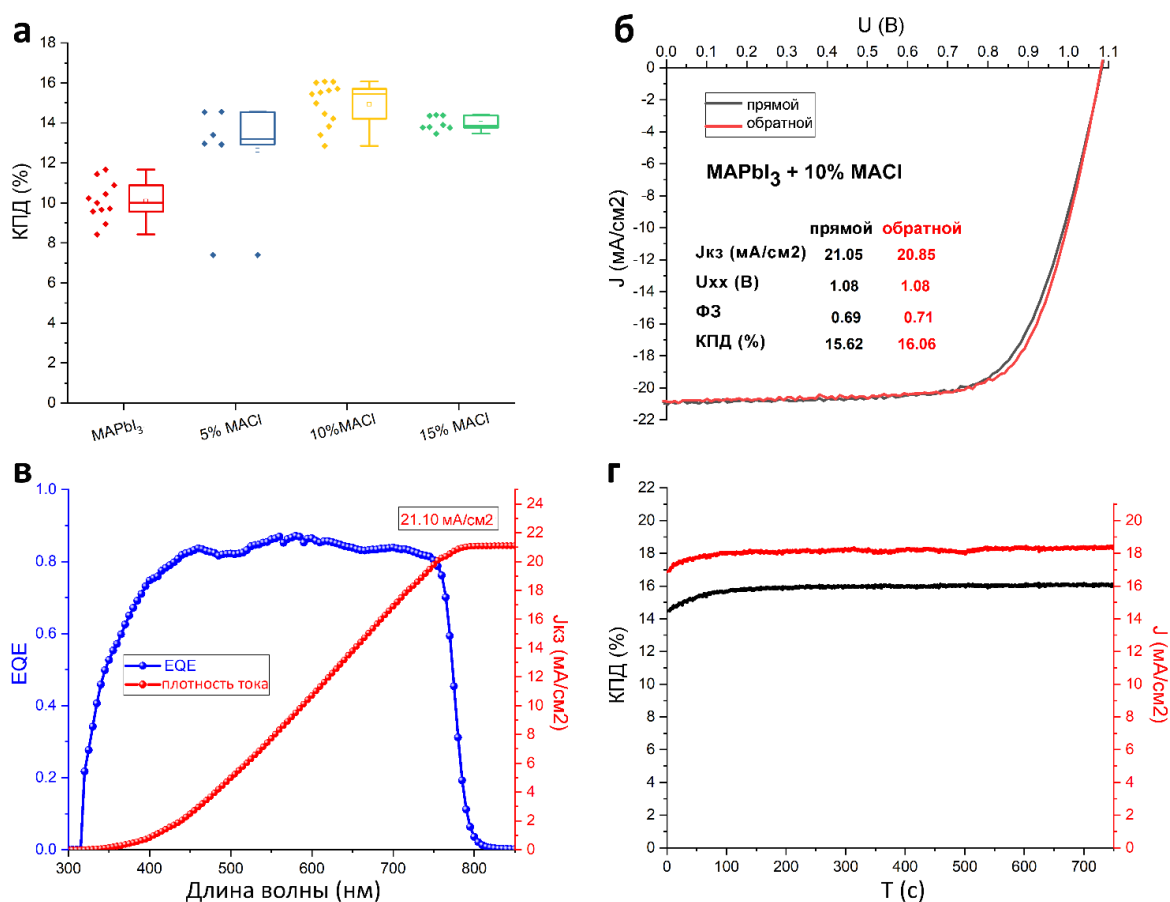


Рисунок 52 – а) Статистика КПД слот-матричных печатных ПСЭ на основе MAPbI_3 с добавкой MACl ; б) ВАХ самого лучшего элемента с 10 % MACl ; в) спектр внешней квантовой эффективности (EQE) устройства с 10 % MACl ; г) измерение стабилизации слот-матричных печатных ПСЭ на основе MAPbI_3 с 10 % MACl

Для сравнения и оценки выходных характеристик солнечных элементов, изготовленных со слот-матричными слоями перовскита, напечатанными из растворов с разным количеством добавки MACl (0, 5, 10 и 15 %), была изготовлена серия полностью печатных образцов. Остальные слои были напечатаны с оптимальными маршрутами, описанными выше. Солнечный симулятор в стандартных условиях (световой спектр 1,5 AM G с калиброванной интенсивностью 100 мВт/см²) был использован для измерения ВАХ солнечных элементов. Выходные характеристики, измерение EQE и стабильности полностью печатных солнечных элементов (активная площадь 0,14 см²) представлены на рисунках 52-53.

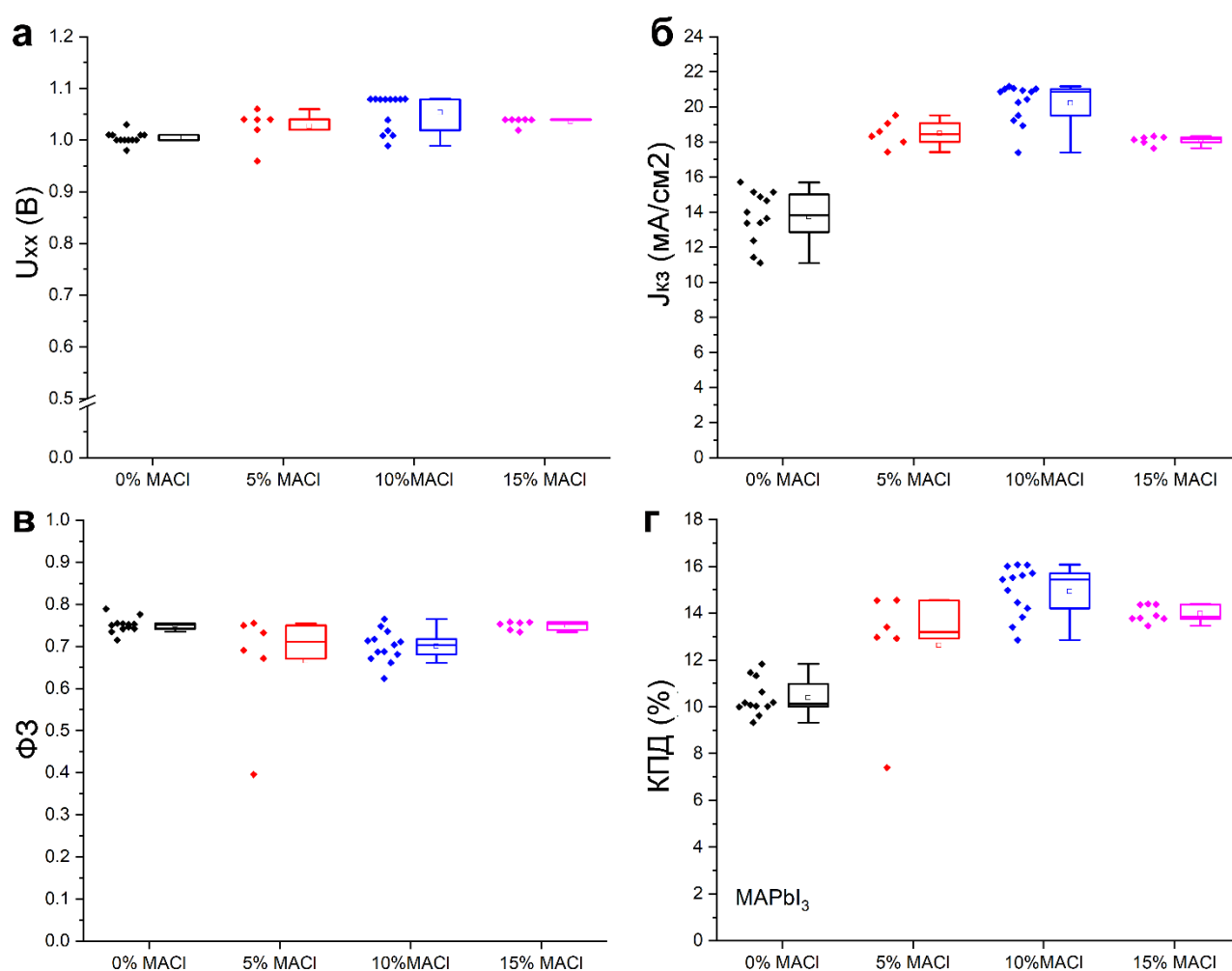


Рисунок 53 – Статистика выходных параметров слот-матричных печатных ПСЭ на основе MAPbI₃ с добавкой MACl: а) напряжение холостого хода; б) плотность тока короткого замыкания; в) фактор заполнения; г) КПД

Статистика выходных параметров перовскитных элементов, изготовленных методом слот-матричной печати, представлена на рисунке 53. Видно, что добавление MACl в растворе-прекурсор улучшает не только напряжение холостого хода (до 1,8 В в устройстве с 10 % MACl),

а еще и ток короткого замыкания печатных устройств, таким образом эффективно поднимает КПД устройства. Подробнее, среднее значение $U_{\text{хх}}$ увеличилось с 1 В до 1,6 В, а $J_{\text{кз}}$ с 14 мА/см^2 до 20,5 мА/см^2 . Устройства, изготовленные с 10 % MACl , продемонстрировали максимальное улучшение выходных параметров с КПД достигшим 16,06 % и $J_{\text{кз}}$ выше 21 мА/см^2 , что согласуется с измерением внешней квантовой эффективности (см. рисунок 52б и в). Кроме этого, вольт-амперные характеристики устройств показывают незначительные изменения при обратном и прямом сканировании, что указывает на эффективное подавление гистерезиса. Снижение выходных параметров остальных типов ПСЭ, скорее всего, связанных с морфологией напечатанных слоев перовскита MAPbI_3 , были описаны выше. Измерение стабилизации устройства на основе перовскита с 10 % MACl показано на рисунке 52г. Установившееся значение КПД в 15.7 % на устройстве было достигнуто путем фиксации выходного напряжения на 0,83 В. ПСЭ работал стабильно при подключении к измерению в течение 700 секунд с установившимся током $> 18 \text{ мА/см}^2$. Спектр внешней квантовой эффективности (EQE) для лучшего устройства показан на рисунке 52в. EQE превышает 74% в диапазоне от 400 до 750 нм с пиковым EQE 87% и соответствует интегральному фототоку равному 21,10 мА/см^2 .

На рисунке 54 представлено измерение темновых характеристик полученных ПСЭ. На графике видно, что устройства, изготовленные на основе CsFAPbI_3 с 10 % MACl , показали высокое шунтирующее сопротивление, которое эффективно устраняет токи утечки. А главная причина снижения КПД остальных устройств связана с не высоким током короткого замыкания, вызванным низкими токами шунтирования (в порядке 10^{-5} до 10^{-4}).

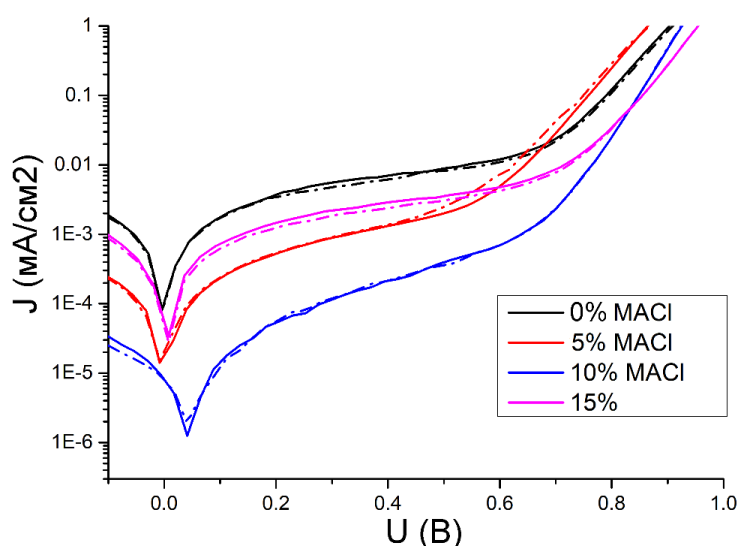


Рисунок 54 – Темновые ВАХ слот-матричных печатных ПСЭ на основе MAPbI_3

В итоге, полностью напечатанные перовскитные солнечные элементы с широкоформатной активной площадью (1 см^2) и модуль с двумя последовательно соединенными

элементами ($2,09 \text{ см}^2$) были изготовлены методом слот-матричной печати. Результаты измерений выходных характеристик полученных солнечных элементов приведены на рисунках 55-56.

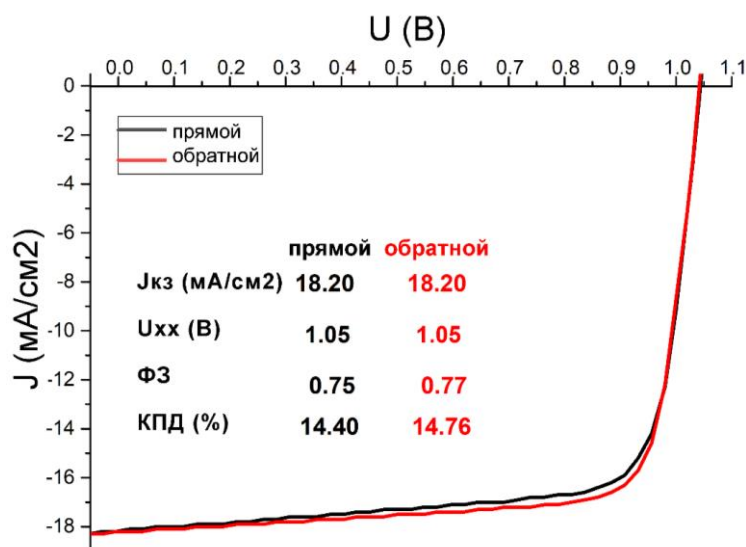


Рисунок 55 – ВАХ и выходные параметры слот-матричного печатного ПСЭ на основе MAPbI_3 с активной площадью 1 см^2

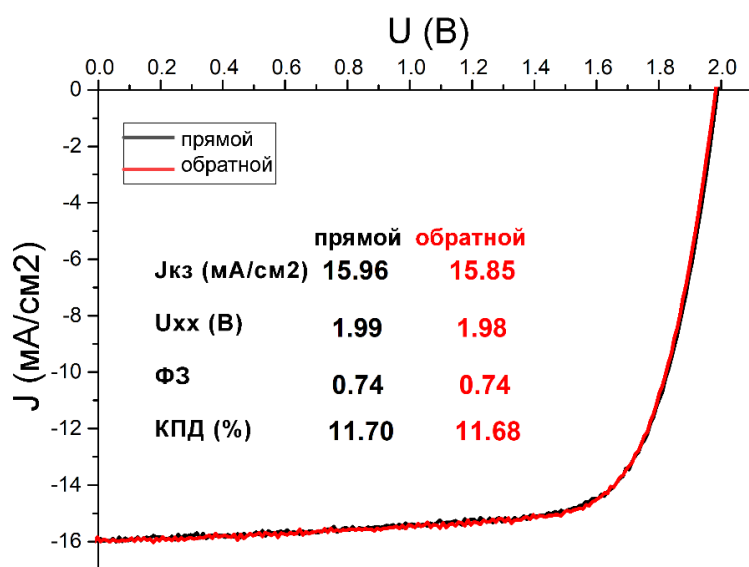


Рисунок 56 – ВАХ и выходные параметры слот-матричного печатного ПСМ на основе MAPbI_3 с 2 последовательно соединенными подэлементами с активной площадью $2,09 \text{ см}^2$

Видно, что образцы с увеличенной активной площадью имеют более низкое значение КПД, так как показатель фактор заполнения был снижен из-за более неоднородной морфологии печатных слоев, чем на маленьких пикселях ($0,14 \text{ см}^2$). Это связано с большей вероятностью возникновения процесса рекомбинации носителей зарядов на границе зерен пленки перовскита и на интерфейсе перовскит/транспортный слой.

3.2 Применение фотопреобразователей однокатионных составов для низкой интенсивности света

В этом подразделе представлено сравнительное исследование планарных p-i-n ПСЭ с неорганическим дырочно-транспортным слоем на основе NiO_x (компактный слой c- NiO , разложенный из прекурсора и пленка наночастиц с низкой температурой $<100^\circ\text{C}$ np- NiO , нанесенная из дисперсии в воде) для использования в условиях низкой интенсивности света при освещении белым светодиодом. Характеризация проводилась в диапазоне интенсивностей света от 100 до 1000 люкс и при стандартных условиях 1,5 АМ G; для обоих типов дырочно-транспортного слоя наблюдалось отсутствие гистерезиса при прямом и обратном сканировании ВАХ, но при значительной разнице в выходных параметрах, связанной с процессами рекомбинации и утечками тока на интерфейсе между перовскитом и слоем оксида никеля. Влияние морфологии и поверхностных свойств дырочно-транспортного слоя NiO_x на основе двух различных конфигураций на эффективность ПСЭ было исследовано с помощью темновых измерений ВАХ и анализа эквивалентных диодных моделей, а также исследований морфологии поверхности.

Устройства были изготовлены со следующей планарной p-i-n конфигурацией: ИТО (анод)/ NiO_x (печатный дырочно-транспортный слой)/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (печатный фотоактивный слой)/PCBM (электронно-транспортный слой)/BCP/Ag (катод). Маршруты получения слоев ПСЭ описаны в предыдущих разделах и в работе [140]. Схемы устройств представлены на рисунке 57а для двух конфигураций дырочно-транспортного слоя, используемых в данной работе: c- NiO и np- NiO . Оптический спектр светодиодной лампы, используемой в качестве источника света, представлен на рисунке 57б.

Чтобы прояснить роль обеих конфигураций дырочно-транспортного слоя NiO_x на оптических и морфологических свойствах ПСЭ, была проведена серия характеризации. Компактные пленки и пленки наночастиц, нанесенные на подложки, были проанализированы с помощью измерений поглощения и пропускания (рисунки 57в и г соответственно), морфологии поверхности с помощью атомно-силовой микроскопии (AFM) (рисунок 57д) и кристаллической структуры с рентгеноструктурным анализом (XRD) на рисунке 58. Хотя при сравнении c- NiO с np- NiO наблюдается явная морфологическая разница на поверхности дырочно-транспортных слоев (рисунок 57д), спектры поглощения образцов ИТО/ MAPbI_3 , ИТО/np- $\text{NiO}/\text{MAPbI}_3$ и ИТО/c- $\text{NiO}/\text{MAPbI}_3$ (на рисунке 57в) почти полностью перекрывают друг друга с краем поглощения 780 нм для всех трех образцов [140]. Это показало, что зарождение кристалла перовскита не зависит от конфигурации дырочно-транспортного слоя, что также подтверждается результатом XRD перовскита на 3 различных подложках, как показано на рисунке 58.

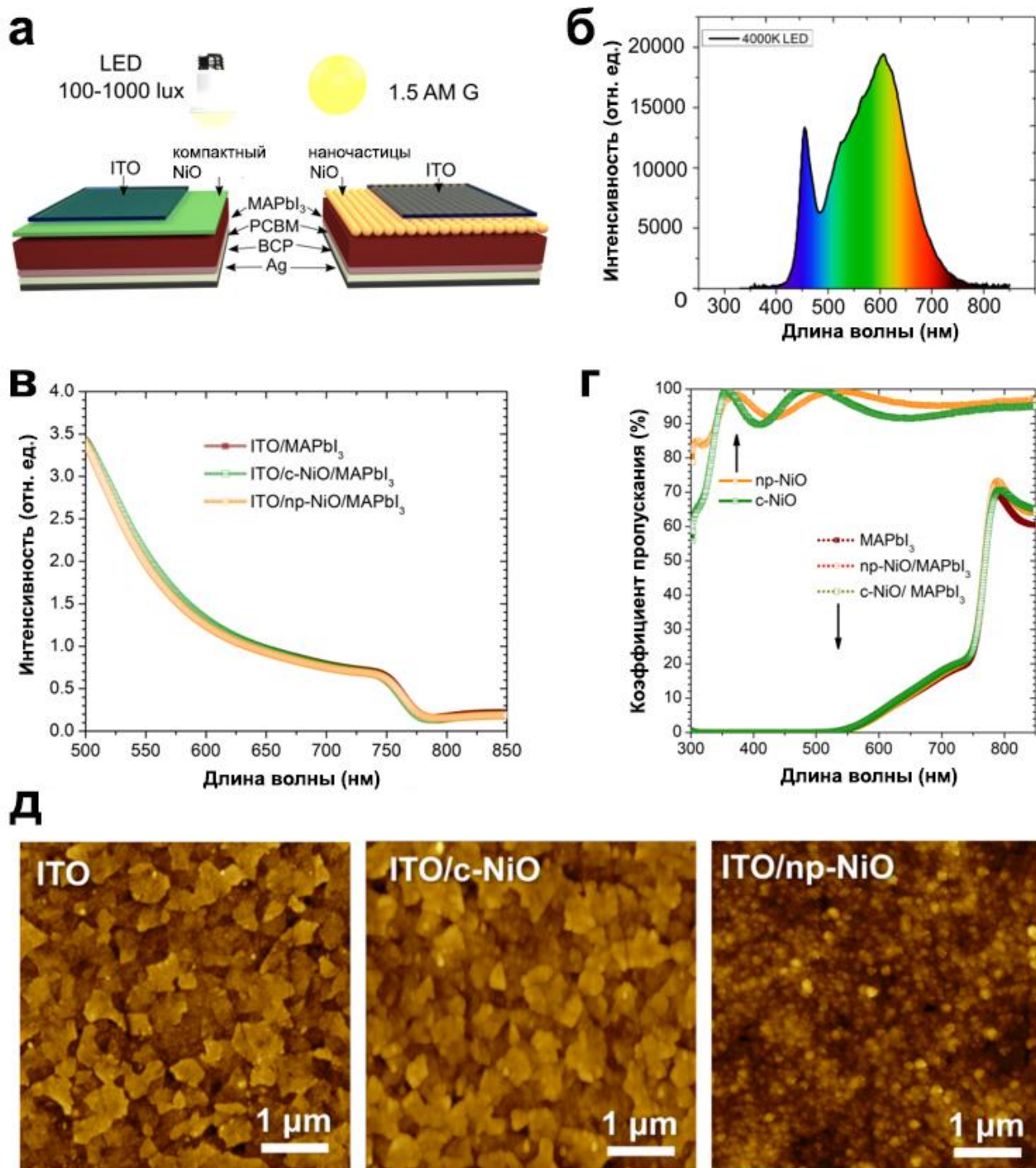


Рисунок 57 – а) Схема конфигураций изготовленных ПСЭ; б) светодиодный спектр, используемый для условия низкой интенсивности света (4000k); в) спектры поглощения образцов ИТО/дырочно-транспортный слой (ДТС)/перовскит с 3 различными конфигурациями: i) без дырочно-транспортного слоя, ii) c-NiO, iii) np-NiO; г) спектры пропускания ДТС NiO и ДТС /перовскит; д) изображения на АСМ поверхности ДТС на основе c-NiO и np-NiO. АСМ-изображение чистой поверхности ИТО также представлено для сравнения [140]

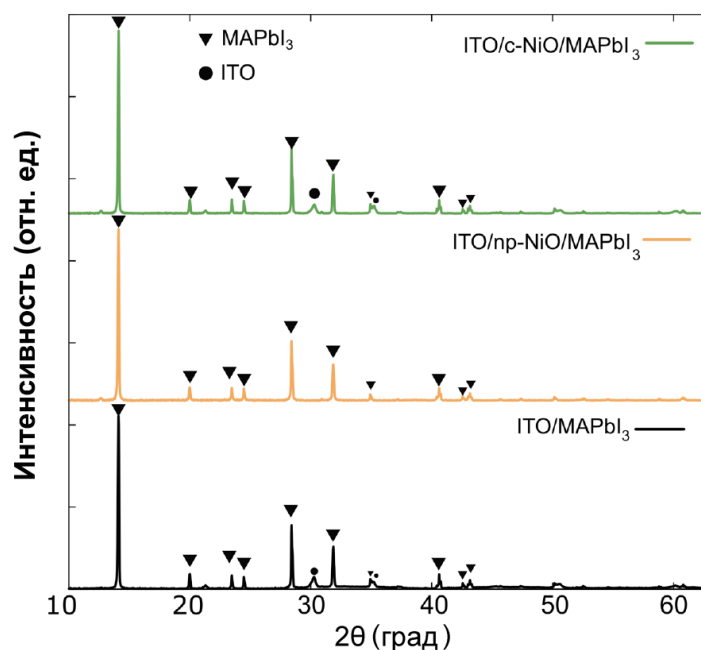


Рисунок 58 – Спектры XRD образцов: ITO/c-NiO/MAPbI₃; ITO/np-NiO/MAPbI₃ и ITO/MAPbI₃

Было проведено измерение ВАХ под освещением белым светодиодом с пиками на 455 и 605 нм, которые типичны для холодного белого спектра светодиода с цветовой температурой 4000K для характеристики и сравнения выходных параметров полученных устройств на основе с-NiO и np-NiO (рисунок 57б). На рисунке 59 показаны вольт-амперные характеристики устройств, изготовленных с дырочно-транспортными слоями на основе компактного и наночастиц NiO_x, измеренные при светодиодном освещении в диапазоне от 100 до 1000 люкс. Средние и наилучшие выходные параметры (U_{xx} , $J_{kз}$, ФЗ, P_{max} и КПД) полученных ПСЭ представлены в таблице 13 для компактного NiO_x и в таблице 14 для наночастиц NiO_x.

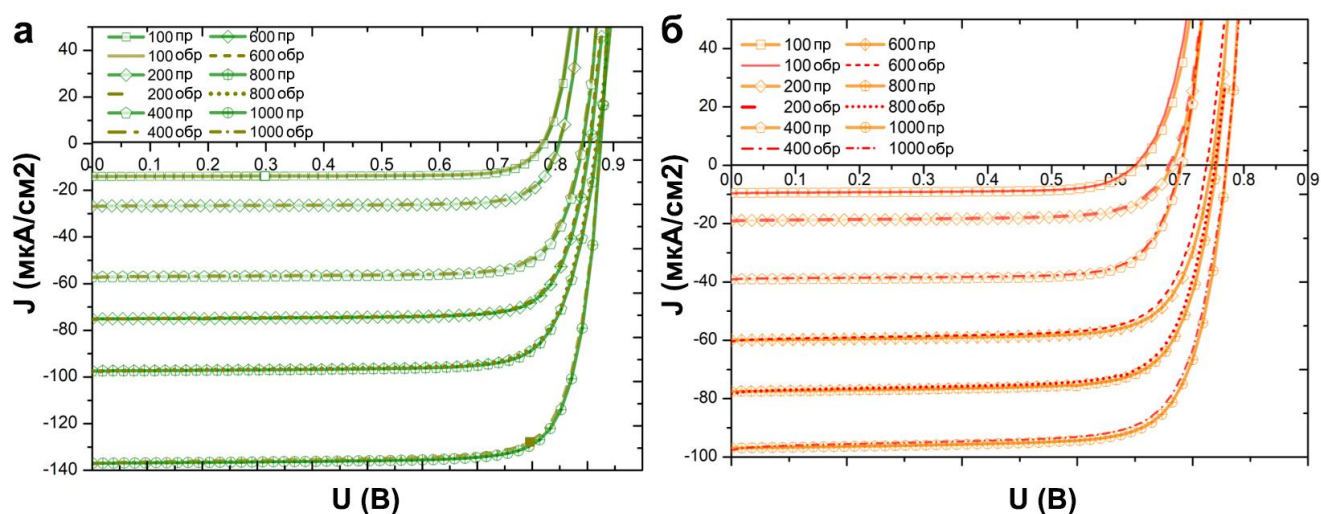


Рисунок 59 – ВАХ образцов на основе: а) с-NiO и б) np-NiO, измеряемых при условии низкой интенсивности света

Таблица 13 – Выходные параметры ПСЭ, изготовленных с с-NiO при условии низкой интенсивности света и стандартном условии 1.5 А.М. G. В скобках показаны максимальные значения

Интенсивность света	U_{xx} (В)	J_{k3} (мкА/см ²)	$\Phi 3$ (%)	P_{max} (мкВт/см ²)	КПД (%)
100	0,78 (0,79)	-13,43 (-14,11)	78 (80)	8,18 (8,85)	27,33 (29,57)
200	0,82 (0,84)	-25,72 (-26,90)	79 (81)	16,73 (17,42)	27,95 (29,10)
400	0,85 (0,88)	-54,72 (-59,56)	77 (81)	36,50 (38,94)	30,49 (32,26)
600	0,86 (0,88)	-74,73 (-76,57)	80 (82)	51,27 (57,94)	28,55 (28,19)
800	0,87 (0,88)	-96,61 (-97,68)	79 (80)	66,62 (67,51)	27,28 (28,19)
1000	0,88 (0,89)	-130,70 (-139,64)	79 (81)	90,16 (98,40)	30,12 (32,88)
1.5 А.М. G	1,05	-19,52 мА/см ²	80	16,34 мВт/см ²	16,34

Таблица 14 – Выходные параметры ПСЭ, изготовленных с пр-NiO при условии низкой интенсивности света и стандартном условии 1.5 А.М. G. В скобках показаны максимальные значения

Интенсивность света	U_{xx} (В)	J_{k3} (мкА/см ²)	$\Phi 3$ (%)	P_{max} (мкВт/см ²)	КПД (%)
100	0,73 (0,75)	-10,12 (-10,37)	79 (80)	5,84 (6,11)	19,51 (20,10)
200	0,74 (0,76)	-21,05 (-21,11)	79 (81)	12,04 (13,08)	20,11 (21,85)
400	0,77 (0,79)	-45,20 (-47,33)	77 (79)	28,43 (30,39)	23,74 (25,38)
600	0,78 (0,80)	-65,32 (-66,88)	78 (80)	41,28 (43,35)	22,98 (24,14)
800	0,80 (0,82)	-87,24 (-89,97)	80 (82)	54,15 (57,44)	22,61 (23,98)
1000	0,80 (0,82)	-110,99 (-113,97)	81 (82)	71,58 (75,50)	23,91 (25,22)
1.5 А.М. G	1,04	-17,95 мА/см ²	81	15,06 мВт/см ²	15,06

Устройства с компактным дырочно-транспортным слоем имеют средний U_{xx} , который увеличивается с 0,78 В при 100 люксах до 0,88 В при 1000 люкс, в то время как J_{k3} увеличивается с 13,43 мкА/см² до 130,7 мкА/см². Изготовленные устройства также были охарактеризованы и сравнены в стандартных условиях 1.5 АМ G (см. рисунок 60а) [140]. Устройства с компактным NiO_x показали КПД более 16% с параметрами: $U_{xx} = 1,05$ В, $J_{k3} = 19,05$ мА/см² и фактор заполнения = 0,79. Индекс гистерезиса (H_{index}) составил 4,9%, что в основном вызвано уменьшением $\Phi 3$ при прямом сканировании. При увеличении интенсивности света с 100 до 1000 люкс, средний U_{xx} устройств с пр-NiO увеличивается с 0,73 В до 0,8 В. КПД устройств на основе наночастиц NiO был равен 15,05% с параметрами: $U_{xx} = 1,05$ В, $J_{k3} = 17,85$ мА/см² и $\Phi 3 = 0,81$), в то время как H_{index} составил около 8% за счет заметного снижения J_{k3} в прямом сканировании относительно обратного сканирования (см. таблицу 15) [140].

Таблица 15 – Расчетные значения H_{index} изготовленных ПСЭ

Интенсивность света (люкс)	H_{index} компактного NiO_x	H_{index} наночастиц NiO_x
100	0.018	0.019
200	0.007	0.009
400	0.002	0.016
600	0.009	0.009
800	0.009	0.02
1000	0.013	0.012
1.5 AM G	0.08	0.11

Значения $J_{кз}$, полученные из кривых ВАХ, были подтверждены внешними измерениями квантовой эффективности (EQE, рисунок 60). График EQE показывает значительную разницу между устройствами на основе с-NiO и np-NiO в диапазоне с 350 нм до 500 нм. Устройства с np-NiO имеют пониженную EQE в этом диапазоне (уменьшение пика на ~ 425 нм) со значительными потерями в интегральном $J_{кз}$. Это связано с химическим составом поверхности, о чем сообщается в [142–144].

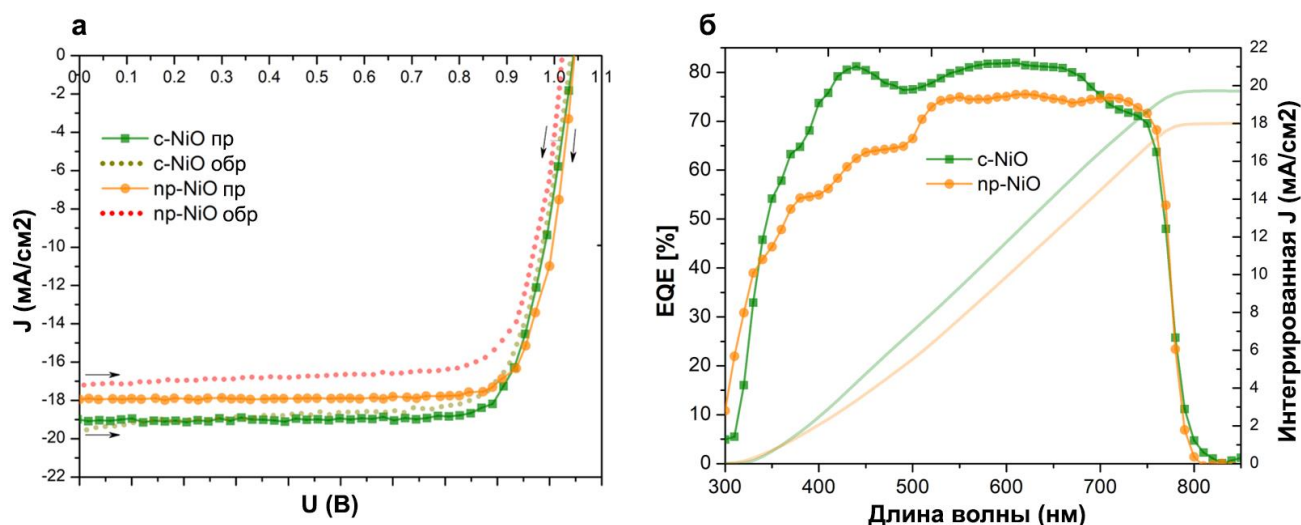


Рисунок 60 – Кривые ВАХ изготовленных ПСЭ в стандартном условии 1.5 AM G (100 мВт/см²) (а); график EQE и интегрированная плотность тока короткого замыкания (б); расчет $J_{кз}$ на конкретной длине волны был выполнен путем интегрирования в диапазоне 300–850 нм и с учетом интенсивности солнечного излучения в стандартном условии 1.5 AM G.

Для лучшего понимания зависимости выходных параметров от интенсивности падающего света, было проведено измерение U_{xx} и $J_{кз}$ при разных значениях интенсивности света, как показано на рисунках 61а и 61б. В результате наблюдается резкое увеличение U_{xx} для устройств с с-NiO в диапазоне 100–400 люкс с абсолютным (относительным) увеличением на +0,07 В

(приблизительно +9%), для более высоких интенсивностей до 1000 люкс среднее увеличение составляло $\sim 1,1\%$ (+0,01 В) [140]. В то же время приращение U_{xx} на ПСЭ с дырочно-транспортным слоем на основе $np\text{-NiO}$ более линейно, чем на основе $c\text{-NiO}$ без явных перегибов в диапазоне интенсивностей, используемом для тестирования ПСЭ. Кроме того, устройства с $c\text{-NiO}$ показали более высокие значения U_{xx} на 5–7% относительно устройств на основе $np\text{-NiO}$ во всем диапазоне низкой интенсивности света, в то время как в стандартных условиях значения U_{xx} двух конфигураций устройств были сопоставимы. Для обоих типов дырочно-транспортных слоев NiO_x получены линейные зависимости J_{k3} от интенсивности света. Коэффициент наклона (k), рассчитанный из линейной аппроксимации J_{k3} в зависимости от интенсивности света, в 1,3 раза выше для устройств, изготовленных с использованием $c\text{-NiO}$, по сравнению с устройствами, изготовленными с $np\text{-NiO}$ [140].

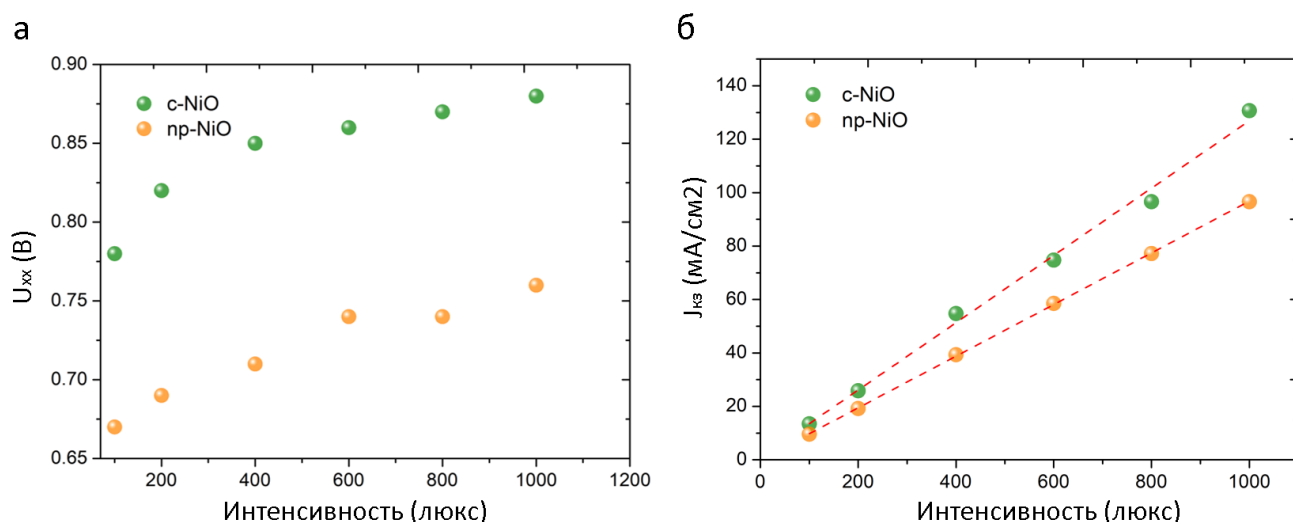


Рисунок 61 – Зависимость U_{xx} (а), J_{k3} (б) от интенсивности падающего света

Зависимость U_{xx} от подвижности носителей заряда анализировалась в работе [145]. Исследование моделирования дрейфовой диффузии, проведенное для органического гетероперехода, продемонстрировало, что для полупроводников с низкой подвижностью U_{xx} зависит от подвижности носителей заряда (μ) в случае рекомбинации типа Ланжевена, где константы рекомбинации являются функцией от μ . Помимо зависимости от ширины запрещенной зоны фотоактивного слоя и подвижности зарядов, различные механизмы, управляющие U_{xx} при различных условиях освещения, требуют разные методы анализа моделей рекомбинации для конкретных устройств и критических параметров переноса зарядов. Безызлучательная рекомбинация заряда, вызванная ловушками и поверхностными дефектами, является одним из доминирующих механизмов, которые приводят к потере энергии в ПСЭ [146]. Как продемонстрировано в нескольких исследованиях, безызлучательная рекомбинация имеет

решающее значение на границе перовскита/дырочно-транспортного слоя, особенно для р-і-п ПСЭ [147–149]. В условии низкой интенсивности света генерируется меньше носителей по сравнению со стандартным условием, и безызлучательные потери могут быть основным каналом рекомбинации. В настоящей работе были исследованы ПСЭ с одинаковой структурой устройства, но с разными дырочно-транспортными слоями с-NiO и пр-NiO. Таким образом, разница значений U_{xx} , наблюдаемая для двух дырочно-транспортных слоев, и его зависимость от интенсивности света может быть связана только с типом дырочно-транспортного слоя и свойствами интерфейса NiO_x/перовскит, в частности с плотностью состояний ловушек.

Разница интенсивности света и коэффициента наклона прямой $J_{kз}$ между устройствами с-NiO и пр-NiO показывает, что ПСЭ с-NiO имеют снижение рекомбинации заряда [150] и лучшее извлечение заряда на границе раздела NiO/перовскитом по сравнению с ПСЭ с пр-NiO [151]. Это также может быть причиной низкого гистерезиса, обнаруженного в наших устройствах по сравнению с теми, о которых продемонстрировано в работе [152].

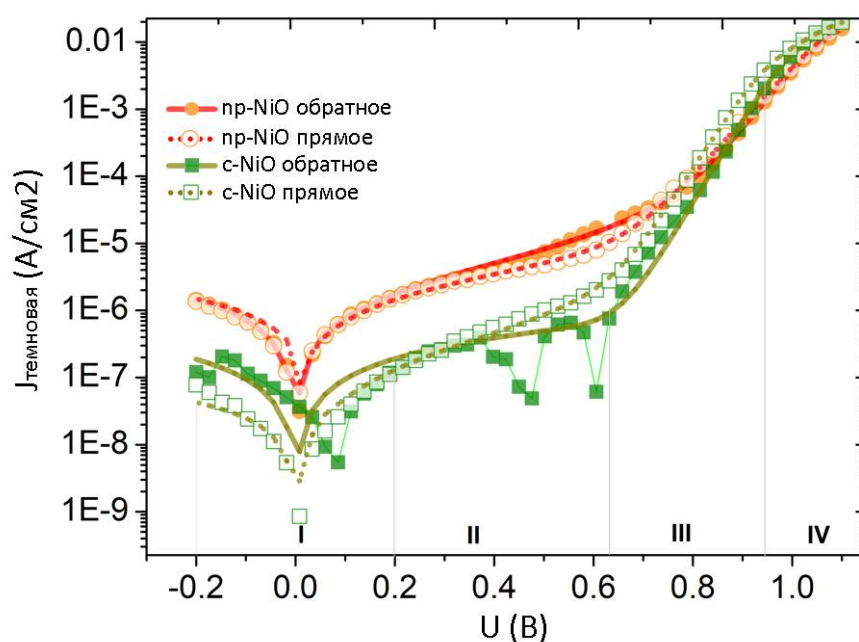


Рисунок 62 – Темновые ВАХ перовскитных устройств с пр-NiO и с-NiO при прямом/обратном сканировании

Для дальнейшего изучения рекомбинации зарядов был проведен анализ диодного поведения полученных ПСЭ с разными дырочно-транспортными слоями с-NiO_x и пр-NiO_x путем выполнения измерений темновой ВАХ с прямым и обратным сканированием, как показано на рисунке 62. Выходные параметры – коэффициенты неидеальности (m_1 , m_2); обратные токи насыщения (J_{01} , J_{02}), последовательное и шунтирующее сопротивления приведены в таблице 16.

Таблице 16 – Расчетные параметры темных кривых ВАХ полученных устройств

Материал/сканирование	m_1	m_2	m	J_{01}	J_{02}	R_s	R_{sh}
np-NiO/обратное	1,631	1,562	3,194	$6,03 \cdot 10^{-8}$	$3,00 \cdot 10^{-7}$	1,99	$1,40 \cdot 10^5$
np-NiO/прямое	1,945	1,915	3,860	$4,56 \cdot 10^{-7}$	$4,88 \cdot 10^{-7}$	1,00	$1,85 \cdot 10^5$
c-NiO/обратное	1,340	1,330	2,670	$4,61 \cdot 10^{-9}$	$5,71 \cdot 10^{-9}$	3,15	$1,10 \cdot 10^6$
c-NiO/прямое	1,432	1,399	2,831	$8,24 \cdot 10^{-9}$	$2,87 \cdot 10^{-8}$	4,00	$5,80 \cdot 10^6$

Кривые темновых характеристик ПСЭ со слоем np-NiO демонстрируют типичное выпрямляющее поведение с четырьмя областями: связанная с шунтирующим током (I); рекомбинационный ток (II); диффузионный ток (III); последовательное сопротивление (IV) [150]. Устройства с c-NiO также показывают выпрямляющую кривую на прямом сканировании, в то время как сильное искажение кривой ВАХ наблюдается в области II на обратном направлении сканирования. Явление темнового гистерезиса для p-i-n ПСЭ на основе NiO_x описано в работе [153] как эффект неемкостного гистерезиса, вызванного деградацией на границе раздела перовскит/ NiO_x . Этот электрохимический процесс происходит с окислением иодида на поверхности NiO_x и миграцией заряженных полииодидных соединений под действием приложенного электрического поля, что способствует накоплению зарядов. В нашей модели такие электрохимические процессы не рассматриваются, и по этой причине темновые характеристики ПСЭ на основе c-NiO при обратном сканировании неправильно воспроизводит кривую в области II [140]. Для обоих типов дырочно-транспортного слоя вклад в гистерезис в основном связан с областями II и III темновой характеристики, что соответствует процессам извлечения заряда. Таким образом можно предполагать, что наличие темного гистерезиса в основном связано со свойствами дырочно-транспортного слоя NiO_x .

Вывод по третьей главе

В этой главе были разработаны процессы слот-матричной печати четырех функциональных слоев ПСЭ, включающих дырочно-транспортный слой на основе компактного оксида никеля, фотоактивный слой MAPbI₃, электронно-транспортный слой - PCBM и дырочно-блокирующий слой - BCP. Было обнаружено что, на толщину слоя NiO_x, напечатанного из экологически чистого водного раствора, сильно влияет температура подложки при печати. При этом, оптимальная температура для процесса нанесения оксида никеля была определена вблизи 105 °C. Устройства на основе этого дырочно-транспортного слоя показали самые высокие выходные параметры: плотность тока короткого замыкания выше 20 мА/см² и КПД, достигающий 16.06%. В качестве электронно-транспортного и дырочно-блокирующего слоев были печатаны PCBM и BCP соответственно с помощью вакуумного испарения растворителей. В тестируемых ПСЭ со слоями, полученными методом центрифугирования, данные печатные слои показали высокую проводимость электронов (среднее значение $J_{sc} >$) и высокое шунт-сопротивление в зависимости от толщины напечатанных слоев, т.е. от концентрации растворов. Добавка MACl в растворе-прекурсор продемонстрировала эффективное улучшение морфологии и фотолюминесценции напечатанных перовскитных слоев. Увеличение размера зерен кристалла перовскита с 100 нм до 800 нм снижает вероятность рекомбинации зарядов за счет уменьшения дефектов в перовскитном слое и на интерфейсе с транспортными слоями. Таким образом, с оптимальным количеством (10 % к PbI₂) MACl эффективно повысил выходные параметры напечатанных ПСЭ, конкретно, U_{oc} увеличилось с 1 В до 1,6 В, КПД достиг 16,06 % и J_{sc} выше 21 мА/см² и соответствовал измерению внешней квантовой эффективности. Слот-матричные устройства с повышенной площадью 1 см² и мини-PCM (активная площадь 2,09 см²) были успешно изготовлены с такой же конфигурацией. Данные устройства показали КПД 14,76 и 11,70 соответственно. Обнаружено что, образцы с увеличенной активной площадью имеют сниженное значение КПД, так как показатель заполнения был снижен из-за более неоднородной морфологии печатных слоев, чем на маленьких пикселях (0,14 см²).

В этой главе также показано использование дырочно-транспортного слоя NiO_x для ПСЭ, работающих при условии низкой интенсивности света. Для сравнения были рассмотрены две конфигурации дырочно-транспортного слоя: слой на основе компактного NiO_x и низкотемпературный слой на основе наночастиц NiO_x. Изучая морфологические, оптические и электрические свойства дырочно-транспортных слоев, а также влияние на качество границы раздела NiO_x/перовскита, было продемонстрировано, что форма оксида никеля не влияет на качество перовскитного слоя, а только на свойства поверхности раздела NiO_x/перовскита. Устройства, изготовленные на основе c-NiO показали наилучшие выходные параметры,

обеспечивая среднюю мощность 8,2 мВт/см² при 100 люкс, 36,5 мВт/см² при 400 люкс и 90,2 мВт/см² при 1000 люкс, и являются конкурентоспособным по сравнению с лучшими опубликованными результатами для солнечных элементов р-і-п. Устройства с дырочно-транспортным слоем на основе наночастиц (np-NiO) показали средние значения мощности 4,4 мВт/см² при 100 люкс, 21,3 мВт/см² при 400 люкс и 56,5 мВт/см² при 1000 люкс в 1,5–2 раза ниже по сравнению с компактным с-NiO. Однако ПСЭ на основе np-NiO показал КПД = 15,05% при стандартном условии, сравнимый с таковым для устройств с с-NiO (16,4%). Разница в характеристиках устройств, полученных на основе с-NiO и np-NiO в условиях низкой интенсивности была связана с более низкой рекомбинацией на границе раздела с-NiO/перовскит и меньшими токами утечки ПСЭ с с-NiO по сравнению с np-NiO [140].

Тем не менее, значения шунтирующего сопротивления для устройств на основе компактного NiO_x были выше, чем сопротивления для устройств с наночастицами NiO_x из-за пониженной проводимости, вызванной аморфной морфологией. Таким образом, несмотря на то, что компактный NiO_x демонстрирует лучшие характеристики, низкотемпературный процесс на основе наночастиц NiO_x может быть эффективным для обеспечения разумной мощности во всех условиях низкой освещенности [140]. Это открывает новые возможности изготовления эффективных фотопреобразователей на основе инвертированных ПСЭ с неорганическим дырочно-транспортным слоем для использования в условиях низкой интенсивности света.

ГЛАВА IV. СЛОТ-МАТРИЧНАЯ ПЕЧАТЬ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ МУЛЬТИКАТИОННЫХ СОСТАВОВ

Перовскит на основе формамидиний йодид свинца (FAPbI_3) привлек большое внимание из-за его высокой термической стабильности по сравнению с MAPbI_3 [154,155]. Добавление небольших одновалентных катионов, таких как Cs и Rb стабилизирует структуру перовскита и увеличивает КПД устройства [75,156–158]. Для увеличения размера зерен и уменьшения границ зерен на границе раздела в раствор-прекурсор были добавлены хлоридные соли. Включение крупных органических молекул уменьшило плотность дефектов на поверхности перовскита и улучшило эффективность и стабильность устройства. Одновременное присутствие Cs и $\text{HC}(\text{NH}_2)_2^+$ (FA) необходимо для поддержания фактора толерантности Гольдшмидта, который способствует стабильной структуре перовскита [157]. В работах [73] была продемонстрирована роль смещения катионов в подавлении центров рекомбинации носителей заряда, а также проведены исследования по смешиванию и однородному распределению галогенов [159,160]. Влияние молярных отношений смешанных катионов и галогенидов на динамику кристаллизации и, на выходные характеристики перовскитных материалов, остается предметом интенсивных исследований. В данном разделе показаны процессы слот-матричной печати пленок перовскита с мультикатионным составом, их применение при изготовлении ПСЭ и определении численных параметров дефектов в фотопреобразователях.

4.1 Изготовление слот-матричных печатных перовскитных солнечных элементов на основе перовскита CsFAPbI_3

Разработка состава раствора-прекурсора перовскитов для процесса слот-матричной печати в условиях открытой атмосферы описана в третьей главе. Раствор мультикатионного перовскита был получен путем растворения солей CsI, FAI и PbI_2 (молярное отношение 0,2:0,8:1) в смеси растворителей ДМФ (диметилформамид) и НМП (метилпирролидон) с объемным отношением 9:1 с разными количествами добавки (0, 5, 10 и 15% к PbI_2) FACl . Раствор размешивался на плитке при температуре 60 °C в течении 30 минут для полного растворения содержимого в вials. Подготовка подложек с ИТО включала очищение растворителями ацетоном и изопропанолом в ультразвуковой ванне с последующей активацией поверхности подложки под УФ лампой в течении 30 минут. Процесс печати перовскитных слоев на слот-матричном принтере методом вакуумного испарения описан выше со следующими параметрами печати:

скорость печати – 28 мм/с,

скорость подачи раствора – 10 мм/с,
выдержка в обработке вакуумом – 1 минута.

После печати и вакуумной обработки, образцы перемешивались на плитке для отжига при 105 °С в течение 1 часа для удаления остатков растворителей из промежуточной фазы прекурсоров и полного преобразования перовскита. Из-за присутствия компонентов CsI и FAI, процесс отжига длился дольше и с повышенной температурой по сравнению с MAPI. На рисунках 63 и 64 представлены изображения изменения цвета пленок перовскита в вакууме со временем и пленок перовскита после отжига. Как и в процессе печати MAPI, после нескольких секунд, цвет мокрой пленки изменяется из желтого (цвет раствора перовскита) на темно-коричневый (цвет промежуточной фазы растворителя с прекурсором).

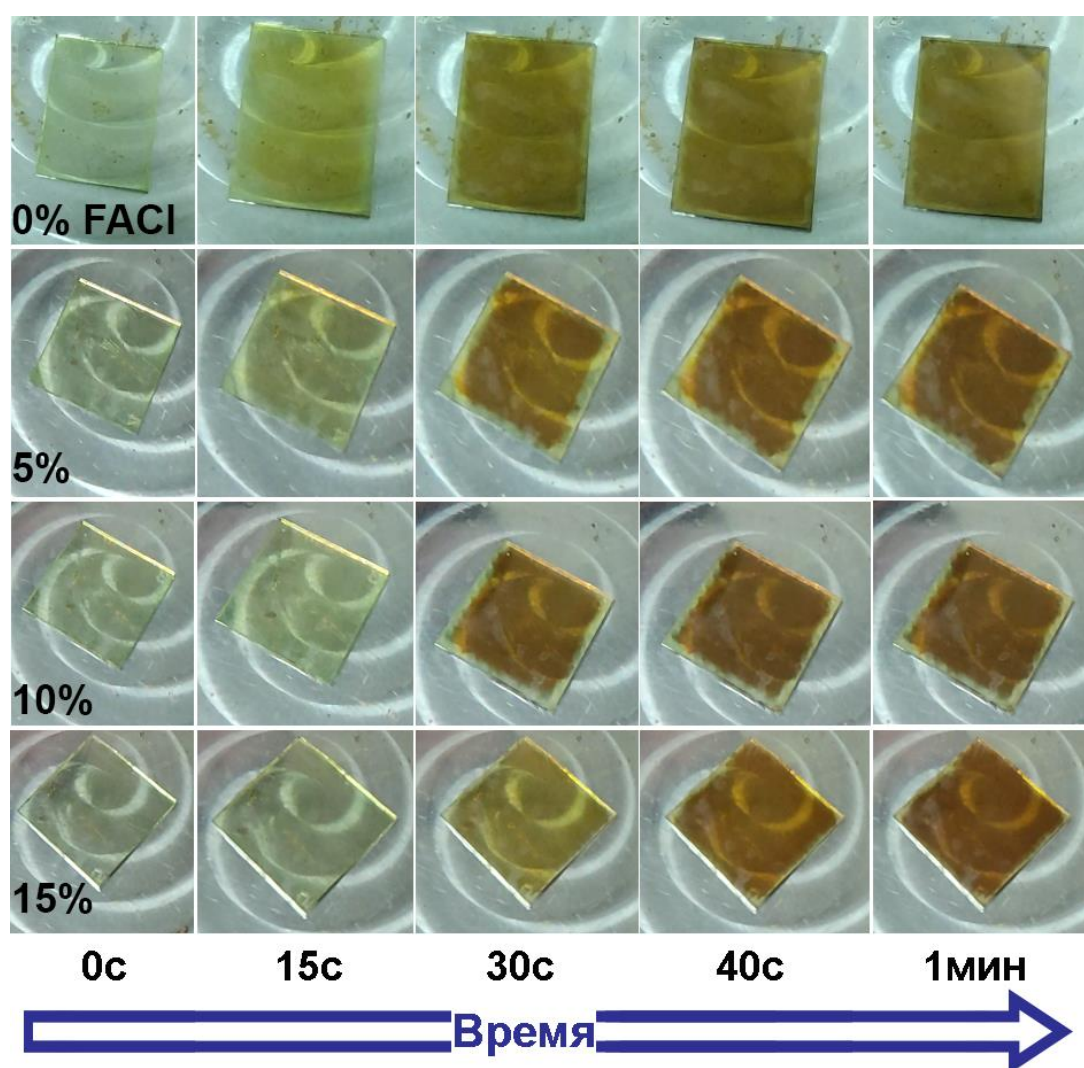


Рисунок 63 – Изменение цвета напечатанной пленки в вакууме



Рисунок 64 – Изображения напечатанных пленок после отжига

Для характеристики полученных пленок перовскита была проведена СЭМ микроскопия, измерения спектров XRD, поглощения и фотолюминесценции (рисунок 65). На рисунке 65а можно наблюдать влияние добавки FACl на процесс кристаллизации перовскитов. FACl замедляет процесс кристаллизации и увеличивает размер зерен кристалла перовскита, т.е. приводит к улучшению поверхностной морфологии напечатанных пленок.

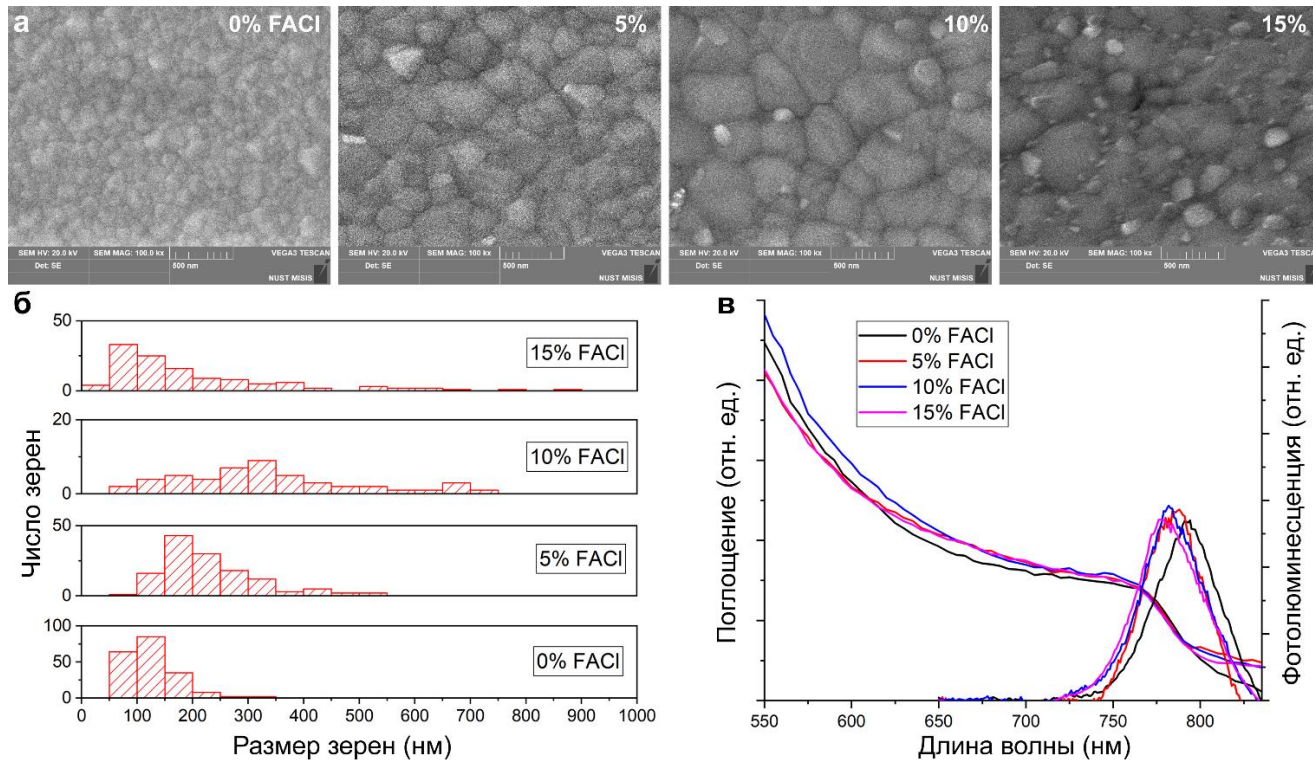


Рисунок 65 – а) Изображение поверхности полученных образцов на СЭМ; б) статистика размеров зерен; в) спектр поглощения и фотолюминесценции полученных пленок

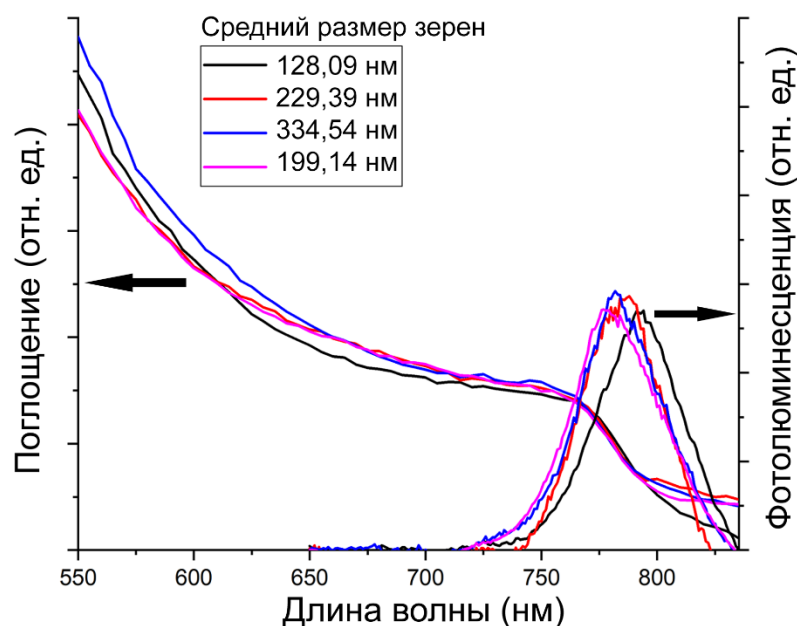


Рисунок 66 – Средний размер зерен кристалла перовскита в зависимости от количества добавки MACl в раствор

Влияние добавки FACl на кинетику испарения растворителей, и так же, на процесс кристаллизации перовскита было показано на рисунках 63 и 65. Изображения СЭМ поверхности полученных образцов показали увеличение размера зерен кристалла CsFAPbI₃ добавкой FACl, с наибольшим значением, превышающим 800 нм (на пленке с 15 % FACl, рисунок 65б). В то время, как на поверхности пленки CsFAPbI₃ без добавления FACl наблюдаются маленькие зерна (размер <100 нм) с высокой шероховатостью. Несмотря на то, что наибольшие зерна кристалла сформировались в пленке с 15 % FACl, на границах раздела между доменами образовались маленькие зерна (< 200 нм) и поэтому среднее значение размера зерна было меньше, чем у образца с 10 %, как показано в гистограмме на рисунках 65б и 66. Это приводит к неравномерности, неоднородности и наличию дефектов, которые ухудшают фототок устройства. Таким образом, введение в раствор перовскита процентного содержания FACl в растворе с 0 % до 15 % приводит к формированию пленки со средним значением размера зерен, увеличенного с 128,09 до 334,54 нм (рисунок 66). В соответствии с этими измерениями, графики фотолюминесценции (рисунок 65в) показали улучшение спектров излучения с добавкой FACl по сравнению с чистым перовскитом CsFAPbI₃. Пленка перовскита с 10 % FACl показала наибольшую интенсивность пика. На графиках поглощения и фотолюминесценции также наблюдается сдвиг зависимостей в сторону коротковолнового излучения, т.е. слобое увеличение ширины запрещенной зоны материалов фото-активного слоя.

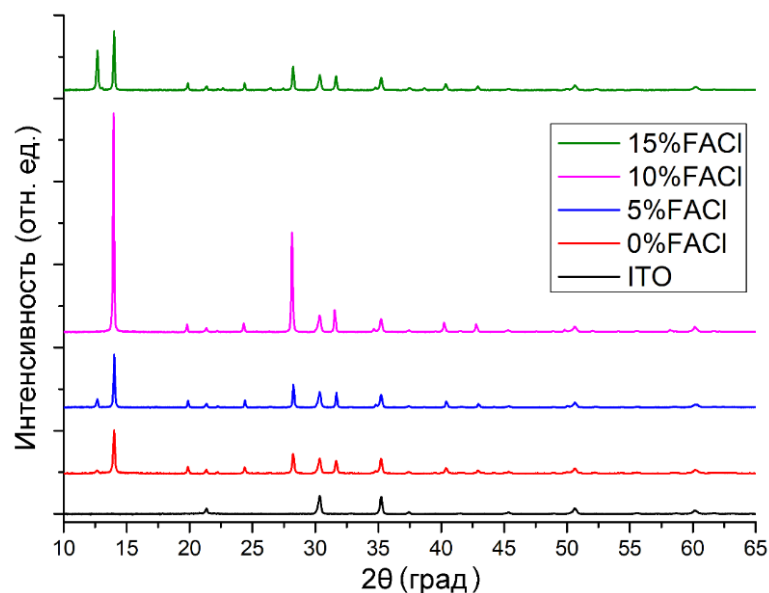


Рисунок 67 – Результат рентгеноструктурного анализа полученных пленок CsFAPbI₃

Результат рентгеноструктурного анализа (XRD) полученных пленок, приведенный на рисунке 67 подтверждает, что напечатанные слои сформировали перовскитную фазу с пиками соответствующими референсу перовскита CsFAPbI₃ [161]. Кроме этого, спектр перовскита, полученного с 10 % добавкой FAcI показал повышенное ориентирование и кристаллизацию по сравнению с остальными напечатанными пленками. В перовските с 15 % добавкой FAcI наблюдается пик примеси в положении ~ 12,5 градусов. Это показывает, что в слое перовскита было небольшое количество остатка PbI₂, который не был удален после отжига. Это может приводить к снижению выходных параметров устройств на его основе [161], поскольку неоднородные слои перовскита и дефекты повышают рекомбинацию в процессе транспорта зарядов.

Таблица 17 – Маршруты получения ПСЭ на основе перовскита с мультикатионным составом

Печатный слой	Раствор	Скорость подачи раствора	Отжиг	Примечание
NiO _x	NiCl ₂ 50 мг/мл в метоксиэтаноле	5 мм/с 1 мкл/с	300 °С – 1 ч	Печать на подложке 105 °С
Перовскит	CsFAPbI ₃ 1,42M в ДМФ:ДМСО (4:1)	28 мм/с 10 мкл/с	105 °С – 1 ч	С разными количествами FAcI и 1 мин вакуумной обработки
PCBM	10 мг/мл в ХБ:ДХБ (4:1)	25 мм/с 10 мкл/с		30 с в вакууме после печати
BCP	0.5 мг/мл в изопропанолe	20 мм/с 10 мкл/с		5 с в вакууме после печати
Медный верхний контакт				100 нм терморезистивное напыление

Для реализации процесса изготовления ПСЭ с четырьмя функциональными слоями, полученными методом слот-матричной печати, была изготовлена серия устройств на подложке стекло-ИТО с конфигурацией, показанной в таблице 17. Статистика выходных параметров, представлена на рисунках 68-69.

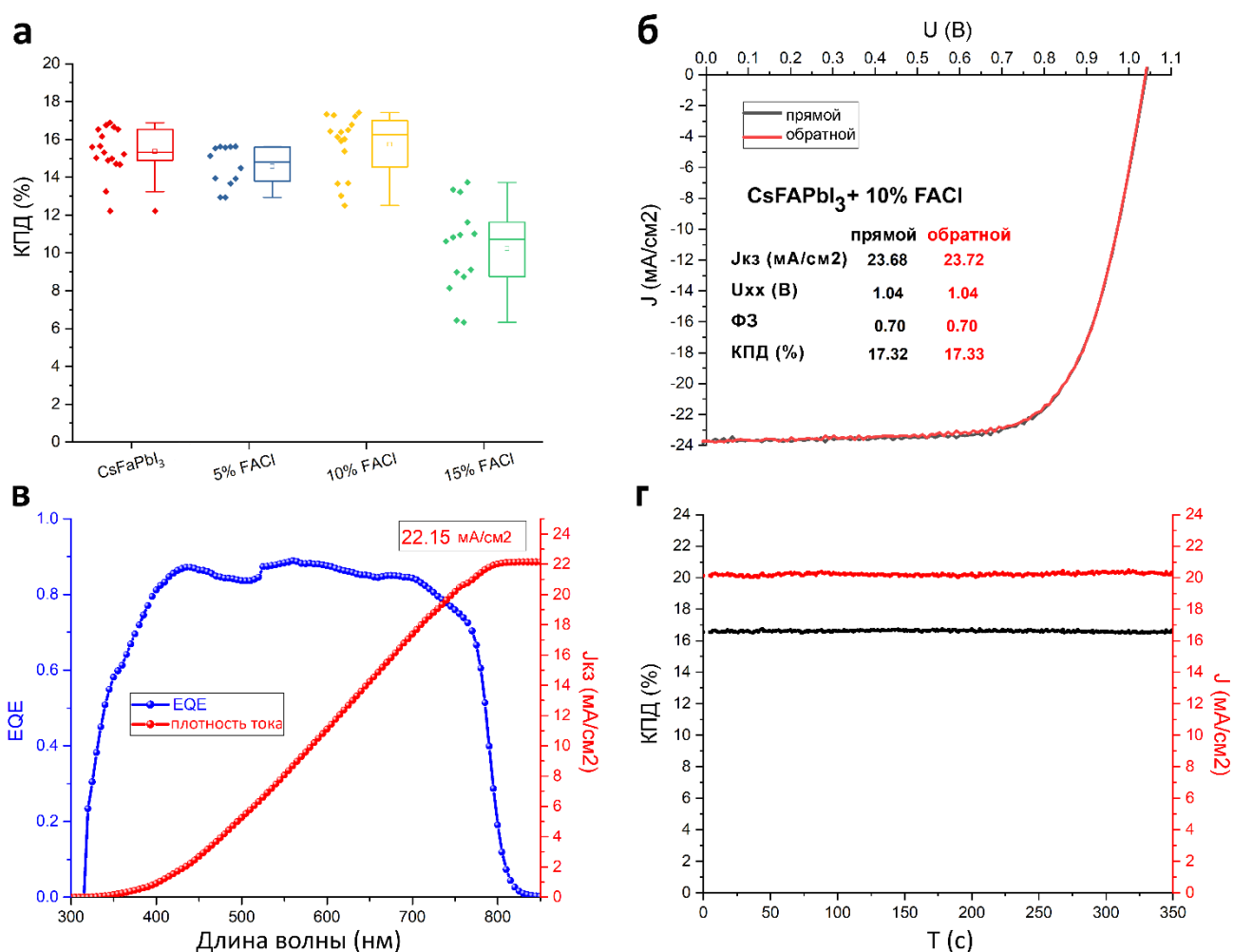


Рисунок 68 – а) Статистика КПД слот-матричных печатных ПСЭ на основе CsFAPbI₃ с добавкой FAcI; б) самый лучший элемент с 10 % FAcI; в) спектр внешней квантовой эффективности (EQE) устройства с 10 % FAcI; г) измерение стабилизации слот-матричных печатных ПСЭ на основе CsFAPbI₃ с 10 % FAcI

Для измерения ВАХ солнечных элементов использовался солнечный симулятор при стандартных условиях (световой спектр 1,5 АМ G с калиброванной интенсивностью 100 мВт/см²). Видно, что добавление FAcI в растворе-прекурсор эффективно улучшает ток короткого замыкания печатных устройств, таким образом повышая КПД устройства. Среднее значение J_{кз} увеличилось с 22 мА/см² до 23,7 мА/см². Устройства, изготовленные на основе CsFAPbI₃ с 10 % FAcI, обладают максимальным улучшением выходных параметров с КПД выше 17 % и J_{кз} 23,72

мА/см², как показано на рисунках 68б и 69б. Кроме этого, вольт-амперные характеристики устройств показывают незначительные изменения при обратном и прямом сканировании, что указывает на эффективное подавление гистерезиса. Снижение выходных параметров остальных типов ПСЭ, связанных с морфологией напечатанных слоев перовскита, были обсуждены выше. Спектр внешней квантовой эффективности (EQE) для лучшего устройства показан на рисунке 68в. EQE превышает 80 % от 400 до 750 нм с пиковым EQE 90%. Интегральный фототок был вычислен из спектра EQE и составил 22,15 мА/см².

Для измерения стабилизации работы устройства на основе перовскита с 10 % FAPbI₃ проведено отслеживание точки максимальной мощности (MPPT), как в методике, описанной во второй главе. Установившееся значение КПД в 16,7 % на устройстве было достигнуто путем фиксации выходного напряжения на 0,85 В (см. рисунок 68г). ПСЭ сохранял изначальную мощность в течение 350 секунд с установившимся током > 20 мА/см².

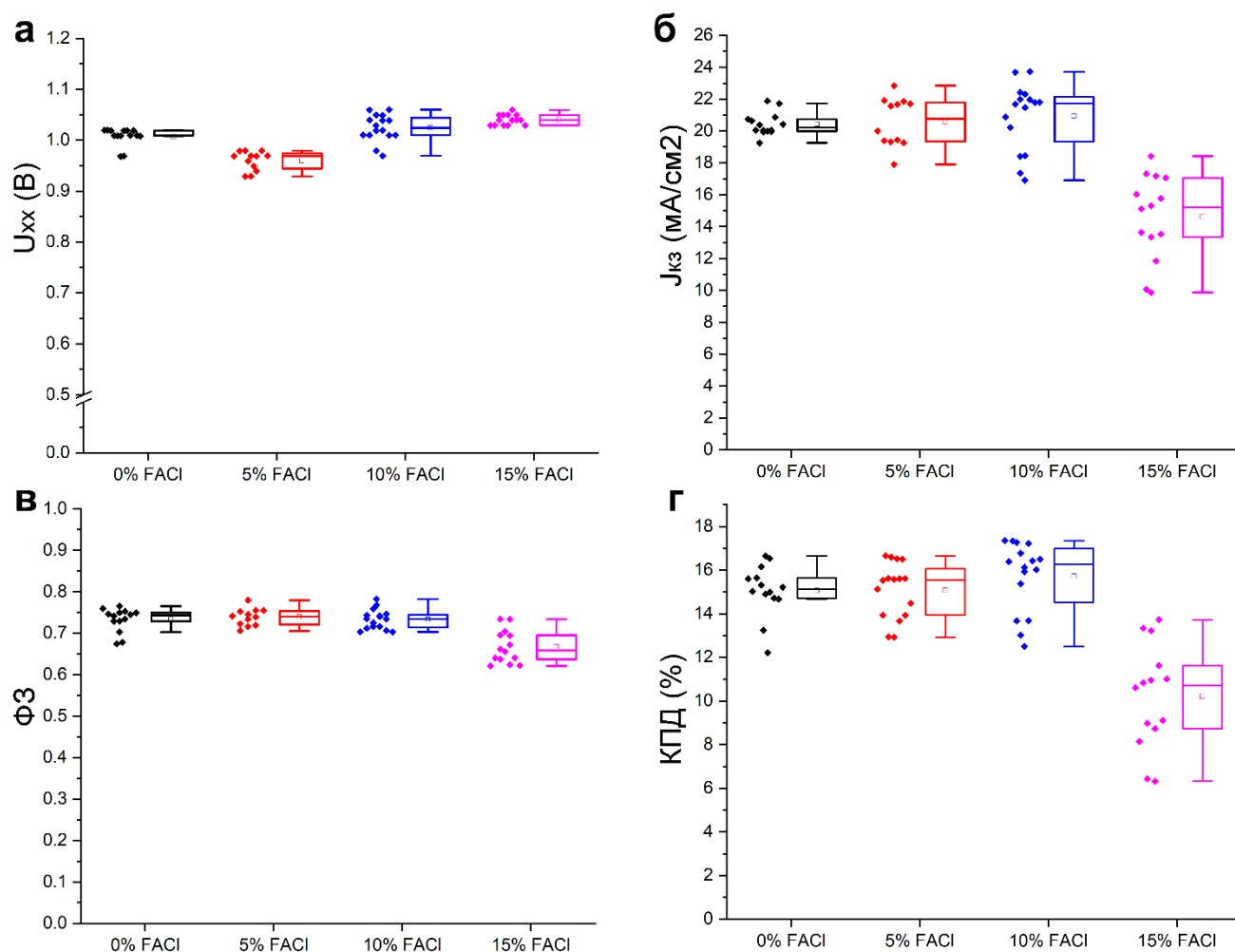


Рисунок 69 – Статистика выходных параметров слот-матричных печатных ПСЭ на основе CsFAPbI₃ с добавкой FAPbI₃: а) напряжение холостого хода; б) плотность тока короткого замыкания; в) фактор заполнения; г) КПД

На рисунке 70 представлены измерения темновых характеристик полученных ПСЭ. На графике видно, что устройства, изготовленные на основе CsFAPbI₃ с 10 % FAPbI₃, показали высокое шунтирующее сопротивление, которое эффективно устраняет токи утечки. А главная причина снижения КПД остальных устройств связана с не высоким током короткого замыкания, вызванным низкими токами шунтирования (в порядке 10⁻⁴ до 10⁻³).

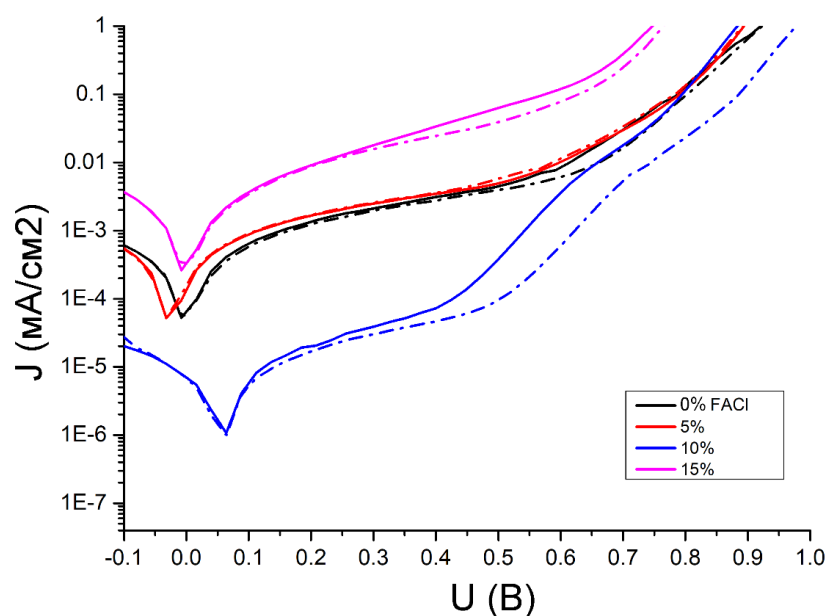


Рисунок 70 – Темновые ВАХ слот-матричных печатных ПСЭ на основе CsFAPbI₃

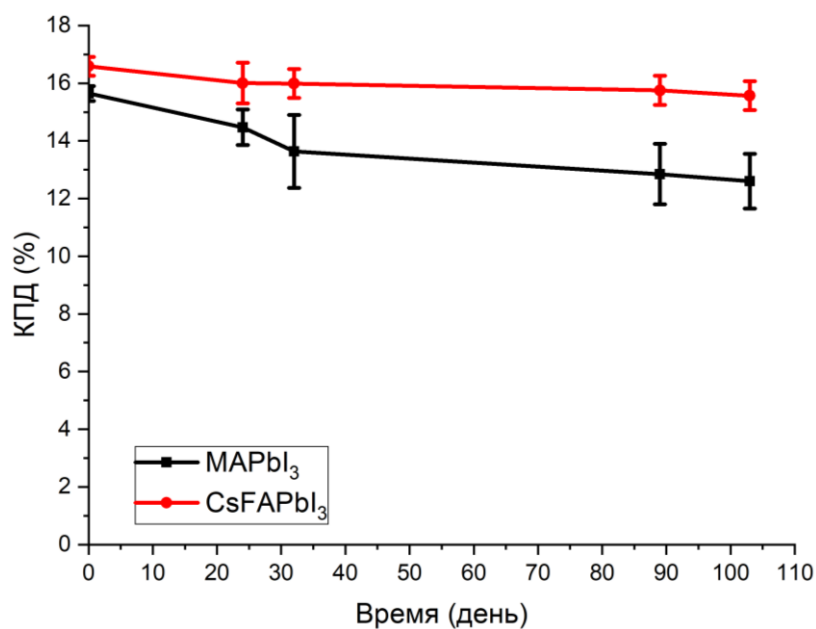


Рисунок 71 – Измерение стабильности КПД слот-матричных печатных ПСЭ (0,14 см²) на основе MAPbI₃ и CsFAPbI₃

Для изучения стабильности слот-матричных печатных солнечных элементов на основе перовскитов MAPbI₃ и CsFAPbI₃, были проведены измерения КПД 6 лучших устройств в течение 105 дней. Результат измерения представлен на рисунке 71. Все образцы хранились в условиях высокого вакуума на протяжении всего теста. В результате можно наблюдать, что устройства на основе CsFAPbI₃ показывают лучшую стабильность по сравнению с MAPbI₃. В промежутке с первого до 30 дня эффективность устройств MAPbI₃ демонстрировала быструю деградацию. Среднее значение КПД уменьшилось на 10 % и продолжило снижаться после 30 дней с меньшей скоростью. По окончании 105 дней, оно составило ~ 80 % от начального КПД. В то время как среднее значение эффективности CsFAPbI₃-устройств осталось выше 90 % от начального значения.

Аналогично, для перовскита MAPbI₃, методом слот-матричной печати были изготовлены полностью напечатанные перовскитные солнечные элементы с активной площадью (1 см²) и модуль с двумя последовательно соединенными элементами (2,09 см²) на основе CsFAPbI₃. Результаты измерений выходных характеристик полученных солнечных устройств приведены на рисунках 72-73. Образцы с увеличенной активной площадью имеют сниженное значение КПД, так как фактор заполнения снижен из-за неоднородностей морфологии печатных слоев по сравнению с маленькими пикселями (0,14 см²). Это вызывает более высокую вероятность возникновения процесса рекомбинации носителей зарядов на границе зерен пленки перовскита и на интерфейсе перовскит/транспортный слой. Однако, устройства с активной площадью (1 см²) продемонстрировали высокие выходные параметры: КПД – 17,12 %, U_{хх} – 1.04 В, J_{кз} – 22,52 мА/см² и ФЗ – 0,73. Эти результаты сопоставимы с выходными параметрами, полученными на маленьких устройствах (0,14 см²).

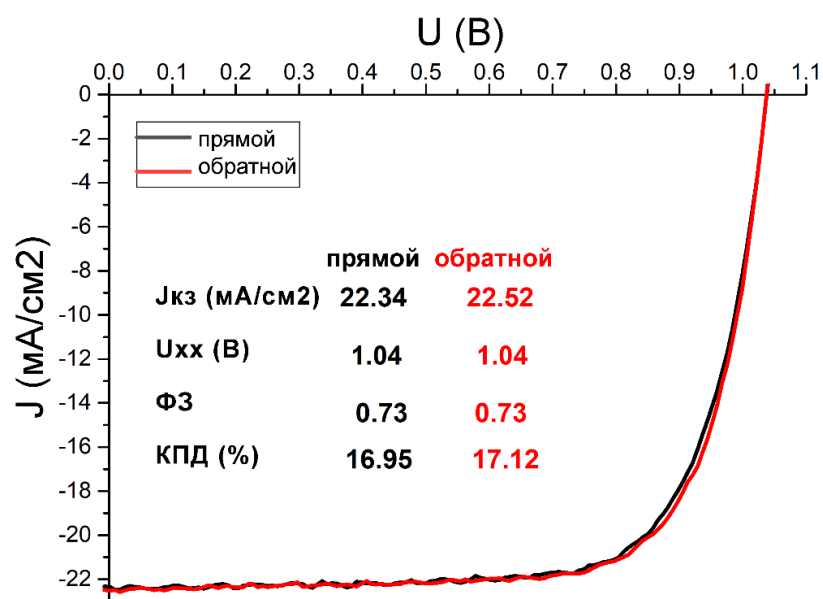


Рисунок 72 – ВАХ и выходные параметры слот-матричного печатного ПСЭ на основе CsFAPbI₃ с активной площадью 1 см²

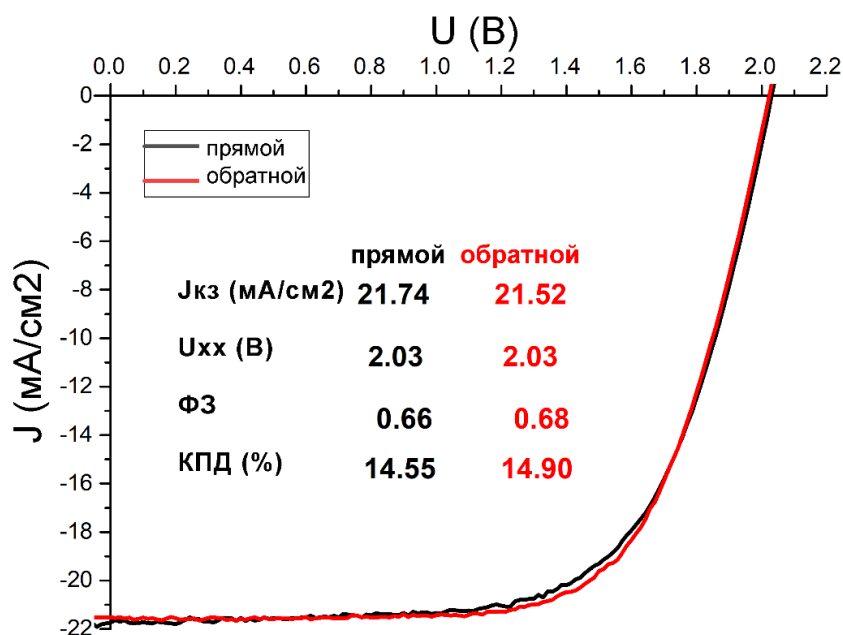


Рисунок 73 – ВАХ и выходные параметры слот-матричного печатного ПСМ на основе CsFAPbI₃ с 2 последовательно соединенными подэлементами с активной площадью 2,09 см²

4.2 Определение численных параметров дефектов в фотопреобразователях с мультипликационным составом

Помимо применения в солнечных элементах, галогенидные перовскиты также успешно используются в светодиодах [162] и фотодетекторах [163], демонстрируя перспективные и уникальные свойства. Хотя галогенидные перовскиты определили новый уровень развития в оптоэлектронике с жидкофазными процессами нанесения, достигнув эффективности более 25%, очень мало известно о некоторых конкретных свойствах материалов и, в частности, состояниях ловушек [164]. Одним из главных вопросов является влияние границ зерен перовскита, сплавленных вместе, на электронные и оптические свойства материала [165]. Более того, собственное легирование галогенидных перовскитов не было идентифицировано, и различные исследования приводят к различным выводам [166,167]. Учитывая важность галогенидных перовскитов для оптоэлектронных устройств и возможность использования технологий в промышленности, основанных на этих материалах, нужны точный анализ уровней ловушек, уровней легирования и влияния внутренних и внешних факторов на эти уровни. В перовскитных солнечных элементах состояния ловушек могут влиять на динамику безызлучательной рекомбинации, на фактор заполнения, напряжение холостого хода и гистерезис [146,168]. В этом разделе выполнена оценка уровней ловушек в мультипликационных перовскитах с использованием четырех основных методов определения характеристик: измерения емкости, измерения проводимости, переходной спектроскопии глубокого уровня (DLTS) и оптической DLTS

(ODLTS). Это комбинированное исследование позволяет определить природу уровней ловушек (ловушка для электронов или дырок), положение уровня энергии ловушек относительно границ зоны, профиль плотности ловушек в материалах устройств и сечение захвата уровней ловушек. Устройства были изготовлены с p-i-p конфигурацией: оксид олова, легированный фтором (FTO)/c-TiO₂ (компактный слой)/m-TiO₂ (мезоскопические электронно-транспортный слой)/перовскит (печатный фотоактивный слой)/spiro-OMeTAD (дырочно-транспортный слой)/Ag (катод). Маршруты получения слоев ПСЭ написаны в таблице 18.

Таблица 18 – Маршруты получения ПСЭ на основе перовскита с мультикатионным составом

Материал	Маршрут нанесения	Отжиг	Примечание
Смесь ацетилаcetона (2 мл), диизопропоксида титана (3 мл) и этанола (45 мл)	Спрей-покрытие при 460 °C		Толщина 30 нм
Паста TiO ₂ разбавленная этанолом (1:5)	Центрифугирование 3000 об/мин – 20 с	480 °C – 30 мин	
spiroOMeTAD (73.5 г/мл) в хлорбензоле с TBP (26,7 мкл/мл), LiTFSI (16,6 мкл/мл), и FK209 (7,2 мкл/мл)	2500 об/мин – 20 с		Толщина 140 нм
золотой верхний контакт			100 нм терморезистивное напыление

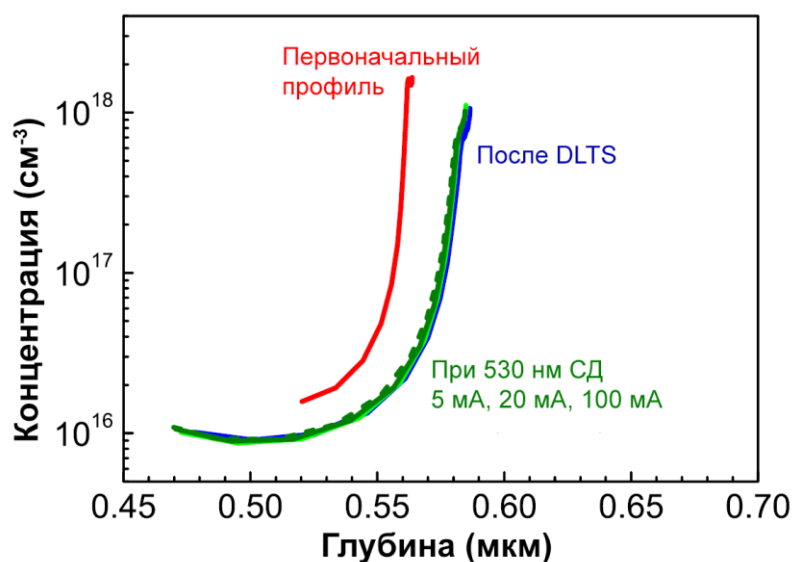


Рисунок 74 – Профили концентрации ПСЭ до и после DLTS при светодиодном освещении 530 нм. Измерения производятся при 300 и 100 кГц.

Измерения профиля концентрации заряда представлены на рисунке 74. Для начального измерения, перед любыми анализами DLTS, можно четко наблюдать сильное накопление у

границы раздела с контактным слоем. Учитывая тот факт, что емкость устройства уменьшалась при подаче отрицательного напряжения на верхний золотой электрод, обычно собирающий дырки при освещении, можно заключить, что проводимость в фотоактивном слое имеет электронный тип. Концентрация некомпенсированных доноров в этой области накопления составляет порядка 10^{18} см^{-3} , в то время как в объеме пленки концентрация близка 10^{16} см^{-3} . Ширина основной области приблизительно 0,55 мкм, и, таким образом, вся область обеднена при 0 В и может быть исследована только с подачей прямого напряжения. Полностью обедненный слой перовскита ожидался при 0 В, и это согласуется с PIN-природой ПСЭ [169], а также с другими измерениями вольт-фарадных характеристик (ВФХ) аналогичных устройств [125,170], но сильно отличается от фотоэлектрических технологий других материалов, таких как Si и CdTe [125].

После DLTS при 1 В емкость уменьшилась по сравнению с первоначальными измерениями, тем не менее сохранялся восходящий тренд при увеличении глубины в области перовскита. Это связано с физическими изменениями/разрушением пленки, вызванными напряжением DLTS, с последующим изменением диэлектрической проницаемости, параметра, необходимого для расчета профиля глубины. Также наблюдается, что освещение с помощью светодиода 530 нм при различной интенсивности света не вызывает дальнейшего сдвига профиля, показывающего, что устройство достигло стабильной конфигурации после начальной деградации.

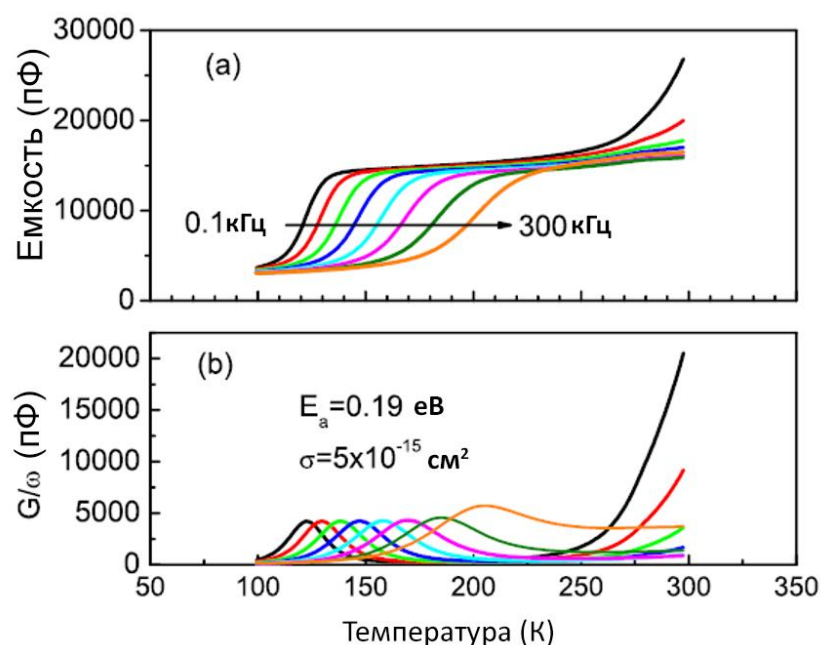


Рисунок 75 – Спектр адмиттанса исследуемого образца: а) емкость C на разных частотах f в зависимости от температуры; б) проводимость G переменного тока, нормированная на угловую частоту $\omega = 2\pi f$ в зависимости от температуры, как измерено при -0,3 В, и для нескольких частот измерения (0,1, 0,3, 1, 3, 10, 30, 100 и 300 кГц).

Результаты измерения спектров адмиттанса (полной проводимости) на этом образце представлены на рисунке 75. На графиках проводимость нормирована на угловую частоту $\omega = 2\pi f$. При температурах ниже 250 К можно наблюдать сильное вымораживание емкости и пик проводимости переменного тока. Положение ступеньки емкости и пика проводимости смещается в сторону более высоких температур при увеличении частоты тока.

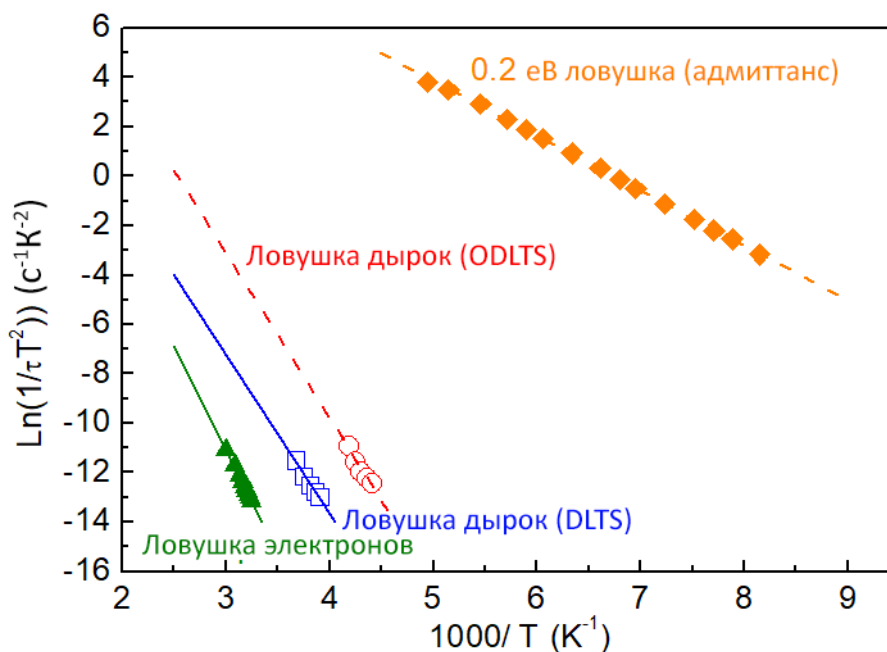


Рисунок 76 – График Аррениуса электронной ловушки из спектров DLTS, дырочной ловушки А из DLTS и ODLTS, и ловушки 0,2 эВ из измерения адмиттанса; τ на рисунке - характерное время релаксации для DLTS и ODLTS, $\tau = (t_2 - t_1) / \ln(t_2/t_1)$, для адмиттанса $\tau = 1/(2\pi f)$ (где f - частота измерения)

Стандартный анализ спектроскопии адмиттанса (рисунок 76) показал энергию ионизации доноров $E_D = 0,2$ эВ с сечением захвата электронов $R_D = 5 \times 10^{-15} \text{ см}^2$. Спектры, представленные на рисунке 75 регистрировались с обратным напряжением -0,3 В, т.е. в области сильного межфазного скопления доноров [122]. Тем не менее, когда спектры адмиттанса измерялись при 0,5 В в «объеме» пленки перовскита, наблюдались те же центры (рисунок 77). Когда эти центры вымораживались, емкость становилась простой паразитной емкостью. Предполагается, что центры с $E_D = 0,2$ эВ определяют основной заряд в межфазной области накопления и в «объемной» области пленки, а более мелкие центры отсутствуют в высоких концентрациях.

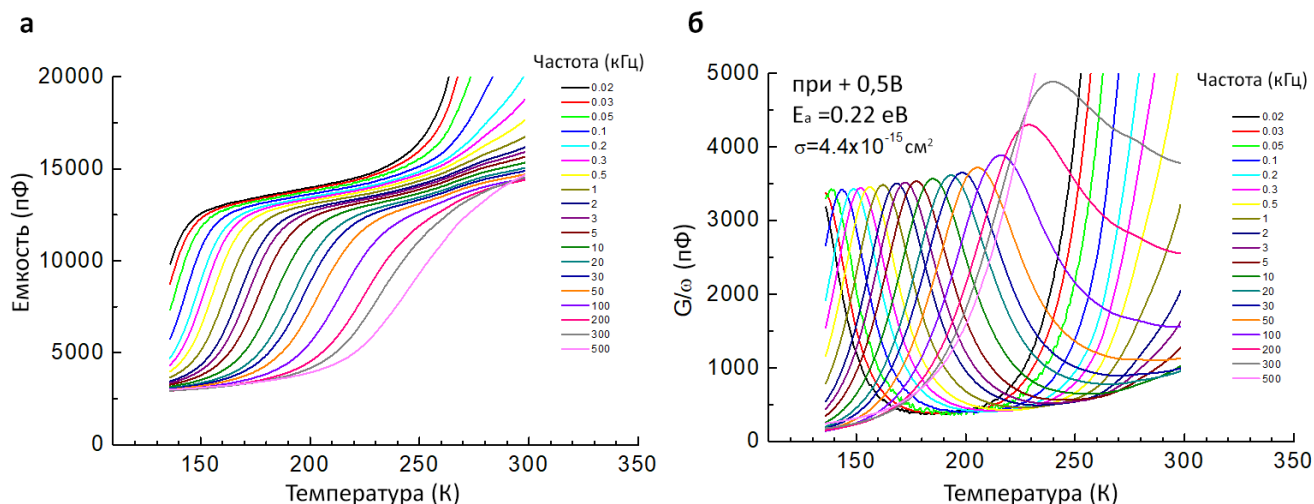


Рисунок 77 – Спектр адмиттанса, измеренные при +0,5 В: а) зависимость емкости от температуры; б) зависимость G/ω от температуры

Сильное вымораживание емкости представляет собой серьезное препятствие для измерений DLTS. На рисунке 78 показан необработанный спектр DLTS, измеренный при обратном напряжении 1 В. Здесь доминирующей особенностью является заметный пик около 150–200 К, связанный с быстрым увеличением емкости при изменении температуры. Это создает поддельный пик, не связанный с ловушкой глубокого уровня, что ясно демонстрируется независимостью положения пика от выбора временных окон. Однако сигнал реальных ловушек будет значительно искажен поддельным пиком, возникающим из-за вымораживания емкости. Чтобы избавиться от этого эффекта и получить чистые спектры интересующих характеристик, сигнал был скорректирован с учетом известной скорости изменения установившейся емкости с температурой.

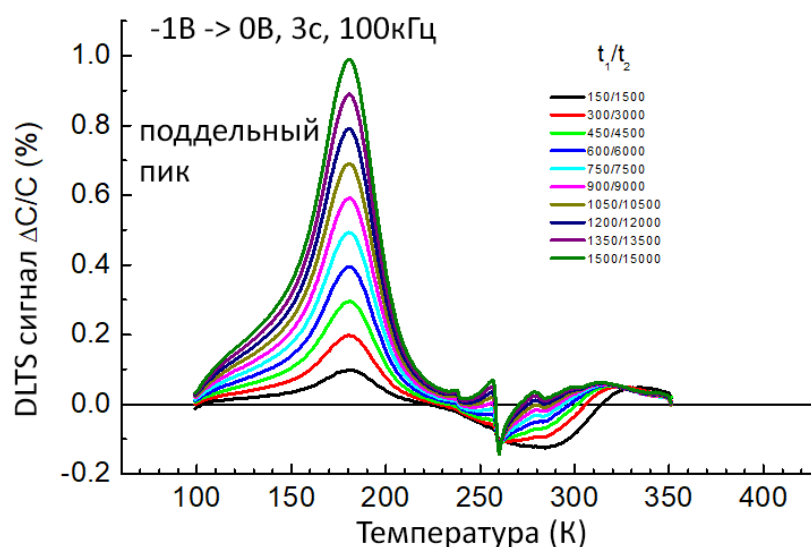


Рисунок 78 – Спектр DLTS без поправки на быстрое изменение емкости с температурой

Скорректированный сигнал DLTS, представленный на рисунке 79, показывает при высоких температурах (> 200 К) две особенности, одна из которых связана с ловушками дырок (отрицательный пик А на рисунке означает, что емкость уменьшается со временем во время переходного процесса) и ловушками электронов (положительный пик В). В отличие от поддельного пика, эти положения пиков перемещаются путем изменения временных окон и, таким образом, относятся к реальным ловушкам. Незначительная температурная зависимость величины электронного пика В является результатом интерференции с пиком дырочной ловушки А, в то время как более сильная температурная зависимость величины пика ловушки дырок А, вероятно, является проявлением температурной зависимости концентрации свободных электронов.

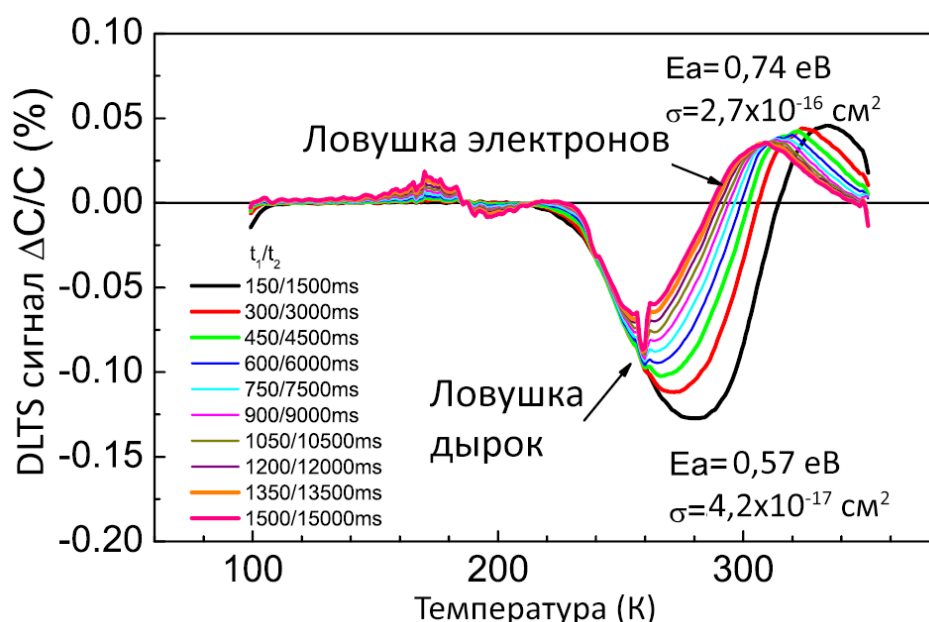


Рисунок 79 – Спектр DLTS с поправкой на сильное вымораживание емкости.

Измерения выполнялись при обратном напряжении -1 В, с импульсами прямого напряжения от -1 В до 0 В (длительностью 3 с), при частоте зондирующего напряжения 100 кГц и различных временных окнах t_1 и t_2 . Дырочные ловушки имеют энергию активации $0,57$ эВ и сечение захвата $4,2 \times 10^{-17} \text{ см}^2$, в то время как ловушки электронов имеют энергию активации около $0,74$ эВ и сечение захвата примерно $2,7 \times 10^{-16} \text{ см}^2$. Ловушки неосновных носителей А видны в спектрах DLTS, даже если условия измерения не инжектируют неосновные носители в устройство. Вероятно, это связано с сильным изгибом зон в структуре и заметной концентрацией носителей заряда вблизи границы раздела. Электронные ловушки В очень четко наблюдаются в спектрах DLTS, снятых в части концентрационного профиля на рисунке 75 с напряжением 0 В и импульсным напряжением до 1 В, в то время как сигнал ловушек дырок не регистрировался.

Поскольку для этой точки напряжения и импульсного напряжения инжекция дырок происходит, а сигнал ловушек дырок отсутствует, вероятно, это означает, что ловушки дырок присутствуют только в измеримой концентрации в области накопления заряда вблизи границы раздела. Это объяснение согласуется с электролюминесцентными свойствами перовскита с аналогичной шириной запрещенной зоны, где излучение света наблюдается только при поляризации выше 1 В [171].

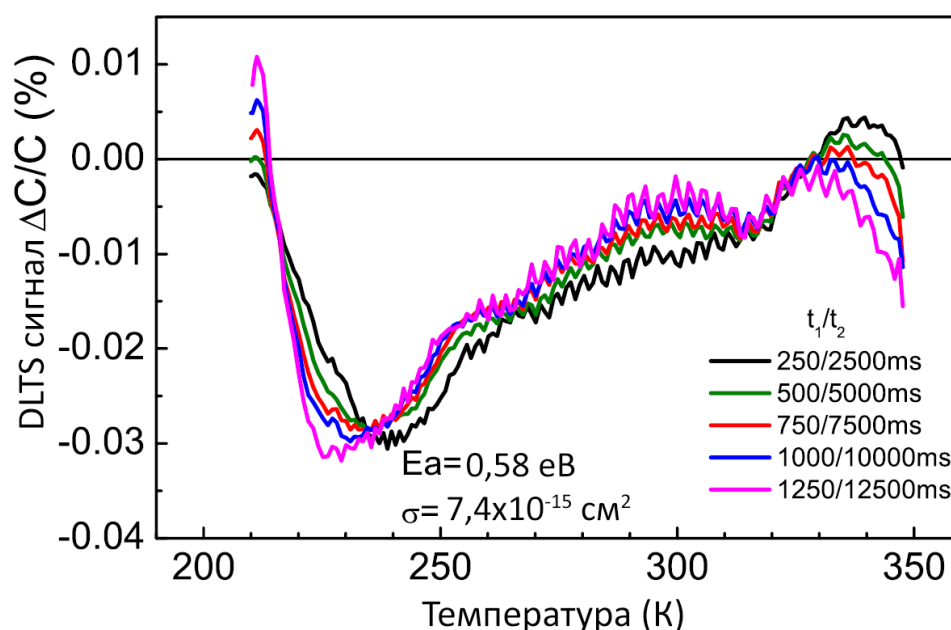


Рисунок 80 – Спектр ODLTS, измеренные при -0,3 В, полученные с помощью светодиода с длиной волны 530 нм, с длительностью импульса 5 с и управляющим током 20 мА (что соответствует плотности выходной оптической мощности 32 мВт/см²)

Заключительный ODLTS-анализ был проведен, чтобы проверить, могут ли сигналы ловушек дырок генерироваться освещением устройства. На рисунке 80 показан спектр, записанный при возбуждении светодиодом с длиной волны 530 нм и низким током возбуждения 20 мА (плотность оптической мощности на образце около 32 мВт/см²). Здесь спектр уже скорректирован на изменение емкости с температурой. Сигнал ODLTS слабый и довольно шумный даже после поправки на температурную зависимость емкости. Были обнаружены ловушки дырок с энергией активации 0,58 эВ, аналогичные ловушкам дырок А в DLTS (0,57 эВ), с поперечным сечением захвата $7,4 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$, намного большим, чем измеренное значение в DLTS ($4,2 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$). Кроме того, наблюдались ловушки электронов, аналогичные ловушкам В в DLTS.

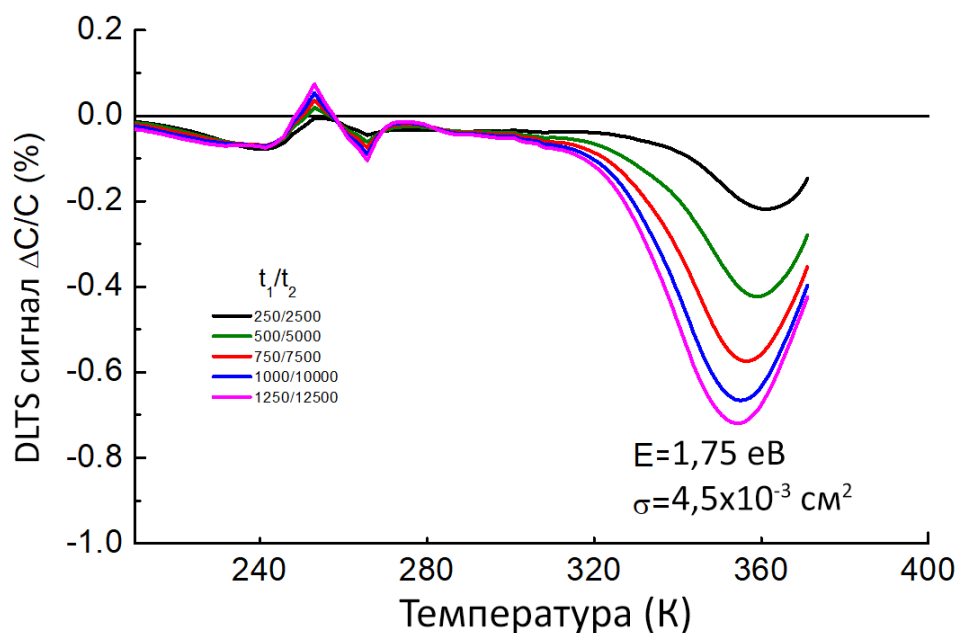


Рисунок 81 – Спектр ODLTS, измеренные при светодиодном возбуждении (250 мВт; 530 нм) при смещении -0,3 В, временные окна 250 мс/2500 мс, 500 мс/5000 мс, 750 мс/7500 мс, 1000 мс/10000 мс и 1250 мс/12500 мс, кажущаяся энергия активации, рассчитанная для наблюдаемого пика, составляет 1,75 эВ.

При высокой мощности светодиода 250 мВт (1 Вт/см²) наблюдался в высокотемпературной части спектра ODLTS (рисунок 81) пик, похожий на ловушки дырок, с небольшими изменениями положения пика в виде функции зависимости от выбранных временных окон. Можно полагать, что этот пик является следствием измеримых изменений емкости с температурой при интенсивном освещении.

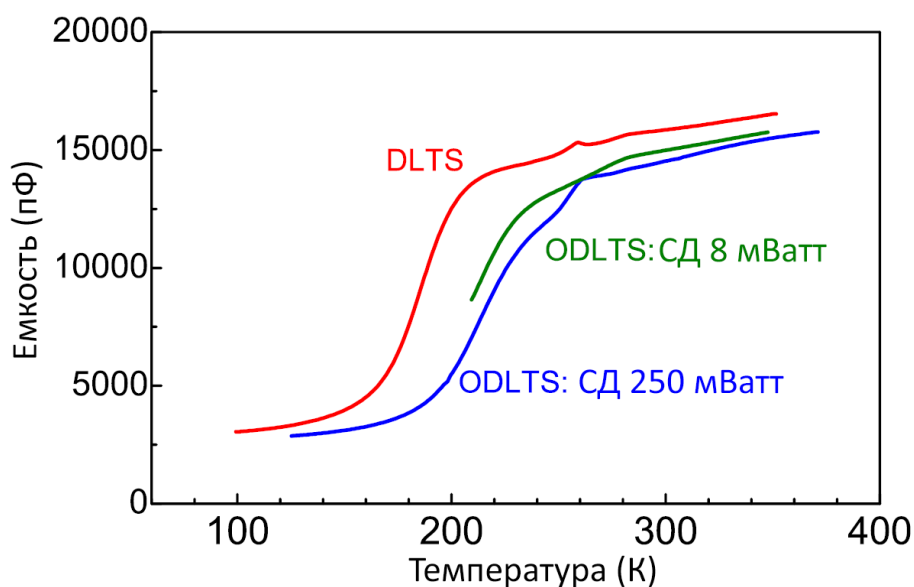


Рисунок 82 – Установившаяся емкость, измеренная в DLTS и двух условиях ODLTS

На рисунке 82 представлено сравнение стационарных изменений емкости с температурой, измеренной в DLTS и ODLTS при мощности светодиода 8 мВт (32 мВт/см^2) и в ODLTS с мощностью светодиода 250 мВт (1 Вт/см^2). Установившаяся емкость измеряется после окончания релаксации емкости. Видно, что с увеличением оптической выходной мощности ступень емкости постепенно смещается в сторону более высоких температур, а емкость в высокотемпературной части на этой ступени постепенно уменьшается. Это может быть следствием световой/индуцированной деградации поглощающей области, а также реального движения области скопления зарядов после дальнейшего освещения в сторону границы раздела, как показано на рисунке 83. Высокотемпературный пик в мощных ODLTS, вероятно, является проявлением такого движения заряда. Отмечено, что на профили концентрации влияют как приложение положительного напряжения, так и интенсивное освещение, но этот вопрос требует детального изучения.

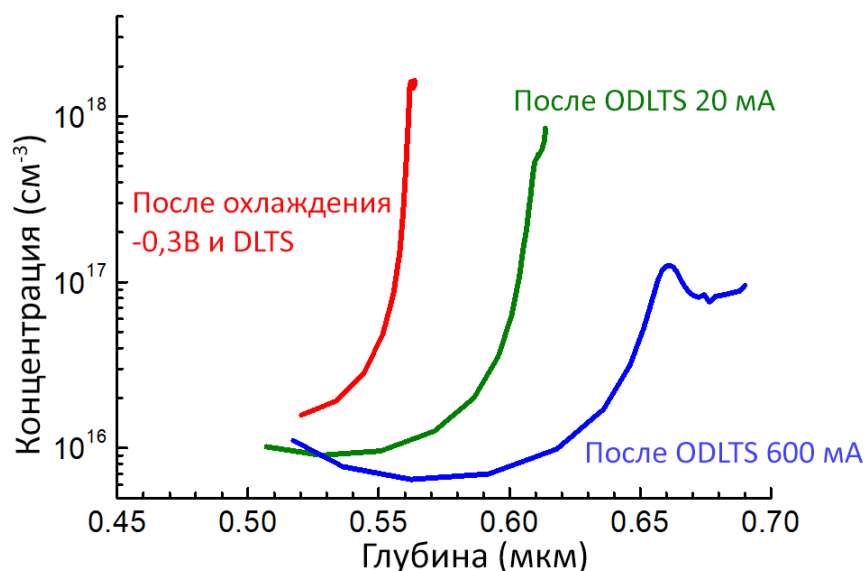


Рисунок 83 – Профили концентрации НСЭ после ODLTS при 20 мА и 600 мА

Вывод по четвертой главе

В этой главе были разработаны процессы слот-матричной печати фотоактивного слоя на основе перовскита с мультикатионным составом с помощью вакуумного испарения для обеих конфигураций ПСЭ: инвертированного планарного р-і-п и мезоскопического п-і-р устройств. Показано эффективное влияние добавки MACl на морфологию и качество пленки перовскита MAPI, добавка FACl увеличила размер зерен кристалла мультикатионного перовскита (с 100 до 800 нм), снизила вероятность рекомбинации зарядов за счет уменьшения количества дефектов в перовскитном слое и на интерфейсе с транспортными слоями, что привело к высокому шунтирующему сопротивлению в измеренных темновых ВАХ и улучшению КПД устройств. Оптимальное количество добавки FACl в растворе-прекурсоре перовскита было определено экспериментально в 10 % к молярному количеству PbI_2 . Слот-матричные печатные устройства, изготовленные на основе этого перовскита, показали максимальные выходные параметры, подробнее, U_{xx} увеличилось с 1,03 В до 1,07 В, КПД достигает 17,33 % и $J_{kз}$ выше 23 mA/cm^2 вблизи значения из измерений внешней квантовой эффективности. Кроме того, печатные устройства на основе мультикатионного перовскита продемонстрировали стабильность выше, чем ПСЭ на основе MAPI с одной и той же конфигурацией. Было проведено измерение выходных параметров в течение 105 дней. В промежутке с первого дня до 30, эффективности MAPI-устройств показали быструю деградацию. Среднее значение КПД уменьшилось на 10 % и продолжило снижаться после 30 дней с меньшей скоростью. Через 105 дней, оно осталось ~ 80 % от начального КПД. В то же время, после 105 дней среднее значение эффективности CsFAPi-устройств осталось выше 90 % начального значения. С целью масштабирования были успешно изготовлены с р-і-п конфигурацией слот-матричные устройства с повышенной площадью 1 cm^2 и мини-ПСМ (активная площадь 2,09 cm^2). В стандартном условии измерения мини-ПСМ показали максимальный КПД 14.90 %. Устройства с активной площадью (1 cm^2) продемонстрировали высокие выходные параметры: КПД – 17,12 %, U_{xx} – 1.04 В, $J_{kз}$ – 22,52 mA/cm^2 и ФЭ – 0,73. Эти результаты не намного ниже чем выходные параметры маленьких устройств (0,14 cm^2).

С применением перовскита с мультикатионным составом $Cs_x(MA_{0.17}FA_{0.83})_{(1-x)}Pb(I_{0.83}Br_{0.17})_3$ в мезоскопических ПСЭ представлены комбинированные исследования поведения ловушек в перовските. Обнаружен доминирующий донорный уровень с энергией на 0,2 эВ ниже зоны проводимости перовскита. Две другие глубокие ловушки обнаружены для дырок и электронов с энергиями 0,57 и 0,74 эВ соответственно. Эти состояния ловушек также наблюдаются с помощью оптического DLTS, результат хорошо согласуется с моделированными межузельными дефектами йода. Плотность ловушек глубоких уровней, обнаруженная в этой работе, составила величину порядка $10^{15} cm^{-3}$. Для больших мощностей светодиодов мы

наблюдали в ODLTS заметный пик, похожий на дырочную ловушку, с нереально высокими энергиями активации. Такой пик может быть связан со свойствами ионной проводимости перовскитов, а также наблюдался в других ионных материалах, таких как TlBr.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе данной работы удалось достичь поставленной цели исследования:

- разработан процесс нанесения четырех функциональных слоев ПСЭ методами слот-матричной печати и вакуумного испарения, включая дырочно-транспортный слой на основе компактного NiO_x , использование которого позволило получить наилучшие показатели тока короткого замыкания (больше 20 мА/см^2) и КПД (больше 16 %);
- определены оптимальные составы раствора-прекурсора для слот-матричной печати перовскитных слоев в качестве фотоактивного слоя ПСЭ с разными составами: MAPbI₃ и мультикатионный, исследованы добавки из хлоридных катионов улучшающих морфологию и оптоэлектронные свойства напечатанных перовскитов. Изготовленные слот-матричные печатные перовскитные устройства на основе MAPbI₃ и мультикатионного состава площадью до 1 см^2 достигли КПД более 17 %, а солнечные модули площадью $2,09 \text{ см}^2$ показали КПД около 14,9 %;
- разработана конструкция ПСЭ со структурой ITO/ NiO_x /CH₃NH₃PbI₃/PCBM/BCP/Cu при использовании различных конфигураций дырочно-транспортного слоя NiO_x (компактный слой и слой из наночастиц), позволяющая получать КПД устройства более 30 % в условиях низкой интенсивности света от 100 до 1000 люкс;
- показана высокая стабильность устройств на основе печатного перовскита Cs_{0,2}FA_{0,8}PbI₃ с КПД, остающимся более 90% начального значения после 105 дней;
- определены численные параметры дефектов в фотопреобразователях с мультикатионным составом методами нестационарной спектроскопии глубоких уровней с электрическим возбуждением (DLTS) и оптическим возбуждением (ODLTS). Обнаружен донорный уровень с энергией на 0,2 эВ ниже зоны проводимости перовскита. Два других глубоких уровня ловушки обнаружены с энергиями 0,57 и 0,74 эВ. Первый уровень связан с ловушкой для дырок, а второй - с ловушкой для электронов.

Список использованных литературных источников

1. Donaldson A. Cost Of Solar Panels Per Square Meter – Bank Breaking Beauty // <https://www.solarpowerfam.com/cost-of-solar-panels-per-square-meter/>. 2019.
2. Dou B. et al. Roll-to-Roll Printing of Perovskite Solar Cells // *ACS Energy Lett.* 2018. Vol. 3, № 10. P. 2558–2565.
3. <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>.
4. Amat A. et al. Cation-induced band-gap tuning in organohalide perovskites: Interplay of spin-orbit coupling and octahedra tilting // *Nano Lett.* 2014. Vol. 14, № 6. P. 3608–3616.
5. Stranks S.D. et al. Electron-hole diffusion lengths exceeding 1 micrometer in an organometal trihalide perovskite absorber // *Science* (80-.). 2013. Vol. 342, № 6156. P. 341–344.
6. Herz L.M. Charge-Carrier Mobilities in Metal Halide Perovskites: Fundamental Mechanisms and Limits // *ACS Energy Lett.* 2017. Vol. 2, № 7. P. 1539–1548.
7. Li X. et al. A vacuum flash – assisted solution process for high-efficiency large-area perovskite solar cells // *Science* (80-.). 2016. Vol. 8060, № June. P. 1–10.
8. Rong Y. et al. Hole-Conductor-Free Mesoscopic $\text{TiO}_2 / \text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Heterojunction Solar Cells based on Anatase Nanosheets and Carbon Counter Electrodes. 2014.
9. Zhang L. et al. The Effect of Carbon Counter Electrode on Fully Printable Mesoscopic Perovskite Solar Cell. 2014.
10. Mei A. et al. A hole-conductor-free, fully printable mesoscopic perovskite solar cell with high stability. 2014. Vol. 295.
11. Tait J.G. et al. Rapid composition screening for perovskite photovoltaics via concurrently pumped ultrasonic spray coating // *J. Mater. Chem. A. Royal Society of Chemistry*, 2016. Vol. 4, № 10. P. 3792–3797.
12. Barrows A.T. et al. Efficient planar heterojunction mixed-halide perovskite solar cells deposited via spray-deposition // *Energy Environ. Sci. Royal Society of Chemistry*, 2014. Vol. 7, № 9. P. 2944–2950.
13. Teichler A., Perelaer J., Schubert U.S. Inkjet printing of organic electronics-comparison of deposition techniques and state-of-the-art developments // *J. Mater. Chem. C*. 2013. Vol. 1, № 10. P. 1910–1925.
14. Sun Y. et al. Solvent inkjet printing process for the fabrication of polymer solar cells // *RSC Adv.* 2013. Vol. 3, № 30. P. 11925–11934.
15. Jung Y.S. et al. Progress in Scalable Coating and Roll-to-Roll Compatible Printing Processes of Perovskite Solar Cells toward Realization of Commercialization // *Adv. Opt. Mater.* 2018. Vol.

- 6, № 9. P. 1–30.
16. Deng Y. et al. Surfactant-controlled ink drying enables high-speed deposition of perovskite films for efficient photovoltaic modules // *Nat. Energy*. Springer US, 2018. Vol. 3, № 7. P. 560–566.
 17. Yang Z. et al. High-Performance Fully Printable Perovskite Solar Cells via Blade-Coating Technique under the Ambient Condition. 2015. P. 1–6.
 18. Deng Y. et al. Air-Stable, Efficient Mixed-Cation Perovskite Solar Cells with Cu Electrode by Scalable Fabrication of Active Layer // *Adv. Energy Mater.* 2016. Vol. 6, № 11. P. 1–8.
 19. Heo Y.J. et al. Printing-friendly sequential deposition via intra-additive approach for roll-to-roll process of perovskite solar cells // *Nano Energy*. Elsevier Ltd, 2017. Vol. 41, № August. P. 443–451.
 20. Burkitt D., Searle J., Watson T. Perovskite solar cells in N-I-P structure with four slot-die-coated layers // *R. Soc. Open Sci.* 2018. Vol. 5, № 5.
 21. Deng Y. et al. Surfactant-controlled ink drying enables high-speed deposition of perovskite films for efficient photovoltaic modules // *Nat. Energy*. Springer US, 2018. Vol. 3, № July.
 22. Howard I.A. et al. Coated and Printed Perovskites for Photovoltaic Applications // *Adv. Mater.* 2019. Vol. 31, № 26.
 23. Robinson J. et al. Recent progress towards roll-to-roll manufacturing of perovskite solar cells using slot-die processing // *J. Phys. Energy*. 2020. Vol. 2. P. 0–31.
 24. Patidar R. et al. Slot-die coating of perovskite solar cells: An overview // *Mater. Today Commun.* 2020. Vol. 22, № December.
 25. Chen W. et al. Efficient and stable large-area perovskite solar cells with inorganic charge extraction layers. 2015. № October. P. 1–10.
 26. Minemawari H. et al. Inkjet printing of single-crystal films // *Nature*. Nature Publishing Group, 2011. Vol. 475, № 7356. P. 364–367.
 27. Jeon N.J. et al. Solvent engineering for high-performance inorganic-organic hybrid perovskite solar cells // *Nat. Mater.* 2014. Vol. 13, № 9. P. 897–903.
 28. Yang M. et al. Square-Centimeter Solution-Processed Planar CH₃NH₃PbI₃ Perovskite Solar Cells with Efficiency Exceeding 15 %. 2015. P. 6363–6370.
 29. Wengeler L. in *Coating and Drying Processes for Functional Films in Polymer Solar Cells* (Karlsruher Institut für Technologie Scientific Publishing, Karlsruhe, Germany, 2014), pp. 78–80.
 30. Salim T. et al. Perovskite-based solar cells: Impact of morphology and device architecture on device performance // *J. Mater. Chem. A*. Royal Society of Chemistry, 2015. Vol. 3, № 17. P. 8943–8969.
 31. Gonzalez-pedro V. et al. General Working Principles of CH₃NH₃PbX₃ Perovskite Solar Cells.

- 2014.
32. Marinova N., Valero S., Luis J. Organic and perovskite solar cells : Working principles , materials and interfaces // J. Colloid Interface Sci. Elsevier Inc., 2017. Vol. 488. P. 373–389.
 33. Zhou D. et al. Perovskite-Based Solar Cells : Materials , Methods , and Future Perspectives. 2018. Vol. 2018.
 34. Friedrich D. et al. Unravelling the mechanism of photoinduced charge transfer processes in lead iodide perovskite solar cells. 2014. Vol. 8, № March. P. 1–6.
 35. Zhang C. et al. Recent progress of minimal voltage losses for high-performance perovskite photovoltaics // Nano Energy. Elsevier Ltd, 2021. Vol. 81, № October 2020. P. 105634.
 36. Wu N. et al. Identifying the Cause of Voltage and Fill Factor Losses in Perovskite Solar Cells by Using Luminescence Measurements. 2017. P. 1827–1835.
 37. Daboczi M. et al. Origin of Open-Circuit Voltage Losses in Perovskite Solar Cells Investigated by Surface Photovoltage Measurement. 2019.
 38. Ompong D., Singh J. High Open-Circuit Voltage in Perovskite Solar Cells: The Role of Hole Transport Layer // Org. Electron. Elsevier B.V., 2018.
 39. Bisquert J., Hayase S. Tunable Open Circuit Voltage by Engineering Inorganic Cesium Lead Bromide / Iodide Perovskite Solar Cells // Sci. Rep. Springer US, 2018. № October 2017. P. 1–9.
 40. Tang H. A Short Progress Report on High-Efficiency Perovskite Solar Cells. Nanoscale Research Letters, 2017.
 41. Lee Y. et al. Efficient Planar Perovskite Solar Cells Using Passivated Tin Oxide as an Electron Transport Layer. 2018. Vol. 1800130. P. 1–6.
 42. Luo D. et al. Enhanced photovoltage for inverted planar heterojunction perovskite solar cells. 2018. Vol. 1446, № June. P. 1442–1446.
 43. Zhao Y. et al. Recent Progress in High-efficiency Planar-structure Perovskite Solar Cells // Energy Environ. Mater. 2019. Vol. 2, № 2. P. 93–106.
 44. Etgar L. Hole-transport material-free perovskite-based solar cells // MRS Bull. 2015. Vol. 40, № 8. P. 674–680.
 45. Shi Z., Jayatissa A.H. Perovskites-based solar cells: A review of recent progress, materials and processing methods // Materials (Basel). 2018. Vol. 11, № 5.
 46. Ball J.M. et al. Low-temperature processed meso-superstructured to thin-film perovskite solar cells // Energy Environ. Sci. 2013. Vol. 6, № 6. P. 1739–1743.
 47. Wojciechowski K. et al. Sub-150 °C processed meso-superstructured perovskite solar cells with enhanced efficiency // Energy Environ. Sci. 2014. Vol. 7, № 3. P. 1142–1147.
 48. Zhou H. et al. Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells Huanping. 2014.
 49. Song Z. et al. Pathways toward high-performance perovskite solar cells: review of recent

- advances in organo-metal halide perovskites for photovoltaic applications // J. Photonics Energy. 2016. Vol. 6, № 2. P. 022001.
50. Meng L. et al. Recent Advances in the Inverted Planar Structure of Perovskite Solar Cells // Acc. Chem. Res. 2016. Vol. 49, № 1. P. 155–165.
 51. Jeng J.Y. et al. CH₃NH₃PbI₃ perovskite/fullerene planar-heterojunction hybrid solar cells // Adv. Mater. 2013. Vol. 25, № 27. P. 3727–3732.
 52. Hu L. et al. Inverted Planar Perovskite Solar Cells with a High Fill Factor and Negligible Hysteresis by the Dual Effect of NaCl-Doped PEDOT:PSS // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2017. Vol. 9, № 50. P. 43902–43909.
 53. Liu T. et al. Inverted Perovskite Solar Cells: Progresses and Perspectives // Adv. Energy Mater. 2016. Vol. 6, № 17.
 54. Docampo P. et al. Efficient organometal trihalide perovskite planar-heterojunction solar cells on flexible polymer substrates Pablo // Nat. Commun. Nature Publishing Group, 2013. P. 1–6.
 55. Shao Y., Yuan Y., Huang J. Correlation of energy disorder and open-circuit voltage in hybrid perovskite solar cells // Nat. Energy. 2016. Vol. 1, № 1. P. 1–6.
 56. Etgar L. et al. Mesoscopic CH₃NH₃PbI₃/TiO₂ heterojunction solar cells // J. Am. Chem. Soc. 2012. Vol. 134, № 42. P. 17396–17399.
 57. Sun S. et al. The origin of high efficiency in low-temperature solution-processable bilayer organometal halide hybrid solar cells // Energy Environ. Sci. 2014. Vol. 7, № 1. P. 399–407.
 58. Whitaker J.B. et al. Scalable slot-die coating of high performance perovskite solar cells // Sustain. Energy Fuels. 2018. Vol. 2, № 11. P. 2442–2449.
 59. Liu M., Johnston M.B., Snaith H.J. Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition // Nature. Nature Publishing Group, 2013. Vol. 501, № 7467. P. 395–398.
 60. Saranin D.S. et al. promising precursor for hole transport layer in planar structured perovskite solar cells // J. Mater. Chem. C. Royal Society of Chemistry, 2018.
 61. Subbiah A.S. et al. Inorganic hole conducting layers for perovskite-based solar cells // J. Phys. Chem. Lett. 2014. Vol. 5, № 10. P. 1748–1753.
 62. Lim K.G. et al. Boosting the power conversion efficiency of perovskite solar cells using self-organized polymeric hole extraction layers with high work function // Adv. Mater. 2014. Vol. 26, № 37. P. 6461–6466.
 63. Hu L. et al. Sequential Deposition of CH₃NH₃PbI₃ on Planar NiO Film for Efficient Planar Perovskite Solar Cells // ACS Photonics. 2014. Vol. 1, № 7. P. 547–553.
 64. Jeng J. et al. Nickel Oxide Electrode Interlayer in CH₃NH₃PbI₃ Perovskite/PCBM Planar-Heterojunction Hybrid Solar Cells. 2014. P. 1–7.
 65. Zhu Z. et al. High-performance hole-extraction layer of sol-gel-processed nio nanocrystals for

- inverted planar perovskite solar cells // *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2014. Vol. 53, № 46. P. 12571–12575.
66. Reale A. et al. Spray Coating for Polymer Solar Cells: An Up-to-Date Overview // *Energy Technol.* 2015. Vol. 3, № 4. P. 385–406.
 67. Seo J. et al. Benefits of very thin PCBM and LiF layers for solution-processed p-i-n perovskite solar cells // *Energy Environ. Sci.* 2014. Vol. 7, № 8. P. 2642–2646.
 68. Wang Q. et al. Large fill-factor bilayer iodine perovskite solar cells fabricated by a low-temperature solution-process // *Energy Environ. Sci.* 2014. Vol. 7, № 7. P. 2359–2365.
 69. Jianga Y. et al. Optical Analysis of Perovskite/Silicon Tandem Solar Cells *Yajie*. 2016.
 70. Sun Y.-Y. et al. Discovering Lead-Free Perovskite Solar Materials with Split-Anion Approach. 2015.
 71. Park B. et al. Bismuth Based Hybrid Perovskites $A_3Bi_2I_9$ (A: Methylammonium or Cesium) for Solar Cell Application. 2015. Vol. 9. P. 6806–6813.
 72. Abate A. et al. The rapid evolution of highly efficient perovskite solar cells // *Energy Environ. Sci.* Royal Society of Chemistry, 2017.
 73. Saliba M. et al. Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: improved stability, reproducibility and high efficien. Royal Society of Chemistry, 2016. Vol. 9, № 6.
 74. Abate A. et al. The rapid evolution of highly efficient perovskite solar cells // *Energy Environ. Sci.* Royal Society of Chemistry, 2017.
 75. Li Z. et al. Stabilizing Perovskite Structures by Tuning Tolerance Factor: Formation of Formamidinium and Cesium Lead Iodide Solid-State Alloys // *Chem. Mater.* 2016. Vol. 28, № 1. P. 284–292.
 76. Han Y. et al. Degradation observations of encapsulated planar $CH_3NH_3PbI_3$ perovskite solar cells at high temperatures and humidity. 2015.
 77. Chen C. et al. Efficient and Uniform Planar-Type Perovskite Solar Cells by Simple Sequential Vacuum Deposition. 2014. P. 1–6.
 78. Razza S. et al. Research Update: Large-area deposition, coating, printing, and processing techniques for the upscaling of perovskite solar cell technology Stefano. 2016. Vol. 091508.
 79. Matteoccia F. et al. Solid-state solar module based on mesoscopic organometal halide perovskite: a route towards the up- scaling process. 2014.
 80. Qiu W. et al. Pinhole-Free Perovskite Films for Efficient Solar Modules. 2016.
 81. Giacomo F. Di et al. Flexible Perovskite Photovoltaic Modules and Solar Cells Based on Atomic Layer Deposited Compact Layers and UV-Irradiated TiO_2 Scaffolds on Plastic Substrates. 2015. P. 1–9.
 82. Mei A. et al. A hole-conductor-free, fully printable mesoscopic perovskite solar cell with high

- stability. 2014. Vol. 295.
83. Cao K. et al. Efficient screen printed perovskite solar cells based on mesoscopic TiO₂/Al₂O₃/NiO/carbon architecture // *Nano Energy*. Elsevier, 2015. Vol. 17. P. 171–179.
 84. Solaronix SA, personal communication and 11th July 2016 press release // <https://www.solaronix.com/news/solaronix-achieves-major-breakthrough-toward-perovskite-solar-cell-industrialization/>.
 85. Bishop J.E., Routledge T.J., Lidzey D.G. *Advances in Spray-Cast Perovskite Solar Cells* // *J. Phys. Chem. Lett.* 2018. Vol. 9, № 8. P. 1977–1984.
 86. Liang Z. et al. A large grain size perovskite thin film with a dense structure for planar heterojunction solar cells via spray deposition under ambient conditions // *RSC Adv.* 2015. Vol. 5, № 74. P. 60562–60569.
 87. Das S. et al. High-Performance Flexible Perovskite Solar Cells by Using a Combination of Ultrasonic Spray-Coating and Low Thermal Budget Photonic Curing // *ACS Photonics*. 2015. Vol. 2, № 6. P. 680–686.
 88. Casaluci S. et al. A simple approach for the fabrication of perovskite solar cells in air // *J. Power Sources*. 2015. Vol. 297. P. 504–510.
 89. Hsiao S.Y. et al. Efficient All-Vacuum Deposited Perovskite Solar Cells by Controlling Reagent Partial Pressure in High Vacuum // *Adv. Mater.* 2016. Vol. 28, № 32. P. 7013–7019.
 90. Li F. et al. A facile spray-assisted fabrication of homogenous flat CH₃NH₃PbI₃ films for high performance mesostructure perovskite solar cells // *Mater. Lett.* Elsevier, 2015. Vol. 157. P. 38–41.
 91. Shao F. et al. A modified two-step sequential deposition method for preparing perovskite CH₃NH₃PbI₃ solar cells // *RSC Adv.* 2016. Vol. 6, № 48. P. 42377–42381.
 92. Bishop J.E. et al. High-Efficiency Spray-Coated Perovskite Solar Cells Utilizing Vacuum-Assisted Solution Processing // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2018. Vol. 10, № 46. P. 39428–39434.
 93. Heo J.H. et al. Highly efficient CH₃NH₃PbI₃–xCl_x mixed halide perovskite solar cells prepared by re-dissolution and crystal grain growth via spray coating // *J. Mater. Chem. A*. Royal Society of Chemistry, 2016. Vol. 4, № 45. P. 17636–17642.
 94. Palma A.L. et al. Reduced graphene oxide as efficient and stable hole transporting material in mesoscopic perovskite solar cells // *Nano Energy*. Elsevier, 2016. Vol. 22. P. 349–360.
 95. Bishop J.E. et al. Spray-cast multilayer perovskite solar cells with an active-area of 1.5 cm² // *Sci. Rep.* Springer US, 2017. Vol. 7, № 1. P. 1–11.
 96. Mohamad D.K. et al. Spray-Cast Multilayer Organometal Perovskite Solar Cells Fabricated in Air // *Adv. Energy Mater.* 2016. Vol. 6, № 22. P. 1–7.

97. Deegan R.D. et al. Contact line deposits in an evaporating drop // *Phys. Rev. E - Stat. Physics, Plasmas, Fluids, Relat. Interdiscip. Top.* 2000. Vol. 62, № 1 B. P. 756–765.
98. Peng X. et al. Perovskite and Organic Solar Cells Fabricated by Inkjet Printing: Progress and Prospects // *Adv. Funct. Mater.* 2017. Vol. 27, № 41.
99. Wei Z. et al. 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. Chemie - Int. Ed.* 2014. Vol. 53, № 48. P. 13239–13243.
100. Li S.G. et al. 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. Royal Society of Chemistry*, 2015. Vol. 3, № 17. P. 9092–9097.
101. Hashmi S.G. et al. Air Processed Inkjet Infiltrated Carbon Based Printed Perovskite Solar Cells with High Stability and Reproducibility // *Adv. Mater. Technol.* 2017. Vol. 2, № 1. P. 4–9.
102. Mathies F. et al. Inkjet-Printed Triple Cation Perovskite Solar Cells: rapid-communication // *ACS Appl. Energy Mater.* American Chemical Society, 2018. Vol. 1, № 5. P. 1834–1839.
103. Abzieher T. et al. Electron-Beam-Evaporated Nickel Oxide Hole Transport Layers for Perovskite-Based Photovoltaics // *Adv. Energy Mater.* 2019. Vol. 9, № 12. P. 1–13.
104. Burschka J. et al. Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells // *Nature*. 2013. Vol. 499, № 7458. P. 316–319.
105. Yang M. et al. Perovskite ink with wide processing window for scalable high-efficiency solar cells // *Nat. Energy*. 2017. Vol. 2, № 5. P. 1–9.
106. Zuo C. et al. One-step roll-to-roll air processed high efficiency perovskite solar cells // *Nano Energy*. Elsevier Ltd, 2018. Vol. 46. P. 185–192.
107. Heo Y.J. et al. Printing-friendly sequential deposition via intra-additive approach for roll-to-roll process of perovskite solar cells // *Nano Energy*. Elsevier Ltd, 2017. Vol. 41, № August. P. 443–451.
108. Hwang K. et al. Toward large scale roll-to-roll production of fully printed perovskite solar cells // *Adv. Mater.* 2015. Vol. 27, № 7. P. 1241–1247.
109. Qin T. et al. Amorphous hole-transporting layer in slot-die coated perovskite solar cells // *Nano Energy*. Elsevier, 2017. Vol. 31, № August 2016. P. 210–217.
110. Jung Y. et al. One-step printable perovskite films fabricated under ambient conditions for efficient and reproducible solar cells One-step printable perovskite films fabricated under ambient conditions for efficient and reproducible solar cells. 2017.
111. Wang Q. et al. Achieving fully blade-coated ambient-processed perovskite solar cells by controlling the blade-coater temperature // *IEEE J. Photovoltaics*. IEEE, 2018. Vol. 8, № 6. P. 1662–1669.

112. Schmidt T.M. et al. Upscaling of Perovskite Solar Cells: Fully Ambient Roll Processing of Flexible Perovskite Solar Cells with Printed Back Electrodes // *Adv. Energy Mater.* 2015. Vol. 5, № 15. P. 1–9.
113. <https://www.pv-magazine.com/2018/04/09/solliance-achieves-14-5-cell-efficiency-on-perovskite-module/>. Solliance achieves 14.5% cell efficiency on perovskite module.
114. Peter Crone K. Slot Die Coating Principle and Application // *Coatema Coat. Mach.* 2016. P. 1–65.
115. Maza D. et al. Effect of Die Lip Configuration on the Operating Window of Slot Coating Process // 11th Brazilian Congr. Therm. Sci. Eng. (ENCIT 2006). 2006. № December.
116. Wu W.Q. et al. Molecular doping enabled scalable blading of efficient hole-transport-layer-free perovskite solar cells // *Nat. Commun. Springer US*, 2018. Vol. 9, № 1. P. 1–8.
117. Lee D. et al. Slot-Die Coated Perovskite Films Using Mixed Lead Precursors for Highly Reproducible and Large-Area Solar Cells // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2018. Vol. 10, № 18. P. 16133–16139.
118. Guo F. et al. A Generalized Crystallization Protocol for Scalable Deposition of High-Quality Perovskite Thin Films for Photovoltaic Applications // *Adv. Sci.* 2019. Vol. 6, № 17.
119. Li Y. et al. Realizing full coverage of perovskite film on substrate surface during solution processing: Characterization and elimination of uncovered surface // *J. Power Sources. Elsevier B.V.*, 2016. Vol. 320. P. 204–211.
120. Hu Y. et al. Stable Large-Area (10×10 cm²) Printable Mesoscopic Perovskite Module Exceeding 10% Efficiency // *Sol. RRL. John Wiley & Sons, Ltd*, 2017. Vol. 1, № 2. P. 1600019.
121. Qiu L. et al. Hybrid chemical vapor deposition enables scalable and stable Cs-FA mixed cation perovskite solar modules with a designated area of 91.8 cm² approaching 10% efficiency // *J. Mater. Chem. A. The Royal Society of Chemistry*, 2019. Vol. 7, № 12. P. 6920–6929.
122. Pautrat J.L. et al. Admittance spectroscopy: A powerful characterization technique for semiconductor crystals—Application to ZnTe // *Solid. State. Electron.* 1980. Vol. 23, № 11. P. 1159–1169.
123. Polyakov A.Y. et al. Hole traps and persistent photocapacitance in proton irradiated β -Ga₂O₃ films doped with Si // *APL Mater.* 2018. Vol. 6, № 9.
124. Lin Q. et al. Electro-optics of perovskite solar cells // *Nat. Photonics. Nature Publishing Group*, 2015. Vol. 9, № 2. P. 106–112.
125. Almora O. et al. On Mott-Schottky analysis interpretation of capacitance measurements in organometal perovskite solar cells // *Appl. Phys. Lett.* 2016. Vol. 109, № 17.
126. Lee I.H. et al. Studies of deep level centers determining the diffusion length in epitaxial layers and crystals of undoped n-GaN // *J. Appl. Phys.* 2016. Vol. 119, № 20.

127. Di Girolamo D. et al. Progress, highlights and perspectives on NiO in perovskite photovoltaics // Chem. Sci. Royal Society of Chemistry, 2020. Vol. 11, № 30. P. 7746–7759.
128. Singh R. et al. Review of current progress in inorganic hole-transport materials for perovskite solar cells // Appl. Mater. Today. Elsevier Ltd, 2019. Vol. 14. P. 175–200.
129. Sajid S. et al. Breakthroughs in NiO_x-HTMs towards stable, low-cost and efficient perovskite solar cells // Nano Energy. Elsevier Ltd, 2018. Vol. 51. P. 408–424.
130. Yin X. et al. Nickel Oxide as Efficient Hole Transport Materials for Perovskite Solar Cells // Sol. RRL. 2019. Vol. 3, № 5. P. 1–27.
131. Cacovich S. et al. Gold and iodine diffusion in large area perovskite solar cells under illumination // Nanoscale. Royal Society of Chemistry, 2017. Vol. 9, № 14. P. 4700–4706.
132. Domanski K. et al. Not All That Glitters Is Gold: Metal-Migration-Induced Degradation in Perovskite Solar Cells // ACS Nano. 2016. Vol. 10, № 6. P. 6306–6314.
133. Fu F. et al. I₂ vapor-induced degradation of formamidinium lead iodide based perovskite solar cells under heat-light soaking conditions // Energy Environ. Sci. 2019. Vol. 12, № 10. P. 3074–3088.
134. Magomedov A. et al. Pyridination of hole transporting material in perovskite solar cells questions the long-term stability // J. Mater. Chem. C. 2018. Vol. 6, № 33. P. 8874–8878.
135. Hamill J.C., Schwartz J., Loo Y.L. Influence of Solvent Coordination on Hybrid Organic-Inorganic Perovskite Formation // ACS Energy Lett. 2018. Vol. 3, № 1. P. 92–97.
136. Asran A.S. et al. Solvent influences the morphology and mechanical properties of electrospun poly(L-lactic acid) scaffold for tissue engineering applications // Macromol. Symp. 2010. Vol. 294, № 1. P. 153–161.
137. Giovanni D. Optical-spin dynamics in organic-inorganic lead halide perovskites. P. 53.
138. Wang T. et al. Indirect to direct bandgap transition in methylammonium lead halide perovskite // Energy Environ. Sci. Royal Society of Chemistry, 2017. Vol. 10, № 2. P. 509–515.
139. Reinoso M., Otálora C.A., Gordillo G. Improvement properties of hybrid Halide perovskite thin films prepared by sequential evaporation for planar solar cells // Materials (Basel). 2019. Vol. 12, № 9.
140. Saranin D. et al. Hysteresis-free perovskite solar cells with compact and nanoparticle NiO for indoor application // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. Elsevier B.V., 2021. Vol. 227, № July 2020. P. 111095.
141. Guo X. et al. Identification and characterization of the intermediate phase in hybrid organic–inorganic MAPbI₃ perovskite. 2016. № mcm. P. 3806–3813.
142. Cho A.N., Park N.G. Impact of Interfacial Layers in Perovskite Solar Cells // ChemSusChem. 2017. Vol. 10, № 19. P. 3687–3704.

143. Liu Z. et al. Nickel oxide nanoparticles for efficient hole transport in p-i-n and n-i-p perovskite solar cells. 2017.
144. Bashir A. et al. Cu-doped nickel oxide interface layer with nanoscale thickness for efficient and highly stable printable carbon-based perovskite solar cell // *Sol. Energy*. Elsevier, 2019. Vol. 182, № February. P. 225–236.
145. Tress W., Leo K., Riede M. Optimum mobility, contact properties, and open-circuit voltage of organic solar cells: A drift-diffusion simulation study // *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 2012. Vol. 85, № 15. P. 1–11.
146. Sherkar T.S. et al. Recombination in Perovskite Solar Cells: Significance of Grain Boundaries, Interface Traps, and Defect Ions // *ACS Energy Lett.* 2017. Vol. 2, № 5. P. 1214–1222.
147. Stolterfoht M. et al. Visualization and suppression of interfacial recombination for high-efficiency large-area pin perovskite solar cells // *Nat. Energy*. 2018. Vol. 3, № 10. P. 847–854.
148. Liu X. et al. 20.7% Highly Reproducible Inverted Planar Perovskite Solar Cells With Enhanced Fill Factor and Eliminated Hysteresis // *Energy Environ. Sci.* 2019. Vol. 12, № 5. P. 1622–1633.
149. Di Girolamo D. et al. From Bulk to Surface: Sodium Treatment Reduces Recombination at the Nickel Oxide/Perovskite Interface // *Adv. Mater. Interfaces*. 2019. Vol. 6, № 17. P. 1–11.
150. Wetzelaer G.J.A.H. et al. Trap-Assisted Non-Radiative Recombination in Organic-Inorganic Perovskite Solar Cells // *Adv. Mater.* 2015. Vol. 27, № 11. P. 1837–1841.
151. Shao S. et al. N-type polymers as electron extraction layers in hybrid perovskite solar cells with improved ambient stability // *J. Mater. Chem. A*. 2016. Vol. 4, № 7. P. 2419–2426.
152. Dagar J. et al. Highly efficient perovskite solar cells for light harvesting under indoor illumination via solution processed SnO₂/MgO composite electron transport layers // *Nano Energy*. Elsevier Ltd, 2018. Vol. 49, № April. P. 290–299.
153. Di Girolamo D. et al. Stability and Dark Hysteresis Correlate in NiO-Based Perovskite Solar Cells // *Adv. Energy Mater.* 2019. Vol. 9, № 31. P. 1–10.
154. Binek A. et al. Stabilization of the trigonal high-temperature phase of formamidinium lead iodide // *J. Phys. Chem. Lett.* 2015. Vol. 6, № 7. P. 1249–1253.
155. Park B. wook, Seok S. Il. Intrinsic Instability of Inorganic–Organic Hybrid Halide Perovskite Materials // *Adv. Mater.* 2019. Vol. 31, № 20. P. 1–17.
156. Lee J.W. et al. Formamidinium and cesium hybridization for photo- and moisture-stable perovskite solar cell // *Adv. Energy Mater.* 2015. Vol. 5, № 20.
157. McMeekin D.P. et al. A mixed-cation lead mixed-halide perovskite absorber for tandem solar cells // *Science* (80-.). 2016. Vol. 351, № 6269. P. 151–155.
158. Park Y.H. et al. Inorganic Rubidium Cation as an Enhancer for Photovoltaic Performance and Moisture Stability of HC(NH₂)₂PbI₃ Perovskite Solar Cells // *Adv. Funct. Mater.* 2017. Vol. 27,

- № 16. P. 21–27.
159. Correa-Baena J.P. et al. Homogenized halides and alkali cation segregation in alloyed organic-inorganic perovskites // *Science* (80-.). 2019. Vol. 363, № 6427. P. 627–631.
 160. Dang H.X. et al. Multi-cation Synergy Suppresses Phase Segregation in Mixed-Halide Perovskites // *Joule*. Elsevier Inc., 2019. Vol. 3, № 7. P. 1746–1764.
 161. Yi C. et al. Entropic stabilization of mixed A-cation ABX₃ metal halide perovskites for high performance perovskite solar cells // *Energy Environ. Sci. Royal Society of Chemistry*, 2016. Vol. 9, № 2. P. 656–662.
 162. Zhang L. et al. Ultra-bright and highly efficient inorganic based perovskite light-emitting diodes // *Nat. Commun. Nature Publishing Group*, 2017. Vol. 8. P. 1–8.
 163. Saidaminov M.I. et al. Planar-integrated single-crystalline perovskite photodetectors // *Nat. Commun. Nature Publishing Group*, 2015. Vol. 6. P. 4–10.
 164. De Angelis F., Petrozza A. Clues from defect photochemistry // *Nat. Mater.* 2018. Vol. 17, № 5. P. 383–384.
 165. Chu Z. et al. Impact of grain boundaries on efficiency and stability of organic-inorganic trihalide perovskites // *Nat. Commun.* 2017. Vol. 8, № 1. P. 1–8.
 166. Levine I. et al. Mobility-Lifetime Products in MAPbI₃ Films // *J. Phys. Chem. Lett.* 2016. Vol. 7, № 24. P. 5219–5226.
 167. Cardenas-Daw C. et al. Migration of Constituent Protons in Hybrid Organic-Inorganic Perovskite Triggers Intrinsic Doping // *J. Am. Chem. Soc.* 2017. Vol. 139, № 46. P. 16462–16465.
 168. Tress W. et al. Predicting the open-circuit voltage of CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells using electroluminescence and photovoltaic quantum efficiency spectra: The role of radiative and non-radiative recombination // *Adv. Energy Mater.* 2015. Vol. 5, № 3. P. 1–6.
 169. Hegedus S.S., Shafarman W.N. Thin-film solar cells: Device measurements and analysis // *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* 2004. Vol. 12, № 2–3. P. 155–176.
 170. Hsieh H.C. et al. Analysis of Defects and Traps in N-I-P Layered-Structure of Perovskite Solar Cells by Charge-Based Deep Level Transient Spectroscopy (Q-DLTS) // *J. Phys. Chem. C.* 2018. Vol. 122, № 31. P. 17601–17611.
 171. Bandiello E. et al. Influence of mobile ions on the electroluminescence characteristics of methylammonium lead iodide perovskite diodes // *J. Mater. Chem. A.* 2016. Vol. 4, № 47. P. 18614–18620.