

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

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

Автореферат диссертации

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:

Доцент, к.ф.-м.н. Диденко С.И.

Москва, 2022

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### 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  $1 \text{ м}^2$  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 площадью более 2 см<sup>2</sup> с p-i-n архитектурой и КПД более 15 %.

**Для достижения целей работы решались следующие задачи:**

1. Разработка составов прекурсоров для слот-матричной печати функциональных слоев ПСЭ, включающих дырочно-транспортный слой – NiO<sub>x</sub>, фото-активный слой на основе гибридных перовскитов и электронно-транспортные слои – PCBM (метанофуллерен)/VSP (батокупроин).
2. Масштабирование технологических процессов слот-матричной печати для нанесения и кристаллизации функциональных слоев перовскитных солнечных элементов (ПСЭ) с площади 0,14 см<sup>2</sup> до более 2 см<sup>2</sup>.
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 ГТО/ $\text{NiO}_x$ / $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /PCBM/BSP/Cu при использовании различных конфигураций дырочно-транспортного слоя  $\text{NiO}_x$  (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 p-i-n архитектурой с КПД более 17 % для перовскитов гибридных составов.
2. Разработан процесс масштабирования технологии слот-матричной печати ПСЭ с p-i-n архитектурой площадью от 0,14 см<sup>2</sup> до более 2 см<sup>2</sup>.
3. Показана эффективность использования (КПД от 24 до 30 %) p-i-n 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 (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>Cl; HC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl) для слот-матричной печати перовскитных слоев, позволяющая повысить приборные характеристики солнечных элементов.
- Технология полного цикла слот-матричной печати ПСЭ с p-i-n архитектурой с КПД более 17 % для перовскитов гибридных составов.
- Масштабирование технологии слот-матричной печати ПСЭ на основе CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> и HC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>PbI<sub>3</sub> с p-i-n архитектурой площадью от 0,14 см<sup>2</sup> до более 2 см<sup>2</sup>.
- p-i-n архитектура ПСЭ с наноструктурированным дырочно-транспортным слоем NiO<sub>x</sub> 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 NOPE-PV, СКОЛТЕХ (Москва); международной конференции «Perovskites for Energy Harvesting: From Fundamentals to Devices» (Индия) и международной конференции MAPPIС-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.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обосновывается актуальность выбранной темы диссертационного исследования, характеризуется степень ее разработанности, определяются цели и задачи, осуществляется выбор предмета и объекта исследования. Формулируются положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** произведен обзор современных солнечных элементов третьего поколения на основе перовскита и их архитектуры. Представлены материалы, используемые в изготовлении перовскитных солнечных устройств, такие как: материалы для фотоактивного (поглощающего), транспортного слоев и контактов. Рассмотрены современные жидкофазные методы получения ПСЭ, такие как: центрифугирование, трафаретная печать, спрей покрытие, струйная печать, блейд-покрытие и слот-матричная печать (Slot-die печать). Описаны процесс жидко-фазовой печати на слот-матричном принтере и параметры, контролирующие толщину, морфологию и равномерность напечатанных пленок.

Рассмотрены существующие подходы к изготовлению высокоэффективных ПСЭ на воздухе. Представлен метод обработки напечатанной мокрой пленки с использованием высокого вакуума и разработан процесс получения перовскитных пленок при условии окружающей среды методом слот-матричной печати и вакуумного испарения (см. рисунок 1).

В заключении отмечено, что 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 длительное время работы. Вместе со слот-матричной печатью, метод обработки напечатанной мокрой пленки с вакуумным испарением растворителей дает возможность эффективного нанесения и управления морфологией печатных слоев, особенно для нанесения перовскитов в окружающей среде. Метод вакуумного испарения обеспечивает быстрый процесс испарения растворителей с высокой однородностью по поверхности мокрой пленки без использования вредных анти-растворителей, таких как хлорбензол и толуол. Требовалось изготовить вышеуказанными методами и исследовать выходные характеристики ПСЭ при стандартном условии (с плотностью мощности освещения  $100 \text{ мВт/см}^2$ ) и низкой интенсивности света. Также необходимо было разработать процесс получения перовскита с мультикатионным составом с CsI и FAI для стабильных

устройств и изучения численных параметров дефектов и поведения ловушек зарядов в ПСЭ и масштабирование слот-матричных печатных ПСЭ.

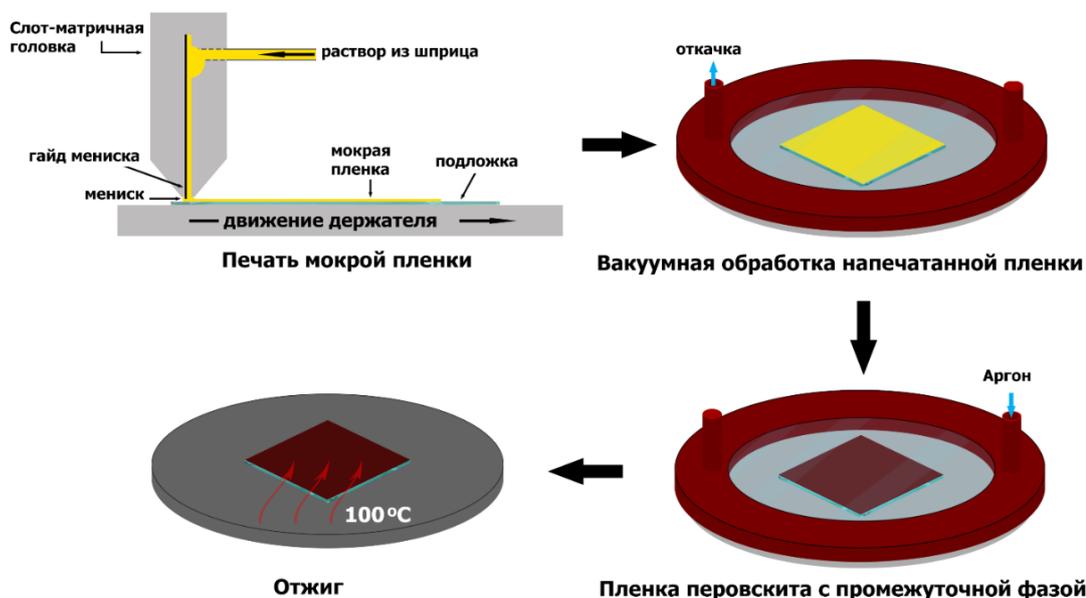


Рисунок 1 – Схематическая иллюстрация нанесения перовскитного слоя методом вакуумного испарения раствора

Во **второй главе** представлены методики исследований и описание структур устройств. В качестве объекта исследования были выбраны ПСЭ с p-i-n архитектурой. Изготовление всех функциональных слоев ПСЭ, включая дырочно-транспортный, фотоактивный, электронно-транспортный и блокирующий слои, было проведено на слот-матричном принтере Ossila (Англия) при высоком вакууме с последующим термическим отжигом.

В настоящей работе процессы печати функциональных слоев ПСЭ из растворов были проведены на слот-матричном принтере «Ossila». Структура слот-матричного принтера, показанная на рисунке 2, включает четыре главных подсистем:

- система дозирования: метод контроля расхода раствора в системе;
- система распределения: обеспечивает равномерное распределение раствора по ширине покрытия;
- система позиционирования печатающей головки: поддерживает положение головы относительно подложки;

система перемещения подложки: определяет, как подложка проходит через печатающую головку.



Рисунок 2 – Структура слот-матричного принтера

Для исследования структуры и морфологии полученных тонких пленок были использованы методы и установки, такие как: сканирующие электронные микроскопы TESCAN VEGA 3SB (Чехия) и JSM-7600F с полевой эмиссией типа Шоттки (Япония); рентгеноструктурный анализ проведен на рентгеновском дифрактометре BRUKER D8 DISCOVER с использованием источника  $\text{CuK}\alpha$  1.5406 нм; измерение толщины тонких пленок на профилометре «Alpha-Step IQ» и атомно-силовом микроскопе AIST-NT SmartSPM-1000 (США). Оптоэлектронные свойства материалов были исследованы на спектрофотометре Shimadzu UV-3101PC и спектрофлуориметре Cary Eclipse при комнатной температуре.

Приведены методики изготовления перовскитного солнечного элемента и модуля (ПСМ) с двумя последовательно соединенными элементами. Изображение полученных устройств представлено на рисунке 3.

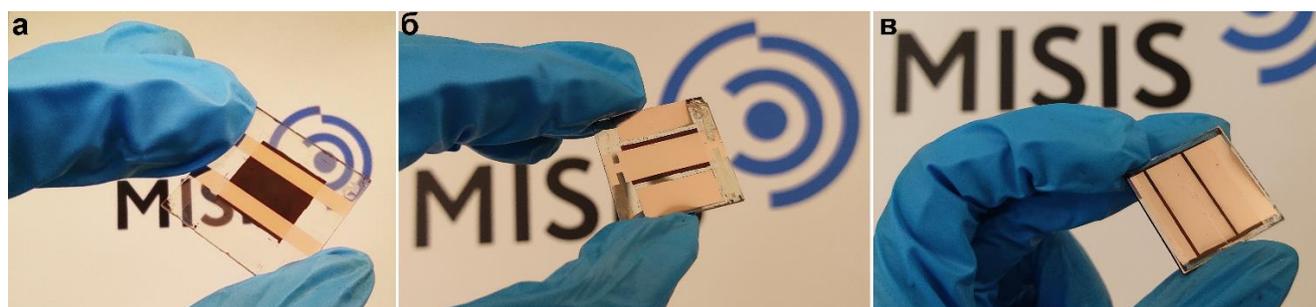


Рисунок 3 – Изображение изготовленных перовскитных устройств с активной площадью: 0,14  $\text{см}^2$  (а); 1  $\text{см}^2$  (б); модуль 2,09  $\text{см}^2$  (в)

В этой главе также описаны методики измерений выходных характеристик ПСЭ. Выходные вольтамперные характеристики (ВАХ) перовскитных солнечных устройств были измерены при излучении спектра 1.5 AMG с помощью симулятора солнечного излучения Abet Technologies Model 11016A Sun 3000 (США) 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. 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 AMG и контролировался мультиметром Keithley 2401. Электрические свойства были охарактеризованы профилированием емкости-напряжения (C-V), спектроскопией адмиттанса, нестационарной спектроскопией глубоких уровней с электрическим возбуждением (DLTS) и оптическим возбуждением (ODLTS). Эти эксперименты проводились в интервале температур 77–400 К в газовом криостате CF-4 (Oxford Instruments). Температура во время измерений поддерживалась с точностью порядка 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 [30]. Измерения C-V проводились на частоте 100 кГц. В DLTS импульсное напряжение осуществлялось внешним генератором импульсов 33500В (KeySight Technologies, США), в ODLTS импульсы обеспечивались набором мощных светоизлучающих диодов с пиковыми длинами волн от 940 до 365 нм, управляемых источником-измерителем напряжения-тока B2902A (KeySight Technologies, США).

В **третьей главе** приведена разработка процесса слот-матричной печати планарных p-i-n солнечных элементов на основе однокатионных составов  $\text{MAPbI}_3$  и представлены результаты измерения вольтамперной характеристики полученных ПСЭ при стандартных условиях 1.5 AM G и при низкой интенсивности. Полученный результат зависимости толщины перовскитных пленок от параметров печати представлен в таблице 1 и на рисунке 4.

Таблица 1 – 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

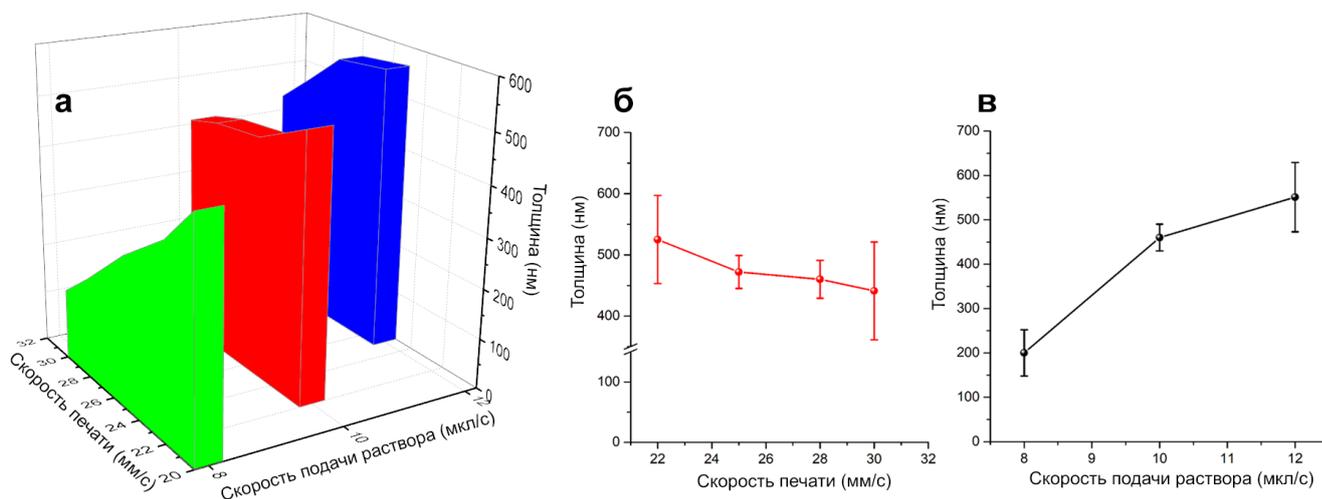


Рисунок 4 – а) зависимость толщины пленки перовскита от параметров печати; б) зависимость толщины пленки от скорости печати при фиксированном значении скорости подачи раствора (10 мкл/с); в) зависимость толщины пленки от скорости подачи раствора при постоянной скорости печати (28 мм/с)

Прекурсорный раствор для печати дырочно-транспортного слоя на основе оксида никеля был подготовлен путем растворения хлорида никеля с концентрацией 50 мг/мл в деионизированной воде с 28 мкл/мл азотной кислоты (70 % ХЧ). Процесс печати был проведен со следующими параметрами: скорость печати 5 мм/сек, скорость подачи раствора 1 мкл/сек при 85, 100, 105 и 110 °С. Печать водного раствора прекурсора из хлорида никеля на горячей подложке позволяет деионизированной воде испаряться быстрее из пленки. После этого сухой образец с комплексом никеля отжигается при 300 °С в течение 1 часа для разложения и образования тонкой пленки транспортного слоя  $\text{NiO}_x$ .

Для характеристики качества полученных пленок были проведены исследования пленок на сканирующем электронном микроскопе с высоким разрешением, измерены толщины и фотолюминесценция образцов референс-перовскита/печатный  $\text{NiO}_x$ . В качестве референс-перовскита используется перовскит  $\text{MAPbI}_3$ , полученный методами центрифугирования и анти-растворителя. На рисунке 7 видно, что температура нагрева подложки сильно влияет на толщину напечатанных слоев. При повышении температуры подложки с 85 до 105 °С, толщина пленки увеличивается с 13 до 22 нм. В то же время, пленка полученная при 110 °С, имеет наименьшую толщину. Это можно объяснить тем, что 110 °С уже близка к температуре кипения деионизированной воды, то есть приводит к кипению раствор-прекурсора и не стабильному мениску в процессе печати и к тонким, не равномерным слоям. Спектры фотолюминесценции образцов референс-перовскита/печатный  $\text{NiO}_x$  приведены на рисунке 5. 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.

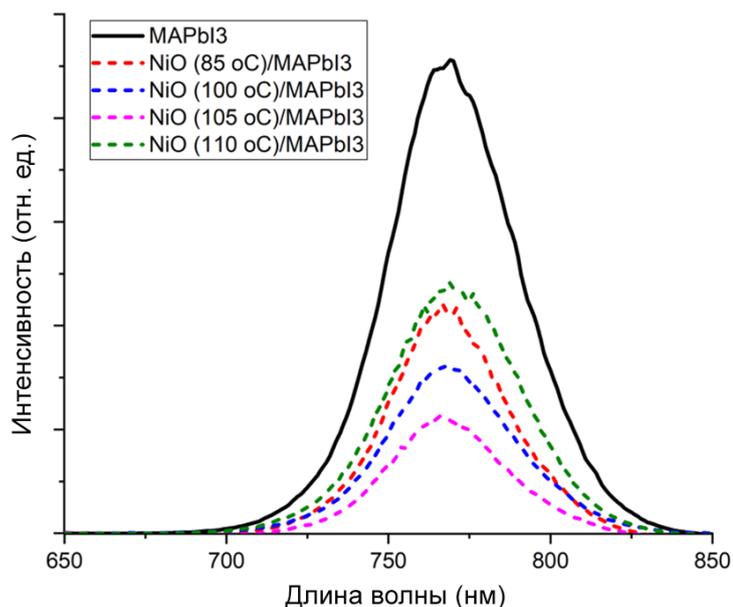


Рисунок 5 – Спектр фотолуминесценции образцов NiO<sub>x</sub>/перовскита и чистого перовскита

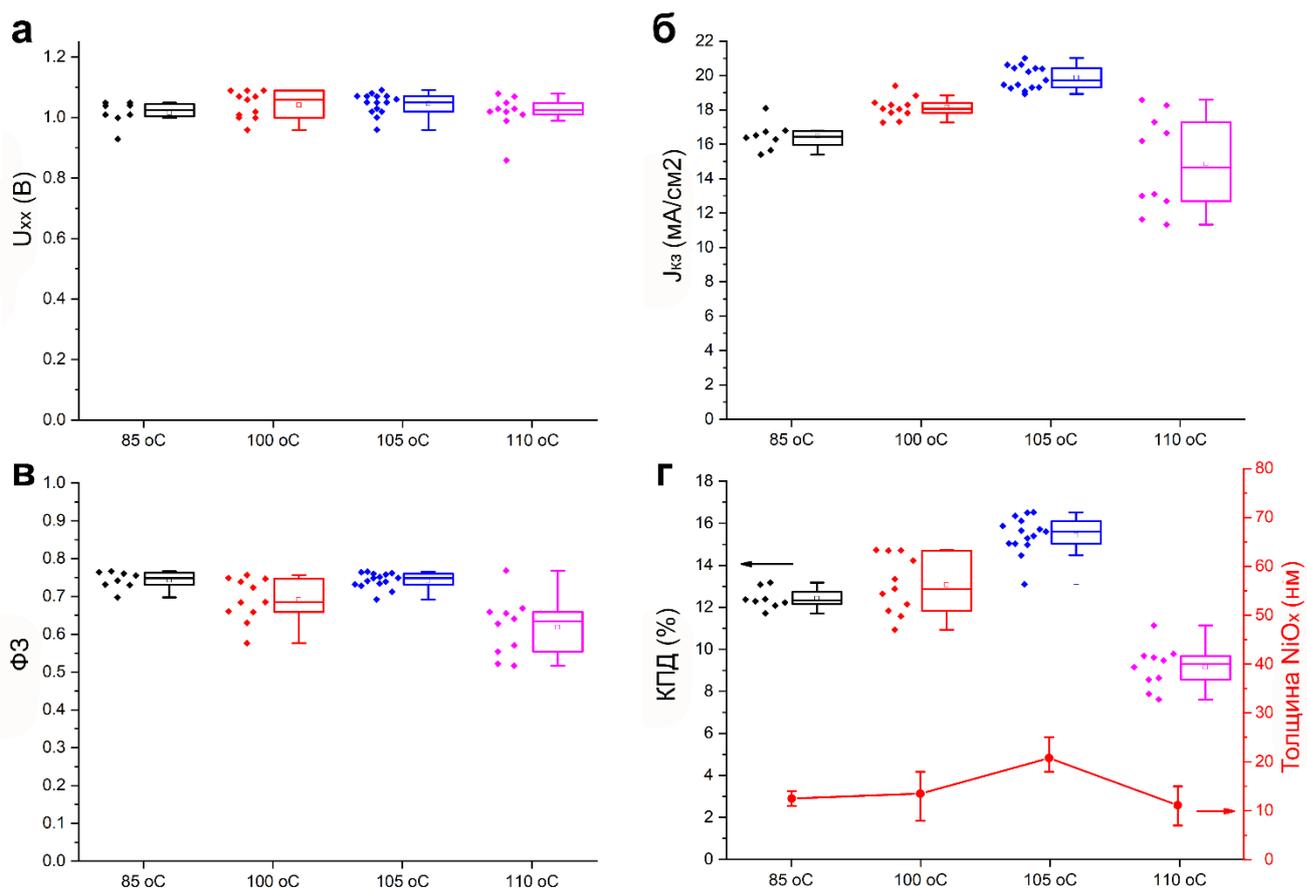


Рисунок 6 - Статистика выходных параметров ПСЭ, изготовленных на основе NiO<sub>x</sub>, напечатанных при разных температурах подложки: а) напряжение холостого хода; б) плотность тока короткого замыкания; в) фактор заполнения; г) КПД

Были изготовлены ПСЭ на основе слот-матричного печатного дырочно-транспортного слоя  $\text{NiO}_x$  с остальными слоями, нанесенными методом центрифугирования. Результат измерения выходных параметров устройств представлен на рисунке 6. Видно что устройства, полученные со слоем оксида никеля, напечатанного при  $105\text{ }^\circ\text{C}$ , продемонстрировали наивысший ток короткого замыкания (выше  $20\text{ mA/cm}^2$ ) и КПД, достигающий  $16,52\%$ . В то же время остальные параметры, такие как  $U_{\text{xx}}$  и ФЗ у устройств, изготовленных при  $85, 100, \text{ и } 105\text{ }^\circ\text{C}$  отличались слабо. Было выявлено сильное снижение выходных параметров на устройстве при  $110\text{ }^\circ\text{C}$ , именно, средние значения  $J_{\text{кз}}$  и ФЗ были получены только  $14,4\text{ mA/cm}^2$  и  $0,6$  соответственно. Это приводит к низким значениям КПД устройств, как показано на рисунке 6.

PCBM был напечатан на слот-матричном принтере с помощью вакуумного испарения следующим образом: после покрытия мокрого слоя с PCBM, 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 PCBM на поверхности перовскитного слоя. Приготовление раствора PCBM включает в себя растворение порошка в смеси хлорбензол:дихлорбензол (объемное отношение 4:1). Раствор хранится на плитке при температуре  $50\text{ }^\circ\text{C}$  с магнитной мешалкой в течение 3 часов до нанесения для полного растворения компонентов. Для характеристики полученных пленок были проведены измерения толщины, измерения шероховатости поверхности на сканирующем атомно-силовом микроскопе и изготовлены ПСЭ со слот-матричными слоями PCBM, напечатанными из растворов с разными концентрациями (5, 10 и 15 мг/мл). Остальные слои этих устройств были нанесены методом центрифугирования. Электронно-транспортный слой PCBM был печатан между слоями перовскита и ВСП со следующими параметрами печати: скорость печати –  $25\text{ мм/с}$ , скорость подачи раствора –  $10\text{ мкл/с}$  и время выдержки в вакууме –  $30\text{ с}$ . Результат измерения толщины напечатанных пленок PCBM представлен на рисунке 6 в соответствии с выходными параметрами устройств на их основе. С пленкой толщиной  $\sim 41\text{ нм}$ , полученной из раствора с концентрацией  $10\text{ мг/мл}$ , ПСЭ показывает самые высокие до  $16\%$  значения КПД. Слот-матричная печатная пленка PCBM из раствора с концентрацией  $10\text{ мг/мл}$  также продемонстрировала низкую шероховатость ( $\pm 3\text{ нм}$ ), как показано на изображении атомно-силового микроскопа, это соответствует только  $8\%$  толщины полученной пленки.

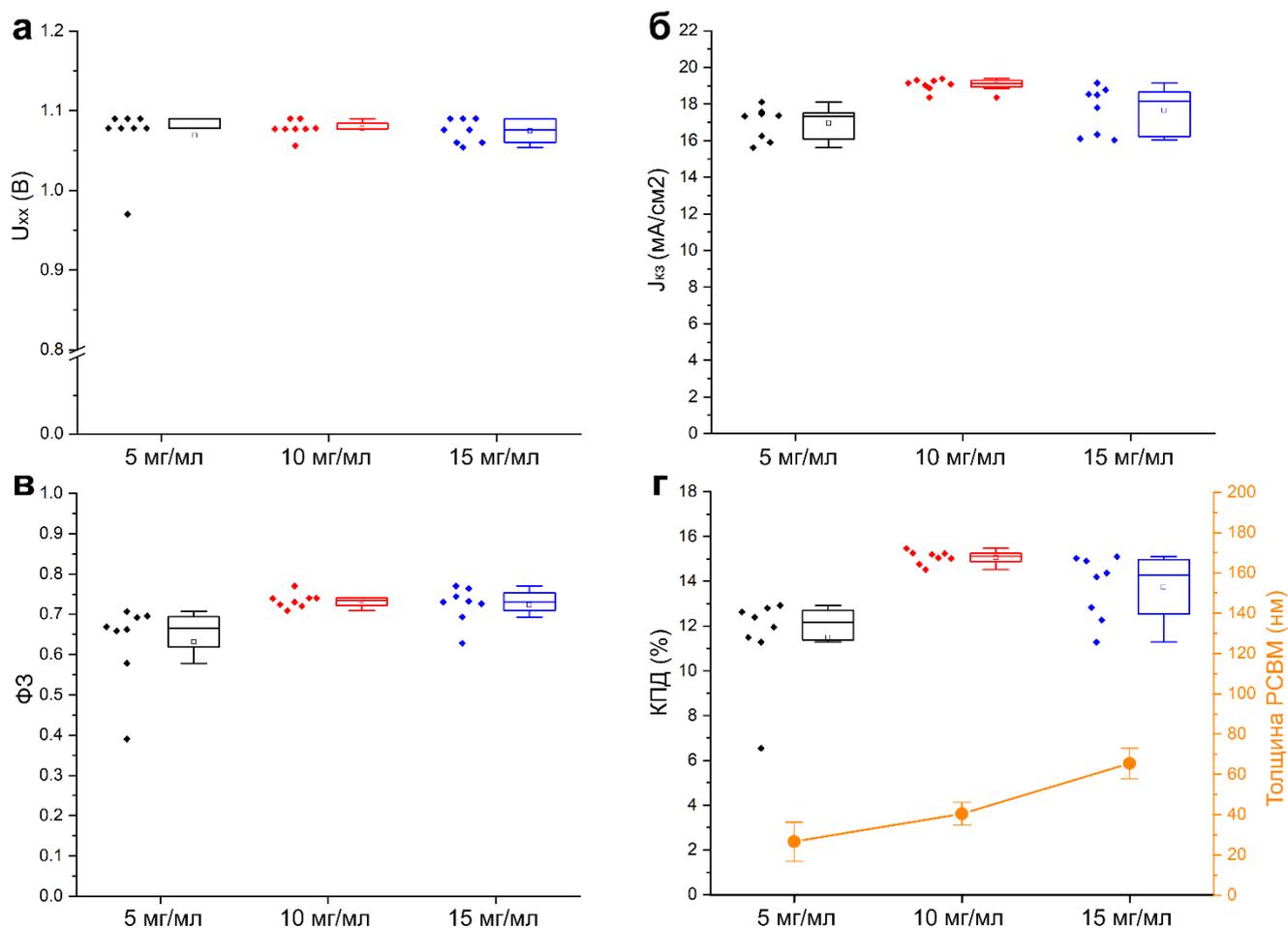


Рисунок 7 – Статистика выходных параметров ПСЭ, изготовленных со слоями РСВМ, напечатанных из растворов с разными концентрациями: а) напряжение холостого хода; б) плотность тока короткого замыкания; в) фактор заполнения; г) КПД

Аналогично, дырочно-блокирующий слой ВСР также был печатан на слот-матричном принтере с вакуумной обработкой со следующими параметрами: скорость печати – 20 мм/с, скорость подачи чернила – 10 мкл/с, время выдержки в вакууме – 5 с. Раствор ВСР был получен путем добавления порошка ВСР (Bathocuproine) в изопропиловом спирте с разными концентрациями: 0,25, 0,5 и 0,75 мг/мл. Раствор был перемешан магнитом при 50 °С не менее 8 часов перед использованием для полного растворения порошка. Для характеристики изготовленных ПСЭ со слот-матричными печатными слоями ВСР были проведены измерения толщины и шероховатости поверхности на сканирующем атомно-силовом микроскопе. Результаты измерения толщины полученных пленок представлены в таблице 2. Остальные слои этих устройств были нанесены методом центрифугирования.

Таблица 2 – Измерение толщины полученных пленок ВСР

Материалы	Концентрация, мг/мл	Толщина, нм
ВСР	0.25	$5.8 \pm 1.4$
	0.5	$10.9 \pm 2.3$
	0.75	$13.3 \pm 3.3$

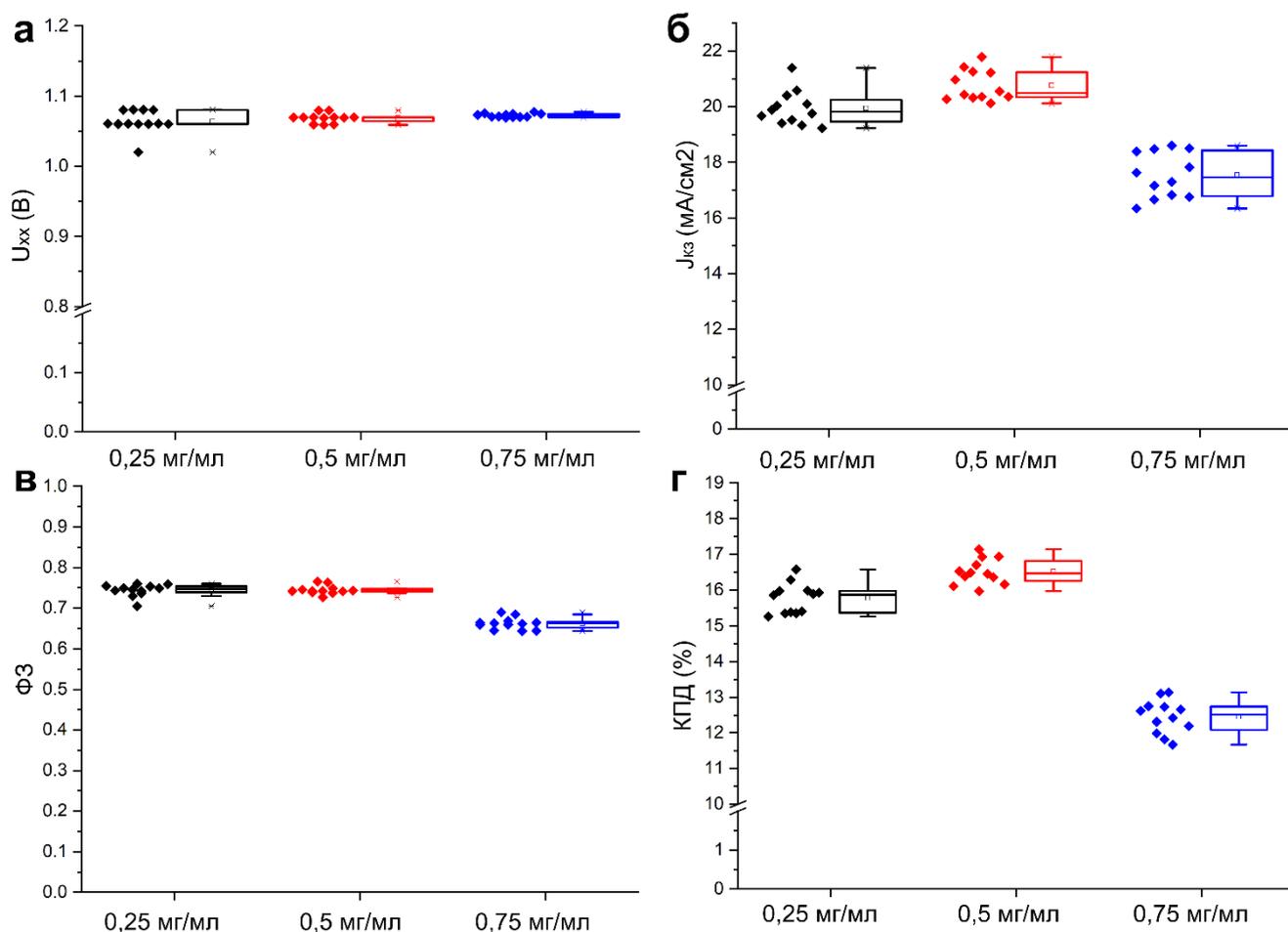


Рисунок 8 – Статистика выходных параметров ПСЭ, изготовленных со слоями ВСР, напечатанных из растворов с разными концентрациями: а) напряжение холостого хода; б) плотность тока короткого замыкания; в) фактор заполнения; г) КПД

На рисунке 8 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  $\sim 22$   $\text{mA}/\text{cm}^2$ ). В то же время измеряемые значения  $U_{\text{ox}}$  и  $\Phi_3$  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 ( $5.8 \pm 1.4$  нм) не достаточно высокая для эффективного блокирования движения дырок с перовскита к катоду, из-за низкой вероятности рекомбинации зарядов.

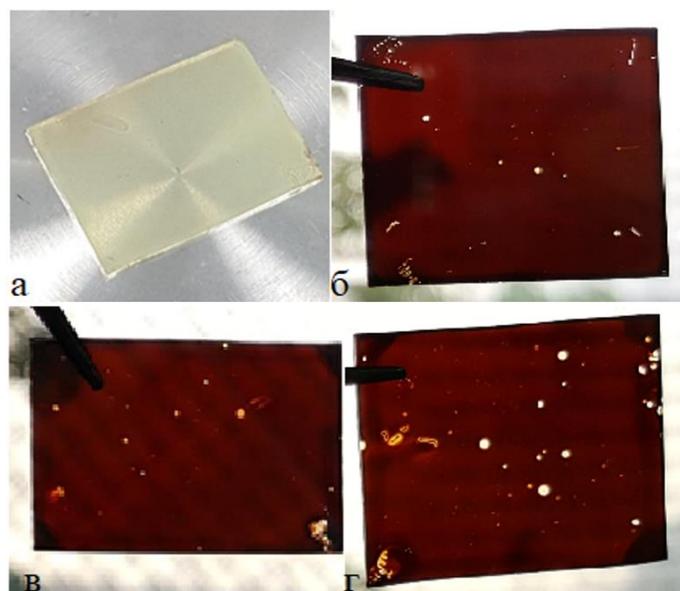


Рисунок 9 – Пленки полученные из растворов с разными составами смеси растворителей:

а) ДМФ:ДМСО (4:1); б) ДМФ:НМП (4:1); в) ДМФ:НМП (1:1); г) НМП

В этой главе также описана оптимизация состава раствора-прекурсора перовскита с растворителями ДМФ и НМП. Результаты нанесения перовскита из растворов с разными составами смеси растворителей проведены на рисунке 9. В первой вариации ДМСО использовался в качестве добавки в ДМФ с объемным отношением 4:1. На рисунке 9а 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 9б, в, г – перовскитные пленки получены из раствора с отношением ДМФ:НМП 4:1, 1:1 и 100 % НМП, соответственно. НМП также 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. Увеличение количества НМП в смеси приводит к низкой морфологии пленки перовскита. Самый лучший образец получен из раствора ДМФ:НМП (объемное соотношение 4:1).

Для решения проблемы морфологии полученных пленок небольшое количество хлорида метиламмония ( $CH_3NH_3Cl$  –  $MACl$ ) 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 [31]. Влияние добавки  $MACl$  на кинетику испарения растворителей, и так же, на процессе кристаллизации перовскита было показано на рисунке 10.

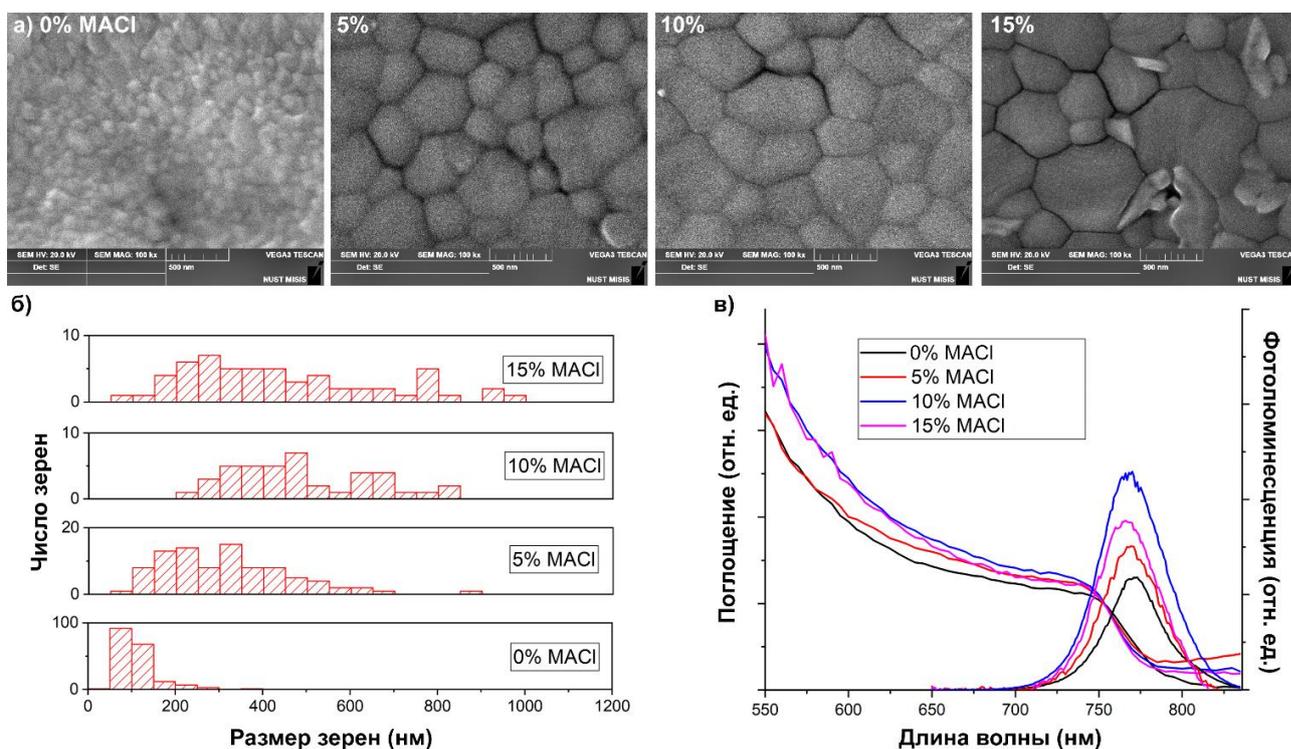


Рисунок 10 – а) Изображение поверхности полученных образцов на СЭМ; б) Статистика размеров зерен; в) Спектры поглощения и фотолюминесценции полученных пленок

Видно что, при увеличении количества добавки процесс испарения растворителей из мокрой пленки замедляется. Изображения СЭМ поверхности полученных образцов показали улучшение размера зерен кристалла MAPi добавкой MACl с наибольшим значением, превышающим 1000 нм (см. рисунок 10а). В то время на поверхности пленки MAPi без MACl наблюдаются маленькие зерна (размер <100 нм) с высокой шероховатостью. Несмотря на то, что на пленке с 15% MACl получились наибольшие зерна кристалла, на границах раздела между доменами появились маленькие зерна размером <200 нм, как показано в статистике на рисунке 10б. Это приводит к неравномерности, неоднородности и наличию дефектов, которые ухудшают фототок устройства. Согласно этим измерениям, графики фотолюминесценции (см. рисунок 10в) показали улучшение излучения спектров с добавкой MACl по сравнению с чистым перовскитом MAPi. Пленка перовскита с 10 % MACl показала самый высокий пик. На графиках поглощения и фотолюминесценции также наблюдается сдвиг ширины запрещенной зоны в сторону синего излучения.

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/см<sup>2</sup>) был использован для измерения ВАХ солнечных элементов. Выходные

характеристики, измерение EQE и стабильности полностью печатных солнечных элементов (активная площадь 0,14 см<sup>2</sup>) представлены на рисунке 11.

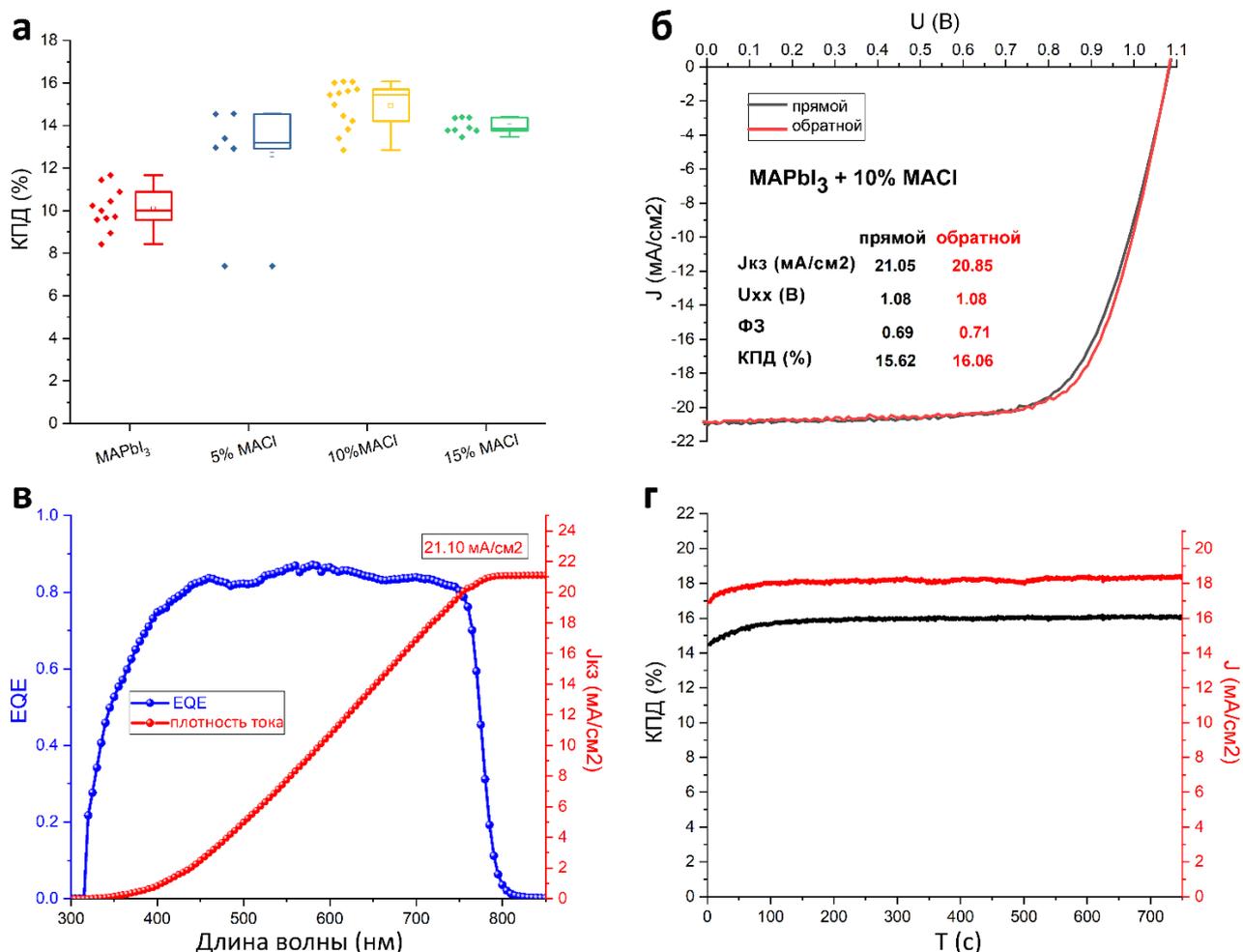


Рисунок 11 – а) Статистика КПД слот-матричных печатных ПСЭ на основе MAPbI<sub>3</sub> с добавкой MACl; б) Самый лучший элемент с 10 % MACl; в) Спектр внешней квантовой эффективности (EQE) устройства с 10 % MACl; г) Измерение стабилизации слот-матричных печатных ПСЭ на основе MAPbI<sub>3</sub> с 10 % MACl

Устройства, изготовленные с 10 % MACl, продемонстрировали максимальное улучшение выходных параметров с КПД достигшим 16,06 % и J<sub>кз</sub> выше 21 мА/см<sup>2</sup>, что согласуется с измерением внешней квантовой эффективности (см. рисунок 11б 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<sub>3</sub>, были описаны выше. Измерение стабилизации устройства на основе перовскита с 10 % MACl показано на рисунке 11г. 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 мА/см<sup>2</sup>. Спектр внешней квантовой эффективности (EQE) для лучшего устройства показан на рисунке 11в. EQE превышает 74% в диапазоне от 400 до 750 нм с пиковым EQE 87% и соответствует интегральному фототоку равному 21,10 мА/см<sup>2</sup>.

В итоге, полностью напечатанные перовскитные солнечные элементы с широкоформатной активной площадью (1 см<sup>2</sup>) и модуль с двумя последовательно соединенными элементами (2,09 см<sup>2</sup>) были изготовлены методом слот-матричной печати. Результаты измерений выходных характеристик полученных солнечных элементов приведены на рисунках 12-13.

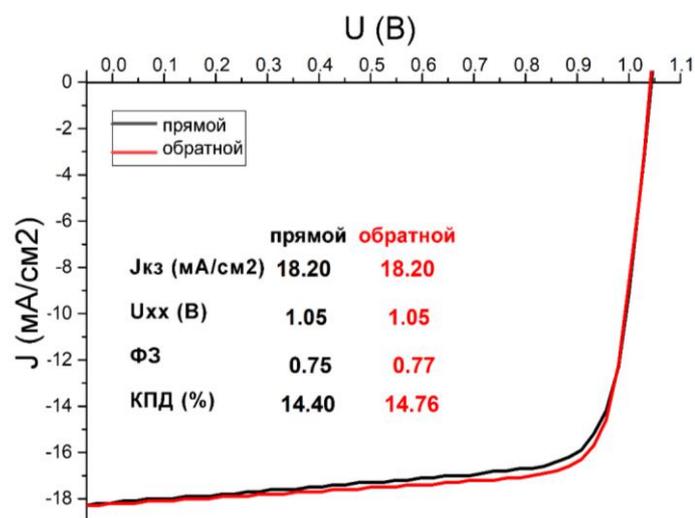


Рисунок 12 – ВАХ и выходные параметры слот-матричного печатного ПСЭ на основе MAPbI<sub>3</sub> с активной площадью 1см<sup>2</sup>

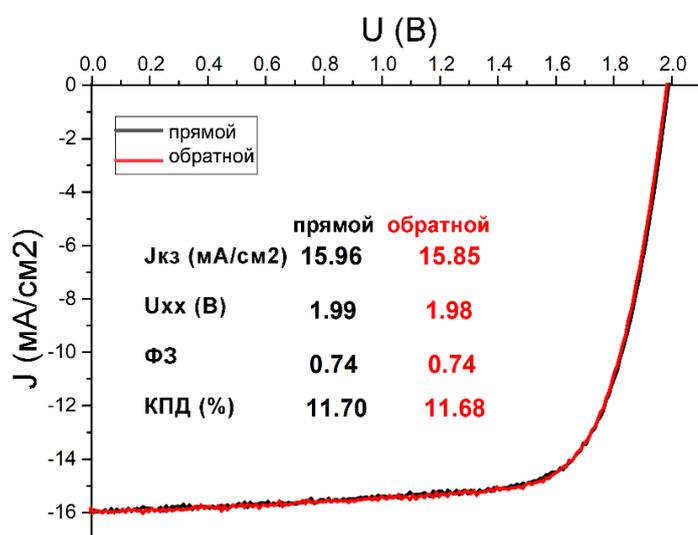


Рисунок 13 – ВАХ и выходные параметры слот-матричного печатного ПСЭ на основе MAPbI<sub>3</sub> с 2 последовательно соединенными подэлементами с активной площадью 2,09 см<sup>2</sup>

Представлено сравнительное исследование планарных р-і-п ПСЭ для использования в условии низкой интенсивности света при освещении белого светодиода с неорганическим дырочно-транспортным слоем на основе NiO: компактный слой (с-NiO, разложенный из прекурсора) и пленка наночастиц с низкой температурой (<100 С) (np-NiO, нанесенный из

дисперсии в воде). Характеристика проводилась в диапазоне интенсивностей света от 100 до 1000 люкс и при стандартных условиях 1,5 AM G; для обоих типов дырочно-транспортного слоя наблюдалось отсутствие гистерезиса при прямом и обратном сканировании ВАХ, но значительная разница в выходных параметрах, связанная с процессами рекомбинации и утечками тока на интерфейсе между перовскитом и слоем оксида никеля.

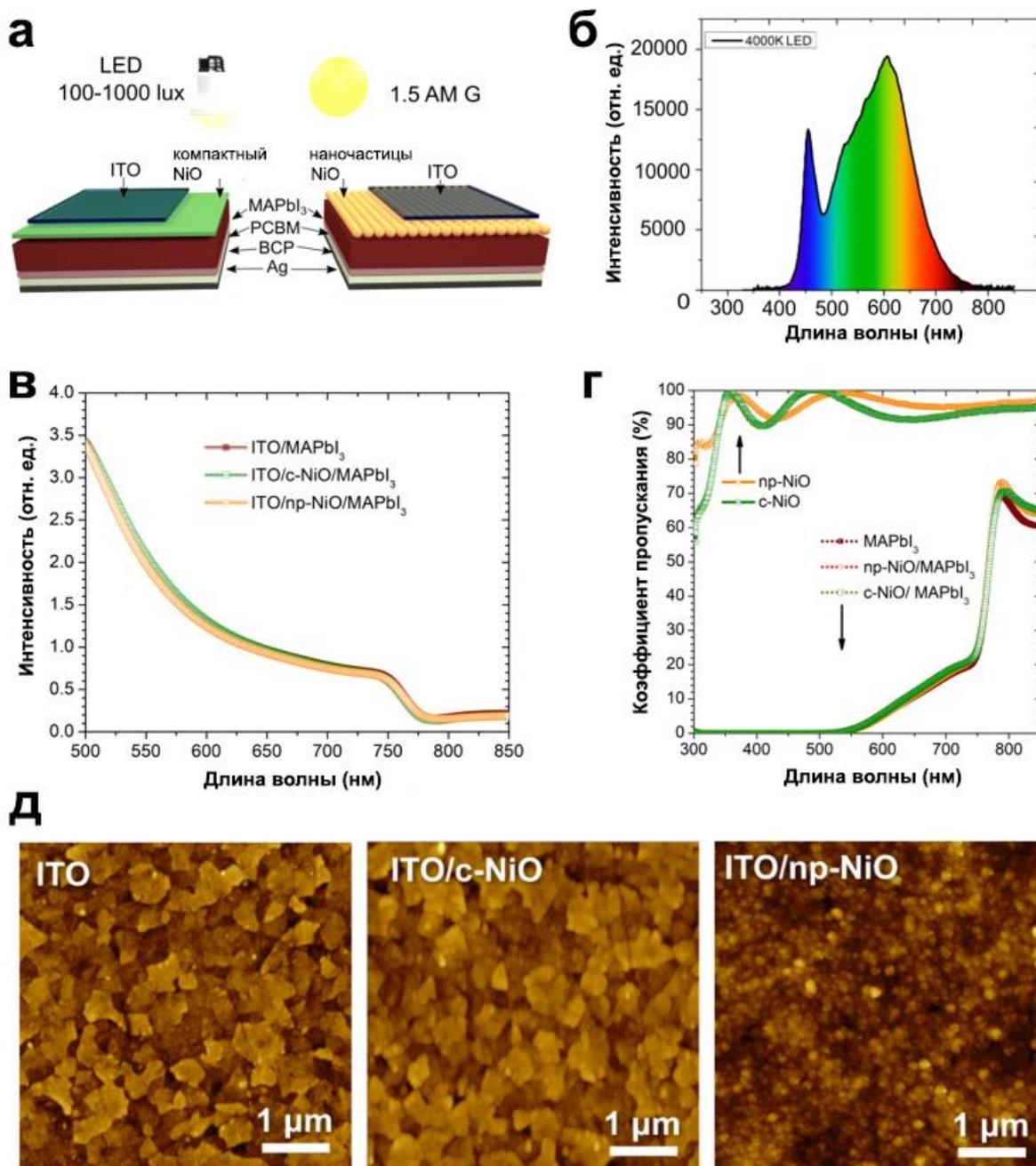


Рисунок 14 – а) Схема конфигураций изготовленных ПСЭ; б) светодиодный спектр, используемый для условия низкой интенсивности света (4000k); в) Спектры поглощения образцов ITO/дырочно-транспортный слой (ДТС)/перовскита с 3 различными конфигурациями: i) без дырочно-транспортного слоя, ii) c-NiO, iii) np-NiO; г) Спектры пропускания ДТС NiO и ДТС /перовскита; д) Изображения на АСМ поверхности ДТС на основе c-NiO и np-NiO. АСМ-изображение чистой поверхности ITO также представлено для сравнения.

Компактные пленки и пленки наночастиц, нанесенные на подложки, были проанализированы с помощью измерений поглощения и пропускания (рисунки 14в и г соответственно), морфологии поверхности с помощью атомно-силовой микроскопии (AFM) (см. рисунок 14д). Хотя при сравнении с-NiO с np-NiO наблюдается явная морфологическая разница на поверхности дырочно-транспортных слоев (см. рисунок 14д), спектры поглощения образцов ИТО/MAPbI<sub>3</sub>, ИТО/np-NiO/MAPbI<sub>3</sub> и ИТО/s-NiO/MAPbI<sub>3</sub> (на рисунке 14в) почти полностью перекрывают друг друга с краем поглощения 780 нм для всех трех образцов. Это показало, что зарождение кристалла перовскита не зависит от конфигурации дырочно-транспортного слоя.

Для характеристики и сравнения выходных параметров полученных устройств на основе с-NiO и np-NiO 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 4000К (см. рисунок 14б). На рисунке 15 показаны совместные характеристики устройств с различными дырочно-транспортными слоями NiO, измеренные при светодиодном освещении в диапазоне от 100 до 1000 люкс.

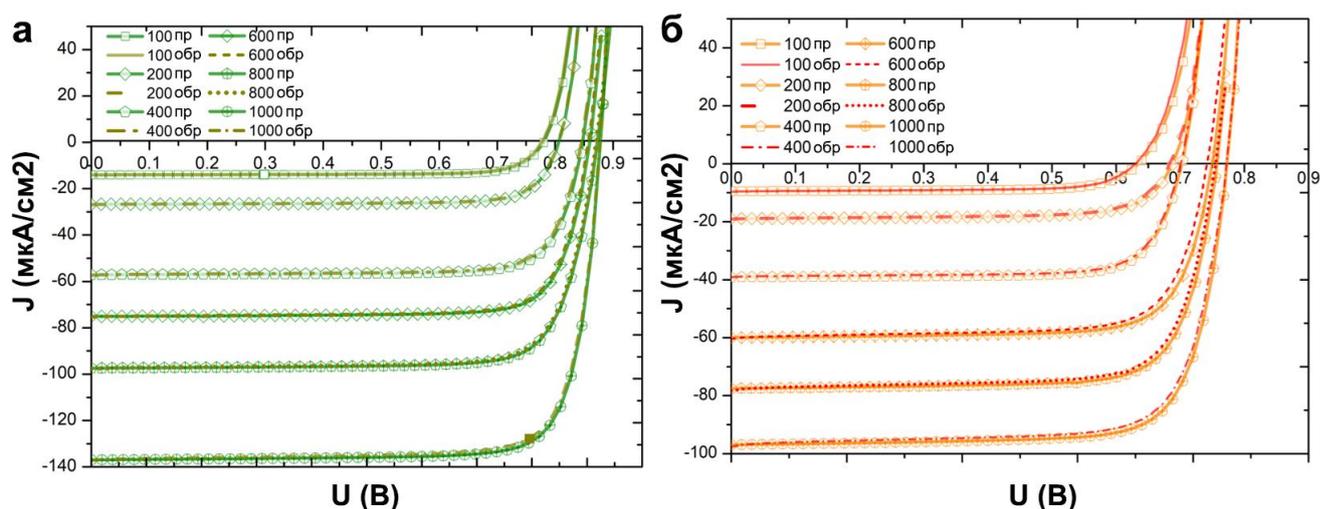


Рисунок 15 – ВАХ образцов на основе: а) с-NiO и б) np-NiO, измеренных при условии низкой интенсивности света

В четвертой главе представлен процесс жидкофазной печати фотопреобразователя на основе перовскита с мультикатионным составом. Раствор мультикатионного перовскита был получен путем растворения солей CsI, FAI и PbI<sub>2</sub> (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<sub>2</sub>) FACl. Раствор размешивался на плитке при температуре 60 °С в течении 30 минут для полного растворения содержимого в виале. Перовскит CsFAPbI<sub>3</sub> был напечатан на слот-матричном принтере методом вакуумного испарения со следующими параметрами: скорость печати – 28 мм/с; скорость подачи раствора – 10 мм/с и время выдержки в вакууме – 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.

Изображения поверхности полученных образцов с помощью СЭМ показали увеличение размера зерен состава CsFAPbI<sub>3</sub> с незначительной добавкой FACl, размер которых превысил 800 нм (на пленке с 15 % FACl, рисунок 16а). В то время, как на поверхности пленки CsFAPbI<sub>3</sub> без добавления FACl наблюдаются маленькие зерна (размер <100 нм) с повышенной шероховатостью. Не смотря на то, что на пленке с 15 % FACl удалось достичь наибольшего размера зерна, на границах раздела между доменами появились маленькие зерна размером < 200 нм, как показано в статистике на рисунке 16б. Это приводит к неравномерности, неоднородности и повышению количества дефектов, которые ухудшают фототок устройства. Согласно с этим измерением, графика фотолюминесценции (срисунк 16в) показали улучшение излучения спектров с добавкой FACl по сравнению с чистым перовскитом CsFAPbI<sub>3</sub>. 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.

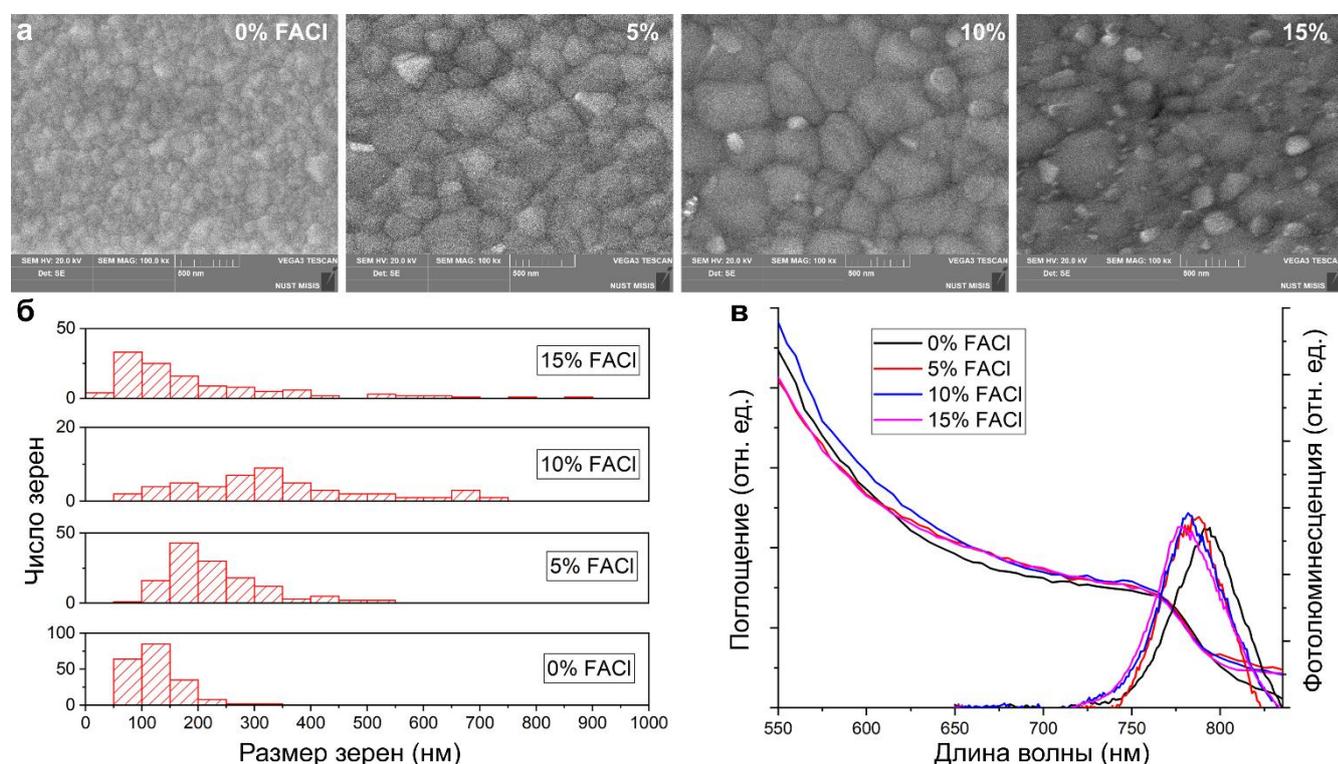


Рисунок 16 – а) Изображение поверхности полученных образцов на СЭМ; б) Статистика размеров зерен; в) Спектры поглощения и фотолюминесценции полученных пленок

Были изготовлены печатные ПСЭ на основе мультикатонного перовскита. Статистика выходных параметров, представлена на рисунках 17. Солнечный симулятор в стандартных условиях (световой спектр 1,5 AM G с калиброванной интенсивностью 100 мВт/см<sup>2</sup>) был использован для измерения ВАХ солнечных элементов. Устройства, изготовленные на основе CsFAPbI<sub>3</sub> с 10 % FACl, обладают максимально улучшенными выходными параметрами с КПД выше 17 % и J<sub>кз</sub> 23,72 мА/см<sup>2</sup>, как показано на рисунке 17б. Кроме этого, кривые 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.

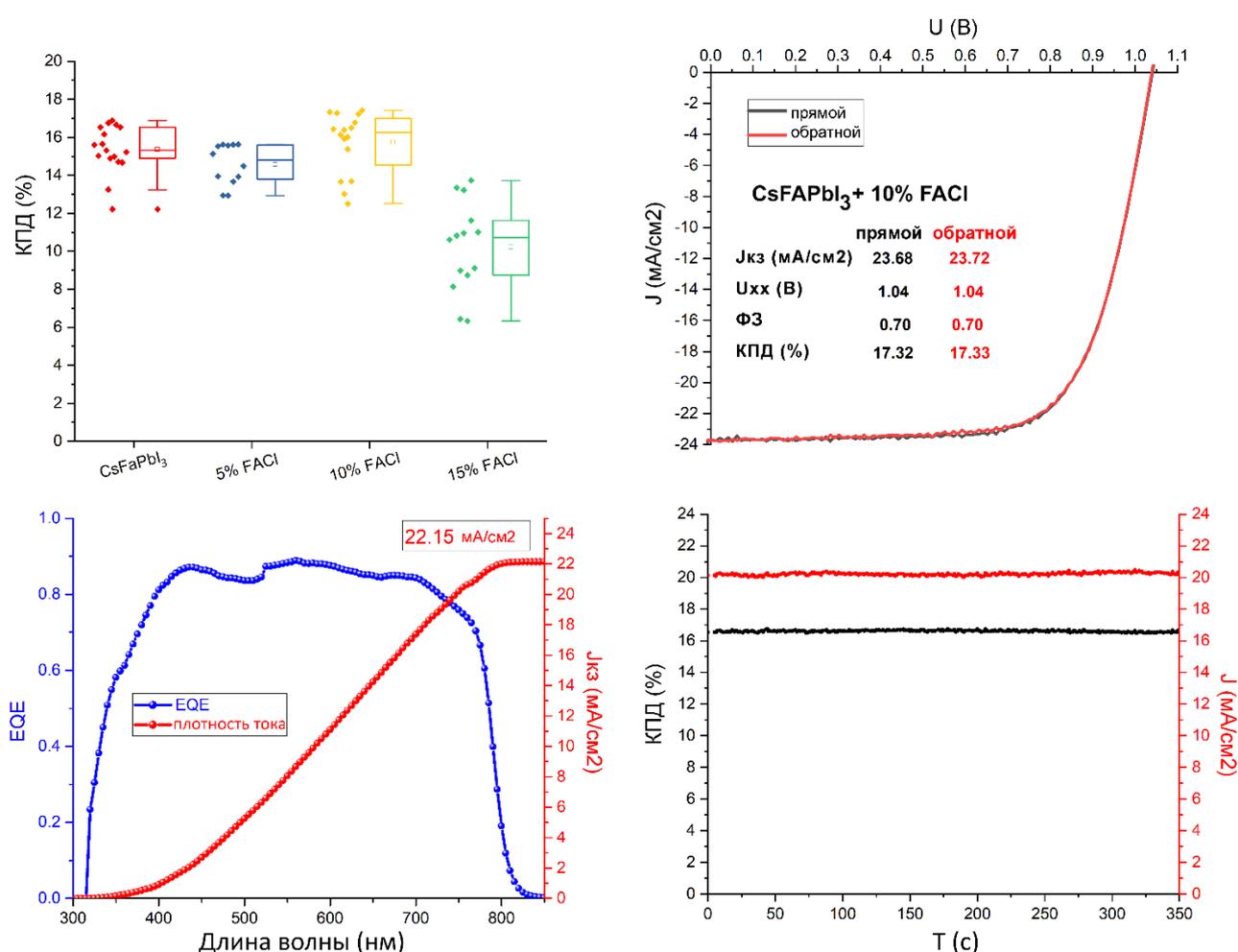


Рисунок 17 – а) Статистика КПД слот-матричных печатных ПСЭ на основе CsFAPbI<sub>3</sub> с добавкой FACl; б) Самый лучший элемент с 10 % FACl; в) Спектр внешней квантовой эффективности (EQE) устройства с 10 % FACl; г) Измерение стабилизации слот-матричных печатных ПСЭ на основе CsFAPbI<sub>3</sub> с 10 % FACl

Спектр внешней квантовой эффективности (EQE) для лучшего устройства показан на рисунке 17в. EQE превышает 80 % от 400 до 750 нм с пиковым EQE 90%. Интегральный фототок

равный  $22,15 \text{ mA/cm}^2$  был вычислен из спектра EQE. Для измерения стабилизации работы устройства на основе перовскита с 10 % FAPbI<sub>3</sub> 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 17г). ПСЭ сохранял изначальную мощность в течение 350 секунд с установившимся током  $> 20 \text{ mA/cm}^2$ .

С целью наблюдения стабильности слот-матричных печатных солнечных элементов на основе перовскитов MAPbI<sub>3</sub> и CsFAPbI<sub>3</sub>, были проведены измерения КПД 6 лучших устройств в течение 105 дней. Результат измерения представлен на рисунке 18. Все образцы находились в аванкамере с высоким вакуумом во время теста. В результате можно наблюдать что, устройства на основе CsFAPbI<sub>3</sub> показывают лучшую стабильность чем MAPbI<sub>3</sub>. В промежутке с первого дня до 30, эффективность MAPbI<sub>3</sub>-устройств показала быструю деградацию. Среднее значение КПД уменьшилось на 10 % и продолжило снижаться после 30 дней с меньшей скоростью. К 105 дню, оно осталось ~ 80 % начального КПД. В то время, после 105 дней в тесте среднее значение эффективности CsFAPbI<sub>3</sub>-устройств осталось выше 90 % начального значения.

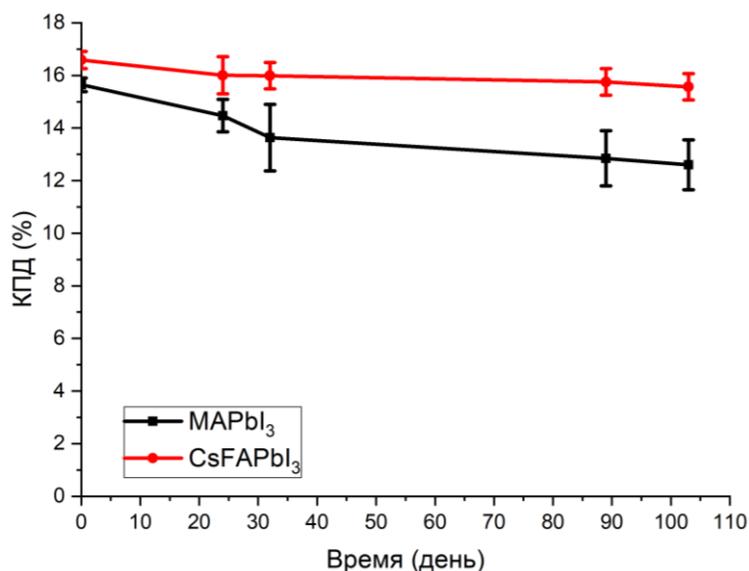


Рисунок 18 – Стабильность слот-матричных ПСЭ на основе MAPbI<sub>3</sub> и CsFAPbI<sub>3</sub>

Аналогично, для перовскита MAPbI<sub>3</sub>, методом слот-матричной печати были изготовлены полностью напечатанные перовскитные солнечные элементы с активной площадью ( $1 \text{ cm}^2$ ) и модуль с двумя последовательно соединенными элементами ( $2,09 \text{ cm}^2$ ) на основе CsFAPbI<sub>3</sub>. Результаты измерений выходных характеристик полученных солнечных устройств приведены на рисунках 19-20. Устройства с активной площадью ( $1 \text{ cm}^2$ ) продемонстрировали высокие выходные параметры: КПД – 17,12 %,  $U_{\text{xx}}$  – 1.04 В,  $J_{\text{кз}}$  –  $22,52 \text{ mA/cm}^2$  и ФЗ – 0,73. Эти результаты сопоставимы с выходными параметрами, полученными на маленьких устройствах ( $0,14 \text{ cm}^2$ ).

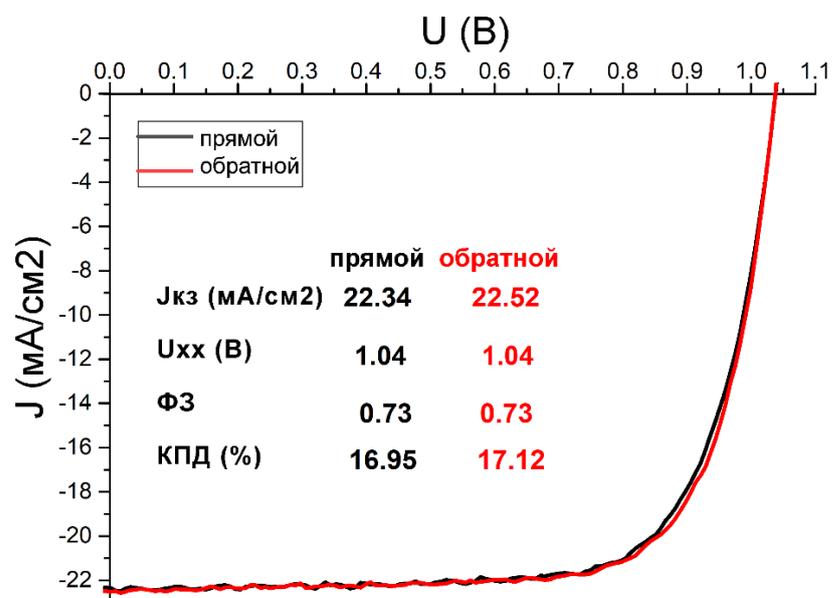


Рисунок 19 – ВАХ и выходные параметры слот-матричного печатного ПСЭ на основе CsFAPbI<sub>3</sub> с активной площадью 1 см<sup>2</sup>

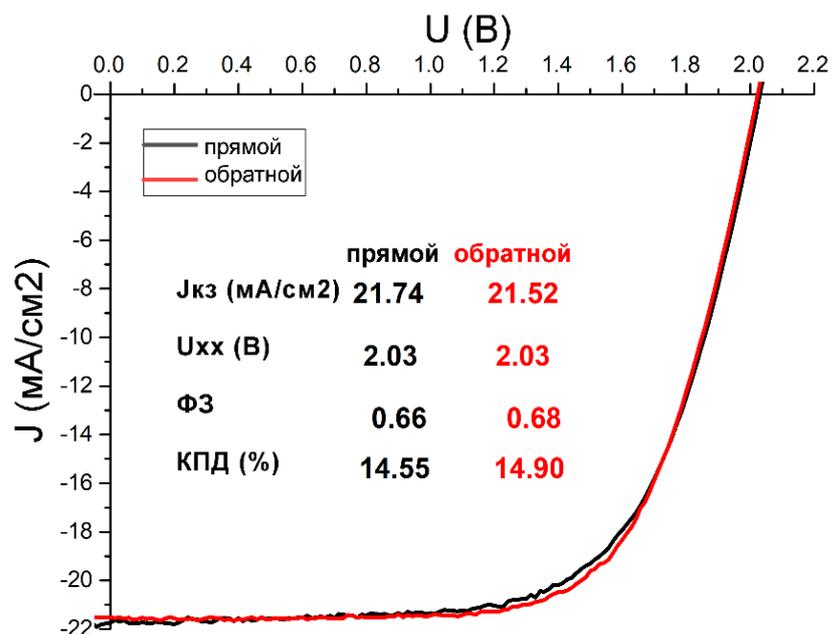


Рисунок 20 – ВАХ и выходные параметры слот-матричного печатного ПСЭ на основе CsFAPbI<sub>3</sub> с 2 последовательно соединенными подэлементами с активной площадью 2,09 см<sup>2</sup>

В данной главе также исследовались численные параметры дефектов в фотопреобразователях с мультикатионным составом. Устройства были изготовлены с n-i-p конфигурацией: оксид олова, легированный фтором (FTO)/c-TiO<sub>2</sub> (компактный слой)/m-TiO<sub>2</sub> (мезоскопические электронно-транспортный слой)/ перовскит (печатный фотоактивный слой)/spiro-OMeTAD (дырочно-транспортный слой)/Ag (катод).

Измерения профиля концентрации заряда представлены на рисунке 21. 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  $10^{18} \text{ см}^{-3}$ , в то время как в объеме пленки концентрация близка  $10^{16} \text{ см}^{-3}$ . 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 [32], а также с другими измерениями вольт-фарадных характеристик (ВФХ) аналогичных устройств [33,34], но сильно отличается от фотоэлектрических технологий других материалов, таких как Si и CdTe [33].

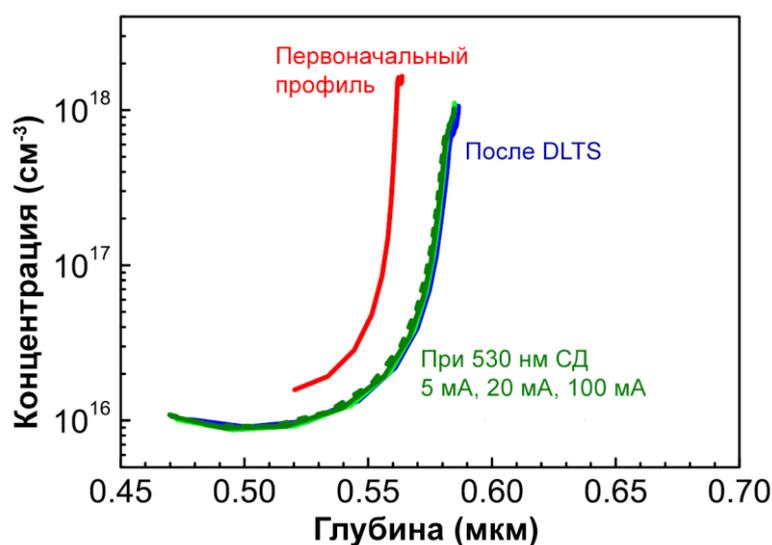


Рисунок 21 – Профили концентрации ПСЭ до и после DLTS при светодиодном освещении 530 нм. Измерения производятся при 300 и 100 кГц.

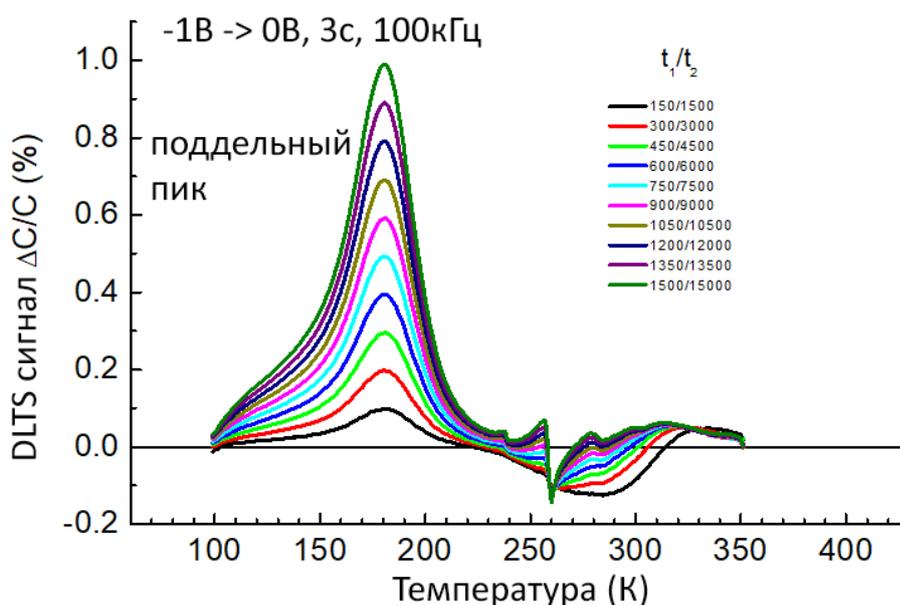


Рисунок 22 – Спектры DLTS без поправки на быстрое изменение емкости с температурой

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.

Сильное вымораживание емкости представляет собой серьезное препятствие для измерений DLTS. На рисунке 22 показан необработанный спектр DLTS, измеренный при обратном напряжении 1 В. Здесь доминирующей особенностью является заметный пик около 150–200К, связанный с быстрым увеличением емкости при изменении температуры. Это создает поддельный пик, не связанный с ловушками 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.

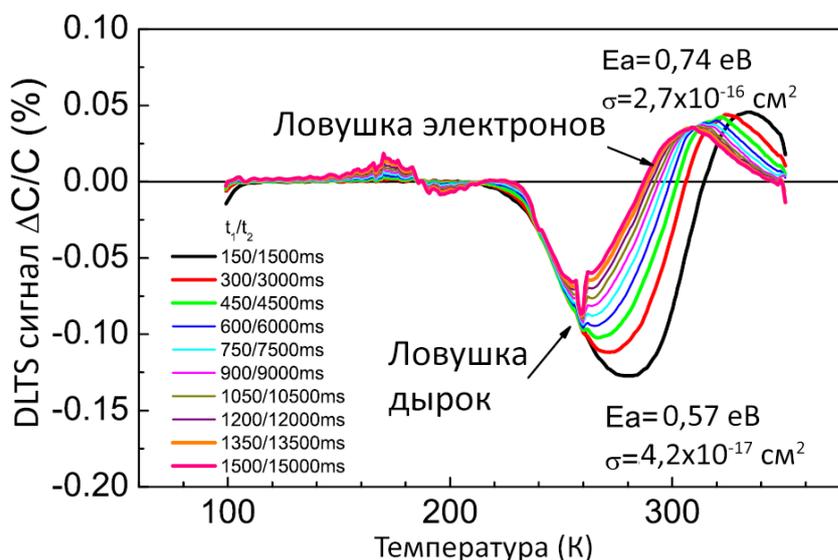


Рисунок 23 – Спектры DLTS с поправкой на сильное вымораживание емкости.

Скорректированный сигнал DLTS, представленный на рисунке 23, 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.

Измерения выполнялись при обратном напряжении -1 В, с импульсами прямого напряжения от -1 В до 0 В (длительностью 3 с), на частоте зондирующего напряжения 100 кГц и различных временных окнах  $t_1$  и  $t_2$ . Дырочная ловушка имеет энергию активации 0,57 эВ и сечение захвата  $4,2 \times 10^{-17} \text{ см}^2$ , в то время как ловушка электронов имеет энергию активации около 0,74 эВ и сечение захвата примерно  $2,7 \times 10^{-16} \text{ см}^2$ .

**В заключении** подведены итоги диссертационного исследования, изложены его основные выводы и обобщающие результаты.

### **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  $\text{NiO}_x$ , использование которого позволило получить наилучшие показатели тока короткого замыкания (больше 20  $\text{мА/см}^2$ ) и КПД (больше 16 %);
- определены оптимальные составы раствора-прекурсора для слот-матричной печати перовскитных слоев в качестве фотоактивного слоя ПСЭ с разными составами: MAPbI<sub>3</sub> и мультикатионный, исследованы добавки из хлоридных катионов улучшающих морфологию и оптоэлектронные свойства напечатанных перовскитов. Изготовленные слот-матричные печатные перовскитные устройства на основе MAPbI<sub>3</sub> и мультикатионного состава площадью до 1  $\text{см}^2$  достигли КПД более 17 %, а солнечные модули площадью 2,09  $\text{см}^2$  показали КПД около 14,9 %;
- разработана конструкция ПСЭ со структурой ITO/ $\text{NiO}_x$ /CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/PCBM/BCP/Cu при использовании различных конфигураций дырочно-транспортного слоя  $\text{NiO}_x$  (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<sub>0,2</sub>FA<sub>0,8</sub>PbI<sub>3</sub> 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 TiO<sub>2</sub> / CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> 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. 1–6.
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 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> 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. Lin Q. et al. Electro-optics of perovskite solar cells // *Nat. Photonics*. Nature Publishing Group, 2015. Vol. 9, № 2. P. 106–112.
31. 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.
32. 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.
33. Almora O. et al. On Mott-Schottky analysis interpretation of capacitance measurements in organometal perovskite solar cells // *Appl. Phys. Lett.* 2016. Vol. 109, № 17.
34. 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.
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 TiO<sub>2</sub> / CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> 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. 1–6.
  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 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> 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. Lin Q. et al. Electro-optics of perovskite solar cells // *Nat. Photonics*. Nature Publishing Group, 2015. Vol. 9, № 2. P. 106–112.
  31. 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.
  32. 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.
  33. Almora O. et al. On Mott-Schottky analysis interpretation of capacitance measurements in organometal perovskite solar cells // *Appl. Phys. Lett.* 2016. Vol. 109, № 17.
  34. 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.

### Работы, опубликованные автором по теме диссертации

1. A. Y. Polyakov, N. B. Smirnov, I. V. Shchemerov, D. S. Saranin, **T. S. Le**, S. I. Didenko, D. V. Kuznetsov, A. Agresti, S. Pescetelli, F. Matteocci, and A. Di Carlo. Trap states in multication mesoscopic perovskite solar cells: A deep levels transient spectroscopy investigation // Applied Physics Letters, Vol. 113, Issue 26. DOI: [10.1063/1.5053845](https://doi.org/10.1063/1.5053845)
2. Danila Saranin, Tatiana Komaricheva, Lev Luchnikov, Dmitry S. Muratov, **Thai Son Le**, Yury Karpov, Pavel Gostishchev, Sergey Yurchuk, Denis Kuznetsov, Sergey Didenko, Aldo Di Carlo. 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. DOI: [10.1016/j.solmat.2021.111095](https://doi.org/10.1016/j.solmat.2021.111095)
3. **Thai Son Le**, Danila Saranin, Pavel Gostishchev, Inga Ermanova, Tatiana Komaricheva, Lev Luchnikov, Dmitry Muratov, Alexander Uvarov, Ekaterina Vyacheslavova, Ivan Mukhin, Sergey Didenko, Denis Kuznetsov, and Aldo Di Carlo. All - Slot - Die - Coated Inverted Perovskite Solar Cells in Ambient Conditions with Chlorine Additives // Solar RRL, Vol. 6, Issue 2, February 2022. DOI: [10.1002/solr.202100807](https://doi.org/10.1002/solr.202100807)
4. **Thai Son Le**, Pavel A. Gostishev, Danila S. Saranin, Sergei I. Didenko, Lev O. Luchnikov, Aldo Di Carlo. Perovskite solar cells with slot-die printed hole transporting and absorbing layers // International conference on physics of light-matter coupling in nanostructures (PLMCN20) (Москва-Суздаль, 2-6 июля 2019 г.)
5. **Thai Son Le**, Pavel A. Gostishev, Danila S. Saranin, Sergei I. Didenko, Lev O. Luchnikov, Aldo Di Carlo. One-step printable hole transporting and absorbing layers fabricated by slot-die coater in ambient conditions for perovskite solar cells. The 1<sup>st</sup> International School on Hybrid, Organic and Perovskite Photovoltaics (HOPE-PV 2019) (Москва, СКОЛТЕХ, 21-23 октября 2019 г.)
6. **Thai Son Le**, Pavel A. Gostishev, Danila S. Saranin, Inga Ermanova, Lev O. Luchnikov, Sergei I. Didenko, Tatiana Komaricheva, Aldo Di Carlo. Slot die printing of inverted perovskite solar cells under ambient conditions // International Conference on Perovskites for Energy Harvesting: from Fundamentals to Devices (PERENHAR) (19-20 ноября 2020 г.)
7. **Thai Son Le**, Pavel A. Gostishev, Danila S. Saranin, Sergei I. Didenko and Aldo Di Carlo. All-slot die printed inverted perovskite solar cells and mini-modules // III Московская осенняя международная конференция по перовскитной фотовольтаике (МАРПИС-2021) (Москва, МГУ, 11-13 октября 2021 г.): Сборник тезисов докладов, Изд-во КДУ, 2021. – С. 29