

Inkjet-gedruckte Metallhalogenid-Perowskite für optoelektronische Bauelemente

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTOR-INGENIEURS

von der KIT-Fakultät für
Elektrotechnik und Informationstechnik
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte
DISSERTATION

von

M.Sc. Florian Mathies
geb. in Heidelberg

Datum der mündlichen Prüfung: 19. April 2018

Hauptreferent: Prof. Dr. Uli Lemmer

Korreferent: Prof. Dr. Wolfgang Kowalsky

Kurzfassung

Metallhalogenid-Perowskit-Solarzellen erreichten durch intensive Forschung in den letzten Jahren einen Wirkungsgrad von 22,7 % und bieten damit eine konkurrenzfähige Alternative zur marktbeherrschenden Siliziumsolarzelle. Das große Potenzial der Metallhalogenid-Perowskite liegt besonders in der Kombination aus den exzellenten optoelektronischen Eigenschaften und der Prozessierbarkeit aus der flüssigen Phase. Diese Synergie ermöglicht erstmalig den Einsatz von gedruckten und zeitgleich hocheffizienten Dünnschicht-Solarzellen für kommerzielle Anwendungen.

Diese Arbeit befasst sich mit der Herstellung von Metallhalogenid-Perowskit-Solarzellen mittels digitalem Inkjet-Druck und deren morphologischer und optoelektronischer Charakterisierung. Es wird die Entwicklung eines Druckprozesses beschrieben, der durch Kontrolle der Perowskittinte und der Kristallisationsbedingungen die Herstellung von glatten und kompakten Perowskitschichten ermöglicht. Auf den Wirkungsgrad optimierte gedruckte Perowskitschichten zeigen bei einer Dicke von ca. 500 nm eine hohe Lichtabsorption über das gesamte sichtbare Lichtspektrum und Korngrößen im Bereich von 150 nm. Die in einer planaren Solarzellen-Architektur verwendeten Perowskitschichten führen zu initialen Wirkungsgraden von bis zu 11,3 %. Durch den Einsatz eines Mehrkationen-Perowskits von höherer chemischer Komplexität wird der erzeugte Photostrom um mehr als 25 % gesteigert, was den Wirkungsgrad gedruckter Solarzellen auf einen Rekordwert von 15,3 % erhöht. Zudem zeigt sich für die Mehrkationen-Perowskit-Solarzellen neben dem höheren Wirkungsgrad auch eine deutliche Verbesserung der Stabilität gegenüber Luftfeuchtigkeit und erhöhter Betriebstemperatur. Darüber hinaus wird in einer Machbarkeitsstudie die Änderung der Farbwahrnehmung von gedruckten Perowskit-Solarzellen mittels Inkjet-gedruckter lumineszenter Farbstoffe gezeigt. Durch Aufbringen der Farbstoffe auf der Glasrückseite der Solarzelle wird der Farbeindruck der Perowskit-Solarzelle im RGB-Farbraum verändert, ohne den Herstellungsprozess und die Funktionalität der gedruckten Solarzelle zu beeinflussen.

Zur Demonstration der Vielseitigkeit der Materialien sowie des Druckprozesses wird als weiteres optoelektronisches Bauelement erstmalig ein Perowskit-Laser mit verteilter Rückkopplung mittels Inkjet-Druck hergestellt. Eine glatte und optisch dichte Perowskitschicht wird dazu auf ein periodisch strukturiertes Substrat gedruckt und zeigt nach optischer Anregung Lasereigenschaften im nah-infraroten Bereich bei einer Emissionswellenlänge von 780 nm und einer Pumpleistung von 235 kWcm^{-2} . Die homogene Verteilung der gemessenen Halbwertsbreiten und Emissionswellenlängen unterstreicht die Qualität der gedruckten Perowskitschicht.

Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge

Konferenzbeiträge:

- **F. Mathies**, P. Brenner, G. Hernandez-Sosa, U. W. Paetzold, and U. Lemmer. Inkjet-printed perovskite layers for optoelectronic devices. HOPV, Lausanne, 05/2017 (Poster).
- **F. Mathies**, T. Abzieher, D. Rueda, A. Quintilla, G. Hernandez-Sosa, and U. Lemmer. Multipass inkjet printing of methylammonium lead iodide perovskite solar cells. SPIE, San Diego, 08/2016 (Vortrag).
- **F. Mathies**, J. Heusser, A. Quintilla, G. Gomard, N. Mechau, G. Hernandez-Sosa, and U. Lemmer. Improved interfaces in solution-processed perovskite solar cells. DPG, Berlin, 03/2015 (Poster).

Betreute Studentische Arbeiten:

- Julian Heußler, *Influences of Titania Precursors on the Morphology and Performance of Perovskite Solar Cells*, Masterarbeit, Universität Heidelberg, 2015

Begutachtete Veröffentlichungen:

- **F. Mathies**, H. Eggers, G. Hernandez-Sosa, B. S. Richards, U. Lemmer, and U. W. Paetzold. *Inkjet-printed Triple Cation Perovskite Solar Cells*. ACS Appl. Energy Mater., 2018.
- **F. Mathies**, P. Brenner, G. Hernandez-Sosa, I. A. Howard, U. W. Paetzold, and U. Lemmer. *Inkjet-printed Perovskite Distributed Feedback Lasers*. Optics Express, 26, A144-A152, 2018.
- **F. Mathies**, T. Abzieher, A. Hochstuhl, K. Glaser, A. Colsmann, U. W. Paetzold, G. Hernandez-Sosa, U. Lemmer, and A. Quintilla. *Multipass Inkjet-printed Planar Methylammonium Lead Iodide Perovskite Solar Cells*. J. Mater. Chem. A, 4, 19207–19213, 2016.
- S. Schliske*, **F. Mathies***, T. Rödelmeier, D. Busko, B. S. Richards, Uli Lemmer, G. Hernandez-Sosa, U. W. Paetzold, and E. Klampaftis. *Shape and Color Flexibility for Inkjet Printed Perovskite Photovoltaics*. Submitted, 2018.
- I. M. Hossain, D. Hudry, **F. Mathies**, T. Abzieher, S. Moghadamzadeh, B. S. Richards, U. Lemmer, U. W. Paetzold, and A. Hadipour. *Printable Low-temperature TiO₂ Nanoparticles for High Efficiency Stable Perovskite Solar Cells*. Submitted, 2018.
- T. Abzieher, **F. Mathies**, M. Hetterich, A. Welle, D. Gerthsen, U. Lemmer, U. W. Paetzold, and M. Powalla. *Additive-Assisted Crystallization Dynamics in Two-Step Fabrication of Perovskite Solar Cells*. Phys. Status Solidi, 1700509:1700509, 2017.
- M. Alt, C. Melzer, **F. Mathies**, K. Deing, G. Hernandez-Sosa, and U. Lemmer. *Adjustable Passivation of SiO₂ Trap States in OFETs by an Ultrathin CVD Deposited Polymer Coating*. Appl. Phys. A, 122(3):204, 2016.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	I
Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge	III
Inhaltsverzeichnis	V
1. Einleitung	1
1.1. Motivation	1
1.2. Wissenschaftliche Zielsetzung	5
1.3. Gliederung dieser Arbeit	6
2. Grundlagen	7
2.1. Digitaler Inkjet-Druck	7
2.1.1. Einleitung	7
2.1.2. Inkjet-Technologien	8
2.1.3. Von der Tinte zur gedruckten Schicht	15
2.2. Perowskit als Halbleiter	22
2.2.1. Materialeigenschaften	23
2.2.2. Schichtmorphologie und Prozesskontrolle	25
2.2.3. Perowskit Kristallisation aus Präkursoren	26
2.2.4. Aktuelle Herausforderungen	28
2.3. Grundlagen der Bauelemente	31
2.3.1. Physik der Solarzelle	31
2.3.2. Grundlagen der Halbleiterlaser	37
3. Herstellungs- und Charakterisierungsmethoden	41
3.1. Probenherstellung	41
3.2. Dünnfilmcharakterisierung	45

3.3. Optoelektronische Bauelementcharakterisierung	47
4. Inkjet-gedruckte Methylammoniumbleitriiodid Perowskit-Solarzellen	49
4.1. Einleitung	49
4.2. Rotationsbeschichtete Perowskitschichten	51
4.2.1. Bauelementarchitektur und Herstellung	51
4.2.2. Charakterisierung der Perowskitabsorberschichten	52
4.2.3. Charakterisierung der Referenzsolarzellen	53
4.3. Benetzungseigenschaften der Perowskittinte	55
4.4. Einfluss der Trocknungsbedingungen gedruckter Perowskitschichten . .	57
4.4.1. Trocknung an Umgebungsluft	57
4.4.2. Trocknung unter Vakuumbedingung	58
4.4.3. Einfluss der Trocknungszeit auf den Wirkungsgrad	59
4.5. Drucken des Absorbermaterials in mehreren Lagen	61
4.5.1. Bestimmung der Korngrößen	64
4.5.2. Zusammensetzung des Perowskitkristallgitters	64
4.5.3. Absorptionsmessung an gedruckten Schichten	65
4.5.4. Einfluss der Druckparameter auf den Wirkungsgrad	66
4.5.5. Ortsaufgelöster Photostrom der gedruckten Solarzellen	67
4.5.6. Einordnung der Ergebnisse	70
4.6. Zusammenfassung	71
5. Inkjet-gedruckte Perowskit DFB-Laser	73
5.1. Einleitung	73
5.2. Gedruckte Emitterschichten auf strukturierten Substraten	75
5.2.1. Tinten- und Schichtoptimierung	76
5.2.2. Charakterisierung der gedruckten DFB-Laser	77
5.2.3. Machbarkeitsnachweis für strukturierte Laseranwendungen . . .	81
5.3. Zusammenfassung	83
6. Inkjet-gedruckte Mehrkationen-Perowskit-Solarzellen	85
6.1. Einleitung	85
6.2. Charakterisierung der Absorberschicht	86
6.2.1. Optimierung der gedruckten Perowskitschicht	87
6.2.2. Schichtdickenabhängige Absorberschichten	88

6.3. Charakterisierung der Solarzellen	90
6.4. Vergleich zu Methylammoniumbleitriiodid Solarzellen	94
6.5. Zusammenfassung	96
7. Anpassen des Farbeindrucks Inkjet-gedruckter Perowskit-Solarzellen	99
7.1. Einleitung	99
7.2. Rot-lumineszierende Perowskit-Solarzellen	100
7.3. Mehrfarbige Perowskit-Solarzellen	104
7.4. Zusammenfassung	105
8. Zusammenfassung und Ausblick	107
A. Anhang	113
A.1. Oberflächenspannung der verwendeten Lösungsmittel und Perowskittinten	113
A.2. Stabilität der Mehrkationen-Solarzelle in der EQE-Messung	114
Abbildungsverzeichnis	115
Tabellenverzeichnis	119
Literaturverzeichnis	119

1. Einleitung

1.1. Motivation

Wir schreiben das Jahr 2050 – Die Menschheit generiert ihren gesamten Strombedarf aus erneuerbaren Energiequellen. Ein weltumspannendes Stromnetz verbindet riesige Solarzellen-Freiflächenanlagen, die im großen Stil in den strahlungsintensiven Regionen aufgebaut wurden mit Windparks an Küstengebieten und an Land. Daneben wird ein großer Teil des Stroms dezentral über gebäudeintegrierte Photovoltaikanlagen eingespeist. Ermöglicht wird dies durch die kontinuierliche Weiterentwicklung farbig schimmernder und teiltransparenter Dünnschichtmodule für den Einsatz auf (Glas-) Fassaden von Bürokomplexen, Industrieanlagen und Wolkenkratzern. Die fortschreitende Nutzung erneuerbarer Energiequellen und die damit einhergehenden temporären Stromschwankungen werden durch Einsatz von Stromspeichern aufgefangen. Neben großen Pumpspeicherkraftwerken sorgen dezentrale Batteriespeicher in öffentlichen und privaten Haushalten für eine konstante Stromversorgung, die der Menschheit rund um die Uhr zur Verfügung steht. Doch blicken wir einmal zurück...

Spätestens seit Beginn der industriellen Revolution Ende des 19. Jahrhunderts ist die effiziente Nutzung der Primärenergie für das tägliche Leben essentiell. Lange Zeit wurde Energie durch einfache Umwandlung von fossilen Materialien wie Holz, Kohle und Öl mit einfachsten Methoden in Wärme oder Strom umgewandelt. Spätestens durch das rasante Bevölkerungswachstum, die fortschreitende Automatisierung im 20. Jahrhundert und dem Erfolg der Digitalisierung im 21. Jahrhunderts ist Primärenergie und Stromgewinnung ein nicht mehr wegzudenkendes Gut der heutigen modernen Gesellschaft. Bei einer Bevölkerung von 7,5 Mrd. Menschen und einem jährlichen Energiebedarf

von 600 EJ (entspricht 24 GT Kohle) im Jahr 2018 ist die Menschheit an der Grenze der Belastbarkeit unseres Planeten angekommen [1–3]. Die fossilen Energieressourcen, wie Kohle, Öl und Gas, die der Menschheit in den letzten 200 Jahren den technologischen Fortschritt garantiert haben zeigen erste negative Auswirkungen auf Flora und Fauna der Erde. Nach Berechnungen des *World Wildlife Fund* (WWF) sind die Ressourcen von zweieinhalb Erden notwendig um der gesamten Menschheit den aktuellen europäischen Lebensstandard zu ermöglichen [4]. Das Verbrennen von fossilen Ressourcen zur Energiegewinnung führte zu einem enormen Anstieg der Treibhausgasemission, insbesondere von Kohlenstoffdioxid (CO₂) von 280 ppm auf 400 ppm. Vor den Folgen des anthropogenen Klimawandels, wie der steigenden Durchschnittstemperatur, der Versauerung der Meere, dem Anstieg des Meeresspiegels und dem vermehrten Auftreten von Wetterextremen warnt regelmäßig der Weltklimarat (engl. *Intergovernmental Panel on Climate Change*, IPCC).

Zudem sind die fossilen Brennstoffe endlich und neigen sich dem Ende (Stichwort: *oil-peak*, *coal-peak*). Alternativ zur Verbrennung von fossilen Brennstoffen können regenerative Energiegewinnungssysteme verwendet werden. Dazu zählen erneuerbare Energiequellen aus Wind, Wasser, Biomasse und Sonne, die uns in nahezu unbegrenzter Menge zur Verfügung stehen. Energie aus Sonnenenergie nimmt dabei eine besondere Rolle ein. Die täglich auf den Planeten treffende Sonnenstrahlung entspricht ungefähr dem 1000-fachen Primärenergiebedarf der Menschheit. In Anlehnung an die Photosynthese hat der Mensch die Photovoltaik (aus dem griechischen *photos*, Licht und der Einheit der elektrischen Spannung nach Alessandro Volta) entwickelt, um das Sonnenlicht in elektrischen Strom umwandeln zu können. Die Beschreibung und Deutung der Wechselwirkung von Materie mit Lichtquanten wurde 1905 von Albert Einstein als photoelektrischer Effekt veröffentlicht und 1921 mit dem Nobelpreis in Physik ausgezeichnet.

Von besonderem Interesse für die Stromerzeugung ist der Halbleiter Silizium, das mit ca. 25 Gewichtsprozent nach Sauerstoff zweithäufigste Element der Erde. Durch jahrzehntelange Forschung und Entwicklung erreichen heutige Solarmodule aus polykristallinem Silizium einen Wirkungsgrad von über 26 %. Zum Vergleich: Der Wirkungsgrad der Photosynthese bei Pflanzen liegt bei < 1 %. Die hohen Wirkungsgrade der auf Silizium basierenden Solarmodule kommen zu Stande, indem hochreine Siliziumkristalle in aufwändigen und teuren Verfahren hergestellt und in entsprechend aufwändiger Pro-

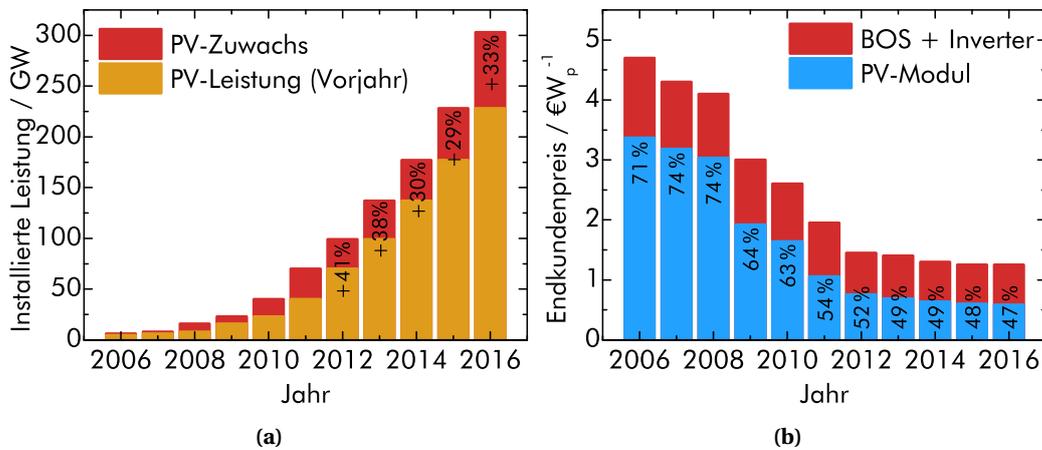


Abbildung 1.1: (a) Weltweit installierte Leistung von Photovoltaikanlagen und (b) Kosten für Photovoltaik (PV) -Module und Systemelektronik (engl. *balance of system*, BOS) nach [5,6].

zessierungsumgebung weiterverarbeitet werden. Die hohen Wirkungsgrade und die nahezu unbegrenzte Menge an Silizium führt zu einem Marktanteil der Silizium-Module von ca. 90 % in der Photovoltaikbranche [5]. Durch den Bau riesiger Produktionskapazitäten vor allem in Asien sind die Modulkosten seit 2010 deutlich gesunken, was zu einem immensen Anstieg der installierten Leistung von Photovoltaikanlagen geführt hat (vgl. Abb. 1.1). So konnten Stromgestehungskosten von $< 5 \text{ cent kWh}^{-1}$ realisiert werden, welche vergleichbar mit Kosten von fossilen Brennstoffen sind [5, 6]. Aktuelle Alternativen zu Silizium aus Galliumarsenid (GaAs), Cadmiumtellurid (CdTe) oder Kupfer-Indium-Gallium-Diselenid (CIGS) konnten sich trotz individueller Vorteile nicht am Markt etablieren und sind vor allem aufgrund teurer Herstellungsprozesse nur für Nischenanwendungen interessant [3, 7, 8].

Eine kostengünstige Alternative entwickelte sich Ende des 20. Jahrhunderts durch den Einsatz von organischen Halbleitern. Die hauptsächlich auf Kohlenstoffverbindung basierenden Materialien können vielfältig synthetisiert werden und so den spezifischen Anwendungsbereichen angepasst werden. Die flüssigprozessierbaren organische Halbleiter zeichnen sich durch einen hohen Extinktionskoeffizienten und durchstimmbare Lichtabsorption aus. Der Einsatz der aus dem Grafikdruck bekannten Drucktechniken (im Besonderen der Digital- und Rolle-zu-Rolle-Druck) lässt eine Senkung der Produktionskosten erwarten und schafft vielfältigere Einsatzgebiete im Vergleich zu

den klassischen kristallinen Silizium-Solarzellen. Jedoch zeigte sich in den letzten Jahren, dass der Wirkungsgrad (13 %) und vor allem die Langzeitstabilität organischer Solarzellen nicht mit Silizium konkurrieren können und organische Solarzellen nur in Nischenprodukten Anwendung finden werden [8].

Seit 2009 revolutioniert die Materialklasse der Metallhalogenid-Perowskite das Forschungsgebiet der Photovoltaik. Dabei werden in der typischen ABX_3 -Perowskitstruktur die A-Kationen durch Methylammonium, Formamidinium oder Cäsium besetzt. Schwere Elemente der 4.Hauptgruppe, wie Blei oder Zinn belegen den metallischen Gitterplatz (B) und Halogenide wie Chlor, Brom oder Iod-Ionen besetzen den X-Gitterplatz. Durch Austausch der Zusammensetzung lassen sich die optoelektronischen Eigenschaften der Metallhalogenid-Perowskite gezielt einstellen. Durch intensive Forschung konnte der Wirkungsgrad innerhalb weniger Jahre von 3,8 % auf 22,7 % erhöht werden [8]. Perowskit-Solarzellen verbinden dabei alle Vorteile der flüssigprozessierbaren Dünnschicht-Solarzellen (druckbar, leicht, geringer Materialeintrag) mit hohen Wirkungsgraden, die bisher nur durch hochkristalline und damit kostenintensiv hergestellte Absorbermaterialien möglich waren. In Verbindung mit den bekannten Drucktechniken ermöglichen Perowskit-Halbleiter den Einsatz von hocheffizienten Solarzellen in verschiedensten Formen, Größen und Strukturen. Die, wie in dieser Arbeit, Inkjetgedruckten Perowskit-Solarzellen ermöglichen durch den skalierbaren Druckprozess sinkende Investitions- und Produktionskosten und ermöglicht den Einsatz in fast allen Bereichen des täglichen Lebens. Auf diese Weise hergestellte Perowskit-Solarzellen könnten sich in den kommenden Jahren zu einer ernstesten Alternative zu den bekannten Silizium-Solarzellen entwickeln [9].

1.2. Wissenschaftliche Zielsetzung

Diese Arbeit entstand in den Laboren und insbesondere dem Reinraum der Innovation-Lab GmbH in Heidelberg. Zu Beginn dieser Arbeit gab es in der KIT-Gruppe am InnovationLab noch keine Expertise zu flüssig prozessierten Perowskit-Solarzellen. Zudem gab es in der Forschungslandschaft noch keine Veröffentlichung zu Inkjet-gedruckten Perowskitschichten. Die Zielsetzung dieser Arbeit gestaltet sich wie folgt:

1. Entwicklung des grundlegenden Verständnisses der optoelektronischen und morphologischen Eigenschaften flüssig prozessierter Metallhalogenid-Perowskite.
2. Etablierung eines Herstellungsprozesses für rotationsbeschichtete Metallhalogenid-Perowskit-Solarzellen mit einem Wirkungsgrad $> 10\%$.
3. Prozessentwicklung für Inkjet-gedruckte Metallhalogenid-Perowskitschichten zur Verwendung in Solarzellen mit zu 2. vergleichbaren Wirkungsgraden.
4. Herstellung stabiler und effizienter Metallhalogenid-Perowskit-Solarzellen.
5. Machbarkeitsnachweis für Inkjet-gedruckte Perowskit-Solarzellen für Industrie nahe Anwendungen.
6. Untersuchung und Einsatz von Metallhalogenid-Perowskiten in weiteren optoelektronischen Bauelementen.

Die hervorragende Infrastruktur am InnovationLab, erlaubte es den kompletten Fertigungsprozess unter kontrollierten Reinraumbedingungen durchzuführen. Die Prozessentwicklung der gedruckten Perowskitabsorberschichten wurde an einem Drop-on-Demand Dimatix DMP2831 Inkjetdrucker durchgeführt. Dieser zeichnet sich durch einfache Handhabung, geringes Druckvolumen und kleines Totvolumen gerade für erste Studien und Prototypen aus. Im Vordergrund steht die Entwicklung eines verlässlichen Druckprozesses, der die Kontrolle über die Perowskitschichtdicke und Morphologie erlaubt. Aufgrund der rasanten Entwicklung der Perowskitmaterialien wurden verschiedene Materialsysteme verwendet. Die hergestellten Schichten wurden optisch mittels Lichtmikroskopie und Weißlichtinterferometrie auf ihre morphologische Filmhomogenität hin untersucht. Die kristalline Struktur der Schichten wurde mittels Rasterkraft- und Rasterelektronenmikroskopie, sowie Röntgendiffraktometrie ermittelt. Die optoelektronischen Eigenschaften wurden mittels Absorptionmessung, Strom-Spannungs-Kennlinien und Messung der externen Quanteneffizienz ermittelt.

1.3. Gliederung dieser Arbeit

Diese Arbeit ist in acht Kapitel unterteilt. Kapitel 1 befasst sich mit der Motivation und der wissenschaftlichen und gesellschaftlichen Einordnung der hier vorgestellten Arbeit. Die Grundlagen zum Inkjet-Druckverfahren, sowie der aktuelle Stand der Forschung an Perowskit-Solarzellen werden in Kapitel 2 beschrieben. In Kapitel 3 sind die Charakterisierungs- und Herstellungsmethoden dargestellt. In Kapitel 4 und 5 wird Methylammoniumbleitriiodid in Solarzellen und Lasern mit verteilter Rückkopplung untersucht. In Kapitel 4 werden die Zielsetzungen Nr. 1-3 anhand morphologischer und optoelektronischer Charakterisierung rotationsbeschichteter und gedruckter Perowskit-Solarzellen behandelt. Kapitel 5 zeigt die erstmalige Herstellung von optisch gepumpten Inkjet-gedruckten Perowskitlasern auf flexiblen Substraten (Zielsetzung Nr. 6). Kapitel 6 und 7 zeigen die Ergebnisse eines gedruckten Mehrkationen-Perowskits von höherer chemische Komplexität, wie sie dem aktuellen Stand der Wissenschaft entsprechen. Kapitel 6 zeigt weiterhin die Erweiterung des zuvor erfundenen Druckprozesses auf den Mehrkationen-Perowskiten mit einem höheren Wirkungsgrad und einer verbesserten Stabilität gegenüber Feuchtigkeit und Temperatur (Zielsetzung Nr. 4). Die so gewonnenen Erkenntnisse werden in Kapitel 7 genutzt, um den Machbarkeitsnachweis (Zielsetzung Nr. 5) zur Herstellung gedruckter Perowskit-Solarzellen mit beliebiger Farbwahrnehmung zur Integration von Solarmodulen in Gebäuden zu erbringen. Kapitel 8 fasst die gewonnen Erkenntnisse zusammen und gibt einen kurzen Ausblick auf mögliche hierauf aufbauende Arbeiten.

2. Grundlagen

In diesem Kapitel werden die Grundlagen zum digitalen Inkjet-Druck dargestellt. Es werden sowohl die Funktionsweise und die wichtigsten Druckparameter als auch die Relevanz für Forschung und Industrie erläutert (Abschnitt 2.1). Zudem wird in Abschnitt 2.2 Perowskit als Halbleiterklasse für optoelektronische Bauelemente eingeführt. Dabei wird vor allem auf die Entwicklung dieser Materialklasse für Solarzellen eingegangen. Die Grundlagen der untersuchten Bauelemente, Solarzellen und optisch angeregte Dünnschichtlaser, sind in Abschnitt 2.3 beschrieben. Grundlegende Eigenschaften und Daten sind aus den Quelle [10–17] entnommen.

2.1. Digitaler Inkjet-Druck

2.1.1. Einleitung

Der Inkjet-Druck findet in den letzten Jahren einen vermehrten Einsatz im Bereich der Herstellung von klassischen Print-Medien sowie im Bereich des funktionalen Drucks. Die Forschung auf diesem Gebiet wird vor allem durch steigende Anforderungen an die Inkjet-Systeme motiviert. Insbesondere im Bereich des funktionalen Drucks werden hohe Druckauflösung und Druckgeschwindigkeit, sowie reproduzierbare Druckergebnisse gefordert [9]. Zur Optimierung des gewünschten Druckverhaltens ist die Kenntnis der Druckparameter unerlässlich. Das Inkjet-Druckverfahren beinhaltet im Allgemeinen die Erzeugung, Kontrolle und Abscheidung von Tropfen mit einem Durchmesser von unter 100 μm . Viele der Anwendungen des Inkjet-Drucks erfordern ein gutes Verständnis der Tropfenabscheidung auf einem stark benetzbaren und porenfreien Substrat und des Benetzungsverhaltens (typischerweise auf der Sekundenskala). Das Inkjet-Druckverfahren erlaubt die Abscheidung eines sehr kleinen Flüssigkeitsvolumens von

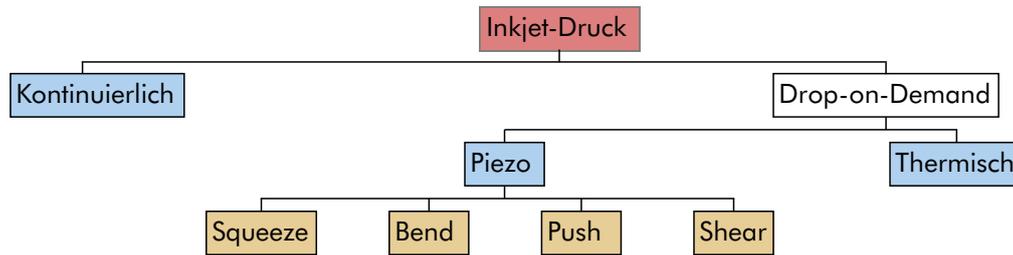


Abbildung 2.1: Übersicht der wichtigsten Inkjet-Technologien.

ca. 1 pl (bei einem Tropfendurchmesser von ca. 12 μm) bei hoher Positionsgenauigkeit, hoher Geschwindigkeit und niedrigen Kosten. Das masken- und berührungsloses Druckverfahren eignet sich im Besonderen zur Herstellung von mehrschichtigen funktionalen Lagen. Die Inkjet-Technologie wird zunehmend als Alternative zu Lithographie-, Ätz- und Gasphasenabscheidungsverfahren erforscht, um elektrische Leiter und dünne Schichten mit Anwendungen in gedruckten elektronischen Bauelementen wie organischen Dünnschichttransistoren (OTFTs), organischen Leuchtdioden (OLEDs), Solarzellen, Radiofunktiketten (engl. *radio frequency identification*, RFID), Leiterplatten, Speicherbausteinen und Sensoren herzustellen [13, 18–23].

2.1.2. Inkjet-Technologien

Basierend auf den Grundlagen von Lord Kelvin und Lord Rayleigh, die sich seit Mitte des 19. Jahrhunderts mit der Formation von Tropfen und deren Instabilitäten befassten, kamen die ersten kontinuierlichen Inkjet-Systeme erst 1951 auf den Markt [24–27]. Ein ausgefeilterer Inkjet-Drucker entstand in den frühen 1960er Jahren [28]. Sweet *et al.* demonstrierte 1965, dass Tropfen mit einheitlicher Größe und Abstand durch regelmäßiges Druckgeben aus einem kontinuierlichen Flüssigkeitsstrom erzeugt werden können [29]. Verschiedene Arten von DoD (engl. *Drop-on-Demand*) Inkjet-Drucktechnologien erschienen ab den 1970er Jahren. Der erste Inkjet-Drucker auf Basis des piezoelektrischen Effekts wurde 1972 von Zoltan (Clevite) entwickelt [30]. Er schlug einen Pressmodus (engl. *squeeze-mode*) des piezoelektrischen-Druckkopfes vor, der zur späteren Einführung anderer Druckkopftypen wie Biegemodus (engl. *bend-mode*), Druckmodus (engl. *push-mode*) und Schermodus (engl. *shear-mode*) führte. Auf der anderen Seite erfand Canon die thermische Inkjet-Technologie namens „Bubble Jet“, bei der die

Tropfen durch thermisches Ausdehnen und anschließendem Zusammenbrechen einer Gasblase in der Reservoirkammer erzeugt werden. Hewlett-Packard entwickelte mit „Think jet“ eine ähnliche Technologie basierend auf thermischer Ausdehnung der Tinte. Die Inkjet-Drucktechnologie lässt sich in zwei große Kategorien, dem kontinuierlichen Inkjet-Druck und dem Drop-On-Demand-Verfahren einteilen. Abbildung 2.1 fasst die wichtigsten Inkjet-Technologien zusammen. Bei DoD-Inkjet-Systemen werden im Gegensatz zu den kontinuierlichen Inkjet-Systemen die Tropfen nur produziert, wenn diese für das Drucken notwendig sind. Die zur Herstellung des Bildes und zur Bedienung des DoD-Inkjet-Systems erforderliche Fluidmenge fällt somit wesentlich geringer aus. Der Überdruck in den Fluidkanälen kann in den DoD-Inkjet-Systemen sowohl thermisch als auch durch ein Piezoelement erzeugt werden. Die Funktionsprinzipien dieser wichtigen Technologien werden in den folgenden Abschnitten erläutert.

Kontinuierlicher Inkjet-Druck In kontinuierlichen Inkjet-Systemen wird in den meisten Fällen durch Pumpen ein Fluidstrahl aus der Düse erzeugt. Der Fluidstrahl wird z.B. durch Ringheizelemente an den Düsenöffnungen lokal eingeschnürt. Die kleine Temperaturänderung reicht aus, um Viskosität und Oberflächenspannung zu ändern und führt zur Erzeugung von kleinen regelmäßigen Tropfen. Der Fluidstrahl kann auch durch Druckwellen eines Piezoelements mit einer definierten Frequenz moduliert werden, so dass das Einschnüren des Fluidstrahls kontrolliert abläuft. Der Abstand zum Ablösepunktes eines einzelnen Tropfens ist dabei proportional zur Strahlgeschwindigkeit, Tintenviskosität, Tintendichte, Düsendurchmesser und umgekehrt proportional zur Oberflächenspannung. Um reproduzierbare Tropfen zu generieren muss die Modulationswellenlänge ca. dem 4,5-fachen des Düsendurchmessers entsprechen [24, 25]. Anschließend werden die Tropfen sortiert. Kodak sortiert die Tropfen mit der „Stream“-Technologie durch einen Luftstrahl. Dabei werden kleine und leichtere Tropfen stärker abgelenkt und gegen ein Ablenklech bzw. eine Auffangbehälter geleitet. Die übrigen Tropfen werden für den Druckprozess genutzt. Aktuelle Druckköpfe (Kodak, *UltraStream*) nutzen elektrostatische Aufladung um die Tropfen zu filtern, wie in Abb. 2.2 gezeigt. Eine Aufladungsplatte ist dabei unterhalb der Düsen, linear zu den erzeugten Tropfen orientiert. Durch Anlegen einer definierten Frequenz werden nun bestimmte Tropfen beim Fallen mit einer Ladung, proportional zur angelegten Spannung aufgeladen und anschließend über ein Ablenklech aussortiert und landen wieder

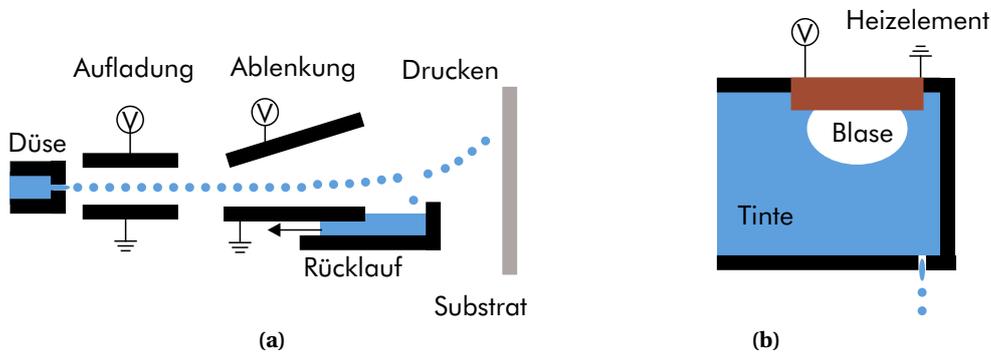


Abbildung 2.2: Aufbau und Funktionsweise eines Inkjet-Druckkopfes im (a) kontinuierlichen und (b) thermischen Druckverfahren.

im Fluidbehälter. Dabei entscheidet die Elektrische Feldstärke, sowie die Länge des Ablenkbelchs, über die Auslenkung der Tropfen Die ungeladenen Tropfen landen ohne Ablenkung auf dem Substrat und erzeugen das gewünschte Druckbild. Das Tropfenvolumen liegt bei solchen Systemen bei mindestens 4 pl. Durch Frequenzen bis zu 200 kHz und einer Auflösung von 1200 dpi können pro Druckkopf ca. 150 m min^{-1} bedruckt werden. Zur Versorgung solcher Systeme ist ein ununterbrochener Fluidfluss erforderlich und somit ein großer Fluidvorrat zur Bedienung des Inkjet-Systems notwendig. Die Tinte dient bei den aktuellen Druckkopfgenerationen zeitgleich auch als Kühlflüssigkeit und zirkuliert daher ständig durch den Druckkopf. Um die Elektrostatische Ablenkung zu ermöglichen, müssen die Tinten elektrisch leitfähig sein, was bei vielen funktionalen Materialien nicht gegeben ist, bzw. die Gefahr besteht die Materialeigenschaften durch Aufladeeffekte zu verändern. Das Druckverfahren wird hauptsächlich im Graphischen Druck verwendet, um variable Informationen wie Datum, Text, Chargennummer, Produktnamen und Logos auf einzelne Produkte einer Produktionslinie zu übertragen.

Thermischer Inkjet-Druck Ein Thermischer Inkjet-Druckkopf enthält typischerweise Hunderte von Düsen. Hinter jeder Düse befindet sich eine Tintenkanmer, in der der Tintenausstoß stattfindet. Die Kammer besteht aus einem Substrat, einem Dünnsfilm-Heizwiderstand, Tintenkanälen und einer Düse. Abbildung 2.2(b) zeigt den schematischen Aufbau einer Tintenkanmer für den thermischen Inkjet-Druck. Alle

Elemente sind in der Regel auf einem monokristallinen Siliziumsubstrat aufgebaut. Auf dem Substrat bildet eine dünne Schicht aus photoaktivem Polymermaterial (z.B. Su-8) eine Schutzschicht in der Kammer und den Farbkanälen, durch die die Tinte fließen kann. Zudem sind verschiedene leitfähige und isolierende Schichten sowie eine hitzebeständige Schicht (z.B. TaAl) eingearbeitet. Wenn ein elektrischer Strom durch die Widerstandsschicht fließt, erwärmt er sich schnell (im Bereich von Mikrosekunden). Diese Wärmeenergie bildet eine Dampfblase in der Tinte, die zur Bildung und zum Ausstoß eines Tropfens führt. Diese Heizschicht ist normalerweise sehr zerbrechlich und anfällig für Ablagerung aus der Tinte und mechanischen Schäden, die durch den Blaskollaps entstehen. Das Funktionsprinzip des thermischen Inkjets wird am besten im Zusammenhang mit dem Tropfenerzeugungszyklus erklärt. Zuerst wird ein elektrischer Impuls auf den Dünnschichtwiderstand gegeben, der die Tinte auf dem Widerstand in der Kammer schnell erhitzt und kocht. Es wird jedoch nur ein Bruchteil der Tinte des Reservoirs erhitzt ($< 0,5\%$). Die restliche Tinte erhitzt sich während des Prozesses kaum (max. 10 K). Die Blasenbildung erfolgt dann in den ersten Mikrosekunden. Während sich die Blase weiter ausdehnt und die Kammer füllt, wird die Tinte in der Kammer aus der Düse getrieben und bildet einen Tropfen. Nach ca. 10 bis 20 μs kollabiert die Blase und der Tintentropfen löst sich von der Düsenplatte. Über die nächsten 50 bis 100 μs oszilliert der Meniskus in der Düse und setzt sich ab, wobei die Kammer mit neuer Tinte gefüllt wird, die aus dem Kanal eintritt. Die Frequenzen der Spannungssignale liegen hier im Bereich zwischen 1 kHz und 10 kHz und sind durch die zwischen den Spannungssignalen erforderliche Abkühlung des Heizelements begrenzt. Die Tropfengröße liegt hier zwischen 40 μm und 120 μm . Vorteile des thermischen Inkjet-Drucks sind die einfache und kostengünstige Bauweise des Druckkopfes. Dadurch lassen sich bis zu 10 mal mehr Düsen verbauen, als bei piezoelektrischen Druckköpfen.

Piezoelektrischer Inkjet-Druck Ein piezoelektrischer Inkjet-Druckkopf verwendet ein piezoelektrisches Material, meist Blei-Zirkonat-Titanat (PZT) um einzelne Tropfen im Pikoliter-Bereich in einer Tintenkommer zu generieren. Durch einen elektrischen Impuls wird die Kammerwand mechanisch verschoben und erzeugt den Druck, der erforderlich ist, damit sich ein Tropfen bildet und aus der Düse austritt [11, 12, 21]. Piezoelektrische Inkjet-Druckkopftechnologien werden üblicherweise nach dem Deformationsmodus klassifiziert, der für die Erzeugung des Tropfens verwendet wird.

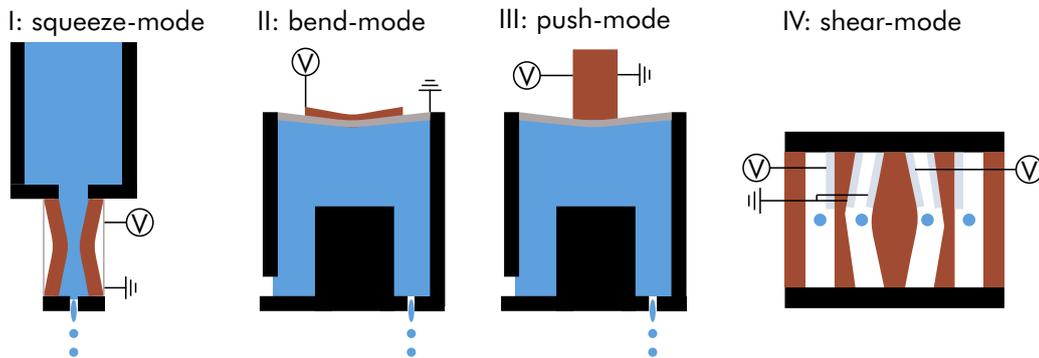


Abbildung 2.3: Schematischer Aufbau der verschiedenen piezoelektrischen Inkjetmodi. I: Quetsch-, II: Biege-, III: Druck- und IV: Scher-Modus.

Die wichtigsten sind in Abb. 2.3 skizziert. Der „*Squeeze Mode*“ wurde 1972 von Steven Zoltan erfunden [30]. Der Aktuator besteht in diesem Modus aus einem hohlen Rohr aus piezoelektrischem Material mit Elektroden auf der Innen- und Außenseite. Die Röhre ist radial polarisiert, was beim Anlegen einer Steuerspannung zu einer Kontraktion des Schallwandlers führt. Durch die plötzliche Verdrängung des eingeschlossenen Volumens wird ein Tintentropfen aus der Düse ausgestoßen. Ein Teil der Tinte wird in der Tube rückwärts bewegt, was jedoch wegen der hohen akustischen Impedanz des langen und schmalen Kanals der Tube nicht von Bedeutung ist. Im Biege-Modus (engl. *bend-mode*) ist eine Seite der Tintenrinne mit einer Piezokeramik verkleidet. Die äußere Oberfläche der Membran ist mit einem leitfähigen Material für den elektrischen Anschluss beschichtet. Durch Anlegen einer Treibspannung verbiegt sich die Membran, wodurch ein Druck in der Kammer entsteht, der einen Tintentropfen ausstößt. Die kommerziellen Inkjet-Druckverfahren von Epson basieren auf diesem Druckmodus. Im Druck-Modus (engl. *push-mode*) wird der Druck in der Tintenrinne durch ein außerhalb liegendes Piezoelement erzeugt. Beim Ausdehnen drückt der Piezoaktuator auf eine Membran, die sich in die Kammer ausdehnt und einen Tropfen erzeugt. In modernen Druckköpfen (Xaar, Dimatix) werden vor allem Aktuatoren im Scher-Modus (engl. *shear-mode*) verwendet. Dazu wird das piezoelektrische Material (PZT) in einem starken elektrischen Feld polarisiert. Die ferroelektrischen Domänen richten sich dabei vorzugsweise in E-Feld-Richtung aus und verharren in diesem Zustand. Wird das PZT einem E-Feld (kleiner als das Polarisationsfeld) parallel zur ursprünglichen Polarisation ausgesetzt, vergrößert sich das Material in diese Richtung. Durch ein E-Feld senkrecht

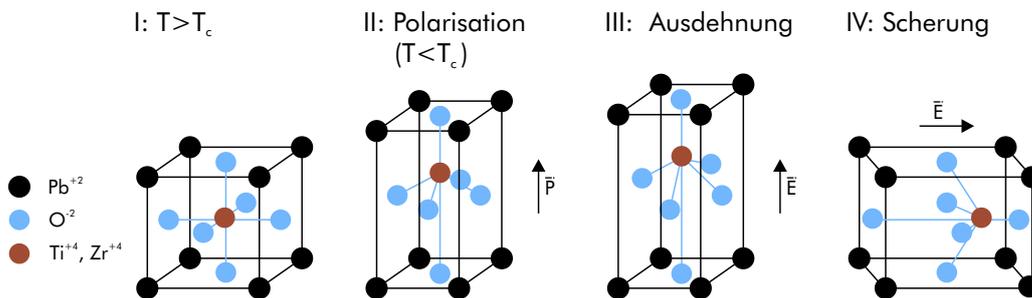


Abbildung 2.4: Polarisation des ferroelektrischen Blei-Zirkonat-Titanat (PZT) im Scher-Modus. I: PZT oberhalb der kritischen Curie-Temperatur T_c in kubischer Raumstruktur ohne Dipolmoment. II: PZT bildet durch Polarisation im starken E-Feld ein Dipolmoment aus. III: Ein schwaches E-Feld parallel zur ursprünglichen Polarisation führt zur Ausdehnung in parallel zum E-Feld und zum Schrumpfen in senkrechter Richtung. IV: Im E-Feld senkrecht zur Polarisation kommt es zur Scherung.

zur ursprünglichen Polarisation, schert das Material, wie in Abb. 2.4 gezeigt. Um in den Druckköpfen Tropfen entstehen zu lassen, wird nur der obere Teil der Tinten-kammer mit einer Elektrode beschichtet. Durch anlegen einer Spannung, schert nun dieser Teil und verändert die Form. Der untere Teil der Tinten-kammer gleicht diese Bewegung aus und bildet eine Winkel-, bzw. Pfeilförmige Struktur aus. Durch geschickte Wahl der Spannungspulse auf die Kamerwände entsteht nun Wellen in den Düsen die zum Austreten von Tropfen und entsprechend zum neuen Befüllen der Tinten-kammer führt. Die Düsenplatten des piezoelektrischen Inkjet-Systemen werden aus PZT Keramiken hergestellt. Die Düsenplatten können einzelne sowie mehrere Düsenkanäle mit Düse und dazugehörige Fluidkanäle beinhalten, die von einem gemeinsamen Fluidbehälter jeweils zu einer Düse führen. Die Düsenkanäle können aus einem Fluidkanal und der Düse sowie aus mehreren in ihrer Geometrie verschiedenen Fluidkanälen bestehen. Jeder dieser Düsenkanal kann dabei getrennt angesteuert werden. Abhängig von der Bauweise und von der Breite der Düsenkanäle liegt der Abstand zwischen einzelnen Düsen auf einer Düsenplatte bei etwa 250 - 500 μm . Die Anzahl von Düsenkanälen auf einer Düsenplatte und somit in einem Druckkopf beeinflusst die Druckgeschwindigkeit, sodass die Hersteller bestrebt sind, Druckköpfe mit möglichst großer Anzahl von Düsenkanälen zu produzieren. Je nach Hersteller kann die Anzahl der Düsenkanäle in einem Druckkopf im Bereich Hundert bis mehrere Tausend liegen.

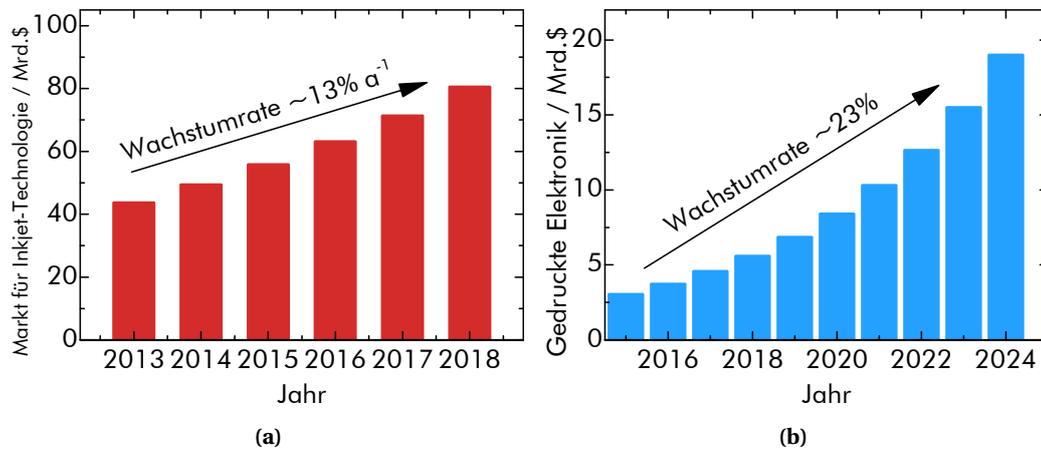


Abbildung 2.5: Marktausblick für die (a) Inkjet-Drucktechnologie und (b) gedruckte Elektronik nach *Variant Market Research* [31].

Zusammenfassung und Ausblick Inkjet-Systeme werden für verschiedene Zwecke eingesetzt. Die häufigste Anwendung findet im Bereich des grafischen Druckes statt. Dazu zählen die klassische Printmedien, wie Bücher, Zeitungen und Magazine, aber auch Verpackung und Etiketten werden mit Inkjet-Systemen bedruckt. Dabei kommen vor allem thermische und kontinuierliche Inkjet-Druckverfahren zum Einsatz, da sie einfacher und damit auch günstiger herzustellen sind. Daneben werden zum Beispiel piezoelektrische sowie die kontinuierlichen Inkjet-Systeme im Bereich der gedruckten Elektronik eingesetzt. Hier werden bevorzugt piezoelektrische Inkjet-Systeme eingesetzt, um einerseits die Fluidmenge zu reduzieren und andererseits die sensiblen funktionalen Fluide nicht thermisch zu beeinflussen. Die piezoelektrischen Inkjet-Systeme werden dabei zur Herstellung von einschichtigen Funktionalitäten wie zum Beispiel RFID-Antennen und chemischen Gas-Sensoren verwendet. Auch die drucktechnische Herstellung von solchen einschichtigen Funktionalitäten wie Dehnungsmessstreifen und Leiterbahnen ist bekannt. Bei den Funktionalitäten mit mehrschichtigem Aufbau wie OLEDs und OFETs werden piezoelektrische Inkjet-Systeme auch wegen des kontaktlosen Druckprozesses und den erzielbaren dünnen Schichten bevorzugt. Durch den Einsatz des Inkjet-Drucks erhofft sich die Displaysparte einen höheren Durchsatz und damit niedrigere Herstellungskosten für große OLED-Displays. Auch weitere Vorteile, wie wenig Materialverbrauch und das digitale Drucken der piezoelektrische Inkjet-

Systeme sind für Industrieanwendung von Interesse. Daher wird ein Anstieg des globalen Marktes für Inkjet-Druck und im speziellen für gedruckte Elektronik vorhergesagt (Abb. 2.5). Auch Fluide, die bei piezoelektrischen Inkjet-Systemen verwendet werden, unterscheiden sich stark voneinander. So können zum Beispiel UV-, Lösungsmittel- und wasserbasierte Farben sowie Dispersionen verdruckt werden. Für funktionales Drucken werden dabei sowohl Lösungsmittel- und wasserbasierte Polymerlösungen als auch Dispersionen kleiner Metall- und Polymerpartikel eingesetzt.

2.1.3. Von der Tinte zur gedruckten Schicht

Im folgenden Abschnitt werden die wesentlichen Grundlagen dargelegt, um eine funktionalen Tinte auf einem Substrat mittels piezoelektrischen Inkjet-Druck zu applizieren. Dabei wird auf die grundlegende Tintenparameter eingegangen und der Einfluss auf die Tropfenentstehung und die gedruckte Schicht erläutert, wie sie von Derby und Ohnesorge beschrieben wurden [32, 33].

Tintenparameter: Die Tinte hat einen maßgebenden Faktor beim Inkjet-Druck. Wichtige Parameter der Tinte sind Dichte ρ , Viskosität η , Oberflächenspannung σ , Löslichkeit L und Siedetemperatur T_b , sowie die Tropfengeschwindigkeit v . Für DoD-Systeme gibt die Ohnesorge Zahl Oh bei vorgegebenem Düsendurchmesser d eine Auskunft über die Druckbarkeit der Tintenformulierung:

$$Oh = \frac{\eta}{\sqrt{\rho \cdot d \cdot \sigma}}$$

Ohnesorge *et al.* zeigen, dass die inverse Ohnesorgezahl $Z = 1/Oh$ zwischen 1 und 10 liegen sollte [23], um im optimalen Druckbereich zu liegen. Siehe dazu auch Abb, 2.6. Darin sind die aus der Navier-Stokes Strömungsgleichung hergeleiteten dimensionslosen Reynoldszahl Re und Weberzahl We aufgeführt:

$$Re = \frac{\rho \cdot d \cdot v}{\eta}$$

$$We = \frac{\rho \cdot d \cdot v^2}{\sigma}$$

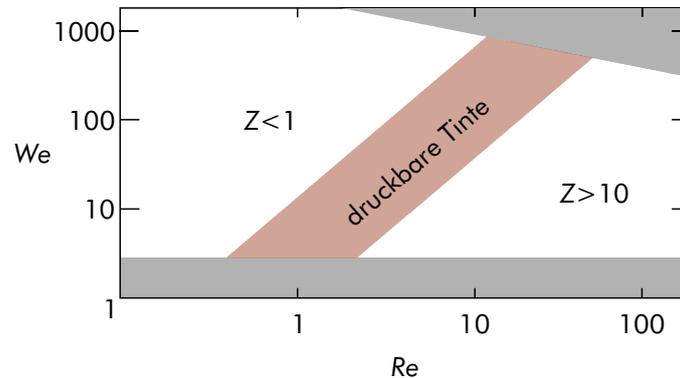


Abbildung 2.6: Druckbereich der Tintenformulierung anhand der Ohnesorgezahl. Werte von $Z < 1$ (hochviskos) und $Z > 10$ (Satellitenbildung) sollte vermieden werden. Bei $We < 5$ ist Energie nicht ausreichend um Tropfen bilden zu können. Bei großen Re , We kommt es zu auslaufen der Tinte. Abbildung und Deutung nach Derby *et al.* [32].

Für einen Düsendurchmesser von $21 \mu\text{m}$ und einer Tropfengeschwindigkeit von 6 bis 10ms^{-1} sollte die Viskosität zwischen 1 und 25mPas^{-1} und die Oberflächenspannung zwischen 25 und 50mNm^{-1} . Beim Inkjet-Druck ist es wichtig, dass die Düsenöffnung nicht durch Partikel verstopfen. Dazu wird die Tinte in der Regel gefiltert. Die max. Partikelgröße sollte dabei ca. 100 mal kleiner sein, als die Düsenöffnung (hier $20 \mu\text{m}$). Des Weiteren werden Lösungsmittel mit Siedetemperaturen von $> 150 \text{°C}$ gewählt, um ein Austrocknen der Tinte, bzw. eine Übersättigung der Tinte zu verhindern. Meist werden mehrere Lösungsmittel mit verschiedenen Eigenschaften kombiniert, um eine Tinte mit ausreichend hoher Löslichkeit, Siedetemperatur, Viskosität und Oberflächenspannung zu erhalten. Dazu wird in der Regel ein Hauptlösungsmittel gewählt und durch weitere Lösungsmittel bzw. Additive ergänzt, um im optimalen Druckbereich zu landen.

Tropfengenerierung im piezoelektrischen Druckkopf: Die zuvor beschriebenen Tintenparameter sind entscheidend für die Entstehung von Tropfen am Druckkopf. Um einzelne Tropfen entstehen zu lassen, wird der piezoelektrische Druckkopf mit einem Spannungspuls angesteuert, wie in Abb. 2.7 gezeigt. Für eine erfolgreiche Tropfenentstehung muss der Übertrag von kinetischer Energie des piezo-Aktuators auf die Tinte groß genug sein, um die Oberflächenspannung an der Düse zu überwinden [13,22]. Bei den verwendeten Dimatix Druckköpfen ist es möglich, sowohl die Spannungshöhe V_a , als auch die Zeit und Form des Anregungspulses zu bestimmen (t_1 , t_2 und t_3). Ein

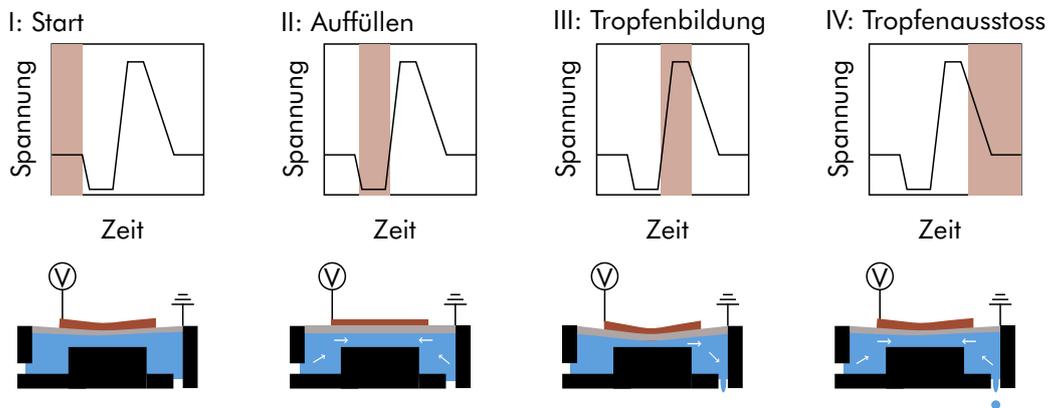


Abbildung 2.7: Die vier Phasen der Tropfenentstehung im piezoelektrischen Druckkopf. I: Zu Beginn liegt eine kleine Spannung, welche das Piezoelement leicht verformt. Anschließend wird die Spannung herabgesetzt und Flüssigkeit strömt aus dem Reservoir in die Kammer (II). Durch Erhöhung der Spannung wird das Piezoelement ausgelenkt und initiiert die Tropfenbildung (III). Durch das Abklingen der Spannung wird der Tropfen aus der Düse gelöst (IV) und die Düse hat einen Durchlauf erfolgreich erledigt.

solcher Anregungspuls liegt im Bereich von ca. 10 bis 20 μs . Damit bei einer Tintenfeuerfrequenz von 1 bis 10 kHz, die Tinte immer in Bewegung bleibt (um ein Eintrocknung an den Düsenöffnungen zu verhindern) wird ein weiterer Anregungspuls eingefügt, der keine Tropfen aus der Düse entstehen lässt. Abbildung 2.7 verdeutlicht die Bedeutung der einzelnen Pulsabschnitte für die Entstehung der Tropfen. Im Ruhezustand ist der das Piezoelement leicht angeregt [siehe 2.7(I)]. Durch die fallende Spannung wird das Piezoelement entspannt und durch den entstandenen Unterdruck wird Flüssigkeit aus dem Reservoir in die Düsenkammer gepumpt [siehe 2.7(II)]. Ist die abfallende Spannung zu stark wird auch Luft durch die Düse in die Düsenkammer eingesaugt, was zu Problemen bei der Tropfenbildung führen kann. Durch einen starken Puls [siehe 2.7(III)] entsteht eine Welle in der Düsenkammer die die Tinte aus der Düse hinausdrückt. Durch weitere tintenspezifische Pulse wird die Abtrennung eines einzelnen Tropfens kontrolliert [siehe 2.7(IV)]. Der zugrundeliegende Mechanismus zwei durch den Aktuator ausgelöste Druckwellen in der Düsenkammer [21, 22]. Während die eine Schallwelle zuerst an der Düsenöffnung ohne Phasenübergang reflektiert wird, da die Düse im Vergleich zur Düsenkammer vergleichsweise klein ist, wird die zweite Schallwelle am offenen Ende (zum Tintenreservoir hin) mit 180° Phasenunterschied reflektiert. Treffen nun diese beiden Wellen wieder aufeinander, während zeitgleich der Spannungspuls am

Aktuator minimal wird, wird durch die erneute Auslenkung des Aktuators zusätzliche Energie auf die Druckwellen übertragen. Im Idealfall wird die am Reservoir reflektierte Welle verstärkt, während die andere Druckwelle ausgelöscht wird. Die verstärkte Welle hat nun genug kinetische Energie, um einen Tropfen an der Düse abzulösen. Bei dem verwendeten Druckkopf müssen im Idealfall 16 Düsen aufeinander abgestimmt werden. Der Anregungspuls kann dabei nicht einzeln verändert werden. Im Allgemeinen gilt, dass sowohl das Tropfenvolumen, als auch die Tropfengeschwindigkeit linear mit der angelegten Spannung ansteigt. Dadurch kann, wie in Abb. 2.9 dargestellt ist die Positionierung einzelner Tropfen optimiert werden, um ein sauberes und definiertes Druckbild zu erhalten. Jedoch ist darauf zu achten, dass die Tropfenbildung sehr sensitiv gegenüber der Spannung und Druckfrequenz ist und diese nicht beliebig gewählt werden können. Abbildung 2.8 zeigt die zeitliche Abfolge der Tropfenbildung bei verschiedenen Spannungen und Druckfrequenzen. Wird die Spannung oder Frequenz zu hoch gewählt kommt es zu Satellitenbildung oder Sprühen einzelner Düsen und diese werden unbrauchbar.

Benetzbarkeit der Oberfläche: Um die Benetzbarkeit von Lösungsmitteln auf verschiedenen Substraten zu verstehen, ist die Messung des Kontaktwinkels θ , der sich zwischen einem Lösungsmitteltropfen auf einer Festkörperoberfläche bildet, ein nützliches Hilfsmittel. Der Kontaktwinkel θ hängt maßgeblich von der freien Festkörperoberflächenenergie σ_s , der Grenzflächenenergie σ_{sl} und der Lösungsmitteloberflächenenergie σ_l wie in Abb.2.10 gezeigt ab und kann durch die Young-Gleichung ausgedrückt werden:

$$\sigma_{sl} = \sigma_s - \sigma_l \cdot \cos\theta \quad (2.1.1)$$

Freie Oberflächenenergie Um die freie Oberflächenenergie zu bestimmen, wird der Kontaktwinkel von mindestens zwei bekannten Flüssigkeiten, unterschiedlicher Polarität gemessen. Ziel ist es den Einfluss der geänderten Polarität und damit der geänderten Interaktion von Benetzbarkeit und Adhäsion zu untersuchen. Die gemessenen Kontaktwinkel werden mit der Owens, Wendt, Rabel und Kaelble's (OWRK) Methode ausgewertet. Dazu werden die Oberflächenspannung und Oberflächenenergie in polare

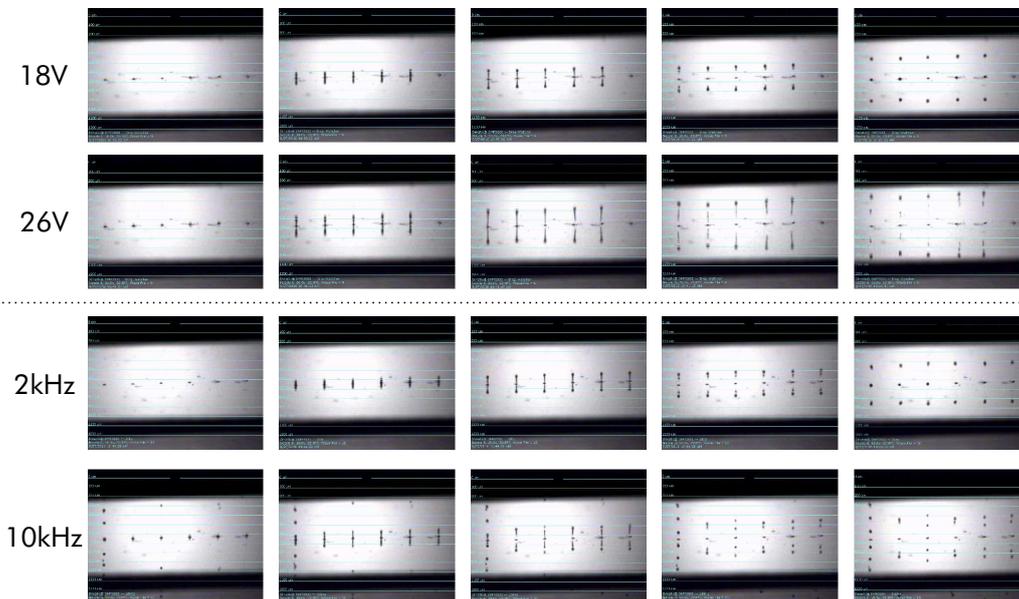


Abbildung 2.8: Tropfenbildung bei verschiedenen Spannungen (18 V, 26 V) und Frequenzen (2 kHz, 10 kHz) im zeitlichen Verlauf. Die Düsen sind in der Bildmitte. Die Bilderserien sind aus einem mittels Stroboskop aufgenommenen Video extrahiert. Die Pulslänge der Anregung in der Düse beträgt ca. $17\ \mu\text{s}$ und damit deutlich unterhalb der durch die Feuerfrequenz vorgegebenen Zeiträumen zur Tropfenbildung. Bei einer Feuerfrequenz von 10 kHz kommt es alle $100\ \mu\text{s}$ zu einem Anregungspuls. Bei höheren Spannungen und Frequenzen ist zu erkennen, wie die Tropfenbildung inhomogen wird und kein kontrollierter Druckprozess möglich ist.

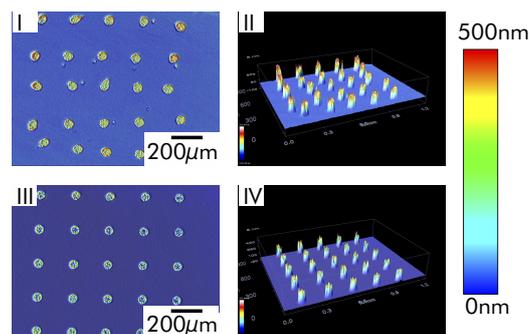


Abbildung 2.9: Positionierung der Tropfen. I/II: 2D und 3D Aufnahme der nicht optimierten Tropfen. III/IV: 2D und 3D Aufnahme der optimierten Tropfen. Es wurden jeweils 5 Düsen mit einem Tropfenabstand von $200\ \mu\text{m}$ gedruckt.

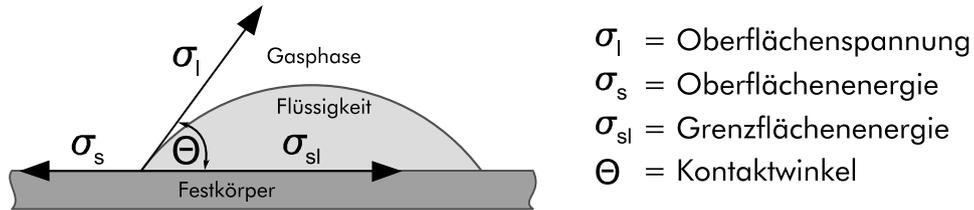


Abbildung 2.10: Kontaktwinkel zwischen Flüssigkeitstropfen und Substrat nach Young.

und dispersive Anteile aufgeteilt. Der disperse Anteil beschreibt dabei die temporären Schwankungen der Elektronendichte in den Molekülen und wird auch als London'sche Kraft bezeichnet. Polare Wechselwirkung treten dagegen bei Molekülen mit permanenten Dipolmoment auf (z.B. Wasser durch eine unterschiedliche Elektronegativität der Bindungspartner und gleichzeitiger Asymmetrie des Moleküls).

$$\sigma_l = \sigma_l^{\text{dis}} + \sigma_l^{\text{pol}} \quad (2.1.2)$$

$$\sigma_s = \sigma_s^{\text{dis}} + \sigma_s^{\text{pol}} \quad (2.1.3)$$

Nach der OWRK Methode findet nur Interaktion zwischen den jeweils gleichen Phasen (dispers oder polar) statt. Die Grenzflächenenergie lässt sich dann wie folgt darstellen:

$$\sigma_{sl} = \sigma_l + \sigma_s - 2 \cdot \left(\sqrt{\sigma_s^{\text{dis}} \cdot \sigma_l^{\text{dis}}} + \sqrt{\sigma_s^{\text{pol}} \cdot \sigma_l^{\text{pol}}} \right) \quad (2.1.4)$$

Daraus folgt sofort, dass nur Flüssigkeiten mit ähnlichem polaren und dispersen Anteil wie der Festkörper eine niedrige Grenzflächenenergie aufweisen und damit eine gute Benetzbarkeit zeigen. Durch geschicktes Auflösen der Gleichung 2.1.1 und 2.1.4 kann die freie Oberflächenenergie aus einer linearen Regression bestimmt werden:

$$\sigma_s - \sigma_l \cdot \cos\Theta = \sigma_l + \sigma_s - 2 \cdot \left(\sqrt{\sigma_s^{\text{dis}} \cdot \sigma_l^{\text{dis}}} + \sqrt{\sigma_s^{\text{pol}} \cdot \sigma_l^{\text{pol}}} \right) \quad (2.1.5)$$

$$\sigma_l \cdot (1 + \cos\Theta) = 2 \cdot \left(\sqrt{\sigma_s^{\text{dis}} \cdot \sigma_l^{\text{dis}}} + \sqrt{\sigma_s^{\text{pol}} \cdot \sigma_l^{\text{pol}}} \right) \quad (2.1.6)$$

$$\frac{\sigma_1 \cdot (1 + \cos\theta)}{2 \cdot \sqrt{\sigma_1^{\text{dis}}}} = \sqrt{\sigma_s^{\text{pol}}} \cdot \frac{\sqrt{\sigma_1^{\text{pol}}}}{\sqrt{\sigma_1^{\text{dis}}}} + \sqrt{\sigma_s^{\text{dis}}} \quad (2.1.7)$$

Durch Messung des Kontaktwinkels von mindestens zwei bekannten Lösungsmitteln kann nun der polare Anteil der Oberflächenenergie σ_s^{pol} aus der Steigung und der disperse Anteil σ_s^{dis} aus dem y-Achsenabschnitt bestimmt werden, wenn $y = \frac{\sigma_1 \cdot (1 + \cos\theta)}{2 \cdot \sqrt{\sigma_1^{\text{dis}}}}$

und $x = \frac{\sqrt{\sigma_1^{\text{pol}}}}{\sqrt{\sigma_1^{\text{dis}}}}$ gewählt wird.

Benetzungskurve Durch eine Benetzungskurve kann einen Anhaltspunkt geben, welche Lösungsmittel bzw. Tinten für ein bestimmtes Substrat geeignet sind, bzw. wie ein Substrat behandelt werden muss, um von einer bestimmten Tinte benetzt werden zu können. Dazu wird der Polare Anteil $\sigma_1^{\text{pol}} = y$ über dem dispersen Anteil $\sigma_1^{\text{dis}} = x$ aufgetragen. Um eine gute Benetzung zu gewährleisten wird eine Kontaktwinkel kleiner 10° angenommen. Dadurch vereinfacht sich die Gleichung 2.1.7:

$$\frac{x + y}{\sqrt{x}} = \sqrt{\sigma_s^{\text{pol}}} \cdot \frac{\sqrt{y}}{\sqrt{x}} + \sqrt{\sigma_s^{\text{dis}}} \quad (2.1.8)$$

$$x + y = \sqrt{\sigma_s^{\text{pol}}} \cdot \sqrt{y} + \sqrt{\sigma_s^{\text{dis}}} \cdot \sqrt{x} \quad (2.1.9)$$

Diese implizite Form hat zwei Lösungen aus der die Benetzungskurve bestimmt werden kann:

$$y_{1,2} = \frac{1}{2} \cdot \left(\sigma_s^{\text{pol}} \pm \sqrt{(\sigma_s^{\text{pol}})^2 + 4 \cdot \sigma_s^{\text{pol}} \cdot \sqrt{\sigma_s^{\text{dis}}} \cdot \sqrt{x} - 4 \cdot \sigma_s^{\text{pol}} \cdot x + 2 \cdot \sqrt{\sigma_s^{\text{dis}}} \cdot \sqrt{x} - 2 \cdot x} \right) \quad (2.1.10)$$

Im Allgemeinen gilt, dass Lösungsmittel innerhalb der Kurve auf dem Substrat benetzen, während Lösungsmittel außerhalb der Kurve entnetzen. Durch Behandlung der Oberfläche mit Plasma oder weiteren Reinigungsschritten kann die Oberflächenspannung verändert werden und kann damit einem größerem Spektrum an Lösungsmitteln die Benetzung ermöglichen.

Oberflächenspannung Oberflächenspannungen von Lösungsmitteln können mit der bildgebenden Methode eines hängenden Tropfens extrahiert werden. Durch Tropfenkonturanalyse an einem Schattenbild wird die Oberflächenspannung, sowie die Grenzflächenspannung bestimmt. Durch die Krümmungsradien (r_1 und r_2) und der Druckerhöhung des Tropfens wird die Oberflächenspannung der Flüssigkeit bestimmt:

$$\partial\rho = \sigma \cdot \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$$

Durch Kalibrierung des Bildes, kann nun auf die Größe und Form des Tropfens geschlossen werden. Durch die Gewichtskraft wird der Tropfen verformt und die Abweichung zur Kugelform, die sich durch die geänderten Krümmungsradien (r_1 und r_2) bemerkbar machen kann nun die Oberflächenspannung mittels numerischem Verfahren bestimmt werden.

2.2. Perowskit als Halbleiter

Schon heute finden einige Typen der Perowskitklasse Anwendungen in industriellen Bauelementen. Die ferro- und piezoelektrischen Materialien BaTiO_3 und $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ werden als Werkstoff für Elektronik und Sensorik verwendet, u.a. auch als Piezoelektrisches Bauelement in dem in dieser Arbeit verwendeten Dimatix Druckkopf. Das erste Material, welches oberhalb von flüssigem Stickstoff bei 90 K supraleitende Eigenschaften zeigte ist Yttrium Barium Kupferoxid, welches in der orthorhombischen Perowskitstruktur vorkommt. In den letzten Jahren wurden vor allem organisch-anorganischen Perowskite, wie Methylammoniumbleitriiodid (MAPbI_3) als Absorbermaterial in Solarzellen untersucht. 2009 konnten Miyasaka *et al.* erstmals Solarzellen mit einem Wirkungsgrad von 3,8 % unter Verwendung von MAPbI_3 und MAPBr_3 herstellen [34]. Dabei nutzten sie die durch die Farbstoffzellen bekannte Zellarchitektur. Als Anode fungiert eine TiO_2 Schicht, welche mit dem Perowskit beschichtet und anschließend von einem flüssigen Lithiumiod (LiI) Elektrolyt umgeben wird. Eine mit Platin beschichtete Fluor dotierte Zinnoxid (FTO) diente als Kathode. Nicht einmal sieben Jahre Später erreichte die erste Zelle einen Wirkungsgrad von über 22 % und zeigt damit vergleichbare Wirkungsgrade wie die im Vakuum prozessierten Kupfer-Indium-Gallium-Diselenid (CIGS) und Cadmium-Tellurid (CdTe) Zellen [8]. Die optoelektronischen Eigenschaften

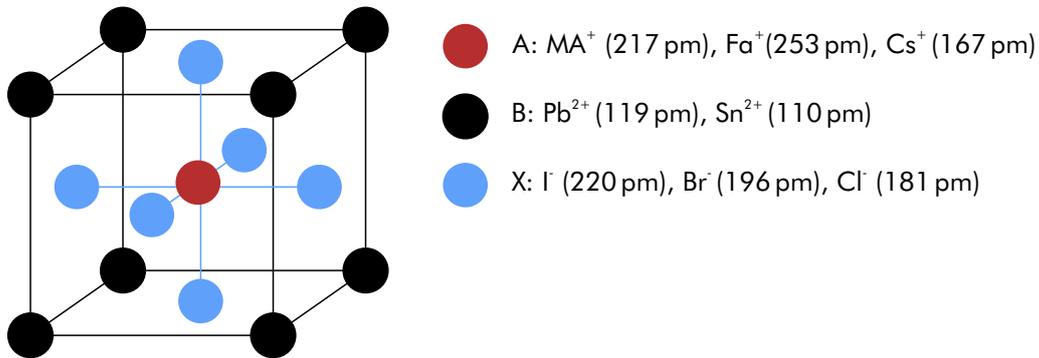


Abbildung 2.11: Kristallstruktur des Perowskit in der ABX₃-Struktur. Ioneradii nach Kieslicht *et al.* [54].

eignen sich neben der Energiegewinnung auch zur Lichtemission. So konnten Leuchtdioden über das gesamte Spektrum demonstriert werden [35–41]. Durch Optimierung der Schichtmorphologie wurde auch lasing beobachtet [42–48]. Die hohe Ladungsträgermobilität von bis zu $100 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ wurde genutzt, um Perowskit-Feldeffekttransistoren herzustellen [49–52]. Auch konnten im Labor, Bauelemente zur Wasserspaltung durch Photokatalyse demonstriert werden [53]. Im Folgenden werden die Materialeigenschaften der Perowskitklasse, die wichtigsten Herstellungsmethoden und die relevanten Parameter zur Kontrolle der Schichtmorphologie genauer erläutert.

2.2.1. Materialeigenschaften

Der Begriff Perowskit beschreibt Materialien die in der Kristallstruktur CaTiO₃ auftreten, welche 1839 von Gustav Rose entdeckt und nach dem russischen Mineralogen Lev Perovski benannt wurde. Von besonderem Interesse sind Perowskite in der Struktur ABX₃, wobei A und B Kationen unterschiedlicher Größe entsprechen und X dem Anion, welches zu beiden Kationen gebunden ist [siehe Abb. 2.11]. Die ersten synthetisierten CsPbI₃ und CsPbBr₃ Perowskite wurden 1893 gezeigt, aber erst 1958 von Moller als Perowskit identifiziert [55, 56]. Weber zeigte 1978 organisch-anorganische Hybridperowskite indem er Cäsium (Cs) durch Methylammonium (MA) ersetzte (MAPbX₃) [57]. Anfang der 90er Jahre konzentrierten sich die Forscher auf die Synthese und Charakterisierung dieser organisch-anorganischen Hybridperowskite, die heute unter dem Namen Metallhalogenid-Perowskite bekannt sind. Mitzi *et al.* untersuchten diese Art

von Materialien aufgrund ihrer einfachen Lösungsmittel basierten Synthese und ihre interessanten optoelektronischen Eigenschaften [58–60]. Insbesondere wurde ihre Eignung für die Bildung von Dünnschichttransistoren und Leuchtdioden (LEDs) untersucht [39–41, 49]. Diese Metallhalogenid-Perowskite enthalten ein organisches Kation (wie MA oder Formamidinium FA) an der A-Stelle und ein zweiwertiges Metall (Pb^{2+} oder Sn^{2+}) an der B-Stelle. Die Metallionen sind oktaedrisch koordiniert durch acht Halogenidanionen (Cl^- , Br^- oder I^-). Je nach Größe r der Kationen und Anionen bilden sich unterschiedliche Kristallsysteme aus. Die möglichen Kationen und Anionen für stabile Perowskitverbindungen und dem Maß der Kristallgitterverzerrung unterliegen dem Toleranzfaktor nach Goldschmidt t [54, 61].

$$t = \frac{(r_A + r_X)}{\sqrt{2} \cdot (r_B + r_X)} \quad (2.2.1)$$

Dabei variiert die Kristallstruktur von orthorhombisch ($0,8 < t < 0,89$), kubisch ($0,89 < t < 1,02$) bis hin zu tetragonal ($t > 1,02$) [62]. Für Solarzellen sind vor allem Metallhalogenid-Perowskite, wie das MAPbI_3 von Interesse. Die Ionenradien legen bei Raumtemperatur eine tetragonale Struktur nahe, welche bei 53°C in die quasi-kubische Phase übergeht [62–64]. Beide Phasen sind photoaktiv und lassen sich ineinander umwandeln, ohne merkliche Einbussen der Solarzelleneigenschaften [65–67]. Ein weiterer Phasenübergang in die photoinaktive orthorhombische Phase tritt außerhalb der Betriebstemperatur für Solarzellen bei -113°C auf [68]. Die optischen Eigenschaften werden hauptsächlich durch die Halogene und das schwere Blei aufgrund ihrer starken Spin-Orbit Kopplung bestimmt [69, 70]. Berechnungen der MAPbI_3 -Bandstruktur zeigen einen direkten Halbleiter mit einem Übergang des 5p Orbitals im Iod (Valenzbandmaximum) zum 6p Orbital im Blei (Leitungsbandminimum). Durch Austausch von MA durch den größeren FA Kation wird die Gitterkonstante und dadurch die Bandlücke verringert [71, 72]. Mit Hilfe des kleineren anorganischen Kations Cäsium (Cs) wird die Bandlücke entsprechend vergrößert [73–76]. Eine effektivere Methode, die Bandlücke zu ändern ist die Wahl der Halogenide. Die Bandlücke von 1,6 eV für MAPbI_3 steigt auf 2,3 eV für MAPbBr_3 und 3,1 eV für MAPbCl_3 [77–80]. Die Zunahme der Bandlücke resultiert aus dem Abnehmen des Ionisationspotentials, aufgrund der Bildung des 3p bzw. 4p Orbitals im Falle der Chlor bzw. Brom-Verbindung. Von Interesse ist vor allem die Mischung von Iod und Brom in der $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Br}_x$ -Komposition, da diese den gesamten

sichtbare Wellenlängenbereich abdecken [77]. Aus der Bestimmung der Bandstruktur lässt sich auch eine niedrige effektive Masse der Elektronen und Löcher ($\sim 0,15 m_e$) ableiten, die die großen Diffusionslängen der Ladungsträger im Bereich von $1 \mu\text{m}$ erklären [69, 81]. Bleihaltige Perowskite zeichnen sich zudem durch ein hervorragende Absorptionsvermögen aus, welches ähnlich stark ist wie für den direkte Halbleiter GaAs und Größenordnungen größer als für den indirekte Halbleiter Silizium. Die Kombination aus großer Diffusionslänge und hohem Absorptionsvermögen erlaubt die Herstellung von hocheffiziente Perowskitschichten mit wenigen 100 nm Schichtdicke, die das maximale Absorptionsvermögen ausnutzen und zeitgleich einen hervorragenden Ladungstransport ermöglichen. Mit Hilfe der dielektrischen Konstante ($\epsilon_r \approx 15$) kann die Exzitonenbindungsenergie auf ca. 37 meV abgeschätzt werden [70]. Daraus folgt, dass Exzitonen keine signifikante Rolle beim Ladungstransport in Perowskit darstellen. Aus dem gemessenen Absorptionskoeffizienten ist zudem eine steile Absorptionskante erkennbar [82]. Damit dringen hochenergetische Photonen kaum in das Material ein, sodass Rekombinationsverluste minimiert werden können [83].

2.2.2. Schichtmorphologie und Prozesskontrolle

Ein weiterer Vorteil der Metallhalogenid-Perowskit ist die einfache Prozessierbarkeit aus der flüssigen Phase. Eine photoaktive Perowskitschicht kann bei niedrigen Temperaturen $< 100^\circ\text{C}$ hergestellt werden. Dadurch lassen sich diverse Lösungsmittel basierte Verfahren, aber auch herkömmliche Vakuumprozesse realisieren. Von immenser Bedeutung ist dabei die Kontrolle der Schichtmorphologie und der Kristallisation des Perowskitfilmes hin zu lochfreien und homogenen Schichten mit Kristallgrößen in der Größenordnung der Schichtdicke (100 nm bis $1 \mu\text{m}$) [84–86]. Die niedrigen Prozessstemperaturen haben aber auch zur Folge, dass die Kristallisation kinetisch gesteuert wird und dadurch eine hohe Defektkonzentration eingebaut wird. Bisher wurden verschiedene Konzepte zur Herstellung von polykristallinen Perowskitabsorberschichten für Bauelemente erforscht. Beim Ko-Verdampfen wird gezielt PbI_2 in einer MAI angereicherten Kammer auf das Substrat aufgedampft. Über Temperatur und Druck in der Kammer, sowie der PbI_2 -Rate kann die Schichtmorphologie gezielt beeinflusst werden [87, 88]. Diese Methode eignet sich hervorragend um reproduzierbare Schichten verschiedener Schichtdicken und Zusammensetzungen herzustellen. Erste Solarzellen wurde 2013 mit Wirkungsgraden von 15,4 % gezeigt. Vergleichbare Wirkungsgrade

zu den flüssig prozessierten Solarzellen konnte Lui *et al.* erst Ende 2017 mit 20,1 % demonstrieren. Erfolgreich untersucht wurde auch die Umwandlung von flüssig prozessiertem MAI auf durch Vakuumsublimation hergestellte PbI_2 -Schichten [89, 90]. Am weitesten verbreitet ist die Verwendung des Einstufenprozess unter Zugabe eines Anti-Lösungsmittels zum Perowskiten [91–93]. Dabei wird während der Rotationsbeschichtung ein Anti-Lösungsmittel, wie Toluol oder Chlorbenzol verwendet, um die Kristallisation zu verbessern. Die Ausbildung der Zwischenphase und Perowskitkristallisation kann durch das Lewis-Säure-Base-Konzept erklärt werden, auf das im nächsten Abschnitt 2.2.3 im Detail eingegangen wird. Durch Variation der Lösungsmittel [94, 95], der Perowskitausgangsstoffe [96–99], Konzentrationen [100] und zusätzlichen Kristallreagenzien [73, 101–105] kann gezielt Einfluss auf die Trocknung und damit die Kristallisation genommen werden.

2.2.3. Perowskit Kristallisation aus Präkursoren

Zur Herstellung von Dünnschichtsolarzellen sind homogene und geschlossene Schichten essentiell. Für Perowskite und andere flüssigprozessierbare Materialien, wie Polymere und kleine Moleküle, ist Rotationsbeschichtung eine einfache, schnelle und günstige Methode. Bei der Rotationsbeschichtung kommt es im Allgemeinen durch die Rotation des Substrates zu einer Konvektion des flüssigen Materials auf dem Substrat und gleichzeitig zum Abdampfen des überschüssigen Lösungsmittels. Im Speziellen wird dadurch die Kristallisation des Perowskiten durch die ionische Wechselwirkung von metallischen Kationen und den Halogen-Anionen induziert. Jedoch führt diese Kristallisation in den meisten Fällen zu heterogenen Strukturen. Vor allem Inselbildung und durch die Zentrifugalkraft bedingte Kristallbildung in Streifenform oder Schichtdickenvariationen sind häufig beobachtete Phänomene [85, 106]. Die Kristallisation der Perowskite kann dabei durch die Wahl der Lösungsmittel beeinflusst werden. Dabei wird das Lewis Säure-Base Konzept genutzt [107, 108]. Dabei ist die Lewis-Base ein Elektronenpaardonator und die Lewis-Säure ein Elektronenpaarakzeptor, welche kovalente Bindungen ausbilden [109]. Bleihaltige Halogenide sind Lewis-Säure und formen mit Iod Anionen Iodiplumbat Komplexe ($[\text{Pb}_3\text{I}_{10}]^{4-}$ und $[\text{Pb}_5\text{I}_{16}]^{6-}$) [110, 111]. Die verwendeten Sauerstoffhaltigen Lösungsmittel Dimethylformamid (DMF), Dimethylsulfoxid (DMSO) und γ -Butyrolacton (GBL) besitzen ein freies Elektronenpaar und bilden die Lewis-Base [112]. Möglich sind auch Donatoren von Schwefel und Stickstoff

(zum Beispiel Thiophene oder Pyridine) [113]. Im einfachsten Fall werden die Lewis-Base und die Lewis-Säure im Verhältnis 1:1 gemischt und gegebenenfalls durch weitere Lösungsmittel verdünnt, um die gewünschte Konzentration zu erhalten. Im Vergleich stellt DMSO durch die Methylgruppen die stärkste Lewis-Base dieser Lösungsmittel da und dominiert daher den Reaktionsprozess. Eine effektive Methode um die Kristallisation durch die Lewis -Säure-Base Reaktion zu kontrollieren stellte Jeon *et al.* Ende 2014 vor [91]. Der Einsatz eines Anti-Lösungsmittels während der Rotationsbeschichtung führt zu homogenen, gleichmäßig Dicken und kompakten Perowskitschichten. Zuerst wird die Perowskitlösung, bestehend aus Methylammoniumiodid und Bleiiodid in den hochsiedenden Lösungsmittel GBL und DMSO gelöst. Anschließend wird die Lösung auf das mit Titanoxid (TiO_2) beschichtete Fluor-dotierte Zinnoxid (FTO) Substrat aufgebracht. Durch die Rotationsbeschichtung übersättigt der Nassfilm, da ein Teil des Lösungsmittel verdampft. Durch Zugabe eines Anti-Lösungsmittel zum Perowskit, welches mit GBL und DMSO mischbar ist, wie z.B. Toluol, Chloroform und Chlorbenzol bildet sich eine homogene und stabile Zwischenphase bevor sich durch Ausheizen bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ ein homogener polykristalliner Perowskitfilm bildet. Das PbI_2 setzt sich dabei aus einer Ebene aus Pb-Atomen zwischen Ebenen von hexagonal angeordnete I-Ionen zusammen. Die jeweiligen Kristallebenen sind nur schwach über die van-der-Waals Wechselwirkung miteinander verbunden, wobei sich PbI_2 -DMSO-Komplexe bilden können [114]. Jeon *et al.* konnten mit Hilfe von Röntgendiffraktometrie (XRD) und Fourier transformierte Infrarotspektroskopie (FTIR) zeigen, dass sich sogar ein MAI- PbI_2 -DMSO-Komplex ausbildet. Zudem konnte gezeigt werden, dass GBL während der Rotationsbeschichtung direkt verdampft und somit nur als Lösungsmittel agiert. Durch den Einsatz des Anti-Lösungsmittel wird überschüssiges Lösungsmittel (GBL und DMSO) aus dem Film entfernt. Durch den Einsatz von DMSO und die Bildung des MAI-DMSO- PbI_2 Komplex wird die Kristallisation des Perowskit verzögert und somit die Prozessierung der Perowskitschicht und die Kristallisation getrennt. Diese Eigenschaft kann in der Folge dazu genutzt werden um eine bessere Kontrolle über die Perowskitbildung zu erhalten. In den folgenden Jahren zeigte sich durch den Einsatz in vielen verschiedenen Gruppen, dass diese Methode für unterschiedlichste Perowskitzusammensetzungen, auf diversen Substraten und unter unterschiedlichen Atmosphären funktioniert [112]. Aufbauend auf diesen Überlegungen wird das Lewis-Säure-Base-Konzept Hauptbestandteil dieser Arbeit sein, um die Kristallisation zu kontrollieren.

2.2.4. Aktuelle Herausforderungen

Aufgrund der enormen Steigerung der Wirkungsgrade von Perowskit-Solarzellen im Labormaßstab wurden die Erwartungen an einen zügigen Markteintritt im Bereich der Photovoltaik geweckt. Intensive akademische Forschung an verschiedensten Perowskiten hat zu einem tiefgreifenden chemischen und physikalischen Verständnis der Funktion von Perowskit-Solarzellen geführt. In Verbindung mit Forschungsergebnissen aus ökonomischer und ökologischer Sicht können die intrinsischen technologischen Herausforderungen formuliert werden, denen sich industriell hergestellte Perowskit-Solarzellen stellen müssen. Die drei wichtigsten Aspekte sind:

1. Skalierung der Solarmodule bei hohen Wirkungsgraden.
2. Langzeitstabilität von mindestens 20 Jahren.
3. Handhabung und Verwendung von toxischem Blei in Perowskit-Solarzellen.

Im Folgenden werden die vielversprechendsten Methoden und Ansätze aus der aktuellen Forschungsberichten dargelegt, um die gestellten Herausforderungen zu meistern.

Skalierbare Prozessierung: Erste ökonomischen Analysen erwarten Herstellungskosten im Bereich von 7 € m^{-2} für die Perowskit-Solarzelle bzw. 30 € m^{-2} für komplette Module und Stromgestehungskosten von unter $5 \text{ cent pro kWh}^{-1}$ unter der Annahme eines Modulwirkungsgrades im Bereich von 16 - 20 % und Modulflächen im m^2 -Bereich [115]. Bisher können die hohen Wirkungsgrade von bis zu 23 % nur im Labormaßstab mittels Rotationsbeschichtung bei sehr kleinen aktiven Flächen von wenigen mm^2 erreicht werden. Für größere Flächen nimmt der Wirkungsgrad durch Inhomogenitäten der Schichtdicke und -morphologie rapide ab ($13,6 \%$ bei 4 cm^2) [116, 117]. Außerdem ist es von Vorteil größere Solarzellenflächen über Modulverschaltungen herzustellen, um elektrischen Verluste durch die niedrige Leitfähigkeit der (transparenten) Elektroden zu minimieren. Um Industrie relevante Flächen von bis hin zu 1 m^2 herzustellen eignen sich herkömmliche Drucktechniken, die aus dem Grafikdruck bekannt sind. Dazu zählt der in dieser Arbeit gezeigte digitale Inkjet-Druck mit Wirkungsgraden von bis zu 14 % für 1 cm^2 große Solarzellen [118–122]. Mittels Schlitzguss-Beschichtung wurden Solarmodule mit einer Größe von 168 cm^2 und Wirkungsgraden von 10 % erreicht [99, 123–126]. Durch Siebdruck hergestellte Solarzellen erreichten

einen Wirkungsgrad von bis zu 9,9 % auf einer Fläche von 47,6 cm² [127]. Diese Technologien sind mit Rolle zu Rolle Prozessen kompatibel und damit skalierbar, was für spätere Industrieanwendungen von Vorteil ist. Die Herstellung der Perowskitschicht im Rolle-zu-Rolle-Verfahren zeigte für Solarmodule Wirkungsgrade von bis zu 13 % bei einer Fläche von 100 cm² [125, 128–133]. Durch Vakuumsublimation der Perowskitschicht konnten großflächige Solarmodule mit einer Größe von 64 cm² und einem Wirkungsgrad von 12,2 % gezeigt werden [134]. Im Allgemeinen liegen die Wirkungsgrade großflächiger Perowskit-Solarmodule mit bis zu 15 % noch deutlich unterhalb der Rekordwirkungsgrade, die im Labor erreicht werden. Die Forschung an der Skalierung von Perowskit-Solarzellen wird auch von der Idee getrieben,

Tandemsolarzellen mit bestehenden industriell hergestellte CIGS- oder Si-Solarmodule herzustellen, um deren Effizienzen durch Erweiterung des spektralen Bereichs zu steigern. Erste Ergebnisse mit CIGS-Solarmodulen [135, 136] und Silizium-Solarmodulen [137, 138] konnten zeigen, dass die jeweiligen Wirkungsgrade der Einzelmodule durch eine Tandemkonfiguration mit Perowskitmodulen übertroffen werden.

Perowskitstabilität: Bei der Stabilität von Perowskit-Solarzellen muss zwischen der intrinsischen Strukturstabilität des Perowskitkristalls und die extrinsische Stabilität im Betrieb der Solarzelle unterschieden werden. Die Strukturstabilität des Kristallsystems hängt stark von den verwendeten Materialien ab. Perowskitschichten aus einzelnen Kationen, wie z.B. FAPbI_3 , RbPbI_3 oder CsPbI_3 bilden keine stabile photoaktive Phase unter Betriebstemperatur (50 - 80 °C) aus. Für MAPbI_3 kommt es bei 53°C zu einem nicht wünschenswerten Phasenübergang von der tetragonalen in das quasi-kubische Gitter. Zudem wird bei der Messung von Perowskit-Solarzellen eine nicht zu vernachlässigende Hysterese in den Strom-Spannungs-Kennlinie gemessen, die hauptsächlich auf Diffusion von Iod zurückzuführen ist [139, 140]. Durch Mischung verschiedener Kationen, wie Methylammonium (MA), Formamidinium (Fa), Rubidium (Rb) oder Caesium (Cs) kann diese Strukturstabilität deutlich erhöht werden [73, 75, 141, 142]. Die Langzeitstabilität der Solarzellen hängt stark von den verwendeten Materialien des Perowskiten, der Elektronen- und Lochleitende Schichten, sowie die Elektrode ab. Je nach den verwendeten Materialien kommen unterschiedliche Degradationsmechanismen zum tragen. Eine der stärksten Degradationsmechanismen ist die Zersetzung des Perowskiten durch Einfluss von Wasser [143, 144]. Der Einsatz von verschiedenen

Verkapselungsmethoden konnte der Feuchtigkeitseintrag in die Solarzelle verringert werden und damit die Langzeitstabilität erhöht werden [143, 145–147]. Metalloxide, die hauptsächlich als Elektronentransportschicht verwendet werden, fördern UV-aktivierte Degradationsmechanismen in Kontakt mit der Perowskitschicht [139, 148–151]. Durch Einbau weiterer Passivierungsschichten zwischen Perowskit und Transportschichten, wie C_{60} , Polystyrol (PS) wurde dieser Degradationmechanismus vermindert und Langzeitstabilitäten von mehreren 100 h bei 20 % *PCE* wurden erreicht [152–154]. Auf der Lochleiterseite werden meist kleine Moleküle oder Polymere verwendet. Die Rekordwirkungsgrade konnte bisher mit dem kleinen Molekül Spiro-MeOTAD erreicht werden. Jedoch zeigt sich, dass die Goldelektrode schon bei einer moderaten Temperaturen von ca. 70 °C in die organische Molekülschicht diffundiert und zu einem massiven Verlust des Wirkungsgrades führt [62–64, 139, 140, 155–157]. Der Einsatz des Polymers Poly-Triarylamin (PTAA) zeigt gute Barriereigenschaften für Goldatome und zeitgleich hohe Wirkungsgrade [141]. Auch der Einsatz von Elektroden aus Graphit oder Nanodrähten führt zu stabileren Solarzellen bei etwas niedrigeren Wirkungsgraden (< 1.000 h bei ~ 10 % *PCE*), und ist zudem auch mit den zuvor beschriebenen Skalierungsmethoden kombinierbar [132, 148, 158]. Zuletzt wurden auch 2D-Perowskitsysteme, sogenannte Ruddlesden-Popper Perowskite als Passivierungsschichten in die bekannten ABX_3 Perowskitsysteme eingebaut, was zu den bisher höchsten vermeldeten Stabilitäten von über 10.000 h geführt hat [73, 75, 141, 158–160]. Um Perowskit-Solarzellen zur Marktreife zu bringen, muss vor allem gewährleistet sein, dass der Wirkungsgrade und die Stabilität korrekt gemessen werden. Dazu muss ein Messprotokoll erstellt werden, welches den Einfluss von Temperatur, UV und Feuchtigkeit (85 °C/85 %rh) testet. Bisher gibt es jedoch keine Messungen an Perowskit-Solarzellen die den Standards von Dünnschichtsolarzellen (IEC61646) oder kristallinem Silizium (IEC61215) entsprechen [161]. Somit lassen die bisher gewonnen Daten noch keinen aussagekräftigen Vergleich mit marktüblichen Silizium-Solarzellen zu.

Toxizität und Umwelteinflüsse: Aktuelle hocheffiziente Perowskit-Solarzellen verwendeten toxisches Blei [162–165]. Das Ersetzen von Blei durch vermeintlich gutmütigere Materialien, wie z.B. Zinn (Sn) führte bisher zu deutlich geringeren Stabilitäten und Wirkungsgraden. Zudem finden sich Studien, die eine nicht minder gefährliche Toxizität von Sn im menschlichen Organismus beschreiben [166, 167]. Zudem verweisen erste

Studien auch auf Positive Folgen, wenn durch Massenhaften Einsatz von Perowskit-Solarzellen konventionelle Kraftwerke eingespart werden können [168]. Die Mengen an Blei in Perowskit-Solarzellen beträgt ca. 1 gm^{-2} und entspricht damit ca. der Menge an Blei die in Lötstellen in heutigen Silizium-Solarzellen verbaut ist [168]. Da sich Perowskit unter Einfluss von Wasser zersetzt müssen spätere Module gut verkapselt sein [143, 144]. Neben Blei werden in den flüssig prozessierten Schichten giftige oder gesundheitlich bedenkliche Lösungsmittel, wie Dimethylformamid (DMF), γ -Butyrolacton (GBL) und Dimethylsulfoxid (DMSO) verwendet [169]. Auch der Einsatz von organischen Methylammonium und Iod kann Gesundheitsgefährdend sein [170–172]. Neben der Herstellung, muss auch ein Konzept erarbeitet werden, welches das Recyceln der Solarmodule umfasst. Dazu gilt es die jeweiligen politischen Richtlinien und Gesetze einzuhalten die von Pellet *et al.* zusammengefasst wurden [173]. Ungeachtet dessen, wurden vor allem in China und im Arabischen Raum erste Freifeldtestanlagen aufgestellt, um die Solarzellen unter realen Bedingungen zu testen [174, 175].

2.3. Grundlagen der Bauelemente

Im folgenden Abschnitt wird auf die Grundlagen der Solarzelle und der DFB-Laser eingegangen. Die Kenntnisse zur Bandmodell-Theorie in Halbleitern und Metallen werden vorausgesetzt. Eine detaillierte Übersicht bietet die einschlägige Literatur zu den Grundlagen der Festkörperphysik [176–178].

2.3.1. Physik der Solarzelle

1839 beobachtete der französische Wissenschaftler Edmond Becquerel als Erster, dass Licht (UV-Licht) Ladungen erzeugen kann. Erst 40 Jahre später wurde 1883 durch Charles Fritts ein erstes Solarzellenmodul mit einem Wirkungsgrad von $< 1\%$ unter Verwendung von Selen vorgestellt. In den nächsten 40 Jahren kam es zu weiteren Untersuchungen und Entdeckungen des Photoeffekts durch Elster, Hertz, Hallwachs, Righi und Thomson. Für die theoretische Beschreibung des Photoeffekts, mittels Lichtquanten, erhielt Albert Einstein 1921 den Nobelpreis für Physik. Zwei Jahre später wurde Robert Milikan für seine experimentelle Bestätigung des von Einstein beschriebenen Photoeffekts mit dem Nobelpreis ausgezeichnet. In den folgenden Jahren wurde an

Kupferoxid-Solarzellen geforscht, bevor die Bell Laboratories einen Durchbruch erzielten. Aufbauend auf den Arbeiten von Russell Ohl, der lichtabhängigen Strom in Siliziumproben entdeckte und den theoretischen Konzepten von Walter Schottky und William Shockley zu p-n-Übergängen in Halbleitern, wurden 1954 erstmalig kristalline Silizium-Solarzellen mit einem Wirkungsgrad von bis zu 6 % erreicht. Mit Hilfe des Anfang des Jahrhunderts entwickelten Kristallziehverfahren nach Jan Czochralski konnten hochkristalline Silizium-Solarzellen hergestellt werden, welche aufgrund der hohen Kosten vor allem in der Raumfahrt zur Energiegewinnung von Satelliten genutzt wurde. Den Siegeszug der Silizium-Solarzellen begann in den 1970er Jahren durch den Ausbruch der Ölkrise ('73, '79) in den Vereinigten Staaten von Amerika bevor es in den 90er Jahren erstmals zu nennenswerten Photovoltaikanlagen vor allem in Japan und Deutschland kam.

Sonnenstrahlung Die Sonne versorgt die Erde mit jährlich $3 \cdot 10^{24}$ J Energie, was dem ca. 10.000-fachen des gesamten Energiebedarfs der Menschheit entspricht [1–3]. Dabei strahlt die Sonne die Energie über einen breiten Wellenlängenbereich vom Ultraviolett bis in das Infrarote ab. Die abgestrahlte Flächenleistung H kann über die von Stefan-Boltzmann aufgestellte Schwarzkörperstrahlung bestimmt werden:

$$H = \sigma \cdot T^4 \quad (2.3.1)$$

mit der Stefan-Boltzmann Konstante $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ Wm}^{-2} \text{ K}^{-4}$ und der Schwarzkörpertemperatur T der Sonne (hier 5800 K). Da sich die Sonnenstrahlung kugelförmig von der Sonne mit Radius $r = 6,96 \cdot 10^8$ m ausbreitet kommt nur ein winziger Bruchteil der Strahlung auf der Erde an. Im mittleren Abstand d Erde-Sonne ($1,49 \cdot 10^{11}$ m) verringert sich die Flächenleistung auf $H_{\text{Erde}} = r^2/d^2 \cdot H = 1367 \text{ Wm}^{-2}$. Dieser Wert ist als AM0 definiert. Durch die Atmosphäre wird ein Teil der Strahlung absorbiert oder gestreut. Hochenergetische Photonen im UV-Bereich werden durch Ozon (O_3) absorbiert oder durch die nach seinem Entdecker benannte Rayleigh-Streuung gestreut. Durch die λ^{-4} -Abhängigkeit der Rayleigh-Streuung nimmt dessen Effizienz mit zunehmender Photonwellenlänge ab. Absorptionsbanden im IR-Bereich, sind hauptsächlich auf Wechselwirkung mit Wasser (H_2O), Sauerstoff (O_2) und Kohlenstoffdioxid (CO_2) zurückzuführen. Im Labor wird standardmäßig eine Strahlungsdichte von 1000 Wm^{-2} angenommen. Diese be-

rücksichtigt die unterschiedlichen Pfadlängen der Photonen durch die Atmosphäre und die zuvor erwähnten Absorptionsbanden bei einem Sonnenstand von 41° über dem Horizont.

Funktionsweise einer Solarzelle Die Funktionsweise einer Solarzelle kann durch den inneren photoelektrischen Effekt (kurz: Photoeffekt) an einem p-n-Übergang beschrieben werden. Der Photoeffekt beschreibt den Aufbau einer elektrischen Spannung in einem Halbleiter durch Absorption von Photonen mit einer Energie die größer als die Bandlücke E_g ist. Die Absorption eines Photons führt zu einer Anregung eines Elektrons vom Valenzband in das energetisch höhere Leitungsband und lässt ein Loch im Valenzband zurück. Im reinen Halbleiter würde das Elektron nach einiger Zeit rekombinieren. In Silizium-Solarzellen werden einzelne Bereiche des Halbleiters mit Bor p-dotiert, bzw. mit Phosphor n-dotiert. Das Konzentrationsgefälle von Ladungsträgern in der p- bzw. n-dotierten Schicht führt zu einer Diffusion der Majoritätsladungsträger in die entgegengesetzte Schicht. Die überschüssigen Löcher im p-dotierten Bereich wandern in den n-dotierten Halbleiter und rekombinieren mit den freien Elektronen. Umgekehrt diffundieren die Elektronen aus dem n-dotierten Bereich in den p-dotierten Halbleiter und rekombinieren mit den Löchern. Nahe der Grenzfläche fehlen nun im ursprünglich n-dotierten Bereich Elektronen und im p-dotierten Bereich Löcher. Die zurückgebliebenen Dotieratome bilden nun ein elektrisches Feld (engl. *built-in field*, E_{bi}) aus, welches dem Diffusionsstrom entgegenwirkt. Im Gleichgewicht bildet sich eine Verarmungszone ohne freie Ladungsträger aus, die sogenannte Raumladungszone (RLZ). Die Größe der RLZ hängt dabei wesentlich von der Dotierdichte der Materialien ab und kann sich asymmetrisch im p- und n-Bereich ausdehnen.

Unter Beleuchtung werden nun zusätzliche Elektron-Loch-Paare (Exzitonen) erzeugt. In Silizium und Perowskit-Solarzellen sind die Bindungsenergien dieser schwach gebundenen Mott-Wannier-Exzitonen bei Raumtemperatur so gering, dass sich Elektron und Loch frei bewegen können. Das freigewordene Elektron wird durch die positive Raumladung in den n-dotierten Bereich gezogen, während das Loch durch die negative Raumladung in den p-dotierten Bereich wandert. Ohne zusätzlichen Verbraucher baut sich durch die Ladungsträgerakkumulation die sogenannte offene Klemmspannung (U_{OC}) auf. Wird ein Verbraucher angeschlossen fließt der Photostrom I_L . Im Extremfall, wenn n- und p-dotierter Bereich kurzgeschlossen werden fließt der maxi-

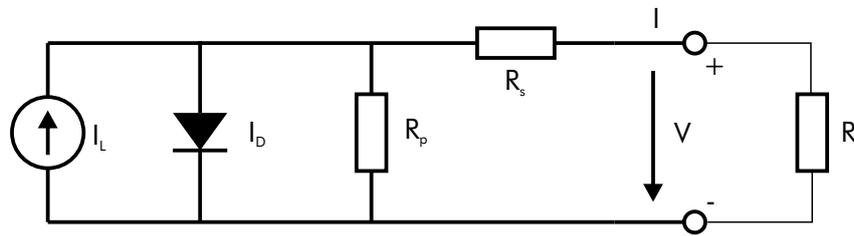


Abbildung 2.12: Ersatzschaltbild einer Solarzelle nach dem Eindioden-Model. Der Strom I setzt sich zusammen aus dem generierten Strom unter Beleuchtung I_L , dem Diodenstrom I_D und dem Widerstandsabhängigen Strom I_R , der über dem Parallelwiderstand R_p und dem Serienwiderstand R_s abfällt. Die angelegte Spannung V wird durch den angelegten Verbraucher mit dem Lastwiderstand R_L bestimmt.

mal Kurzschlussstrom I_{SC} . Für einen hohen Photostrom ist es essentiell, den Anteil an Störstellen (Fremdatome, Gitter-Fehlstellen und weitere Fallenzustände) nahe und in der RLZ zu minimieren. Neben der Materialzusammensetzung ist die Schichtdicke von fundamentaler Bedeutung für die Solarzelle. Der Absorptionskoeffizienten α gibt dabei die wellenlängenabhängige Photonenabsorption im Halbleiter an. Mit Hilfe des Bouguer-Lambertschen Gesetz lässt sich die optimale Schichtdicke x bestimmen, bei der der Hauptteil des Photonenflusses (I) absorbiert wurde:

$$I(x) = I + e^{-\alpha \cdot x} \quad (2.3.2)$$

Kenngößen der Solarzelle Der Ladungstransport kann durch die elektronische Beschreibung einer idealen Diode beschrieben werden um daraus die Kenngößen der Solarzelle herzuleiten. Im einfachsten Fall kann die Solarzelle als eine Diode, wie in Abb. 2.12 beschrieben werden. Zur Vereinfachung wird auf die Beiträge, die durch Schottky-Rauschen bzw. thermisches Rauschen entstehen, verzichtet. Der Gesamtstrom I setzt sich dann aus dem generierten Strom der Solarzelle unter Beleuchtung I_L , dem Dioden-, bzw. Dunkelstrom I_D und dem durch Widerstandsabhängigen Strom I_R zusammen:

$$I = I_L - I_D - I_R \quad (2.3.3)$$

Mithilfe des zweiten Kirchhoff'schen Gesetzes und der exponentiellen Abhängigkeit

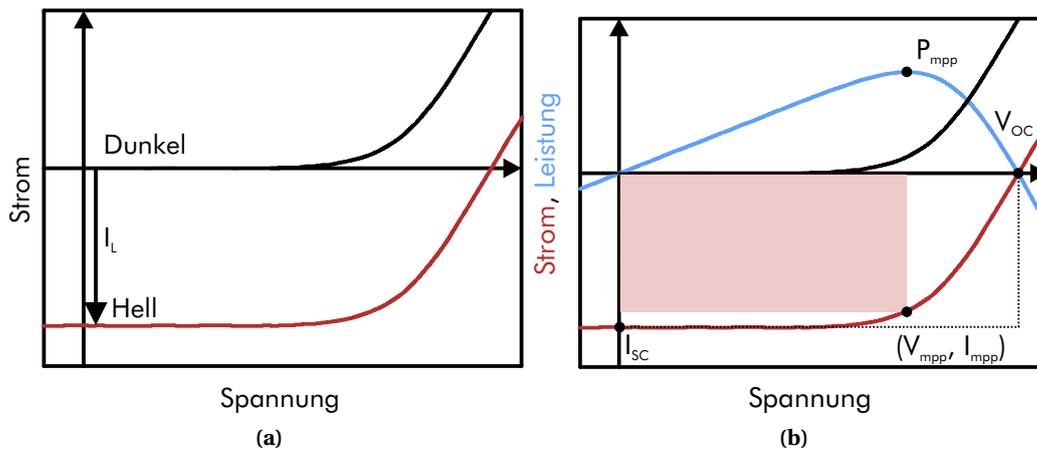


Abbildung 2.13: Strom-Spannungs-Kennlinie einer Solarzelle nach dem Dioden-Modell. (a) zeigt den Verlauf einer Fotodiode im Dunkeln und unter Beleuchtung verschoben um den Strom I_L . In (b) sind die beiden charakteristischen Kenngrößen der Solarzelle (offene Klemmspannung U_{OC} und Kurzschlussstrom I_{SC}) gezeigt. Die Bestimmung des Arbeitspunktes mit maximaler Leistung $P_{mpp} = I_{mpp} \cdot U_{mpp}$ ist durch das größtmögliche Quader innerhalb der Strom-Spannungs-Kennlinie in rot gekennzeichnet.

des Diodenstroms ($\exp(\frac{q \cdot V}{n \cdot k \cdot T})$), der die Rekombination in den neutralen Bereichen beschreibt, kann der Gesamtstrom in der impliziten Form dargestellt werden:

$$I = I_L - I_0 \cdot \left(e^{\frac{V + I \cdot R_S}{n \cdot k \cdot T}} - 1 \right) - \frac{V + I \cdot R_S}{R_p} \quad (2.3.4)$$

mit der angelegten Spannung V , dem Serienwiderstand R_S , dem Parallelwiderstand R_p , der Boltzmannkonstante k , der Temperatur T und dem Idealitätsfaktor n . n liegt abhängig vom dominierenden Rekombinationsprozess zwischen $n = 1$ für Band-zu-Band Rekombination der Minoritätsträger und $n = 2$ für Band-zu-Band Rekombination beider Ladungsträgertypen in der RLZ (Shockley-Read-Hall-Rekombination). R_S hängt vom Leitungswiderstand im Halbleiter, den Metalkontakten und den Kontaktwiderständen zwischen den einzelnen Schichten ab. R_p dagegen bildet Rekombinationen durch Defekte und Unreinheiten des Halbleitermaterials innerhalb des pn-Übergangs und damit auch Kurzschlüsse innerhalb des Bauelementes ab. Für detaillierte Simulationen kann das hier dargestellte ideale Diodenmodell auf ein Zweioden-Modell erweitert werden, um den verschiedenen Rekombinationseinflüssen gerecht zu werden.

Im unbeleuchteten Fall ergibt sich durch Messen des Stroms bei verschiedenen Spannungen für eine ideale Solarzelle ($R_s \sim 0$, $R_p \rightarrow \infty$ und $I_L = 0$) ein typisches Diodenverhalten, wie in Abb. 2.13 gezeigt. Unter Beleuchtung verschiebt sich die Kurve im Idealfall nur in y-Richtung entlang der Stromachse. Anhand dieser Strom-Spannungs-Kennlinie lassen sich die wichtigsten Kenngrößen ermitteln. Für $U = 0$ kann der Kurzschlussstrom (engl. *short-circuit current*) I_{SC} am y-Achsenabschnitt abgelesen werden. Dem gegenüber, kann bei $I = 0$, die offene Klemmspannung (engl. *open-circuit voltage*) U_{OC} im Nulldurchgang bestimmt werden. Die maximale Leistung P_{mpp} (engl. *maximum power point*) die aus der Solarzelle entnommen wird befinden sich nun auf der Strom-Spannungs-Kennlinie zwischen diesen beiden Extremen und wird bestimmt durch die das größtmögliche Produkt von $I_{mpp} \cdot U_{mpp}$. Der Wirkungsgrad PCE (engl. *power conversion efficiency*) einer Solarzelle wird bestimmt durch das Verhältnis der maximal nutzbaren Leistung P_{mpp} zur Eingangsleistung P_{in} :

$$PCE = \frac{P_{mpp}}{P_{in}} = \frac{I_{mpp} \cdot U_{mpp}}{P_{in}} = \frac{U_{OC} \cdot I_{SC} \cdot FF}{P_{in}} \quad (2.3.5)$$

mit dem geometrischen Füllfaktor FF :

$$FF = \frac{I_{mpp} \cdot V_{mpp}}{U_{OC} \cdot I_{SC}}. \quad (2.3.6)$$

Zusätzlich können wir Werte für R_s und R_p aus den Steigungen der Strom-Spannungs-Kennlinie an U_{OC} und I_{SC} bestimmen, die auch aus der theoretischen Beschreibung aus Gleichung 2.3.4 folgern [179]:

$$\left. \frac{\partial I}{\partial U} \right|_{I=0} \sim \frac{1}{R_s} \quad (2.3.7)$$

$$\left. \frac{\partial I}{\partial U} \right|_{V=0} \sim \frac{1}{R_p} \quad (2.3.8)$$

Den Einfluss der Widerstände auf die Strom-Spannungs-Kennlinie ist in Abb. 2.14 gezeigt. Während durch Erhöhung des Serienwiderstand R_s vor allem der FF und der Kurzschlussstrom I_{SC} sinkt, ist bei Senkung des Parallelwiderstandes R_p eine Abnahme der offenen Klemmspannung U_{OC} zu beobachten.

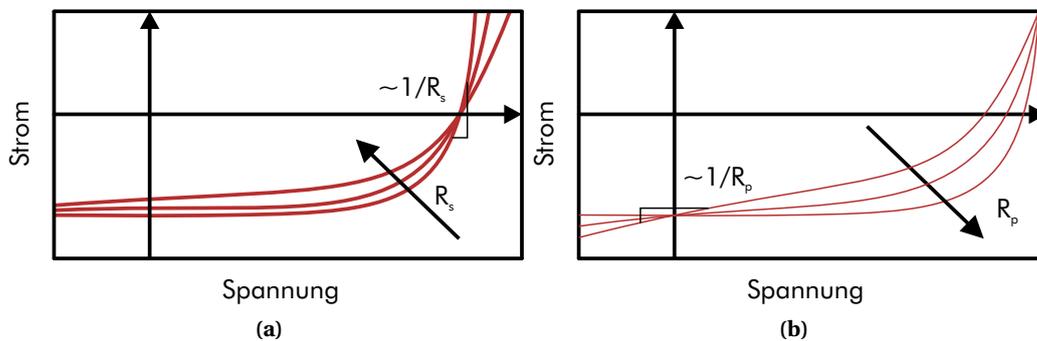


Abbildung 2.14: Einfluss des Serienwiderstands R_s (a) und des Parallelwiderstands R_p (b) auf die Strom-Spannungs-Kennlinie einer Solarzelle nach dem Eindiolen-Modell. Bei großen Serienwiderständen R_s flacht die Kurve ab und der Kurzschlussstrom sinkt I_{SC} . Bei niedrigen Parallelwiderständen R_p kommt es zu einem Abflachen der Kurve und einer Verringerung der offenen Klemmspannung U_{OC} .

2.3.2. Grundlagen der Halbleiterlaser

Für Halbleiter sind drei optische Übergänge Absorption, spontane Emission und stimulierte Emission von Bedeutung. Durch Absorption eines Photons wird das Halbleitermolekül angeregt und kann durch Emission in den Ausgangszustand relaxieren. Durch spontane Emission werden Photonen unterschiedlicher Phase und Richtung (Inkohärenz) emittiert. Durch stimulierte Emission wird der Relaxationsprozess durch ein Photon geeigneter Wellenlänge stimuliert. Das so entstandene Photon ist kohärent. Unter einem Laser (engl. *light amplification by stimulated emission of radiation*) versteht man Bauelemente die stimulierte Emission als Wechselwirkung von Licht und Materie ausnutzen. Ein Laser besteht dabei aus einem optisch aktivem Material, einem Resonator und einer Pumpquelle. Die so erzeugten Photonen werden durch den Resonator immer wieder in das aktive Material rückgekoppelt, um eine wiederholte Verstärkung des Lichts zu ermöglichen. Der einfachste Resonator ist der sogenannte *Fabry-Perot*-Resonator. Dabei befindet sich das aktive Material der Länge L zwischen zwei Spiegelflächen, wobei ein Spiegel eine Reflektivität ($R < 1$) besitzt, um das Licht auszukoppeln. Für ein definiertes Material mit Brechungsindex n erfüllen nur Vielfache m der halben Wellenlänge λ die Phasenbedingung:

$$m \cdot \frac{\lambda}{2 \cdot n} = L \quad (2.3.9)$$

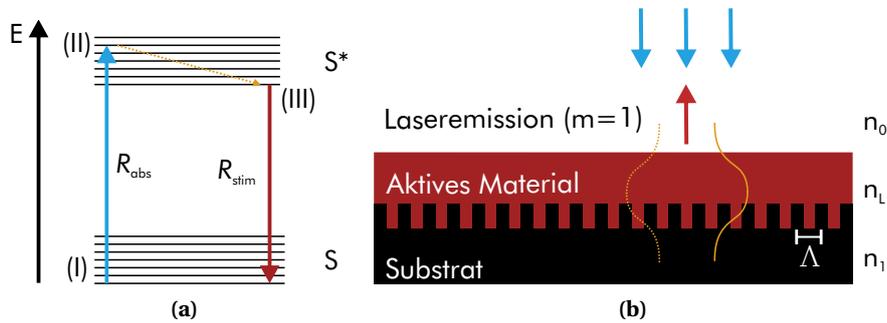


Abbildung 2.15: (a) Termschema eines 3-Niveau-Systems. Absorption vom Grundzustand (I) in ein höheres Schwingungsniveau des angeregten Zustandes (II). Strahlungslose Relaxation in den Grundzustand des angeregten Zustandes (III). Stimulierte Emission in den Grundzustandes (I). (b) Schematische Zeichnung des Lasers mit verteilter Rückkopplung (DFB-Laser). Die beobachtete Laseremission 2.Ordnung ($m=2$) wird senkrecht zur Oberfläche bestimmt, während die Bragg-Streuung 1.Ordnung für die Rückkopplung der Lichtwelle verantwortlich ist.

Durch Änderung der Resonatorlänge L kann damit Licht bestimmter Wellenlänge gefiltert werden. Dadurch kommt es zu einer Diskretisierung des Laserspektrums. Der spektrale Abstand $\partial\lambda_{FP}$ zwischen diesen Moden beträgt:

$$\partial\lambda_{FP} \approx \frac{\lambda^2}{2 \cdot L \cdot n}$$

Um Laser Verhalten zu beobachten müssen neben der beschriebenen Phasenbedingung auch die Verstärkungsbedingung zwingend erfüllt sein. Zum einen muss die Rate der stimulierten Emission R_{stim} stets größer sein, als die Verluste durch Absorption R_{abs} und Auskopplung R_{aus} . Zum anderen muss eine Besetzungsinversion der Laserniveaus im Halbleiter vorherrschen. Bei einem 3-Niveau-Laser (Rubinlaser) kommt es durch Absorption eines Photons zu einem Übergang von Grundzustand (I) in ein höheres Schwingungsniveau des angeregten Zustandes (II). Durch strahlungslose Relaxation am Gitter wird das unterste Schwingungsniveau des angeregten Zustandes (III) erreicht. Durch stimulierte Emission, also lasing relaxiert das System in den Grundzustandes (I). Die Besetzungsinversion kann nur erhalten bleiben, wenn der strahlungslosen Übergänge ($II \rightarrow III$) um Größenordnungen schneller ist, als der Übergang der stimulierten Emission ($II \rightarrow I$).

Laser mit verteilter Rückkopplung (DFB) Bei einem Laser mit verteilter Rückkopplung (engl. *distributed feedback laser*, DFB) wird die periodische Modulation des effektiven Brechungsindex im optischen Verstärkermaterial und im Bragg-Gitter genutzt. Aufgrund der geringeren Resonatorlänge, kann die Zahl der Moden im Idealfall auf nur eine einzige Mode verringert werden, was für viele Anwendungen wünschenswert ist. Die Ausbreitung der Lichtwelle in dünnen Schichten wird dabei durch die Wellenleitung beschrieben. Diese tritt auf, wenn die Brechungsindizes in der lichtführenden n_L und umgebenden Schichten (n_0, n_1) sich wie folgt unterscheiden:

$$n_L > n_0, n_1$$

Die Lichtwellen werden dann am Bragg-Gitter analog zur Bragg-Reflexion gestreut. Beim Übergang vom optisch dünneren zum optisch dichteren Medium kommt es zum Phasensprung $\lambda/2$. Wird eine Lichtwelle in Richtung der einfallenden Welle gestreut kommt es zur Modenkopplung, die durch die Bragg-Bedingung beschrieben wird:

$$m \cdot \lambda = 2 \cdot \Lambda \cdot n_{\text{eff}} \quad (2.3.10)$$

Einfallendes Licht, das auf das optische Gitter mit der Gitterperiode Λ fällt wird gestreut und interferiert konstruktiv bei passender Wellenlänge λ und effektiven Brechungsindex n_{eff} . Der schematische Aufbau eines DFB-Lasers ist in Abb. 2.15(b) dargestellt. Die beobachtete Lichtemission, die senkrecht aus dem aktiven Material emittiert wird ist die 2.Ordnung ($m = 2$). Die Bragg-Streuung 1.Ordnung ($m = 1$) dient zur Rückkopplung der Lichtwelle in das aktive Medium [180].

3. Herstellungs- und Charakterisierungsmethoden

Im folgenden Abschnitt 3.1 wird die Herstellung der Proben und die verwendete Bauelementarchitektur erklärt. Im Weiteren wird im Detail auf die Charakterisierung der hergestellten Schichten eingegangen. In Abschnitt 3.2 werden die Methoden zur Charakterisierung der Dünnschichtfilme gezeigt. In Abschnitt 3.3 werden die Analysetechniken der hergestellten Bauelemente und die optoelektronische Auswertung beschrieben.

3.1. Probenherstellung

Bauelemente: Layout und Prozessroutine Für die hergestellten Solarzellen werden $25 \times 25 \text{ mm}^2$ große Fluor dotierte Indium Zinnoxid (FTO) beschichtete Glassubstrate verwendet. Die transparente Elektrode dient in der späteren Solarzelle als Einkopplungsschicht in die photoaktive Absorberschicht. Nach dem sequentiellen Aufbringen der funktionalen Materialien werden die Solarzellen durch den Überlapp der transparenten Elektrode und der zuletzt thermische aufgedampften Goldelektrode definiert. Auf einem Substrat befinden sich acht Solarzellen mit jeweils $3 \times 3 \text{ mm}^2$ aktiver Fläche. Die Prozessroutine umfasst die Substratreinigung und Vorbehandlung, das Aufbringen der funktionalen Materialien, sowie das Aufbringen der Elektrode und gegebenenfalls dem Verkapseln der Substrate.

Substratvorbehandlung

Die FTO Substrate (Dyename SE, $12 \Omega/\square$) werden durch Naßätzverfahren in das hier verwendete Solarzellenlayout strukturiert. Dazu wird die 350-400 nm dicke FTO Schicht mit säurebeständigem Kapton[®] abgeklebt und anschließend in eine Salzsäurebad unter Zugabe von Zink als Katalysator innerhalb weniger Sekunden von der Glassoberfläche

entfernt. In Abb. 3.2(c) ist das Layout mit acht Solarzellen mit einer aktiven Solarzellenfläche von $3 \times 3 \text{ mm}^2$ Layout dargestellt. Im Anschluss werden die Substrate in einem wässrigen Seifenbad von den Überresten des Ätzvorgangs durch manuelles Reiben befreit. Anschließend werden die Substrate jeweils 10 min in vollentsalztem Wasser, Aceton und Isopropanol im Ultraschallbecken gereinigt. Um eine bessere Benetzung der folgenden TiO_2 Schicht zu gewährleisten werden die Substrate 5 min mit Sauerstoffplasma behandelt und so die Hydroxidgruppen von der Oberfläche entfernt. Änderungen der Oberflächenbehandlung sind in den jeweiligen Kapiteln deutlich gekennzeichnet.

Aufbringen der funktionalen Materialien

Die funktionalen Materialien werden durch Rotationsbeschichtung und Inkjet-Druck nacheinander aufgebracht. Auf die transparente FTO Elektrode wird der Elektronenleiter TiO_2 in einer Schichtdicke von ca. 30-60 nm aufgebracht. Standardmäßig wird die TiO_2 Schicht durch thermisches Umwandeln (bei 500°C) des Präkursors Titandiiisopropoxide bis(acetylacetonat) hergestellt. Anschließend wird die photoaktive Perowskitschicht appliziert. Um die generierten Löcher ableiten zu können wird im Anschluss die Li-dotierte Lochleiterschicht $\text{N}_2, \text{N}_2, \text{N}_2', \text{N}_2', \text{N}_7, \text{N}_7, \text{N}_7', \text{N}_7'$ -Octakis(4-Methoxyphenyl)-9,9'-Spirobi[9H-Fluor]-2,2',7,7'-Tetramin (Spiro-OMeTAD) aufgebracht. Die Prozessschritte werden alle unter kontrollierten Bedingungen im Reinraum (ISO Klasse 8, 23°C , 40-50 %) durchgeführt. Die detaillierten Parameter werden in den jeweiligen Ergebniskapiteln dargestellt.

Aufdampfen und Verkapselung

Zum Abschluss werden die Solarzellen im Hochvakuum mit einer Goldelektrode thermisch bedampft. Für Langzeitmessungen werden die Substrate mit einer ca. 500-1000 nm dicken ParyleneC Schicht verkapselt. ParyleneC wird dabei nicht nasschemisch, sondern aus der Gasphase ohne Einsatz von Lösungsmittel abgeschieden.

Rotationsbeschichtung Rotationsbeschichtung (engl. *spin-coating*) ist eine weit verbreitete Technik zur Abscheidung gleichmäßiger Schichten aus Lösungen mit genau definierten und reproduzierbaren Dicken. Dazu muss das Substrat auf einen Substrathalter gelegt werden. Das gelöste oder dispergierte Material wird dann auf dem Substrat verteilt und anschließend mit einer bestimmten Geschwindigkeit und für einen

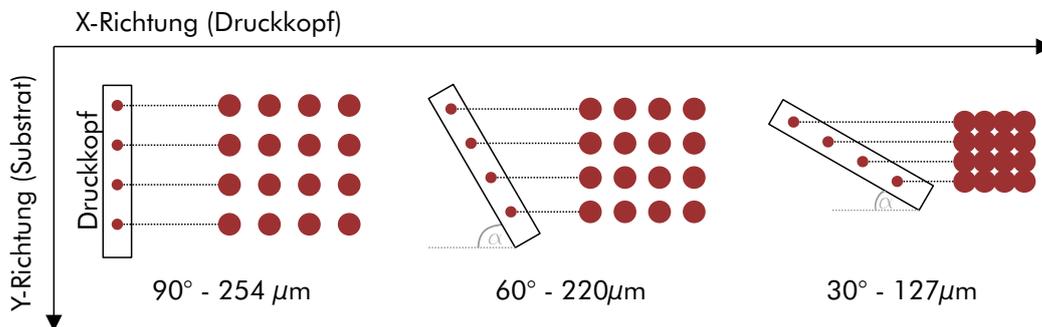


Abbildung 3.1: Schematische Zeichnung zur Einstellung des Tropfenabstandes mittels Verdrehen des Druckkopfes zur Druckrichtung. Der Tropfenabstand sinkt mit kleiner werdendem Winkel.

bestimmten Zeitraum gedreht. Die überschüssige Flüssigkeit wird durch die Zentrifugalkraft vom Substrat weggeschleudert, während ein Film mit der gewünschten Dicke auf dem Substrat verbleibt. Die Schichtdicke hängt von der Feststoffkonzentration, der Viskosität der Flüssigkeit und der Winkelgeschwindigkeit ab und ist daher nur für relativ kleine Substrate geeignet. Je höher die Drehzahl, desto dünner die resultierende Dicke. Mit diesem Verfahren können Schichtdicken von wenigen Nanometern erreicht werden.

Inkjet-Druck Die Inkjet-gedruckten Schichten wurden mit Hilfe des kommerziell erhältlichen Druckers DMP 2831 von Fujifilm Dimatix unter kontrollierten Reinraumbedingungen hergestellt. Dazu wurden die DMC-Kartuschen mit 10 pl Fassungsvermögen verwendet. Der Tropfenabstand (engl. *drop spacing*, ds) wird dabei über das manuelle Einstellen des Winkels des Druckkopfes zur Druckrichtung, wie in Abb. 3.1 variiert. Bei großen Tropfenabstand können somit einzelne Tropfen abgesetzt werden. Wird der Tropfenabstand verringert können strukturierte Flächen in beliebiger Form, wie in Abb. 3.2 gezeigt gedruckt werden. Die für die jeweiligen Tinten und Substrate verwendeten Einstellungen sind in den jeweiligen Ergebniskapiteln im Detail beschrieben.

Thermisches Verdampfen Um Metallelektroden aufzubringen wird auf die sogenannte Vakuumsublimation zurückgegriffen. Hierbei werden die Materialien in einer Hochvakuum-Kammer thermisch erhitzt und zur Sublimation gebracht. Die gasförmigen Moleküle steigen in der Kammer auf, kondensieren auf dem oben in der Kammer

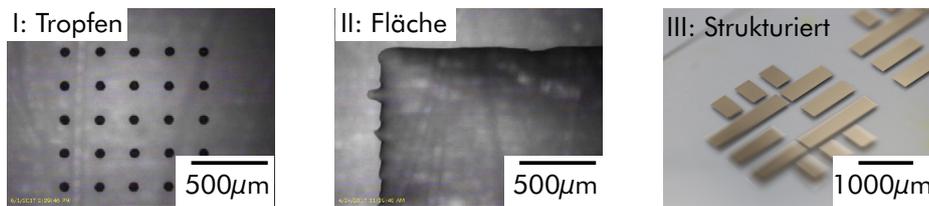


Abbildung 3.2: (I) Inkjet-gedruckten Tropfen in einem Abstand (engl. *dropspacing*) von $200\ \mu\text{m}$. (II) Vereinigung der Tropfen zu einer Fläche bei einem Tropfenabstand von $45\ \mu\text{m}$. (III) Strukturierte Silbertinte mit einem Tropfenabstand von $45\ \mu\text{m}$ gedruckt.

angebrachten Substrat und bilden einen Film auf diesem. Durch eine Schattenmaske kann die Elektrode auch strukturiert aufgebracht werden. In dieser Arbeit wurde eine MB-ProVap 3G Aufdampfkammer des Herstellers MBRAUN verwendet. Bei einem Arbeitsdruck von $< 10^{-6}$ mbar wurden ca. $70\ \text{nm}$ Gold aufgedampft. Die Schichtdicke wird dabei über zwei Schwingquarzen (piezoelektrische Kristalle) gemessen. Durch das sublimierte Material erhöht sich die Masse des Schwingquarzes und führt zu einer Verringerung der Schwingungsfrequenz. Bei bekannter Materialdichte kann nun die Schichtdicke bestimmt werden.

Nanostrukturprägung Mastergitter wurden durch Elektronenstrahl-Lithographie in Siliziumdioxid hergestellt. Diese Gitter wurden mittels Nanoimprint-Lithographie auf die flexiblen Substrate repliziert, einer kostengünstigen, leicht skalierbaren Fertigungstechnik, die in der Lage ist, Laserresonatoren mit einer Vielzahl von Materialien und Geometrien zu replizieren [43, 181–183]. Das Elastomer Polydimethylsiloxan (PDMS, Dow Corning, Sylgard 184 Siliconelastomer-Kit) wurde verwendet, um ein negatives Muster aus dem Siliziumdioxidgitter herzustellen, PDMS wird dazu im Verhältnis 10:1 aus Basismaterial und Härter, 30 Minuten lang im Vakuum entgast und anschließend über die Siliziumgitter gegossen und auf einer Kontaktheizplatte für zwei Stunden bei $80\ ^\circ\text{C}$ ausgehärtet, um die negative Gitterstruktur zu erhalten. Anschließend wurde der Stempel vom Master entfernt und von Hand auf eine rotationsbeschichtete ($6000\ \text{U}/\text{min}$, $60\ \text{s}$) Schicht OrmoComp® (Micro Resist Technology GmbH) auf Polyethylenterephthalat (PET)-Substrate gedrückt. Die Schicht wurde fünf Minuten lang mit einer Intensität von $1,5\ \text{mW}\ \text{cm}^{-2}$ UV-gehärtet. Anschließend wurde das PDMS entfernt, so dass ein positives Bild des Siliconmasters im gehärteten Fotolack zurückbleibt. Die detaillierten Prozessparameter sind an anderer Stelle aufgeführt [42, 183].

3.2. Dünnschichtcharakterisierung

Tropfenkontur und Kontaktwinkel Analyse Um die Benetzbarkeit von Tinten und Substraten zu bestimmen, wird das Kontaktwinkelmessgerät DSA100 von Krüss verwendet. Durch optische Bestimmung der Tropfenkontur bekannter Fluide (hier voll entsalztes Wasser, Ethylenglykol, Glycerin und Diiodomethan) auf dem zu untersuchenden Substrat kann der Kontaktwinkel und damit auch die Oberflächenenergie des Substrates bestimmt werden. Die zu untersuchenden Fluide dagegen wurden ebenfalls mittels bildgebender Verfahren untersucht und es wurde dabei über Größe und Form der Tropfen auf die Oberflächenspannung geschlossen. Die theoretischen Grundlagen und zugrundeliegenden Berechnungen sind in Abschnitt 2.1.3 dargelegt.

Taktile-Profilometrie Für Schichtdickenmessungen an den gedruckten Schichten wurde das Spitzenprofilometer (Dektak 150, Veeco) benutzt. Dabei scannt eine Nadel mit einem definierten Radius ($\sim 20 \mu\text{m}$) mit vorgegeben Anpressdruck eine eingestellte Länge. Die Schichtdicke kann dabei über das entlangfahren der Nadel über einen künstlich erzeugten Kratzer gemessen werden. Das Höhenprofil über die Stufenkante wird dann mit der Software des Herstellers erfasst. Schichtdicken bis unter 20 nm können von dem verwendeten Gerät gemessen werden.

Rasterkraftmikroskopie Ein Rasterkraftmikroskop (DS95 Dualscope, DME) wurde für hochauflösende Topographiemessungen von dünnen Filmen und gedruckten Strukturen eingesetzt, so dass ein Cantilever mit einer scharfen Spitze zeilenweise über die Probe scannt (max. $50 \times 50 \mu\text{m}$). Höhenabweichungen werden durch die kraftabhängige Auslenkung des Auslegers erkannt. Alle Messungen wurden im „tapping mode“ durchgeführt, bei dem der Cantilever mit einer bestimmten Frequenz gegen die Probenoberfläche schwingt. Die räumliche Auflösung wird hauptsächlich durch den Radius der Spitze begrenzt. AFM Messungen eignen sich vor allem von repräsentativen Ausschnitten der hergestellten Dünnschichten zur Bestimmung der Filmmorphologie und zur Bestimmung der Kristallgrößen bei einer lateralen Auflösung im Bereich von 10 nm.

Röntgendiffraktometrie Ein Bruker D8 Discovery System mit einer Cu K_{α} Quelle wurde verwendet um Röntgendiffraktometriemessungen (engl. *X-ray diffraction*, XRD) durchzuführen. Dabei werden die Reflexe der Kristallgitter im 2θ Modus gemessen. Die XRD-Messungen wurden in Kooperation mit Tobias Abzieher am Lichttechnischen Institut am KIT durchgeführt.

Weißlichtinterferometrie Das Sensofar Neox bietet eine 3-dimensionale Profilmess-technik, die auf berührungsloser Lichtinterferometrie und konfokaler Mikroskopie basiert. Bei der interferometrischen Profilmessung werden unterschiedliche optische Pfadlängen zwischen einer Referenzfläche und der zu prüfenden Oberfläche verwendet, was zu einem räumlichen Interferenzmuster führt, das die Höheninformation der Probe enthält. Das konfokale Rasterverfahren nutzt eine Blende in der konfokalen Ebene des Objektivs, die nur fokussiertes Licht passieren lässt. So können 2D- oder 3D-Bilder aufgenommen werden, indem man die Blende in der Richtung außerhalb der Ebene scannt. Dabei können Oberflächen mit einer lateralen Auflösung von ca. 5 μm und einer vertikalen Auflösung von unter 1 nm realisiert werden. Durch zusammenfügen einzelner Bilder eignet sich diese Messmethode vor allem zur Untersuchung der Schichtmorphologie von großflächig gedruckten Schichten im mm- bis cm- Bereich.

Raster-Elektronenmikroskopie In einem Raster-Elektronenmikroskop (REM) werden Elektronen auf typischerweise 1 - 30 kV beschleunigt und mit elektrostatischen und magnetischen Linsen auf einen Strahl der Spotgröße ~ 1 nm fokussiert. Dieser Strahl wird entlang der Probenoberfläche gescannt, wo er rückgestreut wird und zu Sekundärelektronen- und Röntgenstrahlung führt. Verschiedene Arten von Detektoren werden eingesetzt, um unterschiedliche Materialparameter abzubilden. Das verwendete Zeiss Auriga-System ist mit zwei Sekundärelektronendetektoren ausgestattet: einem in Everhart-Thornley-Konfiguration (genannt "SE2") und einem in der Elektronensäule ("in-lens"). Da die Geometrie der In-Linse empfindlicher gegenüber der Probenarbeitsfunktion ist, bietet der In-Lens-Detektor im Allgemeinen einen besseren Materialkontrast als der SE2. Unser REM ist für eine Auflösung von 1 - 2 nm spezifiziert, die nur bei Materialübergängen mit sehr hohem Kontrast (d.h. stark unterschiedlicher Sekundärelektronenemission) erreicht wird. Mit den hier analysierten Materialsystemen wird eine Auflösung von 10 - 30 nm erreicht. Die REM-Messungen wurden in Kooperation

mit Helge Eggers (Uni Heidelberg) am InnovationLab durchgeführt.

UV-VIS Absorbtionsmessung Absorption und Transmissionsmessungen der Dünnschichtfilmen wurde mittels des UV/Vis Spektrometers von Avantes durchgeführt. Das zu untersuchende Substrat wird dabei zwischen dem Spektrometer (Avaspec- ULS3648) und der Lichtquelle (Avalight-DH-S BAL Deuterium-Halogen) montiert. Im spektralen Bereich von 200 nm bis 1100 nm wird dabei eine Auflösung von 0,6 nm erreicht. Durch Messungen eines Referenzsubstrates kann auf die optische Bandlücke, sowie die qualitative Änderung der Schichtdicke geschlossen werden. Durch die Materialspezifische Bandlücke bietet die Absorptionsmessung zudem die Möglichkeit die Filmqualität und Zusammensetzung zumindest qualitativ zu bestimmen.

3.3. Optoelektronische Bauelementcharakterisierung

Strom-Spannungs-Kennlinie Die Messung der Stromdichte (J) gehört zum Standardmessprotokoll für Solarzellen und Photodioden (PD). Unter Beleuchtung zeigen sie die für Solarzellen relevanten Parameter wie Kurzschlussstromdichte J_{SC} , Leerlaufspannung (V_{OC}), Füllfaktor (FF) und Wirkungsgrad (PCE). Für PDs, die sowohl im photovoltaischen als auch im photoleitfähigen Modus betrieben werden können, kann die Dunkelstromdichte sowie der Photostrom bei unterschiedlichen Biasspannungen von großem Interesse sein. Nach einer 30-minütigen Lampenerwärmungsphase kann die Lichtquelle (LOT-Quantum Design 450-1000 W Xenon Lichtbogenlampe LSN555, Solar Simulator System LS0900 Series) mit einer anorganischen Silizium-Referenzzelle (ReRa Solution, abgedeckt mit einem KG2 Filter) auf 1000 Wm^{-2} kalibriert werden. Dazu wird die Referenzzelle an die Quellmesszelle (SMU, Keithley 2636B) angeschlossen. Die Lichtintensität wird durch Änderung des Stroms an der Stromversorgung der Lampe an den gezielten Photostrom der Referenzzelle angepasst. Anschließend wird das Messobjekt über Clips oder einen Probenhalter mit der SMU verbunden.

Laserlicht induzierte Stromdichte (LBIC) Die Lichtstrahl-induzierte Strommessung (LBIC) dient zur Erfassung des Photostroms einer Solarzelle oder eines PD, der orts aufgelöst über einen bestimmten Bereich aufgelöst wird. Diese Technik ist gut geeignet, um inhomogene Beiträge zur Photostromgenerierung innerhalb einer Solarzelle zu

detektieren. Dazu wird ein Laserstrahl bei 543 nm (R-30972, Newport) in ein AC-Signal zerhackt und über ein Neutraldichtefilter und ein achromatisches 4x-Objektiv auf das Messobjekt gerichtet. Die Zelle wird dann durch einen mikrometeregenauen motorisierten Kreuztisch seitlich verschoben. Die räumlich induzierten Ströme werden mit einem Lock-In-Verstärker (LockIn 250, Anfattec) gemessen und in Bezug auf die Pixelposition aufgelöst. Die LBIC Messungen wurden in Kooperation mit Dr. Konstantin Glaser und Adam Hochstuhl am Lichttechnischen Institut am KIT durchgeführt.

Lasercharakterisierung Messungen zur Lasercharakterisierung wurden in einer Kooperation von Philipp Brenner am Lichttechnischen Institut am KIT durchgeführt. Hierfür wurde ein Photolumineszenzmessplatz verwendet, der zur Anregung ein 532 nm frequenzverdoppelten Festkörperlaser (FTSS355-Q2, CryLaS GmbH) mit Pulsen von ~ 1 ns verwendet. Die Pumpimpulsenergie wurde durch einen Neutraldichtefilter variiert und kontinuierlich mit Hilfe einer kalibrierten GaAsP-Photodiode, die an ein Oszilloskop (Tektronix, TDS2024C) angeschlossen ist, überwacht. Die Perowskitfilmemission wurde in eine optische Faser gekoppelt und mit einem Spektrometer (Acton Standard Series SP-2358 Imaging, variable Gitter) detektiert, das mit einer verstärkten CCD-Kamera (Princeton Instruments PI-MAX4:1024f-HR) verbunden ist. Eine Messfleckgröße von $1,5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2$ wurde mit Hilfe *knife edge*-Methode bestimmt. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur in N_2 -Atmosphäre durchgeführt. Um Lasern von verwandten Effekten zu unterscheiden, wurden Methoden, wie sie von Samuel *et al.* formuliert wurden, angewandt [184].

4. Inkjet-gedruckte Methylammoniumbleitriiodid Perowskit-Solarzellen

*Im folgenden Kapitel werden die grundlegenden Eigenschaften der hergestellten Methylammoniumbleitriiodid Perowskitabsorberschichten und der Referenzzellen beschrieben. In Abschnitt 4.2 wird im Detail auf den zugrundeliegenden Wirkungsmechanismus und die Entwicklung des Referenzprozesses mittels Rotationsbeschichtung eingegangen. Die Benetzungseigenschaften der Perowskittinte werden im Abschnitt 4.3 beschrieben. Abschnitt 4.4 beschreibt die Prozessentwicklung gedruckter Perowskitschichten unter dem Einfluss verschiedener Trocknungsschritte. Die optische und morphologische Charakterisierung schichtdickenabhängiger Methylammoniumbleitriiodid Perowskitschichten, sowie deren elektrische Charakterisierung in den hergestellten Solarzellen wird in Abschnitt 4.5 beschrieben. Teile der hier gezeigten Ergebnisse wurden in **Journal of Material Chemistry A**, 4, 19207–19213, 2016 veröffentlicht [119].*

4.1. Einleitung

Im folgenden Kapitel, werden bleihaltige Metallhalogenid-Perowskite der bekannten ABX_3 -Struktur für die Anwendung in Solarzellen untersucht. Die exzellenten optoelektronischen Eigenschaften, wie die lange Ladungsträgerlebensdauer, die sehr niedrige nicht-strahlende Rekombinationsrate und der hoher Absorptionskoeffizient sind für flüssig prozessiertes Methylammoniumbleitriiodid detailliert untersucht worden [59, 89, 109, 185–189]. Diese exzellenten Materialeigenschaften haben ein enormes technologisches Interesse an Forschung und Entwicklung ausgelöst, wobei die Photovoltaik die Hauptantriebstechnologie darstellt. Im Jahr 2016 haben Perowskit-Solarzellen

Rekordwirkungsgrade (*PCE*) von über 22 % erreicht und nähern sich damit den Wirkungsgraden etablierter Dünnschichtsolarzellen auf der Basis von Cadmiumtellurid (CdTe) oder Kupfer-Indium-Gallium-Diselenid (CIGS) an [8]. Durch die Herstellung bei niedrigen Temperaturen unter 100 °C ist auch die Herstellung von Bauelementen auf mechanisch flexiblen Substraten möglich [106, 190]. Die in Betracht gezogenen Perowskit-Materialien sind alle flüssigprozessierbar und bieten daher interessante Wege für skalierbare, kostengünstige Abscheidungen, z.B. durch Sprühbeschichtung oder das Schlitzguss-Verfahren [99, 123–126]. Für kleine Flächen und integrierte Geräte sind digitale Drucktechniken wie Inkjet-Druck besser geeignet. Die ersten Berichte, die das Drucken mit dem Inkjet-Verfahren von Solarzellen auf Perowskitbasis betrafen, befassten sich entweder mit dem Druck von Methylammonium/ Formamidiniumiodid auf einer rotationsbeschichteten Bleiiodidschicht (PbI_2) in einem zweistufigen Verfahren oder mit dem Druck eines einstufigen Prozesses aus einem chlorhaltigen Perowskit-Präkursor in eine mesoporöse Schicht aus TiO_2 [121, 191, 192]. In diesem Kapitel konzentrieren wir uns auf den digitalen Inkjet-Druck von Methylammoniumbleitriiodid-Perowskitschichten in einer einstufigen Abscheidung auf einer glatten und kompakten TiO_2 -Schicht. Im Gegensatz zur Rotationsbeschichtung entkoppelt der Inkjet-Druck die Abscheidung und die Filmtrocknung, was eine bessere Kontrolle der Perowskit-Filmbildung ermöglicht. Das Zusammenspiel zwischen der darunter liegenden TiO_2 -Schicht und der Wahl der Lösungsmittelzusammensetzung ist entscheidend für die Bildung der gewünschten Perowskitmorphologie und -zusammensetzung. Eine der wichtigsten Herausforderungen von Perowskitschichten für Photovoltaikanwendungen ist ihre Verarbeitung, d.h. die Kristallisation in geschlossene Schichten hat sich als sehr empfindlich gegenüber der Prozessumgebung und der Abscheidungsmethode erwiesen. In diesem Kapitel demonstrieren wir den Einsatz des Inkjet-Drucks zur Herstellung geschlossener Perowskitschichten für den Einsatz in Solarzellen. Wir untersuchen im Detail das Zusammenspiel zwischen der Kristallisationsdynamik und der Qualität der Perowskitschichten, der Schichtdicke sowie dem Wirkungsgrad hergestellter Solarzellen.

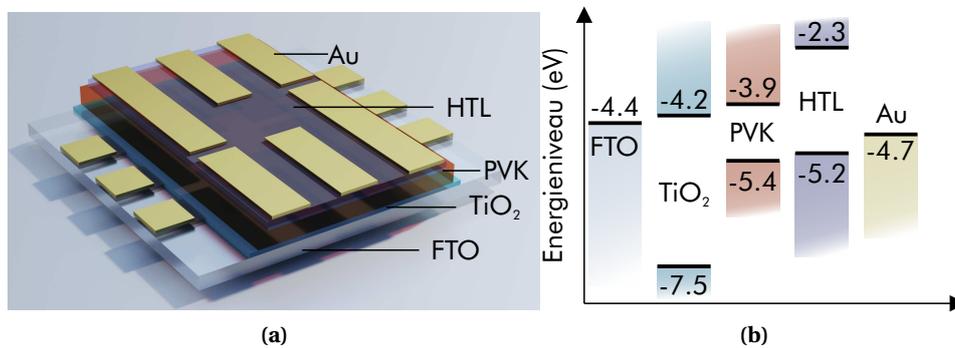


Abbildung 4.1: (a) Schematische Zeichnung des verwendeten Solarzellenstapels. (b) Energieniveaus der verwendeten Materialien. Fluor dotiertes Zinnoxid (FTO), Titandioxid (TiO₂), Perowskit (PVK), Spiro-MeOTAD als Lochleiter (HTL) und Gold Kathode (Au).

4.2. Rotationsbeschichtete Perowskitschichten

Ein wichtiges Kriterium, um Perowskitschichten in optoelektronischen Bauelementen verwenden zu können, ist die Ausbildung einer homogenen und glatten Schicht. Im folgenden Abschnitt wird auf die Entwicklung des Referenzprozesses mittels Rotationsbeschichtung eingegangen. Hierzu wird die Funktionsweise des von Jeon *et al.* beschriebenen Anti-Lösungsmittelprozesses erklärt [91]. Der Vorteil dieses Prozesses ist die einfache Herstellungsmethode von Perowskit-Solarzellen mit hohem Wirkungsgrad und Reproduzierbarkeit. Zudem wird diese Methode in vielen Arbeitsgruppen verwendet, sodass eine erhöhte Vergleichbarkeit der Daten resultiert. Anhand der hergestellten Schichten und Solarzellen werden grundlegende Eigenschaften von flüssig prozessiertem Perowskit als Halbleitermaterial untersucht.

4.2.1. Bauelementarchitektur und Herstellung

Für den Referenzprozess wurde eine planare p-i-n Schichtarchitektur, wie in Abb. 4.1 mit kompakter TiO₂ Elektronentransportschicht gewählt [193, 194]. Eine ca. 35 nm dicke TiO₂ Schicht wird auf Fluor-dotiertem Zinnoxid (FTO) aufgebracht, indem Titanium diisopropoxid-bis-Acetylacetonat (TAA) aus Ethanol mittels Rotationsbeschichtung aufgetragen wird und bei 500 °C umgewandelt wird. Anschließend wird der Perowskit ebenfalls mittels Rotationsbeschichtung aufgebracht. Während das Substrat rotiert, wird ein

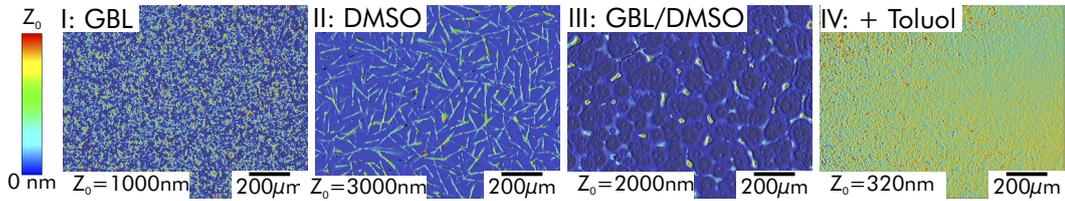


Abbildung 4.2: Charakterisierung der ausgeheizten Perowskitschichten, hergestellt mittels Rotationsbeschichtung aus den Lösungsmitteln Dimethylsulfoxid (DMSO) und γ -Butyrolacton (GBL). Hergestellt an Umgebungsluft (23 °C, 45 %rh). I: GBL; II: DMSO; III: GBL:DMSO 7:3; IV: GBL:DMSO 7:3 mit zusätzlichem Anti-Lösungsmittel Toluol.

Probe	GBL	DMSO	GBL/DMSO	+Toluol
rms / nm	>200	>200	132	60

Tabelle 4.1: Aus Weißlichtinterferometeraufnahmen ermittelte Oberflächenrauheit der Perowskitschichten.

Anti-Lösungsmittel (hier Toluol) auf den noch nicht ausgebildeten Film gespritzt, um eine homogene Verteilung von Kristallisationskeimen zu erreichen. Anschließend bildet sich bei ca. 100 °C auf der Heizplatte eine Perowskitschicht. Im folgenden Abschnitt wird dieser Effekt und die Notwendigkeit dieses Prozesses beschrieben. Der Lochleiter 2,2',7,7'-Tetrakis[N,N-di-4-Methoxyphenylamino]-9,9'-Spirobifluoren (Spiro-MeOTAD) wird mit Li-Ionen dotiert um die Leitfähigkeit zu erhöhen und in Chlorbenzol (CB) gelöst. Als Kathode wird eine Goldelektrode aufgedampft. Auf einem Standardsubstrat mit 2,54 cm Kantenlänge sind acht Solarzellen mit jeweils 9 mm² untergebracht. Die Entwicklung des hier verwendeten Solarzellenschichtstapels und vor allem die Herstellung der TiO₂ Schicht ist im Detail in der Masterarbeit von Julian Heußler beschrieben [195].

4.2.2. Charakterisierung der Perowskitabsorberschichten

Zunächst wurden Perowskitschichten aus verschiedenen Lösungsmitteln mittels Rotationsbeschichtung hergestellt. Dazu wurde der Perowskit Präkursor in den Lösungsmitteln Dimethylsulfoxid (DMSO) und γ -Butyrolacton (GBL) gelöst. Die Schichtdicke wurde durch die Konzentration und Beschichtungsparameter auf 450-500 nm eingestellt. In Abb. 4.2 sind die Weißlichtinterferometeraufnahmen der beschichteten Filme gezeigt. Perowskitschichten, welche nur aus einem Lösungsmittel abgeschieden wurden, zeigen heterogene Strukturen, Inselbildung und hohe Oberflächenrauheiten

(vergleiche Daten aus Tabelle 4.1). Im Mischungsverhältnis 7:3 von GBL zu DMSO zeigt sich eine Verbesserung, jedoch bleibt die Schicht sehr heterogen. Durch Einsatz von Toluol als Anti-Lösungsmittel während der Rotationsbeschichtung wird die Oberfläche homogener und es sind deutlich weniger Löcher in der Schicht auszumachen. Die aus den Daten berechnete Oberflächenrauheit ist mit ca. 60 nm aber immer noch sehr groß und ungeeignet um damit Bauelemente herzustellen. Um geschlossene Schichten herzustellen wird zusätzlich zum Anti-Lösungsmittel-Prozess während der Rotationsbeschichtung und während der Perowskitkristallisation auf der Heizplatte ein Stickstofffluss auf das Substrat gelenkt. Dadurch entsteht ein übersättigter Film, sodass die Kristallisationskeime über dem gesamten Substrat verteilt werden und daher eine homogene Schichtbildung einleiten. In der Literatur wurden extensive Untersuchungen für verschiedene Gase, Lösungsmittel und Schichtdicken vorgenommen, um das Ausgasen des Lösungsmittels, als auch den Transport des Lösungsmittel aus der Schicht zu beschreiben [128, 196–201]. Hier beschränken wir uns auf den Einsatz von N_2 während der Rotationsbeschichtung und der Trocknung. Abbildung 4.3(I) zeigt die Weißlichtinterferometeraufnahmen zu den verschiedenen Trocknungsszenarien und nach der Perowskitkristallisation bei 100 °C. Wird das Substrat während der Beschichtung mit N_2 , geflutet ist weiterhin eine heterogene Schicht zu erkennen (I). Die Oberflächenrauheit beträgt ca. 50 nm. Durch das Fluten des Substrates mit N_2 nach der Beschichtung mit Perowskit auf der Heizplatte ist eine deutliche Reduktion der Oberflächenrauheit und eine homogenere Schicht zu erkennen (Abb 4.3(II)). In Kombination, also N_2 während der Beschichtung und des Ausheizens, kann die Oberflächenrauheit auf unter 10 nm reduziert werden (Abbildung 4.3(III)). Die gebildeten Perowskitschichten sind dann tiefbraun und zeigen eine hohe optische Reflexion, wie in Abb. 4.3(IV) zu erkennen ist. Die Ursache für die erfolgte homogenere Kristallisation lässt sich durch das Säure-Base-Konzept von Lewis erklären. Das Verständnis dieses Wirkungsmechanismus ist essentiell für die Herstellung von Perowskitschichten im Allgemeinen und vor allem von den später gezeigten gedruckten Schichten und wurde in Abschnitt 2.2.3 im Detail erläutert.

4.2.3. Charakterisierung der Referenzsolarzellen

Die Solarzellen wurde in der in Abschnitt 4.2.1 beschriebene Architektur hergestellt. Es wurden sowohl die Elektronentransportschicht TiO_2 , das Perowskitabsorbermaterial,

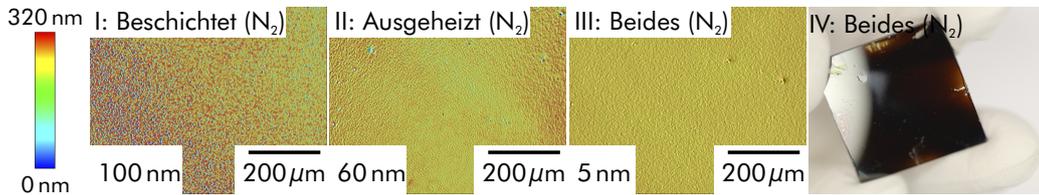


Abbildung 4.3: Einfluss der Stickstoffatmosphäre auf die Perowskitschichten. I: Unter N_2 beschichtet; II: Ausgeheizt bei 100°C unter N_2 ; III: Sowohl unter N_2 beschichtet, als auch ausgeheizt; IV: Foto der Schicht aus III.

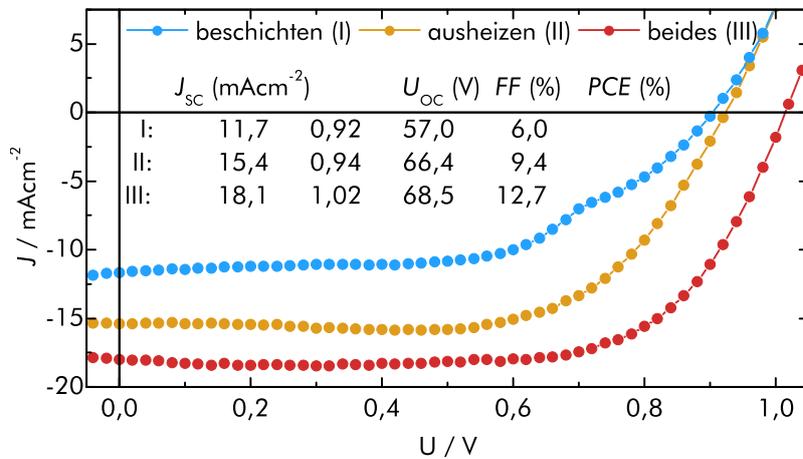


Abbildung 4.4: Strom-Spannungs-Kennlinie hergestellter Perowskit-Solarzellen unter Einfluss von N_2 .

als auch der Lochleiter Spiro-MeOTAD mittels Rotationsbeschichtung aus der flüssigen Phase abgeschieden. Die Wirkungsgrade von Solarzellen (engl. *power conversion efficiency, PCE*) steigen von knapp 6 % auf 12,7 %, für komplett unter N₂ hergestellte Solarzellen. Dabei steigen alle Parameter vom Kurzschlussstromes J_{SC} , der offenen Klemmspannung U_{OC} bis zum Füllfaktors FF . Diese Steigerungen des Stromes deutet auf eine erhöhte Lichtabsorption durch die dichtere Perowskitschicht und bessere Kristallisation hin. Der Anstieg in U_{OC} und des FF deutet auf reduzierte Kurzschlüsse hin und einen guten Kontakt der Perowskitschicht zu den Transportschichten und damit einen effizienteren Ladungsträgertransport. Im Vergleich zu der Rekordzelle in der planaren TiO₂ Architektur von Jeon *et al.* zeigt sich, dass die hier hergestellten Solarzellen einen um 2 mAcm⁻² kleineren Strom und ca. 100 mV weniger U_{OC} zeigen und damit auch einen Unterschied des Wirkungsgrades von 12,7 % zu 14,0 %. Anzumerken ist, dass Jeon *et al.* komplett unter N₂ Schutzatmosphäre arbeiten, während die hier gezeigten Daten auf Solarzellen zurückgreifen, die unter kontrollierten Luftbedingungen im Reinraum (23 °C/45 % RH) hergestellt wurden und nur während der Perowskitbeschichtung einer angereicherten N₂ Atmosphäre ausgesetzt werden.

4.3. Benetzungseigenschaften der Perowskittinte

Die Tinte besteht, wie im Referenzprozess aus einer Mischung aus γ -Butyrolacton (GBL) und Dimethylsulfoxid (DMSO) im Volumenverhältnis 7:3. Die verwendeten Lösungsmittel eignen sich aufgrund der hervorragenden Löslichkeit, ihrer viskoelastischen Eigenschaften und vor allem der hohen Siedetemperatur von 190 °C (DMSO) und 204 °C (GBL) sehr gut zum Drucken. Die Oberflächenspannung der Tinte mit unterschiedlichen Zusammensetzungen von GBL und DMSO wurden untersucht. Bei einer Konzentration von 0,7 M variierte die Oberflächenspannung zwischen 43 mNm⁻¹ bei reinem DMSO und 45 mNm⁻¹ bei reinem GBL (Abb. A.1). Die gemessene Viskosität lag im Bereich von 3-4 mPas⁻¹. Um ein ordentliches Druckbild zu erhalten ist die Kombination aus Tinte und Substrat, wie in Abschnitt 2.1.3 beschrieben, wichtig. Abbildung 4.5 beschreibt das Benetzungsverhalten der Perowskittinte auf dem verwendeten TiO₂ Substrat, welches als Elektronentransportschicht in den Solarzellen verwendet wurde. Wichtig ist das Absetzen definierter Tropfen und das Bedrucken einer homogenen und lochfreien Schicht. Dazu muss die Oberflächenenergie der TiO₂ Schicht mit der Ober-

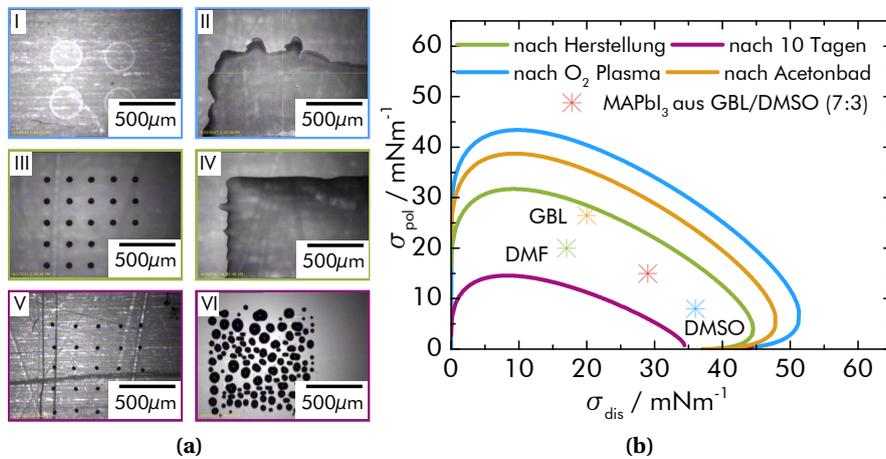


Abbildung 4.5: (a) Benetzungsverhalten der Perowskittinte auf der TiO₂ Oberfläche nach der Herstellung (grün), nach 1 min O₂ Plasmabehandlung (blau) nach der 10-tägigen Lagerung (lila) und nach Aceton spülen (gelb). (b) Oberflächenspannungen der Lösungsmittel, der Perowskittinte und die Benetzungskurven der behandelten Substrate wie in (a).

flächenspannung der Tinten übereinstimmen. Die Mikroskopiebilder in Abb. 4.5(a) sind exemplarische Beispiele für Überbenetzung (I,II), richtig eingestellte Benetzung (III,IV), sowie Entnetzung (V,VI). Passend dazu sind die Benetzungskurven (engl. *wetting envelope*) in Abb. 4.5(b) dargestellt. Wird das TiO₂ direkt nach der Herstellung mit Perowskit bedruckt zeigt sich eine gute Benetzung. Bleibt das TiO₂ länger an Umgebungsluft liegen sinkt durch einlagerndes Wasser die Oberflächenspannung (violette Kurve und Mikropopufnahmen V, IV) und es kommt zu Entnetzungserscheinungen. Dem kann durch Plasmabehandlung der Oberfläche entgegengewirkt werden. Dadurch bildet sich aber zuerst eine Überbenetzung der Oberfläche aus (blau, I,II) Durch Spülen der Probe mit Aceton wird die Oberfläche leicht hydrophober und die Perowskittinte benetzt das Substrat wie in Abb. 4.5(a)III,IV gezeigt. Durch diesen Reinigungsprozess, also Plasmabehandlung und Acetonspülung wird die Oberflächenenergie kontrolliert und ein reproduzierbarer Prozess zur Herstellung von gedruckten Perowskitschichten erreicht.

4.4. Einfluss der Trocknungsbedingungen gedruckter Perowskitschichten

Das verwendete Inkjet-Druckverfahren verfügt nur über den einfarbigen Druck. Der zuvor beschriebene Anti-Lösungsmittelprozess kann daher nicht unmittelbar auf den Druckprozess umgewandelt werden. Die Entwicklung eines vergleichbaren Druckprozesses, um kontrolliert Perowskitschichten herzustellen, wird im folgenden im Detail beschrieben. Die Parameter, die das Druckbild und die Perowskitkristallisation beeinflussen, werden aufgezeigt und die entstandenen Schichten optisch, und morphologisch untersucht.

4.4.1. Trocknung an Umgebungsluft

In diesem Abschnitt wird der Einfluss der Trocknungsumgebung für gedruckte Perowskitschichten auf die Filmbildung genauer untersucht. Die Tinte besteht, wie im Referenzprozess aus einer Mischung aus γ -Butyrolacton (GBL) und Dimethylsulfoxid (DMSO) im Volumenverhältnis 7:3. Die in Abb.4.6 dargestellten Mikroskopaufnahmen zeigen den zeitlichen Verlauf der Trocknung von gedruckter Perowskitschichten an Umgebungsluft. Dazu wurde eine Schicht bei Raumtemperatur abgesetzt und an Umgebungsluft bei 23 °C und 45 % Luftfeuchte getrocknet. In den ersten knapp 120 s verdunstet das Lösungsmittel und einzelne Perowskitkristalle bilden sich aus. Diese Keimzellen bilden in der Folge einzelne Perowskitkristalle aus. Nach ca. 170 s ist auf den Mikroskopaufnahmen kein weiteres Wachstum zu erkennen und die Perowskitschicht ist komplett ausgebildet. Zu erkennen sind einzelne Kristalle, die nicht miteinander verbunden sind. Die durch Umgebungsluft getrockneten Schichten sind nicht für Solarzellen geeignet, da sie keine geschlossene Perowskitschicht ergeben. Jedoch ermöglicht der Einsatz der hoch siedenden Lösungsmittel GBL und DMSO gute Druckeigenschaften und eine nachträgliche Trocknung des Films. Die von Jeon *et al.* beschriebene Perowskitzwischenphase (MAI-PbI₂-DMSO Komplex) zur Herstellung glatter Schichten ist Ziel des folgenden Abschnittes.

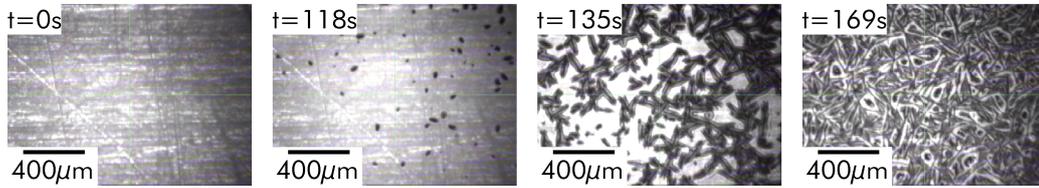


Abbildung 4.6: Kristallisation der gedruckte Perowskitschichten an Umgebungsluft. In den ersten beiden Minuten trocknet der Film durch Verdampfen des Lösemittels. Dann entstehen über das Substrat verteilt einzelne Kristallisationskeime, die innerhalb der nächsten 50 s auf dem Substrat auskristallisieren und einen inhomogenen polykristallinen Film bilden.

4.4.2. Trocknung unter Vakuumbedingung

Der Einsatz eines zusätzlichen Trocknungsschrittes unter Vakuumbedingungen, wird im Folgenden genauer untersucht, um ein kontrolliertes Kristallwachstum zu ermöglichen. Ein solcher Trocknungsschritt wurde vielfach in der Literatur im Zuge von Inkjet-gedruckten Schichten genutzt [14, 202]. Abbildung 4.7 zeigt die Weißlichtaufnahmen gedruckter Schichten in Abhängigkeit von drei untersuchten Tinten mit unterschiedlicher Konzentration (0,7 M und 1,4 M) und Lösungsmittelzusammensetzung (0,7 M 7:3 und 17:3 GBL:DMSO) nach verschiedenen Zeiten im Vakuum bei ~10mbar. In Abb. 4.7 sind die aus diesen Bildern gewonnenen Oberflächenrauheiten über der Trocknungszeit im Vakuum dargestellt. Es wurde jeweils eine Lage mit einem Tropfenabstand von 45 µm auf einem FTO/TiO₂ Substrat gedruckt. Die wie im Abschnitt zuvor an Luft getrockneten Proben (I, V, IX) zeigen einzelne nicht zusammengewachsene Kristalle mit einer Höhe von bis zu 2 µm. Es entstehen heterogene und nicht geschlossene Schichten, die sich nicht für den Einsatz in Solarzellen nutzen lassen, da es zu elektronischen Kurzschlüssen im Betrieb kommen würde. Der in Abschnitt 4.2 erläuterte Anti-Lösungsmittel Prozess beschreibt den Effekt der Perowskitkristallisation durch schnelle Trocknung der Schicht auf der Zeitskala von wenigen Sekunden, im Vergleich zu der knapp drei-minütigen Trocknung an Umgebungsluft. Um die Trocknungszeit deutlich zu verringern und eine vergleichbare Wirkung, wie durch den Anti-Lösungsmittel Prozess zu erreichen, wird im folgenden im Detail auf den Einsatz von Vakuumtrocknung der gedruckten Schichten eingegangen. Durch Anlegen eines Vakuums verdampft das Lösungsmittel aus der gedruckten Schicht schneller und kontrollierter als unter sich veränderten Umgebungsbedingungen (Temperatur & Luftfeuchte). In Abb 4.7 ist deutlich eine abnehmende Oberflächenrauheit mit zunehmender Vakuumtrocknungszeit für die drei untersuchten

Tinten zu erkennen. Das Minima hängt dabei entscheidend von der Konzentration der Perowskittinte ab. Eine niedrigere Tintenkonzentration führt dabei zu einer niedrigeren Oberflächenrauheit (20 nm für 1,4 M und unter 10 nm für 0,7 M) und einem schnelleren Erreichen dieses Wertes (240 s für 1,4 M und 60 s für 0,7 M). Um ein Anstieg der Oberflächenrauheit bei langen Trocknungszeiten zu verhindern kann der GBL Anteil in der Tinte erhöht werden. Die homogeneren Schichten durch das Trocknen unter Vakuumbedingungen im Vergleich zu langsam an Umgebungsluft getrockneten Schichten lässt sich durch die verwendeten Eigenschaften der Lösungsmittel erklären. Wie von Jeon *et al.* beschrieben, bildet sich ein MAI-DMSO-PbI₂-Komplex aus. GBL wird durch das Trocknen unter Vakuumbedingungen zuerst aus der Schicht extrahiert und es bleibt die Perowskitzwischenphase zurück, welche zur Bildung von glatten Perowskitschichten führt. Damit übernimmt der Trocknungsschritt unter Vakuumbedingungen die gleiche Funktion, wie der Anti-Lösungsmittelprozess bei der Rotationsbeschichtung von Perowskit. Durch Wahl der Vakuumtrocknungszeit und der verwendeten Tintenzusammensetzung ist damit eine direkte Kontrolle der Oberflächenrauheit der gedruckten Perowskitschichten möglich.

4.4.3. Einfluss der Trocknungszeit auf den Wirkungsgrad

In Tabelle 4.2 sind die Wirkungsgrade und Parameter der ersten hergestellten Perowskit-Solarzellen dargestellt. Für die Solarzellen wurde die Perowskittinte (0,7 M-7:3 GBL:DMSO) bei einem Tropfenabstand von 45 µm in einer Lage auf FTO/TiO₂ Substraten gedruckt. Anschließend wurde der Lochleiter Spiro-MeOTAD rotationsbeschichtet und Gold als Elektrode aufgedampft. Details des Herstellungsprozesses sind in Abschnitt 4.2.1 beschrieben. Die heterogene luftgetrocknete Schicht führt zu Solarzellen mit einem sehr geringen Wirkungsgrad von knapp 1,9 %. Die glatten Schichten, die zwei und fünf Minuten im Vakuum getrocknet wurden, zeigen einen Wirkungsgrad von 4,3 % und 4,5 %. Schichten, die für 10 min im Vakuum getrocknet wurden und damit eine höhere Oberflächenrauheit aufweisen, zeigen erneut einen kleineren Wirkungsgrad von 2,4 %. Generell ist der Wirkungsgrad vor allem durch die geringe Stromdichte von 10 mAcm⁻² beschränkt. Dies lässt sich auf die geringe Lichtabsorption bei einer Schichtdicke von 180 nm zurückführen. Die durch im Vakuum getrocknete Perowskit-Solarzellen zeichnen sich durch einen erhöhten Füllfaktor FF und eine höhere offenen Klemmspannung U_{OC} aus. Dies lässt darauf schließen, dass eine geschlossene Schicht ohne Kurzschlü-

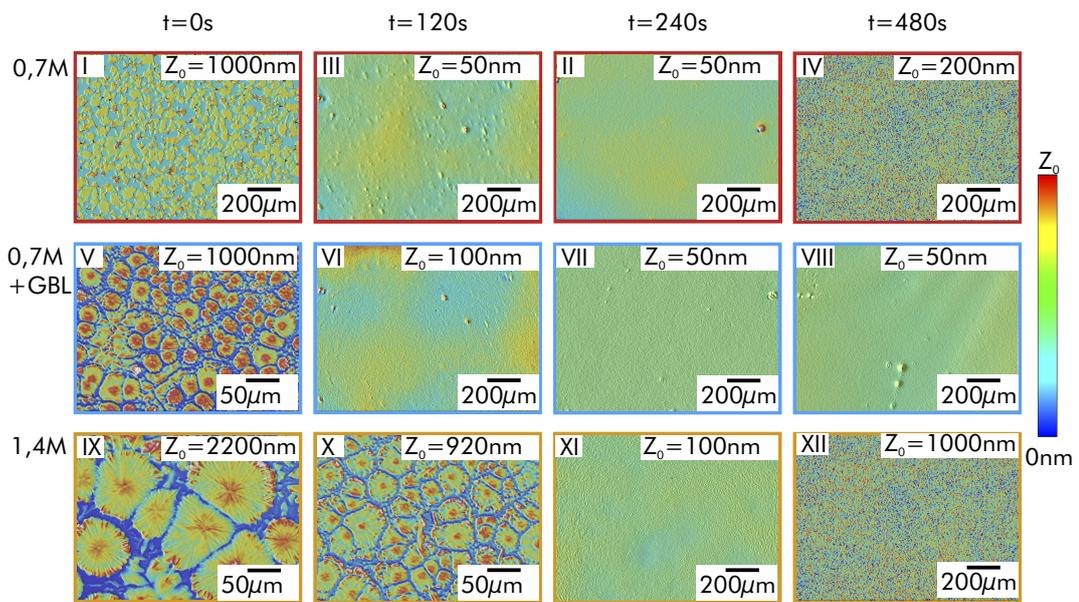


Abbildung 4.7: Konzentrationsabhängige Weißlichtinterferometer Aufnahmen nach verschiedenen Trocknungszeiten (0 s, 120 s, 240 s und 480 s) im Vakuum und Ausheizens bei 100 °C. In Rot 0,7 M GBL:DMSO (7:3); in Blau 0,7 M GBL:DMSO (17:3) und in Gelb bei 1,4 M GBL:DMSO (7:3).

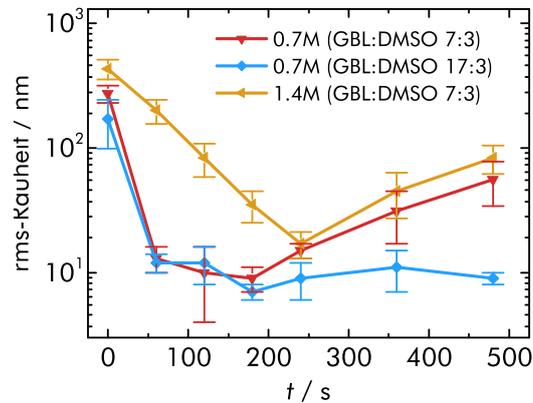


Abbildung 4.8: Mittlere Oberflächenrauheit der in Abb. 4.7 gezeigten Druckbilder in Abhängigkeit der Lösungsmittelzusammensetzung, Konzentration und Trocknungszeit im Vakuum.

t / s	$J_{SC} / \text{mAcm}^{-2}$	U_{OC} / V	$FF / \%$	$PCE / \%$
0	8,7	0,65	34	1,9
120	10,6	0,96	43	4,5
300	10,5	0,94	44	4,3
600	9,1	0,72	37	2,4

Tabelle 4.2: Solarzellencharakteristik der hergestellten Perowskit-Solarzellen nach unterschiedlichen Trocknungszeiten unter Vakuumbedingungen. Für die Perowskitschicht wurde ein Tropfenabstand von $45 \mu\text{m}$ gewählt, was zu einer Schichtdicke von 180 nm führt.

se vorliegt und damit der Ladungstransport effizienter ist. Diese ersten Ergebnisse zeigen damit deutlich, dass die Trocknung unter Vakuumbedingungen essentiell für die Prozessierung von gedruckten Perowskitschichten ist und sich damit deutliche Effizienzsteigerung im Vergleich zu an Luft getrockneten Solarzellen erwarten lassen.

4.5. Drucken des Absorbermaterials in mehreren Lagen

Ein Vorteil des digitalen Drucks ist, dass sich die Schichtdicke durch zwei Parameter kontrollieren lässt. Zum einen durch die Anzahl der gedruckten Schichten und zum anderen über den Abstand zweier benachbarter Tropfen. Dadurch lässt sich die Anzahl der Tropfen pro Fläche variieren, was zu einer veränderten Nassfilmschichtdicke führt. Im folgenden Abschnitt werden diese beiden Routen zur Kontrolle der Schichtdicke genauer untersucht. Dazu wird der zuvor beschriebene Trocknungsschritt unter Vaku-

Bezeichnung	Anzahl Lagen	Tropfenabstand / μm	Schichtdicke / nm
1 @ 45	1	45	180
2 @ 45	2	45	320
3 @ 45	3	45	520
1 @ 30	1	30	310
3 @ 60	3	60	310
Referenz	-	-	480

Tabelle 4.3: Schichtdickenabhängigkeit durch Variation des Tropfenabstandes und der Anzahl der gedruckten Lagen.

umbedingungen genutzt, um glatte und homogene Perowskitschichten zu untersuchen. Alle im folgenden beschriebenen Perowskitschichten wurden auf FTO/TiO₂- Substraten gedruckt und morphologisch und optisch charakterisiert. Ziel war es die Schichtdicke zu variieren, um eine optimierte Perowskitschichtdicke zu erhalten, die zu einem maximalen Wirkungsgrad führt. Die Schichtdicke wurde dabei durch mehrlagiges Drucken bei gleichbleibendem Tropfenabstand variiert. Zudem wurde der Einfluss des Tropfenabstandes untersucht, wobei hier die Schichtdicke konstant gehalten wurde indem bei größerem Tropfenabstand mehrlagig gedruckt wurde.

Durch Variation der Druckparameter kann die Perowskitschichtdicken variiert werden. Tabelle 4.3 zeigt für die verwendeten Parametereinstellungen mit Schichtdicken von 180 bis 520 nm. Die Schichtdicke kann dabei kontrolliert werden indem Tropfenabstand (30 μm , 45 μm und 60 μm) und Anzahl der Druckvorgänge variiert werden (1-3 Durchläufe). Somit kann bei gleichbleibender Schichtdicke der Einfluss der Druckparameter auf die Perowskitkristallisation und die Solarzellenparameter untersucht werden. Abbildung 4.9 zeigt Weißlichtinterferometeraufnahmen der gedruckten Schichten und Linienprofile parallel (x) und senkrecht (y) zur Druckrichtung. Der maximale Tropfenabstand wurde so gewählt, dass er kleiner ist als der Tropfendurchmesser (80 μm) der Perowskittinte auf dem FTO/TiO₂ Substrat. Gut zu erkennen ist, dass weder einzelne Tropfen, noch die Druckrichtung aus den Aufnahmen erkennbar sind. Daraus lässt sich schließen, dass sich die gedruckten Tropfen auf dem Substrat verbinden und einen homogenen Nassfilm bilden bevor, durch die Trocknung im Vakuum und dem Ausheizen auf der Heizplatte, der Perowskit auskristallisiert. Für die untersuchten Schichten wurden Oberflächenrauheiten von < 8 nm gemessen, was auf sehr glatte und homogene Schichten schließen lässt.

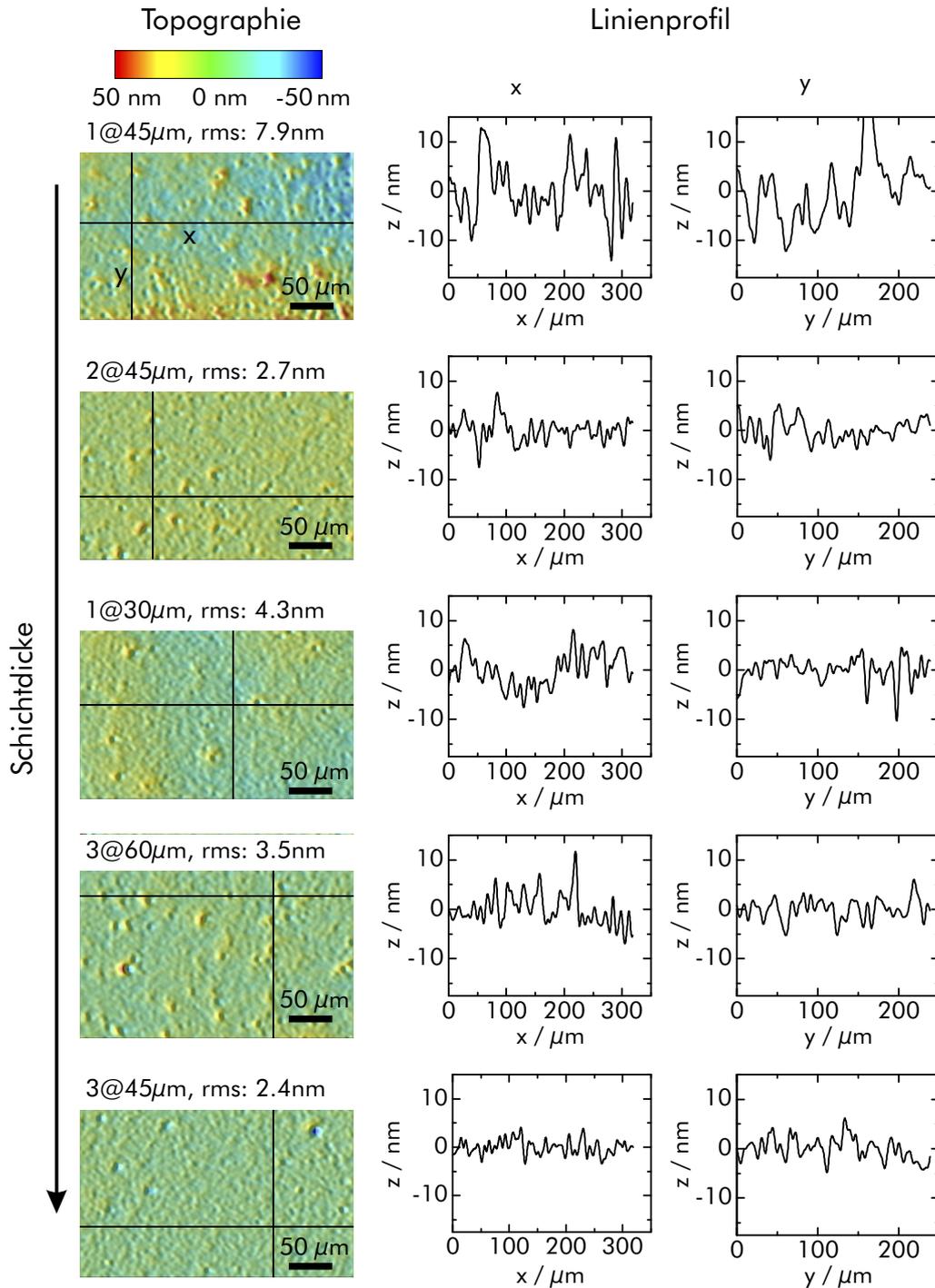


Abbildung 4.9: Topographie und Höhenprofile der gedruckten Schichten in Abhängigkeit von Tropfenabstand und Anzahl der gedruckten Lagen. Die Druckrichtung parallel zum Druckkopf ist mit x und senkrecht zum Druckkopf mit y indiziert. Adaptiert aus Quelle [119] mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry.

4.5.1. Bestimmung der Korngrößen

Die gedruckten Schichten wurden weiter im Detail durch Rasterkraftmikroskopie (AFM) untersucht. Dabei werden die Aufnahmen mit Hilfe der Software *gwyddion* auf Korngröße und Anzahl ausgewertet. Abbildung 4.10 zeigt die gedruckten Perowskitschichten mit den in Tabelle 4.4 gezeigten Parametern. Abbildung 4.10(I)-(III) zeigt die Oberfläche mit steigender Anzahl von Druckdurchläufen bei konstantem Tropfenabstand von 45 μm . Abbildung 4.10(b) zeigt die jeweiligen Histogramme der Kristallgrößen. Mit steigender Schichtdicke ändert sich die Verteilung zu größeren Kristallen und die Zahl der kleinsten Kristalle verringert sich deutlich. Dieser Anstieg kann durch den Perowskitkristallisationsprozess erklärt werden. Nach Absetzen der ersten Schicht beginnt diese teilweise zu trocknen, bevor der Druckprozess den zweiten Durchlauf ausführt. Dadurch können Kristallkeime ausgebildet werden, an denen die zweite und dritte Schicht weiterwächst und somit etwas größer wird, als zuvor. Die in Abb. 4.10(II), (IV) und (V) gezeigten AFM Aufnahmen zeigen die gedruckten Schichten bei gleichbleibender Schichtdicke von 310-320 nm. Die mittlere Kristallgröße bleibt mit steigender Anzahl der Druckdurchläufe nahezu unverändert, und steigt von 80 nm auf 90 nm, wenn ein anstelle von drei Druckdurchläufen durchgeführt wird. Abbildung 4.10(VI) zeigt die rotationsbeschichteten Referenzschicht mit dem Anti-Lösungsmittel Zwischenschritt. Die Schichtdicke und Kristallgröße ist dabei vergleichbar zur gedruckten Schicht mit drei Durchläufen bei einem Tropfenabstand von 45 μm .

4.5.2. Zusammensetzung des Perowskitkristallgitters

Mittels Röntgendiffraktionsmessung (XRD) wurden die gedruckten Schichten auf ihre Kristallinität und Zusammensetzung hin untersucht. Die XRD-Beugungsmuster lassen dabei den Schluss zu, welche Orientierung und welche Kristallformen auftreten. Abbildung 4.11 zeigt die Beugungsmuster der gedruckten und aufgeschleuderten Referenzschicht auf FTO/TiO₂-Substraten. Alle Schichten zeigen die typischen Beugungsmaxima der tetragonalen Methylammoniumbleitriiodid-Perowskitstruktur. Im Detail sind das die Beugungsmaxima bei 14,1°, 20,0°, 28,4°, 32,0° und 40,5° die sich den Reflexen der Netzebenen (110), (112), (220), (310) und (330) zuordnen lassen. Daraus lässt sich schließen, dass die hergestellten Perowskitschichten polykristallin sind und keine einheitliche Kristallorientierung besitzen. Darüber hinaus sind weitere Beugungs-

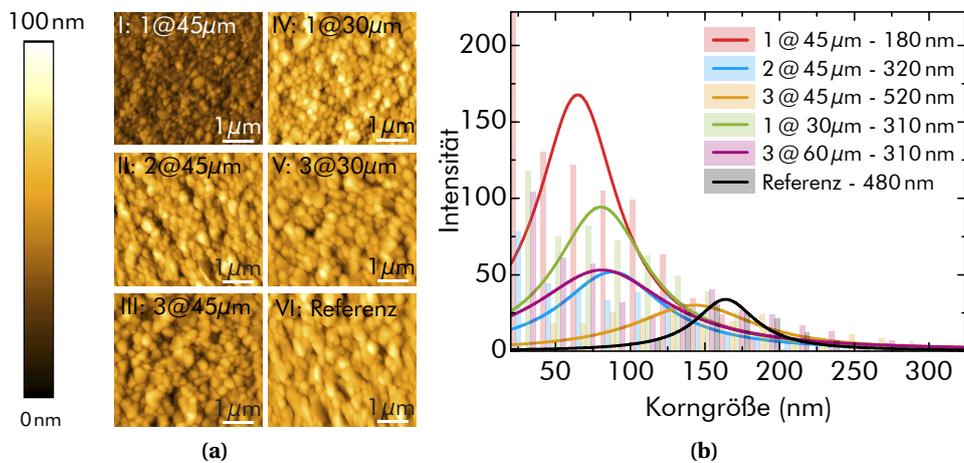


Abbildung 4.10: (a) Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen (AFM) ($5 \times 4,5 \mu\text{m}^2$) der gedruckten Methyammoniumbleitriiodid-Schichten auf FTO/TiO₂ Substraten. I: 1 @ 45 µm, II: 2 @ 45 µm; III: 3 @ 45 µm; IV: 1 @ 30 µm; V: 3 @ 60 µm; VI: Referenz mittels Rotationsbeschichtung. (b) Histogramm der Korngrößenverteilung der gedruckten Perowskitschichten. Adaptiert aus Quelle [119] mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry.

maxima bei 26,5° und 37,8° zu erkennen, die dem FTO Substrat zugeordnet werden können. Für die gedruckten Schichten tauchen des weiteren Maxima bei 12,7° und 38,7° auf, die sich nicht umgewandelten PbI₂ zuordnen lassen. Das lässt darauf schließen, dass die Umwandlung des Perowskiten nicht vollständig ist. Auch lässt sich erkennen, dass die PbI₂-Beugungsmaxima für dünnere Schichten ausgeprägter sind, da das Verhältnis von PbI₂ (001) zu Perowskit (110) größer wird. Für die dickste (3 @ 45 µm; 480 nm) gedruckte Schicht verschwindet das PbI₂ Beugungsmaxima nahezu komplett und ist damit vergleichbar zu der Rotationsbeschichteten Referenzprobe, die keinerlei Reflexe von nicht umgewandelten PbI₂ zeigt.

4.5.3. Absorptionsmessung an gedruckten Schichten

Absorptionsmessungen der hergestellten Schichten auf FTO/TiO₂-Substrate wurden untersucht, um die optischen Unterschiede der Schichten zu bestimmen. Abbildung 4.11(b) zeigt die Absorptionsmessungen von den gedruckten Schichten, sowie der Referenzprobe. Wie zu erwarten, steigt die Absorption mit steigender Schichtdicke an. Die höchste Absorption zeigt die rotationsbeschichtete Probe. Alle hergestellten Proben zeigen eine

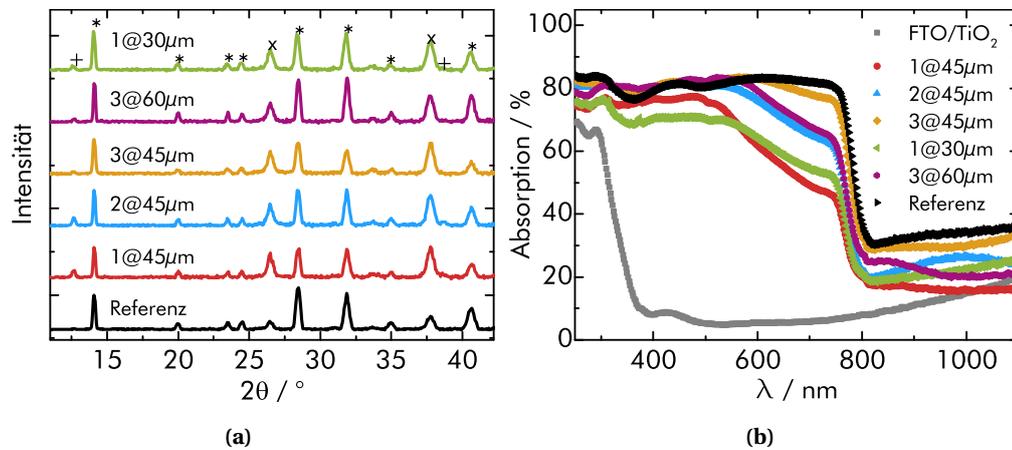


Abbildung 4.11: (a) Röntgendiffraktionsmessung (XRD) der gedruckten Schichten. + markiert PbI_2 Reflexe: $12,7^\circ$ - (001), $25,2^\circ$ - (002), $38,6^\circ$ - (003). x markiert FTO Reflexe: $26,5^\circ$, $37,8^\circ$. * markiert die Methylammoniumbleitriiodid-Reflexe: $14,1^\circ$ - (110), $20,0^\circ$ - (112), $23,5^\circ$ - (121), $24,4^\circ$ - (022), $28,4^\circ$ - (220), $32,0^\circ$ - (310), $35,0^\circ$ - (132), $40,5^\circ$ - (330). (b) Absorptionsspektren der gedruckten Perowskitschichten auf FTO/TiO₂. Adaptiert aus Quelle [119] mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry.

Absorptionskante von ca. 780 nm. Die hohen Absorptionswerte jenseits von 800 nm sind auf Dünnschichtinterferenzen zurückzuführen. Für die gedruckten Schichten ist ein Abflachen der Absorptionskante von 780 bis ca. 500 nm zu erkennen, welches bei dünnen Schichten stärker ausgeprägt ist und bei der dicksten Schicht (3 @ 45 μm -520 nm) fast komplett verschwunden ist. Das Abflachen der Absorptionskante ist durch überschüssiges PbI_2 mit einer Bandlücke von 2,3 eV (~ 539 nm) zu erklären. In Kombination mit den zuvor bestimmten Röntgenbeugungsdaten lässt sich das verstärkt auftretende Abflachen der Absorptionskante bei dünneren Schichtdicken mit einem verhältnismäßig größeren Anteil von nicht-reagiertem PbI_2 in den gedruckten Schichten erklären. Für die dickste gedruckte Schicht ist daher der Einfluss von PbI_2 am geringsten, da auch in den XRD Daten die kleinsten PbI_2 -Reflexe erkennbar waren.

4.5.4. Einfluss der Druckparameter auf den Wirkungsgrad

Perowskitschichten mit den zuvor charakterisierten Parametern wurden anschließend in Solarzellen verwendet und elektrisch charakterisiert. Tabelle 4.4 zeigt die aus den Strom-Spannungs-Kennlinien gewonnenen Parameter für mehrere hergestellte Bau-

Parameter	Schichtdicke / nm	J_{SC} / mAcm^{-2}	U_{OC} / V	FF / %	PCE / %	Devices / #
1 @ 45 μm	180	$9,8 \pm 1,1$	$0,86 \pm 0,03$	45 ± 5	$3,8 \pm 0,7$	7
2 @ 45 μm	320	$12,8 \pm 1,3$	$0,89 \pm 0,03$	47 ± 4	$5,3 \pm 0,5$	8
3 @ 45 μm	520	$17,5 \pm 0,9$	$0,99 \pm 0,02$	62 ± 4	$10,7 \pm 0,7$	13
1 @ 30 μm	310	$11,9 \pm 1,3$	$0,89 \pm 0,03$	46 ± 4	$4,8 \pm 0,4$	6
3 @ 60 μm	310	$12,1 \pm 0,8$	$0,86 \pm 0,04$	47 ± 4	$4,9 \pm 0,4$	5
Referenz	480	$19,1 \pm 0,8$	$1,00 \pm 0,03$	63 ± 2	$12,2 \pm 0,5$	8

Tabelle 4.4: Einfluss der Druckparameter auf den Wirkungsgrad gedruckter Methylammoniumbleitriiodsolarzellen.

elemente. Mit steigender Schichtdicke steigt die Kurzschlussstromdichte J_{SC} , die offene Klemmspannung U_{OC} , der Füllfaktor FF und damit auch der Wirkungsgrad PCE . J_{SC} durch die größer werdende Absorption steigt von $9,8 \text{ mAcm}^{-2}$ auf $17,5 \text{ mAcm}^{-2}$ (vgl. Abb. 4.11). U_{OC} erhöht sich von $0,86 \text{ V}$ auf $0,99 \text{ V}$, was auf eine bessere Filmbildung und eine Verringerung des unreaktierten PbI_2 hindeutet (vgl. Abb. 4.11). Studien zeigen, dass sich eine Isolatorschicht PbI_2 an der Grenzfläche zu TiO_2 ansammelt und so eine Verringerung der U_{OC} führt. Der Anstieg des FF , kann durch die steigende Korngrößen und damit einem verbesserten Ladungstransport erklärt werden (vgl. Abb. 4.10). Diese Effekte lassen den Wirkungsgrad bei einer Schichtdickenerhöhung von 180 nm auf 480 nm von $3,8 \%$ auf $10,7 \%$ steigen. Solarzellen, die mit verschiedenen Parametern (1 @ $30 \mu\text{m}$, 2 @ $45 \mu\text{m}$ und 3 @ $60 \mu\text{m}$) eine Schichtdicke von $310\text{-}320 \text{ nm}$ aufweisen, zeigen Wirkungsgrade von ca. 5% mit ähnlichen Werten für J_{SC} , U_{OC} und FF . Bemerkenswert ist der hohe Wirkungsgrad der gedruckten Perowskit-Solarzelle im Vergleich zur Referenzzelle. Mit $10,7 \%$ zeigt die dickste gedruckte Zelle nur eine Abweichung von ca. 12% zu der mittels Rotationsbeschichtung hergestellten Referenzzelle und zeigt nahezu keine Unterschiede für U_{OC} und FF . Die Inkjet-gedruckte Perowskitschichten zeigen damit ihr Potential als gedruckten und skalierbare Herstellungsmethode für Solarzellen.

4.5.5. Ortsaufgelöster Photostrom der gedruckten Solarzellen

Um einen detaillierteren Blick auf die Stromdichte der hergestellten Perowskit-Solarzellen zu bekommen, wurden diese ortsaufgelöst bestrahlt und der generierte Strom gemes-

sen. Dazu wurde der von Adam Hochstuhl und Dr. Konstantin Glaser LBIC-Aufbau (engl. *Laser beam induced current*) am Lichttechnischen Institut (LTI am KIT) genutzt. Die Probe wird dabei durch einen fokussierten Laserstrahl mit einem Durchmesser von ca. 40 μm bestrahlt und der dabei erzeugte Stromfluss gemessen. Das Substrat bewegt sich lateral, um die komplette aktive Schicht zu vermessen. Abbildung 4.12(a) zeigt die aufgenommenen Bilder gedruckter Perowskitschichten mit und ohne der Trocknung unter Vakuumbedingungen (rot, blau), sowie der rotationsbeschichteten Referenzsolarzelle (schwarz). Die drei gezeigten Solarzellen zeigen eine klare Kante an den Rändern, welche den Überlapp von FTO-Anode und Gold Kathode und damit die Solarzellenfläche darstellen. Deutlich zu erkennen ist das niedrigere Signal der Solarzelle, deren Perowskitschicht an Umgebungsluft getrocknet ist. Zudem tragen einige Bereiche auch gar nicht zur Stromdichte bei. Die unter Vakuumbedingungen getrocknete Perowskitschicht zeigt eine höhere Stromdichte mit zahlreichen Hotspots. Die Referenzsolarzelle zeigt eine sehr homogene Verteilung der Stromdichte. Die zu den untersuchten Solarzellen gehörenden Weißlichtaufnahmen zeigen keine direkte Korrelation von Stromdichte und Schichtdicke, bzw. Oberflächenrauheit [vgl. Abb 4.12(b)]. Die Ursache für die Hotspots muss also in der Zusammensetzung des polykristallinen Films, bzw. an den Grenzflächen zum TiO_2 und Spiro-MeOTAD liegen. Die Strom-Spannungs-Kennlinien zu den untersuchten Solarzellen sind in Abb. 4.12(c) dargestellt. Deutlich zu erkennen ist der niedrige Wirkungsgrad luftgetrockneter Perowskitfilme unter Beleuchtung, mit niedrigem J_{SC} , U_{OC} . Der Kurvenverlauf deutet auf einen niedrigen Parallelwiderstand hin, welcher durch Kurschlüsse in den Schichten hervorgerufen wird. Dies lässt sich auch durch den hohen Dunkelstrom erklären und stimmt mit den Mikroskopieaufnahmen in Abschnitt 4.4.1 überein. Die unter Vakuumbedingungen getrocknete Perowskitschicht dagegen zeigt höhere Werte für J_{SC} , U_{OC} und deutlich niedrigere Dunkelströme. Diese Solarzelle zeigt damit vergleichbare Werte, wie die rotationsbeschichteten Referenzsolarzelle. Ein in der Literatur häufig beobachteter Effekt ist die Abhängigkeit der Kennlinie von der Messrichtung, wie in Abb. 4.12(d) gezeigt. Damit wird die Solarzelle in Messrichtung U_{OC} nach J_{SC} überschätzt und in J_{SC} nach U_{OC} tendenziell unterschätzt. Die Ursache dieser Hysterese wurde häufig mit Ionendrift von I^- erklärt. In Kapitel 6 wird eine Messroutine eingeführt, um die Solarzelleneffizienz am Arbeitspunkt zu vermessen, ohne den Wirkungsgrad zu überschätzen.

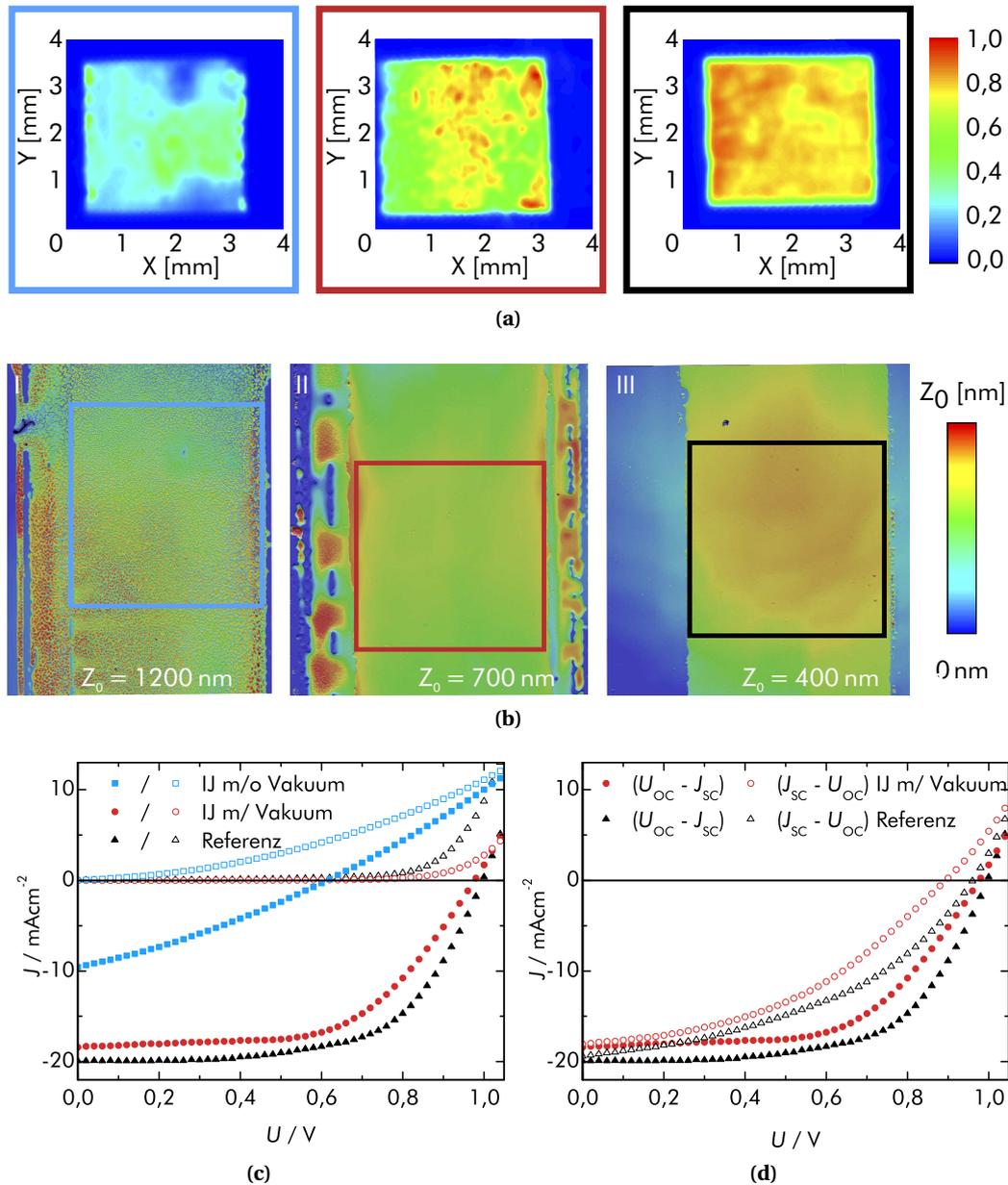


Abbildung 4.12: Messungen an drei repräsentativen Solarzellen ohne Trocknung unter Vakuumbedingungen (I), mit optimierter Trocknung unter Vakuumbedingungen (~ 10 mbar) (II) und einer Referenzsolarzelle mittels Rotationsbeschichtung. (a) Ortsaufgelösten Strom mittels LBIC-Messung (engl. *Laser beam induced current*). (b) Weißlichtinterferometrieaufnahmen der hergestellten Perovskitschichten vor dem aufbringen der Spiro-MeOTAD und Au Schichten. (c) Strom-Spannungs-Kennlinie unter AM1,5G und im Dunkeln. (d) Beobachtete Hysterese-Effekt der Strom-Spannungs-Kennlinie. Adaptiert aus Quelle [119] mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry.

4.5.6. Einordnung der Ergebnisse

In diesem Abschnitt wurde die erfolgreiche Umsetzung von Inkjet-gedruckten Methylammoniumbleitriiodid Schichten in Perowskit-Solarzellen demonstriert. Die hier gewonnenen Ergebnisse zeigen deutlich, dass gedruckte Perowskit-Solarzellen ähnlich gut wie Referenzsolarzellen, die mittels Rotationsbeschichtung hergestellt werden, funktionieren können. Für Solarzellen in der dargestellten Architektur mit Methylammoniumbleitriiodid Perowskit werden Wirkungsgrade von bis zu 13 % (Rotationsbeschichtung) bzw. 11 % (Inkjet) erreicht. Die Rekordsolarzellen von Jeon *et al.* zeigen mit einem Wirkungsgrad von 15 % leicht höhere Werte [91]. Der Vergleich zu Inkjet-gedruckten Solarzellen anderer Forschungsgruppen zeigt, dass die hier gezeigten Ergebnisse auf einem ähnlichen Niveau der Wirkungsgrade sind. Song *et al.* infiltrierte eine poröse TiO_2 -Elektronentransportschicht mit der Methylammoniumbleitriiodid Perowskittinte. Durch Kontrolle der Perowskitzusammensetzung und der Temperatur während des Druckprozesses konnten Solarzellen mit einem Wirkungsgrad von bis zu 12,3 % erreicht werden [121]. Einen anderen Ansatz verfolgten Yang *et al.*, deren Ergebnisse im Dezember 2014 veröffentlicht wurden [192]. In diesem Fall wurde eine planare TiO_2 -schicht als Elektronentransportschicht verwendet. Zudem wurde der Perowskit in einem Zweistufenprozess auf der TiO_2 Schicht hergestellt. Eine dünne PbI_2 Schicht wurde durch Rotationsbeschichtung aufgebracht und erst durch das Drucken einer Methylammoniumiodid (MAI) Tinte wurde die Perowskitschicht durch thermisches Ausheilen hergestellt. Auch hier wurden Wirkungsgrade von ca. 12 % erreicht. Die Ergebnisse zeigen jedoch auch, dass die Inkjet-gedruckte Absorberschichten morphologisch und im Wirkungsgrad hinter den Referenzsolarzellen zurückbleiben. Zu sehen ist das an den grundlegenden Solarzellenparametern. Die Rekordsolarzellen von Jeon *et al.* zeigen dabei Stromdichten von bis zu 23 mA/cm^2 , eine offene Klemmspannung von 1,1 V und Füllfaktoren von über 75 % [91]. Der Vergleich mit den Literaturwerten zeigt deutlich, dass die hier vorgestellten Solarzellen vor allem durch einen niedrigeren Strom ($\text{max } 20 \text{ mA/cm}^2$) und kleinere Füllfaktoren (62 %) an Effizienz einbüßen. Dies ist auf die veränderte Herstellung zurückzuführen. Während Jeon *et al.* die Solarzellen unter Schutzgasatmosphäre (N_2) herstellen, werden die gedruckten Solarzellen unter kontrollierten Reinraumbedingungen an Umgebungsluft prozessiert. Auch kann eine zu geringe Schichtdicke als Ursache für die niedrige Stromdichte ausgeschlossen werden, da sich die in der Literatur genannten Schichtdicken zwischen 200-500 nm

bewegen. J_{SC} und FF werden beide hauptsächlich durch die Kristallgröße beeinflusst. Um den Stromfluss zu erhöhen gilt es die Kristallgröße zu erhöhen, vor allem die Anzahl kleiner (< 100 nm) Kristalle sind zu vermeiden, da es sonst zu vermehrten Rekombinationsverlusten an den Grenzflächen kommt. Für Perowskitschichten mit Kristallgrößen > 150 nm wurden interne Quanteneffizienzen von nahezu 100 % gezeigt [203, 204]. Die hier vorgestellten Schichten zeigen zwar einen Trend zu höheren Kristallgrößen mit steigender Schichtdicke (und damit steigende Wirkungsgrade), jedoch zeigen sich immer noch viele kleine Kristalle, die den Ladungstransport hindern und erklären damit auch den niedrigeren Strom. Durch die kleinen Kristalle müssen Ladungsträger vermehrt Grenzflächen im polykristallinen Film überwinden, was zu einer Erhöhung des elektrischen Widerstandes (R_s) und damit zu einer Reduktion des FF führt. Die U_{OC} ist von der Kristallgröße nicht betroffen. Jedoch führt das nicht umgewandelte PbI_2 zu vermehrten Zuständen unterhalb der Bandlücke (engl. *urbach tail*) und damit einem Abflachen der Absorptionskante und einer Verringerung von U_{OC} . Um eine Verbesserung des Wirkungsgrades zu erreichen, muss also die Kristallgröße erhöht werden, oder zumindest die Anzahl der kleinsten Perowskitkristalle verringert werden.

4.6. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Prozessentwicklung zur Herstellung von Methylammoniumbleitriiodid Perowskitabsorberschichten mittels Rotationsbeschichtung und Inkjet-Druck aufgezeigt. Der Referenzprozess mittels Rotationsbeschichtung zeigt erste gute Resultate durch einen Anti-Lösungsmittelschritt. Dadurch konnten homogene und polykristalline Perowskitfilme hergestellt werden. In Solarzellen wurden damit Wirkungsgrade von bis zu 13 % erreicht. Da luftgetrocknete Perowskitschichten heterogen auskristallisieren und sich der Anti-Lösungsmittelschritt nicht auf den Inkjet-Prozess übertragen lässt, wurde ein Alternativer Prozess entwickelt. Durch Trocknen des gedruckten Naßfilms unter Vakuumbedingungen konnten Schichten hergestellt werden, die morphologisch mit den rotationsbeschichteten Perowskitsschichten vergleichbar waren. Die Trocknung unter Vakuumbedingungen führt dazu, dass die Lösungsmittel schneller aus der Perowskitschicht verdampfen und verhindern so ungewollte Materialdiffusion. Durch mehrlagiges Drucken bei verschiedenen Tropfenabständen konnten Schichten in unterschiedlichen Dicken hergestellt werden. Mit steigender Schichtdicke

erhöhte sich neben dem Absorptionsvermögen auch die mittlere Korngröße in den gedruckten Perowskitschichten. Damit konnte sowohl der Photostrom, als auch der Füllfaktor und die offene Klemmspannung aufgrund verbessertem Ladungstransport innerhalb der Perowskitschicht erhöht werden. Bei optimierter Schichtdicke wurden Solarzellen gedruckt, die einen Wirkungsgrad von bis zu 11,3 % aufweisen und damit zu den Besten Inkjet-gedruckten Methylammoniumbleitriiodid-Solarzellen zählen. Im Vergleich zu rotationsbeschichteten Solarzellen zeigen die gedruckten Solarzellen noch geringere Wirkungsgrade, was sich durch unsere analytische Charakterisierung anhand von XRD, UV-VIS und AFM Messungen auf die kleineren Korngrößen und nicht umgewandeltes PbI_2 in den gedruckten Schichten zurückführen lässt.

5. Inkjet-gedruckte Perowskit DFB-Laser

*In dem folgenden Kapitel wird die erfolgreiche Implementierung von gedruckten Perowskit Halbleiterschichten auf nanostrukturierten Oberflächen dargestellt. Abschnitt 5.1 gibt eine kurze Einleitung zu den auf Perowskit-basierenden Lasern. Aufbauend auf Philipp Brenners Vorarbeiten zu organischen und Perowskit-basierten optisch gepumpten Lasern und denen in Abschnitt 4 beschriebenen Ergebnissen, konnten erstmalig Inkjet-gedruckte Perowskit Laser auf flexiblen und nanostrukturierten Substraten gezeigt werden (Abschnitt 5.2). Die im folgenden beschriebenen Ergebnisse zeigen die große Variabilität des Inkjet-Druckverfahrens, mit der es möglich ist Perowskitemitterschichten auf unterschiedliche Substrate mit entsprechend verschiedenen Rauigkeiten und Oberflächenenergien strukturiert aufzubringen. Die Ergebnisse wurden in Zusammenarbeit mit Philipp Brenner in **Optics Express**, **26**, A144-A152, 2018 veröffentlicht [120].*

5.1. Einleitung

Flüssig prozessierte Festkörperlaser sind besonders interessant, da sie im Vergleich zu ihren epitaktischen Pendanten vielfältige Vorteile bieten, wie z.B. niedrige Prozesskosten, große Wellenlängenauswahl und einfache Integration in eine Vielzahl optoelektronischer Bauelemente [205, 206]. In den letzten zwei Jahrzehnten konzentrierte sich die Entwicklung flüssig prozessierter Laser auf Verstärkungsmaterialien aus konjugierten Polymeren und kolloidalen Quantenpunkten [205–208]. Die kontinuierliche Verbesserung der Materialien und Geräte führte zu einer Vielzahl an flüssig prozessierten Bauelementen für verschiedene Anwendungen, die von der Spektroskopie über die Sensorik bis hin zur Kommunikation mit dem sichtbaren Licht reichen [87, 209–211]. Bei organischen Polymeren und kolloidalen Quantenpunkten stellt der kontinuierliche

Wellenbetrieb, das direkte elektrische Pumpen, sowie die Langzeitstabilität eine große Herausforderung dar [212–215]. Die Metallhalogenid-Perowskite eignen sich neben dem Einsatz in Solarzellen vor allem durch hohe Absorptionskoeffizienten, niedrige Defektkonzentrationen und hohe Ladungsträgermobilitäten auch für Licht-emittierende Bauelemente, wie LED's (engl. *light emitting diode*) und Laser (engl. *light amplification by stimulated emission of radiation*). Aufgrund der Durchstimmbarkeit der Bandlücke und damit der Emissionswellenlänge der Perowskitmaterialien konnten LED's im sichtbaren und infraroten Bereich gezeigt werden. Dabei zeigen diese Perowskit-basierten Bauelemente bei hohen Strömen eine hohe Helligkeit bei Leuchtdichten von bis zu 20.000 cdm^{-2} [36, 216, 217]. Im Jahr 2014 berichteten Xing *et al.* über die spektral durchstimmbare verstärkte spontane Emission (engl. *amplified spontaneous emission*, ASE) vom blauen in den nahen Infrarotbereich unter Verwendung verschiedener Perowskitzusammensetzungen [48]. Fast zeitgleich demonstrierten Deschler *et al.* Laserverhalten einer Perowskitschicht, die in einer vertikalen Kavität eingeschlossen ist [47]. Seitdem sind mehrere Berichte erschienen, die ASE oder zufälliges Lasern (engl. *random lasing*) von dünnen Filmen oder Lasern von Flüstermoden-Nanostrukturen (engl. *whispering gallery modes*) demonstrieren [218–220]. In jüngster Zeit wurden flüssig prozessierte Perowskit-Dünnschichten auch auf praktischeren Kavitäten abgeschieden, wie z.B. oberflächenemittierende Resonatoren mit verteilter Rückkopplung (engl. *distributed feedback laser*, DFB) oder photonische Kristallkavitäten [42, 221–223]. Die dünnen Schichten dieser Laser wurden bisher mittels Rotationsbeschichtung hergestellt. Dies ist zwar eine geeignete Methode für die Demonstration im Labor, erlaubt aber keine strukturierte Abscheidung oder Flexibilität im Design. Eine nachträgliche Strukturierung mittels Laser oder Lösungsmittel führt zu einer Veränderung der Perowskite-Dünnschichten [224]. Der Inkjet-Druck ist sehr vorteilhaft für die digitale Abscheidung von Perowskit-Schichten beliebiger Form, was in vielen Anwendungen, wie z. B. in Lab-on-a-Chip-Systemen oder in der integrierten Optik mit Perowskiten als Lichtemitter, wünschenswert und notwendig ist [225]. Darüber hinaus minimiert es die benötigte Menge an Lösungsmittel und ist kompatibel zu großflächigen und sogar Rolle-zu-Rolle-Prozessen. Das in Abschnitt 4 beschriebene Inkjet-Druckverfahren wurde optimiert, um glatte Perowskit-Emitterschichten zu erzielen, die für die Minimierung der Wellenleiterverluste in den dünnen Schichten notwendig sind [226]. Diese Perowskitschichten wurden erfolgreich auf Siliziumdioxidgittern, sowie auf nanogeprägten Polymergittern

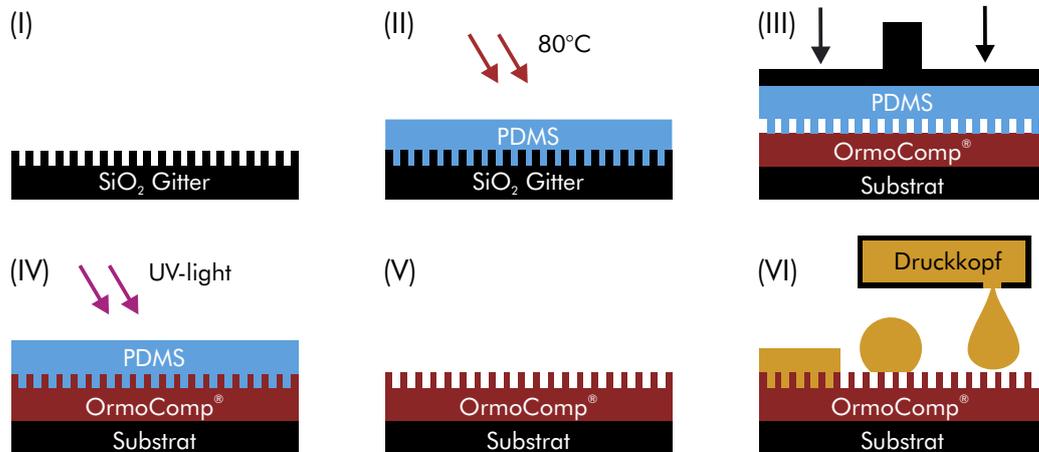


Abbildung 5.1: Schematische Zeichnung des Herstellungsprozesses. (I) zeigt das SiO_2 mit Elektronenstrahl strukturiertem Gitter. (II) Das SiO_2 Substrat wird mit Polydimethylsiloxan (PDMS) beschichtet und bei 80°C ausgeheizt. (III) der PDMS-Stempel wird auf ein UV-härtendes Material (OrmoComp[®]) aufgedrückt. (IV) die OrmoComp[®] Schicht wird unter UV-Licht ausgehärtet. (V) zeigt das replizierte Gitter. (VI) Druckprozess auf dem repliziertem Gitter.

auf flexiblen Polyethylenterephthalat-Substraten (PET) abgeschieden [120].

5.2. Gedruckte Emitterschichten auf strukturierten Substraten

Um eine Wellenleitung im aktiven Perowskitmaterial und im Gitter zu erhalten, ist eine glatte Oberfläche mit einer geeigneten Dicke zur Verstärkung der Modenausbreitung unerlässlich. Abbildung 5.1 skizziert den Prozessablauf bei der Herstellung einer flexiblen Lasereinheit durch Nanostrukturierung und Inkjet-Druck. Die Einzelheiten des Herstellungsprozesses sind in Abschnitt 3.1 nachzulesen. Das SiO_2 -Gitter wurde mittels Elektronenstrahl strukturiert und mit Polydimethylsiloxan (PDMS) beschichtet. Dieser PDMS-Stempel wird auf ein UV-härtendes Material (OrmoComp[®]) gepresst um so ein Negativ zu erzeugen und anschließend ausgehärtet. Anschließend wird der Perowskit auf die Schichten gedruckt. Abbildung 5.2(a) zeigt die farbigen Beugungsmuster eines nanostrukturierten Gitters auf einem flexiblen PET-Substrat. Eine glatte und strukturierte Perowskitschicht wird anschließend digital im Inkjet-Druckverfahren bedruckt [siehe Abb. 5.2(b)]. Geeignete Schichtdicken und Gitterperioden können mit

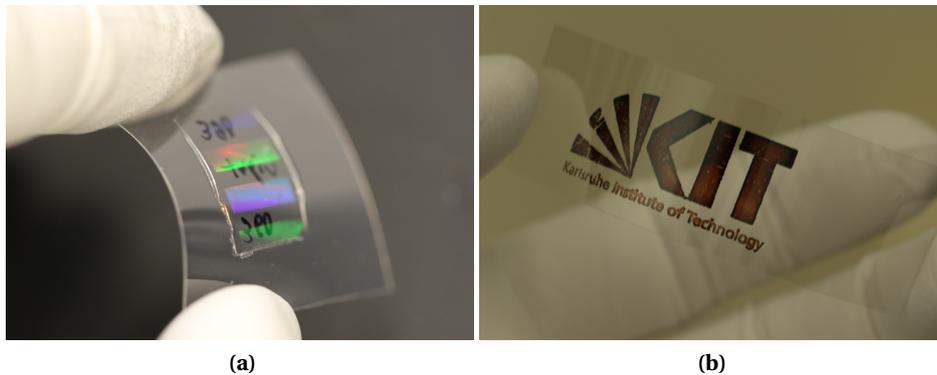


Abbildung 5.2: (a) Foto eines replizierten Gitters auf einer flexiblen PET Folie. Gitterperiode beträgt 360 bis 390 nm. (b) Gedruckte Perowskitschicht auf PET-Substrat.

Hilfe der Transfermatrix-Methode abgeschätzt werden, um den effektiven Index n_{eff} der Moden zu bestimmen. Die Laserstrahlung wird dann in dem durch die Bragg-Gleichung bestimmten Spektralbereich erwartet (~ 780 nm).

5.2.1. Tinten- und Schichtoptimierung

Bei einer Schichtdicke von ca. 180 nm und einem effektiven Brechungsindex von $n_{\text{eff}} = 2,1$ wurde eine geeigneten Gitterperiode Λ zwischen 370 und 380 nm gewählt, um das ASE-Spektrum des Perowskitfilms zu erreichen. Um dieser Anforderung gerecht zu werden, wurde eine Parameteroptimierung der Perowskittinte durchgeführt. Wie bereits in Abschnitt 4 beschrieben, kann die Dicke der Perowskitschicht durch Veränderung des Tropfenabstandes zwischen zwei bedruckten Tropfen kontrolliert werden. Um eine gute Kontrolle über die Oberflächenkristallisation der Inkjet gedruckten Perowskitschicht zu erreichen, wurde ebenfalls ein zusätzlicher Trocknungsschritt unter Vakuumbedingungen eingeführt. Auf diese Weise können Inkjet-gedruckte Perowskit-Schichten mit ähnlichen morphologischen und elektrischen Eigenschaften hergestellt werden wie in einem Referenz Rotationsbeschichtungsverfahren. Um die optimale Dicke von 180 (± 10 nm) zu erreichen, wurde Methylammoniumbleitriiodid in DMSO und GBL und ein Tropfenabstand von 45 μm verwendet. Weitere wichtige Parameter zur Kontrolle der Oberflächenrauheit (engl. *root-mean-square*, rms) sind die Zusammensetzung der Tintenformulierung und die Trocknungszeit, wie in Abb. 5.3 zu sehen.

Ein optimales Druckverhalten und geringste Oberflächenrauigkeit wurde für eine 0,7 M Perowskitlösung in einem Verhältnis GBL zu DMSO von 85:15 erreicht. Eine geringe Oberflächenrauigkeit ist von Vorteil, um die Streuverluste in den Kavitäten zu minimieren und um die Verstärkungsschwelle zu verringern [181]. Die Oberflächenrauheit wird aus Weißlichtinterferometerbildern ermittelt und durch Rasterkraftmikroskopieaufnahmen bestätigt. Die Oberflächenrauheit nimmt mit zunehmender Trocknungszeit unter Vakuumbedingungen ab und erreicht ein Minima von 7 nm nach 180 s. Der Effekt ist bei niedriger konzentrierten Tinten ausgeprägter, was auf eine langsamere Trocknung des Lösungsmittelreichen Nassfilms hindeutet. Darüber hinaus wird für lange Trocknungszeiten unter Vakuumbedingungen eine starke Erhöhung der Oberflächenrauheit bei Tinten mit niedrigem GBL-Anteil beobachtet, was darauf hindeutet, dass die geringere Menge des hoch-siedenden Lösungsmittels GBL eine schnellere Kristallisation begünstigt und somit zu rauerer Oberflächen führt. Für einen höheren GBL-Anteil bleibt die Oberflächenrauigkeit auch nach 480 s unter Vakuumbedingungen bei niedrigen rms-Werten im Bereich von 10 nm. Die GBL-reiche Tinte beweist, dass ihr hoher Siedepunkt die Kristallisation einer flachen Perowskit-Oberfläche unterstützt und damit das Verarbeitungsfenster der Trocknung unter Vakuumbedingungen enorm vergrößert.

5.2.2. Charakterisierung der gedruckten DFB-Laser

Um die Vielseitigkeit des Inkjet-Druckverfahrens zu unterstreichen, werden die Lasereigenschaften von Inkjet-gedruckten Perowskitschichten auf bedruckten und strukturierten SiO₂ und flexiblen PET-Substraten beschrieben. Der Digitaldruck ermöglicht die Herstellung von kostengünstigen DFB-Lasern von potenzieller Relevanz für photonische Mikrosysteme und mikrofluidische Laborsysteme (engl. *Lab-on-a-Chip*). Die verwendeten Substrate bieten strukturierte Flächen mit unterschiedlichen Rasterabständen (370 und 380 nm) und ebene, unstrukturierte Bereiche. Wenn die Probe angeregt wird, sind deutliche Unterschiede zwischen Photolumineszenz (unterhalb der Schwelle), verstärkter spontaner Emission (oberhalb der Schwelle bei unstrukturierten, planaren Regionen) und Lasereigenschaften (oberhalb der Schwelle bei strukturierten Regionen mit entsprechender Gitterkonstante) für verschiedene Pumpstände und Positionen zu erkennen. Abbildung 5.5 zeigt die verschiedenen Spektren, die auf der bedruckten PET-Substraten gemessen wurden, wenn sie mit dem 532 nm Pump laser mit einem Strahldurchmesser von $1,5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2$ angeregt werden. Die Emissionsintensität

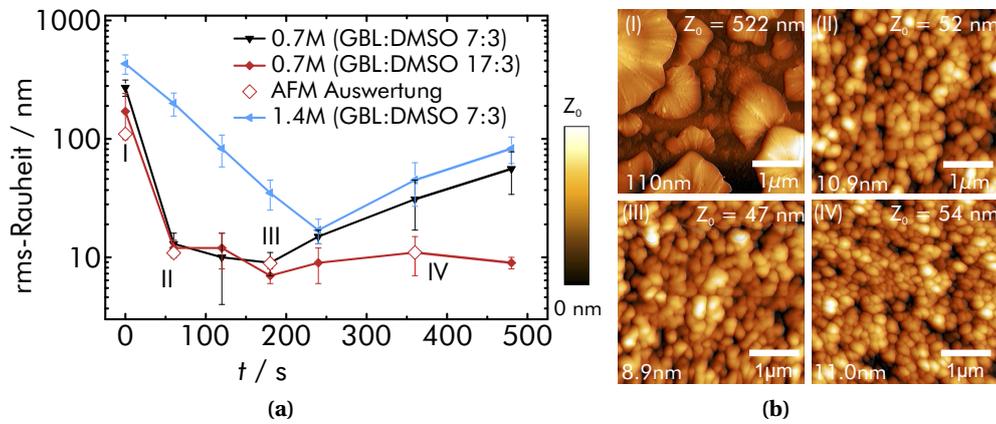


Abbildung 5.3: (a) Oberflächenrauheit von gedruckten Methylammoniumbleitriiodid auf Glas in Abhängigkeit der Tintenkonzentration, Tintenzusammensetzung und Trocknungszeit unter Vakuumbedingungen. Die Werte sind aus Weißlichtinterferometeraufnahmen bestimmt. (b) zeigt entsprechende Rasterkraftmikroskopiebilder von Methylammoniumbleitriiodid-Schichten, die die verbesserte Prozesskontrolle für niedrige Oberflächenrauheit von polykristallinen Perowskitschichten unterstreichen. Die Werte unten links sind die extrahierten quadratischen Mittel der Rauigkeit (rms).

wurde bei der Spitzenwellenlänge als Funktion der Pumpimpulsintensität gemessen. Ein starker Anstieg tritt bei etwa 270 kW cm^{-2} auf, was mit dem Wert von 235 kW cm^{-2} auf einem starren SiO_2 -Substrat vergleichbar ist (Abb. 5.4). Die Interpretation wird durch Rasterkraftmikroskopiebilder von gedruckten Perowskit-Schichten auf starrem SiO_2 und flexiblem PET gestützt. Auf beiden Substraten wird eine ähnliche Filmdeckung und ähnliche Korngröße gemessen. Die extrahierten Schwellenwerte, die im Vergleich zu rotationsbeschichteten oder direkt nanostrukturierten Schichten etwas höher ausfallen, sind auf die verbleibende Rauigkeit zurückzuführen. Das hochauflösende Spektrum des Laserpeaks in Abb. 5.5(c) zeigt eine Halbwertsbreite (engl. *full width at half maximum*, FWHM) von $0,4 \text{ nm}$, die im Bereich der Spektrometerauflösung liegt. Wie in Abb. 5.5(d) dargestellt, weist die Lichtemission der Laserprobe eine stark polarisierte Leistung mit hohen Intensitäten zwischen 90° bis 120° und 270° bis 300° auf. Bei Polarisationswinkeln von 0° bis 30° und 180° bis 210° ist die Emission nahezu vollständig blockiert. Gemäß den von Samuel *et al.* formulierten Messrichtlinien "How to recognize lasing" [184] sind die Kombination aus dem kleinen FWHM des Emissionspeaks, dem Schwellenverhalten und der stark polarisierten Emission sehr starke Indikatoren für

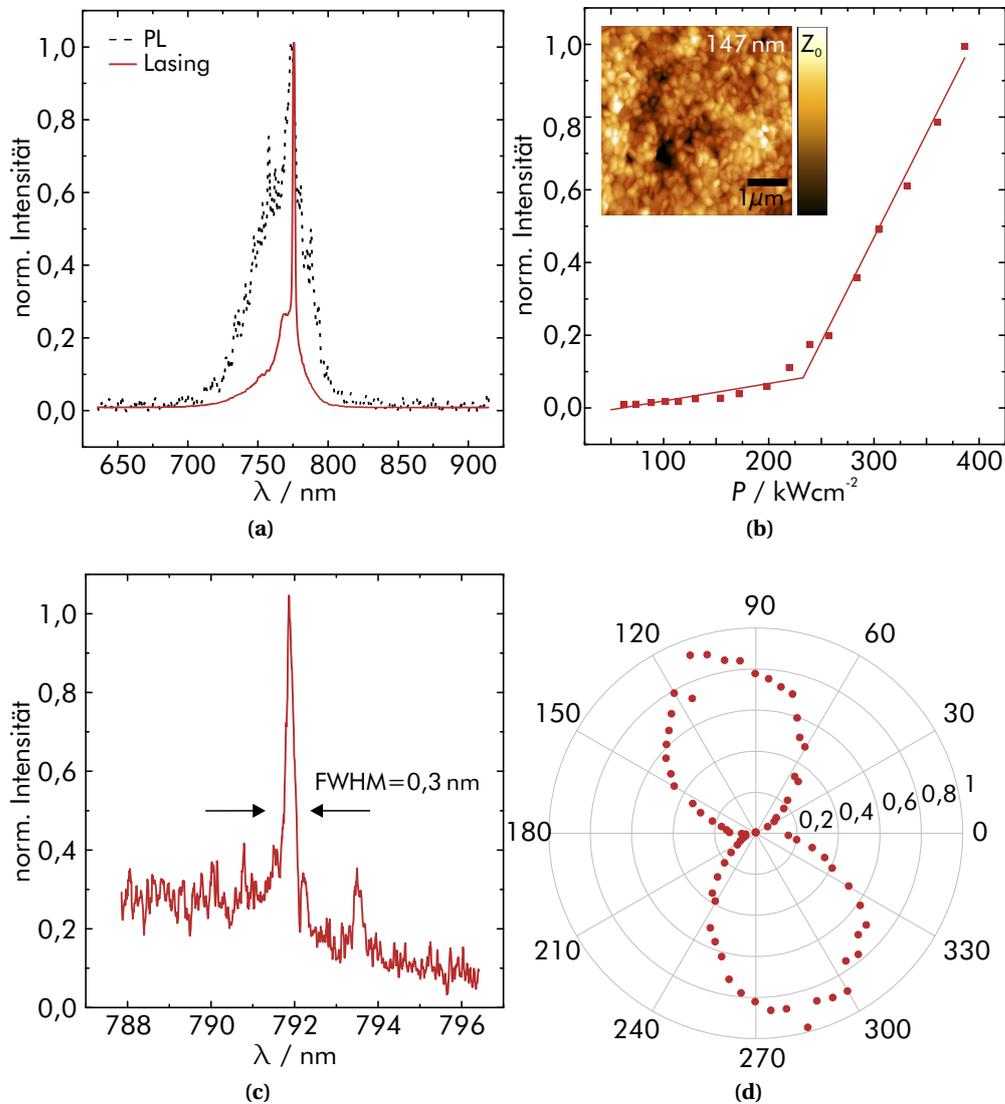


Abbildung 5.4: Inkjet-gedruckter Methylammoniumbleitriiodid-Laser auf einem starren SiO₂-Substrat mit elektronenstrahl strukturiertem Gitter. (a) Photolumineszenz und Laserspektrum. (b) Emissionsintensität bei der Spitzenwellenlänge in Abhängigkeit von der Pumplaserintensität. Die Laserschwelle liegt bei 235 kW cm⁻². Gezeigt ist auch ein repräsentatives AFM Bild. (c) Hochauflösendes Spektrum des Laserpeaks auf einem Gitter mit 380 nm Periode, das eine Halbwertsbreite von nur 0,3 nm zeigt. (d) Signalstärke, die für die Laseremission als Funktion des Drehwinkels eines linearen Polarisators, der zwischen der Probe und dem Detektor angeordnet ist, ermittelt wird.

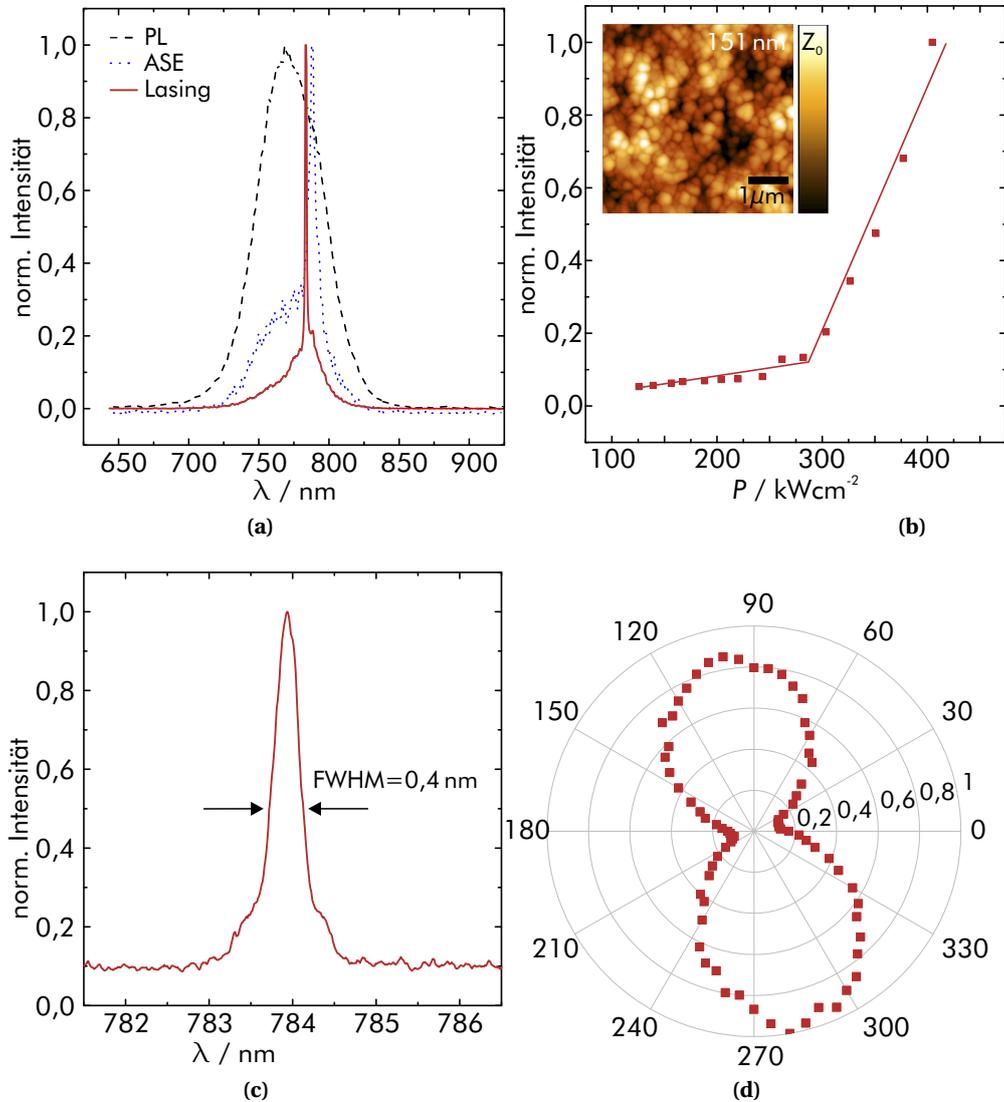


Abbildung 5.5: Inkjet-gedruckter Methylammoniumbleitriiodid-Laser auf einem nanostrukturiertem PET-Substrat. (a) Photolumineszenz, verstärkte spontane Emission (auf planaren Gebieten) und Laserspektrum (auf strukturierten Gebieten). (b) Emissionsintensität bei der Spitzenwellenlänge in Abhängigkeit von der Pumplaserintensität. Die Laserschwelle liegt bei 270 kW cm^{-2} . Gezeigt ist auch ein repräsentatives AFM Bild. (c) Hochauflösendes Spektrum des Laserpeaks auf einem Gitter mit 380 nm Periode, das eine Halbwertsbreite von nur 0,4 nm zeigt. (d) Signalstärke, die für die Laseremission als Funktion des Drehwinkels eines linearen Polarisators, der zwischen der Probe und dem Detektor angeordnet ist, ermittelt wird.

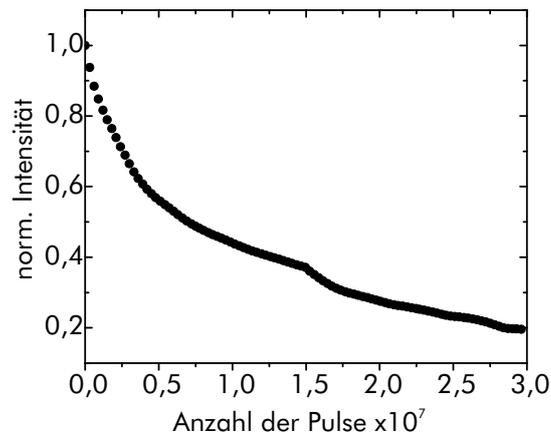


Abbildung 5.6: Emissionsstabilität eines Inkjet-gedruckten Methylammoniumbleitriiodid-Lasers auf einem flexiblen nanostrukturiertem PET-Substrat unter Stickstoff-Atmosphäre. Die Intensität sinkt nach $0,7 \times 10^7$ Impulsen auf die Hälfte des Ausgangswertes. Die Proben wurden mit einer Wiederholrate von 5 kHz und einer Anregungsdichte von 480 kW cm^{-2} angeregt.

echtes Lasing in unserer Inkjet-bedruckten Methylammoniumbleitriiodid-Schicht auf dem nanostrukturierten PET-Substrat. Die Stabilität der gedruckten Laserbauelemente, die in Abb. 5.6 gezeigt wird, ist im Vergleich zu rotationsbeschichteten Bauelementen geringer, wie auch in einer früheren Veröffentlichung gezeigt wurde [42]. Ein Grund für die verminderte Stabilität könnte eine nicht-ideale Umwandlung von Vorläufern in die Perowskit-Phase sein, so dass unreaktiertes PbI_2 im Film verbleibt, wie in Kapitel 4.5.2 für dünne Schichten gezeigt wurde. Li *et al.* zeigten kürzlich, dass der Rest PbI_2 die Stabilität von Perowskit-Solarzellen beeinträchtigen kann [145]. Eine weitere aktuelle Studie zur optischen Verstärkung von Mischhalogenid-Perowskiten stützte diese Annahme durch den Nachweis, dass ein Mangel an Blei in der Präkusorenlösung zu einer signifikant verbesserten Laserstabilität von Perowskit-Dünnschichten führt [44].

5.2.3. Machbarkeitsnachweis für strukturierte Laseranwendungen

Um die Gestaltungsfreiheit des digitalen Inkjet-Druckverfahrens zu unterstreichen, wurde das Logo unserer Universität auf ein unstrukturiertes Glassubstrat gedruckt. Abbildung 5.7(a) zeigt die farbkodierte orts aufgelöste Halbwertsbreite. Die Werte wurden durch Anpassen einer Gaußkurve an den jeweiligen Spektren bestimmt. Dabei wurden nur jene Spektren ausgewertet, deren Intensität deutlich über dem Rauschpegel lagen,

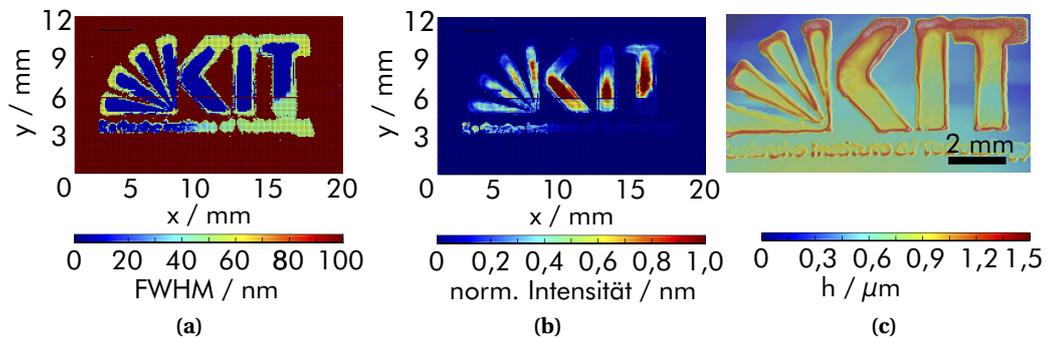


Abbildung 5.7: (a) Ortsaufgelöste Halbwertsbreite (engl. *full width at half maximum*, FWHM) eines Inkjet-gedruckten KIT-Logos auf einem Glassubstrat. Die Photolumineszenz liegt zwischen 10 und 50 nm (blau bis grün). Verstärkte spontane Emission unter 10 nm (dunkelblau). (b) Normalisierte Intensitätsverteilung der gedruckten Schicht. Rot zeigt hohe Intensitäten mit starkem ASE-Signal an. (c) Großflächiges Weißlichtinterferometer-Bild, das aus 72 Einzelbildern zusammengesetzt ist. Die Schicht ist an den Rändern der bedruckten Flächen inhomogen und wird dem Kaffeering-Effekt zugeschrieben.

um Messartefakte zu minimieren. Die blauen Bereiche haben ein FWHM von unter 10 nm und entsprechen den Bereichen, in denen ASE auftrat, was auf flache und glatte Perowskitstrukturen hinweist. Die grünen Flächen mit einem FWHM von ca. 50 nm entsprechen Bereichen, die keine ASE aufweisen. Dies ist vor allem an den Grenzen der gedruckten Strukturen der Fall. Der inaktive Bereich in rot entspricht nicht gedruckten Bereichen. Eine ortsaufgelöste Intensitätsverteilung ist in Abb. 5.7(b) dargestellt. Zu erkennen ist, dass die Intensitätsmessung das stärkste ASE-Signal im mittleren Bereich zeigt und zu den Druckkanten hin abflacht. Großflächige Weißlichtinterferometerbilder deuten darauf hin, dass diese inhomogenen Muster auf die Unterschiede in der Schichtdicke und Oberflächenrauheit der bedruckten Schicht zurückzuführen sind [Abb. 5.7(c)]. Das schwache oder verschwindende ASE-Signal an den bedruckten Rändern erklärt sich durch den starken Kaffeering-Effekt (engl. *coffee-ring*), der zu einer Erhöhung der Schichtdicke an den Rändern führt. Wenn die gedruckten Schichten zu dick werden, weisen die Wellenleitermoden aufgrund der reduzierten durchschnittlichen angeregten Ladungsträgerdichte im gesamten Film eine geringere Intensität auf. Diese Machbarkeitsstudie unterstreicht jedoch das Potenzial einheitlicher, Inkjet-bedruckter Perowskit-Schichten für strukturierte DFB-Laser in optoelektronischen Bauelementen.

5.3. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde das vielseitige, flexible und digitale Inkjet-Druckverfahren genutzt, um Methylammoniumbleitriiodid-Schichten für DFB-Laser herzustellen. Durch Kontrolle der Schichtdicke und Schichtmorphologie konnten erste DFB Laser auf starren und flexiblen PET-Substraten demonstriert werden. Der realisierte Prototyp des Perowskit-Lasers zeigt eine geringe Linienbreite von ca. 0,4 nm und einen Schwellenwert von 235 kWcm^{-2} bzw. 270 kWcm^{-2} auf starren SiO_2 Substraten bzw. nanostrukturierten flexiblen PET-Substraten. Darüber hinaus wurde das Inkjet-Druckverfahren genutzt um Schichten in variabler Form herzustellen. Das Logo der KIT-Universität zeigt ein hohes Maß an Gleichmäßigkeit, was durch eine geringe FWHM-Variation über nahezu die gesamte gedruckte Fläche bestätigt wird. Es zeigt sich jedoch, dass die Schichten einen Kaffering-Effekt zeigen und daher noch Optimierungspotential haben. Die Kombination aus periodisch nanostrukturierten Gitterstrukturen auf einem flexiblen PET-Substrat und dem Bedrucken einer optischen dichten Perowskitschicht unterstreicht das Potenzial dieser Prozesstechnologie. Diese Ergebnisse ebnen den Weg für digital gedruckte Perowskit-DFB-Laser für strukturierte photonische Mikrosysteme und Lab-on-a-Chip-Anwendungen in variablen Formen.

6. Inkjet-gedruckte Mehrkationen-Perowskit-Solarzellen

*Im folgenden Kapitel werden Mehrkationen-Perowskite von höherer chemischer Komplexität beschrieben. Diese zeichnen sich durch eine verbesserte Stabilität gegenüber Temperatur und Feuchtigkeit, sowie durch höhere Wirkungsgrade gegenüber den Solarzellen mit Methylammoniumbleitriiodid aus. Eine kurze Einleitung zu dem verwendeten Materialsystem wird im Abschnitt 6.1 gegeben. Die morphologischen und optischen Eigenschaften Inkjet-gedruckter Mehrkationen-Perowskite werden in Abschnitt 6.2 beschrieben. In Abschnitt 6.3 wird die optoelektronische Charakterisierung der gedruckten Solarzellen dargelegt. Um die Vorteile der Mehrkationen-Perowskite hervorzuheben werden diese mit den in Kapitel 4 hergestellten Solarzellen im Bezug auf Wirkungsgrad und Stabilität verglichen. Abschließend werden die gewonnen Erkenntnisse in Abschnitt 6.4 zusammengefasst und diskutiert. Die in diesem Kapitel dargestellten Ergebnisse sind in **ACS Applied Energy Materials** veröffentlicht [227].*

6.1. Einleitung

Im folgenden Kapitel werden Solarzellen auf Basis eines Mehrkationen-Perowskits mit erhöhter Stabilität gegenüber von Umgebungseinflüssen, wie Temperatur und Feuchtigkeit beschrieben. Einfache Methylammoniumbleitriiodid Solarzellen zeigen im Allgemeinen durch die angelegte Spannung oder erhöhte Betriebstemperatur eine geringe Stabilität sowohl an Umgebungsluft als auch im Betrieb. [34, 63, 109, 228–230]. Die Temperaturstabilität kann erhöht werden, in dem die Kristallstruktur des Perowskit durch Einsatz unterschiedlicher Kationen verändert wird. Neben dem in Kapitel 4 beschriebenen Methylammonium (MA) wurden Perowskite mit veränderten Kationen gezeigt, im

Besonderen Ethylammonium und Butylammonium [158–160]. Ebenso wurden Perowskite aus Amidinen, wie Formamidinium hergestellt [231, 232]. Diese zeichnen sich zwar durch eine kleinere Bandlücke aus, die einen höheren theoretischen Wirkungsgrad aufweisen, jedoch zeigt sich hier eine geringe Strukturstabilität bei Raumtemperatur. Diese äußert sich durch die vermehrt auftretende photoinaktive hexagonale δ -Phase (Gelbe Färbung des Kristalls) und die photoaktive schwarze α -Phase, welche unter Feuchtigkeit und dem Einsatz von Lösungsmitteln degradiert [63, 73, 85, 142, 233]. Auch der Einsatz eines komplett anorganischen Perowskite aus CsPbX_3 ($X = \text{Br}, \text{I}$) mit exzellenter thermischer Stabilität wurde vielfach untersucht. Jedoch liegt die Bandlücke von CsPbBr_3 mit 2,4 eV deutlich zu hoch, um einen hohen Wirkungsgrad zu erzielen [234]. CsPbI_3 zeigt bei Raumtemperatur eine photoinaktive orthorhombisch δ -Phase und die photoaktive schwarze Phase ist nur über 300 °C stabil [56, 235]. Diese Resultate zeigen, dass die Nachteile bei reinen Perowskite überwiegen. Um hohe Wirkungsgrade und hohe thermische Stabilität zu vereinen, ist es unabdingbar die verschiedenen Perowskite nach dem in Abschnitt 2.2 beschriebenen Goldschmidt Toleranzfaktor zu kombinieren. Der kleinere MA-Ionen Radius (2,70 Å) induziert die Kristallisation der photoaktiven α Phase des FA-Perowskiten (2,79 Å), was zu effizienteren und stabileren Solarzellen führt. Es bleibt jedoch herausfordernd reine Perowskitschichten ohne die photoinaktive gelbe Phase herzustellen. Durch Einsatz des kleineren Cs-Ions (1,67 Å) wird die Kristallisation der MA/FA-Mischung positiv beeinflusst und in Anteilen von < 10 % führt dies zur kompletten Unterdrückung der gelben photoinaktiven Phase [75, 141] und Solarzellenwirkungsgrade von knapp unter 22 %.

6.2. Charakterisierung der Absorberschicht

Um das Mehrkationen-Perowskitsystem $\text{Cs}_{0,1}(\text{FA}_{0,83}\text{MA}_{0,17})_{0,9}\text{Pb}(\text{Br}_{0,17}\text{I}_{0,83})_3$ drucken zu können, muss zuerst eine stabile Tinte entwickelt werden, welche im Zusammenspiel mit dem in Abschnitt 4 vorgestellten Prozess verlässliche Druckergebnisse liefert [75]. Ziel der Tintenentwicklung war eine homogene und glatte Perowskitschicht zu drucken. Zudem ist das toxische und karzinogen Lösungsmittel Dimethylformamid (DMF) Hauptbestandteil der Standardformulierung. Bei der Tintenoptimierung war zudem das Ziel, den Anteil von DMF so gering wie möglich zu halten, um ein sicheres Arbeiten mit der Tinte zu ermöglichen.

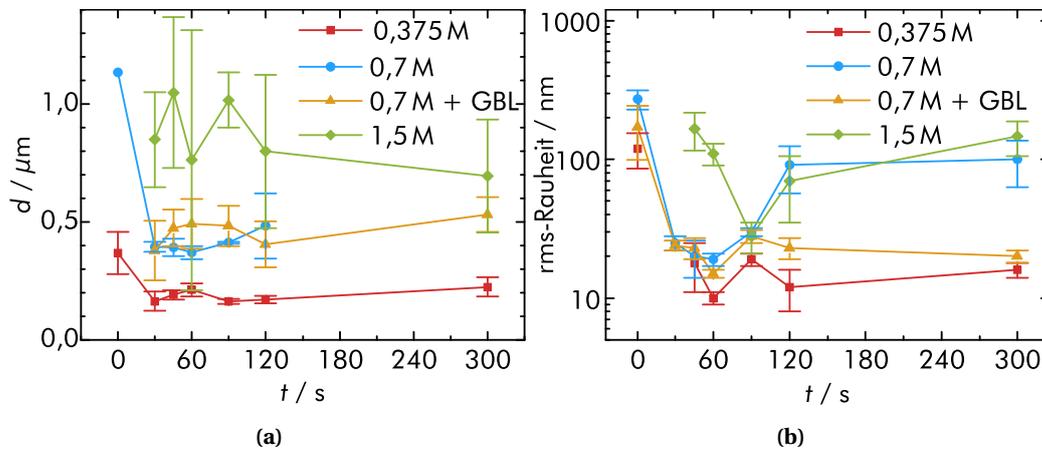


Abbildung 6.1: Schichtdicke (a) und Rauigkeit (b) des gedruckten Mehrkationen-Perowskits ($\text{Cs}_{0,1}(\text{FA}_{0,83}\text{MA}_{0,17})_{0,9}\text{Pb}(\text{Br}_{0,17}\text{I}_{0,83})_3$) in Abhängigkeit von Konzentration und Lösungsmittelzusammensetzung. Legende: ohne Angabe wurde DMF:DMSO (4:1) verwendet. +GBL bedeutet (DMF:DMSO:GBL 1:1:2).

6.2.1. Optimierung der gedruckten Perowskitschicht

Bei der Optimierung der gedruckten Schichten wurden die Druckbilder auf ihre Homogenität und Rauigkeit hin untersucht. Dazu wurden Weißlichtinterferometeraufnahmen im Detail ausgewertet. Um eine durchgehende und geschlossene Perowskitschicht zu erhalten, wurde auch für den Mehrkationen-Perowskit auf den in Kapitel 4.4 beschriebenen Prozess zurückgegriffen. Die Abb. A.2 und 6.1 zeigen die Oberflächenspannung und die Schichtrauigkeit der unterschiedlichen Tintenformulierungen mit verschiedenen Konzentrationen und Zusammensetzungen aus DMF, GBL und DMSO. Der generelle Trend zeigt eine starke Abhängigkeit der Rauigkeit der gedruckten Schichten von der Trocknungszeit im Vakuum. Zu erkennen ist, dass die minimale Oberflächenrauheit nach ca. 45-60 s Trocknung erreicht wird. Tendenziell sinkt die Oberflächenrauheit, und die optimale Trocknungszeit mit geringerer Konzentration. Zudem wird für Tinten mit erhöhtem GBL-Anteil eine Vergrößerung des Prozessfensters erreicht. Für die optimierte Tinte ist der Effekt vernachlässigbar, wie im Foto in Abb. 6.2(a) zu sehen ist. Um die Schichtdicke in einem für Solarzellen interessanten Bereich zwischen 150 und 1000 nm variieren zu können, wurde für weitere Versuche eine Konzentration von 0,75 M und eine optimierte Tinte von GBL, DMF und DMSO im Verhältnis 0,46:0,28:0,26 gewählt.

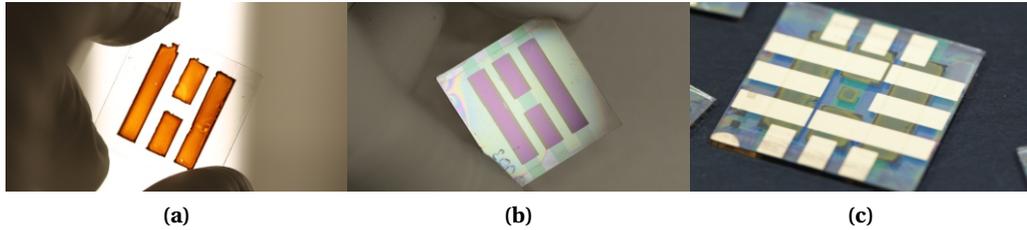


Abbildung 6.2: Fotos der gedruckte Perowskitschicht (a), mit Spiro-MeOTAD (b) und des hergestellten Solarzellenstapels (c).

Abbildungen 6.2(b) und (c) zeigen die Schichten nach Spiro-MeOTAD Beschichtung und mit aufgedampfter Goldelektrode.

6.2.2. Schichtdickenabhängige Absorberschichten

Absorberschichten wurden mit der zuvor optimierten und charakterisierten Tinte des Mehrkation-Perowskits hergestellt. Dabei wurde durch Variation des Tropfenabstandes zwischen benachbarten Tropfen auf dem Substrat, die Menge und Dichte der Tinte variiert. Eine Verringerung des Tropfenabstandes führt dabei zu einem Anstieg der Tintenmenge und damit zu einer erhöhten Naßfilmschichtdicke und einer erhöhten Perowskitschicht. Die gedruckten Schichten wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie genauer untersucht. Dazu wurden mittels Ga-Ionen Querschnitte in funktionsfähige Solarzellen geschnitten. Die Querschnitte eignen sich, um Einblicke in die Kristallstruktur des Perowskiten zu erhalten, sowie die Schichtdicke der einzelnen Lagen in der Solarzelle zu bestimmen. In Abb. 6.3 sind die Querschnittsbilder der unterschiedlich dicken Perowskitschichten (in gelb) auf einer geschlossenen ca. 35 nm dicken Titandioxidschicht gezeigt (blau). Das rotationsbeschichtete Lochleitermaterial Spiro-MeOTAD und aufgedampfte Gold sind nur teilweise zu sehen, da vor allem der organische Lochleiter durch den Ionenbeschuss zerstört wird. Die Perowskitschichtdicke variiert von 175, 380, 520 und 780 nm für die gewählten Tropfenabstände von 60, 45, 35 und 25 μm . Die gedruckten Naßfilme bilden homogene und geschlossene Schichten aus, da einzelne Tropfen einen Durchmesser von 75 nm auf dem FTO/ TiO_2 Substrat bilden. Für die dünnste Schichtdicke von 175 nm zeigen sich einige Löcher im Perowskit, die nicht durch den Druckprozess erklärt werden können. In den REM Aufnahmen ist mit steigender Schichtdicke eine deutliche Zunahme der Kristallgröße zu erkennen. Die quan-

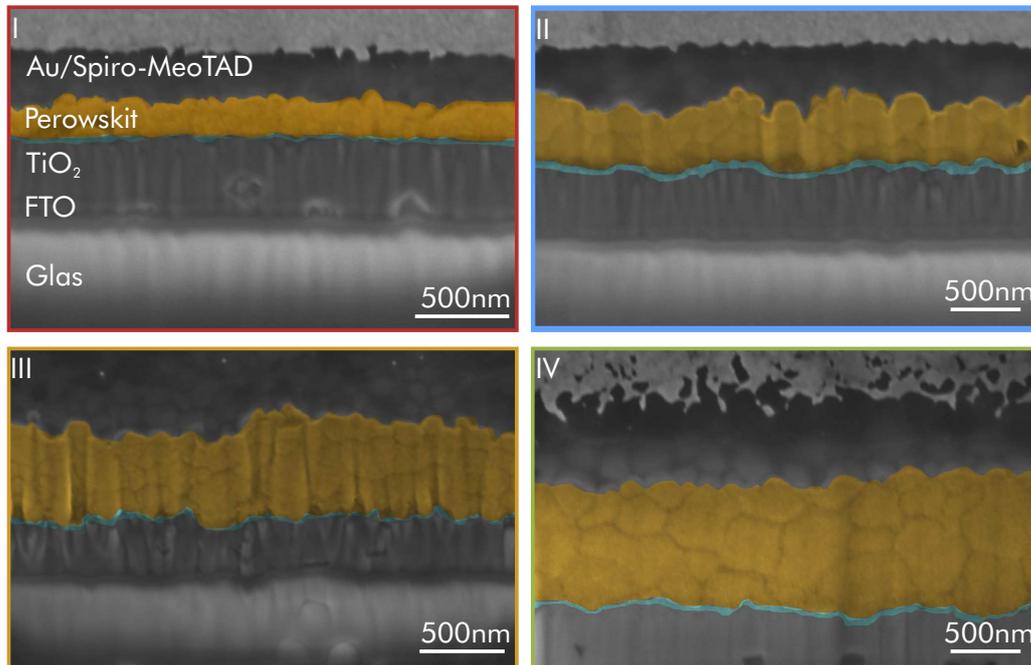


Abbildung 6.3: Rasterelektronenmikroskopie (REM) Aufnahmen an Querschnitten von Schichtdicken-abhängigen Perowskit-Solarzellen. TiO₂ ist in Blau eingezeichnet. Die gedruckte Perowskitschicht in Gelb. I: 175 nm; II: 380 nm; III: 520 nm; IV: 780 nm

titative Auswertung ist in Abb. 6.4(a) dargestellt. Deutlich zu sehen ist jedoch auch, dass sich horizontale Korngrenzen in den Schichten ausbilden, die den Ladungstransport hemmen. Diese Ergebnisse stehen im Kontrast zu Literaturbekannten Resultaten, die bei rotationsbeschichteten Perowskitschichten Kristalle über die gesamte Schichtdicke aufweisen [236–238]. Aus den Absorptionmessungen in Abb. 6.4(b) lässt sich schließen, dass diese Korngrenzen keinen signifikanten Einfluss auf die optischen Eigenschaften haben. Die steilen Absorptionskanten deuten zudem auf hoch polykristalline Perowskitschichten hin. Den Einfluss der schichtdickenabhängigen Absorption, sowie der Korngrenzen wird im nächsten Abschnitt in Bezug auf die Solarzellenwirkungsgrade hin untersucht.

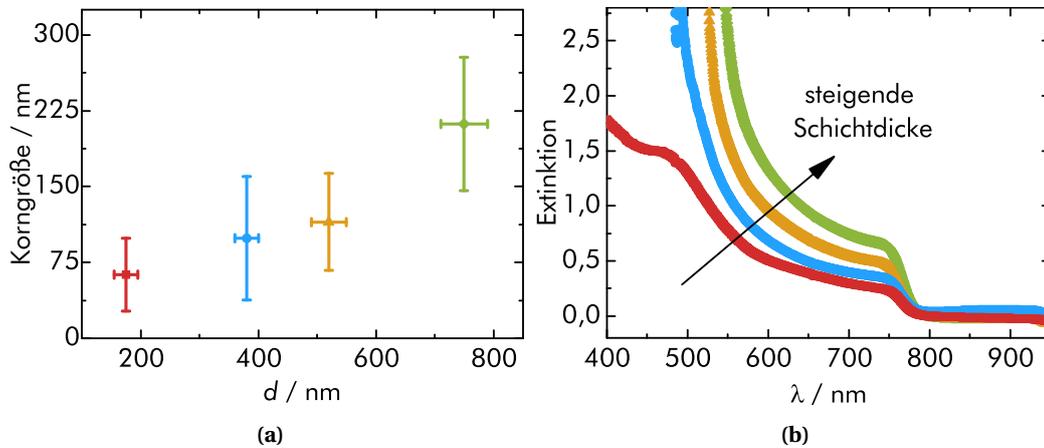


Abbildung 6.4: Mittlere Korngrößen (a) und (b) Absorption der gedruckten Perowskitschichten.

6.3. Charakterisierung der Solarzellen

Die Solarzellen sind im zuvor beschriebenen Aufbau hergestellt worden. Der Schichtstapel aus FTO/TiO₂ /Perowskit/Spiro-MeOTAD/Gold ist in Abb. 6.5(a) dargestellt. Aus den J-U-Kennlinien in Abb. 6.5(b) können die grundlegenden Verhaltensweisen der gedruckten Solarzellen abgeleitet werden (vgl. Abb. 6.6). Im Allgemeinen nimmt die Stromdichte (J_{SC}), die Leerlaufspannung (U_{OC}) und der Füllfaktors (FF) mit zunehmender Dicke des Perowskitabsorbers zu. Die Erhöhung der Stromdichte auf $21,5 \text{ mAcm}^{-2}$ mit zunehmender Schichtdicke ist auf eine Zunahme der Lichtabsorption, wie in Abb. 6.1(b) zu sehen zurückzuführen. Zusätzlich erhöht sich die U_{OC} mit der Schichtdicke auf über $1,06 \text{ V}$, was auf eine verbesserte Oberflächenabdeckung der Perowskitschicht zurückzuführen ist, die durch eine Erhöhung des Parallelwiderstandes (R_p) unterstützt wird. Der Füllfaktor (FF), der einen Kompromiss zwischen Oberflächenrekombination und elektrischem Feld beschreibt [203,204], also die Effizienz der Ladungsträgersammlung, folgt dem gleichen Trend mit einem Maximum von 67% für ein 520 nm dickes Bauelement. In Kombination ergibt sich ein Wirkungsgrad von über $15,3 \%$. Aus den beispielhaften J-U-Kennlinien lässt sich der schichtdickenabhängige Trend des Wirkungsgrades erkennen. Die optimale Schichtdicke von 520 nm bietet eine gute Oberflächenabdeckung und hocheffiziente Solarzellen. Geringere Absorberdicken führen zu einer geringeren Lichtabsorption und einer geringeren Filmabdeckung, wie in den REM Aufnahmen zu

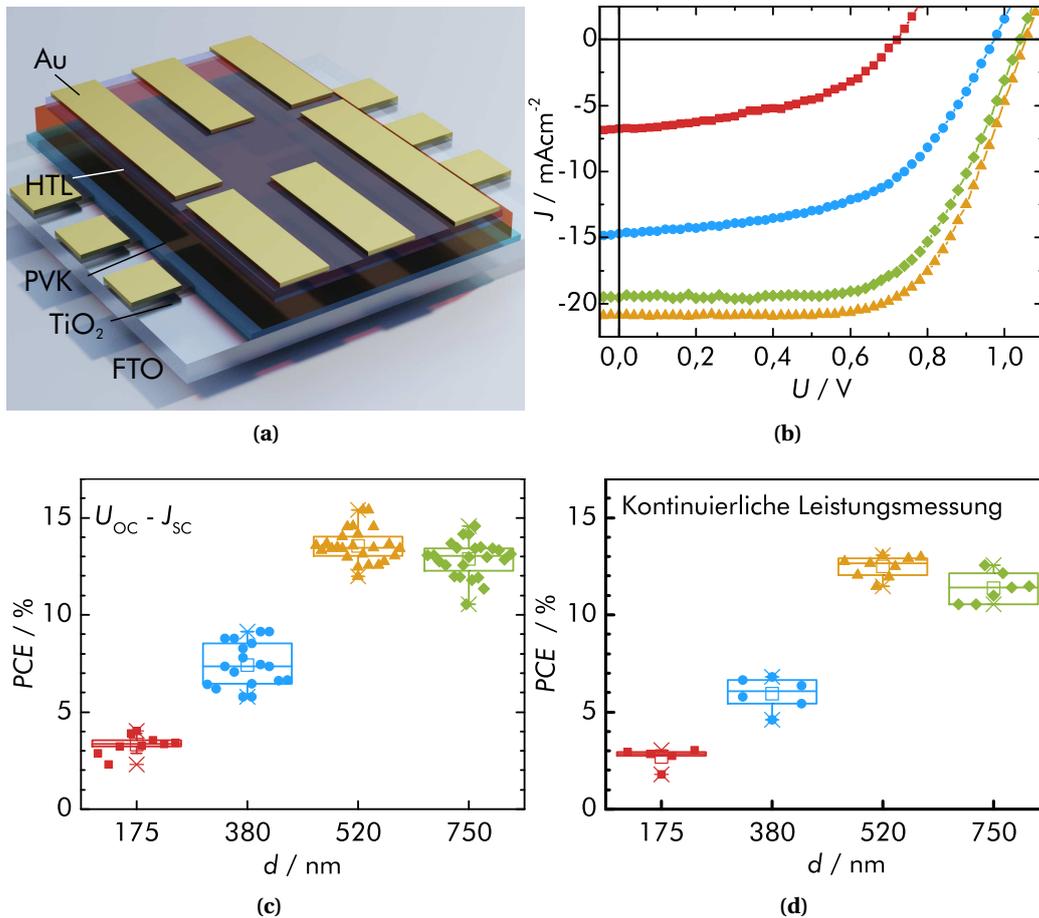


Abbildung 6.5: (a) Schematische Zeichnung des verwendeten Schichtstapels. (b) Strom-Spannungs-Kennlinien repräsentativer Solarzellen die bei 25 μm (175 nm), 35 μm (380 nm), 45 μm (520 nm) und 60 μm (780 nm) Tropfenabstand hergestellt wurden. (c) Statistik von ca. 20 Solarzellen pro Schichtdicke. Wirkungsgrade sind aus der J-U Kurve bestimmt. (d) Wirkungsgrad bestimmt durch Aufnahmen der Leistung bei konstanter Spannung nahe des Maximalen Leistungspunktes.

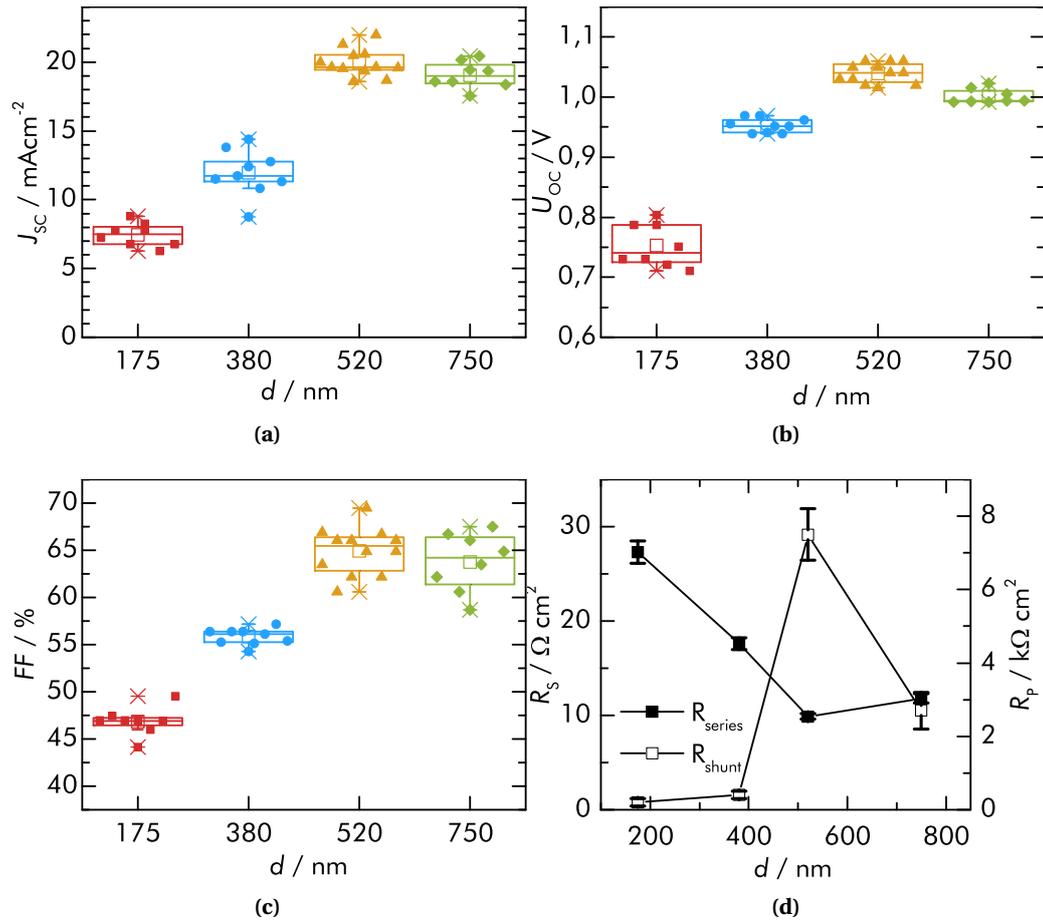


Abbildung 6.6: (a) Stromdichte J_{SC} , (b) offene Klemmspannung U_{OC} , (c) Füllfaktor FF und (d) Parallel R_{p} und Serienwiderstand R_{s} der hergestellten Mehrkationen-Perowskit-Solarzellen.

sehen ist (siehe Abb. 6.3). Der Grund für die nicht komplette Abdeckung liegt eventuell an dem großen Tropfenabstand von $60\ \mu\text{m}$, der im Bereich eines einzelnen Tropfendurchmessers von $75\ \mu\text{m}$ liegt. Daher kann ein kleiner Versatz der bedruckten Tropfen zu einer heterogenen Filmabdeckung führen. Schichtdicken über $520\ \text{nm}$ zeigen keinen Anstieg des Wirkungsgrades. Eine mögliche Erklärung ist, dass durch die Erhöhung der Schichtdicke die Rekombination erhöht ist und sich erhöhte Absorption und steigende Rekombination gegenseitig auslöschen. Während die extrahierten Werte für die J_{SC} ($21,5\ \text{mAcm}^{-2}$) und die U_{OC} ($1,06\ \text{V}$) nur geringfügig niedriger sind, liegt der FF (67%) um rund 10% Punkte ($\sim 15\%$ rel.) unter den gemeldeten Rekordwerten von Saliba *et al.* ($22,0\ \text{mAcm}^{-2}$, $1,13\ \text{V}$ bzw. 77%) [75]. Correa-Baena *et al.* korrelierten die Morphologie dickenabhängiger Perowskit-Solarzellen mit ihren elektrischen Eigenschaften [203, 204]. Sie konnten zeigen, dass bei homogenen und geschlossenen Schichten die Kristallgröße die Ladungsträgersammlung und damit den FF bestimmt, während die Rekombination und damit die U_{OC} unverändert bleibt. Der niedrige FF der gedruckten Solarzellen wird hauptsächlich durch die Abb. 6.3(a) dargestellten Korngrenzen herbeigeführt. Das führt zu einer reduzierten Ladungsträgeraufnahme, die hauptsächlich den FF und nicht die U_{OC} beeinflusst. Darüber hinaus wird ein vergleichsweise hohen Serienwiderstand (über $12\ \Omega\ \text{cm}^{-2}$) in allen gedruckten Geräten berechnet, der den FF und damit den Wirkungsgrad begrenzt (vergleiche Abb. 6.6). Diese Erkenntnisse werden durch eine Reihe von Messungen bei den gegebenen Absorberschichtdicken unterstrichen. Abbildung 6.5(c) und Abb. 6.6 zeigen die statistischen Werte von etwa 20 Solarzellen pro Versuchsreihe und unterstreichen die erläuterten Trends. Da die Perowskit-Solarzellen den Literatur bekannten Hystereseeffekt in J-U-Kurven zeigen, wurden eine Reihe von Messungen bei konstanter Spannung am Arbeitspunkt der Solarzellen durchgeführt, um zuverlässige und ehrliche Ergebnisse zu erhalten [239]. Die in Abb. 6.5(d) dargestellten Messwerte zeigen den gleichen Trend wie die J-U-Messung mit einem maximalen Wirkungsgrad von $12,9\%$ für eine $520\ \text{nm}$ dicke Perowskitschicht. Die geringen Abweichungen der Wirkungsgrade unterstreichen die hohe Qualität unseres Inkjet-Druckverfahrens. Für die $520\ \text{nm}$ dicke Perowskitschicht ist in Abb. 6.7 eine Strom-Spannungs-Kennlinie für verschiedene Messrichtungen, sowie eine externe Quanteneffizienz (EQE) dargestellt. Die Hysterese macht sich vor allem durch den verringerten FF bei Messung von J_{SC} zu U_{OC} bemerkbar. Ursache des beobachteten Hysterese Effekts ist die mit hoher Wahrscheinlichkeit Diffusion von Iod Ionen an die TiO_2 /Grenzfläche,

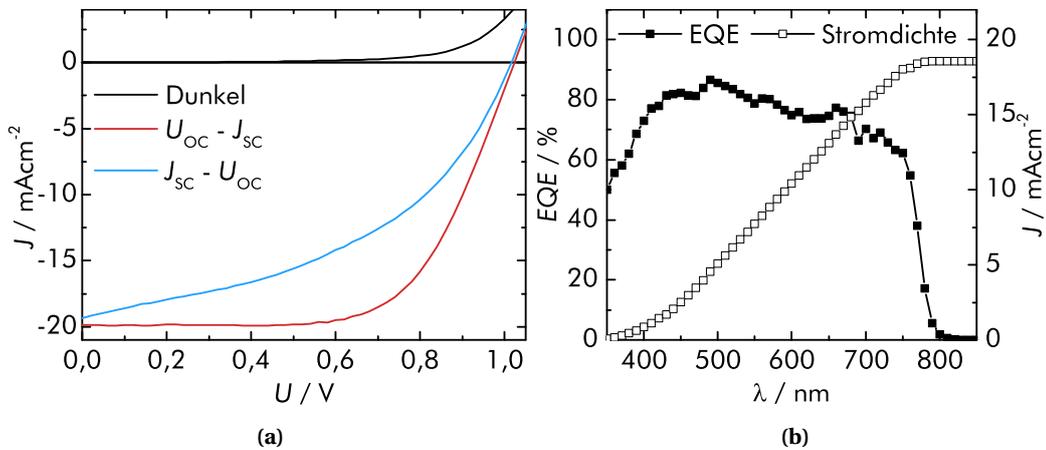


Abbildung 6.7: (a) Strom-Spannungs-Kennlinie und (b) externe Quanteneffizienz (EQE) einer 520 nm dicken gedruckten Perowskitschicht mit sichtbarer Hysterese: $U_{OC} - J_{SC}$: 1,03 V - 19,9 mAcm⁻² - 68,1 % - 14,0 %; $J_{SC} - U_{OC}$: 1,02 V - 19,5 mAcm⁻² - 45,4 % - 9,2 %.

wie sie in der Literatur beschrieben wurde. Im Rahmen dieser Arbeit wurde nicht im Detail auf diesen Effekt eingegangen, da er in der späteren Anwendung bei Betrieb am *mpp* keinen Einfluss hat. Die in den Strom-Spannungs-Kennlinien gemessenen Ströme (19,9 mAcm⁻² und 19,5 mAcm⁻²) sind im Einklang mit dem aufsummierten Strom mit 18,9 mAcm⁻² aus der EQE Messung.

6.4. Vergleich zu Methylammoniumbleitriiodid Solarzellen

Um die hervorragende Beschaffenheit der Mehrkationenperowskite zu demonstrieren, wurde die konstante Leistung von gedruckten Methylammoniumbleitriiodid und Mehrkationen-Perowskit-Solarzellen am Arbeitspunkt (siehe Abb. 6.8) verglichen. Die Herstellung und Charakterisierung der Methylammoniumbleitriiodid-Absorberschicht wurde im Detail in Abschnitt 4 beschrieben. Inkjet-gedruckte Referenzbauelemente mit einer Methylammoniumbleitriiodid-Zusammensetzung zeigen Wirkungsgrade von etwa 12 % in der Rückwärtsmessung der Strom-Spannungs-Kennlinie, stabilisieren sich aber nicht nach 5 min am maximalen Leistungspunkt. Die Inkjet-gedruckten Mehrkationenperowskite weisen dagegen eine stabile Leistungsabgabe von 12,9 %

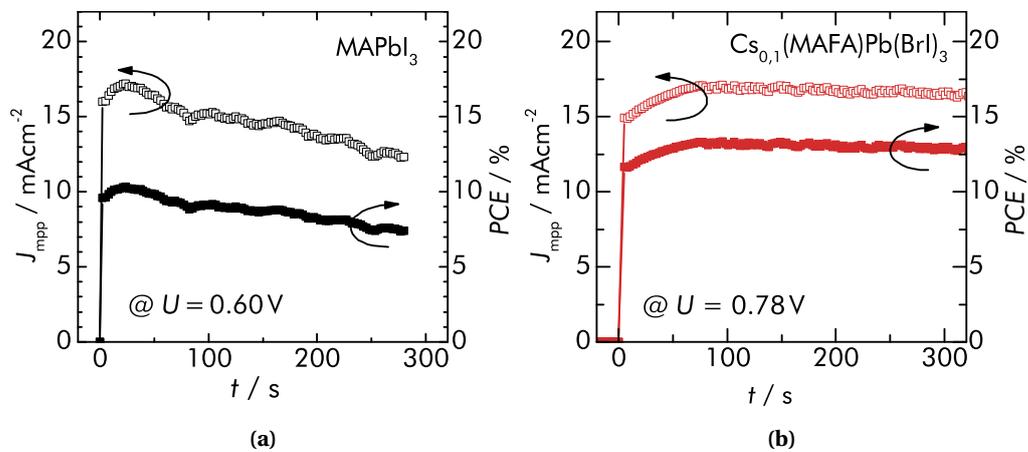


Abbildung 6.8: Wirkungsgrad bestimmt durch Aufnahmen der Leistung bei konstanter Spannung nahe des Maximalen Leistungspunktes für gedruckte Solarzellen aus (a) Methylammoniumbleitriiodid und (b) Mehrkationen-Perowskit. Der mpp ist hier eine untere Abschätzung, da die U_{OC} wandern kann

auf. Im Vergleich zur Rückwärtsmessung wird ein Rückgang des Wirkungsgrades um ca. 15 % erreicht, was die Bedeutung einer Messung bei konstanter Spannung für zuverlässige Ergebnisse unterstreicht. Besonders hervorgehoben werden die gezeigten Ergebnisse, durch die verbesserte Stabilität von Mehrkationen-Perowskiten. Abbildung 6.9(a) zeigt die normierten Wirkungsgrade für die Mehrkationen- und reinen Methylammoniumbleitriiodid-Solarzellen, die jeweils bei 23°C bzw. 80°C gehalten werden. Der Wirkungsgrad von Methylammoniumbleitriiodid Solarzellen sinkt bei 23°C auf die Hälfte ihrer ursprünglichen Wirkungsgrad nach 100 min. Außerdem sinkt der Wirkungsgrad nach 100 min bei 80°C auf weniger als 20 % des ursprünglichen Wirkungsgrades. Im Gegensatz dazu bleiben die Mehrkationen Perowskit-Solarzellen bei 23°C unverändert und weisen bei 80°C nur einen geringen Rückgang des Wirkungsgrades um 10 % auf. Neben der Temperaturstabilität ist die Langzeitstabilität von Interesse. In Abb. 6.9(b) sind die Wirkungsgrade von Solarzellen in einem Zeitraum von drei Wochen (512 h) dargestellt. Dazu wurden die Solarzellen mit einer ParyleneC-Barriereschicht gegenüber Wasser und Luftfeuchtigkeit verkapselt. Die Strom-Spannungs-Kennlinien wurden ausgewertet und anschließend die Solarzellen im Dunkeln unter kontrollierten Reinraumbedingungen gelagert (23°C , 45 %). Deutlich zu erkennen ist, dass die Mehrkationen Perowskit-Solarzelle stabiler ist. Auch nach knapp 500 h gibt es nahezu keine

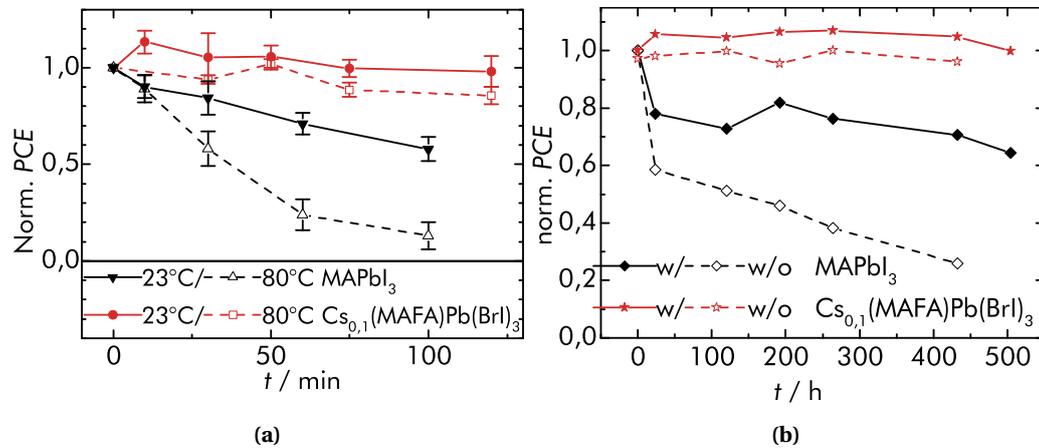


Abbildung 6.9: Vergleich der Temperaturstabilität (a) der gedruckten Solarzellen aus Methylammoniumbleitriiodid (Schwarz) und dem Mehrkationen-Perowskit (Rot) an Umgebungsluft 23 °C und 80 °C (55 %rh). (b) Lagerfähigkeit der gedruckten Solarzellen mit einer 500 nm dicken ParyleneC Passivierungsschicht (voll) und ohne Passivierungsschicht (leer).

Einbußen des Wirkungsgrades, während die Methylammoniumbleitriiodid-Solarzellen auf knapp 20 % des ursprünglichen Wirkungsgrades gefallen ist. Durch verkapseln der Solarzellen mit einer 500 nm dicken ParyleneC-Schicht, kann die Lebensdauer der Methylammoniumbleitriiodid-Solarzellen deutlich erhöht werden. Jedoch fällt der Wirkungsgrad auf knapp 60%. Für die Mehrkationen-Perowskite ist kein signifikanter Unterschied durch die Verkapselung festzustellen. Diese Ergebnisse bestätigen die beeindruckende Stabilität von Cäsium, Formamidinium und Methylammonium in Mehrkationen Perowskit Solarzellen gegen Feuchtigkeit und Hitze im Vergleich zu Referenz Methylammoniumbleitriiodid-Bauelementen.

6.5. Zusammenfassung

In diesem Abschnitt wurde der Einsatz von Inkjet-gedruckten Mehrkationen-Perowskiten mit verbesserter Temperatur und Strukturstabilität für Solarzellen gezeigt. Eine Parameteroptimierung des aus Kapitel 4 bekannten Druckprozesses erlaubt die Herstellung optisch dichter und kompakter Schichten des Mehrkationen-Perowskits, aus FA, MA und einem zehnpromtigen Anteil von Cs. Durch Veränderung des Tropfenabstandes konnte die Perowskitschichtdicke von 175 bis 780 nm variiert werden. Bei einer auf

den Wirkungsgrad optimierten Schichtdicke von 520 nm, erzielten die Mehrkationen-Perowskit-Solarzellen einen aus der Strom-Spannungs-Kennlinie bestimmten initialen Wirkungsgrad von bis zu 15,3 % und einen stabilisierten Wirkungsgrad von 12,9 %. Der Einsatz des Mehrkationen-Perowskits führte im Vergleich zu Methylammoniumbleitriiodid in Inkjet-gedruckten Perowskit-Solarzellen zu einer Erhöhung des initial gemessenen Wirkungsgrades um 35 %. Der Unterschied der gedruckten Solarzellen zu den aus der Literatur bekannten rotationsbeschichteten Solarzellen mit Wirkungsgraden von bis zu 20 % konnte der Prozessierung an Umgebungsluft zugeschrieben werden, sowie der Limitierung der Korngrößen [75]. Darüber hinaus wurde in diesem Kapitel gezeigt, dass nicht verkapselte Mehrkationen-Perowskit-Solarzellen im Betriebsmodus einer Temperatur von 80 °C für ca. 120 min standhielten, während nicht verkapselte Methylammoniumbleitriiodid-Bauelemente an dieser Stelle nahezu vollständig degradiert waren. Messungen des Wirkungsgrades im Laufe der Zeit ergaben eine Lagerfähigkeit der Mehrkationen-Perowskit-Solarzellen von mind. 500 h. Nach dieser Zeitspanne war der Wirkungsgrad der Methylammoniumbleitriiodid-Solarzelle auf 20 % des Ausgangswertes abgefallen. Durch Beschichtung einer Passivierungsschicht aus ParyleneC konnte das Abfallen des Wirkungsgrades der Methylammoniumbleitriiodid-Solarzelle auf 60 % des Ausgangswertes reduziert werden. Die Vorteile der gedruckten Mehrkationen-Perowskit-Solarzellen im Vergleich zu den Methylammoniumbleitriiodid-Solarzellen konnten in diesem Kapitel durch eine enorme Steigerung der Wirkungsgrade und eine verbesserte Stabilität gegenüber Temperatur und Feuchtigkeit verdeutlicht werden.

7. Anpassen des Farbeindrucks Inkjet-gedruckter Perowskit-Solarzellen

Im folgenden Kapitel wird der Farbeindruck der in Abschnitt 6 gezeigten Mehrkationen-Perowskit-Solarzellen durch zusätzliches Aufbringen eines lumineszierenden Farbstoffes verändert. Der Farbstoff wird dabei ebenso, wie die Perowskabsorberschicht per Inkjet-Druck aufgebracht, um größtmögliche Flexibilität in Form und Größe zu erhalten. In Abschnitt 7.1 wird das Thema motiviert und der Aufbau der Solarzellen beschrieben. Abschnitt 7.2 befasst sich mit dem Einfluss einer roten Farbstoffschicht auf den Wirkungsgrad der Perowskit-Solarzelle. Der Abschnitt 7.3 gibt einen Ausblick auf das Potenzial des beschriebenen Prozesses für mehrfarbige Perowskit-Solarzellen. Die Ergebnisse in diesem Kapitel sind in Zusammenarbeit mit Stefan Schlißke (LTI) und Efthymios Klampaftis (IMT) entstanden und werden zur Veröffentlichung aufgearbeitet.

7.1. Einleitung

Durch die enormen Kostensenkungen von Photovoltaik-Modulen und dem damit einhergehenden Anstieg der installierter Leistung wird die Photovoltaik für immer mehr Bereiche interessant [3, 5]. Durch die jährlichen Wachstumsraten von ca. 40 % (vgl. Abb. 1.1) dürfte die Photovoltaik bis zum Jahr 2040 zur größten kohlenstoffarmen Stromquelle machen. In diesem Zusammenhang muss die Photovoltaik-Industrie ihre Produkte diversifizieren, um den heutigen und zukünftigen Bedürfnissen gerecht zu werden. Das Segment der gebäudeintegrierten Photovoltaik (engl. *building integrated photovoltaic*, BIPV) als Beispiel ist ein schnell wachsender Wachstumsmarkt, der unter anderem durch neue Gesetze in der EU vorangetrieben wird. Im Rahmen des Energie-

Strategiepapiers (engl. *Strategic Energy Technology*, SET) der EU wird die Entwicklung neuer Materialien, Produkte und Verfahren für neue und bestehende Gebäude, die die Integration von erneuerbaren Energien in Gebäuden ermöglichen diskutiert [240]. Für die BIPV bedeutet dies unter anderem eine größere Flexibilität in Bezug auf Farbe, Form und Transluzenz, so dass Architekten Photovoltaik-Produkte besser in die Gebäudehülle integrieren können [241]. Die Farbgebung von BIPV kann durch zusätzliches Aufbringen einer Farbe variiert werden. Dazu eignen sich vor allem Fluoreszenzfarbstoffe, welche Licht absorbieren und wieder emittieren, anstatt sie zu absorbieren oder zu reflektieren. Beide letztgenannten Ansätze führen zu einer inhärenten Abnahme des Photonenflusses zu den Solarzellen. Es hat sich jedoch gezeigt, dass fluoreszierende Farbstoffe den Wirkungsgrad der zugrunde liegenden Solarzellen entweder in günstigen Fällen erhöhen oder in anderen Fällen leicht verringern, wenn eine lumineszierende Schicht mittels Wellenlängenkonversion und Photolumineszenz über sie gelegt wird [242–250]. Der berührungslose Inkjet-Druck eröffnet die Möglichkeit, der kostengünstigen, großflächigen und durchsatzstarken Abscheidung sowohl der Solarzelle, als auch des Farbstoffes in variabler Form und Größe. In industriellen Anwendungen wird der Digitaldruck für den grafischen und dekorativen Druck von Verpackungen, Anhängern und Möbeln eingesetzt. Für verschiedene (opto-)elektronische Bauelemente wie z.B. Licht-emittierende Bauelemente [251, 252], Photovoltaik [253], Photodioden [254] oder integrierte Schaltungen [255] konnte die Leistungsfähigkeit des Inkjet-Druck demonstriert werden und wurde damit auch interessant für gedruckte Elektronik für den Massenmarkt [256]. In diesem Kapitel werden kommerziell erhältliche Fluoreszenzfarbstoffen von BASF (Lumogen-F) verwendet, die Photonen mit höherer Energie absorbieren und niedrig energetische Photonen emittieren. In Kombination mit den aus Kapitel 6 hergestellten Perowskit-Solarzellen zeigen wir das Potential des Inkjet-Drucks für BIPV.

7.2. Rot-lumineszierende Perowskit-Solarzellen

Im Folgenden wird die Kombination von Inkjet-gedruckten Lumineszenzfarbstoffen auf partiell Inkjet-gedruckten Perowskit-Solarzellen gezeigt. Die gedruckte Mehrkationen-Perowskitschicht wurde wie in Abschnitt 6 beschrieben aus der ursprünglichen Zusammensetzung von Saliba *et al.* entwickelt [75]. Die Perowskit-Solarzellen bestehen aus einer kompakten Schicht aus Titandioxid (TiO_2) auf strukturierten Fluor-dotierten

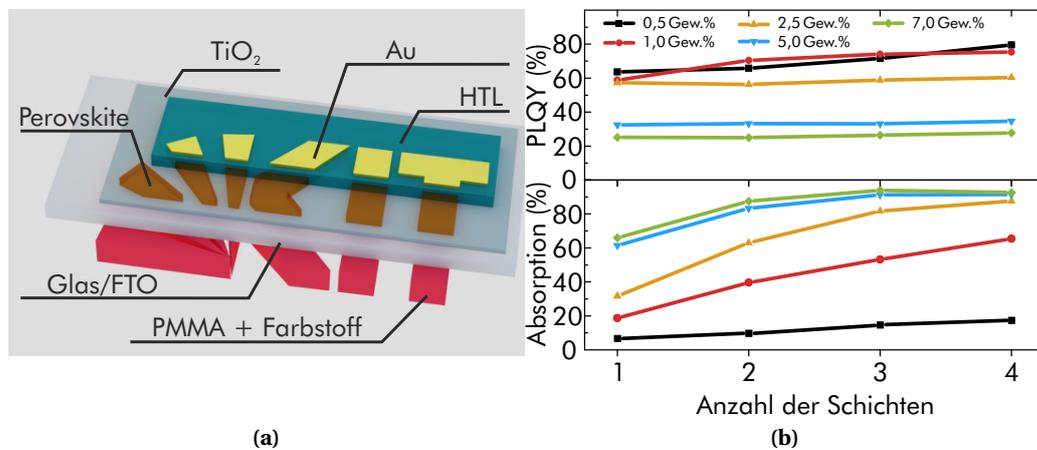


Abbildung 7.1: (a) Schichtstapel der Perowskit-Solarzelle mit lumineszierendem Farbstoff auf der Glasrückseite. (b) Photolumineszierende Quanteneffizienz und Absorption des roten Farbstoffes (R300). Gemessen von Dimitry Busko und Efthymios Klampaftis (KIT, IMT).

Zinnoxid (FTO). Anschließend wurde die Perowskitschicht aus einer 0,75 M Stamm-lösung mit einer Dicke von 450 nm gedruckt. Eine Schicht aus Spiro-MeOTAD wurde als Lochtransportschicht (HTL) auf die Oberfläche mittels Rotationsbeschichtung aufgebracht, gefolgt von einer mittels Vakuumsublimation hergestellten Gold-Elektrode. Auf der Rückseite der Solarzelle wurde der lumineszierenden Farbstoff mit Polymethylmethacrylat (PMMA) in beliebiger Form, wie in Abb. 7.1(a) dargestellt, gedruckt. Um optisch dichte Schichten mit hoher Photolumineszenzquantenausbeute (engl. *photoluminescent quantum yield*, PLQY) zu erzielen, wurden der PMMA-Basisfarbe verschiedene Gewichtsanteile des Lumineszenzfarbstoff zugegeben, um sowohl die Einfärbung der Solarzelle, als auch den Wirkungsgrades positiv zu beeinflussen. Wie in Abb. 7.1(b) zu sehen ist, hängt die PLQY hauptsächlich von der Konzentration des Farbstoffs in der bedruckten Schicht ab und steigt für kleinere Konzentrationen an. Um dennoch eine optisch Dichte lumineszierende Schicht zu erhalten, wurden mehrere Schichten übereinander gedruckt, während die Konzentration in jeder einzelnen Schicht relativ niedrig gehalten wird. Die resultierende Absorption hängt natürlich von der Anzahl der einzelnen Schichten und damit von der Gesamtschichtdicke nach dem Lambert-Beerschen Gesetz ab. Unsere Ergebnisse zeigen, dass bei hohen Farbstoffkonzentrationen (>5 Gew.-%) eine hohe Absorption (> 60 %) erreicht werden kann. Dabei wird jedoch die Fluoreszenz unterdrückt und eine niedrige Photolumineszenz-

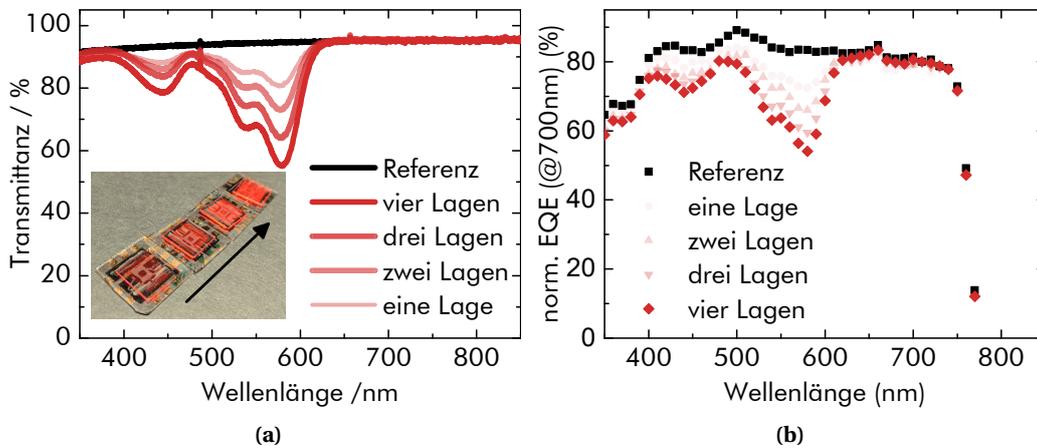


Abbildung 7.2: Einfluss und sich veränderte Farbwahrnehmung bei steigender Schichtdicke des rot fluoreszierenden Farbstoffes (R300). (a) Absorption auf Glas. (b) Externe Quanteneffizienz (EQE) in gedruckten Perowskit-Solarzellen.

quanteneffizienz von $< 25\%$ ist zu beobachten. Der beste Kompromiss, wurde bei einer Farbstoffkonzentration von 0,5 Gew.-% und vier übereinander gedruckter Lagen erzielt und wurde für weitere Experimente verwendet. Der Einfluss von lumineszierenden Farbstoffen auf die Leistungsfähigkeit von partiell Inkjet-gedruckten Perowskit-Solarzellen wurde an rechteckigen Solarzellen mit einer Zellfläche von 9 mm^2 untersucht, wie sie in Abschnitt 6 beschrieben wurde. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die PMMA-Schichten auf ein zusätzliches Glassubstrat mit unterschiedlicher Schichtdicke und Anzahl der Schichten gedruckt. Für die Messung der Perowskit-Solarzellen wurden die verschieden dicken lumineszierenden Farbstoffproben nachträglich auf die Rückseite des Solarzellenstapels aufgetragen. Damit kann der Einfluss der lumineszierenden Farbstoffschicht auf die Absorption und das EQE-Signal, wie in Abb. 7.2 gezeigt, gemessen werden. Aufgrund der höheren Absorption bei größer werdender Schichtdicke ist eine größere Absorptionsbande zu erkennen. Für eine bessere Vergleichbarkeit der Daten wurden die EQE-Werte auf das Signal bei 780 nm normiert, da dieses außerhalb der Absorption des roten Farbstoffes liegt. Die zuvor beobachteten Absorptionsbanden lassen sich auch im EQE-Signal gut erkennen. Um auszuschließen, dass die Solarzellen während der EQE Messung degradieren, wurde eine Vergleichsmessung zu Beginn und am Ende der Messreihe vorgenommen. Dabei wurde wie in Abb. A.3 gezeigt, keine Veränderung des Signals festgestellt. Die geringere Lichtabsorption zwischen 400 und

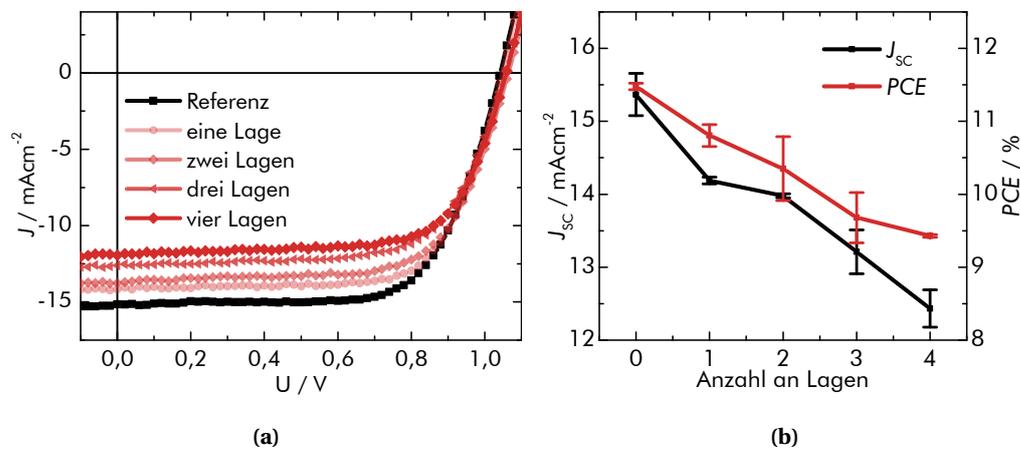


Abbildung 7.3: Einfluss des roten Farbstoffes (R300) auf den Wirkungsgrad der Solarzelle. (a) Strom-Spannungs-Kennlinie bei AM1,5G. (b) Änderung des Kurzschlussstroms (J_{sc}) und des Wirkungsgrades (PCE).

600 nm wirkt sich auch auf den Kurzschlussstrom (J_{sc}) der Solarzellen aus. J_{sc} sinkt von $15,5$ auf $12,5 \text{ mAcm}^{-2}$ mit zunehmender Anzahl der bedruckten Schichten [siehe Abb. 7.3(a)]. Auffallend ist das die Solarzellen, wie in Abb. 7.3(b) im gleichen Maße an Wirkungsgrad verlieren und von $11,5$ auf $9,5 \%$ sinken. Die offene Klemmspannung (U_{OC}), sowie der Füllfaktor (FF) sind also nicht durch die zusätzliche lumineszierende Absorberschicht betroffen. Die Verluste durch das absorbierte Licht sind auch in der EQE der gedruckten Perowskit-Solarzellen sichtbar [siehe Abb. 7.2(b)]. Die bei 780 nm normalisierte EQE zeigt ein typisches Verhalten für den zusätzlichen transparenten Glaträger. Bei der Messung der EQE mit dem lumineszierenden Farbstoff werden die Absolutwerte durch Absorptions- und Auskopplungsverluste reduziert. Die zusätzliche Schicht hat jedoch keinen Einfluss auf die Leistung der Solarzelle in den Regionen, in denen der Farbstoff keine Absorption zeigt. Wie in den in Abb. 7.4(b) gezeigten Messungen der Farbwahrnehmung nach dem CIE Standard (franz. *Commission internationale de l'éclairage*, CIE) zu sehen ist, haben die zusätzlichen Schichten einen signifikanten Einfluss auf die Farbwahrnehmung der Solarzelle.

7.3. Mehrfarbige Perowskit-Solarzellen

Die kommerzielle Verfügbarkeit verschiedener Farbstofftypen (Y083 (Gelb/Grün), V570 (Blau) und R300 (Rot)) ermöglicht darüber hinaus die ästhetische Modifikation bräunlicher Perowskit-Solarzellen. Wie in Abb. 7.4(a) zu sehen ist, haben verschiedene Farbstofftypen unterschiedliche Transmissionsspektren, die vom tiefblauen bis zum roten Bereich reichen. Darüber hinaus sind alle diese Farbstoffe in der gleichen PMMA-Tinte löslich, die oben beschrieben wurde. Kombiniert mit der digitalen Bedruckbarkeit der Perowskit-Solarzellen bietet dieser Ansatz die Möglichkeit, Perowskit-Solarzellen mit variabler Farbwahrnehmung herzustellen. Dieser erste Versuch ist in Abb. 7.4(a) zu sehen. In diesem Fall wird eine bedruckte Perowskitschicht auf die Rückseite eines Glasobjektträgers gedruckt, der bereits mit einer Inkjet-Druckten PMMA-Schicht überzogen ist. Sowohl der Perowskit als auch der PMMA-Farbstoff sind digital bedruckt, was die volle Gestaltungsfreiheit ermöglicht. Diese Farbstoffe haben dann weiterhin die Möglichkeit, die Farbwahrnehmung einer bräunlichen Perowskit-Solarzelle in die verschiedenen Richtungen abzustimmen [siehe Abb. 7.4(b)]. Die bräunliche Wahrnehmung der Perowskite-Solarzelle verschwindet vollständig, und verschiebt sich dann in Richtung der Farbstofffarben Rot, Grün oder Blau.

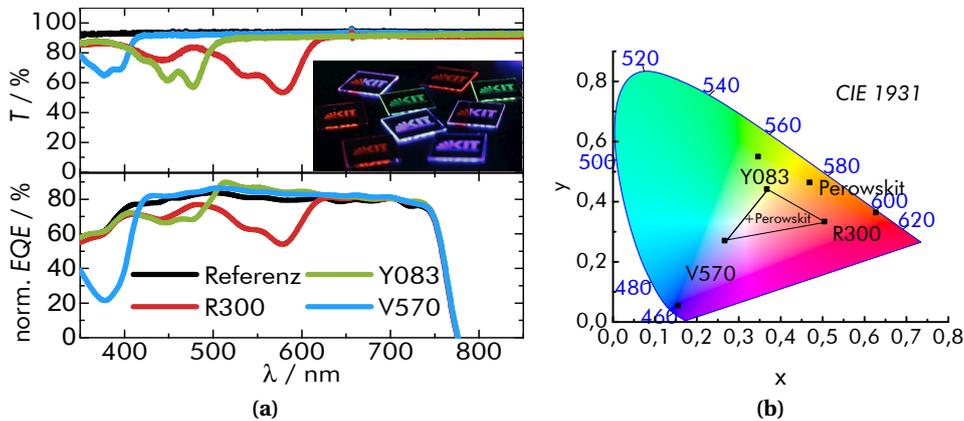


Abbildung 7.4: (a) Transmission und externe Quanteneffizienz (EQE) der verschiedenen Farbstoffe: Y083 (Gelb/Grün), V570 (Blau) und R300 (Rot). (b) Die verschiedenen Farbstoffe im RGB-Farbraum nach dem CIE-Schema auf Glas und auf den hergestellten Perowskit-Solarzellen.

7.4. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde der Machbarkeitsnachweis für frei gestaltbare und farbige Perowskitsolarzellen für gebäudeintegrierte Photovoltaikanwendungen (BIPV) mit Hilfe des Inkjet-Druckverfahrens erbracht. Die intrinsische braun-schwarze Farbgebung der Mehrkationen-Perowskit-Solarzellen konnte durch Drucken einer lumineszierenden Farbschicht auf die Glassrückseite verändert werden. Im Detail wurde der rote Farbstoff R300 (LumogenF, BASF) in verschiedenen Schichtdicken mittels Inkjet-Druck auf die Glassrückseite der Solarzelle gedruckt. Unter dem Sonnenspektrum AM1,5G wurde der Einfluss der zusätzlichen Absorberschicht auf den Wirkungsgrad untersucht. Durch die verminderte Absorption der Perowskit-Solarzelle wurde der Wirkungsgrad der Solarzelle um 15 % gesenkt. Im Gegenzug zeigen die Messung nach dem CIE-Standard einen deutlich ins Rote verschobenen Farbeindruck der Perowskit-Solarzelle. Erste Versuche gelber und blauer gedruckter Farbstoffe der LumogenF-Reihe (Y083, gelb/grün und V570, blau) auf Perowskit-Solarzellen zeigten ebenfalls eine deutliche Verschiebung der Farbwahrnehmung. Die Kombination der Inkjet-gedruckten Perowskit-Solarzellen mit den Inkjet-gedruckten Farbstoffen eröffnet vielfältige Möglichkeiten für BIPV in variabler Form und Farbe.

8. Zusammenfassung und Ausblick

Dünnschichten aus Perowskit zeichnen sich durch eine erstaunlich einfache Prozessierbarkeit und exzellente optoelektronische Eigenschaften aus. Durch intensive Forschung konnten die Wirkungsgrade von Perowskit-Solarzellen auf 22,7 % gesteigert werden und liegen damit im Bereich von Si- und CIGS-Solarmodulen. Die im Labor hergestellten Perowskit-Solarzellen mit Rekordwirkungsgraden sind dabei durch das Rotationsbeschichtungsverfahren hergestellt und weisen Solarzellenflächen von wenigen mm^2 auf. Bei steigender Aktivfläche leidet diese Prozessmethode unter der Ausbildung von Filminhomogenitäten und führt zu einem dramatischen Einbruch der erzielten Wirkungsgrade. Skalierbare Druckprozesse, wie das Inkjet-Druckverfahren wurden in dieser Arbeit zur Herstellung von optoelektronischen Bauelementen auf Basis von Metallhalogenid-Perowskiten verwendet.

Im ersten Kapitel des Ergebnisteils in Kapitel 4 wurde die Prozessentwicklung für effiziente Perowskit-Solarzellen auf Basis von Methylammoniumbleitriiodid beschrieben. Dieser Referenzprozess erlaubt die Herstellung von glatten und kompakten Perowskit-schichten durch Optimierung der Kristallisation unter kontrollierten Reinraumbedingungen (vgl. Zielsetzung Nr. 1). Erstmals wurden Perowskit-Solarzellen mit Wirkungsgraden von 12,7 % mittels Rotationsbeschichtung am InnovationLab und KIT hergestellt (vgl. Zielsetzung Nr.2). Aufbauend auf diesen Erkenntnissen konnten Perowskit-Solarzellen mittels Inkjet-Druck abgeschieden werden. Durch Kontrolle der Trocknungszeit und -umgebung konnten Perowskitschichten vergleichbarer Morphologie und Kristallstruktur gedruckt werden. Hauptaugenmerk lag dabei auf dem Trocknungsverhalten des gedruckten Perowskitnassfilms unter kontrollierten Vakuumbedingungen, welcher zu einer homogenen Kristallisation der Perowskitschicht führte. Durch Variation der Druckparameter, im Besonderen des Tropfenabstandes und des mehrlagigen Druckens, konnte die Schichtdicke gezielt variiert werden. Erstmals konnte damit ein Inkjet-Prozess gezeigt werden, der die Kontrolle der Schichtmorphologie auf einer

kompakten TiO_2 -Schicht zulässt. Die durch Vakuumtrocknung hergestellten Solarzellen erreichten mit 11,3 % einen Wirkungsgrad der nur um ca. 10 % unter den der rotationsbeschichteten Referenzsolarzellen lag (vgl. Zielsetzung Nr.3). Nicht umgewandeltes PbI_2 , welches als Isolator in der Solarzelle zurückbleibt konnte als Ursache für diese Differenz im Wirkungsgrad anhand Röntgendiffraktometrie- und Absorptionmessungen ausgemacht werden. Zum Zeitpunkt der Veröffentlichung im Jahr 2016 gehörten die gemessenen Wirkungsgrade zu den besten veröffentlichten Werten für Inkjet-gedruckte Metallhalogenid-Perowskit-Solarzellen [119, 121, 191, 192]. Durch eine komplexere Solarzellenarchitektur mit mesoporösem TiO_2 konnten leicht erhöhte Wirkungsgrade von bis zu 12 % erreicht werden [121]. Erst mit der im Februar 2018 veröffentlichten Arbeit von Liang *et al.* wurden Metallhalogenid-Perowskit-Solarzellen mit einem höheren Wirkungsgrad von bis zu 16 % gezeigt [122]. Die Herstellung der Perowskitschicht beruht dabei auf der in dieser Arbeit entwickelten Trocknung unter Vakuumbedingungen, wie sie in Kapitel 4 beschrieben und 2016 veröffentlicht wurde [119].

In Kapitel 5 wurde das vielseitige Inkjet-Druckverfahren ausgenutzt, um Methylammoniumbleitriiodidschichten Laser mit verteilter Rückkopplung (DFB-Laser) herzustellen (vgl. Zielsetzung Nr. 6 aus Abschnitt 1.2). Durch Kontrolle der Schichtdicke und Schichtmorphologie konnten erstmalig Inkjet-gedruckte DFB-Laser auf starren SiO_2 - und flexiblen PET-Substraten demonstriert werden. Die realisierten Prototypen der Perowskit-Laser zeigten bei einer Emissionswellenlänge von 780 nm eine geringe Halbwertsbreite von 0,3 bis 0,4 nm und einen Schwellenwert von 235 kWcm^{-2} bzw. 270 kWcm^{-2} auf periodisch strukturierten SiO_2 - bzw. flexiblen PET-Substraten. Darüber hinaus wurde der Inkjet-Druck genutzt um homogene und optisch dichte Schichten in variabler Form, wie beispielsweise dem KIT-Logo herzustellen. Die Möglichkeit den Perowskit auf ein per Nanostrukturprägung periodisch strukturiertes flexibles PET-Substrat zu drucken, unterstreicht das Potenzial des entwickelten Druckprozesses. Diese Ergebnisse ebnen den Weg für digital gedruckte Perowskit-DFB-Laser für photonische Mikrosysteme und Lab-on-a-Chip Anwendungen in diversen Formen.

In Kapitel 6 wurde der Einsatz eines Mehrkationen-Perowskits von höherer chemischer Komplexität aus Cäsium, Formamidinium und Methylammonium für das Inkjet-Druckverfahren untersucht. Der Mehrkationen-Perowskit wurde aufgrund höherer Wirkungsgrade und verbesserter Stabilität im Vergleich zu dem in Kapitel 4 vorgestellten Materialsystem verwendet. Es konnte gezeigt werden, dass sich die Kristallisation

des Mehrkationen-Perowskites, durch Anpassen des in Kapitel 4 beschriebenen Herstellungsprozesses an die geänderte Perowskit- und Tintenzusammensetzung, kontrollieren lässt. Durch Variation des Tropfenabstandes konnte die Schichtdicke und damit die Absorptionslänge auf eine optimale Schichtdicke von 520 nm eingestellt werden. Die gedruckten Mehrkationen-Perowskit-Solarzellen erzielten einen initialen Wirkungsgrad von bis zu 15,3 % und damit einen Anstieg von 35 % im Vergleich zu den in Kapitel 4 gezeigten Solarzellen. Erstmals konnten bei konstanter Spannung gemessene stabilisierte Wirkungsgrade von 12,9 % bestimmt werden, die eine untere Abschätzung des Wirkungsgrades erlauben. Es konnte aufgezeigt werden, dass die Korngrößen der gedruckten Perowskitschichten maximal der halben Schichtdicke entsprechen und damit einen, wenn nicht sogar den limitierenden Faktor zum Erreichen der Rekordwirkungsgrade von rotationsbeschichteten Solarzellen darstellt. Außerdem konnte gezeigt werden, dass die Strukturstabilität und Lagerfähigkeit der Mehrkationen-Perowskite unter Einfluss von Feuchtigkeit und Temperatur im Vergleich zu Methylammoniumbleitriiodid deutlich erhöht ist. Eine gemessene Lagerfähigkeit von über 500 h erlaubte den erfolgreichen Abschluss der in Kapitel 1.2 beschriebenen Zielsetzung Nr.4.

Kapitel 7 beschäftigt sich mit einem neuartigen Verfahren, welches Inkjet-gedruckte Solarzellen erfolgreich mit dem Dekordruck verknüpft. Durch den Einsatz kommerziell erhältlicher Farbstoffe konnte die Farbwahrnehmung variiert werden. Dies spielt beispielsweise für die Gebäudeintegration von Photovoltaiksystemen (BIPV) eine besondere Rolle, bei der sowohl aus baurechtlichen aber auch aus ästhetischen Gründen eine Farbanpassung nötig ist. Die Farbwahrnehmung der Perowskit-Solarzellen konnte durch den Einsatz kommerziell erhältlicher Farbstoffe der LumogenF-Reihe von Braun/Schwarz zu Blau, Rot und Gelb/Grün im RGB-Farbraum variiert werden. Zudem konnte gezeigt werden, dass die Reduktion des Wirkungsgrades direkt mit der verminderten Lichtabsorption und dem damit verbundenen niedrigeren Photostrom in der Perowskitschicht korreliert. Durch Kombination der Inkjet-gedruckten Perowskit-Solarzelle und dem Inkjet-gedruckten Farbstoff konnte ein Machbarkeitsnachweis für BIPV kompatible effiziente Perowskit-Solarzellen in variabler Form und Farbe erbracht werden (vgl. Zielsetzung Nr. 5 aus Abschnitt 1.2).

Diese Arbeit zeigt, dass sich der digitale Inkjet-Druck zur Herstellung von kompakten und optisch dichten Perowskitschichten für diverse Anwendungen eignet. Der vorgestellte Herstellungsprozess lässt sich variabel einstellen und ermöglicht das Dru-

cken der verschiedenen Perowskitschichten auf unterschiedlichen Substraten, wie SiO_2 , TiO_2 , PET und Glas. Unter Ausnutzung der Vorteile des *Drop-on-Demand* Inkjet-Druckverfahrens konnte sowohl die Schichtdicke als auch Form und Größe kontrolliert werden, um die optoelektronischen Eigenschaften der hergestellten Solarzellen und optisch gepumpten Laser zu optimieren. Die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse sind als Grundstein für weitere Arbeiten an Inkjet-gedruckten optoelektronischen Bauelementen zu sehen. Neben dem Einsatz in Solarzellen ist daher das Drucken der Perowskitschichten als Emitterschicht in Leuchtdioden von Interesse. Des Weiteren können sich nachfolgende Arbeiten mit der Substitution einzelner Schichten des Solarzellenstapels widmen, um vollständig gedruckte und skalierbare Solarzellen herzustellen. Dazu wurden bereits erste Untersuchungen durchgeführt, welche sich auf das Drucken einer nanopartikulären TiO_2 -Tinte fokussierte. Dies ermöglicht eine drastische Reduktion der Prozesstemperatur von $500\text{ }^\circ\text{C}$ auf $100\text{ }^\circ\text{C}$, ohne den Wirkungsgrad der Solarzellen dramatisch zu beeinflussen. Erste Ergebnisse mit gedruckten TiO_2 -Schichten zeigten Wirkungsgrade von bis zu 13 % und werden zur Veröffentlichung durch Ihtiaz Hossain (KIT) aufbereitet. Vollständig-gedruckte Perowskit-Solarzellen sind auch in Verbindung mit optisch gepumpten Lasern von Interesse für *Lab-on-a-Chip* oder andere Anwendungen, bei welchen die hohe Präzision des Inkjet-Druckverfahrens und die Herstellung kleiner Flächen mit definierter Größe und Form erforderlich ist. Das Inkjet-Druckverfahren eignet sich durch die hohe Präzision der einzelnen Tropfen auch zur Herstellung kleiner Flächen definierter Größen.

Weitere Arbeiten am KIT im Bereich der Inkjet-gedruckten Perowskit-Solarzellen sind im Zuge des von der Helmholtz-Gemeinschaft geförderten Zukunftsprojekts PEROSEED (*Perovskite based solar energy conversion-efficient, environmentally-benign, durable*) vorgesehen. Dazu zählt die Skalierung der gedruckten Schichten auf mindestens 100 cm^2 bei vergleichbarer Morphologie und optoelektronischen Eigenschaften mit einem Wirkungsgrad von 15 %. Von großer Bedeutung für Industrie und Forschung ist zudem die Kombination von Perowskit-Solarzellen mit industriell hergestellten Si- oder CIGS-Solarmodulen. Durch Variation der Kationen und Halogenide kann die Bandlücke an die jeweiligen Anforderungen der Solarmodule angepasst werden. Die Entwicklung eines additiven Prozesses auf bestehende Si- oder CIGS-Solarmodule, ohne deren Herstellungsprozess zu verändern könnten in den nächsten Jahren zu ersten Perowskit-Tandemmodulen führen. Eine kostengünstige Möglichkeit, das Perowskitmodul herzu-

stellen, bietet der hier untersuchte Inkjet-Druck. Damit scheinen gedruckte Perowskit-Solarzellen erstmals in der Lage, das Versprechen der organischen Photovoltaik von kostengünstiger, großflächiger und einfacher Herstellung auch für industrielle Anwendungen umsetzen zu können.

A. Anhang

A.1. Oberflächenspannung der verwendeten Lösungsmittel und Perowskittinten

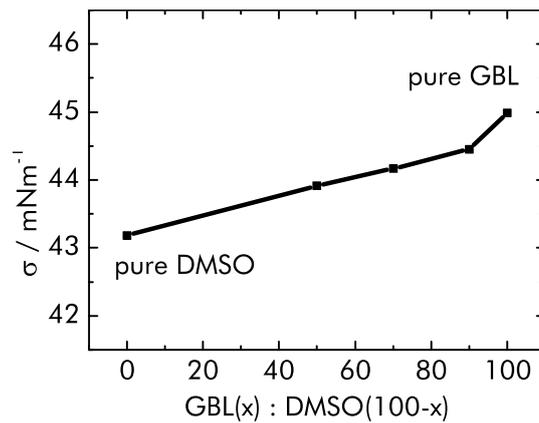


Abbildung A.1: Oberflächenspannung der verwendeten Methylammoniumbleitriiodid Perowskittinte bei verschiedenen Mischungsverhältnissen von GBL zu DMSO.

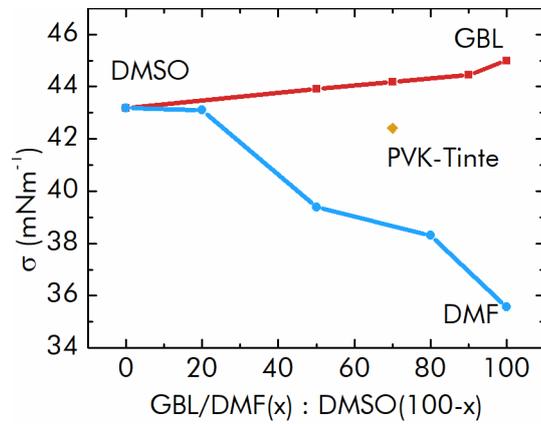


Abbildung A.2: Oberflächenspannung der Mehrkationenperowskittinte bei unterschiedlicher Lösungsmittelzusammensetzung. In gelb markiert ist die verwendete Perowskittinte im Mischungsverhältnis 0,46:0,26:0,28 (GBL:DMF:DMSO).

A.2. Stabilität der Mehrkationen-Solarzelle in der EQE-Messung

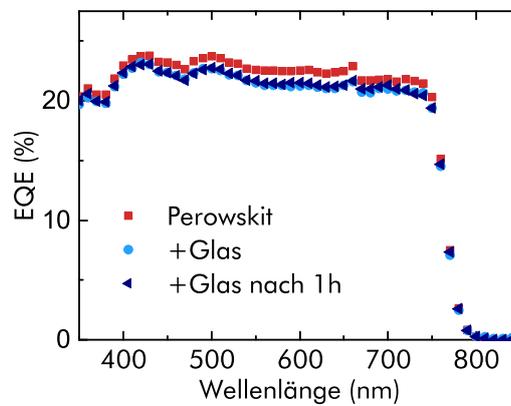


Abbildung A.3: Stabilität der Perowskit-Solarzelle. Externe Quanteneffizienz (EQE) zu Beginn einer Messreihe und am Ende, nach ca. 1 Stunde Messzeit.

Abbildungsverzeichnis

1.1. Weltweit installierte Leistung und Kosten von Photovoltaikanlagen.	3
2.1. Übersicht der wichtigsten Inkjet-Technologien.	8
2.2. Aufbau und Funktionsweise eines Inkjet-Druckkopfes im kontinuierlichen und thermischen Druckverfahren.	10
2.3. Schematischer Aufbau der verschiedenen piezoelektrischen Inkjetmodi. I: Quetsch-, II: Biege-, III: Druck- und IV: Scher-Modus.	12
2.4. Polarisation des ferroelektrischen Blei-Zirkonat-Titanat (PZT) im Scher-Modus.	13
2.5. Marktausblick für die Inkjet-Drucktechnologie und gedruckte Elektronik nach Variant Market Research.	14
2.6. Druckbereich der Tintenformulierung anhand der Ohnesorgezahl nach Derby <i>et al.</i>	16
2.7. Die vier Phasen der Tropfenentstehung im piezoelektrischen Druckkopf.	17
2.8. Tropfenbildung bei verschiedenen Spannungen (18V, 26V) und Frequenzen (2kHz, 10kHz) im zeitlichen Verlauf.	19
2.9. Positionierung der Tropfen. I/II: 2D und 3D Aufnahme der nicht optimierten Tropfen. III/IV: 2D und 3D Aufnahme der optimierten Tropfen. Es wurden jeweils 5 Düsen mit einem Tropfenabstand von 200 µm gedruckt.	19
2.10. Kontaktwinkel zwischen Flüssigkeitstropfen und Substrat nach Young.	20
2.11. Kristallstruktur des Perowskit in der ABX ₃ -Struktur. Ionenradii nach Kieslicht <i>et al.</i> [54].	23
2.12. Ersatzschaltbild einer Solarzelle nach dem Eindioden-Modell.	34
2.13. Strom-Spannungs-Kennlinie einer Solarzelle nach dem Dioden-Modell.	35
2.14. Einfluss des Serien- und des Parallelwiderstandes auf die Strom-Spannungs-Kennlinie einer Solarzelle nach dem Eindioden-Modell.	37

2.15. Termschema eines 3-Niveau-Systems und schematische Zeichnung eines Lasers mit verteilter Rückkopplung.	38
3.1. Schematische Zeichnung zur Einstellung des Tropfenabstandes mittels Verdrehen des Druckkopfes zur Druckrichtung. Der Tropfenabstand sinkt mit kleiner werdendem Winkel.	43
3.2. (I) Inkjet-gedruckten Tropfen in einem Abstand (engl. <i>dropspacing</i>) von 200 μm . (II) Vereinigung der Tropfen zu einer Fläche bei einem Tropfenabstand von 45 μm . (III) Strukturierte Silbertinte mit einem Tropfenabstand von 45 μm gedruckt.	44
4.1. Schematische Zeichnung des verwendeten Solarzellenstapels und die zugehörigen Energieniveaus der verwendeten Materialien.	51
4.2. Charakterisierung der Perowskitschichten, hergestellt mittels Rotationsbeschichtung.	52
4.3. Einfluss der Stickstoffatmosphäre auf die rotationsbeschichteten Perowskitschichten.	54
4.4. Strom-Spannungs-Kennlinie hergestellter Perowskit-Solarzellen unter Einfluss von N_2	54
4.5. Benetzungsverhalten und Benetzungskurven der Perowskittinte auf einer TiO_2 Oberfläche.	56
4.6. Kristallisation der gedruckte Perowskitschichten an Umgebungsluft. . .	58
4.7. Konzentrationsabhängige Weißlichtinterferometer Aufnahmen nach verschiedenen Trocknungszeiten im Vakuum und Ausheizens bei 100 °C. . .	60
4.8. Mittlere Oberflächenrauheit der in Abb. 4.7 gezeigten Druckbilder in Abhängigkeit der Lösungsmittelzusammensetzung, Konzentration und Trocknungszeit im Vakuum.	61
4.9. Topographie und Höhenprofile der gedruckten Schichten in Abhängigkeit von Tropfenabstand und Anzahl der gedruckten Lagen.	63
4.10. AFM-Aufnahmen und berechnete Korngrößen der gedruckten Perowskitschichten auf FTO/ TiO_2 -Substraten.	65
4.11. Röntgendiffraktion- und Absorptionsmessung der gedruckten Schichten.	66
4.12. Ortsaufgelöste Stromdichte der hergestellten Solarzellen mittels LBIC-Messung.	69

5.1. Schematische Zeichnung des Herstellungsprozesses von nanostrukturier- ten PET Substrate.	75
5.2. Foto eines replizierten Gitters auf einer flexiblen PET Folie und einer gedruckte Perowskitschicht auf PET-Substrat.	76
5.3. Oberflächenrauheit und Rasterkraftmikroskopieaufnahmen von gedruck- ten Methylammoniumbleitriiodid-Schichten auf Glas.	78
5.4. Charakterisierung eines Inkjet-gedruckten Methylammoniumbleitriiodid- Lasers auf einem starren SiO ₂ -Substrat.	79
5.5. Charakterisierung eines Inkjet-gedruckten Methylammoniumbleitriiodid- Lasers auf einem flexiblen PET-Substrat	80
5.6. Emissionsstabilität eines Inkjet-gedrucktenr Methylammoniumbleitriiodid- Lasers auf einem flexiblen PET-Substrat	81
5.7. Charakterisierung Inkjet-gedruckter Methylammoniumbleitriiodid-Schichten auf Glas im KIT-Logo..	82
6.1. Schichtdicke (a) und Rauigkeit (b) des gedruckten Mehrkationen-Perowskits in Abhängigkeit von Konzentration und Lösungsmittelzusammensetzung. 87	
6.2. Fotos der gedruckte Perowskitschicht und des hergestellten Solarzellen- stapels.	88
6.3. Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen an Querschnitten von Schichtdicken- abhängigen Perowskit-Solarzellen.	89
6.4. Korngröße und Absorption der gedruckten Perowskitschichten.	90
6.5. Schematische Zeichnung des verwendeten Mehrkationenschichtstapels, Strom-Spannungs-Kennlinien repräsentativer Solarzellen und Statistik der Wirkungsgrade.	91
6.6. Charakteristik der hergestellten Mehrkationen-Perowskit-Solarzellen. . .	92
6.7. Strom-Spannungs-Kennlinie und externe Quanteneffizienz einer 520 nm dicken gedruckten Perowskitschicht mit sichtbarer Hysterese.	94
6.8. Wirkungsgrad bestimmt durch Aufnehmen der Leistung bei konstanter Spannung nahe des Maximalen Leistungspunktes für gedruckte Solarzel- len aus.	95
6.9. Vergleich der Temperaturstabilität und Lagerfähigkeit der gedruckten Solarzellen aus Methylammoniumbleitriiodid und dem Mehrkationen- Perowskit an Umgebungsluft.	96

7.1. Schichtstapel der Perowskit-Solarzelle mit lumineszierendem Farbstoff auf der Glasrückseite, sowie gemessene photolumineszierende Quanteneffizienz und Absorption des roten Farbstoffes.	101
7.2. Einfluss und sich veränderte Farbwahrnehmung bei steigender Schichtdicke des rot fluoreszierenden Farbstoffes auf Absorption und externer Quanteneffizienz in gedruckten Perowskit-Solarzellen.	102
7.3. Einfluss des roten Farbstoffes auf den Wirkungsgrad der Solarzelle. . . .	103
7.4. Transmission, externe Quanteneffizienz und CIE-Daten der verschiedenen Farbstoffe auf Glas und auf den hergestellten Perowskit-Solarzellen.	104
A.1. Oberflächenspannung der verwendeten Methylammoniumbleitriiodid Perowskittinte bei verschiedenen Mischungsverhältnissen von GBL zu DMSO.	113
A.2. Oberflächenspannung der Mehrkationenperowskittinte bei unterschiedlicher Lösungsmittelzusammensetzung.	114
A.3. Stabilität der Perowskit-Solarzelle. Externe Quanteneffizienz zu Beginn einer Messreihe und nach ca. 1 Stunde Messzeit.	114

Tabellenverzeichnis

4.1. Aus Weißlichtinterferometeraufnahmen ermittelte Oberflächenrauheit der Perowskitschichten.	52
4.2. Solarzellencharakteristik der hergestellten Perowskit-Solarzellen nach unterschiedlichen Trocknungszeiten unter Vakuumbedingungen.	61
4.3. Schichtdickenabhängigkeit durch Variation des Tropfenabstandes und der Anzahl der gedruckten Lagen.	62
4.4. Einfluss der Druckparameter auf den Wirkungsgrad gedruckter Methylammoniumbleitriiodsolarzellen.	67

Literaturverzeichnis

- [1] BP. Energy Outlook Energy 2017, 2017.
- [2] ExxonMobil. 2017 Outlook for Energy: A view to 2040, 2017.
- [3] International Energy Agency. World Energy Outlook: Chapter 1 - Introduction and Scope. 2017.
- [4] WWF Deutschland. Living Planet Report 2016. 2016.
- [5] Dr. Harry White. Aktuelle Fakten zur Photovoltaik in Deutschland. *Fraunhofer ISE*, 49(0):1–51, 2012.
- [6] Renewable Energy Policy Network for the 21st Century. *Renewables 2017: Global Status Report*. 2017.
- [7] Sven Teske, Lueng Janis, Crespo Luis, Bial Marcel, Dufour Elena, Richter Christoph, Greenpeace International, ESTELA, and SolarPACES. Solar Thermal Electricity Global Outlook 2016. 2016.
- [8] National Renewable Laboratories. NREL efficiency chart, aufgerufen am 23.02.2018.
- [9] Claire Troadec. From Technologies to Market: Workshop Flexible Electronics IITC / MAM conference, 2015.
- [10] W.J. Lloyd and H.H. Taub. Ink jet printing. In *Output hardcopy devices*, pages 311–370. 1988.
- [11] Herman Wijshoff. *Structure and fluid-dynamics in piezo inkjet printheads*. 2008.
- [12] Jürgen Brünahl. *Physics of Piezoelectric Shear Mode Inkjet Actuators*. 2003.
- [13] Emine Tekin, Patrick J. Smith, and Ulrich S. Schubert. Inkjet printing as a deposition and patterning tool for polymers and inorganic particles. *Soft Matter*, 4(4):703, 2008.

-
- [14] Anke Teichler, Jolke Perelaer, and Ulrich S. Schubert. Inkjet printing of organic electronics - comparison of deposition techniques and state-of-the-art developments. *J. Mater. Chem. C*, 1(10):1910–1925, 2013.
- [15] Daniel Benjamin Soltman. *Understanding Inkjet Printed Pattern Generation*. PhD thesis, 2011.
- [16] Hue P Le. Progress and trends in ink-jet printing technology. *J. Imaging Sci. Technol.*, 42:49–62, 1998.
- [17] Gerard Cummins and Marc P Y Desmulliez. Inkjet Printing of Conductive Materials: A Review. *Circuit World*, 38:193–213, 2012.
- [18] Stephen R. Forrest. The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic. *Nature*, 428(6986):911–918, 2004.
- [19] Madhusudan Singh, Hanna M. Haverinen, Parul Dhagat, and Ghassan E. Jabbour. Inkjet printing-process and its applications. *Adv. Mater.*, 22(6):673–685, 2010.
- [20] Alberto Loi. *Inkjet printing : technique and applications for organic electronic devices*. PhD thesis, 2013.
- [21] Nuno Reis, Chris Ainsley, and Brian Derby. Ink-jet delivery of particle suspensions by piezoelectric droplet ejectors. *J. Appl. Phys.*, 97(9), 2005.
- [22] Kye Si Kwon and Wousik Kim. A waveform design method for high-speed inkjet printing based on self-sensing measurement. *Sensors Actuators, A Phys.*, 140(1):75–83, 2007.
- [23] Daehwan Jang, Dongjo Kim, Joocho Moon, Daehwan Jang, Dongjo Kim, and Joocho Moon. Influence of Fluid Physical Properties on Ink-Jet Printability Influence of Fluid Physical Properties on Ink-Jet Printability. *Langmuir*, 25(5):2629–2635, 2009.
- [24] Lord Rayleigh. On the Capillary Phenomena of Jets. *Proc. R. Soc. London*, 29(71):196–199, 1879.
- [25] Lord Rayleigh. On the instability of jets. *Proc. London Math. Soc.*, 10:4–12, 1878.
- [26] Lord Rayleigh. Further Observations upon Liquid Jets , in Continuation of Those Recorded in the Royal Society ' s ' Proceedings ' for March and May,1879. *Proc. R. Soc. London*, 34(1882-1883):130–145, 1879.

- [27] E Rune. Measuring instrument of the recording type, 1951.
- [28] Arthur M Lewis. Electrically operated character printer, 1967.
- [29] Richard G. Sweet. High Frequency Recording with Electrostatically Deflected Ink Jets. *Rev. Sci. Instruments Sci. Instruments*, 36(2):131–136, 1965.
- [30] Steven I Zoltan. Pulsed droplet ejecting system, 1972.
- [31] Variant Market Research: Printed electronics Market. Technical report, 2017.
- [32] Brian Derby. Inkjet Printing of Functional and Structural Materials: Fluid Property Requirements, Feature Stability, and Resolution. *Annu. Rev. Mater. Res.*, 40(1):395–414, 2010.
- [33] Gareth H. McKinley and Michael Renardy. Wolfgang von Ohnesorge. *Phys. Fluids*, 23(12), 2011.
- [34] Akihiro Kojima, Kenjiro Teshima, Yasuo Shirai, and Tsutomu Miyasaka. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *J. Am. Chem. Soc.*, 131(17):6050–6051, 2009.
- [35] Zhi-Kuang Tan, Reza Saberi Moghaddam, May Ling Lai, Pablo Docampo, Ruben Higler, Felix Deschler, Michael Price, Aditya Sadhanala, Luis M Pazos, Dan Credgington, et al. Bright light-emitting diodes based on organometal halide perovskite. *Nature nanotechnology*, 9(9):687–692, 2014.
- [36] Brandon R. Sutherland and Edward H. Sargent. Perovskite photonic sources. *Nat. Photonics*, 10(5):295–302, 2016.
- [37] Lidón Gil-Escrig, Giulia Longo, Antonio Pertegás, Cristina Roldán-Carmona, A Soriano, Michele Sessolo, and Henk J Bolink. Efficient photovoltaic and electroluminescent perovskite devices. *Chemical Communications*, 51(3):569–571, 2015.
- [38] Robert LZ Hoye, Matthew R Chua, Kevin P Musselman, Guangru Li, May-Ling Lai, Zhi-Kuang Tan, Neil C Greenham, Judith L MacManus-Driscoll, Richard H Friend, and Dan Credgington. Enhanced performance in fluorene-free organometal halide perovskite light-emitting diodes using tunable, low electron affinity oxide electron injectors. *Advanced Materials*, 27(8):1414–1419, 2015.
- [39] Konstantinos Chondroudis and David B Mitzi. Electroluminescence from an organic-inorganic perovskite incorporating a quaterthiophene dye within lead halide perovskite layers. *Chemistry of materials*, 11(11):3028–3030, 1999.

- [40] Toshiaki Hattori, Takahiro Taira, Masanao Era, Tetsuo Tsutsui, and Shugu Saito. Highly efficient electroluminescence from a heterostructure device combined with emissive layered-perovskite and an electron-transporting organic compound. *Chemical physics letters*, 254(1-2):103–108, 1996.
- [41] Masanao Era, Shinji Morimoto, Tetsuo Tsutsui, and Shogo Saito. Electroluminescent device using two dimensional semiconductor $C_6H_5C_2H_4NH_3\ 2PbI_4$ as an emitter. *Synthetic Metals*, 71(1-3):2013–2014, 1995.
- [42] Philipp Brenner, Mareike Stulz, Dorothee Kapp, Tobias Abzieher, Ulrich W. Paetzold, Aina Quintilla, Ian A. Howard, Heinz Kalt, and Uli Lemmer. Highly stable solution processed metal-halide perovskite lasers on nanoimprinted distributed feedback structures. *Appl. Phys. Lett.*, 109(141106):1–5, 2016.
- [43] Philipp Brenner, Ofer Bar-On, Tobias Siegle, Tobias Leonhard, Raz Gvishi, Carsten Eschenbaum, Heinz Kalt, Jacob Scheuer, and Uli Lemmer. 3D whispering-gallery-mode microlasers by direct laser writing and subsequent soft nanoimprint lithography. *Appl. Opt.*, 56(13):3703, 2017.
- [44] Philipp Brenner, Tim Glöckler, Diana Rueda-Delgado, Tobias Abzieher, Marius Jakoby, Bryce S. Richards, Ulrich W. Paetzold, Ian A. Howard, and Uli Lemmer. Triple cation mixed-halide perovskites for tunable lasers. *Opt. Mater. Express*, 7(11):4082–4094, 2017.
- [45] Valerio D’Innocenzo, Ajay Ram Srimath Kandada, Michele De Bastiani, Marina Gandini, and Annamaria Petrozza. Tuning the light emission properties by band gap engineering in hybrid lead-halide perovskite. *J. Am. Chem. Soc.*, 2014.
- [46] Brandon R Sutherland, Sjoerd Hoogland, Michael M Adachi, Chris TO Wong, and Edward H Sargent. Conformal organohalide perovskites enable lasing on spherical resonators. *ACS nano*, 8(10):10947–10952, 2014.
- [47] Felix Deschler, Michael Price, Sandeep Pathak, Lina E Klintberg, David-dominik Jarausch, Ruben Higler, Tomas Leijtens, Samuel D Stranks, Henry J Snaith, Richard T Phillips, and Richard H Friend. High Photoluminescence Efficiency and Optically Pumped Lasing in Solution-Processed Mixed Halide Perovskite Semiconductors. *J. Phys. Chem. Lett.*, 5(5):1421–1426, 2014.
- [48] Guichuan Xing, Nripan Mathews, Swee Sien Lim, Natalia Yantara, Xinfeng Liu,

- Dharani Sabba, Michael Grätzel, Subodh Mhaisalkar, and Tze Chien Sum. Low-temperature solution-processed wavelength-tunable perovskites for lasing. *Nat. Mater.*, 13(5):476–80, 2014.
- [49] C. R. Kagan, D. B. Mitzi, and C. D. Dimitrakopoulos. Organic-inorganic hybrid materials as semiconducting channels in thin-film field-effect transistors. *Science*, 286(5441):945–947, 1999.
- [50] David B Mitzi, Christos D Dimitrakopoulos, and Laura L Kosbar. Structurally tailored organic-inorganic perovskites: optical properties and solution-processed channel materials for thin-film transistors. *Chemistry of materials*, 13(10):3728–3740, 2001.
- [51] David B Mitzi, Christos D Dimitrakopoulos, Joanna Rosner, David R Medeiros, Zhengtao Xu, and Cevdet Noyan. Hybrid field-effect transistor based on a low-temperature melt-processed channel layer. *Advanced Materials*, 14(23):1772–1776, 2002.
- [52] Jie Ma and Lin-Wang Wang. The nature of electron mobility in hybrid perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. *Nano Letters*, 17(6):3646–3654, 2017. PMID: 28520434.
- [53] Jingshan Luo, Jeong-Hyeok Im, Matthew T Mayer, Marcel Schreier, Mohammad Khaja Nazeeruddin, Nam-Gyu Park, S David Tilley, Hong Jin Fan, and Michael Grätzel. Water photolysis at 12.3% efficiency via perovskite photovoltaics and earth-abundant catalysts. *Science*, 345(6204):1593–1596, 2014.
- [54] Gregor Kieslich, Shijing Sun, and Anthony K. Cheetham. Solid-state principles applied to organic-inorganic perovskites: new tricks for an old dog. *Chem. Sci.*, 5(12):4712–4715, 2014.
- [55] H. L. Wells. Über die Cäsium- und Kalium-Bleihalogenide. *Zeitschrift für anorganische Chemie*, 3(1):195–210, 1893.
- [56] Chr. Kn. Moller. Crystal Structure and Photoconductivity of Caesium Plumbohalides. *Nature*, 182:1436, 1958.
- [57] Dieter Weber. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBr}_x\text{I}_{3-x}$ ($x=0-3$), ein Sn(II)-System mit kubischer Perowskitstruktur. *Zeitschrift für Naturforsch.*, 33b(Ii):862–865, 1978.
- [58] D. B. Mitzi, S. Wang, C. A. Feild, C. A. Chess, and A. M. Guloy. Conducting layer-

- red organic-inorganic halides containing -oriented perovskite sheets. *Science*, 267(5203):1473–1476, 1995.
- [59] David B Mitzi. Synthesis, Structure, and Properties of Organic-Inorganic Perovskites and Related Materials. 48:1–121, 1999.
- [60] Kangning Liang, David B. Mitzi, and Michael T. Prikas. Synthesis and characterization of organic-inorganic perovskite thin films prepared using a versatile two-step dipping technique. *Chemistry of Materials*, 10(1):403–411, 1998.
- [61] Victor Moritz Goldschmidt. Die gesetze der krystallochemie. *Naturwissenschaften*, 14(21):477–485, 1926.
- [62] Tom Baikie, Yanan Fang, Jeannette M. Kadro, Martin Schreyer, Fengxia Wei, Subodh G. Mhaisalkar, Michael Grätzel, and Tim J. White. Synthesis and crystal chemistry of the hybrid perovskite (CH₃NH₃)PbI₃ for solid-state sensitised solar cell applications. *J. Mater. Chem. A*, 1(18):5628, 2013.
- [63] Constantinos C Stoumpos, Christos D Malliakas, and Mercouri G Kanatzidis. Semiconducting tin and lead iodide perovskites with organic cations: phase transitions, high mobilities, and near-infrared photoluminescent properties. *Inorg. Chem.*, 52(15):9019–38, 2013.
- [64] Yangyang Dang, Yang Liu, Youxuan Sun, Dongsheng Yuan, Xiaolong Liu, Weiqun Lu, Guangfeng Liu, Haibing Xia, and Xutang Tao. Bulk crystal growth of hybrid perovskite material CH₃NH₃PbI₃. *CrystEngComm*, 17(3):665–670, 2015.
- [65] T. Jesper Jacobsson, L. Josef Schwan, Mikael Ottosson, Anders Hagfeldt, and Tomas Edvinsson. Determination of Thermal Expansion Coefficients and Locating the Temperature-Induced Phase Transition in Methylammonium Lead Perovskites Using X-ray Diffraction. *Inorg. Chem.*, 54(22):10678–10685, 2015.
- [66] T. Jesper Jacobsson, Wolfgang Tress, Juan Pablo Correa-Baena, Tomas Edvinsson, and Anders Hagfeldt. Room Temperature as a Goldilocks Environment for CH₃NH₃PbI₃ Perovskite Solar Cells: The Importance of Temperature on Device Performance. *J. Phys. Chem. C*, 120(21):11382–11393, 2016.
- [67] Claudio Quarti, Edoardo Mosconi, James M. Ball, Valerio D’Innocenzo, Chen Tao, Sandeep Pathak, Henry J. Snaith, Annamaria Petrozza, and Filippo De Angelis. Structural and optical properties of methylammonium lead iodide across the

- tetragonal to cubic phase transition: implications for perovskite solar cells. *Energy Environ. Sci.*, 9(1):155–163, 2016.
- [68] A. Poglitsch and D. Weber. Dynamic disorder in methylammoniumtrihalogenoplumbates (II) observed by millimeter-wave spectroscopy. *J. Chem. Phys.*, 87(11):6373–6378, 1987.
- [69] Federico Brivio, Keith T Butler, Aron Walsh, and Mark Van Schilfgaarde. Relativistic quasiparticle self-consistent electronic structure of hybrid halide perovskite photovoltaic absorbers. *Physical Review B*, 89(15):155204, 2014.
- [70] Jarvist M Frost, Keith T Butler, Federico Brivio, Christopher H Hendon, Mark Van Schilfgaarde, and Aron Walsh. Atomistic origins of high-performance in hybrid halide perovskite solar cells. *Nano letters*, 14(5):2584–2590, 2014.
- [71] Aurelien MA Leguy, Jarvist Moore Frost, Andrew P McMahon, Victoria Garcia Sakai, W Kockelmann, ChunHung Law, Xiaoe Li, Fabrizia Foglia, Aron Walsh, Brian C O’regan, et al. The dynamics of methylammonium ions in hybrid organic–inorganic perovskite solar cells. *Nature communications*, 6:7124, 2015.
- [72] EL Unger, Lukas Kegelmann, K Suchan, D Sörell, Lars Korte, and Susanne Albrecht. Roadmap and roadblocks for the band gap tunability of metal halide perovskites. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(23):11401–11409, 2017.
- [73] Giles E. Eperon, Samuel D. Stranks, Christopher Menelaou, Michael B. Johnston, Laura M. Herz, and Henry J. Snaith. Formamidinium lead trihalide: a broadly tunable perovskite for efficient planar heterojunction solar cells. *Energy Environ. Sci.*, 7(3):982, 2014.
- [74] Hyosung Choi, Jaeki Jeong, Hak-Beom Kim, Seongbeom Kim, Bright Walker, Gi-Hwan Kim, and Jin Young Kim. Cesium-doped methylammonium lead iodide perovskite light absorber for hybrid solar cells. *Nano Energy*, 7:80–85, 2014.
- [75] Michael Saliba, Taisuke Matsui, Ji-Youn Seo, Konrad Domanski, Juan-Pablo Correa-Baena, Mohammad Khaja Nazeeruddin, Shaik M Zakeeruddin, Wolfgang Tress, Antonio Abate, Anders Hagfeldt, and Michael Grätzel. Cesium-containing Triple Cation Perovskite Solar Cells: Improved Stability, Reproducibility and High Efficiency. *Energy Environ. Sci.*, 9(6):1989–1997, 2016.

- [76] Rachel E Beal, Daniel J Slotcavage, Tomas Leijtens, Andrea R Bowring, Rebecca A Belisle, William H Nguyen, George F Burkhard, Eric T Hoke, and Michael D McGehee. Cesium lead halide perovskites with improved stability for tandem solar cells. *The journal of physical chemistry letters*, 7(5):746–751, 2016.
- [77] Jun Hong Noh, Sang Hyuk Im, Jin Hyuck Heo, Tarak N Mandal, and Sang Il Seok. Chemical Management for Colorful, Efficient, and Stable Inorganic - Organic Hybrid Nanostructured Solar Cells. *Nano Lett.*, 13(4):1764–1769, 2013.
- [78] Aditya Sadhanala, Felix Deschler, Tudor H Thomas, Sian E Dutton, Karl C Goedel, Fabian C Hanusch, May L Lai, Ullrich Steiner, Thomas Bein, Pablo Docampo, et al. Preparation of single-phase films of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}(1-x)\text{Br}(x))_3$ with sharp optical band edges. *The journal of physical chemistry letters*, 5(15):2501–2505, 2014.
- [79] Philip Schulz, Eran Edri, Saar Kirmayer, Gary Hodes, David Cahen, and Antoine Kahn. Interface energetics in organo-metal halide perovskite-based photovoltaic cells. *Energy Environ. Sci.*, 7(4):1377, 2014.
- [80] Byung-wook Park, Bertrand Philippe, Torbjörn Gustafsson, Kari Sveinbjörnsson, Anders Hagfeldt, Erik MJ Johansson, and Gerrit Boschloo. Enhanced crystallinity in organic–inorganic lead halide perovskites on mesoporous TiO_2 via disorder–order phase transition. *Chemistry of Materials*, 26(15):4466–4471, 2014.
- [81] Samuel D Stranks, Giles E Eperon, Giulia Grancini, Christopher Menelaou, Marcelo JP Alcocer, Tomas Leijtens, Laura M Herz, Annamaria Petrozza, and Henry J Snaith. Electron-hole diffusion lengths exceeding 1 micrometer in an organometal trihalide perovskite absorber. *Science*, 342(6156):341–344, 2013.
- [82] Stefaan De Wolf, Jakub Holovsky, Soo-Jin Moon, Philipp Loper, Bjoern Niesen, Martin Ledinsky, Franz-Josef Haug, Jun-Ho Yum, and Christophe Ballif. Organometallic halide perovskites: sharp optical absorption edge and its relation to photovoltaic performance. *The journal of physical chemistry letters*, 5(6):1035–1039, 2014.
- [83] Qingfeng Dong, Yanjun Fang, Yuchuan Shao, Jie Qiu, Lei Cao, and Jinsong Huang. Electron-hole diffusion lengths $> 175 \mu\text{m}$ in solution-grown $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ single crystals. *Sciencexpress*, 347(6225):967–970, 2015.
- [84] VM Burlakov, GE Eperon, HJ Snaith, SJ Chapman, and A Goriely. Controlling co-

- verage of solution cast materials with unfavourable surface interactions. *Applied Physics Letters*, 104(9):091602, 2014.
- [85] Giles E. Eperon, Victor M. Burlakov, Pablo Docampo, Alain Goriely, and Henry J. Snaith. Morphological Control for High Performance, Solution-Processed Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.*, 24(1):151–157, 2014.
- [86] Guijun Li, Kwong Lung Ching, Jacob YL Ho, Man Wong, and Hoi-Sing Kwok. Identifying the optimum morphology in high-performance perovskite solar cells. *Advanced Energy Materials*, 5(9), 2015.
- [87] Mingzhen Liu, Michael B Johnston, and Henry J Snaith. Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition. *Nature*, 501(7467):395–8, 2013.
- [88] Luis K Ono, Shenghao Wang, Yuichi Kato, Sonia R Raga, and Yabing Qi. Fabrication of semi-transparent perovskite films with centimeter-scale superior uniformity by the hybrid deposition method. *Energy & Environmental Science*, 7(12):3989–3993, 2014.
- [89] Qi Chen, Huanping Zhou, Ziruo Hong, Song Luo, Hsin-Sheng Duan, Hsin-Hua Wang, Yongsheng Liu, Gang Li, and Yang Yang. Planar heterojunction perovskite solar cells via vapor-assisted solution process. *J. Am. Chem. Soc.*, 136(2):622–5, 2014.
- [90] Julian Burschka, Norman Pellet, Soo-Jin Moon, Robin Humphry-Baker, Peng Gao, Mohammad K Nazeeruddin, and Michael Grätzel. Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells. *Nature*, 499(7458):316–9, 2013.
- [91] Nam Joong Jeon, Jun Hong Noh, Young Chan Kim, Woon Seok Yang, Seungchan Ryu, and Sang Il Seok. Solvent engineering for high-performance inorganic-organic hybrid perovskite solar cells. *Nat. Mater.*, 13(July):897–90,, 2014.
- [92] Manda Xiao, Fuzhi Huang, Wenchao Huang, Yasmina Dkhissi, Ye Zhu, Joanne Etheridge, Angus Gray-Weale, Udo Bach, Yi-Bing Cheng, and Leone Spiccia. A fast deposition-crystallization procedure for highly efficient lead iodide perovskite thin-film solar cells. *Angewandte Chemie*, 126(37):10056–10061, 2014.

- [93] Yixin Zhao and Kai Zhu. Solution Chemistry Engineering toward High-Efficiency Perovskite Solar Cells. *J. Phys. Chem. Lett.*, 5:4175–4186, 2014.
- [94] Hak-Beom Kim, Hyosung Choi, Jaeki Jeong, Seongbeom Kim, Bright Walker, Seyeong Song, and Jin Young Kim. Mixed solvents for the optimization of morphology in solution-processed, inverted-type perovskite/fullerene hybrid solar cells. *Nanoscale*, 6(12):6679–6683, 2014.
- [95] Dinghan Shen, Xiao Yu, Xin Cai, Ming Peng, Yingzhuang Ma, Xin Su, Lixin Xiao, and Dechun Zou. Understanding the solvent-assisted crystallization mechanism inherent in efficient organic–inorganic halide perovskite solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(48):20454–20461, 2014.
- [96] Wei Zhang, Michael Saliba, David T. Moore, Sandeep K. Pathak, Maximilian T. Hörantner, Thomas Stergiopoulos, Samuel D. Stranks, Giles E. Eperon, Jack A. Alexander-Webber, Antonio Abate, Aditya Sadhanala, Shuhua Yao, Yulin Chen, Richard H. Friend, Lara A. Estroff, Ulrich Wiesner, and Henry J. Snaith. Ultras-smooth organic-inorganic perovskite thin-film formation and crystallization for efficient planar heterojunction solar cells. *Nat. Commun.*, 6(6142):1–10, 2015.
- [97] Feng Wang, Hui Yu, Haihua Xu, and Ni Zhao. HPbI₃: a new precursor compound for highly efficient solution-processed perovskite solar cells. *Advanced Functional Materials*, 25(7):1120–1126, 2015.
- [98] James M. Ball, Michael M. Lee, Andrew Hey, and Henry J. Snaith. Low-temperature processed meso-superstructured to thin-film perovskite solar cells. *Energy Environ. Sci.*, 6(6):1739, 2013.
- [99] J. G. Tait, S. Manghooli, W. Qiu, L. Rakocevic, L. Kootstra, M. Jaysankar, C. a. Masse de la Huerta, U. W. Paetzold, R. Gehlhaar, D. Cheyns, P. Heremans, and J. Poortmans. Rapid composition screening for perovskite photovoltaics via concurrently pumped ultrasonic spray coating. *J. Mater. Chem. A*, 4(10):3792–3797, 2016.
- [100] Tomas Leijtens, Beat Lauber, Giles E Eperon, Samuel D Stranks, and Henry J Snaith. The importance of perovskite pore filling in organometal mixed halide sensitized TiO₂-based solar cells. *The journal of physical chemistry letters*, 5(7):1096–1102, 2014.

- [101] Xin Song, Weiwei Wang, Po Sun, Wanli Ma, and Zhi-Kuan Chen. Additive to regulate the perovskite crystal film growth in planar heterojunction solar cells. *Applied Physics Letters*, 106(3):033901, 2015.
- [102] Chuantian Zuo and Liming Ding. An 80.11% FF record achieved for perovskite solar cells by using the NH₄Cl additive. *Nanoscale*, 6(17):9935–9938, 2014.
- [103] Po-Wei Liang, Chien-Yi Liao, Chu-Chen Chueh, Fan Zuo, Spencer T Williams, Xu-Kai Xin, Jiangjen Lin, and Alex K-Y Jen. Additive enhanced crystallization of solution-processed perovskite for highly efficient planar-heterojunction solar cells. *Adv. Mater.*, 26(22):3748–3754, 2014.
- [104] Tobias Abzieher, Florian Mathies, Michael Hetterich, Alexander Welle, Dagmar Gerthsen, Uli Lemmer, Ulrich W Paetzold, and Michael Powalla. Additive-assisted crystallization dynamics in two-step fabrication of perovskite solar cells. *physica status solidi (a)*, 214(12), 2017.
- [105] Yani Chen, Yixin Zhao, and Ziqi Liang. Non-thermal annealing fabrication of efficient planar perovskite solar cells with inclusion of NH₄Cl. *Chemistry of Materials*, 27(5):1448–1451, 2015.
- [106] Jin Hyuck Heo, Sang Hyuk Im, Jun Hong Noh, Tarak N Mandal, Choong-Sun Lim, Jeong Ah Chang, Yong Hui Lee, Hi-jung Kim, Arpita Sarkar, K NazeeruddinMd, Michael Gratzel, and Sang Il Seok. Efficient inorganic-organic hybrid heterojunction solar cells containing perovskite compound and polymeric hole conductors. *Nat Phot.*, 7(6):486–491, 2013.
- [107] Gilbert N. Lewis. Acids and Bases. *J. Franklin Inst.*, 226:293–313, 1938.
- [108] Jin-wook Lee, Hui-seon Kim, and Nam-gyu Park. Lewis Acid - Base Adduct Approach for High Efficiency Perovskite Solar Cells. *Acc. Chem. Res.*, 49:311–319, 2016.
- [109] Michael M Lee, Joël Teuscher, Tsutomu Miyasaka, Takuro N Murakami, and Henry J. Snaith. Efficient Hybrid solar cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites. *Science*, 338(2012):643, 2013.
- [110] Harald Krautscheid and Frieder Vielsack. [BuN(CH₂CH₂)₃NBu]₃[Pb₅I₁₆]*4DMF-An Iodoplumbate Anion with Approximately D_{5h} Symmetry. *ChemInform*, 31(13), 2000.

- [111] Harald Krautscheid and Frieder Vielsack. Discrete and polymeric iodoplumbates with Pb₃I₁₀ building blocks: [Pb₃I₁₀]⁴⁻, [Pb₇I₂₂]⁸⁻, [Pb₁₀I₂₈]⁸⁻, 1 [Pb₃I₁₀]⁴⁻ and 2 [Pb₇I₁₈]⁴⁻. *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.*, 16:2731–2735, 1999.
- [112] Namyoung Ahn, Dae Yong Son, In Hyuk Jang, Seong Min Kang, Mansoo Choi, and Nam Gyu Park. Highly Reproducible Perovskite Solar Cells with Average Efficiency of 18.3% and Best Efficiency of 19.7% Fabricated via Lewis Base Adduct of Lead(II) Iodide. *J. Am. Chem. Soc.*, 137(27):8696–8699, 2015.
- [113] I Wharf, T Gramstad, R Makhija, and M Onyszczuk. Synthesis and vibrational spectra of some lead(II) halide adducts with oxygen, sulfur, and nitrogen donor atom ligands. *Canadian Journal of Chemistry*, 54(21):3430–3438, 1976.
- [114] Hiroshi Miyamae, Yoshinaho Numahata, and Miharu Nagata. The crystal structure of lead(II) iodide-dimethylsulphoxide(1/2), PbI₂(dmsu)₂. *Chem. Lett.*, (6):663–664, 1980.
- [115] Zhaoning Song, Chad L. McElvany, Adam B. Phillips, Ilke Celik, Patrick W. Krantz, Suneth C. Wathage, Geethika K. Liyanage, Defne Apul, and Michael J. Heben. A techno-economic analysis of perovskite solar module manufacturing with low-cost materials and techniques. *Energy Environ. Sci.*, 10:1297–1305, 2017.
- [116] Xiong Li, Dongqin Bi, Chenyi Yi, Jean-David Décoppet, Jingshan Luo, Shaik Mohammed Zakeeruddin, Anders Hagfeldt, and Michael Grätzel. A vacuum flash-assisted solution process for high-efficiency large-area perovskite solar cells. *Science*, 2016.
- [117] W. Qiu, T. Merckx, M. Jaysankar, C. Masse de la Huerta, L. Rakocevic, W. Zhang, U. W. Paetzold, R. Gehlhaar, L. Froyen, J. Poortmans, D. Cheyns, H. J. Snaith, and P. Heremans. Pinhole-free perovskite films for efficient solar modules. *Energy Environ. Sci.*, 9(2):484–489, 2016.
- [118] Xiaojin Peng, Jian Yuan, Shirley Shen, Mei Gao, Anthony S.R. Chesman, Hong Yin, Jinshu Cheng, Qi Zhang, and Dechan Angmo. Perovskite and Organic Solar Cells Fabricated by Inkjet Printing: Progress and Prospects. *Adv. Funct. Mater.*, 1703704, 2017.
- [119] Florian Mathies, Tobias Abzieher, Adam Hochstuhl, Konstantin Glaser, Alexander Colmann, Ulrich W Paetzold, Gerardo Hernandez-Sosa, Uli Lemmer, and

- Aina Quintilla. Multipass inkjet printed planar methylammonium lead iodide perovskite solar cells. *J. Mater. Chem. A*, 4(48):19207–19213, 2016.
- [120] Florian Mathies, Philipp Brenner, Gerardo Hernandez-Sosa, Ian A. Howard, Ulrich W. Paetzold, and Uli Lemmer. Inkjet-printed perovskite distributed feedback lasers. *Opt. Express*, 26(2):144–152, 2018.
- [121] Shao-Gang Li, Ke-Jian Jiang, Mei-Ju Su, Xue-Ping Cui, Jin-Hua Huang, Qian-Qian Zhang, Xue-Qin Zhou, Lian-Min Yang, and Yan-Lin Song. Inkjet printing of CH₃NH₃PbI₃ on a mesoscopic TiO₂ film for highly efficient perovskite solar cells. *J. Mater. Chem. A*, 3(17):9092–9097, 2015.
- [122] Chao Liang, Pengwei Li, Hao Gu, Yiqiang Zhang, Fengyu Li, Yanlin Song, Guosheng Shao, Nripan Mathews, and Guichuan Xing. One-Step Inkjet Printed Perovskite in Air for Efficient Light Harvesting. *Sol. RRL*, 2:1700217, 2018.
- [123] Doojin Vak, Kyeongil Hwang, Andrew Faulks, Yen Sook Jung, Noel Clark, Dong Yu Kim, Gerard J. Wilson, and Scott E. Watkins. 3D printer based slot-die coater as a lab-to-fab translation tool for solution-processed solar cells. *Adv. Energy Mater.*, 5(4):1–8, 2015.
- [124] Mohan Ramesh, Karunakara Moorthy Boopathi, Tzu-Yen Huang, Yu-Ching Huang, Cheng-Si Tsao, and Chih-Wei Chu. Using an Airbrush Pen for Layer-by-Layer Growth of Continuous Perovskite Thin Films for Hybrid Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7(4):2359–2366, 2015.
- [125] Kyeongil Hwang, Yen-sook Jung, Youn-jung Heo, Fiona H Scholes, Scott E Watkins, Jegadesan Subbiah, David J Jones, Dong-yu Kim, and Doojin Vak. Toward Large Scale Roll-to-Roll Production of Fully Printed Perovskite Solar Cells. *Adv. Mater.*, 27(7):1241–1247, 2015.
- [126] Sanjib Das, Bin Yang, Gong Gu, Pooran C. Joshi, Ilia N. Ivanov, Christopher M. Rouleau, Tolga Aytug, David B. Geohegan, and Kai Xiao. High-Performance Flexible Perovskite Solar Cells by Using a Combination of Ultrasonic Spray-Coating and Low Thermal Budget Photonic Curing. *ACS Photonics*, 2(6):680–686, 2015.
- [127] Solaronix. Solaronix achieves major breakthrough toward perovskite solar cell industrialization, www.solaronix.com/news/solaronix-achieves-major-breakthrough-toward-perovskite-solar-cell-industrialization, aufgerufen am 23.02.2018.

- [128] Stefano Razza, Francesco Di Giacomo, Fabio Matteocci, Lucio Cinà, Alessandro Lorenzo Palma, Simone Casaluci, Petra Cameron, Alessandra D'Epifanio, Silvia Licoccia, Andrea Reale, Thomas M. Brown, and Aldo Di Carlo. Perovskite solar cells and large area modules 100cm² based on an air flow-assisted PbI₂ blade coating deposition process. *J. Power Sources*, 277:286–291, 2015.
- [129] Joel Troughton, Katherine Hooper, and Trystan M. Watson. Humidity resistant fabrication of CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells and modules. *Nano Energy*, 39:60–68, 2017.
- [130] Arnaud Walter, Soo-Jin Moon, Brett A Kamino, Linus Löfgren, Davide Sacchetto, Fabio Matteocci, Babak Taheri, Julien Bailat, Aldo Di Carlo, Christophe Ballif, et al. Closing the cell-to-module efficiency gap: A fully laser scribed perovskite minimodule with 16% steady-state aperture area efficiency. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 8(1):151–155, 2018.
- [131] Yue Hu, Si Si, Anyi Mei, Yaoguang Rong, Huawei Liu, Xiong Li, and Hongwei Han. Stable large-area (10× 10 cm²) printable mesoscopic perovskite module exceeding 10% efficiency. *Solar Rrl*, 1(2), 2017.
- [132] Anish Priyadarshi, Lew Jia Haur, Paul Murray, Dongchuan Fu, Sneha Kulkarni, Guichuan Xing, Tze Chien Sum, Nripan Mathews, and Subodh G Mhaisalkar. A large area (70 cm²) monolithic perovskite solar module with a high efficiency and stability. *Energy & Environmental Science*, 9(12):3687–3692, 2016.
- [133] Thomas M. Schmidt, Thue T. Larsen-Olsen, Jon E. Carlé, Dechan Angmo, and Frederik C. Krebs. Upscaling of Perovskite Solar Cells: Fully Ambient Roll Processing of Flexible Perovskite Solar Cells with Printed Back Electrodes. *Adv. Energy Mater.*, 5(15):1–9, 2015.
- [134] Xiaomin Chen, Huanqi Cao, Hao Yu, Hao Zhu, Huanping Zhou, Liying Yang, and Shougen Yin. Large-area, high-quality organic-inorganic hybrid perovskite thin films via a controlled vapor-solid reaction. *J. Mater. Chem. A*, 4(23):9124–9132, 2016.
- [135] UW Paetzold, Manoj Jaysankar, Robert Gehlhaar, Erik Ahlswede, Stefan Paetel, Weisheng Qiu, Joao Bastos, Lucija Rakocevic, BS Richards, Tom Aernouts, et al. Scalable perovskite/CIGS thin-film solar module with power conversion efficiency of 17.8%. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(20):9897–9906, 2017.

- [136] Heping Shen, Jun Peng, Daniel Jacobs, Nandi Wu, Junbo Gong, Yiliang Wu, Siva Krishna Karuturi, Xiao Fu, Klaus Weber, Xudong Xiao, et al. Mechanically-stacked Perovskite/CIGS Tandem Solar Cells with Efficiency of 23.9% and Reduced Oxygen Sensitivity. *Energy & Environmental Science*, 2018.
- [137] Philipp Löper, Soo-Jin Moon, Silvia Martin De Nicolas, Bjoern Niesen, Martin Ledinsky, Sylvain Nicolay, Julien Bailat, Jun-Ho Yum, Stefaan De Wolf, and Christophe Ballif. Organic–inorganic halide perovskite/crystalline silicon four-terminal tandem solar cells. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(3):1619–1629, 2015.
- [138] Steve Albrecht and Bernd Rech. Perovskite solar cells: On top of commercial photovoltaics. *Nature Energy*, 2(1):16196, 2017.
- [139] S Cacovich, L Ciná, F Matteocci, G Divitini, PA Midgley, A Di Carlo, and C Ducati. Gold and iodine diffusion in large area perovskite solar cells under illumination. *Nanoscale*, 9(14):4700–4706, 2017.
- [140] Konrad Domanski, Bart Roose, Taisuke Matsui, Michael Saliba, Silver-Hamill Turren-Cruz, Juan-Pablo Correa-Baena, Cristina Roldan Carmona, Giles Richardson, Jamie M Foster, Filippo De Angelis, et al. Migration of cations induces reversible performance losses over day/night cycling in perovskite solar cells. *Energy & Environmental Science*, 10(2):604–613, 2017.
- [141] Michael Saliba, Taisuke Matsui, Konrad Domanski, Ji-Youn Seo, Amita Ummadisingu, Shaik M. Zakeeruddin, Juan-Pablo Correa-Baena, Wolfgang R. Tress, Antonio Abate, Anders Hagfeldt, and Michael Grätzel. Incorporation of rubidium cations into perovskite solar cells improves photovoltaic performance. *Science*, 2016.
- [142] Jin Wook Lee, Dong Jin Seol, An Na Cho, and Nam Gyu Park. High-efficiency perovskite solar cells based on the black polymorph of $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3$. *Adv. Mater.*, 26(29):4991–4998, 2014.
- [143] Michiel L. Petrus, Yinghong Hu, Davide Moia, Philip Calado, Aurélien M. A. Leguy, Piers R. F. Barnes, and Pablo Docampo. The Influence of Water Vapor on the Stability and Processing of Hybrid Perovskite Solar Cells Made from Non-Stoichiometric Precursor Mixtures. *ChemSusChem*, 9:2699–2707, 2016.
- [144] Bekele Hailegnaw, Saar Kirmayer, Eran Edri, Gary Hodes, and David Cahen. Rain

- on methylammonium lead iodide based perovskites: Possible environmental effects of perovskite solar cells. *J. Phys. Chem. Lett.*, 6(9):1543–1547, 2015.
- [145] Fangzhou Liu, Qi Dong, Man Kwong Wong, Aleksandra B. Djurišić, Annie Ng, Zhiwei Ren, Qian Shen, Charles Surya, Wai Kin Chan, Jian Wang, Alan Man Ching Ng, Changzhong Liao, Hangkong Li, Kaimin Shih, Chengrong Wei, Huimin Su, and Junfeng Dai. Is Excess PbI₂ Beneficial for Perovskite Solar Cell Performance? *Adv. Energy Mater.*, 6(7):1–9, 2016.
- [146] T. Jesper Jacobsson, Juan-Pablo Correa-Baena, Elham Halvani Anaraki, Bertrand Philippe, Samuel D. Stranks, Marine E. F. Bouduban, Wolfgang Tress, Kurt Schenk, Joel Teuscher, Jacques-E. Moser, Hakan Rensmo, and Anders Hagfeldt. Unreacted PbI₂ as a Double-Edged Sword for Enhancing the Performance of Perovskite Solar Cells. *Journal of the American Chemical Society*, 138(32):10331–10343, 2016.
- [147] Federico Bella, Gianmarco Griffini, Juan-Pablo Correa-Baena, Guido Saracco, Michael Grätzel, Anders Hagfeldt, Stefano Turri, and Claudio Gerbaldi. Improving efficiency and stability of perovskite solar cells with photocurable fluoropolymers. *Science*, 2016.
- [148] Syed Ghufuran Hashmi, Armi Tiihonen, David Martineau, Merve Ozkan, Paola Vivo, Kimmo Kaunisto, Vainio Ulla, and Shaik Mohammed Zakeeruddin. Long term stability of air processed inkjet in filtered carbon-based printed perovskite solar cells under. *J. Mater. Chem. A*, 5:4797–4802, 2017.
- [149] Tomas Leijtens, Giles E Eperon, Sandeep Pathak, Antonio Abate, Michael M Lee, and Henry J Snaith. Overcoming ultraviolet light instability of sensitized TiO₂ with meso-superstructured organometal tri-halide perovskite solar cells. *Nature communications*, 4:2885, 2013.
- [150] Ambrose A Melvin, Vasil Dimitrov Stoichkov, Jeff Kettle, Dmitri Mogilyansky, Eugene A Katz, and Iris Visoly-Fisher. Lead iodide as a buffer layer in UV-induced degradation of CH₃NH₃PbI₃ films. *Solar Energy*, 159:794–799, 2018.
- [151] Natalia N. Shlenskaya, Nikolai A. Belich, Michael Gratzel, Eugene A. Goodilin, and Alexey B. Tarasov. Light-induced reactivity of gold and hybrid perovskite as a new possible degradation mechanism in perovskite solar cells. *J. Mater. Chem. A*, 6:1780–1786, 2018.

- [152] Qi Wang, Qingfeng Dong, Tao Li, Alexei Gruverman, and Jinsong Huang. Thin Insulating Tunneling Contacts for Efficient and Water-Resistant Perovskite Solar Cells. *Adv. Mater.*, pages 6734–6739, 2016.
- [153] Christian M. Wolff, Fengshuo Zu, Andreas Paulke, Lorena Perdigón Toro, Norbert Koch, and Dieter Neher. Reduced Interface-Mediated Recombination for High Open-Circuit Voltages in CH₃NH₃PbI₃ Solar Cells. *Adv. Mater.*, 29(28):1–8, 2017.
- [154] Martin Stolterfoht, Christian M. Wolff, Yohai Amir, Andreas Paulke, Lorena Perdigón-Toro, Pietro Caprioglio, and Dieter Neher. Approaching the fill factor Shockley-Queisser limit in stable, dopant-free triple cation perovskite solar cells. *Energy Environ. Sci.*, 10(6):1530–1539, 2017.
- [155] Konrad Domanski, Essa A Alharbi, Anders Hagfeldt, Michael Grätzel, and Wolfgang Tress. Systematic investigation of the impact of operation conditions on the degradation behaviour of perovskite solar cells. *Nature Energy*, 3:61–67, 2018.
- [156] Guangda Niu, Xudong Guo, and Liduo Wang. Review of recent progress in chemical stability of perovskite solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(17):8970–8980, 2015.
- [157] M. I. Asghar, J. Zhang, H. Wang, and P. D. Lund. Device stability of perovskite solar cells - A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 77:131–146, 2017.
- [158] G. Grancini, C. Roldán-Carmona, I. Zimmermann, E. Mosconi, X. Lee, D. Martineau, S. Narbey, F. Oswald, F. De Angelis, M. Graetzel, and Mohammad Khaja Nazeeruddin. One-Year stable perovskite solar cells by 2D/3D interface engineering. *Nat. Commun.*, 8:1–8, 2017.
- [159] Hsinhan Tsai, Wanyi Nie, Jean-Christophe Blancon, Constantinos C Stoumpos, Reza Asadpour, Boris Harutyunyan, Amanda J Neukirch, Rafael Verduzco, Jared J Crochet, Sergei Tretiak, Laurent Pedesseau, Jacky Even, Muhammad A Alam, Gautam Gupta, Jun Lou, Pulickel M Ajayan, Michael J Bedzyk, Mercouri G Kanatzidis, and Aditya D Mohite. High-efficiency two-dimensional Ruddlesden-Popper perovskite solar cells. *Nat. Publ. Gr.*, 536(7616):312–316, 2016.
- [160] Yinghong Hu, Johannes Schlipf, Michael Wussler, Michiel L. Petrus, Wolfram Jaegermann, Thomas Bein, Peter Müller-Buschbaum, and Pablo Docampo. Hybrid Perovskite/Perovskite Heterojunction Solar Cells. *ACS Nano*, 10(6):5999–6007, 2016.

- [161] C.R. Osterwald and T.J. McMahon. History of Accelerated and Qualification Testing of terrestrial Photovoltaic Modules: A Literature Review. *Prog. Inorg. Chem.*, 17:11–33, 2009.
- [162] Iness R. Benmessaoud, Anne-Laure Mahul-Mellier, Endre Horváth, Bohumil Maco, Massimo Spina, Hilal A. Lashuel, and László Forró. Health hazards of methylammonium lead iodide based perovskites: cytotoxicity studies. *Toxicol. Res.*, 5(2):407–419, 2016.
- [163] Herbert Needleman. Lead Poisoning. *Annu. Rev. Med.*, 55(1):209–222, 2004.
- [164] Monisha Jaishankar, Tenzin Tseten, Naresh Anbalagan, Blessy B. Mathew, and Krishnamurthy N. Beeregowda. Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals. *Interdiscip. Toxicol.*, 7(2):60–72, 2014.
- [165] Petri Kursula and Viivi Majava. A structural insight into lead neurotoxicity and calmodulin activation by heavy metals. *Acta Crystallogr. Sect. F Struct. Biol. Cryst. Commun.*, 63(8):653–656, 2007.
- [166] Aslihan Babayigit, Dinh Duy Thanh, Anitha Ethirajan, Jean Manca, Marc Muller, Hans-Gerd Boyen, and Bert Conings. Assessing the toxicity of Pb- and Sn-based perovskite solar cells in model organism *Danio rerio*. *Sci. Rep.*, 6:18721, 2016.
- [167] Lucia Serrano-Lujan, Nieves Espinosa, Thue Trofod Larsen-Olsen, Jose Abad, Antonio Urbina, and Frederik C. Krebs. Tin- and lead-based perovskite solar cells under scrutiny: An environmental perspective. *Adv. Energy Mater.*, 5(20):1–5, 2015.
- [168] Douglas Fabini. Quantifying the Potential for Lead Pollution from Halide Perovskite Photovoltaics. *J. Phys. Chem. Lett.*, 6(18):3546–3548, 2015.
- [169] J. Major, Aranka Hudák, Gabriella Kiss, M. G. Jakab, Judith Szaniszló, M. Náray, I. Nagy, and Anna Tompa. Follow-up biological and genotoxicological monitoring of acrylonitrile- and dimethylformamide-exposed viscose rayon plant workers. *Environ. Mol. Mutagen.*, 31(4):301–310, 1998.
- [170] Stephen C. Mitchell and Ai Qin Zhang. Methylamine in human urine. *Clin. Chim. Acta*, 312(1-2):107–114, 2001.
- [171] Ian Guest and Daya R. Varma. Developmental toxicity of methylamines in mice. *Journal of Toxicology and Environmental Health*, 32(3):319–330, 1991.

- [172] T. T. Sherer, K. D. Thrall, and R. J. Bull. Comparison of toxicity induced by iodine and iodide in male and female rats. *Journal of Toxicology and Environmental Health*, 32(1):89–101, 1991.
- [173] Laboratoire D E Photonique and E T Interfaces. *Investigations on hybrid organic-inorganic perovskites for high performance solar cells*. PhD thesis, 2017.
- [174] Xiong Li, Manuel Tschumi, Hongwei Han, Saeed Salem Babkair, Raysah Ali Alzubaydi, Azhar Ahmad Ansari, Sami S Habib, Mohammad Khaja Nazeeruddin, Shaik M Zakeeruddin, and Michael Grätzel. Outdoor Performance and Stability under Elevated Temperatures and Long-Term Light Soaking of Triple-Layer Mesoporous Perovskite Photovoltaics. *Energy Technol.*, 3(6):551–555, 2015.
- [175] Longhua Cai, Lusheng Liang, Jifeng Wu, Bin Ding, Lili Gao, and Bin Fan. Large area perovskite solar cell module. *J. Semicond.*, 38(1), 2017.
- [176] Peter Würfel. *Physik der Solarzellen*. 2000.
- [177] Charles Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik*. 2013.
- [178] Siegfried Hunklinger. *Festkörperphysik (De Gruyter Studium)*. 2014.
- [179] Chunfu Zhang, Jincheng Zhang, Yue Hao, Zhenhua Lin, and Chunxiang Zhu. A simple and efficient solar cell parameter extraction method from a single current-voltage curve. *Journal of Applied Physics*, 110(6):064504, 2011.
- [180] Sönke Bastian Klinkhammer. *Durchstimmbare organische Halbleiterlaser*. PhD thesis, 2012.
- [181] Qiangfei Xia and R Fabian Pease. Nanoimprint lithography 20 years on. *Nanotechnology*, 26(18):1–3, 2015.
- [182] Se Hyun Ahn and L Jay Guo. Large-Area Roll-to-Roll and Roll-to-Plate Nanoimprint Lithography: A Step toward High-Throughput Application of Continuous Nanoimprinting. *Appl. Opt.*, 3(8):2304–2310, 2009.
- [183] Ulrich Wilhelm Paetzold, Weiming Qiu, Friedhelm Finger, Jef Poortmans, and David Cheyens. Nanophotonic front electrodes for perovskite solar cells. *Appl. Phys. Lett.*, 106(17), 2015.
- [184] Ifor D. W. Samuel, Ebinazar B. Namdas, and Graham a. Turnbull. How to recognize lasing. *Nat. Photonics*, 3(10):546–549, 2009.

- [185] Brian O'Reagan and Michael Grätzel. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*, 353:737, 1991.
- [186] Hui-Seon Kim, Chang-Ryul Lee, Jeong-Hyeok Im, Ki-Beom Lee, Thomas Moehl, Arianna Marchioro, Soo-Jin Moon, Robin Humphry-Baker, Jun-Ho Yum, Jacques E Moser, Michael Grätzel, and Nam-Gyu Park. Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%. *Sci. Rep.*, 2(2):591, jan 2012.
- [187] Anders Hagfeldt, Gerrit Boschloo, Licheng Sun, Lars Kloo, and Henrik Pettersson. Dye-sensitized solar cells. *Chem. Rev.*, 110:6595–6663, 2010.
- [188] Lioz Etgar, Peng Gao, Zhaosheng Xue, Qin Peng, Aravind Kumar Chandiran, and Bin Liu. Mesoscopic CH₃NH₃PbI₃/TiO₂ Heterojunction Solar Cells. *J. Mater. Chem. A*, 134:17396–17399, 2012.
- [189] Chang-Wen Chen, Hao-Wei Kang, Sheng-Yi Hsiao, Po-Fan Yang, Kai-Ming Chiang, and Hao-Wu Lin. Efficient and Uniform Planar-Type Perovskite Solar Cells by Simple Sequential Vacuum Deposition. *Adv. Mater.*, 26(26):6647–6652, aug 2014.
- [190] Weiming Qiu, Ulrich W Paetzold, Robert Gehlhaar, Vladimir Smirnov, Hans-Gerd Boyen, Jeffrey Gerhart Tait, Bert Conings, Weimin Zhang, Christian Nielsen, Iain McCulloch, Ludo Froyen, Paul Heremans, and David Cheyns. Electron Beam Evaporated TiO₂ Layer for High Efficiency Planar Perovskite Solar Cells on Flexible Polyethylene Terephthalate Substrates. *J. Mater. Chem. A*, 3:22824–22829, 2015.
- [191] Monojit Bag, Ziwen Jiang, Lawrence A. Renna, Seung Pyo Jeong, Vincent M. Rotello, and D. Venkataraman. Rapid combinatorial screening of inkjet-printed alkyl-ammonium cations in perovskite solar cells. *Mater. Lett.*, 164:472–475, 2016.
- [192] Zhanhua Wei, Haining Chen, Keyou Yan, and Shihe Yang. Inkjet Printing and Instant Chemical Transformation of a CH₃NH₃PbI₃/Nanocarbon Electrode and Interface for Planar Perovskite Solar Cells. *Angew. Chemie Int. Ed.*, 53(48):13239–13243, sep 2014.
- [193] Kenjiro Miyano, Neeti Tripathi, Masatoshi Yanagida, and Yasuhiro Shirai. Lead halide perovskite photovoltaic as a model p-i-n diode. *Accounts of Chemical Research*, 49(2):303–310, 2016.

- [194] X. Sun, R. Asadpour, W. Nie, A. D. Mohite, and M. A. Alam. A physics-based analytical model for perovskite solar cells. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 6(5):1390–1390, 2016.
- [195] Julian Heusser. Influences of titania precursors on the morphology and performance of perovskite solar cells, 2015.
- [196] Sandeep Pathak, Alessandro Sepe, Aditya Sadhanala, Felix Deschler, Amir Haghigirad, Nobuya Sakai, Karl C Goedel, Samuel D Stranks, Nakita Noel, Michael Price, Sven Hu, Nicholas a Hawkins, Richard H Friend, Ullrich Steiner, and Henry J Snaith. Atmospheric Influence upon Crystallization and Electronic Disorder and Its Impact on the Photophysical Properties of Organic - Inorganic Perovskite Solar Cells. *ACS Nano*, 9(3):2311–2320, 2015.
- [197] Li-Li Gao, Cheng-Xin Li, Chang-Jiu Li, and Guan-Jun Yang. Large-area high-efficiency perovskite solar cells based on perovskite films dried by the multi-flow air knife method in air. *J. Mater. Chem. A*, 5(4):1548–1557, 2017.
- [198] Fuzhi Huang, Yasmina Dkhissi, Wenchao Huang, Manda Xiao, Iacopo Benesperi, Sergey Rubanov, Ye Zhu, Xiongfeng Lin, Liangcong Jiang, Yecheng Zhou, Angus Gray-Weale, Joanne Etheridge, Christopher R. McNeill, Rachel A. Caruso, Udo Bach, Leone Spiccia, and Yi Bing Cheng. Gas-assisted preparation of lead iodide perovskite films consisting of a monolayer of single crystalline grains for high efficiency planar solar cells. *Nano Energy*, 10:10–18, 2014.
- [199] A. B. Djurišić, F. Z. Liu, H. W. Tam, M. K. Wong, A. Ng, C. Surya, W. Chen, and Z. B. He. Perovskite solar cells - An overview of critical issues. *Prog. Quantum Electron.*, 53(June):1–37, 2017.
- [200] Meng Zhang, Hua Yu, Jung-Ho Yun, Miaoqiang Lyu, Qiong Wang, and Lianzhou Wang. Facile preparation of smooth perovskite films for efficient meso/planar hybrid structured perovskite solar cells. *Chem. Commun.*, 51(49):10038–10041, 2015.
- [201] Vincent Obiozo Eze, Binglong Lei, and Tatsuo Mori. Air-assisted flow and two-step spin-coating for highly efficient CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells. *Japanese Journal of Applied Physics*, 55(2S):02BF08, 2016.
- [202] Dan Soltman and Vivek Subramanian. Inkjet-printed line morphologies and temperature control of the coffee ring effect. *Langmuir*, 24(5):2224–2231, 2008.

- [203] Juan Pablo Correa-Baena, Miguel Anaya, Gabriel Lozano, Wolfgang Tress, Konrad Domanski, Michael Saliba, Taisuke Matsui, Tor Jesper Jacobsson, Mauricio E. Calvo, Antonio Abate, Michael Grätzel, Hernán Míguez, and Anders Hagfeldt. Unbroken Perovskite: Interplay of Morphology, Electro-optical Properties, and Ionic Movement. *Adv. Mater.*, 28(25):5031–5037, 2016.
- [204] Juan-Pablo Correa-Baena, Antonio Abate, Michael Saliba, Wolfgang Tress, T. Jesper Jacobsson, Michael Grätzel, Anders Hagfeldt, M. Vrućinić, M. Alsari, H. J. Snaith, B. Ehrler, R. H. Friend, F. Deschler, V. Getautis, M. Saliba, M. K. Nazee-ruddin, A. Babayigit, H.-G. Boyen, F. Giustino, L. M. Herz, M. B. Johnston, M. D. McGehee, and H. J. Snaith. The rapid evolution of highly efficient perovskite solar cells. *Energy Environ. Sci.*, 10(3):710–727, 2017.
- [205] Sébastien Chénais and Sébastien Forget. Recent advances in solid-state organic lasers. *Polym. Int.*, 61(3):390–406, 2012.
- [206] Alexander J C Kuehne and Malte C Gather. Organic Lasers : Recent Developments on Materials, Device Geometries, and Fabrication Techniques. *Chem. Rev.*, 116(21):12823–12864, 2016.
- [207] N. Tessler, G. J. Denton, and R. H. Friend. Lasing from conjugated-polymer microcavities. *Nature*, 382(6593):695–696, 1996.
- [208] Hans-Jurgen Eisler, Vikram C Sundar, Mounqi G Bawendi, Michael Walsh, Henry I Smith, and Victor Klimov. Color-selective semiconductor nanocrystal laser. *Appl. Phys. Lett.*, 80(24):4614–4616, 2002.
- [209] Christoph Vannahme, Sönke Klinkhammer, Uli Lemmer, and Timo Mappes. Plastic lab-on-a-chip for fluorescence excitation with integrated organic semiconductor lasers. *Opt. Express*, 19(9):8179–86, 2011.
- [210] Aimée Rose, Zhengguo Zhu, Conor F Madigan, Timothy M Swager, and Vladimir Bulović. Sensitivity gains in chemosensing by lasing action in organic polymers. *Nature*, 434(7035):876–879, 2005.
- [211] Jenny Clark and Guglielmo Lanzani. Organic photonics for communications. *Nat. Photonics*, 4(7):438–446, 2010.
- [212] Atula S. D. Sandanayaka, Toshinori Matsushima, Fatima Bencheikh, Kou Yoshida, Munetomo Inoue, Takashi Fujihara, Kenichi Goushi, Jean-Charles Ribierre, and

- Chihaya Adachi. Towards continuous-wave operation of organic semiconductor lasers. *Sci. Adv.*, 3(4):1602570, 2017.
- [213] Fengjia Fan, Oleksandr Voznyy, Randy P Sabatini, Kristopher T Bicanic, Michael M Adachi, James R McBride, Kemar R Reid, Young-Shin Park, Xiyan Li, Ankit Jain, Rafael Quintero-Bermudez, Mayuran Saravanapavanantham, Min Liu, Marek Korkusinski, Pawel Hawrylak, Victor I Klimov, Sandra J Rosenthal, Sjoerd Hoogland, and Edward H Sargent. Continuous-wave lasing in colloidal quantum dot solids enabled by facet-selective epitaxy. *Nature*, 544(7648):75–79, 2017.
- [214] Satria Zulkarnaen Bisri, Taishi Takenobu, and Yoshihiro Iwasa. The pursuit of electrically-driven organic semiconductor lasers. *J. Mater. Chem. C*, 2(16):2827, 2014.
- [215] Philipp Brenner, Lena Maria Fleig, Xin Liu, Alexander Welle, Stefan Bräse, and Uli Lemmer. Degradation mechanisms of polyfluorene-based organic semiconductor lasers under ambient and oxygen-free conditions. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, 53(15):1029–1034, 2015.
- [216] Guangru Li, Michael Price, and Felix Deschler. Research Update: Challenges for high-efficiency hybrid lead-halide perovskite LEDs and the path towards electrically pumped lasing. *APL Mater.*, 4(9):091507, 2016.
- [217] Jianpu Wang, Nana Wang, Yizheng Jin, Junjie Si, Zhi-Kuang Tan, Hui Du, Lu Cheng, Xingliang Dai, Sai Bai, Haiping He, Zhizhen Ye, May Ling Lai, Richard H. Friend, and Wei Huang. Interfacial control toward efficient and low-voltage perovskite light-emitting diodes. *Advanced Materials*, 27(14):2311–2316, 2015.
- [218] R. Dhankar, A. N. Brigeman, A. V. Larsen, R. J. Stewart, J. B. Asbury, and N. C. Giebink. Random lasing in organo-lead halide perovskite microcrystal networks. *Appl. Phys. Lett.*, 105(15), 2014.
- [219] Qing Zhang, Son Tung Ha, Xinfeng Liu, Tze Chien Sum, and Qihua Xiong. Room-Temperature Near-Infrared High-Q Perovskite Whispering-Gallery Planar Nano lasers. *Nano Lett.*, 14(10):5995–6001, 2014.
- [220] Sergii Yakunin, Loredana Protesescu, Franziska Krieg, Maryna I Bodnarchuk, Georgian Nedelcu, Markus Humer, Gabriele De Luca, Manfred Fiebig, Wolfgang Heiss, and Maksym V Kovalenko. Low-threshold amplified spontaneous emission

- and lasing from colloidal nanocrystals of caesium lead halide perovskites. *Nat. Commun.*, 6:8056, 2015.
- [221] Songtao Chen, Cheng Zhang, Joonhee Lee, Jung Han, and Arto Nurmikko. High-Q, Low-Threshold Monolithic Perovskite Thin-Film Vertical-Cavity Lasers. *Adv. Mater.*, 29(16):1604781, 2017.
- [222] Yufei Jia, Ross A. Kerner, Alex J. Grede, Alyssa N. Brigeman, Barry P. Rand, and Noel C. Giebink. Diode-pumped organo-lead halide perovskite lasing in a metal-clad distributed feedback resonator. *Nano Lett.*, 16(7):4624–4629, 2016.
- [223] G. L. Whitworth, J. R. Harwell, D. N. Miller, G. J. Hedley, W. Zhang, H. J. Snaith, G. A. Graham, and I. D. W. Samuel. Nanoimprinted distributed feedback lasers of solution processed hybrid perovskites. *Opt. Express*, 24(21):636–642, 2016.
- [224] Nan Zhang, Wenzhao Sun, Sean P. Rodrigues, Kaiyang Wang, Zhiyuan Gu, Shuai Wang, Wenshan Cai, Shumin Xiao, and Qinghai Song. Highly Reproducible Organometallic Halide Perovskite Microdevices based on Top-Down Lithography. *Adv. Mater.*, 29(15):1606205, 2017.
- [225] Piotr Jacek Cegielski, Stefanie Neutzner, Caroline Porschatis, Holger Lerch, Jens Bolten, Stephan Suckow, Ajay Ram Srimath Kandada, Bartos Chmielak, Annamaria Petrozza, Thorsten Wahlbrink, and Anna Lena Giesecke. Integrated perovskite lasers on a silicon nitride waveguide platform by cost-effective high throughput fabrication. *Opt. Express*, 25(12):13199, 2017.
- [226] Liang Qin, Longfeng Lv, Yu Ning, Chunhai Li, Qipeng Lu, Lijie Zhu, Yufeng Hu, Zhidong Lou, Feng Teng, and Yanbing Hou. Enhanced amplified spontaneous emission from morphology-controlled organic-inorganic halide perovskite films. *RSC Adv.*, 5(125):103674–103679, 2015.
- [227] Florian Mathies, Helge Eggers, Richards Bryce S., Gerardo Hernandez-Sosa, Uli Lemmer, and Ulrich W. Paetzold. *ACS Applied Energy Materials*, 2018.
- [228] Bert Conings, Jeroen Drijkoningen, Nicolas Gauquelin, Aslihan Babayigit, Jan D’Haen, Lien D’Olieslaeger, Anitha Ethirajan, Jo Verbeeck, Jean Manca, Edoardo Mosconi, Filippo De Angelis, and Hans Gerd Boyen. Intrinsic Thermal Instability of Methylammonium Lead Trihalide Perovskite. *Adv. Energy Mater.*, 5(15):1–8, 2015.

- [229] Ravi K. Misra, Sigalit Aharon, Baili Li, Dmitri Mogilyansky, Iris Visoly-Fisher, Lioz Etgar, and Eugene A. Katz. Temperature- and component-dependent degradation of perovskite photovoltaic materials under concentrated sunlight. *J. Phys. Chem. Lett.*, 6(3):326–330, 2015.
- [230] Eric T. Hoke, Daniel J. Slotcavage, Emma R. Dohner, Andrea R. Bowring, Hemamala I. Karunadasa, and Michael D. McGehee. Reversible photo-induced trap formation in mixed-halide hybrid perovskites for photovoltaics. *Chem. Sci.*, 6(1):613–617, 2015.
- [231] Giles E. Eperon, Samuel D. Stranks, Christopher Menelaou, Michael B. Johnston, Laura M. Herz, and Henry J. Snaith. Formamidinium lead trihalide: a broadly tunable perovskite for efficient planar heterojunction solar cells. *Energy Environ. Sci.*, 7:982, 2014.
- [232] Jin Wook Lee, Deok Hwan Kim, Hui Seon Kim, Seung Woo Seo, Sung Min Cho, and Nam Gyu Park. Formamidinium and cesium hybridization for photo- and moisture-stable perovskite solar cell. *Adv. Energy Mater.*, 5(20), 2015.
- [233] Nam Joong Jeon, Jun Hong Noh, Woon Seok Yang, Young Chan Kim, Seungchan Ryu, Jangwon Seo, and Sang Il Seok. Compositional engineering of perovskite materials for high-performance solar cells. *Nature*, 517(517):476–480, 2015.
- [234] Michael Kulbak, David Cahen, and Gary Hodes. How Important Is the Organic Part of Lead Halide Perovskite Photovoltaic Cells? Efficient CsPbBr₃ Cells. *J. Phys. Chem. Lett.*, 6(13):2452–2456, 2015.
- [235] Yehonadav Bekenstein, Brent A. Koscher, Samuel W. Eaton, Peidong Yang, and A. Paul Alivisatos. Highly Luminescent Colloidal Nanoplates of Perovskite Cesium Lead Halide and Their Oriented Assemblies. *J. Am. Chem. Soc.*, 137(51):16008–16011, 2015.
- [236] Bin Xia, Zhaoxin Wu, Hua Dong, Jun Xi, Wen Wu, Ting Lei, Kai Xi, Fang Yuan, Bo Jiao, Lixin Xiao, Qihuang Gong, and Xun Hou. Formation of ultrasmooth perovskite films toward highly efficient inverted planar heterojunction solar cells by micro-flowing anti-solvent deposition in air. *J. Mater. Chem. A*, 4(17):6295–6303, 2016.
- [237] Zhengguo Xiao, Qingfeng Dong, Cheng Bi, Yuchuan Shao, Yongbo Yuan, and Jinsong Huang. Solvent Annealing of Perovskite-Induced Crystal Growth for

- Photovoltaic-Device Efficiency Enhancement. *Adv. Mater.*, 26(37):6503–6509, 2014.
- [238] Hyung Do Kim, Hideo Ohkita, Hiroaki Benten, and Shinzaburo Ito. Photovoltaic Performance of Perovskite Solar Cells with Different Grain Sizes. *Adv. Mater.*, 28(5):917–922, 2016.
- [239] Jeffrey A. Christians, Joseph S. Manser, and Prashant V. Kamat. Best practices in perovskite solar cell efficiency measurements. Avoiding the error of Making Bad Cells Look Good. *J. Phys. Chem. Lett.*, 6(5):852–857, 2015.
- [240] Strategic Energy Technology (SET). Plan Towards an Integrated Roadmap: Research & Innovation Challenges and Needs of the EU Energy System, 2014.
- [241] Prasad Deo and Mark Snow. *Designing with Solar Power: A Source Book for Building Integrated Photovoltaics*. 2014.
- [242] David Ross, Diego Alonso-Álvarez, Efthymios Klampaftis, Jochen Fritsche, Michael Bauer, Michael G. Debije, Robert M. Fifield, and Bryce S. Richards. The impact of luminescent down shifting on the performance of cdte photovoltaics: Impact of the module vintage. *IEEE J. Photovoltaics*, 4(1):457–464, 2014.
- [243] Bryce S Richards and Efthymios Klampaftis. Luminescent encapsulation layers for multicrystalline silicon pv modules. *Photovoltaics International*,, pages 104–109, 2011.
- [244] Efthymios Klampaftis, David Ross, Gudrun Kocher-Oberlehner, and Bryce S. Richards. Integration of color and graphical design for photovoltaic modules using luminescent materials. *IEEE J. Photovoltaics*, 5(2):584–590, 2015.
- [245] Efthymios Klampaftis, David Ross, and Bryce S Richards. Color , Graphic Design and High Efficiency for Photovoltaic Modules. *2014 IEEE 40th Photovolt. Spec. Conf.*, pages 25–29, 2014.
- [246] Efthymios Klampaftis. *On improving the short-wavelength response and efficiency of photovoltaic modules via luminescent down-shifting of the incident light*. PhD thesis, 2013.
- [247] Efthymios Klampaftis, David Ross, Sieghard Seyrling, Ayodhya N. Tiwari, and Bryce S. Richards. Increase in short-wavelength response of encapsulated CIGS

- devices by doping the encapsulation layer with luminescent material. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 101:62–67, 2012.
- [248] Efthymios Klampaftis, Martina Congiu, Neil Robertson, and Bryce S. Richards. Luminescent ethylene vinyl acetate encapsulation layers for enhancing the short wavelength spectral response and efficiency of silicon photovoltaic modules. *IEEE J. Photovoltaics*, 1(1):29–36, 2011.
- [249] Efthymios Klampaftis, David Ross, Keith R. McIntosh, and Bryce S. Richards. Enhancing the performance of solar cells via luminescent down-shifting of the incident spectrum: A review. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 93(8):1182–1194, 2009.
- [250] David Ross, Efthymios Klampaftis, Jochen Fritsche, Michael Bauer, and Bryce S. Richards. Increased short-circuit current density of production line CdTe mini-module through luminescent down-shifting. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 103:11–16, 2012.
- [251] Jayesh Bharathan and Yang Yang. Polymer electroluminescent devices processed by inkjet printing: I. polymer light-emitting logo. *Applied Physics Letters*, 72(21):2660–2662, 1998.
- [252] Tatsuya Shimoda, Katsuyuki Morii, Shunichi Seki, and Hiroshi Kiguchi. Inkjet printing of light-emitting polymer displays. *Mrs Bulletin*, 28(11):821–827, 2003.
- [253] TM Eggenhuisen, Y Galagan, AFKV Biezemans, TMWL Slaats, WP Voorthuijzen, S Kommeren, S Shanmugam, JP Teunissen, A Hadipour, WJH Verhees, et al. High efficiency, fully inkjet printed organic solar cells with freedom of design. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(14):7255–7262, 2015.
- [254] Ralph Eckstein, Tobias Rödlmeier, Tobias Glaser, Sebastian Valouch, Ralf Mauer, Uli Lemmer, and Gerardo Hernandez-Sosa. Aerosol-Jet Printed Flexible Organic Photodiodes: Semi-Transparent, Color Neutral, and Highly Efficient. *Adv. Electron. Mater.*, 1(8):1–7, 2015.
- [255] Kang-Jun Baeg, Mario Caironi, and Yong-Young Noh. Toward printed integrated circuits based on unipolar or ambipolar polymer semiconductors. *Advanced Materials*, 25(31):4210–4244, 2013.
- [256] Kateeva Homepage, <http://kateeva.com>, abgerufen am 23.02.2018.

Danksagung

Zu guter Letzt, möchte ich den Menschen danken, die mich während meiner Promotionszeit wissenschaftlich und privat unterstützt und begleitet haben.

Mein Dank geht an meinen Doktorvater **Prof. Uli Lemmer** und **Dr. Norman Mechau** für die Möglichkeit am LTI und InnovationLab in diesem hochgradig spannenden Themengebiet zu forschen. Danke Norman, für deine Unterstützung und dein offenes Ohr auch nach deiner Zeit am IL.

Ein herzliches Dankeschön geht an **Prof. Wolfgang Kowalsky** für die Übernahme des Korreferats.

Ein großes Dankeschön geht an **Dr. Ulrich W. Paetzold** für die hervorragende wissenschaftliche Betreuung und deinen unermüdlichen Einsatz in der Perowskitforschung am KIT. Danke für die guten Diskussionen und deine Unterstützung bei den Veröffentlichungen und der Dissertation.

Mein Danke gilt der **Perowskit Taskforce** am LTI für spannende Einblicke und gute Diskussionen im Bereich der Perowskitforschung und darüber hinaus. Besonders zu erwähnen sind: Dr. Aina Quintilla, Philipp Brenner, Tobias Abzieher, Jonas Schwenzer, Jonathan Lehr, Diana Rueda-Delgado und Ihtez Muhaimeen Hossain.

Danke auch an **Michael Wussler** und die Perosol-Projektpartner für den Austausch und die Zusammenarbeit gerade in der frustrierenden Phase zu Projektbeginn.

Ein großer Dank geht an **Dr. Gerardo Hernandez-Sosa** und die LTI-Gruppe am IL. Danke Gerardo für deine Unterstützung in den letzten Jahren. Bedanken möchte ich mich auch bei Milan, Arno, Tobias B. und Sebastian S. für eure gemeinsame Zeit am InnovationLab. Mein Dank gilt dem *Best Office Ever* für all die lustigen Momente und manchmal notwendige Zerstreuung an langen Büro- und Labortagen.

Ein besonderer Dank geht an die Inkjet-Pros **Tobias Rödlmeier** und **Stefan Schliske**, die mir mit Rat und Tat zur Seite standen. Merke: Auch die Beschallung des Reinraums mit T(h)rash Metal führt nicht zu Perowskit-Solarzellen mit 20% Wirkungsgrad.

Danke an alle **Mitarbeiter und Studenten** der verschiedenen Universitäten am InnovationLab für eine spannende Zeit, bereichernde Diskussionen und die vielen bleibenden Erinnerungen. Es war eine coole Zeit.

Danke auch an die Mitarbeiter der **InnovationLab GmbH**, die den Laden am Laufen halten und für ausgezeichnete Arbeitsbedingungen sorgen. Danke **Dr. Janusz Schinke** für deine Arbeit und dein Engagement weit über das IL hinaus und danke fürs Organisieren des wöchentlichen Fussballtreffs.

Besonderen Dank an **DJ LarsTanzen**, **Dr. Hitch** und **Noah**. Für abwechslungsreiche Golfunden, spontane Skiausflüge, interessante Diskussionen und Unterstützung in allen Lebenslagen. Danke, dass ich immer auf euch zählen kann!

Danken möchte ich auch der **Bammentaler Pfadfindergruppe**. Die Zeit mit euch war super spannend. Wir haben gemeinsam viel erlebt, Herausforderungen bewältigt und viel zusammen gelacht. Im Besonderen bedanke ich mich bei meinem langjährigen Vorstandskollegen **Stefan Dröschel**, dass du immer ein offenes Ohr für mich hattest.

Vor fast vier Jahren bist Du in mein Leben getreten. Auch wenn in den letzten Jahren meist ein paar hundert Kilometer zwischen uns lagen, warst Du immer für mich da. Danke, **Lena** für die gemeinsame Zeit, deine Ruhe und deine Unterstützung.

Zu guter Letzt möchte ich mich bei meiner **Familie** bedanken. Mama und Papa, danke für eure Unterstützung in allen Lebenslagen - Ihr seid da, wenn ich euch brauche. Ich komme immer gerne zu euch nach Hause! Danke Michi fürs Korrekturlesen. Danke für die schönen Tage in den Bergen mit Sonne und Schnee, für atemberaubende Ausblicke und all die schönen Momente im Kreise der Familie.

Erklärung

Ich versichere wahrheitsgemäß, die Dissertation bis auf die dort angegebene Hilfe selbstständig angefertigt, alle benutzten Hilfsmittel vollständig und genau angegeben und alles kenntlich gemacht zu haben, was aus Arbeiten anderer und eigenen Veröffentlichungen unverändert oder mit Änderungen entnommen wurde.

Karlsruhe, 17. Mai 2018