

Tintenstrahldruck für die Metall-Halogenid-Perowskit-Photovoltaik

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER INGENIEURSWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.)

von der KIT-Fakultät für

Elektrotechnik und Informationstechnik
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

angenommene

Dissertation

von

M. Sc. Fabian Roman Schackmar

geb. in Zweibrücken

Tag der mündlichen Prüfung: 04. Mai 2023
Hauptreferent: Prof. Dr. Uli Lemmer
Korreferent: Prof. Dr. Bernhard Holzapfel



Dieses Werk ist lizenziert unter einer Creative Commons Namensnennung -
Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International Lizenz (CC BY-SA 4.0):
<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/deed.de>

ET QUIDEM OMNIA PRAECLARA RARA, NEC QUICQUAM DIFFICILIUS QUAM REPERIRE QUOD SIT
OMNI EX PARTE IN SUO GENERE PERFECTUM.
M. T. CICERO

Kurzfassung

Um dem anthropogenen Klimawandel Einhalt zu gebieten ist ein Umstieg von fossilen auf erneuerbare Energieträger unabdingbar. Hierbei spielt die Photovoltaik eine zentrale Rolle, wobei die marktbeherrschende Technologie auf nahezu vollständig technisch ausgereiften Silicium-Solarzellen basiert. Zum Erreichen weiterer Wirkungsgradsteigerungen und somit mehr erzeugter Leistung pro Fläche stehen Tandem-Solarzellen aktuell im Fokus der Forschung und Wirtschaft, wofür sich eine Kombination aus jenen Si-Zellen mit einer der aufstrebenden Dünnschichttechnologien, den Metall-Halogenid-Perowskiten, anbietet. Solche Perowskit-basierten Solarzellen haben in der letzten Dekade dank exzellenter optoelektronischer Eigenschaften Einzelwirkungsgrade von 25 % überschritten und haben in Si-Perowskit-Tandem-Solarzellen die 32 % Marke überwunden.

Trotz dieser enormen Fortschritte der Perowskit-Halbleitertechnik gilt es noch einige Herausforderungen bis zur Kommerzialisierung zu überwinden. Neben der noch unzureichenden Stabilität im Dauerbetrieb gilt es in erster Linie die hohe Qualität der polykristallinen Perowskit-Dünnschichten, die im Labormaßstab mit Verfahren hergestellt werden, die keine flächige Aufskalierung erlauben, bei der Nutzung aufskalierbarer Verfahren beizubehalten. Ein Weg zur Deposition auf großen Flächen ist durch Flüssigphasen-basierte Abscheidungsverfahren gegeben, die zusätzlich geringe Herstellungskosten versprechen. Eines dieser Verfahren, das durch die kontaktlose, digital strukturierbare Abscheidung und Volumenkontrolle hervorsteicht, mit der die aktiven Absorberschichten so zielgenau abgeschieden werden können, ist der Tintenstrahlruck.

Diese Arbeit befasst sich mit dieser Kombination des Tintenstrahlrucks und der Perowskit-Solarzellen mit dem Ziel der Prozessentwicklung und Evaluation gedruckter Absorber- als auch umgebender Funktionsschichten hinsichtlich der Effizienz und stabilen Leistungsabgabe. Es wird die Entwicklung von Druckprozessen schrittweise beschrieben und die Auswirkungen der jeweiligen Parameter auf die Morphologie und kristallinen und optoelektronischen Eigenschaften hin untersucht. In einem ersten Schritt wird ein Druckprozess in Verbindung mit einem Vakuumtrocknungsprozess für verschiedene Solarzellenarchitekturen entwickelt, die zu stabilisierten Effizienzen bis zu ca. 18 % führen und zu den höchsten veröffentlichten Wirkungsgraden Tintenstrahl-gedruckter Perowskit-Solarzellen gehören. Darauf aufbauend werden die den Absorber umschließenden Ladungsträgertransportschichten schrittweise durch Tintenstrahl-gedruckte Pendanten ersetzt und so stabilisierte Effizienzen bis zu ca. 17 % erreicht, was bis dato zu den höchsten gezeigten Wirkungsgraden für Architekturen mit gedruckten Funktionsschichten jenseits der Elektroden gehört. Um den für die Schichtqualität essentiellen Vakuumtrocknungsprozess näher zu untersuchen, wird ein *In-Situ*-Prozessüberwachungsverfahren entwickelt und angewandt, um die Auswirkungen des Trocknungsprozesses auf die Kristallisation zu untersuchen und kritische Zeitpunkte zu identifizieren und so frühzeitig Abweichungen im Prozess zu erkennen. Ausgehend von den Erkenntnissen der Druckprozessentwicklung und der Vakuumtrocknungsüberwachung werden nicht-stöchiometrische Präkursorverhältnisse untersucht, um die Kristallisation gezielt zu beeinflussen und die Auswirkungen auf Morphologie und optoelektronischen Eigenschaften zu untersuchen. Schließlich werden die entwickelten Druckprozesse auf Si-Perowskit-Tandem-Solarzellen transferiert und somit ein Startpunkt für zukünftige gedruckte Tandem-Solarzellen gesetzt.

Abstract

In order to slow humanity-caused climate change, a change from fossil fuels to renewable energy sources is inevitable. Here, photovoltaics and in particular the market-dominating silicon solar cell technology play a central role. In order to achieve further significant efficiency increases and thus more generated power per area, tandem solar cells are currently in focus of research and industry. For these, a combination of these Si-cells and one of the emerging thin-film technologies, *i. e.* metal halide perovskites, seems ideal. Such perovskite-based solar cells have exceeded single-junction solar cell efficiencies of 25 % in the last decade due to their excellent optoelectronic properties and have surpassed the 32 % limit in Si-perovskite-tandem solar cells.

Despite these tremendous advances in perovskite semiconductor technology, there are still some challenges to overcome for a successful commercialization. Besides the not yet sufficient stability under continuous operation, the main challenge lies in maintaining the high-quality polycrystalline perovskite thin-films when using large-area deposition processes, as current thin-films are produced on a laboratory-scale using processes that do not allow for large-area upscaling. One route to large-area deposition is provided by solution-based methods, which additionally promise low manufacturing costs. Among these competing methods, inkjet printing stands out due to its contactless digitally patternable deposition and volume control, which can be used to deposit absorber layers with pinpoint accuracy.

This work addresses the synergy of inkjet printing and perovskite solar cells with the goal to develop a printing process for the absorber layer as well as surrounding functional layers and evaluate them in terms of efficiency and stabilized power output. The development of the printing processes is described step by step and the effects on the morphology, crystalline and optoelectronic properties are investigated. Thus, as a first step, a printing process for the absorber is developed in combination with a vacuum drying process for various solar cell architectures, resulting in stabilized efficiencies up to ~18 % and among the highest published efficiencies for inkjet-printed solar cells. In a next step, the the absorber surrounding charge-carrier transport layers are sequentially replaced with inkjet-printed counterparts, leading to stabilized efficiencies up to ~17 %, among the highest efficiencies shown to date for architectures with printed functional layers leaving the electrodes apart. In order to further investigate the vacuum drying process, which is essential for the layer quality, an *in-situ* process monitoring method is developed and applied, firstly to investigate the effects of the drying process on crystallization, and secondly to identify critical points of interest in order to detect process deviations at an early stage. Based on the findings of the printing process development and vacuum drying monitoring, non-stoichiometric precursor salt ratios in the ink are investigated to influence the crystallization selectively and to study the effects on morphology and optoelectronic properties. Finally, the developed printing process will be transferred to Si-perovskite-tandem solar cells, therefore providing a starting point for future printed tandem solar cells.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	ix
1 Einleitung	11
1.1 Ziele der Arbeit	12
1.2 Gliederung der Arbeit	13
2 Grundlagen	15
2.1 Metall-Halogenid Perowskite	16
2.2 Solarzellen	20
2.2.1 Funktionsweise	20
2.2.2 Ersatzschaltbilder und Kennzahlen	22
2.2.3 Tandemsolarzellen	24
3 Herstellungsmethoden	27
3.1 Tintenstrahldruck	28
3.1.1 Funktionsprinzip	28
3.1.2 Tinte	31
3.2 Vakuumtrocknung	36
3.3 Flüssig- und Gasphasenbeschichtung	39
3.4 Solarzellenarchitekturen und Materialien	41
4 Charakterisierungsmethoden	45
4.1 Optoelektronische Charakterisierung	46
4.2 Oberflächencharakterisierung	53
4.3 Kristallografische & morphologische Charakterisierung	55
5 Tintenstrahl-gedruckte Blei-Halogenid-Perowskitschichten als Absorber	57
5.1 Einleitung	58
5.2 Tinte & Benetzung	60
5.3 Kontrolliertes Kristallwachstum durch Vakuumtrocknung	66
5.4 Solarzellen mit Tintenstrahl-gedrucktem Perowskit-Absorber	82
5.5 Zusammenfassung	92
6 Tintenstrahl-gedruckte Ladungsträgertransportschichten	93
6.1 Einleitung	94
6.2 Vollständig gedruckte p-i-n-Architekturen	95
6.3 Vollständig gedruckte n-i-p-Architekturen	111
6.4 Zusammenfassung und Ausblick	117
7 In-Situ-Prozessüberwachung von Vakuum-unterstütztem Kristallwachstum	119

7.1	Einleitung	120
7.2	In-Situ-Überwachung des Vakuum-unterstützten Trocknungs- und des Ausheizprozesses	122
7.3	Zusammenfassung und Ausblick	138
8	Abstimmung von Kristalleigenschaften durch Präkursoranpassung	139
8.1	Einleitung	140
8.2	Kristall-, optoelektronische Eigenschaften und Morphologie	141
8.3	Einfluss auf Solarzellenkennzahlen	149
8.4	Zusammenfassung und Ausblick	154
9	Ausblick: Tintenstrahl-gedruckte Perowskit-Silicium-Tandem Photovoltaik	155
9.1	Einleitung	156
9.2	Tintenstrahl-gedruckte Perowskit-Silicium-Tandemsolarzellen	156
9.3	Zusammenfassung und Ausblick	161
10	Zusammenfassung und Ausblick	163
	Literatur	167
A	Anhang	195
A.1	Anhang: Tintenstrahl-gedruckte Perowskit-Absorberschichten	195
A.2	Anhang: Tintenstrahl-gedruckte Transportschichten	206
A.3	Anhang: In-Situ-Prozessüberwachung	209
A.4	Anhang: Präkursoranpassung	231
A.5	Anhang: Tintenstrahl-gedruckte Perowskit-Si-2T-Tandemsolarzellen	252
	Nomenklatur	257
	Publikationsliste	259
	Betreute Arbeiten	263
	Danksagung	265

Kapitel 1

Einleitung

Eine der größten Aufgaben des 21. Jahrhunderts ist die Reduktion der globalen Erderwärmung, ausgelöst durch den massiven Anstieg der Treibhausgasemissionen zur Energiegewinnung durch fossile Energieressourcen wie Kohle und Erdgas seit Anbeginn der Industrialisierung. Zur Bewältigung dieses anthropogenen Klimawandels ist es notwendig, alternative Techniken zur Nutzung treibhausgasemissionsarmer Energieressourcen zu entwickeln und etablieren um bereits vorhandene auf fossilen Brennstoffen basierte Altlasten zu ersetzen. Dies ist insbesondere im Hinblick auf das Übereinkommen von Paris zur Einhaltung des Ziels einer maximalen Erderwärmung um $2\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Berücksichtigung des steigenden Energiehunger durch den Anstieg der Weltbevölkerung und deren Wohlstand von essentieller Bedeutung.[1] Da schon jetzt abzusehen ist, dass dieses Ziel nicht mehr eingehalten werden kann, müssen die Anstrengungen intensiviert werden, um die Erderwärmung zu limitieren und deren Folgen für die Menschen, Fauna und Flora abzumildern.[2, 3] Der Ausbau von aus erneuerbaren Energieträgern gespeisten Generatoren ist einer der Wege um die Treibhausgasemissionen zu reduzieren. Zu den wichtigsten Standbeinen der erneuerbaren Energien gehören die Windkraft und Photovoltaik, die bereits jetzt im Jahre 2022 in Deutschland für die Generation von fast 200 Milliarden Kilowattstunden verantwortlich sind. Dies ist eine Folge einer jährlichen Wachstumsrate von ca. 30 % seit 2011 insbesondere durch die Installation von Silicium-basierter Photovoltaik (PV) mit einem Marktanteil von ca. 95 %. Der Erfolg der Si-PV basiert unter anderem auf der Kostenreduktion bei der Herstellung der Solarzellen durch Aufskalieren und technologische Verbesserungen um ca. 92 %, sodass die Stromerzeugungskosten von unter 0,05 €/kWh mittlerweile zu den geringsten der etablierten regenerativen und fossilen Energieträger gehören.[4, 5]

Um die Stromerzeugungskosten weiter zu reduzieren ist neben einer Laufzeitverlängerung und damit benötigter erhöhter Stabilität eine Effizienzerhöhung der Solarzellen notwendig, sodass unter gleichen Betriebsbedingungen mehr Elektrizität erzeugt wird. Für Laborzellen auf Si-Basis werden mit Effizienzen von über 26 % schon Werte nahe des theoretischen Shockley-Queisser-Limits von ca. 32 % erreicht, das nicht alle realen Verluste mit einrechnet, sodass relevante Effizienzsteigerungen nicht mehr erreicht werden können.[6–8] Ein Weg dieses Limit zu überwinden ist die Verwendung von Mehrfach- bzw. im einfachsten Fall Tandem-Solarzellen, die aus mehreren übereinander geschichteten Solarzellen verschiedener Bandlücken besteht. Zur Realisierung dieser Tandem-Solarzellen bietet sich eine Kombination aus den marktbeherrschenden etablierten Si-Zellen mit der neuartigen Metall-Halogenid-Perowskit-Halbleitertechnik an. Mit dieser Dünnschichttechnik wurden innerhalb von etwas mehr als einer Dekade intensiver Forschung Einzelzelleffizienzen im Labormaßstab von $< 14\%$ in 2012 bis $> 25\%$ heute entwickelt und darüber hinaus eine Effizienz von 32 % für Si-Perowskit-Tandem-Solarzellen überschritten.[6, 9, 10] Diese Materialklasse der Metall-Halogenid-Perowskite zeichnet sich durch eine einfach einstellbare Bandlücke im infraroten bis sichtbaren blauen Spektralbereich durch Halogensubstitution und hervorragende optoelektronische Eigenschaften wie hohe Absorptionskoeffizienten, große Diffusionslängen und hohe ambipolare Ladungsträgerdichten aus.[11] Zusätzlich bieten sie die Möglichkeit u. a. aufgrund der hohen intrinsischen Störstellentoleranz zur Prozessierung aus der Flüssigphase bei niedrigen Temperaturen unter $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ [12, 13], was niedrige Produktionskosten und eine geringe energetische Amortisationszeit verspricht. Damit sind neben Si-

Perowskit-Tandem-Solarzellen auch Perowskit-Einzelsolarzellen als Konkurrenz zu anderen Dünnschichttechnologien wie $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ (CIGS) oder CdTe möglich sowie der Einsatz jenseits der typischen Anwendungsfelder rigider Solarzellen, sodass sie auch im Einsatzfeld flexibler organischer Solarzellen etabliert werden können.

Auch wenn schon jetzt hohe Effizienzen durch die Optimierung von Materialkompositionen, Ladungsträgerschichten, nicht-strahlenden Rekombinations- und optischen Verlusten erreicht wurden, bleiben noch essentielle Hürden auf dem Weg zur Kommerzialisierung der Perowskit-PV zu lösen. Eine davon besteht in der Herstellungsmethode der Perowskit-Schicht selbst, die für bisher gezeigte Rekorderffizienzen auf einer in der Fläche nicht-aufskalierbaren Rotationsbeschichtungsmethode beruht. Der Forschungsfokus der meisten Arbeitsgruppen weltweit liegt auf dieser Art der Flüssigphasenprozessierung,[14] während demgegenüber die Vakuum-basierte Deposition steht, die erst kürzlich ggü. flüssig prozessierten Solarzellen im Hinblick auf erzielte Rekorderffizienzen aufgeschlossen hat, sich allerdings in einem ähnlichen Konkurrenzkampf als Herstellungsmethode für organische Leuchtdioden durchgesetzt hat.[15, 16] Neben diesem Wettbewerb zwischen Vakuum- und Flüssigphasenprozessierung bzw. auch Hybridprozessierung aus beiden, konkurrieren auch innerhalb der Flüssigphasenprozessierung zur flächigen Aufskalierung mehrere Depositionsmethoden untereinander, wobei Meniskusbeschichtungsmethoden, Sprühbeschichtung und Tintenstrahl Druck im Fokus stehen.[14, 17] Der Tintenstrahl Druck verspricht eine kontaktlose und digital strukturierbare Abscheidung und eignet sich ideal für die Batch-zu-Batch Herstellungsverfahren von Si-Perowskit-Tandem-Solarzellen und auch Perowskit-Einzelzellen. Zusätzlich zu einer für die flächige Aufskalierung geeigneten Depositionsmethode wird ebenfalls eine kompatible Kristallisationsmethode benötigt, um hochqualitative Perowskit-Halbleiterschichten herzustellen und das Druckbild zu erhalten. Zusätzlich müssen die den Absorber umgebenden Funktionsschichten ebenfalls mit geeigneten Depositionsmethoden zur Aufskalierung abgeschieden werden, wozu auch hier der Tintenstrahl Druck genutzt werden kann. Für eine erfolgreiche Implementierung ist damit ein Verständnis sowohl für den Druck- als auch den Trocknungsprozess und deren Auswirkungen auf die Kristallisation und damit optoelektronischen Eigenschaften notwendig, wozu mit dieser Arbeit ein Beitrag geleistet werden soll.

1.1 Ziele der Arbeit

Vor Beginn dieser Arbeit wurde die Realisierung von Tintenstrahl-gedruckten Perowskit-Solarzellen zwar schon gezeigt, aber es mangelt zum einen an Solarzellen mit stabilisierter Leistungsausgabe in relevanter Höhe und am Verständnis des Kristallisationsprozesses. In dieser Arbeit sollen Prozesse entwickelt werden, die zu performanten Solarzellen mit gedruckten Absorber- und zusätzlich Ladungsträgertransportschichten führen, und der Kristallisationsprozess näher beleuchtet werden, sodass sich folgende Zielsetzung ergibt:

- Ziel 1: Entwicklung der grundlegenden Prozesse eines Tintenstrahl Druck- und Vakuumtrocknungsprozesses für Perowskit-Absorberschichten und Analyse der physikalischen Zusammenhänge der einzelnen Entwicklungsschritte, sowie der Auswirkungen auf die optoelektronische Qualität der Perowskit-Absorber und damit hergestellter Solarzellen.
- Ziel 2: Entwicklung sequentiell Tintenstrahl-gedruckter selektiver Ladungsträgertransportschichten in Kombination mit gedruckten Perowskit-Absorberschichten für die Integration in Solarzellen mit vollständig gedruckten Transportschichten und Absorber.
- Ziel 3: Räumlich und zeitlich aufgelöste *In-Situ*-Analyse des Vakuumtrocknungsprozesses flächig abgeschiedener Perowskit-Absorberschichten hinsichtlich der Kristallisation und Qualität des Absorbers und der Korrelation von *In-Situ*-Messsignalen mit Morphologie- und Prozessveränderungen zur Prozessüberwachung.
- Ziel 4: Beeinflussung der morphologischen und fundamentalen optoelektronischen Eigenschaften gedruckter Perowskit-Absorberschichten und deren Einfluss auf Solarzellenkennzahlen durch Einstellen der Präkursorzusammensetzung der Tinte.

- Ziel 5: Demonstration des Prozesstransfers des Druckprozesses zu einer 2-Terminal-Silicium-Perowskit-Solarzelle mit gedruckter Absorberschicht und der Integration von Störstellen-Passivierungstechniken in gedruckte Absorberschichten als Ausblick auf weitere Entwicklungsmöglichkeiten.

Zur Erfüllung dieser Ziele wird zuerst ein vorhandener Absorber-Druckprozess von einem Drop-on-Demand Tintenstrahldrucker Fujifilm Dimatix DMP2831 auf einen Meyer Burger Pixdro LP50 in einem Reinraum am Standort InnovationLab in Heidelberg adaptiert und ein neuer Vakuumtrocknungsprozess eingeführt. Im weiteren Verlauf wird im Reinraum am Lichttechnischen Institut eine zweite Druckumgebung mit einem Meyer Burger Pixdro LP50 aufgebaut und eine neue modulare Vakuumkammer designt, die zusammen mit einem hinsichtlich Software und Hardware adaptierten bildgebenden Photolumineszenzaufbaus eine detaillierte Untersuchung der Kristallisation ermöglicht.

1.2 Gliederung der Arbeit

Diese Arbeit gliedert sich insgesamt in zehn Kapitel. Im ersten Kapitel wird die Arbeit in den Kontext der aktuellen gesellschaftlichen Probleme und technischen Lösungsansätze eingeordnet und die Ziele der Arbeit erläutert. Das zweite Kapitel befasst sich mit den grundlegenden für diese Arbeit relevanten theoretischen Zusammenhängen, wie der Materialklasse der Metall-Halogenid-Perowskite, der Nukleation und Kristallisation und der Funktionsweise einer Einfach- und Tandem-Solarzelle. Im dritten Kapitel wird auf die experimentellen Grundlagen eingegangen, insbesondere den Drop-on-Demand Tintenstrahldruck, das Vakuumtrocknen und in Kürze auf die übrigen verwendeten Flüssig- und Gasphasenbeschichtungsmethoden und genutzten Perowskit-Solarzellenarchitekturen. Kapitel vier befasst sich mit der schrittweise Entwicklung eines Druck- und Trocknungsprozesses und die jeweiligen Auswirkungen des Tintendesigns, des Druckens und des Trocknens auf die Benetzung, Morphologie und Kristallisation und der Implementierung in Solarzellen (Ziel 1). Zusätzlich werden im fünften Kapitel die Transportschichten einer p-i-n-Architektur schrittweise durch Tintenstrahl-gedruckte Pendants ersetzt und dies ebenfalls für n-i-p-Architekturen gezeigt (Ziel 2). In Kapitel sechs wird allgemein der Vakuumtrocknungsprozess für verschiedene Perowskit-Kompositionen gezeigt und am Beispiel einer Stand-der-Technik-Perowskit-Komposition der Einfluss der Vakuumtrocknung auf die Kristallisation, sowie die räumliche und zeitliche Überwachung dieses Prozesses untersucht (Ziel 3). Mit den aus Kapitel vier und sechs ermittelten Einflussfaktoren auf die Kristallisation wird in Kapitel sieben mit der Änderung der Präkursorzusammensetzung die Kristallisation beeinflusst sowie der Einfluss auf die Solarzellenkennzahlen untersucht (Ziel 4). Zuletzt wird im siebten Kapitel ein Ausblick auf den Transfer der Druckprozesse für Einzelsolarzellen auf Si-Perowskit-Tandemsolarzellen und ein Ausblick zur Adaption aktueller Strategien zur Minimierung von Verlusten und damit der Effizienzsteigerung gegeben. Kapitel acht fasst die Arbeit zusammen und gibt einen weiteren Ausblick auf zukünftige Forschungsthemen im Bereich gedruckter Perowskit-Solarzellen.

Kapitel 2

Grundlagen

In diesem Kapitel wird auf die für die Arbeit relevanten theoretischen Grundlagen der Materialklasse der Metall-Halogenid-Perowskite und von Solarzellen eingegangen. Zuerst wird dabei auf die Perowskit-Kristallstruktur, deren Randbedingungen und Einflussfaktoren zum Einstellen gewünschter Eigenschaften eingegangen. Aufgrund der Herstellung der Perowskit-Dünnschichten aus der Flüssigphase werden ebenfalls die Grundlagen der Nukleation und Kristallisation im Allgemeinen und für Perowskit-Kristalle im Besonderen gelegt sowie Möglichkeiten zur Kontrolle aufgezeigt, da dies die Qualität der späteren polykristallinen Schichten bestimmt. Darüber hinaus wird die fundamentale Funktion einer Solarzelle am Beispiel einer p-i-n-Perowskit-Solarzelle erklärt. Anhand von Ersatzschaltbildern werden die gebräuchlichen Solarzellenkennzahlen und deren Einflussfaktoren diskutiert und das Kapitel wird mit einer Einführung zu Tandem-Solarzellen beendet.

2.1 Metall-Halogenid Perowskite

Im Allgemeinen bezieht sich das Wort Perowskit auf das Mineral CaTiO_3 , benannt nach dem russischen Mineralogen L. A. Perowski. Von der Kristallstruktur dieses Minerals abgeleitet wird es im Weiteren als Bezeichnung für einen Kristallstrukturtyp der Form ABX_3 in einem idealerweise kubischen Kristallsystem der Raumgruppe $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ verwendet. Im Speziellen wird hier die Klasse der Metall-Halogenid-Perowskite (im Folgenden bezeichnet „Perowskit“ ausschließlich diese Gruppe) verwendet, die in der anorganischen Variante seit 1893 bekannt sind[18] und seit der ersten Implementierung von hybrid-organischer-anorganischer Varianten 2009 in Solarzellen[19] eine schnelle Entwicklung als optoelektronisch interessantes Halbleiter-Material insbesondere für Solarzellen[6, 20, 21], aber auch LEDs[22], Laser[23], Röntgen-Strahlen-[24, 25] und Photo-Detektoren[26] durchlaufen haben. Die Kristallstruktur eines Metall-Halogenid-Perowskiten ABX_3 mit den Kationen A^+ und B^{2+} und dem Anion X^- in der kubischen Raumgruppe $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ ist in Abbildung 2.1.1 a) gezeigt. In der gezeigten Darstellung umschließen miteinander verbundene $[\text{BX}_6]^{4-}$ -Oktaeder an den Ecken ein A-Kation im Zentrum. Zu den etablierten Kationen auf der monovalenten A-Seite gehören das anorganische Cs^+ , sowie die kleinen organischen Moleküle CH_3NH_3^+ (Methylammonium, MA) und $\text{CH}(\text{NH}_2)_2^+$ (Formamidinium, FA) bzw. Pb^{2+} und Sn^{2+} auf der bivalenten B-Seite. Die X-Seite ist üblicherweise mit den Halogenid-Ionen I^- , Br^- oder Cl^- besetzt. Durch die unterschiedlichen Ionenradii und abhängig von äußeren Faktoren wie Druck oder Temperatur ist die Kristallstruktur aber nicht immer kubisch sondern wird verzerrt.[27] Als Maß zur Abschätzung der Formation einer Perowskit-Kristallstruktur eignet sich der Goldschmidt Toleranzfaktor t

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad (2.1.1)$$

mit den Radii r_i der A-, B- und X-Seitenionen zusammen mit dem Oktaeder-Faktor μ [28, 29]

$$\mu = \frac{r_B}{r_X}. \quad (2.1.2)$$

Für $0,8 < t < 1,0$ und $0,44 < \mu < 0,90$ ist eine stabile 3D-Perowskit-Phase zu erwarten, für $0,89 < t < 1,0$ ist eine kubische und für $0,8 < t \leq 0,89$ eine weniger symmetrische tetragonale oder orthorhombische Struktur zu erwarten. Übergänge zwischen den verschiedenen Kristallphasen können allgemein für sämtliche Perowskite beobachtet werden, sodass bei höheren Temperaturen meist eine kubische Phase erreicht wird. Beispielhaft ist dies für MAPbI_3 (MAPI) in Abbildung 2.1.1 b) gezeigt, das bei $T \gtrsim 330 \text{ K}$ in der kubischen, $330 \text{ K} \gtrsim T \gtrsim 160 \text{ K}$ in der tetragonalen und $T \lesssim 160 \text{ K}$ in der orthorhombischen Phase vorliegt.[30] Üblicherweise bezeichnet man die photoaktiven Perowskit-Phasen von der höchsten bis zur niedrigsten Symmetrie als α -, β - und γ -Phase und photoinaktive Phasen (abhängig von der Perowskit-Komposition z.B. trigonale oder hexagonale Kristallstruktur) als δ -Phase.[31]

Mit einer Variation der A-, B- und X-Seiten-Plätze kann die Bandlücke E_g von Perowskiten eingestellt werden, sodass E_g mit üblichen Pb-basierten Perowskiten von ca. 3 eV bei CsPbCl_3 [35] bis ca. 1,5 eV bei FAPbI_3 (FAPI) [36, 37] und darüber hinaus mit B-seitigem partiell Pb-substituierten FABiI_3 bis zu ca. 1,2 eV angepasst werden kann.[38] Somit haben die Ionenradien Auswirkungen auf die Bandlücke mit dem generellen Trend, dass große Radien zu kleineren Bandlücken führen, sodass $E_g(\text{ABiI}_3) < E_g(\text{ABC}_3\text{I}_3)$ und $E_g(\text{FABX}_3) < E_g(\text{CsBX}_3)$ gilt (mit einer Anomalie bei $E_g(\text{A}(\text{Pb}_{\approx 0,3} \text{Sn}_{\approx 0,7})\text{I}_3) < E_g(\text{ASnI}_3) < E_g(\text{APbI}_3)$).[39] Die Ausbildung einer Bandlücke am Beispiel einer APbI_3 -Komposition ist in Abbildung 2.1.1 c) gezeigt, wobei die A-Seiten Kationen nur indirekt an der Formation in der Bandstruktur beteiligt sind und der $[\text{BX}_6]^{4-}$ - bzw. $[\text{PbI}_6]^{4-}$ -Oktaeder, im Detail Wechselwirkungen zwischen den Pb 6s 6p-Atomorbitalen und den I 5p-Atomorbitalen, das Valenzbandminimum (VBM) und das Leitungsbandmaximum (LBM) bzw. $E_g = |E_{\text{LBM}} - E_{\text{VBM}}|$ definieren. Das VBM wird aus σ -Antibindungsorbitalen (σ^*) durch die Kombination von Pb 6s und I 5p, und das LBM aus den leeren Pb 6p-Orbitalen mit antibindenden Beiträgen von I 5s-Orbitalen gebildet.[40, 41] So formt sich eine direkte Bandlücke. Außerdem entstehen durch den Antibindungscharakter sowohl von Valenzband als auch Leitungsband bei Gitterdefekten wie Leerstellen überwiegend Band-nahe Defektzustände, was die hohe Defekttoleranz der Perowskit-Materialklasse erklärt.[12, 13] Die Wechselwirkungen und die Radien der A-Kationen wirken sich auf

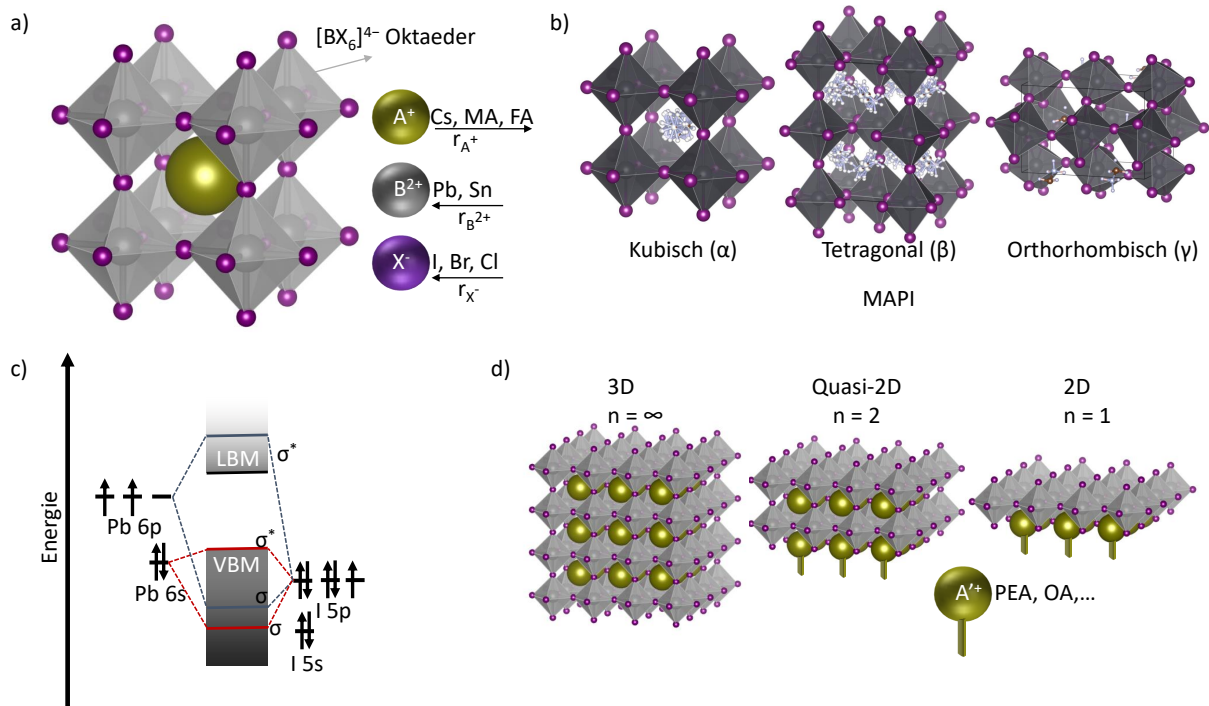


Abbildung 2.1.1: a) Schema einer kubischen ABX_3 Perowskit-Kristallstruktur, bei der $[BX_6]^{4-}$ -Oktaeder ein A-Kation im Zentrum umschließen mit den etablierten monovalenten A-Seiten-Kationen Cs^+ , MA^+ , FA^+ , den bivalenten B-Seitenkationen Pb^{2+} und Sn^{2+} und den monovalenten X-Seiten Halogenanionen I^- , Br^- und Cl^- . Die Zunahme der Ionenradien r_i ist indiziert. b) Mit sinkender Temperatur abnehmende Symmetrie eines $MAPbI_3$ -Perowskits von der kubischen α -Phase, über die tetragonale β -Phase zur orthorhombischen γ -Phase. c) Formieren der Energiebänder bzw. des Valenzbandsmaximums (VBM) und des Leitungsbandsminimums (LBM) aus den bindenen σ - und antibindenden σ^* -Molekülorbitalen aus den Pb 6s 6p- und I 5p-Atomorbitalen eines $[PbI_6]^{4-}$ -Oktaeders, adaptiert aus Ref.[32]. d) Entstehung von 2D- und Quasi-2D-Perowskiten der Ruddlesden-Popper-Struktur mit der Summenformel $A'_n A_{n-1} B_n X_{3n+1}$ durch langkettige A' -Alkylammonium-Ionen. Kristallstrukturschemata erstellt mit Ref. [33] und Kristalldaten aus Ref. [34].

die Orientierung der $[PbI_6]^{4-}$ -Oktaeder und die Pb-I-Bindungslänge aus, was eine Änderung von E_g zur Folge hat.[42, 43]

Mit zunehmendem Radius der A-Kationen, der für Moleküle als effektiver Radius berechnet wird,[44] wird $t > 1$ und somit ist keine Formation eines 3D-Perowskits mehr möglich.[28] Stattdessen können mit langkettigen (z.B. n-Butylammonium[45], Oleylammonium[46]) oder größeren monovalenten Alkyl-Ammonium A-Kationen A' (z.B. Phenethylammonium[47]) 2D-Perowskit-Strukturen der Summenformel $A'_n A_{n-1} B_n X_{3n+1}$ hergestellt werden, siehe Abbildung 2.1.1 d). Für $n = 1$ spricht man von 2D-, für $n \geq 2$ von Quasi-2D-Strukturen. Abhängig vom A' -Kation können auch $A' A_{n-1} B_n X_{3n+1}$ (mit Aryl-Ammonium-Ionen) oder $A' A_n B_n X_{3n+1}$ (z.B. mit Guanidinium[48]) 2D-Strukturen entstehen[49] und je nach Prozessierungsmethode entstehen 2D- und Quasi-2D-Phasen nicht phasenrein.[50] Mehr Details zu 2D-Perowskiten sind in Ref. [49] zu finden. Auch 1D- und 0D-Perowskit-Strukturen sind möglich. siehe Ref. [51].

Dem Stand der Technik entsprechende Perowskit-Kompositionen bestehen üblicherweise aus Mehrfachkationensystem zur besseren Stabilität und Reproduzierbarkeit, zum Beispiel Zweifachkationensysteme $Cs_{0,05-0,20}FA_{0,95-0,80}$, Dreifachkationensysteme $Cs_{0,05-0,10}FA_{0,83-0,75}MA_{0,10-0,25}$, oder seltener Vierfachkationensysteme aus z.B. $Rb:Cs:FA:MA$. [52–56] Ein Überblick über relevante A-Seitenkompositionen findet sich in Ref. [27, 52]. Hier wird zumeist auf ein Zweifach- $Cs_{0,17}FA_{0,83}$ und Dreifachkationensystem $Cs_{0,10}FA_{0,75}MA_{0,15}$ zurückgegriffen.

Durch die hohe Defekttoleranz und den im Vergleich zu etablierten und konkurrierenden Halbleitertechn-

nologien niedrigen Energieaufwand aufgrund der niedrigen benötigten Kristallisationstemperaturen im Bereich von 100 °C bis 150 °C eignen sich Perowskite für die Flüssigphasenprozessierung. Zur Synthese werden Salze der gewünschten Komposition gelöst. Während für MAPI noch unstöchiometrische Syntheserouten teilweise mit Nihthalogensalzen wie beispielsweise Pb-Acetat (PbAc_2) mit $3 \text{MAI} + \text{PbAc}_2 \rightarrow \text{MAPbI}_3 + \text{R}\uparrow$ verwendet wurden, haben sich heute annähernd stöchiometrische Routen mit reinen Halogensalzen etabliert, als Pendant zur Synthese von MAPI: $\text{MAI} + \text{PbI}_2 \rightarrow \text{MAPbI}_3$. Diese sog. Präkursorsalze führen zusammen mit einem Lösungsmittel, das ebenfalls die Synthese durch Komplexbildung beeinflusst (siehe Kapitel 3 und Ref. [57]), zu einer kolloidalen Präkursorlösung. Als finaler Syntheseschritt, wird dann das Lösungsmittel entfernt und es entstehen Perowskit-Kristalle. Neben der Flüssigphasenprozessierung existieren zur Synthese von polykristallinen Perowskit-Dünnschichten auch auf der Gasphasenabscheidung basierte etablierte Verfahren,[15, 58] sowie modifizierte Varianten der Flüssigphasenprozessierung für Einzelkristalle oder 0D-Perowskite, siehe Ref. [31].

Kristallisation

Die Kristallisation einer als Nassfilm abgeschiedenen kolloidalen Präkursorlösung zu einem polykristallinen Dünnschicht bestimmt die Qualität und die Morphologie der Perowskit-Schicht. Die Kristallisation besteht aus zwei Prozessen, der Nukleation und dem Kristallwachstum. Hier im Fall der Flüssigphasen-Prozessierung, führt eine Übersättigung der Lösung zur Nukleation und dem folgenden Kristallwachstum. Üblicherweise wird die Nukleation und Kristallisation für Perowskite mit dem LaMer-Modell beschrieben[59–62], was sich mit der Annahme der Nukleation über einen Zeitraum anstelle eines Zeitpunktes zur Veranschaulichung des Prozesses eignet. Akkuratere Modelle und Probleme des Modells sind in Ref. [63] zu finden. Ein typischer Verlauf ist in Abbildung 2.1.2 a) gezeigt, dabei wird der Prozess in drei Phasen unterteilt: (I) Pränukeation: die Konzentration C der Präkursoren in Lösung liegt unter der Sättigungskonzentration C_S in einer stabilen Lösung vor ($C < C_S$) und übersättigt mit steigender Konzentration $C \geq C_S$; (II) Nukleation: über einer kritischen Konzentration C_{\min} beginnt die homogene Nukleation im Nassfilm bis (III) Wachstum: die Nukleationskeime diffusionsgetrieben wachsen. C_{\max} ist die maximale Konzentration einer übersättigten Lösung.[60] Bei der Nukleation wird unterschieden zwischen zum einen ohne äußere Einflüsse innerhalb der Ausgangsphase, also des Präkursor-Nassfilms, entstehende Keimzellen (homogene Nukleation bei $C > C_{\min}$) und zum anderen durch äußere Einflüsse wie Oberflächen oder Verunreinigungen entstehende Keimzellen (heterogene Nukleation bei $C_S < C < C_{\min}$), was schematisch in Abbildung 2.1.2 b) dargestellt ist.[31]

Bei der thermodynamischen Betrachtung der homogenen Keimbildung, der Betrachtung der Summe der freien Gibbs-Energien ΔG im System, kann eine Abhängigkeit der Nukleation von der Temperatur, dem Sättigungsgrad der Lösung $C \cdot C_S^{-1}$, und der Grenzflächenenergie der Nuklei zwischen der kristallinen Oberfläche und der übersättigten Lösung (siehe Abbildung 2.1.2 c), Grenzflächenenergie siehe Kapitel 4) abgeleitet werden.[60, 61] Ein kugelförmiger Keim mit einem Radius r muss dabei einen von diesen Parametern abhängigen kritischen Radius r^* beim Wachstum erreichen, damit er thermodynamisch in der Lösung stabil bleibt ($r > r^*$) und weiter wachsen kann und nicht wieder gelöst wird.[60] Die heterogene Nukleation durch äußere Nukleationszentren wie Fremdpartikel oder der Substratoberfläche kann schon bei $C_S < C < C_{\min}$ eintreten, da schon Oberflächen vorhanden sind.[64] Damit haben die Substrateigenschaften einen Einfluss auf die Kristallisation. So wachsen Kristalle auf einem rauen Substrat in Tälern bzw. allgemein in konkaven Bereichen bevorzugt im Vergleich zu ebenen Bereichen und nachteilig auf Spitzen bzw. konvexen Bereichen.[65] Ebenso wurde ein Wachstum von größeren Kristallen auf entnetzenden Substratoberflächen niedriger freier Oberflächenenergie gezeigt,[66] sodass sowohl Nukleation als auch Kristallwachstum von den Oberflächen- bzw. Grenzflächenenergien des Substrats, der kristallinen Phase und der umgebenden Lösung abhängen (siehe Abbildung 2.1.2 c)).[61] Allerdings müssen nicht alle ausfallenden Nukleationskeime notwendigerweise Keime für Perowskit-Kristalle sein, sondern können auch Zwischenphasen mit Lösungsmitteln oder δ -Phasen sein.[62, 67–69] Außerdem beeinflusst das Alter einer Präkursorlösung den Pränukeationszustand und damit auch den Nukleations- und Kristallisationsprozess, Details siehe Ref. [60].

Zusammenfassend kann damit bei einem gegebenen Substrat die Nukleation mit einer Konzentrationsänderung oder einer Löslichkeitsänderung der Lösung kontrolliert werden. Kleine Perowskit-Kristalle entstehen bei schneller

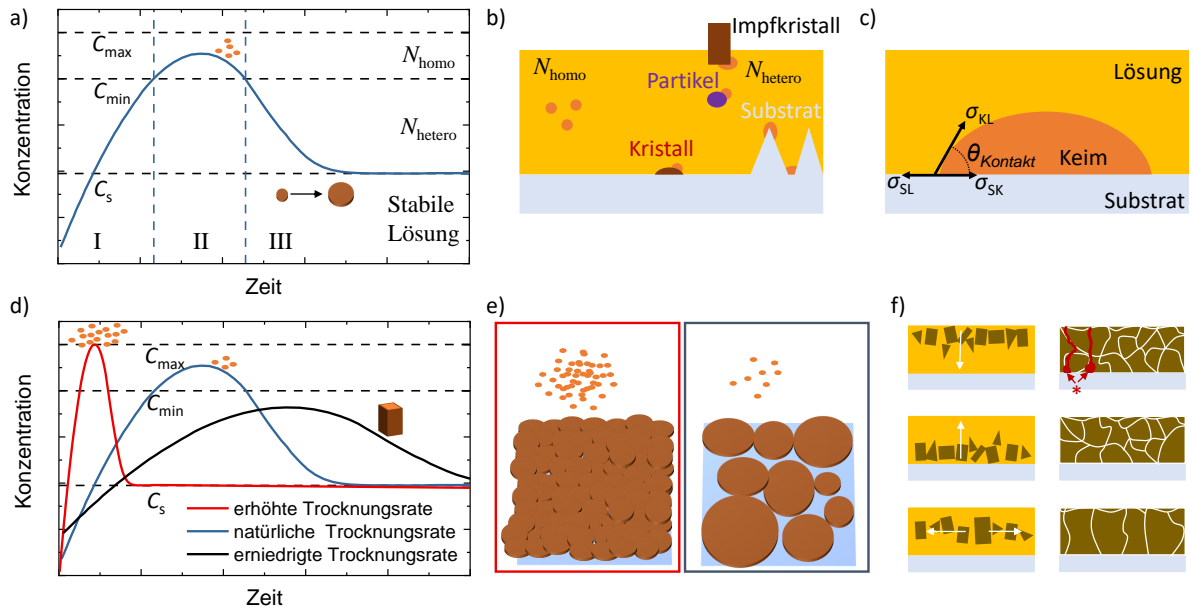


Abbildung 2.1.2: Nukleation und Kristallisation: a) Schematischer Konzentrationsverlauf C der Präkursoren in der Lösung bei der Nukleation und Kristallisation, nach Ref. [31, 59]; b) Schema der homogenen und heterogenen Nukleation in der Lösung, nach Ref. [62, 70]; c) Schema der Grenzflächenenergien eines kristallinen Nukleationskeims in der Lösung und auf dem Substrat, nach Ref. [60]; d) schematischer Konzentrationsverlauf einer modulierten Trocknungsrate nach Ref. [31], mit e) schematischem Einfluss auf die Korngrößen und Korndichte mit potentiellen Freistellen der polykristallinen Schicht; f) gerichtetes Kristallwachstum und Folgen für horizontale Korngrenzen und mögliche Hohlräume (*) in der Schicht, nach Ref. [71].

Nukleation und limitiertem Wachstum, wenn C_{min} schnell überschritten wird, durch die homogene Nukleation eine Vielzahl von Nukleationskeimen entsteht, die C unter C_{min} sinken lassen, sodass die Keime kontrolliert wachsen. Einkristalle entstehen umgekehrt bei limitierter Nukleation und dadurch verlängertem Wachstum, wenn $C_s < C < C_{min}$ gehalten wird ohne C_{min} zu erreichen, ggf. unterstützt durch die Zuhilfenahme eines Impfkristalls (siehe Abbildung 2.1.2 d)). [31] Zur Formation kompakter polykristalliner Filme ohne Freistellen zwischen den einzelnen Kristallkörnern ist damit entweder eine minimale Nukleationsrate notwendig, was zum Beispiel mit einem schnellen Absenken der Löslichkeit und somit C_s und C_{min} z.B. im Antilösungsmittel-Verfahren [72] erreicht werden kann oder mit einer schnellen C -Erhöhung z.B. durch eine hohe Verdampfungsrate bei einer Gasflusstrocknung. [73, 74] Durch eine hohe Keimzahl entstehen allerdings kleine Korndurchmesser, weshalb im Optimalfall für eine geschlossene polykristalline Dünnschicht mit wenigen Korngrenzen das Kristallwachstum von wenigen Nukleationskeimen langsam und kontrolliert erfolgen muss (siehe unten). Ein schematischer Vergleich zwischen einer erhöhten und einer natürlichen Trocknungsrate, die zu einer unterschiedlichen Nukleationskeimdichte in der Perowskit-Schicht und daraus folgende endgültige Größe der Kristalle führen ist in Abbildung 2.1.2 e) gezeigt. Während des Kristallisationsprozesses kann es auch zu einem Ostwald-Reifungsprozess kommen, bei dem es zur einer Koaleszenz zum einen der Kristalle in der Lösung und zum anderen während des Wachstums benachbarter Kristalle zur Minimierung der Oberflächenenergie kommen kann. [60, 75] Eine detaillierte Beschreibung der Nukleation und des diffusions- und reaktionsgetriebenen Kristallwachstums kann in den Ref. [31, 60, 61] gefunden werden.

Zusätzlich ist der Ort und die Richtung des Kristallwachstum von Bedeutung. Je nach der Lage der erhöhten Konzentration der Nukleationskeime im Nassfilm ist das Wachstum von dieser Position ausgehend nach unten, nach oben bzw. zur Seite gerichtet (siehe Abbildung 2.1.2 f)). Die Wachstumsrichtung und -geschwindigkeit bestimmen die endgültigen Eigenschaften der polykristallinen Perowskit-Schicht. Wenn der Film von oben nach unten oder unten nach oben wächst, entstehen eher kleinere Körner mit mehreren horizontalen Korngrenzen. Wächst der Film von oben nach unten relativ schnell, sodass die Oberfläche komplett trocken ist, bevor das ganze

Lösungsmittel verdampft ist, kommt es zur Bildung von Hohlräumen im unteren Bereich der Perowskit-Schicht und zu Kleinstlöchern, damit das Lösungsmittel entweichen kann. Im Optimalfall entstehen wenige verteilte Nukleationskeime im Zentrum, die langsam seitlich wachsen und kolumnare Kristalle bilden, sodass am Ende wenige horizontale Korngrenzen entstehen.[71] Diese Filmbildung kann z.B. mit Additiven in der Präkursorlösung gesteuert werden, die die Nukleationsdichte limitieren und das Kristallwachstum verlangsamen. [71, 76–78] Eine detaillierte Studie zum gerichteten Wachstum findet sich in Ref. [71].

2.2 Solarzellen

2.2.1 Funktionsweise

Solarzellen konvertieren Strahlungsenergie der einfallenden Photonen in elektrische Energie mit dem photovoltaischen Effekt durch die Absorption von Photonen mit einer größeren Energie als die der Bandlücke des Absorbermaterials E_G und der Generation von Elektron-Lochpaaren. Diese erzeugten Ladungsträger müssen in der Absorberschicht voneinander getrennt werden und mithilfe von Elektroden dem Verbraucher zugeführt werden. Metall-Halogenid-Perowskite eignen sich als Absorbermaterial für Solarzellen aus einer Vielzahl von Gründen, die im weiteren Verlauf dieses Abschnitts zusammen mit der prinzipiellen Funktion einer Perowskit-Solarzelle diskutiert werden sollen. Detaillierte Grundlagen zu Solarzellen bzw. speziell Perowskit-Solarzellen (PSZ) finden sich in Ref.[79, 80].

Dafür werden zuerst die fundamentalen Abläufe der Konversion beschrieben, die schematisch in Abbildung 2.2.1 a) für eine Perowskit-Solarzelle dargestellt sind: (1.) Durch die transparente Frontelektrode einfallende Photonen werden von der Perowskit-Halbleiterschicht absorbiert (sofern $E \geq E_G$) und es entsteht ein Exziton, ein gebundenes Elektron-Loch-Paar. (2.) Das Exziton wird aufgespalten, sodass freie positive (Löcher, h^+) und negative Ladungsträger (Elektronen, e^-) entstehen. (3.) Die Ladungsträger werden räumlich in Richtung der jeweiligen Elektrode separiert. (4.) Extraktion der Ladungsträger an ihrer jeweiligen Elektrode, sodass mit dem angelegten Lastwiderstand R_{Last} als Verbraucher ein Strom I fließt und die Elektronen wieder an der p-Seite rekombinieren. Damit ergeben sich folgende Voraussetzungen für eine effiziente Solarzelle: Die Bandlücke E_G des Absorbers muss dem Sonnenspektrum angepasst sein, sodass die von der Sonne emittierten Photonen mit $E = h \cdot c \cdot \lambda^{-1} \geq E_G$ zwischen 0,9 eV und 1,6 eV zu einer theoretischen Effizienz von $> 30\%$ führen mit einem theoretischen Maximum von ca. 33% bei 1,34 eV. Mit der bereits diskutierten einstellbaren direkten Bandlücke in diesem Bereich und damit hohem Absorptionskoeffizient von ca. $10^4 - 10^5 \text{ cm}^{-1}$ in der selben Größenordnung anderer Solarzellenmaterialien mit direkter Bandlücke wie GaAs oder $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ erfüllen Perowskit-Schichten diese Kriterien.[31, 81] Durch die niedrige Bindungsenergie der Exzitonen von ca. 40 meV können diese freie Ladungsträger bei Raumtemperatur nach der Anregung dissoziieren, wobei die Exzitonenergie mit höherem Brom-Anteil und insbesondere in Quasi-2D-Perowskiten höher ist.[82, 83] Für den Ladungsträgertransport zu den Elektroden, ist eine Betrachtung der beiden wichtigen Größen zur Quantifizierung der intrinsischen elektrischen Eigenschaften des Absorbers nötig: der Ladungsträgermobilität, die die Driftgeschwindigkeit im elektrischen Feld beschreibt, und der Diffusionslänge, die die durchschnittliche zurückgelegte Wegstrecke zwischen Generation und Rekombination angibt. Diese werden beide beeinflusst durch die Materialreinheit bzw. der nicht-strahlenden Rekombination an Defekten und der Korngrößen, die ebenfalls als nicht-strahlende Rekombinationszentren und Transportbarrieren dienen. In Perowskit-Halbleitern liegt die kombinierte Ladungsträgermobilität bei ca. $60 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ in Einkristallen und bei ca. $30 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ in polykristallinen Schichten, wobei Elektronen- und Lochmobilitäten ähnlich hoch sind und Perowskite somit ambipolare Eigenschaften aufweisen.[11] Die Diffusionslänge liegt bei ca. $1 \mu\text{m}$ bis ca. $3 \mu\text{m}$ bei polykristallinen Schichten bzw. Einkristallen.[11] Es existiert eine Diskrepanz in der Höhe der Kennzahlen zwischen verschiedenen Veröffentlichungen zu Mobilitäten und Diffusionslängen mit einer Tendenz zu üblicherweise höheren hin, wozu eine Diskussion über Messmethoden und Einflussfaktoren in Ref. [11] zu finden ist. Zu den hohen Kennzahlen trägt auch die oben diskutierte Störstellentoleranz und damit niedrige Störstellendichte bei.[31, 84] Die Mobilitäten und Diffusionslängen der Perowskit-Halbleitern liegen allerdings eine bis zwei Größenordnungen unter denen von Silicium oder GaAs.[11] Die Diffusionslänge der Ladungsträger muss für eine effiziente

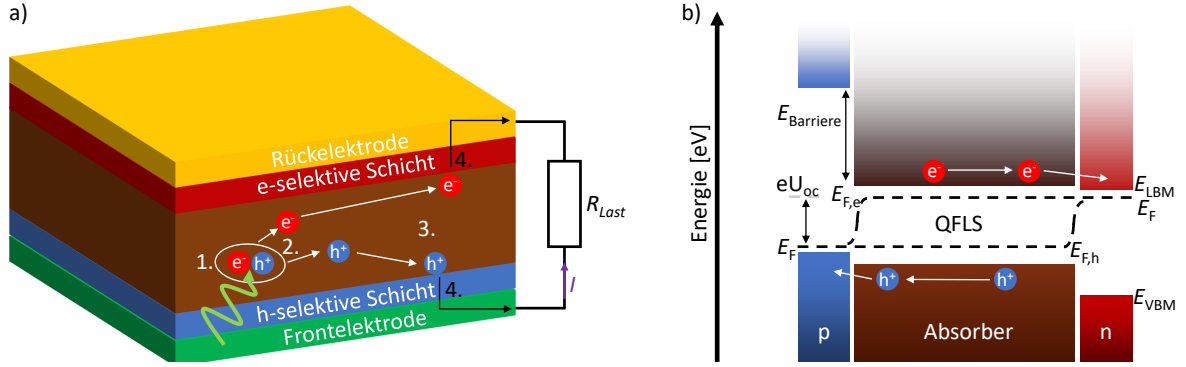


Abbildung 2.2.1: Schema der Funktion einer Perowskit-Solarzelle in der p-i-n-Architektur. a) Querschnitt durch eine Perowskit-Solarzelle (PSZ) mit angelegter Last unter Bestrahlung mit dargestellten fundamentalen Prozessen der (1.) Absorption und Generation eines Exzitons, (2.) der Dissoziation in Elektron e^- und Loch h^+ , (3.) der Diffusion und (4.) der Extraktion zur Stromgeneration. b) Energieniveau-Diagramm einer p-i-n-PSZ unter Bestrahlung bei $U \approx U_{OC}$ mit Valenzbandmaxima (VBM) und Leitungsbandminima (LBM) der Heterostruktur und dem Quasi-Fermi-Level-Splitting (QFLS) des Fermi-Levels E_F in $E_{F,e}$ der Elektronen und $E_{F,h}$ der Löcher im Absorber. Der energetische Abstand des QFLS entspricht in der Theorie unter Vernachlässigung nicht-strahlender Rekombination $e \cdot U_{OC}$. Adaptiert nach Ref. [85].

Solarzelle minimal der Absorberschichtdicke entsprechen und die Absorptionslänge optimalerweise kleiner als diese sein.

Um die generierten Ladungsträger voneinander zu trennen sind Ladungsträger-selektive Schichten notwendig, was im Gegensatz zu Si-Solarzellen nicht mit einem p-n-Übergang aus unterschiedlich dotierten Si-Schichten, sondern mit einem p-i-n-Heteroübergang aus den den intrinsischen Absorber einschließenden p- und n-Typ bzw. Loch-(h)- und Elektron-(e)-selektiven Schichten realisiert wird. Selektive Schichten haben im Allgemeinen eine hohe Leitfähigkeit für eine Ladungsträgerspezies und stellen eine Potentialbarriere für die andere dar. Abbildung 2.2.1 b) zeigt ein Schema der Energieniveaus einer p-i-n-PSZ unter Bestrahlung nahe dem Leerlauf ($I \approx 0 \text{ A}$, $U \approx U_{OC}$, Quasi-Äquilibrium) mit den Energieniveaus der Valenzbandmaxima E_{VBM} und Leitungsbandminima E_{LBM} der Einzelschichten der p-i-n-Heterostruktur. Die unterschiedlichen Fermi-Level E_F der e- bzw. h-selektiven Schichten führen bei Kontakt der Materialien im Gleichgewicht zu einer Potentialdifferenz im Absorber. Die bei Bestrahlung generierten Ladungsträger führen zu den Quasi-Fermi-Niveaus $E_{F,e}$ und $E_{F,h}$, die die Dichte der generierten freien Elektronen bzw. Löcher im Leitungsband bzw. Valenzband im Grenzfall des Quasi-Äquilibrium darstellen. Diese Trennung des E_F in $E_{F,e}$ und $E_{F,h}$ wird Quasi-Fermi-Level-Splitting (QFLS) genannt und ist abhängig von der Bestrahlungsstärke. In einer idealen Solarzelle mit nur strahlender und ohne nicht-strahlende Rekombinationsverluste entspricht die Leerlaufspannung U_{OC} dem QFLS [8, 86] mit

$$U_{OC} = \frac{(E_{F,e} - E_{F,h})}{e} \quad (2.2.1)$$

Während das QFLS durch bandnahe Störstellen beeinflusst sein kann, nimmt die U_{OC} allerdings durch nicht-strahlende Rekombination der Ladungsträger durch tiefe Störstellen oder an Grenzflächen zum Beispiel durch Ladungsträgerakkumulation und schlechte Extraktion oder durch unzureichende Selektivität ab und entspricht in einer realen Solarzelle nicht dem QFLS. [85, 86] Somit gilt für eine optimale selektive Schicht, dass sie zum einen energetisch auf das VBM bzw. LBM angepasst sein muss und keine Barriere darstellt und zum anderen eine perfekte Blocksicht mit hoher Barriere für die gegensätzliche Ladungsträgerspezies darstellt. [86, 87] Eine detaillierte Diskussion über QFLS und U_{OC} -Verluste findet sich in Ref. [86] Außerdem ist ersichtlich, dass U_{OC} von der Bandlücke E_G abhängt. Somit führt eine geringere E_G zu mehr generierten Ladungsträgern und einem größeren Photostrom I_{ph} da mehr Photonen $E \geq E_G$ erfüllen aber zu einer niedrigeren Potentialdifferenz, niedrigerer Energiedifferenz der QFLS-Niveaus und damit niedrigerer U_{OC} . Mit der erzeugten Leistung $P = U \cdot I$ (siehe unten) muss somit der richtige Trade-Off gefunden werden, was in der obigen Überlegung der optimalen

Bandlücke einer irdischen Solarzelle mit einem Übergang (Einzelzelle) schon inkludiert ist. Die Höhe der Rekombinationsverluste und das Verhältnis von überwiegender Grenzflächen- oder Intrinschicht-(*engl.* bulk)-Rekombination hängt unter anderem von der Perowskit-Komposition ab, wobei für Kompositionen mit höherem Brom-zu-Iod-Anteil die Rekombinationsverluste insgesamt und speziell an der Oberfläche größer werden.[88, 89] Strategien zur Verminderung sind üblicherweise Bandanpassung und Störstellenpassivierung z.B. mit Quasi-2D-Perowskiten.[49, 90–92]

2.2.2 Ersatzschaltbilder und Kennzahlen

Zur elektrischen Beschreibung einer Solarzelle werden verschiedene Ersatzschaltbilder genutzt. Alle basieren auf der Shockley-Gleichung zur Beschreibung einer Halbleiterdiode[93]

$$I_d(U) = I_S \left(\exp\left(\frac{U}{nU_T}\right) - 1 \right) \quad (2.2.2)$$

mit dem Sättigungssperrstrom I_S , der einen mit der Temperatur steigenden Bauteil-abhängigen niedrigen Strom im Sperrbereich beschreibt, der Stromstärke durch die Diode I_d bei angelegter Spannung U , dem Idealitätsfaktor n , und der thermischen Spannung

$$U_T = \frac{k_B T}{e}, \quad (2.2.3)$$

mit der Temperatur T , der Boltzmannkonstante k_B und der Elementarladung e . Der Idealitätsfaktor liegt zwischen $1 \leq n \leq 2$. Durch diesen wird der durch nicht-strahlende Rekombination abweichende Verlauf ggü. einer idealen Diode beschrieben, wobei der Einfluss verschiedener nicht-strahlender Rekombinationsarten auf n für PSZ in Ref. [94] diskutiert ist und mit einem idealen $n = 1,8$ ohne Grenzflächenrekombination angenommen wird. Zusammen mit der Generation des Photostromes I_{ph} , dargestellt als Stromquelle mit einer der Diode entgegengesetzten Stromrichtung, wird eine ideale Solarzelle dann beschrieben durch

$$I(U) = I_S \left(\exp\left(\frac{eU}{n \cdot k_B T}\right) - 1 \right) - I_{ph}. \quad (2.2.4)$$

Da in einer realen Solarzelle allerdings ohmsche Verluste beim Transport der Ladungsträger durch z.B. die selektiven Kontakte, Elektroden oder Kontaktwiderstände zwischen Halbleiter und metallischer Elektrode auftreten, wird ein zusätzlicher Serienwiderstand R_s zur Beschreibung benötigt. Ebenso führen kleinste Defekte durch die Absorberschicht zu ungewollten Strompfaden parallel zur Diode (sog. Shunts), sodass ein endlicher Shunt-Widerstand R_{sh} benötigt wird. Das Ersatzschaltbild dieser Einflussfaktoren ist in Abbildung 2.2.2 a) gezeigt und die dazugehörige implizite mathematische Beschreibung der Solarzelle lautet

$$I(U) = I_S \left(\exp\left(\frac{e(U - IR_s)}{n \cdot k_B T}\right) - 1 \right) + \frac{U - IR_s}{R_{sh}} - I_{ph}. \quad (2.2.5)$$

In einer idealen Solarzelle gilt dann $R_s = 0 \Omega$ und $R_{sh} \rightarrow \infty$. Eine Erweiterung dieses Eindiodenmodells stellt das Zweidiodenmodell dar (siehe Abbildung 2.2.2 b)), das das Diodenverhalten in eine ideale Diode D_d und eine Diode D_r , die das Rekombinationsverhalten beschreibt, aufteilt und mit

$$I(U) = I_{S1} \left(\exp\left(\frac{e(U - IR_s)}{k_B T}\right) - 1 \right) + I_{S2} \left(\exp\left(\frac{e(U - IR_s)}{2k_B T}\right) - 1 \right) + \frac{U - IR_s}{R_{sh}} - I_{ph} \quad (2.2.6)$$

beschrieben werden kann.

Die IU -Kennlinie einer Solarzelle ist in Abbildung 2.2.2 c) gezeigt. Aus dieser können die charakteristischen Kennzahlen einer Solarzelle extrahiert werden. Als wichtigste Kennzahl gilt der Wirkungsgrad (*engl.* power conversion efficiency, PCE), der die generierte elektrische Leistung im Punkt maximaler Leistung (*engl.* maximum power point, MPP) $P_{aus,max} = P_{max} = U_{MPP} \cdot I_{MPP}$ im Verhältnis zur eingestrahelten Leistung beschreibt. Der Strom wird zur besseren Vergleichbarkeit verschiedener aktiver Flächen der Größe A als Stromdichte $J = I \cdot A^{-1}$

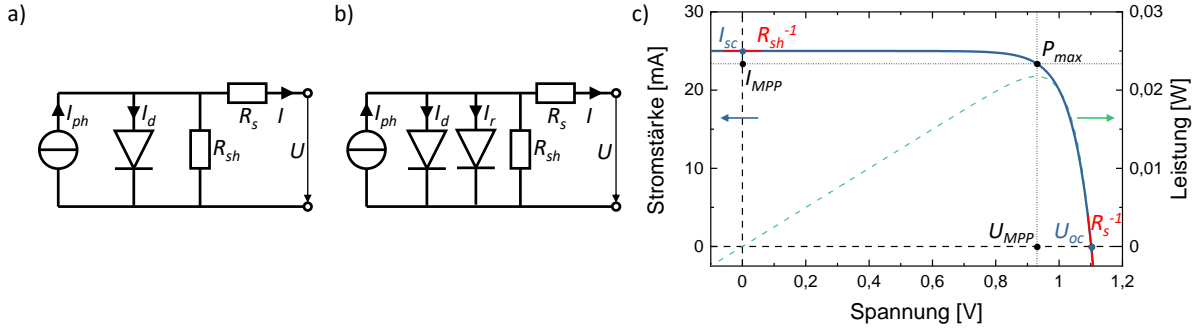


Abbildung 2.2.2: Ersatzschaltbilder einer Solarzelle im a) Eindiodenmodell und b) Zweidiodenmodell und c) Strom-Spannungs-Kennlinie mit charakteristischen Spannungen und Strömen im Leerlauf U_{OC} , Kurzschluss I_{SC} und Punkt maximaler Leistung P_{max} (MPP) U_{MPP} und I_{MPP} sowie die grafisch ermittelten inversen Serien- und Shunt-Widerständen R_S^{-1} bzw. R_{Sh}^{-1} , sowie Leistungs-Spannungs-Kennlinie zur Identifikation des MPP.

dargestellt, sodass sich mit der Leistungsdichte der Strahlung eines AM1,5G Spektrums (siehe unten), der Bestrahlungsstärke $E_{AM1,5G}$, die PCE ergibt zu

$$PCE = \frac{P_{aus,max}}{P_{in}} = \frac{FF \cdot U_{OC} J_{SC}}{E_{AM1,5G}}, \quad (2.2.7)$$

mit den weiteren charakteristischen Kennzahlen, dem Füllfaktor FF, der Kurzschlussstromdichte $J_{SC} = I_{SC} A^{-1}$ (*engl.* short circuit, sc) und der Leerlaufspannung U_{OC} (*engl.* open circuit, oc).

Der Kurzschlussstrom ergibt sich im Kurzschlussfall ($U = 0V$) zu

$$I_{SC} = I(U = 0V) = |I_{ph}(E)| \quad (2.2.8)$$

und entspricht dem absoluten generierten und extrahierten Photostrom $I_{ph}(E)$, sodass der Kurzschlussstrom von der Zahl der generierten Ladungsträger und damit der Bestrahlungsstärke E und der spektralen Energieverteilung der Photonen, der Reflexions- und Absorptionsverluste der Solarzellen-Architektur und der oben diskutierten Schichtdicke, Diffusionslänge, der Bandlücke und dem Absorptionskoeffizient abhängt. Die im Leerlauf ($I = 0A$), bei dem so viele Ladungsträger generiert werden wie rekombinieren, anliegende Spannung heißt Leerlaufspannung U_{OC} und ist wie oben diskutiert abhängig von der Bandlücke und der nicht-strahlenden Rekombination, und liegt dann an, wenn die Ladungsträgergenerationsrate der Rekombinationsrate entspricht und kein Strom mehr fließt. Mit Umstellung der Formel 2.2.5 lässt sie sich als

$$U_{OC} = \frac{n \cdot k_B T}{e} \ln \left(\frac{I_{ph}(E)}{I_S(T)} - 1 \right) \approx \frac{I_S \ll I_{ph}}{e} \ln \left(\frac{I_{ph}(E)}{I_S(T)} \right) \quad (2.2.9)$$

beschreiben. Damit hängt U_{OC} logarithmisch von I_{ph} und damit von der Bestrahlungsstärke ab. Außerdem ist U_{OC} abhängig von der Temperatur mit dem generellen Trend $U_{OC}(T_1 > T_2) < U_{OC}(T_2)$. Temperaturkoeffizienten für PSZ können in Ref. [95] gefunden werden.

Der Füllfaktor FF beschreibt zusammen mit U_{OC} und J_{SC} den Punkt maximaler Leistung in der Kennlinie einer Solarzelle. In Abbildung 2.2.2 c) ist zusätzlich zur IV -Kennlinie die Leistung in jedem Spannungspunkt dargestellt, das Maximum der MPP mit $P_{max} = U_{MPP} \cdot I_{MPP}$ ist. Der FF beschreibt nun das Rechteck aufgespannt aus U_{MPP} und I_{MPP} relativ zu dem Rechteck aus U_{OC} und I_{SC} mit

$$FF = \frac{U_{MPP} J_{MPP}}{U_{OC} J_{SC}}. \quad (2.2.10)$$

Der theoretisch maximal erreichbare FF hängt ebenfalls von der Bandlücke bzw. U_{OC} ab und steigt mit dieser. Für Perowskite mit einer Bandlücke von ca. 1,6 eV liegt der theoretische maximale FF bei ca. 90 %, der bisher höchste demonstrierte FF bei ca. 86 %.[96]

Der FF wird im Ersatzschaltbild durch die beiden Widerstände R_S und R_{Sh} beeinflusst, sodass zur Analyse der FF-Limitation häufig auch diese evaluiert werden. Der Serienwiderstand R_S resultiert wie oben beschrieben aus dem Stromfluss durch Absorber, selektive Kontakte und den Elektroden und deren endliche Widerstände und dem Metall-Halbleiter-Kontaktwiderstand (Schottky-Kontakt). Mit der Ableitung der Formel 2.2.5 im Leerlauf und der Annahme eines perfekten Shunt-Widerstands $R_{Sh} \rightarrow \infty$, kann R_S bestimmt werden mit

$$\left. \frac{dU}{dJ} \right|_{U=U_{OC}} \approx R_S \quad (2.2.11)$$

(grafische Bestimmung, siehe Abbildung 2.2.2 c)). Neben der Verringerung des FF, kann auch bei zu hohen R_S die J_{SC} reduziert werden. Die Widerstände werden üblicherweise Flächen normalisiert $R = R_{\Omega} \cdot A$ angegeben, sodass für eine performante Solarzelle R_S im 10^{-1} bis niedrigen $10^0 \Omega \text{cm}^2$ Bereich liegt.

Der Shunt-Widerstand R_{Sh} resultiert wie oben beschrieben aus alternativen Strompfaden durch den Absorber aufgrund von Defekten z.B. inhomogenen Absorberschichtdicken mit sehr dünnen Bereichen oder Kleinstlöchern. Mit der Ableitung der Formel 2.2.5 im Kurzschluss und der Annahme eines perfekten Serienwiderstandes $R_S \rightarrow 0$, lässt sich R_{Sh} bestimmen mit

$$\left. \frac{dJ}{dU} \right|_{I=0A} \approx \frac{1}{R_{Sh}} \quad (2.2.12)$$

Übliche Shunt-Widerstände R_{Sh} liegen im $\text{k}\Omega \text{cm}^2$ bis $\text{M}\Omega \text{cm}^2$ Bereich. Bei der Bestimmung mittels der beschriebenen Methode muss allerdings beachtet werden, dass die IU -Kennlinie einer Diodenkennlinie entspricht und z.B. keinen S-Verlauf aufweist, sowie, dass die getroffenen Annahmen der idealen Widerstände bei der Bestimmung nicht der Realität entspricht, somit dies nur eine Näherung darstellt und mit der Zunahme beider Widerstände zu Fehleinschätzungen führen kann.

In PSZ kommt es häufig zu einem Hysterese-Verhalten bei der Aufnahme einer IU -Kennlinie aufgrund mobiler Ionen in der Absorberschicht bzw. deren Akkumulation an einem der Schichtübergänge. Dies ist Abhängigkeit von der Absorberschicht selbst sowie der selektiven Schichten.[97] Deshalb werden PSZ mit je einer Kennlinie in Hin- und Rückrichtung charakterisiert (siehe Kapitel 4). Um Hysterese-Verhalten zu vermeiden, können die Defekte im Perowskit-Absorber, die zu frei beweglichen Ionen führen, vermindert werden, oder die selektiven Schichten an den Absorber angepasst werden um die Ladungsträger-Akkumulation zu vermeiden.[97–99]

Im Folgenden wird die englische Schreibweise $U = V$ verwendet und üblicherweise Flächen-normierte JV -anstelle von IV -Kennlinien betrachtet.

2.2.3 Tandemsolarzellen

Die maximale theoretische Effizienz, das Shockley-Queisser-Limit, einer Solarzelle ist wie bereits diskutiert auf maximal 33 % bei einer Bandlücke $E_G = 1,34 \text{ eV}$ und einem AM1,5G Sonnenspektrum (zur Diskussion des Spektrums, siehe Kapitel 4) begrenzt.[8] Dies ist u. a. ein Resultat des Kompromisses zwischen den durch Transmission verloren Photonen $E_{\text{Photon}} = h \cdot c \cdot \lambda^{-1} < E_G$ und den Thermalisierungsverlusten durch Phononen-unterstützte Relaxation der mit $E_{\text{Photon}} > E_G$ erzeugten Ladungsträger angepasst auf das AM1,5G-Spektrum. Zur Erhöhung der maximalen theoretischen Effizienz können nun mehrere Solarzellen mit unterschiedlicher Bandlücke kombiniert werden, sodass die transmittierten Photonen von den unteren Solarzellen absorbiert werden können, was bei einer Tandemzelle aus zwei Solarzellen zu bis zu 46 % theoretischen Effizienz führt. Dies ist für eine Tandemzelle schematisch in Abbildung 2.2.3 a) bezogen auf das AM1,5G Sonnenspektrum und in b) als schematisches Banddiagramm der Absorber einer Top- (aus der Richtung der Photonen) mit weiter Bandlücke und Bottomzelle mit niedriger Bandlücke gezeigt. Licht der niedrigen Wellenlängen und damit hoher Energie

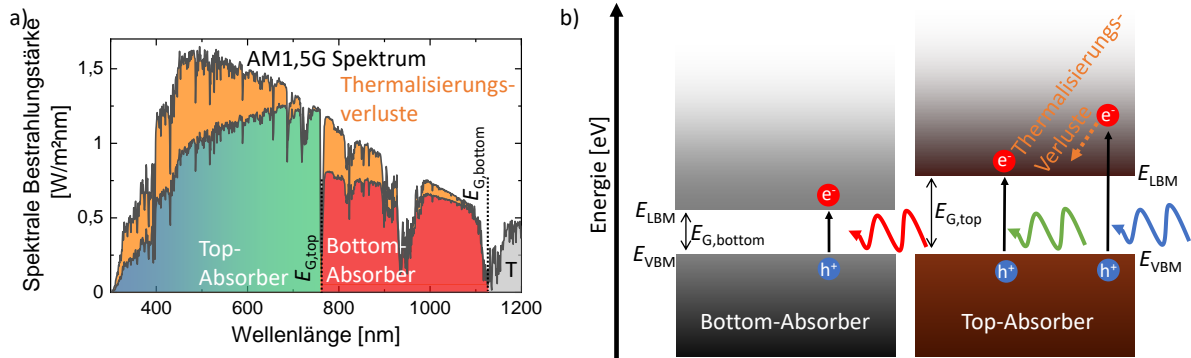


Abbildung 2.2.3: Tandemsolarzellen. a) AM1,5G Solarspektrum unterteilt in Bereiche der idealen Absorption von Top-Absorber und Bottom-Absorber der jeweiligen Bandlücken $E_{G,top}$ und $E_{G,bottom}$, den idealen Thermalisierungsverlusten in jeder Teilzelle und dem transmittierten Bereich (T) durch beide Zellen. Bandlücken entsprechen einer Perowskit-Si-Tandemzelle. b) Schema der Energie-Niveaus des Top- und Bottom-Absorbers, bei der die Absorption hochenergetischer Photonen mit einem partiellen Energieverlust durch Thermalisierung verloren geht (blau), der optimalen Absorption bei der Photonenenergie der Bandlücke $E_{G,top}$ (grün) und der Transmission durch den Top-Absorber und Absorption im Bottom-Absorber bei $E_{G,top} > E_{Photon} \geq E_{G,bottom}$ (rot).

$E_{Photon} \geq E_{G,top}$ wird in der Topzelle absorbiert, die transmittierten Photonen mit $E_{G,top} > E_{Photon} \geq E_{G,bottom}$ in der Bottomzelle und die restlichen Photonen mit $E_{Photon} < E_{G,bottom}$ bleiben ungenutzt. In Abbildung 2.2.3 a) sind ebenfalls die theoretischen Thermalisierungsverluste angepasst auf das Spektrum und die beiden Bandlücken der Absorber gezeigt. Somit gibt es auch hier ein Optimum, das allerdings von der genutzten Verschaltungstechnik abhängt. Die zwei Hauptverschaltungstechniken für Tandemsolarzellen sind die Zweiterminal-(2T)- und die Vierterminal-(4T)-Architektur. Beim 4T-Design werden die beiden Teilzellen auf separaten Substraten hergestellt, übereinander gestapelt und individuell elektrisch betrieben, sodass beide Zellen im MPP betrieben werden können. Allerdings sind vier Kontakte bzw. drei semitransparente Kontakte und ein zweites Substrat nötig, die Absorptionsverluste verursachen. Beim 2T-Design wird eine zweite Teilzelle monolithisch auf der ersten Teilzelle aufgebaut, verbunden mit einer Rekombinationsschicht, einer semitransparenten Schicht mit hoher Leitfähigkeit für Elektronen und Löcher. Das 2T-Design ist somit eine serielle Schaltung, in der der Strom durch den niedrigeren der beiden generierten Photoströme limitiert ist. Somit müssen die Bandlücken der Top- und Bottomteilzellen in der 2T-Architektur genauer aufeinander abgestimmt werden, eine Optimierung der Bandlücken für beide Architekturen ist in Ref. [100] gezeigt. Vor- und Nachteile optischer, elektrischer und mechanischer Natur und bezüglich der Prozessierung finden sich in Ref. [101, 102]. Für die hier verwendete Perowskit-Silicium-(Si)-basierten Tandemzellen ist eine Bandlücke von $E_{G,bottom} \approx 1,1$ eV gegeben, sodass eine optimale Bandlücke zwischen 1,65 eV und 1,75 eV benötigt wird.[20, 100] Mit der oben diskutierten einstellbaren Bandlücke eignen sich Perowskit-Absorber als optimaler Topabsorber. Aktuelle Rekord-Effizienzen von Perowskit-Si-Tandemzellen liegen bei ca. 32 % [6, 9, 10], Probleme liegen u. a. an der Phasenstabilität durch Halogenionendiffusion im Dauerbetrieb.[103–105]

Kapitel 3

Herstellungsmethoden

In diesem Kapitel wird auf die notwendigen Grundlagen für die experimentelle Basis dieser Arbeit eingegangen, die insbesondere den Tintenstrahl Druck und die damit zusammenhängenden Tinteneigenschaften umfassen. Es wird das Funktionsprinzip der Drop-on-Demand Tintenstrahl Drucktechnologie von der Tropfengeneration bis zu den verwendeten Druckmodi moderner Materialtintenstrahl drucker erläutert, sowie die Voraussetzungen und Anforderungen an die Eigenschaften der Tinten für diese Druckprozesse genannt. Desweiteren werden die Grundlagen der Benetzung und Auswirkung auf das Druckbild, die Volumenströme bei der Trocknung und deren Auswirkungen auf das Trocknungsbild diskutiert. Zuletzt werden Löslichkeitsparameter insbesondere für Präkursor Salze von Perowskit-Dünnschichten vorgestellt. So ergibt sich ein essentielles Werkzeugset zum Tintendesign für den Tintenstrahl Druck, um die Anforderungen an Jetting, Benetzung und Trocknung sowie der Löslichkeit zu erfüllen. Ebenso werden alle jenseits des Tintenstrahl Drucks verwendeten Herstellungsmethoden grundlegend vorgestellt und die dazugehörigen Prozessschritte zur Herstellung der in dieser Arbeit verwendeten Solarzellen erläutert.

3.1 Tintenstrahldruck

Da der Fokus dieser Arbeit auf dem Tintenstrahldruckverfahren liegt, wird im Folgenden das Funktionsprinzip näher erläutert. Tintenstrahldrucker zeichnen sich durch ein kontaktloses Abscheiden der Tinte bezüglich des zu bedruckenden Substrats, sog. Non Impact Printing, und eine durch die digitale Abscheidung Pikoliter-großer Tropfen hohe Flexibilität im Druckbild und Volumenkontrolle aus.[106, 107] Da hier nur Drop-on-Demand (DoD) Drucker mit piezoelektrischer Tropfengeneration verwendet werden, wird nur auf diese Gruppe eingegangen.

3.1.1 Funktionsprinzip

Für die Deposition einer Tinte mit DoD-Tintenstrahldruck sind drei Prozessschritte von großer Wichtigkeit, zum einen die Tropfengeneration, das sog. Jetting, zum anderen die Benetzung des abgeschiedenen Tropfens auf der Substratoberfläche und als letztes die Trocknung des abgeschiedenen Nassfilms. Abbildung 3.1.1 a) zeigt das Prinzip der Deposition des DoD-Tintenstrahldrucks. Eine Düse gefüllt mit einer Tinte generiert mit an einen piezoelektrischen Aktuator angelegten Spannungspulsform auf Abruf einzelne Tropfen, die nach einer kurzen Flugzeit auf einem Substrat aufsetzen. Durch Mikrometer-genaue Positionierung des Druckkopfes mit der Düse bzw. des Drucktisches mit dem Substrat werden Tropfen mit einer Frequenz im Kilohertzbereich in einer vor dem Druckprozess generierten digitalen binären Druckmatrix zu dem finalen Druckbild zusammengefügt. Dabei gibt es zwei Dimensionen, die Parallel zur Bewegungsrichtung des Druckkopfes wird In-Scan-Richtung, die senkrecht dazu verlaufende Kreuz-Scan-Richtung genannt. Üblicherweise, wie in dieser Arbeit, ist der Abstand der abgesetzten direkten Nachbartropfen d auf dem Substrat in beiden Druckrichtungen identisch, sodass hier $d = d_{\text{in-scan}} = d_{\text{x-scan}}$ gilt. Der Abstand der direkten Nachbartropfen bestimmt somit die Dichte der Tropfen pro Länge und wird als Auflösung in Tropfen pro Zoll (*engl.* drops/dots per inch, dpi) angegeben und ist somit der inverse Abstand bezogen auf ein Zoll. Ein einzelner abgeschiedenen Tropfen hat einen Durchmesser $\varnothing_{\text{Tropfen}}$ in einer Größenordnung von $100\mu\text{m}$, der von der Benetzung und dem Tropfenvolumen abhängt. Ist der Tropfenabstand d größer als der Einzeltropfendurchmesser $\varnothing_{\text{Tropfen}}$ bleiben die Tropfen unverbunden (siehe Abbildung 3.1.1 b)), wird der d verringert, bilden die überlappenden Tropfen ab $d = 0,5\varnothing_{\text{Tropfen}}$ eine geschlossene Linie der Breite $\varnothing_{\text{Tropfen}}$. Dies stellt für die meisten Anwendungen den minimalen verwendbaren Tropfenabstand bzw. die minimale Auflösung dar. Wird der Abstand weiter verringert, erhöht sich das Volumen in der gedruckten Linie bis die Oberflächenspannung (*engl.* surface tension, SFT) der Tinte nicht mehr ausreicht um die Form zu halten, und die gedruckte Linie sich verformt, das sog. Ausbeulen (*engl.* bulging). Dieser Tropfenabstand bzw. diese Auflösung sind damit ungeeignet für die Applikation wohlgeformter Digitaldruckmuster und stellen das obere Limit für diese dar.[107, 108]

Zur Generation der Tropfen im Druckkopf muss eine zu den Eigenschaften der Tinte und den Dimensionen der Düse elektrische Spannungspulsform designt werden, die den piezoelektrischen Aktuator auslenkt. Eine schematische Tropfengeneration im Druckkopf wird als Querschnitt durch die Düse in Abbildung 3.1.1 c) mit einer beispielhaften Pulsform in Abbildung 3.1.1 d) demonstriert, wobei die Pulsform drei Phasen aufweist. Zum Zeitpunkt t_1 befindet sich die Tinte in der Düse in Ruhe, der angelegte Unterdruck p_{Druck} und die SFT der Tinte müssen ausreichend sein, um ein Auslaufen aus der Düse mit Durchmesser $\varnothing_{\text{Düse}}$ zu unterbinden. Zum Zeitpunkt t_2 wird mit $-\Delta U$ der Aktuator kontrahiert und die Tinte in Bewegung gesetzt, um mit einem $+\Delta U$ angeregten akustischen Puls des expandierenden Aktuators ausreichend kinetische Energie für die Ejektion eines Tropfens zu erzeugen. Danach stabilisiert sich die Tinte wieder und es tritt wieder die Ruhephase ein. Die Spannungspulsform kann auch aus nur einem $+\Delta U$ -Puls oder mehrstufigen Pulsen bestehen, die wie der $-\Delta U$ -Puls dazu dienen die Tinte in Bewegung zu setzen und damit die Ejektion zu erleichtern. Die Spannungspulsform muss für jede Tinte angepasst werden und ist von den Dimensionen des Druckkopfes, insbesondere $\varnothing_{\text{Düse}}$, abhängig. Ob eine Tinte mit einem bestimmten Druckkopf druckbar ist, kann im Weber-Reynolds-Raum durch das Verhältnis von Viskosität (als Zähigkeitskraft) zu Oberflächenspannung (als Oberflächenkraft) der Tinte abgeschätzt werden.[107, 109] Dabei werden die dimensionslosen Verhältniszahlen Reynold- (Re), Weber- (We) und inverse Ohnesorge (Oh)-Zahl

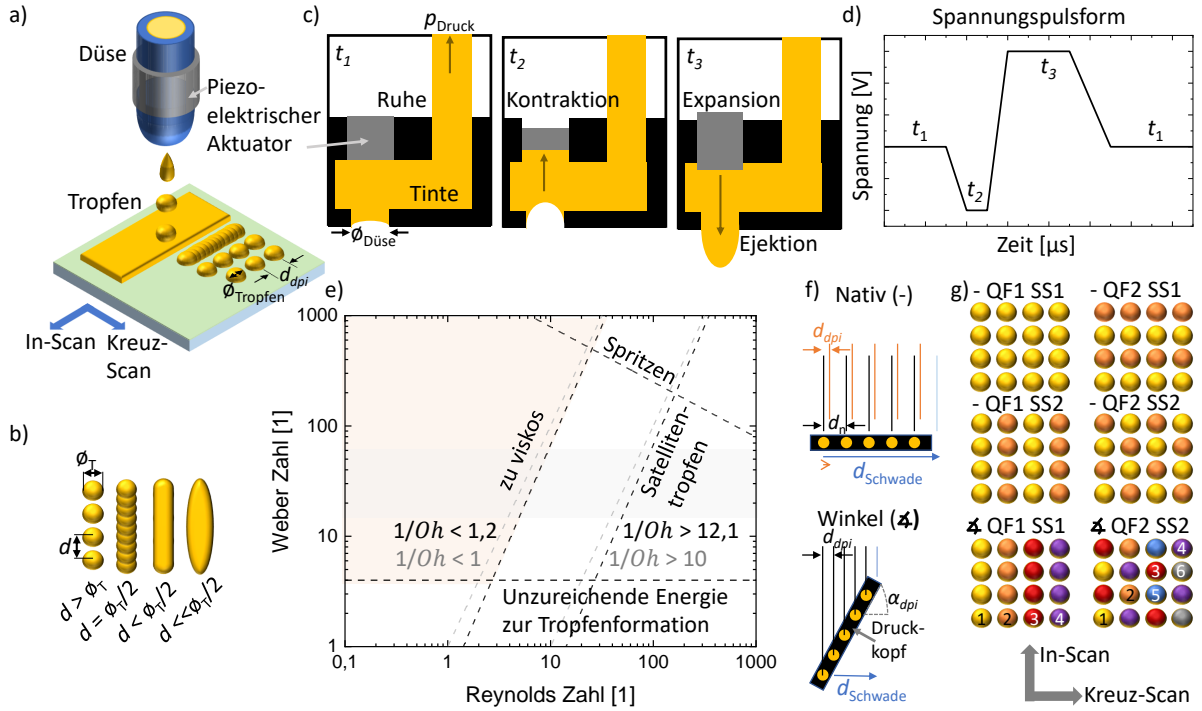


Abbildung 3.1.1: Tintenstrahldruck: a) Schematische Darstellung des Tintenstrahldrucks, bei dem ein Tinten-gefüllte Düse in einem Abstand zu einer Substratoberfläche mit einem piezoelektrischen Aktuator Tropfen generiert, die durch Bewegung des Druckkopfs bzw. Substrattsicheres präzise positioniert werden können. b) Bedingungen für die Bildung geschlossener, wohlgeformter Nassfilme durch Einzeltropfen des Durchmessers $\varnothing_{\text{Tropfen}}$ mit geringer werdenden Tropfenabständen bzw. höheren Auflösungen. c) Schema der Tropfengeneration in der Düse mit d) dem Beispiel einer Spannungsform, die zur an den piezoelektrischen Aktuator angelegt wird. e) Weber-Reynolds-Diagramm für einen DMC-11610 Druckkopf. Innerhalb des inneren Vierecks kommt es theoretisch zur optimalen Tropfenbildung f) Druckmodi eines Druckkopfs mit einer Düsenanzahl $n > 1$ in einer Reihe zum Druck geringerer Tropfenabstände d_{dpi} als der native Düsenabstand d_n im Druckkopf ist, nativ mit schrittweisen Verfahren (-) oder um den Winkel α gedrehter Druckkopf (\bowtie), sodass der Abstand der Düsen relativ zu Druckrichtung d_{dpi} entspricht. Die Schabbreite d_{Schwade} entspricht dem Verfahrensweg des Druckkopfs nach dem vollständigen Bedrucken eines Areals. g) Druckmodi zum Randomisieren im -Modus und \bowtie -Modus, bei der die Tropfen verschiedener Düsen genutzt werden um dieselbe Linie in Scan-richtung (Qualitätsfaktor, QF) bzw. Nachbarlinien entgegen der Scan-Richtung (Schrittgröße, step size, SS) zu drucken.

$$Re = \frac{v_{\text{Tropfen}} \rho_{\text{Tinte}} a}{\eta_{\text{Tinte}}} \quad (3.1.1)$$

$$We = \frac{v_{\text{Tropfen}}^2 \rho_{\text{Tinte}} a}{\sigma_{\text{Tinte}}} \quad (3.1.2)$$

$$\frac{1}{Oh} = \frac{Re}{\sqrt{We}} \quad (3.1.3)$$

mit Tropfengeschwindigkeit v_{Tropfen} , Dichte ρ_{Tinte} , dynamische Viskosität η_{Tinte} und SFT σ_{Tinte} der Tinte und der charakteristischen Länge $a = \varnothing_{\text{Düse}}$ für die Randbedingungen des Druckkopfs bestimmt und die Tinten dann dahingehend untersucht. Für einen verwendeten Fujifilm Dimatix DMC-11610 10 pL Druckkopf ergibt sich mit $\eta_{\text{Tinte}} = 2 - 20 \text{ mPa s}$, $\sigma_{\text{Tinte}} = 28 - 40 \text{ N m}^{-1}$, $v_{\text{Tropfen}} = 1 - 10 \text{ m s}^{-1}$, $\rho_{\text{Tinte}} = 1 \text{ g mL}^{-1}$ und $\varnothing_{\text{Düse}} = 21 \mu\text{m}$ aus Ref. [110] bzw. experimentellen Erfahrungswerten das in Abbildung 3.1.1 e) gezeigte Weber-Reynolds-Diagramm. Demnach zeigt sich die Tinte bei einer geringen Oh^{-1} -Zahl zu viskos zum Drucken, bei einer zu hohen Oh^{-1} -Zahl neigt die Tinte zur Bildung von Satellitentropfen. Es muss außerdem eine minimale Energie aufgebracht

werden um einen Tropfen generieren zu können, die die obere Grenze nicht überschreiten darf, sodass sich keine wohlgeformten Tropfen mehr bilden, sondern die Düse spritzt. Experimentell hat sich gezeigt, dass auch im Satellitentropfenbereich mit diesem Druckkopf perfekte Tropfen generiert werden können, siehe Kapitel 5.

Da mit mehr als einer Düse gedruckt wird, sind verschiedene Druckmodi bezüglich des Zeitpunkts des Absetzens eines Tropfens an eine bestimmte Position bzw. der Anzahl Scanverläufe des Druckkopfes möglich. Für die hier verwendeten Druckköpfe mit $n = 16$ Düsen in einer Reihe (dies nicht nicht möglich bei Druckköpfen mit mehreren Düsenreihen) ist neben dem nativen Druckmodus auch ein Modus mit einem gedrehten Druckkopf möglich, siehe Abbildung 3.1.1 f). Obwohl sich das theoretische Druckbild der Tropfen an ihren Positionen dadurch nicht verändert, kann das tatsächliche Druckbild durch Trocknungseffekte vom Druckmodus abhängen. Im nativen Modus (–) steht der Druckkopf senkrecht zur In-Scan-Richtung und muss für den Druck kleinerer Tropfenabstände d_{dpi} als der native Düsenabstand d_n in Kreuz-Scan Richtung den Druckkopf um d_{dpi} verfahren. Nach kompletten Scan dieses Druckareals verfährt der Kopf um die Schwadbreite d_{Schwade} . Damit wird in einem Abschnitt an mehreren Positionen Linie für Linie gedruckt, was zu Gradienten in der Trocknung führen kann.[111] Alternativ wird der Druckkopf um den Winkel α gedreht, sodass der Abstand der Düsen relativ zur Druckrichtung d_{dpi} entspricht und nach jedem In-Scandurchlauf wird der Druckkopf um d_{Schwade} verfahren. Damit sind weniger Scanvorgänge notwendig und die Druckzeit insgesamt sinkt und benachbarte Tropfen innerhalb einer Schwade werden zur selben Zeit deponiert. Allerdings muss hier die $d_{\text{dpi,x-scan}}$ leicht angepasst werden, sodass die Tropfenmatrix erhalten bleibt.

Um potentielle Düsenausfälle bzw. Defekte zu kompensieren, die aus unterschiedlichen Gründen während eines Druckprozesses auftreten können,[112] z.B. durch Agglomeration von Nanopartikeln, die sowohl eine Düse verstopfen, als auch durch Anlagerung in der Düsenkammer die Tropfenejektion verändern können, kann das Druckbild randomisiert werden. Dabei werden benachbarte Tropfen nicht mehr mit der selben Düse gedruckt, was in Abbildung 3.1.1 g) demonstriert ist. Es ergeben sich verschiedene Druckmuster für den nativen und den gewinkelten Druck und es muss in In-Scan und Kreuz-Scan-Richtung unterschieden werden, wobei die entsprechenden der jeweiligen Scanrichtung Randomisierungsparameter Qualitätsfaktor (QF) und Schrittweite (*engl.* step size, SS) genannt werden. Im nativen Druck werden bei QF/SS 1/1 die In-Scan-Linie mit einer Düse mit der Nummer 1 gedruckt und im nachfolgenden Scan die Nachbarlinie mit derselben Düse. Ein QF n bedeutet, dass in einer In-Scan-Linie nur jeder n -te Tropfen mit derselben Düse gedruckt wird und diese Linie damit n -mal gescannt werden muss, in Abbildung 3.1.1 g) ist $n = 2$ gewählt. Damit erhöht sich die Druckzeit um das ca. n -fache. Eine SS n bedeutet, dass im Kreuz-Scan nur jede n -te Linie mit derselben Düse gedruckt wird, bevor der große Schwadschritt erfolgt. Mit einem Druckmodus QF/SS 2/2 kann somit ausgeschlossen werden, dass benachbarte Tropfen mit derselben Düse gedruckt werden, was im Falle eines Düsenausfalls die Möglichkeit eröffnet, dass die Flüssigkeit der Nachbartropfen die Leerstelle füllt. Eine höhere Randomisierung bringt hinsichtlich der Defektvermeidung keine Vorteile,[113] kann aber die Trocknungszeit und damit das Druckbild beeinflussen. Im gedrehten Druckmodus ist QF/SS 2/2 im Allgemeinen zu einer Diagonalisierung. Es kann allerdings nicht immer für alle Auflösungen und Anzahl der Düsen ein QF/SS-Druckbild berechnet werden.

Alle Schritte sind unter anderem beeinflusst von der Tinte und dem Substrat, sodass sie entsprechend an den jeweiligen Prozess angepasst werden müssen. Änderungen an der Tinte beeinflussen auch Benetzung und Trocknung (siehe unten), sodass eine Optimierung iterativ erfolgen muss. Hier wird ein Meyer Burger Pixdro LP50 mit der Fujifilm Dimatix DMC-11610 10 pL Druckkopftechnik mit $V_{\text{Düse}} = 10 \text{ pL}$, $\varnothing_{\text{Düse}} = 21 \mu\text{m}$ und $d_n = 254 \mu\text{m}$ (100 dpi) verwendet. Die Druckfrequenz ist abhängig von der Tinte zwischen $f = 2\text{-}5 \text{ kHz}$ für alle Auflösungen gleich gewählt. Es wird mit gedrehtem Druckkopf mit QF/SS 2/2 oder 2/1 gedruckt und in Kapitel 9 im nativen Modus mit QF/SS 2/1.

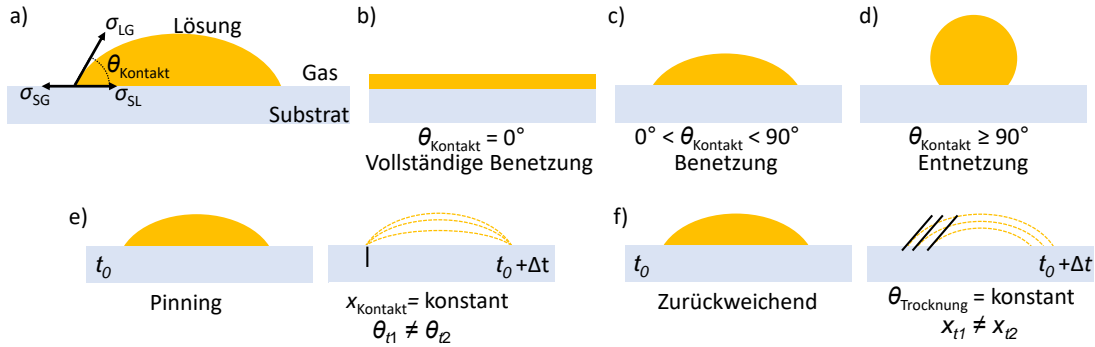


Abbildung 3.1.2: Benetzung: a) Kontaktwinkel θ_{Kontakt} zwischen der Lösung und dem Substrat am Dreiphasenpunkt x zwischen Gas (G), Flüssigkeit (L) und Festkörper (S) und den entsprechenden Grenzflächenspannungen σ . Die Benetzungsszenarien und zugehörige Kontaktwinkel für a) vollständige Benetzung, b) Benetzung und c) Entnetzung. Beim Trocknen muss zwischen den vereinfachten Szenarien e) Pinning, bei dem x_{Kontakt} konstant (gepinnt) bleibt und sich mit der Zeit t_i θ_{Kontakt} ändert, und f) Zurückweichen unterschieden werden, bei dem θ_{Kontakt} konstant bleibt und mit der Zeit t_i x_{Kontakt} zurückweicht.

3.1.2 Tinte

Das Tintendesign beeinflusst den Tintenstrahl Druck durch die beschriebenen rheologischen Eigenschaften bei den Tropfengeneration,[114] aber auch bei der Benetzung und Trocknung. Neben den oben im Weber-Reynolds-Diagramm beschriebenen Voraussetzungen hinsichtlich Viskosität und Oberflächenspannung, ist für eine optimale Tropfengeneration auch ein erhöhter Siedepunkt, um ein Trocknen der Tinten an der Düsenplatte zu verhindern, und eine maximale Partikelgröße d_{Partikel} von $\max(d_{\text{Partikel}}) < 0,01 \varnothing_{\text{Düse}}$ empfehlenswert, um ein Verstopfen der Düse zu vermeiden.[115, 116]

Tinte: Benetzung

Nach dem Abscheiden eines Tintentropfens interagiert dieser nach der initiale Verformung durch den Aufprall (diese wird außer Acht gelassen und kann in Ref. [107] nachgelesen werden) mit der Substratoberfläche. Dabei wird die Benetzbarkeit des Substrats mit der Tinte mit einem Kontaktwinkel am sog. Dreiphasenpunkt zwischen der Flüssigphase in Form des Tropfens und der Substratoberfläche als Feststoffs, umgeben von der Gasphase Luft, beschrieben (siehe Abbildung 3.1.2 a)). Nach der Formel von Young ergibt sich der Kontaktwinkel θ_{Kontakt} im Gleichgewicht aus

$$\sigma_{\text{L(G)}} \cos(\theta_{\text{Kontakt}}) = \sigma_{\text{S(G)}} - \sigma_{\text{SL}}, \quad (3.1.4)$$

wobei die Grenzflächenspannungen σ zwischen Flüssigkeit und Gas Oberflächenspannung (SFT) σ_{L} und zwischen Feststoff und Gas freie Oberflächenenergie (*engl.* surface free energy, SFE) σ_{S} genannt wird. Die Grenzflächenspannung σ_{SL} bestimmt die Benetzbarkeit. Dabei wird unterschieden zwischen kompletter Benetzung bei $\theta_{\text{Kontakt}} = 0^\circ$, bei der der Tropfen komplett verfließt, Benetzung $0^\circ < \theta_{\text{Kontakt}} < 90^\circ$, Entnetzung $90^\circ \leq \theta_{\text{Kontakt}} < 180^\circ$ (siehe Abbildung 3.1.2 b) bis d)) und kompletter Entnetzung $\theta_{\text{Kontakt}} = 180^\circ$. Für ein optimales digitales Druckbild muss ein Verfließen bei Überbenetzung ($\theta_{\text{Kontakt}} \lesssim 10^\circ$) und ein Entnetzen verhindert werden. Dabei verhindern schon Kontaktwinkel unter $\theta_{\text{Kontakt}} < 90^\circ$ das sog. Pinning, bei dem die Kontaktlinie (in der 3D Betrachtung) bzw. Dreiphasenpunkt beim Trocknen konstant bleibt (und der Kontaktwinkel sich ändert), sodass beim Trocknen der Dreiphasenpunkt sich in Richtung Tropfenmittelpunkt bewegt (und der Kontaktwinkel konstant bleibt)[117, 118] (siehe Abbildung 3.1.2 e) und f)), wobei sich das Verhalten auch während des Trocknungsprozesses ändern kann.[119] Da dieses Verhalten ebenso unerwünscht ist wie $\theta_{\text{Kontakt}} \geq 90^\circ$ und zu ähnlichen Ergebnissen führt, wird entgegen der allgemeinen Definition hier der Begriff Entnetzung für zurückweichende Tropfen bis zum trocknen Film verwendet, unabhängig vom Kontaktwinkel im Gleichgewicht. Grund für Grenzflächenspannungen bzw. die Be- bzw. Entnetzung sind die Kohäsionskräfte der Moleküle der

jeweiligen Oberfläche bzw. aus der Betrachtung des Tropfens die Kohäsion des Tropfens und der Adhäsion zur Substratoberfläche (durch die Kohäsion des Feststoffs). Diese lassen sich unterscheiden in polare Anteile durch Coulomb-Wechselwirkungen und dispersive Wechselwirkungen durch Van-der-Waals-Kräfte, sodass für die Grenzflächenspannungen gilt

$$\sigma = \sigma^P + \sigma^D. \quad (3.1.5)$$

Während Substanzen ohne polare Molekülgruppen wie PTFE oder Alkane keine polaren Wechselwirkungen zeigen, womit $\sigma^P = 0$ gilt, haben alle Stoffe Van-der-Waals-Wechselwirkungen, sodass für alle Materialien $\sigma^D > 0$ gilt.[120] Es gibt verschiedene Modelle diese Wechselwirkungsanteile zu quantifizieren[121], hier wird das Owens-Wendt-Rabel-Kaelble (OWRK)-Modell benutzt,[122–124] auf das in Kapitel 4 zusammen mit der Messung des Kontaktwinkels und der Bestimmung der SFT bzw. SFE eingegangen wird.

Neben den Kohäsions- bzw. Adhäsionskräften beeinflusst auch ein steigende Rauigkeit der Substratoberfläche das Benetzungsverhalten. Generell gilt für ein identisches Oberflächenmaterial unterschiedlicher Rauigkeiten $R_1 < R_2$ eine mit der Rauigkeit zunehmende Benetzung $\theta_{R_1, \text{Kontakt}} > \theta_{R_2, \text{Kontakt}}$ bei einem initialen Kontaktwinkel $\theta_{R_1, \text{Kontakt}} < 90^\circ$ und zunehmende Entnetzung $\theta_{R_1, \text{Kontakt}} < \theta_{R_2, \text{Kontakt}}$ bei $\theta_{R_1, \text{Kontakt}} > 90^\circ$, Details siehe Ref. [125, 126].

Tinte: Trocknungsströmungen

Die Trocknung des abgeschiedenen Nassfilms bestimmt die finale Form der gedruckten Schicht, die in der vereinfachten Form eines Tropfen betrachtet wird. Die Trocknung wird bestimmt durch erstens die erhöhte Trocknungsrate am Dreiphasenpunkt und der daraus resultierenden Kapillarströmung zum Massenausgleich vom Zentrum des Tropfens zum Rand hin und zweitens den durch einen SFT-Gradienten hervorgerufenen sog. Marangoni-Fluss von niedrigen zu höheren SFT-Bereichen. Eine vereinfachte Schematik ist in Abbildung 3.1.3 a) gezeigt. SFT-Gradienten entstehen u.a. zwischen Dreiphasenpunkt und Tropfenmittelpunkt durch unterschiedliche Kohäsion, durch Temperaturunterschiede der Ober- und Unterseite durch die Temperaturabhängigkeit der SFT oder durch die Trocknung induzierte lokale Ungleichgewichte von Mehrkomponententropfen aus mehreren Lösungsmitteln unterschiedlicher Siedepunkte T_{Siede} und Oberflächenspannungen σ oder Tensiden. Bei Mehrkomponententropfen aus LSM mit verschiedenen Siedepunkten entsteht durch die höhere Verdampfungsrate am Dreiphasenpunkt eine höhere Konzentration des höher siedenden LSM und so ein SFT-Gradient $\Delta\sigma$, dessen Richtung von σ des LSM mit dem höheren Siedepunkt abhängt (siehe Abbildung 3.1.3 b)). Bei Mehrkomponententropfen mit LSM und Tensiden, eine Materialgruppe die durch ihren Molekülaufbau eine polare (hydrophile) und eine unpolare (hydrophobe) Seite aufweisen und so durch Anlagerung an der Tropfenoberfläche die SFT beeinflussen (herabsetzen), entsteht ein SFT-Gradient durch unterschiedlichen Konzentrationen c_{Tensid} durch den Massentransport des Kapillarstroms (siehe Abbildung 3.1.3 c)). Je nach der Verhältnis der beiden Ströme bzw. der Richtung des SFT-Gradienten, lassen sich so drei Trocknungsszenarien unterscheiden: (i) der Strom nach außen überwiegt, der sog. Kaffeeringeffekt, bei dem ein Materialtransport in Richtung des Dreiphasenpunktes stattfindet und eine Randüberhöhung, ein sog. Kaffeering, entsteht. Dies ist z.B. der Fall bei dem unären LSM-System Wasser oder binären unoptimierten LSM-System bei dem das LSM mit dem niedrigen T_{Siede} die höhere σ besitzt. (ii) Der Strom nach außen und zurück zum Tropfenmittelpunkt sind im Gleichgewicht, es entsteht eine homogene ebene Schicht. Dies ist z.B. der Fall bei dem binären LSM-System, bei dem das LSM mit dem niedrigeren T_{Siede} den höheren σ besitzt und sich im richtigen Volumenverhältnis befindet, wie z.B. Wasser:EG im Volumenverhältnis 90:10, oder einem unären LSM-System mit einer angepassten Tensidkonzentration. (iii) Der Fluss ins Zentrum überwiegt, z.B. in einem binären LSM-System, bei dem das LSM mit dem niedrigen T_{Siede} die niedrigere σ besitzt, oder bei dem unären LSM-System Oktan.[120, 127–131] Ein detaillierter Überblick zur Trocknung von Multikomponententropfen findet sich in Ref. [131]. In einer Tinte beeinflussen die gelösten oder dispergierten Materialien bzw. deren Konzentration ebenfalls die Trocknung, sodass diese für jede Tinte iterativ mit optimiert werden muss. Ebenfalls beeinflusst die Temperatur z.B. des Drucktischs den SFT-Gradienten (und auch die Benetzung und Verdampfungsrate). Beispiele optimaler, meist ternärer LSM-Systeme sind in den Ref. [132–136] zu finden.

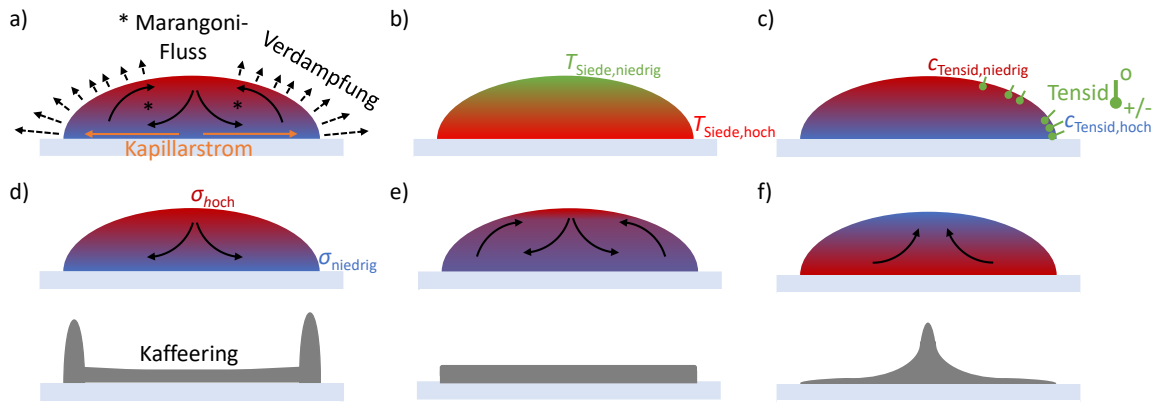


Abbildung 3.1.3: Trocknung eines Tropfens: a) Schematische Darstellung der Materialströme im Querschnitt eines Tropfens durch den Kapillarfluss, der die am Dreiphasenpunkt erhöhte Verdampfung ausgleicht, und den Marangoni-Fluss der den Oberflächenspannungsgradienten $\Delta\sigma$ ausgleicht. b) In einem idealen binären LSM-System entstehende LSM-Verteilung durch die erhöhte Verdampfungsrate des LSM mit dem niedrigeren Siedepunkt $T_{\text{Siede,niedrig}}$. c) Durch den Kapillarstrom entstehender Tensidkonzentrationsgradient Δc_{Tensid} und damit SFT-Gradient $\Delta\sigma$. Durch Zusammenspiel aller Gradienten entstehende überwiegende Materialströme und sich daraus ergebende Trocknungsmuster: d) nach außen gerichteter Strom mit Kaffeering, e) Gleichgewicht der Ströme mit homogener Schichtdicke und f) nach innen gerichteter Materialstrom mit Zentrumsanhäufung.

Tinte: Löslichkeitsparameter

Es existieren prinzipiell drei Wege, um eine Funktionsschicht mittels Flüssigprozessierung herstellen zu können: eine Lösung des Zielmaterials, eine Lösung eines Präkursormaterials und anschließende Umformung oder eine Dispersion von Kleinstpartikeln des Materials, für den Tintenstrahl Druck aufgrund der Durchmesserbeschränkung der Düse, Nanopartikel bis ca. 20 nm Durchmesser in der verwendeten Druckkopftechnik. Zur Entwicklung eines Tintensystems und damit der Lösung eines Materials ist es dabei notwendig, die Löslichkeiten verschiedener Lösungsmittel bezüglich des zu lösenden Materials zu kennen. Die Löslichkeit hängt dabei in erster Linie von der Art der chemischen Bindungen des Lösungsmittels und des zu lösenden Materials ab, wird aber auch z.B. von der Temperatur beeinflusst. Ein Modell zur Abschätzung der Löslichkeit stellt das dreidimensionale Hansen-Löslichkeits-Parameter (*engl.* Hansen solubility parameter, HSP) Modell dar, bei dem je ein Parameter für Van-der-Waals-Kräfte δD , Polare Bindungen δP und Wasserstoffbrückenbindungen δH eingeführt wird, mit dem jedes Lösungsmittel und jeder zu lösende Stoff dargestellt werden kann. Sind die Werte beider Materialien bekannt, lässt sich mit dem Abstand Ra

$$Ra = \sqrt{(2\Delta\delta D)^2 + (\Delta\delta P)^2 + (\Delta\delta H)^2} \quad (3.1.6)$$

die Löslichkeit eines Moleküls in einem Lösungsmittel abschätzen, unter der Hypothese, dass Ähnliches sich in Ähnlichem löst. Dazu wird mit einem experimentell ermittelten Wechselwirkungsradius R_0 die relative Energiedifferenz RED

$$\text{RED} = \frac{Ra}{R_0} \quad (3.1.7)$$

berechnet und mit $\text{RED} \leq 1$ die Löslichkeit bzw. $\text{RED} > 1$ Unlöslichkeit bestimmt, was graphisch durch eine Löslichkeitssphäre im dreidimensionalen (3D) HSP-Raum dargestellt wird.[137]

Abbildung 3.1.4 a) zeigt den 3D HSP-Raum mit einer Auswahl an LSM, gruppiert in polar-aprotische, polarprotische und unpolare LSM, die hier Antilösungsmittel, bezogen auf die Löslichkeit der Perowskit-Präkursoren, genannt werden. Die HSP eignen sich gut für Polymere und können herangezogen werden, um durch lineare Superposition der gewichteten Volumenanteile Lösungssysteme für Perowskit-Präkursormaterialien zu entwickeln, allerdings können nicht alle Vorhersagen experimentell validiert werden.[140–144] Die HSP-Koordinaten

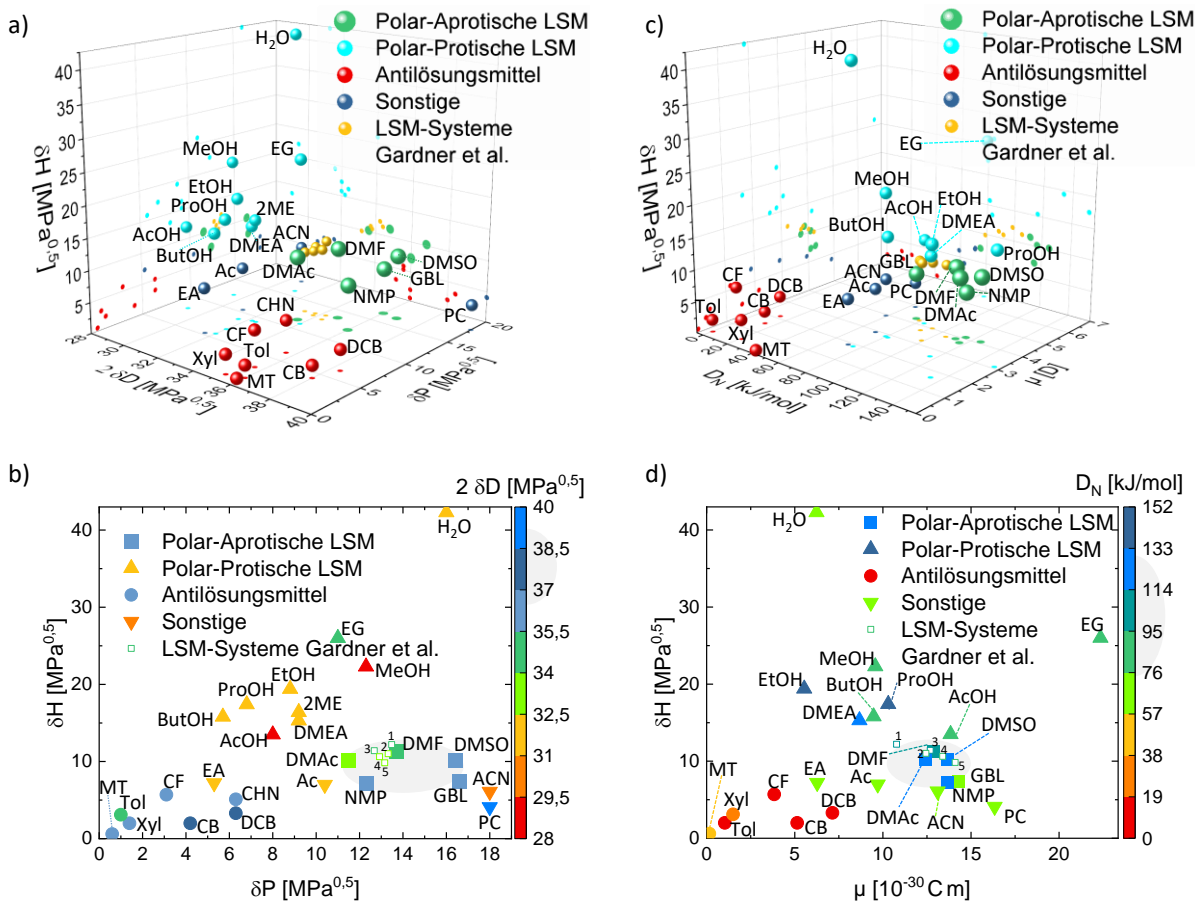


Abbildung 3.1.4: Löslichkeitsparameter: a) Hansen-Löslichkeitsraum (HSP) in 3D- und b) Farb-kodierter 2D-Darstellung. c) D_N - μ - δH -Raum in 3D- und d) 2D-Darstellung. Grau hinterlegt jeweils der abgeschätzte Bereich für die Löslichkeit von Perowskit-Präkursorsalzen. Die Erläuterung der LSM-Kürzel findet sich in der Nomenklatur A.5. Werte aus Ref. [137–139] und validierte GBL-basierte LSM-Systeme^{1–5} mit EtOH, EtOH:AcOH, ProOH, ProOH:AcOH und AcOH für MAPI aus Ref. [140].

der validierten LSM-Systeme aus Ref. [140] sind ebenfalls in Abbildung 3.1.4 a) gezeigt, sowie zur besseren Darstellung als farbkodierte 2D-Darstellung in Abbildung 3.1.4 b). Der abgeschätzte Löslichkeitsbereich der Perowskit-Präkursormaterialien basierend auf Literaturwerten ist grau hinterlegt, allerdings zeigt sich der HSP-Raum als unzureichend, um die Löslichkeit der Perowskit-Präkursormaterialien zu beschreiben, da sich kolloide Zwischenprodukte in der Lösung bilden und damit die Löslichkeit beeinflussen.[57, 68, 145] Das in Ref. [145] vorgestellte Modell kombiniert die Gutmannsche Donor-Nummer D_N als Maß für die Lewis-Basenstärke,[146] den Dipol Moment μ und den HSP-Anteil der Wasserstoffbrückenbindung δH . Damit werden die LSM eingeteilt nach ihren Hauptwechselwirkungen in der Perowskit-Lösung, den Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen in Pb^{2+} -LSM-Komplexen beschrieben mit D_N , Ionen-Dipol-Wechselwirkungen von $[PbX_n]^{2-n}$ -Ionen mit LSM-Dipolen und Wasserstoffbrückenbindungen zwischen X^- - und A^+ -Ionen mit den Funktionsgruppen der LSM. Dieser D_N - μ - δH -Raum ist in Abbildung 3.1.4 c) in 3D und zur besseren Übersicht in Abbildung 3.1.4 d) in 2D und Farbkodierung gezeigt. Damit lässt sich die Löslichkeit der LSM quantifizieren und ebenfalls wie im HSP-Raum durch lineare Superposition der gewichteten Volumenanteile Lösungssysteme für den Tintenstrahl druck entwickelt werden. Als Löslichkeit der AX:Pb₂-Präkursoren in einer Lösung wird der Mittelwert von DMSO und DMF angenommen, von dem aus der geometrische Abstand berechnet wird. Mit dem Einbeziehen der Siedepunkte und Oberflächenspannungen lassen sich so LSM-Systeme finden, die die gewünschten Eigenschaften bezüglich Löslichkeit, Trocknung und Jetting erfüllen. Dies gilt ebenfalls für die Unlöslichkeit für das sequentielle

Flüssigprozessieren mehrerer Funktionsschichten, sodass sich z.B. LSM mit hohem δH aufgrund ihrer hohen Löslichkeit der AX-Präkursoren und damit deren selektiven Lösung aus dem $APbX_3$ -Verbund hierfür nicht eignen.[145]

3.2 Vakuumtrocknung

Durch die Verwendung der Lösungsmittel DMF, DMSO und GBL mit ihren hohen Siedepunkten von 153 °C, 189 °C bzw. 204 °C und der Notwendigkeit einer hohen Trocknungsrate, werden in dieser Arbeit Vakuumtrocknungsprozesse zur Lösungsmittlextraktion und damit auch zur Kristallisation der gedruckten Perowskit-Absorberschichten genutzt. Üblicherweise wird eine Vakuumkammer mit der zu trocknenden Probe auf einen Kammerdruck p_{VK} bis zum Grob- bzw. Feinvakuum von bis zu ca. $p_{VK} \approx 10^{-2}$ mbar abgepumpt und nach einer bestimmten Evakuierungsdauer wieder belüftet, was in Abbildung 3.2.1 a) als Messung des Druckverlaufs während eines Trocknungsprozesses inklusive Belüftung gezeigt ist. Damit haben durch das Volumen und die Leckrate die Kammer selbst, die Evakuierungsrate und -dauer sowie die Eigenschaften der zu trocknenden Lösungsmittel Auswirkungen auf den Trocknungsprozess. Die Vakuumkammer mit dem Volumen V_{VK} ist gefüllt mit Luft bei einer Temperatur von $T = 21,5$ °C und 45% relativer Feuchtigkeit und Umgebungsdruck, sodass sich mit der idealen Gasgleichung die Anzahl der Teilchen N ermitteln lässt:

$$p \cdot V = N \cdot k_B \cdot T, \quad (3.2.1)$$

mit der Boltzmannkonstante k_B . Wird die geschlossene Kammer nun evakuiert, ändert sich mit der Teilchenanzahl N der Druck p in Kammer und man kann den Gasfluss aus der Kammer Q_{aus} beschreiben als

$$Q_{aus} = \frac{p \cdot V}{t} = \frac{N \cdot k_B T}{t}. \quad (3.2.2)$$

Zusammen mit der Ausgasrate Q_{Ausgas} der Materialien in der Kammer (Edelstahl und Acrylglas) und der Leckrate Q_{Leck} , die den Gasfluss in die Kammer $Q_{in} = Q_{Ausgas} + Q_{Leck}$ beschreiben, und der Abpumprate der Pumpe $S = dV \cdot dt^{-1}$ lässt sich der Evakuierungsprozess mit

$$V \cdot \frac{dp}{dt} = Q_{in} - Q_{aus} \quad (3.2.3)$$

$$V \cdot dp = Q_{in} dt - Q_{aus} dt \quad (3.2.4)$$

$$V \cdot dp = Q_{in} dt - (S \cdot p \cdot dt) \quad (3.2.5)$$

darstellen. Damit lässt sich die Evakuierungsrate als Druckänderung in der Vakuumkammer mit

$$p_{VK}(t) = \left(p_0 - \frac{Q_{in}}{S} \right) \exp\left(-\frac{S}{V}t\right) + \frac{Q_{in}}{S} \quad (3.2.6)$$

beschreiben. Dabei ist p_0 der Druck zum Beginn des Evakuierungsvorgangs, $p_B = Q_{in}S^{-1}$ beschreibt den Basisdruck bzw. Enddruck, wenn beide Gasflüsse im Gleichgewicht sind. Ein Vergleich der theoretischen Beschreibung als Fit der Messung ist in Abbildung 3.2.1 a) gezeigt. Um den Zustand der leeren Kammer zu beschreiben, werden Druckkurven einer nicht mit Proben befüllten Vakuumkammer verwendet, da diese auch zeit und druckabhängige Einflüsse beschreiben.

Mit dem Druck ändert sich auch der Siedepunkt einer Flüssigkeit, der bei dem jeweiligen Sättigungsdampfdruck der Flüssigkeit bei einer bestimmten Temperatur erreicht wird. Unterhalb des Siedepunktes findet eine Verdunstung der Flüssigkeit statt, darüber siedet sie. Die Dampfdrücke p_{vap} bei $T = 20$ ° der drei für den Perowskit-Druckprozess genutzten Lösungsmittel DMF, GBL und DMSO sind in Abbildung 3.2.1 a) gezeigt und werden erst Sekunden nach dem Start der Evakuierung erreicht. Somit sind für den Vakuumtrocknungsprozess beide Vorgänge relevant. Die Verdunstungsrate ist schwierig druckabhängig zu quantifizieren, aber wird kann mit der Maxwell-Boltzmann-Verteilung der kinetischen Energie der Moleküle in der Flüssigkeit beschrieben werden, wobei auch bei niedrigen Temperaturen einige Moleküle eine höhere Energie besitzen um die intermolekularen Anziehungskräfte E_{p0} zu überwinden und die Flüssigkeit zu verlassen (siehe Abbildung 3.2.1 b)). Diese Verteilung verschiebt mit steigender Temperatur der Flüssigkeit ihr Maximum und flacht ab, sodass sich die Anzahl der Moleküle mit $E > E_{p0}$ steig und mehr Moleküle verdunsten. Während in einem geschlossenen System eine Kondensation eintritt

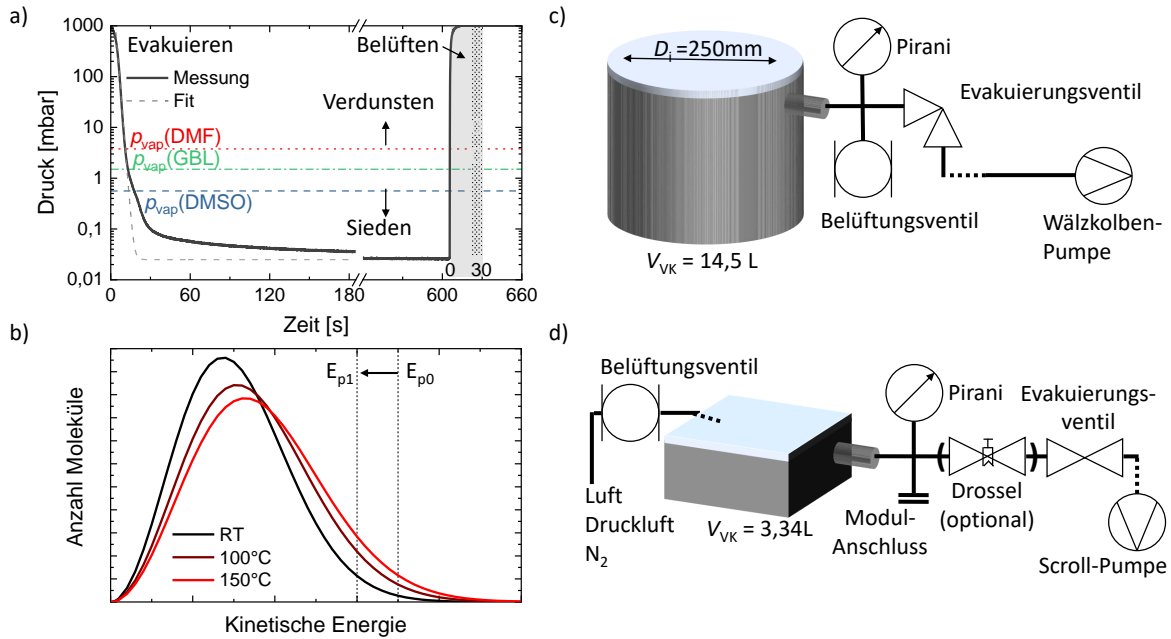


Abbildung 3.2.1: Vakuumtrocknen: a) Gemessener und theoretischer Prozessdruckverlauf eine Trocknungsvorgangs von der Evakuierung bis zum Belüften. Der Druckverlauf der Belüftung ist durch die Messmethode beeinflusst, sodass 1 bar ca. 30 s nach dem Start des Belüftungsvorgangs erreicht wird. Während des Trocknungsvorgangs werden die Dampfdrücke p_{vap} der drei für den Perowskit-Tintenstrahl Druck verwendeten Lösungsmittel DMF, GBL und DMSO unterschritten, sodass zuerst verdunstend und dann siedend getrocknet wird. b) Schematische Boltzmannverteilung der kinetischen Energie der Moleküle in der Flüssigkeit bei verschiedenen Temperaturen und dem Verschieben der minimalen zur Verdunstung nötigen Energie E_{p0} mit dem Druck $p_0 > p_1$. Schema der verwendeten Aufbauten zur Vakuumtrocknung, c) des TCP-Prozesses und d) des in dieser Arbeit entwickelten Aufbaus zur Manipulation und *in-situ* Untersuchung der Trocknung.

und sich mit der Zeit ein Gleichgewicht einstellt, wird durch den Evakuierungsprozess ein Gleichgewicht verhindert. Ebenso sinkt mit dem Evakuieren der Druck der umgebenden Gasphase, sodass sich für die minimale Energie $E_{p0} > E_{p1}$ für Drücke $p_0 > p_1$ gilt. Somit steigt die Verdunstungsrate bis zum Dampfdruck und geht in Sieden über. Unterhalb des Dampfdrucks stellt sich eine maximale Verdampfungsrate ein, die mit

$$\frac{dN}{dt} = A \frac{\alpha (p_{\text{vap}}(T) - p_{\text{VK}})}{\sqrt{2\pi \cdot m \cdot k_B T}} \quad (3.2.7)$$

beschrieben werden kann, wobei m die Masse eines Teilchens, A die Oberfläche und $0 \leq \alpha \leq 1$ ein Adsorptionskoeffizient ist. Damit ist die maximale Verdampfungsrate abhängig vom Lösungsmittel und der Temperatur der Kammer. Gegen Ende eines Trocknungsprozesses von nicht reinen Lösungsmittel hängt die Trocknungsrate allerdings auch von den Eigenschaften der zu trocknenden Schicht ab, wenn z.B. keine kapillare Flüssigkeitsleitung mehr besteht oder geringe Diffusion die Rate limitiert.

Mit dem zusätzlichen Gasfluss beim Belüften Q_{vent} geht ebenfalls eine nicht vernachlässigbare Trocknung einher. Dieser hängt nur vom äußeren Druck $p_a = 1$ bar und dem Durchmesser des Einlasses d ab:

$$Q_{\text{vent}} = 15,7 d^2 \cdot p_a,$$

und maximal Schallgeschwindigkeit erreicht. Mit dem Gasfluss wird eine zusätzliche Trocknung ähnlich der laminaren Gasfluss-trocknung erreicht, mehr Details in Ref. [74, 147].

Die in dieser Arbeit verwendeten Aufbauten sind in Abbildungen 3.2.1 c) und d) schematisch gezeigt. Die zylindrische Vakuumkammer mit einem Leervolumen von $V_{\text{VK}} = 14,5\text{ L}$ wird in Kapitel 5 und 6 mit einer Pumpe (Pfeiffer ACP 28 M) mit nominalem Saugvermögen von $S_N = 27\text{ m}^3/\text{h}$ verwendet, wobei dieses Druck-abhängig ist

und das am Vakuumkammereingang anliegende Saugvermögen S durch die Länge und Leckraten der Verbindungsleitungen niedriger als S_N ist. Der entwickelte quaderförmige Aufbau mit $V_{VK} = 3,3$ L in Abbildung 3.2.1 d) besitzt zusätzlich eine optionale Drossel zur Reduktion der Saugleistung ($S_N = 25,2$ m³/h, Agilent TriScroll 600), eine zusätzliche Gasversorgung für N₂ und Druckluft und einen Flanschanschluss für optionale Module für Durchgänge für Glasfasern für optische Messungen und Kupferleitungen für Temperaturmessungen und -beeinflussung. Ein Pirani-Vakuummeter misst den Druck über die Druck-abhängige Gaswärmeleitung, wobei die analoge Messelektronik von einem Mikrocontroller ausgelesen wird. Den Startzeitpunkt einer Messung markiert die erste gemessene Spannungsänderung des Sensors. Die Belüftungsrate ist durch ein Durchmesser veränderndes Drehventil steuerbar. Die Deckel sind aus Acrylglas, was eine homogene Transmission über den sichtbaren und nahinfraroten Wellenlängenbereich (ca. 400 - 1100 nm) aufweist und somit kombinierbar mit der optischen Anregung und Messung durch den Deckel ist.

3.3 Flüssig- und Gasphasenbeschichtung

Klingenbeschichtung

Klingenbeschichtung (*engl.* blade coating, doctor blading, knife coating) ist ein Meniskusbeschichtungsprozess, bei dem eine Klinge in nahem Abstand h_0 über dem Substrat, in welchen die Tinte appliziert wurde, mit einer bestimmten Geschwindigkeit v relativ zu diesem bewegt wird (siehe Abbildung 3.3.1 a)). Es bilden sich ein fortschreitender und zurückweichender Meniskus vor bzw. hinter der Klinge aus, die von h_0 und v und der Benetzung beeinflusst werden, und damit letztendlich die Nassschichtdicke bestimmen.[148] Während ein breiterer Abstand eine dickere Nassfilmdicke bedeutet, hängt der Einfluss der Geschwindigkeit vom Beschichtungsregime ab.[128, 149] Hier wird ausschließlich im Landau-Levich-Regime beschichtet ($v = 16 - 25 \text{ mm s}^{-1}$), sodass $t_{\text{nass}} \propto v$, während im Verdampfungsregime bei langsameren Geschwindigkeiten $t \propto v^{-1}$ gilt. Details können in Ref. [148, 150] nachgelesen werden. Hier werden ein automatisches Filmziehgerät ZAA 2300.H (Zehntner) mit einem universaler Filmapplicator ZUA 2000 (Zehntner) mit eingestellten $h_0 = 100 \mu\text{m}$ genutzt. Nach dem Einpipettieren der Tinte in den Spalt, wobei das Volumen mit der Substratbreite w_{Substrat} skaliert werden muss, wird das Substrat direkt bei Raumtemperatur in Umgebungsatmosphäre beschichtet.

Rotationsbeschichtung für PSZ

Zur Herstellung homogener Dünnschichten im Labormaßstab wird die Rotationsbeschichtung bzw. Drehschleudern (*engl.* spin coating, sc) benutzt. Dabei wird eine Lösung auf ein Substrat pipettiert und durch Zentrifugalkraft und Viskosität entsteht ein dünner gleichmäßiger Nassfilm.[151] Dies ist schematisch in Abbildung 3.3.1 b) gezeigt, wobei hier in 3 verschiedene Unterprozesse unterschieden wird. Für Perowskit-Absorberschichten, die hier als Referenzbauteile hergestellt werden, wird der sogenannte Antilösungsmittel-(AS)-Prozess benutzt, wobei nach dem (1.) Aufpipettieren, (2.) der Verteilung und dem Entfernen überschüssiger Lösung durch Drehschleudern mit der Geschwindigkeit ω und einer (3.) kurzen Verweilzeit zum Verdampfen des Lösungsmittels ein (4.) Anti-Lösungsmittel aufgebracht wird. Dazu eignen sich alle Lösungsmittel mit geringen Dipolmoment bzw. solche, die ausschließlich AX-Kationen lösen (siehe Abbildung 3.1.4 in Kapitel 3).[72] Dadurch wird die Löslichkeit abrupt gesenkt und es bildet sich eine homogene Perowskit-Schicht. Nach einer (5.) kurzen Trocknungszeit wird das restlich LSM auf einer Heizplatte entfernt. Die Schichtdicke wird mit ω und der Viskosität der Lösung eingestellt.[151] Für selektive Kontaktschichten erfolgt schon nach der Trocknung in (3.) abhängig vom Lösungsmittel der (3A.) Ausheizschritt. Zur Herstellung von Perowskit-Absorberschichten kann auch eine sequentielle Zweischritt-Variante genutzt werden, bei der auf eine PbX_2 (z.B. aufgebracht durch Rotationsbeschichtung mit Schritt 1.-3A.) in einem zweiten Schritt eine AX-Lösung aufgebracht wird, wodurch sich die Perowskit-Schicht formt (I.-III.). Die mittel Drehschleudern hergestellten Schichten sind in Abschnitt 3.4 beschrieben.

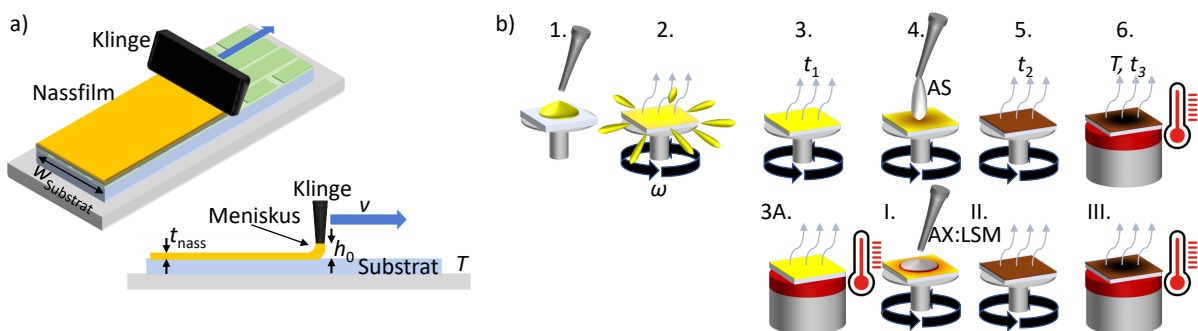


Abbildung 3.3.1: Schema der a) Klingenbeschichtung und b) Rotationsbeschichtung, eingeteilt in für PSZ relevante Prozessvarianten: 1.-6. Antilösungsmittel-(AS)-Prozess, bei dem zur Kristallisation die Löslichkeit im dünnen Nassfilm rapide abgesenkt wird, sodass der Perowskit-Dünnschicht auskristallisiert, 1.-3A. klassische Rotationsbeschichtung für selektive Kontaktschichten und beim sequentiellen Prozess für PbX_2 -Schichten, die mit einer AX-Kationenlösung-Schritt (I.-III.) umgeformt wird.

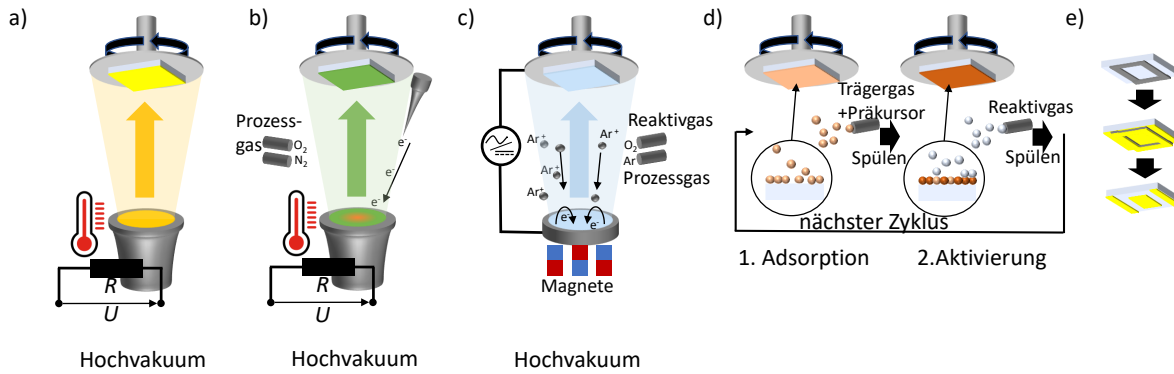


Abbildung 3.3.2: Schemata der verwendeten Gasphasenabscheidungsprozesse: a) Thermische Verdampfung, b) Elektronenstrahlverdampfen, c) Kathodenzerstäubung und d) Atomlagendeosition. e) Schema der Strukturierung mit einer Schattenmaske.

Gasphasenbeschichtung

Zur Herstellung homogener Dünnschichten jenseits der Flüssigprozessierung werden verschiedene Gasphasenabscheidungsprozesse verwendet, die eine gleichmäßige Abscheidung garantieren. Die verwendeten Prozesse sind in Abbildung 3.3.2 a) bis d) dargestellt, mit der thermischen Verdampfung (*engl.* thermal evaporation, *ev*), dem Elektronenstrahl- (*engl.* electron beam, *eB*)-Verdampfen und der Kathodenzerstäubung (*engl.* sputtering, *sp*) als physikalische Gasphasenabscheidung (*engl.* physical vapor deposition, *PVD*) und der Atomlagenabscheidung (*engl.* atomic layer deposition, *ALD*), einem chemischen Gasphasenprozess. Alle *PVD*-Prozesse beruhen auf einem Hochvakuum, sodass die mittlere freie Weglängen der Atome bzw. Moleküle, das heißt die mittlere Weglänge zwischen der Kollision zweier Partikel, im Bereich des Abstands von Substratoberfläche zu Materialquelle liegt. Außerdem wird dadurch im Falle der thermischen Verdampfung der Siedepunkt deutlich reduziert, sodass niedrigere Temperaturen zur Verdampfung nötig sind, die durch eine resistive Beheizung erreicht wird. Die verdampften Partikel kondensieren dann auf der Substratoberfläche und formen eine homogene Schicht. Dies wird hier für die Abscheidung von Metall-Elektroden und C_{60}/BCP verwendet. Beim Elektronenstrahlverdampfen wird ebenfalls das Quellmaterial resistiv und zusätzlich lokal mit einem Elektronenstrahl aus einer erhitzten Wolframelektrode erhitzt, sodass lokal sehr hohe Energiedichten entstehen. Da hier Metalloxide abgeschieden werden, wird zusätzliches Prozessgas (O_2) in die Kammer geleitet. Elektronenstrahlverdampfen wird hier für die Abscheidung von (*eB*-)NiO_x verwendet (siehe Ref. [152]).¹

Bei der Kathodenzerstäubung wird das Quellmaterial mit einem Ionenbeschuss aus Ar^+ -Ionen aus der Quelle herausgelöst und verdunstet. Die Ionisierung wird durch Anlegen einer Gleichspannung (*DC*-Sputtern) oder Wechselspannung (*RF*-Sputtern) zwischen Quelle und Substrat erreicht. Das Verfahren hängt von der Leitfähigkeit des Quellmaterials ab. Zusätzlich wird mit einem Magnetfeld über dem Quellmaterial die Sputterrate durch die Auslenkung der Elektronen und damit höheren Ionisierungsrate des Argons erhöht. Hier wird die Kathodenzerstäubung zur Herstellung von (*sp*-)NiO_x-Schichten im *RF*-Modus (Pro Line PVD-75, Kurt J. Lesker, Basisdruck $<10^{-7}$ mbar, 1 mTorr Prozessdruck mit Prozessgas Ar bei 100W) und für transparente leitfähige Elektroden (*engl.* transparent conductive oxide, *TCO*) wie Indiumzinnoxid (*ITO*) im *DC*-Modus und Indiumzinkoxid (*IZO*) im *RF*-Modus verwendet (96,5 % Ar als Prozessgas und 3,5 % O_2 als Reaktivgas bei 0,8 mTorr Prozessdruck, 250 W bzw. 99 % Ar als Prozessgas und 1 % O_2 als Reaktivgas bei 1,5 mTorr Prozessdruck, 100 W).

Zur *ALD* wird die Prozesskammer in einem Zyklus sequentiell mit zwei Gasen geflutet, wobei im ersten Schritt der Präkursor mit dem Trägergas (Ar) eingeleitet werden, was auf dem Substrat adsorbiert und dann nach einem Spülvorgang mit Ar mit einem Reaktivgas chemisch aktiviert bzw. umgewandelt wird. Dieser Zyklus wird bis zur gewünschten Schichtdicke wiederholt. Hier wird Al_2O_3 (Picosun R200, Trimethyl-Al als Präkursor und H_2O als

¹Der Prozess wurde von Tobias Abzieher entwickelt und durchgeführt.

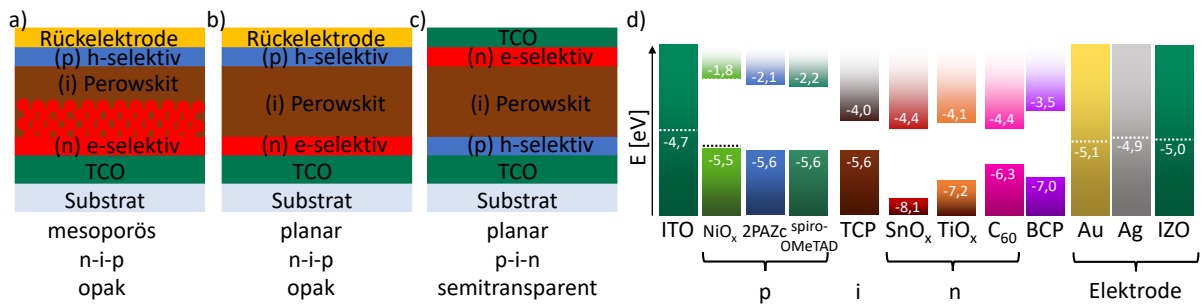


Abbildung 3.4.1: Perowskit-Solarzellenarchitekturen: a) mesoporöse und b) planare n-i-p Architektur mit opaker Rückelektrode; c) planare p-i-n Architektur mit transparenter Rückelektrode. d) Elektronenaffinität und Ionisierungspotential, bzw. VBM und LBM häufig genutzter p-, i- und n-Schichten. Ebenso Austrittsarbeiten der Elektroden, wobei ITO und IZO dotierte Halbleiter mit $E_g > 3,5$ eV mit hoher Transmission im sichtbaren sind. Austrittsarbeiten und Energieniveaus aus Ref. [158–164] und dienen nur der Veranschaulichung.

Reaktivgas, 750 Zyklen bei 80 °C) und SnO_x (Tetrakis(Dimethylamino)-Zinn(IV) und H₂O, 300 Zyklen bei 70 °C)) als Isolationsschicht bzw. als e-selektive Schicht, als geeignete Grundlage zu Kathodenzerstäubung eignet.[153]²

Zur homogenen Verteilung werden die Substrate während des Prozesses gedreht. Alle Prozesse können im Rahmen der Möglichkeiten einer Schattenmaske strukturiert werden, siehe Abbildung 3.3.2 e), was zur Abscheidung von TCO- und Metall-Elektroden-Designs sowie ggf. von selektiven Kontaktschichten genutzt wird.

3.4 Solarzellenarchitekturen und Materialien

Im Folgenden werden die verwendeten Perowskit-Solarzellenarchitekturen, deren Herstellung und dafür verwendete Materialien diskutiert. Für der Perowskit-Photovoltaik werden prinzipiell zwei unterschiedliche Architekturen verwendet, die mesoporöse und planare Architektur (siehe Abbildung 3.4.1 a) und b)). Die mesoporöse Architektur wurde zu Beginn der Forschung von den Farbstoffzellen übernommen und besteht aus einer Kombination einer mesoporösen (mp) und einer kompakten (c) Doppelschicht aus üblicherweise e-selektiven TiO_x, aber auch mp-SnO_x oder mp-Isolatoren c-TiO_x/mp-Al₂O₃ oder c-TiO_x/mp-ZrO_x ggf. mit einer mp-Kohlenstoff Elektrode (ohne h-selektive Schicht).[154–156] Dieses Nano- bis Mikrometer-große Einschlüsse umfassende Oxidgerüst beeinflusst die Kristallisation des Absorbers nach dessen Infiltration[156] und mit einer h-selektiven Schicht und Rückelektrode abgeschlossen, sodass damit hohe Effizienzen über 25 % demonstriert wurden.[6] Nachteilig sind allerdings die hohen Temperaturen von >400 °C, die für die Herstellung dieser Schichten benötigt werden, was thermisch stabile TCOs wie Fluor-dotiertes Zinnoxid voraussetzt. Im Gegensatz dazu steht die planare Architektur, bei der die aktive Schicht zwischen zwei planaren (kompakten) Ladungsträger-selektiven Schichten eingeschlossen wird, vergleichbar mit der organischen Photovoltaik oder OLEDs. Je nach Polarität der Ladungsträger-selektiven Schicht auf der transparenten Elektrode bzw. auf der Substratseite, unterscheidet man in „konventionelle“ n-i-p und „invertierte“ p-i-n Architekturen, was historisch aus der mesoporösen TiO_x-Architektur resultiert. Ebenfalls werden insbesondere für Tandemzellen semitransparente Architekturen mit einer zweiten transparenten Elektrode im Gegensatz zur opaken Architektur mit reflektierenden Metall- oder absorbierender Kohlenstoffelektrode eingesetzt (siehe Abbildung 3.4.1 c)).[157]

Bei der Realisierung einer p-i-n oder n-i-p Architektur sind diverse Design-Kriterien zu beachten: die Halbleiterschichten müssen auf der jeweiligen unterliegenden Schicht abscheidbar und ggf. thermisch behandelbar sein, ohne diese anzugreifen, z.B. durch die Verwendung orthogonaler Lösungsmittelsysteme oder Pufferschichten. Damit ergibt sich für die jeweils erste Schicht ein höherer Freiheitsgrad der mit zunehmender Architekturkomplexität abnimmt. Desweiteren müssen die Eigenschaften der e- und h-selektiven Schichten optimalerweise so gewählt werden, dass die VBM und LBM mit den des Absorbers übereinstimmen bzw.

²Der Prozess wurde von Hang Hu und Thomas Feeny entwickelt und durchgeführt.

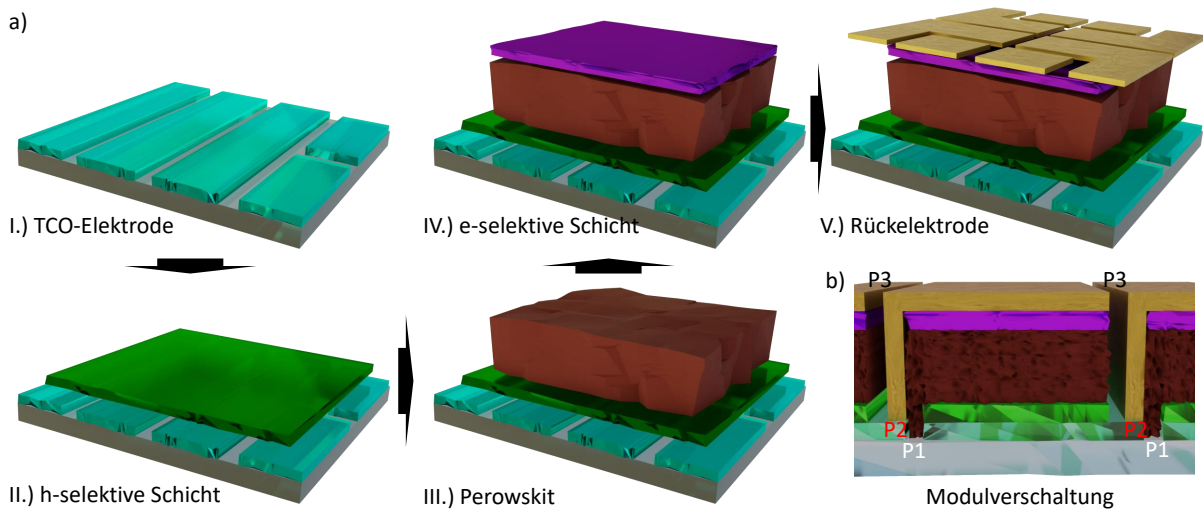


Abbildung 3.4.2: a) Herstellungsprozess einer (p-i-n)-Perowskit-Solarzelle mit dem in dieser Arbeit genutzten Zellenlayout pro Substrat: I. Strukturierte transparente Oxidelektrode (TCO), II. untere selektive Schicht, hier p-Typ, III. Perowskitabsorber, IV. obere selektive Schicht, hier n-Typ und V. strukturierte Rückelektrode. b) Serielle Modulverschaltung mit einer P1-Linie im TCO in (I.), einer P2-Linie durch die selektiven Schichten und den Absorber zur Kontaktierung nach (IV.) und P3-Linie zur Separierung bis zum TCO nach (V.).

eine hohe Blockade-Barriere aufweisen und hohe Ladungsträgermobilitäten der jeweiligen Spezies vorliegen, um Rekombinationsverluste und Hysterese zu vermeiden.[87, 97] Zusätzlich müssen die Schichtdicke und die optischen Eigenschaften so gewählt werden, dass die elektrischen Transportverluste und optischen Transmissions- bzw. Reflexionsverluste bezogen auf das Sonnenspektrum und die Bandlücke des Absorbers minimiert werden. Dafür wurde eine Vielzahl von bekannten organischen Polymer-Halbleitern, wie PEDOT:PSS, P3HT, PTAA, oder PolyTPD, organischen Kleinmolekül-Halbleitern, wie Fullerene, spiro-OMeTAD oder spiro-TTB, und anorganischen Metalloxid-Halbleitern, wie SnO_x , TiO_x , ZnO_x , NiO_x oder WO_x , oder Nichtoxid-Halbleitern CuSCN und CuI untersucht und teilweise für PSZ designt, wie die Carbazol-basierten selbstorganisierende Monolagenmoleküle 2PACz, MeO-2PACz oder Me-4PACz.[87, 161, 165–168] Die VBM und LBM der in dieser Arbeit häufig verwendeten selektiven Kontaktschichten und Elektroden sind in Abbildung 3.4.1 c) gezeigt, wobei die Werte der Literatur entnommen sind und u. a. von der Herstellung abhängen und somit nur als Anhaltspunkt dienen. Ebenfalls muss die Austrittsarbeit der Elektroden an den darunterliegenden Halbleiter angepasst sein und wofür zusätzliche Blockadeschichten bzw. Bandanpassungsschichten wie BCP verwendet werden. Hohe Wirkungsgrade konnten so auch mit planaren n-i-p Architekturen und planaren p-i-n Architekturen mit je ca. 25 % erzielt werden.[169, 170] Eine Studie zum Einfluss verschiedener Stand-der-Technik-Perowskit-Kompositionen auf den potentiell möglichen Wirkungsgrad findet sich in Ref. [171].

Zur Herstellung der hier meist verwendeten planaren Architekturen ITO/ SnO_x /Perowskit/spiro-OMeTAD/Au bzw. ITO/ NiO_x /Perowskit/ C_{60} /BCP/Ag wird wie in Abbildung 3.4.2 a) vorgegangen, wobei die Druckprozesse in den jeweiligen Kapiteln erläutert werden. Die Anlagenmodelle und Parameter sind für spezifische Geräte bzw. Verfahren in der jeweiligen Prozessbeschreibung zu finden. Eine Auflistung der Kürzel findet sich in der Nomenklatur A.5. Reinheitsgrade von Metalloxiden MeO_x beziehen auf den Metallgehalt, was keine Aussage über das für die Halbleiter-Eigenschaften relevante Me:O Verhältnis erlaubt. Die in den entsprechenden Kapitel diskutierten Tinten basieren auf den selben Ausgangsmaterialien, wie hier beschrieben, und sind in Ref. [172–174] zu finden.

I. Substrat/TCO: Als Substrat dient eine lithografisch vorstrukturierte sp-ITO-Schicht auf einem Kalknatronglas (Luminescence Technology, ca. $t_{\text{Glas}} \approx 1,1 \text{ mm}$, $t_{\text{ITO}} \approx 140 \text{ nm}$, $R_{\square} \lesssim 15 \Omega/\square$, $T(550 \text{ nm}) \approx 84 \%$, $R_a < 6 \text{ nm}$) als transparente leitfähige Elektrode. Diese wird sequentiell in Aceton und Isopropanol (IPA) in einem Ultraschall-(US)-bad gereinigt, gefolgt von einem O_2 -Plasma-Reinigungsschritt. Als abweichende Reinigungsschritte für ge-

druckte selektive Kontaktschichten, die eine sehr hohe Reinheit erfordern, werden die Substrate unter Anpressdruck mit rotierenden Wischbewegungen mit einer alkalischen Reinigungslösung (Helmanex III, ca. 2,5 Vol.% in deionisiertem Wasser (DIW)), gefolgt von einem Helmanex US-Bad, einer DIW-Spülung, einem DIW-US-Bad und den vorher genannten Aceton und IPA US-Bädern gereinigt. Für bedruckte Substrate muss die SFE wieder durch ein sequentielles Aceton und IPA US-Bad erniedrigt werden. Als alternative Substrate werden u. a. texturierte Siliciumwafer (Singulus Technologies; anisotrop geätzt, einkristallin, n-Typ, <100>) verwendet, die mit einer 50 nm dicken ALD- Al_2O_3 -Schicht isoliert werden bevor eine mit einer Schattenmaske strukturierte ca. 135 nm dicke sp-ITO-Elektrode (Target von Kurt J. Lesker Company, 99,99 % Reinheit) aufgebracht wird. Üblicherweise werden $16 \times 16 \text{ mm}^2$ -Substrate verwendet, für die Klingenbeschichtung werden $32 \times 64 \text{ mm}^2$ Substrate verwendet, die vorher auf der Rückseite mechanisch angeschnitten und nach dem Aufbringen des Absorbers in $16 \times 16 \text{ mm}^2$ -Substrate zerteilt werden.

II. Selektive Schicht 1: Architektur-abhängig werden folgende Schichten und Verfahren verwendet: h-selektive NiO_x -Schichten werden mittels Kathodenzerstäubung (sp- NiO_x , Target von Kurt J. Lesker Company, 99,995% metallische Reinheit, $t_{\text{NiO}_x} \approx 10\text{-}15 \text{ nm}$), Elektronenstrahlverdampfen (eB- NiO_x , siehe Ref. [175], finale Schichtzusammensetzung ist abhängig vom Präkursor Ni:O Verhältnis, $t_{\text{NiO}} \approx 15\text{-}20 \text{ nm}$) oder Drehbeschichtung einer Präkursorlösung und anschließendes thermisches Oxidieren (c- NiO_x , Nickelacetat-Tetrahydrat (NiAc), 99,998%, Sigma Aldrich, 0,05-0,1 M in EtOH, 99,8%, Bernd Kraft, wasserfrei, mit 1:1 mol:mol NiAc:Monoethanolamin, 98%, Sigma-Aldrich, $\omega = 4000 \text{ U/min}$, $\dot{\omega} = 1000 \text{ U/min s}$, 30 s, 45 min HP 280 °C-300 °C, Umgebungsluft) hergestellt. Für $\text{NiO}_x/2\text{PACz}$ Doppelschichten wird nach einer kurzen O_2 -Plasmabehandlung mit niedriger Leistung eine 2PACz-Lösung (>98%, TCI Chemicals, in Ethanol 99,8%, VWR, $c = 0,375 \text{ mg mL}^{-1}$) mittels Drehbeschichtung in N_2 -Atmosphäre ($\omega = 3000 \text{ U/min}$, $\dot{\omega} = 1000 \text{ U/min s}$, 30 s, siehe Ref. [165]) bzw. mittels Klingenbeschichtung ($c = 1,5 \text{ mg mL}^{-1}$, $h_0 = 100 \mu\text{m}$, $V = 16 \mu\text{L}$, $v = 16 \text{ mm s}^{-1}$ zweimal in Vorwärtsrichtung) in Umgebungsluft aufgebracht und danach 10 min bei 100°C auf einer Heizplatte (HP) ausgeheizt.

Nicht Tintenstrahl-gedruckte e-selektive SnO_x -Schichten werden mit Rotationsbeschichtung entweder auf Basis von Nanopartikeldispersionen für np- SnO_x (2,5 wt.% in H_2O , verdünnt mit DIW von ursprünglich 15 wt.% Alfa Aesar, oder 1,25 wt.% verdünnt mit 1-ButOH, 98%, Sigma-Aldrich, aus 2,5 wt.% in 1-ButOH und 2-ButOH, Avantama, beide $\omega = 4000 \text{ U/min}$, $\dot{\omega} = 1000 \text{ U/min s}$, 30 s, 30 min HP 150-250°C, Umgebungsluft, siehe Ref. [158] für np- $\text{SnO}_x(\text{H}_2\text{O})$) oder Präkursor-basiert für c- SnO_x mit Zinnchlorid-Dihydrat (99,995%, 0,2 M in EtOH, wasserfrei, beide Sigma Aldrich, $\omega = 2000 \text{ U/min}$, $\dot{\omega} = 1000 \text{ U/min s}$, 30 s, 60 min HP 180-250°C, Umgebungsluft, siehe Ref. [176]) hergestellt. E-selektive np- TiO_x -Schichten basieren auf Ref. [177].

Desweiteren werden drehbeschichtete Schichten aus PTAA (EM Index, 0,8-1,5 mg mL^{-1} in Tol, 99,8%, Sigma Aldrich, wasserfrei, $\omega = 5000 \text{ U/min}$, 30 s, 10 min HP 80, N_2), P3HT (Sigma Aldrich, 20 mg mL^{-1} in CB), PEDOT:PSS (CLEVIOS P VP 4083, Heraeus Dispersion in Wasser verdünnt 1:1 Vol.% mit DIW), PCBM (Solenne, 20 mg mL^{-1} in oDCB), np- NiO_x (2,5 wt.% in EtOH, Avantama), np- ZnO_x (2,5 wt.% in IPA, Avantama), np- WO_x (2,5 wt.% in IPA, Avantama), alle identisch prozessiert ($\omega = 4000 \text{ U/min}$, $\dot{\omega} = 2000 \text{ U/min s}$, 30 s, 10 min HP 100°C, N_2) außer PEDOT:PSS (30 min HP 150°C, Umgebungsluft), untersucht.

III. Perowskit-Absorber: Jenseits der Tintenstrahl-gedruckten Perowskit-Absorber, deren Prozess im Detail im Kapitel 5 beschrieben ist, werden Referenzbauteile mit Drehbeschichtung mit dem Antilösungsmittelverfahren hergestellt. TCP-Lösungen werden mit der Zielstöchiometrie $\text{Cs}_{0,1}(\text{FA}_{0,83}\text{MA}_{0,17})_{0,90}\text{Pb}(\text{I}_{0,83}\text{Br}_{0,17})_3$ präpariert (0,2 M MABr (Dyesol/ Greatcell), 0,2 M PbBr_2 (TCI Chemicals), 1 M FAI (Dyesol/ Greatcell), 1,1 M PbI_2 (99,99 % TCI Chemicals oder 99,999 % Alfa Aesar ultra dry) in 1 mL DMSO:DMF 1:4 Vol.:Vol (99,9 % bzw. 99,8 % Sigma Aldrich, wasserfrei), mit 89-100 μL einer zweiten Lösung aus CsI (99,999 % Alfa Aesar) 1,5 M in DMSO). DCP-Lösungen werden mit einer Zielstöchiometrie $\text{Cs}_{0,17}\text{FA}_{0,83}\text{MA}_{0,17}\text{Pb}(\text{I}_{0,91}\text{Br}_{0,09})_3$ präpariert (0,175 M CsI (abcr), 0,125 M PbBr_2 (TCI Chemicals), 0,825 M FAI (Greatcell), 0,88 M PbI_2 (TCI Chemicals oder Alfa Aesar ultra dry) in 1 mL DMSO:DMF 1:4 Vol.:Vol. oder alternativ mit einer Zugabe der entsprechenden Menge CsI aus einer zweiten Lösung bei Reduktion des DMSO-Volumens). PbX_2/AX -Variationen werden mit Erhöhen der entsprechenden Molaritäten der beiden jeweiligen Präkursoren um den Faktor 1,1, Zwischenstufen durch entsprechendes Mischen der Lösungen realisiert. Nach der Drehbeschichtung von TCP (1,3 M in DMSO:DMF 1:4 Vol.:Vol., zweistufiges Programm mit $\omega_1 = 1000 \text{ U/min}$, $\dot{\omega} = 2000 \text{ U/min s}$, 10 s, $\omega_2 = 5000 \text{ U/min}$, 35 s,

100 μL CB (99,8 % Sigma Aldrich, wasserfrei) Pipettieren 15 s vor Ende, in N_2 , adaptiert aus Ref. [178]) werden die Proben 60 min bei 100°C auf einer HP in N_2 -Umgebung ausgeheizt. Für DCP wird ein angepasstes Programm verwendet (1 M in DMSO:DMF 1:4 Vol.:Vol., zweistufiges Programm mit $\omega_1 = 1000 \text{ U/min}$, $\dot{\omega} = 2000 \text{ U/min s}$, 10 s, $\omega_2 = 4000 \text{ U/min}$, 30 s, 150 μL CB Pipettieren 15 s vor Ende, in N_2 , 30 min HP 150°C). Ebenfalls werden für die Kapitel 7 und 8 Perowskit-Schichten mit Klingenbeschichtung hergestellt ($h_0 = 100 \mu\text{m}$, $V = 20\text{-}25 \mu\text{L}$, $v = 25 \text{ mm s}^{-1}$, Umgebungsluft). Die gedruckten Proben werden innerhalb von 90 s nach dem Beschichtungsprozess in die 3,3 L Vakuumkammer gebracht und dann evakuiert. Nach dem Belüften mit Umgebungsluft werden die Proben auf einer HP bei 150°C ausgeheizt. Die Tinten für Klingenbeschichtung und Tintenstrahldruck sind identisch und werden für TCP wie in Ref. [172] beschrieben (0,75 M, 26:30:44 DMF:DMSO:GBL Vol.:Vol.:Vol.) hergestellt und für DCP (0,66 M, 8:2:5 DMF:DMSO:GBL Vol.:Vol.:Vol.) wie in Ref. [174] beschrieben mit GBL verdünnt, siehe Kapitel 5. Bei anderen Lösungsmittel-Verhältnissen oder Präkursor-Verhältnissen werden diese entsprechend angepasst. MAPI-Tinte (1 M MAI (Greatcell), 1 M PbI_2) und FAPI-Tinte (1 M FAI, 1 M PbI_2 bzw. $1-x \text{ M PbI}_2$, $x \text{ M PbBr}_2$) wird mit identischen Lösungsmittelsystem wie im DCP-Prozess hergestellt. $\text{CsCl}_{0,17}\text{FA}_{0,83}\text{PbI}_3$ wird wie in Ref. [47] beschrieben, $\text{Cs}_{0,2}\text{FA}_{0,8}\text{Pb}(\text{I}_{0,6}\text{Br}_{0,4})_3$ wie in Ref. [179] beschrieben, WBG-TCP wie in Ref. [103] beschrieben hergestellt und je zu 0,66 M und 8:2:5 DMF:DMSO:GBL Vol.:Vol.:Vol. verdünnt. Für alle nicht TCP-Tinten wird 2,4 Vol.% L- α -Phosphatidylcholin (Sigma Aldrich, $0,5 \text{ mg mL}^{-1}$ in DMSO) hinzugegeben.

IV. Selektive Schicht 2: Für opake p-i-n-Zellen wird eine C_{60} -Fulleren-Schicht ($t \approx 20\text{-}25 \text{ nm}$, 98 % Reinheit, Sigma-Aldrich) gefolgt von einer BCP-Grenzflächenschicht ($t \approx 5 \text{ nm}$, 99,5 % Luminescence Technology) thermisch aufgedampft, für semitransparente Zellen bzw. 2T-Zellen ebenso eine ev- C_{60} -Fulleren ($t = 20 \text{ nm}$)-Schicht, aber gefolgt von einer ALD- SnO_x -Schicht ($t = 35 \text{ nm}$) als e-selektive Lochblockschicht und als Pufferschicht für den nachfolgenden Kathodenzerstäubungsprozess aufgebracht. Mittels Rotationsbeschichtung aufgebraute PCBM- (99,5% Solenne) und BCP-Schichten werden wie in Ref. [180] hergestellt (20 mg mL^{-1} in oDCB, 99% Sigma Aldrich, $\omega = 2000 \text{ U/min}$, 45 s, $0,5 \text{ mg mL}^{-1}$ in IPA, 99,5% Sigma Aldrich, $\omega = 4000 \text{ U/min}$, 30 s).

Für opake n-i-p-Zellen wird eine spiro-OMeTAD-Schicht mittels Drehbeschichtung abgeschieden (99,8 % Luminescence Technology, 80 mg mL^{-1} in CB, mit zugegebenem 28,5 μL 4tBP und 17,5 μL einer 521 mg mL^{-1} Li-TFSI in ACN-Lösung, $\omega = 4000 \text{ U/min}$, $\dot{\omega} = 2000 \text{ U/min s}$, 30 s). Die Schichten werden für 10- 14 h in einer Trockenluftumgebung (ca. 20 - 30 % relative Luftfeuchtigkeit) O_2 -dotiert. Eine detaillierte Studie zu diesem Prozess und eine alternative Dotierungsrouten findet sich in Ref. [181].

V. Rückelektrode: Für opake p-i-n-Zellen wird entweder eine Ag-Schicht (100 nm) oder Au-Schicht (60 - 75 nm), für n-i-p-Zellen immer eine Au-Schicht durch eine Schattenmaske thermisch aufgedampft. Für semitransparente Zellen wird eine sp-IZO-Schicht ($t = 160 \text{ nm}$) ebenso durch eine Schattenmaske, gefolgt von Ag-Fingern am Rand der aktiven Schicht zur verbesserten Leitfähigkeit abgeschieden. Falls eine der unterliegenden Schichten aufgrund der Abscheidungsmethode (z.B. Drehbeschichtung oder thermisches Aufdampfen ohne Schattenmaske) die inneren TCO-Kontakte bedeckt, wird dies vor dem Aufbringen der Rückelektrode durch mechanische Ablation entfernt. Durch das Elektrodendesign von TCO und Rückelektrode wird die aktive Fläche auf $10,5 \text{ mm}^2$ pro Solarzelle mit 4 Zellen festgelegt. Für 1 cm^2 Zellen und Tandemzellen wird ein angepasstes ITO- und Au- bzw. IZO- und Ag-Schattenmaskendesign verwendet

Bei der Herstellung von Modulen werden $30 \times 30 \text{ mm}^2$ große Substrate verwendet, die einzelnen Zellen werden seriell verschaltet, was in Abbildung 3.4.2 b) dargestellt ist. Alle Strukturen werden durch Laserablation (1-ns Puls Nd:YVO₄ Laser mit 1064 nm und 532 nm Wellenlänge, Prozessdetails, siehe Ref. [182]) hergestellt, die P1-Linie im Schritt I, die P2-Linie nach Schritt IV und die P3-Linie nach Schritt V. Durch die für die Photovoltaik inaktiven Bereiche der geschriebenen Linien selbst und der üblicherweise vorhandenen Totfläche zwischen den einzelnen Linien (hier ist der Optimalfall ohne Totfläche gezeigt) wird ein geometrischer Füllfaktor geoFF angegeben, der das Verhältnis der tatsächlich photoaktiven Fläche zur Aperturfläche beschreibt und hier $\text{geoFF} \approx 94 \%$ beträgt.

Kapitel 4

Charakterisierungsmethoden

In diesem Kapitel werden die in dieser Arbeit verwendeten Methoden zur Charakterisierung dargestellt, die zur Entwicklung von Tintenstrahl-gedruckten Perowskit-Solarzellen notwendig sind. Dabei wird zwischen der Charakterisierung der optoelektronischen Eigenschaften, der Morphologie und Oberflächeneigenschaften sowie der kristallografischen Eigenschaften unterschieden. Zuerst wird auf die für Solarzellen essentielle Bestimmung der Strom-Spannungs-Kennlinien und Effizienz mittels eines Solarsimulators eingegangen inklusive der Bestimmung der externen Quanteneffizienz. Desweiteren werden verschiedene Photolumineszenz-basierte-Methoden sowie rein optische Analysemethoden diskutiert. Zur Charakterisierung der Druckbarkeit wird die Analyse von Grenzflächen erörtert. Die Eigenschaften der polykristallinen Perowskit-Dünnschichten werden mit hochauflösenden Bildgebenden Verfahren sowie mit Röntgen-Beugung untersucht.

4.1 Optoelektronische Charakterisierung

Strom-Spannungs-Kennlinie und Effizienzbestimmung

Die Strom-Spannungs-Kennlinie einer Solarzelle unter Standardtestbedingungen (STC) ist eine essentielle Messmethode mit der Wirkungsgrad und weitere charakteristische Kennzahlen wie Kurzschlussstromdichte J_{sc} , Leerlaufspannung V_{oc} , Füllfaktor FF, Serien- R_s und Shunt-Widerstand R_{sh} einer Solarzelle ermittelt werden können, siehe Kapitel 2. Die Standardtestbedingungen stellen hier ein Messumfeld dar, das definiert wird durch eine Zelltemperatur von 25 °C und einem bestimmten Sonnenlichtspektrum mit einer Bestrahlungsstärke von 100 mW cm⁻². Die Zelltemperatur wird mit einem Mikrocontroller-geregelten Peltier-Element und zwei Pt100-Widerstandssensoren eingestellt. Das Spektrum definiert sich durch eine im Winkel von 48,2° gegenüber der Senkrechten einfallendes Sonnenlicht, das damit das 1,5-fach der Luftmasse (*engl.* air mass, AM) hinsichtlich des Zenitheinfalls durchqueren muss. Um ein solches Spektrum zu simulieren, gibt es verschiedene Techniken, wobei je ein Spektrum des hier genutzten optisch gefilterten Xenon-Bogenlampen- (Newport Oriol Sol3A) und Mehrkanal-LED-Sonnensimulators (Wavelabs Sinus 70) zusammen mit dem definierten AM1,5G-Spektrum in Abbildung 4.1.1 a) gezeigt sind. Da sich die simulierten Spektren vom AM1,5G-Spektrum $E_{AM1,5G}$ unterscheiden, sind Güteklassen definiert, die eine maximale Abweichung innerhalb bestimmter spektraler Intervalle zwischen 400 nm und 1100 nm bzw. 300 nm und 1200 nm [183] definieren, wobei hier Spektren der Klasse A und somit maximal ±25% Abweichung je Intervall verwendet werden. Die zeitliche Stabilität der kontinuierlichen Beleuchtung und die Homogenität der Flächenausleuchtung besitzen ebenfalls die Güteklasse A. Die Bestrahlungsstärke wird indirekt auf die zertifizierte J_{sc} einer polykristallinen Si-Zelle (Newport) kalibriert, die für Messungen an Perowskit-Einzelzellen mit einem eingebauten Kaltglasfilter (KG5) gefiltert wird um den Einfluss der spektralen Abweichungen im Wellenlängenbereich jenseits der Absorberbandlücke zu minimieren. Tandemzellen werden auf die J_{sc} einer nicht-gefilterten zertifizierten polykristallinen Si-Solarzelle (Newport) kalibriert. Da das simulierte Spektrum E_{Simu} fehlerbehaftet ist und die spektrale Antwort (*engl.* spectral response, SR) der Kalibrationszelle SR_{Calib} sich von der der Messzelle SR_{Test} unterscheidet, kann die gemessene $J_{sc,Test}$ mit einem spektralen Korrekturfaktor k_{MM}

$$k_{MM} = \frac{\int E_{AM1,5G}(\lambda) \cdot SR_{Calib}(\lambda) d\lambda}{\int E_{Simu}(\lambda) \cdot SR_{Calib}(\lambda) d\lambda} \cdot \frac{\int E_{Simu}(\lambda) \cdot SR_{Test}(\lambda) d\lambda}{\int E_{AM1,5G}(\lambda) \cdot SR_{Test}(\lambda) d\lambda} \quad (4.1.1)$$

korrigiert werden: $J_{sc,STC} = J_{sc,Test} \cdot k_{MM}^{-1}$. Um, wie in Kapitel 5 ersichtlich wird, durch die Schichtdickenabhängigkeit der Perowskit-Kristallisation die Messergebnisse nicht zu verfälschen, wird der spektrale Korrekturfaktor k_{MM} nur stichprobenartig bestimmt und es wird ein Interbatchfehler von bis zu ±5% (unter anderem durch die Verwendung verschiedener Solarsimulatoren) bei der J_{sc} -Messung in Kauf genommen. Der stichprobenartige bestimmte Intrabatchfehler bei unterschiedlichen Schichtdicken gemessen im gleichen Solarsimulator liegt bei bis zu ±1%.

In Perowskit-Solarzellen wird häufig aufgrund mobiler Ionen in der Absorberschicht bzw. deren Akkumulation an einem der Schichtübergänge [97] eine Hysterese zwischen der in (Dioden-)Rückwärtsrichtung (*engl.* backward scan, BW) von Leerlaufspannung nach Kurzschluss und Vorwärtsrichtung (*engl.* forward scan, FW) von Kurzschluss nach Leerlaufspannung gemessen, die mit einem Hystereseindex HI

$$HI = \frac{PCE_{BW} - PCE_{FW}}{PCE_{BW}} \quad (4.1.2)$$

ausgedrückt werden kann. Durch die mobilen Ionen und deren gegenüber Elektronen und Löchern relativ geringer Mobilität wird das Hystereseverhalten auch von der JV -Kennliniengeschwindigkeit und vom vorherigen Zustand bzw. einer potentiellen Vorspannung ab [97], sodass hier alle Messungen gleichermaßen mit 0,6 V s⁻¹ und üblicherweise drei Messzyklen ohne Vorspannung gemessen werden. Um den Einfluss der Scanart zu minimieren, wird ebenfalls ein stabilisierter Wirkungsgrad gemessen, indem entweder die $PCE_{Periode}$ bei einer über eine bestimmte Periode angelegten konstanten Spannung V_{MPP} ermittelt wird oder indem der Punkt der maximalen Leistung (MPP) mit der Methode der Lastsprünge nachverfolgt wird (siehe Schema in

tometer (Perkin Elmer Lambda 1050) mit einer Deuteriumlampe für den UV-Bereich und einer Halogenlampe für den VIS- und NIR-Bereich mit einem Monochromator verwendet. Die Transmission T_{ges} in den Halbraum wird mit einer vor einer Ulbricht-Kugel im Lichtstrahl angebrachten Probe gemessen, die Reflexion R_{ges} in den Halbraum mit einer auf der Rückseite der Ulbricht-Kugel im Winkel von 8° angebrachten Probe. Die Silicium- und InGaAs-Photodetektoren befinden sich in der Ulbricht-Kugel. Um die Anteile der direkten und diffusen Reflexion unterscheiden zu können, wird die Ulbricht-Kugel an der Position der direkten Reflexion geöffnet, sodass die diffuse Reflexion R_{diffus} gemessen werden kann. Die direkte Reflexion R_{direkt} ergibt sich dann aus

$$R_{\text{direkt}}(\lambda) = R_{\text{ges}}(\lambda) - R_{\text{diffus}}(\lambda). \quad (4.1.5)$$

Da die Transmission bezogen auf das Solarspektrum aussagekräftiger für die Qualität einer (semi-)transparenten-Dünnschicht für Solarzellen ist, wird eine gewichtete Transmission T_{w} errechnet mit [185]:

$$T_{\text{w}} = \frac{\int_{325\text{nm}}^{800\text{nm}} T(\lambda) \cdot \lambda \cdot E_{\text{AMI},5\text{G}}(\lambda) d\lambda}{\int_{325\text{nm}}^{800\text{nm}} \lambda \cdot E_{\text{AMI},5\text{G}}(\lambda) d\lambda}. \quad (4.1.6)$$

Um die Bandlücke mit einem Tauc-Plot zu bestimmen, wird der Absorptionskoeffizient benötigt, der sich mit dem Lambert-Beer-Gesetz

$$\alpha(\lambda) = -\ln(T(\lambda))t^{-1} \quad (4.1.7)$$

und der Schichtdicke t bestimmen lässt.

Photolumineszenz Spektroskopie

Mit der Photolumineszenz-(PL)-Spektroskopie können optische und optoelektronische Eigenschaften, z.B. durch Defekte verursachte Rekombination, untersucht werden. Dafür wird mit einem Laser (532 nm Wellenlänge, 1 kHz bzw. 5 kHz Pulsfrequenz, 800 ps Pulsdauer, üblicherweise ca. 0,5 - 3 nJ Pulsenergie gemessen mit einer kalibrierten Si-Photodiode an einem Oszilloskop, sofern nicht anders angegeben) die Perowskit-Dünnschicht angeregt und das emittierte PL-Signal mit einem Spektrometer in Kombination mit einer getakteten verstärkten CCD-Kamera (*engl.* gated ICCD) aufgenommen (Acton Research SpectraPro 300i, Princeton PI MAX 4), was schematisch in Abbildung 4.1.2 gezeigt ist. Zur Aufnahme zeitlich aufgelöster PL-Transienten (*engl.* time-resolved PL, trPL) werden mehrere Messungen mit um je Δt (3 ns) zeitlich versetztem Aufnahmezeitpunkt nach der Anregung wiederholt, wobei $t = t_0$ auf das Maximum der PL-Emission normiert wird. Zur Darstellung der Zerfallskurve der PL wird jedes Spektrum Hintergrund-korrigiert und das Signal integriert. Die durch die Photonen angeregten Ladungsträger, wobei im intrinsischen Perowskit die Elektron- und Lochdichten als gleich angenommen werden, können auf drei Wegen rekombinieren: durch nicht-strahlende Störstellen-unterstützte Shockley-Read-Hall-(SRH)-Rekombination, durch strahlende Band-zu-Band-Rekombination und durch nicht-strahlende Auger-Rekombination, bei der die Energie auf einen dritten Ladungsträger transferiert wird. Damit lässt sich die zeitabhängige Ladungsträgerpopulation in einem Material mit einer Ratengleichung beschreiben, die diese Prozesse berücksichtigt mit

$$\frac{dn}{dt} = -k_3 n^3 - k_2 n^2 - k_1 n, \quad (4.1.8)$$

wobei n die angeregte Ladungsträgerdichte und k_1 , k_2 und k_3 die Ratenkonstanten für monomolekulare SRH-, bimolekulare strahlende Band-zu-Band- und Auger-Rekombination sind. Die Koeffizienten k_2 und k_3 sind dabei Materialeigenschaften und k_1 abhängig von Herstellung des Kristalls. Bei einem Perowskit-Film auf inertem Substrat (z.B. Glas) bestimmen strahlende und Auger-Rekombination den Zerfall direkt nach der Anregung innerhalb einer kurzen Zeitskala, während des kurzzeitigen QFLS (ca. $< 0,1 \mu\text{s}$), und die SRH-Rekombination den Zerfall auf einer Mikrosekundenskala. [186] Durch die genutzten niedrigen Pulsenergien bzw. Pulsenergie-dichten kann die Auger-Rekombination vernachlässigt werden, sodass mit einem zweithermigen exponentiellen Fit

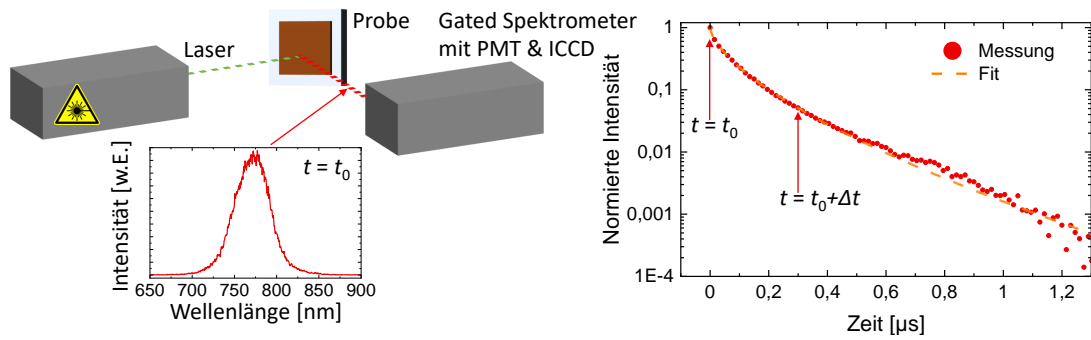


Abbildung 4.1.2: Schema der Photolumineszenz Spektroskopie. Ein Laser regt Ladungsträger eines Perowskit-Dünnsfilms an und die durch die strahlend rekombinierenden Ladungsträger erzeugte PL wird mit einem Spektrometer und einer getakteten (gated) ICCD-Kamera aufgenommen. Durch multiple, um Δt nach der Anregung verschoben aufgenommene Spektren kann eine zeitlich-aufgelöste PL-Zerfallskurve (trPL) ermittelt werden, die dann mit einem exponentiellen Fit beschrieben wird.

$$E = A_1 \exp\left(\frac{-t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(\frac{-t}{\tau_2}\right) \quad (4.1.9)$$

der Zerfall beschrieben werden kann, wobei hier τ_1 die kurze und τ_2 die lange Lebensdauerkonstante und A_i hier nicht berücksichtigte Koeffizienten beschreiben. Durch zusätzliche Ladungsträgerextraktion auf nicht inerten Substraten, wie z.B. Glas/Elektrode/Ladungsträger-selektive Schicht, wird die kurze Lebensdauerkonstante τ_1 zusätzlich beeinflusst, sodass hier üblicherweise nur die τ_2 -Lebensdauerkonstante betrachtet wird. Details zur Interpretation können in Ref. [186, 187] nachgelesen werden.

Räumlich und zeitlich aufgelöste simultane Photolumineszenz und Reflexion

Zur räumlich und zeitlich aufgelösten Analyse der Vakuumtrocknung wird ein auf Photolumineszenz (PL) und diffuser Reflexion R_{diffus} basierender Bildgebender Aufbau verwendet, der schematisch in Abbildung 4.1.3 a) gezeigt ist. Dabei wird eine Probe flächig mit blauen LEDs mit zentraler Wellenlänge $\lambda_{\text{Peak}} = 467 \text{ nm}$ und einer Halbwertsbreite (*engl.* full width at half maximum, FWHM) von ca. 28 nm und einer Bestrahlungsstärke von etwa $0,08 \text{ mW cm}^{-2}$ bestrahlt und eine monochrome scientific-CMOS (sCMOS) Kamera mit montiertem Objektiv nimmt durch ein rotierendes Rad mit optischen Filtern 2,1-Megapixel-Bilder der gefilterten, von der Probe emittierten PL bzw. der Oberfläche reflektierten Lichtanteile mit einer Auflösung von 1920×1080 Pixel pro Bild auf. Die Aufnahme ist synchronisiert mit dem Filterrad und Mikrocontroller-getriggert. Das Filterrad ist mit zwei Langpassfiltern (LP), einem Bandpassfilter (SP) und einem Neutralfilter (ND) bestückt, sodass drei gefilterte PL- und ein Reflexions-Kanal entstehen. Das Rad dreht sich mit einer Geschwindigkeit von 180 U min^{-1} , was zu einer Bildrate von 3 fps pro Kanal und zu einer Verzögerung von ca. 0,08 s für die beiden benachbarten Filter bzw. 0,17 s für gegenüberliegende Filter zwischen den Bildern zweier Kanäle führt. Zusätzlich kann ein wellenlängen- und intensitätskalibriertes Spektrometer (HDX-XR, Ocean Optics) über eine Glasfaserdurchführung an eine um 45° zur Substratoberfläche geneigte Halterung in der Vakuumkammer angeschlossen werden, um den spektralen Verlauf einer Punktfläche zu observieren, wobei ein LP-Filter (RG600) vor einer Sammellinse das Anregungslicht exkludiert.

Der Bildgebende Aufbau basiert auf dem in Ref. [188] vorgestellten Aufbau und wird im Rahmen dieser Arbeit weiterentwickelt.¹ Abbildung 4.1.3 b) zeigt ein Vergleich der Bildausschnitte einer Aufnahme des ND-Kanals, wobei der ND-Filter aus zwei gestapelten linearen Polarisatoren (LPVISE200-A, Thorlabs) mit einstellbarer Dämpfung besteht, des ursprünglichen Aufbaus mit einem LED-Ringlicht zur optischen Anregung sowie der hier verbesserten Version mit zwei parallel montierten, einander zugewandten und in einem Winkel von ca. 45° zur Substratoberfläche geneigten LED-Matrizen mit Diffusor (LDL2 146 \times 30 BL2-WD von CCS Inc.), um Reflexionen der LEDs selbst zu vermeiden. Die Eigenreflexions-freie Aufnahme erlaubt eine Analyse des gesamten Bildausschnitts insbesondere der ND-Intensität und hat zusätzlich keine Auswirkungen auf die PL-Kanäle bei glatten defektfreien Schichten.[182] Zur zeitlichen Analyse werden die Mittelwerte der späteren aktiven Flächen jedes Substrats pro Bildausschnitt eines Kanals extrahiert. Die Intensitäten werden in einer willkürlichen Einheit (w.E.) angegeben.

Das spektrale Transmissionsverhalten der optischen Filter für die PL-Kanäle ist in Abbildung 4.1.3 c) gezeigt. Das Design der Filter folgt Ref. [189], in der zur Bestimmung der zentralen PL-Wellenlänge λ_{Peak} von Normalverteilungsförmigen Emissionsspektren die drei Filter so designt werden müssen, dass ein ein Kanal die gesamte PL, ein Kanal die niedrigerenergetische Hälfte des PL-Spektrums und der dritte die höherenergetische Hälfte des PL-Spektrums transmittiert. Für ein Zielspektrum der Form der Normalverteilung mit $\lambda_{\text{Peak}} = 780 \text{ nm}$, wurden die Filter hier wie folgt gewählt: ein 725 nm LP (Edmund Optics, gestapelt unter einem RG620-Filter), ein 780 nm LP (RG780, Thorlabs, gestapelt über einen RG715-Filter) und ein Bandpassfilter mit einem gestapelten 775 nm Kurz- und 665 nm Langpass (Edmund Optics, Thorlabs), um das Anregungslicht abzuschneiden. Der im ursprünglichen Aufbau verwendete 760 nm LP erfüllt diese Bedingungen nicht, da er sich bei Wellenlängen unter 760 nm nicht vom 780 nm LP unterscheidet und darüber nur geringfügig, was Auswirkungen auf den unten dargestellten Algorithmus hat.

Zur Berechnung der λ_{Peak} mithilfe der drei PL-Kanäle wird wie folgt vorgegangen: Es werden zwei Lookup-Tabellen aus den optischen Eigenschaften der verwendeten Bauteile und der Filter der Kanäle für den aus erwarteten λ_{Peak} und FWHM aufgespannten Zielraum berechnet. Für alle der auf das jeweilige Maximum normierte Normalverteilungen $G(\lambda)$ als Funktion des Mittelwertes λ_{Peak} und der Halbwertsbreite FWHM_{PL} wird für jeden Filter mit spektraler Transmission $T_{\text{Filter},i}$ und der spektralen Antwort der Kamera SR_{sCMOS} und Transmission der Optik T_{Linse} ein Intensitätswert

$$I_{\text{Filter},i} = \int G_{\lambda_{\text{Peak}},\text{FWHM}_{\text{PL}}}(\lambda) \cdot \text{SR}_{\text{sCMOS}}(\lambda) \cdot T_{\text{Linse}}(\lambda) \cdot T_{\text{Filter},i}(\lambda) d\lambda \quad (4.1.10)$$

¹In Kooperation mit Felix Laufer, dem Entwickler der ursprünglichen Version für Ref. [188]

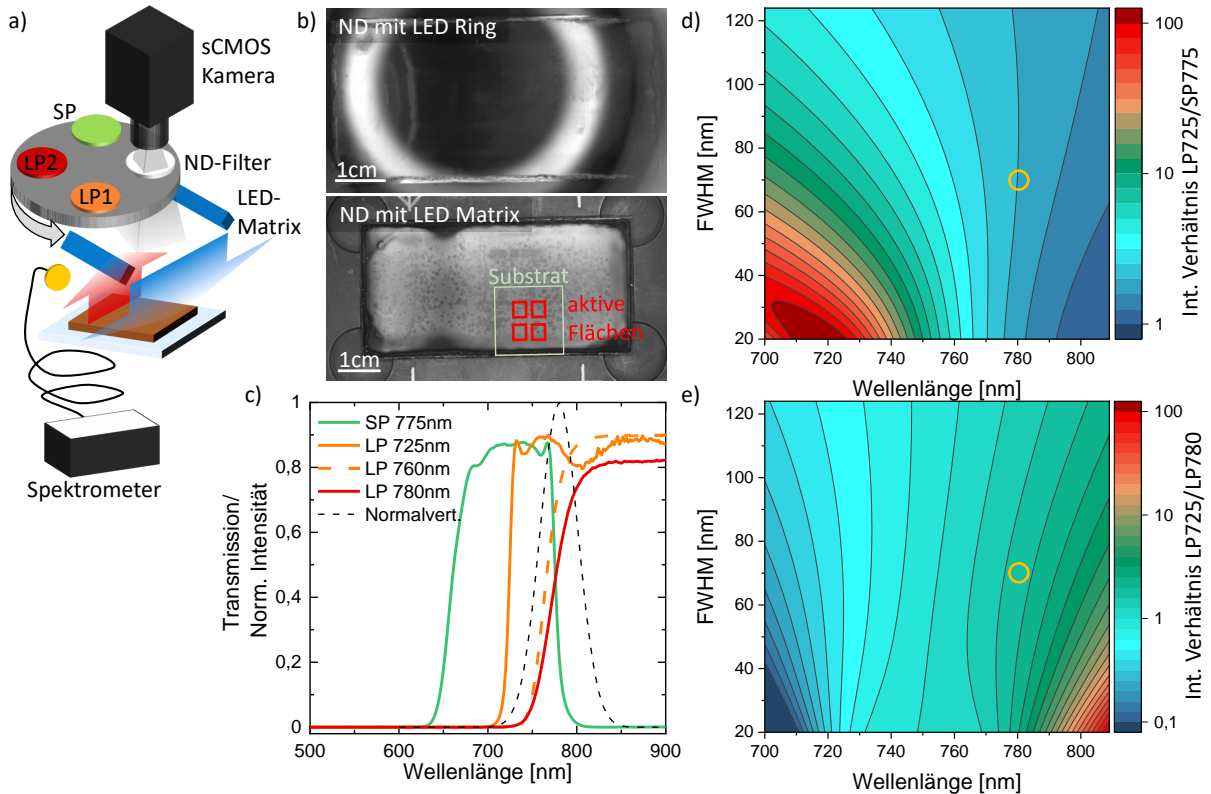


Abbildung 4.1.3: Simultane räumlich und zeitlich aufgelöste PL- und Reflexionsbildgebung: a) Schematischer Aufbau. Eine sCMOS-Kamera nimmt durch eine mit optischen Langpass- (LP1, LP2), Bandpass- (SP) und Graufilter (ND) bestücktes rotierendes Rad die von einer Probe emittierte PL bzw. reflektierte Anregungslicht zweier blauer LED-Matrizen auf. Zusätzlich kann ein Spektrometer die PL eines Punktes spektral auflösen. b) Beispiel einer ND-Kanalaufnahme des originalen Aufbaus mit LED-Ring und des hier modifizierten Aufbaus mit LED-Matrix. Ein $64 \times 32 \text{ mm}^2$ Substrate umfasst $8 \times 16 \times 16 \text{ mm}^2$ Substrate mit 4 aktiven Flächen, aus denen Mittelwerte zur zeitlichen Analyse gebildet werden. c) Spektrale Transmission der optischen Filter LP1, LP2 und SP und der LP1-Version des ursprünglichen Aufbaus zusammen mit einer Normalverteilung mit $\lambda_{\text{peak}} = 780 \text{ nm}$ und $\text{FWHM}_{\text{PL}} = 60 \text{ nm}$. Diagrammdarstellung der Lookup-Tabellen des aus idealen Normalverteilungen mit den Eigenschaften der optischen Bauteile berechneten d) $725 \text{ nm LP}/775 \text{ nm SP}$ - und e) $725 \text{ nm LP}/780 \text{ nm LP}$ -Intensitätsverhältnisses. Der gelbe Kreis markiert einen beispielhaften ermittelten λ_{peak} - und FWHM_{PL} -Wert, der der kleinsten Quadratsumme der Residuen beider Tabellen einer Messung entspricht.

berechnet. Dieser stellt die von der Kamera durch den jeweiligen Filter aufgenommene Intensität (eines Pixels) dar, wenn das Emissionsspektrum der idealen Normalverteilung mit λ_{peak} und FWHM_{PL} entspricht. Die für die idealen Spektren simulierten Intensitäten der Kanäle werden dann ins Verhältnis gesetzt, um die Lookup-Tabellen

$$\text{LUT}_1 = \frac{I_{\text{LP725}}}{I_{\text{SP775}}} \text{ und } \text{LUT}_2 = \frac{I_{\text{LP725}}}{I_{\text{LP780}}}, \quad (4.1.11)$$

zu erhalten. Diese sind in Abbildung 4.1.3 d) und e) dargestellt. Zur Bestimmung der λ_{peak} einer aufgenommenen PL-Emission wird dann die gemessene Intensität ebenfalls ins Verhältnis gesetzt und mit der kleinsten Quadratsumme der Residuen in beiden Tabellen bestimmt. Zur korrekten Berechnung ist es dabei notwendig die Aufnahmen um das jeweilige Rauschlevel der Kanäle vorher zu korrigieren. Durch die richtige Wahl der Filter weisen die Lookup-Tabellen die notwendige Steilheit auf, die mit dem 760 nm LP nicht zu erreichen ist. Ohne diese beiden essentiellen Änderungen führt der in Ref. [188] gezeigte Ansatz für Signal-zu-Rausch-Verhältnisse (engl. signal-to-noise ratio, SNR) von ca. $\text{SNR} \lesssim 10$ und $\lambda_{\text{peak}} < 760 \text{ nm}$ zu falschen Ergebnissen. Die berechneten λ_{peak} können mit den mit dem Spektrometer an einer bestimmten Stelle aufgenommenen PL-Spektren abgeglichen und das Verfahren für einen breiten Wellenlängenbereich validiert werden (siehe Kapitel 7 und 8).

Für die Analyse der Vakuumtrocknung werden die Aufnahmen und das aufgenommene Druckprofil auf den Zeitpunkt der Evakuierung der Vakuumkammer t_{p0} normiert. Die PL-Einsatzzeit wird bei einer willkürlich gewählten Schwellenintensität oberhalb des Rauschpegels für jeden Kanal extrahiert. Für die 2D- und 3D-Oberflächenkarten werden die Transienten jedes Pixels für die Berechnung verwendet, für Solarzellenkenndaten- und Topographievergleiche wird der Mittelwert der aktiven Fläche(n) verwendet. Es wird eine CS2100M-USB Quantalux sCMOS-Kamera (Thorlabs) mit einer Linse mit 25 mm Brennweite und $24,3^\circ$ Sichtfeld (MVL25M23, Thorlabs) bzw. eine Linse mit 12 mm Brennweite und $46,8^\circ$ Sichtfeld (MVL12M23, Thorlabs) verwendet. Dies entspricht bei dem gegebenen Arbeitsabstand und dem montierten Objektiv einer Auflösung von ca. 0,08 mm/px bzw. ca. 0,06 mm/px ergibt. Die Belichtungszeit beträgt 10 ms (sCMOS) bzw. 3 s (Spektrometer). Die Spektren werden Hintergrund-korrigiert und die λ_{peak} mit einem Gauss-Fit durch jedes Spektrum extrahiert.

Vier-Punkt-Methode

Zur Bestimmung des Flächenwiderstandes R_{\square} wird die Vier-Punkt-Messung verwendet. Dabei werden vier äquidistante Messspitzen in einer Reihe im Zentrum eines isolierenden Substrats mit der zu charakterisierenden Schicht mit einer Schichtdicken im Bereich von 150 nm positioniert und die Spannung U zwischen den inneren Messspitzen gemessen während zwischen den äußeren ein bekannter Strom I eingestellt wird. Der Flächenwiderstand R_{\square} ergibt sich dann zu

$$R_{\square} = \frac{\pi}{\ln(2)} \frac{U}{I}. \quad (4.1.12)$$

4.2 Oberflächencharakterisierung

Optische Konturanalyse

Zur Quantifizierung der Benetzungseigenschaften in Form der in Kapitel 3 erläuterten Grenzflächenspannungen σ und den daraus resultierenden Kontaktwinkeln θ (siehe Abbildung 4.2.1 a)) wird die optische Konturanalyse eines ruhenden Tropfens und das OWRK-Modell verwendet.[120, 121, 190] In diesem wird die Grenzflächenspannung zwischen Lösung und Substrat σ_{SL} mit der Verwendung des geometrischen Mittelwerts aus SFE und SFT mit dispersiven und polaren Anteilen (siehe Formel 3.1.5) beschrieben zu

$$\sigma_{SL} = \sigma_S + \sigma_L - 2\sqrt{\sigma_S^D \sigma_L^D} - 2\sqrt{\sigma_S^P \sigma_L^P}. \quad (4.2.1)$$

Aus der Young'schen Formel 3.1.4 und der OWRK-Beschreibung 4.2.1 von σ_{SL} erhält man dann

$$\underbrace{\frac{\sigma_L (1 + \cos(\theta_{\text{Kontakt}}))}{2\sqrt{\sigma_L^D}}}_y = \underbrace{\sqrt{\sigma_S^P}}_m \cdot \underbrace{\sqrt{\frac{\sigma_L^P}{\sigma_L^D}}}_x + \underbrace{\sqrt{\sigma_S^D}}_c \quad (4.2.2)$$

was eine Geradengleichung der Form $y = mx + c$ beschreibt. Mit mindestens zwei Lösungsmitteln (LSM) mit bekannter SFT $\sigma_L = \sigma_L^P + \sigma_L^D$ und den jeweils damit gemessenen Kontaktwinkeln lässt sich so die SFE $\sigma_S = \sigma_S^P + \sigma_S^D$ und damit auch die Grenzflächenspannung bestimmen. Dafür werden üblicherweise, wie auch hier, die drei Lösungsmittel (deionisiertes) Wasser, Ethylenglykol (EG) und Diiodmethan (DIM) verwendet, die eine ausreichend hohe Oberflächenspannung aufweisen und sich substantiell in Literatur bekannten Kohäsionskräften unterscheiden. Der Kontaktwinkel θ_{LSM} wird für jedes LSM mit einem ruhenden Tropfen bestimmt, indem nach dem Absetzen des Tropfens von ca. 1 μL mit einer Dosiernadels die Kontur im Profil mit einer Kamera aufgenommen wird (siehe Abbildung 4.2.1 b)). Zwischen Basislinie und Oberflächeneinhüllenden kann dann θ_{LSM} auf beiden Seiten bestimmt werden. Mit den Mittelwerten der gemessenen θ_{LSM} und den $\sigma_{L,LSM}^i$ kann mit Formel 4.2.2 die SFE σ_S^i mit einem linearen Fit bestimmt werden (siehe Abbildung 4.2.1 c)), sodass $\sigma_S^D = c^2$ und $\sigma_S^P = m^2$. Mit bekannten SFE-Anteilen σ_S^i und SFT-Anteilen σ_L^i kann damit die Benetzung bestimmt werden. Zur Darstellung hat sich die sog. Benetzungseinhüllende etabliert, bei der für bekannte σ_S^i mit Formel 4.2.2 die Linien eines konstanten Kontaktwinkels für σ_L^i bestimmt werden. Ein Beispiel einer ITO/MeO-2PACz-Oberfläche mit Benetzungseinhüllenden für $\theta_{\text{Kontakt}} = 0^\circ$ - 90° ist in Abbildung 4.2.1 d) gezeigt. So kann für Lösungen bekannter SFT-Anteile der Kontaktwinkel abgeschätzt werden, hier beispielhaft für DMSO gezeigt, das unterhalb der 0° -Einhüllenden liegt und damit ebenso $\theta_{\text{DMSO}} = 0^\circ$ und komplette Benetzung erwarten lässt. Die für die Bestimmung der SFE-Anteile genutzten SFT-Anteile der LSM sind ebenfalls in Abbildung 4.2.1 d) gezeigt (DIM aus Ref. [191], H_2O und EG aus Ref. [192]).

Durch die Mittelwertbildung der Kontaktwinkel, einer Diskrepanz zwischen Literaturwerten von σ_L^i und den der verwendeten LSM sowie der Fehler beim linearen Fit entsteht ein hier nicht dargestellter Fehler der σ_S^i und damit auch der Einhüllenden, der zu beachten ist. Da die hier zur Quantifizierung benutzten Kontaktwinkel mit ca. 1 μL Tropfen bestimmt werden, im Druckprozess aber 10 pL-Tropfen verwendet werden, kann der erwartete Kontaktwinkel durch die Einhüllende vom realen Verhalten abweichen.[193] Um dies näher zu bestimmen, können mit einem Pikoliterdosiersystem und dazugehöriger Optik (PDDS in einem OCA 200 mit 10-fach Vergrößerung, DataPhysics Instruments) 30 pL Tropfen erzeugt werden, allerdings nur für mit Polypropylen kompatiblen LSM, die somit keine Bestimmung einer Benetzungseinhüllende für 30 pL erlauben.

Ebenfalls mit optischer Konturanalyse kann die SFT von Lösungen bestimmt werden. Dafür wird die Kontur eines hängenden Tropfens aus einer Dosiernadels eines bekannten äußeren Durchmessers ($\varnothing \approx 1,8 \text{ mm}$) analysiert und ein geometrisches Gleichungssystem aufgestellt, das mit der Dichte von Flüssigkeit und Umgebungsgas numerisch gelöst werden kann, siehe Ref. [120, 190, 194]. Die daraus erhaltene SFT σ_L kann dann mit einer Kontaktwinkelmessung auf einem Substrat ohne polare SFE-Anteile $\sigma_S = \sigma_S^D$, wie hier PTFE, in die SFT-Anteile σ_L^i zerlegt werden.

Zur Bestimmung der Kontaktwinkel wird ein DSA 100 (Krüss) und ein OCA 200 (DataPhysics Instruments) mit den oben genannten LSM genutzt.

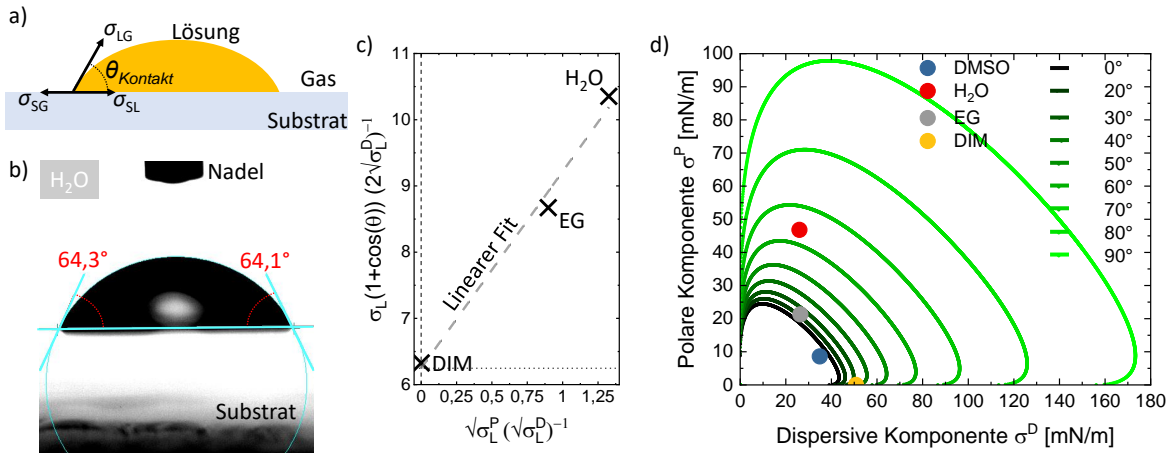


Abbildung 4.2.1: Kontaktwinkel und Benetzung: a) Schema des Kontaktwinkels θ_{Kontakt} zwischen der Lösung und dem Substrat und den entsprechenden Grenzflächenspannungen σ . b) Beispiel einer θ_{Kontakt} -Messung von H_2O auf einer ITO/MeO-2PACz-Oberfläche mit eingezeichnete Basislinie und elliptischer Tropfeneinhüllender und dazwischen ermittelte θ_{Kontakt} der linken und rechten Seite. c) Resultierende Lage der θ_{Kontakt} -Messungen der drei verwendeten LSM H_2O , EG und DIM mit bekannten σ_L^i im OWRK-Verfahren mit linearem Fit zur Bestimmung des y-Achsenabschnitts c bzw. der Steigung m und damit σ_S^D bzw. σ_S^P und der mit den bestimmten σ_S^i berechneten d) Linien konstanten Kontaktwinkels, sog. Benetzungseinhüllende und der Lage der LSM in diesem Raum zur Abschätzung des Kontaktwinkels bzw. der Benetzung auf der vermessenen Oberfläche.

Röntgen- und UV-Photoelektronenspektroskopie (XPS/ UPS)

Die Photoelektronenspektroskopie wird zur Charakterisierung der besetzten elektronischen Zustände einer Materialdünnschichtoberfläche genutzt, sodass die elementare Oberflächenszusammensetzung und deren Bindungsverhältnisse und elektronische Struktur analysiert werden können. Dafür wird der äußere Photoeffekt in einer Ultrahochvakuumumgebung genutzt, bei dem Elektron aus seinem Grundzustand in einen Zustand oberhalb des Vakuumniveaus E_V angeregt und damit aus der Oberfläche gelöst wird, sodass seine kinetische Energie E_{kin} mit einem Elektronenanalysator in Bezug auf das Fermi-niveau E_F gemessen werden kann:

$$E_{\text{kin}} = h\nu - \Phi_{\text{Spektrometer}} - E_{\text{Bindung}},$$

wobei E_{Bindung} die Element- und Orbital-spezifische Bindungsenergie und $\Phi_{\text{Spektrometer}}$ die Austrittsarbeit des Spektrometers ist. Mit der schrittweise Erhöhung der Photonenenergie $h\nu$ können somit Photoelektronen gelöst werden und mit der kalibrierten $\Phi_{\text{Spektrometer}}$ ein E_{Bindung} -Spektrum aufgenommen werden. Mit der Änderung der Anregungsquelle wird Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) bzw. Ultraviolet-Photoelektronenspektroskopie (UPS) möglich, sodass Kernniveau-Spektren mit XPS und Valenzband-Spektren mit UPS aufgenommen werden können. Mit der Analyse der Kernniveaus und Sensitivitätsfaktoren [195] kann die Stöchiometrie der Oberfläche bestimmt werden.

Für XPS-Messungen in Kapitel 5 wird ein Thermo Scientific ESCALAB 250Xi mit einer XR6 monochromatischen Al K_{α} -Quelle ($h\nu = 1486,6 \text{ eV}$) mit einer Passenergie von 20 eV verwendet, für Messungen in Kapitel 6 und 8 wird ein PHI 5000 VersaProbe mit einer monochromatischen Al K_{α} -Quelle ($h\nu = 1486,6 \text{ eV}$) für XPS und mit He-I-Ionisationsstrahlung (21,22 eV) aus einer He-Entladungslampe für UPS verwendet. Der Sekundärelektronen-Cut-off wird bei einer Vorspannung von -5 V gemessen. Alle Spektren sind auf das E_F eines Ag-Standards kalibriert. Ein Hintergrund vom Typ Shirley wird von den Kernniveauspektren gemäß Ref. [196–198] subtrahiert.²

²Die Messungen wurden von Qing Sun an der Universität Heidelberg und von Markus Frericks und Soroush Lotfi von der TU Darmstadt am InnovationLab in Heidelberg durchgeführt, siehe jeweilige Kapitel und Anhang.

4.3 Kristallografische & morphologische Charakterisierung

Röntgendiffraktometrie (XRD)

Zur Analyse der kristallografischen Eigenschaften der Perowskit-Dünnschichten wird Röntgendiffraktometrie verwendet. Hierbei wird der Dünnschicht mit einer monochromatischen Cu K_α-Quelle bestrahlt und die Winkelabhängige konstruktive Interferenz durch die Beugung am Kristallgitter mit einem Detektor gemessen. Beträgt der Abstand zweier Gitterebenen d bei der Änderung des Einstrahlwinkels θ ein natürliches Vielfaches n der Anregungswellenlänge λ kommt es zur konstruktiven Interferenz beschrieben durch die Bragg-Gleichung

$$n\lambda = 2d \sin(\theta).$$

Zur Analyse der sog. Reflexionen wird das Beugungsmuster über 2θ , Einfallswinkel gleich Ausfallswinkel, aufgetragen. Die Positionen der Reflexionen können mit bekannten Kristalldimensionen der Einheitszellen und deren Kristallstruktur berechnet oder mit bereits in der Literatur veröffentlichten Mustern verglichen werden um Aussagen über die kristallografische Ausrichtung und Eigenschaften zu treffen. Durch die Herstellung der Perowskit-Schichten aus teilweise kristallinen Präkursoren, lässt sich auch ein Transformationsgrad abschätzen, hier definiert als Verhältnis der Maxima des PbI₂-(100)-Maximums zum Perowskit-(100)-Maximum. Hier wird ein Bruker D2 PHASER verwendet und die Beugungsmuster am ITO (222)-Peak ($2\theta = 30,5^\circ$) ausgerichtet, um kleine Abweichungen durch z.B. nicht eben platzierte Dünnschichten zu korrigieren.³

Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Zur Analyse der Oberflächentopologie der polykristallinen Schichten und der Korngrößen sowohl lateral als auch horizontal wird die Rasterelektronenmikroskopie genutzt. Dabei werden im Hochvakuum aus einer Kathode emittierte Elektronen in einem elektrischen Feld verstärkt und mit einem Magnetfeld auf die Probe fokussiert und diese dann zeilenweise abgerastert. Dieser Elektronenprimärstrahl erzeugt oberflächennah in Wechselwirkung mit den Atomen Sekundärelektronen (SE), welche von einem Detektor gemessen werden. Diese Wechselwirkungen sind materialabhängig, sodass die Anzahl der emittierten SE und damit der Kontrast vom Material abhängt und bei Materialien niedriger Leitfähigkeit zum Beispiel Ladungseffekte auftreten können. Deshalb wird hier zumeist eine sehr dünne leitfähige Schicht auf die Oberflächen durch Kathodenzerstäubung aufgebracht, bevor diese vermessen werden. Die REM-Bilder werden mit einem Auriga-System (Carl Zeiss), LEO 1530 Gemini (Carl Zeiss) oder SUPRA 60 (Carl Zeiss) aufgenommen. Für Querschnittsaufnahmen werden die Proben auf der Rückseite mechanisch angeschnitten und gebrochen. Die durch Schräglage, stufenartige Bruchkanten und Aufladungseffekte erzeugten Fehler in den Aufnahmen werden nicht korrigiert, sodass bei Querschnittsaufnahmen der Maßstab sich an als bekannt angenommenen Schichtdicken der Architektur (*i.e.* die ITO-Schichtdicke) orientiert.⁴

Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Zur Bestimmung der mikroskopischen Rauigkeit und zur Aufnahme mikroskopischer Oberflächenprofile wird die Rasterkraftmikroskopie (*engl.* atomic force microscopy, AFM) verwendet, bei der eine sehr feine Nadel an einer elastischen Feder eine Oberfläche kontaktlos in einigen Mikrometern Abstand abrastert, wobei die atomaren Kräfte die Nadel auslenken und ein Laser die durch die Auslenkung der Feder geänderte Reflexion misst. Die Oberflächenprofile werden mit einem NanoWizard II (JPK Instruments) gemessen, und die Daten wurden mit einer polynomialen Anpassungsfunktion zweiten Grades Hintergrund-korrigiert.

Kontaktprofilometrie (PM)

Für die Aufnahme von makroskopischen Oberflächenprofilen und zur Schichtdickenbestimmung wird ein taktiler Nadel-Profilometer (Dektak XT, Bruker) verwendet, mit dem das evtl. vorher durch mechanische Ablation

³Die Messungen wurden auch von Roja Singh, Bahram Abdollahi Nejand und Pariya Nazari durchgeführt, siehe jeweilige Kapitel und Anhang.

⁴Die Messungen wurden von Helge Eggers, Guillaume Gomard, Tobias Abzieher, Bahram Abdollahi Nejand, Ahmed Farag und Alexander Diercks durchgeführt, siehe jeweilige Kapitel und Anhang.

präparierte Substrat in einer Dimension abgefahren und die Auslenkung der Feder der Nadel dabei aufgenommen wird. Die aufgenommenen Profile werden mit einer Polynom-Fit-Funktion zweiten Grades korrigiert, bevor Schichtdicken- und Rauigkeitsinformationen, üblicherweise aus der Region der aktiven Flächen, extrahiert werden.

Weißlichtinterferometrie (WLI)

Zur kontaktlosen Bestimmung der Oberflächentopographie werden WLI verwendet, die durch Verfahren der z-Achse ein Interferenzmuster zwischen einem Referenzstrahl und einem von der Substratoberfläche reflektierten Strahl erzeugt und für jedes Kamerapixel anhand des Maximums der Interferenz eine relative Höhe bestimmt. Zum einen wird zur Bestimmung der mikroskopischen Topographie ein PLu neox (Sensofar) und zur makroskopischen Topographie ein NetGAGE3D-I (ISRA Vision) genutzt. Die aufgenommenen Profile werden mit einer Polynom-Fit-Funktion zweiten Grades korrigiert, bevor Schichtdicken- und Rauigkeitsinformationen extrahiert werden.

Kapitel 5

Tintenstrahl-gedruckte Blei-Halogenid-Perowskitschichten als Absorber

In diesem Kapitel wird auf die Entwicklung eines Tintenstrahldruckprozesses für Absorberschichten auf Blei-Halogenid-Basis eingegangen. Dabei werden zuerst Anforderungen an die rheologischen und chemischen Eigenschaften der Tinte und Auswahlkriterien für geeignete Substratmaterialien diskutiert um eine defektfreie und formstabile Nassfilmabscheidung zu erreichen. Darauf aufbauend wird auf die Herausforderungen im Trocknungs- und simultan stattfindenden Kristallisationsprozesses eingegangen. Ausgehend von den resultierenden morphologischen, kristallografischen und optoelektronischen Eigenschaften kontrolliert hergestellter Absorberschichten wird der Einfluss des Trocknungsprozesses auf die Kristallisation gezeigt. Damit hat der Trocknungsprozess Auswirkungen auf die Kenngrößen einer Solarzelle, die im letzten Abschnitt anhand zweier Prozesse für diverse Zellarchitekturen diskutiert werden. Mit der Kontrolle über alle Prozessschritte hinweg können so stabilisierte Wirkungsgrade bis zu 18% und eine stabile Leistungsabgabe für mindestens 3 Tage bei Dauerbeleuchtung für ausgewählte Architekturen erreicht werden.^{1,2}

¹Teile dieses Kapitels wurden bereits in ähnlicher Form in folgenden Publikationen veröffentlicht:

H. Eggers, F. Schackmar et al., *Inkjet-Printed Micrometer-Thick Perovskite Solar Cells with Large Columnar Grains*, *Advanced Energy Materials*, 10(6), 1903184 (2020).[172]

F. Schackmar, H. Eggers et al., *Perovskite Solar Cells with All-Inkjet-Printed Absorber and Charge Transport Layers*, *Advanced Materials Technologies*, 2000271 (2021).[173]

F. Schackmar et al., *In-Situ Process Monitoring and Multichannel Imaging for Vacuum-Assisted Growth Control of Inkjet-Printed and Blade-Coated Perovskite Thin-Films*, *Advanced Materials Technologies*, 2201331 (2022).[174]

²Eine detaillierte Auflistung nicht-eigener Beiträge ist in Tabelle A.1.1 im Anhang A.1 gegeben.

5.1 Einleitung

Blei-Halogenid-Perowskite eignen sich aufgrund der guten Löslichkeit der Präkursorsalze in polar-aprotischen Lösungsmitteln sehr gut zur Flüssigphasenprozessierung. Damit lassen sich polykristalline Dünnschichten mit einfachen Prozessmethoden bei kleinem Energieaufwand im Vergleich zu etablierten Photovoltaiktechnologien herstellen. Die am meisten etablierte Prozessmethode zur Abscheidung hochqualitativer, homogener Perowskit-Dünnschichten in der Forschung und Entwicklung ist die Rotationsbeschichtung, mit der alle aktuellen von NREL (National Renewable Energy Laboratory, USA) aufgelisteten Rekorderffizienzen der Perowskit-Photovoltaik hergestellt wurden.[6] Die Rotationsbeschichtung und insbesondere der verwendete Schritt zum Induzieren der Kristallisation mit einem sogenannten Antilösungsmittel ist jedoch limitiert durch die Substratgröße aufgrund der mit zunehmender Fläche inhomogener Filmbildung und ineffizienter Materialnutzung von ca. 2-5 % [199] und ist deshalb ungeeignet für die flächige Aufskalierung von Perowskit-Solarzellen. Als alternative Flüssigprozessmethoden für die Deposition auf größeren Flächen stehen unter anderem Schlitzdüsenbeschichtung (*engl.* slot-die coating), Klingenbeschichtung (*engl.* blade coating), Sprühbeschichtung (*engl.* spray coating) und Tintenstrahldruck (*engl.* inkjet printing) im Fokus der Untersuchungen.[17, 200] Der Tintenstrahldruck unterscheidet sich von den übrigen genannten durch das digitale Druckbild, das den Freiheitsgrad der druckbaren Muster erhöht und die Kontrolle über das abgeschiedene Volumen erlaubt. Seit 2014 gibt es wissenschaftliche Veröffentlichungen zu partiell Tintenstrahl-gedruckter Perowskit-Photovoltaik [201], wobei verschiedene Ansätze zu unterscheiden sind: im ersten werden alle Präkursorsalze in einer Tinte gelöst und gedruckt, das sog. Einschritt-Verfahren. Im zweiten wird zuerst ein Blei(-Halogenid)-Gerüst aufgebracht, das in einem zweiten Schritt mit A-Seiten-Halogenid-(AX)-Salzen zu einer Perowskitschicht umgewandelt wird, das sog. Zweischritt-Verfahren. Ein zweiter Unterschied für die Druckprozesse ergibt sich durch die Nutzung mesoporöser Substrate anstelle von planaren Substraten, dessen Poren mit Tinte aufgefüllt werden, was die Trocknung vereinfacht. Nennenswerte Publikationen mit den höchsten demonstrierten Effizienzen stammen von Li et al. [202], die mit einem Zweischritt-Verfahren mit in mesoporöses TiO_x gedrucktem PbI_2 in Kombination mit einer MAI-Pulver-Konversion eine stabilisierte Effizienz von 18,3 % erzielen und von Liang et al. [203], die mit gedrucktem MAPbI_3 auf planarem $\text{TiO}_x/\text{C}_{60}$ eine stabilisierte Effizienz von 16,6 % erreichen. Obwohl mesoporöse Substrate Vorteile hinsichtlich Ladungsträgerextraktion und Effizienz bieten [6, 204], sind sie durch die notwendigen hohen Ausheizschritte von über 400 °C im Hinblick auf zukünftige 2-Terminal-Perowskit-Si-Tandemkonfigurationen unbrauchbar. Desweiteren sind die gezeigten Zellarchitekturen und die verwendete Perowskit-Komposition MAPI für Instabilitäten bekannt [205–208], weshalb es notwendig ist, einen Druckprozess auf Basis von Multikationen-Perowskiten mit höherer Stabilität für planare Architekturen zu entwickeln. Basierend auf Ref. [209, 210] soll deshalb ein Tintenstrahldruckprozess für MA-arme bzw. freie Perowskite entwickelt werden, der hohe Ausheiztemperaturen vermeidet.

Ein Druckprozess für Blei-Halogenid-Perowskit-Schichten besteht prinzipiell aus drei miteinander verbundenen Herausforderungen, die iterativ gelöst werden müssen: 1) Zur Flüssigprozessierung ist es notwendig, mit den benötigten Präkursorsalzen und geeigneten Lösungsmitteln eine Tinte zu entwickeln, die den Anforderungen des jeweiligen Druckprozesses genügt. 2) Das Substrat, im Falle einer Solarzelle eine Ladungstransportschicht, muss zum einen eine gute Benetzung der Tinte garantieren, zum anderen muss es die Hauptfunktion der Ladungsextraktion erfüllen, die nicht durch Oberflächenbehandlungen zur Benetzungsanpassung eingeschränkt werden soll. 3) Der deponierte Nassfilm muss zum einen zu einem homogenen Dünnschicht trocknen, zum anderen muss die Nukleation und Kristallisation zur polykristallinen Perowskit-Schicht während der Trocknung kontrolliert werden, um hocheffiziente Solarzellen herstellen zu können. Ein Schema der Prozessschritte ist in Abbildung 5.1.1 für die in diesem Kapitel verwendeten Methoden dargestellt. Im Folgenden werden diese Herausforderungen Schritt für Schritt diskutiert.

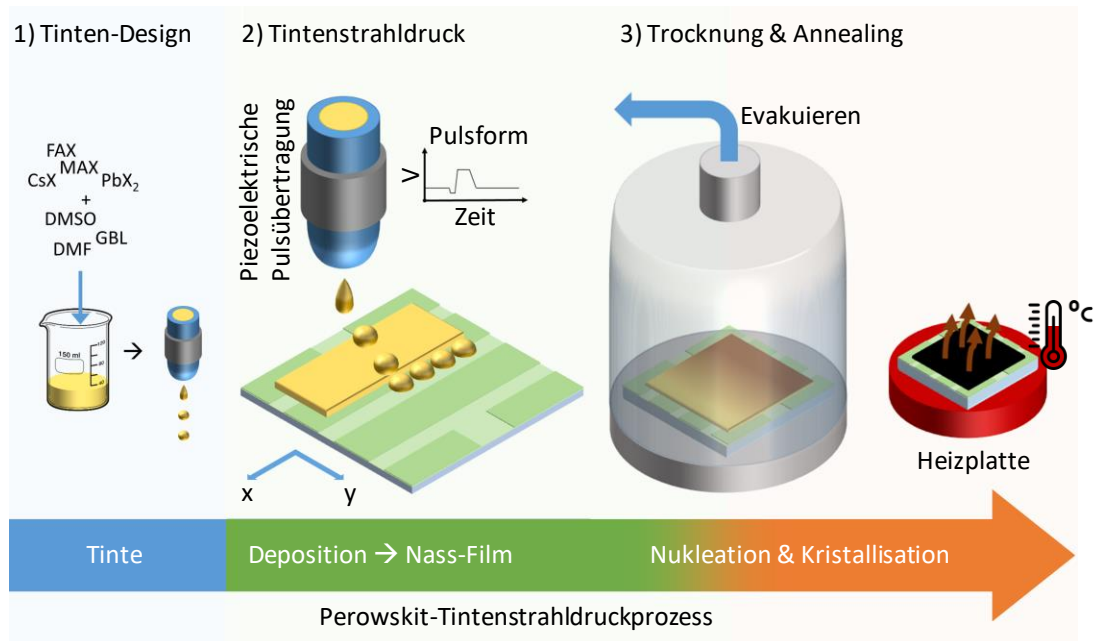


Abbildung 5.1.1: Prozessschema des Tintenstrahl- und Trocknungsprozesses für Perowskit-Absorberschichten: 1) Tinten-Design: Komposition der Präkursor-salze und Wahl geeigneter Lösungsmittel für eine druckbare Tinte. 2) Tintenstrahl Druck: Eine angepasste Spannungspulsform generiert mittels einer piezoelektrischen Pulsübertragung auf Abruf Tropfen, die auf dem Substrat an gewünschter Position abgesetzt werden. Durch die gewählte Auflösung, Anzahl Tropfen pro Längeneinheit, überlappend gedruckten Tropfen bilden einen geschlossenen Nassfilm. 3) Trocknung und thermische Nachbehandlung (*engl.* Annealing): der gedruckte Nassfilm wird in eine Vakuumkammer transferiert. Das Evakuieren der Kammer erhöht die Verdampfungsrate der Lösungsmittel und induziert die Nukleation und Kristallisation des Perowskit-Dünnsfilms. Abschließend wird die Kammer belüftet und die Perowskit-Schicht wird auf einer Heizplatte thermisch nachbehandelt. Abbildung ähnlich in Ref.[172].

5.2 Tinte & Benetzung

In diesem Unterkapitel werden die Herausforderungen des Tintendesigns und der Druckbarkeit für Tintenstrahldrucker diskutiert, die Trocknung und Kristallisation mittels eines Vakuumprozesses und anschließender thermischer Nachbehandlung (*engl.* Annealing) wird im folgenden Unterkapitel 5.3 betrachtet. Da Änderungen am Lösungsmittelsystem Auswirkungen auf alle drei Bereiche hervorrufen, wird im Folgenden nur auf die Einzellösungsmittel und bereits auf die aus dem kompletten Optimierungsprozess resultierenden Lösungsmittelsysteme der verwendeten Tinten eingegangen.

Beim Tintenstrahl Druck müssen wie bei allen Flüssigphasen-basierten Depositionsprozessen für Perowskit-Absorberschichten die verwendeten Präkursorsalze gelöst werden können. Hierfür wurde ein System aus DMF, DMSO und GBL etabliert [172, 173, 201, 209, 211], das die Bedingungen zur Löslichkeit und Mischbarkeit von Lösungsmitteln erfüllt. Zur Beschreibung dieser Bedingungen wird üblicherweise das Modell der Hansen-Löslichkeits-Parameter (*engl.* Hansen-Solubility-Parameters, HSP) herangezogen, das die Löslichkeit von Stoffen in einem dreidimensionalen Raum aufgespannt aus einem Term für London-, dipolaren Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen darstellt. [137, 212] Die genaue Hansen-Löslichkeitssphäre hängt von den zu lösenden Präkursorsalzen ab. Als Zielkomposition wird zum einen ein Dreifachkationen-Perowskit (*engl.* triple cation perovskite, TCP) $\text{Cs}_{0,1}(\text{FA}_{0,75}\text{MA}_{0,15})_{0,9}\text{Pb}(\text{I}_{0,85}\text{Br}_{0,15})_3$ angestrebt, der optimale Eigenschaften für spätere Perowskit-Si-Tandemzellen aufweist [165, 213], sowie ein Zweifachkationen-Perowskit (*engl.* double cation perovskite, DCP) $\text{Cs}_{0,17}\text{FA}_{0,83}\text{Pb}(\text{I}_{0,91}\text{Br}_{0,09})_3$, der aufgrund der MA-Freiheit eine höhere Stabilität verspricht. [207, 214] Abgeleitet aus den Referenzen [209, 215, 216] für die TCP-Tinte bzw. Ref. [217] für die DCP-Tinte ergeben sich die Präkursorsalze CsI, FAI, (MABr), PbI_2 und PbBr_2 für die genannten Kompositionen. Für diese ist eine Abschätzung der Hansen-Sphäre basierend u.a. auf Experimenten in Ref. [140] und deren Löslichkeit in polar-aprotischen Lösungsmitteln in Abbildung 5.2.1 a) angegeben (siehe grau hinterlegte Fläche). Die HSP von Lösungsmitteln können bei Gemischen superponiert werden, um Werte innerhalb der Löslichkeitssphäre zu erreichen, sodass neben der meist verwendeten Mischungen aus polar-aprotischen Lösungsmitteln auch alternative Lösungsmittelsysteme gezeigt wurden [140–144]. Allerdings bilden sich in der Präkursorlösung kolloide Zwischenprodukte, die die spätere Kristallisation beeinflussen [57, 68, 145] und auch zu einer Diskrepanz zwischen den HSP-Modellvorhersagen und Experimenten führen [140, 142]. Der in Ref. [145] eingeführte D_N - μ - δH Raum aufgespannt aus Gutmann Donor-Nummer D_N als Maß für die Lewis-Basenstärke, Dipol

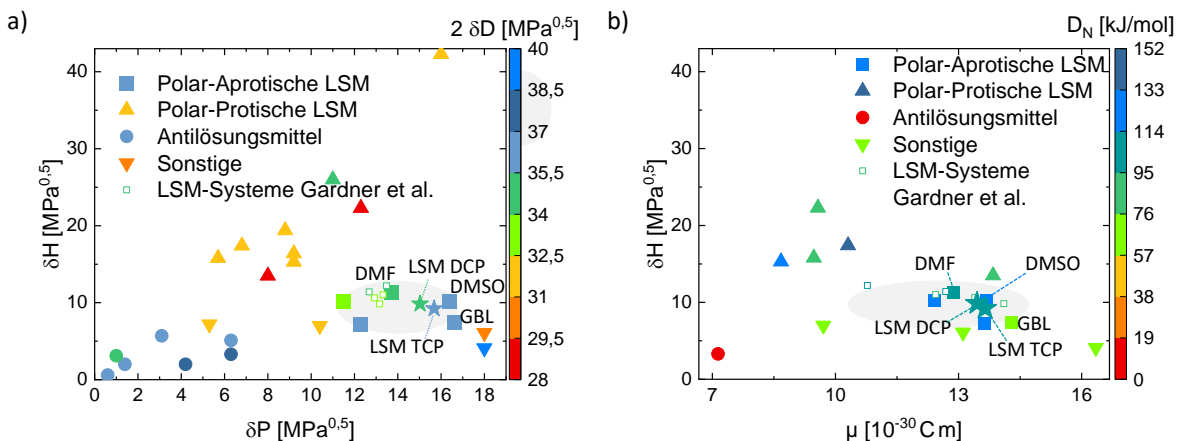


Abbildung 5.2.1: Löslichkeitsräume: a) Hansen-Löslichkeitsparameter-(HSP)-Raum aufgespannt aus einem Term für polare δP , disperse δD und Wasserstoffbrückenbindungen δH und b) Donor-Nummer (D_N)/Dipol Moment μ /HSP-Wasserstoffbrückenbindung δH -Diagramm mit ausgewählten Lösungsmitteln (LSM) aus vier Lösungsmittelklassen. Der hellgraue Bereich deutet den Löslichkeitsraum für Perowskit Präkursorsalze an. Angegeben ist die Lage der drei polar-aprotischen LSM DMF, DMSO und GBL und die Superposition der zwei LSM-Systeme der verwendeten Perowskit-Tinten TCP und DCP.

Tabelle 5.2.1: Löslichkeit der DCP-Präkursoren CsI, FAI, PbBr₂ und PbI₂ in den polar-aprotischen Lösungsmitteln DMSO, DMF und GBL bei Raumtemperatur in Mol DCP pro Volumen Lösungsmittel. Die Löslichkeitsgrenzen wurden durch schrittweise Verdünnen ermittelt. Die obere Grenze stellt den letzten Schritt bei unvollständiger Lösung der Präkursoren dar, die untere Grenze den ersten Schritt bei vollständiger Lösung.

LSM	Untere Löslichkeitsgrenze DCP [M]	Obere Löslichkeitsgrenze DCP [M]
DMSO	1,67	2
DMF	1,25	1,43
GBL	0,25	0,33

Moment μ und HSP-Wasserstoffbrückenbindung δH dient als besseres Modell für die Löslichkeit von verschiedenen Perowskit-Präkursor-salzen. In Abbildung 5.2.1 b) sind die Lösungsmittelsysteme DMF:DMSO:GBL 26:30:44 im Volumenverhältnis im Fall der TCP-Tinte und 8:2:5 im Fall der DCP-Tinte und die polar-aprotischen Einzellösungsmittel im $D_N\text{-}\mu\text{-}\delta H$ Raum gezeigt. Hier ist durch den großen Abstand infolge des Donor Nummer Unterschiedes ersichtlich, dass GBL im Vergleich zu DMSO oder DMF die Präkursorsalze (siehe Tabelle 5.2.1) deutlich schlechter löst und als unäres Lösungsmittelsystem für die gewählten Salze nicht funktioniert und damit nicht den Hauptbestandteil eines Lösungsmittelsystems bilden kann ($\gtrsim 50$ Vol.% führt zu einer normierten Distanz zu DMSO und DMF im $D_N\text{-}\mu\text{-}\delta H$ -Raum von $>25\%$). Wegen der durch hohe Donor Nummern hervorgerufenen, die Kristallisation beeinflussenden Komplexe in Präkursorlösungen, wie zum Beispiel Kristallisation verlangsamende PbI₂(DMSO)₁₋₂ Komplexe [69, 218] ist ein DMSO-Anteil vorteilhaft (eine Übersicht über Lösungsmittel-Perowskit-Komplexe ist in Ref. [57] gegeben) und wird in den meisten Publikationen im Bereich Perowskit-Flüssigphasenprozessierung verwendet [219]. Die beiden hier verwendeten ternären Lösungsmittelsysteme für TCP- und DCP-Tinten, als Superpositionen der anteiligen Einzellösungsmittelwerte in Abbildung 5.2.1 dargestellt, erfüllen somit die Löslichkeitsanforderungen in beiden Löslichkeitsräumen.

Das die Löslichkeitsanforderungen erfüllende Lösungsmittelsystem der Präkursorlösung bestimmt zusammen mit der Konzentration in der Lösung auch die Druckbarkeit der Tinte mit einer bestimmten Druckkopftechnik. Auch diese Bedingung wird für die TCP- und DCP-Tinte für die hier verwendeten Fujifilm DMC-11610 Druckköpfe mit 10 pL nominalen Tropfenvolumen und einem Düsendurchmesser von 21 μm erfüllt, was sich im Weber-Reynolds-Raum abschätzen lässt. Dafür wird das Verhältnis von Viskosität (als Zähigkeitskraft) zu Oberflächenspannung (als Oberflächenkraft) der Tinte betrachtet. [107, 109] In Abbildung 5.2.2 a) sind die nach Ref. [107] gegebenen theoretischen Grenzen berechnet für die benutzte DMC-11610 Druckkopftechnik gezeigt. Die Einzellösungsmittel für eine Tropfengeschwindigkeit von $v_{\text{Tropfen}} = 3$ mm/s und die TCP- und DCP-Tinte als Abschätzung basierend auf experimentell ermittelten Viskositätsänderungen aus Ref. [220] von Lösungsmittelsystemen mit und ohne Präkursorsalze für einen Tropfengeschwindigkeitsbereich zwischen $v_{\text{Tropfen}} = 3$ mm/s und 5 mm/s liegen innerhalb bzw. im Randbereich des optimalen Tropfenformationsbereichs. Die gezeigten Einzellösungsmittel sind allerdings trotz der Lage im Bereich der Satellitentropfenbildung ohne das Entstehen dieser druckbar, sodass zusätzlich zu der theoretischen Betrachtung experimentelle Untersuchungen mit der entsprechenden Druckkopftechnik für eindeutige Aussagen notwendig sind. Ein weiteres Kriterium zur Druckbarkeit liegt im Verhindern des Austrocknens der Düsen im Ruhezustand und dadurch der Vermeidung des Verstopfens der Düsen, was durch den hohen Siedepunkt aller hier verwendeten Lösungsmittel zwischen 156°C (DMF) und 206°C (GBL) ebenso erfüllt wird.

Ist die theoretische Druckbarkeit gewährleistet, bestimmt die Spannungspulsform die Tropfenformation. Nicht an die Tinte angepasste Spannungspulse führen zu keiner Tropfenejektion, spritzenden Düsen, Satellitentropfen oder Tropfen mit Schweif. Abbildung 5.2.2 b) zeigt ein Schema einer für TCP-Tinten konstruierten Spannungspulsform. Damit lässt sich eine optimale Tropfenformation einstellen wie sie in Abbildung 5.2.2 c) und d) für die TCP- bzw. DCP-Tinte als Stroboskopaufnahme von 5 von insgesamt 16 Düsen bei einer Jettingfrequenz von 5 kHz gezeigt ist. Die erkennbar ungleichen Tropfenvolumina, die durch die Kantenerkennung bestimmt werden, und die ungleiche Höhe bzw. unterschiedliche Tropfengeschwindigkeiten lassen auf ungleiche Düsenkammervolumen oder Spannungspulse schließen, einen Nachteil der verwendeten DMC-11610 Druckkopftechnik, der im Datenblatt mit $\pm 3,5\%$ Volumenabweichung angegeben ist. [110]

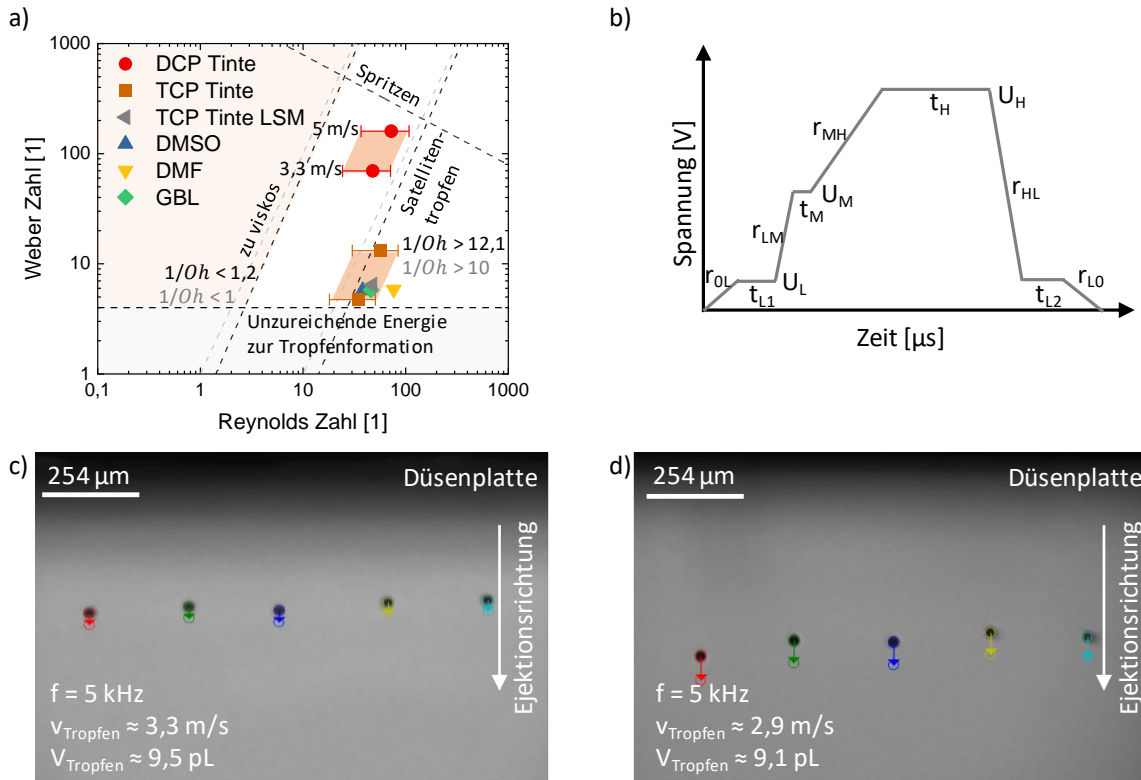


Abbildung 5.2.2: Druckbarkeit: a) Weber-Reynolds-Raum der theoretischen Druckbarkeit für einen DMC-11610 Druckkopf mit $1/Oh$ Grenzen errechnet nach Ref. [107, 109]. Gezeigt sind die Einzellösungsmittel der Tinten und eine Abschätzung der TCP- und DCP-Tinte für eine Tropfengeschwindigkeit $v_{Tropfen}$ zwischen 3 mm/s und 5 mm/s und Viskositäten zwischen dem Mittelwert der Einzellösungsmittel und einer abgeschätzten Viskosität basierend auf Messungen an Tinten in Ref. [220]. Die Oberflächenspannungen der Tinten und des TCP-Lösungsmittelsystems wurden durch Konturanalysen hängender Tropfen bestimmt. Der Düsendurchmesser beträgt $a = 21 \mu\text{m}$. b) Schema eines Drei-Level-Spannungspulses für DMC-11610 Druckköpfe mit drei Spannungsleveln U_L, U_M, U_H und zugehörigen Haltezeiten t_{L1}, t_M, t_H, t_{L2} und Rampen r_{LM}, r_{MH}, r_{HL} und einer Initial- bzw. Endrampe $r_{OL} = r_{LO}$. Stroboskopkameraaufnahmen der generierten Tropfen der c) TCP und d) DCP Tinte bei Jetting bei 5 kHz und mittels Bilderkennung berechneter Flugrichtung, $v_{Tropfen}$ und Tropfenvolumens $V_{Tropfen}$.

Der zweite Schritt nach dem erfolgreichen Entwickeln eines Prozesses zur stabilen Tropfenejektion der gewünschten Präkursorsalztinte besteht in der geeigneten Auswahl des Substrats bezüglich einer geeigneten Benetzung bei gleichzeitiger Erfüllung der für eine Solarzelle benötigten optoelektronischen Eigenschaften. Viele organische und anorganische Materialsysteme haben sich im Laufe der letzten Dekade als h- oder e-selektive Transportschichten etabliert und werden üblicherweise nach hoher mit dem Solarspektrum gewichteten Transmission, optimaler Bandausrichtung bezüglich einer guten Ladungsträgerextraktion bei gleichzeitiger Blockeffizienz der gegenpoligen Ladungsträger und damit verbundener geringer nicht-strahlender Rekombinationsrate am Übergang der Absorber- zur Ladungstransportschicht ausgewählt. Als zusätzliches und den bisher genannten voranstehendes Kriterium für den Tintenstrahlendruck kommen die Benetzungseigenschaften hinzu. Abbildung 5.2.3 a) zeigt die im folgenden relevanten Benetzungsszenarien der TCP-Tinte auf Materialsystemen verschieden hoher freier Oberflächenenergie (*engl.* surface free energy, SFE) anhand Mikroskopbildern von gedruckten Einzeltröpfchen und einem angestrebten Druck eines 1×1 mm² Quadrats. Niedrige SFE führt zu einer Kontraktion der gedruckten Tropfen und damit zur Entnetzung bei hohen Kontaktwinkeln von $\gamma \gtrsim 90^\circ$. Mit zunehmender SFE werden die Kontaktwinkel kleiner, sodass zuerst nur an lokalen Defekten Löcher entstehen und im Optimalfall bei Kontaktwinkeln bis $\gamma \approx 10^\circ$ die gedruckte Struktur erhalten bleibt. Bei weiterer Zunahme der SFE verfließt die Struktur leicht ($0^\circ < \gamma < 10^\circ$, Überbenetzung) bis zur kompletten Benetzung ($\gamma = 0^\circ$), bei der die Tinte sich vollständig verteilt und einen mo-

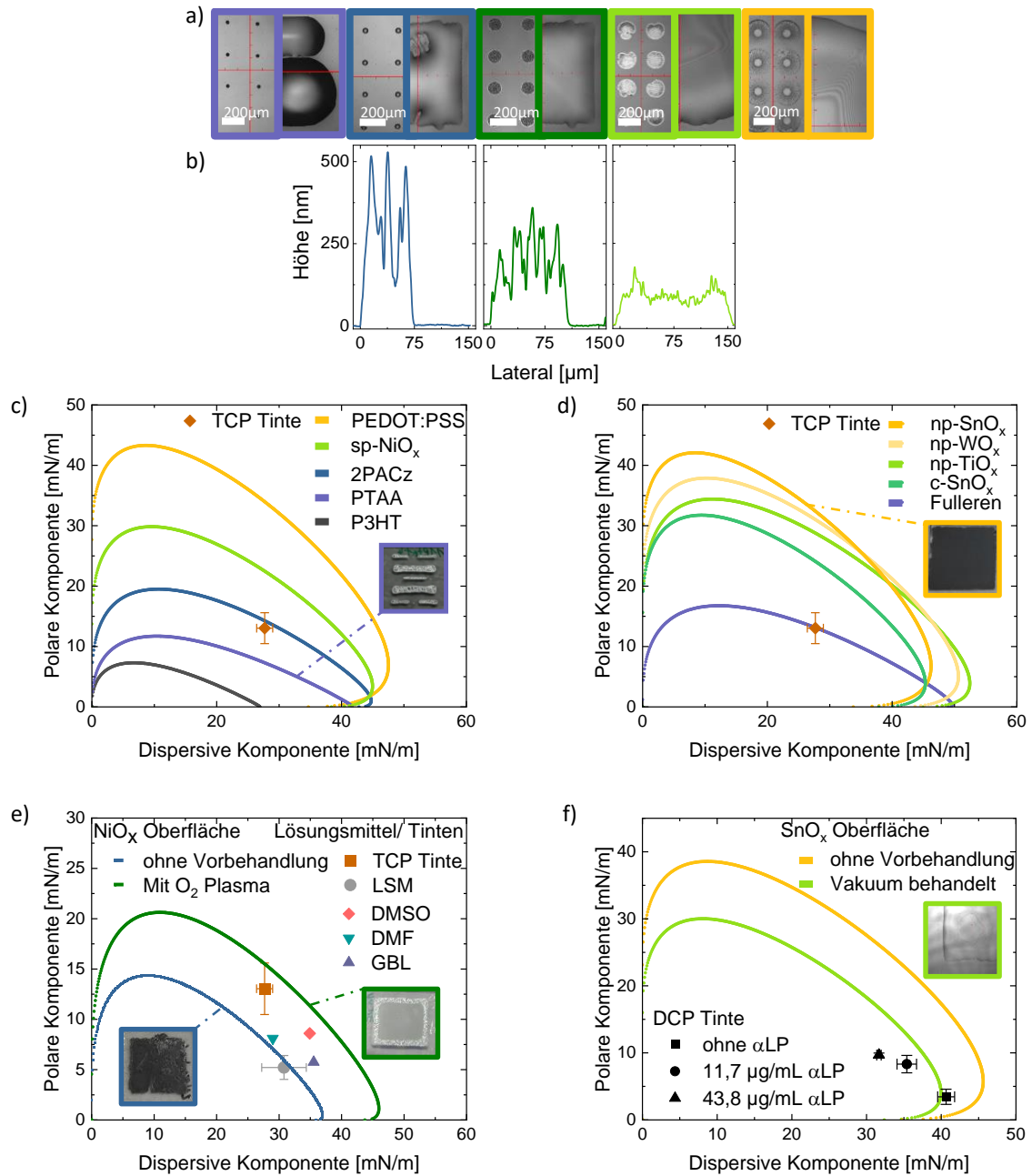


Abbildung 5.2.3: Benetzung: a) Mikroskopkammerbilder von gedruckten Einzeltropfen und einem 1x1 mm² Quadrat mit der farbcodierten Benetzung von Entnetzung (schwarz/ violett) bei zu niedriger Oberflächenenergie über perfekte Benetzung (dunkelgrün) bis Überbenetzung (gelb) bei zu hoher Oberflächenenergie. Der Farbcode aller folgender Einhüllenden ist gewählt nach dem Benetzungsszenario der TCP Tinte entsprechend dieser Beispielmikroskopbilder. b) Profile der gezeigten Einzeltropfen. Benetzungseinhüllende c) typischer Loch- und d) Elektronentransportschichten auf Glas/ITO (sp = Kathoden zerstäubt, np = Nanopartikel, c = kompakt, Präkursor-basiert) und polarer und dispersiver Oberflächenspannungsanteil σ_{polar} und $\sigma_{\text{dispersiv}}$ eines $\sim 1 \mu\text{L}$ TCP Tintentropfens. e) Einfluss eines kurzen O₂ Plasma auf die Benetzungseinhüllende einer NiO_x-Oberfläche und σ_{polar} und $\sigma_{\text{dispersiv}}$ des Lösungsmittelsystems der TCP Tinte (LSM), der Einzelkomponenten und der Tinte. Innenbilder c)-e): Fotografien eines gedruckten 12x12 mm² TCP Quadrates für die jeweilige Benetzung. f) Reduzierung der Oberflächenenergie durch Vakuumbehandlung einer SnO_x-Oberfläche und σ_{polar} und $\sigma_{\text{dispersiv}}$ der DCP Tinte mit und ohne αLP Tensid. Innenbild: Mikroskop-Bild eines 1x1 mm² gedruckten DCP Tintenquadrats mit αLP Tensid. e) Alle Werte berechnet nach der OWRK-Theorie auf Grundlage gemessener Kontaktwinkel von ca. 1 μL Tropfen.

nomolekularen Film anstrebt. Abbildung 5.2.3 b) zeigt die Auswirkungen der Benetzung auf die Profile der gedruckten Einzeltropfen auf Oberflächen unterschiedlicher SFE. Niedrige SFE führen zu hohen Kontaktwinkeln und damit kleinen Tropfendurchmessern großer Höhe und mit zunehmender SFE werden die Durchmesser kleiner und die Tropfenhöhe niedriger. Damit hat die Substrat-Tinten-Interaktion Auswirkungen auf Nutzbarkeit einer Ladungsträger-selektiven Transportschicht als Substratoberfläche, auf die minimale benötigte Auflösung für einen geschlossenen Nassfilm und auf die Schichtdicke der späteren trockenen Dünnschicht.

Die Benetzungseigenschaften einer Tinte auf einer Oberfläche können mithilfe der OWRK-Theorie und damit berechneter Benetzungskurven in einem zweidimensionalen Raum aus polaren und dispersiven Oberflächenenergieanteilen untersucht werden. Abbildung 5.2.3 c) und d) zeigen Benetzungseinhüllende für einen Kontaktwinkel von $\gamma = 0^\circ$ für ausgewählte h- bzw. e-selektive in der Perowskit-Photovoltaik etablierte Transportschichten auf Glas/Indiumzinnoxid (ITO) und die polaren und dispersiven Oberflächenspannungsanteile eines 1 μL Tropfens der TCP-Tinte. Anhand dieser Kurven kann eine Vorauswahl getroffen werden, auf welchen Oberflächen die Tinte entnetzen wird (p: P3HT, PTAA, 2PACz; n: Fullerene C_{60} bzw. PC_{61}BM) und auf welchen sie überbenetzen wird (p: sp- NiO_x , PEDOT:PSS; n: c- SnO_x , np- TiO_x , np- WO_x , np- SnO_x). Verschiedene Herstellungsmethoden einer Metalloxid Schicht resultieren in unterschiedlichen SFE. Am Beispiel des in Ref. [175] entwickelten und im weiteren Verlauf verwendeten Elektronenstrahl verdampften (eB) NiO_x , ist in Abbildung 5.2.3 e) eine Möglichkeit zum Erhöhen der SFE gezeigt. Durch Leistungs- und Zeitoptimierung eines Sauerstoff-Plasma-Oberflächenbehandlungsprozesses werden der disperse und polare SFE Anteil erhöht und ist es möglich eine perfekte Benetzung zu erzeugen. Die Beispielfotos als Innenbild bzw. die zugehörige farblich kodierte Mikroskop-Bilder der mit Defekten behafteten gegenüber der lochfreien TCP-Schicht verdeutlichen das. Zusätzlich gezeigt ist die Lage der Oberflächenspannung der Einzellösungsmittel, des Lösungsmittelsystems und der TCP-Tinte und dem ersichtlichen Versatz der mit 1 μL Tropfen gemessenen SFE, der Position des 1 μL TCP-Tintentropfens und der resultierenden Benetzung der Tintenstrahl-gedruckten Quadrate aus 10 pl Tropfen. Die Abhängigkeit des Kontaktwinkels und Tropfendurchmessers vom Tropfenvolumen und damit die Abhängigkeit der Position der polaren und dispersiven Oberflächenspannungsanteile der Tinten bzw. Lösungsmittel im Vergleich zu den mit einem Tropfenvolumen von 1 μL berechneten Benetzungseinhüllenden ist in Abbildung A.1.1 im Anhang und Ref. [193] gezeigt. Eine getrennte Analyse der SFE der Materialien und der Oberflächenspannung der Tinten ist damit qualitativ möglich, aber eine quantitative Vorhersage eines Kontaktwinkels eines Tintentropfens auf einer Oberfläche ist durch den Faktor 10^5 unterschiedlichen Tropfenvolumen zwischen Tintenstrahl- und Konturanalysetropfen nicht möglich. Neben Plasmen (O_2 , Ar, N_2)[221] und Ozon Behandlung[222], kann die Benetzung auch mit Waschprozessen, zusätzlichen Zwischenschichten (z.B. PFN-Br, Silane) [72, 223] oder angepassten Rauigkeiten[224, 225] verbessert werden. Dabei ist allerdings zu beachten, dass Plasmen Polymere und organische Materialien zerstören können und Zwischenschichten bzw. Plasmen auf Metalloxiden die optoelektronischen Eigenschaften beeinflussen können[226]. Eine Möglichkeit zum Erniedrigen der SFE ist in Abbildung 5.2.3 f) am Beispiel einer np- SnO_x -Schicht gezeigt. Durch das Einbringen der Oberfläche in eine Vakuumumgebung, verdampfen die an der Oberfläche angelagerten Wasser und Lösungsmittelreste, die SFE sinkt und die Benetzung der TCP-Tinte kann angepasst werden. Eine tabellarische Auflistung der untersuchten Oberflächenbehandlungsmethoden für ausgewählte h- und e-selektive Ladungsträgertransportschichten ist in Anhang in Tabelle A.1.2 bzw. A.1.3 gezeigt. Im Folgenden werden diese Vorbehandlungen zur Einstellung der Benetzung beim Druck der TCP- und DCP-Tinte verwendet.

Neben der Optimierung des Lösungsmittelsystems, das u.a. auch Auswirkungen auf die Löslichkeit und Druckbarkeit besitzt, oder der Manipulation der SFE, kann die Anpassung der Benetzung auch durch Änderung der Oberflächenspannung mithilfe von Tensiden erfolgen. Am Beispiel der DCP-Tinte ist in Abbildung 5.2.3 f) der Einfluss des amphoteren Tensids αLP dargestellt. Das Innenbild demonstriert eine perfekte Benetzung der DCP-Tinte mit 11,7 $\mu\text{g/mL}$ αLP . Der Einfluss der αLP -Konzentration auf Benetzung (und Trocknung) ist in Abbildung A.1.2 im Anhang A.1 gezeigt. Weitere untersuchte Tenside für verschiedene Perowskit- und Lösungsmittelsysteme und Trocknungsmethoden u.a. auf Oberflächen niedriger Oberflächenenergie wie PTAA sind im Anhang in Tabelle A.1.4 aufgelistet.

Der dritte Schritt ist die Trocknung des applizierten Nassfilms. Der finale Dünnschicht soll eine möglichst

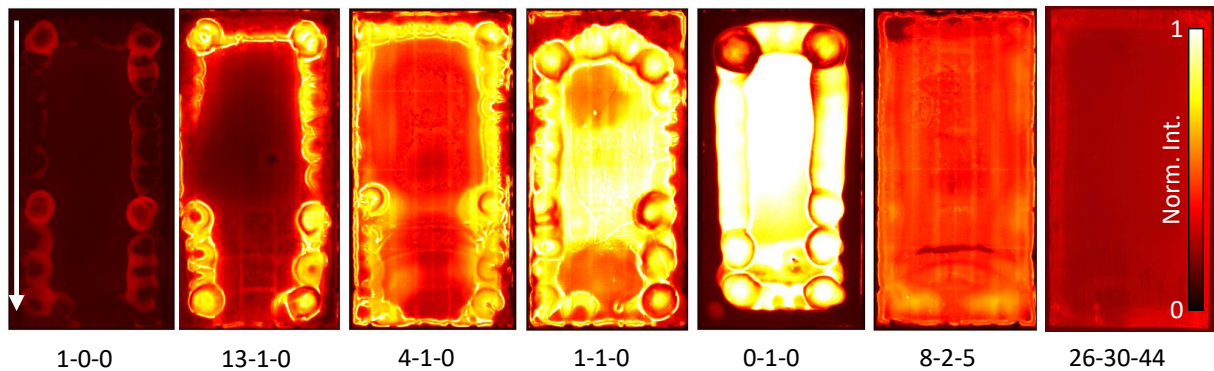


Abbildung 5.2.4: Trocknung: Lösungsmittelsystem. Photolumineszenz-Bilder verschiedener Lösungsmittelsysteme im Volumenverhältnis $V(\text{DMF})$ - $V(\text{DMSO})$ - $V(\text{GBL})$ am Ende der Vakuumtrocknung nach dem Belüften. Die unären und binären Systeme aus DMF und DMSO führen zu keiner homogenen Trocknung. Durch Zusetzen von GBL wird eine deutlich homogenere Trocknung erreicht. $64 \times 32 \text{ mm}^2$ Substrate mit ca. $25 \mu\text{L}$ $0,66 \text{ M}$ DCP bzw. $0,74 \text{ M}$ TCP Tinte (26-30-44) bei Raumtemperatur.

homogene Schichtdickenverteilung aufweisen. Die mit der Trocknung einhergehende Kristallisation wird im folgenden Unterkapitel 5.3 besprochen. Aufgrund der relativ dicken Nassfilmdicke von ca. $10 \mu\text{m}$ und der damit verbundenen Trocknungsdauer muss der Materialfluss bei der Trocknung vor der Kristallisation betrachtet werden. Dieser entsteht durch die am Dreiphasenpunkt zwischen Substrat, Nassfilm und umgebender Atmosphäre erhöhte Verdampfungsrate der Lösungsmittel und dadurch ausgelöste Material transportierende Ausgleichsvolumenströme. Die Ströme hängen von den Lösungsmittel im Lösungsmittelsystem aufgrund deren Verdampfungsrate, damit Siedepunkt, und Oberflächenspannungen ab und vom Umgebungsdruck und der Temperatur. Abbildung 5.2.4 zeigt die resultierenden Photolumineszenz-(PL)-Bilder verschiedener Lösungsmittelsysteme am Ende einer Vakuumtrocknung. Die unären Lösungsmittelsysteme DMF und DMSO und binäre Kombinationen aus beiden führen zu einem inhomogenen Trocknungsbild (bei Raumtemperatur). Hellere Bereiche weisen auf einen höheren Restlösungsmittelgehalt in der Dünnschicht hin (siehe Kapitel 7). Trotz der komplexen Trocknungsmuster, die durch den rapiden Abpumpprozess und die zeitliche Abhängigkeit der Verdampfungsrate entstehen, lässt sich erkennen, dass der DMF-Film mit einem Materialfluss nach außen zu einem Kaffee-Ring trocknet, während der DMSO-Film durch die hohe Oberflächenspannung sich nach innen zieht. Durch die Zugabe von GBL 50 Vol.% zum binären DMF-DMSO 4-1 (Vol.-Vol.) lässt sich ein deutlich homogeneres Druckbild erreichen. Ähnliches gilt für die Zugabe von GBL für das TCP-Tintensystem³. Neben dem Lösungsmittelsystem kann mit der Temperatur des Nassfilms und der sich damit ändernden Oberflächenspannung (damit auch Viskosität und der Temperaturgradient zwischen Substrat und Nassfilmoberfläche) die Trocknung beeinflusst werden. Eine höhere Temperatur beeinflusst aber auch die Kristallisationskinetik[203], weshalb hier sofern nicht explizit erwähnt bei Raumtemperatur getrocknet wird.

Zusammenfassend erfüllen die hier gezeigten Lösungsmittelsysteme der TCP- und DCP-Tinte somit die anfangs aufgestellten Voraussetzungen der 1) Löslichkeit und Druckbarkeit, 2) der Benetzbarkeit einer Auswahl von h- und e-selektiven Substratmaterialoberflächen und 3) einer homogenen Trocknung. Im Weiteren soll nun auf die Auswirkungen der Vakuumtrocknung selbst und der Kristallisation eingegangen werden.

³Die Angaben zum Lösungsmittelverhältnis in Ref. [209], im Review [201] dieser Quelle und in Ref. [210] unterscheiden sich.

5.3 Kontrolliertes Kristallwachstum durch Vakuumtrocknung

Bei Flüssigphasen basierten Depositionsprozessen ist die Trocknung und die anschließende Nukleation eines abgeschiedenen Perowskit-Präkursor-nassfilms einer der kritischsten Prozessschritte. Zu den etablierten Verfahren für die Initialisierung und Kontrolle dieses Nukleationsschritts gehören die Antilösungsmittel-Methode[227, 228] die konvektive oder radiative Wärmebehandlung[229, 230], die laminare oder senkrecht-gerichtete Gasflusstrocknung[231] und das Vakuumtrocknen.[209, 232, 233] Das schnelle Löslichkeitsabsenken mit Antilösungsmitteln ist die Methode der Wahl bei drehbeschichteten hocheffizienten, kleinflächigen Bauelementen und wurde auf hochskalierbare Varianten wie Antilösungsmittel-Sprühen und -Bäder übertragen, erfordert jedoch große Mengen meist umwelt- und gesundheitsschädlicher Lösungsmittel.[228, 234] Die thermische Behandlung alleine ohne zusätzlich eine der anderen Methoden zu benutzen wird meist für MAPI-basierte Perowskite verwendet, die jedoch die Stabilitätsanforderungen für die Vermarktung nicht erfüllen.[207, 235] Während die Gasflusstrocknung bei Beschichtungsanwendungen wie der Schlitzdüsen- und Rakelbeschichtung weit verbreitet ist und sich ideal für die Inline- und Rolle-zu-Rolle-Produktion eignet[17], ist Vakuumtrocknen ein bevorzugter Ansatz für die Batch-zu-Batch-Verarbeitung im Tintenstrahldruck[201], bei der die Struktur und Form des abgeschiedenen Nassfilms nicht durch die erforderlichen hohen Gasflussraten gestört werden sollte.[231] Vor dieser Arbeit wurde Vakuumtrocknen in Kombination mit Tintenstrahldruck von Perowskiten mit stabilisierten Effizienzen von bis zu 12,9% genutzt[209], und mittlerweile hat Vakuumtrocknen auch für andere Beschichtungstechniken wie Sprühbeschichtung[236], Slot-Die-Beschichtung[237], Blade-Beschichtung[238] Einzug erhalten und wurde als vorteilhafte Trocknungs- und Kristallisationsmethode für drehbeschichtete planare, großflächige (> 26 cm²) Module[232], Perowskit-Tandemsolarzellen[233, 239, 240] und Sn-basierte Perowskit-Photovoltaik[159, 179, 233, 241] gezeigt.

Während der Vakuumtrocknungsprozess unabhängig von der Nassfilmabscheidetechnik ist, unterscheidet sich der Ausgangszustand abhängig von der Depositionsmethode hinsichtlich der Nassfilmschichtdicke und damit auch von der verwendeten Präkursor-Konzentration in der aufgetragenen Lösung. Durch die Fliehkräfte beim Drehbeschichten ist der Nassfilm deutlich dünner (ca. 1-2 µm)[242] und die Konzentration der Präkursoren höher als bei Filmziehbeschichtungsmethoden oder Tintenstrahldruck (ca. 5-20 µm). Dies führt zu anderen Trocknungsanforderungen für den nach dem Depositionsschritt in eine Vakuumkammer eingebrachten Nassfilm einer bestimmten Dicke und Präkursorkonzentration. Der Trocknungs- bzw. Kristallisationsprozess selbst kann nach LaMer [59] beschrieben werden, wobei die Verdampfung des/der Lösungsmittel(s) zu einer zunehmenden Präkursorkonzentration führt, bis eine kritische Konzentration in der übersättigten Lösung erreicht ist und eine schnelle Nukleation beginnt, gefolgt vom Kristallwachstum. Die optimalen Prozessbedingungen der Vakuumtrocknung hängen von einer Vielzahl von Parametern ab, wie z. B. der Verdampfungsrate des Lösungsmittels, die wiederum mit der Pumprate, den Kammerabmessungen, den verwendeten Lösungsmitteln und der Evakuierungsdauer zusammenhängt. Im Folgenden wird nun der Einfluss der Vakuumtrocknung auf die morphologischen, kristallinen und optoelektronischen Eigenschaften der finalen polykristallinen Perowskit-Schicht untersucht, wobei der Trocknungsprozess in zwei Phasen eingeteilt wird, die Phase 1 der initialen Trocknung, die makroskopische Eigenschaften wie Schichtdicke, Homogenität, Rauigkeit und Randeffekte bestimmt, und die Phase 2 der Nukleation und Kristallisation, die mikroskopische Eigenschaften, wie Korngrößen, Kristalleigenschaften und Grad der Perowskit-Formation bestimmt. Als erstes wird der makroskopische Trocknungsprozess in Phase 1 betrachtet.

Zuerst wird der Einfluss der Vakuumkammer selbst auf die Trocknung untersucht. Dafür wird die diffuse Reflexion mithilfe dem in Kapitel 7 vorgestellten bildgebenden Photolumineszenz- (PL) und Reflexionsaufbau während dem Trocknungsvorgang aufgenommen. Abbildung 5.3.1 a) zeigt beispielhaft die Trocknungsphasen, die sich mit dieser Methode unterscheiden lassen. Mit dem Start des Abpumpvorgangs sinkt der Druck in der Kammer und die Verdampfungsrate steigt an, die Oberflächenspannung ändert sich, damit beginnt ein Materialfluss im Nassfilm und die Reflexion ändert sich. Wenn das Ende des initialen Fließvorgangs zum Zeitpunkt t_1 erreicht ist, sinkt die Reflexion nur sehr schwach, ein Indiz für die geringe Abnahme der Nassfilmschichtdicke durch die noch relativ geringe Verdunstung. Bei Erreichen der Dampfdrucke der LSM,

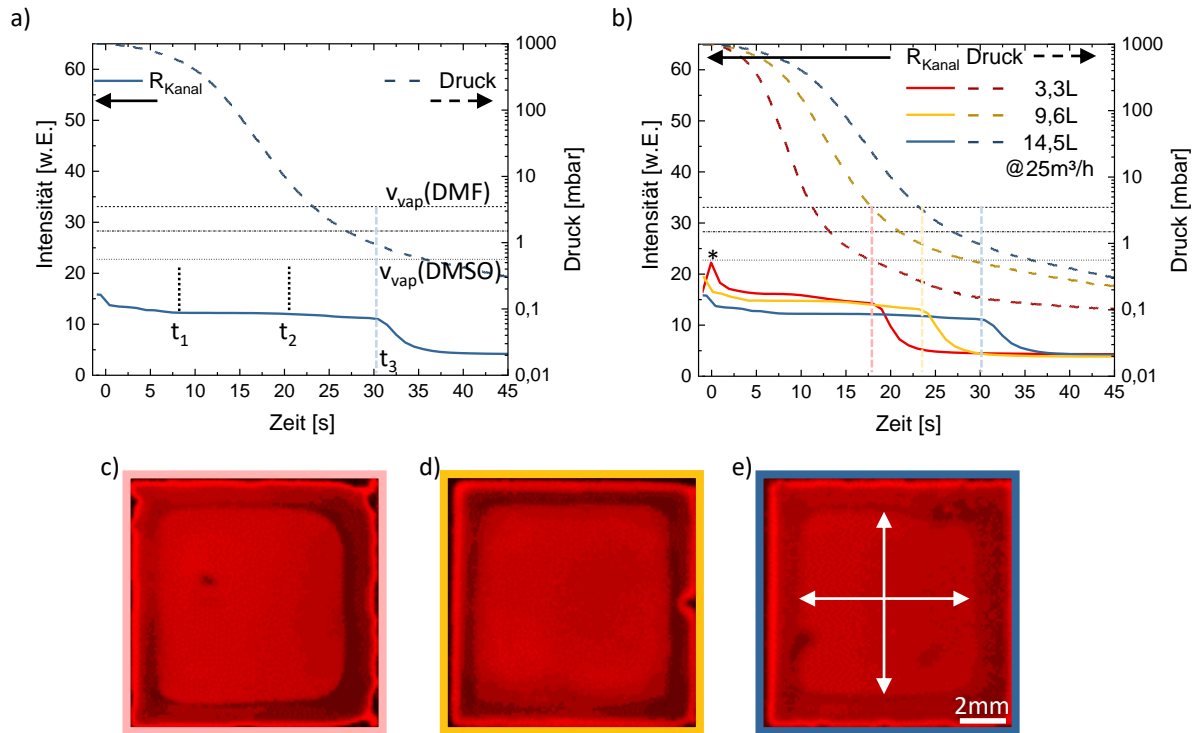


Abbildung 5.3.1: Trocknung: Kammervolumen. a) Beispielhafte diffuse Reflexionsentwicklung bei gezeigtem Druckverlauf in einer Vakuumkammer zusammen mit den Dampfdrücken der verwendeten LSM bei 20°C. Die Zeiten t_1 bis t_3 markieren charakteristische Zeitpunkte, an denen: bis t_1 , ein dynamischer Nassfilm das Trocknungsbild bestimmt (Änderung der Reflexion), zwischen t_1 und t_2 , die Nassfilmdicke langsam sinkt (Reflexion annähernd unverändert, Verdunstung), zwischen t_2 und t_3 , die Nassfilmdicke schnell sinkt (Reflexion wird geringer, Verdampfung), ab t_3 der Nassfilm zu einer Perowskitschicht kristallisiert (starke Reflexionsänderung (und Absorptionsänderung), Kristallisation). b) Diffuse Reflexionsentwicklung eines gedruckten quadratischen 1100 dpi DCP Nassfilms in drei Vakuumkammern verschiedener Volumina (und Bauart) bei gleichem Saugvermögen und sich einstellendem Druckverlauf. Photolumineszenzbilder als Trocknungsbild der drei Schichten während der Trocknung in der c) 3,3 L, d) 9,6 L und e) 14,5 L Vakuumkammer nach der Kristallisation aber vor dem Belüften. Der verschieden breite und unterschiedlich geformte Kaffeering ist als äußerer dunklerer Rand deutlich sichtbar. Das innere homogene Quadrat wird vereinfacht durch die zentrale Länge und Breite bestimmt. Angegeben ist das nominale Saugvermögen S_N bei 1 bar. Der Peak * resultiert von der kurzzeitig erhöhten Reflexion durch den Ausfall von flüssigen Wassertropfen durch die schnelle Druckabnahme in der Kammer.

erhöht sich die jeweilige Verdampfungsrate und die Reflexion nimmt schneller ab, die Nassfilmdicke verringert sich schneller bis zum Zeitpunkt t_3 , bei dem die Nukleation und Kristallisation einsetzt, sich ein Perowskit mit hohem Absorptionskoeffizient bildet und in der Folge die Reflexion stufenartig abnimmt. Der Einfluss verschiedener Vakuumkammern mit unterschiedlichem Leervolumen und gleicher nominale Abpumprate auf die initiale Trocknung ist in Abbildung 5.3.1 b) gezeigt. Durch das größere Luftvolumen zum Startzeitpunkt verzögert sich die Abpumpdauer bis zum Erreichen der Dampfdrücke und somit verschieben sich auch die Zeitpunkte t_1 bis t_3 . Dadurch ändert sich der initiale Fließvorgang, der das Trocknungsbild maßgeblich bestimmt. Die Auswirkungen auf Tintenstrahl-gedruckte 1100 dpi Quadrate ist in den Abbildungen 5.3.1 c) - e) als PL-Aufnahme während der Trocknung in der Vakuumkammer gezeigt. Die sich ausbildende Kaffeering ist bei den drei Quadraten unterschiedlich breit und hoch (geringere PL Intensität), sodass das Verhältnis aus innerem homogenen Quadrat zu gedrucktem Nassfilmquadrat bei ca. 73 %, 76 % bzw. 69 % liegt. Damit bestimmt das Vakuumkammerdesign die Periode t_1 und den Trocknungsprozess, sodass dieser auf jede Kammer angepasst werden muss. Im Folgenden

wird der 3,3 L Vakuumkammerprozess (bei $S_N = 25 \text{ m}^3/\text{h}$) für den DCP- und der 14,5 L Vakuumkammerprozess (bei $S_N = 28 \text{ m}^3/\text{h}$) für den TCP-Prozess verwendet.

Der initiale Fließvorgang hat damit auch Auswirkungen auf die Schichtdicke des homogenen Bereichs. Vereinfacht lässt sich das Trocknungsergebnis im Querschnitt mit einem Basisrechteck der Breite w und der Schichtdicke der homogenen Fläche h , mit zwei äußeren Halbellipsen als Kaffeerandhöhung beschreiben, siehe Schema in Abbildung 5.3.2 a) anhand eines 1100 dpi DCP-Quadratprofils. Im Vergleich dazu ist in Abbildung 5.3.2 b) das Profil eines 1100 dpi TCP-Quadrates gezeigt, das ein ähnliches Trocknungsprofil besitzt, aber deutlich erhöhte Kaffeerandhöhen aufweist und damit einen größeren Volumenanteil des Perowskit am Rand des Quadrats befindet. Für das Einstellen einer bestimmten Basisschichtdicke ist somit das Wissen um die Verteilung des Volumens in Basisvolumen und Kaffeerand nötig. Mit steigendem appliziertem Tintenvolumen, das heißt höherer Auflösung, ändert sich ebenfalls der Zeitpunkt t_1 und damit das Trocknungsbild. Abbildung 5.3.2 c) zeigt die Diskrepanz zwischen appliziertem Tintenvolumen, das quadratisch mit der Auflösung steigt, und dem Basisvolumen, was dagegen nur linear zunimmt. Dadurch ergibt sich ein Kaffeerand- zu Basisvolumen Verhältnis (KRzBV) berechnet aus $\text{KRzBV} = \tilde{r}_1 \tilde{r}_2 \pi 2^{-1} \cdot 4w (\tilde{h}w^2)^{-1}$ (mit Mittelwerten \tilde{x}), das für den DCP- und TCP-Prozess in Abbildung 5.3.2 d) gezeigt ist. Der durch den höheren Anteil LSM mit niedrigem Dampfdruck und die längere Abpumpdauer durch das größere Leervolumen der Vakuumkammer verlängerte initiale Fließvorgang führt somit zu einem höheren Kaffeerandanteil mit steigendem appliziertem Tintenvolumen und verändert damit die Basisschichtdicke in Abhängigkeit der gedruckten Auflösung. Das kann auch im direkten Vergleich der TCP-Tinte in zwei Trocknungsprozessen beobachtet werden (siehe Abbildung 5.3.2 e)), der längere initiale Fließvorgang führt zu dünneren Schichten bei gleicher Auflösung. Die hier bisher aus 2D Profilometermessungen an zentralen Positionen extrahierten Schichtdicken und Querschnittsprofile und daraus errechnete Volumina stimmen gut mit 3D-Profilen gemessen mit einem Weißlichtinterferometer überein (siehe Abbildung 5.3.2 f)). Die Schichtdicken für beide Prozesse können mithilfe der Auflösung sowie dem Wissen um die Trocknung zwischen ca. 600 nm und 5 μm eingestellt werden. Auflösungen unter 600 dpi führen bei einem Tropfendurchmesser von ca. 90-100 μm (d.h. minimale Auflösung ca. 560 dpi) zu einer hohen Wahrscheinlichkeit an Defekten, Auflösungen über 2000 dpi führen zu langen Trocknungsdauern. Niedrigere oder höhere Schichtdicken bei gleichbleibender Auflösung können mit einer veränderten Perowskit-Präkursorkonzentration der Tinte erreicht werden. Möglichkeiten diese Fließbewegungen zu kontrollieren inkludieren das Erhöhen der Viskosität [135], den Einsatz von Tensiden [128] oder stufenweise Evakuierung der Vakuumkammer, müssen aber als Einflussfaktor auf den Gesamtprozess, *i.e.* Druckbarkeit, Benetzung und Kristallisation, evaluiert werden.

Durch die Trocknung wird auch die Morphologie, insbesondere die Rauigkeit, der getrockneten Perowskit-Dünnschichten bestimmt. [211] Zum einen ändert sich die makroskopische Rauigkeit mit der Trocknung bzw. dem Restlösungsmittelgehalt in der Dünnschicht, zum anderen bestimmt die Kristallisation die mikroskopische Rauigkeit im Submikrometerbereich. Abbildung 5.3.3 a) zeigt Querschnittsprofile und b) aus solchen Profilen bestimmte makroskopische Rauigkeit $R_{q,PM}$ von mit verschiedener Auflösung gedruckten TCP-Quadraten nach 10 min Evakuierungsdauer. Zu dünne Nassfilme (< 800 dpi) werden während des Trocknungsprozesses in der Vakuumkammer rau, im Optimum 800 dpi wird eine makroskopisch homogene Schicht erreicht, bei dickeren Nassfilmen bildet sich die raue Schicht beim Belüften bei Erreichen des Umgebungsdrucks. Ursache dafür ist vermutlich die zu schnelle Lösungsmittelextraktion im 600 dpi Fall und die Lösungsmittelrückstände in den > 800 dpi Fällen (siehe Kapitel 7). Die Rauigkeit in den > 800 dpi-Fällen bzw. auch in den dickeren Kaffeerändern bildet sich in Form von Wellen, eine Weißlichtinterferometeraufnahme davon ist in Abbildung A.1.3 im Anhang gezeigt. Zusätzlich zum makroskopischen Trocknungsbild wird auch die mikroskopische Rauigkeit der polykristallinen Perowskit-Oberfläche und damit Phase 2 des Vakuumtrocknens beeinflusst. Die Abbildungen 5.3.3 c) bis g) zeigen AFM-Aufnahmen von mit verschiedener Auflösung gedruckten DCP-Quadraten und Abbildung 5.3.3 h) aus AFM-Aufnahmen bestimmte mikroskopische Rauigkeit $R_{q,AFM}$ dieser Oberflächen. Die Oberfläche des 600 dpi weist eine Vielzahl von schichtdickentiefen Kleinstlöchern (*engl.* pinhole) auf. Diese Kleinstlöcher unterstützen die These einer zu schnellen Lösungsmittelextraktion. Zusammen mit der Nassfilmdicke bis zu mit 1400 dpi gedruckten Dünnschichten nimmt die mikroskopische Rauigkeit Oberflächen ab. Die Korngrößen nehmen dagegen von 800 dpi an sichtbar bis zum dicksten Nassfilm zu, ein Indikator für den Ursprung der niedrigeren Rauigkeit.

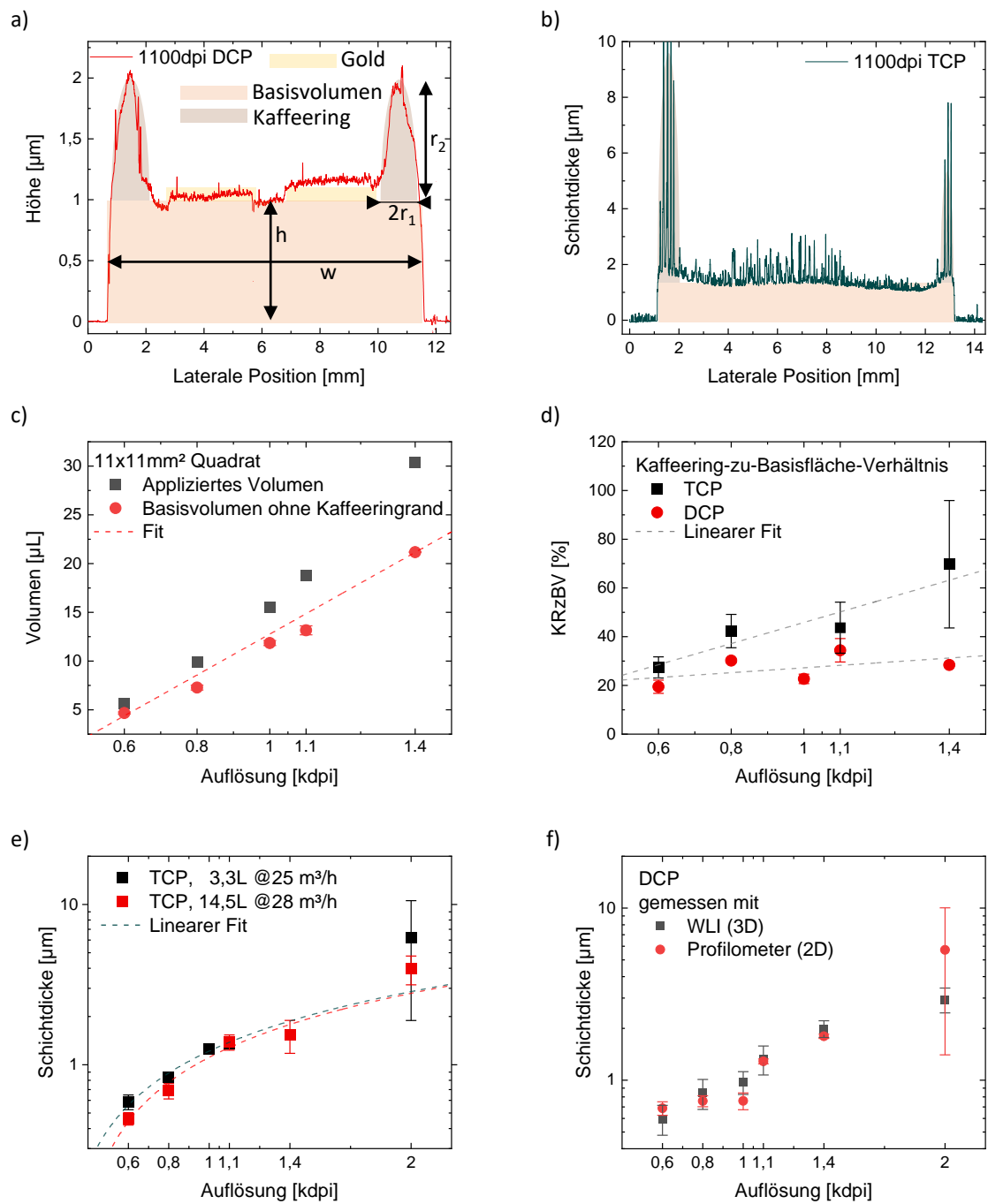


Abbildung 5.3.2: Trocknungsprofil: Profil eines gedruckten und vakuumgetrockneten a) DCP- und b) TCP-Quadrates unterlegt mit einem Schema, das den Querschnitt in eine rechteckige Basisfläche mit Höhe h und Breite w und halbelliptische Kaffeeringerhöhungen mit Radien r_1 und r_2 einteilt. c) Aus Profilen errechnetes Volumen der Basis im Vergleich zum applizierten Volumen (quadratische Zunahme) bei verschiedenen Auflösungen. d) Kaffeeringvolumen zu Basisvolumen Verhältnis (KRzBV) mit steigender Auflösung für gedruckte DCP und TCP Quadrate. e) Basisschichtdicke von DCP Quadraten ermittelt mithilfe von zwei zentralen, orthogonalen Profilmessungen bzw. als WLI 3D-Profil. DCP- (3,3 L @ $25 \text{ m}^3/\text{h}$) und TCP-Nassfilme (14,5 L @ $28 \text{ m}^3/\text{h}$) in a)-e) getrocknet im jeweiligen Trocknungsprozess.

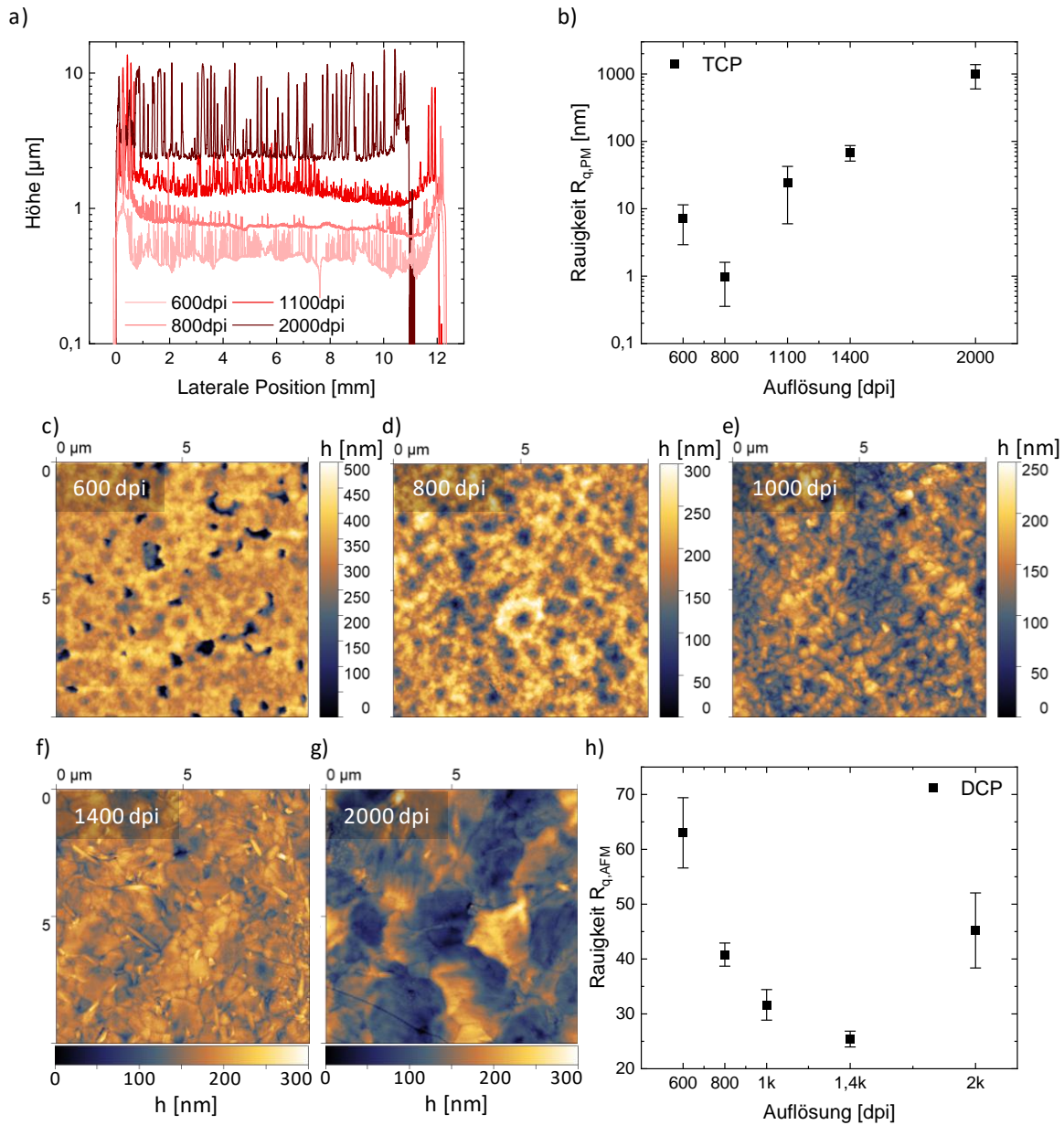


Abbildung 5.3.3: Trocknung: Oberflächenrauigkeit. a) Profile gedruckter TCP Quadrate. b) Makroskopische Rauigkeit $R_{q,PM}$ gedruckter TCP Oberflächen aus Profilmessungen. AFM-Oberflächenprofile von mit c) 600 dpi, d) 800 dpi, e) 1000 dpi, f) 1400 dpi und g) 2000 dpi gedruckten Quadraten. h) Mikroskopische Rauigkeit $R_{q,AFM}$ gedruckter DCP Oberflächen aus AFM-Aufnahmen. Substrat Glas/ITO/ NiO_x für TCP und Glas/ITO

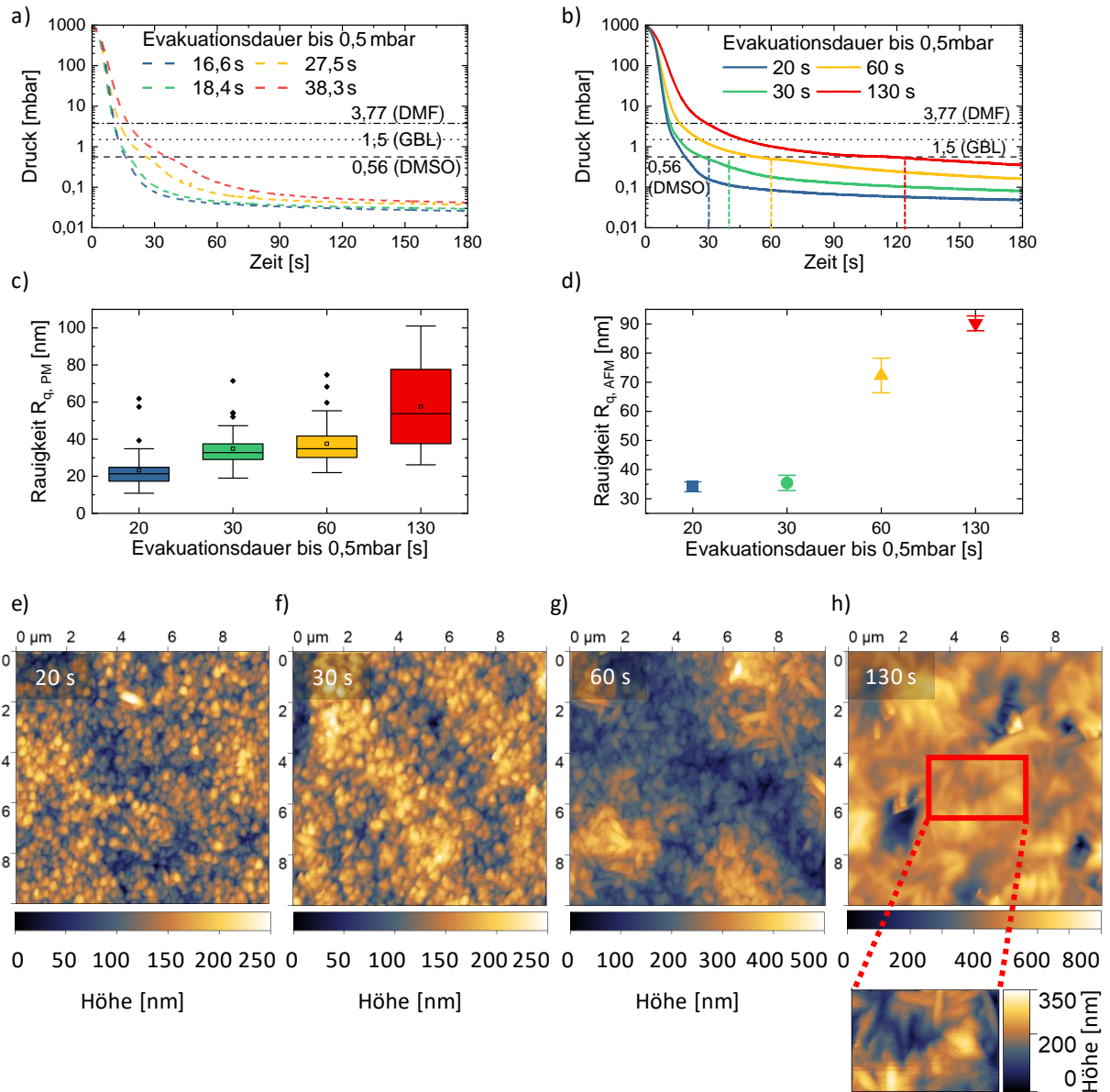


Abbildung 5.3.4: Trocknung: Oberflächenrauigkeit und Abpumprate. a) Druckentwicklung in einer leeren 3,3 L Vakuumkammer bei verschiedenen Abpumpraten angegeben als Dauer bis Erreichen von 0,5 mbar (niedriger als der Dampfdruck der LSM des LSM-Systems bei 20°C). b) Druckentwicklung bei verschiedenen Abpumpraten in der gleichen Vakuumkammer mit einem DCP-Nassfilm von 25 μL auf einem 64x32 mm² Substrat. Die gestrichelte Linie markiert den Zeitpunkt der Kristallisation (PL-Start). c) Resultierende makroskopische Rauigkeit $R_{q,PM}$ und d) mikroskopische Rauigkeit $R_{q,AFM}$ der jeweils getrockneten Schichten, sowie e) - h) AFM-Oberflächenprofile der jeweils getrockneten Schichten. Substrat Glas/ITO/NiO_x/2PACz.

Die Trocknung der Nassfilme wird nicht nur durch die Dicke der Nassfilme bestimmt, sondern auch durch die Verdampfungsrate der Lösungsmittel, die Trocknungsrate, und damit auch der Abpumprate. Die untersuchten Abpumpraten, dargestellt als Druckentwicklung in der Vakuumkammer bzw. als Dauer bis zum Erreichen eines Drucks unterhalb des niedrigsten Dampfdrucks des Lösungsmittelsystems von 0,5 mbar, sind in Abbildung 5.3.4 a) für eine leere Vakuumkammer gezeigt. Verglichen mit der Druckentwicklung in derselben Vakuumkammer mit DCP-Nassfilmen (siehe Abbildung 5.3.4 b)), wird die Kammer deutlich langsamer evakuiert, je geringer die Abpumprate, desto länger die Dauer bis 0,5 mbar erreicht sind. Grund dafür ist der Dampfdruck der Lösungsmittelatmosphäre, die bei langsamen Abpumpraten deutlich ausgeprägter ist. Aus der niedrigeren Abpumprate folgt eine längere Trocknungsdauer und der Zeitpunkt bis zur Kristallisation verschiebt sich (Zeitpunkt des PL-Starts, siehe Kapitel 7). Die langsamere Trocknung beeinflusst aber auch die Morphologie der Perowskit-Dünnschichten sowohl in Phase 1 als auch in Phase 2 des Vakuumtrocknens. Abbildungen 5.3.4 c) und d) zeigen die makroskopische bzw. die mikroskopische Rauigkeit der sich ausbildenden Dünnschichtoberflächen. Mit der niedrigeren Abpumprate steigen beide Rauigkeiten an. Die makroskopische Rauigkeit ist mutmaßlich vergleichbar mit den dickeren Nassfilmen auf eine verbliebene Lösungsmittelmenge im Nassfilm zurückzuführen. Zur Untersuchung der mikroskopischen Rauigkeit sind in den Abbildungen 5.3.4 e) bis h) AFM-Oberflächenaufnahmen der vier Dünnschichtoberflächen getrocknet mit den abgebildeten Abpumpraten dargestellt. Die aus den beiden langsamen Abpumpraten resultierenden Morphologien unterscheiden sich deutlich durch sichtbare nadelartige Strukturen auf der Oberfläche als auch die Bildung von Kleinstlöchern. Eine Vergrößerung der Oberfläche in Abbildungen 5.3.4 h) verdeutlicht die nadelartige Kristallstruktur. Dabei handelt es sich vermutlich um PbX_2 Kristallite.[241, 243, 244] Der Trend passt zu den Ergebnissen in Ref. [245] und Ref. [246], in der TCP-Nassfilme ähnlicher Dicke (ca. 11,2 μm bzw. ca. 12,2 μm) nach etwa 200 s bei einem Enddruck von $\gtrsim 0,5$ mbar kristallisieren bzw. Perowskit-Nassfilme mit einem langsamen Gasfluss getrocknet werden und eine hohe Dichte an Kleinstlöchern und unvollständige Filmformation aufweisen. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass beim Vakuumtrocknen ähnlich wie beim Gasfluss-Trocknen[74, 246] eine schnelle Trocknungsrate wichtig zur Formation hochqualitativer Perowskit-Dünnschichten ist. Diese kann durch eine schnelle Evakuierung unter die Dampfdrücke der Lösungsmittel der Tinte wie hier gezeigt oder alternativ durch einen zusätzlichen Gasstrom in der Kammer zur Erhöhung der Trocknungsrate erreicht werden.[179, 245]

Somit ist für den TCP- und DCP-Druckprozess und je ein kontrollierter Trocknungsprozess gefunden, sodass die gezeigten makroskopischen Eigenschaften eingestellt werden können. Im Weiteren wird nun der Einfluss des Trocknungsprozesses auf die Phase 2, die Nukleation und Kristallisation untersucht.

Die Trocknungsrate bestimmt die Nukleationsrate im Perowskit-Nassfilm und das Kristallwachstum und damit die Filmmorphologie. Das LaMer-Modell unterteilt den Nukleations- und Wachstumsprozess in drei Phasen [59]: (i) einen Präkursorkonzentrationsanstieg im Nassfilm aufgrund des Verdampfens der Lösungsmittel, hier Trocknungsphase 1 genannt, (ii) eine schnelle Nukleation im Nassfilm, sobald die Konzentration im übersättigten Nassfilm über die kritische Konzentration steigt, die die Energiebarriere für die Nukleation beschreibt, und (iii) diffusionsgetriebenes Kristallwachstum der entstandenen Nukleationskeime durch die Abnahme der Konzentration unter den Grenzwert. Nach von Weimarn [246, 247] sind sowohl die Nukleation als auch das Wachstum vom Grad der Übersättigung abhängig, sodass die Konkurrenz zwischen Keimbildung und Wachstum über die durchschnittliche Größe der Einzelkristalle und somit über die Korngrößen entscheidet. Eine hohe Trocknungsrate führt zu einem höheren Grad der Übersättigung, sodass viele Nukleationskeime entstehen, die notwendig für eine homogene polykristalline Schicht sind. Abbildung 5.3.5 zeigt die aus der jeweiligen Vakuumtrocknung für TCP bzw. DCP resultierenden Oberflächenmorphologie-REM-Aufnahmen verschiedener Nassfilmschichtdicken, mit unterschiedlicher Auflösung gedruckt und die dazugehörige mittleren Korngrößen ermittelt mit der linearen Schnittpunktmethode. Zusätzlich gezeigt ist die Oberflächenmorphologie einer mit der Antilösungsmittel-Methode hergestellten drehbeschichteten TCP-Referenz, bei der die Nukleation durch rapides Absenken der Löslichkeit erreicht wird. Alle polykristallinen Schichten sind weitgehend defektfrei, wobei die dünnen Nassfilme für Kleinstlöcher anfällig sind (siehe Abbildung 5.3.3). Mit steigender Nassfilmdicke ist für beide Prozesse derselbe Trend sichtbar, die mittlere Korngröße nimmt deutlich von der einer 600 dpi zu einer 2000 dpi Nassschicht um etwa eine Größenordnung auf ca. 1 μm zu. Die mittleren Korndurchmesser der dünnen Nassschichten bis 800 dpi

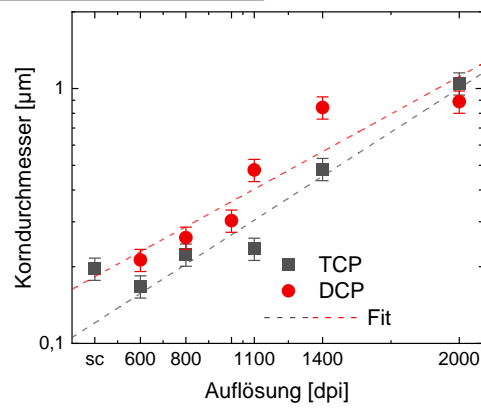
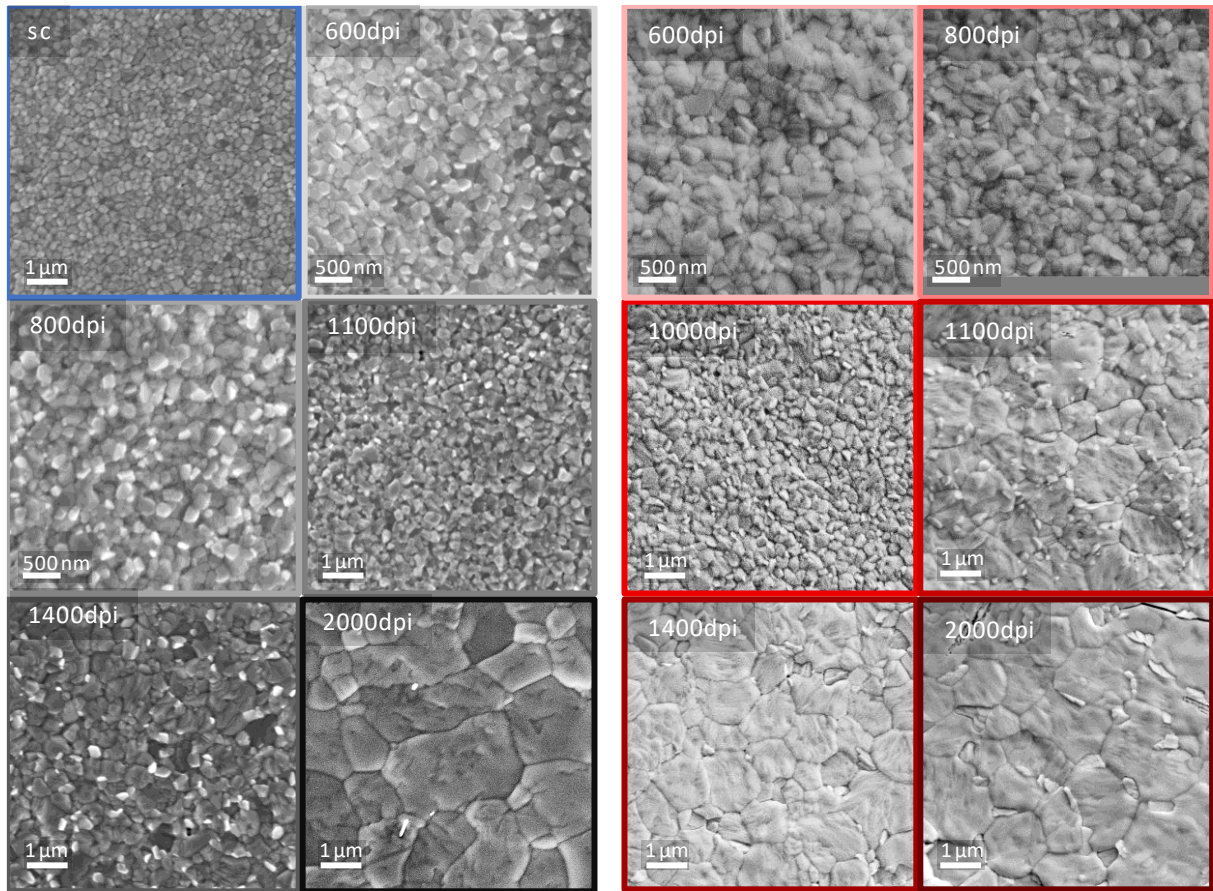


Abbildung 5.3.5: Kristallisation: Korngröße. Oberflächen-REM-Aufnahmen von mit verschiedenen Auflösungen gedruckten TCP-Dünnschichten (grau, linke Seite) zusammen mit einer drehbeschichteten Referenz (sc, blau) auf Glas/ITO/NiO_x und von mit verschiedenen Auflösungen gedruckten DCP-Dünnschichten (rot, rechte Seite) auf Glas/ITO. Durchschnittliche Korndurchmesser aller Oberflächen ermittelt mit der linearen Schnittpunktmethode.

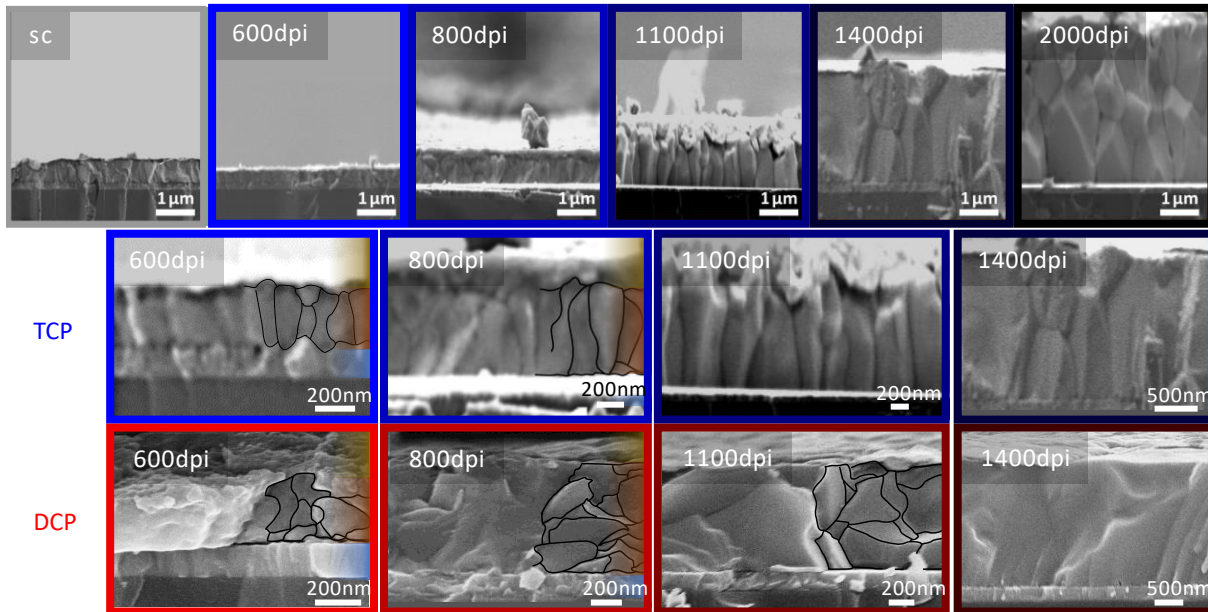


Abbildung 5.3.6: Kristallisation: Vertikales Kristallwachstum. REM-Querschnittsaufnahmen von Tintenstrahlgedruckten TCP-Dünnschichten (oben) abhängig von der gedruckten Auflösung zusammen mit einer drehbeschichteten (sc) Referenz; gleiche Aufnahmen als Vergrößerung (mittig); REM-Querschnittsaufnahmen von DCP-Dünnschichten abhängig von der gedruckten Auflösung. Substrat Glas/ITO/NiO_x (unten). Zur besseren Sichtbarkeit sind einzelne Übergänge farblich bzw. der Kantenverlauf hervorgehoben mit blauer ITO-, brauner Perowskit- und gelber Oberflächenmarkierung.

liegen im Bereich hier dargestellten und in Ref. [215] gezeigten Referenzschicht, was auf eine ähnlich schnelle Nukleationsrate und Kristallwachstum hinweist. Je dicker der Nassfilm, und damit auch je größer das Volumen des hochsiedenden (und Komplexe bildenden) DMSO, desto länger ist Zeitdauer, in der Diffusion der Feststoffe im Nassfilm zu den Kristallkeimen stattfinden kann und so die Kristalle wachsen lässt, was eine Erklärung für die Größendifferenz sein könnte. Im Bereich der für Perowskit-Solarzellen relevanten Absorberschichtdicken (600 dpi - 1100 dpi) sind die durchschnittlichen Korngrößen zwar im Bereich der drehbeschichteten Referenz oder größer aber immer noch kleiner als mögliche Diffusionslängen von über 1 μm in Perowskiten[248, 249], was zu erhöhten Defektdichten und damit nicht-strahlenden Rekombinationsverlusten der generierten Ladungsträger an den Korngrenzen führen kann. Die geringeren Korndurchmesser der TCP-Oberflächen, können neben dem unterschiedlichen Lösungsmittelsystem und Trocknungsrate auch den Ursprung in der MABr-freien Komposition haben, was größere Korngrößen zu Folge hat.[250] Größere Korndurchmesser können auch mit Zusätzen in der Präkursorlösung, z.B. Lewis-Basen [251–254] oder Chlorid-Präkursoren wie ACl oder PbCl_2 [255–257], die den Kristallisationsprozess beeinflussen, erreicht werden.

Einen weiteren Qualitätsfaktor für polykristalline Dünnschichten ist das vertikale Kristallwachstum. Je weniger Korngrenzen in der vertikalen entstehen, desto geringer ist die Wahrscheinlichkeit für nicht-strahlende Rekombination der generierten Ladungsträger. REM-Querschnittsaufnahmen zur Untersuchung des vertikalen Kristallwachstums sind in Abbildung 5.3.6 für Tintenstrahl-gedruckte TCP-Dünnschichten zusammen mit einer drehbeschichteten Referenz und für gedruckte DCP-Dünnschichten gezeigt. Im Falle der TCP-Dünnschichten sind über alle Auflösungen hinweg nur wenige (ca. 0-2) vertikale Korngrenzen erkennbar und teilweise schichtdickenhohe, durchgängige Körner erkennbar, was deutlich größeren vertikalen Korngrößen verglichen mit Ref.[209] entspricht, und somit einen guten Ladungsträgertransport erlaubt. Die Breite der vertikalen Körner entspricht den aus den Oberflächen-REM-Aufnahmen ermittelten Korndurchmessern. Die mit dem Standarddrehbeschichtungsverfahren als Referenz hergestellte TCP-Dünnschicht gleicht der mit 600 dpi gedruckten Schicht hinsichtlich der Schichtdicke der Anzahl der vertikalen Korngrenzen. Dickere Schichtdicken

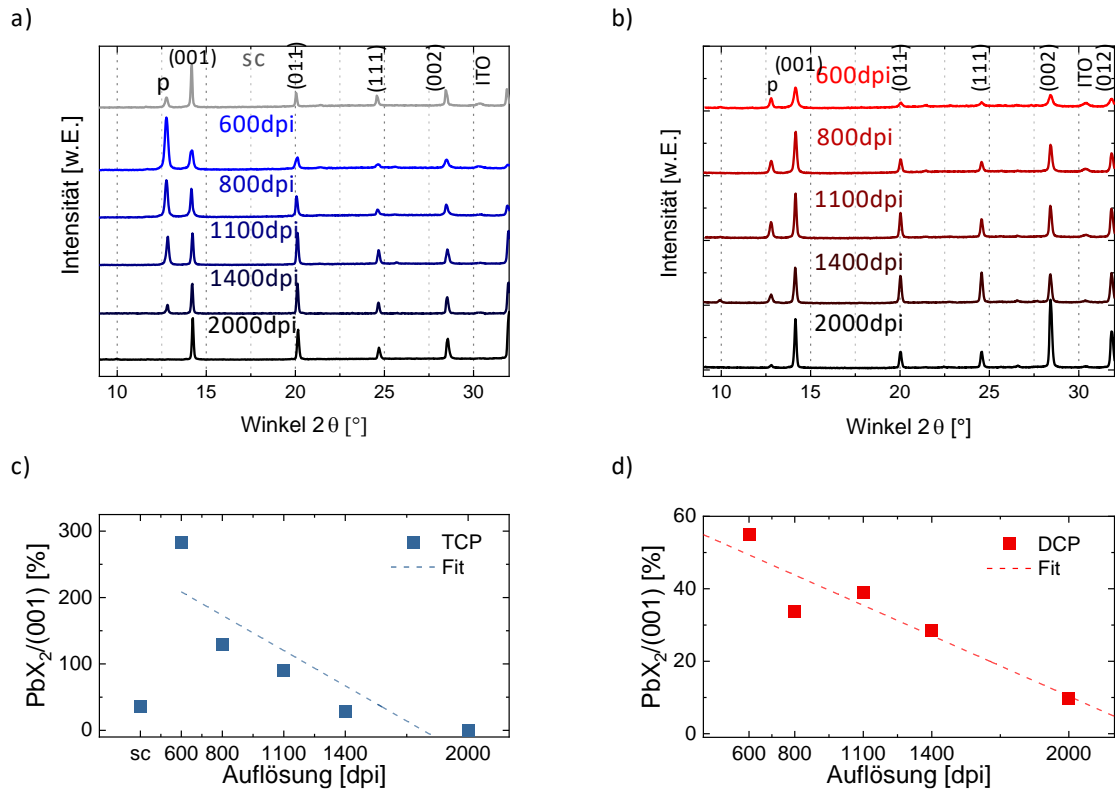


Abbildung 5.3.7: Kristallisation: Röntgendiffraktogramme mit verschiedener Auflösung gedruckter a) TCP-Dünnschichten (mit einer drehbeschichteten Referenz (sc)) und b) DCP-Dünnschichten mit angegebenen kubischen Kristallorientierungen entnommen aus Ref. [258]. p markiert den kubischen PbX_2 (100)-Peak.[259] Relatives PbX_2 - zu (001)-Perowskit-Peakverhältnis der gedruckten c) TCP-Dünnschichten und d) DCP-Dünnschichten. Substrate Glas/ITO/ NiO_x für TCP und Glas/ITO/ NiO_x /2PACz für DCP.

bis etwa $1\ \mu\text{m}$ (entspricht hier ca. 1000 dpi) mit einer ähnlich geringen Anzahl horizontaler Korngrenzen sind auch mit Drehbeschichtung möglich[254], allerdings stellt dies die obere Grenze der mit Drehbeschichtung und Antilösungsmittel-Methode herstellbaren Perowskit-Schichtdicken dar (begrenzt durch Präkursorlöslichkeit und Drehgeschwindigkeit). Vergleicht man die mit dem jeweiligen Verfahren gedruckten und getrockneten TCP- und DCP-Dünnschichten, ist die Vielzahl der vertikalen Korngrenzen in den DCP-Dünnschichten auffällig. Neben der unterschiedlichen Perowskit-Komposition kann der Grund dafür auch im Lösungsmittelsystem bzw. im Trocknungsverfahren liegen. Der gleiche TCP-Druckprozess im DCP-Trocknungsverfahren führt zu unterschiedlichen Photolumineszenzzerfallskurven und Schichtdickenoptima in Solarzellen (siehe unten), sodass der Einfluss der Trocknung ausschlaggebend zu sein scheint. Verglichen mit dem in Ref.[71] untersuchten Kristallwachstum, scheint der TCP-Trocknungsprozess zu einem lateralen Wachstum und der DCP-Trocknungsprozess zu einem Top-Down oder Bottom-Up-Wachstum zu führen.

Zusätzlich zur Kristallmorphologie beeinflusst der Umwandlungsgrad (Transformationsgrad) der Präkursoren zu einem stöchiometrischen Perowskit die optoelektronischen Eigenschaften. Zur Untersuchung der Vakuumtrocknung auf die Perowskit-Formation werden Röntgendiffraktogramme von mit verschiedenen Auflösungen gedruckten und im jeweiligen Vakuumprozess getrockneten TCP- und DCP-Dünnschichten betrachtet, siehe Abbildung 5.3.7 a) bzw. b). Zusammen mit den Tintenstrahl-gedruckten TCP-Dünnschichten ist eine drehbeschichtete Referenz gezeigt. Alle gedruckten Dünnschichten zeigen eine deutlich sichtbar definierte Kristallstruktur ähnlich des drehbeschichteten Referenzdiffraktogramms, die in beiden Fällen der kubischen entspricht. Dies ist durch die Abwesenheit des tetragonalen (121)-Peaks bei $2\theta \approx 24,3^\circ$ bei gut sichtbaren kubischen (011)- und (111)-Peaks ersichtlich[258] und stimmt mit Publikationen ähnlicher drehbeschichteter Perowskite überein.[56, 215] Mit der

Auflösung ändert sich allerdings die relative Höhe zwischen den Peaks und damit die Verteilung der Ausrichtung der polykristallinen Schicht (Röntgendiffraktogramme bis $2\theta \approx 50^\circ$ für TCP-Dünnschichten sind im Anhang in Abbildung A.1.5 gezeigt) und der Transformationsgrad vom Präkursor zum Perowskiten, der am kubischen PbX_2 -Peak bei $2\theta \approx 12,7^\circ$ bzw. dem Verhältnis von PbX_2 - zu (001)-Perowskit-Peak bei $2\theta \approx 14^\circ$ ($\text{PbX}_2/(001)$) qualitativ bestimmt werden kann. Das $\text{PbX}_2/(001)$ -Verhältnis ist in Abbildung 5.3.7 c) für TCP- und in d) für DCP-Dünnschichten gezeigt. Dabei zeigt sich ein systematischer Trend für beide Perowskite: mit der Dicke der Nassschicht nimmt der PbX_2 -Peak substantiell ab, bis er bei 2000 dpi fast nicht mehr sichtbar ist. Auch bei der Gegenüberstellung der drehbeschichteten Referenzschicht mit gedruckten Schichten ähnlicher Dicke zeigt sich ein deutlich höherer PbX_2 -Gehalt und damit eine nicht komplette Formation bei den gedruckten Schichten. Somit scheinen zwar die Nukleationsraten und das Kristallwachstum ähnlich, aber die Kristallzusammensetzung unterscheidet sich maßgeblich. Verbliebenes PbX_2 in der Absorberschicht kann verschiedene Auswirkungen haben, je nach dem wo es sich befindet und welche h- und e-selektiven Schichten genutzt werden. Zu dicke PbX_2 -Schichten am Übergang zu den Transportschichten oder zwischen den Perowskit-Körnern führt zur elektrischen Isolation, dünne PbX_2 -Schichten an den Transportschichten könnte eine Elektronen- oder Lochblockschicht oder Energieniveau anpassende Wirkungen haben, je nach genutztem h- oder e-selektiven Kontakt.[260] Eine Methode um bei gleicher Nassfilmdicke verschiedene Transformationsgrade einzustellen und deren Auswirkungen sind in Kapitel 8 gezeigt.

Da die Röntgendiffraktogramme der mit unterschiedlichen Auflösungen gedruckten Perowskit-Dünnschichten Unterschiede im Transformationsgrad aufweisen, wird mit Röntgen-Photoelektronenspektrographie (XPS) die elementare Zusammensetzung der Oberflächen der Dünnschichten untersucht. Um potentielle Einflüsse des Trocknungsbildes zu erkennen, wird XPS örtlich aufgelöst auf dem inneren homogenen ca. $9 \times 9 \text{ mm}^2$ Bereich der gedruckten Quadrate gemessen. Die Sondierungstiefe beträgt ca. 10 nm (ermittelt mit Ref. [260, 261]). Die aus den Spektrogrammen ermittelte relative elementare Zusammensetzung der Oberfläche von fünf Schichten unterschiedlicher gedruckter Auflösung ist in Abbildung 5.3.8 a) für das A-Kation Cäsium, Stickstoff als Observable für die organischen A-Kationen MA und FA, und Brom und Iod als X-Anionen jeweils im Verhältnis zum B-Kation Pb dargestellt. Wird die Homogenität der Elementverhältnisse auf der Oberfläche betrachtet, ist für dickere Schichten gedruckt mit $>1100 \text{ dpi}$ eine Abnahme zu erkennen, dünnere Schichten zeigen eine deutlich homogenere Verteilung. Außerdem ist ersichtlich, dass sich die Elementverhältnisse mit zunehmender Schichtdicke verändern. Abbildungen 5.3.8 b), c) und d) zeigen die Mittelwerte der Oberflächen für die verschiedenen Schichtdicken für je Cs/Pb, N/Pb bzw. A-Kationen/Pb und Abbildungen 5.3.8 e), f) und g) zeigen die Mittelwerte für je Br/Pb, I/Pb bzw. X-Anionen/Pb. Hier zeigt sich eine Zunahme der A-Kationen und X-Anionen mit steigender Schichtdicke. Dies weist auf einen zunehmenden AX-Überschuss ($X/\text{Pb} > 3$ und $A/\text{Pb} > 1$) an der Oberfläche hin. Außerdem ist eine breitere Verteilung, dargestellt als Standardabweichung für dickere Dünnschichten ersichtlich, was die zunehmende Inhomogenität widerspiegelt. Da in mehreren XPS-Studien an Perowskit-Oberflächen ebenfalls ein Bleimangel ermittelt wurde [180, 262–264], könnte dieser auch aus einem systematischen Fehler resultieren, sodass Aussagen nur über den relativen Trend und nicht die absoluten Elementarverhältnisse gemacht werden.

Zusammen mit den mithilfe der XRD ermittelten PbX_2 zur Perowskit-Verhältnissen, ergibt sich folgendes Kristallisationsmuster: Dünne Perowskit-Schichten beinhalten mehr nicht reagiertes PbX_2 in der Gesamtschicht und ein geringeres AX/PbX_2 Verhältnis an der Oberfläche, was sich zu dickeren Schichten hin zu einer kompletteren Transformation ohne Überschuss- PbX_2 in der Gesamtschicht und höherem AX/PbX_2 Verhältnis an der Oberfläche führt. Die initiale Nassfilmschichtdicke hat also eine substantielle Auswirkung auf die Kristallisation in der Gesamtschicht als auch auf die Oberfläche, was Auswirkungen auf den Ladungstransport und nicht-strahlende Rekombination in der Schicht als auch auf die nicht-strahlende Rekombination und Extraktion an der Grenzfläche zur h- bzw. e-selektiven Schicht haben kann.[260]

Der mit der Nassfilmdicke unterschiedliche Transformationsgrad und die Schichtdicke selbst haben Einfluss auf die optoelektronischen Eigenschaften der Perowskit-Dünnschichten. Die Auswirkungen auf die optischen Eigenschaften in Form der Transmission sind in Abbildung 5.3.9 a) für TCP-Schichten und b) für DCP-Schichten abhängig von der Druckauflösung gezeigt. In beiden Fällen ist die Bandlückeneinfluss klar zu erkennen und

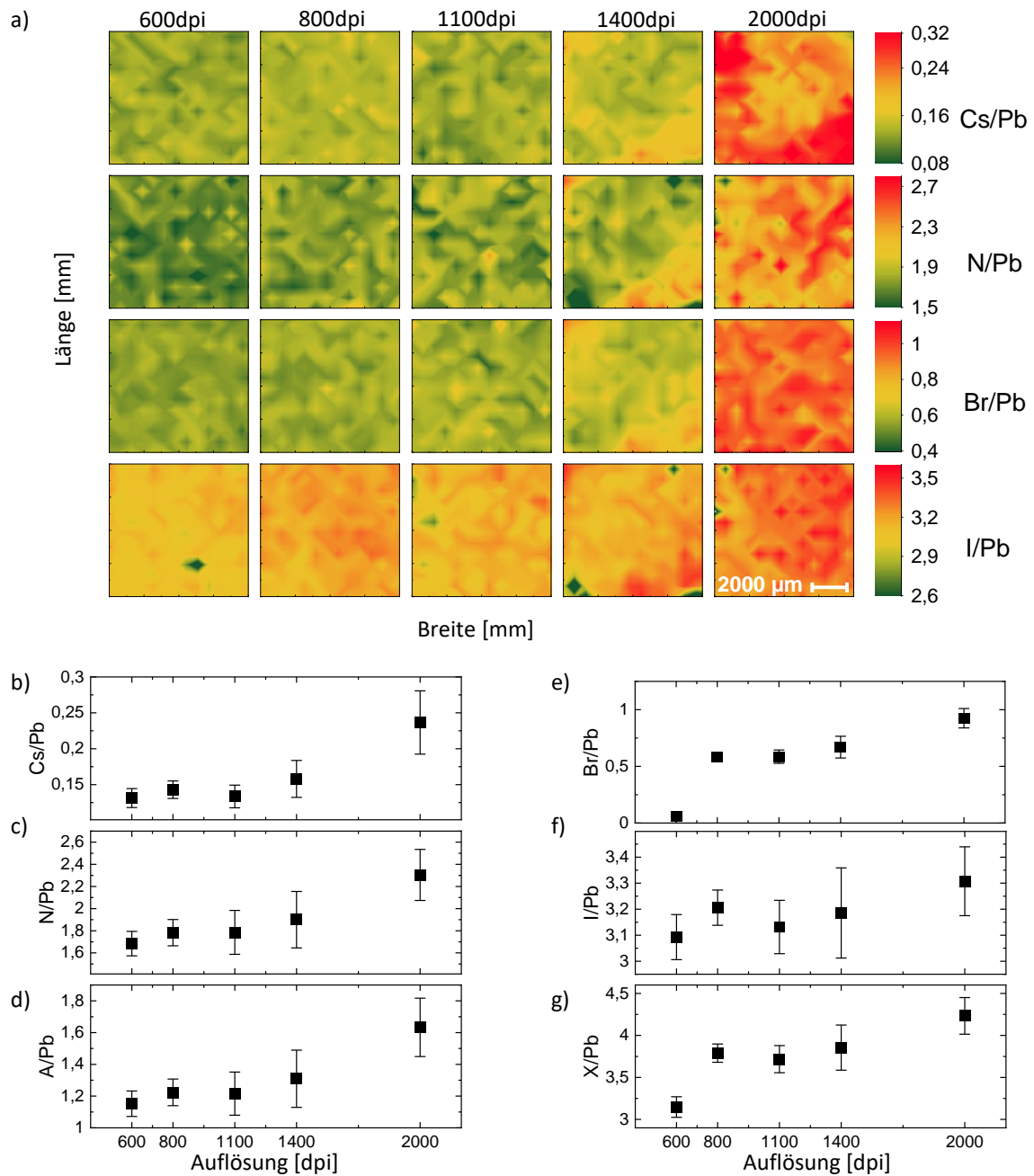


Abbildung 5.3.8: Kristallisation: Oberfläche. a) Örtlich aufgelöste Element-Verhältnisse von mit verschiedener Auflösung gedruckten TCP-Dünnschichtoberflächen extrahiert aus Röntgen-Photoelektronen-Spektrogrammen. Gemittelte Elementverhältnisse der ortsaufgelösten Messungen der A-Kationen zu Blei-Kation Verhältnisse b) Cs/Pb, c) N/Pb und dem resultierenden d) A/Pb und X-Anionen zu Blei-Kation Verhältnisse e) Br/Pb, f) I/Pb und der Summe g) X/Pb. Die Stöchiometrie der Präkursoren in der Tinte ist $\text{Cs}_{0,1}(\text{CH}_2(\text{NH}_2)_2)_{0,75}(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{0,15}\text{Pb}(\text{I}_{0,85}\text{Br}_{0,15})_3 = \text{APbX}_3$. Substrat: Glas/ITO/NiO_x.

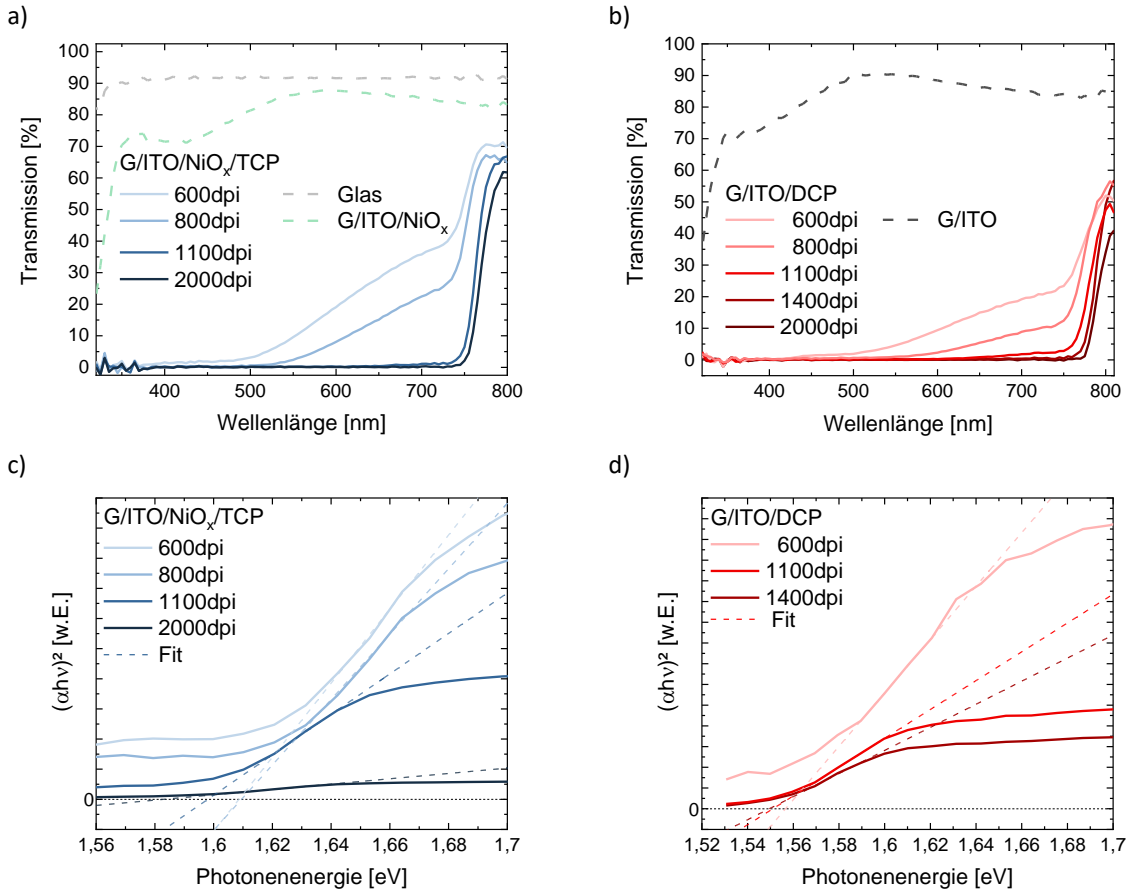


Abbildung 5.3.9: Kristallisation: Optische Eigenschaften. Transmission mit verschiedener Auflösung gedruckter Perowskit-Dünnschichten auf a) Glas/ITO/NiO_x für TCP sowie b) auf Glas/ITO für DCP inkl. Referenztransmission der Substrate. Tauc-Kurven mit eingezeichneter Fitgerade zur Abschätzung der Bandlücke für c) TCP und d) DCP.

bei dicken Schichten gedruckt mit >1000 dpi wird fast kein höher energetisches Licht als die Bandlücke mehr transmittiert. Die Schichtdicken der mit kleiner Auflösung gedruckten Schichten reichen nicht aus um bandlückennahe Photonen zu absorbieren. Erst im Bereich der PbI₂-Bandlücke von ca. 514 nm bzw. 537 nm ($E_{g,PbI_2} \approx 2,31$ eV - 2,41 eV) [265, 266] wird die Transmission minimal. Abbildung 5.3.9 c) und d) für TCP-Schichten bzw. für DCP-Schichten zeigt den Einfluss auf die Bandlücke der Dünnschichten abhängig von der Druckauflösung ermittelt mit linearen Fits in Tauc-Kurven. Für beide Prozesse zeigt sich der gleiche Trend, die Bandlücke dünner Schichten mit hohem PbI₂-Anteil ist im Vergleich zu mittleren und dicken Schichten um ca. 5-10 meV zu höheren Bandlücken hin verschoben, was mit Untersuchungen von drehbeschichteten Perowskit-Dünnschichten mit PbI₂-Mangel bzw. -Überschuss übereinstimmt.[260] Der durch die Nassfilmdicke unterschiedliche Transformationsgrad beeinflusst somit die optischen Eigenschaften der Dünnschichten.

Die optoelektronischen Eigenschaften in Form einer Abschätzung der Rekombinationsrate bzw. der inversen Lebensdauer der angeregten Ladungsträger, die von der Defektdichte abhängt und damit Qualitätskriterium eines Halbleitermaterials ist, kann mithilfe zeitlich aufgelöster Photolumineszenzspektroskopie (TRPL) untersucht werden. Dazu wird der Zerfall des PL-Signals interpretiert, was durch Ladungsträgerextraktion und Grenzflächenrekombination in Anwesenheit von h- oder e-selektiven Schichten und/ oder einer Elektrode erschwert wird.[186, 187] Die meisten Publikationen im Feld der Perowskit-Photovoltaik beschreiben den TRPL-Zerfall bei geringer Fluenz, also bei Vernachlässigung der Auger-Rekombination, mit einer exponentiellen Funktion aus zwei Termen $E(t) = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2)$. Hierbei ist τ_1 ein gemischter, nicht näher betrachteter Lebensdauer-

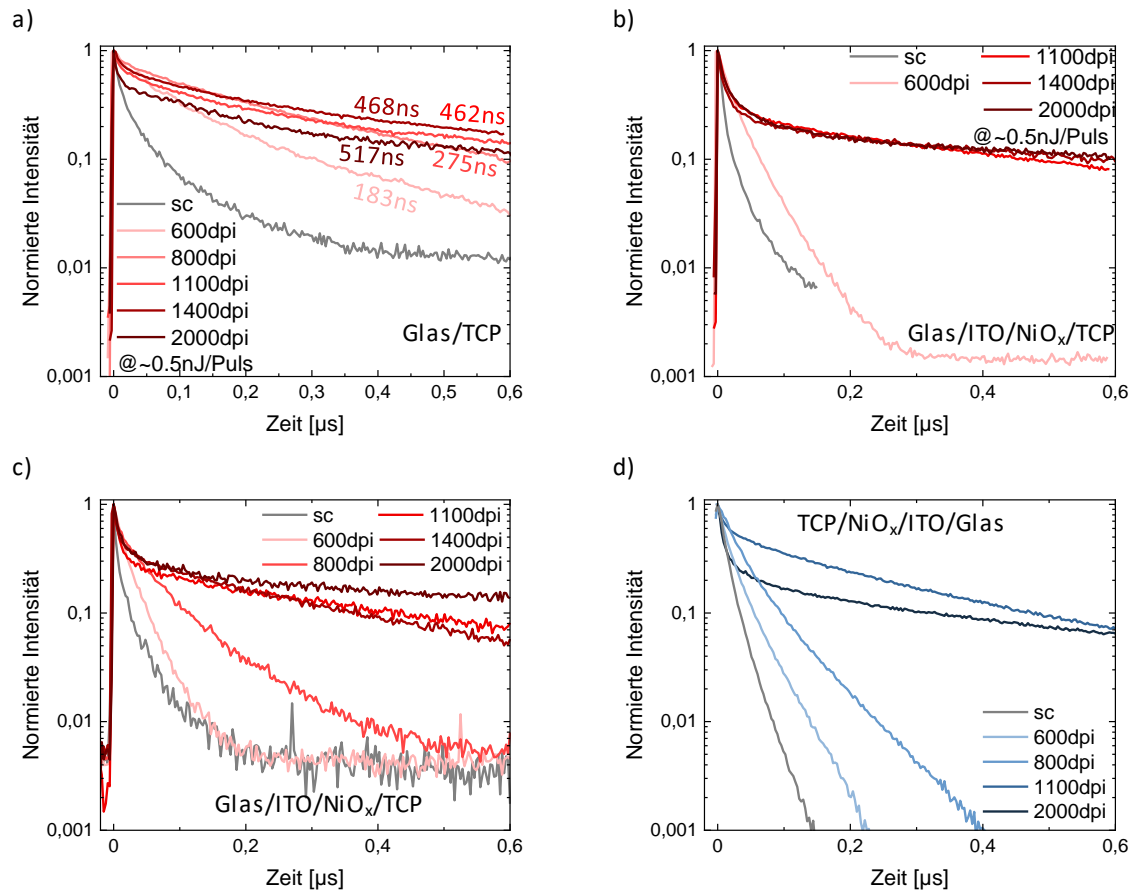


Abbildung 5.3.10: Kristallisation: Optische Eigenschaften. Zeitlich aufgelöste Photolumineszenzabnahmen mit verschiedener Auflösung gedruckter Perowskit-Schichten zusammen mit einer drehbeschichteten Referenz auf a) einem inerten, passivierenden Glassubstrat und b) auf Glas/ITO/NiO_x bei kleiner Fluenz von ca. 0,3 nJ/cm². Vergleich der Anregung von c) der Perowskit-Seite auf Glas/ITO/NiO_x mit d) der Anregung durch die Glasseite bei kleiner Fluenz von ca. 7,5±4 nJ/cm².

Koeffizient, der schnelle Effekte wie Ladungsträgerextraktion darstellt, und τ_2 im Sättigungsbereich wird als Lebensdauer der Ladungsträger bei der Untersuchung von Defektdichten und Diffusionslängen herangezogen.[267–269] Um den Einfluss von Grenzflächenrekombination und Ladungsträgerextraktion zu vermeiden, werden zuerst mit unterschiedlichen Auflösungen gedruckte Perowskit-Schichten auf einem inerten, passivierenden Glassubstrat untersucht. Dabei zeigen sich bei allen Zerfallskurven zwei Anteile (siehe Abbildung 5.3.10 a)), ein schneller Zerfall in den ersten Nanosekunden, der in Abwesenheit von Auger-Rekombination und Ladungsträgerextraktion abhängig von der strahlenden Rekombination ist, und ein nachfolgender Sättigungsbereich abhängig von der Shockley-Read-Hall (SRH)-Rekombination. Die beiden dünnen mit 600 dpi bzw. 800 dpi gedruckten Schichten weisen einen schnelleren Zerfall auf ($\tau_2 < 300$ ns) im Vergleich zu den dickeren Schichten, was auf eine höhere SRH-Rekombinationsrate und mehr Defekte hindeutet, die evtl. im Zusammenhang mit dem höheren PbX₂-Anteil der Schichten stehen. Gedruckte Perowskit-Schichten auf dem System ITO-Elektrode/h-selektives NiO_x in Abbildung 5.3.10 b) zeigen einen ähnlichen Trend, aber eine Änderung der Lebensdauer τ_1 ist ersichtlich, die unter anderem durch die zusätzliche Ladungsträgerextraktion oder Grenzflächenrekombination verringert sein könnte. Neben der zusätzlichen Ladungsextraktion, die auch τ_2 -Lebensdauern der dünnen Perowskit-Schichten verringert, unterscheiden sich die Kontaktwinkel und Rauigkeiten von Glas- und Glas/ITO/NiO_x-Substraten und es ist eine leicht unterschiedliche Trocknung und Kristallisation zu erwarten, die sich auf τ_2 -Lebensdauern auswirken kann. In Summe weisen die langen τ_2 -Lebensdauern der dickeren Schichten auf eine geringe Defektdichte hin und unterscheiden sich nur leicht von den Schichten auf einem inerten Glassubstrat.

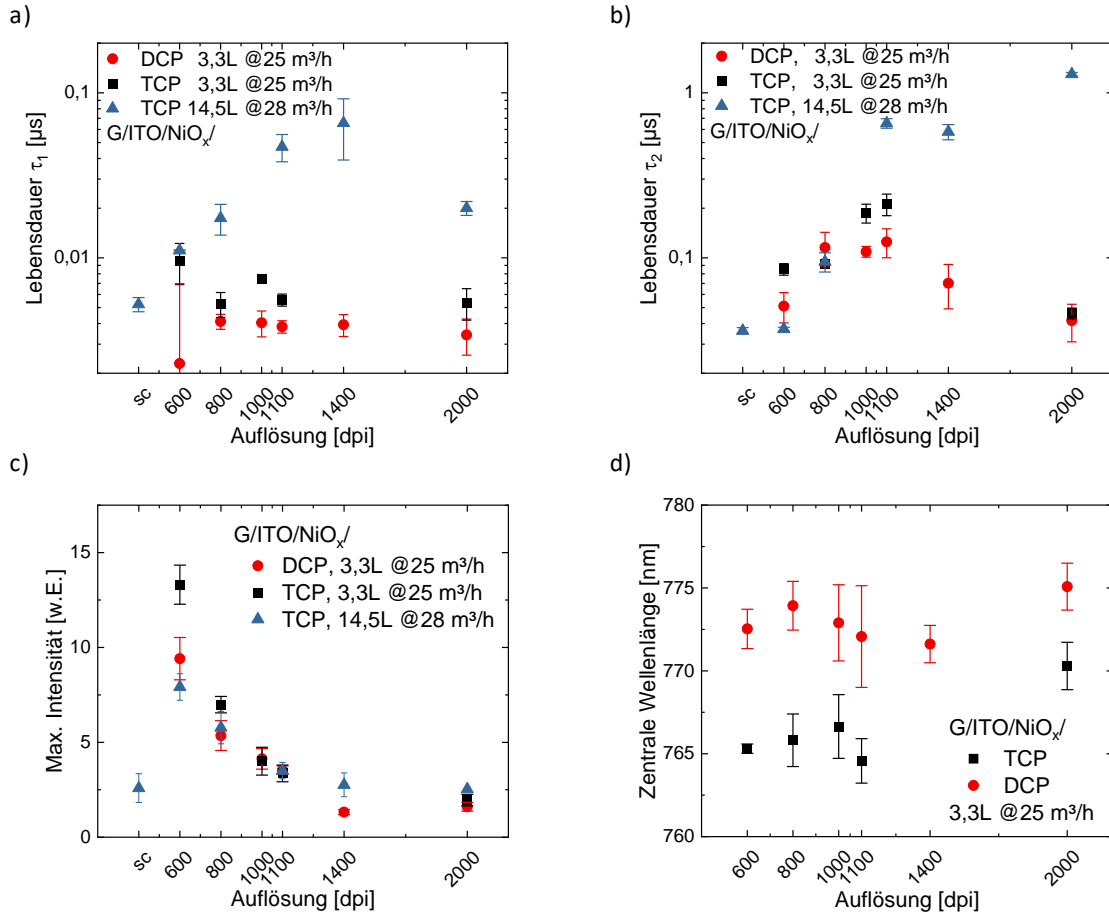


Abbildung 5.3.11: Lebensdauerkonstanten a) τ_1 und b) τ_2 von gedruckten DCP- und TCP- Dünnschichten verschiedener Auflösung getrocknet im jeweils angegebenen Prozess. Lebensdauern extrahiert mit dem Fitmodell $E(t) = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2)$ aus TRPL-Messungen. c) Maximale Intensität und d) zentrale Emissionswellenlänge der gleichen DCP- und TCP- Dünnschichten extrahiert mit einem Gauß-Kurven Fitmodell. Für a)-c) ist jeweils eine drehbeschichtete (sc) TCP-Referenz gezeigt.

Zur Untersuchung der Ladungsträgerextraktion sind in den Abbildungen 5.3.10 c) und d) TRPL-Aufnahmen gezeigt, bei den Ladungsträger von der Perowskit-Seite, also weit entfernt von der Elektrode, bzw. durch die Glasseite angeregt werden, wodurch die Ladungsträger nahe an der ITO/NiO_x-Extraktionsschicht generiert werden. Während sich die Zerfallskurven der dünnen drehbeschichteten und mit 600 dpi gedruckten Dünnschicht bezüglich der Anregungsart und auch untereinander kaum unterscheiden, was auf ähnliche Transport- und Rekombinationseigenschaften trotz des unterschiedlichen PbX₂-Gehalts in der Schicht hindeutet, ist für die dickeren Schichten ein leichter Unterschied festzustellen. Zum einen verändert sich τ_1 , zu anderen sinkt τ_2 leicht. Die Interpretation ist schwierig, da τ_1 von den Ladungsträgermobilitäten der NiO_x- und Perowskit-Schicht, der Bandanpassung und der sich infolge der Anregung verändernden Fermi-Niveauteilung abhängt. Ähnliche schnelle Zerfallsraten bei der Anregung von beiden Anregungsseiten wird mit großen Diffusionslängen und einer guten Ladungsträgerinjektion in Zusammenhang gebracht (hier bis 800 dpi, evtl. 1100 dpi), während bei keiner Änderung zwischen der Anregungsseite bei gleichzeitig langer Lebensdauer (hier 2000 dpi) von einer schlechten Injektion ausgegangen wird.[248, 260, 270] Weitere TRPL-Messungen höherer Fluenz auf Glas- und ITO/NiO_x-Substraten sind in Abbildung A.1.4 im Anhang gezeigt.

Zusammenfassend sind die ermittelten Lebensdauern auf Glas/ITO/NiO_x für gedruckte TCP-Schichten in beiden Vakuumprozessen getrocknet und von DCP-Schichten abhängig von der Druckauflösung in Abbildung 5.3.11 a) für die Lebensdauer τ_1 und in b) für τ_2 gezeigt. Auffallend ist die scheinbare Unabhängigkeit von τ_1

im DCP-Trocknungsprozess von der Schichtdicke von TCP- als auch DCP-Dünnschichten, eventuell im Zusammenhang mit der höheren Anzahl vertikaler Korngrenzen in der Perowskit-Schicht, während die τ_1 -Lebensdauer beim TCP-Prozess ansteigt, mutmaßlich eine Folge der Entfernung des Anregungsortes von der Elektrode (bis 1400 dpi) bzw. dem Überschreiten der Diffusionslänge (im Fall von 2000 dpi). Die Lebensdauer τ_2 steigt in allen Fällen mit der Schichtdicke an, allerdings wird beim DCP-Trocknungsprozess ein Maximum bei 1100 dpi erreicht. Ursache könnten die unterschiedlichen Trocknungsraten sein, die für die vollständige Trocknung der dicken Filme nicht ausreichen. Das im DCP-benutzte Tensid α LP scheint keinen Einfluss auf die Lebensdauern zu haben (siehe Abbildung A.1.6 im Anhang). Anzumerken ist, dass sich mit der Schichtdicke unabhängig vom Prozess die PL-Intensität verringert, evtl. durch einem vom PbX_2 -Gehalt bzw. Formationsgrad abhängigen Brechungsindex und besserer Auskopplung oder mit der Schichtdicke steigender Reabsorption (siehe Abbildung 5.3.11 c)). Die zentrale Wellenlänge des Gauß-förmigen PL-Spektrums verschiebt sich infolge verschiedenen Transformationsgrade, ermittelten Bandlückenverschiebungen, Schichtdicken und Rauigkeiten und damit Auskopplung leicht (siehe Abbildung 5.3.11 d)).[271]

Somit ist je ein Trocknungs- und Kristallisationsprozess entwickelt, der für gedruckte TCP- bzw. DCP-Nassfilme eine Trocknung mit homogener zentraler Fläche und eine Kristallisation erlaubt, die zu polykristallinen Perowskit-Dünnschichten ohne Kleinstlöcher und mit wenigen lateralen wie vertikalen Korngrenzen und somit gute optoelektronischen Eigenschaften für den Einsatz in Solarzellen versprechen. Da die Nassfilmdicke und die Trocknung dieser einen Einfluss auf alle gezeigten Charakterisierungen hat, werden im Folgenden auf Grundlage dieser Prozesse Tintenstrahl-gedruckte Perowskit-Absorberschichten in komplette Solarzellenarchitekturen integriert und deren Einfluss auf Solarzellenkennzahlen untersucht.

5.4 Solarzellen mit Tintenstrahl-gedrucktem Perowskit-Absorber

Der in den vorangegangenen Unterkapiteln diskutierte Tintenstrahl-druck- und Trocknungsprozess für TCP- und DCP-Absorberschichten wird im Folgenden in komplette Solarzellenarchitekturen integriert und damit der Einfluss auf Solarzellenkennzahlen untersucht. Dabei muss bei der Wahl der Zellarchitektur neben den optoelektronischen Eigenschaften und Energieniveaueinstellung auf die Benetzbarkeit beachtet werden, siehe Unterkapitel 5.2. Das hier verwendete Tintensystem und Solarzellendesign, das auf strukturierten Glas/ITO Substraten beruht, schließt damit für hohe Effizienzen benutzte hydrophobe polymerische h-selektive Schichten wie PTAA[50, 216] oder Poly-TPD[87] und Carbazol-basierte selbstorganisierte Monolagen (*engl.* self-assembled monolayer, SAM) wie 2PACz[165] als alleinige h-selektive Schicht aufgrund der auf strukturiertem Glas/ITO inhomogenen Adsorption[272] und damit lokalen Benetzungsunterschieden, als Substratoberfläche aus. Deshalb wird im Folgenden NiO_x als h-selektive Schicht in Kombination mit einer e-selektiven C_{60} -Fulleren-Schicht in Kombination mit einer BCP-Grenzschicht zur verbesserten Elektronenextraktion genutzt [160, 273], siehe Solarzellenarchitektur in Abbildung 5.4.1 a). Dabei werden zwei verschiedene Herstellungsmethoden gewählt, das in Ref. [175] entwickelte mittels Elektronenstrahl verdampfte (eB) NiO_x und kathodenzerstäubtes (sp) NiO_x . Als n-i-p Solarzellenarchitektur kommen in Ref. [158] eingeführte SnO_x -Nanopartikel (3-4 nm Durchmesser) hergestellt mittels Drehschleudern der Dispersion in Wasser und das ebenfalls mit Drehschleudern aufgebraute organische Molekül spiro-OMeTAD mit anschließender Sauerstoff-p-dotierung zum Einsatz[274], siehe Abbildung 5.4.1 b). Ein Energieniveau-Diagramm der Einzelschichten der beiden Zellarchitekturen ist in Abbildung c) für p-i-n bzw. d) n-i-p gezeigt. Die Energieniveaus der Transportschichten sind der Literatur entnommen [158–160, 163, 164], die des gedruckten TCP- und DCP-Absorbers sind mithilfe von Photoelektronen- und Photospektroskopie ermittelt. Die Energieniveau-Diagramme beider Zellarchitekturen lassen eine gute Ladungsträgerextraktion und effizienten Transport erwarten, was aber durch nicht berücksichtigte und abgebildete Bandverbiegungen beim Kontakt der Einzelschichten beeinflusst wird.

Zuerst werden die Auswirkungen der Auflösung des Tintenstrahl-gedruckten Perowskit-Nassfilms und der damit eingehenden Schichtdicke, Trocknung und Kristallisation untersucht. Dabei wird der TCP-Prozess in der p-i-n NiO_x -Architektur betrachtet. Abbildung 5.4.2 a) zeigt charakteristische *JV*-Kennlinien von mit unterschiedlichen Auflösungen gedruckten TCP-Schichten. Es ist ein klarer Trend ersichtlich: mit zunehmender Auflösung von 600 dpi bis 1100 dpi steigt die Kurzschlussstromdichte J_{sc} an und fällt danach wieder ab. Dies ist genauer in der Betrachtung der externen Quanteneffizienz (EQE) in Abbildung 5.4.2 b) untersucht. Die EQE der 600 dpi-Zelle zeigt deutliche Verluste im langwelligen Bereich, die aus der schlechten Perowskit-Transformation resultieren (siehe Abbildung 5.3.9 bzw. Abschnitt 5.3). Das ist zum einen aus dem Vergleich mit der ähnlich dicken drehgeschleuderten (sc) Referenz sichtbar, zum anderen durch den Anstieg der EQE im Bereich der PbI_2 -Bandlücke von ca. 537 nm[266]. Auch die leicht verschobene Bandlücke ist zu erkennen und trägt zur reduzierten J_{sc} bei. Mit steigender Auflösung bis 1100 dpi wird der langwellige Anteil besser absorbiert und trägt zur J_{sc} bei. Höhere Auflösungen führen zu dickeren Schichten und einer breitbandigen EQE-Reduktion, ein Hinweis für das Überschreiten der Diffusionslänge. Im Vergleich mit der sc-Referenz zeigt sich durch die Rauigkeit aller gedruckten Schichten kein ausgeprägtes Interferenzverhalten im hohen Wellenlängenbereich sowie eine leichte Reduktion der EQE im Wellenlängenbereich unter 500 nm. Dies könnte auf eine erhöhte Oberflächenrekombination hinweisen. Betrachtet man die Box-Plot Statistik in Abbildung 5.4.2 c), die die J_{sc} in Abhängigkeit der Auflösung und des genutzten NiO_x als h-selektive Schicht zeigt, wird der Trend bestätigt. Auffallend ist die Zunahme der J_{sc} -Hysterese zwischen Rückwärts- und Vorwärtsmessung mit der Schichtdicke unabhängig von der NiO_x -Schicht, was für Ladungsträgerakkumulation an mindestens einer der beiden Transportschichten durch eine unterschiedliche Bandanpassung infolge der unterschiedlichen Konversion spricht. Für die beiden verschiedenen NiO_x -Substrate ist zu erkennen, dass das Optimum zu geringeren Schichten hin verschoben ist, was ein Resultat der unterschiedlichen Benetzung (damit Schichtdicke und Kristallisation), aber auch der schlechteren optoelektronischen Eigenschaften wie der Transmission, damit auch der insgesamt niedrigeren J_{sc} , geschuldet sein kann. Die Leerspannungen V_{oc} (siehe Abbildung 5.4.2 d)) zeigen einen steigenden Trend mit höheren Auflösung. Dies resultiert für die dünnen 600 dpi-Zellen aus der höheren Rekombination (siehe

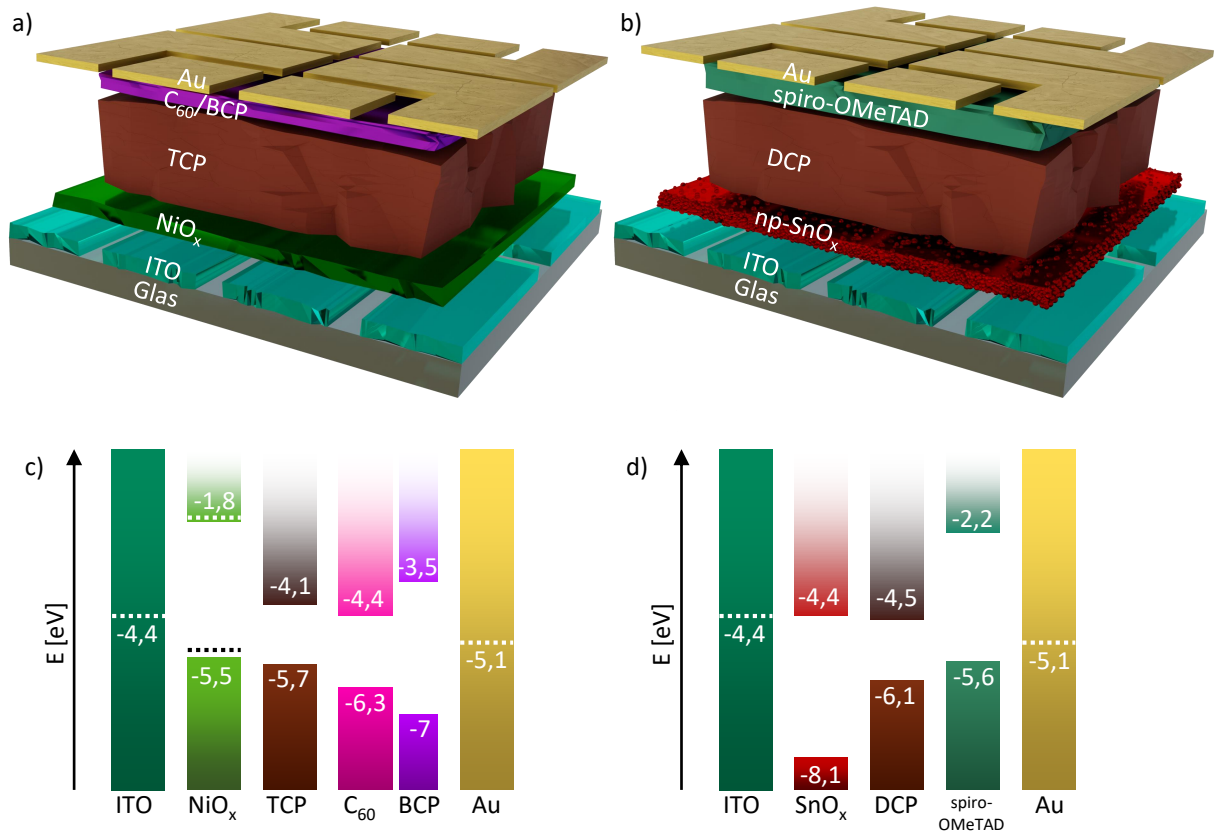


Abbildung 5.4.1: Grafische Darstellung der beiden hier genutzten Zellarchitekturen: a) p-i-n realisiert als Glas/ITO/NiO_x/Perowskit/C₆₀/BCP/Au und b) n-i-p Zellarchitektur Glas/ITO/SnO_x/Perowskit/spiro-OMeTAD/Au mit dazugehörigem Energielevel-Diagramm der Einzelschichten zur Illustration. Energielevel der Transportschichten aus Ref. [158–160], Abschätzung für NiO_x aus Ref. [163, 164] und Werte für Perowskite extrahiert aus UV-Photoelektronen- und Photospektrogrammen.

Abbildung 5.3.10 in Unterkapitel 5.3) eventuell durch die inkomplette Perowskit-Transformation und vermutlich Kleinstlöcher in der Absorberschicht. Mit höheren Auflösung als 800 dpi steigt die V_{oc} als Folge des höheren Serienwiderstands R_s , dessen Einfluss auch in der Abnahme des Füllfaktors (FF) in Abbildung 5.4.2 e) zu sehen ist. Der FF zu dünner Schichten ist Shunt-Widerstands R_{sh} limitiert, der FF zu dicker Schichten ist R_s limitiert. In Summe ergibt sich eine optimale Performance im Bereich zwischen 800 dpi und 1100 dpi, in dem sich ein Trade-off zwischen J_{sc} und FF bzw. R_s zeigt. Mit steigender Schichtdicke steigt auch die Hysterese der Kennlinien. Ebenfalls ist festzustellen, dass selbst sehr ähnliche h-selektive Transportschichten wie eB- und sp-NiO_x zu unterschiedlichen Schichtdickenoptima führen. Das ist neben leicht unterschiedlicher Benetzung und damit Schichtdicke und Kristallisation auf Ladungsträgerextraktions-, -transport- und Transmissionseigenschaften zurückgeführt wird. Eine Schichtdickenoptimierung für eine p-i-n Architektur auf Grundlage eines mit einem zweiten Ausgangsmaterial (identisch zu Ref. [175], detaillierte Unterschiede in Ref. [275]) hergestellten eB-NiO_x und der Einfluss der Vakuumkammer und somit der Trocknung, Schichtdicke und Kristallisation ist in Abbildung A.1.9 bzw. Abbildung A.1.8 im Anhang gezeigt. Ebenfalls findet sich der Einfluss der unterschiedlichen NiO_x-Dünnschichten auf die Transmission in Abbildung A.1.10 im Anhang.

Für den DCP-Prozess ergibt daraus ein ähnliches Bild. Abbildung 5.4.3 zeigt die *JV*-Kennlinien gemessen in Rückwärts- und Vorwärtsrichtung von mit unterschiedlichen Auflösungen gedruckten Perowskit-Solarzellen bzw. die Box-Plot Statistik der PCE. Auch hier zeigt sich der oben diskutierte Trend, wobei das Optimum bei mit 800 dpi gedruckten Zellen liegt. Damit liegt das Optimum bei deutlich dünneren Absorberschichten als im TCP-Prozess, was mit der hohen Anzahl der vertikalen Korngrenzen in der DCP-Schicht zu erklären ist. Dies führt zu kürzeren Diffusionslängen, wofür auch die Lebensdauerkonstanten der PL-Zerfallskurven sprechen (siehe Abbildung 5.3.10).

Neben der durch die Schichtdicke, initialer Trocknung und damit Kristallisation wurde die Evakuierungsdauer in Ref. [211] als Einflussfaktor für Morphologie und Solarzellenkennzahlen ermittelt. Im Folgenden wird deshalb der Einfluss der Vakuumtrocknung per se, die Vakuumtrocknungsdauer und das anschließende Ausheizen betrachtet. Abbildung 5.4.4 a) zeigt die Box-Plot-Statistik der ermittelten Wirkungsgrade ohne Vakuumtrocknen, mit Vakuumtrocknungsdauern zwischen 1 min und 30 min mit anschließendem Ausheizen auf einer Heizplatte (HP) bei 100°C und ohne eine solche Nachbehandlung. Die unterschiedliche Kristallisation der nicht Vakuumgetrockneten Perowskit-Solarzellen (PSZ) führt zu Wirkungsgraden von über 10%, was deutlich unter den Mittelwerten der Vakuum getrockneten PSZ liegt. Zwischen den unterschiedlichen Vakuumtrocknungsdauern ist ein leichter Trend hin zu optimalen Zeiten zwischen 5 min und 15 min zu erkennen, wobei die maximal erreichten Wirkungsgrade aller Vakuumtrocknungsdauern ähnlich sind und die Mittelwerte, Mediane und Spannweiten sich unterscheiden. Langes Trocknen führt zu weniger rauen Oberflächen beim Belüften durch den geringere Lösungsmittelresiduen (siehe Kapitel 7), somit geringerer Einkopplung, die mit einer geringeren Stromdichte (siehe Abbildung 5.4.4 b)) einhergeht. Bei V_{oc} und FF ist eine leichte Zunahme mit längerer Evakuierungszeit zu erkennen, eventuell durch eine bessere Perowskit-Konversion und weniger Defekte und damit weniger nicht-strahlende Rekombination. Vakuumtrocknen ohne anschließendes Ausheizen führt zu höheren R_s und damit geringerem FF, möglicherweise durch noch nicht abgeschlossene Konversion. Eine Auswirkung der Vakuumdauer bzw. des anschließenden Ausheizens auf den stabilisierten Wirkungsgrad (siehe Abbildung 5.4.4 c)) ist nicht ersichtlich. Somit sind alle Lösungsmittelresiduen spätestens nach dem thermischen Verdampfungsschritt der e-selektiven Schicht im Hochvakuum entfernt oder beeinflussen den Absorber nicht mehr. Eine Auswirkung der Vakuumdauer auf die vertikale Kristallformation konnte nicht festgestellt werden (siehe REM-Querschnitte in Abbildung A.1.11 im Anhang). Somit sind mit 1100 dpi und 10-15 min Vakuumdauer optimale Parameter für die Solarzellenkennzahlen im TCP-Prozess für die p-i-n eB-NiO_x-Architektur gefunden. Ein ähnliches Verhalten ist auch im DCP-Prozess zu beobachten (siehe Abbildung A.1.12 im Anhang), wobei sich optimale Auflösung (800dpi) und Trocknungsdauer unterscheiden.

Mit den optimalen TCP-Druck- und Trocknungsparametern können abhängig von der verwendeten Solarzellenarchitektur hohe Wirkungsgrade erzielt werden. Abbildung 5.4.5 a) zeigt die *JV*-Kennlinien gemessen in Rückwärts- und Vorwärtsrichtung einer der besten realisierten Solarzellen in der p-i-n eB-NiO_x-Architektur. Damit sind Wirkungsgrade bis zu ca. 20% bei Füllfaktoren von 80% und einer V_{oc} von 1,15 V möglich, was ähnli-

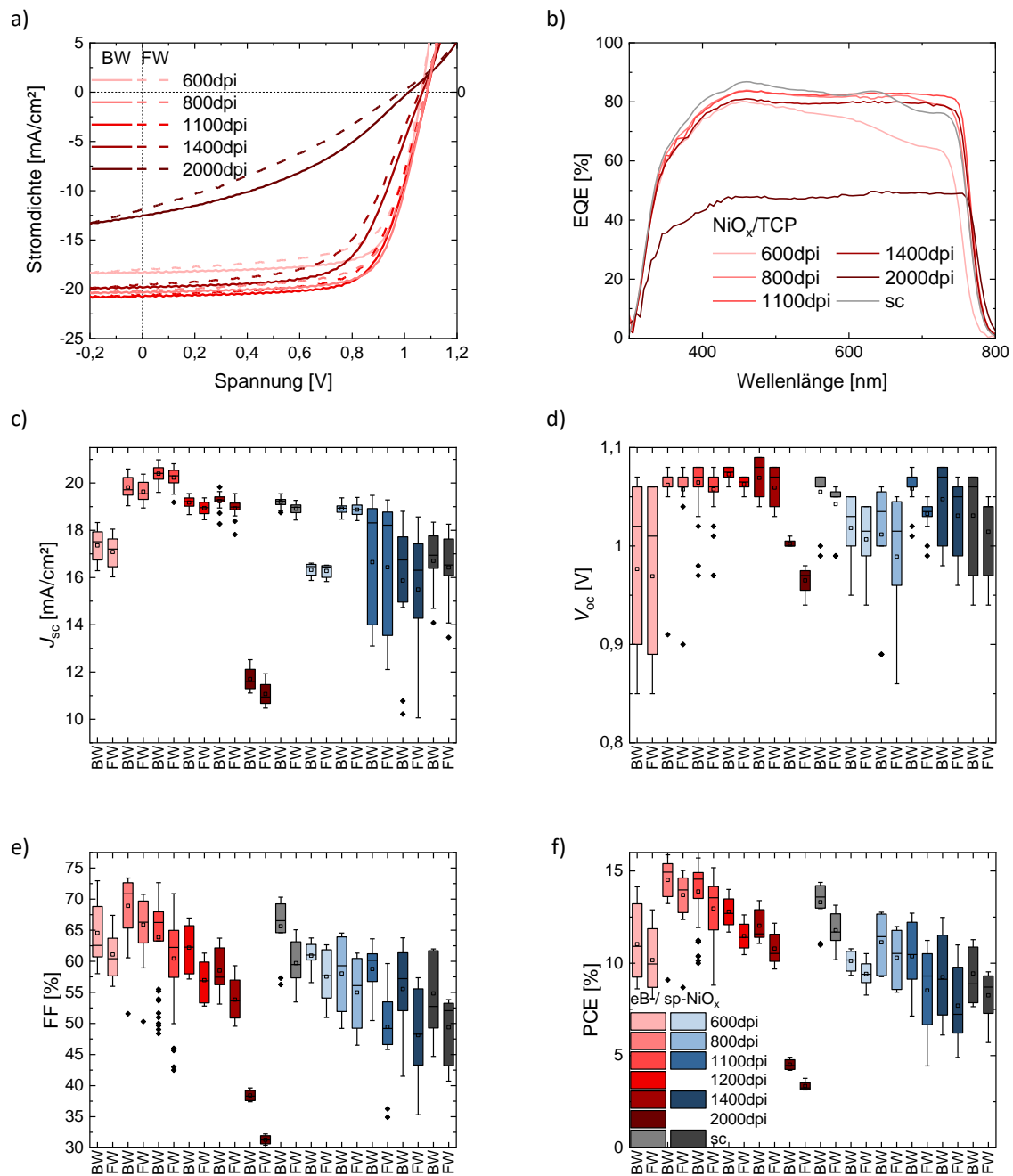


Abbildung 5.4.2: Solarzellencharakterisierung: TCP-Prozess. a) Charakteristische JV -Kennlinien gemessen in Rückwärts- (BW) und Vorwärtsrichtung (FW) und b) externe Quanteneffizienz-Messungen von mit verschiedener Auflösung gedruckter Perowskit-Dünnschichten auf Glas/ITO/Elektronenstrahl-verdampftem (eB) NiO_x. Box-Plots der resultierenden Solarzellenkennzahlen a) Kurzschlussstromdichte J_{sc} , b) Leerspannung V_{oc} , c) Füllfaktor (FF) und d) Effizienz (PCE) von mit verschiedener Auflösung gedruckter Perowskit-Dünnschichten auf Glas/ITO/eB-NiO_x im Vergleich mit Kathoden-zerstäubtem (sp) NiO_x.

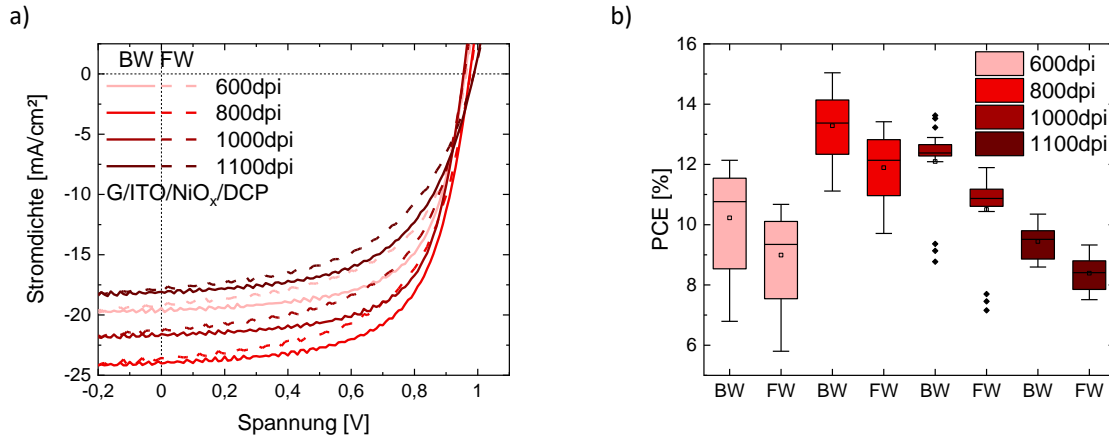


Abbildung 5.4.3: Solarzellencharakterisierung: DCP-Prozess. a) Charakteristische JV -Kennlinien gemessen in Rückwärts- (BW) und Vorwärtsrichtung (FW) und b) Box-Plots der resultierenden Wirkungsgrade (PCE) von mit verschiedener Auflösung gedruckter Perowskit-Dünnschichten in der Architektur Glas/ITO/eB-NiO_x/DCP/C₆₀/BCP/Au.

chen Werten drehbeschichteter TCP-Solarzellen entspricht.[53] Allerdings ist eine Kennlinien-Hysterese mit einem Hysterese-Index von $HI \approx 0,10$ zu erkennen. Eine adäquatere Beschreibung ist damit der stabilisierte Wirkungsgrad (siehe Abbildung 5.4.5 b)), womit so in der p-i-n eB-NiO_x-Architektur stabilisierte Wirkungsgrade bis zu 18,5 % erreicht werden können. In der n-i-p np-SnO_x-Architektur können Wirkungsgrade bis zu ca. 18 % mit einer leicht geringeren V_{oc} und niedrigerem FF erreicht werden, siehe Abbildung 5.4.5 c). Neben der die höheren Transmission der np-SnO_x-Schicht und damit höheren möglichen J_{sc} [158, 175], können hier Varianzen in der Herstellung wie ein höherer Iodanteil, die sich auf die Bandlücke auswirken, die leicht verschobenen Werte erklären. Der Hysterese-Index liegt hier mit $HI \approx 0,09$ im ähnlichen Bereich und es können stabilisierte Wirkungsgrade bis zu 17,4 % erreicht werden (Abbildung 5.4.5 d)). Beide Architekturen unterscheiden sich zum einen in der Energieniveaueinpassung, was zu unterschiedlichen V_{oc} -Verlusten führen kann[87], zum anderen sind die Ladungsträgermobilitäten der selektiven Schichten verschieden[158, 276–278] und durch die unterschiedliche Benetzung kann ebenso ein leicht unterschiedlicher Perowskit entstehen. Trotz des relativ niedrigem FF in der n-i-p Architektur, zählen diese Effizienzen zu den höchsten bisher gezeigten für Tintenstrahl-gedruckte Perowskit Solarzellen.[201]

Neben hohen stabilisierten Wirkungsgraden ist die Stabilität der Perowskit-Absorber ein wichtiges Qualitätskriterium, wobei häufig zusätzliche (2D-)Zwischenschichten und nicht-metallische Rückkontakte auf diffusionshemmenden Metalloxid-Schichten benutzt werden um Stabilitäten über 1000 h zu erreichen.[50, 208, 279] Ohne diese zusätzlichen Maßnahmen wird deshalb hier nur die Kurzzeitstabilität untersucht, die eine erste Einschätzung der Stabilität des Absorbers erlaubt. Abbildung 5.4.6 a) zeigt den relativen Wirkungsgrad, Spannung im Punkt maximaler Leistung V_{MPP} und Kurzschlussstromdichte im Punkt maximaler Leistung J_{MPP} einer 72 h Messung bei konstanter Beleuchtung mit $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$, MPP-Tracking und 25°C Zelltemperatur des TCP-Prozesses in der p-i-n eB-NiO_x-Architektur. Die Verläufe sind aufgrund des initialen Einflusses durch die Hysterese bzw. Ionenströme[280], die durch die Regelung der V_{MPP} und dem ebenfalls steigenden J_{MPP} , in den ersten ca. 15 h auf den letzten Messwert normiert. Es zeigt sich eine stabile Leistungsausgabe, sodass nach 72 h keine Degradationserscheinungen sichtbar sind. Abbildung 5.4.6 b) zeigt die relativen Wirkungsgrade, V_{MPP} und J_{MPP} einer 96 h Messung bei konstanter Beleuchtung, MPP-Tracking und 25°C Zelltemperatur des DCP-Prozesses in der n-i-p np-SnO_x-Architektur von drei Solarzellen, ebenfalls auf den letzten Messwert normiert. Auch hier zeigt sich eine konstante Leistungsabgabe mit keiner erkennbaren Degradation. Außerdem sind drei Verläufe des initialen Verhaltens gezeigt, bei dem die J_{MPP} beeinflusst durch Ionenmigration den stabilisierten Wirkungsgrad bestimmt.[97, 280] Damit übertreffen die Kurzzeitstabilitäten der beiden Prozesse die bisher gezeigten Kurzzeitstabilitäten Tintenstrahl-

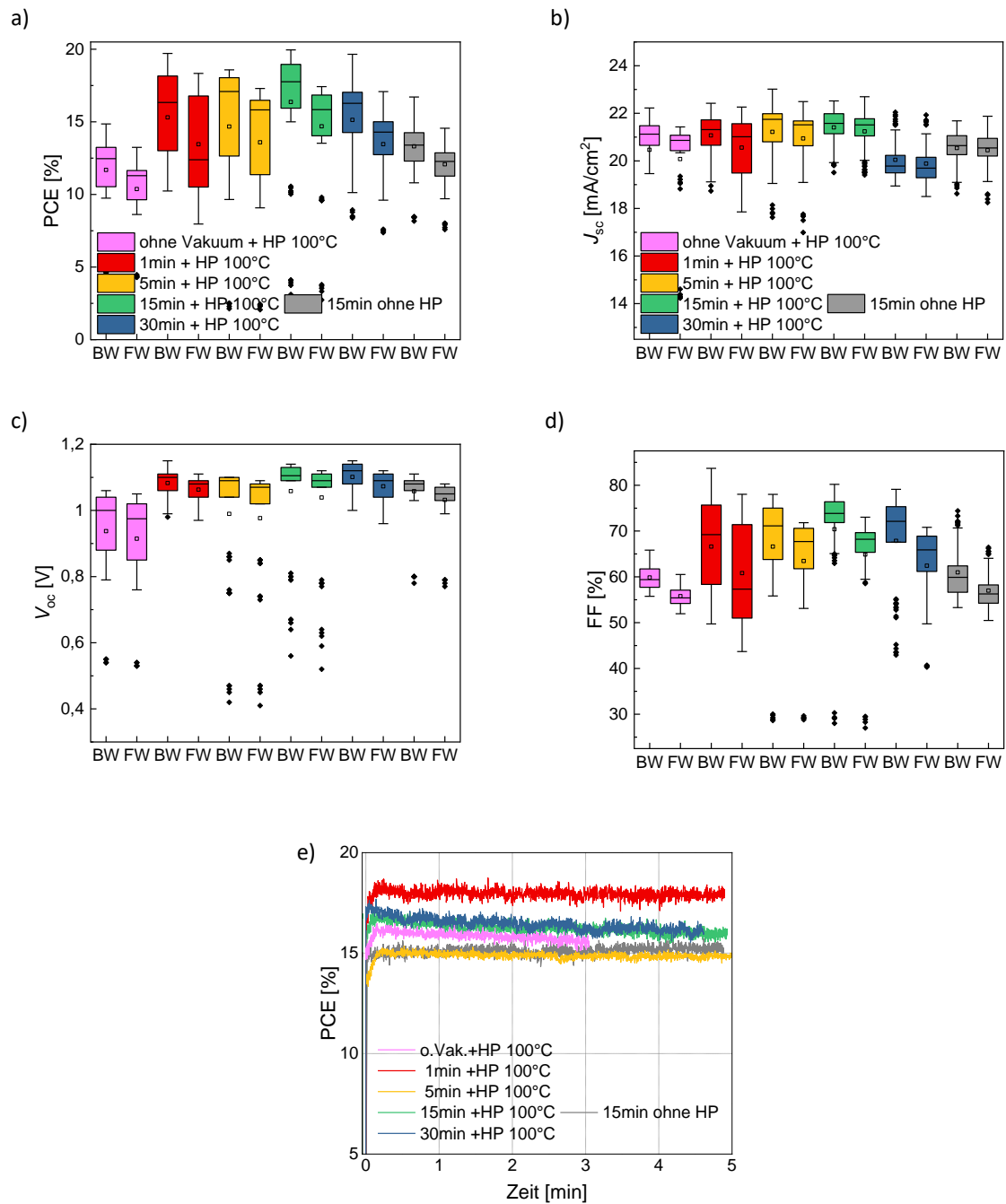


Abbildung 5.4.4: Solarzellencharakterisierung: Vakuumtrocknungsdauer. Box-Plots a) der Wirkungsgrade, b) der Kurzschlussstromdichte J_{sc} , c) der Leerspannung V_{oc} und d) des Füllfaktors (FF) von mit 1100 dpi gedruckten TCP-Solarzellen getrocknet mit den angegebenen Evakuierungszeiten und Ausheizschritten in der Zellarchitektur Glas/ITO/eB-NiO_x/TCP/C₆₀/BCP/Au. e) MPP-Tracking ausgewählter TCP-Zellen.

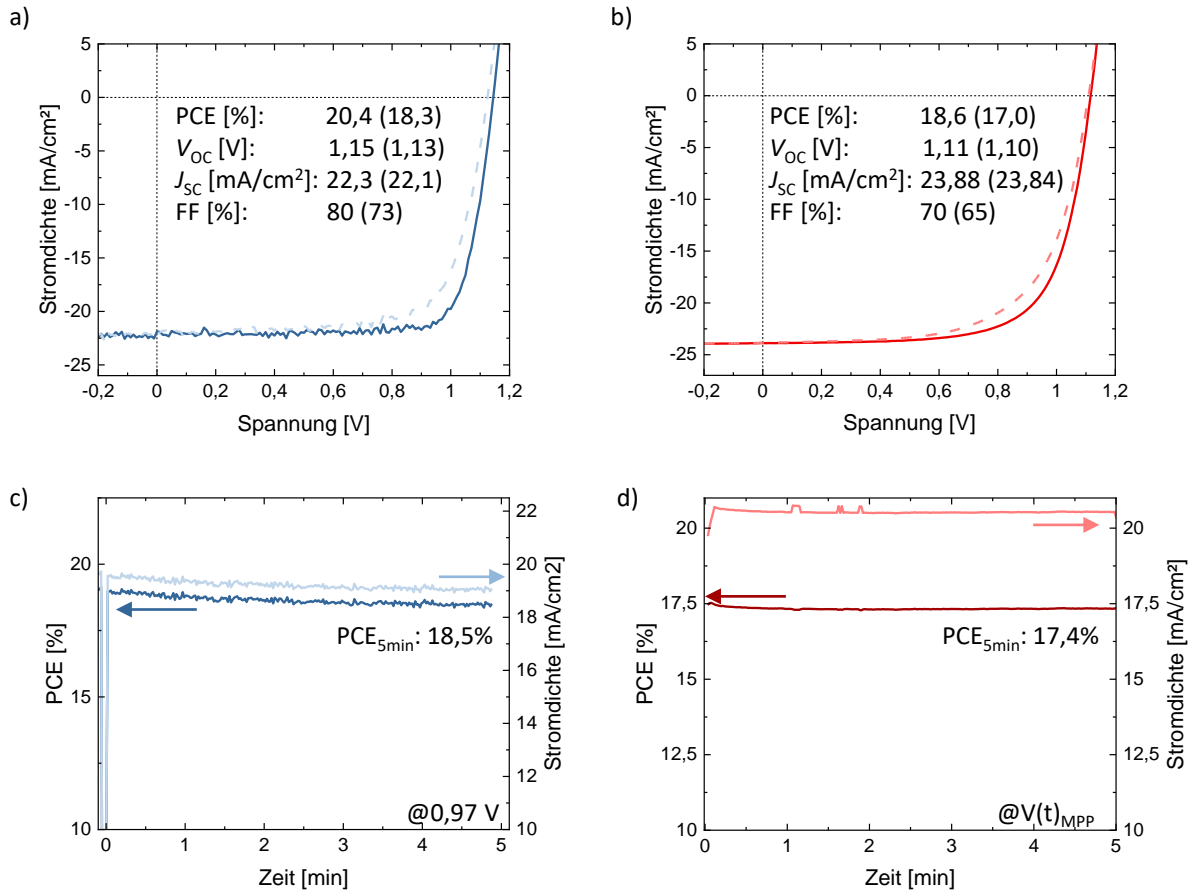


Abbildung 5.4.5: Solarzellencharakterisierung: a) JV -Kennlinien und b) stabilisierter Wirkungsgrad bei konstanter Spannung der besten maximal erreichten Wirkungsgrade des TCP-Prozesses in der p-i-n Zellarchitektur Glas/ITO/eB-NiO_x/TCP/C₆₀/BCP/Au und c) n-i-p Zellarchitektur Glas/ITO/np-SnO_x/TCP/spiro-OMeTAD/Au mit dazugehörigen Kennwerten und d) stabilisiertem Wirkungsgrad der n-i-p Zelle bei MPP-Tracking.

gedruckter Perowskit-Absorberschichten[203] mit 10 % Degradation (t_{90}) in unter 12 h und die gezeigten Prozesse in Kombination mit den untersuchten Architekturen eignen sich als mögliche Kandidaten für Langzeitstudien.

Die oben gezeigten Solarzellenkennzahlen geben den oberen Bereich der erzielten Werte wider. Eine statistische Betrachtung der Batch-zu-Batch- und Inter-Batch-Variationen ist in Abbildung 5.4.7 für den TCP- und DCP-Prozess für verschiedene Solarzellenarchitekturen gezeigt. Betrachtet man die Mittelwerte der Solarzellenarchitekturen, so heben sich die TCP-Prozesse in der p-i-n eB-NiO_x-Architektur und der n-i-p np-SnO_x-Architektur (siehe Abbildung 5.4.7 a) und b)) von den übrigen ab und zeigen, dass mit der richtigen Wahl des Prozesses und der Architektur Mittelwerte >16 % erzielt werden können. Das zeigt zum einen die Wichtigkeit der optoelektronischen Qualität der Transportschichten selbst im Vergleich mit der p-i-n sp-NiO_x-Architektur, als auch die der Absorberschicht in der p-i-n sp-NiO_x/2PACz-Architektur bzw. n-i-p np-SnO_x-Architektur. Neben den hohen Batch-zu-Batch-Variationen, die ein Problem des ganzen Perowskit-Forschungsfeldes sind[216, 219] und unter anderem aus der Qualität der Präkursormaterialien für Absorber[281, 282] und Transportschichten[275] oder Variationen bei Lösungspräparation wie Lagerzeit oder Abweichungen der Stöchiometrie bei der Ansetzung der Lösung resultieren[260, 283, 284], kommen durch den Tintenstrahl- und Vakuumtrocknungsprozess noch weitere Einflussparameter hinzu, die für eine zukünftige Implementierung beachtet werden müssen. Zum einen führt die genutzte niedrigpreisige Tintenstrahl-DMC-11610-Druckkopftechnologie laut Datenblatt zu Tropfenvolumenabweichungen von bis zu 3,5 %[285] und häufigen Düsenausfällen durch Ablagerungen durch Lagerzeiten zwischen Batch-Produktionen, sodass die Spannungspulsform manuell nachgestellt werden

muss. Dem kann mit höherpreisigen Druckkopftechniken mit größeren Tropfenvolumina wie Fujifilm Dimatix Spectra Q-Class Druckkopftechnologien, die geringere Varianzen versprechen, entgegengewirkt werden. Wie im Unterkapitel 5.2 beschrieben, ist die Benetzung von großer Wichtigkeit. Substratoberflächen können sich allerdings mit der Lagerzeit zwischen Deposition und Beginn des Druckprozesses durch Adsorption, unterschiedliche Oberflächengruppen oder Rauigkeit durch chemische Reaktionen an der Oberfläche ändern.[111] Auswirkungen auf die Benetzungseinhüllende von Glas/ITO/eB-NiO_x-Substraten bzw. Glas/ITO/sc-2PACz sind im Anhang in Abbildung A.1.13 gezeigt. Damit muss die Vorbehandlung adaptiert werden, was sich auch auf die späteren Solarzellenkennzahlen durch zum Beispiel höhere Grenzflächenrekombination auswirken kann.[226] Damit müssen für eine höhere Reproduzierbarkeit Arbeitsabläufe in gleichen zeitlichen Abständen ausgeführt werden und die Herstellungsbedingungen und Atmosphären (z.B. Raumfeuchtigkeit) kontrolliert werden.

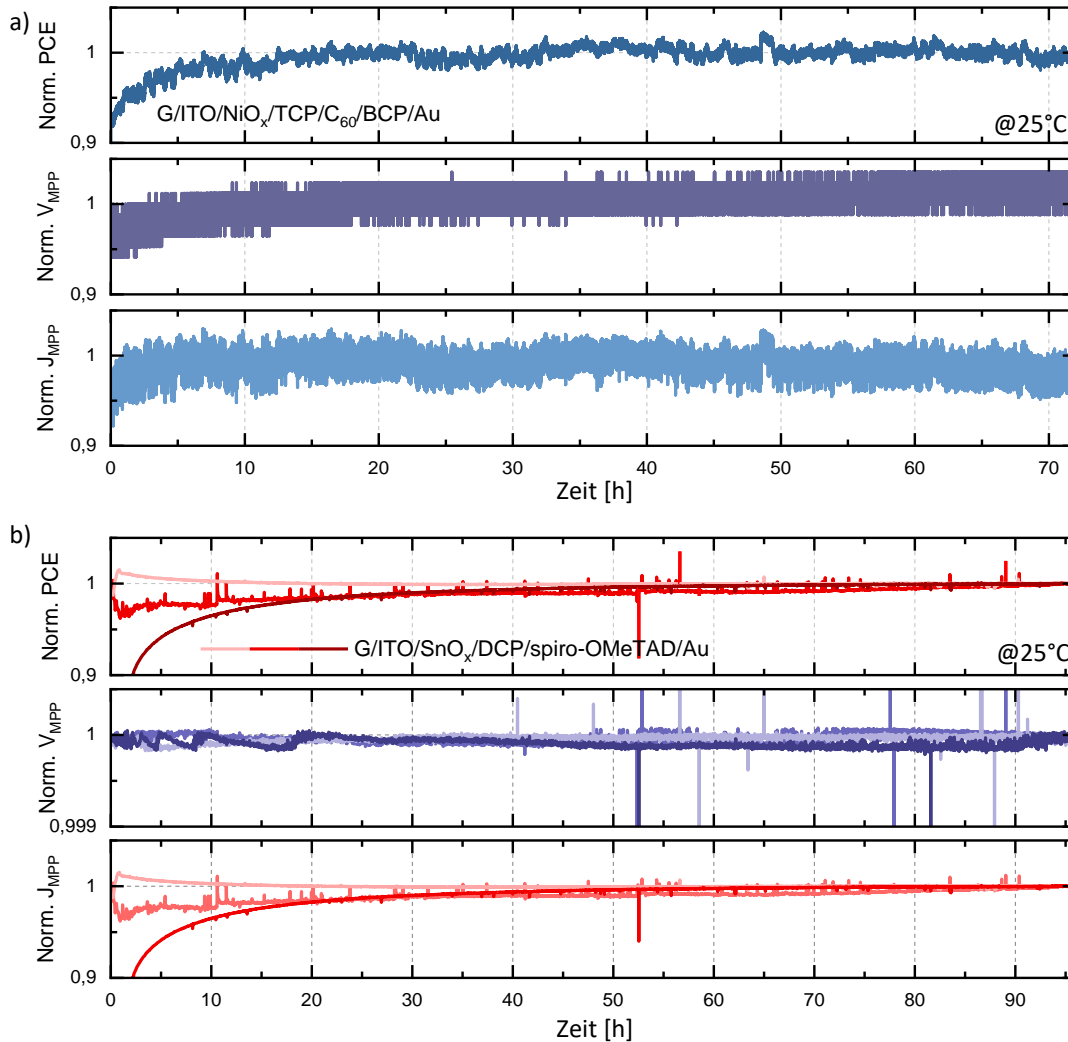


Abbildung 5.4.6: Kurzzeitstabilitätsuntersuchung. MPP-Tracking bei konstanter Bestrahlung von 1 Sonne und einer Zelltemperatur von 25°C einer Tintenstrahl-gedruckten a) TCP-Solarzelle in eB-NiO_x-basierter p-i-n Architektur und b) drei gedruckten DCP-Solarzellen in np-SnO_x-basierter n-i-p Architektur mit jeweils auf den letzten Messwert normiertem Wirkungsgrad (PCE), Spannung der maximalen Leistung (V_{MPP}) und Stromdichte der maximalen Leistung (J_{MPP}). Der letzte Messwert ist als Normierung gewählt um das Einschwingverhalten durch die Hysterese und den potentiellen Einfluss der Konstantbeleuchtung zu exkludieren, verdeutlicht in b) durch die Darstellung dreier charakteristischer Verläufe. Die Ausreißer in b) entstehen durch kurzzeitige Kontaktunterbrechungen.

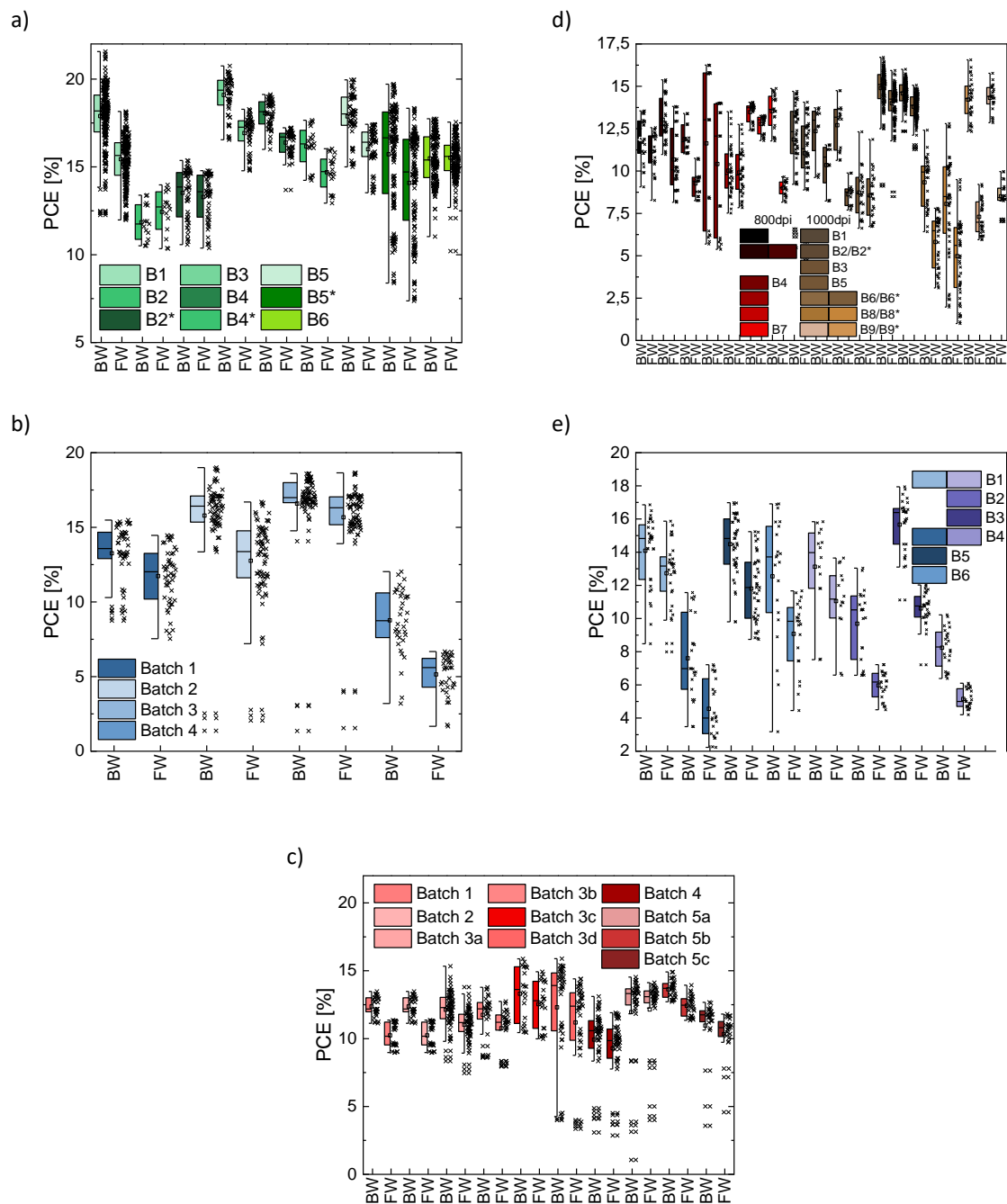


Abbildung 5.4.7: Batch-zu-Batch Variationen der verschiedenen Tintenstrahl- und Trocknungsprozesse in verschiedenen Zellarchitekturen: a) Glas/ITO/eB-NiO_x/TCP/C₆₀/BCP/Au, b) Glas/ITO/np-SnO_x/TCP/spiro-OMeTAD/Au, c) Glas/ITO/sp-NiO_x/TCP/C₆₀/BCP/Au, d) Glas/ITO/sp-NiO_x/2PACz/DCP/C₆₀/BCP/Au und e) Glas/ITO/np-SnO_x/DCP/spiro-OMeTAD/Au. Batch-Nummern B#* haben leicht adaptierte Herstellungsparameter, wie Vakuumtrocknungsdauer, Auflösung oder der GBL-Gehalt der Tinte.

5.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden der Tintenstrahldruck und Trocknungsprozess von Dreifach- und Doppelkationen-Perowskit-Absorberschichten eingeführt. Es wurden die Voraussetzungen für das Tintendesign und die Druckbarkeit von Präkursorlösungen ermittelt und die Anforderungen an die Substratoberflächen dargestellt. Mithilfe dieser Randbedingungen wurden Präkursortinten entwickelt und passende funktionale Substratoberflächen gefunden, die Druckbarkeits- und Benetzungsbedingungen erfüllen. In einem zweiten Schritt wurde die Trocknung und Kristallisation mithilfe eines Vakuumtrocknungsprozess detailliert untersucht und der Einfluss der verschiedenen Trocknungsphasen auf das Trocknungsprofil ermittelt. Es zeigt sich, dass sowohl die Zusammensetzung der Tinte, als auch die Nassfilmschichtdicke und der Trocknungsvorgang selbst Auswirkungen auf die Morphologie der finalen Dünnschicht haben. Desweiteren zeigt sich der Trocknungsvorgang für die Kristallisation der polykristallinen Perowskit-Absorberschicht als essentiell. Durch gezieltes Einstellen der Abpumprate wurden durchschnittliche Korndurchmesser bis $1\ \mu\text{m}$ gezeigt. Umso mehr zeigte sich, dass sich mit der Nassfilmschichtdicke nicht nur die makroskopische, sondern auch die kristalline Morphologie bei gleicher Trocknung ändert. Der Einfluss auf die vertikalen und horizontalen Korngrößen sowie Transformationsgrad der Präkursornassschichten zur Perowskit-Absorberschicht wurde untersucht und elementare Unterschiede an der Perowskit-Oberfläche sowie bessere Transformation bei dickeren Nassfilmen festgestellt. Diese Schichten wurden hinsichtlich ihrer Eignung für Perowskit-Solarzellen optoelektronisch charakterisiert. Mit der Auswahl passender Solarzellenarchitekturen, die sowohl die Benetzungsbedingungen als auch passende optoelektronische Eigenschaften aufweisen, wurden die Tintenstrahl-gedruckten und Vakuum-getrockneten Perowskit-Absorberschichten auf ihre photovoltaischen Kennzahlen untersucht. Hier zeigen sich bei von der Solarzellenarchitektur abhängigen optimalen Schichtdicken im Bereich von $1\ \mu\text{m}$ stabilisierte Wirkungsgrade von über 18 % und Kurzzeitstabilitäten von $>72\ \text{h}$ bei Dauerbeleuchtung sowohl für n-i-p als auch für p-i-n Architekturen. Dies sind zum Zeitpunkt der Veröffentlichung der diesem Kapitel zugrunde liegenden wissenschaftlichen Artikel die höchsten gezeigten Werte für Tintenstrahl-gedruckte Perowskit-Photovoltaik. Zuletzt wurde die Reproduzierbarkeit und Wege zur Verbesserung dieser aufgezeigt. Damit wurde zusammenfassend ein Tintenstrahldruck und Trocknungsprozess gefunden, der zu hochqualitativen Absorberschichten in planaren Architekturen bei niedrigen Ausheiztemperaturen führt und so potentiell für Tandemsolarzellenanwendungen genutzt werden kann.

Kapitel 6

Tintenstrahl-gedruckte Ladungsträgertransportschichten

Zur Kommerzialisierung von Perowskit-Solarzellen müssen Strategien zur Flächenaufskalierung bei gleichbleibenden Wirkungsgraden entwickelt werden. Neben Vakuum-basierten Aufdampfverfahren stehen lösungsbasierte Depositionsmethoden im Fokus dieser Forschung. In diesem Kapitel werden zusätzlich zu den bisher entwickelten gedruckten Perowskit-Absorberschichten Verfahren zum Tintenstrahl-Druck von Ladungsträger-selektiven Transportschichten für p-i-n- und n-i-p-Architekturen gezeigt. Dabei ist es notwendig, orthogonale Lösungsmittelsysteme und Ausheizmethoden zu finden, die die konsekutive Deposition erlauben und die unterliegenden bereits abgeschiedenen Funktionsschichten nicht beeinträchtigen. Durch gezieltes Ersetzen der konventionell hergestellten Transportschichten und Auswahl der Lösungsmittelsysteme werden Perowskit-Solarzellen mit vollständig gedruckten selektiven Ladungsträgerschichten und Absorber möglich. Mit diesem Verfahren werden stabilisierte Wirkungsgrade über 17 % möglich und Kurzzeitstabilität bei erhöhter Operationstemperatur von 85°C von > 40 h erreicht trotz der Herstellung in Umgebungsatmosphäre. Zusätzlich werden Strategien zur vollständigen Druckbarkeit von n-i-p-Architekturen diskutiert.^{1,2}

¹Teile dieses Kapitels wurden bereits in ähnlicher Form in folgender Publikation veröffentlicht:
F. Schackmar, H. Eggers et al., *Perovskite Solar Cells with All-Inkjet-Printed Absorber and Charge Transport Layers*, *Advanced Materials Technologies*, 2000271 (2021).[173]

²Eine detaillierte Auflistung nicht-eigener Beiträge ist in Tabelle A.2.1 im Anhang A.2 gegeben.

6.1 Einleitung

Eine der größten Herausforderungen der Perowskit-Photovoltaik ist die skalierbare Herstellung von hocheffizienten Perowskit-Solarzellen (PSZ). Nicht nur die skalierbare Abscheidung hochwertiger Perowskit-Dünnschichten selbst, sondern auch die angrenzenden selektiven Ladungsträgerschichten sind von zentraler Bedeutung. Es gibt zwei konkurrierende technische Ansätze für das Hochskalieren der Perowskit-Photovoltaik: Einerseits vollständig aufgedampfte PSZ mit vakuumbasierten Abscheidetechniken[286, 287] und andererseits lösungsbasierte Beschichtungs- und Drucktechniken für PSZ[17]. Zu den skalierbaren lösungsbasierten Verfahren, die in den letzten Jahren eingesetzt wurden, gehören die Klingen-Beschichtung[73, 288], die Schlitzdüsen-Beschichtung[289, 290] und der Tintenstrahldruck.[201] Während alle diese Verfahren eine schnelle und skalierbare Materialabscheidung versprechen, zeichnet sich der Tintenstrahldruck durch die präzise Steuerung kleiner Tröpfchen aus, die eine freie Wahl der Druckmuster[291] und eine effiziente Materialnutzung ermöglichen.[107] Im vorangegangenen Kapitel wurden PSZ mit einer im Tintenstrahldruckverfahren hergestellten Perowskit-Absorberschicht mit maximalen stabilisierten Wirkungsgraden von über 18% gezeigt. PSZ bestehen jedoch nicht nur aus der Perowskit-Absorberschicht, sondern auch aus selektiven Ladungstransportschichten und Elektroden. Im Gegensatz zu vielen anderen Abscheidungstechniken, mit denen sich die vielversprechenden Ergebnisse der Perowskit-Schichten auf eine großtechnische Herstellung übertragen lassen, ermöglicht die Abscheidung aller Schichten im Tintenstrahldruckverfahren die Beibehaltung oder sogar Erweiterung der Designvorteile. Obwohl es einige Berichte über Tintenstrahl-gedruckte e-selektive[177, 292–294] und h-selektive Transportschichten[293, 295–297] gibt, bleibt die Entwicklung von vollständig gedruckten PSZ eine Herausforderung. Dies wird insbesondere deutlich durch die komplexen Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und Material, das Benetzungsverhalten auf den unterschiedlichen Oberflächen sowie die Grenzen der Ausheiztemperaturen der einzelnen Schichten bei der konsekutiven Deposition. In der Literatur wurden zwar bisher gute Fortschritte bei PSZ mit vollständig gedruckten selektiven Ladungsträger- und Absorberschichten gezeigt[111], jedoch wurden weder Wirkungsgrade über 11% noch stabilisierte Wirkungsgrade veröffentlicht. In diesem Kapitel werden als Konsequenz PSZ entwickelt, die auf vollständig Tintenstrahl-gedruckten Absorber- und selektiven Ladungsträgerschichten basieren und eine skalierbare und materialeffiziente Abscheidung ermöglichen. Die in der p-i-n-Zellarchitektur im Tintenstrahldruckverfahren hergestellten PSZ implementieren eine Präkursor-basierte kompakte h-selektive NiO_x -Dünnschicht, eine Dreifachkation-Absorberschicht und eine e-selektive Transportschicht aus dem Fulleren Phenyl- C_{61} -Buttersäuremethylester (PCBM) und Bathocuproin (BCP). Die Tinteneigenschaften, Druckparameter und Trocknung und Konversion müssen für jede Schicht optimiert werden. PSZ mit solchen Tintenstrahl-gedruckten Absorber- und Ladungsträgerextraktionsschichten weisen einen Wirkungsgrad von > 17 % bei geringer Hysterese auf. Obwohl die PSZ in Umgebungsatmosphäre gedruckt wurden, zeigen sie eine ausgezeichnete Kurzzeitstabilität (40 h) selbst bei erhöhter Temperatur (85 °C). Zusätzlich werden Ansätze zur Implementierung einer vollständig mit dem Tintenstrahldruckverfahren hergestellten PSZ in der n-i-p-Zellarchitektur diskutiert. Diese Ergebnisse sind ein vielversprechender nächster Schritt auf dem Weg zu vollständig Tintenstrahl-gedruckten Perowskit-Solarzellen, die auch beide Elektroden umfassen.

6.2 Vollständig gedruckte p-i-n-Architekturen

Im vorangegangenen Kapitel wurden Perowskit-Solarzellen auf Basis der p-i-n-Glas/ITO/NiO_x/Perowskit/C₆₀/BCP/Au-Zellarchitektur mit Tintenstrahl-gedrucktem Perowskit-Absorber realisiert. Dabei wurden die h- und e-selektiven Ladungsträgerschichten mittels physikalischen Abscheidungsmethoden wie Kathodenzerstäubung (*engl.* sputtering, sp), Elektronenstrahl-Verdampfen (*engl.* electron beam evaporation, eB) bzw. thermischen Verdampfen (*engl.* thermal evaporation, ev) hergestellt. Hier werden nun schrittweise die selektiven Ladungsträgerschichten durch lösungsbasierte Varianten ersetzt, die zusätzlich zu möglichst identischen optoelektronischen Eigenschaften die Voraussetzungen für den Tintenstrahl Druck erfüllen müssen. So müssen zum einen die Grenzen der Viskosität von unter 25 mPa s und maximale Partikeldurchmesser von $1/100$ des Düsendurchmessers $d_{\text{Düse}}/100 \geq d_{\text{Partikel}}$ beachtet werden, zum anderen muss eine Orthogonalität der Lösungsmittel gewährleistet sein, sodass unterliegende Schichten nicht wieder angelöst werden. Ebenso muss die Benetzbarkeit der jeweiligen Schichten gegeben sein. Zusätzlich sind den Ausheiz- und Trocknungstemperaturen mit steigender Komplexität der Architektur durch Dekomposition und Phasenübergänge Grenzen gesetzt.[298–300] Die Schematik in Abbildung 6.2.1 verdeutlicht die prinzipiellen Auswahlmöglichkeiten beim Substituieren der mittels Gasphasenabscheidung hergestellten selektiven Transportschichten mit Flüssigphasen-basierten Ansätzen. Dazu sind für den jeweiligen Ansatz die typischen benötigten Ausheiztemperaturen, die potentielle Löslichkeit nach dem Trocknen und Ausheizen für das Lösungsmittelsystem der Folgeschicht und charakteristische Hürden, die es zu beachten gilt, aufgeführt. So ergeben sich für die zwei unterschiedlichen üblicherweise genutzten Materialklassen der organischen und anorganischen Halbleiter drei Depositionsansätze, zum einen als Lösung bzw. Polymer-/ Molekül-Dispersion für organische Halbleiter und zum anderen für die Gruppe der anorganischen Halbleiter hier betrachteten Metalloxid MeO_x Nanopartikel-Dispersionen und Präkursorlösungen. Jenseits der MeO_x kommen auch anorganische Halbleiter wie CuSCN oder CuI, die gelöst werden können, in Frage.[301, 302] Lösungen insbesondere von kleinen Molekülen und Polymeren eignen sich sehr gut für den Tintenstrahl Druck und sind weit verbreitet[106, 107], benötigen meist keine hohen Ausheiztemperaturen, da nur das genutzte Lösungsmittel in einem Trocknungsprozess entfernt werden muss, was in den meisten Fällen bei der Verwendung von Vakuumkammern schon bei Raumtemperatur möglich ist. Zu beachten sind hier die Viskositäten η insbesondere bei hohen Molmassen von Polymeren und die potentielle Lösung der Schicht durch einen Folgedruckprozess. Nanopartikel-(np)-Dispersionen sind meist nach der Deposition und einem Trocknungs- bzw. Sinterprozess unlöslich für die Folgeschicht, benötigen aber potentiell für gute optoelektronische Eigenschaften durch den Sinterprozess Temperaturen über 100 °C. Zu beachten ist der durchschnittliche Partikeldurchmesser und die Stabilität der Dispersion, sodass durch Agglomerationen der durchschnittliche Partikeldurchmesser konstant bleibt und Düsen nicht verstopfen. Präkursorlösungen vereinen die gute Druckbarkeit mit der Unlöslichkeit für die Folgeschicht, erfordern aber häufig hohe Ausheiztemperaturen von deutlich über 100 °C und eine kontrollierte Transformation zur Zielstöchiometrie, im Falle der MeO_x-Präkursoren der Oxidationszustände und Me:O-Verhältnisse. Neben diesem typischen Schema gibt es noch weitere Einzelfälle, wie die Polymerisation von gedruckten Monomerlösungen, die ebenfalls zu unlöslichen Schichten für die Folgeschicht führen,[303] die neue Möglichkeiten eröffnen, aber hier nicht weiter behandelt werden. Durch die Unverträglichkeit der hohen Sintertemperaturen mit organisch-anorganischen Perowskit-Absorberschicht, durch deren Phasenübergänge und Degradation, eignen sich Präkursorlösungen ausschließlich für die erste Depositionsstufe (für rein anorganische Absorber wie CsPbX₃ könnten sie auch als 3. Depositionsstufe in Frage kommen[304, 305]).

Für die Abscheidung der ersten Funktionsschicht, der h-selektiven Transportschicht, können prinzipiell alle Flüssigphasendepositionsvarianten genutzt werden. Polymerische Halbleiter in Form einer PTAA-Lösung oder PEDOT:PSS-Dispersion erfüllen zwar die Druckbarkeitsanforderungen, scheiden aber aufgrund der Benetzbarkeit für den nachfolgenden TCP-Druckprozess (siehe Kapitel 5) oder der unpassenden optoelektronischen Eigenschaften für die spätere Solarzelle aus.[278] Kleinmolekül-Lösungen für selbst organisierte Monolagen wie 2PACz führen ebenso durch fehlende Adsorption auf dem Glassubstrat zu lokaler Entnetzung.[306] Für Flüssigphasen-basierte Abscheidung von NiO_x-Schichten mittels Tintenstrahl Druck kommen np-NiO_x-Dispersionen[297, 307, 308] oder Präkursorlösungen[293, 309–311] infrage, die in der Literatur für Nicht-PV-Anwendungen als p-Typ-

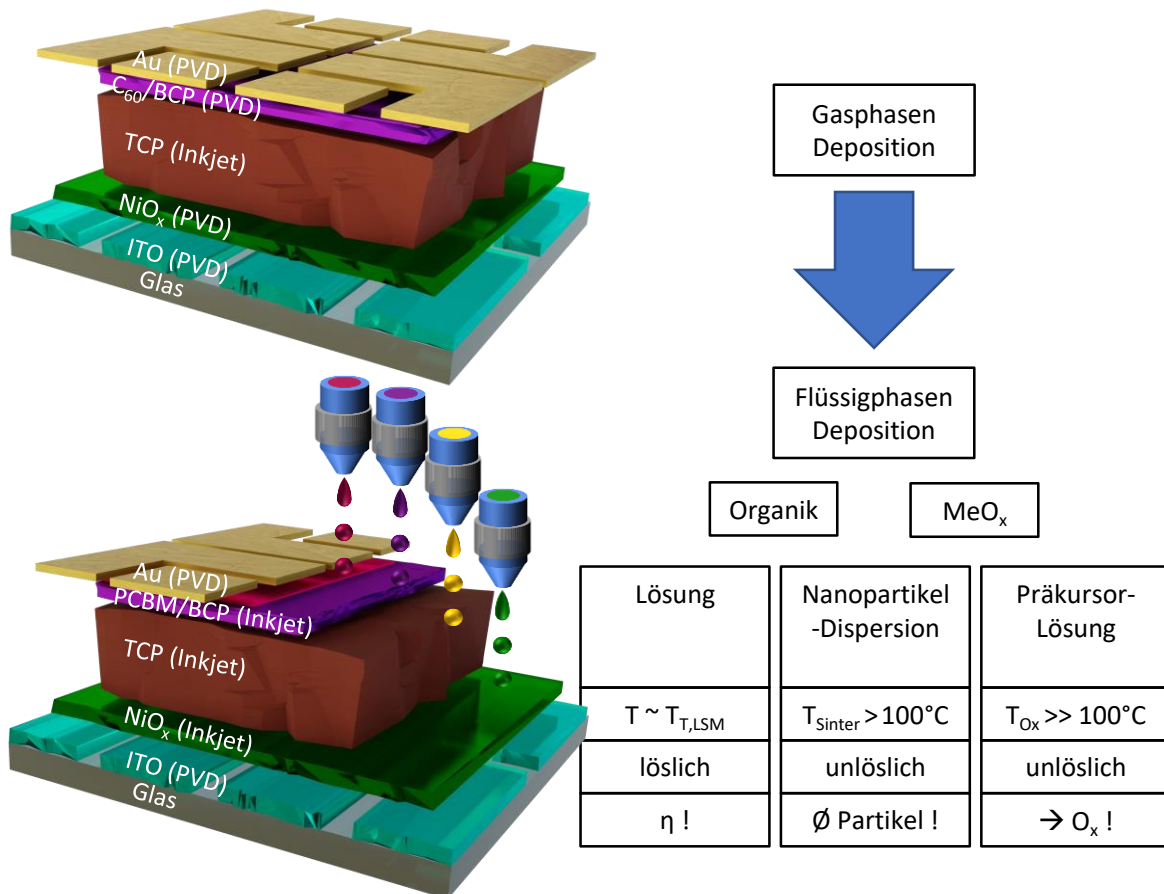


Abbildung 6.2.1: Links: Schematische Darstellung der Substitution der mittels physikalischer Gasphasen Deposition (PVD) hergestellten selektiven Transportschichten in der oben illustrierten Zellarchitektur mit geeigneten Pendanten für den Tintenstrahl Druck (Inkjet) als Spezialfall der Flüssigphasendeposition dargestellt in der unteren Architektur. Rechts: Auswahldiagramm der prinzipiellen Möglichkeiten bei der Substitution der betrachteten Organik und Metalloxid-(MeO_x)-basierten PVD-Transportschichten mit Flüssigphasendeposition, den allgemein benötigten Ausheiztemperaturen zur Trocknung $T_{T,LSM}$, zum Sintern der Nanopartikel T_{Sinter} bzw. zur Oxidation des Präkursors T_{Ox} , möglicher Löslichkeit durch den folgenden Depositionsschritt und für den Tintenstrahl Druck oder das Ausheizen besonders zu beachtendes Merkmal (!), wie die Viskosität η der Lösung, der Durchmesser \emptyset der Partikel und der Oxidationszustand O_x .

Halbleiter[307–310] und als h-selektive Transportschicht in der Dünnschicht-PV[293, 297, 311] beschrieben werden. np-NiO_x-Dispersionen erfüllen zwar zumeist die Druckbarkeitsbedingungen (ca. 7 - 200 nm Durchmesser)[297, 307, 308, 312] und benötigen nur niedrige Ausheiztemperaturen, neigen aber zu Tintenstrahldüsen verstopfenden Agglomerationen.[313] Mit einer kommerziell erhältlichen np-NiO_x-Dispersion wie in Ref. [297] und damit abgeschiedenen Dünnschichten konnten keine Solarzelle mit Füllfaktoren über 50% hergestellt werden. Deshalb wird eine Präkursorlösung basierend auf Nickel(II)-Acetat-Tetrahydrat (NiAc) verwendet, die als Sol-Gel abgeschieden und anschließend in einem Sinterschritt in sauerstoffhaltiger Umgebungsatmosphäre zu nicht-stöchiometrischem kompakt-(c-)NiO_x umgewandelt wird. Für den Umwandlungsprozess von NiAc werden Temperaturen von unter 300 °C angegeben.[310, 314, 315] Das Verfahren ist daher mit dem unterliegenden ITO-Substrat kompatibel, dessen Dekomposition bei Temperaturen von etwa 250 °C bis 325 °C beginnt.[316, 317] Die meisten alternativen NiO_x-Präkursormaterialsysteme sind mit ITO-beschichteten Substraten nicht kompatibel, da sie wesentlich höhere Sintertemperaturen von > 400 °C erfordern.[309, 311] Alternative transparente leitfähige Oxide wie Fluor-dotiertes Zinnoxid (FTO) halten diesen Temperaturen zwar stand, aber zum einen weisen sie bei

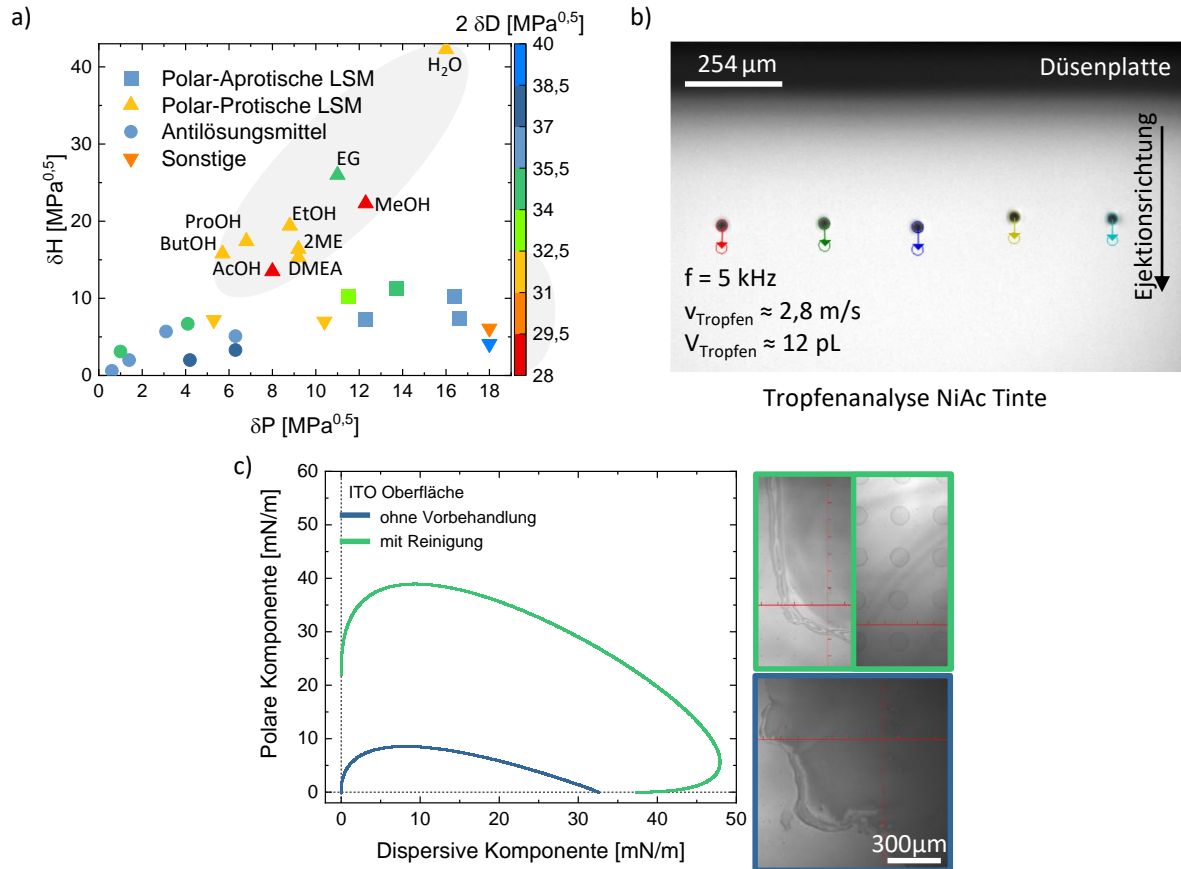


Abbildung 6.2.2: NiO_x-Präkursortinte, Druckbarkeit: a) Hansen-Löslichkeits-Raum mit abgeschätzter Löslichkeitsphäre, b) Tropfenanalyse des Jettings der Nickelacetat-basierten Präkursortinte mit einem EtOH:ButOH 3:1 Vol.:Vol. Lösungsmittelsystem und c) Benetzungseinhüllende (für $\theta = 0^\circ$) eines mit multiplen Zyklen gereinigten und nicht vorbehandelten Glas/ITO-Substrates zusammen mit Kameraschichten einer mit 700 dpi gedruckten quadratischen Nassschicht bzw. Einzeltropfen auf den jeweiligen Substraten.

gleichen mittleren Transmissionswerten eine geringere Leitfähigkeit auf[318] und zum anderen soll eine Kompatibilität mit Si-Solarzellen gewährleistet bleiben.

Auf dieser Grundlage wird eine NiAc-Tinte auf 1-Butanol:Ethanol-Basis im Volumenverhältnis 1:3 mit dem Zusatz des Liganden Monoethanolamin (MEA) entwickelt. Die abgeschätzte Löslichkeitsphäre im Hansen-Löslichkeitsparameter-(HSP)-Raum, auf dem die Lösungsmittelauswahl erfolgt, ist in Abbildung 6.2.2 a) gezeigt. Diese Tinte hat einen ausreichend hohen Siedepunkt um bei 5 kHz mit Tropfengeschwindigkeiten $v_{\text{Tropfen}} \approx 3$ mm/s drucken zu können (siehe Abbildung 6.2.2 b)), womit die Druckbarkeit gegeben ist. Das Benetzungsverhalten dieser Tinte auf einem ITO-Substrat kann durch die Benetzungseinhüllende des konstanten Kontaktwinkels $\theta_{CA} = 0^\circ$ im polaren und dispersiven Teil der freien Oberflächenenergie (*engl.* surface free energy, SFE) berechnet nach der OWRK-Methode abgeschätzt werden. Die Benetzungseinhüllende des unbehandelten ITO-Substrats weist auf eine niedrige SFE mit wenig polaren Anteil hin. Der gedruckte Nassfilm breitet sich auf diesen unbehandelten Substraten nicht homogen aus und weist Löcher auf, die auf Schmutz oder lokale Benetzungsunterschiede zurückzuführen sind (siehe Abbildung 6.2.2 c)). Um diese lokalen Defekte zu vermeiden und ähnliche SFE-Bedingungen zu erzeugen, wird mehrstufiger Reinigungsprozess eingeführt. Dieser beinhaltet die mechanisch unterstützte Reinigung mit einer Partikel-freien alkalischen Reinigungslösung (Handelsname Hellmanex III) und einem Ultraschall-(US)-Reinigungsbad in dieser Lösung und anschließendem Spülen unter fließendem deionisiertem (DI) Wasser. Nach weiteren konsekutiven US-Bädern in DI-Wasser, Aceton und IPA und Trocknen mit einem Trockenluftstrahl, werden die Substrate in einem O₂-Plasma gründlich physikalisch

gereinigt und im Anschluss wird durch ein Aceton und IPA-US-Bad die SFE wieder reduziert. Nach diesem Prozedere sind die Oberflächen rein und zeigen eine homogene Benetzung auf dem gesamten Substrat. Die Benetzungseinhüllende im Vergleich mit einem unbehandelten ITO-Substrats zeigt die allgemeine Erhöhung der SFE (siehe Abbildung 6.2.2 c)). Trotz der geringen Oberflächenspannung der NiAc-Tinte (ca. 21 mN/m) ist die Benetzung auf dem gereinigten ITO-Substrat optimal, was zu Tropfendurchmessern von ca. 100 μm und einem guten Druckbild bei einer Auflösung von 700 dpi führt. Durch die Verwendung der ButOH:EtOH Mischung wird eine weitestgehend Druckstreifen-freie Abscheidung der c-NiO_x-Dünnschichten ermöglicht, ähnlich eines Glycerin:2ME NiAc-Tintenlösungsmittelsystems zur Unterdrückung von Druckstreifen.[293, 310] Somit kann ein strukturierter NiAc-Nassfilm mit dem Tintenstrahl-druckverfahren abgeschieden werden.

Der Ausheiz- bzw. Konversionsschritt der NiAc-Präkursor-dünnschicht ist essentiell für die Umwandlung in eine leitfähige und transparente c-NiO_x-Dünnschicht. In der Literatur sind viele verschiedene Ausheiztemperaturen im Bereich von 230 °C bis 400 °C angegeben[293, 310], um eine ausreichende bzw. optimale Konversion zu erreichen. In Ref. [293] ist eine thermogravimetrische Analyse von NiAc-Präkursor-dünnschichten durchgeführt, wobei zwei Verlustregime festgestellt werden. Das erste tritt um 100 °C auf, was der Verdampfung der eingebetteten Wassermoleküle (Tetrahydrat) zugeschrieben wird. Das zweite Regime um 350 °C wird dem Verlust von Wasser durch die Zersetzung zu NiO_x zugeschrieben.[293] Daher werden die Präkursor-dünnschichten nach dem Ausheizen bei Temperaturen von 190 °C, was direkt nach dem ersten Verlustregime liegt, bei 280 °C, was laut Ref. [314] oberhalb der Temperatur für die vollständige Umwandlung in NiO_x liegt, und bei 325 °C im zweiten Verlustbereich analysiert. Dabei wird die Ausheizdauer bei 45 min konstant gehalten. Zuerst wird der Einfluss auf die Transmission der unteren Ladungstransportschicht untersucht, da er die Höhe der parasitären Absorptionsverluste bestimmt, die die nutzbare einfallende Sonnenstrahlung in der PSZ begrenzen. Abbildung 6.2.3 a) zeigt die insgesamt hohe Transmission der Dünnschichten für alle Ausheiztemperaturen der Glas/ITO/NiAc-Proben. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Transmission im Wellenlängenbereich von 350 nm bis 500 nm und im Bereich > 700 nm ab. Die bei 190 °C ausgeheizte Probe zeigt eine ähnliche Transmission wie das Glas/ITO-Substrat, insbesondere im Bereich nahe der Bandlücke, was mit Ergebnissen in Ref. [310] über eine Verschiebung der Bandlücke mit steigender Ausheiztemperatur (3,82 eV bei 180 °C bis 3,67 eV bei 330 °C) übereinstimmt. Im Vergleich mit aufgedampften eB-NiO_x- bzw. sp-NiO_x-Dünnschichten, wie sie in Kapitel 5 verwendet werden, liegt der Transmissionsgrad T_{sw} , ein mit dem AM1,5G-Sonnenspektrum gewichteter Transmissionswert im Bereich der spektralen Antwort des Perowskit-Absorbers zwischen 325 nm und 800 nm, von Tintenstrahl-gedruckten und optimal konvertierten c-NiO_x mit etwa $T_{sw} \approx 81,2\%$ um ca. 1 % niedriger als eB-NiO_x-Dünnschichten ($T_{sw} \approx 83,5\%$) bzw. 1 % höher als bei sp-NiO_x-Dünnschichten ($T_{sw} \approx 79,0\%$).

Zur Untersuchung der Leitfähigkeit werden Widerstandsmessungen an den mit drei Temperaturen ausgeheizten NiAc-Dünnschichten durchgeführt und der spezifische Widerstand berechnet (siehe Abbildung 6.2.3 b)). Eine Ausheiztemperatur von 280 °C führt zum niedrigsten Widerstand, während die bei 190 °C und 325 °C ausgeheizten Proben einen höheren Widerstand aufweisen. Ein ähnlicher Trend wurde zuvor für die Ladungsträgermobilität von Tintenstrahl-gedruckten NiAc-Dünnschichten auf Al₂O₃-Oberflächen beobachtet. Bei 180 °C ausgeheizten Dünnschichten wurden niedrige Mobilitäten festgestellt, bei 280 °C ausgeheizten Dünnschichten die maximale Mobilität erreicht und bei höheren Temperaturen nimmt die Mobilität wieder ab.[310] Zusätzlich steigt der Widerstand der ITO-Schicht mit steigender Ausheiztemperatur ab 325 °C, was auf die Zersetzung von ITO hinweist (siehe Abbildung 6.2.3 c)). Ausheizen über 300 °C führt zu einem Anstieg des Serienwiderstands R_s in ITO/NiAc-basierten PSZ (siehe Abbildung 6.2.3 d)), was zusammen mit dem Ausheizen bei 400 °C (nach dem zweiten Verlustregime nach Ref. [293]) und einer visuellen Verfärbung und Verringerung der Transmission der ITO-Frontelektrode ein weiteres Indiz für die ITO-Dekomposition ist.

Die mit Rasterkraftmikroskopie (AFM) untersuchte Morphologie der Tintenstrahl-gedruckten, bei den drei verschiedenen Temperaturen ausgeheizten NiAc-Dünnschichten ist in Abbildung 6.2.3 e) gezeigt. Es lassen sich keine strukturellen Unterschiede erkennen. Die RMS-Rauigkeit ist bei allen c-NiO_x-Oberflächen mit $R_q \approx 3 \pm 0,5$ nm ähnlich, allerdings geringer als die der reinen ITO-Oberfläche mit $R_q \approx 3,8 \pm 0,7$ nm, was auf eine Glättung durch die NiAc-Tinte hinweist.

Um die Konversion von der NiAc-Präkursor-dünnschicht zur c-NiO_x-Dünnschicht bei drei verschiedenen

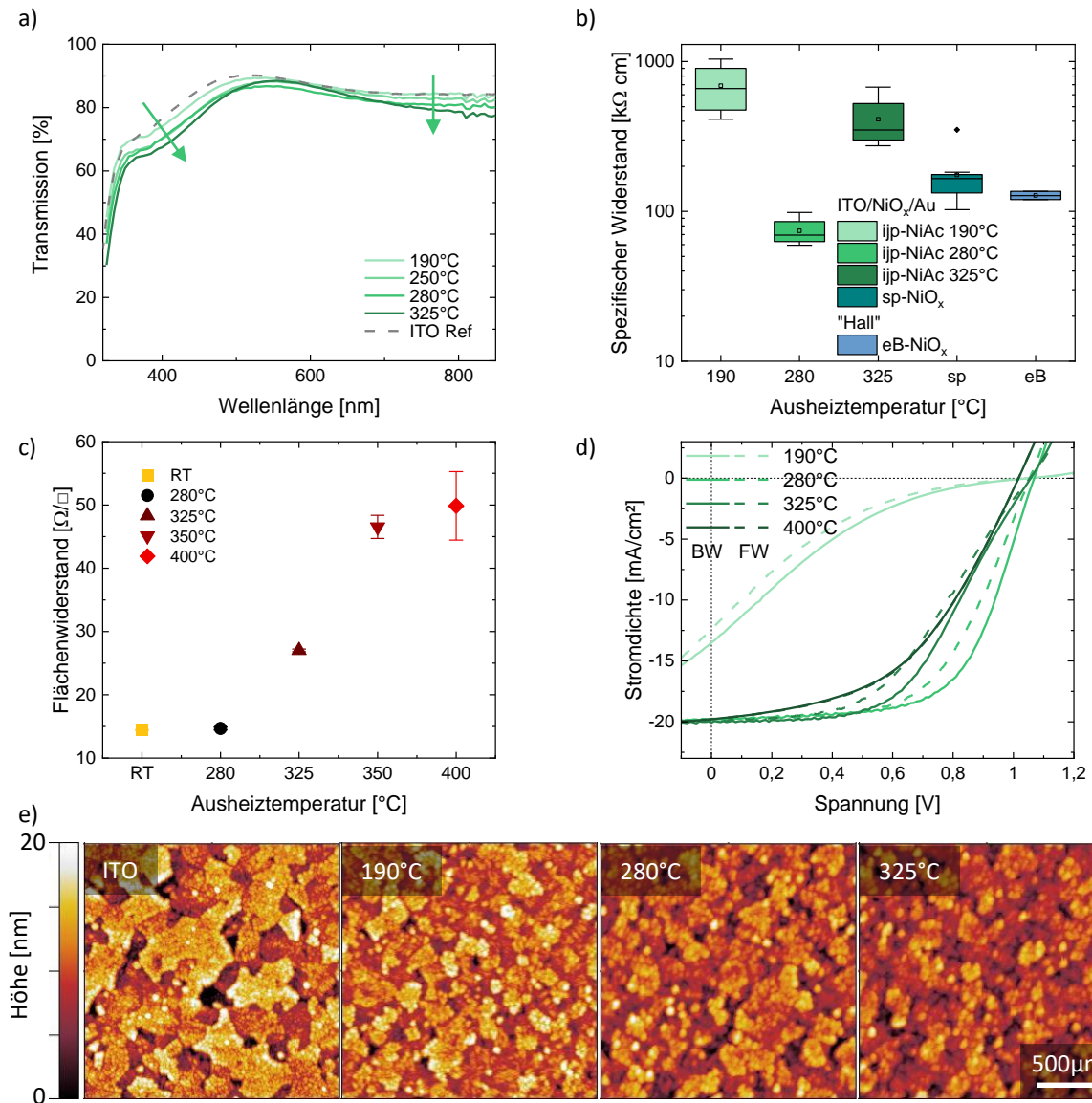


Abbildung 6.2.3: NiO_x -Präkursorfilme, Ausheizen und Transformation: Einfluss der Ausheiztemperatur auf a) die Transmission und b) den spezifischen Widerstand von Tintenstrahl-gedruckten (ijp) c- NiO_x -Dünnschichten auf Glas/ITO mit Referenztransmission des Glas/ITO-Substrats bzw. des spezifischen Widerstands der verwendeten aufgedampften NiO_x -Dünnschichten. Werte von eB- NiO_x aus Ref. [175] c) Einfluss der Ausheiztemperatur auf den Flächenwiderstand von Glas/ITO-Substraten und d) auf J - V -Kennlinien mit gedruckter c- NiO_x - und Perowskit-Absorberschicht in der Architektur Glas/ITO/c- NiO_x /TCP/ C_{60} /BCP/Au gemessen in Rückwärts- (BW) und Vorwärtsrichtung (FW). e) AFM-Aufnahmen der Oberflächen der ausgeheizten c- NiO_x zusammen mit der des Glas/ITO-Substrates.

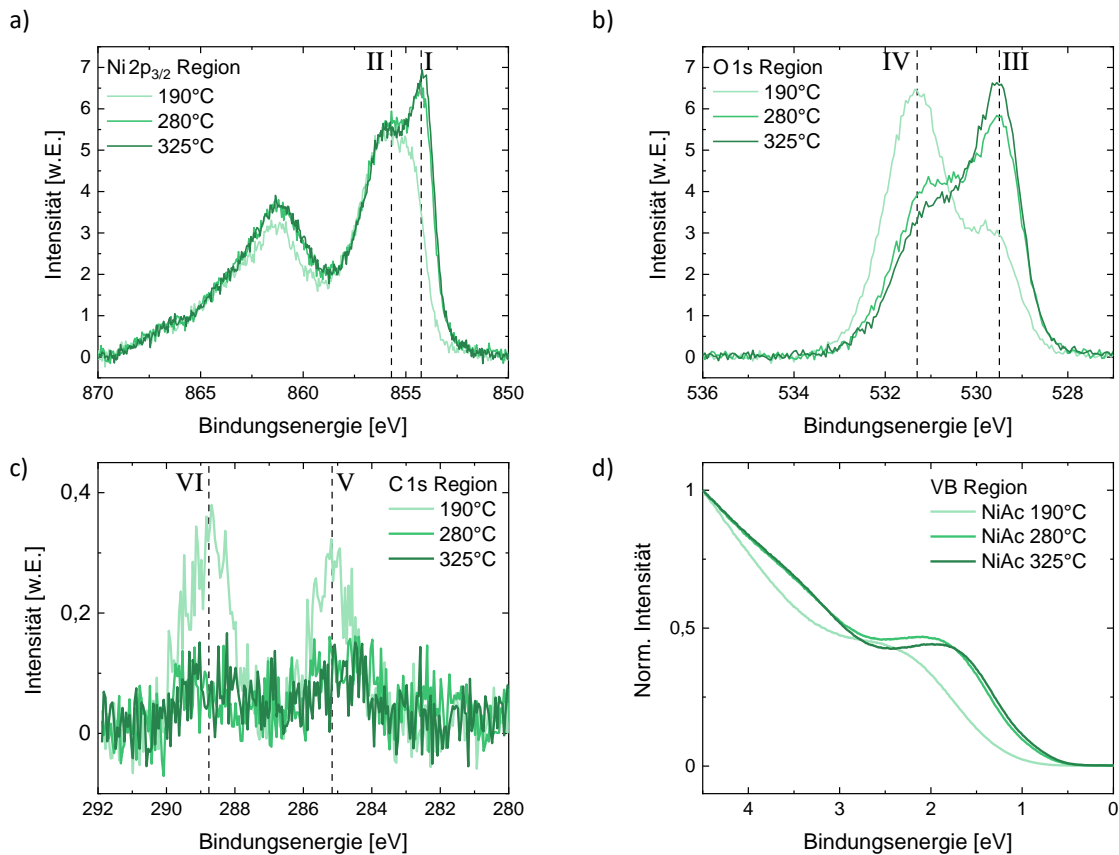


Abbildung 6.2.4: NiO_x-Präkursorintente, Ausheizen und Transformation: Photoelektronenspektren von der a) Ni 2p_{3/2}, b) O 1s, c) C 1s (alle XPS) und d) Valenzband-(VB)-Region (UPS) von gedruckten NiO_x-Präkursorintente, ausgeheizt bei drei verschiedenen Temperaturen.

Ausheiztemperaturen besser zu verstehen, werden Röntgenstrahlen-Photoelektronenspektren der Ni 2p_{3/2}- und O 1s-Region analysiert (siehe Abbildung 6.2.4 a) und b)). Neben der Satellitenstruktur oberhalb von 860 eV weisen die Spektren des Ni 2p_{3/2}-Bereichs zwei deutliche Maxima um ca. 854,3 eV (I) und ca. 855,7 eV (II) auf. Im Vergleich mit den in Ref. [319] gezeigten Spektren für NiO und Ni(OH)₂ ist das erste Maximum (indiziert mit I) ein klarer Hinweis auf NiO, während das zweite Maximum (II) nicht nur einer einzigen Phase zugeordnet werden kann, sondern möglicherweise Beiträge beider Phasen enthält.[319] Folglich führt das Ausheizen der NiAc-Dünnschichten bei einer Temperatur von 190 °C nur zu einer vernachlässigbaren Umwandlung in NiO, während in den bei 280 °C und 325 °C ausgeheizten NiAc-Dünnschichten eindeutig die Präsenz von NiO nachgewiesen ist. Die Analyse der O 1s-Emissionsspektren bestätigen diese Ergebnisse: Das Maximum bei ca. 529,5 eV (III) wird dem in NiO vorhandenen O²⁻ und das Maximum bei ca. 531,3 eV (IV) dem in Ni(OH)₂ vorhandenen OH⁻ zugeschrieben.[315, 320–322] Die bei 190 °C ausgeheizten NiAc-Dünnschichten weisen einen dominanten OH⁻-Peak auf, während dagegen die bei 280 °C ausgeheizten NiAc-Dünnschichten die Umwandlung in NiO zeigen, die bei einer höheren Ausheiztemperatur wie 325 °C weiter voranzuschreiten scheint. Zusätzlich zeigen Photoemissionsspektren der C 1s-Region in Abbildung 6.2.4 c) auf verbleibende C-C-Spezies bei ca. 285,2 eV (V) und C-O-Spezies bei 288,76 eV (VI) für die bei 190 °C ausgeheizten NiAc-Dünnschichten hin.[323] Zusätzlich lassen UV-Photoelektronenspektren der Valenzband-Region eine Verringerung der Energiedifferenz des Fermi-Niveaus zum Valenzbandmaximum um etwa 300 meV im Vergleich zu den höheren Ausheiztemperaturen erkennen (siehe Abbildung 6.2.4 d)). Die Grenzregion der UPS-Messung der NiAc-Schichten findet sich im Anhang A.2 in Abbildung A.2.1.

Somit ist eine im Tintenstrahl-druckverfahren herstellbare h-selektive Transportschicht entwickelt, die bei

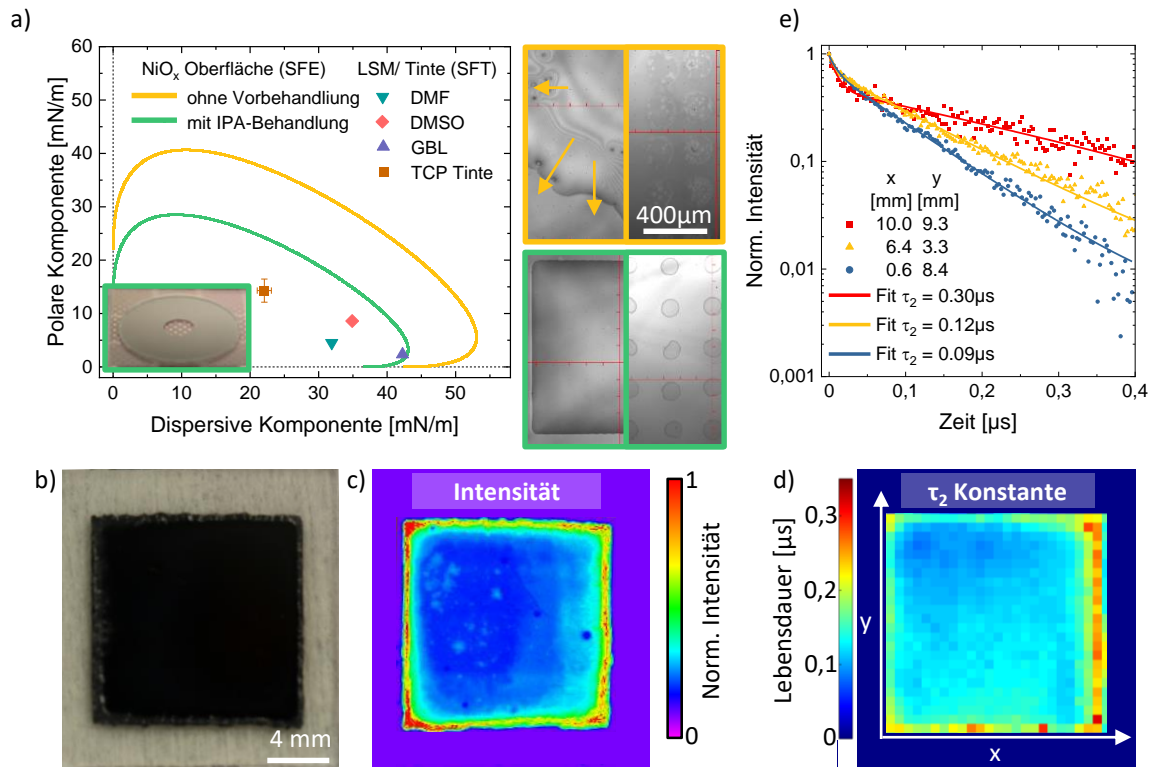


Abbildung 6.2.5: TCP-Absorbentinte: a) Benetzungseinhüllende (für $\theta = 0^\circ$) einer IPA-behandelten und unbehandelten gedruckten $c\text{-NiO}_x$ -Dünnschicht zusammen mit der Lage der Tinte und Einzellösungsmittel im polaren und dispersiven Oberflächenenergie-Raum und Mikroskopkamerabildern eines mit $1 \times 1 \text{ mm}^2$ 1000 dpi Druckmuster gedruckten Nassfilms bzw. gedruckten Einzeltropfen. Innenbild: gedruckter Donut auf einem IPA-behandelten $30 \times 30 \text{ mm}^2$ Substrat. b) Fotografie einer gedruckten und vakuumgetrockneten $11 \times 11 \text{ mm}^2$ 1000 dpi TCP-Dünnschicht auf einer gedruckten Glas/ITO/ $c\text{-NiO}_x$ -Dünnschicht, c) Photolumineszenzaufnahme dieser TCP-Dünnschicht im stationären Zustand mit auf den maximalen Grauwert normierten Intensität, d) örtlich aufgelöste τ_2 -Lebensdauerkonstante extrahiert mit einer biexponentiellen Fitfunktion einer sequentiellen 30×30 Pixel zeitlich trPL-Messung und e) ausgewählte trPL-Zerfallskurven von drei charakteristischen Positionen von d) mit dargestellten Fitfunktionen und τ_2 -Lebensdauerkonstanten.

optimierten Ausheizbedingungen gute optoelektronische Charakteristiken für eine PSZ zeigt und dabei weder die unterliegende Schicht zerstört noch für die nachfolgende Perowskit-Absorberschicht lösbar ist.

Nach der h-selektiven Transportschicht wird im nächsten Schritt die Perowskit-Absorberschicht gedruckt. Dafür wird der im Kapitel 5 entwickelte TCP-Prozess verwendet, in dem das Tintendesign und die Druckbarkeit im Detail dargestellt werden. Mit der Substitution der in einem PVD-Verfahren hergestellten eB- bzw. sp- NiO_x -Oberfläche mit der Tintenstrahl-gedruckten $c\text{-NiO}_x$ -Oberfläche ändert sich deren SFE und damit die Benetzbarkeit der TCP-Tinte. Die SFE der $c\text{-NiO}_x$ -Schicht nach dem Ausheizen und nachfolgenden Abkühlen auf Raumtemperatur ist für das TCP-Tintensystem zu hoch, was zu einer unkontrollierten Ausbreitung der Tinte auf der Oberfläche, gleichbedeutend mit einem Kontaktwinkel von $\theta \approx 0^\circ$, damit kompletter Benetzung, und Einzeltropfendurchmessern von ca. $200 \mu\text{m}$ führt (siehe Abbildung 6.2.5 a). Um die SFE zu reduzieren, wird daher ein Waschvorgang mit Isopropanol (IPA) eingeführt, der zu einer Verschiebung der entsprechenden Benetzungseinhüllenden und damit zu einer Änderung des Kontaktwinkels zu $\theta \geq 10^\circ$ führt. Grund für die Reduktion könnte das Entfernen nicht umgeformter NiAc-Präkursoranteile oder unerwünschter Nebenprodukte des Konversionsschrittes sein. Dieser Vorbehandlungsschritt ermöglicht scharfkantige, lochfreie Nassfilme und Einzeltropfendurchmesser von ca. $100 \mu\text{m}$. Damit lassen sich TCP-Schichten im Tintenstrahl-druckverfahren an der Umgebungsluft auf der $c\text{-NiO}_x$ -Schicht so abscheiden, dass die digitale Druckvorlage erhalten bleibt, wie im Innenbild mit der Donut-förmigen

TCP-Schicht mit einem 25 mm Durchmesser auf c-NiO_x-Schicht demonstriert. Wie in Kapitel 5 beschrieben, wird der abgeschiedene TCP-Präkursor Nassfilm in einem Vakuumtrocknungsverfahren mit anschließender thermischer Nachbehandlung zu einer TCP-Dünnschicht getrocknet und in eine polykristalline Dünnschicht umgewandelt. Als Resultat der vorangehenden Schichtdickenstudie wird hier eine Druckauflösung von 1000 dpi verwendet, die der Kompromiss zwischen hohen Füllfaktoren (800 dpi) und hoher Stromdichte (1100 dpi) der PSZ darstellt und eine Dünnschichtdicke von ca. 1,0 μm besitzt. Eine so gedruckte quadratische TCP-Schicht von 11 × 11 mm², wie sie für PSZ verwendet werden soll, ist in Abbildung 6.2.5 b) gezeigt. Die auf den ersten Blick mit dem Auge homogen erscheinende TCP-Schicht auf einem unstrukturierten Glas/ITO/c-NiO_x-Substrats ist zur genaueren Untersuchung der Homogenität als orts aufgelöstes Photolumineszenz (PL)-Pseudo-Farbbild in Abbildung 6.2.5 c) gezeigt. Der dickere und rauere Kaffeeing an den Rändern (ca. 0,5 mm-1 mm breit), der einen ebenen und homogeneren Bereich in der Mitte des Quadrats umgibt, wo sich die aktiven Bereiche der späteren Solarzellen befinden, führt zu einer helleren Emission. Kleine Flecken mit relativ hoher oder niedriger Signalintensität weisen auf kleine Verunreinigungen in der Schicht hin, die bei der herkömmlichen Oberflächencharakterisierung mittels REM oder AFM nicht sichtbar sind. Die hellen Flecken könnten Löcher an der Zwischenschicht zwischen TCP-Absorber und der c-NiO_x-Oberfläche sein[324] (siehe Kapitel 7). Zusätzlich zum orts aufgelösten PL-Intensitätsabbild wird die TCP-Absorberschicht mittels sequenziellem zeitaufgelöstem PL-Mapping analysiert (siehe Abbildung 6.2.5 d)). Der zeitliche Zerfall des PL-Signals an jeder Position wird durch Extraktion der Lebensdauerkonstante τ_2 eines exponentiellen Fits aus zwei Termen $E(t) = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2)$ quantifiziert. Exemplarische PL-Zerfallsverläufe der drei unterschiedlichen Bereiche inklusive Position auf der TCP-Oberfläche und den extrahierten Lebensdauerkonstanten sind in Abbildung 6.2.5 e) gegeben. Die erhöhten Lebensdauerkonstanten an den Rändern resultieren aus den Kaffeeing bedingten höheren Schichtdicken, die kürzeren Lebensdauerkonstanten aus den durch den nicht optimalen Materialfluss beim Trocknen entstandenen dünneren Bereichen, siehe Kapitel 5. Das innere Quadrat mit den späteren aktiven Flächen zeigt eine ausreichend homogene räumliche Verteilung (Mittelwert $\bar{\tau}_2 \approx 0,12 \mu\text{s} \pm 0,01 \mu\text{s}$). Somit kann der TCP-Prozess als zweite Tintenstrahl-gedruckte Schicht auch in Kombination mit dem Glas/ITO/c-NiO_x-Substrat verwendet werden und weist ähnliche optoelektronische sowie Trocknungseigenschaften wie der im vorangegangenen Kapitel entwickelte TCP-Prozess auf eB-NiO_x.

Im nachfolgenden Schritt soll die e-selektive Transportschicht auf die Perowskit-Absorberschicht gedruckt werden, die wegen späteren besseren Solarzellenkennzahlen wie bei der zugrunde liegenden PVD-Transportschichten-Zellarchitektur aus einer Doppelschicht aus einer Fulleren-Schicht und einer Grenzflächenschicht wie LiF[325] oder BCP[326] zur Energieniveau-Anpassung und verbesserten Elektronenextraktion bestehen soll[327]. Dazu muss zuerst ein zur Löslichkeit der Perowskit-Schicht orthogonales Lösungsmittelsystem gefunden werden. Durch die Löslichkeit der Perowskit-Absorberschicht in einer Vielzahl polar-aprotischer Lösungsmittel und die relativ lange Verweilzeit eines Nassfilms auf der Perowskit-Schicht vor dessen Trocknung kommen selbst Vertreter dieser Lösungsmittelklasse, die Perowskit-Schichten nur schlecht lösen und deshalb in manchen drehbeschichteten Ansätzen benutzt werden[50], nicht in Frage. Eine Betrachtung im HSP-Raum zeigt die potentiellen Lösungsmittelsystemkandidaten für eine mit der Perowskit-Oberfläche kompatiblen Tinte (siehe nicht rot unterlegter Fläche in Abbildung a)). Auch wenn prinzipiell die nur A-Kationen lösenden kurzkettigen Alkohole in Frage kommen, sind unpolare Lösungsmittel wie halogenierte und/oder aromatische Kohlenwasserstoffe aufgrund der geringen Interaktion mit der Perowskit-Oberfläche besser geeignet. Mit der zusätzlich in Abbildung 6.2.6 a) abgebildeten Lage der Fullerene C₆₀ ($R_0 = 3,9 \text{ MPa}^{1/2}$)[328] und PCBM (grau unterlegter Bereich)[329] im HSP-Raum ist ersichtlich, dass sich diese Lösungsmittel für Fullerene eignen.[328, 329] Durch die hohe Löslichkeit von Fullerenen in 1,2-Dichlorbenzol (oDCB) eignet sich das Lösungsmittel als Basis für die Fulleren-Tinte[328, 329], zu dem Mesitylen (MT) für das Lösungsmittelsystem oDCB:MT im Volumenverhältnis 3:1 hinzugegeben wird um die hohe Oberflächenspannung von oDCB zu reduzieren.[330–332] Die relative Energiedistanz (RED) zwischen Lösungsmittelsystem und Fulleren im HSP-Raum beträgt 0,65 für C₆₀ und 0,84 für PCBM und eignet sich damit sehr gut für 10 mg/ml Fulleren-Tintenkonzentrationen. Es wird damit auch eine stabile Tropfenformation erreicht, sodass die Druckbarkeit der Fulleren-Tinte gegeben ist (siehe Abbildung 6.2.6 b)).

Als zweiter Teil der e-selektiven Transportschicht muss eine zusätzliche Grenzflächenschicht verwendet werden. Dafür muss sowohl ein zu der direkt unterliegenden Fulleren-Schicht als auch der darunterliegenden

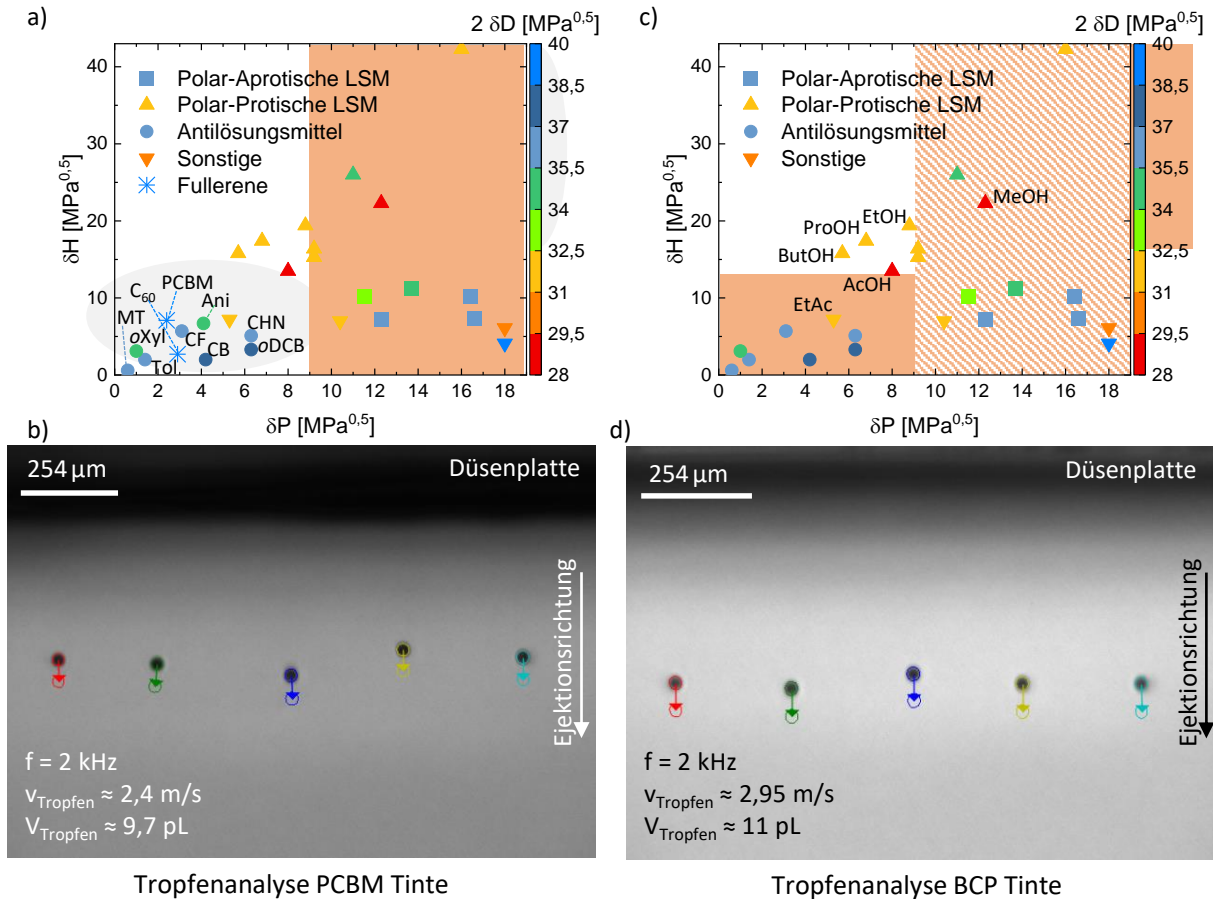


Abbildung 6.2.6: Fulleren- und BCP-Tinte, Orthogonalität der Lösungsmittelsysteme und Jetting: a) Hansen-Löslichkeitsparameter-(HSP)-Raum mit Ausschlussbereich für das Drucken auf TCP-Schichten (rot unterlegt, 2D) mit potentiellen Lösungsmitteln für eine Fulleren-tinte. b) HSP-Raum mit Ausschlussbereich für das Drucken auf Fulleren-Schichten und zusätzlich auf TCP-Schichten (gepunktet), die durch die Lösungsmitteldiffusion durch die Fulleren-schicht ausgeschlossen werden müssen und potentiellen Lösungsmitteln für eine BCP-Tinte. Tropfenanalyse der c) PCBM-Fulleren-Tinte mit einem *o*DCB:MT 3:1 Vol.:Vol. Lösungsmittelsystem und d) BCP-Tinte mit einem EtOH Lösungsmittelsystem.

Perowskit-Schicht orthogonales Lösungsmittelsystem gefunden werden. Letzteres ist notwendig, da die lange Verweilzeit des Nassfilms beim Druckvorgang und die Fulleren-Schichtdicke von <50 nm die Diffusion von Lösungsmitteln erlaubt und die Perowskit-Schicht so gelöst werden kann. Der HSP-Raum in Abbildung 6.2.6(c) zeigt die infrage kommenden Lösungsmittel bzw. den ausgeschlossenen Bereich aufgrund der Interaktion mit der Fulleren- [329] bzw. der Perowskit-Schicht. Somit eignen sich kurzkettige Alkohole wie Ethanol (EtOH) als Tintenbasis und es wird ein lösungs-basierter Ansatz [333] für BCP als Tinte mit $0,5 \text{ mg mL}^{-1}$ in EtOH adaptiert. Obwohl der Siedepunkt und die Oberflächenspannung von EtOH an der unteren Grenze des theoretischen Kriteriums für ein stabiles Jetting der Tinte liegen [107], ist eine stabile Tropfenformation bei 2 kHz ohne die Zugabe eines zweiten Lösungsmittels oder Additivs möglich (siehe Abbildung 6.2.6 d)). Damit ist eine Orthogonalität zwischen allen Schichten und Lösungsmittelsystemen für jede der nacheinander gedruckten Schichten und deren Druckbarkeit gewährleistet.

Als erste der e-selektiven Doppelschicht wird die Fulleren-Schicht gedruckt. Obwohl es in der Literatur Beispiele für lösungs-basierte Depositionsverfahren für C_{60} -Dünnschichten um die üblicherweise mit einem PVD-Verfahren aufgebraachte Variante zu substituieren [334–336], darunter auch mittels Tintenstrahl-druck hergestellte C_{60} -Dünnschichten [337], konnte dies hier nicht zuverlässig reproduziert werden. Die hier genutzte C_{60} -

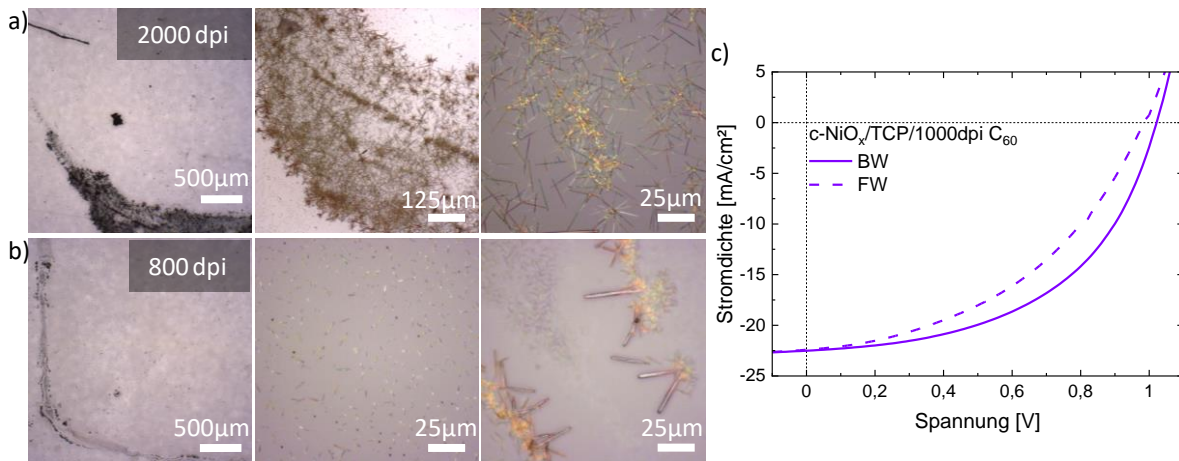


Abbildung 6.2.7: C₆₀-Fullerentinte: Lichtmikroskopbilder verschiedener Linsenvergrößerungsstufen bzw. Positionen mit Trocknungsrändern von mit a) 2000 dpi und b) 800 dpi gedruckten C₆₀-Schichten. c) *JV*-Kennlinie einer Solarzelle mit vollständig gedruckten Absorber und selektiven Ladungsträgerschichten in der Architektur Glas/ITO/c-NiO_x/TCP/1000 dpi C₆₀/Au gemessen in Rückwärts- (BW) und Vorwärtsrichtung (FW).

Fullerentinte auf der Basis von *o*DCB:MT im Verhältnis 3:1 anstelle des Lösungsmittels 1,2,4-Trichlorbenzol wie in Ref. [337] beschrieben führt in einem anschließenden Vakuumtrocknungsschritt meist zu zufällig verteilten kristallartigen Feststoffpartikeln statt homogen getrockneten C₆₀-Dünnschichten unabhängig von der gedruckten Auflösung (siehe Mikroskopbilder der Partikel in Abbildung 6.2.7 a) für mit 2000 dpi und b) für mit 800 dpi gedruckter und getrockneter C₆₀-Nassfilme). Obwohl gedruckte c-NiO_x/TCP/C₆₀-basierte PSZ hergestellt werden können, führt der Druck- und Trocknungsprozess in den meisten Fällen zu der zufälligen Partikelstruktur anstelle von geschlossenen C₆₀-Dünnschichten und damit zu nicht funktionierenden Solarzellen, auch wenn Zellen mit geringem Füllfaktor und Wirkungsgraden PCE > 10% möglich sind (siehe *JV*-Kennlinie einer in der Architektur Glas/ITO/c-NiO_x/TCP/C₆₀/Au gedruckten PSZ in Abbildung 6.2.7 c)). Anstelle von C₆₀ wird hier deshalb das Fulleren-Derivat PCBM genutzt, das in PSZ mit drehbeschichteter e-selektiver Transportschicht häufig verwendet wird [338–344] und sich im Tintenstrahlruck von organischen Polymer:Fulleren-Absorberschichten in organischer Solarzellen bereits etabliert hat. [330–332, 345]

Um die Benetzung der PCBM-Fullerentinte auf der Perowskit-Oberfläche zu bestimmen, muss ein qualitativer Ansatz gewählt werden, da die meisten polaren Referenzlösungsmittel für Kontaktwinkelmessungen wie DMSO, Ethylenglykol und Wasser die Perowskit-Dünnschicht zerstören und somit die SFE der TCP-Oberfläche nicht mit der OWRK Methode bestimmt werden kann. Unter Berücksichtigung des geringen Kontaktwinkels des unpolaren Lösungsmittels Diiodmethan (DIM) $\theta_{\text{DIM}} \approx 26^\circ$ (siehe Abbildung 6.2.8 a)) und der großen Oberflächenspannung von DIM mit $\sigma_{\text{DIM}} \approx \sigma_{\text{DIM}}^p \approx 50,8 \text{ mN/m}$, muss die SFE der Perowskit-Dünnschicht relativ hoch sein. Entsprechend zeigt die PCBM-Tinte ein Überbenetzungsverhalten auf der TCP-Oberfläche, sodass die Tinte bis zum Rand der Perowskit-Schicht verfließt (siehe Abbildung 6.2.8 b)). Im Gegensatz dazu zeigt die PCBM-Tinte auf sowohl der Glas/c-NiO_x-Oberfläche als auch der Glas/ITO/c-NiO_x-Oberfläche gutes Benetzungsverhalten (siehe Abbildung 6.2.8 c)). Das unterschiedliche Benetzungsverhalten der beiden Oberflächen mit unterschiedlicher SFE kann genutzt werden, um geschlossene PCBM-Nassfilme auf der TCP-Oberfläche mit gut definierten Kanten des Nassfilms auf der c-NiO_x-Oberfläche zu realisieren. Der gedruckte PCBM-Nassfilm wird dann anschließend an den Druckvorgang in einer Vakuumkammer getrocknet, um eine hohe Homogenität zu erreichen, wie in einer ähnlicher Form in der Literatur gezeigt. [330–332]

Zur Fertigung von PSZ mit hohen Wirkungsgraden, muss die Dicke der Tintenstrahl-gedruckten PCBM e-selektiven Transportschicht sowie der BCP-Zwischenschicht optimiert werden. Zuerst wird dabei auf die PCBM-Schicht eingegangen, wobei bereits eine BCP-Schicht von 1000 dpi mitgedruckt wird. Für eine optimale Schichtdicke muss einerseits der PCBM-Nassfilm ausreichend dick sein, sodass der resultierende PCBM-Dünnschicht

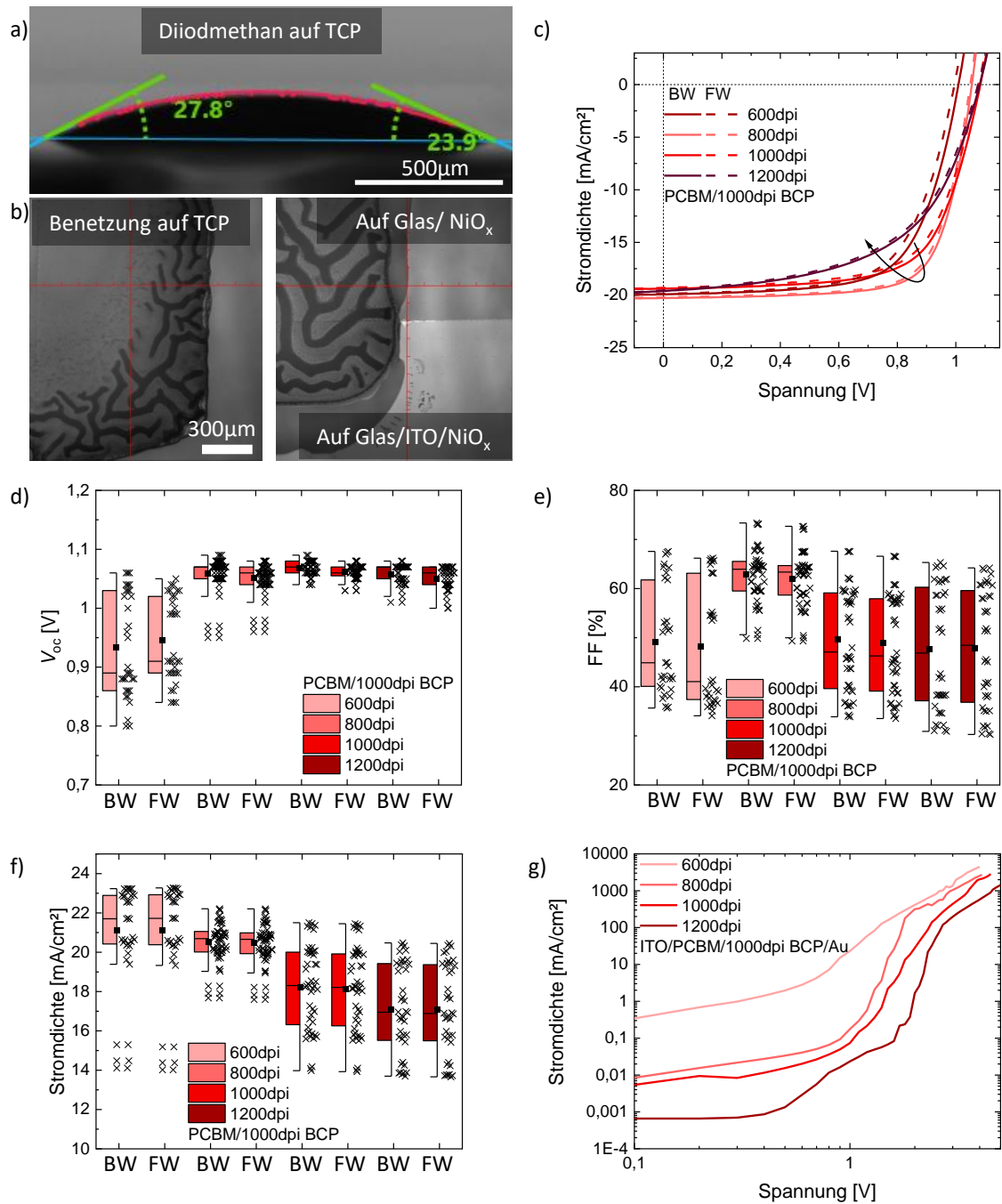


Abbildung 6.2.8: PCBM-Fullerentinte: a) Kontaktwinkel von Diiodmethan auf einer TCP-Oberfläche. b) Mikroskopkammerbilder der Benetzung der PCBM-Tinte auf der TCP-Oberfläche und auf Glas/ c-NiO_x und Glas/ITO/ c-NiO_x Oberfläche. Einfluss der gedruckten Auflösung auf c) charakteristische JV -Kennlinien gemessen in Rückwärts- (BW) und Vorwärtsrichtung (FW), d) Box-Plots der Leerspannung V_{oc} , e) des Füllfaktors (FF) und der Kurzschlussstromdichte J_{sc} in der gedruckten Architektur $\text{c-NiO}_x/\text{TCP}/\text{PCBM}/\text{BCP}$. Charakteristische JV -Kennlinien einer ITO/PCBM/BCP/Au-Architektur als Reine-Elektronenleitungs-Zelle mit PCBM-Dünnschichten unterschiedlich gedruckter Auflösung.

die darunter liegende Perowskit-Schicht komplett bedeckt und keine Löcher entstehen, andererseits steigt der Serienwiderstand der Solarzelle R_s mit der Schichtdicke. Eine Schichtdickenserie von Tintenstrahl-gedruckten $c\text{-NiO}_x/\text{TCP}/\text{PCBM}/\text{BCP}$ -PSZ mit PCBM-Schichten unterschiedlicher Auflösung und damit unterschiedlicher Schichtdicke dient dazu einen guten Kompromiss zu finden. Charakteristische JV -Kennlinien dieser Zellen sind in Abbildung 6.2.8 b) gezeigt. Bei niedrigen Auflösungen wie 600 dpi ist die Leerlaufspannung V_{oc} geringer, im Vergleich zu 800 dpi um ca. 0,1 V reduziert, was auf eine zu dünne oder mit Löchern versehene PCBM-Schicht hinweist. Im Vergleich zu 800 dpi steigen bei 1000 dpi und 1200 dpi der R_s und damit sinkt der die FF (siehe Abbildung c) und d)). Da die Schichtdicken der PCBM-Dünnschichten auf der TCP-Schicht nur schwer zu bestimmen sind, weisen Schichtdickenabschätzungen von den mit verschiedener Auflösung gedruckten PCBM-Schichten auf Glas auf Schichtdicken von 11 nm bei 600 dpi, 18 nm bei 800 dpi und 30 nm bei 1000 dpi hin. Im Vergleich mit drehbeschichteten Schichtdickenoptima für PSZ von ca. 55 ± 5 nm [325, 340, 341] liegen die auf Glas gedruckten PCBM-Schichtdicken deutlich unter diesen Werten, sodass von einer unterschiedlichen Trocknung zu dickeren Schichtdicken hin auf der TCP-Oberfläche ausgegangen werden kann. Betrachtet man die Kurzschlussstromdichte in Abbildung 6.2.8 e) kann der Einfluss der dickeren PCBM-Nassfilmschichtdicken anhand der Streuung abgelesen werden, die mutmaßlich aus einer inhomogenen Trocknung resultiert. Mit höherer Auflösung als 800 dpi wird damit die PCBM-Schicht zu dick und inhomogen, sodass weniger Ladungsträger extrahiert werden können. Charakteristische JV -Kennlinien von Reinen-Elektronenleitungs-Zellen in einer ITO/PCBM/BCP/Au-Architektur mit PCBM-Dünnschichten unterschiedlich gedruckter Auflösung (siehe Abbildung 6.2.8 f)) scheinen die Hypothesen der PSZ JV -Kennlinien zu bestätigen. Dünne 600 dpi Schichten weisen einen hohen Dunkelstrom und eine geringe Barriere auf, was auf eine zu dünne Schicht mit Kleinstlöchern hinweist. Mit dickeren PCBM-Schichten nimmt der Dunkelstrom um über 2 Dekaden ab, somit auch die Leckströme und es kann von einer geschlossenen weitestgehend lochfreien Schicht ausgegangen werden. Der vertikale Widerstand der Schicht nimmt zu, was zu einem im Ohmschen Bereich als auch im raumladungslimitierten Bereich zu sehen ist. Als Auflösung für die optimale Schichtdicke wird deshalb 800 dpi in Kombination mit einer kurzen Vakuumtrocknung zur Extraktion der Lösungsmittel gewählt.

Im letzten Schritt wird die BCP-Zwischenschicht auf einer 800 dpi PCBM-Schicht optimiert, deren Schichtdicke im niedrigen einstelligen Nanometerbereich liegen soll.[326, 327] Abbildung 6.2.9 a) zeigt Lichtmikroskopkammerbilder von Tintenstrahl-gedruckten BCP-Einzeltropfen auf $c\text{-NiO}_x/\text{TCP}/\text{PCBM}$ mit ca. 100 μm Durchmesser und von drei Quadraten in verschiedenen Auflösungen, da auch hier wiederum durch die eingeschränkte Lösungsmittelauswahl keine Benetzungseinhüllende berechnet werden kann. Während bei Auflösungen von 800 dpi gut definierte Quadrate gedruckt werden können, ist bei 1000 dpi und 1200 dpi eine deutliche Akkumulation der Tinte zu erkennen. Durch das Einzellösungsmittelsystem sind auch die einzelnen Druckschwaden und die Schwadbreite des letzten Druckvorgangs an den Kaffeerändern zu erkennen. Durch die Zugabe eines zweiten Lösungsmittels mit höherem Siedepunkt wie Butanol könnte dies reduziert werden, was allerdings eine veränderte Schichtdicke zur Folge hätten. Der Einfluss der Druckauflösung auf charakteristische JV -Kennlinien ist in Abbildung 6.2.9 b) gezeigt. Es ist kein signifikanter Unterschied in den Kennlinien der vollständig gedruckten $c\text{-NiO}_x/\text{TCP}/\text{PCBM}/\text{BCP}$ PSZ zu erkennen, wohingegen die Solarzellenarchitektur ohne BCP eine niedrigere Leerlaufspannung V_{oc} und einen deutlich niedrigeren Füllfaktor FF aufweist als Folge der schlechteren Ladungsträgerextraktion und Zwischenschichtrekombination.[326] Betrachtet man Box-Plotstatistiken der Wirkungsgrade PCEs (siehe Abbildung 6.2.9 c)) ist zwar signifikanter Unterschied zwischen den Druckauflösungen 800 dpi, 1000 dpi und 1200 dpi in den Maxima festzustellen, allerdings unterscheiden sich die Mediane deutlich. Während alle PSZ mit gedruckten BCP unabhängig von der Auflösung höhere PCEs als Ergebnis einer besseren Ladungsextraktion im Vergleich zu PSZ ohne BCP zeigen, führen inhomogen getrocknete bzw. zu dicke BCP Schichten zu deutlichen Wirkungsgradverlusten, da die Ladungsträger nicht mehr durch die BCP-Schicht effizient tunneln können.[326] Hier führen mit 1000 dpi gedruckte BCP-Schichten zu einer höheren durchschnittlichen PCE, weshalb 1000 dpi als Kompromiss zwischen einem definierten Druckbild und der inhomogenen Trocknung gewählt wird. Zusätzlich zeigen charakteristische JV -Kennlinien von Reinen-Elektronenleitungs-Zellen in einer ITO/PCBM/BCP/Au-Architektur mit BCP-Dünnschichten unterschiedlich gedruckter Auflösung (siehe Abbildung 6.2.9 f)) einen ähnlichen Trend mit geringen Unterschieden hinsichtlich

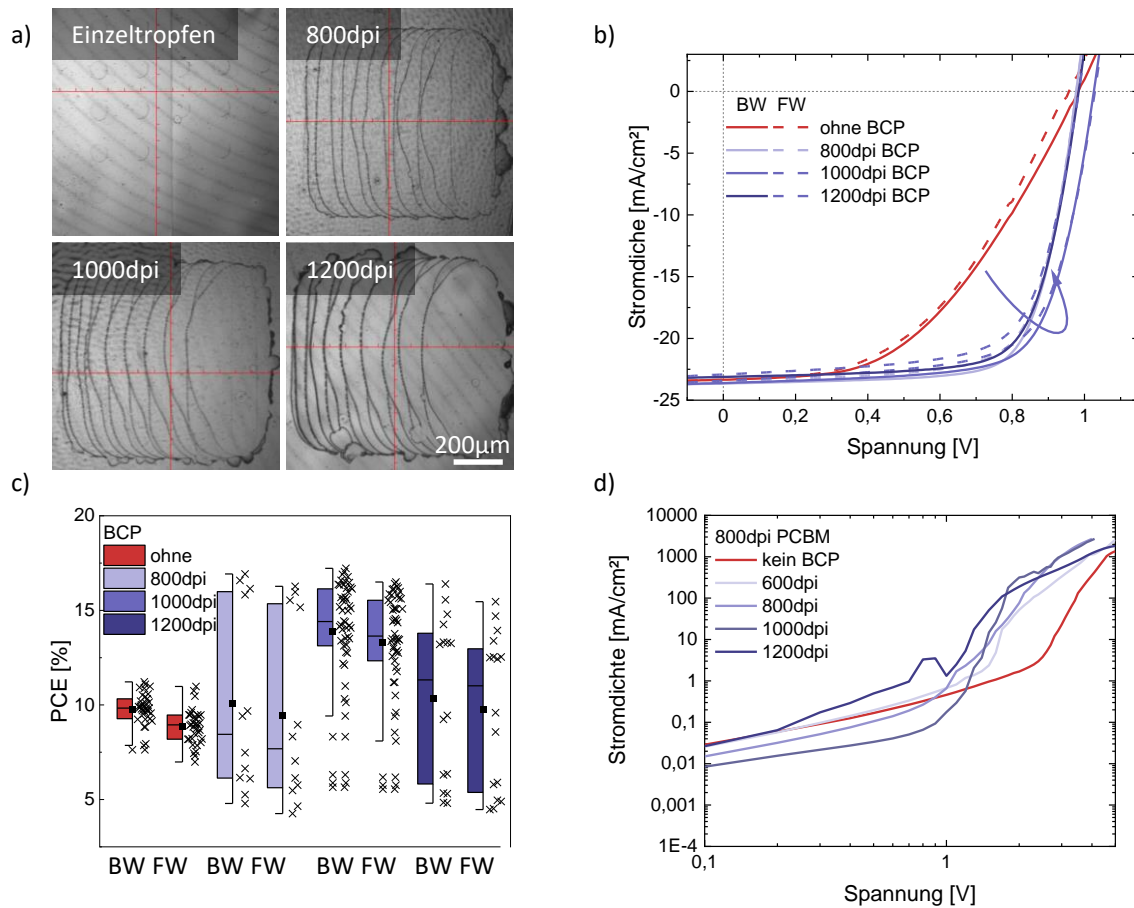


Abbildung 6.2.9: BCP-Tinte: a) Mikroskopkammerbilder von Einzeltröpfchen und der Benetzung und Trocknung mit verschiedener Auflösung gedruckter Quadrate der BCP-Tinte auf der PCBM-Oberfläche. b) Charakteristische JV -Kennlinien gemessen in Rückwärts- (BW) und Vorwärtsrichtung (FW) und c) Box-Plots der Wirkungsgrade (PCE) von ohne und mit verschiedener Auflösung gedruckter BCP-Dünnschichten auf einer 800 dpi PCBM-Schicht. d) Charakteristische JV -Kennlinien einer ITO/PCBM/BCP/Au-Architektur als Reine-Elektronenleitungs-Zelle mit BCP-Dünnschichten unterschiedlich gedruckter Auflösung.

des Ohmschen Bereich bzw. Dunkelstroms für BCP-Auflösungen zwischen 600 dpi und 1200 dpi bzw. ohne BCP und ein deutlicher Unterschied in der Injektionsbarriere zwischen Zellen mit und ohne BCP. Ein ohmscher Kontakt wird aber auch mit BCP nicht erreicht.

Damit ist für alle Funktionsschichten einer p-i-n-Architektur jenseits der Elektroden ein Tintenstrahl-druckprozess entwickelt. Ein Vergleich der einzelnen Funktionsschichten als Tintenstrahl-gedruckte (ijp) und mit einer konventionell drehbeschichteten (sc) bzw. thermisch aufgedampften (ev) Dünnschicht ist als charakteristische JV -Kennlinien in Abbildung 6.2.10 a) und b) und als Tabelle A.2.2 im Anhang A.2 gezeigt. Zum einen zeigen die PSZ mit ijp-c-NiO_x-Schicht mit vergleichbaren Kennwerten als die sc-c-NiO_x-basierten PSZ, sodass die h-selektive Transportschicht hinsichtlich der Depositionsmethode optimal substituiert ist. Insbesondere zeigt sich der Einfluss der e-selektiven Transportschicht im Vergleich zum einen zwischen den PSZ mit drehbeschichteten PCBM-Schichten und zum anderen zwischen der flüssig prozessierten PCBM- und einer thermisch aufgedampften C₆₀-Fullerenschicht. Sowohl der Übergang von ev-C₆₀ auf sc-PCBM als auch von sc-PCBM zu ijp-PCBM sinkt der Füllfaktor FF insbesondere durch einen deutlich niedrigeren Shunt-Widerstand R_{sh} . Das unterstützt die Hypothese, dass in der PCBM-Dünnschicht und insbesondere in der gedruckten PCBM-Schicht noch Löcher vorhanden sind und Potential zur Verbesserung vorhanden ist. Ein Vergleich der Oberflächenmorphologien der gedruckten und drehbeschichteten c-NiO_x-Dünnschichten und PCBM-Dünnschichten zeigt allerdings keine großen

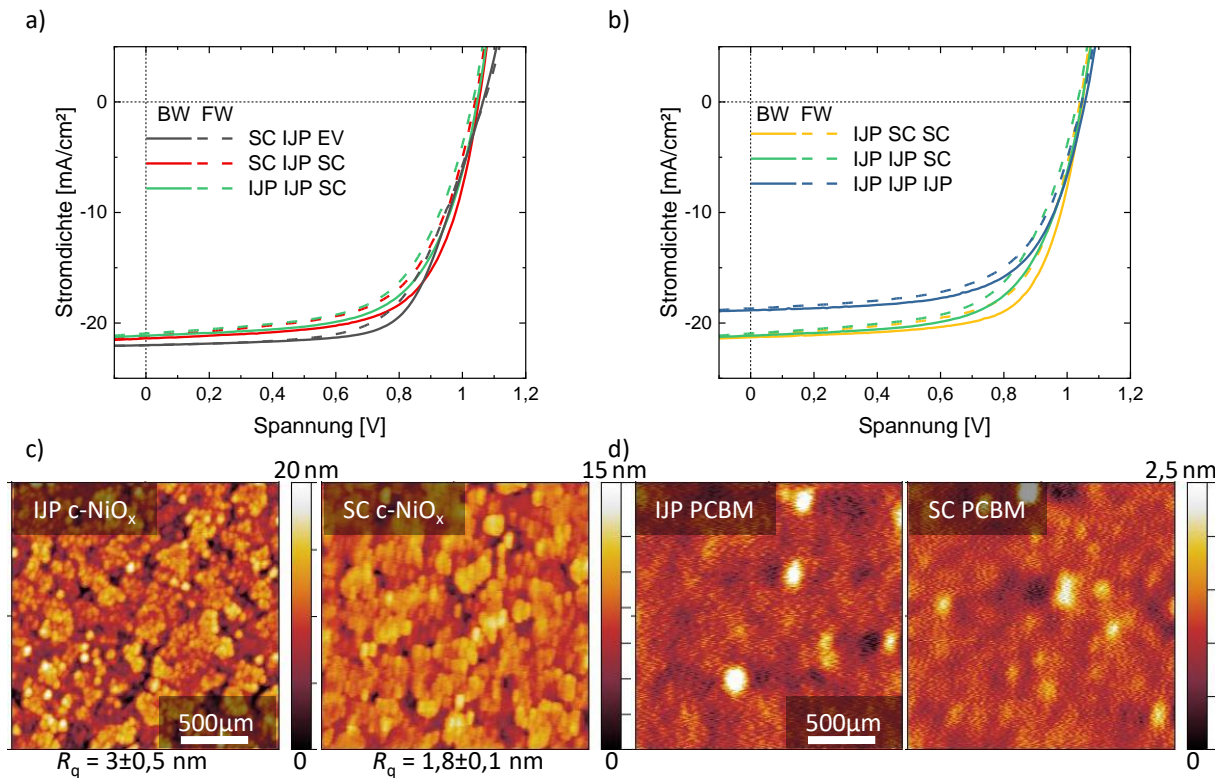


Abbildung 6.2.10: Vergleich der Tintenstrahl-gedruckten (IJP) Einzelfunktionsschichten $c\text{-NiO}_x$, TCP und Fulleren/BCP mit drehbeschichteten (SC, Fulleren PCBM) oder thermisch aufgedampften (EV, Fulleren C_{60}) Pendant: Charakteristische JV -Kennlinien gemessen in Rückwärts- (BW) und Vorwärtsrichtung (FW) a) $c\text{-NiO}_x$ -Schicht SC und IJP, sowie Fulleren-Schicht EV und SC und b) Perowskit-Absorberschicht SC und IJP sowie Fulleren-Schicht SC und IJP. AFM Oberflächenmorphologie von c) gedrucktem bzw. drehbeschichteten $c\text{-NiO}_x$ und d) gedrucktem bzw. drehbeschichteten PCBM.

Unterschiede im Fall der PCBM-Oberflächen und eine leicht geringere Rauigkeit $\Delta R_q \approx 1,2$ nm im Fall der $c\text{-NiO}_x$ -Dünnschichten.

Als letzter Schritt werden die Solarzellenkennzahlen und Stabilität der vollständig gedruckten p-i-n-Architektur, deren Energieniveauschema im Anhang A.2 in Abbildung A.2.2 dargestellt ist, untersucht. Abbildung 6.2.11 a) zeigt die JV -Kennlinien einer der besten realisierten Solarzellen mit einer $10,5\text{ mm}^2$ großen aktiven Fläche gemessen in Rückwärts- (BW) und Vorwärtsmessrichtung (FW) mit einem erreichten Wirkungsgrad von $\text{PCE}_{\text{BW}} = 17,2\%$ bzw. $\text{PCE}_{\text{FW}} = 16,5\%$ und einem Hysterese-Index $\text{HI} \approx 0,04$. Durch den geringen HI liegt der durch MPP-Tracking über 10 min bei 25°C in inerter Stickstoffatmosphäre ermittelte stabilisierte Wirkungsgrad SPCE bei bis zu 17 % (siehe Abbildung 6.2.11 b)). Auch wenn diese Kennzahlen deutlich über den Mittelwerten über vier Batches liegen und die Quartile sehr breit sind (siehe Box-Plotstatistik in Abbildung A.2.3 im Anhang A.2), repräsentieren sie das Potential für vollständig Tintenstrahl-gedruckte Architekturen, insbesondere im Vergleich mit realisierten Kennzahlen in anderen veröffentlichten Berichten über vollständig oder teilweise Tintenstrahl-gedruckte Solarzellenarchitekturen, gezeigt als kompakte vollständig gedruckte n-i-p-Architektur ($\text{PCE}_{\text{BW}} = 10,7\%$, $\text{HI} \approx 0,6$, keine SPCE gezeigt[111]) bzw. als mesoporöse (m) n-i-p-Architektur mit drehbeschichteter h-selektiver Schicht ($\text{PCE}_{\text{BW}} = 14,1\%$, $\text{HI} \approx 0,19$, keine SPCE gezeigt[203]) oder n-i-p m-Architektur ohne h-selektive Schicht und mit Kohlenstoffelektrode ($\text{PCE}_{\text{BW}} = 12,1\%$, $\text{HI} < 0,1$ „gering“, keine SPCE gezeigt[346]). Auch wenn die erreichten FF um 70 % auf eine bereits gute Qualität der Tintenstrahl-gedruckten PSZ hinweisen, besteht jedoch noch erhebliches Verbesserungspotential im Hinblick auf die im Kapitel 5 gezeigten FF von bis zu ca. 80 % in einer p-i-n-Architektur mit aufgedampften selektiven

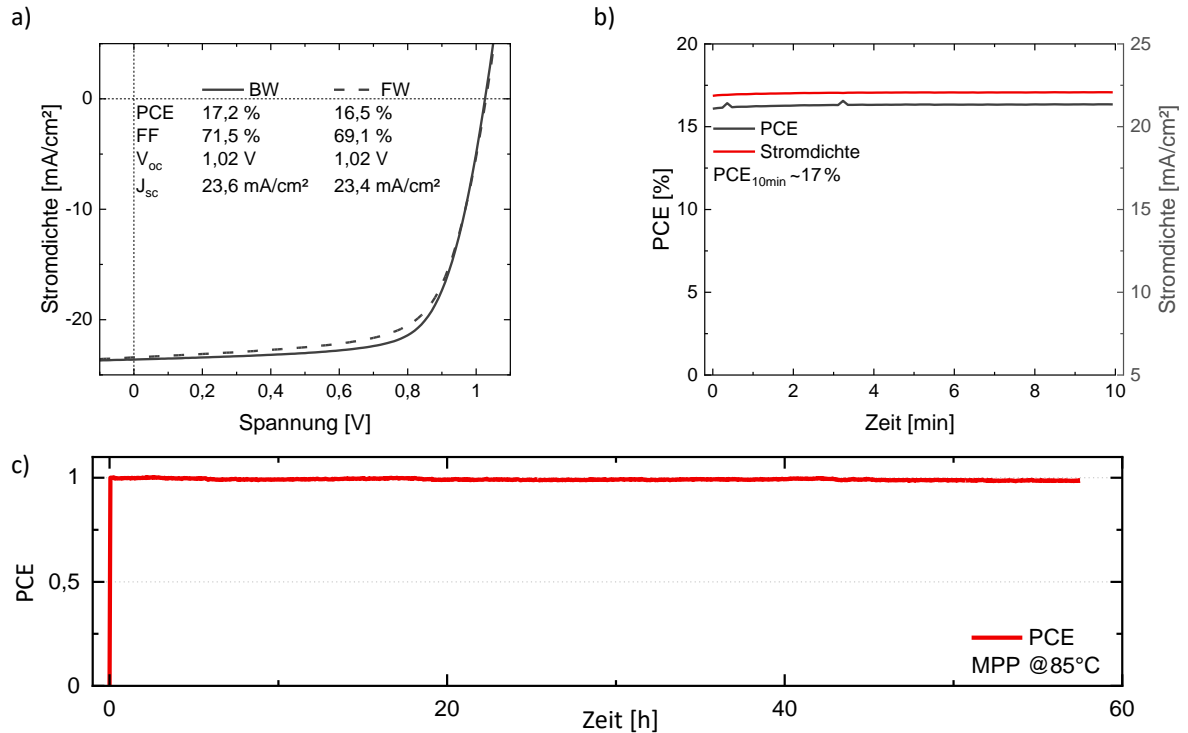


Abbildung 6.2.11: Solarzellencharakterisierung: a) JV -Kennlinien gemessen in Rückwärts- (BW) und Vorwärtsrichtung (FW) und b) MPP-Tracking des besten maximal erreichten Wirkungsgrades des TCP-Prozesses mit vollständig gedruckten h- und e-selektiven Schichten in der p-i-n Zellarchitektur Glas/ITO/c-NiO_x/TCP/PCBM/BCP/Au und c) Kurzzeitstabilitätsmessung der PCE über >55 h bei erhöhter Zelltemperatur von 85 °C normiert auf den ersten Messwert nach dem Anschalten der Beleuchtung.

Transportschichten oder anderen teilweise gedruckten Architekturen hergestellt mit manchen nicht skalierbaren lösungsbasierte Techniken.[175, 203] Im Vergleich zu PSZ mit vollständig gedruckten aktiven Schichten, die mit anderen skalierbaren Drucktechniken wie Klingen- und Schlitzdüsenbeschichtung hergestellt wurden, gehören die in diesem Kapitel vorgestellten PCE- und SPCE-Werte zu den höchsten, die bis zur Veröffentlichung von Ref. [173] erreicht wurden. Zusätzlich zur SPCE wird die Kurzzeitstabilität des MPP der unverkapselten gedruckten p-i-n-Architektur bei konstanter Beleuchtung von 1 Sonne und erhöhter Temperatur von 85 °C über einen Zeitraum von ca. 40 h in Stickstoffatmosphäre aufgezeichnet (siehe Abbildung 6.2.11 b)). Normiert auf den ersten Messwert nach dem Anschalten der Beleuchtung wird eine konstante Leistungsabgabe für >40 h erreicht, was zeigt, dass die entwickelte p-i-n-Architektur in der Lage ist, hohen Temperaturen zu widerstehen. Literaturvergleiche sind schwierig, da MPP-Tracking Messungen jenseits eines Zeitraums von 1 h bei Architekturen mit gedruckten Perowskit-Absorberschichten selten sind. Ref. [203] zeigt eine Dauer bis 90 % der initialen PCE_0 erreicht sind von $t_{90\%PCE_0} < 12$ h und $t_{70\%PCE_0} \approx 40$ h bei konstanter Beleuchtung mit 1 Sonne in einem Stabilitätstest. Somit ist die grundlegende Stabilität der vollständig gedruckten p-i-n-Architektur gegeben.

Zur Untersuchung des möglichen Aufskalierens werden nun PSZ mit 100 mm² aktiver Fläche hergestellt, die die gesamte innere homogene Fläche der Tintenstrahl-gedruckten Perowskit-Absorberschicht von 121 mm² ohne die Kaffeeingränder umfassen. JV -Kennlinien einer gedruckter PSZ mit einer 100 mm² aktiver Fläche sowie zweier PSZ als Referenzzellen aus demselben Batch sind in Abbildung 6.2.12 a) dargestellt. Die PSZ mit 100 mm² aktiver Fläche erreicht mit einem Wirkungsgrad $PCE = 12,3\%$ einen dem Mittelwert der Referenzsolarzellen mit 10,5 mm² großer aktiver Fläche ähnlichen Wert von ca. $PCE \approx 13\%$. Allerdings existiert ein Abstand zu den besten Solarzellenkennzahlen desselben Batches mit einer PCE von ca. 15,3 %. Das Leistungsverhältnis der unterschiedlichen aktiven Flächen von $PCE_{10,5mm^2}/PCE_{100mm^2}$ liegt hier mit ca. 94 % auf dem gleichen Niveau wie in der Literatur gezeigten Werten von ca. 90 % bis 97 %, wobei aber die absolute PCE_{100mm^2} mit ca. 15,3 % bis

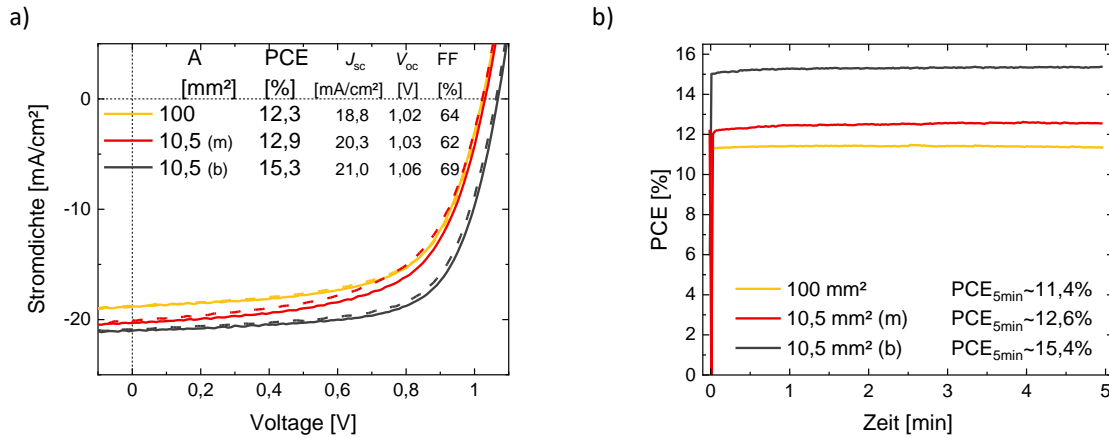


Abbildung 6.2.12: Solarzellencharakterisierung: a) JV -Kennlinien gemessen in Rückwärts- (BW) und Vorwärtsrichtung (FW) und b) MPP-Tracking einer 100 mm² Solarzelle mit vollständig gedrucktem Absorber und selektiven Transportschichten zusammen mit im gleichen Batch hergestellten 10,5 mm² Solarzellen, einer mit PCE im Mittelwertbereich und der besten des Batches. Die gedruckten Flächen sind identisch, aber die Flächen der ITO- und Au-Elektrode, die die aktive Fläche definieren, sind verschieden.

17,7 % in den Berichten höher ist.[203, 347] Die Messungen der SPCE der gleichen PSZ zeigen einen ähnlichen Trend und liefern eine stabile Leistung über 5 min (siehe Abbildung 6.2.12 a)). Der verringerte Wirkungsgrad ist vermutlich auf die inhomogene Trocknung zum einen der TCP-Absorberschicht mit potentiellen Defekten (siehe oben Abbildung 6.2.5) und zum anderen der PCBM/BCP-Schicht mit möglichen Kleinstlöchern zurückzuführen, was die geringere J_{sc} , V_{oc} und R_{sh} erklärt. Da die Trocknung unter anderem von der Vakuummkammer und gedruckten Nassfilm abhängt, muss der Trocknungsprozess für eine weitere Aufskalierung angepasst werden.

6.3 Vollständig gedruckte n-i-p-Architekturen

Die meisten in der Literatur gezeigten Perowskit-Solarzellen mit Tintenstrahl-gedruckter Absorberschicht sind in einer n-i-p-Architektur realisiert.[17, 201] Diese wird klassisch entweder mit einer c-TiO_x oder m-TiO_x (zumeist als Doppelschicht c-TiO_x/m-TiO_x) bzw. einer SnO_x e-selektiven Transportschicht [348] und einer dotierten organischen Kleinmolekül h-selektiven Transportschicht spiro-OMeTAD aus der Flüssigphase mit Drehbeschichtung hergestellt. Während die m-TiO_x n-i-p-Architektur sich als Garant für hocheffiziente PSZ bewährt hat und auch Tintenstrahl-gedruckte Prozessadaptionen gezeigt wurden[346, 349], werden für den Sinterprozess Temperaturen über 400°C benötigt, um die genutzten Präkursoren zu Anastase-TiO_x zu konvertieren. Diese Sintertemperaturen werden auch für c-TiO_x als Einzelschicht benötigt, das auch in Architekturen mit Tintenstrahl-gedrucktem c-TiO_x [350] bzw. auf konventionell hergestelltem c-TiO_x mit gedrucktem Absorber eingesetzt wurde.[210, 211] Eine Alternative zum Flüssigprozessieren von e-selektiven TiO_x-Transportschichten mit niedrigen Ausheiztemperaturen unter 150°C bieten TiO_x-Nanopartikel-Dispersionen, die sich auch zum Tintenstrahl-druck eignen.[177, 351, 352] Zuerst soll deshalb die np-TiO_x -n-i-p Architektur diskutiert werden, bevor auf potentielle andere e-selektiven Transportschichten wie SnO_x eingegangen wird.

Die Basis für das Tintenstrahl-druckverfahren der np-TiO_x n-i-p-Architektur bildet der in Ref. [177] entwickelte Prozess für eine np-TiO_x-Dispersion. In vollständig drehbeschichteten PSZ ermöglicht eine so hergestellte np-TiO_x-Dispersion in EtOH aufgebracht als Dünnschicht in der Architektur ITO/np-TiO_x/Perowskit/spiro-OMeTAD/Au Wirkungsgrade von PCE_{BW} >19% und von SPCE >18% und bietet sich so als gutes Ausgangsmaterial an.[177, 353] Zuerst werden die Anpassungen der zu substituierenden Prozesse für den Tintenstrahl-druck der selektiven Transportschichten dieser Architektur diskutiert und nach dem erfolgreichen Implementieren die Auswirkungen auf Morphologie und Solarzellenkennlinien.

Für den Tintenstrahl-druck werden die np-TiO_x statt EtOH in dem hochsiedenden Lösungsmittel Diethylenglykolmonoethylether (DEGEE) dispergiert und zusätzlich 5 Vol.% Triethylenglykolmonomethylether (TEGME) zur optimalen Trocknung hinzugegeben (siehe Ref. [177]). Obwohl die Dispersion stabilisiert ist, wird diese vor Verwendung mit einem PTFE-Filter mit 0,45 µm Porendurchmesser gefiltert, um durch Agglomeration der Nanopartikel verursachtes Verstopfen der Druckerdüsen zu vermeiden. Das ermöglicht ein unterbrechungsfreies Jetting ohne Dauerzirkulation der Dispersion im Druckkopf (siehe Abbildung 6.3.1 a)) trotz der relativ großen nominalen Nanopartikeldurchmesser d_{np} von 20 nm bis 40 nm (vor dem Filtern), die das Kriterium für den genutzten Düsendurchmesser $d_{np} \cdot 100 \stackrel{!}{\leq} d_{Düse} = 2 \mu\text{m}$ nur für den unteren Wert erfüllen. Neben der Druckbarkeit für die e-selektive np-TiO_x-Ladungsträgertransportschicht und der für die Absorberschicht, für die der im Kapite 5 entwickelte TCP-Prozess verwendet wird, wird noch ein Druckprozess für h-selektive Ladungsträgertransportschicht benötigt. Hierzu wird das in n-i-p-Architekturen als Standard verwendete Li-TFSI und O₂-dotierte organischen Kleinmolekül spiro-OMeTAD verwendet, das üblicherweise in Chlorbenzol (CB) gelöst wird und damit die Perowskitschicht nicht anlost (wobei anzumerken ist, dass <2Vol.% der Tinte aus Acetonitril des darin gelösten Li-TFSI besteht, was kein orthogonales Lösungsmittel zur Deposition auf einer Perowskit-Oberfläche darstellt, und zur Vermeidung von Löchern 4tBP <3 Vol.% hinzugefügt wird). Während in Ref. [111] eine gegenüber dem Drehbeschichtungsprozess unveränderte Tinte in CB Tintenstrahl-gedruckt wird, wird hier zur homogeneren Trocknung eine 40 mg/mL spiro-OMeTAD Tinte in CB:Cyclohexanon:Dimethylanisol (CB+ξ:CHN:DMA 3:1:2 nach Volumen mit ξ = ACN und 4tBP) verwendet. Die Druckbarkeit ist in Abbildung 6.3.1 b) gezeigt. Für die optimale Benetzung und das Abscheiden geschlossener Nassfilme, wird für den np-TiO_x-Druckprozess der gleiche Reinigungsprozess aus Hellmanex, DI-Wasser, Aceton, IPA und O₂-Plasma verwendet wie oben im Abschnitt 6.2 beschrieben. Für alle drei Tinten und Oberflächen können so Vorbehandlungen gefunden werden, die ein Druckbild mit scharfen Kanten und ohne lokale Entnetzungen im Nassfilm ermöglichen (siehe Abbildung 6.3.1 c) für np-TiO_x auf gereinigtem ITO, d) für TCP auf ITO/np-TiO_x bzw. e) für spiro-OMeTAD auf TCP ohne Vorbehandlung). Das Jetting und die Druckbarkeit der drei Schichten der np-TiO_x n-i-p-Architektur ist somit gegeben. Untersucht man die Morphologie der abgeschiedenen Schichten mit AFM (siehe Abbildung 6.3.1 f)), zeigt sich eine homogene Nanopartikel-Oberfläche mit $R_q \approx 2,4 \text{ nm} \pm 0,1 \text{ nm}$ und damit geringerer Rauigkeit als die des unterliegenden ITO-Substrats und die einer drehbeschichteten np-TiO_x -Oberfläche ähnlich ist.[177] Eine REM-Querschnittsaufnahme durch die

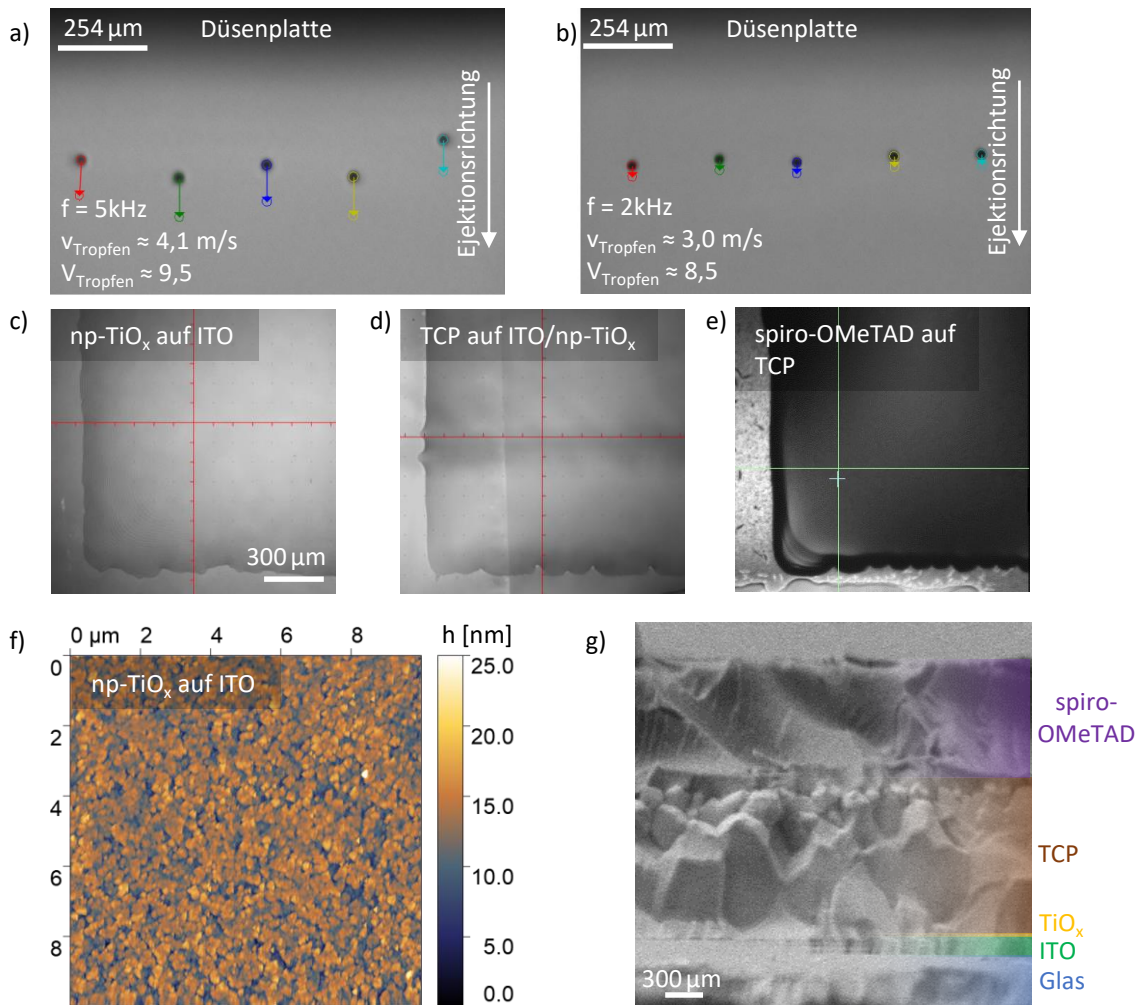


Abbildung 6.3.1: Druckbarkeit, Benetzung und Trocknungsbild der np-TiO_x-n-i-p-Architektur: Stroboskopische Aufnahme des Jettings a) der np-TiO_x-Tinte und b) der spiro-OMeTAD-Tinte. Benetzung der c) np-TiO_x-Tinte auf ITO, d) TCP auf ITO/np-TiO_x und e) spiro-OMeTAD auf TCP nach entsprechender Vorbehandlung. f) AFM-Aufnahme der getrockneten np-TiO_x-Schicht auf ITO. g) REM-Querschnittsaufnahme durch die Tintenstrahl-gedruckte np-TiO_x-n-i-p-Architektur. Die spiro-OMeTAD-Schicht erscheint durch die schiefe Bruchkante leicht verzerrt.

Tintenstrahl-gedruckte np-TiO_x n-i-p-Architektur zeigt relativ große vertikale Perowskit-Korndurchmesser, allerdings eine leicht andere Struktur als in Kapitel 5 auf eB-NiO_x gezeigt. Die spiro-OMeTAD-Schicht erscheint durch die schiefe Bruchkante und dadurch verzerrte Sicht dicker als in Realität (Sollschichtdicke ca. 200 nm[278]). Zusammenfassend kann insgesamt ein gutes visuelles Druck- und Trocknungsbild für alle drei Schichten erreicht werden.

Zur Untersuchung der Solarzellenkennzahlen wird zuerst die np-TiO_x-Dünnschicht betrachtet. In den Ref. [177, 353] werden mit vollständig drehbeschichteten np-TiO_x-n-i-p-Architekturen mit MAPI und TCP als Perowskit-Absorberschichten stabilisierte SPCE nach 5 min von ca. 18% erreicht, und im Vergleich einer Tintenstrahl-gedruckten mit einer drehbeschichteten np-TiO_x-Dünnschicht mit drehbeschichtetem Absorber zeigen die mit ca. 725,7 dpi (entspricht einem Einzeltropfenabstand von 35 μm) gedruckten Solarzellen eine leicht geringere (ca. 5%) J_{sc} und eine höhere Hysterese mit $HI_{sc-TiO_x} \approx 0,15 < 0,25 \approx HI_{ijp-TiO_x}$ bei aber stabiler SPCE von 15,7%. [177] Hier wird der np-TiO_x-Druckprozess von einem DMP-2831 auf einen Pixdro LP50 Tintenstrahl-drucker bei Beibehaltung der Druckkopftechnik transferiert, wobei sich die elektrische Pulsansteuerung ändert. Mit dem hier angewandten Reinigungsverfahren und dem Prozesstransfer ergibt sich eine ähnlich optimale Druckauflösung von 800 dpi für geschlossene np-TiO_x-Dünnschichten

vergleichbarer Schichtdicke von ca. 30 nm. Eine charakteristische JV -Kennlinie einer so gedruckten np-TiO_x-Dünnschicht mit drehbeschichtetem Absorber und spiro-OMeTAD ist in Abbildung 6.3.2 a) zusammen mit einer Schichtdickenoptimierung von gedruckten spiro-OMeTAD-Dünnschichten in einer vollständig gedruckten n-i-p-Architektur gezeigt. Der Wirkungsgrad und der Hysterese Index HI der Referenzbauteile mit drehbeschichtetem Anteilen ist mit $HI \approx 0,25$ ähnlich bzw. identisch wie in den Ref. [177, 353], sodass der Transfer als erfolgreich eingeschätzt werden kann. Allerdings zeigt sich bei den vollständig gedruckten PSZ ein deutlich niedrigerer Wirkungsgrad bei etwa gleichbleibender Hysterese (siehe Abbildung 6.3.2 b)). Selbst bei der optimalen Auflösung der spiro-OMeTAD-Dünnschicht zwischen 600 dpi und 800 dpi liegt der Wirkungsgrad mit maximal $PCE_{BW} \approx 15\%$ bedingt in erster Linie durch die niedrige V_{oc} von im Mittel unter 0,9 V unter dem Mittelwert der drehbeschichteten Referenz-PSZ (siehe Abbildung 6.3.2 c)). Dünnere spiro-OMeTAD-Schichten zeigen noch niedrigere V_{oc} vermutlich aufgrund von höherer nicht strahlender Rekombination verursacht durch Kleinstlöcher, dickere aufgrund der relativ ähnlichen Eigenschaften der spiro-OMeTAD-Schicht im Schichtdickenbereich von 200 nm bis 400 nm zeigen keine große Variation.[354] Die geringe V_{oc} tritt auch bei PSZ mit drehbeschichteter spiro-OMeTAD-Schicht und Tintenstrahl-gedruckter np-TiO_x und TCP-Schicht auf, sodass die Ursache für die niedrige V_{oc} und damit erhöhte nicht strahlende Rekombination an der Zwischenschicht zwischen np-TiO_x bzw. im Absorber liegen muss. Ein Unterschied liegt hier in der Vorbehandlung der np-TiO_x-Oberfläche, die im Falle der Drehbeschichtung immer mit einem mehrere Minuten langen O₂-Plasma behandelt wird, was allerdings für den Tintenstrahlprozess nicht möglich ist, da damit zu hohe Oberflächenenergien für einen scharfkantigen Druck erzeugt werden. Zusätzlich zeigt sich bei der Betrachtung von Röntgenstrahlung-Diffraktogrammen einer gedruckten TCP-Schicht auf einer TiO_x- und eB-NiO_x-Dünnschicht aus demselben Batch ein deutlich Unterschied im PbI₂-Anteil (siehe Abbildung A.2.4 im Anhang A.2), sodass davon von einer vom Substrat abhängigen Kristallisation auszugehen ist, vergleichbar zu drehbeschichteten und thermisch aufgedampften Perowskite bei den hohe Kontaktwinkel zu hochwertigeren polykristallinen Filmen führen. [66, 355, 356] Neben der geringen V_{oc} kann auch keine stabilisierte PCE erreicht werden, weder in der vollständig gedruckten noch in der teilweise drehbeschichteten Architektur (siehe Abbildung 6.3.2 d)). Im Falle der teilweise drehbeschichteten Architektur kann dies mit der Lagerzeit und damit verbundenen mechanische Spannungsveränderungen im Perowskit-Dünnschicht verbunden werden[353], allerdings ist bekannt, dass der elektronische Kontakt zwischen TiO_x-Dünnschichten und der Perowskit-Absorberschicht zu Ladungsträgerakkumulationen und dadurch verursachter Hysterese und nicht stabilisierter PCE führt.[158] Dem kann zwar mit zusätzlichen Zwischenschichten wie Fullerenen oder PEIE auf der TiO_x-Oberfläche entgegengewirkt werden, aber kommt aufgrund der Benetzung (Fullerene) bzw. der Lösungsmittelorthogonalität (PEIE) für den TCP-Tintenstrahl Druck nicht infrage. Zusammenfassend können mit der vollständig gedruckten np-TiO_x -n-i-p-Architektur zwar bessere Wirkungsgrade als in der Literatur gezeigten vollständig gedruckten n-i-p Architekturen auf np-WO_x- bzw. auf m-TiO_x-Basis gezeigt werden[111, 346], allerdings führt die planare TiO_x-Dünnschicht zu unerwünschten Hystereseffekten und einer nicht stabilisierten Leistungsabgabe (ebenso nicht gezeigt in Ref. [111, 346]).

Alternative e-selektive Transportschichten wurden ebenfalls für die Implementierung in eine vollständig gedruckten n-i-p Architektur untersucht. Neben Fullerenen, die zwar optoelektronische und Druckbarkeits- aber nicht die Benetzungsbedingungen für die folgende TCP-Schicht erfüllen, wurden Metalloxide wie np-WO_x [111, 357], c-WO_x [358], np-ZnO_x [359] und c-ZnO_x [360] zum Tintenstrahl Druck verwendet, aber bisher aufgrund ihrer Eigenschaften in keinen Veröffentlichungen mit sehr hohen Wirkungsgraden genutzt werden.[361, 362] SnO_x-basierte n-i-p-Architekturen vereinen die benötigten Eigenschaften mit hohem Transmissionsgrad, hohen Elektronmobilitäten und guter Energieniveau-Anpassung für die späteren Solarzellenkennzahlen, sowie Druckbarkeit als np-Dispersion und Präkursor-Lösung mit anschließender niedriger Sintertemperatur.[158, 348] Meistverwendete SnO_x-Präkursoren sind SnCl₂·2 H₂O und SnCl₄·5 H₂O und werden mit in der sog. chemischen Baddepositions-methode (*engl.* chemical bath deposition, CBD) abgeschieden, können aber auch als Sol-Gel verwendet werden.[348] Als np-SnO_x-Dispersion wird meist eine kommerziell erhältliche von Ref. [158] eingeführte basische mit KOH stabilisierte Dispersion[363, 364] in Wasser für Solarzellen mit hoher Effizienz genutzt.[348]

Für SnO_x-basierte n-i-p-Architekturen wird deshalb zuerst die np-SnO_x-(H₂O)-Dispersion untersucht.

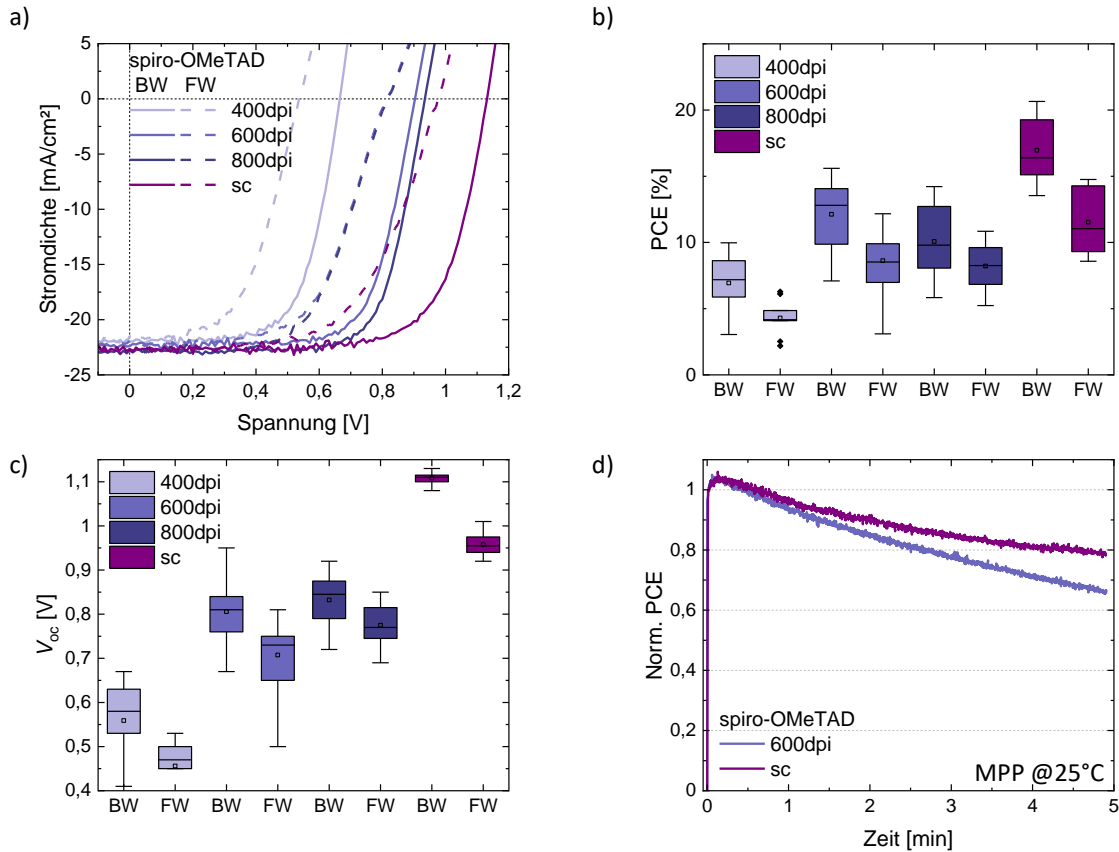


Abbildung 6.3.2: Solarzellenkennzahlen der np-TiO_x-n-i-p-Architektur: a) Charakteristische *JV*-Kennlinien gemessen in Rückwärts- (BW) und Vorwärtsrichtung (FW), b) Box-Plotstatistik der Wirkungsgrade und c) der V_{oc} von mit verschiedener Auflösung gedruckter spiro-OMeTAD-Schichten in einer vollständig gedruckten n-i-p-Architektur zusammen mit Referenzbauteilen mit drehbeschichteter Absorber und spiro-OMeTAD-Schicht auf Tintenstrahl-gedruckten np-TiO_x. d) MPP-Tracking einer solchen vollständig gedruckten PSZ und einer Referenz-PSZ, auf den ersten Wert nach dem Einschalten der Beleuchtung normiert.

Während konventionell drehbeschichtete np-SnO_x-(H₂O)-Dünnschichten sich gut für den Tintenstrahl-gedruckten TCP-Prozess eignen (siehe Abbildung 6.3.3 a), führt der Adaptionsprozess zu einer druckbaren Tinte zu keinem reproduzierbaren Prozess. Die Nanopartikel mit einem Durchmesser von 3 nm - 4 nm [158] erfüllen zwar das entsprechende Kriterium, allerdings muss die wässrige Dispersion aufgrund der hohen Oberflächenspannung und des niedrigen Siedepunkts zum Jetting und Trocknung mit minimiertem Kaffeerand angepasst werden.[365] Trotz der geringen np-SnO_x-Gewichtskonzentration von ca. 2,5 wt.% in der Dispersion konnte keine langzeitstabile Dispersion mit der Zugabe eines Additivs hergestellt werden. Eine Tabelle der untersuchten Additive ist im Anhang A.2 in Tabelle A.2.3 gegeben. Auch wenn mit der Zugabe von 10 Vol.% Butanol und einem 0,2 μm Porendurchmesser Filtervorgang eine druckbare Tinte hergestellt werden kann und Wirkungsgrade PCE_{BW} und SPCE > 10% erreicht werden können, zeigt sich eine große Diskrepanz zu drehbeschichteten np-SnO_x-Dünnschichten (siehe Abbildung 6.3.3). Die Instabilität der Dispersion nach der Zugabe der Additive führt zu Agglomerationen in den Druckdüsen und macht die Tinte unbenutzbar. In der Literatur sind allerdings Beschichtungsverfahren mit Additiven in der Dispersion wie IPA gezeigt[363] und es wurden auch zusätzlich K-basierte Additive als potentielle Stabilisierungsmittel eingesetzt.[366, 367]

Eine kommerziell erhältliche np-SnO_x-Dispersion in 1- und 2-Butanol (np-SnO_x-(ButOH)) erfüllt die Druckanforderungen sowohl für das Jetting als auch für Trocknung und Benetzung der nachfolgenden gedruckten TCP-Absorber-Schicht. Allerdings zeigen sowohl drehbeschichtete als auch Tintenstrahl-gedruckte np-SnO_x-

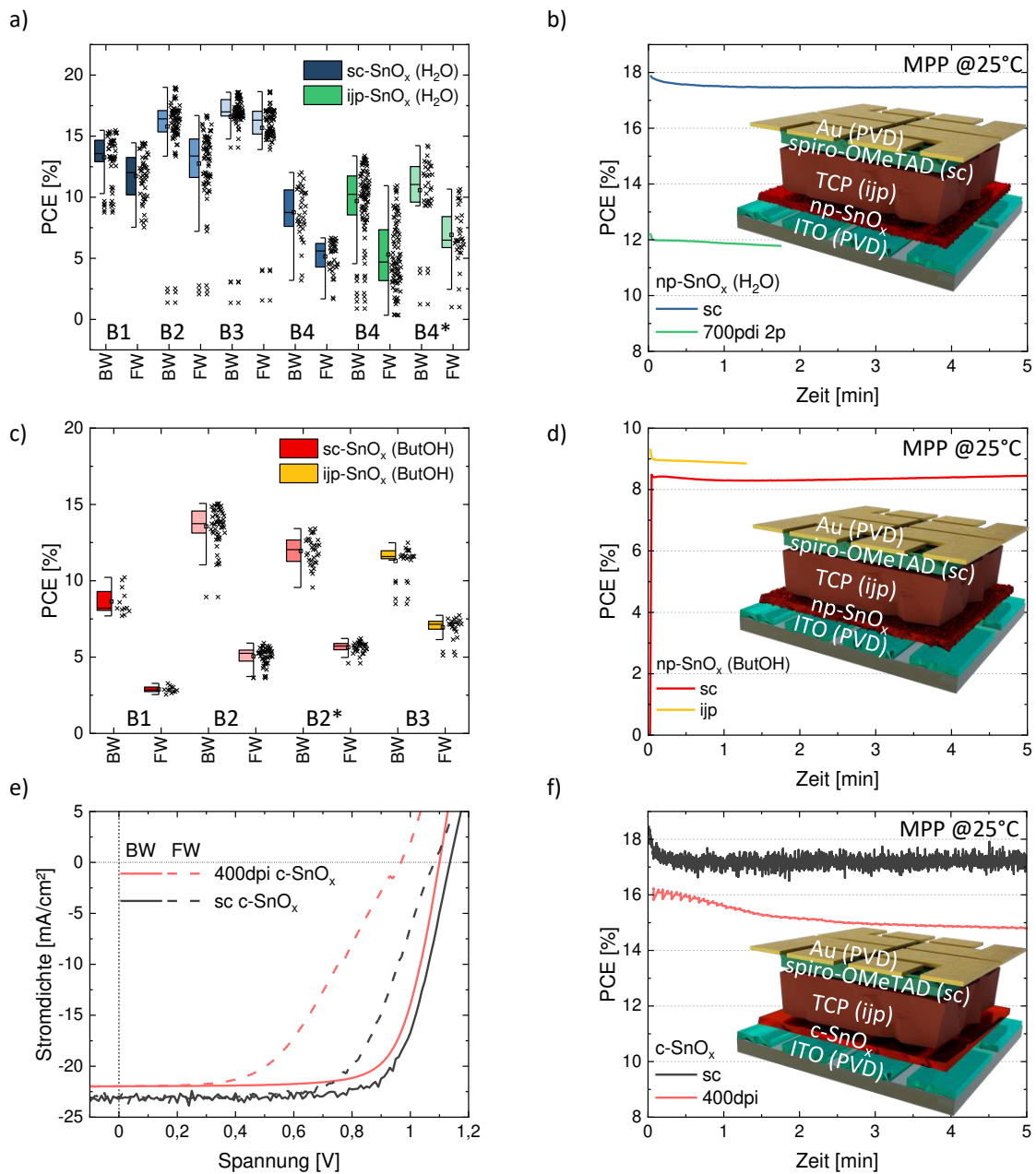


Abbildung 6.3.3: n-i-p-Architekturen mit gedruckten und drehbeschichteten SnO_x e-selektiven Transportschichten mit gedrucktem (ijp) TCP Absorber und drehbeschichteter (sc) spiro-OMeTAD-Schicht: a) Box-Plotstatistiken der Wirkungsgrade einzelner Batches (B#) und b) MPP-Tracking von np-SnO_x(H₂O)-PSZ, c) Box-Plotstatistiken der Wirkungsgrade einzelner Batches und d) MPP-Tracking von np-SnO_x(ButOH)-PSZ, e) charakteristische JV-Kennlinien gemessen in Rückwärts- (BW) und Vorwärtsrichtung (FW) und f) MPP-Tracking von c-SnO_x-PSZ. * markiert Batches mit leicht veränderten Parametern. Als Innenbilder sind die jeweiligen n-i-p-Architekturen mit den entsprechenden Depositionsmethoden gezeigt.

(ButOH)-basierte PSZ mit gedrucktem TCP-Absorber eine hohe Hysterese von $HI \approx 0,65$ und PCE_{BW} und SPCE von $< 15\%$ bzw. $< 10\%$, womit so die optoelektronischen Voraussetzungen nicht erfüllt sind. Laut Hersteller[368] liegt das Leitungsbandminimum mit $-3,9\text{ eV}$ deutlich über den $-4,4\text{ eV}$ von $np\text{-SnO}_x\text{-(H}_2\text{O)}$ [158] und dem des TCP-Absorbers, was eine Ursache für eine schlechte Ladungsträgerextraktion und die Hysterese und Solarzellenkennzahlen sein könnte. In Kombination mit anderen e-selektiven Transportschichten und durch die Orthogonalität von ButOH mit der TCP-Absorberschicht kann ein Einsatz der Tinte als Tintenstrahl-gedruckter e-selektiver Kontakt in der p-i-n-Konfiguration erwogen werden. [369–371]

Die letzte untersuchte $\text{SnO}_x\text{-n-i-p}$ -Architektur basiert auf dem Präkursor $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gelöst in Ethanol, der bei einer Sintertemperatur von $\geq 180^\circ\text{C}$ zu $c\text{-SnO}_x$ umgeformt werden kann. Eine detaillierte Studie der $c\text{-SnO}_x$ -Umwandlung und inklusive PSZ-Kennzahlen des in Kapitel 5 beschriebenen TCP-Prozess finden sich in Ref. [176]. Abbildung 6.3.3 e) zeigt charakteristische JV -Kennlinien einer drehbeschichteten und einer Tintenstrahl-gedruckten $c\text{-SnO}_x$ -Architektur mit Tintenstrahl-gedrucktem TCP-Absorber und einer drehbeschichteter spiro-OMeTAD h-selektiven Transportschicht. Obwohl Wirkungsgrade PCE_{BW} von $> 19\%$ bei $HI \approx 0,18$ und eine SPCE von $> 17\%$ und für die Tintenstrahl-gedruckte Adaption mit EtOH:ButOH 3:1 als Lösungsmittelsystem PCE_{BW} von $> 16\%$ bei $HI \approx 0,38$ erreicht werden können (siehe Abbildung 6.3.3 e) und f)), zeigt die große Hysterese auch hier nicht optimale optoelektronische Eigenschaften der $c\text{-SnO}_x$ -Dünnschicht bzw. am Übergang zwischen $c\text{-SnO}_x$ und TCP-Absorber, z.B. auch ein Leitungsbandminimumniveau-Unterschied mit Leitungsbandminimum von $-3,9\text{ eV}$ zu $-4,4\text{ eV}$ [176] und somit einer Extraktionsbarriere und potentieller Ladungsträgerakkumulation. Zusätzlich scheint die Reproduzierbarkeit selbst der drehbeschichteten Depositionsmethode begrenzt, sodass in der Literatur für gute PSZ das CBD-Verfahren und mehrlagige SnO_x basierte e-selektive Transportschichten genutzt werden.[348]

Neben der e-selektiven Transportschicht zeigen sich auch beim Tintenstrahl-druck der h-selektiven Transportschicht spiro-OMeTAD Probleme. Die für höhere Ladungsträgermobilitäten benötigte Dotierung mit Li-TFSI in ACN kann zum einen trotz des Lösungsmittel-Additivs 4tBP, das in der Drehbeschichtung zur Homogenisierung eingesetzt wird, zu Löchern in der spiro-OMeTAD-Schicht führen (siehe Abbildung A.2.5 im Anhang A.2) .[278, 372] Zum anderen ist es hygroskopisch, sodass der Einsatz in Umgebungsatmosphäre zu Agglomeraten in der Tinte führt, damit das Jetting beeinflusst und zu Defekten im Dünnschicht führt. Auch wenn Kurzzeit-stabile PSZ möglich sind, beschränkt die Dotierung auch die Langzeitstabilität der PSZ und eignet sich nicht für die Kommerzialisierung. Als gute Alternative kommen neben den ebenfalls meist Li-TFSI dotierten Polymeren PTAA[278] und P3HT[373] sowie die in Ref. [374] vorgestellte Doppelschicht aus dem Polythiophen-Derivat PDCBT und Tantal-dotierten WO_x -Nanopartikeln infrage, die sowohl flüssigprozessierbar und druckbar sind, als auch die Lösungsmittelorthogonalitäts- und optoelektronischen Kriterien erfüllen.

Zusammenfassend kann zwar eine vollständige Tintenstrahl-gedruckte n-i-p-Architekturen realisiert werden, die den Veröffentlichungen in der Literatur hinsichtlich der gezeigten maximalen Solarzellenkennzahlen ebenbürtig ist bzw. diese übersteigt, allerdings kann keine stabilisierte Leistungsausgabe erreicht werden (die in diesen Veröffentlichungen ebenso nicht gezeigt ist).[111, 346] Auch bei teilweise Tintenstrahl-gedruckten n-i-p-Architekturen auf SnO_x -Basis können gute Solarzellenkennzahlen erzielt werden, aber auch hier wird keine stabilisierte Leistungsausgabe erreicht. Andere aufskalierbare Beschichtungsverfahren wie CBD oder Schlitzdüsen-Beschichtung zeigen allerdings die erfolgreiche Adaption von n-i-p-Architekturen, sodass zusammen mit einer h-selektiven Transportschicht wie in Ref. [374] weitere Möglichkeiten einer Adaption für den Tintenstrahl-druck gegeben sind.

6.4 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel wurden Tintenstrahldruckverfahren für PSZ in p-i-n-Architektur und n-i-p-Architektur für Absorber- und alle Ladungstransportschichten eingeführt. Dafür wurde zuerst die in Kapitel 5 eingeführte NiO_x -p-i-n-Architektur schrittweise durch für den Tintenstrahldruck geeignete Materialsysteme bei niedrigem Einfluss auf die PSZ-Kennzahlen substituiert. Mit einer so entwickelten p-i-n-Architektur aus Nickelacetat-Präkursor-basiertem NiO_x für ITO-kompatible Konversionstemperaturen von unter 300°C , Dreifachkationen-Perowskit, und PCBM/BCP-Doppelschicht zur verbesserten Ladungsträgerextraktion, deren wichtigste Druck- und Trocknungsoptimierungsschritte detailliert diskutiert wurden, wurden Wirkungsgrade von über 17 % sowohl in der Strom-Spannungs-Kennlinie als auch in Messungen der stabilisierten Ausgangsleistung realisiert. Darüber hinaus zeigte die Architektur eine stabile Leistungsausgabe im Kurzzeitbetrieb von ca. 40 h bei einer erhöhten Zelltemperatur von 85°C ohne Wirkungsgradverluste, was die bis dato in der Literatur gezeigten Tintenstrahldruckgedruckten PSZ-Kennzahlen insbesondere in der Kurzzeitstabilität übertrifft. In einem zweiten Teil wurden Ansätze und Realisierungen einer vollständig gedruckten n-i-p-Architektur auf Basis von TiO_x und SnO_x zusammen mit einer spiro-OMeTAD-Schicht diskutiert. Die erreichten maximalen Wirkungsgrade sind zwar mit den in der Literatur demonstrierten Tintenstrahldruck-Realisierungen für vollständig gedruckte Architekturen vergleichbar, aber es konnte kein reproduzierbares und die Druckkriterien erfüllendes Verfahren mit stabiler Leistungsausgabe gefunden werden. Insgesamt zeigt dieses Kapitel, dass PSZ mit mehreren Tintenstrahldruckgedruckten funktionalen Schichten gute Solarzellenkenndaten erzielen können, obwohl sie vollständig in Umgebungsatmosphäre mit einem materialeffizienten Druckverfahren hergestellt werden, das sich für die Aufskalierung eignet.

Die Solarzellenkenndaten insbesondere für die Aufskalierung lassen allerdings noch Spielraum zu aktuellen konventionell hergestellten PSZ. Vor allem für Tandemanwendungen müssen die optoelektronische Qualität der Einzelschichten noch deutlich verbessert werden. Ein Weg bieten sehr dünne NiO_x -Schichten in Kombination mit Carbazol-basierten selbstorganisierten Monolagen als h-selektive Kontakte mit höheren Transmissionsgraden, geringen Serienwiderständen und vor allem geringeren Rekombinationsverlusten.[375] Auch die Absorberqualität und insbesondere der Übergang von Absorber zur Fullerschicht muss zur Vermeidung von Rekombinationsverlusten angepasst werden, wozu sich 2D-Perowskite anbieten.[47, 50] Außerdem zeigen Versuche zur Aufskalierung, dass eine homogenere Trocknung erreicht werden muss, damit auch größere aktive Flächen realisiert werden können. Um die digitale Strukturierungsmöglichkeiten des Tintenstrahldruckverfahrens optimaler zu nutzen, wäre eine zusätzliche gedruckte Elektrodenstruktur wünschenswert, was jedoch durch die Anforderungen an die Temperaturkompatibilität und Lösungsmittelorthogonalität erschwert wird.

Kapitel 7

In-Situ-Prozessüberwachung von Vakuum-unterstütztem Kristallwachstum

In diesem Kapitel wird eine räumlich aufgelöste In-Situ-Prozessüberwachung für das Vakuum-unterstützte Trocknen von Tintenstrahl-gedruckten und Klingen-beschichteten Perowskit-Präkursorassfilmen entwickelt. Damit können zum einen die einzelnen Prozessparameter und deren Einfluss auf die Eigenschaften der getrockneten und kristallisierten Perowskit-Dünnschicht untersucht werden, zum anderen ermöglicht die Echtzeitprozessüberwachung Methoden zur Qualitätskontrolle der gedruckten und getrockneten Perowskit-Schichten. Die In-Situ-Prozessüberwachung kombiniert eine räumliche Auflösung mit 2,1-Megapixel und eine zeitliche Auflösung von ca. 0,3 s mit einem rotierenden optischen Filtersystem zu einem mehrkanaligen Photolumineszenz- (PL) und Reflexions-Bildgebungssystem, das die gleichzeitige In-Situ-Analyse von Trocknung, Nukleation und Kristallwachstum während der Vakuumtrocknung und dem anschließenden thermischen Ausheizen mit PL-Intensität, zentraler PL-Wellenlänge und diffuser Reflexion erlaubt. Damit wird gezeigt, wie z.B. die Evakuierungsrate und -zeit und die Belüftung die Filmbildung beeinflussen und wie anhand der Analyse der PL- und Reflexionstransienten, die aus Sub-Sekunden-Videos der einzelnen Kanäle extrahiert werden, Dünnsfilmeigenschaften ohne Ex-Situ-Messungen frühzeitig erkannt werden können. Auf der Grundlage der Korrelationen zwischen den Transienten und z. B. der Zusammensetzung der Perowskit-Tinte, der Dicke des Nassfilms oder der Evakuierungszeit werden Schlüsselstellen identifiziert, die die Kristallqualität und die Filmmorphologie beeinflussen, und damit als Grundlage für die Vorhersage der Solarzellenkennzahlen genutzt werden können.^{1,2}

¹Teile dieses Kapitels wurden bereits in ähnlicher Form in folgender Publikation veröffentlicht:
F. Schackmar et al., *In-Situ Process Monitoring and Multichannel Imaging for Vacuum-Assisted Growth Control of Inkjet-Printed and Blade-Coated Perovskite Thin-Films*, *Advanced Materials Technologies*, 2201331 (2022).[174]

²Eine detaillierte Auflistung nicht-eigener Beiträge ist in Tabelle A.3.1 im Anhang A.3 gegeben.

7.1 Einleitung

Ein Schwerpunkt der Perowskit-Solarzellenforschung liegt auf die Entwicklung skalierbarer Herstellungsverfahren für Hochdurchsatz-Produktionslinien und großflächiger Abscheidungstechniken. Während die zwei etablierten konkurrierenden Ansätze, thermische Verdampfung und lösungsbasierte Abscheidung, grundsätzlich unterschiedlich sind, ist die Überwachung beider Prozesse in Echtzeit von größter Bedeutung, um Abweichungen insbesondere hinsichtlich der Kristallisation während des gesamten Herstellungsprozesses frühzeitig zu erkennen und damit entweder Prozesskorrekturen einleiten zu können oder durch Aussortieren vor den kostenintensiveren Folgeprozessen wie der Metallisierung unnötige Folgekosten der Ausschussware zu vermeiden. Das Perowskit-Kristallwachstum in beiden Verfahren wird zum Beispiel durch die Wahl des Substrats und damit der entsprechenden Oberflächenenergie und Rauigkeit beeinflusst (siehe Kapitel 5),[66, 355] was eine *In-Situ*-Überwachung der entscheidenden prozessspezifischen Parameter umso notwendiger macht. Bei lösungsbasierten Abscheidetechniken ist die Trocknung des abgeschiedenen Perowskit-Präkursorassfilms, die die Nukleation und anschließende Kristallisation umfasst, einer der kritischsten Prozessschritte. Etablierte Verfahren zur Induktion und Kontrolle dieses Nukleations- und Kristallwachstumsschrittes sind instantanes Löslichkeitsabsenken mit einem sog. Antilösungsmittel (*engl.* anti-solvent quenching, siehe Lösungsmittelsystem in Kapitel 5),[72, 227, 228] konvektive oder strahlende Wärmebehandlung,[229, 230] laminare oder senkrechte Gasflusstrocknung,[74, 231] und Vakuum unterstütztes Trocknen (VT).[210, 232, 233] Die Antilösungsmittel Methode ist die meistgenutzte Methode bei der Herstellung von drehbeschichteten hocheffizienten, kleinflächigen Perowskit-Solarzellen (PSZ) und wurde auf hochskalierbare Varianten wie Antilösungsmittel-Sprühen und -Baden weiterentwickelt, erfordert jedoch große Mengen an meist toxischen Lösungsmitteln.[228, 234] Die alleinige thermische Behandlung ohne Kombination mit einer der anderen Methoden wird meist für $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ -(MAPI)-ähnliche Perowskite verwendet, die die Stabilitätsanforderungen für die Vermarktung nicht erfüllen.[207, 235] Das Gasflusstrocknen ist in Beschichtungsverfahren wie Schlitzdüsen- oder Klingenbeschichtung weit verbreitet, was es ideal für die Inline- und Rolle-zu-Rolle-Produktion macht,[17] allerdings führen die erforderlichen hohen Gasflussraten[231], die für das konventionelle Gasflusstrocknen verwendet werden, zu einem Verfließen der Tinte im Nassfilm und damit zu einer Verformung der digital gedruckten Muster. Dies ist besonders ausgeprägt, wenn Lösungsmittel mit hohem Siedepunkt in der Tinte verwendet werden, wie in den meisten Veröffentlichungen über Tintenstrahl-gedruckte Perowskite.[201] VT ist deshalb die bevorzugte Trocknungsmethode von Tintenstrahl-gedruckten Perowskit-Dünnschichten und ist insbesondere für Batch-zu-Batch-Verfahren geeignet.[201] Im Gegensatz zur Gasflusstrocknung oder Antilösungsmittel Quenching hat die VT keinen Einfluss die strukturierte Form des gedruckten Nassfilmmusters, was ein Vorteil des Digitaldrucks darstellt. Neben den in den vorangegangenen Kapiteln gezeigten Tintenstrahl-gedruckten Solarzellen, wurde VT auch mit anderen Depositionsmethoden wie Sprüh-,[236] Schlitzdüsen-,[237] und Klingenbeschichtung,[238] erfolgreich kombiniert und als Methode für drehbeschichtete planare, großflächige ($>26\text{ cm}^2$) Module,[232] Perowskit-Tandem-Solarzellen,[179, 233, 376] und Sn-basierte-PSZ gezeigt.[159, 179, 233, 240, 241] Unabhängig von der Nassfilmdepositionsmethode durchläuft der anschließend an die Deposition in eine Vakuumkammer eingebrachte Präkursorassfilm einer bestimmten Schichtdicke im VT-Prozess immer die gleichen Stufen. Diese können wie in Ref. [59] nach LaMer und Dinegar beschrieben werden, wobei die Verdampfung des/der Lösungsmittel(s) zu einer steigenden Konzentration der Präkursoralze führt, bis eine kritische Konzentration in der übersättigten Lösung erreicht und eine schnelle Nukleation ausgelöst wird, gefolgt vom Wachstum der Kristalle. Die optimalen VT-Prozessbedingungen hängen von einer Vielzahl von Parametern ab, wie der Verdampfungsrate des Lösungsmittels, die ihrerseits die wiederum von der Pumprate, den Kammerdimensionen, den verwendeten Lösungsmitteln und der Evakuierungsdauer abhängen. Um die Abhängigkeiten der Formation der polykristallinen Perowskit-Dünnschichten und der VT-Parameter zu untersuchen, muss der VT-Prozess *in-situ* untersucht werden.

Mit *In-Situ*-Charakterisierungstechniken auf der Grundlage von Elektronen-[377, 378] und Röntgen-Strahlensonden[379–383] lassen sich die entstehenden Kristallstrukturen und Zusammensetzungen untersuchen, sie sind aber in Produktionslinien nur schwer zu realisieren. Optische Charakterisierungstechniken, die auf Photonen im Wellenlängenbereich von UV bis Nahinfrarot basieren, können unter ambienten Umgebungsbedingungen betrieben werden und werden bereits in der Produktion eingesetzt, zum Beispiel als Photolumineszenz-(PL)-

Bildgebung in der Si- und CuInGaSe₂-Photovoltaik.[384, 385] Übliche bisher für Perowskite verwendete Charakterisierungstechniken, umfassen Raman-Spektroskopie,[386, 387] Thermografie,[388] Absorptions- und Reflexionsspektroskopie,[246, 389–391] und PL-Spektroskopie.[242, 389] Im Gegensatz zur Raman-Spektroskopie, die aufgrund der fokussierten Laserstrahlen nur punktuell auf Flächen angewendet werden kann, kann PL als großflächige Bildgebungsmethode eingesetzt werden. Während spektral aufgelöste *In-Situ*-PL in Kombination mit einem Lichtmikroskop von Tintenstrahl-gedrucktem Cs_{0,05}(FA_{0,83}MA_{0,17})_{0,95}Pb(I_{0,83}Br_{0,17})₃ (C₅-TCP)-Perowskiten während des VT-Prozesses bereits gezeigt wurde[245], sind zusätzliche räumliche Informationen, wie sie von Kamerabildern geliefert werden, erforderlich, um Informationen bezüglich der gesamten Oberfläche des Dünnsfilms zu erhalten. Die räumliche Überwachung von trocknenden Dünnschichten in Echtzeit zusammen mit PL-Mikroskopie kann verwendet werden, um Randbereiche, Inhomogenitäten oder Defekte[392] im Bereich der späteren aktiven Fläche der PSZ zu erkennen, die mit dem Auge (oder mit normaler Lichtmikroskopie) nicht sichtbar sind.

Deshalb wird im Folgenden ein *In-Situ*-PL und -Reflexion-Bildgebungsverfahren zur Überwachung der Perowskit-Formation entwickelt, um mit lösungsbasierten Depositionsmethoden abgeschiedene Präkursor-Nassfilme, beispielhaft hier mit Tintenstrahldruck und Klingenbeschichtung abgeschiedene Dünnsfilme verschiedener Perowskit-Kompositionen, während des VT- und des anschließenden thermischen Ausheizprozesses zu untersuchen. Dazu wird ein Vier-Kanal-*In-Situ*-Bildgebungssystem modifiziert, das erstmals von Ref. [392] eingeführt wurde, um Defekte in mit Klingen-beschichteten MAPI-Dünnsfilmen zu erkennen, die in einem laminaren Gasstrom getrocknet wurden. Außerdem wird eine modular aufgebaute Vakuumkammer konstruiert, sodass sowohl der Prozess *in-situ* observiert werden kann, als auch Evakuierungs- und Belüftungsraten, sowie Belüftungsgase einstellbar sind und zusätzliche Mess- und Manipulationsinstrumente in der Vakuumkammer angeschlossen werden können (Details siehe Kapitel 3). Die vier Kanäle umfassen einen Reflexion und drei gefilterte PL-Kanäle, aus denen die PL Intensität und PL-Peak-Wellenlänge extrahiert wird. Damit lässt sich die Perowskit-Formation gängiger nicht Cs-enthaltender Perowskit-Kompositionen wie MAPI oder CH(NH₃)₂PbI₃ (Formamidinium-Blei-Triiodid, FAPI) sowie dem Stand der Technik entsprechende Zusammensetzungen wie Cs_{0,1}(FA_{0,83}MA_{0,17})_{0,9}Pb(I_{0,85}Br_{0,15})₃ (Dreifachkation-Perowskit, C₁₀-TCP) und Cs_{0,17}FA_{0,83}Pb(I_{0,91}Br_{0,09})₃ (Doppelkationen-Perowskit, DCP) beobachten. Am Beispiel von DCP wird der Einfluss der Substratoberfläche, der Tintenzusammensetzung und des VT-Prozesses auf die PL- und Reflexionssignale gezeigt, sodass Korrelationen mit Morphologieveränderungen bzw. der photovoltaischen Leistung gefunden werden kann, mit dem Ziel, eine Vorauswahl der Schichten zu treffen und einen Leitfaden für automatisierte Prozesssteuerung und Solarzellenkennzahlenprognose zu erstellen.

7.2 In-Situ-Überwachung des Vakuum-unterstützten Trocknungs- und des Ausheizprozesses

Der Vakuum unterstützte Trocknungs-(VT)-Prozess besteht aus vier grundlegenden Prozessschritten während der Perowskit-Formation (i-iv.). Sie sind zusammen mit dem *In-Situ*-Aufbau in Abbildung 7.2.1 a) dargestellt und werden im Folgenden im Detail erläutert. Mit Tintenstrahldruck oder Klängenbeschichtung hergestellte Perowskit-Präkursorassfilme werden in eine Vakuumkammer gebracht. Der VT-Prozess beginnt mit der Trocknung (Phase I) des Nassfilms, gefolgt von der Phase der Nukleation und des Kristallwachstums (Phase II), wie von LaMer und Dinegar³³ beschrieben: (i) Mit Beginn der Evakuierung nähert sich der Druck dem Dampfdruck des/der Lösungsmittel(s), was zu einer stark erhöhten Verdampfungsrate des/der Lösungsmittel(s) führt, wodurch der Trocknungsprozess (Phase I) beschleunigt und die Konzentration der Präkursorsalze im dünner werdenden Nassfilm erhöht wird. (ii) Im Vakuumzustand erreicht die Lösung zu einem Zeitpunkt den Zustand der Übersättigung, eine kritische Konzentration wird erreicht, und eine rasche Nukleation der Perowskit-Kristallite wird eingeleitet, gefolgt von einem diffusionsgetriebenen Kristallwachstum (Phase II). (iii) Nach der Kristallbildung wird die Kammer belüftet, bis die Umgebungsatmosphäre wieder erreicht wird und es folgt ein (iv) abschließender thermischer Ausheizschritt. Während des VT-Prozesses wird die Perowskit-Filmbildung überwacht, indem der Dünnsfilm mit zwei blauen Matrix-LED-Leisten mit Diffusor durch den transparenten Acrylglasdeckel der Vakuumkammer beleuchtet wird und die Signale mit einer monochromen wissenschaftlichen CMOS-Kamera (sCMOS) detektiert werden. Das nach oben reflektierte Licht und die vom Perowskit-Dünnsfilm potentiell emittierte PL werden durch vier verschiedene optische Filter aufgenommen. Diese sind auf einem sich drehenden Rad montiert und erzeugen so vier verschiedene parallele Bildaufnahme Kanäle: ein Neutraldichtefilter (ND) zur Überwachung des von der Oberfläche nach oben reflektierten Lichts (einschließlich der Beiträge des Hintergrunds unterhalb des Substrats), ein 725 nm Grenzwellenlängen-Langpass (LP725), ein 780 nm Grenzwellenlängen-Langpass (LP780) und ein 775 nm Grenzwellenlängen-Kurzpass (SP775) zusammen mit einem 665 nm Grenzwellenlängen-Langpass, um das Anregungslicht herauszufiltern. Weitere Einzelheiten zum Aufbau finden sich in Kapitel 3. Die Spektralfilter sind im Hinblick auf eine optische Bandlücke von ca. 1,59 eV ausgewählt. Somit bildet das Signal des SP775-Kanals die niedrige Wellenlängenhälfte des Spektrums, das des LP780-Kanals den höheren Wellenlängenteil und das des LP725-Kanals die gesamte gaußförmige PL-Emission ab. Der LP725-Kanal kann daher als Maß für die PL-Intensität verwendet werden. Darüber hinaus wird der Druck jedes VT-Prozesses aufgenommen und die Substrattemperatur während des Ausheizens auf der Heizplatte (HP) überwacht. Insgesamt liefert das *In-situ*-Überwachungssystem für jeden VT-Prozess einen Datensatz von vier 2,1-Megapixel-Bildern Kanäle über ca. 250 s mit einer zeitlichen Auflösung von ca. 0,3 s, sowie den entsprechenden Druck- bzw. Temperaturverlauf. Eine Beeinflussung der Perowskit-Formation durch die Überwachungsmethode wurde nicht festgestellt (siehe Abbildung A.3.1 im Anhang).

Ein Überblick über einen vollständigen Datensatz ist in Abbildung 7.2.1 b) - h) gegeben, der im Folgenden beispielhaft an der Trocknung und Kristallisation eines DCP-Dünnsfilms gezeigt wird. Der DCP-Film wird auf das Glas/ITO/NiO_x/2PACz mit Klängenbeschichtung hergestellt, weitere Details zum Klängenbeschichtungsprozess sind im Anhang A.3 in den Abbildungen A.3.2, A.3.3 und A.3.4 gezeigt. Jeder Datensatz kann als Transiente der vier Bildkanäle und des Drucks bzw. der Temperatur dargestellt werden, wobei zur besseren Übersicht nur Mittelwerte der räumlichen Information im zentralen Bereich abgebildet sind, wie in Abbildung 7.2.1 b) für VT und c) für das konsekutive Ausheizen auf einer HP gezeigt. Die Einzelaufnahmen und somit die ursprünglichen räumlichen Informationen sind beispielhaft zu charakteristischen Zeiten für den ND-Kanal bzw. die nach oben gerichtete Reflexion in Abbildung 7.2.1 d) und den LP725-Kanal bzw. die PL-Intensität in Abbildung 7.2.1 e) dargestellt. Die vier Phasen der Perowskit-Formation während des VT-Prozesses sind in den Transienten von Abbildung 7.2.1 b) und c) ersichtlich: i.) Zunächst die Trocknungsphase ($0 \text{ s} < t \lesssim 35 \text{ s}$), in der der Druck in der Kammer rapide abnimmt und die Lösungsmittel (ternäres Lösungsmittelsystem aus DMF, DMSO und GBL, siehe Kapitel 5) verdampfen, wodurch der Nassfilm dünner wird (Phase I). Die Änderung der Nassfilmdicke ist an der Änderung der Reflexion im ND-Kanal erkennbar. In dieser Phase weisen die PL-Kanäle nur ein konstantes

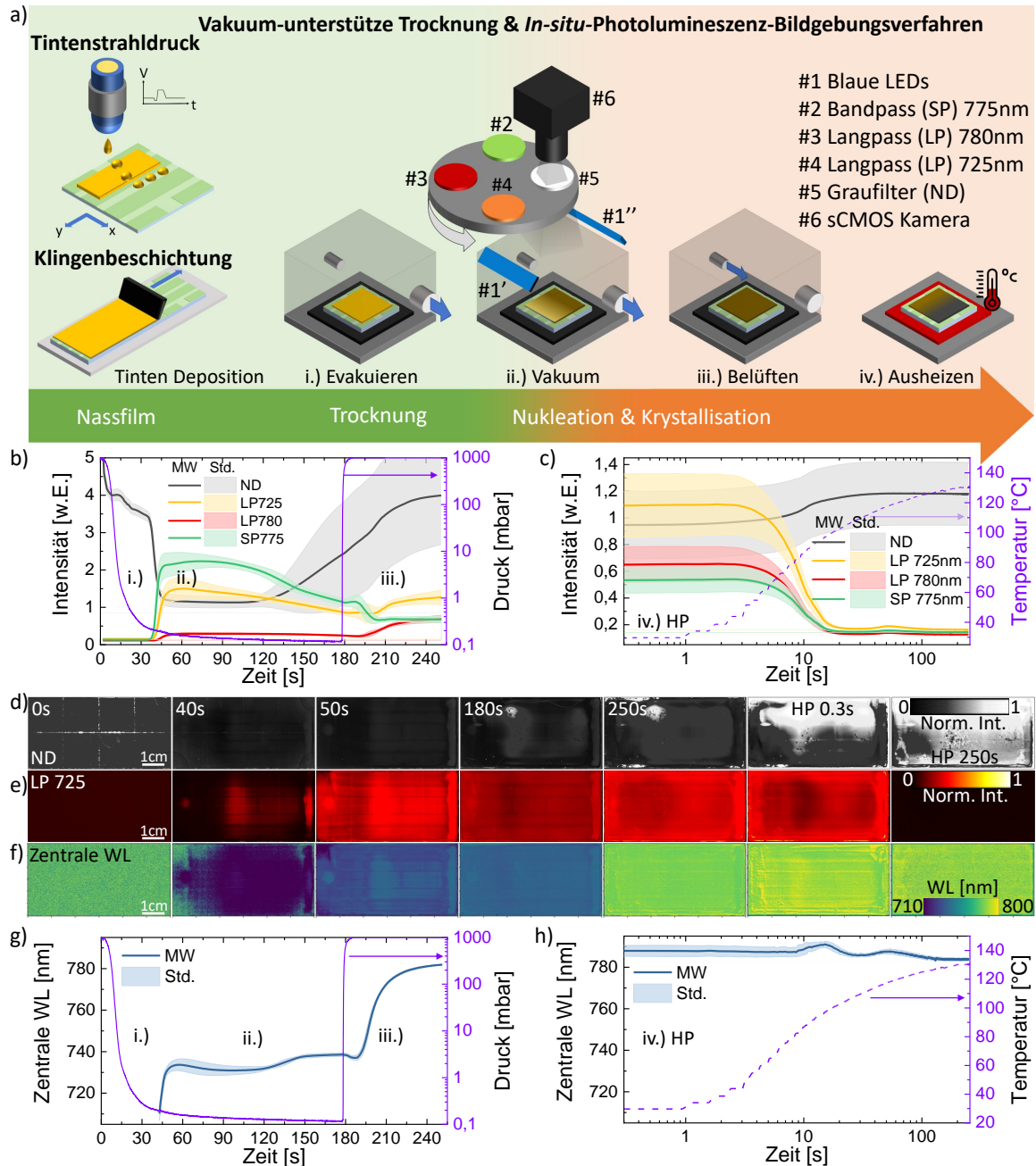


Abbildung 7.2.1: Schematische Darstellung des *In-Situ*-PL-Aufbaus und der einzelnen Schritte des Vakuum-unterstützten Trocknens (VT) eines Perowskit-Nassfilms nach der Abscheidung durch Tintenstrahl Druck oder Klingensbeschichtung: zwei blaue LED-Leisten (#1' & #1'') beleuchten die Probenoberfläche, die Reflexion und PL werden durch vier auf einem rotierenden Rad montierte optische Filter (#2-5) von einer sCMOS-Kamera (#6) aufgenommen; mit diesen vier Bildkanälen wird der VT-Prozess beobachtet, der sich in (Phase I) reine Trocknung nach der (i.) Evakuierung der Kammer, bis während des (ii.) angelegten Vakuums der Beginn der (Phase II) Nukleation und des Kristallwachstums einsetzt, gefolgt von (iii.) der Belüftung der Kammer und (iv.) einem abschließenden Ausheizen auf einer Heizplatte (HP) unterteilen lässt. Beispielhafte zeitaufgelöste Intensitätssignale jedes Kanals während der VT eines Klingens-beschichteten DCP-Dünnsfilms (b) in der Vakuumkammer zusammen mit dem gemessenen Prozessdruck und (c) auf einer HP mit entsprechender Substrattemperatur. Mittelwert (MW) und Standardabweichung (Std.) der Kanalsignale werden aus den zentralen aktiven Flächen jedes Bildes berechnet und für charakteristische Zeiten für (d) den ND-Kanal, die nach oben gerichtete Reflexion zeigt, für (e) den LP725-Kanal, die PL-Intensität, und für (f) die zentrale PL-Wellenlänge (zentrale WL), die aus #2, #3 und #4 extrahiert wird, dargestellt. Entsprechende zeitaufgelöste zentrale WL (g) in der Vakuumkammer und (h) während des Ausheizens. Die Intensität des ND-Signals ist in (a) um den Faktor 5 und in (b) um den Faktor 20 reduziert. Adaptiert aus der Originalpublikation Ref. [174].

Rauschsignal auf, da noch keine PL emittiert wird. ii.) Die zweite Phase II beginnt mit der Nukleation und Kristallisation ($35 \text{ s} \lesssim t \lesssim 180 \text{ s}$). Die Perowskit-Schicht ändert sich von einem gelblichen Nassfilm in die erwartete bräunliche Färbung, und das Reflexionssignal sinkt zusammen mit dem Einsetzen der PL erheblich, was sich im Anstieg der Signalintensität in allen PL-Kanälen LP725, LP780 und SP775 zeigt. Die in einer willkürlichen Einheit (w.E.) angegebene Intensität der gefilterten PL-Kanäle ist sofern nicht explizit beschrieben vergleichbar zwischen den Einzelkanälen, während die w.E. der ND-Intensität davon entkoppelt ist. iii.) Die dritte Phase beginnt mit der Belüftung der Kammer ($t \gtrsim 180 \text{ s}$), die ca. 25 s-30 s für das Erreichen der Umgebungsatmosphäre benötigt. In dieser Phase nimmt das Reflexions- und PL-Intensitätssignal zu. Das PL-Signal verschiebt sich ins Rote, was an der Zunahme der LP780-Intensität und der Abnahme der SP775-Intensität zu erkennen ist (die Gründe für diese Formen werden weiter unten ausführlich erörtert). Schließlich wird das Substrat für die Stufe iv), das Ausheizen, auf eine HP gelegt (siehe Abbildung 7.2.1 c)). Mit steigender Substrattemperatur nimmt die Intensität der die PL-Kanäle nach ca. 3 s (bei ca. $50 \text{ }^\circ\text{C}$) in Richtung Rauschpegel ab, bis nach ca. $100 \text{ }^\circ\text{C}$ nur noch ein geringes Signal detektiert werden kann. Dies ist vermutlich eine Folge der vollständigen Formation des Perowskits durch das Verdampfen der letzten Lösungsmittelreste, die schnelle Transportprozesse der angeregten Ladungsträger zur h-selektiven Transportschicht und zum ITO ermöglicht [242, 393] sowie der thermisch induzierten Auslöschung der PL durch verstärkte nicht-strahlende Rekombination bei erhöhter Temperatur.[394, 395] Gleichzeitig steigt die Reflexion mit dem Absinken der PL (bis ca. 11 s) nach dem Beginn des Ausheizen (die Änderung ist mit dem Auge sichtbar), was auf eine Veränderung der Morphologie hinweist, möglicherweise aufgrund der Lösungsmittelextraktion und der vollständigen Formation, die das Absorptionsprofil verändert.[242]

Aus dem aufgenommenen räumlich und zeitlich aufgelösten Datensatz kann die zentrale PL-Emissionswellenlänge (zentrale WL) nach einem von Ref. [189] eingeführten Modell abgeleitet werden (Details in Kapitel 3). Abbildung 7.2.1 f) zeigt die zentrale WL an jedem Pixel zu den gleichen charakteristischen Zeitpunkten wie Reflexion und PL-Intensität und Abbildung 7.2.1 g) und h) zeigen die transiente Entwicklung der gleichen zentralen Bereiche in der Vakuumkammer bzw. auf der Heizplatte. Die oben eingeführten VT-Phasen sind auch hier erkennbar: i.) Während in der Trocknungsphase keine PL-Signal detektiert werden kann, ii.) beginnt die zweite Phase mit einer schnellen Rotverschiebung von ca. 710 nm auf ca. 735 nm, was auf Nukleation und schnelles Wachstum der Nuklei hindeutet. iii.) Die zentrale WL bleibt unverändert bis die Belüftung mit Umgebungsluft zu einer starken Rotverschiebung bis zur endgültigen nominalen zentralen WL von ca. 780 nm führt. iv.) Auf der HP weist der PL-Peak WL nur geringe Schwankungen auf, was auf keine größeren Veränderungen der chemischen Zusammensetzung der Kristalle oder der Oberflächenmorphologie hindeutet. Die Abweichung der zentralen WL zwischen Abbildung 7.2.1 g) und h) kann ihren Ursprung in der unterschiedliche Hintergrundkorrektur haben, die für die Überwachung auf der HP verwendet wird (siehe Kapitel 3). Zur Validierung der Methode zur Berechnung der zentralen WL aus den drei Filtersignalen wird zusätzlich ein vollständig spektral aufgelöstes PL-Signal an einem einzigen Punkt mit einer Glasfaser innerhalb der Vakuumkammer aufgenommen. Die extrahierten Mittelwerte der Bildkanäle des Messpunktes, auf dem die Glasfaser des Spektrometers ausgerichtet ist, stimmen gut mit der zentralen WL des Spektrometers überein (siehe Kapitel 8), und die Annahme, dass der Verlauf der zentrale WL während der gesamten Kristallisation räumlich erfasst werden kann, wird bestätigt.

Der VT-Prozess sowie das *In-Situ*-Überwachungsverfahren eignen sich für die Untersuchung einer Vielzahl von Perowskit-Kompositionen, sofern bestimmte Bedingungen erfüllt sind. Bei ähnlichen Zusammensetzungen wie $\text{Cs}_{0,1}\text{FA}_{0,75}\text{MA}_{0,15}\text{Pb}(\text{I}_{0,85}\text{Br}_{0,15})_3$ (C_{10} -TCP) oder $\text{CsCl}_{0,17}\text{FA}_{0,83}\text{PbI}_3$, mit leichten Variationen der Bandlücke aufgrund unterschiedlicher Halogenanteile und unterschiedlicher Wahl der Präkursorsalze, scheint die Bildung des Perowskits vergleichbar zu sein (siehe Abbildungen A.3.5 und A.3.6 im Anhang). Bei Cs-armen Pb-basierten Kompositionen findet die Perowskit-Formation jedoch nicht vollständig während des VT-Prozess statt. Während der Übergang von i.) zu ii.) beobachtet wird, bleibt das PL-Signal schwach und die Farbe des Dünnsfilms bleibt gelblich. Die Bildung erfolgt erst unter Wärmezufuhr, wie z. B. für $\text{FAPb}(\text{I}_{0,91}\text{Br}_{0,09})_3$ auf einer HP nach dem VT-Prozess (siehe Abbildung A.3.7) oder für MAI:PbI_2 während des VT-Prozesses (Abbildung A.3.8) gezeigt. Pb-basierte Zusammensetzungen mit Cs < 3 %, hier MA-freies $\text{Cs}_{0,0,17}\text{FA}_{1-0,83}\text{Pb}(\text{I}_{0,91}\text{Br}_{0,09})_3$, zeigen ein unterschiedliches Kristallisationsverhalten (vgl. Abbildung A.3.9 im Anhang), in Übereinstimmung mit Ref. [396] (gezeigt für $\text{Cs}_{0,0,1}(\text{FA}_{0,85}\text{MA}_{0,15})_{1-0,9}\text{Pb}(\text{I}_{0,85}\text{Br}_{0,15})_3$). Daher erfordert die *In-Situ*-Überwachung für

den VT-Prozess entweder Pb-basierte Perowskit-Zusammensetzungen mit einem minimalen Cs-Gehalt $\geq 3\%$ (oder einen ähnlichen „Katalysator“) oder eine thermische Behandlung im Vakuum. Ebenfalls müssen die verwendeten spektralen Filter an die Bandlücke der Zusammensetzung angepasst werden, um eine akkurate zentrale WL extrahieren zu können, siehe Abbildung A.3.10 a) und b) für CsBr:PbI₂ und Cs_{0,2}FA_{0,8}Pb(I_{0,6}Br_{0,4})₃. Außerdem formen sich Sn-basierte und Sn:Pb-basierte Perowskite während des VT-Prozesses auch bei Cs-freien Zusammensetzungen ab einem Sn-Gehalt von ca. 25 % (siehe Abbildung A.3.10 c) im Anhang), müssen aber mit inerten Gasen belüftet und in inerter Atmosphäre ausgeheizt werden, um eine schnelle Sn²⁺ Oxidation zu Sn⁴⁺ und damit eine Degradation zu vermeiden.[397] Für alle diese Perowskit-Kompositionen funktioniert die Formation mittels VT ausreichend gut, sodass funktionsfähige Solarzellen hergestellt werden können (siehe Abbildungen A.3.11, A.3.12 und A.3.13 im Anhang und Ref. [179, 233] für Sn-basierte Perowskite).

Im Folgenden werden nun die vier VT-Prozessstufen mit der orts aufgelösten *In-Situ*-Überwachung betrachtet mit dem Ziel einen Zusammenhang zwischen wichtigen Prozessparametern und dem Phasenübergang eines Nassfilms zu einem polykristallinen Dünnsfilm beschreiben zu können. Als repräsentative, dem Stand der Technik entsprechende Perowskit-Komposition wird eine DCP als Tinte auf der Basis der Lösungsmittel DMF, DMSO und GBL (8:2:5 Vol.:Vol.:Vol., vergleiche Kapitel 5) für den Tintenstrahl- und für die Klingenschichtung verwendet.

Phase I: Trocknung

Die Phase I der Trocknung beginnt unmittelbar, nachdem der Nassfilm in eine Vakuumkammer eingebracht wird und der Prozessschritt i.), die Evakuierung, eingeleitet wird. Der Kammerdruck fällt rapide, nähert sich den Dampfdrücken der Lösungsmittel DMF, DMSO und GBL an und unterschreitet diese schließlich (siehe Abbildung 3.2.1 in Kapitel 3), die die Dampfdrücke bei 20 °C zeigt, was ungefähr der Anfangstemperatur der Kammer entspricht), wodurch sich die Verdampfungsrate der Lösungsmittel erhöht. In dieser Phase nimmt die Nassfilmdicke schnell ab, wie aus der berechneten Nassfilmdicke t_{Nassfilm} und der gemessenen endgültigen Trockenfilmdicke $t_{\text{Trockenfilm}}$ ersichtlich ist (siehe Tabelle A.3.2 im Anhang für die den Auflösungen entsprechenden Nassfilmdicken t_{Nassfilm}). Da in der initialen Trocknungsphase noch keine PL emittiert wird, wird nur der ND- bzw. Reflexionskanal betrachtet. Mit dem ND-Kanal können signifikante Veränderungen in der diffusen Reflexion erkannt werden, die durch veränderte Oberflächenrauigkeit oder Absorption verursacht werden.

Anhand von texturierten Substraten mit einer Rauigkeit $R_z \gg t_{\text{Trockenfilm}}$ wird der Einfluss einer rauen Oberfläche auf das Reflexionssignal während der Trocknungsphase diskutiert mit dem Ziel, gefundene Korrelationen des *In-Situ*-Prozessüberwachungssystems zu nutzen, um prozessbedingte Ursachen für raue Oberflächen zu analysieren. Diese werden im weiteren Verlauf diskutiert. Dafür wird strukturiertes Si mit einer maximalen Rautiefe R_z von ca. 2 bis 3 μm , das mit einem ebenen mit dem Tintenstrahl-drucker gedruckten Nassfilm der Dicke $t_{\text{Nassfilm}} \gtrsim 10 \mu\text{m}$ bedeckt wird. Somit sollte die Rauigkeit während des Trocknens auftreten, da auf einem flachen Glassubstrat die endgültige Dicke des Trockenfilms $t_{\text{Trockenfilm}} < 1 \mu\text{m}$ beträgt und damit dünner als R_z ist. Die Reflexions- und PL-Intensitätsbilder von mit zwei Auflösungen Tintenstrahl-gedruckten DCP-Nassfilmen sind in Abbildung 7.2.2 a) auf einem strukturiertem Si- und b) auf ebenem Glas/ITO-Substrat für charakteristische Zeiten dargestellt. Zusätzlich ist in Abbildung 7.2.2 c) und d) die transiente Entwicklung des zentralen Bereichs der Dünnsfilme von der Phase I) Trocknung bis zur Phase II) Nukleation und Kristallisation gezeigt. Vergleicht man die Signalverläufe auf beiden Substrattypen, sind Unterschiede deutlich erkennbar: Bei beiden Nassfilmdicken steigt das ND-Signal Sekunden vor dem Beginn des PL-Signals an und bleibt auch nach dem Einsetzen des PL-Signals hoch. Bei dem flachen Glas/ITO-Substrat hingegen sinkt das ND-Signal zum Zeitpunkt des PL-Einsetzens und bleibt danach auf einem niedrigen Niveau. Dieser Verlauf ist auf den anfänglich dickeren Nassfilms t_{Nassfilm} im Vergleich zur Rauigkeit R_z des texturierten Si-Substrats zurückzuführen, die zu einer insgesamt ebenen Nassfilmoberfläche mit geringer Lichtstreuung führt (vgl. Schema in Abbildung A.3.15). Während der Trocknungsphase verringert sich die Dicke des Nassfilms, so dass ab einem bestimmten Zeitpunkt die Pyramidenspitzen (siehe Rasterkraftmikroskopie (AFM)-Aufnahmen in Abbildung 7.2.2 e) erscheinen, die eine deutliche Rauigkeit erzeugen. Das einfallende Licht wird an der rauen Oberfläche gestreut, wodurch sich die nach oben gerichtete, d.h. normale Reflexion, die von der Kamera als erhöhte Intensität gemessen wird, erhöht.

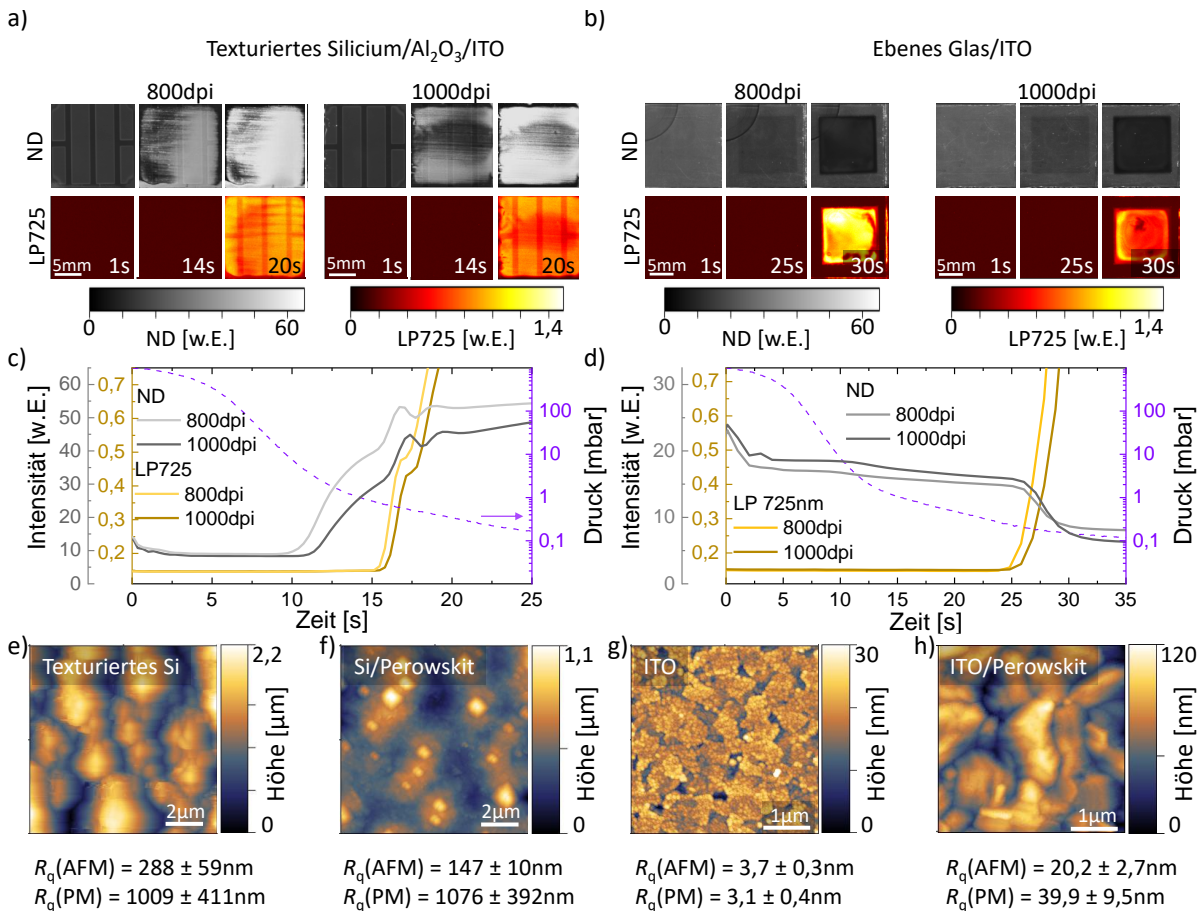


Abbildung 7.2.2: Phase I Trocknung: ND- und LP725-Kanal-Bildausschnitte von mit 800 dpi und 1000 dpi Tintenstrahl-gedruckten DCP-Quadraten auf a) texturierten Si-Substraten und b) flachen Glas/ITO-Substraten zu charakteristischen Zeiten. Transiente Intensität des zentralen $8,5 \times 8,5 \text{ mm}^2$ großen quadratischen Bereichs des ND- und LP725-Kanals auf denselben c) texturierten Si- und d) Glas/ITO-Substraten. Rasterkraftmikroskopie-(AFM)-Oberflächenprofile und extrahierte RMS-Rauigkeit R_q aus AFM- und Profilometer-(PM)-Messungen (entlang einer Strecke von ca. 1 mm) der reinen Substratoberflächen und der Oberfläche der ausgeheizten Perowskit-Schicht auf den Substraten: e) Si, f) DCP auf Si, g) ITO und h) DCP auf ITO. Da das gesamte Lösungsmittelvolumen (Anzahl der Proben) in der Vakuumkammer in beiden Experimenten unterschiedlich ist, ist der PL-Einsatz versetzt (ca. $5,0 \mu\text{L}$ zu ca. $17,2 \mu\text{L}$). Adaptiert aus der Originalpublikation Ref. [174].

Abbildung 7.2.2f) zeigt Pyramidenspitzen an der Oberfläche des Trockenfilms zusammen mit einer erhöhten RMS-Rauigkeit R_q , die mikroskopisch aus AFM-Messungen und makroskopisch mit einem Profilometer (PM) bestimmt werden. Im Gegensatz dazu nimmt bei dem flachen Substrat (siehe Abbildung 7.2.2 g)) die Dicke des Nassfilms während der Trocknungsphase monoton ab. Sobald sich der Perowskit-Dünnschicht gebildet hat, nimmt die Absorption zu (siehe Abbildung 7.2.2 h)). Der dünnere Nassfilm (gedruckt mit 800 dpi) erreicht den Zustand des Trockenfilms früher als der Nassfilm, der mit 1000 dpi gedruckt wurde. Die Reflexion des rauen Substrats nimmt früher zu bzw. der Reflexionsabfall aufgrund der erhöhten Absorption setzt auf dem flachen ITO-Substrat früher ein. Der ND-Kanal stellt nur die Reflexion senkrecht zur Oberfläche dar, die mit dem Emissionsspektrum der LEDs, dem Transmissionsgrad der Linsen und der spektralen Antwort der Kamera gewichtet wird. Der Reflexionsgrad senkrecht zur Oberfläche steigt mit einem höheren Verhältnis von diffusem zu spiegelndem Reflexionsgrad (siehe Abbildung A.3.14 im Anhang).

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass mit Hilfe des ND-Kanals signifikante Änderungen der Rauigkeit festgestellt werden können. Während bisher die Rauigkeit der Substratoberfläche unterschieden wurde, wird im Folgenden gezeigt, dass auch Rauigkeitsänderungen, die durch die Kristallisation der Perowskit-Dünnschicht

verursacht werden, erkannt werden, wie z.B. auch in den Abbildungen A.3.8 und A.3.7 für VT von MAPI- und FAPI-Dünnschichten zu sehen ist, wo der flache Nassfilm sich zu einem raueren, wenig absorbierenden, visuell gelb erscheinenden Film hin verändert.

Zu Beginn der Trocknungsphase kann ansatzweise auch das initiale Verfließen des Nassfilms beobachtet werden. In Abbildung 7.2.3 sind mit 800 dpi Tintenstrahl-gedruckte DCP-Quadrate auf einem Glas/ITO-Substrat bei unterschiedlicher Drucktischtemperatur bzw. damit Substrattemperatur T_T ND-Bildausschnitte zu charakteristischen Zeitpunkten im VT-Prozess und der Verlauf der ND-Kanaltransienten des zentralen Bereichs der Substrate gezeigt. Die durch T_T veränderten Marangoni- und Kapillarströme bzw. die Änderung der freien Oberflächenenergie und damit Benetzung führt zu einem im Fall von $T_T = 20^\circ\text{C}$ zu einem nach innen gerichteten Fluss, für $T_T = 30^\circ\text{C}$ zu einer relativ homogenen Trocknung mit Kaffeerand und im Fall von $T_T = 40^\circ\text{C}$ zu einer Überbenetzung mit Kaffeerand (die Substrattemperatur ändert sich allerdings im Verlauf der VT-Prozesses u.a. durch den Verdampfungsprozess; eine Abschätzung ist in Abbildung A.3.16 im Anhang gegeben). Diese hat zum einen signifikante Auswirkungen auf die finale Form der getrockneten Schicht und muss deshalb zusammen mit der Auswahl der Lösungsmittel beim Design der Tinte und des Druckprozesses eingestellt werden. Betrachtet man die Bildausschnitte, lässt sich die Bewegung der Wellenfront durch die Reflexion an den den LED-Leisten zugewandten Seiten beobachten. Auch im Verlauf der ND-Transienten kann das Auftreten der Wellenfront beobachtet werden. Zur Analyse wird die Transiente des ND-Signals in 6 Abschnitte unterteilt: einen 1.) vor dem Start des Abpumpvorgangs, indem die Reflexion konstant bleibt, 2.) ein mit dem Start des Abpumpvorgangs auftretendes lokales Maximum, das durch die Streuung an aus der ambienten Luft mit ca. 45 % relativer Feuchtigkeit ausfallenden Wassertröpfchen auftritt. Im Bereich 3.) findet sich der Verfließvorgang, der durch die an den Rändern der sich bewegenden Trocknungsfront erhöhten Reflexion die mittlere Intensität erhöht. Im Bereich 4.) ist das Signal annähernd konstant, sodass entweder die Nassfilmschichtdicke noch ausreichend dick ist, bzw. die Verdampfungsraten der Lösungsmittel noch relativ gering. Mit 5.) nimmt die Nassfilmschichtdicke weiter ab und die Verdampfungsrate zu, sodass im Bereich 6.) die Nukleation und Kristallisation zu einer Perowskit-Formation beginnt, was zu einer erhöhten Absorption führt. Vergleicht man die drei Trocknungsszenarien, kann das Verfließen in Bereich 3.) durch das 2. lokale Maximum erkannt werden. Eine Überbenetzung wirkt sich durch die dünnere Nassfilmdicke in einer früheren Nukleation aus.

Die Trocknungsphase endet, sobald die Konzentration der Präkursorsalze im Nassfilm einen kritischen Punkt überschreitet und die Nukleation einsetzt, um den Übersättigungszustand aufzulösen. Sobald die Nukleation der Perowskit-Kristallite beginnt, setzt die PL-Emission unterhalb der Bandlücke des Perowskit-Dünnschichtfilms ein. Die PL-Einsatzzeit ist ein charakteristischer Parameter, da sie mit wichtigen Dünnschichtmerkmalen korreliert und zur Prozesssteuerung verwendet werden kann (siehe unten). Das Einsetzen der Nukleation und damit die Einsatzzeit der PL hängt von der Verdampfungsrate der Lösungsmittel in der Tinte, der Dicke des Nassfilms, der Konzentration der Präkursorsalze und ihrer Löslichkeit ab. Darüber hinaus hängt die Verdampfungsrate von der Tinte und dem Lösungsmittelsystem, insbesondere von deren Dampfdruck, sowie von der Evakuierungsrate der Vakuumkammer ab. Da die Verdampfungsrate und das Tintensystem in etablierten Prozessen unveränderlich sind, diskutieren wir zunächst diese Prozessparameter.

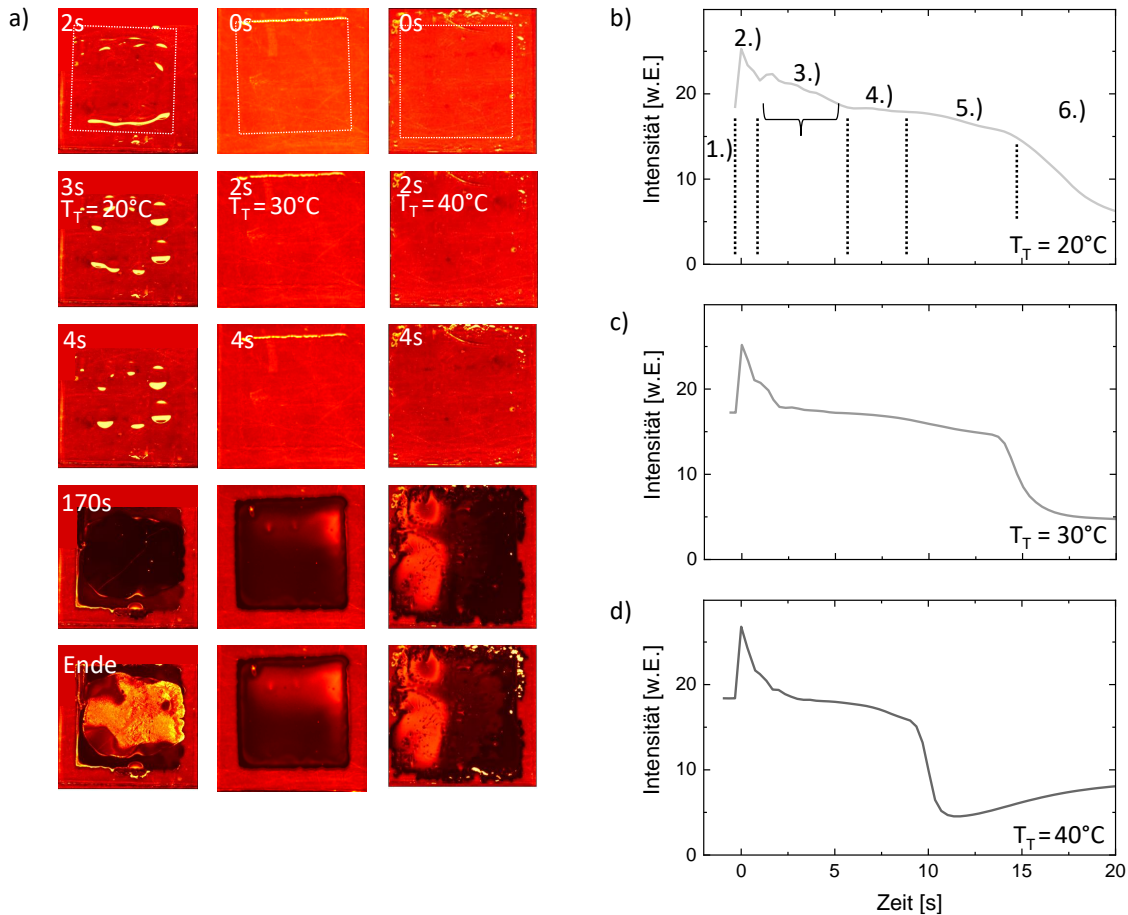


Abbildung 7.2.3: Phase I: Trocknung. ND-Kanalbilder dreier Tintenstrahl-gedruckter $11 \times 11 \text{ mm}^2$ DCP-Quadrate bei verschiedenen Drucktischtemperaturen T_T zu charakteristischen Zeiten in und nach der Form-bestimmenden Trocknungsphase und die Transienten der inneren $10 \times 10 \text{ mm}^2$ unterteilt in sechs Abschnitte: 1.) Konstante Reflexion vor dem Öffnen des Vakuumpumpenventils, 2.) lokales Maximum beim Ausfall von Wasser (aus der Luft mit ca. 45 % relativer Feuchte) in der Kammer und Streuung an den Tröpfchen, 3.) mögliches Verfließen aufgrund des Marangoni- bzw. Kaffeering-Effekts (hier Reflexion an der Wölbung der inhomogenen nach innen gerichteten Trocknung). 4.) vor Erreichen des Dampfdrucks des Lösungsmittels bzw. relativ dicker Nassfilm, annähernd konstante Reflexion, 5.) dünner werdender Nassfilm, abnehme Reflexion, 6.) Nukleation und Kristallisation, stufenförmige Abnahme der Reflexion. Während eine zu geringe T_T zu einer nach innen gerichteten Trocknung führt, ändert eine zu hohe die freie Oberflächenenergie des Substrats und ändert Benetzung und die Trocknung zu einer nach außen gerichteten Trocknung.

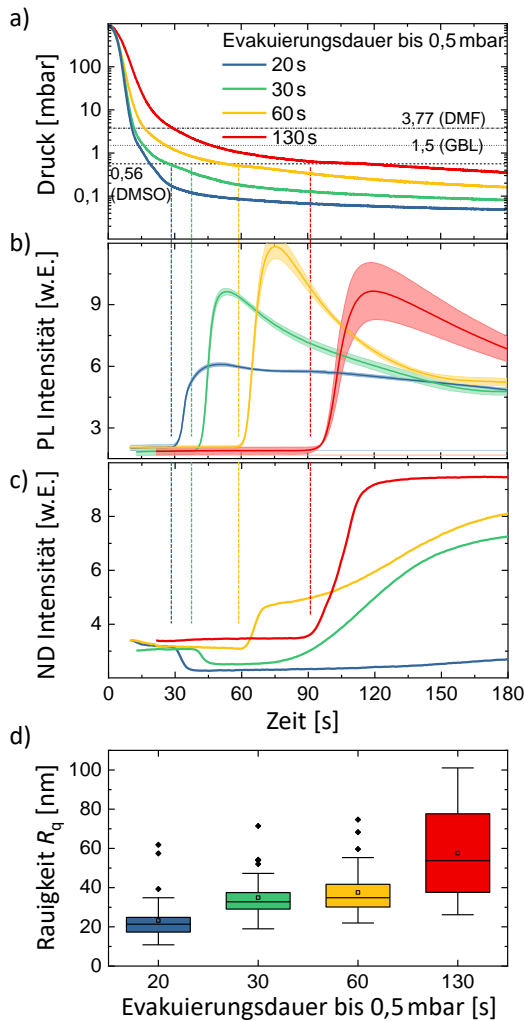


Abbildung 7.2.4: Prozessdrücke einer mit einem Klingen-beschichteten Substrat ($32 \times 64 \text{ mm}^2$, $25 \mu\text{L}$) beladenen Vakuumkammer bei verschiedenen Evakuierungsraten (Zeit bis zum Erreichen von 0,5 mbar). Angegeben sind die Dampfdrucke der drei Lösungsmittel DMF, DMSO und GBL bei 20°C ; b) LP725-Kanal- und c) ND-Kanal-Transienten der inneren aktiven Bereiche. d) mit Profilometrie ermittelte RMS-Rauigkeit R_q der inneren Bereiche dieser Substrate nach dem Ausheizen. Adaptiert aus der Originalpublikation Ref. [174]

mitteldampfatmosfera, während das flüchtige DMF sofort evakuiert wird. Darüber hinaus beeinflusst die Wahl der Lösungsmittel die Löslichkeit der Präkursorsalze und Zwischenphasen in der Lösung und in (noch) nicht vollständig ausgeheizten Dünnschichten.[57] Eine höhere Konzentration an gelösten Stoffen oder eine geringere Löslichkeit eines Präkursorsalzes in der Lösung würde zu einem früheren Einsetzen der PL führen, da der Nassfilm die Löslichkeitsgrenze und den Zustand der Übersättigung früher erreicht.

Ein weiterer Einflussfaktor ist die Evakuierungsrate, deren Änderung sich in der Druckentwicklung in der Vakuumkammer ausdrückt, wie in Kapitel 5 gezeigt. Abbildung 7.2.4 a) zeigt den Prozessdruck für vier verschiedene Evakuierungsraten während des VT-Prozesses von DCP-Dünnschichten und die entsprechenden Zeiten, bei denen ein Kammerdruck von 0,5 mbar erreicht wird. Verglichen mit der Druckentwicklung in einer leeren Kammer nimmt der Kammerdruck während des VT mit einer beladenen Vakuumkammer

Nukleationsbeginn: Tinte und Verdampfungsrate

Das Lösungsmittelsystem der Tinte beeinflusst die Homogenität des getrockneten Dünnschichtfilms und die Trocknungsgeschwindigkeit und damit den Beginn der Nukleation. Wichtige Merkmale sind der Siedepunkt, der Dampfdruck, die Oberflächenspannung (SFT) und die Viskosität. Alle diese Parameter sind temperatur- und/oder druckabhängig und Wechselwirkungen zwischen Ionen und Molekülen des Lösungsmittels führen zu Zwischenprodukten in der Lösung und beeinflussen somit die Kristallisation[57, 68, 145] (siehe Kapitel 5). Der Einfluss des Lösungsmittelsystems DMF:DMSO(:GBL) auf das Einsetzen der PL ist in Abbildung A.3.17 dargestellt: Ein Klingen-beschichteter Dünnschichtfilm mit DCP-Tinte mit DMF als alleinigem Lösungsmittel, kristallisiert ca. 5 mal schneller als einer aus DMSO-basierter Tinte (siehe Abbildungen A.3.17 a) und b)), da der Kammerdruck den Dampfdruck von DMF früher erreicht, was zu einer höheren Verdampfungsrate von DMF führt. Unäre und binäre Lösungsmittelsysteme dieser beiden Lösungsmittel führen zu inhomogenen getrockneten Filmen, weshalb die PL-Einsatzzeiten aus linearen Fits der resultierenden inhomogenen Trockenfilme abgeleitet werden, um einen Effekt der Nassfilmdicke auszuschließen (siehe Abbildungen A.3.17 c) und d)). Die relative Verdampfungsrate der Lösungsmittelsysteme kann mit der Steigung der PL-Einsatzzeit aufgetragen über die Filmdicke und durch lineare Fits abgeschätzt werden. Ein weiterer Indikator zur relativen Verdampfungsrate ergeben lineare Fits durch die initiale Flanke des PL-Einsatzes und des ND-Kanals (siehe Abbildung A.3.18). Der Einfluss der Lösungsmittel wird zusätzlich im Kammerdruckverlauf während des VT-Prozesses der mit dem Nassfilm geladenen Kammer im Vergleich zum Druckverlauf einer leeren Kammer beobachtet: Das Verdampfen des Dünnschichtfilms basierend auf reinem DMSO führt zu einem Druckanstieg in der Kammer und damit zu einer DMSO-Lösungs-

langsamer ab und führt daher zu einer Lösungsmittelatmosphäre. Diese Lösungsmittelatmosphäre ist bei langsameren Evakuierungsraten stärker ausgeprägt (siehe Kapitel 5). Eine geringere Evakuierungsrate führt zu einer langsameren Trocknung und damit zu einer späteren Nukleation, wie die Verschiebung des PL-Einsatzzeitpunktes (Abbildung 7.2.4 b) zeigt. Die langsamere Trocknung wirkt sich auf die Kristallisation selbst aus und verändert die Morphologie des Perowskit-Dünnschichtfilms. Dies führt zu einer allmählichen Veränderung des Reflexionssignals (Abbildung 7.2.4 c). Die Standardabweichung ist in Abbildung A.3.19 dargestellt. Die Zunahme der Reflexion korreliert mit der zunehmenden Filmrauigkeit bei den langsamer trocknenden Filmen (siehe Rauigkeit in Abbildung 7.2.4 d) und Kapitel 5). Mit zunehmender Rauigkeit der Oberflächen bei langsameren Evakuierungsraten entstehen auch Kleinstlöcher. Darüber hinaus könnten vergrabene Hohlräume an der Unterseite des Dünnschichtfilms als Folge der langsamen DMSO-Verdampfung auftreten und das Reflexionssignal allmählich verändern.[324] Dies beeinträchtigt die Solarzellenkennzahlen mit diesen Schichten hergestellten PSZ, sodass die PCE von $>14\%$ bei schneller Verdampfung auf $<7\%$ bei langsamer Verdampfung abfällt (siehe Abbildung A.3.20). Der Trend stimmt mit den Ergebnissen in Ref.[245] überein, wo C_5 -TCP-Nassfilme mit ca. $11,2\mu\text{m}$ ggü. ca. $12,2\mu\text{m}$ ähnlicher Nassfilmdicke nach etwa 200 s bei einem Enddruck $p_{\text{end}} \gtrsim 0,5$ mbar kristallisieren, was eine hohe Dichte von Kleinstlöchern, eine unvollständige Perowskit-Formation und geringe Solarzellenkennzahlen zur Folge hat. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass, ähnlich wie beim Gasflusstrocknen,[74, 246] zur Formation hochwertiger Perowskit-Dünnschichten mit VT eine schnelle Trocknungsrate erforderlich ist, die entweder durch schnelles Evakuieren unter den Dampfdruck der Lösungsmittel der Tinte oder durch einen zusätzlichen Gasstrom in der Kammer zur Erhöhung der Trocknungsrate erreicht werden kann.[179, 245] Zwischen rauen DCP-Dünnschichten, die z.B. durch zu langsame Trocknung entstehen, und glatten DCP-Oberflächen kann so durch Beobachtung des Reflexionskanals und des Prozessdrucks unterschieden werden.

Nukleationsbeginn: Nassfilmschichtdicke

Bei einem gegebenen Tintensystem und einem gegebenen VT-Prozess beeinflusst die Nassfilmdicke den Nukleationszeitpunkt und wird daher im Folgenden untersucht. Eine deutliche Verschiebung der PL-Einsatzzeit ist auf Bildausschnitten in Abbildung 7.2.5 a) und b) für Transienten der mittleren zentralen Fläche des SP775-Kanals der Trocknung von sechs mit unterschiedlicher Auflösung und damit Nassfilmdicke (siehe Tabelle A.3.2) Tintenstrahl-gedruckten Quadraten erkennbar. Je dicker der Nassfilm ist, desto länger dauert der Verdampfungsprozess, und die Nukleation und damit der Einsatz der PL verzögern sich. Um die trockenungsbedingte Tintenströmungen wie z. B. die Bildung von Kaffeeringe am Rand des Quadrats, zu berücksichtigen, wird die PL-Einsatzzeit in Abhängigkeit von der Trockenfilmdicke nach dem VT und Ausheizen dargestellt (siehe Abbildung 7.2.5 c). Der lineare Fit verdeutlicht die Korrelation zwischen der PL-Einsatzzeit und der finalen Schichtdicke nach dem kompletten VT- und Ausheizprozess. Kurz nach dem Einsatz der PL erreicht die PL-Intensität ein Maximum, wobei die Höhe des Maximums mit der anfänglichen Dicke des Nassfilms abnimmt, wie in Abbildung 7.2.5 d) räumlich auf Bildausschnitten und e) als Transienten zu sehen ist. Zum Zeitpunkt des PL-Maximums könnte die Konzentration der Kristallite ein Maximum erreichen, während der Film noch Lösungsmittelreste enthält, die die Extraktion der angeregten Ladungsträger behindern. Mit fortschreitender Evakuierungsdauer wachsen und verschmelzen die Kristallite, was die Extraktion der Ladungsträger erleichtert und die strahlende Rekombination verringert. Mit zunehmender Dicke des Nassfilms verringert sich die relative Eindringtiefe des Anregungslichts im Vergleich zur absoluten Dicke und die Selbstabsorption des emittierten PL nimmt zu, wodurch die PL-Intensität sinkt. Unabhängig vom genauen Mechanismus korreliert die PL-Intensität negativ mit der Trockenfilmdicke für den untersuchten Dickenbereich, gemessen nach dem VT- und anschließendem Ausheizprozess, und kann zur *In-Situ*-Prognose der Dünnschichtdicke verwendet werden (Abbildung 7.2.5 f)).

Die übrigen PL-Kanäle weisen ähnliche Trends auf (siehe Abbildung A.3.21 im Anhang). Der SP775-Kanal in Abbildung 7.2.5 wurde ausgewählt, da das Signal aufgrund der höchsten Transmission im Spektralbereich der anfänglichen zentralen PL-Emissions-WL die höchste Intensität aufweist und damit als erster Kanal Signale über dem Rauschlevel detektiert. Im Gegensatz dazu verschiebt sich der LP725-Kanal zeitlich aufgrund der

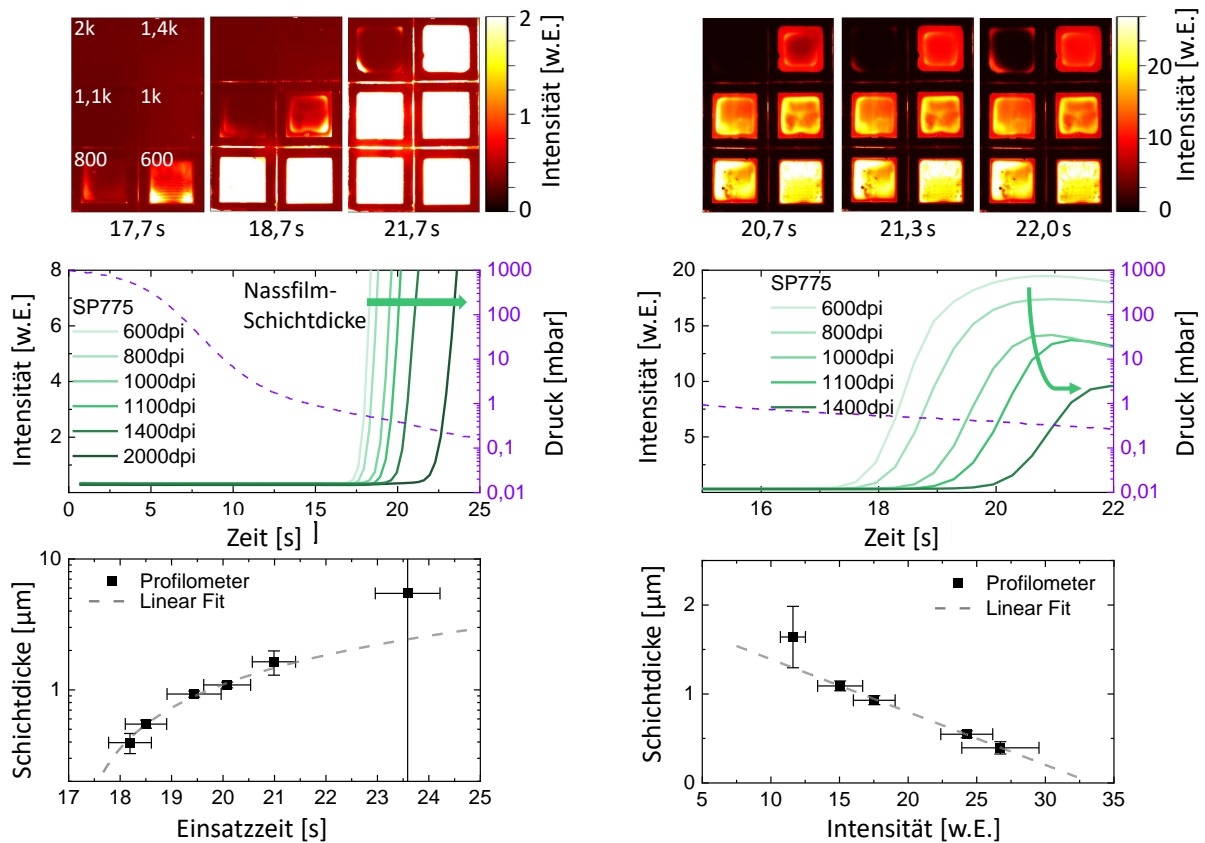


Abbildung 7.2.5: Bildausschnitte des SP775-Kanals von Tintenstrahl-gedruckten Quadraten mit unterschiedlicher Auflösung in dpi zu verschiedenen Zeitpunkten, die das Einsetzen der PL zeigen; b) transiente mittlere Intensität des inneren Bereiche dieser Quadrate vom Start der Evakuierung der Kammer bis zum Einsetzen der PL; c) Schichtdicke der vollständig ausgeheizten Proben im Vergleich zum Zeitpunkt des PL-Einsatzes. d) dieselben Quadrate wie in a) zum Zeitraum ihres Intensitätsmaximums nach dem PL-Einsatz; e) Transienten von d) bis zum Erreichen des initialen PL-Maximums; f) Schichtdicke vollständig ausgeheizter Proben aufgetragen über das Intensitätsmaximum nach ihrem PL-Einsatz. Adaptiert aus der Originalpublikation Ref. [174].

geringen Transmission im WL-Bereich unterhalb von 725 nm und demzufolge einem geringeren Signal-zu-Rausch-Verhältnis. Das LP780-Signal hängt von der Rotverschiebung während der Kristallisation ab und eignet sich daher nur bedingt zur Prognose der Schichtdicke. Das Signal des ND-Kanals sinkt, sobald die Perowskit-Formation beginnt und so die Absorption zunimmt, was visuell mit einem farblichen Übergang ins bräunliche erkennbar ist. Das Absinken bzw. die Änderung des Reflexionssignals wird ähnlich wie das PL-Signal in Abhängigkeit von der Dicke des nassen Films verschoben.

Obwohl die PL-Einsatzzeit und die maximale PL-Intensität gute Parameter für die Prognose der Schichtdicke sind, beeinflussen das Substrat und die Eigenschaften der Schichten unterhalb der Nassschicht die PL-Einsatzzeit und die maximale PL-Intensität. Bei Glas/ITO/ NiO_x -Substraten mit und ohne zusätzliche 2PACz-Schicht ist die PL-Einsatzzeit verschoben und die maximale PL-Intensität ist niedriger, aber der Gesamttrend der Nassfilmdicke bleibt bestehen (obwohl die unterschiedliche Benetzung auf beiden Oberflächen die endgültige Schichtdicke leicht beeinflusst, siehe Abbildung A.3.22 im Anhang). Ein Grund dafür könnte eine unterschiedliche Ladungsträgerextraktion innerhalb der Kristallite im Nassfilm oder eine unterschiedliche nicht-strahlende Grenzflächenrekombination sein, die das PL-Signal unter das Rauschniveau abschwächt und den PL-Einsatzzeitpunkt verzögert. Zeit-aufgelöste *Ex-Situ*-PL-Messungen von vollständig getrockneten DCP-Schichten auf Glas/ITO/ NiO_x bzw. Glas/ITO/ NiO_x /2PACz zeigen einen klaren Unterschied hinsichtlich der initialen Abfalls und der PL-Intensität, wobei anzumerken ist, dass die Ladungsträgerdynamiken im Nass- und Trockenfilm

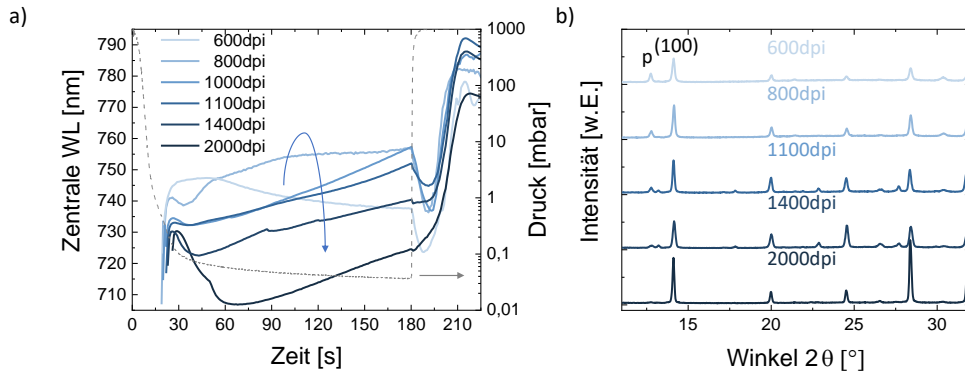


Abbildung 7.2.6: Transienten der zentralen PL-Emissionswellenlänge (zentrale WL) von mit unterschiedlicher Auflösung Tintenstrahl-gedruckten DCP-Dünnschichten und b) zu den Schichten zugehörige Röntgen-Diffraktogramme. p bezeichnet den (100)- PbX_2 -Peak und (100) den CFP (100)-Peak. Adaptiert aus der Originalpublikation [174].

verschieden sein können (siehe Abbildung A.3.23 im Anhang). Eine Verzögerung bzw. PL-Intensitätsunterschiede kann auch auf einem Klingen-beschichteten strukturiertem Glas[ITO] bei benachbarten Schichtpositionen auf ITO bzw. Glas mit nahezu identischer Perowskit-Schichtdicke beobachtet werden, was ebenso mit der Ladungsträgerextraktion in Verbindung gebracht werden kann (siehe Abbildung A.3.24 im Anhang).

Zusammenfassend können, unter der Annahme eines konstanten Tintensystems und VT-Prozesses, die Dünnschichtdicke bei Verwendung eines gleichbleibenden Substratmaterials oder die relative Ladungsträgerextraktion bei Verwendung der gleichen Perowskit-Dicke und Änderung des Substratmaterials abgeschätzt werden.

Phase II: Nukleation und Kristallisation: Nassschichtdicken-abhängige Kristallisation

Neben der PL-Intensität und der PL-Einsatzzeit werden auch spektrale Informationen benötigt, um die Kristallisation zu überwachen. Wie in Kapitel 5 für C_{10} -TCP gezeigt wurde, führen unterschiedliche Nassfilmdicken zu Unterschieden im kristallisierten Dünnschicht (geringere Umwandlung zu Perowskit bei dünneren Nassfilmen) und zu unterschiedlichen stöchiometrischen Zusammensetzungen der Perowskit-Oberfläche. Dementsprechend werden detektierbare Veränderungen in der Dünnschichtbildung erwartet. Die Extraktion der zentralen WL für Tintenstrahl-gedruckte DCP-Dünnschichten unterschiedlicher Auflösung zeigt ein unterschiedliches Verhalten in Abhängigkeit von der Dicke der Nassschichten (siehe Abbildung 7.2.6 a)). Nach einer schnellen Rotverschiebung, die bei allen Auflösungen vermutlich auf das Wachstum der Nukleationskeime, ähnlich einem wachsenden Quantenpunkt, zurückzuführen ist, ändert sich die Form der Zentralen-WL-Transienten. Die zentrale WL verschiebt sich nach einer anfänglichen Blauverschiebung in Richtung höherer WL, bis der Dünnschicht trocken ist, wie es bei den 600 dpi und 800 dpi Filmen der Fall ist (siehe unten). Die Verschiebung wird auf den langsamen Einbau von Ionen (z.B. I^- oder FA^+) zurückgeführt, solange noch Lösungsmittelreste im Film vorhanden sind. Für MAPI wurde hierzu eine Diffusion von MAI in ein zuerst entstehendes PbI_2 -Gerüst diskutiert.[398, 399] Die Röntgen-Diffraktogramme (XRD) zeigen ähnliche Trends im Verhältnis von PbX_2 zu (100)-DCP-Peaks wie bei C_{10} -TCP für verschiedene Nassfilmdicken (siehe Kapitel 5), was darauf hindeutet, dass größere Lösungsmittelrückstände zu einer vollständigeren Perowskit-Formation führen (siehe Abbildung 7.2.6 b) für Röntgen-Diffraktogramme-Muster). Eine detaillierte Diskussion findet sich in Kapitel 7.

Evakuierungsdauer und Belüftung

In der Literatur wurde gezeigt, dass die Dauer des VT [400] und die Belüftung der Kammer [245] die Kristallisation und Morphologie von Perowskit-Dünnschichten während der VT beeinflussen. Deshalb ist es wichtig, den Trockenzustand bzw. die Lösungsmittelrückstände in den Perowskit-Dünnschichten zu erkennen und zu kontrollieren. Die Extraktion der Lösungsmittelrückstände im Perowskit-Film während des VT wird entweder durch eine Evakuierungsdauer oder durch einen zusätzlichen Gasfluss während der Belüftung erhöht.

Um den Einfluss der Lösungsmittelextraktionszeit zu untersuchen, wird der VT-Prozess nach 1 min, 3 min und 10 min gestoppt, während die Dünnschichten mit der *In-Situ*-System überwacht werden. Abbildung 7.2.7 a) und b) zeigen die PL-Intensität und Reflexionstransienten, normiert auf die Intensität zum Zeitpunkt der Belüftung und ausgerichtet zum Zeitpunkt des Starts der Belüftung. Entsprechende Bildausschnitte zum Zeitpunkt der Belüftung und 60 s danach von Tintenstrahl-gedruckten DCP-Quadraten sind in Abbildung 7.2.7 c) bzw. d) dargestellt. Während die PL-Intensität und die Reflexion bei den kurzen Evakuierungsdauern eine Oszillation aufweisen und danach ansteigen, flachen sie bei den längeren Evakuierungsdauern ab und bleiben konstant. Nach dem Entfernen der Lösungsmittel, wird der Film trocken und starr, während die kurze Evakuierungsdauer noch Lösungsmittelrückstände hinterlässt und sich die Oberfläche beim Belüften verändert. Dies wird für mit unterschiedlichen Auflösungen gedruckte DCP-Nassfilme für die drei Evakuierungsdauern in Abbildung A.3.25 zusammen mit den entsprechenden zentralen WL in Abbildung A.3.26 gezeigt. Während nach 1 min Evakuierungsdauer nur das PL-Signal der 600 dpi-Quadrate niedrig bleibt und das ND-Signal auf ähnlichem Intensitätsniveau, nehmen die Signale nach 10 min Evakuierung für alle bis auf 1400 dpi und 2000 dpi schrittweise ab. Abhängig von der Evakuierungsdauer und der Dicke des nassen Films wird ein trockener Zustand des Perowskit-Films nach dem VT erreicht, wenn das Reflexionssignal konstant bleibt, was bedeutet, dass sich die Oberflächenmorphologie beim Evakuieren nicht ändert. Die PL-Intensität nimmt nur bei unvollständig getrockneten Filmen zu, vermutlich aufgrund der zum Zeitpunkt der Oszillation auftretenden Zunahme der Oberflächenrauigkeit, die die endgültige Oberflächenrauigkeit beeinflusst (siehe Abbildung 7.2.7 e)). Dies wird auf eine Veränderung der SFT der Lösungsmittelreste im Dünnschicht mit zunehmendem Druck zurückgeführt. Die Veränderung der Oberflächenrauigkeit während der Belüftung ist in Abbildung A.3.27 mit Bildausschnitten des ND-Kanals dargestellt und zeigt sich insbesondere für die mit 2000 dpi gedruckte und damit initial dicksten Nassfilmdicke. Obwohl bekannt ist, dass die SFT vom (Über-)Druck und vom umgebenden Gas abhängt,[401–403] ist es schwierig, die SFT-Änderung im Nassfilm innerhalb der Vakuumkammer zu messen (in Abbildung A.3.28 im Anhang ist eine teilweise reversible Änderung des Tropfendurchmessers und der Wölbung des bei einem stufenartigen Evakuier- und Belüftungsvorgang als Indikator für eine Kontaktwinkel- und damit SFT-Änderung mit dem Unterdruck gezeigt). Die bei der Belüftung nahezu unveränderte, aber insgesamt höhere Reflexion der dünneren Schichten könnte aus der Formation von Einschlüssen bzw. Löchern an der Grenzschicht zwischen Perowskit und Substrat erklärt werden.[324] Ein Schema für die Trocknungsszenarien für den Fall der konstanten Evakuierungsdauer bei drei unterschiedlicher Nassfilmdicken ist in Abbildung A.3.29 im Anhang gezeigt, kann aber auch auf die den Fall konstanter Nassfilmdicke bei unterschiedlicher Evakuierungsdauer angewandt werden. Für den Fall der Belüftung (ohne zusätzlichen Gasfluss) vor Beginn der Nukleation, entstehen sehr raue Schichten im Falle der dünnen Nassfilme bzw. es formt sich aufgrund des hohen Lösungsmittelgehalts in der Schicht kein Perowskit (siehe Abbildung A.3.30 im Anhang A.3).

Im Gegensatz dazu bleiben bei der Belüftung mit einem zusätzlichen Stickstoff- oder Trockenluftstrom die PL-Intensität und die Reflexion und damit die Oberflächenrauigkeit für alle Nassfilmdicken konstant (siehe Abbildung A.3.31 a)). Die Oberflächenrauigkeit ist sogar für den dicksten Nassfilm gedruckt mit 2000 dpi niedrig (siehe Abbildung A.3.32), was darauf hindeutet, dass der konstante Gasstrom die Trocknungsrate erhöht und dass die Zunahme der PL-Intensität auf die Veränderung der Oberflächenmorphologie zurückzuführen ist. Dies kann auch bei unterschiedlichen Belüftungsraten mit Luft bzw. Stickstoff beobachtet werden, bei denen sich die Zeitpunkte der Reflexions- und PL-Intensitätszunahme verschieben bzw. keine nennenswerte Änderung zu erkennen ist (siehe Abbildung A.3.33 im Anhang). Ein Teil der Zunahme der PL-Intensität resultiert zusätzlich aus einer Reaktion mit der Umgebungsluft (vermutlich dem darin enthaltenen Wasser) mit den nicht vollständig getrockneten Perowskit-Schichten, wie bei nach dem mit Stickstoff belüfteten langsam der Umgebungsluft ausgesetzten Filmen beobachtet wird (siehe Abbildung A.3.31 und A.3.34 im Anhang, der Einfluss verschiedener Gase auf die PL-Intensität wird in Ref. [404] diskutiert). Eine Übersicht des potentiellen Einfluss von Wasser(dampf) auf Kristallisationskinetik und Solarzellenkennzahlen ist in Ref. [405] gegeben.

Der Einfluss der Trocknungszeit ist auch in den Röntgenbeugungsmustern erkennbar (siehe Abbildung 7.2.7 f)). Dünnschichten, die für eine kürzere Evakuierungsdauer getrocknet wurden, weisen einen zusätzlichen Peak bei einem Beugungswinkel von $2\theta \approx 9,9^\circ$ und $2\theta \approx 13,2^\circ$ auf (und einige bei höheren Beugungswinkeln,

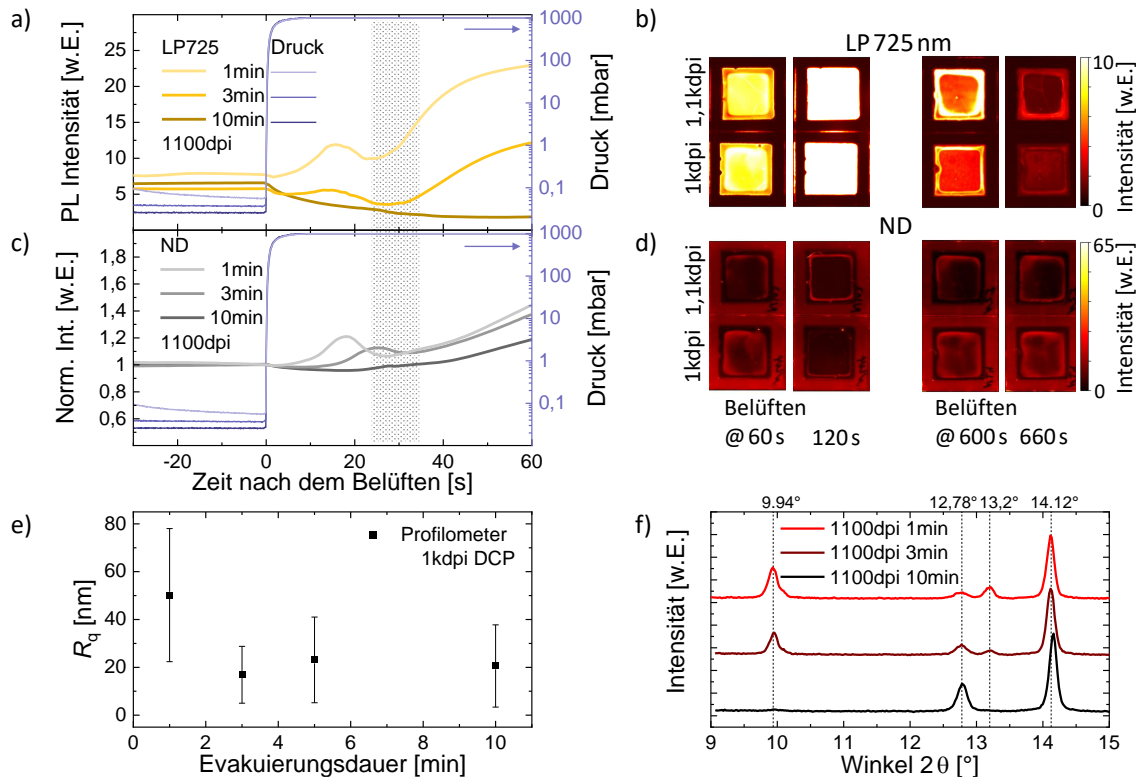


Abbildung 7.2.7: Transiente Intensität des a) LP725- und b) ND-Kanals um den Zeitpunkt der Belüftung für Tintenstrahl-gedruckte 1100-dpi-Quadrate, die für 1 min, 3 min und 10 min evakuiert wurden, und entsprechende Prozessdrücke. Der schattierte Bereich zeigt den Zeitpunkt an, zu dem der Kammerdruck wieder Umgebungsluft beträgt. Bilder eines Tintenstrahl-gedruckten 1000 dpi- und 1100 dpi-Quadrats zum Zeitpunkt der Entlüftung und 60 s später für kurze (1 min) und lange (10 min) Evakuierungsdauer des c) LP725-Kanals und d) des ND-Kanals; e) RMS-Rauigkeit R_q der aktiven Flächen von 1000 dpi-Quadraten in Abhängigkeit von der Evakuierungsdauer; f) Röntgen-Diffraktogramme der drei in a) gezeigten Substrate mit angegebenen Positionen der Peaks. Adaptiert aus der Originalpublikation Ref. [174].

wie in Diffraktogrammen mit einem breiteren Beugungswinkelbereich für verschiedene Druckauflösungen und die drei Evakuierungsdauern in Abbildung A.3.35 im Anhang gezeigt). Der Peak bei ca. $2\theta \approx 9,9^\circ$ wird den $\text{PbX}_2(\text{DMSO})$ - oder $\text{PbX}_2(\text{DMSO})_2$ -Komplexen[218, 406, 407] zugeschrieben, aber auch $\delta\text{-CsPbI}_3$ -Phasen, die in $\text{Cs}_y\text{FA}_{1-y}\text{PbI}_3$ -Filmen für höhere y [56, 408] auftreten, könnten möglich sein (möglicher zweiter bei Peak ca. $2\theta \approx 10^\circ$). Der Peak bei $2\theta \approx 13,2^\circ$ und Peaks bei größeren Winkeln stimmen mit denen überein, die $\delta\text{-CsPbI}_3$ -Phasen zugeordnet werden. Unabhängig vom Ursprung scheinen die Peaks mit dem Trockenzustand des Films zu korrelieren, wie in Abbildung A.3.36 und Abbildung A.3.37 a) und b) im Anhang für die Intensität des Peaks bei $2\theta \approx 9,9^\circ$ - und $2\theta \approx 13,2^\circ$ gezeigt wird. Bei sehr dicken Dünnschichten, wie im Fall von 2000 dpi, wird evtl. die Nachweisgrenze für diesen Peak nicht erreicht. Wie in Kapitel 5 gezeigt, hängen insbesondere die PbX_2 -Reste im Dünnschicht von der anfänglichen Nassfilmdicke ab (siehe Abbildungen A.3.37 c) und d)).

Zusammenfassend beeinflusst die anfängliche Nassfilmdicke und der Trockenzustand des Dünnschicht die Kristallisation und die Morphologie und kann mithilfe von räumlich-aufgelöster PL und Reflexion überwacht werden. In Übereinstimmung mit Ref. [245] spielt die Belüftung eine entscheidende Rolle für die endgültige Filmmorphologie und hat Auswirkungen auf die Kristallisation.

Thermische Nachbehandlung

Die letzte Phase des VT-Prozesses ist das thermisch konvektive Ausheizen, das die Phase II Nukleation und das Kristallisation beendet. Nur in den ersten Minuten des Ausheizprozesses kann eine Änderung der PL-Kanäle

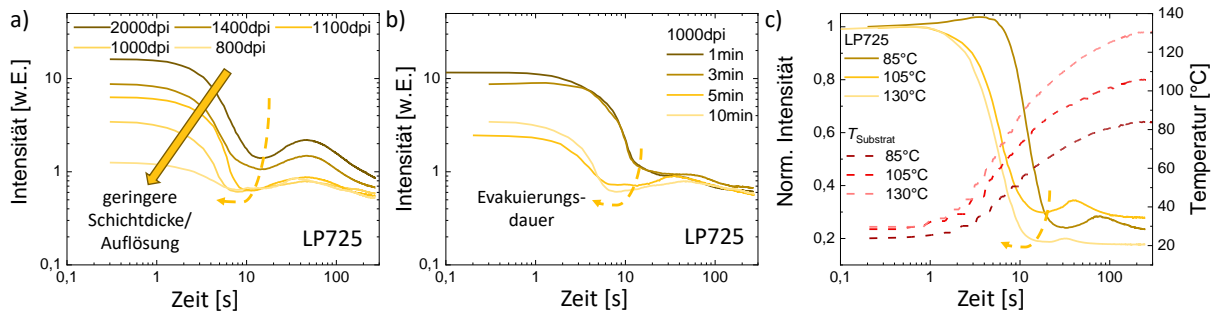


Abbildung 7.2.8: Entwicklung der PL-Intensität auf einer Heizplatte (HP) mit einer Substrattemperatur von $T_{\text{Substrat}} = 130\text{ °C}$ für a) mit unterschiedlicher Auflösung Tintenstrahl-gedruckter DCP-Quadrate nach 3 min VT (alle Dünnschichten parallel in Vakuumkammer und auf der HP), b) mit 1000 dpi Tintenstrahl-gedruckter DCP-Quadrate nach 1 - 10 min VT und c) Klingen-beschichtete DCP-Filme nach 3 min VT bei unterschiedlichen Substrattemperaturen T_{Substrat} normiert auf den ersten Messwert. Alle Transienten in b) und c) sind seriell aufgenommen und zeitlich auf den ersten Kontakt mit der HP ausgerichtet, wobei die zeitliche Ausrichtung der Einzeltransienten zueinander ca. 1 s unsicher ist. Der eingestellten Temperaturen der HP sind mit $T_{\text{HP}} = 100\text{ °C}$, $T_{\text{HP}} = 120\text{ °C}$ bzw. $T_{\text{HP}} = 150\text{ °C}$ jeweils etwas höher als die gemessene Substrattemperatur.

observiert werden, da sich DCP bereits während des VT formt und das PL-Signal der DCP-Dünnschichten im Kontakt mit der HP nach diesem Zeitraum fast vollständig ausgelöscht ist (siehe oben und vgl. Ref. [242]).

Der Verlauf der PL-Intensität nach der Lumineszenz-Löschung scheint vergleichbar zu sein, hängt aber von der Dünnschichtdicke und vermutlich von der Menge der Lösungsmittelreste ab. Das Abklingen der PL-Intensität von Tintenstrahl-gedruckten DCP-Quadraten unterschiedlicher Auflösung (siehe Abbildung 7.2.8 a)) beginnt zu ähnlichen Zeiten, aber die Zeitspanne bis zum Erreichen des Minimums ist länger für dickere Schichten und die Signalintensität bleibt hoch. Darüber hinaus zeigen Filme mit derselben Auflösung, die sich für Evakuierungsdauern zwischen 1 min und 10 min im Vakuum befinden oder bei HP-Temperaturen zwischen 100 °C und 150 °C ausgeheizt werden, denselben Trend (siehe Abbildung 7.2.8 b) und c)): die Dauer zwischen dem Kontakt mit der Heizplatte und dem Zeitpunkt, an dem die PL-Intensität das Minimum erreicht, ist bei Filmen mit kürzeren Evakuierungsdauern, d.h. höheren Lösungsmittelrückständen, und bei niedrigeren Temperaturen, bei denen die Verdampfungsrate des Lösungsmittels langsamer ist, länger. Es wird vermutet, dass die höhere Menge an Lösungsmittelrückständen im Film oder die langsamere Verdampfungsrate die endgültige Bildung bzw. Diffusion der Lösungsmittel aus der Perowskit-Schicht[409] verzögert und einen schnellen Ladungsträgertransport in die selektive Ladungsträgerschicht und ITO behindert, was zu dem verzögerten Minimum führt.

Korrelation von *In-Situ*-Daten und Solarzelleneigenschaften

Die oben gefundenen Korrelationen eignen sich für mögliche Anwendungen, deren Funktion im Nachfolgenden kurz beschrieben wird. Die PL-Einsatzzeit korreliert mit der Nass- und Trockenfilmschichtdicke und beeinflusst somit die Solarzellenkennwerte. Klingen-beschichtete (bc) DCP-Dünnschichten auf Glas/ITO/ NiO_x /bc-2PACz-Substraten werden daher während des VT-Prozesses überwacht und die PL-Einsatzzeit der über den Bereich der späteren aktiven Fläche gemittelten SP775-Transienten extrahiert. Die PCE und der Füllfaktor sind in Abbildung 7.2.9 a) und b) in Abhängigkeit ihrer jeweiligen PL-Einsatzzeit sortiert dargestellt. Um den Einfluss der nachfolgenden Prozessschritte nach dem *in-situ*-überwachten VT-Prozess zu minimieren, wird die Solarzellenarchitektur mit einer thermisch aufgedampften Schichtabfolge C_{60} -Fulleren/BCP/Ag fertiggestellt. Mit zunehmender Schichtdicke nimmt die PL-Einsatzzeit zu und die FF nimmt zusammen mit der PCE ab (der Einfluss auf die Kurzschlussstromdichte J_{sc} und die Leerlaufspannung V_{oc} über der PL-Einsatzzeit sind in Abbildung A.3.38 dargestellt). Obwohl die Kennzahlen der PSZ und der Mittelwert der PL-Einsatzzeit korrelieren, ist die statistische Abweichung recht hoch. Die Korrelation könnte mit einer größeren Parameterwahl jenseits des Mittelwerts über die aktive Fläche der PL-Einsatzzeit eines Filterkanals erhöht werden (z.B. das Verhältnis von

Median zu Mittelwert oder die Standardabweichung für die Homogenität der aktiven Fläche oder die Kombination von mehreren oben diskutierten Verlaufswerten oder die Kombination mit ND- und PL-Kanälen).

Anstelle der Mittelwerte der aktiven Flächen können auch die Transienten jedes einzelnen Pixels auf dem Bild analysiert werden. Abbildung 7.2.9 c) zeigt die LP725-Einsatzzeiten jedes Kamerapixels von sechs mit unterschiedlicher Auflösung Tintenstrahl-gedruckten Quadraten und Abbildung 7.2.9 d) die inverse maximale Intensität vor der Belüftung der gleichen Quadrate. Da beide Werte eine Korrelation mit der initialen Nassfilmdicke aufweisen, wird eine 3D-Topographie der Filme während des VT erstellt (die Topographie als 3D-Grafik ist in Abbildung A.3.39 im Anhang gezeigt). Beide Topographien unterscheiden sich, da die Dicke nicht der einzige Einflussparameter ist. Die Randbereiche der einzelnen Quadrate emittieren PL auch in nicht normaler Richtung und sollten daher von der Evaluation ausgeschlossen werden. Darüber hinaus können mit demselben Ansatz auch Unterschiede der Ladungsträger-selektiven Schichten festgestellt werden. Abbildung 7.2.9 e) zeigt eine PL-Einsatzzeit-Topographie eines bc-DCP-Films auf einem Glas/ITO/NiO_x-Substrat, das zur Hälfte mit einer 2-PACz-Schicht beschichtet ist. Die deutlich sichtbare Stufe ist als Querschnittsvergleich zwischen Profilometer und PL-Einsatzzeit-Topographie in Abbildung 7.2.9 f) dargestellt. Während im Profil kein Hinweis auf zwei unterschiedliche h-selektive Schichten zu erkennen ist, zeigt der PL-Einsatzzeit-Topographie-Querschnitt dies deutlich.

Zusammenfassend lässt sich das PL- und Reflexions-*In-Situ*-Bildgebungssystem für die Überwachung von VT-Prozessen und die Erfassung räumlich-aufgelöster Informationen über den Trocknungs- und Kristallisationsprozess verwenden. Der aufgenommene Datensatz kann für eine Abschätzung der Schichtdicke und -morphologie verwendet, und in Kombination mit der Möglichkeit, Löcher und Defekte zu erkennen, wie es in Ref. [392] und in Abbildung 7.2.9 e) gezeigt wird, wird ein *In-Situ*-System für die Qualitätskontrolle von gedruckten und beschichteten Perowskit-Solarzellen vorgestellt.

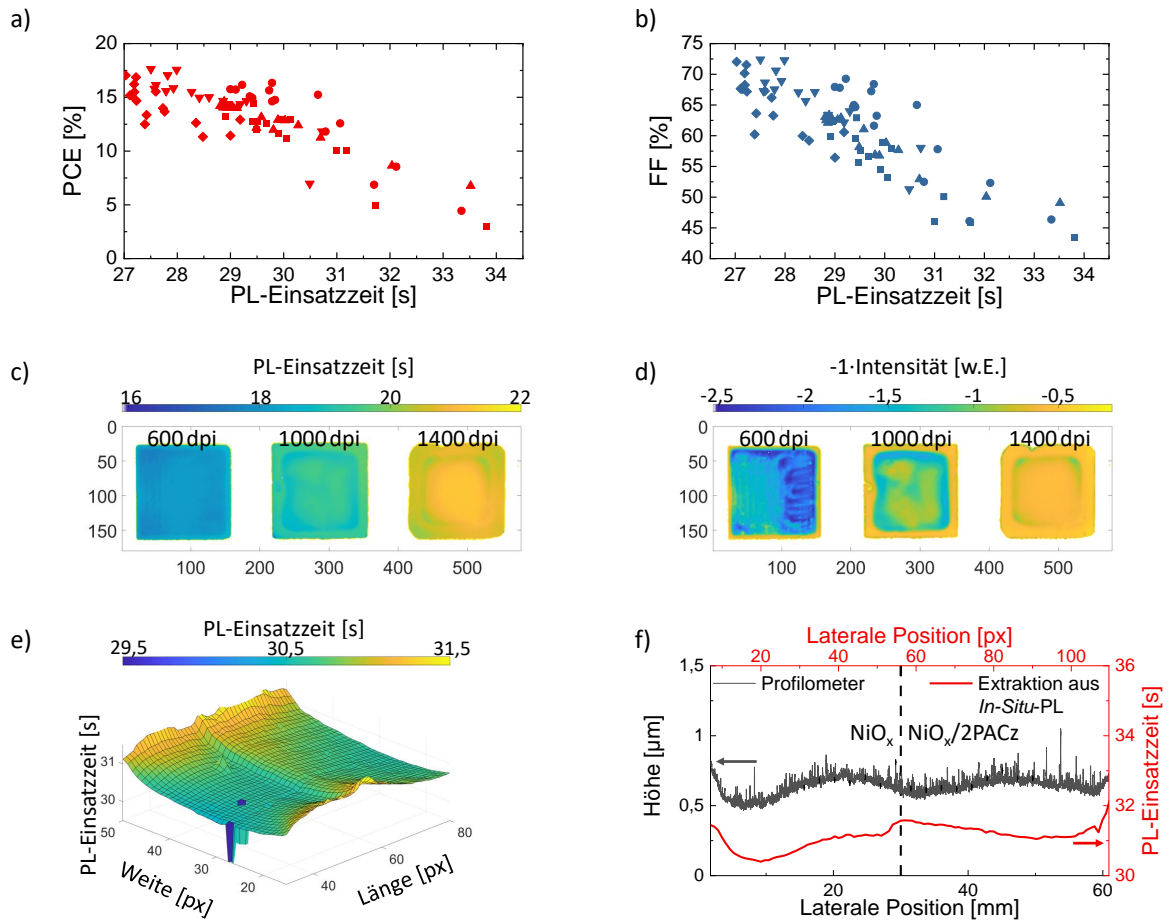


Abbildung 7.2.9: a) Wirkungsgrad PCE und b) Füllfaktor FF sortiert nach ihrer PL-Einsatzzeit des SP775-Kanals von vier Klingen-beschichteten DCP-Substraten mit jeweils 16 aktiven Flächen; c) PL-Einsatzzeit und d) inverse maximale Intensität nach der PL-Einsatzzeit Oberflächenprofilkarten von Tintenstrahl-gedruckten Quadraten unterschiedlicher Auflösung, die aus dem LP725-Kanal extrahiert wurden; e) 3D-Oberflächenkarte nach PL-Einsatzzeit von Klingen-beschichtetem DCP auf Glas/ITO/NiO_x (linke, vordere Seite bis ca. Länge 58 px) und Glas/ITO/NiO_x/bc-2PACz (rechte, hintere Seite ab ca. Länge 58 px) und f) Vergleich der Profile entlang der zentralen y-Koordinate dieses Substrats zwischen einem Profilometer und den PL-Einsatzzeiten. Angegeben ist die ungefähre Position, ab der das Substrat mit 2PACz beschichtet ist (von der Mitte nach rechts), die DCP-Tinte ist von rechts nach links beschichtet. In c) und d) ist die ausgekoppelte PL an den Substratkanten ausgeschnitten. Adaptiert aus der Originalpublikation Ref. [174].

7.3 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel wird ein einfaches Mehrkanal-Photolumineszenz- und Reflexionsbildgebungssystem für die *In-Situ*-Überwachung der Trocknung, Nukleation und Kristallisation von Perowskit-Dünnschichten während der Vakuum unterstützten Trocknung (VT) und des anschließenden konvektiven Ausheizens demonstriert. Es werden die Anforderungen an die Perowskit-Zusammensetzungen diskutiert, damit sich eine photoaktive Phase des Perowskit-Dünnschichtfilms in der Vakuumkammer bildet, die einen minimalen Cs-, Sn-Gehalt oder Wärmezufuhr umfassen. Anhand der dem Stand der Technik entsprechenden Komposition DCP werden die Schlüsselparameter des VT-Prozesses für Tintenstrahl-gedruckte und mit Klängen-beschichtete DCP-Dünnschichten unter Verwendung des räumlich-auflösenden *In-Situ*-Aufbaus überwacht und Korrelationen der beobachteten Transienten mit Schichteigenschaften aufgezeigt. Der Überwachungsprozess gibt somit einen Einblick in die Perowskit-Formation, sodass die Abhängigkeit von der Evakuierungsrate, Vakuumdauer und Belüftung betrachtet werden kann. Darüber hinaus werden PL- und Reflexionskanaleigenschaften und Schlüsselstellen im Verlauf der Transienten identifiziert, die mit der Oberflächenrauigkeit, der Schichtdicke und dem Trockenzustand der Dünnschichten korrelieren. Insgesamt ermöglicht die Detektierbarkeit dieser Merkmale für DCP eine *In-Situ*-Prozesskontrolle und kann in Zukunft für die automatische Integration von Produktionslinien genutzt werden. Eine erste Studie basierend auf den Erkenntnissen und dem *In-Situ*-Aufbau dieses Kapitels ist in Ref. [410] gezeigt.

Kapitel 8

Abstimmung von Kristalleigenschaften durch Präkursoranpassung

In den vorausgegangenen Kapiteln wurde ein Einfluss der gedruckten Nassfilmschichtdicke auf die Kristallisation und den Formationsgrad der Perowskit-Schicht und damit die Eigenschaften der Absorberschicht festgestellt. In diesem Kapitel wird nun mit einer Anpassung der Präkursorverhältnisse in der Tinte und damit im gedruckten Nassfilm Einfluss auf die Kristallisation genommen. Hierbei ist das Ziel für alle untersuchten Schichtdicken einen ähnlichen Formationsgrad einstellen zu können. Anhand der $\text{Cs}_{0,17}\text{FA}_{0,83}\text{Pb}(\text{I}_{0,81}\text{Br}_{0,09})_3$ -Komposition wird exemplarisch der Einfluss der unstöchiometrischen Präkursorverhältnisse mit PbX_2/AX -Verhältnissen zwischen 0,90 (Bleimangel) und 1,10 (Bleiüberschuss) auf die Kristallisation und Morphologie, sowie der sich daraus ergebenden optoelektronischen Eigenschaften und Solarzellenkennzahlen untersucht. Es zeigt sich, dass sich durch das Anpassen des Bleigehaltes in der Präkursorverhältnisse der Einfluss der Nassfilmschichtdicke auf die Kristallisation bezüglich der kristallinen PbI_2 -Residuen in der Absorberschicht ausgleichen lässt. Auf Grundlage dessen wird die Formation der gedruckten Dünnschichten während der Vakuumtrocknung in-situ mit dem im vorherigen Kapitel vorgestellten Aufbau und die Kristall- und optoelektronischen Eigenschaften ex-situ untersucht. Die Auswirkungen auf Solarzellenkennzahlen wird anhand von mehr als 3000 Messungen für Klappen-beschichtete und Tintenstrahl-gedruckte Perowskit-Solarzellen festgestellt, wobei ein Bleiüberschuss für die untersuchten p-i-n Architekturen als vorteilhaft ermittelt wird. Damit lassen sich gedruckte Minimodule von 4 cm^2 -Aperturfläche mit einem Wirkungsgrad von über 14% realisieren.¹

¹Eine detaillierte Auflistung nicht-eigener Beiträge ist in Tabelle A.4.1 im Anhang A.4 gegeben.

8.1 Einleitung

Blei-Halogenid-Perowskite der klassischen APbX_3 -Struktur umfassen eine Vielzahl möglicher Kompositionen alleine aus den meistverwendeten A-Kationen Cs, MA und FA und für Photovoltaik-Anwendungen passenden Halogen-Anionen I und Br. Neben der genauen Perowskit-Komposition wie zum Beispiel $\text{Cs}_{0,05-0,1}(\text{FA}_{0,83}\text{MA}_{0,17})_{0,95-0,9}\text{Pb}(\text{I}_y\text{Br}_{1-y})_3$ oder $\text{Cs}_{0,15-0,2}\text{FA}_{0,85-0,8}\text{Pb}(\text{I}_y\text{Br}_{1-y})_3$, die u.a. auf Grund ihrer Kristallstabilität entwickelt wurden,[178, 207] beeinflusst auch die präzise Stöchiometrie die Eigenschaften des Perowskit-Dünnschichtfilms.[72, 260, 411] Die Stöchiometrie beschreibt hierbei das Verhältnis der Präkursorsalze AX und PbX_2 im Perowskit-Dünnschichtfilm, was üblicherweise als identisch mit dem der Lösung zur Herstellung angenommen wird. Die Stöchiometrie wurde für verschiedene Anwendungen optimiert, sodass in Licht emittierenden Perowskit-Anwendungen wie Lasing oder LEDs Stöchiometrien mit Bleimangel mit einem Pb/A -Verhältnis ≤ 1 und Absorbern wie Solarzellen Stöchiometrien mit Bleiüberschuss mit Pb/A -Verhältnis ≥ 1 verwendet werden.[72, 264, 412–414] Daraus ist ersichtlich, dass die Stöchiometrie eine wichtige Rolle für die Ladungsträgerdynamiken in der Perowskit-Schicht selbst und auch an den Übergängen zu den Grenzschichten einnimmt. Möglichkeiten zur Beeinflussung der Stöchiometrie der Perowskit-Dünnschicht hängen vom Herstellungsverfahren ab. Beim Zweischrittverfahren wird eine kristalline PbX_2 -Dünnschicht mit einer z.B. alkoholischen A-Kationenlösung einer bestimmten Konzentrationen und Verweildauer auf der Schicht gezielt umgeformt,[415] während im Einschrittverfahren die Verhältnisse der Präkursorsalze in der Lösung angepasst werden.[260, 264, 411] Als optimale Stöchiometrie in der Lösung für drehbeschichtete Perowskit-Dünnschichten wird in vielen Fällen ein Bleiüberschuss mit Pb/A -Verhältnis von ca. 1,05 bis 1,10 in der Präkursor-Lösung genutzt.[414, 416] Allerdings beeinflussen auch Prozessschritte in der Herstellungsmethode die finale Stöchiometrie der Dünnschicht z.B. die Wahl und Geschwindigkeit der Applikation des Antilösungsmittels[72] und mögliche Volatilisierung von Komponenten beim Ausheizprozess.[15, 417] Außerdem hängt das Kristallwachstum von der Substratoberfläche ab,[66, 355, 356] was ebenso die finale Schichtstöchiometrie beeinflusst. Ebenso ist im Falle einer örtlich unterschiedlichen Stöchiometrie, bei der sich der Bleimangel oder Überschuss an der Ober- oder Unterseite der Perowskit-Schicht befindet, die Solarzellenarchitektur von Bedeutung, sodass möglicherweise Rekombinationszentren, Passivierungs-, Ladungsträgerextraktionshemmende oder -unterstützende Effekte an den Grenzschichten eintreten.[416, 418–422] Für Perowskit-Dünnschichten, die mit einem Vakuum-unterstützten Trocknungsprozess hergestellt wurden, zeigt sich allerdings eine Nassschichtfilmdicken-abhängige Kristallisation, sodass mit derselben Präkursorstöchiometrie der Lösung bzw. Tinte, sowohl verschiedene Perowskit-Formationgrade als auch örtliche Verteilungen der Perowskit-Dünnschichtstöchiometrie entstehen (siehe Kapitel 5 und Kapitel 7). Dies beeinflusst die Kristalleigenschaften und die Solarzellenkennzahlen der so getrockneten Perowskit-Schichten. Aus diesem Grund wird in diesem Kapitel der Einfluss der Präkursorstöchiometrie in der Tinte auf die Perowskit-Dünnschichtstöchiometrie von Tintenstrahldruckten und Klängen-beschichteten Perowskit-Dünnschichten am Beispiel von $\text{Cs}_{0,17}\text{FA}_{0,83}\text{Pb}(\text{I}_y\text{Br}_{1-y})_3$ und deren Auswirkungen auf die Kristallformation und die resultierenden Eigenschaften untersucht. Damit kann zum einen der Vakuum-unterstützte Kristallisationsprozess besser verstanden werden und zum anderen wird für sämtliche relevante Schichtdicken ein Leitfaden für die Tintenkomposition gegeben, um bestimmte Eigenschaften einstellen zu können bzw. um ungewollte Abweichungen in der Präkursorlösung schon während des Trocknungsvorgangs zu erkennen.

8.2 Kristall-, optoelektronische Eigenschaften und Morphologie

In den Kapiteln 5 und 7 wurde bereits gezeigt, dass sowohl für $\text{Cs}_{0,1}(\text{FA}_{0,83}\text{MA}_{0,17})_{0,9}\text{Pb}(\text{I}_{0,85}\text{Br}_{0,15})_3$ (TCP) als auch für $\text{Cs}_{0,17}\text{FA}_{0,83}\text{Pb}(\text{I}_{0,81}\text{Br}_{0,09})_3$ (DCP) eine unterschiedliche Nassfilmdicke bzw. die damit verbundene gedruckte Auflösung bei einem Vakuum-unterstützten Trocknungs-(VT)-Prozess zu einer Änderung des Transformationsgrades führt. Mit steigender Nassfilmdicke reduziert sich der Anteil des kristallinen PbX_2 in der Perowskit-Schicht, gemessen am Verhältnis der Maxima in Röntgen-Diffraktogrammen (siehe Kapitel 5). Verändert man nun die Stöchiometrie der Tinte durch Variation des $(\text{CsI}:\text{FAI}):(\text{PbBr}_2:\text{PbI}_2)$ -Verhältnisses und somit der Präkursorsalze im gedruckten Nassfilm, lässt sich der Anteil des kristallinen PbX_2 in der Perowskit-Schicht einstellen. Abbildung 8.2.1 a) zeigt Röntgen-Diffraktogramme für eine mit 800 dpi gedruckte DCP-Dünnschicht mit verschiedenen Pb/A-Verhältnissen der Präkursoren in der Tinte. Es ist deutlich erkennbar, dass im Falle des Bleimangels kein nennenswerter PbX_2 -Peak detektiert werden kann und der (100)-DCP-Peak prominent erscheint, während mit Zunahme des Pb/A-Verhältnisses der PbX_2 -Peak anwächst und der (100)-DCP-Peak abnimmt. Somit führt eine identische Trocknungszeit erwartbar für Blei-reiche Nassfilme zu einem hohen Anteil kristallinen nicht umgeformten PbX_2 in der Perowskit-Schicht und damit ein hohes PbX_2 /(100)-DCP-Peak-Verhältnis von ca. 3 während Blei-arme Nassfilme sich ohne PbX_2 -Reste umwandeln und damit ein sehr niedriges PbX_2 /(100)-DCP-Peak-Verhältnis von nahezu 0 aufweisen. Zusammen mit dem Nassfilmdicken-abhängigen Kristallisationsverhalten lässt sich so für jede gedruckte Auflösung und damit Nassfilmschichtdicke durch Variation der Präkursorstöchiometrie der gewünschte Anteil des kristallinen nicht umgeformten PbX_2 in der Perowskit-Schicht einstellen, was in der Form einer PbX_2 /(100)-DCP-Peak-Verhältnis-Matrix als Indikator für den Formationsgrad in Abbildung 8.2.1 b) gezeigt ist. Es zeigt sich eine Abnahme des PbX_2 /(100)-DCP-Peak-Verhältnisses sowohl mit der Schichtdicke als auch mit einem reduzierten Blei-Anteil in der Tinte. Matrizen der absoluten Maxima der PbX_2 -Peaks und der (100)-DCP-Peaks sind in Abbildung A.4.1 im Anhang gezeigt. Ebenso ändern sich die Maxima anderer DCP-Peaks mit der gedruckten Auflösung bzw. dem Pb/A-Verhältnis der Tinte (siehe Röntgen-Diffraktogramme aller Dünnschichten in Abbildung A.4.2 im Anhang). Um herauszufinden, ob auch die optischen Eigenschaften durch den Formationsgrad geändert werden, wurden Messungen der spektralen Transmission durchgeführt, wie in Abbildung 8.2.1 c) gezeigt. Dünne DCP-Schichten mit hohem Blei-Anteil in der Tinte und somit niedrigem Formationsgrad zeigen eine erhöhte Transmission im Bereich nach der DCP-Bandlücke bis zur Bandlücke von PbI_2 bei ca. 537 nm ($E_{g,\text{PbI}_2} \approx 2,31$ eV), [266]. Dies kann durch eine geringere Absorption im Bandlücken-nahen Spektralbereich erklärt werden. Dieses Verhalten kann für alle DCP-Dünnschichten verschiedener Auflösung und Blei-Anteils in der Tinte beobachtet werden (siehe Abbildung A.4.3). Bei Betrachtung des Tauc-Plots in Abbildung 8.2.1 d) lässt sich auch ein geringer Einfluss auf die Bandlücke feststellen, die sich von Bleiüberschuss zu Bleimangel um ca. 15 meV verschiebt. Dabei ist anzumerken, dass mit dem Pb/A-Verhältnis sich auch das Pb/X-Verhältnis und I/Br-Verhältnis leicht verändert (siehe Tabelle A.4.2 im Anhang). Die Verschiebung der Bandlücke mit dem Bleigehalt wird auch für Drehbeschichtete mit dem Ein-Schritt-[260, 411, 423] und Zwei-Schritt-Verfahren [424] hergestellte Perowskit-Kompositionen berichtet.

Mit der Schichtdicke bzw. Auflösung ändert sich auch die durchschnittliche Korngröße der untersuchten Perowskit-Dünnschichten (siehe Kapitel 5). Dies kann ebenfalls mit der Anpassung des Pb/A-Verhältnisses erreicht werden, was in Oberflächen-REM-Aufnahmen in Abbildung 8.2.2 gezeigt ist. Bei niedrigen Auflösungen zeigen mit einer mit Bleimangel-Tinte hergestellte DCP-Dünnschichten (im Folgenden Bleimangel-Schichten genannt) deutlich größere Korndurchmesser als mit stöchiometrischen und Bleiüberschuss-Tinten hergestellte Schichten (im Folgenden stöchiometrische bzw. Bleiüberschuss-Schichten genannt). Mit steigender Auflösung wachsen die durchschnittlichen Korndurchmesser für alle Stöchiometrien an. Dieser Effekt hängt vermutlich mit der längeren Dauer bis der ursprüngliche Nassfilm komplett getrocknet ist und dem bis zu diesem Zeitpunkt stattfindenden diffusionsgetriebenen Kristallwachstum zusammen. Es ist außerdem zu erkennen, dass sich für höhere Auflösungen, sprich dickere ursprüngliche Nassfilme, der Trend umkehrt, sodass die unterschiedlichen Stöchiometrien die Kristallisationsdynamik zu beeinflussen scheinen. In den stöchiometrischen und Bleiüberschuss-Schichten finden sich auf den meisten Oberflächen kleine Kristallite mit einem unterschiedlichen Kontrastverhältnis, die für PbI_2 -Kristalle gehalten werden (siehe Photoelektronen-spektroskopische Analyse unten), was mit an-

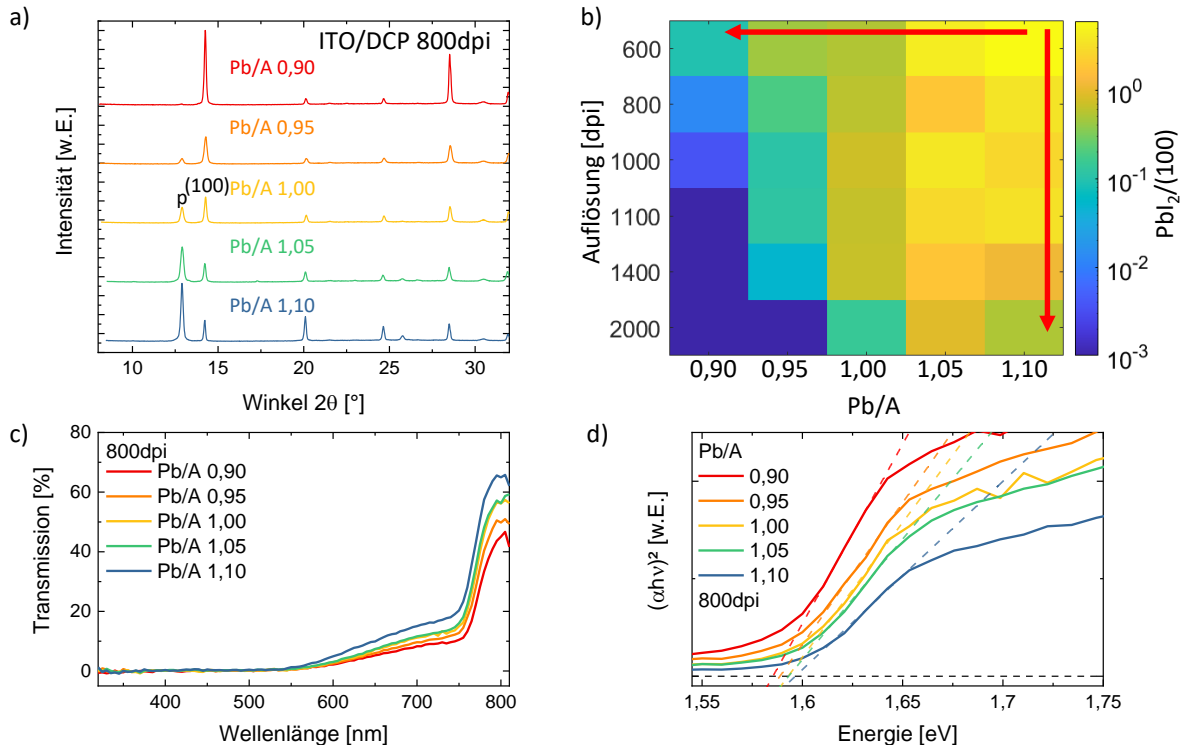


Abbildung 8.2.1: a) Röntgen-Diffraktogramme von Tintenstrahl-gedruckten DCP-Quadraten mit 800 dpi mit variierten Pb/A-Verhältnissen von Bleimangel $\text{Pb/A} = 0,90$ bis Bleiüberschuss $\text{Pb/A} = 1,10$ und b) $(100)\text{-PbI}_2/(100)\text{-DCP}$ -Peak-Verhältnis aus Röntgen-Diffraktogrammen für DCP-Dünnschichten verschiedener Auflösungen und Pb/A-Verhältnisse auf Glas/ITO-Substraten. c) Transmission und d) Tauc-Plots der DCP-Quadrate aus a). p markiert den $(100)\text{-PbX}_2$ -Peak und (100) den $(100)\text{-DCP}$ -Peak.

deren Berichten übereinstimmt.[264] REM-Oberflächenaufnahmen aller Konfigurationen sind in Abbildung A.4.4 im Anhang gezeigt, auf denen auch zu sehen ist, dass Oberflächen der Bleimangelschichten zur Formation von Kleinstlöchern zwischen den großen Körnern neigen. Nahaufnahmen dieser Kleinstlöcher sind in Abbildung A.4.5 im Anhang gezeigt, zusammen mit einem bei diesen Oberflächen ebenfalls beobachteten Einbrennen mit zunehmender Elektronen-Bestrahlungsdauer bei der REM-Messung, was auf einen Degradationsprozess hinweist. REM-Querschnittsaufnahmen von mit 800 dpi Tintenstrahl-gedruckten DCP-Quadraten mit variierten Pb/A-Verhältnissen zeigen außerdem vermehrt Hohlräume am Übergang zwischen Perowskit-Schicht und Substrat (siehe Abbildung A.4.6 im Anhang). Diese Hohlräume können aus einem nach unten gerichteten Kristallwachstum und dem Einschluss von nicht vollständig getrockneten Bereichen entstehen.[71] Sowohl die größeren Durchmesser und wohl-definierte Form der Perowskit-Körner als auch die Anwesenheit der Hohlräume und Kleinstlöcher in der Dünnschicht führen zu einer deutlich höheren *ex-situ* gemessenen Photolumineszenz-(PL)-Intensität (siehe Abbildung A.4.7 im Anhang). Diese kann durch eine geringere nicht-strahlende Rekombination an den Korngrenzen wie auch in Ref. [260, 264] gezeigt und einer erhöhten Lichtauskopplung durch die Hohlräume und Löcher erklärt werden. Für drehbeschichtete Loch-freie TCP-Dünnschichten mit Bleimangel wurden niedrige Fluenschwellen für verstärkte spontane Emission gezeigt,[412] die der besseren Kristallqualität zugeschrieben werden, was die These der geringeren nicht-strahlenden Rekombination dieser Schichten unterstützt. Es ist allerdings anzumerken, dass sich die Korndurchmesser der drehbeschichteten Proben in Ref. [260, 264] nicht signifikant mit dem Bleigehalt der Tinte ändern. Die PL-Intensitätsunterschiede sind ebenso unabhängig von der h- oder e-selektiven Substratschicht und auch bei TCP-Perowskit-Dünnschichten zu beobachten.

Mit dem gezeigten Einfluss der Nassfilmdicke und der Tintenstöchiometrie auf den Perowskit-Formationsgrad und die Morphologie der polykristallinen-Perowskit-Dünnschicht, wird als Folgeschritt der

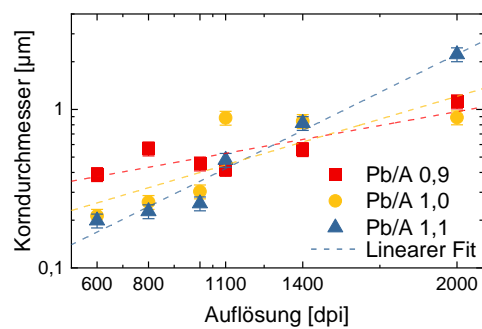
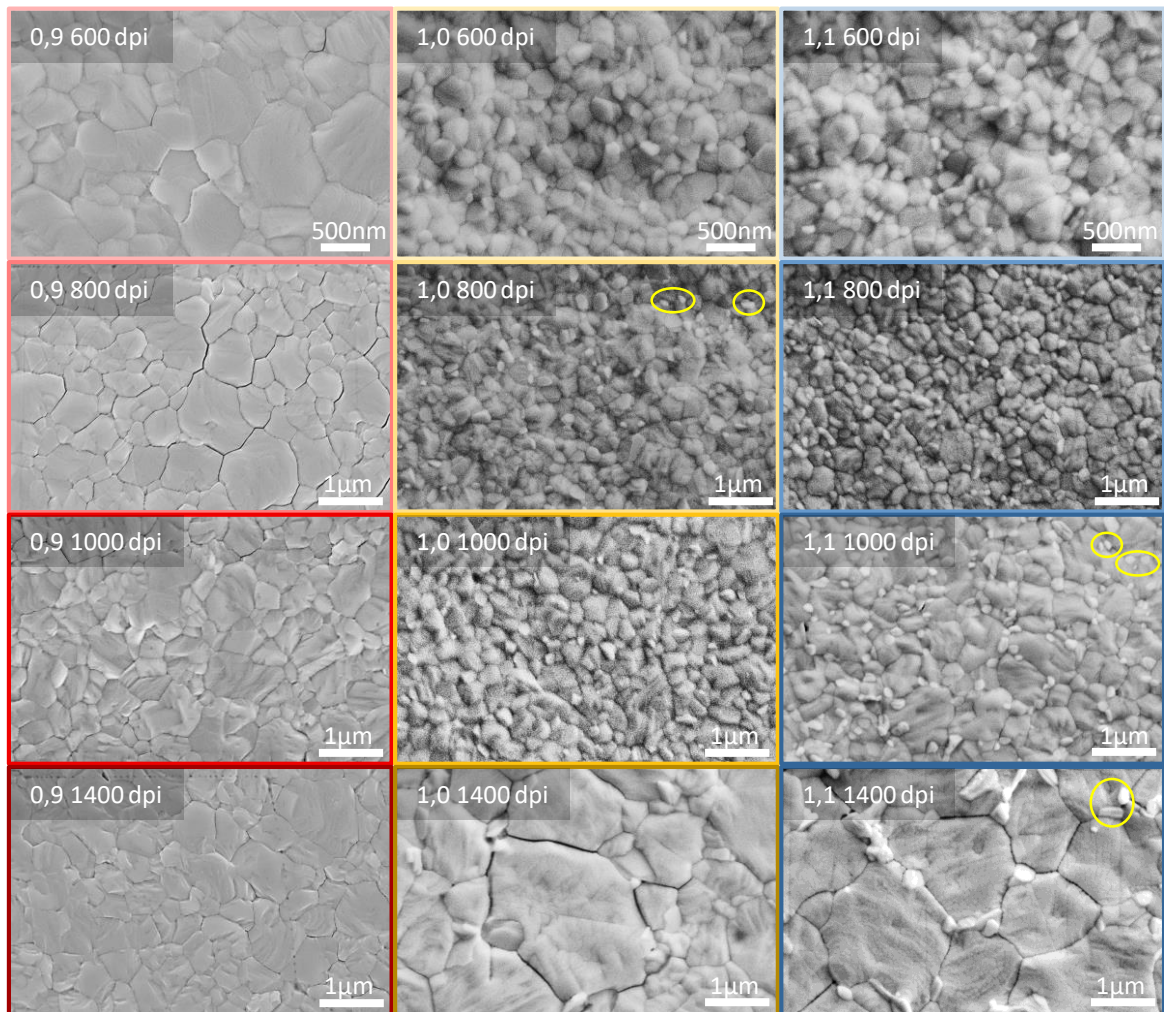


Abbildung 8.2.2: REM-Oberflächenaufnahmen von Tintenstrahl-gedruckten DCP-Quadraten mit unterschiedlicher Auflösung mit variierten Pb/A-Verhältnissen $Pb/A = 0,90$, $Pb/A = 1,00$ und $Pb/A = 1,10$ und durchschnittliche Korndurchmesser ermittelt mit der linearen Schnittpunktmethode. Gelb umkreist sind Partikel, die PbI_2 -Kristallite sein könnten.

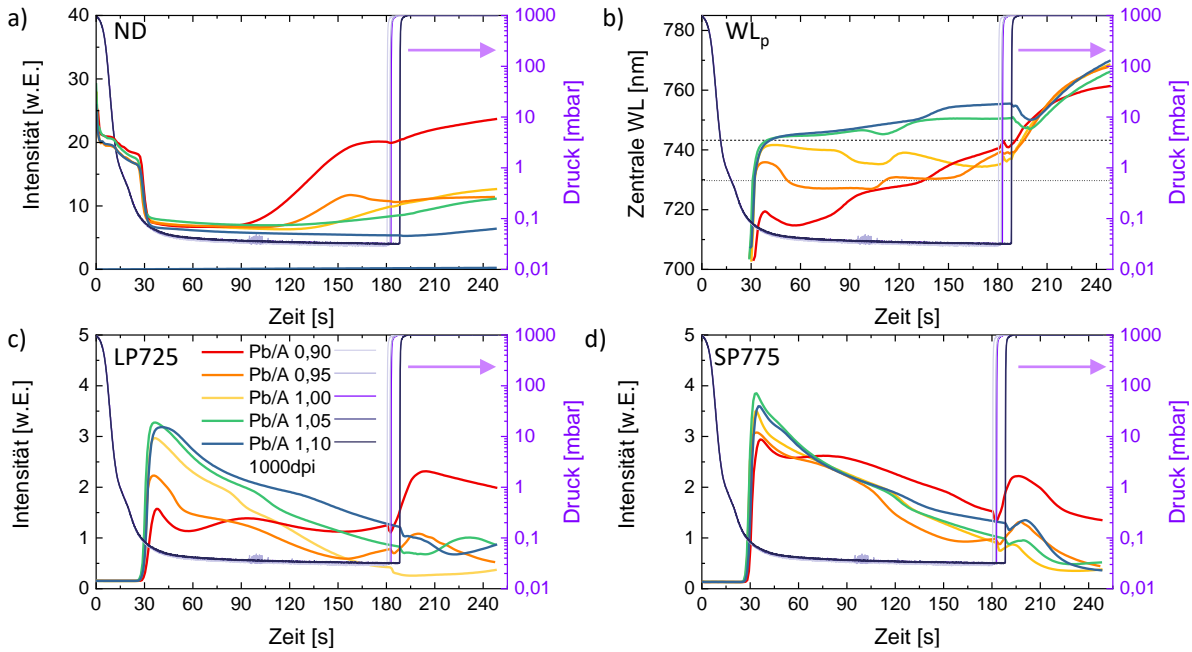


Abbildung 8.2.3: *In-Situ*-Transienten der a) normalen Reflexion, b) zentralen PL-Emissionswellenlänge (zentrale WL), c) LP725-gefilterten und der d) SP775-gefilterten PL-Intensität von Tintenstrahl-gedruckten 1000 dpi DCP-Dünnschichten mit verschiedenen Pb/A-Verhältnissen.

Einfluss auf den Nukleations- und Kristallisationsschritt mit dem in Kapitel 7 vorgestellten *In-Situ*-VT-Prozessüberwachungssystem untersucht. Abbildung 8.2.3 zeigt die Intensitäts-Transienten des Reflexions und der PL-Kanäle von mit 1000 dpi und Präkursortinten unterschiedlicher Bleigehälter Tintenstrahl-gedruckten DCP-Dünnschichten während des VT-Prozesses. Die Transienten für weitere Auflösungen inklusive Bildschnitte charakteristischer Zeitpunkte sind in den Abbildungen A.4.12 bis A.4.14 im Anhang gezeigt. In den Transienten des normalen Reflexionssignals in Abbildung 8.2.3 a) sind zu Beginn des VT-Prozesses keine signifikanten Unterschiede zu erkennen. Alle Nassfilme trocknen und verfärben sich zu einem ähnlichen Zeitpunkt visuell bräunlich, was mit einem stufenartigen Signalabfall aufgrund der höheren Absorption und damit niedrigeren Reflexion einhergeht (siehe Kapitel 7). Während des VT-Prozesses steigt die normale Reflexion beginnend mit der Pb/A = 0,90 Dünnschicht an und bleibt auch nach dem Belüften auf einem ähnlichen Niveau. Dieser Anstieg bzw. das Verschieben des Einsatz-Zeitpunktes und die Höhe der Reflexion kann in allen untersuchten Nassfilmdicken und Bleigehältern der Tinte beobachtet werden, wobei sich mit einem dickeren Nassfilm und einem höheren Bleigehalt der Einsatz verspätet bzw. er nicht mehr auftritt (siehe Abbildung A.4.8). Das Entstehen dieses Anstiegs ist zu charakteristischen Zeitpunkten ebenso in Abbildung A.4.8 gezeigt, wodurch ersichtlich wird, dass die weiter oben diskutierten Defekte während der Trocknung entstehen, und somit das einfallende Licht streuen und die Reflexion erhöhen. Durch das Ausbleiben dieses Verhaltens bei Bleiüberschuss und größeren Tintenvolumen, lässt sich eine Filmformation unterstützende Bildung von $\text{PbI}_2(\text{DMSO})_{1-2}$ Komplexen mutmaßen, wobei das verfrühte Zerfallen Hohlräume in der Perowskit-Schicht entstehen lassen könnte.[324]

Neben der morphologischen Änderung ändert sich auch die Kristallisation mit dem Bleigehalt. Abbildung 8.2.3 b) zeigt die Entwicklung der zentralen PL-Emissionswellenlänge (zentrale WL) extrahiert aus den gefilterten LP725-, LP780- und SP775-PL-Kanälen (siehe Kapitel 3 und 7). Der zeitliche Verlauf der zentralen WL bis zur Belüftung unterscheidet sich sichtlich. Die initiale Rotverschiebung ist in Bleimängel-Schichten deutlich geringer und es folgt eine langsamere Rotverschiebung bis zur Belüftung, während bei stöchiometrischen und Bleiüberschuss-Schichten die initiale Rotverschiebung fast die zentrale Wellenlänge zum Zeitpunkt der Belüftung erreicht. Da die initiale Rotverschiebung vermutlich eine Folge der wachsenden Nuklei ist (siehe Kapitel 7), lässt sich mutmaßen, dass mit geringerem Bleianteil weniger Nuklei entstehen, die dann langsam zu größeren

Kristallen wachsen, während ein hoher Bleianteil zu vielen Nuklei führt. Für MAPI wurde bezüglich der Nukleation eine Diffusion von MAI in ein sich zuerst bildendes PbI_2 -Gerüst diskutiert [398, 399] und auch die Bildung von $\text{PbI}_2(\text{DMSO})_{1-2}$ Komplexen als Zwischenphasen der Kristallisation [324] stützt diese These. Ebenso wird diese These durch die mittleren Korngrößen der Oberflächen-REM-Aufnahmen unterstützt. Dieses Verhalten der Rotverschiebung zeigt sich auch bei sämtlichen untersuchten Nassfilmschichtdicken, wobei anzumerken ist, dass sich mit steigendem Bleigehalt der Verlauf der zentralen WL für alle Nassfilmdicken anzugleichen scheint (siehe Abbildung A.4.9). Dies könnte auf eine geringere Abhängigkeit der Kristallisation von der Nassfilmdicke für Bleiüberschuss-Filme hindeuten. Ein ähnliches Verhalten zeigt sich auch für Br-freie DCP-Dünnschichten, sodass der Einbau unterschiedlicher Halogene mit der Zeit nicht ausschlaggebend für das diskutierte Verhalten der Rotverschiebung ist, allerdings gesondert untersucht werden sollte (siehe Abbildung A.4.10). Die mit dem *In-Situ*-Aufbau mit dem 3-Filter-Verfahren gemessene Rotverschiebung über alle betrachtete Wellenlängen wurde zusätzlich mit einem Spektrometer in der Vakuumkammer an einer Position gemessen und bestätigt sowohl die Ergebnisse als auch die Validität des Verfahrens in diesem breiten Wellenlängenbereich (siehe Abbildung A.4.11).

Als Folge der initialen Rotverschiebung und der Wahl der optischen Filter für die Bandlücke des vollständig geformten DCP-Dünnschichtfilms liegt die initiale zentrale Wellenlänge der Nuklei im Nassfilm unterhalb der Grenzwellenlänge des LP725-Filters, sodass sich dieser Kanal für Bleimangel-Schichten nicht als Darstellung der PL-Intensität für den kompletten VT-Prozess eignet. Beim Vergleich des LP725 und des SP775-Kanals (siehe Abbildungen 8.2.3 c) und d) bzw. Transienten aller Schichtdicken in Abbildungen A.4.12 und A.4.13) ist dies deutlich in der Intensität und der Form des Transient zu erkennen. Betrachtet man den SP775-Kanal als PL-Intensitätstransienten vor dem Belüften und den LP725-Kanal ab dem Belüften als PL-Intensitätstransienten für alle Dünnschichten, können die Kapitel 7 diskutierten Regionen der PL-Transienten untersucht werden. Durch die Variation des Bleigehalts in der Tinte verschieben sich die PL-Einsatzzeitpunkte leicht und es zeigt sich eine etwas höhere Maximalintensität vor dem Belüften bei den Blei-reichen dickeren Dünnschichten (siehe Abbildungen A.4.14 a) und b) im Anhang). Da die Abpumpraten identisch sind und die resultierende Dünnschichtfilmdicke ähnlich zu sein scheinen (siehe Abbildungen A.4.14 c) und d)), könnte die Ursache in der PL-Intensität liegen. Durch die geringere Anzahl der Nukleationszentren als Emitter und damit verbunden auch Streuzentren im Nassfilm könnte das Detektionslevel über dem Rauschniveau später erreicht werden.

Nach dem Belüften zeigt sich auch eine deutlich erhöhte der PL-Intensität bei $\text{Pb/A} = 0,90$ DCP-Dünnschichtfilmen sämtlicher Schichtdicken (siehe Abbildung A.4.15 im Anhang), was mit den oben diskutierten *Ex-situ*-PL-Messungen und Ref. [260, 412] übereinstimmt. Ref. [264] beschreibt ebenso eine Änderung der PL-Intensität mit dem Pb/A -Verhältnis, dass sich unter dem Einfluss von Sauerstoff verstärkt und möglicherweise von Halogen-Gitterdefekten gesteuert ist, was hier aber nicht die alleinige Ursache sein kann, da eine erhöhte PL-Intensität auch bei Belüftung mit einem N_2 -Fluss anstelle der Umgebungsluft auftritt (siehe Abbildung A.4.16 im Anhang).

Zusammenfassend verändert der Bleigehalt in der Lösung sowohl die Morphologie, die sich während des VT-Prozesses bildet, als auch die Kristallisation selbst. Beide Veränderungen können *in-situ* observiert werden.

Da sich mit dem Bleigehalt in der Lösung und der Schichtdicke der Formationsgrad der Perowskit-Dünnschicht einstellen lässt, ist für eine spätere Nutzung in Solarzellen notwendig zu wissen, ob sich Blei- oder A-Kationenreiche Schichten an der Ober- oder Unterseite der Perowskit-Schicht bilden. In Kapitel 5 wurde bereits ein mit der gedruckten Nassfilmdicke steigender A-Kationenanteil einer TCP-Oberfläche gezeigt, sodass hier nun die Ober- und Unterflächen dreier DCP-Dünnschichten mit unterschiedlichen Bleigehältern und nahezu gleicher Schichtdicke mit Photoelektronenspektroskopie untersucht werden sollen. Dafür werden die DCP-Schichten mit Klingenbeschichtung im VT-Prozess für die Charakterisierung der Ober- bzw. Unterfläche auf Glas- bzw. PEN-Folien-basierten Substraten hergestellt. Die Klingenbeschichtung führt zu DCP-Schichten mit sehr ähnlichen Eigenschaften (siehe Abbildung A.4.17 und *In-Situ*-PL-Aufnahmen sowie Solarzellenkennzahlen des gleichen Batches sind in den Abbildungen A.4.19 und A.4.20 gezeigt). Zur Freilegung der Unterseite wird wie in Abbildung A.4.18 gezeigt, die DCP-Schicht mit der Oberfläche nach unten mittels Heißprägelamination auf eine zweite Perowskit-Schicht gepresst (siehe Ref. [425]) und dann das PEN/ITO/ NiO_x -Folien-Substrat von der DCP-Unterfläche abgezogen. Dies ist durch die schlechte Haftung des Perowskits auf der NiO_x -Oberfläche möglich [425], wobei eine leichte Veränderung der originalen Unterseite durch die Präparationsmethode nicht

ausgeschlossen werden kann. An den so präparierten DCP-Ober- und -Unterseiten wird eine Analyse der Stöchiometrie nach einer Normalisierung basierend auf Atomsensitivitätsfaktoren nach Ref. [195] durchgeführt. Abbildungen 8.2.4 a) und b) zeigen die ermittelten A-Kationen/Pb-Verhältnisse bzw. X/Pb-Verhältnisse der DCP-Dünnschichtober- und -unterseiten, sowie einer auf derselben stöchiometrischen Lösung basierten, mit Drehbeschichtung hergestellten DCP-Schicht. Aus diesen beiden Verhältnissen kann der PbX_2 bzw. der zusätzliche AX-Anteil abgeschätzt werden, was schematisch in Abbildung 8.2.4 c) für die Ober- und Unterseiten der Schichten gezeigt ist. Während die drehbeschichtete Referenz nahezu den theoretischen Verhältnissen der Tinte entspricht und sich Ober- und Unterseite sehr ähnlich sind, weisen die Klängen-beschichteten Oberseiten eine sehr PbX_2 -reiche Oberseite auf, die mit höherem Pb/A-Verhältnis der Tinte zunimmt und sich von der jeweiligen Unterseite sehr unterscheidet. Cs/FA und Br/I-Verhältnisse sind in Abbildung A.4.21 im Anhang gezeigt, wobei für alle Klängen-beschichteten Oberseiten eine Cs-reiche Oberseite und eine Cs-arme Unterseite festgestellt wird, wobei hier lokale Cs-Anhäufungen eine Rolle spielen könnten.[426] Ebenfalls wurde für verschiedene Pb/A-Verhältnisse und dem Cs-Gehalt eine inhomogene Br-Verteilung in der Perowskit-Oberseite gezeigt, das die lokale Messung des Br-Gehalt beeinflussen könnten.[427] Die Cs- und PbX_2 -reiche Oberseite könnten neben der Ungenauigkeit der Methode auch eine Degradationserscheinung im Zusammenhang mit dem Zerfall und Verdampfen von FA sein,[428] was mit den PbI_2 -Peak-freien Pb/A-Röntgen-Diffraktogrammen und den Partikel-freien Oberflächen-REM-Aufnahmen (und unterschiedlichen Kontrastverhältnissen) dieser Schichten übereinstimmt. Deshalb wird im Weiteren von einer relativen PbI_2 -armen bzw. -reichen Oberseite im $Pb/A = 0,90$ bzw. $Pb/A = 1,10$ -Fall ausgegangen.

Der Einfluss der sich mit dem Bleigehalt ändernden Perowskit-Formation und der unstöchiometrischen Ober- und Unterseite auf die optoelektronischen Eigenschaften der DCP-Dünnschichten wird im Folgenden mit Zeit-aufgelösten *Ex-Situ*-PL-Messungen (*engl.* time-resolved PL, trPL) untersucht. Abbildung 8.2.5 a) zeigt exemplarische PL-Zerfallskurven auf einem Glas-Substrat, das einen langlebigeren Zerfall für $Pb/A = 0,90$ zeigt, was aus einer vermutlich geringeren Störstellendichte, evtl. durch die PbX_2 -Residuen, und damit reduzierter nicht-strahlende Rekombination resultiert. Von der Perowskit-Oberfläche angeregte DCP-Dünnschichten auf h-selektiven ITO/ NiO_x /2PACz- bzw. e-selektiven ITO/ SnO_x -Schichten (siehe Abbildung 8.2.5 b)), zeigen eine leicht kürzere Zerfallsdauer im stöchiometrischen und Bleiüberschuss-Fall für SnO_x -Substrate und eine nahezu unbeeinflusste Zerfallsdauer für Bleimangelschichten. Dies passt zu den Substrat-unabhängigen, höheren oben diskutierten *Ex-Situ*-PL-Intensitäten und zu Messungen an drehbeschichteten Perowskit-Schichten.[260] Ein Vergleich der von der Ober- bzw. von der Substratseite, d.h. nahe der selektiven Ladungsträgerschicht und Elektrode, angeregten DCP-Schichten auf e-selektiven ITO/ SnO_x - bzw. h-selektiven ITO/ NiO_x -Schichten ist in Abbildung 8.2.5 c) bzw. d) gezeigt, wobei nur ein geringer Einfluss zu erkennen ist. Aus Fits der exponentiellen Funktion $E(t) = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2)$ extrahierte τ_2 -Lebensdauerkonstanten dieser DCP-Dünnschichten, angeregt von der Perowskit-Oberseite auf unterschiedlich selektiven Substraten, bzw. τ_2 -Konstanten der Anregung von Oberseite und Substratseite im Vergleich sind in Abbildung 8.2.5 e) bzw. f) zusammengefasst. Die korrespondierenden τ_1 -Lebensdauerkonstanten sind in Abbildung A.4.22 gezeigt. Im Allgemeinen zeigt die stöchiometrische DCP-Schicht in allen Fällen im Durchschnitt die kürzeste Lebensdauer, sowohl auf Glas als auf Ladungsträger-selektiven Oberflächen, sodass von der höchsten Defektdichte ausgegangen werden kann. Der Trend ist für alle Anregungsarten und Substrate nahezu identisch, wobei die τ_2 -Lebensdauerkonstanten im $Pb/A = 1,10$ -Fall auf e-selektiven ITO/ SnO_x -Schichten etwas geringer im Vergleich zu den anderen Substrattypen sind. Zusammenfassend lässt sich kein nennenswerter Einfluss der unteren Ladungsträger-selektiven Schicht auf die Zerfallsdauern der DCP-Schichten mit unterschiedlichem Bleigehalt feststellen, die geringere Störstellendichte der Bleimangelschichten hingegen wird bestätigt.

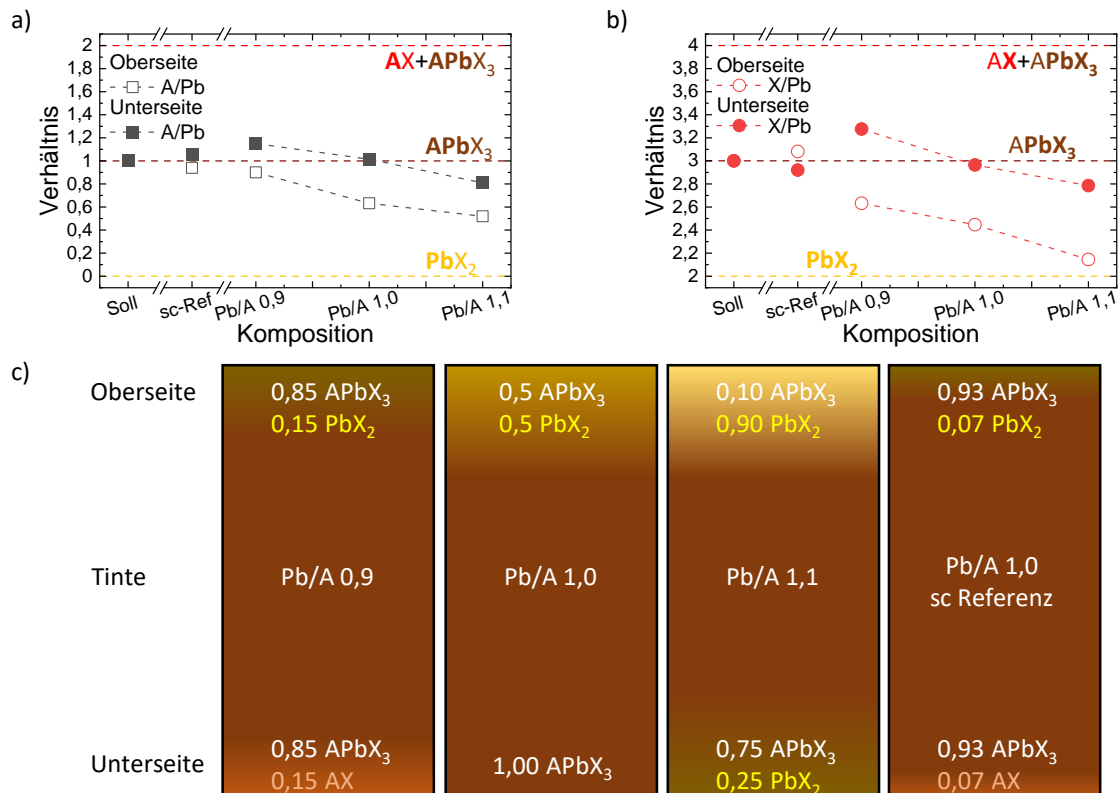


Abbildung 8.2.4: Element-Verhältnisse der Perowskit-Ober- und -Unterseite von verschiedenen DCP-Dünnschichten mit unterschiedlichen Pb/A-Verhältnissen und einer stöchiometrischen drehbeschichteten Referenz ermittelt mit Röntgen-Photoelektronenspektroskopie. a) A-Kationen-zu-Pb-Verhältnis und b) X-Anionen-zu-Pb-Verhältnis mit eingezeichneten theoretischen Werten für reines PbX₂, perfekt stöchiometrischen APbX₃-Perowskit und einen APbX₃-Perowskit zusätzlichem AX. c) Schema der aus den Messungen extrahierten Zusammensetzungen der Perowskit-Ober- bzw. -Unterseite mit einer Sondierungstiefe von ca. 10 nm, (ermittelt nach Ref.[260, 261]), die allerdings keine Aussage über die innere Schichtzusammensetzung erlaubt. A-Kationenanteile sind durch die Analyse des N- und des Cs-Anteils bestimmt und Verhältnisse auf den Blei-Anteil normiert.

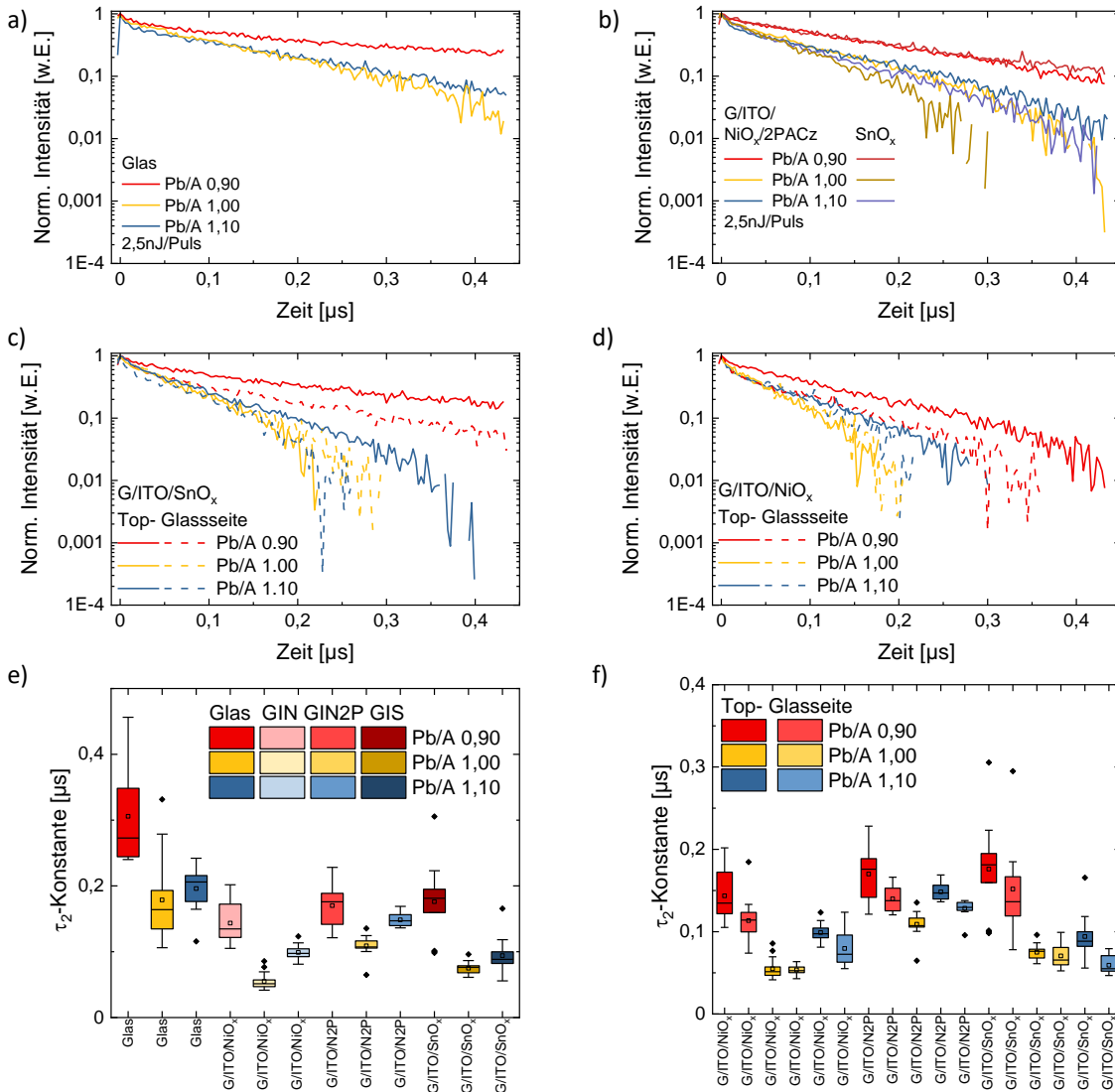


Abbildung 8.2.5: Zeit-aufgelöste *Ex-Situ*-PL von Klingen-beschichteten DCP-Dünnschichten mit verschiedenen Pb/A-Verhältnissen auf unterschiedlichen Substraten: a) Glas, b) Glas/ITO/NiO_x/2PACz (GIN2P) und Glas/ITO/SnO_x (GIS) angeregt von der Perowskit-Oberseite, c) GIS und d) Glas/ITO/NiO_x (GIN) angeregt von der Perowskit-Oberseite und durch das Substrat von der Perowskit-Unterseite. e) Aus Fits der exponentiellen Funktion $E(t) = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2)$ extrahierte τ_2 -Konstanten dieser DCP-Dünnschichten angeregt von der Perowskit-Oberseite und f) τ_2 -Konstanten der Anregung von Oberseite und Substratseite im Vergleich.

8.3 Einfluss auf Solarzellenkennzahlen

Um die Auswirkungen des Bleigehalts in der Tinte und damit der oben diskutierten Einflüsse auf die DCP-Dünnschichten auf die Eignung für Solarzellen zu untersuchen, werden im folgenden Klängen-beschichtete und Tintenstrahl-gedruckte PSZ mit Tinten verschiedener Bleigehälter hergestellt. Abbildung 8.3.1 a) bis d) zeigt Box-Plotstatistiken der Solarzellenkennzahlen in der $\text{NiO}_x/2\text{PACz}$ -basierten p-i-n-Architektur von über 2900 Messungen an mehr als 960 Zellen (Box-Plotstatistiken von Tintenstrahl-gedruckten PSZ derselben Architektur sind in Abbildung A.4.24 gezeigt). Die mittlere PCE der Klängen-beschichtete PSZ steigt mit dem Bleigehalt leicht an und bleibt ab $\text{Pb}/\text{A} = 1,05$ auf dem gleichen PCE-Level. Die niedrigere mittlere PCE der Bleimangelschichten ist eine Folge der niedrigeren mittleren V_{oc} und des FF, sowohl hinsichtlich höherem R_s als auch niedrigerem R_{sh} , die vermutlich aus der Entstehung der Kleinstlöchern in der DCP-Schicht resultieren. Vereinzelt zeigen sich auch hohe V_{oc} , vermutlich eine Folge der geringeren Störstellenrekombination und die Abwesenheit von Kleinstlöchern dieser Einzelzellen. Für drehbeschichtete Perowskit-Dünnschichten mit $\text{Pb}/\text{A} = 0,90$ -Tinten wird in einer mesoporösen n-i-p Architektur eine ebenfalls hohe V_{oc} durch geringere Störstellenrekombination gezeigt, aber auch eine niedrigere J_{sc} durch möglicherweise schlechteren Ladungsträgertransport.[260, 429] Ebenfalls zeigt sich für manche Perowskit-Kompositionen ein ähnlicher FF-Trend.[429] Allerdings wurde auch eine Abhängigkeit vom Antilösungsmittel selbst und dessen Applikationsgeschwindigkeit festgestellt, sowie nicht identische V_{oc} Trends in einer planaren p-i-n-Architektur, was die Notwendigkeit einer gesonderten Untersuchung für Vakuumgetrocknete Perowskit-Dünnschichten unterstreicht.[72] Der niedrige FF und insbesondere hohe R_s könnte ebenso eine Folge des schlechteren Ladungsträgertransports sein, der durch die planare anstelle der mesoporösen Architektur sichtbar wird. Der mit der Methode zur Implementierung eines Bleiüberschusses einhergehende Halogenüberschuss scheint zu einem leicht erhöhten Br-Einbau zu führen, wie beim Vergleich von $\text{Pb}/\text{A} = 1,10$ Dünnschichten mit zusätzlichen 10 mol % $\text{Pb}(\text{I}_{0,88}\text{Br}_{0,12})_2$ bzw. zusätzlichen 10 mol % PbI_2 als Bleiüberschuss an der mittleren V_{oc} und J_{sc} zu sehen ist. $\text{Pb}/\text{A} = 1,05$ scheint mit der geringsten Anzahl an Ausreißern der robusteste Parameter. Stöchiometrische Schichten neigen noch zur Bildung von Hohlräumen und $\text{Pb}/\text{A} = 1,10$ zu einem zu hohen Bleigehalt in der Schicht. Auch in der stabilisierten PCE zeigen sich für $\text{Pb}/\text{A} \geq 1,0$ in der p-i-n-Architektur höhere stabilisierte Werte (siehe Abbildung 8.3.1 e)), während diese sich auf der SnO_x -basierten n-i-p-Architektur als ebenso stabil zeigen (siehe Abbildung 8.3.1 f)). Bei Betrachtung der Solarzellenkennzahlen der SnO_x -basierten n-i-p-Architektur, lassen sich außer der Änderung im Hystereseverhalten von einem Hystereindex $\text{HI}_{\text{Pb}/\text{A}=0,90} \approx -0,015$ bis $\text{HI}_{\text{Pb}/\text{A}=1,10} \approx 0,169$ keine signifikanten Unterschiede feststellen. Ein ähnliches Verhalten der Invertierung und Zunahme der Hysterese mit dem Bleigehalt wurde sowohl bei im Einschrittverfahren hergestellten n-i-p PSZ in meso- TiO_x -Architektur[260] als auch bei im Zweischrittverfahren hergestellten n-i-p PSZ der gleichen SnO_x -Architektur festgestellt, sodass vermutlich die Blei-haltige Unterseite der Bleiüberschuss DCP-Schichten für die erhöhte Hysterese verantwortlich ist.[424]

Um den Einfluss der Schichtdicken zusammen mit dem Bleigehalt der Tinten auf die Solarzellenkennzahlen zu untersuchen, werden PSZ mit je drei Auflösungen für jeden Bleigehalt in der p-i-n- und der n-i-p-Architektur hergestellt. Die Box-Plotstatistiken der Kennzahlen der p-i-n-Architektur sind in Abbildung 8.3.2 a) bis c) und die der n-i-p-Architektur in e) bis f) gezeigt. Ein deutlicher Unterschied kann in der V_{oc} der ansteigenden Auflösung bzw. Schichtdicken bei unterschiedlichen Bleigehältern festgestellt werden: mit der Schichtdicke des gleichen Bleigehalts steigt die V_{oc} in der p-i-n-Architektur während sie mit dem Bleigehalt bei gleicher Schichtdicke sinkt. Der Trend der V_{oc} der PSZ in der n-i-p-Architektur ist dagegen invertiert, die V_{oc} sinkt mit höherer Schichtdicke und steigt mit dem Bleigehalt bei gleicher Schichtdicke. Da mit der Schichtdicke und entgegen dem Bleigehalt der Formationsgrad steigt und kristalline PbX_2 -Residuen abnehmen, scheint der Bleigehalt die Störstellenrekombination abhängig von der Architektur zu beeinflussen. Somit scheinen vergleichbar wie beim Zweischrittverfahren PbX_2 -Residuen wahrscheinlich an der e-selektiven Kontaktseite vorteilhaft und die Abwesenheit dieser bzw. AX-Residuen vorteilhaft für die h-selektive Kontaktseite. Zusätzlich wird aber die Anzahl der Kleinstlöcher, der Füllfaktor und damit die PCE und der HI beeinflusst, sodass eine niedrigere Störstellenrekombinationsrate im Mittel nicht unbedingt zu den besten Solarzellenkennzahlen führen muss. Batch-übergreifende Box-Plotstatistiken der Solarzellenkennzahlen Tintenstrahl-gedruckter DCP-Dünnschichten in der c-

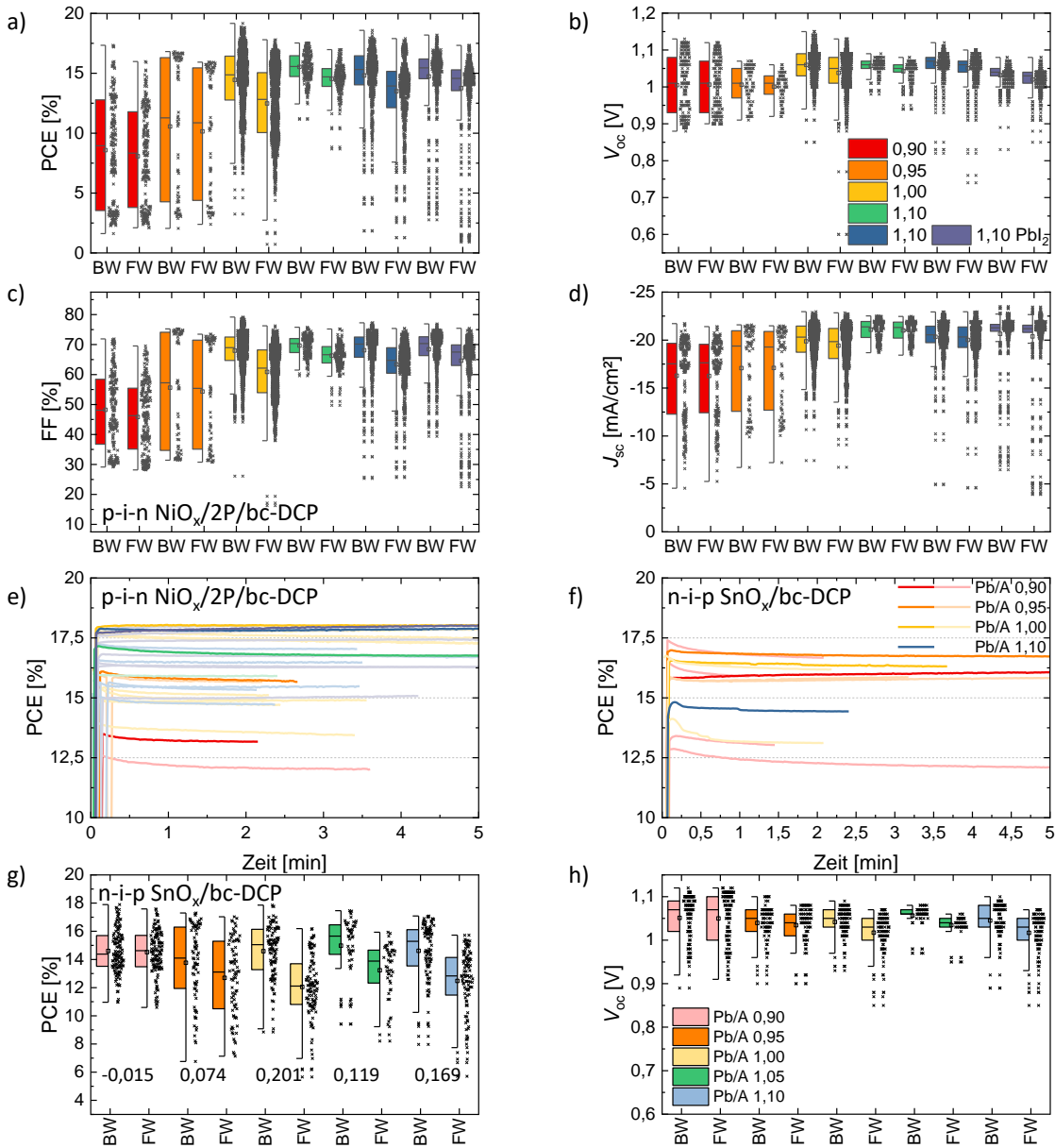


Abbildung 8.3.1: Box-Plotstatistik der Solarzellenkennzahlen Klingens-beschichteter DCP-Dünnschichten in der p-i-n-Architektur Glas/ITO/NiO_x/2PACz/DCP/C₆₀/BCP/Ag mit variierten Pb/A-Verhältnissen: a) PCE, b) V_{oc}, c) FF, d) J_{sc} und e) stabilisierte PCE und in der n-i-p-Architektur Glas/ITO/SnO_x/DCP/spiro-OMeTAD/Au: f) stabilisierte PCE, g) PCE mit HI der Mediane, und h) V_{oc}. Die stabilisierte PCE mit dem jeweiligen Höchstwert ist farblich hervorgehoben.

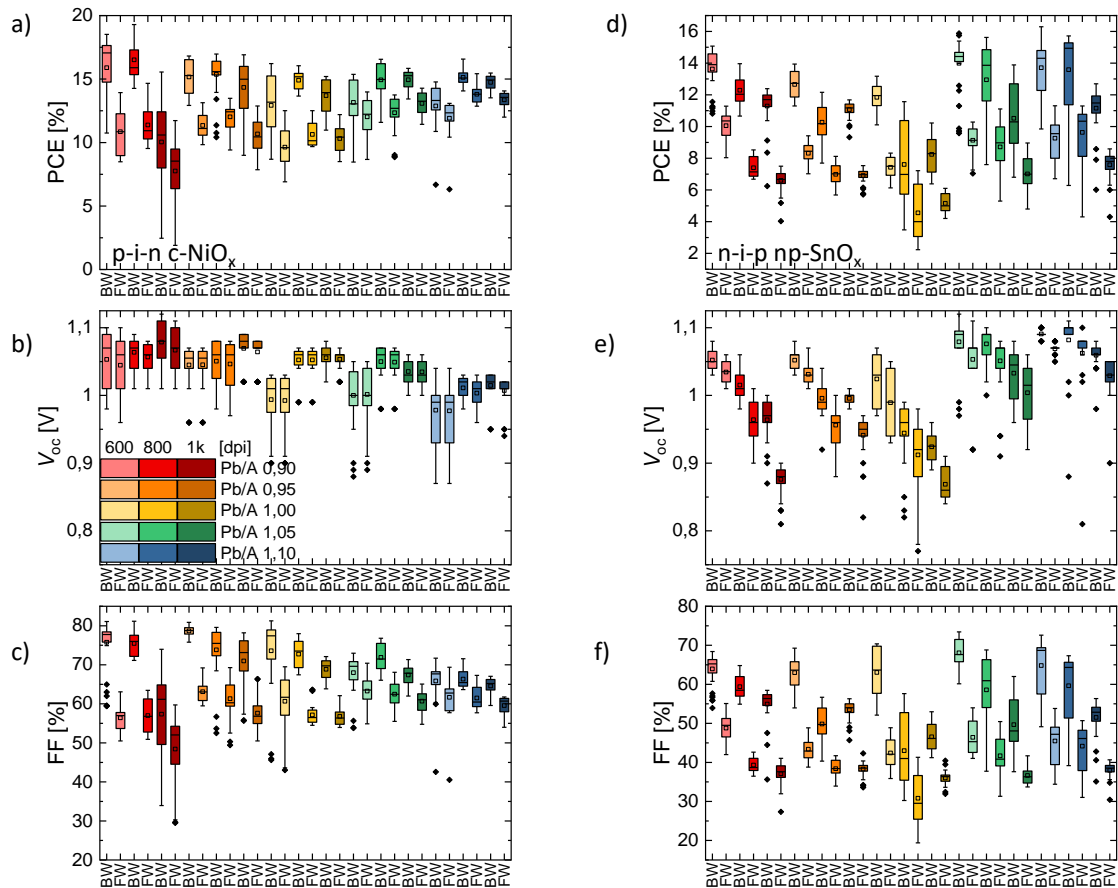


Abbildung 8.3.2: Box-Plotstatistik der Solarzellenkennzahlen Tintenstrahl-gedruckter DCP-Dünnsfilme in der p-i-n-Architektur Glas/ITO/NiO_x/2PACz/DCP/C₆₀/BCP/Au: a) PCE, b) V_{oc} , c) FF und in der n-i-p-Architektur Glas/ITO/SnO_x/DCP/spiro-OMeTAD/Au: e) PCE, f) V_{oc} , g) FF mit jeweils drei Auflösungen 600 - 1000 dpi. Beide Architekturen sind im gleichen Batch mit identischen Tinten hergestellt.

NiO_x-p-i-n-Architektur und der SnO_x-n-i-p-Architektur sind in Abbildungen A.4.25 und A.4.26 im Anhang gezeigt. Hier zeigt sich sowohl eine bessere Prozessausbeute und höhere mittlere Performance für Bleiüberschuss $Pb/A \geq 1,05$ Schichten für die p-i-n-Architektur und eine weniger vom Bleigehalt beeinflusste n-i-p-Architektur mit einer geringeren Hysterese und damit höheren stabilisierten PCE bei Bleimangel-Schichten.

Zusammenfassend hat der Bleigehalt der Tinte einen nicht zu vernachlässigenden Effekt auf die Solarzellenkennzahlen, welcher aber abhängig von der Architektur der Solarzelle ist. Durch die Entstehung von Kleinstlöchern bei Bleimangel-Schichten kann die Präkursoranpassung nicht ohne weitere Prozessoptimierung für PSZ verwendet werden. In Ref. [71] wird diese Entstehung der Löcher mit einem Top-Down-Kristallwachstum erklärt, dem mit Cl- oder Lewisbasenadditiven entgegengewirkt werden kann. Nicht berücksichtigt ist die Alterung der Tinte, wobei u.a. I⁻ zu I₂ oxidieren kann, was in Anbetracht der Änderung Halogengehalts mit dem Pb/A-Verhältnis ein Einflussfaktor sein kann (Details und Strategien zur Vermeidung siehe Ref. [430]).

Insbesondere die höhere Prozessausbeute, deren Ursprung vermutlich in der Vermeidung von Kleinstlöchern liegt, und der Einfluss auf den FF machen Bleiüberschusstinten zu einer besseren Option für das Aufskalieren der aktiven Fläche, da hier die Defektdichte minimiert werden muss. Um dies zu zeigen, wird anstelle der bisher gedruckten quadratischen 11 × 11 mm² Perowskit-Nassfilme, aus denen 4 Zellen mit einer aktiven Fläche von 0,105 cm² entstehen, ein 25 × 25 mm² Nassfilm auf ein mit P1-Linien vorstrukturiertes Glas/ITO/c-NiO_x-Substrat für 5-Zellenmodule mit 4 cm² Aperturfläche und 94% geometrischem Füllfaktor gedruckt. Je eine *JV*-Charakteristik gemessen in Rückwärts (BW) und Vorwärts (FW) einer mit einer Pb/A = 1,05 Tinte Tintenstrahl-

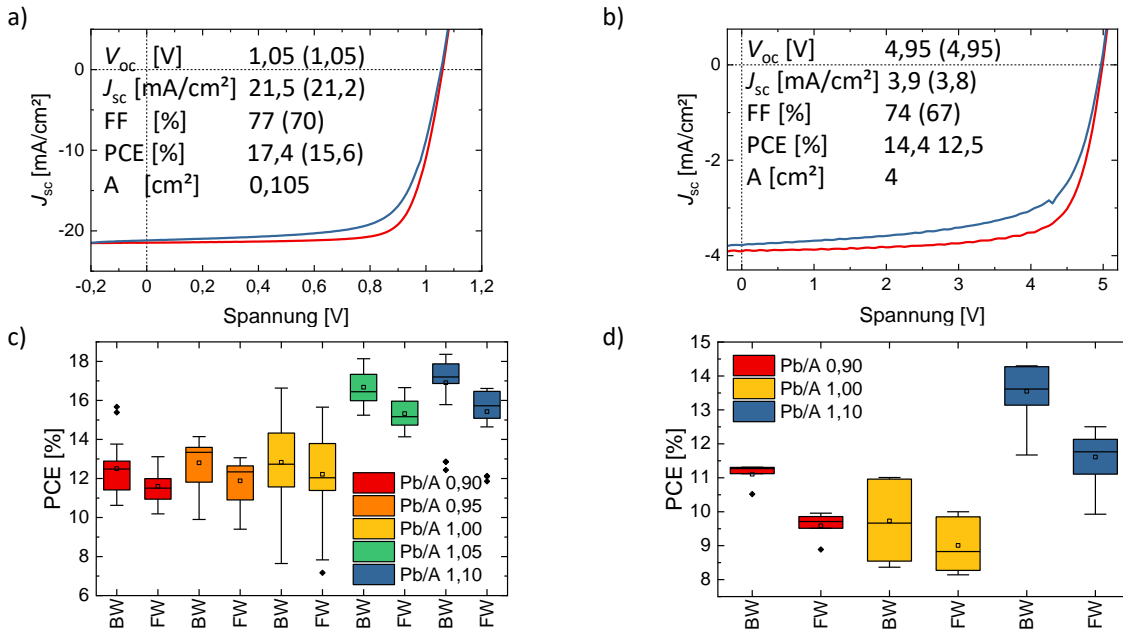


Abbildung 8.3.3: *JV*-Charakteristik in Rückwärts (BW) und Vorwärts (FW)-Messung einer mit Bleiüberschuss Tintenstrahl-gedruckten PSZ mit a) 0,105 cm² aktiver Fläche und b) eines 5-Zellenmoduls mit 4 cm² Aperturfläche mit 94% geometrischem Füllfaktor aus demselben Batch in der p-i-n-Architektur Glas/ITO/ijp-c-NiO_x/DCP/C₆₀/BCP/Au und Box-Plotstatistiken der PCE der PSZ mit c) 0,105 cm² und der Module mit d) 4 cm² gedruckt mit unterschiedlichen Bleigehältern.

gedruckten PSZ mit 0,105 cm² aktiver Fläche bzw. eines 5-Zellenmoduls mit 4 cm² Aperturfläche sind in Abbildung 8.3.3 a) und b) gezeigt. Vergleicht man die Solarzellenkennndaten miteinander, zeigt sich ein leicht abgesenkter FF in beiden Messrichtungen und eine 3 Prozentpunkte niedrigere PCE, die aus einer deutlich niedrigeren $V_{oc,Zelle} = 0,99$ V und einer niedrigeren $J_{sc,Zelle} \approx 20,7$ mA/cm² resultiert. Insbesondere die J_{sc} lässt hier noch Potential nach oben. Vergleicht man allerdings sowohl die Statistik der 0,105 cm² aktive Fläche PSZ sowie der 4 cm²-Aperturfläche-Module der unterschiedlichen Bleigehälter, zeigt sich eine deutliche Verbesserung mit dem Bleigehalt in beiden Fällen.

Da sich mit dem Bleigehalt auch die Art und Anzahl potentieller Defekte im Perowskit-Kristall ändert,[90, 414, 422] die die Stabilität der PSZ beeinflussen,[431] wird die Kurzzeitstabilität der mit verschiedenen Pb/A-Verhältnisse Tintenstrahl-gedruckten DCP-Dünnschichten in der n-i-p np-SnO_x-Architektur und der p-i-n c-NiO_x-Architektur bei Bestrahlung mit 1 Sonne und konstantem MPP-Tracking untersucht (siehe Abbildung 8.3.4). In der n-i-p-Architektur zeigen alle PSZ bis auf die mit Pb/A = 0,85 am weitesten von der stöchiometrischen PSZ eine stabile Leistungsausgabe über ca. 96 h zeigen. In der p-i-n-Architektur dagegen zeigt auch diese eine stabile Leistungsausgabe nach ca. 30 h auf. Im Verhalten der anderen Stöchiometrien kann kein Unterschied festgestellt werden, alle zeigen eine ca. 96 h bzw. über 20 h eine stabile Leistungsausgabe. Die Messungen der p-i-n-Architektur sind allerdings durch eine schlechte elektrische Kontaktierung beeinträchtigt, sowie einen initialen Spannungssprung in den ersten 10 h durch den Messalgorithmus. Damit kann kein direkt ersichtlicher Einfluss des Bleigehalts dieser Schichtdicke auf die Kurzzeitstabilität festgestellt werden.

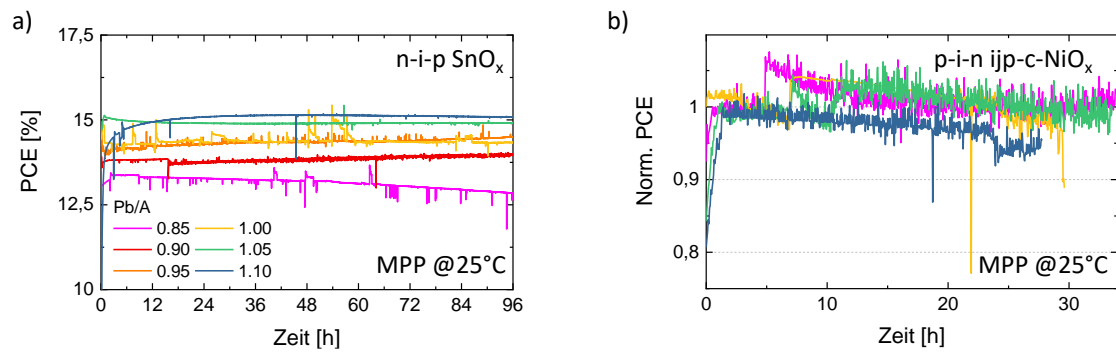


Abbildung 8.3.4: Kurzzeitstabilität Tintenstrahl-gedruckter (ijp) 800 dpi DCP-Dünnschichten verschiedener Pb/A-Verhältnisse in der a) n-i-p np-SnO_x-Architektur und b) p-i-n c-NiO_x-Architektur bei Bestrahlung mit 1 Sonne und konstantem MPP-Tracking bei 25°C Zelltemperatur. Die p-i-n-Zellen weisen einen schlechten elektrischen Kontakt auf, weshalb die Kurven auf den ersten Wert nach dem initialen Einschaltvorgang normiert sind und die Messungen abrupt enden.

8.4 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel wurde der Einfluss der Präkursor-Stöchiometrie auf die Kristallisation und die sich daraus ergebenden optoelektronischen und kristallinen Eigenschaften untersucht, um für Tintenstrahl-gedruckte und Vakuum-unterstützt getrocknete Perowskit-Dünnschichten Schichtdicken unabhängig vom Formationsgrad einstellen zu können. Es zeigt sich, dass sich mit dem Pb/A-Verhältnis der Einfluss der Nassfilmschichtdicke auf die PbI_2 -Residuen ausgleichen lässt und sich so ähnliche Formationsgrade für alle Schichtdicken einstellen lassen. Die Korngrößen der gedruckten Absorberschichten lassen sich mit unstöchiometrischen Tinten beeinflussen, was wiederum Auswirkungen auf die Rekombination und den Ladungstransport hat, ähnlich wie bei unstöchiometrischen drehbeschichteten Absorberschichten. Durch die mithilfe von XPS ermittelte inhomogene Verteilung der überschüssigen Präkursor-salze zwischen Ober- und Unterseite des Absorbers ergeben sich Architektur-abhängige Einflüsse auf die resultierenden Solarzellenkennzahlen, wobei sich für die untersuchten p-i-n Architekturen ein Bleiüberschuss als vorteilhaft zeigt. Mit einem Bleimangel hingegen bilden sich Substrat-unabhängig vermehrt Kleinstlöcher und Einschlüsse an der Absorberunterseite, sodass aus diesen Filmen hergestellte Solarzellen von einer höheren Kurzschlusswahrscheinlichkeit betroffen sind. Somit erlaubt ein Bleiüberschuss die Realisierung gedruckter Module mit 4 cm^2 -Aperturfläche und Wirkungsgraden von über 14%. Ein signifikanter Einfluss auf die Kurzzeitstabilität konnte nicht festgestellt werden.

Während die Bleimangelabsorberschichten eine niedrigere nicht-strahlende Rekombinationsrate und damit höhere V_{oc} versprechen, was einzelne Championzellen ermöglicht, führt der Prozess durch die bei der Kristallbildung entstehenden Löcher unkontrollierbar zu einer geringen Prozessausbeute. Dies kann potentiell durch eine Verlangsamung des Kristallisationsprozesses durch die Zugabe von ACI[71, 78, 432, 433], eine Änderung des Lösungsmittelsystems[324] oder durch Veränderung des Vakuumtrocknungsprozesses, in Summe mit einer Änderung hin zu einem lateralen Kristallwachstum,[71] erreicht werden. Damit ergeben sich potentielle Strategien für reproduzierbare Solarzellen mit erhöhter V_{oc} und PCE. Da durch die Änderung des Pb/A-Verhältnisses auch der Anteil der Halogene in der Lösung verändert wird, die insbesondere als Kristalldefekte auf Zwischengitterpositionen die Funktion der Absorberschicht beeinflussen, sollte auch ein X-Überschuss z.B. durch die Zugabe von HI, Salzen wie NaI, molekularem Iod oder X_3 Komplexen untersucht werden.[92, 98, 434–437]

Kapitel 9

Ausblick: Tintenstrahl-gedruckte Perowskit-Silicium-Tandem Photovoltaik

In den vorangegangenen Kapiteln wurde der Einfluss der Tintenstrahl-gedruckten Absorberschichten auf die morphologischen und optoelektronischen Eigenschaften der finalen Dünnschicht und die Auswirkungen auf die Solarzellenkennzahlen untersucht. In diesem Kapitel wird nun demonstriert, dass sich der Prozess ohne aufwendige Anpassung der Tinteneigenschaften, des Druck- oder Trocknungsprozesses auch auf Perowskit-Silicium-(Si)-Tandemsolarzellen übertragen lässt. Mit den Erkenntnissen aus den vorangegangenen Kapiteln unter Berücksichtigung einer geeigneten Bandlücke für Zweiterminal-(2T)-Si-Bottomsolarzellen wird die Druckbarkeit von Perowskit-Absorberschichten auf rauen bzw. texturierten Si-Substraten gezeigt. Anschließend wird die erfolgreiche Herstellung von Solarzellen mit 1 cm² aktiver Fläche mit einem Dreifachkationen-Perowskit $\text{Cs}_{0,05}(\text{FA}_{0,77}\text{MA}_{0,23})_{0,95}\text{Pb}(\text{I}_{0,77}\text{Br}_{0,23})_3$ mit einer Bandlücke von ca. 1,68 eV demonstriert und somit ein guter Ausgangspunkt für zukünftige Entwicklung von Tintenstrahl-gedruckten 2T-Perowskit-Si-Tandemsolarzellen dient. Abschließend wird mit der Implementierung einer für die Drehbeschichtung entwickelten Störstellenpassivierungsstrategie die Möglichkeit für eine weitere Verbesserung der gedruckten Absorberschichten dargelegt.¹

¹Eine detaillierte Auflistung nicht-eigener Beiträge ist in Tabelle A.5.1 im Anhang A.5 gegeben.

9.1 Einleitung

Das ultimative Ziel der Perowskit-Photovoltaik (PV) ist in den Augen vieler die Kombination mit einer bereits etablierten PV-Technik, wie der beispiellos erfolgreichen Silicium-(Si)-basierten PV zu Tandemsolarzellen, die schon jetzt Wirkungsgrade jenseits des Shockley-Queisser-Limits der Einzelzellen ermöglichen [6, 9, 165] und im Gegensatz zu III-V-Halbleiter-Tandemsolarzellen weniger aufwendig herzustellen sind. [438, 439] Es existieren verschiedene elektrische Verschaltungsmöglichkeiten der zwei Tandemteilzellen, die jeweils verschiedene Vor- und Nachteile optischer, elektrischer und mechanischer Natur und bezüglich der Prozessierung bieten, die detailliert in Ref. [101, 102] nachgelesen werden können. Prinzipiell werden drei Verschaltungskonfigurationen unterschieden: i) eine Zweiterminal-(2T)-zelle, bei der die Perowskit-Topzelle monolithisch auf der Si-Zelle aufgebaut wird, somit eine serielle Schaltung; ii.) eine Vierterminalzelle, bei der zwei elektrisch voneinander getrennte Zellen mechanisch gestapelt werden, somit eine Parallelschaltung; iii.) Dreiterminalzellen, die ebenfalls monolithisch aufgebaut, aber bei der ebenfalls beide Zellen durch einen dritten Kontakt an der Rekombinationschicht (je nach Zelltyp, bei Si-Zellen mit interdigitiertem Rückkontakt (*engl.* interdigitated back-contact, IBC-Zelle) an der gleichpoligen Elektrode wie der Topkontakt [101]) im Punkt maximaler Leistung (MPP) betrieben werden können. Prozess-technische Schwierigkeiten treten bei der monolithischen Fertigung, vor allem bei texturierten Oberflächen auf. [254, 440, 441] Während für Prozesse für die Abscheidung der Perowskit-Absorberschicht mittels Drehbeschichtung die Schichtdicken deutlich erhöht und deshalb die Prozesse adaptiert werden müssen, [441] bieten sich die relativ dicken Tintenstrahl-gedruckten Absorberschichten für diesen Einsatz an, sodass hier ein kurzer Ausblick auf den Transfer des Druckprozesses für 2T-Perowskit-Si-Tandemsolarzellen gegeben wird.

9.2 Tintenstrahl-gedruckte Perowskit-Silicium-Tandemsolarzellen

Die in den vorangegangenen Kapiteln gefunden Optima für den Druck- und Trocknungsprozess von Perowskit-Nassfilmen auf planaren Glas/ITO-basierten Substraten soll nun auf Silicium-basierte Substrate mit erhöhter Rauigkeit transferiert werden, mit dem Ziel monolithische 2T-Tandemzellen zu ermöglichen. Dafür wird der in den Kapiteln 5, 7 und 8 detailliert untersuchte Vakuumtrocknungsprozess in der 3,3 L-Vakuumkammer in Kombination mit einem Dreifachkationen-Perowskit mit Bleiüberschuss $\text{Cs}_{0,05}(\text{FA}_{0,77}\text{MA}_{0,23})_{0,95}\text{Pb}_{1,05}(\text{I}_{0,77}\text{Br}_{0,23})_3$ (WBG-TCP) mit einer Bandlücke von ca. 1,68 eV im Lösungsmittelsystem DMF:DMSO:GBL 8:2:5 (Vol.:Vol.:Vol.) bei einer molaren Konzentration von 0,66 M genutzt. Der Unterschied zum DCP-Prozess liegt somit nur in der Wahl der Präkursor-salze und deren molaren Verhältnissen zueinander, wodurch bezüglich des Jettings, der Trocknung und der optimalen Nassfilmschichtdicke keine signifikanten Abweichungen zu erwarten sind. Die Zielarchitektur der monolithischen 2T-Zelle ist schematisch in Abbildung 9.2.1 a) gezeigt, wobei die Si-Zelle als Substrat dient und die Perowskit-Halbzelle sich an der $\text{NiO}_x/2\text{PACz}$ p-i-n-Architektur orientiert. Unterschiede in der Architektur bestehen allerdings durch die Notwendigkeit einer Kathoden-zerstäubten (*engl.* sputtered, sp) transparenten Topelektrode aus Indiumzinkoxid (IZO) mit Silberstreifen zur Verringerung des Serienwiderstandes R_s und durch eine mittels atomarer Schicht Deposition (*engl.* atomic layer deposition, ALD) aufgebrachter e-selektiver SnO_x -Schicht. Die niedrige Transmission der sp- NiO_x -Schicht im UV- bzw. blauen sichtbaren Wellenlängenbereich hat somit keine Auswirkungen auf den Kurzschlussstrom der Topzelle, sodass die Kombination aus NiO_x als Adsorptionspromoter [272] mit 2PACz zur Verringerung potentieller Rekombinationszentren [441] eine gegenüber den planaren Zellen verbesserte Performance verspricht.

Durch das geänderte Substrat, insbesondere durch die erhöhte Rauigkeit (siehe Abbildung 9.2.1 b)), ändert sich allerdings die Benetzung der Perowskit-Tinte und folglich muss die Vorbehandlung angepasst werden. Mit der Zunahme der Rauigkeit wird das Benetzungsverhalten, das auf einer planaren Oberflächen desselben Materials eintreten würde, verstärkt, sodass bei Benetzung mit einem Kontaktwinkel von $\theta_{\text{planar}} < 90^\circ$ mit der Rauigkeit der Kontaktwinkel abnimmt bzw. bei Entnetzung mit einem Kontaktwinkel von $\theta_{\text{planar}} > 90^\circ$ mit der Rauigkeit der Kontaktwinkel zunimmt. [125, 442] Die Benetzung kann zum einen mit der 2PACz-Konzentration in der Lösung [245] und somit vermutlich der Dichte der Monolage bzw. der darauf akkumulierten Molekülanzahl durch z.B. einen Waschvorgang mit IPA oder mit einer Vakuumbehandlung angepasst werden, wie

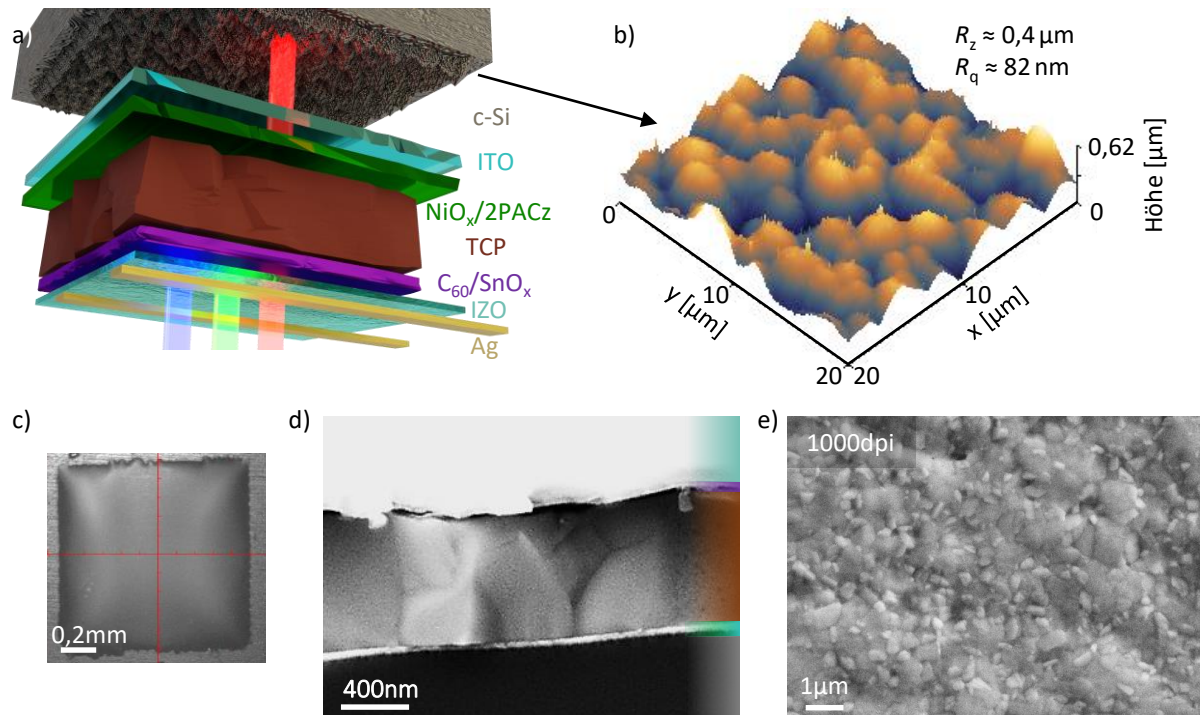


Abbildung 9.2.1: Tintenstrahl-gedruckte Perowskit-Absorber für Zweiterterminal-(2T)-Perowskit-Si-Tandemsolarzellen: a) Schema der 2T-Solarzellenarchitektur, wobei die blauen und grünen Wellenlängenbereiche bis zur Bandlücke des Perowskit-Absorbers bei 1,68 eV in diesem absorbiert werden, während dagegen der Wellenlängenbereich jenseits der Bandlücke im roten und infraroten transmittiert und von der Si-Zelle absorbiert wird. b) AFM-Oberflächenprofil der Si-Solarzelle mit RMS-Rauigkeit R_q und Rautiefe R_z . c) Mikroskopaufnahme eines Tintenstrahl-gedruckten $1 \times 1 \text{ mm}^2$ WBG-TCP-Nassfilms auf dieser Oberfläche. REM-Aufnahme des d) Querschnitts durch die 2T-Zelle mit Farbkodierung des Schema in a) und e) der Oberfläche einer mit 1000 dpi gedruckten WBG-TCP-Schicht auf ebenem Si-Substrat.

in der Mikroskopkameraaufnahme eines gedruckten WBG-TCP-Nassfilms auf einem rauen Si/ITO/NiO_x/2PACz-Substrat in Abbildung 9.2.1 c) gezeigt. Damit lassen sich WBG-TCP-Schichten mit wohl definierten Rändern auf diesen Substraten drucken. Die Perowskit-Dünnschicht gleicht den Dünnschichten auf planaren Substraten (siehe Kapitel 5), wie in der REM-Querschnitts- und -Oberflächenaufnahme in den Abbildungen 9.2.1 d) und e) gezeigt ist. Im Querschnitt lassen sich einige Korngrenzen erkennen und die Loch-freie Oberfläche ist ähnlich den Bleiüberschuss-DCP-Dünnschichten in Kapitel 8 ebenso mit Nadel-artigen PbI₂-Residuen übersät. Die Trocknung und Kristallisation scheint damit vergleichbar zu sein.

Um die Trocknung und die Auswirkungen der Nassfilmdicke im Zusammenhang mit der Rauigkeit näher zu untersuchen, wird der Vakuumtrocknungsprozess *in-situ* mit dem in Kapitel 7 vorgestellten Aufbau observiert. Reflexions- und PL-Aufnahmen von mit drei unterschiedlichen Auflösungen Tintenstrahl-gedruckten WBG-TCP-Nassfilmen von 15 × 15 mm² auf rauen Si-Substraten sind zu charakteristischen Zeitpunkten nach dem Start der Nukleation, vor und nach dem Belüften mit Umgebungsluft in Abbildung 9.2.2 a) gezeigt. Die Transienten der Mittelwerte beider Kanäle zusammen mit der aus den optischen Filtern berechneten zentralen PL-Wellenlänge sind im Anhang in Abbildung A.5.1 gezeigt. Es ist deutlich an den farblichen Gradienten zu erkennen, dass die dünneren Nassfilme beim Trocknen leicht verfließen und somit eine inhomogene Schichtdicke entsteht. Ebenfalls führen dünne Schichten zu einer hohen Reflexion am Ende des Trocknungsvorgangs einhergehend mit einer rauen Oberfläche und einem sichtbaren ITO-Quadrat in den PL-Aufnahmen, das bei größeren Schichtdicken nicht mehr zu erkennen ist. In Summe trocknet die 1000 dpi Schicht homogen und zeigt durch die niedrige Reflexion eine relativ ebene Oberfläche unbeeinflusst durch die Rauigkeit des unterliegenden Si-Substrats. Während dünne Schichten somit zu einer konformerer Beschichtung neigen, wird durch den dickeren Nassfilm die Textur vergraben und es entsteht eine planare Oberfläche. Auch wenn für planare 2T-Zellen nur etwas geringere maximale PCE simuliert wurden als für konforme Zellen,[443] ist der Druckprozess auch auf Si-Substrate mit höheren Rautiefen (wie in Kapitel 7 gezeigt) adaptierbar und führt ebenfalls zu funktionsfähigen Solarzellen bei Absorberschichtdicken kleiner als die Rautiefe R_z (siehe Abbildung A.5.2 im Anhang A.5).

Der Einfluss der Schichtdicke lässt sich auch in den Solarzellenkennzahlen der aus diesen Schichten gefertigten 2T-Solarzellen feststellen. Exemplarische *JV*-Kennlinien der mit unterschiedlichen Auflösungen gedruckten 2T-Solarzellen in Abbildung 9.2.2 b) zeigen, dass eine minimale Schichtdicke erforderlich ist, um Shunts zu vermeiden. Die 600 dpi Schicht, deren Schichtdicke auf planaren Oberflächen sich in etwa im Bereich der Rautiefe des Si-Substrats bewegt, zeigt einen deutlich niedrigeren Shunt-Widerstand R_{sh} und ebenfalls einen erhöhten Serienwiderstand R_s , vermutlich infolge des Bleiüberschusses und damit niedrigeren Perowskit-Formationsgrades (siehe Kapitel 8). Die Box-Plotstatistiken der Solarzellenkennzahlen in den Abbildungen 9.2.2 c) bis f) heben die Unterschiede der Auflösungen mit ausreichender Schichtdicke besser hervor. Der leicht höhere Wirkungsgrad der 1000 dpi 2T-Zellen resultiert in erster Linie aus dem höheren Kurzschlussstrom, der durch die 800 dpi Topzelle limitiert ist.

Im Laufe der gesamten Arbeit wurden bisher nur simple Solarzellenarchitekturen und etablierte Perowskit-Kompositionen verwendet, ohne mögliche zusätzliche Strategien zur Störstellenpassivierung im Absorber bzw. an den Grenzschichten oder zur Bandniveaueinstellung zu nutzen, um die Ladungsträgerextraktion zu verbessern bzw. nicht-strahlende Rekombination zu vermindern.[90, 444, 445] Diese Strategien lassen sich auch auf Tintenstrahl-gedruckte Solarzellen übertragen, was nun am Beispiel der 2T-Solarzellen gezeigt wird. Die üblicherweise für mit Drehbeschichtung hergestellte Perowskit-Absorber entwickelten Strategien werden hier ohne Anpassung und Optimierung transferiert, wodurch nur das Potential für mögliche Verbesserung der Absorberschichtqualität gezeigt werden soll. Als Beispiel dient Phenylethylammoniumiodid (PEAI), eines der Ammoniumhalogenidmoleküle mit einer relativ kleinen organischen Restgruppe, die häufig für Passivierungsstrategien genutzt werden,[47, 90] und eine LiF-Zwischenschicht zur Reduzierung der Rekombination an der C₆₀-Seite.[87, 446, 447] Abbildung 9.2.3 zeigt den Einfluss des Transfers dieser Strategien auf gedruckte WBG-TCP-Absorberschichten in 2T-Solarzellen. Die charakteristischen *JV*-Kennlinien in Abbildung 9.2.3 a) zeigen den Einfluss des PEAi-Zusatzes in der Tinte bzw. der Absorberschicht in Form einer erhöhten V_{oc} infolge verringerter Störstellenrekombination. In den Abbildungen 9.2.3 b) bis e) werden die Solarzellenkennzahlen von 2T-Zellen ohne zusätzliche Behandlung, mit PEAi in der Absorberschicht und mit PEAi und zusätzlicher LiF-

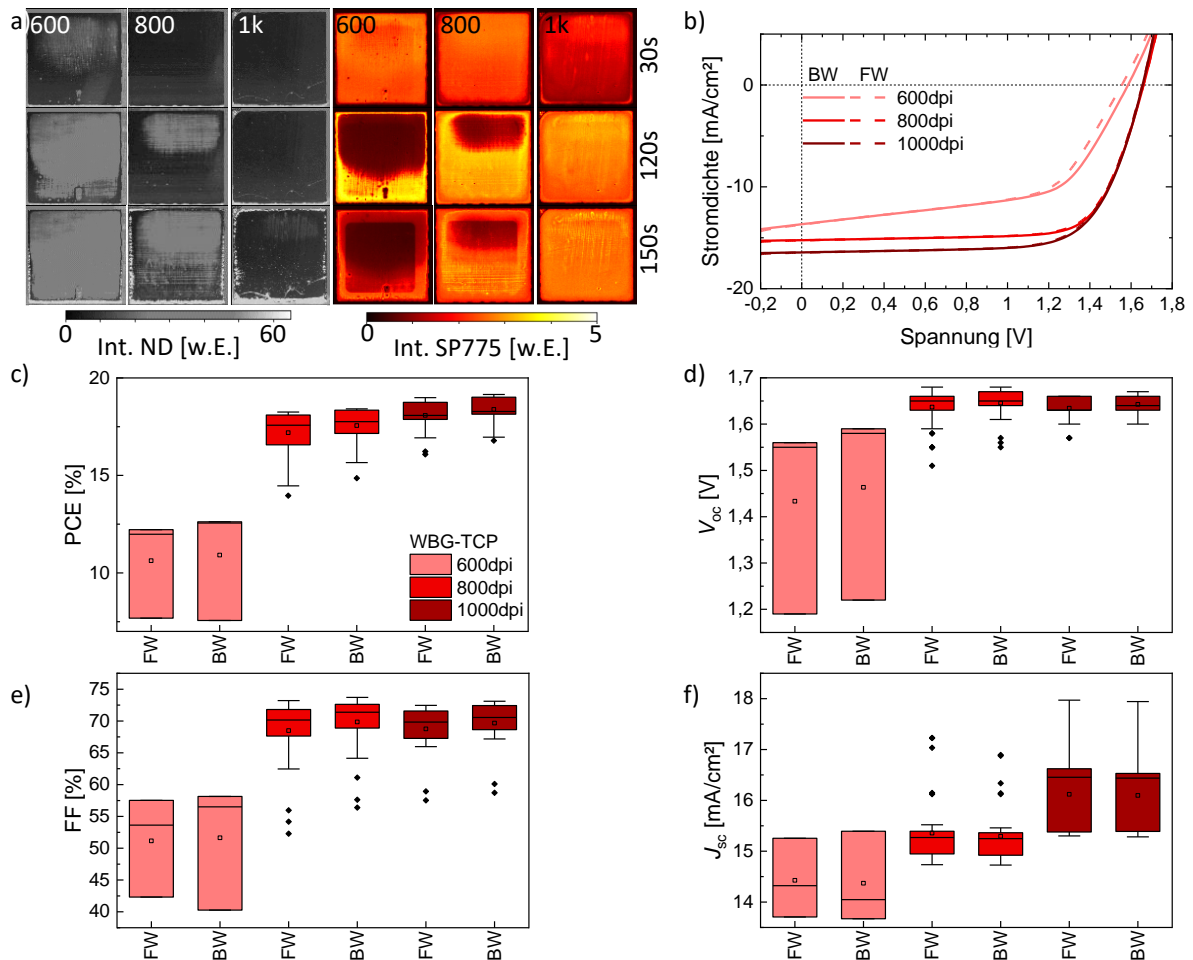


Abbildung 9.2.2: 2T-Perowskit-Si-Tandemsolarzellen: Mit dem *In-Situ*-Aufbau während der Vakuumtrocknung aufgenommene Ausschnitte des ND-Kanals für die Reflexions- und des SP775-Kanals für die PL-Intensitätsanalyse von mit 600 dpi, 800 dpi und 1000 dpi Tintenstrahl-gedruckten WBG-TCP Schichten zu charakteristischen Zeiten: nach dem PL-Einsatz (30 s), vor dem Belüften (120 s) und nach dem Belüften (150 s) mit Umgebungsluft. b) Charakteristische *JV*-Kennlinien und Box-Plotstatistiken von c) PCE, d) V_{oc} , e) FF und f) J_{sc} von 2T-Zellen mit 1 cm² aktiver Fläche mit gedrucktem TCP-Absorber gemessen in Vorwärts- (FW) und Rückwärtsrichtung (BW).

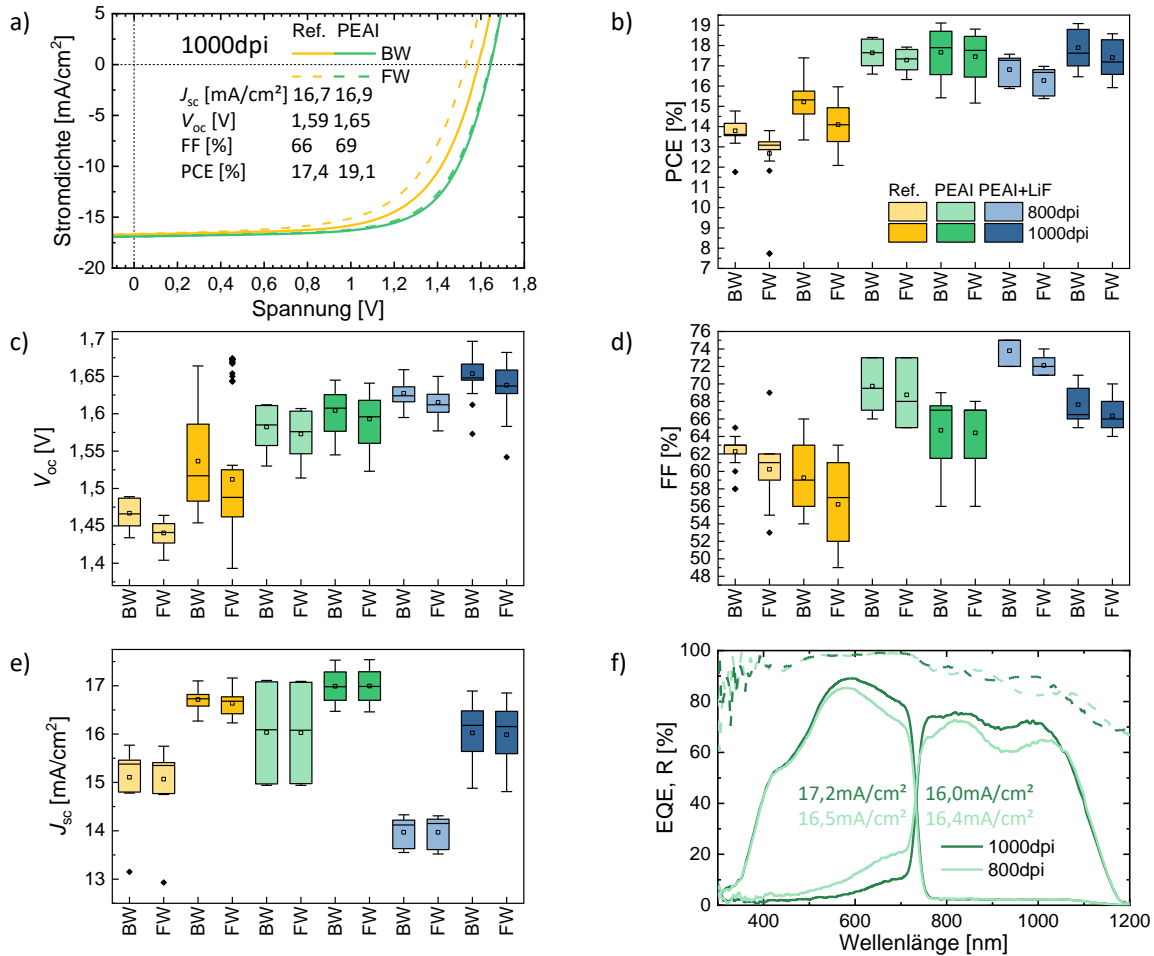


Abbildung 9.2.3: 2T-Perowskit-Si-Tandemsolarzellen: a) Charakteristische JV -Kennlinien gemessen in Rückwärts- (BW) und Vorwärtsrichtung (FW) und Box-Plotstatistiken von b) PCE, c) V_{oc} , d) FF und e) J_{sc} von 2T-Zellen mit gedrucktem WBG-TCP-Absorber ohne und mit PEAI-Zusatz und PEAI-Zusatz mit LiF-Zwischenschicht zwischen der WBG-TCP- und C_{60} -Schicht. von mit 1000 dpi bzw. 800 dpi gedruckten WBG-TCP-2T-Solarzellen ohne und mit PEAI-Zusatz. f) Externe Quanteneffizienzen (EQE) und Reflexion von WBG-TCP-Schichten in der 2T-Architektur mit PEAI-Zusatz.

Zwischenschicht für mit 800 dpi und 1000 dpi gedruckte Absorberschichten miteinander verglichen, was das Verbesserungspotential dieser Strategien zeigt. In der erhöhten V_{oc} ist die erfolgreiche Passivierung von Störstellen bzw. die niedrigere nicht-strahlende Rekombination am Übergang zur C_{60} -Schicht sichtbar und ebenso zeigt sich ein höherer FF. Die *In-Situ*-Aufnahmen der Vakuumtrocknung zeigen ebenfalls eine höhere PL-Intensität bei WBG-TCP-Filmen mit PEAI-Zusatz, wie in den Abbildung A.5.3 und A.5.4 im Anhang gezeigt ist. Die Kurzschlussstromdichte J_{sc} weicht etwas vom allgemeinen Trend ab und ist etwas niedriger für 2T-Zellen mit LiF-Zwischenschicht. Allerdings wird die J_{sc} in 2T-Zellen durch die Serienschaltung von der Subzelle mit der niedrigeren Stromdichte bestimmt, was anhand der externen Quanteneffizienz der zwei Subzellen in Abbildung 9.2.3 f) verdeutlicht ist, sodass die Topzelle immer im Bezug zur J_{sc} der Bottomzelle optimiert werden muss. Zusammenfassend kann sowohl die Absorberqualität als auch die Architektur mit bereits in der Literatur veröffentlichten Strategien verbessert werden, sodass der Weg für höhere Wirkungsgrade der Tintenstrahl-gedruckten 2T-Zellen bereitet ist.

9.3 Zusammenfassung und Ausblick

Da die Perowskit-Silicium-Tandem-Photovoltaik als wirtschaftlich relevante Technologie der Zukunft gilt, wurde in diesem Kapitel der Transfer des Tintenstrahldruckprozesses der Perowskit-Absorberschicht auf Si-Solarzellen zur monolithischen Verschaltung diskutiert. Der Druckprozess ist in Summe sehr einfach adaptierbar, sodass zum einen die Präkursor-salze für eine passende Perowskit-Absorberbandlücke ausgetauscht werden und zum anderen, als kritischen Transferparameter, die Benetzung auf der raueren Oberfläche eingestellt werden muss. Mit dem so nahezu identischen Tintenstrahldruckprozess können zum ersten Mal Tandemsolarzellen mit gedrucktem Absorber mit 1 cm² aktiver Fläche hergestellt werden, die einen Wirkungsgrad von >19 % erreichen. Ebenso wird gezeigt, dass aktuelle Strategien für drehbeschichtete Perowskit-Absorber zur Störstellenpassivierung und Architekturoptimierung auf den Druckprozess übertragen werden können. Damit ergeben sich Möglichkeiten, die nicht-strahlende Rekombination im Absorber und an den Grenzflächen zu minimieren und damit die Wirkungsgrade weiter zu steigern.

Mit zunehmender Rauigkeit, *i.e.* R_z der Texturen, der Si-Zellen ergeben sich allerdings auch Probleme, sodass zum einen die Benetzungseinstellung aufwendiger wird. Zum anderen werden minimale Schichtdicken benötigt um Shunts zu vermeiden, womit die zur verbesserten Lichteinkopplung erhöhte Rauigkeit planarisiert wird. Auch wenn dies Simulationen nach nur kleine Einbußen für den letztendlichen Wirkungsgrad bedeutet[443] und somit der hier gezeigte Einschrittdruckprozess des Absorbers weiterentwickelt werden kann, müssen für die konforme Beschichtung von mit Mikrometer-hohen Pyramiden texturierte Si-Substrate hybride Herstellungsmethoden angewandt werden,[440] was auch schon im Ansatz für Tintenstrahldruck gezeigt wurde.[448]

Kapitel 10

Zusammenfassung und Ausblick

Metall-Halogenid-Perowskite sind zweifelsohne eine der vielversprechendsten Halbleiter-Materialklassen für die nächste Photovoltaiktechnologiegeneration. Nach ca. einer Dekade weltweit intensiver Forschung wurden Rekordwirkungsgrade von Einzelsolarzellen auf Perowskit-Basis von über 25 % und von über 32 % für Silicium-Perowskit-Tandem-Solarzellen demonstriert. Damit sind Perowskit-Laborzellen nahezu gleichauf mit monokristallinen Si-Zellen und Silicium-Perowskit-Tandem-Solarzellen haben das theoretische Shockley-Queisser-Limit für Si-Einzelszellen bereits eingestellt. Für eine Kommerzialisierung gilt es allerdings noch zwei große Herausforderungen zu überwinden, zum einen muss eine langzeitstabile Leistungsausgabe unter realen Betriebsbedingungen und zum zweiten die flächige Aufskalierung bei Beibehaltung der exzellenten optoelektronischen Qualität der polykristallinen Perowskit-Dünnschichten erreicht werden. Für letzteres bieten sich Flüssigphasen-basierte Depositionsmethoden an, die eine kostengünstige Herstellung versprechen. Unter diesen sticht der Tintenstrahldruck durch die kontaktlose, digital strukturierbare Abscheidung mit hoher Volumenkontrolle hervor, was die zielgenaue Deposition der Absorberschicht erlaubt. Daher wird in dieser Arbeit der Tintenstrahldruck und eine dazu passende Trocknungs- und Kristallisationsmethode, das Vakuum-unterstützte Trocknen, mit dem Ziel untersucht, Herstellungsverfahren für Absorberschicht und Solarzellenarchitektur zu entwickeln und durch gezieltes Charakterisieren die Schichtbildung besser zu verstehen, sodass auch mit Depositionsmethoden der flächigen Aufskalierung hochqualitative Absorberschichten und performante Solarzellen ermöglicht werden.

In Kapitel 5 wurde deshalb ein Tintenstrahldruck- und Vakuumtrocknungsprozess für Dreifach- und Doppelkationen-Perowskit-Absorberschichten entwickelt und eingeführt. Es wurden die Voraussetzungen für das Tintendesign und deren Druckbarkeit sowie die Anforderungen an die Substratoberflächen ermittelt. Die unter diesen Randbedingungen entwickelten Präkursortinten in Kombination mit funktionalen Substratmaterialien, die sowohl Benetzungs- als auch optoelektronische Bedingungen erfüllen, erlauben eine zielgenaue strukturierte Abscheidung des Perowskit-Präkursorfilms. In einem zweiten Schritt wurde der Vakuumtrocknungsprozess im Hinblick auf die Trocknung und Kristallisation detailliert untersucht und der Einfluss der verschiedenen Trocknungsphasen auf das Trocknungsprofil ermittelt. Es zeigte sich, dass sowohl die Zusammensetzung der Tinte, als auch die Nassfilmschichtdicke und der Trocknungsvorgang selbst Auswirkungen auf die kristallinen Eigenschaften und Morphologie der finalen Dünnschicht haben, sodass die vertikalen und horizontalen Korngrößen sowie Transformationsgrad der Präkursornassschichten zur Perowskit-Absorberschicht elementare Unterschiede aufweisen. Hier wurde für dickere Nassfilme eine komplettere Transformation und größere Korndurchmesser erreicht. Diese gedruckten Perowskit-Schichten wurden hinsichtlich ihrer Eignung für Perowskit-Solarzellen (PSZ) optoelektronisch charakterisiert und integriert in p-i-n und n-i-p Solarzellenarchitekturen auf ihre photovoltaischen Kennzahlen untersucht. Abhängig von der Solarzellenarchitektur und damit auch optimalen Schichtdicke im Bereich von bis zu 1 μm werden stabilisierte Wirkungsgrade von bis zu ca. 18 % und Kurzzeitstabilitäten von ca. 72 h bei Dauerbeleuchtung sowohl für n-i-p als auch für p-i-n Architekturen demonstriert, was zu den höchsten in der Literatur gezeigten Kennzahlen für PSZ mit Tintenstrahl-gedruckten Absorber gehört.

Darauf aufbauend wurden in Kapitel 6 Tintenstrahldruckverfahren für alle Ladungstransportschichten der PSZ

in p-i-n-Architektur und n-i-p-Architektur zusätzlich zur Absorberschicht eingeführt. In der p-i-n-Architektur wurden die zuvor mit Vakuum-basierten Depositionsverfahren aufgetragenen selektiven Ladungsträgerschichten NiO_x und C_{60}/BCP schrittweise durch für den Tintenstrahl Druck geeignete Materialsysteme substituiert und deren wichtigste Schritte zur Optimierung des Tintenstrahl Druck- und Trocknungs- bzw. Konversionsprozesses detailliert diskutiert. Mit einer solchen Architektur aus gedrucktem Nickelacetat-Präkursor-basiertem NiO_x mit Konversionstemperaturen von unter 300°C , gedrucktem Dreifachkationen-Perowskit, und einer gedruckten PCBM/BCP-Doppelschicht zur verbesserten Ladungsträgerextraktion, wurden Wirkungsgrade von bis zu ca. 17 % sowohl in der Strom-Spannungs-Kennlinie als auch in Messungen der stabilisierten Ausgangsleistung realisiert. Darüber hinaus zeigten PSZ dieser Architektur eine stabile Leistungsausgabe im Kurzzeitbetrieb von ca. 40 h bei einer erhöhten Zelltemperatur von 85°C ohne Wirkungsgradverluste, was die bis dato in der Literatur gezeigten Kennzahlen von Tintenstrahl-gedruckten PSZ insbesondere in der Kurzzeitstabilität übertrifft. In einem zweiten Teil wurden Ansätze und Realisierungen einer vollständig gedruckten n-i-p-Architektur auf Basis von TiO_x und SnO_x zusammen mit einer spiro-OMeTAD-Schicht diskutiert. Die erreichten maximalen Wirkungsgrade sind zwar mit den in der Literatur demonstrierten Tintenstrahl Druck-Realisierungen für vollständig gedruckte Architekturen vergleichbar oder übertreffen diese, aber es konnte kein reproduzierbares und die Druckkriterien erfüllendes Verfahren mit stabiler Leistungsausgabe gefunden werden. Insgesamt wurde gezeigt, dass PSZs mit mehreren konsekutiv Tintenstrahl-gedruckten funktionalen Schichten Solarzellenkenndaten in Reichweite der drehbeschichteten PSZ erzielen können, obwohl sie vollständig in Umgebungsatmosphäre mit einem für die Aufskalierung geeigneten Verfahren hergestellt wurden.

Um den Vakuumtrocknungsprozess der gedruckten Absorberschichten besser zu verstehen und ein Werkzeug zur *In-Situ*-Prozessüberwachung der Trocknung, Nukleation und Kristallisation zu realisieren, wurde in Kapitel 7 ein räumlich und zeitlich auflösendes, quasi-simultan bildgebendes Mehrkanalsystem basierend auf Photolumineszenz und Reflexion weiterentwickelt. Es wurde gezeigt, welche Anforderungen Perowskit-Komposition erfüllen müssen, damit sich eine photoaktive Phase des Perowskit-Dünnschicht bereits während der Vakuumtrocknung bildet, was die Inklusion eines minimalen Cs-, Sn-Gehalt oder Wärmezufuhr beinhaltet. Anhand eines Methylammonium-freien Zweifachkationen-Perowskites (DCP) wurden die Schlüsselparameter des Vakuumtrocknungsprozesses für Tintenstrahl-gedruckte und Klingen-beschichtete DCP-Dünnschichten unter Verwendung des räumlich-auflösenden *In-Situ*-Aufbaus überwacht und Korrelationen der beobachteten Transienten mit Schichteigenschaften ermittelt. Der Überwachungsprozess gibt somit einen Einblick in die Perowskit-Formation, sodass die Abhängigkeit von der Evakuierungsrate, Vakuumdauer und Belüftung betrachtet wurde. So wurde ersichtlich, dass langsame Evakuierungsraten bzw. das Entstehen einer Lösungsmittelatmosphäre zu rauerer Dünnschichten und niederqualitativen Perowskit-Schichten führen und sowohl Evakuierungsdauer als auch Belüftung die finale Morphologie mitbestimmen. Insbesondere in der Belüftung mit einem konstanten Gasfluss ließ sich die Rauigkeit bei einer noch nicht vollständig getrockneten Dünnschicht reduzieren. Darüber hinaus wurden PL- und Reflexionskanaleigenschaften und Schlüsselstellen im Verlauf der Transienten identifiziert, die mit der Oberflächenrauigkeit, der Schichtdicke und dem Trocknungsgrad der Dünnschichten korrelieren. So konnten 3D-Profile des Dünnschicht im Vakuum bestimmt und der Füllfaktor und damit der Wirkungsgrad auf Basis von Mittelwerten der Transientenschlüsselstellen relativ zueinander abgeschätzt werden. Insgesamt ermöglicht die Detektierbarkeit dieser Merkmale eine *In-Situ*-Prozesskontrolle.

Aufgrund der in Kapitel 5 gefundenen Abhängigkeiten der kristallinen und morphologischen Eigenschaften der Vakuum-getrockneten Perowskit-Dünnschicht von der gedruckten Nassfilmdicke, wurde in Kapitel 8 der Einfluss der Präkursor-Stöchiometrie in der Lösung auf die Kristallisation und die sich daraus ergebenden optoelektronischen und kristallinen Eigenschaften untersucht. Es zeigte sich, dass mit dem PbX_2/AX -Präkursorsalz-Verhältnis der Einfluss der Nassfilmschichtdicke auf die PbI_2 -Residuen ausgleichen lässt und sich so ähnliche Formationsgrade für alle Schichtdicken einstellen lassen. Ebenso ließen sich die Korngrößen der gedruckten Absorberschichten mit der Stöchiometrie der Tinten beeinflussen, was wiederum Auswirkungen auf die Rekombination und den Ladungstransport hat, vergleichbar mit mittels Rotationsbeschichtung von nicht-stöchiometrischen Lösungen hergestellten Absorberschichten. Durch die mithilfe von Photoelektronenspektroskopie ermittelte inhomogene Verteilung der Präkursorsalzanteile zwischen Ober- und Unterseite der Absorberschicht ergaben sich Architektur-

abhängige Einflüsse auf die resultierenden Solarzellenkennzahlen, wobei sich für die untersuchten p-i-n Architekturen ein Bleiüberfluss als vorteilhaft zeigte. Bei mit Bleimangellösung hergestellten Dünnschichten hingegen bildeten sich Substrat-unabhängig vermehrt Kleinstlöcher und Einschlüsse an der Absorberunterseite, sodass aus diesen Filmen hergestellte Solarzellen von einer höheren Kurzschlusswahrscheinlichkeit betroffen waren. Somit erlaubte ein Bleiüberschuss in der Lösung die Realisierung gedruckter PSZ-Module mit 4 cm^2 -Aperturfläche und Wirkungsgraden von über 14%. Ein signifikanter Einfluss der mit nicht-stöchiometrischen Tinten hergestellten Dünnschichten auf die Kurzzeitstabilität konnte nicht festgestellt werden.

In einem letzten Schritt wurde in Kapitel 9 mithilfe der entwickelten Druckprozesse der Perowskit-Absorberschicht der Transfer für die monolithisch verschaltete Perowskit-Silicium-Tandem-Photovoltaik demonstriert. Der Druckprozess zeigte sich als sehr einfach adaptierbar, indem zum einen die Präkursorsalze für eine passende Perowskit-Absorberbandlücke ausgetauscht werden und zum anderen, als kritischen Transferparameter, die Benetzung auf der raueren Oberfläche durch Anpassung der freien Oberflächenenergie eingestellt werden muss. Mit dem so nahezu identischen Tintenstrahl-druckprozess konnten zum ersten Mal Tandemsolarzellen mit Tintenstrahl-gedrucktem Absorber mit 1 cm^2 aktiver Fläche hergestellt werden, die einen Wirkungsgrad von $> 19 \%$ erreichen. Ebenso wurde gezeigt, dass aktuelle Forschung für drehbeschichtete Perowskit-Absorber zur Störstellenpassivierung und Architekturoptimierung für den Druckprozess adaptiert werden kann.

In Summe zeigen die entwickelten Prozesse, dass sowohl Tintenstrahl-gedruckte Perowskit-Absorberschichten als auch Ladungsträgertransportschichten sich für effiziente, kurzzeitstabile PSZ bzw. Tandem-Solarzellen eignen und wie die Trocknung und Kristallisation der Perowskit-Dünnschicht observiert und beeinflusst werden kann. Während die das komplette Forschungsfeld betreffenden Herausforderungen der Langzeitstabilität und der hohen Wirkungsgradschwankungen bzw. deren schon jetzt teilweise vorgestellten Lösungsstrategien[50] sich auch auf den Tintenstrahl-druck übertragen lassen und potentiell auch hier zu stabileren Prozessen und höheren Wirkungsgraden führen, gibt es auch noch spezifische Probleme zu überwinden. So zeigt sich insbesondere beim flächigen Aufskalieren, dass der Vakuumtrocknungsprozess bzw. die verwendeten Lösungsmittel mit dem abgeschiedenen Gesamtvolumen angepasst werden müssen, da der hohe Prozentsatz an Hochsiedern im Nassfilm zu einer nachteiligen Lösungsmittelatmosphäre und damit rauen Oberflächen führt. Einfache Lösungswege hierzu sind zum Beispiel ein zusätzlicher Gasfluss während des Vakuumtrocknens[179], was aufgrund der strukturierten Deposition im Tintenstrahl-druck mit einem geeigneten Startzeitpunkt des Gasflusses verbunden sein muss und im Optimalfall nicht als Punktquelle sondern Substrat-breite Quelle ähnlich eines Laminarflusses realisiert werden sollte, um lokal unterschiedliche Trocknungsraten zu vermeiden. Ebenso verändert sich der initiale Fließvorgang während der Trocknung, was bei Beibehaltung des Lösungsmittelsystems mit einem Kaskade-artigen Evakuierungsverhalten angepasst werden kann. Hierfür ist die Integration eines automatisierten Ventilsystems zur Ratenregelung des Vakuumtrocknungsprozesses notwendig.

Durch das ultimative Ziel der Perowskit-Silicium-Tandem-Photovoltaik muss die Depositionsmethode der Perowskit-Halbzelle bei monolithischer Verschaltung mit zur Lichteinkopplung optimierten texturierten Si-Solarzellen kompatibel sein. Mit zunehmender Rauigkeit der Si-Zellen ergeben sich allerdings zum einen die Benetzungsprobleme durch Überbenetzung und zum anderen werden minimale Schichtdicken in der Größenordnung der Rautiefe benötigt um geringe Shunt-Widerstände und Kurzschlüsse zu vermeiden. Auch wenn Simulationen planarisierter Mikrometer-dicker Perowskit-Absorberschichten auf texturierten Si-Solarzellen nur kleine Einbußen für den letztendlichen Wirkungsgrad gegenüber dünnen vollständig texturierten Tandemsolarzellen voraussetzen[443], müssen die abgeschiedenen Perowskit-Schichten mit homogenem Transformationsgrad und optimalerweise mit wenigen horizontalen Korngrenzen realisiert werden, was aufgrund der Textur und damit unterschiedlicher lokaler Nassfilmschichtdicke mit steigender Rautiefe mit dem gezeigten Prozess schwieriger wird. Ein Weg zur homogenen konformen Beschichtung vollständig texturierten Perowskit-Si-Tandemsolarzellen ist durch eine hybrides Zweischritt-Depositionsverfahren aus physikalischer Gasphasenabscheidung einer $(\text{CsX})\text{PbX}_2$ -Schicht und der Flüssigphasen-Deposition einer AX-Tinte zur Umwandlung gegeben.[440] Damit wurden mithilfe der Rotationsbeschichtung schon Wirkungsgrade von $> 30 \%$ realisiert[9] und auch der Tintenstrahl-druck ist hier ein möglicher schon in Evaluation befindlicher Kandidat.[448]

Dadurch, dass sich das Tintenstrahl-druckverfahren durch die digitale Strukturierungsmöglichkeit auszeichnet,

wäre eine vollständig gedruckte Architektur über die bereits hier demonstrierten Ladungsträgertransport- und Absorberschichten hinaus inklusive den Elektroden wünschenswert. Während die Anforderungen an einen Topoelektrodruckprozess direkt auf die unterliegenden Schichten durch die Temperaturkompatibilität und Lösungsmittelorthogonalität erschwert sind, kann durch Prägedruckverfahren Abhilfe geschaffen werden. Hierfür werden die Elektroden auf ein separates Substrat gedruckt mit der Option der Kombination mit einer ebenfalls für die Abscheidung auf den Absorber inkompatiblen Ladungsträgertransportschicht, und dann mit Druck und leichter Erwärmung mit dem unteren Substrat verbunden.[425, 449] Damit lassen sich vollständig gedruckte Architekturen mit semitransparenten Nanodraht-Elektroden und thermisch Blitzröhren gesinterten Metallnanopartikelelektroden auf flexiblen Folien abscheiden, sodass auch optoelektronische Anwendungen jenseits der Photovoltaik mit komplexeren Druckmustern realisiert werden können, wie bereits mit einer Adaption des hier entwickelten Prozess für flexible Röntgen-Strahlen-Detektoren demonstriert wurde.[24, 450]

Literatur

- [1] “Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change”. In: *Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC)*. Hrsg. von V. Masson-Delmotte u. a. Genf, 2021.
- [2] Joeri Rogelj u. a. “Paris Agreement climate proposals need a boost to keep warming well below 2 °C”. In: *Nature* 534.7609 (Juni 2016), S. 631–639. DOI: 10.1038/nature18307.
- [3] Malte Meinshausen u. a. “Realization of Paris Agreement pledges may limit warming just below 2 °C”. In: *Nature* 604.7905 (Apr. 2022), S. 304–309. DOI: 10.1038/s41586-022-04553-z.
- [4] Simon Philipps und Werner Warmuth. *Fraunhofer ISE: Photovoltaics Report*. 2022. URL: <https://www.ise.fraunhofer.de/content/dam/ise/de/documents/publications/studies/Photovoltaics-Report.pdf> (besucht am 31. 12. 2022).
- [5] Christoph Kost u. a. *Fraunhofer ISE: Levelized Cost of Electricity Renewable Energy Technologies*. 2021. URL: https://www.ise.fraunhofer.de/content/dam/ise/en/documents/publications/studies/EN2021%7B%5C_%7DFraunhofer-ISE%7B%5C_%7DLCOE%7B%5C_%7DRenewable%7B%5C_%7DEnergy%7B%5C_%7DTechnologies.pdf (besucht am 01. 11. 2022).
- [6] National Renewable Energy Laboratory (NREL). *Best Research-Cell Efficiency Chart*. 2023. URL: www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html (besucht am 19. 03. 2023).
- [7] Sven Rühle. “Tabulated values of the Shockley-Queisser limit for single junction solar cells”. In: *Solar Energy* 130 (Juni 2016), S. 139–147. DOI: 10.1016/j.solener.2016.02.015.
- [8] William Shockley und Hans J. Queisser. *Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells*. DOI: 10.1063/1.1736034.
- [9] École Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL). *Two new world records on perovskite/silicon tandem solar cells*. 2022. URL: <https://actu.epfl.ch/news/two-new-world-records-on-perovskitesilicon-tandem/> (besucht am 31. 12. 2022).
- [10] Helmholtz Zentrum Berlin. *World record back at HZB: Tandem solar cell achieves 32.5 percent efficiency*. 2022. URL: https://www.helmholtz-berlin.de/pubbin/news%7B%5C_%7Dseite?nid=24348;sprache=en (besucht am 31. 12. 2022).
- [11] Chelsea Q. Xia u. a. “Limits to Electrical Mobility in Lead-Halide Perovskite Semiconductors”. In: *The Journal of Physical Chemistry Letters* 12.14 (Apr. 2021), S. 3607–3617. DOI: 10.1021/acs.jpcclett.1c00619.
- [12] Guan-Woo Kim und Annamaria Petrozza. “Defect Tolerance and Intolerance in Metal-Halide Perovskites”. In: *Advanced Energy Materials* 10.37 (Okt. 2020), S. 2001959. DOI: 10.1002/aenm.202001959.
- [13] James M. Ball und Annamaria Petrozza. “Defects in perovskite-halides and their effects in solar cells”. In: *Nature Energy* 1.11 (Nov. 2016), S. 16149. DOI: 10.1038/nenergy.2016.149.
- [14] Yana Vaynzof. “The Future of Perovskite Photovoltaics—Thermal Evaporation or Solution Processing?” In: *Advanced Energy Materials* 10.48 (Dez. 2020), S. 2003073. DOI: 10.1002/aenm.202003073.

- [15] Hang Li u. a. “Sequential vacuum-evaporated perovskite solar cells with more than 24% efficiency”. In: *Science Advances* 8.28 (Juli 2022). DOI: 10.1126/sciadv.abo7422.
- [16] Jeffrey P. Spindler, John W. Hamer und Marina E. Kondakova. “OLED Manufacturing Equipment and Methods”. In: *Handbook of Advanced Lighting Technology*. Cham: Springer International Publishing, 2017, S. 417–441. DOI: 10.1007/978-3-319-00176-0_26.
- [17] Ian A. Howard u. a. “Coated and Printed Perovskites for Photovoltaic Applications”. In: *Advanced Materials* 31.26 (Juni 2019), S. 1806702. DOI: 10.1002/adma.201806702.
- [18] H. L. Wells. “On the caesium- and the potassium-lead halides”. In: *American Journal of Science* s3-45.266 (Feb. 1893), S. 121–134. DOI: 10.2475/ajs.s3-45.266.121.
- [19] Akihiro Kojima u. a. “Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells”. In: *Journal of the American Chemical Society* 131.17 (Mai 2009), S. 6050–6051. DOI: 10.1021/ja809598r.
- [20] Hui Li und Wei Zhang. “Perovskite Tandem Solar Cells: From Fundamentals to Commercial Deployment”. In: *Chemical Reviews* 120.18 (Sep. 2020), S. 9835–9950. DOI: 10.1021/acs.chemrev.9b00780.
- [21] Jin Young Kim u. a. “High-Efficiency Perovskite Solar Cells”. In: *Chemical Reviews* 120.15 (Aug. 2020), S. 7867–7918. DOI: 10.1021/acs.chemrev.0c00107.
- [22] Dexin Yang u. a. “Toward Stable and Efficient Perovskite Light-Emitting Diodes”. In: *Advanced Functional Materials* 32.9 (Feb. 2022), S. 2109495. DOI: 10.1002/adfm.202109495.
- [23] Qing Zhang u. a. “Halide Perovskite Semiconductor Lasers: Materials, Cavity Design, and Low Threshold”. In: *Nano Letters* 21.5 (März 2021), S. 1903–1914. DOI: 10.1021/acs.nanolett.0c03593.
- [24] Henning Mescher u. a. “Flexible Inkjet-Printed Triple Cation Perovskite X-ray Detectors”. In: *ACS Applied Materials & Interfaces* 12.13 (Apr. 2020), S. 15774–15784. DOI: 10.1021/acsami.9b14649.
- [25] Tiebin Yang, Feng Li und Rongkun Zheng. “Recent advances in radiation detection technologies enabled by metal-halide perovskites”. In: *Materials Advances* 2.21 (2021), S. 6744–6767. DOI: 10.1039/D1MA00569C.
- [26] Yan Zhao, Chenglong Li und Liang Shen. “Recent research process on perovskite photodetectors: A review for photodetector—materials, physics, and applications”. In: *Chinese Physics B* 27.12 (Dez. 2018), S. 127806. DOI: 10.1088/1674-1056/27/12/127806.
- [27] Jin-Wook Lee u. a. “Rethinking the A cation in halide perovskites”. In: *Science* 375.6583 (Feb. 2022). DOI: 10.1126/science.abj1186.
- [28] V. M. Goldschmidt. “Die Gesetze der Krystallochemie”. In: *Die Naturwissenschaften* 14.21 (Mai 1926), S. 477–485. DOI: 10.1007/BF01507527.
- [29] Chonghea Li u. a. “Formability of ABX₃ (X = F, Cl, Br, I) halide perovskites”. In: *Acta Crystallographica Section B Structural Science* 64.6 (Dez. 2008), S. 702–707. DOI: 10.1107/S0108768108032734.
- [30] Bumseop Kim, Jeongwoo Kim und Noejung Park. “First-principles identification of the charge-shifting mechanism and ferroelectricity in hybrid halide perovskites”. In: *Scientific Reports* 10.1 (Dez. 2020), S. 19635. DOI: 10.1038/s41598-020-76742-7.
- [31] Qiaojiao Gao u. a. “Halide Perovskite Crystallization Processes and Methods in Nanocrystals, Single Crystals, and Thin Films”. In: *Advanced Materials* (Juli 2022), S. 2200720. DOI: 10.1002/adma.202200720.
- [32] Riley E. Brandt u. a. “Identifying defect-tolerant semiconductors with high minority-carrier lifetimes: beyond hybrid lead halide perovskites”. In: *MRS Communications* 5.2 (Juni 2015), S. 265–275. DOI: 10.1557/mrc.2015.26.

- [33] K. Momma und F. Izumi. “VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data”. In: *J. Appl. Crystallogr.* 44 (2011), S. 1272–1276. DOI: 10.1107/S0021889811038970.
- [34] P. S. Whitfield u. a. “Structures, Phase Transitions and Tricritical Behavior of the Hybrid Perovskite Methyl Ammonium Lead Iodide”. In: *Scientific Reports* 6.1 (Dez. 2016), S. 35685. DOI: 10.1038/srep35685.
- [35] Ying Su u. a. “Highly Controllable and Efficient Synthesis of Mixed-Halide CsPbX₃ (X = Cl, Br, I) Perovskite QDs toward the Tunability of Entire Visible Light”. In: *ACS Applied Materials & Interfaces* 9.38 (Sep. 2017), S. 33020–33028. DOI: 10.1021/acsami.7b10612.
- [36] Anna Amat u. a. “Cation-Induced Band-Gap Tuning in Organohalide Perovskites: Interplay of Spin-Orbit Coupling and Octahedra Tilting”. In: *Nano Letters* 14.6 (Juni 2014), S. 3608–3616. DOI: 10.1021/nl5012992.
- [37] Mark T. Weller u. a. “Cubic Perovskite Structure of Black Formamidinium Lead Iodide, α -[HC(NH₂)₂]PbI₃, at 298 K”. In: *The Journal of Physical Chemistry Letters* 6.16 (Aug. 2015), S. 3209–3212. DOI: 10.1021/acs.jpcllett.5b01432.
- [38] Feng Hao u. a. “Anomalous Band Gap Behavior in Mixed Sn and Pb Perovskites Enables Broadening of Absorption Spectrum in Solar Cells”. In: *Journal of the American Chemical Society* 136.22 (Juni 2014), S. 8094–8099. DOI: 10.1021/ja5033259.
- [39] Zhaosheng Hu u. a. “A Review on Energy Band-Gap Engineering for Perovskite Photovoltaics”. In: *Solar RRL* 3.12 (Dez. 2019), S. 1900304. DOI: 10.1002/solr.201900304.
- [40] Wan-Jian Yin, Tingting Shi und Yanfa Yan. “Unusual defect physics in CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cell absorber”. In: *Applied Physics Letters* 104.6 (Feb. 2014), S. 063903. DOI: 10.1063/1.4864778.
- [41] Luis K. Ono, Shengzhong (Frank) Liu und Yabing Qi. “Reducing Detrimental Defects for High-Performance Metal Halide Perovskite Solar Cells”. In: *Angewandte Chemie International Edition* 59.17 (Apr. 2020), S. 6676–6698. DOI: 10.1002/anie.201905521.
- [42] Artem A. Bakulin u. a. “Real-Time Observation of Organic Cation Reorientation in Methylammonium Lead Iodide Perovskites”. In: *The Journal of Physical Chemistry Letters* 6.18 (Sep. 2015), S. 3663–3669. DOI: 10.1021/acs.jpcllett.5b01555.
- [43] Jung-Hoon Lee u. a. “Resolving the Physical Origin of Octahedral Tilting in Halide Perovskites”. In: *Chemistry of Materials* 28.12 (Juni 2016), S. 4259–4266. DOI: 10.1021/acs.chemmater.6b00968.
- [44] Markus Becker, Thorsten Klüner und Michael Wark. “Formation of hybrid ABX₃ perovskite compounds for solar cell application: first-principles calculations of effective ionic radii and determination of tolerance factors”. In: *Dalton Transactions* 46.11 (2017), S. 3500–3509. DOI: 10.1039/C6DT04796C.
- [45] Saba Gharibzadeh u. a. “Record Open-Circuit Voltage Wide-Bandgap Perovskite Solar Cells Utilizing 2D/3D Perovskite Heterostructure”. In: *Advanced Energy Materials* 9.21 (Juni 2019), S. 1803699. DOI: 10.1002/aenm.201803699.
- [46] Randi Azmi u. a. “Damp heat-stable perovskite solar cells with tailored-dimensionality 2D/3D heterojunctions”. In: *Science* 376.6588 (Apr. 2022), S. 73–77. DOI: 10.1126/science.abm5784.
- [47] Saba Gharibzadeh u. a. “Two birds with one stone: dual grain-boundary and interface passivation enables >22% efficient inverted methylammonium-free perovskite solar cells”. In: *Energy & Environmental Science* 14.11 (2021), S. 5875–5893. DOI: 10.1039/D1EE01508G.
- [48] Chan Myae Myae Soe u. a. “New Type of 2D Perovskites with Alternating Cations in the Interlayer Space, (C(NH₂)₃)(CH₃NH₃)_nPbnI_{3n+1}: Structure, Properties, and Photovoltaic Performance”. In: *Journal of the American Chemical Society* (Nov. 2017), jacs.7b09096. DOI: 10.1021/jacs.7b09096.
- [49] Fei Zhang u. a. “Advances in two-dimensional organic-inorganic hybrid perovskites”. In: *Energy & Environmental Science* 13.4 (2020), S. 1154–1186. DOI: 10.1039/C9EE03757H.

- [50] Siraj Sidhik u. a. “Deterministic fabrication of 3D/2D perovskite bilayer stacks for durable and efficient solar cells”. In: *Science* 377.6613 (Sep. 2022), S. 1425–1430. DOI: 10.1126/science.abq7652.
- [51] Haoran Lin u. a. “Low-Dimensional Organometal Halide Perovskites”. In: *ACS Energy Letters* 3.1 (Jan. 2018), S. 54–62. DOI: 10.1021/acseenergylett.7b00926.
- [52] Mahdi Malekshahi Byranvand u. a. “Recent Progress in Mixed A-Site Cation Halide Perovskite Thin-Films and Nanocrystals for Solar Cells and Light-Emitting Diodes”. In: *Advanced Optical Materials* 10.14 (Juli 2022), S. 2200423. DOI: 10.1002/adom.202200423.
- [53] Michael Saliba u. a. “Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: improved stability, reproducibility and high efficiency”. In: *Energy Environ. Sci.* 9.6 (2016), S. 1989–1997. DOI: 10.1039/C5EE03874J.
- [54] Michael Saliba u. a. “M. Saliba et al.- Incorporation of rubidium cations into perovskite solar cells improves photovoltaic performance (2016 Science)”. In: 5557. September (2016).
- [55] Jonas A. Schwenzler u. a. “Thermal Stability and Cation Composition of Hybrid Organic–Inorganic Perovskites”. In: *ACS Applied Materials & Interfaces* 13.13 (Apr. 2021), S. 15292–15304. DOI: 10.1021/acsaami.1c01547.
- [56] Zhen Li u. a. “Stabilizing Perovskite Structures by Tuning Tolerance Factor: Formation of Formamidinium and Cesium Lead Iodide Solid-State Alloys”. In: *Chemistry of Materials* 28.1 (Jan. 2016), S. 284–292. DOI: 10.1021/acs.chemmater.5b04107.
- [57] Wanchun Xiang u. a. “Intermediate phase engineering of halide perovskites for photovoltaics”. In: *Joule* 6.2 (Feb. 2022), S. 315–339. DOI: 10.1016/j.joule.2021.11.013.
- [58] S.-R. Bae, D.Y. Heo und S.Y. Kim. “Recent progress of perovskite devices fabricated using thermal evaporation method: Perspective and outlook”. In: *Materials Today Advances* 14 (Juni 2022), S. 100232. DOI: 10.1016/j.mtadv.2022.100232.
- [59] Victor K. LaMer und Robert H. Dinegar. “Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols”. In: *Journal of the American Chemical Society* 72.11 (Nov. 1950), S. 4847–4854. DOI: 10.1021/ja01167a001.
- [60] Minsu Jung u. a. “Perovskite precursor solution chemistry: from fundamentals to photovoltaic applications”. In: *Chemical Society Reviews* 48.7 (2019), S. 2011–2038. DOI: 10.1039/C8CS00656C.
- [61] Fang Yao u. a. “Room-temperature liquid diffused separation induced crystallization for high-quality perovskite single crystals”. In: *Nature Communications* 11.1 (Dez. 2020), S. 1194. DOI: 10.1038/s41467-020-15037-x.
- [62] Lili Gao und GuanJun Yang. “Organic-Inorganic Halide Perovskites: From Crystallization of Polycrystalline Films to Solar Cell Applications”. In: *Solar RRL* 4.2 (Feb. 2020), S. 1900200. DOI: 10.1002/solr.201900200.
- [63] Christopher B. Whitehead, Saim Özkar und Richard G. Finke. “LaMer’s 1950 Model for Particle Formation of Instantaneous Nucleation and Diffusion-Controlled Growth: A Historical Look at the Model’s Origins, Assumptions, Equations, and Underlying Sulfur Sol Formation Kinetics Data”. In: *Chemistry of Materials* 31.18 (Sep. 2019), S. 7116–7132. DOI: 10.1021/acs.chemmater.9b01273.
- [64] Peter G. Vekilov. “The two-step mechanism of nucleation of crystals in solution”. In: *Nanoscale* 2.11 (2010), S. 2346. DOI: 10.1039/c0nr00628a.
- [65] Yan Li u. a. “Ultra-high open-circuit voltage of perovskite solar cells induced by nucleation thermodynamics on rough substrates”. In: *Scientific Reports* 7.1 (Mai 2017), S. 46141. DOI: 10.1038/srep46141.
- [66] Cheng Bi u. a. “Non-wetting surface-driven high-aspect-ratio crystalline grain growth for efficient hybrid perovskite solar cells”. In: *Nature Communications* 6.1 (Nov. 2015), S. 7747. DOI: 10.1038/ncomms8747.

- [67] Yang Bai u. a. "A pure and stable intermediate phase is key to growing aligned and vertically monolithic perovskite crystals for efficient PIN planar perovskite solar cells with high processibility and stability". In: *Nano Energy* 34 (Apr. 2017), S. 58–68. DOI: 10.1016/j.nanoen.2017.02.019.
- [68] Kai Zhang u. a. "A prenucleation strategy for ambient fabrication of perovskite solar cells with high device performance uniformity". In: *Nature Communications* 11.1 (Dez. 2020), S. 1006. DOI: 10.1038/s41467-020-14715-0.
- [69] Hang Zhao u. a. "Improvement of Colloidal Characteristics in a Precursor Solution by a PbI₂-(DMSO)₂ Complex for Efficient Nonstoichiometrically Prepared CsPbI_{2.8}Br_{0.2} Perovskite Solar Cells". In: *ACS Applied Materials & Interfaces* 12.43 (Okt. 2020), S. 48756–48764. DOI: 10.1021/acsami.0c11994.
- [70] Yuanyuan Zhou u. a. "Microstructures of Organometal Trihalide Perovskites for Solar Cells: Their Evolution from Solutions and Characterization". In: *The Journal of Physical Chemistry Letters* 6.23 (Dez. 2015), S. 4827–4839. DOI: 10.1021/acs.jpcllett.5b01843.
- [71] Daming Zheng u. a. "Control of perovskite film crystallization and growth direction to target homogeneous monolithic structures". In: *Nature Communications* 13.1 (Nov. 2022), S. 6655. DOI: 10.1038/s41467-022-34332-3.
- [72] Alexander D. Taylor u. a. "A general approach to high-efficiency perovskite solar cells by any antisolvent". In: *Nature Communications* 12.1 (Dez. 2021), S. 1878. DOI: 10.1038/s41467-021-22049-8.
- [73] Hanlin Hu u. a. "Room-Temperature Meniscus Coating of >20% Perovskite Solar Cells: A Film Formation Mechanism Investigation". In: *Advanced Functional Materials* 29.25 (Juni 2019), S. 1900092. DOI: 10.1002/adfm.201900092.
- [74] Simon Ternes u. a. "Drying and Coating of Perovskite Thin Films: How to Control the Thin Film Morphology in Scalable Dynamic Coating Systems". In: *ACS Appl. Mater. Interfaces* 14.9 (2022), S. 11300–11312. DOI: doi.org/10.1021/acsami.1c22363.
- [75] Wilhelm Ostwald. "Studien über die Bildung und Umwandlung fester Körper". In: *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 22 (1897), S. 289–330.
- [76] Tze-Bin Song u. a. "Revealing the Dynamics of Hybrid Metal Halide Perovskite Formation via Multimodal In Situ Probes". In: *Advanced Functional Materials* 30.6 (Feb. 2020), S. 1908337. DOI: 10.1002/adfm.201908337.
- [77] Maged Abdelsamie u. a. "Mechanism of Additive-Assisted Room-Temperature Processing of Metal Halide Perovskite Thin Films". In: *ACS Applied Materials & Interfaces* 13.11 (März 2021), S. 13212–13225. DOI: 10.1021/acsami.0c22630.
- [78] J. Bing u. a. "Understanding how chlorine additive in a dynamic sequential process affects FA0.3MA0.7PbI₃ perovskite film growth for solar cell application". In: *Materials Today Energy* 18 (Dez. 2020), S. 100551. DOI: 10.1016/j.mtener.2020.100551.
- [79] Peter Würfel. *Physics of Solar Cells*. Wiley, Jan. 2005. DOI: 10.1002/9783527618545.
- [80] Shahzada Ahmad, Samrana Kazim und Michael Grätzel. *Perovskite Solar Cells*. Hrsg. von Michael Grätzel, Shahzada Ahmad und Samrana Kazim. Wiley, Dez. 2021. DOI: 10.1002/9783527825790.
- [81] Inès Massiot, Andrea Cattoni und Stéphane Collin. "Progress and prospects for ultrathin solar cells". In: *Nature Energy* 5.12 (Dez. 2020), S. 959–972. DOI: 10.1038/s41560-020-00714-4.
- [82] Atsuhiko Miyata u. a. "Direct measurement of the exciton binding energy and effective masses for charge carriers in organic–inorganic tri-halide perovskites". In: *Nature Physics* 11.7 (Juli 2015), S. 582–587. DOI: 10.1038/nphys3357.
- [83] Paul Bouteyre u. a. "Room-Temperature Cavity Polaritons with 3D Hybrid Perovskite: Toward Large-Surface Polaritonic Devices". In: *ACS Photonics* 6.7 (Juli 2019), S. 1804–1811. DOI: 10.1021/acsp Photonics.9b00625.

- [84] Vincent M. Le Corre u. a. “Revealing Charge Carrier Mobility and Defect Densities in Metal Halide Perovskites via Space-Charge-Limited Current Measurements”. In: *ACS Energy Letters* 6.3 (März 2021), S. 1087–1094. DOI: 10.1021/acsenerylett.0c02599.
- [85] Shanshan Zhang u. a. “Defect/Interface Recombination Limited Quasi-Fermi Level Splitting and Open-Circuit Voltage in Mono- and Triple-Cation Perovskite Solar Cells”. In: *ACS Applied Materials & Interfaces* 12.33 (Aug. 2020), S. 37647–37656. DOI: 10.1021/acssami.0c02960.
- [86] Pietro Caprioglio u. a. “On the Relation between the Open-Circuit Voltage and Quasi-Fermi Level Splitting in Efficient Perovskite Solar Cells”. In: *Advanced Energy Materials* 9.33 (Sep. 2019), S. 1901631. DOI: 10.1002/aenm.201901631.
- [87] Martin Stolterfoht u. a. “The impact of energy alignment and interfacial recombination on the internal and external open-circuit voltage of perovskite solar cells”. In: *Energy & Environmental Science* 12.9 (2019), S. 2778–2788. DOI: 10.1039/C9EE02020A.
- [88] Weichuang Yang u. a. “Unlocking Voltage Potentials of Mixed-Halide Perovskite Solar Cells via Phase Segregation Suppression”. In: *Advanced Functional Materials* 32.12 (März 2022), S. 2110698. DOI: 10.1002/adfm.202110698.
- [89] Terry Chien-Jen Yang u. a. “High-Bandgap Perovskite Materials for Multijunction Solar Cells”. In: *Joule* 2.8 (Aug. 2018), S. 1421–1436. DOI: 10.1016/j.joule.2018.05.008.
- [90] Bo Chen u. a. “Imperfections and their passivation in halide perovskite solar cells”. In: *Chemical Society Reviews* 48.14 (2019), S. 3842–3867. DOI: 10.1039/C8CS00853A.
- [91] Pengjun Zhao, Byeong Jo Kim und Hyun Suk Jung. “Passivation in perovskite solar cells: A review”. In: *Materials Today Energy* 7 (März 2018), S. 267–286. DOI: 10.1016/j.mtener.2018.01.004.
- [92] Guang Yang u. a. “Defect engineering in wide-bandgap perovskites for efficient perovskite–silicon tandem solar cells”. In: *Nature Photonics* 16.8 (Aug. 2022), S. 588–594. DOI: 10.1038/s41566-022-01033-8.
- [93] F. S. Goucher u. a. “Theory and Experiment for a Germanium p–n Junction”. In: *Physical Review* 81.4 (Feb. 1951), S. 637–638. DOI: 10.1103/PhysRev.81.637.2.
- [94] Pietro Caprioglio u. a. “On the Origin of the Ideality Factor in Perovskite Solar Cells”. In: *Advanced Energy Materials* 10.27 (Juli 2020), S. 2000502. DOI: 10.1002/aenm.202000502.
- [95] Jonas Alexander Schwenzer u. a. “Temperature Variation Induced Performance Decline of Perovskite Solar Cells”. In: *Applied Materials & Interfaces* (2018). DOI: 10.1021/acssami.8b01033.
- [96] Jun Peng u. a. “Centimetre-scale perovskite solar cells with fill factors of more than 86 per cent”. In: *Nature* 601.7894 (Jan. 2022), S. 573–578. DOI: 10.1038/s41586-021-04216-5.
- [97] Daniel A. Jacobs u. a. “Hysteresis phenomena in perovskite solar cells: the many and varied effects of ionic accumulation”. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 19.4 (2017), S. 3094–3103. DOI: 10.1039/C6CP06989D.
- [98] Dae-Yong Son u. a. “Universal Approach toward Hysteresis-Free Perovskite Solar Cell via Defect Engineering”. In: *Journal of the American Chemical Society* (2018), jacs.7b10430. DOI: 10.1021/jacs.7b10430.
- [99] Nir Tessler und Yana Vaynzof. “Preventing Hysteresis in Perovskite Solar Cells by Undoped Charge Blocking Layers”. In: *ACS Applied Energy Materials* 1.2 (Feb. 2018), S. 676–683. DOI: 10.1021/acsaem.7b00176.
- [100] Giles E. Eperon, Maximilian T. Hörantner und Henry J. Snaith. “Metal halide perovskite tandem and multiple-junction photovoltaics”. In: *Nature Reviews Chemistry* 1.12 (Dez. 2017), S. 0095. DOI: 10.1038/s41570-017-0095.

- [101] Philipp Tockhorn u. a. “Three-Terminal Perovskite/Silicon Tandem Solar Cells with Top and Interdigitated Rear Contacts”. In: *ACS Applied Energy Materials* 3.2 (Feb. 2020), S. 1381–1392. DOI: 10.1021/acsaem.9b01800.
- [102] S. Akhil u. a. “Review on perovskite silicon tandem solar cells: Status and prospects 2T, 3T and 4T for real world conditions”. In: *Materials & Design* 211 (Dez. 2021), S. 110138. DOI: 10.1016/j.matdes.2021.110138.
- [103] Marco A. Ruiz-Preciado u. a. “Monolithic Two-Terminal Perovskite/CIS Tandem Solar Cells with Efficiency Approaching 25%”. In: *ACS Energy Letters* 7.7 (Juli 2022), S. 2273–2281. DOI: 10.1021/acsenenergylett.2c00707.
- [104] Jixian Xu u. a. “Triple-halide wide-band gap perovskites with suppressed phase segregation for efficient tandems”. In: *Science* 367.6482 (März 2020), S. 1097–1104. DOI: 10.1126/science.aaz5074.
- [105] Kevin A. Bush u. a. “Compositional Engineering for Efficient Wide Band Gap Perovskites with Improved Stability to Photoinduced Phase Segregation”. In: *ACS Energy Letters* 3.2 (Feb. 2018), S. 428–435. DOI: 10.1021/acsenenergylett.7b01255.
- [106] B.-J. de Gans, P. C. Duineveld und U. S. Schubert. “Inkjet Printing of Polymers: State of the Art and Future Developments”. In: *Advanced Materials* 16.3 (2004), S. 203–213. DOI: 10.1002/adma.200300385.
- [107] Brian Derby. “Inkjet Printing of Functional and Structural Materials: Fluid Property Requirements, Feature Stability, and Resolution”. In: *Annual Review of Materials Research* 40.1 (2010), S. 395–414. DOI: 10.1146/annurev-matsci-070909-104502.
- [108] G D Martin, S D Hoath und I M Hutchings. “Inkjet printing - the physics of manipulating liquid jets and drops”. In: *Journal of Physics: Conference Series* 105 (März 2008), S. 012001. DOI: 10.1088/1742-6596/105/1/012001.
- [109] J. E. Fromm. “Numerical Calculation of the Fluid Dynamics of Drop-on-Demand Jets”. In: *IBM Journal of Research and Development* 28.3 (Mai 1984), S. 322–333. DOI: 10.1147/rd.283.0322.
- [110] Fujifilm Dimatix. *Frequently Asked Questions: Dimatix Materials Printer and Cartridge*. 2022. URL: https://asset.fujifilm.com/www/nl/files/2020-03/11aadfba9335c2dbd98041b0cb836cdf/FAQs%7B%5C_%7DDMP-2800%7B%5C_%7DSeries%7B%5C_%7DPrinter%7B%5C_%7DDMC-11600-Series-Cartridge.pdf (besucht am 01. 11. 2022).
- [111] Alexandre Gheno u. a. “Toward Highly Efficient Inkjet-Printed Perovskite Solar Cells Fully Processed Under Ambient Conditions and at Low Temperature”. In: *Solar RRL* 2.11 (Nov. 2018), S. 1800191. DOI: 10.1002/solr.201800191.
- [112] Hans M. Wyss u. a. “Mechanism for clogging of microchannels”. In: *Physical Review E* 74.6 (Dez. 2006), S. 061402. DOI: 10.1103/PhysRevE.74.061402.
- [113] Armin Heinrichsdobler u. a. “Pinhole-Free Inkjet Printing Strategies for Organic Electronics”. In: *Advanced Materials Technologies* 2.12 (Dez. 2017), S. 1700166. DOI: 10.1002/admt.201700166.
- [114] Daehwan Jang, Dongjo Kim und Jooho Moon. “Influence of Fluid Physical Properties on Ink-Jet Printability”. In: *Langmuir* 25.5 (März 2009), S. 2629–2635. DOI: 10.1021/1a900059m.
- [115] Fujifilm Dimatix. *Jettable Fluid Formulation Guidelines*. Techn. Ber. 2013.
- [116] N. Reis und B. Derby. “Ink Jet Deposition of Ceramic Suspensions: Modeling and Experiments of Droplet Formation”. In: *MRS Proceedings* 625 (Jan. 2000), S. 117. DOI: 10.1557/PROC-625-117.
- [117] Ruoyang Chen u. a. “Wetting and Drying of Colloidal Droplets: Physics and Pattern Formation”. In: *Advances in Colloid Science*. IntechOpen, Nov. 2016. DOI: 10.5772/65301.
- [118] N. Belmiloud u. a. “Dynamics of the Drying Defects Left by Residual Ultra-Pure Water Droplets on Silicon Substrate”. In: *ECS Journal of Solid State Science and Technology* 1.1 (2012), P34–P39. DOI: 10.1149/2.014201jss.

- [119] Daniel Orejon, Khellil Sefiane und Martin E. R. Shanahan. “Stick–Slip of Evaporating Droplets: Substrate Hydrophobicity and Nanoparticle Concentration”. In: *Langmuir* 27.21 (Nov. 2011), S. 12834–12843. DOI: 10.1021/la2026736.
- [120] Dataphysics-Instruments. *Understanding Interfaces*. URL: <https://www.dataphysics-instruments.com/knowledge/understanding-interfaces/> (besucht am 01. 11. 2022).
- [121] C R. *Technical Note T306e: Models for Surface Free Energy Calculation*. Techn. Ber. Krüss, 1999.
- [122] D. K. Owens und R. C. Wendt. “Estimation of the surface free energy of polymers”. In: *Journal of Applied Polymer Science* 13.8 (Aug. 1969), S. 1741–1747. DOI: 10.1002/app.1969.070130815.
- [123] W. Rabel. “Einige Aspekte der Benetzungstheorie und ihre Anwendung auf die Untersuchung und Veränderung der Oberflächeneigenschaften von Polymeren”. In: *Farbe und Lack* 77.10 (1971), S. 997–1005.
- [124] D. H. Kaelble. “Dispersion-Polar Surface Tension Properties of Organic Solids”. In: *The Journal of Adhesion* 2.2 (Apr. 1970), S. 66–81. DOI: 10.1080/0021846708544582.
- [125] Robert N. Wenzel. “RESISTANCE OF SOLID SURFACES TO WETTING BY WATER”. In: *Industrial & Engineering Chemistry* 28.8 (Aug. 1936), S. 988–994. DOI: 10.1021/ie50320a024.
- [126] John C. Berg. *Semi-empirical strategies for predicting adhesion*. Elsevier B.V., 2002, S. 1–73. DOI: 10.1016/b978-044451140-9/50001-9.
- [127] Changdeok Seo u. a. “Altering the coffee-ring effect by adding a surfactant-like viscous polymer solution”. In: *Scientific Reports* 7.1 (Dez. 2017), S. 500. DOI: 10.1038/s41598-017-00497-x.
- [128] Yehao Deng u. a. “Surfactant-controlled ink drying enables high-speed deposition of perovskite films for efficient photovoltaic modules”. In: *Nature Energy* 3.7 (Juli 2018), S. 560–566. DOI: 10.1038/s41560-018-0153-9.
- [129] Hua Hu und Ronald G. Larson. “Marangoni effect reverses coffee-ring depositions”. In: *Journal of Physical Chemistry B* 110.14 (2006), S. 7090–7094. DOI: 10.1021/jp0609232.
- [130] P. S. Brown u. a. *Drying and Deposition of Picolitre Droplets of Colloidal Suspensions in Binary Solvent Mixtures*. NIP28, 2012.
- [131] Zhenying Wang u. a. “Wetting and evaporation of multicomponent droplets”. In: *Physics Reports* 960 (Mai 2022), S. 1–37. DOI: 10.1016/j.physrep.2022.02.005.
- [132] Peter J. Yunker u. a. “Suppression of the coffee-ring effect by shape-dependent capillary interactions”. In: *Nature* 476.7360 (Aug. 2011), S. 308–311. DOI: 10.1038/nature10344.
- [133] Berend Jan De Gans und Ulrich S. Schubert. “Inkjet printing of well-defined polymer dots and arrays”. In: *Langmuir* 20.18 (2004), S. 7789–7793. DOI: 10.1021/la049469o.
- [134] Dan Soltman und Vivek Subramanian. “Inkjet-Printed Line Morphologies and Temperature Control of the Coffee Ring Effect”. In: *Langmuir* 24.5 (März 2008), S. 2224–2231. DOI: 10.1021/la7026847.
- [135] Aijing Gao u. a. “Printable CsPbBr₃ perovskite quantum dot ink for coffee ring-free fluorescent microarrays using inkjet printing”. In: *Nanoscale* 12.4 (2020), S. 2569–2577. DOI: 10.1039/C9NR09651E.
- [136] Changting Wei u. a. “A Universal Ternary-Solvent-Ink Strategy toward Efficient Inkjet-Printed Perovskite Quantum Dot Light-Emitting Diodes”. In: *Advanced Materials* 34.10 (März 2022), S. 2107798. DOI: 10.1002/adma.202107798.
- [137] Charles M Hansen. *Hansen solubility parameters: a user’s handbook*. CRC Press, 2007.
- [138] National Center for Biotechnology Information. *PubChem Compound Summary*. 2022. URL: pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/ (besucht am 01. 11. 2022).
- [139] Christian Laurence und Jean-François Gal. *Lewis Basicity and Affinity Scales: Data and Measurement*. 1. Aufl. Wiley, 2010.

- [140] Kira L. Gardner u. a. “Nonhazardous Solvent Systems for Processing Perovskite Photovoltaics”. In: *Advanced Energy Materials* 6.14 (Juli 2016), S. 1600386. DOI: 10.1002/aenm.201600386.
- [141] Nakita K. Noel u. a. “A low viscosity, low boiling point, clean solvent system for the rapid crystallisation of highly specular perovskite films”. In: *Energy Environ. Sci.* 10.1 (2017), S. 145–152. DOI: 10.1039/C6EE02373H.
- [142] Azin Babaei u. a. “Hansen theory applied to the identification of nonhazardous solvents for hybrid perovskite thin-films processing”. In: *Polyhedron* 147 (Juni 2018), S. 9–14. DOI: 10.1016/j.poly.2018.03.003.
- [143] Congcong Wu u. a. “Volatile solution: the way toward scalable fabrication of perovskite solar cells?” In: *Matter* 4.3 (März 2021), S. 775–793. DOI: 10.1016/j.matt.2020.12.025.
- [144] Jinzhao Li u. a. “20.8% Slot-Die Coated MAPbI₃ Perovskite Solar Cells by Optimal DMSO-Content and Age of 2-ME Based Precursor Inks”. In: *Advanced Energy Materials* 11.10 (März 2021), S. 2003460. DOI: 10.1002/aenm.202003460.
- [145] Andrei S. Tutantsev u. a. “New Pigeonholing Approach for Selection of Solvents Relevant to Lead Halide Perovskite Processing”. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 124.20 (Mai 2020), S. 11117–11123. DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c03661.
- [146] Viktor Gutmann. “Solvent effects on the reactivities of organometallic compounds”. In: *Coordination Chemistry Reviews* 18.2 (Feb. 1976), S. 225–255. DOI: 10.1016/S0010-8545(00)82045-7.
- [147] Simon Ternes u. a. “Drying Dynamics of Solution-Processed Perovskite Thin-Film Photovoltaics: In Situ Characterization, Modeling, and Process Control”. In: *Advanced Energy Materials* 9.39 (Okt. 2019), S. 1901581. DOI: 10.1002/aenm.201901581.
- [148] Xuezheng Dai u. a. “Meniscus fabrication of halide perovskite thin films at high throughput for large area and low-cost solar panels”. In: *International Journal of Extreme Manufacturing* 1.2 (Juni 2019), S. 022004. DOI: 10.1088/2631-7990/ab263e.
- [149] Maël Le Berre, Yong Chen und Damien Baigl. “From Convective Assembly to Landau–Levich Deposition of Multilayered Phospholipid Films of Controlled Thickness”. In: *Langmuir* 25.5 (März 2009), S. 2554–2557. DOI: 10.1021/1a803646e.
- [150] Ming He u. a. “Meniscus-assisted solution printing of large-grained perovskite films for high-efficiency solar cells”. In: *Nature Communications* 8 (Juli 2017), S. 16045. DOI: 10.1038/ncomms16045.
- [151] L. E. Scriven. “Physics and Applications of DIP Coating and Spin Coating”. In: *MRS Proceedings* 121 (Feb. 1988), S. 717. DOI: 10.1557/PROC-121-717.
- [152] Tobias Abzieher u. a. “Photovoltaic Devices: Electron-Beam-Evaporated Nickel Oxide Hole Transport Layers for Perovskite-Based Photovoltaics (Adv. Energy Mater. 12/2019)”. In: *Advanced Energy Materials* 9.12 (März 2019), S. 1970035. DOI: 10.1002/aenm.201970035.
- [153] N. Selvakumar und Harish C. Barshilia. “Review of physical vapor deposited (PVD) spectrally selective coatings for mid- and high-temperature solar thermal applications”. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 98 (März 2012), S. 1–23. DOI: 10.1016/j.solmat.2011.10.028.
- [154] N. Suresh Kumar und K. Chandra Babu Naidu. “A review on perovskite solar cells (PSCs), materials and applications”. In: *Journal of Materiomics* 7.5 (Sep. 2021), S. 940–956. DOI: 10.1016/j.jmat.2021.04.002.
- [155] Zonglong Zhu u. a. “Mesoporous SnO₂ single crystals as an effective electron collector for perovskite solar cells”. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 17.28 (2015), S. 18265–18268. DOI: 10.1039/C5CP01534K.

- [156] Qifei Wang u. a. “Crystallization Control of Ternary-Cation Perovskite Absorber in Triple-Mesoscopic Layer for Efficient Solar Cells”. In: *Advanced Energy Materials* 10.5 (Feb. 2020), S. 1903092. DOI: 10.1002/aenm.201903092.
- [157] Sagar Bhattarai u. a. “A detailed review of perovskite solar cells: Introduction, working principle, modelling, fabrication techniques, future challenges”. In: *Micro and Nanostructures* 172 (Dez. 2022), S. 207450. DOI: 10.1016/j.micrna.2022.207450.
- [158] Qi Jiang u. a. “Enhanced electron extraction using SnO₂ for high-efficiency planar-structure HC(NH₂)₂PbI₃-based perovskite solar cells”. In: *Nature Energy* 2.1 (Jan. 2017), S. 16177. DOI: 10.1038/nenergy.2016.177.
- [159] Hang Hu u. a. “Sn-Pb Mixed Perovskites with Fullerene-Derivative Interlayers for Efficient Four-Terminal All-Perovskite Tandem Solar Cells”. In: *Advanced Functional Materials* 32.12 (März 2022), S. 2107650. DOI: 10.1002/adfm.202107650.
- [160] Heetae Yoon u. a. “Hysteresis-free low-temperature-processed planar perovskite solar cells with 19.1% efficiency”. In: *Energy and Environmental Science* 9.7 (Juli 2016), S. 2262–2266. DOI: 10.1039/c6ee01037g.
- [161] Amran Al-Ashouri u. a. “Conformal monolayer contacts with lossless interfaces for perovskite single junction and monolithic tandem solar cells”. In: *Energy & Environmental Science* 12.11 (2019), S. 3356–3369. DOI: 10.1039/C9EE02268F.
- [162] Hyo-Joong Kim u. a. “Work function and interface control of amorphous IZO electrodes by MoO₃ layer grading for organic solar cells”. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 141 (Okt. 2015), S. 194–202. DOI: 10.1016/j.solmat.2015.05.036.
- [163] Juan Tirado u. a. “Air-Stable n–i–p Planar Perovskite Solar Cells Using Nickel Oxide Nanocrystals as Sole Hole-Transporting Material”. In: *ACS Applied Energy Materials* 2.7 (Juli 2019), S. 4890–4899. DOI: 10.1021/acsaem.9b00603.
- [164] Daisuke Kawade, Shigefusa F. Chichibu und Mutsumi Sugiyama. “Experimental determination of band offsets of NiO-based thin film heterojunctions”. In: *Journal of Applied Physics* 116.16 (Okt. 2014), S. 163108. DOI: 10.1063/1.4900737.
- [165] Amran Al-Ashouri u. a. “Monolithic perovskite/silicon tandem solar cell with >29% efficiency by enhanced hole extraction”. In: *Science* 370.6522 (Dez. 2020), S. 1300–1309. DOI: 10.1126/science.abd4016.
- [166] Shini Foo u. a. “Recent review on electron transport layers in perovskite solar cells”. In: *International Journal of Energy Research* (Apr. 2022). DOI: 10.1002/er.7958.
- [167] Gowri Manohari Arumugam u. a. “Inorganic hole transport layers in inverted perovskite solar cells: A review”. In: *Nano Select* 2.6 (Juni 2021), S. 1081–1116. DOI: 10.1002/nano.202000200.
- [168] Song Li u. a. “A brief review of hole transporting materials commonly used in perovskite solar cells”. In: *Rare Metals* 40.10 (Okt. 2021), S. 2712–2729. DOI: 10.1007/s12598-020-01691-z.
- [169] Zhen Li u. a. “Organometallic-functionalized interfaces for highly efficient inverted perovskite solar cells”. In: *Science* 376.6591 (Apr. 2022), S. 416–420. DOI: 10.1126/science.abm8566.
- [170] Jason J. Yoo u. a. “Efficient perovskite solar cells via improved carrier management”. In: *Nature* 590.7847 (Feb. 2021), S. 587–593. DOI: 10.1038/s41586-021-03285-w.
- [171] Martin Stolterfoht u. a. “How To Quantify the Efficiency Potential of Neat Perovskite Films: Perovskite Semiconductors with an Implied Efficiency Exceeding 28%”. In: *Advanced Materials* 32.17 (Apr. 2020), S. 2000080. DOI: 10.1002/adma.202000080.
- [172] Helge Eggers u. a. “Inkjet-Printed Micrometer-Thick Perovskite Solar Cells with Large Columnar Grains”. In: *Advanced Energy Materials* 10.6 (Feb. 2020), S. 1903184. DOI: 10.1002/aenm.201903184.

- [173] Fabian Schackmar u. a. "Perovskite Solar Cells with All-Inkjet-Printed Absorber and Charge Transport Layers". In: *Advanced Materials Technologies* 6.2 (Juli 2021), S. 2000271. DOI: 10.1002/admt.202000271.
- [174] Fabian Schackmar u. a. "In Situ Process Monitoring and Multichannel Imaging for Vacuum-Assisted Growth Control of Inkjet-Printed and Blade-Coated Perovskite Thin-Films". In: *Advanced Materials Technologies* (Nov. 2022), S. 2201331. DOI: 10.1002/admt.202201331.
- [175] T. Abzieher u. a. "Electron-Beam-Evaporated Nickel Oxide Hole Transport Layers for Perovskite-Based Photovoltaics". In: *Advanced Energy Materials* 9.12 (2019). DOI: 10.1002/aenm.201802995.
- [176] Valentina Rohnacher u. a. "Analytical Study of Solution-Processed Tin Oxide as Electron Transport Layer in Printed Perovskite Solar Cells". In: *Advanced Materials Technologies* 6.2 (Feb. 2021), S. 2000282. DOI: 10.1002/admt.202000282.
- [177] Ihteaz M. Hossain u. a. "Scalable Processing of Low-Temperature TiO₂ Nanoparticles for High-Efficiency Perovskite Solar Cells". In: *ACS Applied Energy Materials* 2.1 (Jan. 2019), S. 47–58. DOI: 10.1021/acsaem.8b01567.
- [178] Michael Saliba u. a. "Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: improved stability, reproducibility and high efficiency". In: *Energy Environ. Sci.* 9.6 (2016), S. 1989–1997. DOI: 10.1039/C5EE03874J.
- [179] Bahram Abdollahi Nejand u. a. "Scalable two-terminal all-perovskite tandem solar modules with a 19.1% efficiency". In: *Nature Energy* (Juli 2022). DOI: 10.1038/s41560-022-01059-w.
- [180] Qing Sun, Paul Fassl und Yana Vaynzof. "Large-Scale Compositional and Electronic Inhomogeneities in CH₃NH₃PbI₃ Perovskites and Their Effect on Device Performance". In: *ACS Applied Energy Materials* 1.6 (Juni 2018), S. 2410–2416. DOI: 10.1021/acsaem.8b00509.
- [181] Jaemin Kong u. a. "CO₂ doping of organic interlayers for perovskite solar cells". In: *Nature* 594.7861 (Juni 2021), S. 51–56. DOI: 10.1038/s41586-021-03518-y.
- [182] David B. Ritzer u. a. "Upscaling of perovskite solar modules: The synergy of fully evaporated layer fabrication and all-laser-scribed interconnections". In: *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 30.4 (Apr. 2022), S. 360–373. DOI: 10.1002/pip.3489.
- [183] IEC. *IEC 60904-9:2020 Photovoltaic devices - Part 9: Classification of solar simulator characteristics*. Techn. Ber. 2020, S. 59.
- [184] Michael Saliba und Lioz Etgar. "Current Density Mismatch in Perovskite Solar Cells". In: *ACS Energy Letters* 5.9 (Sep. 2020), S. 2886–2888. DOI: 10.1021/acsenenergylett.0c01642.
- [185] D. C. Miller u. a. "Examination of an optical transmittance test for photovoltaic encapsulation materials". In: *Reliability of Photovoltaic Cells, Modules, Components, and Systems VI*. International Society for Optics und Photonics, 2013, S. 882509.
- [186] Lisa Krückemeier u. a. "Understanding Transient Photoluminescence in Halide Perovskite Layer Stacks and Solar Cells". In: *Advanced Energy Materials* 11.19 (Mai 2021), S. 2003489. DOI: 10.1002/aenm.202003489.
- [187] Lisa Krückemeier u. a. "Consistent Interpretation of Electrical and Optical Transients in Halide Perovskite Layers and Solar Cells". In: *Advanced Energy Materials* 11.46 (Dez. 2021), S. 2102290. DOI: 10.1002/aenm.202102290.
- [188] Simon Ternes u. a. "In situ reflectance- photoluminescence imaging on solution-processed perovskite thin-films". In: *2021 IEEE 48th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*. IEEE, Juni 2021, S. 1472–1475. DOI: 10.1109/PVSC43889.2021.9518569.
- [189] Boyi Chen u. a. "Imaging Spatial Variations of Optical Bandgaps in Perovskite Solar Cells". In: *Advanced Energy Materials* 9.7 (2019), S. 1802790. DOI: 10.1002/aenm.201802790.

- [190] Krüss. *Glossary*. URL: <https://www.kruss-scientific.com/en/know-how/glossary> (besucht am 01.11.2022).
- [191] Göran Ström, Monica Fredriksson und Per Stenius. "Contact angles, work of adhesion, and interfacial tensions at a dissolving Hydrocarbon surface". In: *Journal of Colloid and Interface Science* 119.2 (Okt. 1987), S. 352–361. DOI: 10.1016/0021-9797(87)90280-3.
- [192] K.F. Gebhardt. *Grundlagen der physikalischen Chemie von Grenzflächen und Methoden zur Bestimmung grenzflächenenergetischer Größen*. Techn. Ber. FhG IGB Stuttgart, 1982.
- [193] Martin Grüßer u. a. "On the Droplet Size and Application of Wettability Analysis for the Development of Ink and Printing Substrates". In: *Langmuir* 35.38 (Sep. 2019), S. 12356–12365. DOI: 10.1021/acs.langmuir.9b01674.
- [194] F T und T W. *Technical Note TN316e: Determining the surface tension of liquids by measurements on pendant drop*. Techn. Ber. Krüss, 2010.
- [195] J.H. Scofield. "Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV". In: *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 8.2 (Jan. 1976), S. 129–137. DOI: 10.1016/0368-2048(76)80015-1.
- [196] A. Klein u. a. "Photoelectron spectroscopy in materials science and physical chemistry". In: *Bunsen-Magazin* 10.4 (2008), S. 124–139.
- [197] D. A. Shirley. "High-resolution x-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold". In: *Physical Review B* 5.12 (Juni 1972), S. 4709–4714. DOI: 10.1103/PhysRevB.5.4709.
- [198] Andrew. Proctor und Peter M. A. Sherwood. "Data analysis techniques in x-ray photoelectron spectroscopy". In: *Analytical Chemistry* 54.1 (Jan. 1982), S. 13–19. DOI: 10.1021/ac00238a008.
- [199] Niranjana Sahu, B. Parija und S. Panigrahi. "Fundamental understanding and modeling of spin coating process: A review". In: *Indian Journal of Physics* 83.4 (Apr. 2009), S. 493–502. DOI: 10.1007/s12648-009-0009-z.
- [200] Dongju Jang u. a. "Upscaling of Perovskite Photovoltaics". In: *Perovskite Solar Cells*. Wiley, Dez. 2021, S. 453–496. DOI: 10.1002/9783527825790.ch14.
- [201] Florian Mathies, Emil J. W. List-Kratochvil und Eva L. Unger. "Advances in Inkjet-Printed Metal Halide Perovskite Photovoltaic and Optoelectronic Devices". In: *Energy Technology* 8.4 (Apr. 2020), S. 1900991. DOI: 10.1002/ente.201900991.
- [202] Pengwei Li u. a. "Inkjet manipulated homogeneous large size perovskite grains for efficient and large-area perovskite solar cells". In: *Nano Energy* 46. January (Apr. 2018), S. 203–211. DOI: 10.1016/j.nanoen.2018.01.049.
- [203] Chao Liang u. a. "One-Step Inkjet Printed Perovskite in Air for Efficient Light Harvesting (Solar RRL 222152018)". In: *Solar RRL* 2.2 (2018), S. 1770150. DOI: 10.1002/solr.201770150.
- [204] Azhar Fakhruddin u. a. "Interfaces in Perovskite Solar Cells". In: *Advanced Energy Materials* 7.22 (Nov. 2017), S. 1700623. DOI: 10.1002/aenm.201700623.
- [205] Bruno Brunetti u. a. "On the Thermal and Thermodynamic (In)Stability of Methylammonium Lead Halide Perovskites". In: *Scientific Reports* 6.1 (Okt. 2016), S. 31896. DOI: 10.1038/srep31896.
- [206] Bertrand Philippe u. a. "Chemical and Electronic Structure Characterization of Lead Halide Perovskites and Stability Behavior under Different Exposures-A Photoelectron Spectroscopy Investigation". In: *Chemistry of Materials* 27.5 (März 2015), S. 1720–1731. DOI: 10.1021/acs.chemmater.5b00348.
- [207] Jonas A. Schwenzler u. a. "Thermal Stability and Cation Composition of Hybrid Organic-Inorganic Perovskites". In: *ACS Applied Materials & Interfaces* 13.13 (Apr. 2021), S. 15292–15304. DOI: 10.1021/acsaami.1c01547.

- [208] Deyi Zhang u. a. “Degradation pathways in perovskite solar cells and how to meet international standards”. In: *Communications Materials* 3.1 (Aug. 2022), S. 58. DOI: 10.1038/s43246-022-00281-z.
- [209] Florian Mathies u. a. “Inkjet-printed perovskite distributed feedback lasers”. In: *Optics Express* 26.2 (Jan. 2018), A144. DOI: 10.1364/OE.26.00A144.
- [210] Florian Mathies u. a. “Inkjet-Printed Triple Cation Perovskite Solar Cells”. In: *ACS Applied Energy Materials* (Apr. 2018), acsaem.8b00222. DOI: 10.1021/acsaem.8b00222.
- [211] Florian Mathies u. a. “Multipass inkjet printed planar methylammonium lead iodide perovskite solar cells”. In: *Journal of Materials Chemistry A* 4.48 (Dez. 2016), S. 19207–19213. DOI: 10.1039/C6TA07972E.
- [212] Charles M Hansen. “The Three Dimensional Solubility Parameter and Solvent Diffusion Coefficient. Their Importance in Surface Coating Formulation”. In: *J. Paint Technology* (1967), S. 104.
- [213] Moritz H. Futscher und Bruno Ehrler. “Efficiency Limit of Perovskite/Si Tandem Solar Cells”. In: *ACS Energy Letters* 1.4 (Okt. 2016), S. 863–868. DOI: 10.1021/acsenenergylett.6b00405.
- [214] D. P. McMeekin u. a. “A mixed-cation lead mixed-halide perovskite absorber for tandem solar cells”. In: *Science* 351.6269 (Jan. 2016), S. 151–155. DOI: 10.1126/science.aad5845.
- [215] Michael Saliba u. a. “Structured Organic-Inorganic Perovskite toward a Distributed Feedback Laser”. In: *Advanced Materials* 28.5 (2016), S. 1521–4095. DOI: 10.1002/adma.201502608.
- [216] Michael Saliba u. a. “How to make over 20% efficient perovskite solar cells in regular (n-i-p) and inverted (p-i-n) architectures”. In: *Chemistry of Materials* (2018). DOI: 10.1021/acs.chemmater.8b00136.
- [217] Suhas Mahesh u. a. “Revealing the origin of voltage loss in mixed-halide perovskite solar cells”. In: *Energy & Environmental Science* 13.1 (2020), S. 258–267. DOI: 10.1039/C9EE02162K.
- [218] Woon Seok Yang u. a. “High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange”. In: *Science* 348.6240 (Juni 2015), S. 1234–1237. DOI: 10.1126/science.aaa9272.
- [219] T. Jesper Jacobsson u. a. “An open-access database and analysis tool for perovskite solar cells based on the FAIR data principles”. In: *Nature Energy* 7.1 (Jan. 2022), S. 107–115. DOI: 10.1038/s41560-021-00941-3.
- [220] Mohammad-Reza Ahmadian-Yazdi u. a. “Viscosity, surface tension, density and contact angle of selected PbI₂, PbCl₂ and methylammonium lead halide perovskite solutions used in perovskite solar cells”. In: *AIP Advances* 8.2 (Feb. 2018), S. 025109. DOI: 10.1063/1.5019784.
- [221] Rory Wolf und Amelia Carolina Sparavigna. “Role of Plasma Surface Treatments on Wetting and Adhesion”. In: *Engineering* 02.06 (2010), S. 397–402. DOI: 10.4236/eng.2010.26052.
- [222] Marouen Hamdi und Johannes A. Poulis. “Effect of UV/ozone treatment on the wettability and adhesion of polymeric systems”. In: *The Journal of Adhesion* 97.7 (Mai 2021), S. 651–671. DOI: 10.1080/00218464.2019.1693372.
- [223] Stefan Schlisske u. a. “Substrate-Independent Surface Energy Tuning via Siloxane Treatment for Printed Electronics”. In: *Langmuir* 34.21 (2018), S. 5964–5970. DOI: 10.1021/acs.langmuir.8b00304.
- [224] Johannes Küffner u. a. “Nanoparticle Wetting Agent for Gas Stream-Assisted Blade-Coated Inverted Perovskite Solar Cells and Modules”. In: *ACS Applied Materials & Interfaces* 12.47 (Nov. 2020), S. 52678–52690. DOI: 10.1021/acsaami.0c15428.
- [225] Vimal Edachery, Shashank R und Satish V. Kailas. “Influence of surface texture directionality and roughness on wettability, sliding angle, contact angle hysteresis, and lubricant entrapment capability”. In: *Tribology International* 158 (Juni 2021), S. 106932. DOI: 10.1016/j.triboint.2021.106932.
- [226] Caleb C. Boyd u. a. “Overcoming Redox Reactions at Perovskite-Nickel Oxide Interfaces to Boost Voltages in Perovskite Solar Cells”. In: *Joule* 4.8 (Aug. 2020), S. 1759–1775. DOI: 10.1016/j.joule.2020.06.004.

- [227] Nam Joong Jeon u. a. “Solvent engineering for high-performance inorganic-organic hybrid perovskite solar cells”. In: *Nature Materials* 13.9 (Juli 2014), S. 897–903. DOI: 10.1038/nmat4014.
- [228] Gyumin Jang u. a. “Cold Antisolvent Bathing Derived Highly Efficient Large-Area Perovskite Solar Cells”. In: *Advanced Energy Materials* 9.36 (Sep. 2019), S. 1901719. DOI: 10.1002/aenm.201901719.
- [229] Sandy Sanchez u. a. “Efficient and Stable Inorganic Perovskite Solar Cells Manufactured by Pulsed Flash Infrared Annealing”. In: *Advanced Energy Materials* 8.30 (Okt. 2018), S. 1802060. DOI: 10.1002/aenm.201802060.
- [230] Karsten Bruening u. a. “Scalable Fabrication of Perovskite Solar Cells to Meet Climate Targets”. In: *Joule* 2.11 (Nov. 2018), S. 2464–2476. DOI: 10.1016/j.joule.2018.09.014.
- [231] Yue Yu u. a. “A Review on Gas-Quenching Technique for Efficient Perovskite Solar Cells”. In: *Solar RRL* 5.10 (Okt. 2021), S. 2100386. DOI: 10.1002/solr.202100386.
- [232] Leilei Gu u. a. “Vacuum Quenching for Large-Area Perovskite Film Deposition”. In: *ACS Applied Materials & Interfaces* (Jan. 2022), acsami.1c22128. DOI: 10.1021/acsami.1c22128.
- [233] Bahram Abdollahi Nejand u. a. “Vacuum-Assisted Growth of Low-Bandgap Thin Films (FA0.8 MA0.2 Sn0.5 Pb0.5 I3) for All-Perovskite Tandem Solar Cells”. In: *Advanced Energy Materials* 10.5 (Feb. 2020), S. 1902583. DOI: 10.1002/aenm.201902583.
- [234] Hyeong Pil Kim u. a. “High-Efficiency, Blue, Green, and Near-Infrared Light-Emitting Diodes Based on Triple Cation Perovskite”. In: *Advanced Optical Materials* 5.7 (2017). DOI: 10.1002/adom.201600920.
- [235] Caleb C. Boyd u. a. “Understanding Degradation Mechanisms and Improving Stability of Perovskite Photovoltaics”. In: *Chemical Reviews* 119.5 (März 2019), S. 3418–3451. DOI: 10.1021/acs.chemrev.8b00336.
- [236] James E. Bishop u. a. “Fully Spray-Coated Triple-Cation Perovskite Solar Cells”. In: *Scientific Reports* 10.1 (Dez. 2020), S. 6610. DOI: 10.1038/s41598-020-63674-5.
- [237] Thai Son Le u. a. “All-Slot-Die-Coated Inverted Perovskite Solar Cells in Ambient Conditions with Chlorine Additives”. In: *Solar RRL* (Dez. 2021), S. 2100807. DOI: 10.1002/solr.202100807.
- [238] Congping Li u. a. “Monoammonium Porphyrin for Blade-Coating Stable Large-Area Perovskite Solar Cells with >18% Efficiency”. In: *Journal of the American Chemical Society* 141.15 (Apr. 2019), S. 6345–6351. DOI: 10.1021/jacs.9b01305.
- [239] Wu-Qiang Wu u. a. “Recent progress in hybrid perovskite solar cells based on n-type materials”. In: *Journal of Materials Chemistry A* 5.21 (2017), S. 10092–10109. DOI: 10.1039/C7TA02376F.
- [240] Yiliang Wu u. a. “27.6% Perovskite/c-Si Tandem Solar Cells Using Industrial Fabricated TOPCon Device”. In: *Advanced Energy Materials* 12.27 (Juli 2022), S. 2200821. DOI: 10.1002/aenm.202200821.
- [241] Somayeh Moghadamzadeh u. a. “Triple-cation low-bandgap perovskite thin-films for high-efficiency four-terminal all-perovskite tandem solar cells”. In: *Journal of Materials Chemistry A* 8.46 (2020), S. 24608–24619. DOI: 10.1039/D0TA07005J.
- [242] Aboma Merdasa u. a. “Eye in the process: Formation of “triple cation” perovskite thin films rationalized by in-situ optical monitoring”. In: *Research Square* (2022). DOI: 10.21203/rs.3.rs-102041/v1.
- [243] Daniel Burkitt u. a. “Sequential Slot-Die Deposition of Perovskite Solar Cells Using Dimethylsulfoxide Lead Iodide Ink”. In: *Materials* 11.11 (Okt. 2018), S. 2106. DOI: 10.3390/ma11112106.
- [244] B. G. Zhao u. a. “Improved performance of perovskite solar cell by controlling CH₃NH₃PbI₃-xCl_x film morphology with CH₃NH₃Cl-assisted method”. In: *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 27.10 (Okt. 2016), S. 10869–10876. DOI: 10.1007/s10854-016-5196-8.
- [245] Florian Mathies u. a. “Gas flow-assisted vacuum drying: identification of a novel process for attaining high-quality perovskite films”. In: *Materials Advances* 2.16 (Aug. 2021), S. 5365–5370. DOI: 10.1039/D1MA00494H.

- [246] Patrick Wai-Keung Fong u. a. "Printing High-Efficiency Perovskite Solar Cells in High-Humidity Ambient Environment-An In Situ Guided Investigation". In: *Advanced Science* 8.6 (März 2021), S. 2003359. DOI: 10.1002/advs.202003359.
- [247] P. P. von Weimarn. "The Precipitation Laws." In: *Chemical Reviews* 2.2 (Juli 1925), S. 217–242. DOI: 10.1021/cr60006a002.
- [248] Samuel D. Stranks u. a. "Electron-hole diffusion lengths exceeding 1 micrometer in an organometal trihalide perovskite absorber". In: 342.6156 (Okt. 2013), S. 341–344. DOI: 10.1126/science.1243982.
- [249] Fengying Zhang u. a. "Extra long electron-hole diffusion lengths in CH₃NH₃ PbI_{3-x}Cl_x perovskite single crystals". In: *Journal of Materials Chemistry C* 5.33 (2017), S. 8431–8435. DOI: 10.1039/C7TC02802D.
- [250] Makhsud I. Saidaminov u. a. "Multi-cation perovskites prevent carrier reflection from grain surfaces". In: *Nature Materials* 19.4 (Apr. 2020), S. 412–418. DOI: 10.1038/s41563-019-0602-2.
- [251] Lifeng Zhu u. a. "Investigation on the role of Lewis bases in the ripening process of perovskite films for highly efficient perovskite solar cells". In: *J. Mater. Chem. A* 5.39 (2017), S. 20874–20881. DOI: 10.1039/C7TA05378A.
- [252] Cheng-Ming Hsieh u. a. "Low-temperature, simple and efficient preparation of perovskite solar cells using Lewis bases urea and thiourea as additives: stimulating large grain growth and providing a PCE up to 18.8%". In: *RSC Advances* 8.35 (2018), S. 19610–19615. DOI: 10.1039/C8RA03175D.
- [253] Bin Chen u. a. "Enhanced optical path and electron diffusion length enable high-efficiency perovskite tandems". In: *Nature Communications* 11.1 (Dez. 2020), S. 1257. DOI: 10.1038/s41467-020-15077-3.
- [254] Ahmed Farag u. a. "Efficient Light Harvesting in Thick Perovskite Solar Cells Processed on Industry-Applicable Random Pyramidal Textures". In: *ACS Applied Energy Materials* 5.6 (Juni 2022), S. 6700–6708. DOI: 10.1021/acsaem.1c04028.
- [255] Ngoc Duy Pham u. a. "Enhanced perovskite electronic properties via a modified lead(ii) chloride Lewis acid–base adduct and their effect in high-efficiency perovskite solar cells". In: *Journal of Materials Chemistry A* 5.10 (2017), S. 5195–5203. DOI: 10.1039/C6TA11139D.
- [256] Bo Chen u. a. "Grain Engineering for Perovskite/Silicon Monolithic Tandem Solar Cells with Efficiency of 25.4%". In: *Joule* 3.1 (Jan. 2019), S. 177–190. DOI: 10.1016/j.joule.2018.10.003.
- [257] Yanru Guo u. a. "Influence of the MAI additive on grain boundaries, trap-state properties, and charge dynamics in perovskite solar cells". In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 23.10 (2021), S. 6162–6170. DOI: 10.1039/D0CP06575G.
- [258] T. Jesper Jacobsson u. a. "Determination of Thermal Expansion Coefficients and Locating the Temperature-Induced Phase Transition in Methylammonium Lead Perovskites Using X-ray Diffraction". In: *Inorganic Chemistry* 54.22 (Nov. 2015), S. 10678–10685. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b01481.
- [259] Zahra Heydari u. a. "Effect of CH₃NH₃I/CH₃NH₃Br precursors on the structural and surface morphology properties of the electrodeposited methylammonium lead–mixed halide perovskite films". In: *Journal of Solid State Electrochemistry* 25.2 (Feb. 2021), S. 583–590. DOI: 10.1007/s10008-020-04830-9.
- [260] T. Jesper Jacobsson u. a. "Unreacted PbI₂ as a Double-Edged Sword for Enhancing the Performance of Perovskite Solar Cells". In: *Journal of the American Chemical Society* 138.32 (Aug. 2016), S. 10331–10343. DOI: 10.1021/jacs.6b06320.
- [261] S. Tanuma, C. J. Powell und D. R. Penn. "Calculations of electron inelastic mean free paths (IMFPS). IV. Evaluation of calculated IMFPS and of the predictive IMFP formula TPP-2 for electron energies between 50 and 2000 eV". In: *Surface and Interface Analysis* 20.1 (Jan. 1993), S. 77–89. DOI: 10.1002/sia.740200112.
- [262] K. Xerxes Steirer u. a. "Defect Tolerance in Methylammonium Lead Triiodide Perovskite". In: *ACS Energy Letters* 1.2 (Aug. 2016), S. 360–366. DOI: 10.1021/acsenenergylett.6b00196.

- [263] Yang Zhou u. a. “Metal-Doped Lead Halide Perovskites: Synthesis, Properties, and Optoelectronic Applications”. In: *Chemistry of Materials* 30.19 (Okt. 2018), S. 6589–6613. DOI: 10.1021/acs.chemmater.8b02989.
- [264] Paul Fassel u. a. “Fractional deviations in precursor stoichiometry dictate the properties, performance and stability of perovskite photovoltaic devices”. In: *Energy & Environmental Science* 11.12 (2018), S. 3380–3391. DOI: 10.1039/C8EE01136B.
- [265] Mianzeng Zhong u. a. “Large-scale 2D PbI₂ monolayers: experimental realization and their indirect band-gap related properties”. In: *Nanoscale* 9.11 (2017), S. 3736–3741. DOI: 10.1039/C6NR07924E.
- [266] Dharamvir Singh Ahlawat. “Study of Band Gap Energy and Thermal Properties of PbI₂ by Photoacoustic Spectroscopy”. In: *Modern Physics Letters B* 26.16 (Juni 2012), S. 1250098. DOI: 10.1142/S0217984912500984.
- [267] Martin Stolterfoht u. a. “Approaching the fill factor Shockley-Queisser limit in stable, dopant-free triple cation perovskite solar cells”. In: *Energy & Environmental Science* 10.6 (2017), S. 1530–1539. DOI: 10.1039/C7EE00899F.
- [268] De Bei Liu u. a. “Crystallization process of perovskite modified by adding lead acetate in precursor solution for better morphology and higher device efficiency”. In: *Organic Electronics: physics, materials, applications* 43. February (2017), S. 189–195. DOI: 10.1016/j.orgel.2017.01.022.
- [269] Thomas Kirchartz u. a. “Photoluminescence-Based Characterization of Halide Perovskites for Photovoltaics”. In: *Advanced Energy Materials* 10.26 (Juli 2020), S. 1904134. DOI: 10.1002/aenm.201904134.
- [270] G. Xing u. a. “Long-Range Balanced Electron- and Hole-Transport Lengths in Organic-Inorganic CH₃NH₃PbI₃”. In: *Science* 342.6156 (Okt. 2013), S. 344–347. DOI: 10.1126/science.1243167.
- [271] Paul Fassel u. a. “Revealing the internal luminescence quantum efficiency of perovskite films via accurate quantification of photon recycling”. In: *Matter* 4.4 (Apr. 2021), S. 1391–1412. DOI: 10.1016/j.matt.2021.01.019.
- [272] Juanjuan Sun u. a. “NiO_x-Seeded Self-Assembled Monolayers as Highly Hole-Selective Passivating Contacts for Efficient Inverted Perovskite Solar Cells”. In: *Solar RRL* 5.11 (Nov. 2021), S. 2100663. DOI: 10.1002/solr.202100663.
- [273] Xiaopeng Zheng u. a. “Managing grains and interfaces via ligand anchoring enables 22.3%-efficiency inverted perovskite solar cells”. In: *Nature Energy* 5.2 (Feb. 2020), S. 131–140. DOI: 10.1038/s41560-019-0538-4.
- [274] Ute B. Cappel, Torben Daeneke und Udo Bach. “Oxygen-Induced Doping of Spiro-MeOTAD in Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells and Its Impact on Device Performance”. In: *Nano Letters* 12.9 (Sep. 2012), S. 4925–4931. DOI: 10.1021/nl302509q.
- [275] Tobias Abzieher. “Thermische Koverdampfung von hybriden Perowskit-Halbleitern für den Einsatz in Solarzellen”. Diss. KIT, 2019. DOI: 10.5445/IR/1000104675.
- [276] Po-Wei Liang u. a. “Roles of Fullerene-Based Interlayers in Enhancing the Performance of Organometal Perovskite Thin-Film Solar Cells”. In: *Advanced Energy Materials* 5.10 (Mai 2015), S. 1402321. DOI: 10.1002/aenm.201402321.
- [277] A. B. Huang u. a. “Achieving high-performance planar perovskite solar cells with co-sputtered Co-doping NiO_x hole transport layers by efficient extraction and enhanced mobility”. In: *Journal of Materials Chemistry C* 4.46 (2016), S. 10839–10846. DOI: 10.1039/C6TC03624D.
- [278] Florine M. Rombach, Saif A. Haque und Thomas J. Macdonald. “Lessons learned from spiro-OMeTAD and PTAA in perovskite solar cells”. In: *Energy & Environmental Science* 14.10 (2021), S. 5161–5190. DOI: 10.1039/D1EE02095A.

- [279] Xiaoming Zhao u. a. “Accelerated aging of all-inorganic, interface-stabilized perovskite solar cells”. In: *Science* 377.6603 (Juli 2022), S. 307–310. DOI: 10.1126/science.abn5679.
- [280] C Lowell Watts u. a. “Light soaking in metal halide perovskites studied via steady-state microwave conductivity”. In: *Communications Physics* 3.1 (Dez. 2020), S. 73. DOI: 10.1038/s42005-020-0350-2.
- [281] Juliane Borchert u. a. “Impurity Tracking Enables Enhanced Control and Reproducibility of Hybrid Perovskite Vapor Deposition”. In: *ACS Applied Materials & Interfaces* 11.32 (Aug. 2019), S. 28851–28857. DOI: 10.1021/acscami.9b07619.
- [282] Ross Kerner u. a. “Analytical Evaluation of Lead Iodide Precursor Impurities Affecting Halide Perovskite Device Performance”. In: *ChemRxiv* (2022). DOI: 10.26434/chemrxiv-2022-tnt07.
- [283] Passarut Boonmongkolras u. a. “Understanding effects of precursor solution aging in triple cation lead perovskite”. In: *RSC Advances* 8.38 (2018), S. 21551–21557. DOI: 10.1039/C8RA03471K.
- [284] Xiao Wang u. a. “Perovskite Solution Aging: What Happened and How to Inhibit?” In: *Chem* 6.6 (Juni 2020), S. 1369–1378. DOI: 10.1016/j.chempr.2020.02.016.
- [285] Fujifilm Dimatix. *FAQ: Dimatix Materials Printer and Cartridge*. 2019. URL: https://asset.fujifilm.com/www/nl/files/2020-03/11aadfba9335c2dbd98041b0cb836cdf/FAQs%7B%5C_%7DDMP-2800%7B%5C_%7DSeries%7B%5C_%7DPrinter%7B%5C_%7DDMC-11600-Series-Cartridge.pdf (besucht am 01. 11. 2022).
- [286] Tobias Abzieher u. a. “Efficient All-Evaporated pin-Perovskite Solar Cells: A Promising Approach Toward Industrial Large-Scale Fabrication”. In: *IEEE Journal of Photovoltaics* 9.5 (Sep. 2019), S. 1249–1257. DOI: 10.1109/JPHOTOV.2019.2920727.
- [287] Hong Duc Pham u. a. “Boosting inverted perovskite solar cell performance by using 9,9-bis(4-diphenylaminophenyl)fluorene functionalized with triphenylamine as a dopant-free hole transporting material”. In: *Journal of Materials Chemistry A* 7.20 (Mai 2019), S. 12507–12517. DOI: 10.1039/c9ta01681c.
- [288] Ming Chun Tang u. a. “Ambient blade coating of mixed cation, mixed halide perovskites without dripping:: In situ investigation and highly efficient solar cells”. In: *Journal of Materials Chemistry A* 8.3 (Jan. 2020), S. 1095–1104. DOI: 10.1039/c9ta12890e.
- [289] James B. Whitaker u. a. “Scalable Slot-die Coating of High Performance Perovskite Solar Cells”. In: *Sustainable Energy & Fuels* 2.11 (2018), S. 2442–2449. DOI: 10.1039/C8SE00368H.
- [290] Francesco Di Giacomo u. a. “Up-scalable sheet-to-sheet production of high efficiency perovskite module and solar cells on 6-in. substrate using slot die coating”. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 181.October 2017 (Juli 2018), S. 53–59. DOI: 10.1016/j.solmat.2017.11.010.
- [291] Stefan Schlisske u. a. “Design and Color Flexibility for Inkjet-Printed Perovskite Photovoltaics”. In: *ACS Applied Energy Materials* 2.1 (Jan. 2019), S. 764–769. DOI: 10.1021/acsaem.8b01829.
- [292] Mathilde Rieu u. a. “Fully inkjet printed SnO₂ gas sensor on plastic substrate”. In: *Sensors and Actuators, B: Chemical* 236 (Nov. 2016), S. 1091–1097. DOI: 10.1016/j.snb.2016.06.042.
- [293] Arjun Singh, Shailendra Kumar Gupta und Ashish Garg. “Inkjet printing of NiO films and integration as hole transporting layers in polymer solar cells”. In: *Scientific Reports* 7.1 (Dez. 2017), S. 1775. DOI: 10.1038/s41598-017-01897-9.
- [294] Noah Strobel u. a. “Non-Fullerene-Based Printed Organic Photodiodes with High Responsivity and Megahertz Detection Speed”. In: *ACS Applied Materials and Interfaces* 10.49 (Dez. 2018), S. 42733–42739. DOI: 10.1021/acscami.8b16018.
- [295] Madhusudan Singh u. a. “Inkjet printing-process and its applications”. In: *Advanced Materials* 22.6 (Feb. 2010), S. 673–685. DOI: 10.1002/adma.200901141.

- [296] Alexander Lange u. a. “Solar cells with inkjet printed polymer layers”. In: *Energy Procedia*. Bd. 31. Elsevier Ltd, Jan. 2012, S. 150–158. DOI: 10.1016/j.egypro.2012.11.177.
- [297] Marta Ruscello u. a. “Nanocomposite of nickel oxide nanoparticles and polyethylene oxide as printable hole transport layer for organic solar cells”. In: *Sustainable Energy & Fuels* 3.6 (2019), S. 1418–1426. DOI: 10.1039/C9SE00216B.
- [298] Julian A. Steele u. a. “Phase Transitions and Anion Exchange in All-Inorganic Halide Perovskites”. In: *Accounts of Materials Research* 1.1 (Okt. 2020), S. 3–15. DOI: 10.1021/accountsmr.0c00009.
- [299] Masoumeh Keshavarz u. a. “Tracking Structural Phase Transitions in Lead-Halide Perovskites by Means of Thermal Expansion”. In: *Advanced Materials* (Apr. 2019), S. 1900521. DOI: 10.1002/adma.201900521.
- [300] Azat F. Akbulatov u. a. “Intrinsic thermal decomposition pathways of lead halide perovskites APbX₃”. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 213 (Aug. 2020), S. 110559. DOI: 10.1016/j.solmat.2020.110559.
- [301] Vinod E. Madhavan u. a. “CuSCN as Hole Transport Material with 3D/2D Perovskite Solar Cells”. In: *ACS Applied Energy Materials* 3.1 (Jan. 2020), S. 114–121. DOI: 10.1021/acsaem.9b01692.
- [302] Haoxin Wang u. a. “One plus one greater than two: high-performance inverted planar perovskite solar cells based on a composite CuI/CuSCN hole-transporting layer”. In: *Journal of Materials Chemistry A* 6.43 (2018), S. 21435–21444. DOI: 10.1039/C8TA07332E.
- [303] Sebastian Stolz u. a. “One-step additive crosslinking of conjugated polyelectrolyte interlayers: improved lifetime and performance of solution-processed OLEDs”. In: *Journal of Materials Chemistry C* 4.47 (2016), S. 11150–11156. DOI: 10.1039/C6TC04417D.
- [304] Jing-Kun Wang u. a. “Recent advances in interface engineering of all-inorganic perovskite solar cells”. In: *Nanoscale* 12.33 (2020), S. 17149–17164. DOI: 10.1039/D0NR04365F.
- [305] Shaomin Yang u. a. “Recent Advances in CsPbX₃ Perovskite Solar Cells: Focus on Crystallization Characteristics and Controlling Strategies”. In: *Advanced Energy Materials* (Aug. 2022), S. 2201733. DOI: 10.1002/aenm.202201733.
- [306] Ahmed Farag u. a. “Evaporated Self-Assembled Monolayer Hole Transport Layers: Lossless Interfaces in p-i-n Perovskite Solar Cells”. In: *Advanced Energy Materials* (Jan. 2023), S. 2203982. DOI: 10.1002/aenm.202203982.
- [307] Guofa Cai u. a. “Inkjet-printed all solid-state electrochromic devices based on NiO/WO₃ nanoparticle complementary electrodes”. In: *Nanoscale* 8.1 (Jan. 2016), S. 348–357. DOI: 10.1039/c5nr06995e.
- [308] Chun-Chih Huang, Zhen-Kai Kao und Ying-Chih Liao. “Flexible Miniaturized Nickel Oxide Thermistor Arrays via Inkjet Printing Technology”. In: *ACS Applied Materials & Interfaces* 5.24 (Dez. 2013), S. 12954–12959. DOI: 10.1021/am404872j.
- [309] Chun-Chih Huang, Pei-Chen Su und Ying-Chih Liao. “Conductive lithium nickel oxide thin film patterns via inkjet printing technology”. In: *Thin Solid Films* 544 (Okt. 2013), S. 348–351. DOI: 10.1016/j.tsf.2013.02.101.
- [310] Hailong Hu u. a. “Inkjet-printed p-type nickel oxide thin-film transistor”. In: *Applied Surface Science* 441 (Mai 2018), S. 295–302. DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.02.049.
- [311] R. Brisse u. a. “Inkjet printing NiO-based p-Type dye-sensitized solar cells”. In: *ACS Applied Materials and Interfaces* 9.3 (Jan. 2017), S. 2369–2377. DOI: 10.1021/acsaami.6b12912.
- [312] Xingtian Yin u. a. “High efficiency hysteresis-less inverted planar heterojunction perovskite solar cells with a solution-derived NiO_x hole contact layer”. In: *Journal of Materials Chemistry A* 3.48 (Dez. 2015), S. 24495–24503. DOI: 10.1039/c5ta08193a.
- [313] Himamshu C. Nallan u. a. “Systematic design of jettable nanoparticle-based inkjet inks: Rheology, acoustics, and jettability”. In: *Langmuir* 30.44 (Nov. 2014), S. 13470–13477. DOI: 10.1021/la502903y.

- [314] Jesse R. Manders u. a. "Solution-Processed Nickel Oxide Hole Transport Layers in High Efficiency Polymer Photovoltaic Cells". In: *Advanced Functional Materials* 23.23 (Juni 2013), S. 2993–3001. DOI: 10.1002/adfm.201202269.
- [315] Sebastian Hietzschold u. a. "Functionalized Nickel Oxide Hole Contact Layers: Work Function versus Conductivity". In: *ACS Applied Materials and Interfaces* 9.45 (Nov. 2017), S. 39821–39829. DOI: 10.1021/acsmi.7b12784.
- [316] Yong Nam Kim u. a. "Thermal degradation behavior of indium tin oxide thin films deposited by radio frequency magnetron sputtering". In: *Journal of Materials Research* 20.6 (Juni 2005), S. 1574–1579. DOI: 10.1557/JMR.2005.0199.
- [317] Naoki Nishimoto u. a. "Effect of temperature on the electrical properties of ITO in a TiO₂/ITO film". In: *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science* 210.3 (März 2013), S. 589–593. DOI: 10.1002/pssa.201228325.
- [318] Roy G. Gordon. "Criteria for choosing transparent conductors". In: *MRS Bulletin* 25.8 (2000), S. 52–57. DOI: 10.1557/mrs2000.151.
- [319] Andrew P. Grosvenor u. a. "New interpretations of XPS spectra of nickel metal and oxides". In: *Surface Science* 600.9 (Mai 2006), S. 1771–1779. DOI: 10.1016/j.susc.2006.01.041.
- [320] B. P. Payne, M. C. Biesinger und N. S. McIntyre. "The study of polycrystalline nickel metal oxidation by water vapour". In: *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 175.1-3 (Jan. 2009), S. 55–65. DOI: 10.1016/j.elspec.2009.07.006.
- [321] Sven Tengeler u. a. "The Impact of Different Si Surface Terminations in the (001) n-Si/NiO_x Heterojunction on the Oxygen Evolution Reaction (OER) by XPS and Electrochemical Methods". In: *Journal of The Electrochemical Society* 165.4 (Jan. 2018), H3122–H3130. DOI: 10.1149/2.0151804jes.
- [322] Mathias Fingerle u. a. "Water Interaction with Sputter-Deposited Nickel Oxide on n-Si Photoanode: Cryo Photoelectron Spectroscopy on Adsorbed Water in the Frozen Electrolyte Approach". In: *Journal of The Electrochemical Society* 165.4 (Feb. 2018), H3148–H3153. DOI: 10.1149/2.0191804jes.
- [323] Juan C. De Jesus u. a. "Thermal decomposition of nickel acetate tetrahydrate: An integrated study by TGA, QMS and XPS techniques". In: *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. Bd. 228. 1-2 SPEC. ISS. Elsevier, März 2005, S. 283–291. DOI: 10.1016/j.molcata.2004.09.065.
- [324] Shangshang Chen u. a. "Stabilizing perovskite-substrate interfaces for high-performance perovskite modules". In: *Science* 373.6557 (Aug. 2021), S. 902–907. DOI: 10.1126/science.abi6323.
- [325] Jangwon Seo u. a. "Benefits of very thin PCBM and LiF layers for solution-processed p-i-n perovskite solar cells". In: *Energy and Environmental Science* 7.8 (Juli 2014), S. 2642–2646. DOI: 10.1039/c4ee01216j.
- [326] Chuanliang Chen u. a. "Effect of BCP buffer layer on eliminating charge accumulation for high performance of inverted perovskite solar cells". In: *RSC Advances* 7.57 (Juli 2017), S. 35819–35826. DOI: 10.1039/C7RA06365B.
- [327] Naresh B. Kotadiya u. a. "Universal strategy for Ohmic hole injection into organic semiconductors with high ionization energies". In: *Nature Materials* 17.4 (Apr. 2018), S. 329–334. DOI: 10.1038/s41563-018-0022-8.
- [328] Charles M Hansen und Allan L Smith. "Using Hansen solubility parameters to correlate solubility of C60 fullerene in organic solvents and in polymers". In: *Carbon* 42.8-9 (2004), S. 1591–1597. DOI: 10.1016/j.carbon.2004.02.011.
- [329] Florian Machui u. a. "Determination of the P3HT:PCBM solubility parameters via a binary solvent gradient method: Impact of solubility on the photovoltaic performance". In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 100 (Mai 2012), S. 138–146. DOI: 10.1016/j.solmat.2012.01.005.

- [330] C. N. Hoth u. a. “High Photovoltaic Performance of Inkjet Printed Polymer:Fullerene Blends”. In: *Advanced Materials* 19.22 (Nov. 2007), S. 3973–3978. DOI: 10.1002/adma.200700911.
- [331] Claudia N. Hoth u. a. “Printing Highly Efficient Organic Solar Cells”. In: *Nano Letters* 8.9 (Sep. 2008), S. 2806–2813. DOI: 10.1021/nl801365k.
- [332] Claudia N. Hoth u. a. “On the effect of poly(3-hexylthiophene) regioregularity on inkjet printed organic solar cells”. In: *Journal of Materials Chemistry* 19.30 (Juli 2009), S. 5398–5404. DOI: 10.1039/b823495g.
- [333] Da Xing Yuan u. a. “A solution-processed bathocuproine cathode interfacial layer for high-performance bromine-iodine perovskite solar cells”. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 17.40 (2015), S. 26653–26658. DOI: 10.1039/c5cp03995a.
- [334] Konrad Wojciechowski u. a. “C60 as an efficient n-type compact layer in perovskite solar cells”. In: *Journal of Physical Chemistry Letters* 6.12 (Juni 2015), S. 2399–2405. DOI: 10.1021/acs.jpcl.5b00902.
- [335] Diana Rueda-Delgado u. a. “Solution-processed and evaporated C60 interlayers for improved charge transport in perovskite photovoltaics”. In: *Organic Electronics* (Okt. 2019), S. 105526. DOI: 10.1016/j.orgel.2019.105526.
- [336] Silvia Collavini u. a. “Efficient Regular Perovskite Solar Cells Based on Pristine [70]Fullerene as Electron-Selective Contact”. In: *ChemSusChem* 9.11 (Juni 2016), S. 1263–1270. DOI: 10.1002/cssc.201600051.
- [337] Woogun Kang, Masatoshi Kitamura und Yasuhiko Arakawa. “High performance inkjet-printed C60fullerene thin-film transistors: Toward a low-cost and reproducible solution process”. In: *Organic Electronics: physics, materials, applications* 14.2 (Feb. 2013), S. 644–648. DOI: 10.1016/j.orgel.2012.11.009.
- [338] Dong Yang u. a. “Stable Efficiency Exceeding 20.6% for Inverted Perovskite Solar Cells through Polymer-Optimized PCBM Electron-Transport Layers”. In: *Nano Letters* 19.5 (Mai 2019), S. 3313–3320. DOI: 10.1021/acs.nanolett.9b00936.
- [339] Olga Malinkiewicz u. a. “Perovskite solar cells employing organic charge-transport layers”. In: *Nature Photonics* 8.2 (Feb. 2014), S. 128–132. DOI: 10.1038/nphoton.2013.341.
- [340] Yifan Zheng u. a. “Spray coating of the PCBM electron transport layer significantly improves the efficiency of p-i-n planar perovskite solar cells”. In: *Nanoscale* 10.24 (Juni 2018), S. 11342–11348. DOI: 10.1039/c8nr01763h.
- [341] Chien Hung Chiang und Chun Guey Wu. “Bulk heterojunction perovskite-PCBM solar cells with high fill factor”. In: *Nature Photonics* 10.3 (Feb. 2016), S. 196–200. DOI: 10.1038/nphoton.2016.3.
- [342] Chuantian Zuo und Liming Ding. “Modified PEDOT Layer Makes a 1.52 V Voc for Perovskite/PCBM Solar Cells”. In: *Advanced Energy Materials* 7.2 (Jan. 2017), S. 1601193. DOI: 10.1002/aenm.201601193.
- [343] Sebastian F. Völker, Silvia Collavini und Juan Luis Delgado. *Organic Charge Carriers for Perovskite Solar Cells*. Sep. 2015. DOI: 10.1002/cssc.201500742.
- [344] Pablo Docampo u. a. “Efficient organometal trihalide perovskite planar-heterojunction solar cells on flexible polymer substrates”. In: *Nature Communications* 4.1 (Nov. 2013), S. 1–6. DOI: 10.1038/ncomms3761.
- [345] T. Aernouts u. a. “Polymer based organic solar cells using ink-jet printed active layers”. In: *Applied Physics Letters* 92.3 (Jan. 2008), S. 033306. DOI: 10.1063/1.2833185.
- [346] Dimitris A. Chalkias u. a. “Suppression of Coffee-Ring Effect in Air-Processed Inkjet-Printed Perovskite Layer toward the Fabrication of Efficient Large-Sized All-Printed Photovoltaics: A Perovskite Precursor Ink Concentration Regulation Strategy”. In: *Solar RRL* 6.8 (Aug. 2022), S. 2200196. DOI: 10.1002/solr.202200196.

- [347] Pengwei Li u. a. “Inkjet manipulated homogeneous large size perovskite grains for efficient and large-area perovskite solar cells”. In: *Nano Energy* 46. January (2018), S. 203–211. DOI: 10.1016/j.nanoen.2018.01.049.
- [348] So Yeon Park und Kai Zhu. “Advances in SnO₂ for Efficient and Stable n–i–p Perovskite Solar Cells”. In: *Advanced Materials* 34.27 (Juli 2022), S. 2110438. DOI: 10.1002/adma.202110438.
- [349] Aron J. Huckaba u. a. “Inkjet-Printed Mesoporous TiO₂ and Perovskite Layers for High Efficiency Perovskite Solar Cells”. In: *Energy Technology* 7.2 (Feb. 2019), S. 317–324. DOI: 10.1002/ente.201800905.
- [350] Marie Buffiere u. a. “Inkjet-Printed Compact TiO₂ Electron Transport Layer for Perovskite Solar Cells”. In: *Energy Technology* 8.10 (Okt. 2020), S. 2000330. DOI: 10.1002/ente.202000330.
- [351] Ruth Cherrington u. a. “Inkjet-Printed TiO₂ Nanoparticles from Aqueous Solutions for Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs)”. In: *Energy Technology* 3.8 (Aug. 2015), S. 866–870. DOI: 10.1002/ente.201500096.
- [352] Josh Turner. “Inkjet Printing of TiO₂”. Diss. University of Liverpool, 2019.
- [353] Somayeh Moghadamzadeh u. a. “Spontaneous enhancement of the stable power conversion efficiency in perovskite solar cells”. In: *Journal of Materials Chemistry A* 8.2 (Jan. 2020), S. 670–682. DOI: 10.1039/c9ta09584e.
- [354] Nevena Marinova u. a. “Light Harvesting and Charge Recombination in CH₃NH₃PbI₃ Perovskite Solar Cells Studied by Hole Transport Layer Thickness Variation”. In: *ACS Nano* 9.4 (Apr. 2015), S. 4200–4209. DOI: 10.1021/acsnano.5b00447.
- [355] Tobias Abzieher u. a. “From Groundwork to Efficient Solar Cells: On the Importance of the Substrate Material in Co-Evaporated Perovskite Solar Cells”. In: *Advanced Functional Materials* 31.42 (Okt. 2021), S. 2104482. DOI: 10.1002/adfm.202104482.
- [356] Abraha Tadese Gidey, Elias Assayehegn und Jung Yong Kim. “Hydrophilic Surface-Driven Crystalline Grain Growth of Perovskites on Metal Oxides”. In: *ACS Applied Energy Materials* 4.7 (Juli 2021), S. 6923–6932. DOI: 10.1021/acsaem.1c01020.
- [357] Alexandre Gheno u. a. “Printable WO₃ electron transporting layer for perovskite solar cells: Influence on device performance and stability”. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 161. July 2016 (2017), S. 347–354. DOI: 10.1016/j.solmat.2016.10.002.
- [358] Brent Cook u. a. “Heat-Assisted Inkjet Printing of Tungsten Oxide for High-Performance Ultraviolet Photodetectors”. In: *ACS Applied Materials & Interfaces* 10.1 (Jan. 2018), S. 873–879. DOI: 10.1021/acsaem.7b15391.
- [359] José G. Sánchez u. a. “Impact of inkjet printed ZnO electron transport layer on the characteristics of polymer solar cells”. In: *RSC Advances* 8.24 (2018), S. 13094–13102. DOI: 10.1039/C8RA01481G.
- [360] Wenxin Liu u. a. “Precursor-based ZnO nano inks for printed electronics”. In: *2021 IEEE 16th International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems (NEMS)*. IEEE, Apr. 2021, S. 144–147. DOI: 10.1109/NEMS51815.2021.9451491.
- [361] Matshidiso Manabeng u. a. “A Review of the Impact of Zinc Oxide Nanostructure Morphology on Perovskite Solar Cell Performance”. In: *Processes* 10.9 (Sep. 2022), S. 1803. DOI: 10.3390/pr10091803.
- [362] Taewan Kim, Jongchul Lim und Seulki Song. “Recent Progress and Challenges of Electron Transport Layers in Organic–Inorganic Perovskite Solar Cells”. In: *Energies* 13.21 (Okt. 2020), S. 5572. DOI: 10.3390/en13215572.
- [363] Tongle Bu u. a. “Universal passivation strategy to slot-die printed SnO₂ for hysteresis-free efficient flexible perovskite solar module”. In: *Nature Communications* 9.1 (Dez. 2018), S. 4609. DOI: 10.1038/s41467-018-07099-9.

- [364] Peiquan Song u. a. “Double-layered SnO₂ /NH₄Cl-SnO₂ for efficient planar perovskite solar cells with improved operational stability”. In: *Nano Select* 2.9 (Sep. 2021), S. 1779–1787. DOI: 10.1002/nano.202000306.
- [365] Sumaira Qayyum. “Dynamics of Marangoni convection in hybrid nanofluid flow submerged in ethylene glycol and water base fluids”. In: *International Communications in Heat and Mass Transfer* 119 (Dez. 2020), S. 104962. DOI: 10.1016/j.icheatmasstransfer.2020.104962.
- [366] Pengchen Zhu u. a. “Simultaneous Contact and Grain-Boundary Passivation in Planar Perovskite Solar Cells Using SnO₂-KCl Composite Electron Transport Layer”. In: *Advanced Energy Materials* 10.3 (Jan. 2020), S. 1903083. DOI: 10.1002/aenm.201903083.
- [367] Shuai You u. a. “Multifunctional Polymer-Regulated SnO₂ Nanocrystals Enhance Interface Contact for Efficient and Stable Planar Perovskite Solar Cells”. In: *Advanced Materials* 32.43 (Okt. 2020), S. 2003990. DOI: 10.1002/adma.202003990.
- [368] Avantama. *Technisches Datenblatt: Avantama N-31*. URL: <https://avantama.com/shop/n-31/> (besucht am 01.11.2022).
- [369] Dario Di Carlo Rasi u. a. “Solution-Processed Tin Oxide-PEDOT:PSS Interconnecting Layers for Efficient Inverted and Conventional Tandem Polymer Solar Cells”. In: *Solar RRL* 3.4 (Apr. 2019), S. 1800366. DOI: 10.1002/solr.201800366.
- [370] In-Gon Bae und Byoungchoo Park. “All-self-metered solution-coating process in ambient air for the fabrication of efficient, large-area, and semitransparent perovskite solar cells”. In: *Sustainable Energy & Fuels* 4.6 (2020), S. 3115–3128. DOI: 10.1039/D0SE00598C.
- [371] Peter Krebsbach u. a. “Inkjet-Printed Tin Oxide Hole-Blocking Layers for Organic Photodiodes”. In: *ACS Applied Electronic Materials* 3.11 (Nov. 2021), S. 4959–4966. DOI: 10.1021/acsaelm.1c00760.
- [372] Shen Wang u. a. “Role of 4-tert-Butylpyridine as a Hole Transport Layer Morphological Controller in Perovskite Solar Cells”. In: *Nano Letters* 16.9 (Sep. 2016), S. 5594–5600. DOI: 10.1021/acs.nanolett.6b02158.
- [373] Eui Hyuk Jung u. a. “Efficient, stable and scalable perovskite solar cells using poly(3-hexylthiophene)”. In: *Nature* 567.7749 (März 2019), S. 511–515. DOI: 10.1038/s41586-019-1036-3.
- [374] Yi Hou u. a. “A generic interface to reduce the efficiency-stability-cost gap of perovskite solar cells”. In: *Science* 358.6367 (2017), S. 1192–1197. DOI: 10.1126/science.aao5561.
- [375] Amira R. M. Alghamdi u. a. “Surface Passivation of Sputtered NiO_x Using a SAM Interface Layer to Enhance the Performance of Perovskite Solar Cells”. In: *ACS Omega* 7.14 (Apr. 2022), S. 12147–12157. DOI: 10.1021/acsomega.2c00509.
- [376] YiLiang Wu u. a. “Monolithic perovskite/silicon-homojunction tandem solar cell with over 22% efficiency”. In: *Energy & Environmental Science* 10.11 (2017), S. 2472–2479. DOI: 10.1039/C7EE02288C.
- [377] You-Hyun Seo u. a. “In situ TEM observation of the heat-induced degradation of single- and triple-cation planar perovskite solar cells”. In: *Nano Energy* 77 (Nov. 2020), S. 105164. DOI: 10.1016/j.nanoen.2020.105164.
- [378] Chao Zhang u. a. “Crystallography-derived optoelectronic and photovoltaic properties of CsPbBr₃ perovskite single crystals as revealed by in situ transmission electron microscopy”. In: *Applied Materials Today* 20 (Sep. 2020), S. 100788. DOI: 10.1016/j.apmt.2020.100788.
- [379] Ming-Chun Tang u. a. “Efficient Hybrid Mixed-Ion Perovskite Photovoltaics: In Situ Diagnostics of the Roles of Cesium and Potassium Alkali Cation Addition”. In: *Solar RRL* 4.9 (Sep. 2020), S. 2000272. DOI: 10.1002/solr.202000272.
- [380] Philip Hofmann. *Einführung in die Festkörperphysik*. 1. Auflage. Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2013.

- [381] Sehyun Lee u. a. “In situ study of the film formation mechanism of organic–inorganic hybrid perovskite solar cells: controlling the solvate phase using an additive system”. In: *Journal of Materials Chemistry A* 8.16 (Apr. 2020), S. 7695–7703. DOI: 10.1039/D0TA00048E.
- [382] Minchao Qin u. a. “Manipulating the Mixed-Perovskite Crystallization Pathway Unveiled by In Situ GIWAXS”. In: *Advanced Materials* 31.25 (Juni 2019), S. 1901284. DOI: 10.1002/adma.201901284.
- [383] Minchao Qin, Pok Fung Chan und Xinhui Lu. “A Systematic Review of Metal Halide Perovskite Crystallization and Film Formation Mechanism Unveiled by In Situ GIWAXS”. In: *Advanced Materials* 33.51 (Dez. 2021), S. 2105290. DOI: 10.1002/adma.202105290.
- [384] T. Trupke u. a. “Photoluminescence Imaging for Photovoltaic Applications”. In: *Energy Procedia* 15 (2012), S. 135–146. DOI: 10.1016/j.egypro.2012.02.016.
- [385] Johanna Zikulnig u. a. “Photoluminescence Imaging for the In-Line Quality Control of Thin-Film Solar Cells”. In: *Solar* 2.1 (Jan. 2022), S. 1–11. DOI: 10.3390/solar2010001.
- [386] Mengling Liao, Beibei Shan und Ming Li. “In Situ Raman Spectroscopic Studies of Thermal Stability of All-Inorganic Cesium Lead Halide (CsPbX₃, X = Cl, Br, I) Perovskite Nanocrystals”. In: *The Journal of Physical Chemistry Letters* 10.6 (März 2019), S. 1217–1225. DOI: 10.1021/acs.jpcllett.9b00344.
- [387] Shogo Toda, Eric Wei-Guang Diao und Shinsuke Shigeto. “Mapping of Grain Orientation In Situ of 2D Perovskite Thin Films with Low-Frequency Polarized Raman Microspectroscopy”. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 125.51 (Dez. 2021), S. 27996–28003. DOI: 10.1021/acs.jpcc.1c08533.
- [388] Mohammad-Reza Ahmadian-Yazdi und Morteza Eslamian. “Effect of Marangoni Convection on the Perovskite Thin Liquid Film Deposition”. In: *Langmuir* 37.8 (März 2021), S. 2596–2606. DOI: 10.1021/acs.langmuir.0c03120.
- [389] Konstantin Schötz und Fabian Panzer. “Using In Situ Optical Spectroscopy to Elucidate Film Formation of Metal Halide Perovskites”. In: *The Journal of Physical Chemistry A* 125.11 (März 2021), S. 2209–2225. DOI: 10.1021/acs.jpca.0c10765.
- [390] Finn Babbe und Carolin M. Sutter-Fella. “Optical Absorption-Based In Situ Characterization of Halide Perovskites”. In: *Advanced Energy Materials* 10.26 (Juli 2020), S. 1903587. DOI: 10.1002/aenm.201903587.
- [391] Yang Sun u. a. “Lewis Base-Mediated Perovskite Crystallization as Revealed by In Situ, Real-Time Optical Absorption Spectroscopy”. In: *The Journal of Physical Chemistry Letters* 12.22 (Juni 2021), S. 5357–5362. DOI: 10.1021/acs.jpcllett.1c01246.
- [392] Simon Ternes u. a. “Correlative In Situ Multichannel Imaging for Large-Area Monitoring of Morphology Formation in Solution-Processed Perovskite Layers”. In: *Solar RRL* (Sep. 2021), S. 2100353. DOI: 10.1002/solr.202100353.
- [393] Jacobus J. van Franeker u. a. “Monitoring Thermal Annealing of Perovskite Solar Cells with In Situ Photoluminescence”. In: *Advanced Energy Materials* 7.7 (Apr. 2017), S. 1601822. DOI: 10.1002/aenm.201601822.
- [394] O. Rubel u. a. “Model of temperature quenching of photoluminescence in disordered semiconductors and comparison to experiment”. In: *Physical Review B* 73.23 (Juni 2006), S. 233201. DOI: 10.1103/PhysRevB.73.233201.
- [395] Jiaming Li u. a. “Temperature-dependent photoluminescence of inorganic perovskite nanocrystal films”. In: *RSC Advances* 6.82 (2016), S. 78311–78316. DOI: 10.1039/C6RA17008K.
- [396] Paul Gratia u. a. “The Many Faces of Mixed Ion Perovskites: Unraveling and Understanding the Crystallization Process”. In: *ACS Energy Letters* (2017), S. 2686–2693. DOI: 10.1021/acsenenergylett.7b00981.

- [397] Yang Zhou u. a. “Defect activity in metal halide perovskites with wide and narrow bandgap”. In: *Nature Reviews Materials* 6.11 (Nov. 2021), S. 986–1002. DOI: 10.1038/s41578-021-00331-x.
- [398] Paramvir Ahlawat u. a. “Atomistic Mechanism of the Nucleation of Methylammonium Lead Iodide Perovskite from Solution”. In: *Chemistry of Materials* 32.1 (Jan. 2020), S. 529–536. DOI: 10.1021/acs.chemmater.9b04259.
- [399] David T. Moore u. a. “Crystallization Kinetics of Organic–Inorganic Trihalide Perovskites and the Role of the Lead Anion in Crystal Growth”. In: *Journal of the American Chemical Society* 137.6 (Feb. 2015), S. 2350–2358. DOI: 10.1021/ja512117e.
- [400] Florian Mathies u. a. “Multipass inkjet printed planar methylammonium lead iodide perovskite solar cells”. In: *J. Mater. Chem. A* 4.48 (2016), S. 19207–19213. DOI: 10.1039/C6TA07972E.
- [401] Emil J. Slowinski, Ernest E Gates und Charles E Waring. *The effect of pressure on the surface tensions of liquids*. 1957. DOI: 10.1021/j150552a028.
- [402] M V Berry. “The molecular mechanism of surface tension”. In: *Physics Education* 6.2 (März 1971), S. 001. DOI: 10.1088/0031-9120/6/2/001.
- [403] R Massoudi und A D King. “Effect of pressure on the surface tension of water. Adsorption of low molecular weight gases on water at 25°”. In: *Journal of Physical Chemistry* 78.22 (1974), S. 2262–2266. DOI: 10.1021/j100615a017.
- [404] Edgar R. Nandayapa u. a. “Unraveling Reversible Quenching Processes of O₂, N₂, Ar, and H₂O in Metal Halide Perovskites at Moderate Photon Flux Densities”. In: *Advanced Optical Materials* 9.18 (Sep. 2021), S. 2001317. DOI: 10.1002/adom.202001317.
- [405] Kaikai Liu u. a. “Moisture-triggered fast crystallization enables efficient and stable perovskite solar cells”. In: *Nature Communications* 13.1 (Aug. 2022), S. 4891. DOI: 10.1038/s41467-022-32482-y.
- [406] Yimhyun Jo u. a. “High Performance of Planar Perovskite Solar Cells Produced from PbI₂(DMSO) and PbI₂(NMP) Complexes by Intramolecular Exchange”. In: *Advanced Materials Interfaces* 3.10 (Mai 2016), S. 1500768. DOI: 10.1002/admi.201500768.
- [407] Yehao Deng u. a. “Tailoring solvent coordination for high-speed, room-temperature blading of perovskite photovoltaic films”. In: *Science Advances* 5.12 (Dez. 2019). DOI: 10.1126/sciadv.aax7537.
- [408] Jin-Wook Lee u. a. “Formamidinium and Cesium Hybridization for Photo- and Moisture-Stable Perovskite Solar Cell”. In: *Advanced Energy Materials* 5.20 (Okt. 2015), S. 1501310. DOI: 10.1002/aenm.201501310.
- [409] Qin Tan u. a. “Temperature Dependent Diffusion of DMSO in CH₃NH₃PbI₃ Precursor Films During Layer Formation and Impact on Solar Cells”. In: *ACS Applied Energy Materials* 2.7 (Juli 2019), S. 5116–5123. DOI: 10.1021/acsaem.9b00769.
- [410] Felix Laufer u. a. “Process Insights into Perovskite Thin-Film Photovoltaics from Machine Learning with In Situ Luminescence Data”. In: *Solar RRL* (Feb. 2023), S. 2201114. DOI: 10.1002/solr.202201114.
- [411] Dongqin Bi u. a. “Efficient luminescent solar cells based on tailored mixed-cation perovskites”. In: *Science Advances* 2.1 (Jan. 2016). DOI: 10.1126/sciadv.1501170.
- [412] Philipp Brenner u. a. “Triple cation mixed-halide perovskites for tunable lasers”. In: *Optical Materials Express* 7.11 (Nov. 2017), S. 4082. DOI: 10.1364/OME.7.004082.
- [413] Lukas M. Falk u. a. “Effect of Precursor Stoichiometry on the Performance and Stability of MAPbBr₃ Photovoltaic Devices”. In: *Energy Technology* 8.4 (Apr. 2020), S. 1900737. DOI: 10.1002/ente.201900737.
- [414] Byung-wook Park u. a. “Understanding how excess lead iodide precursor improves halide perovskite solar cell performance”. In: *Nature Communications* 9.1 (Dez. 2018), S. 3301. DOI: 10.1038/s41467-018-05583-w.

- [415] Yipeng Han u. a. “Review of Two-Step Method for Lead Halide Perovskite Solar Cells”. In: *Solar RRL* 6.6 (Juni 2022), S. 2101007. DOI: 10.1002/solr.202101007.
- [416] Bart Roose u. a. “Critical Assessment of the Use of Excess Lead Iodide in Lead Halide Perovskite Solar Cells”. In: *The Journal of Physical Chemistry Letters* 11.16 (Aug. 2020), S. 6505–6512. DOI: 10.1021/acs.jpcclett.0c01820.
- [417] Wenya Song u. a. “Critical Role of Perovskite Film Stoichiometry in Determining Solar Cell Operational Stability: a Study on the Effects of Volatile A-Cation Additives”. In: *ACS Applied Materials & Interfaces* 14.24 (Juni 2022), S. 27922–27931. DOI: 10.1021/acsami.2c05241.
- [418] Qi Wang u. a. “Qualifying composition dependent p and n self-doping in CH₃NH₃PbI₃”. In: *Applied Physics Letters* 105.16 (Okt. 2014), S. 163508. DOI: 10.1063/1.4899051.
- [419] Peng Cui u. a. “Planar p–n homojunction perovskite solar cells with efficiency exceeding 21.3%”. In: *Nature Energy* 4.2 (Feb. 2019), S. 150–159. DOI: 10.1038/s41560-018-0324-8.
- [420] Zhelu Hu u. a. “Enhancing the Efficiency and Stability of Triple-Cation Perovskite Solar Cells by Eliminating Excess PbI₂ from the Perovskite/Hole Transport Layer Interface”. In: *ACS Applied Materials and Interfaces* 12.49 (Dez. 2020), S. 54824–54832. DOI: 10.1021/acsami.0c17258.
- [421] Jafar I. Khan u. a. “Impact of Residual Lead Iodide on Photophysical Properties of Lead Triiodide Perovskite Solar Cells”. In: *Energy Technology* 8.3 (März 2020), S. 1900627. DOI: 10.1002/ente.201900627.
- [422] Zeeshan Ahmad u. a. “Understanding the Effect of Lead Iodide Excess on the Performance of Methylammonium Lead Iodide Perovskite Solar Cells”. In: *ACS Energy Letters* 7.6 (Juni 2022), S. 1912–1919. DOI: 10.1021/acseenergylett.2c00850.
- [423] Goutam Paul u. a. “Self-Doping in Hybrid Halide Perovskites via Precursor Stoichiometry: To Probe the Type of Conductivity through Scanning Tunneling Spectroscopy”. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 122.35 (Sep. 2018), S. 20194–20199. DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b06968.
- [424] Qi Jiang u. a. “Planar-Structure Perovskite Solar Cells with Efficiency beyond 21%”. In: *Advanced Materials* 29.46 (Dez. 2017), S. 1703852. DOI: 10.1002/adma.201703852.
- [425] Raphael Schmagar u. a. “Laminated Perovskite Photovoltaics: Enabling Novel Layer Combinations and Device Architectures”. In: *Advanced Functional Materials* 30.9 (Feb. 2020), S. 1907481. DOI: 10.1002/adfm.201907481.
- [426] Naresh Kumar Pendyala, Shlomo Magdassi und Lioz Etgar. “Fabrication of Perovskite Solar Cells with Digital Control of Transparency by Inkjet Printing”. In: *ACS Applied Materials & Interfaces* 13.26 (Juli 2021), S. 30524–30532. DOI: 10.1021/acsami.1c04407.
- [427] Juan-Pablo Correa-Baena u. a. “Homogenized halides and alkali cation segregation in alloyed organic-inorganic perovskites”. In: *Science* 363.6427 (Feb. 2019), S. 627–631. DOI: 10.1126/science.aah5065.
- [428] Xin Meng u. a. “In Situ Characterization for Understanding the Degradation in Perovskite Solar Cells”. In: *Solar RRL* 6.7 (Juli 2022), S. 2200280. DOI: 10.1002/solr.202200280.
- [429] J-P Correa-Baena. “Homogenized halides and alkali cation segregation in alloyed organic-inorganic perovskites”. In: *Science* 363 (2019), S. 627–631. DOI: 10.1126/science.aah5065.
- [430] Shangshang Chen u. a. “Iodine reduction for reproducible and high-performance perovskite solar cells and modules”. In: *Science Advances* 7.10 (März 2021). DOI: 10.1126/sciadv.abe8130.
- [431] Xin Zhou u. a. “Toward Efficient and Stable Perovskite Solar Cells: Choosing Appropriate Passivator to Specific Defects”. In: *Solar RRL* 4.10 (Okt. 2020), S. 2000308. DOI: 10.1002/solr.202000308.
- [432] Minjin Kim u. a. “Methylammonium Chloride Induces Intermediate Phase Stabilization for Efficient Perovskite Solar Cells”. In: *Joule* 3.9 (Sep. 2019), S. 2179–2192. DOI: 10.1016/j.joule.2019.06.014.

- [433] Diwei Zhang u. a. “Stable α -FAPbI₃ in Inverted Perovskite Solar Cells with Efficiency Exceeding 22% via a Self-Passivation Strategy”. In: *Advanced Functional Materials* 32.27 (Juli 2022), S. 2200174. DOI: 10.1002/adfm.202200174.
- [434] Yan Wen, Yong-Gang Tang und Guo-Qing Yan. “Large grain size CH₃NH₃PbI₃ film for perovskite solar cells with hydroic acid additive”. In: *AIP Advances* 8.9 (Sep. 2018), S. 095226. DOI: 10.1063/1.5048424.
- [435] Yu Gao u. a. “Boosting Performance of CsPbI₃ Perovskite Solar Cells via the Synergy of Hydroiodic Acid and Deionized Water”. In: *Advanced Energy and Sustainability Research* 3.2 (Feb. 2022), S. 2100149. DOI: 10.1002/aesr.202100149.
- [436] Yuji Okamoto, Masatomo Sumiya und Yoshikazu Suzuki. “Perovskite Solar Cells with >19% Efficiency Achieved by an Advanced Three-Step Method Using Additional HC(NH₂)₂I–NaI Spin-Coating”. In: *ACS Applied Energy Materials* 2.3 (März 2019), S. 1823–1831. DOI: 10.1021/acsaem.8b01978.
- [437] Woon Seok Yang u. a. “Iodide management in formamidinium-lead-halide-based perovskite layers for efficient solar cells”. In: *Science* 356.6345 (Juni 2017), S. 1376–1379. DOI: 10.1126/science.aan2301.
- [438] Marko Jošt u. a. “Monolithic Perovskite Tandem Solar Cells: A Review of the Present Status and Advanced Characterization Methods Toward 30% Efficiency”. In: *Advanced Energy Materials* 10.26 (Juli 2020), S. 1904102. DOI: 10.1002/aenm.201904102.
- [439] Ehsan Raza und Zubair Ahmad. “Review on two-terminal and four-terminal crystalline-silicon/perovskite tandem solar cells; progress, challenges, and future perspectives”. In: *Energy Reports* 8 (Nov. 2022), S. 5820–5851. DOI: 10.1016/j.egy.2022.04.028.
- [440] Florent Sahli u. a. “Fully textured monolithic perovskite/silicon tandem solar cells with 25.2% power conversion efficiency”. In: *Nature Materials* 17.9 (Sep. 2018), S. 820–826. DOI: 10.1038/s41563-018-0115-4.
- [441] Ahmed Farag u. a. “Mitigation of Open-Circuit Voltage Losses in Perovskite Solar Cells Processed over Micrometer-Sized-Textured Si Substrates”. In: *Advanced Functional Materials* (Nov. 2022), S. 2210758. DOI: 10.1002/adfm.202210758.
- [442] Chong Li u. a. “A numerical solution to the effects of surface roughness on water–coal contact angle”. In: *Scientific Reports* 11.1 (Dez. 2021), S. 459. DOI: 10.1038/s41598-020-80729-9.
- [443] Fabrizio Gota u. a. “Energy yield modelling of textured perovskite/silicon tandem photovoltaics with thick perovskite top cells”. In: *Optics Express* 30.9 (Apr. 2022), S. 14172. DOI: 10.1364/OE.447069.
- [444] Qi Jiang u. a. “Surface passivation of perovskite film for efficient solar cells”. In: *Nature Photonics* 13.7 (Juli 2019), S. 460–466. DOI: 10.1038/s41566-019-0398-2.
- [445] Wenjian Shen u. a. “Interface passivation engineering for hybrid perovskite solar cells”. In: *Materials Reports: Energy* 1.4 (Nov. 2021), S. 100060. DOI: 10.1016/j.matre.2021.100060.
- [446] Martin Stolterfoht u. a. “Visualization and suppression of interfacial recombination for high-efficiency large-area pin perovskite solar cells”. In: *Nature Energy* 3.10 (Okt. 2018), S. 847–854. DOI: 10.1038/s41560-018-0219-8.
- [447] Dorothee Menzel u. a. “Field Effect Passivation in Perovskite Solar Cells by a LiF Interlayer”. In: *Advanced Energy Materials* 12.30 (Aug. 2022), S. 2201109. DOI: 10.1002/aenm.202201109.
- [448] O. Schultz-Wittmann u. a. “Upscaling of Perovskite-Silicon Tandem Solar Cells”. In: *Proceedings: 8th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion* (2022), S. 354–357. DOI: 10.4229/WCPEC-82022-2AV.3.5.
- [449] Luke J. Sutherland u. a. “Vacuum-Free and Solvent-Free Deposition of Electrodes for Roll-to-Roll Fabricated Perovskite Solar Cells”. In: *Advanced Energy Materials* 12.40 (Okt. 2022), S. 2202142. DOI: 10.1002/aenm.202202142.

- [450] Henning Mescher u. a. “Origami-inspired perovskite X-ray detector by printing and folding”. In: *npj Flexible Electronics* 7.1 (Feb. 2023), S. 9. DOI: 10.1038/s41528-023-00240-9.
- [451] Muhammed P. U. Haris, Samrana Kazim und Shahzada Ahmad. “Low-Temperature-Processed Perovskite Solar Cells Fabricated from Presynthesized CsFAPbI₃ Powder”. In: *ACS Applied Energy Materials* 4.3 (März 2021), S. 2600–2606. DOI: 10.1021/acsaem.0c03160.

Anhang A

Anhang

A.1 Anhang: Tintenstrahl-gedruckte Perowskit-Absorberschichten

Tabelle A.1.1: Aufschlüsselung nicht-eigener und in Kooperation erbrachter Beiträge des Kapitels 5. Die in Ref. [172] veröffentlichten und hieraus präsentierten Teile des Kapitels wurden in enger Zusammenarbeit unter Projektleitung von Helge Eggers erarbeitet. Kürzel siehe Nomenklatur A.5.

Kategorie/ Experiment/ Analyse	Experimentelle Durchführung	Analyse	Visualisierung
REM-Aufnahmen TCP	HE, GG, TA	HE, FS	HE, FS
REM-Aufnahmen DCP	AF, BA, AD	FS	FS
XPS TCP	QS	QS, HE, FS	QS, FS, HE
XRD TCP	BA, PN	HE, FS	HE, FS
XRD DCP	RS	FS	FS
Entwicklung und Herstellung eB-NiO _x -Schichten	TA (Anpassung für Tintenstrahldruck: HE, FS)		
Kurzzeitstabilität DCP	RS	RS, FS	FS
Entwicklung, Herstellung und Charakterisierung TCP-Schichten	HE, FS	HE, FS	HE, FS

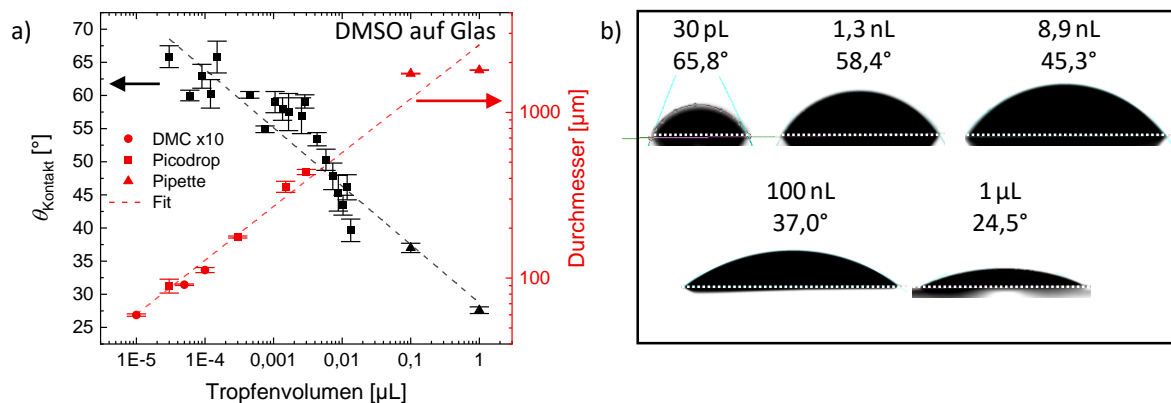


Abbildung A.1.1: a) Abhängigkeit des Kontaktwinkels von DMSO auf einer Glasoberfläche vom Tropfvolumen appliziert mit einem DMC-10 pL Druckkopf via Tintenstrahldruck, dem 30 pL-Tropfendosiersystem des Konturanalysesystems und einer Pipette zusammen mit den Tropfendurchmessern und b) Mikroskopaufnahmen der Konturanalyse einzelner Tropfen verschiedener Volumina.

Tabelle A.1.2: Untersuchte h-selektive Materialien, deren qualitative Benetzbarkeit mit der TCP-Tinte, untersuchte Oberflächenbehandlungsmethoden und die potentielle Nutzbarkeit als Substrat. In Klammern ist der Präkursor angegeben. * =Bedruckbar, aber zerstört Polymerschicht; ² = nicht bedruckbar auf strukturierten Glas/[ITO]-Substraten mit großen Glasoberflächenanteilen durch schlechte Adsorption, wie hier verwendet, aber prinzipiell bedruckbar auf Glas/ITO.

Glas/[ITO]/ Material	Lösungsmittel	Benetzung TCP-Tinte	Vorbehandlung	Bedruckbar
PTAA	Toluol	entnetzt	Plasma*/ MDATA-Dotierung/ + np-NiO _x / PFN-Br	nein
2PACz	EtOH, IPA	entnetzt auf Glas	IPA-Waschen/ Konzentration	nein ²
MeO-2PACz	EtOH	entnetzt auf Glas	IPA-Waschen/ Konzentration	nein ²
Me-4PACz	EtOH	entnetzt auf Glas	IPA-Waschen/ Konzentration	nein ²
np-NiO _x	EtOH	entnetzt leicht	O ₂ -Plasma	ja
eB-NiO _x	-	entnetzt leicht	O ₂ -Plasma	ja
sp-NiO _x /2PACz	- / EtOH	präferiert	(NiO _x als Adsorptionspromoter [272])	ja
sp-NiO _x	-	übernetzt	Vakuumkammer/ Heizplatte	ja
c-NiO _x (NiAc)	EtOH(:ButOH)	übernetzt	IPA-Waschen	ja
PEDOT:PSS	H ₂ O	übernetzt	Vakuumkammer/ Heizplatte	ja

Tabelle A.1.3: Untersuchte e-selektive Materialien, deren qualitative Benetzbarkeit mit der TCP-Tinte, untersuchte Oberflächenbehandlungsmethoden und die potentielle Nutzbarkeit als Substrat. In Klammern der Präkursor angegeben. * = zerstört Organikschicht

Glas/[ITO]/ Material	Lösungsmittel	Benetzung TCP-Tinte	Vorbehandlung	Bedruckbar
C ₆₀ , PC ₆₁ BM	<i>o</i> DCB	entnetzt	Plasma*	nein
np-TiO _x /C ₆₀	.../ <i>o</i> DCB	entnetzt	Plasma*	nein
eB-TiO _x	-	entnetzt	Plasma	ja
np-TiO _x	DEGEE, EtOH	übernetzt leicht	Vakuumkammer/ Heizplatte	ja
c-SnO _x (SnCl ₂)	ME, EtOH	übernetzt leicht	Vakuumkammer/ Heizplatte	ja
np-WO _x	IPA	übernetzt	Vakuumkammer/ Heizplatte	ja
np-ZnO _x	IPA	übernetzt	Vakuumkammer/ Heizplatte	ja
np-SnO _x	1- & 2-ButOH	übernetzt	Vakuumkammer/ Heizplatte	ja
np-SnO _x	H ₂ O	übernetzt	Vakuumkammer/ Heizplatte	ja

Tabelle A.1.4: Tenside für die Trocknungsunterstützung von Perowskit-Präkursor Nassfilmen. * Erfolgreich getestet in der Masterarbeit „Untersuchung von Lösungsmittelsystemen mit ungefährlichen flüchtigen Anteilen zur Abscheidung homogener Bleiodid-Schichten für Perowskit-Solarzellen via Rakelverfahren“ von Kristina Geistert.

Tensid	Tensidtyp	Anwendungsszenario	Trocknung	Quelle
αLP	amphoterisch	bc-MAI:PbI ₂ in DMF auf PTAA bc-PbI ₂ in DMSO:EGBE auf np-SnO _x	Prallstrahl Laminare Strömung	[128] *
Didodecyldimethyl- ammonium-Bromid	kationisch	bc-MAI:PbI ₂ in DMF auf PTAA bc- PbI ₂ in DMSO:EGBE auf np-SnO _x	Prallstrahl Laminare Strömung	[128] *
Tween 60	nicht-ionisch	bc-MAI:PbI ₂ in DMF auf PTAA	Prallstrahl	[128]
Natriumdodecylsulfat	anionisch	bc-MAI:PbI ₂ in DMF auf PTAA	Prallstrahl	[128]
Hexyltrimethyl- ammonium-Bromid	kationisch	bc-PbI ₂ in DMSO:EGBE auf np-SnO _x	Laminare Strömung	*
Hexadecyltrimethyl- ammonium-Bromid	kationisch	bc-PbI ₂ in DMSO:EGBE auf np-SnO _x	Laminare Strömung	*



Abbildung A.1.2: Auswirkungen der Konzentration des amphoterischen Tensids α LP auf Benetzung und Trocknung der DCP-Tinte auf ITO-Substraten. Die drei gezeigten DCP-Schichten sind gedruckt mit einer DCP-Tinte ohne α LP, mit ca. 11,7 $\mu\text{g}/\text{mL}$ und ca. 23,4 $\mu\text{g}/\text{mL}$ α LP in der Tinte. Eine zu hohe Konzentration führt zur Entnetzung. Die Reflexions-Falschfarbenbilder sind mit dem *In-Situ*-PL-Aufbau aufgenommen, wobei die beiden äußeren Aufnahmen nach dem Vakuumtrocknen und Ausheizen und die innere Schicht während der Vakuumtrocknung vor dem Ausheizen aufgenommen wurde.

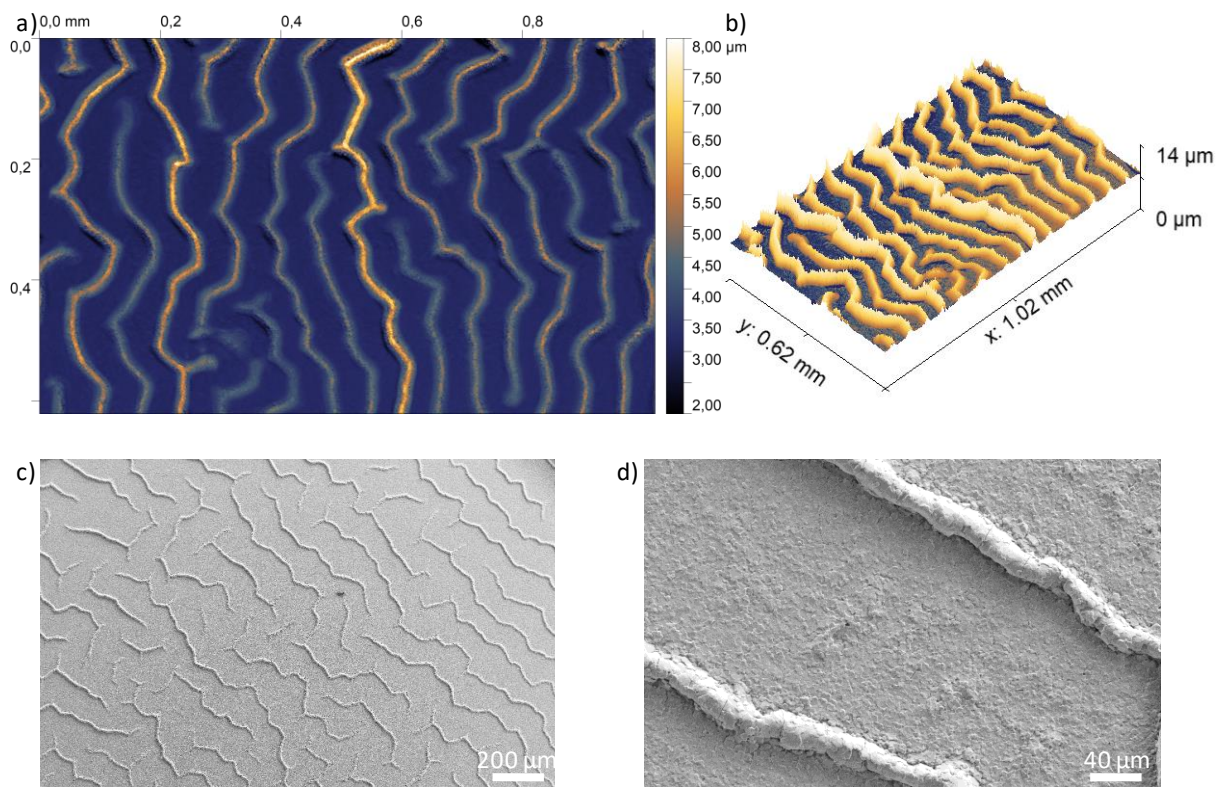


Abbildung A.1.3: Trocknung: Weißlichtinterferometeraufnahme einer rauen TCP-Oberfläche nach der Trocknung als a) 2D und b) als 3D-Darstellung. Die Wellenstruktur entsteht beim Belüften der Vakuumkammer mit Umgebungsluft und tritt beim Wiederreichen des Umgebungsdrucks im Falle von dicken Nassfilmen die noch nicht vollständig getrocknet sind in Erscheinung. REM-Oberflächenaufnahmen einer rauen DCP-Oberfläche nach der Trocknung als c) Fern- und d) Nahansicht.

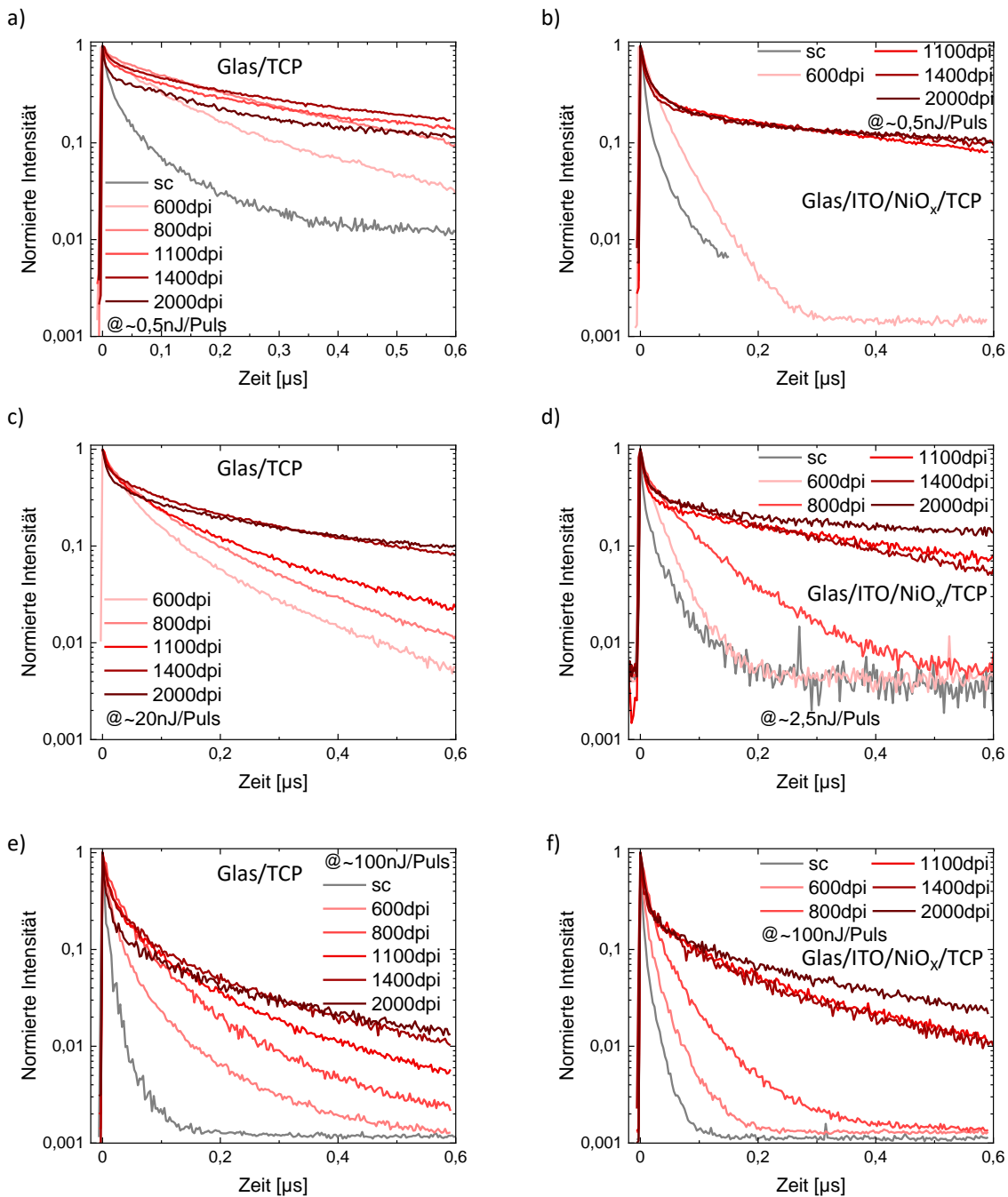


Abbildung A.1.4: TRPL-Aufnahmen von mit verschiedener Auflösung gedruckter TCP-Dünnschichten gemessen mit ca. 0,5 nJ Pulsenergie auf a) Glas und b) Glas/ITO/NiO_x, c) mit ca. 20 nJ Pulsenergie auf Glas, d) ca. 2,5 nJ Pulsenergie auf Glas/ITO/NiO_x, mit ca. 100 nJ Pulsenergie auf e) Glas, und f) Glas/ITO/NiO_x.

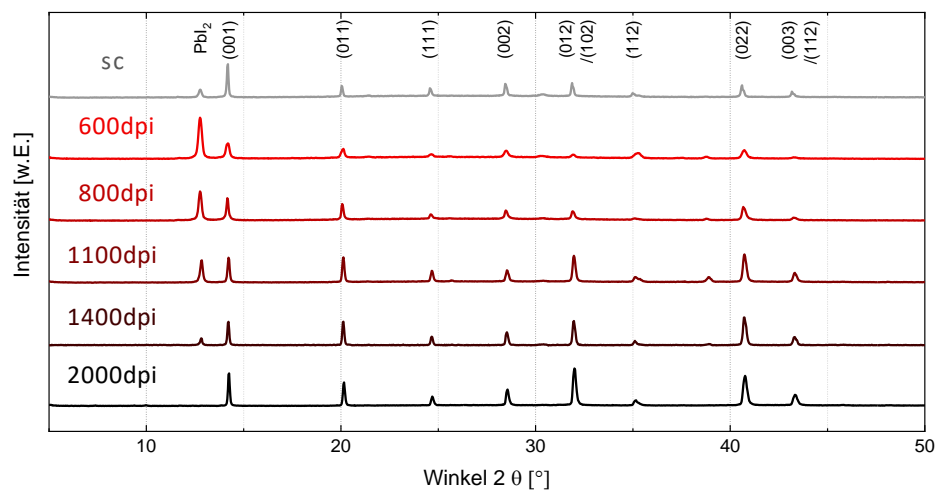


Abbildung A.1.5: Kristallisation: Erweiterte Röntgendiffraktogramme mit verschiedener Auflösung gedruckter TCP-Dünnschichten (mit einer drehbeschichteten Referenz (sc)) mit angegebenen kubischen Kristallorientierungen entnommen aus Ref.[258]. PbI_2 markiert den kubischen PbI_2 (100)-Peak.

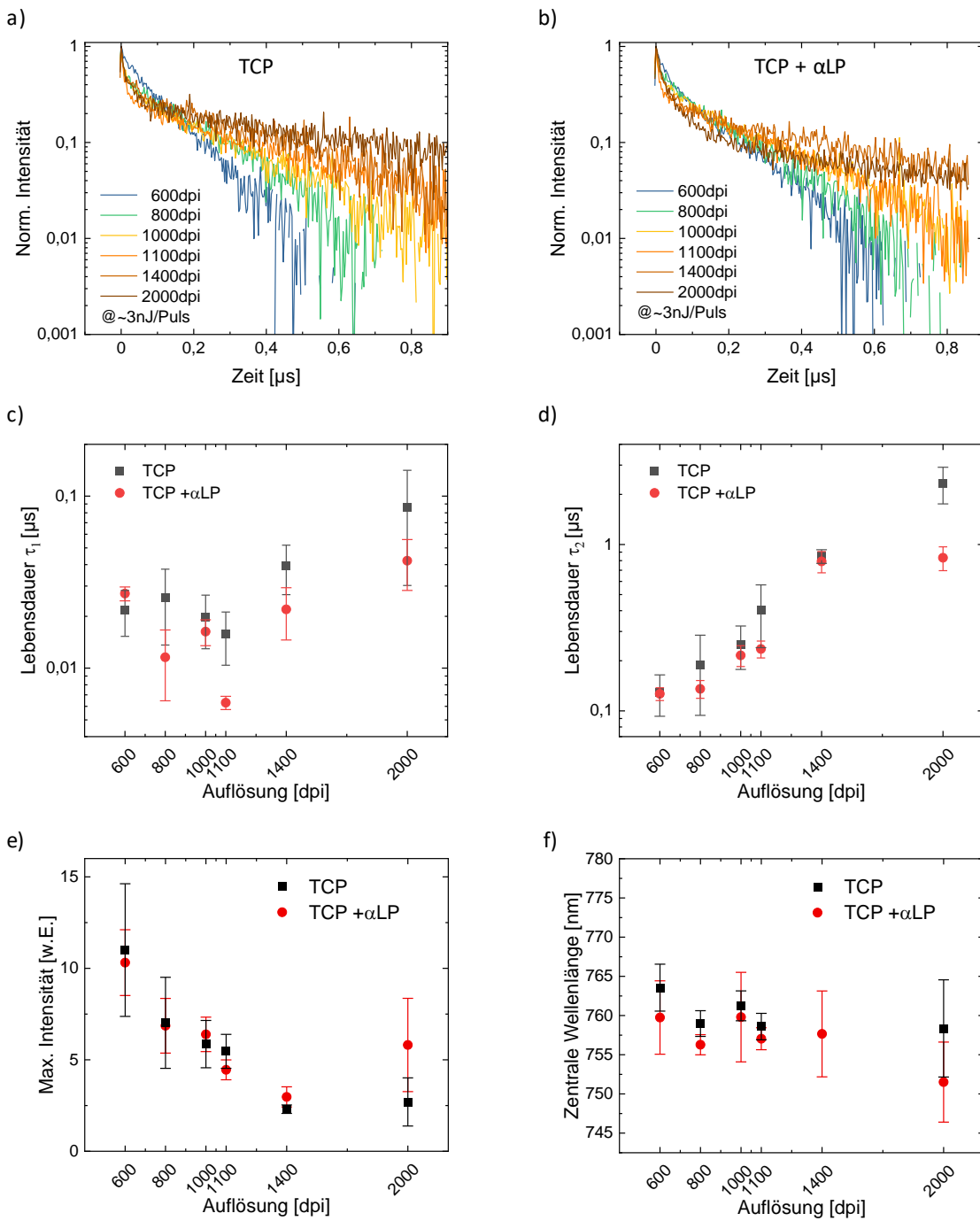


Abbildung A.1.6: TRPL-Aufnahmen von mit verschiedener Auflösung gedruckter TCP-Dünnschichten a) ohne und b) mit Tensid α LP und daraus extrahierte Lebensdauern c) τ_1 und d) τ_2 e) Intensität und zentrale Wellenlänge.

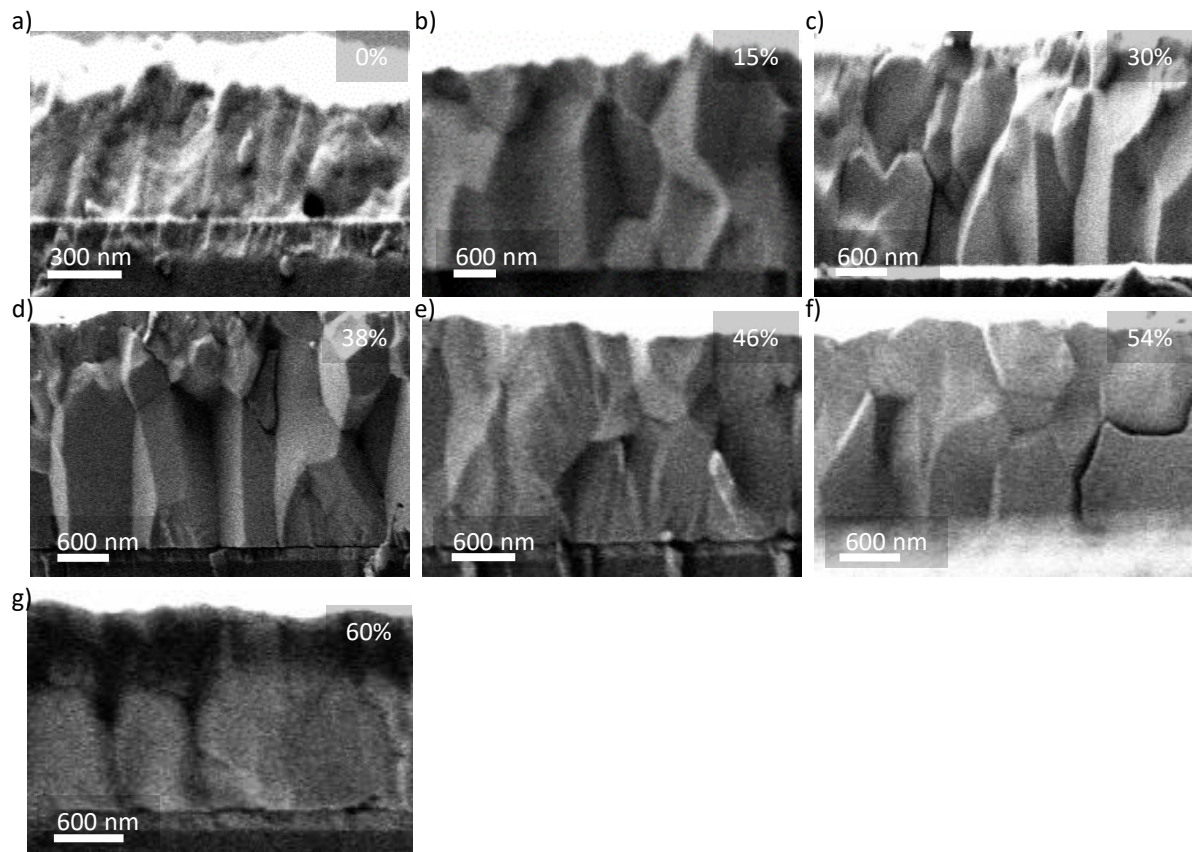


Abbildung A.1.7: REM-Querschnittsaufnahmen von TCP-Schichten mit unterschiedlichem GBL-Gehalt. Die trocknungsinduzierte Inhomogenität führt zu sichtbaren Schichtdickenunterschieden, die Skalen sind anhand der ITO-Schichtdicke abgeschätzt und dienen nur als grober Maßstab. Die Anzahl der Korngrenzen liegt in bei allen mit GBL hergestellten Schichten im Bereich 0-2.

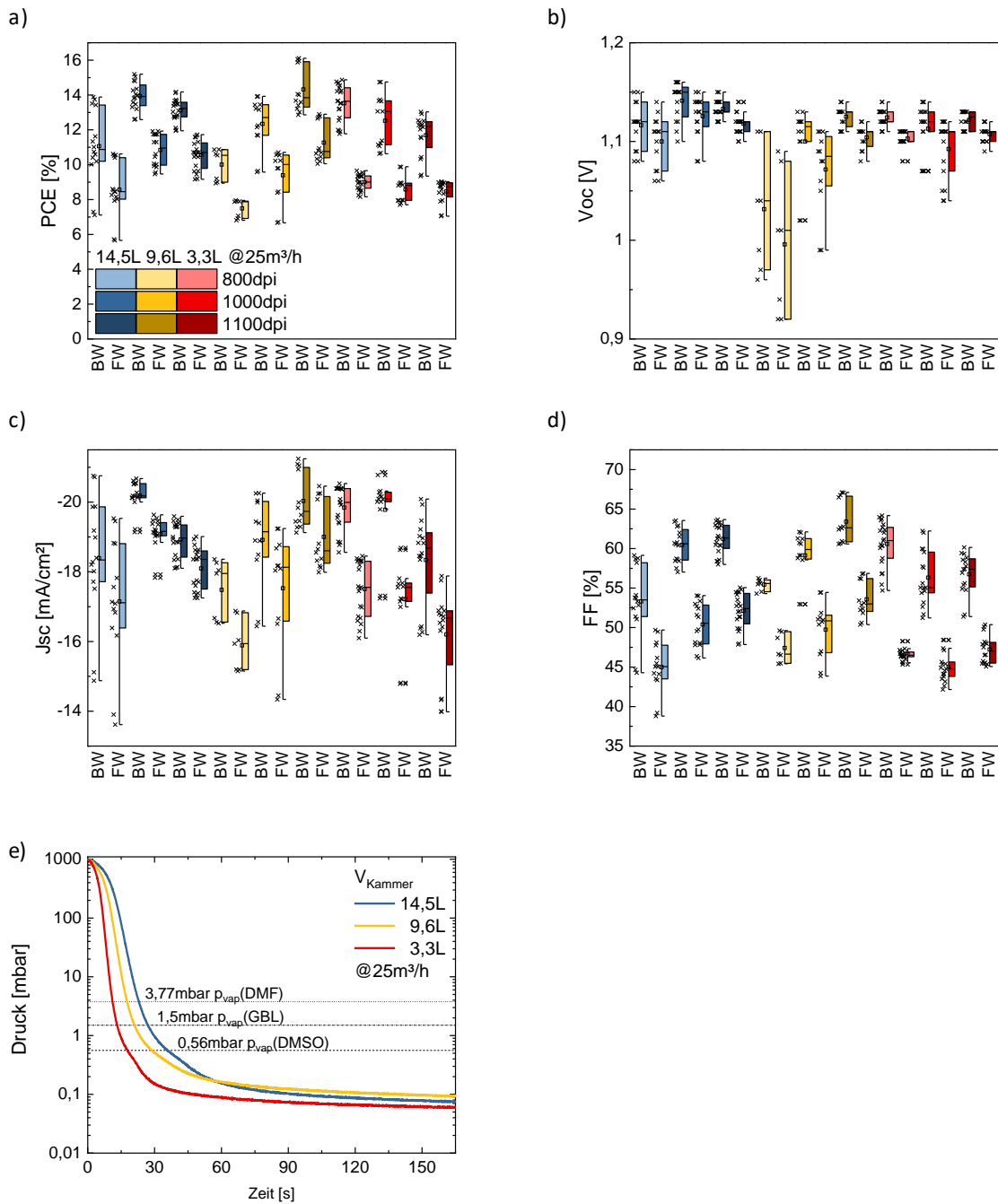


Abbildung A.1.8: Schichtdickenoptimierung des DCP-Prozesses auf Glas/ITO/sp-NiO_x/2PACz für verschiedene Vakuummokammervolumen und -designs. a) Wirkungsgrad PCE, b) Leerlaufspannung V_{oc} , c) Kurzschlussstromdichte J_{sc} und d) Füllfaktor FF für drei Auflösungen in Vakuummokammern von 14,5 L, 9,6 L und 3,3 L bei der gleichen nominalen Abpumprate von 25 m³/h und e) den daraus resultierenden Druckverläufen den jeweiligen Kammern.

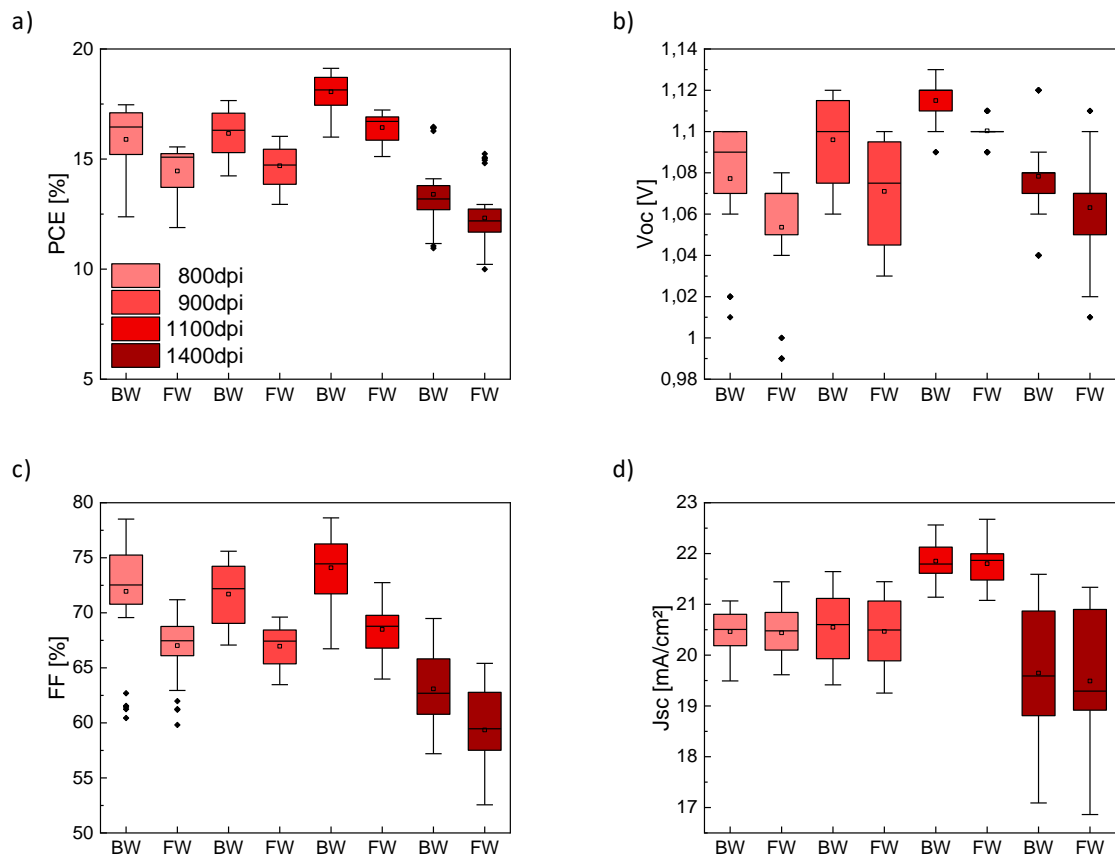


Abbildung A.1.9: Schichtdickenoptimierung des TCP-Prozesses auf Glas/ITO/eB-NiO_x(Präkursor 1): a) Wirkungsgrad PCE, b) Leerlaufspannung V_{oc} , c) Kurzschlussstromdichte J_{sc} und d) Füllfaktor FF.

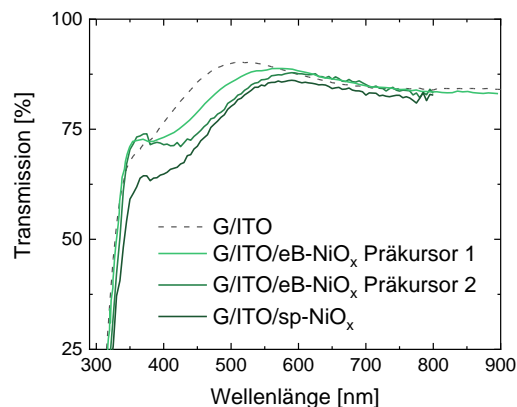


Abbildung A.1.10: Transmission der verschiedenen Glas/ITO/NiO_x-Schichten, die in der p-i-n Architektur genutzt werden, im Vergleich zum Glas/ITO-Substrat. Zum einen ist die deutliche geringere Transmission der 20 nm dicken sp-NiO_x-Dünnschicht mit einer solar gewichteten Transmission $T_{sw} \approx 79\%$ festzustellen, zum anderen unterscheiden sich die beiden 20 nm dicken eB-NiO_x-Dünnschichten hergestellt aus zwei Batches des gleichen Produktes des selben Herstellers mit den gleichen Parametern (Details siehe Ref. [275]) mit $T_{sw} \approx 81,5\%$ (Präkursor 2) und $T_{sw} \approx 83,3\%$ (Präkursor 1).

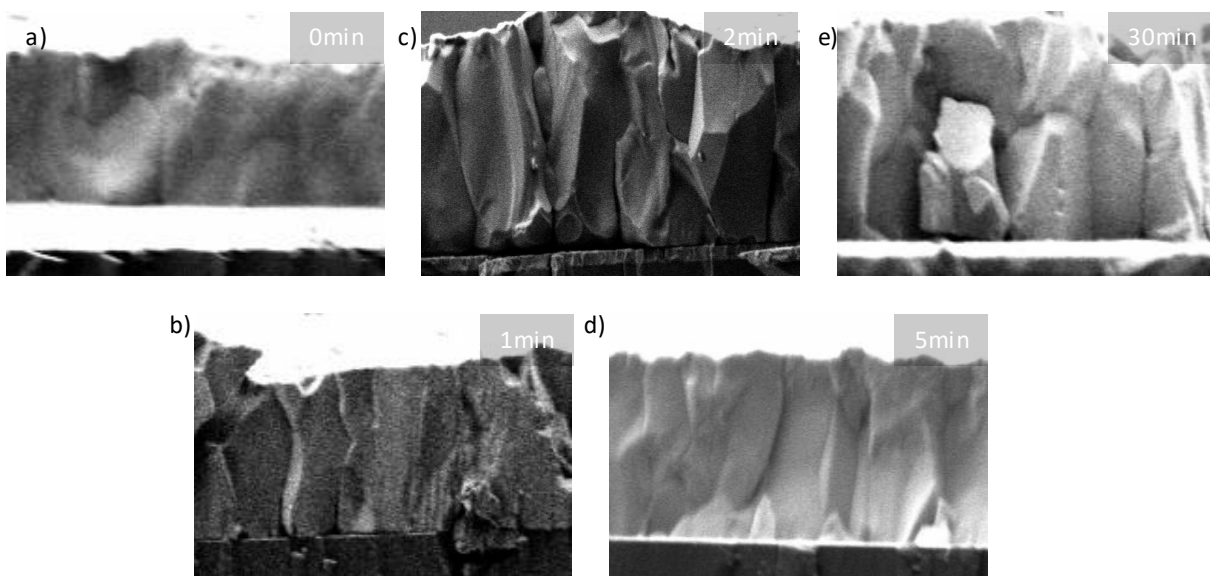


Abbildung A.1.11: Vakuumtrocknungsdauer TCP-Prozess: REM-Querschnittsaufnahmen a) ohne Vakuumtrocknung und Vakuumtrocknungsdauern von b) 1 min, c) 2 min, d) 5 min und e) 10 min. Während kein substantieller Unterschied zwischen den Vakuumtrocknungsdauern festgestellt werden kann, zeigt sich in der Aufnahmequalität (Degradation beim Fokussieren) und der Anzahl der vertikalen Korngrenzen der Unterschied zu der direkt auf der Heizplatte getrockneten TCP-Dünnschicht.

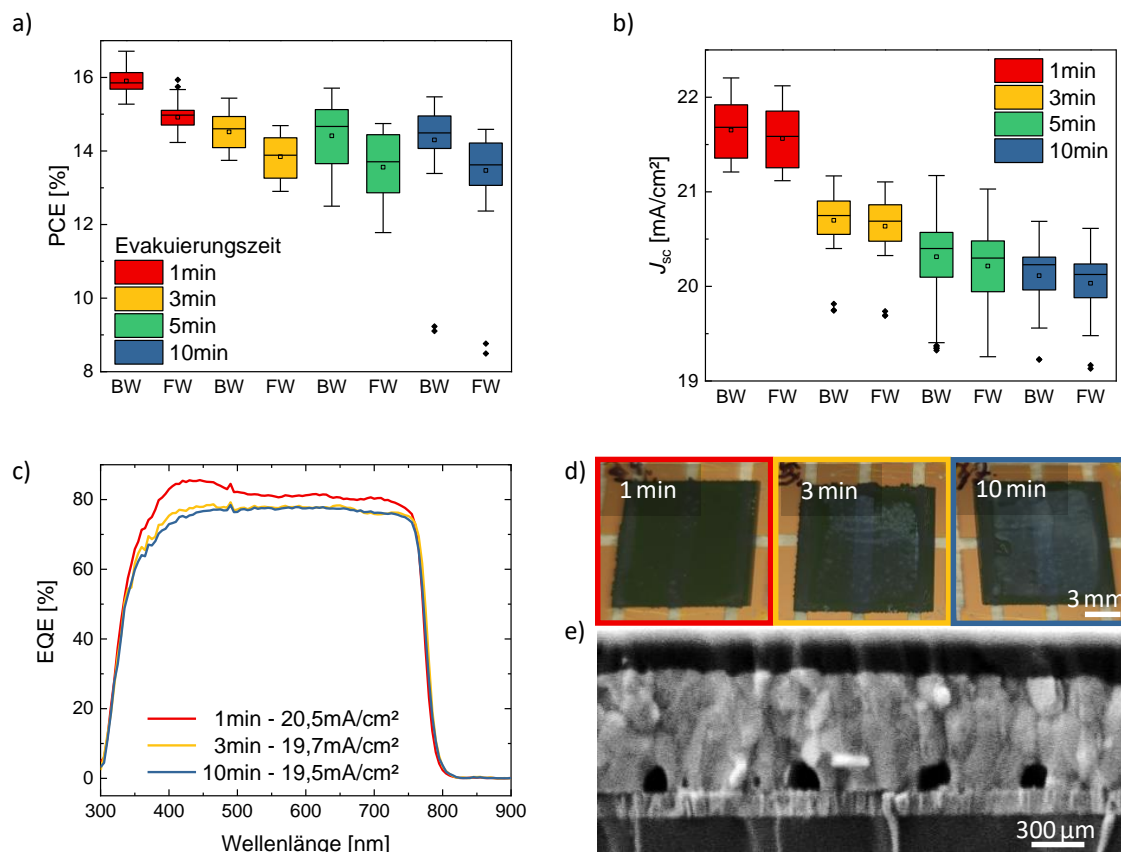


Abbildung A.1.12: Vakuumtrocknungsdauer. Box-Plots a) der Wirkungsgrade von Solarzellen mit 1000 dpi DCP-Dünnschichten getrocknet bei den angegebenen Evakuierungszeiten in Solarzellen der Architektur Glas/ITO/sp-NiO_x/2PACz/DCP/C₆₀/BCP/Au, b) Kurzschlussstromdichte dieser Solarzellen und c) externe Quanteneffizienz ausgewählter DCP-Zellen. d) Photographien der Glasseite der in c) vermessenen Zellen mit sichtbaren weißen Strukturen, die eine höhere Reflexion bedeuten. e) REM-Querschnitt einer solchen weißen Stelle, die Löcher an der Grenzfläche zur Transportschicht zeigt. Möglicherweise verursacht durch DMSO[324].

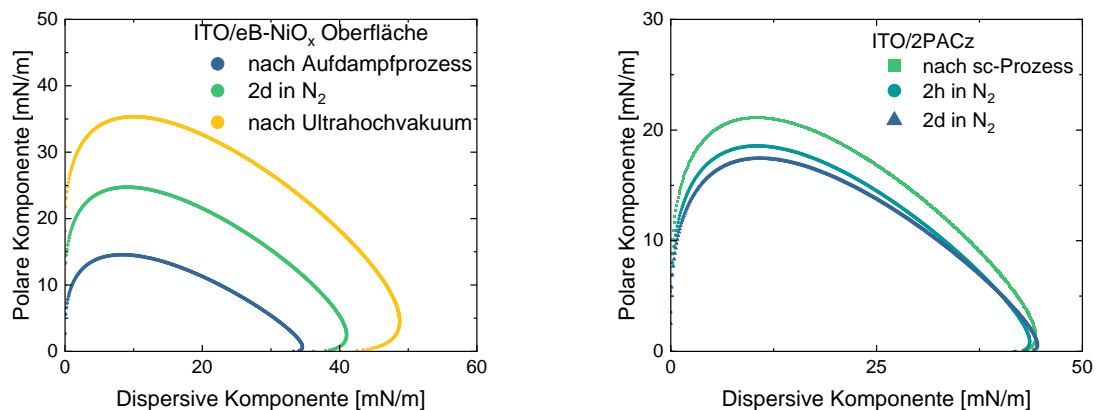


Abbildung A.1.13: Benetzung in Abhängigkeit der Lagerdauer: a) Glas/ITO/eB-NiO_x direkt nach dem Aufdampfprozess, nach 2 d Lagerung in N₂ Atmosphäre und ca. 12 h in Ultrahochvakuum. b) Glas/ITO/sc-2PACz nach dem Drehbeschichten, 2 h und 2 d danach bei Lagerung in N₂.

A.2 Anhang: Tintenstrahl-gedruckte Transportschichten

Tabelle A.2.1: Aufschlüsselung nicht-eigener und in Kooperation erbrachter Beiträge des Kapitels 6. Die in Ref. [173] veröffentlichten und hieraus präsentierten Teile des Kapitels wurden in enger Zusammenarbeit mit Helge Eggers unter Projektleitung von Fabian Schackmar erarbeitet. Kürzel siehe Nomenklatur A.5.

Kategorie/ Experiment/ Analyse	Experimentelle Durchführung	Analyse	Visualisierung
REM-Aufnahmen	HE, RSchm	FS, HE	FS, HE
UPS & XPS	MF	MF	MF, FS, HE
Entwicklung np-TiO _x -Tinte	IH, Transfer Tintenstrahldruck: FS, HE		
Entwicklung und Herstellung c-SnO _x -Schichten (sc)	VR, Transfer Tintenstrahldruck: HE, FS		
Entwicklung, Herstellung und Charakterisierung sonstiger Schichten	FS, HE	FS, HE	FS, HE

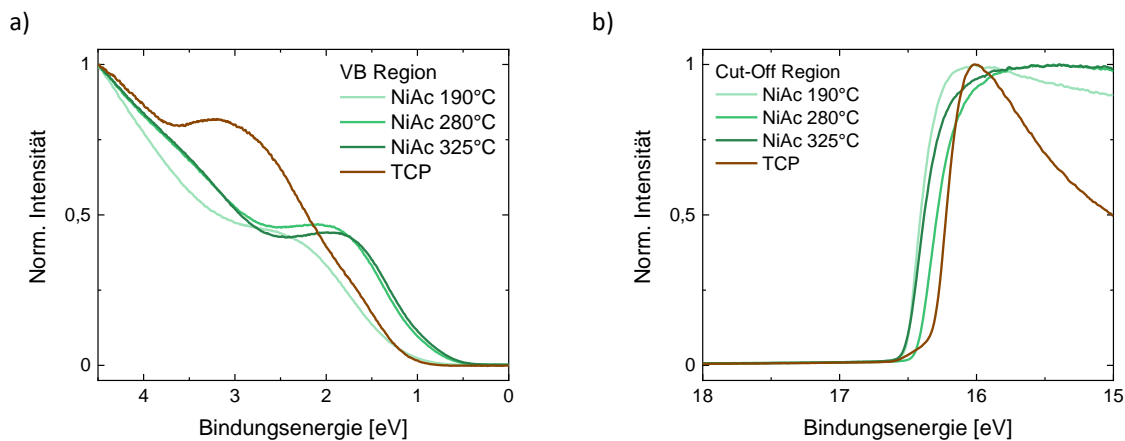


Abbildung A.2.1: NiO_x-Präkursor-tinte, Ausheizen und Transformation: UV-Photoelektronenspektren a) der Valenzband-(VB)-Region und b) der Cut-Off Region von gedruckten NiO_x-Präkursor-tinten, ausgeheizt bei drei verschiedenen Temperaturen zusammen mit der Tintenstrahl-gedruckten TCP-Schicht.

Tabelle A.2.2: Vergleich der Solarzellenkennndaten zwischen Tintenstrahl gedruckten (IJP), drehbeschichteten (SC) und thermisch aufgedampften (EV) Schichten in der p-i-n Architektur c-NiO_x/TCP/Fulleren/BCP mit ev-C₆₀ und sc- bzw. ijp-PCBM. Rückwärtsmessung (BW) in normaler, Vorwärtsmessung (FW) in kursiver Schrift. * nicht aus dem gleichen Batch.

	PCE [%]	V _{oc} [V]	J _{sc} [mA/cm ²]	FF [%]	R _s [Ω cm ²]	R _{sh} [kΩ cm ²]
SC IJP EV*	13,3±2,0	1,05±0,02	23,7±0,58	55±6,3	10,8±3,8	2,3±1,49
	<i>14,0±2,0</i>	<i>1,05±0,03</i>	<i>22,6±0,6</i>	<i>58,6±6</i>	<i>11,1±4</i>	<i>0,96±0,41</i>
SC IJP SC	13,1±1,6	1,03±0,01	20,2±1,1	63,0±4,0	6,3±0,8	1,17±0,02
	<i>12,1±1,6</i>	<i>1,01±0,02</i>	<i>19,9±1,2</i>	<i>59,6±3,3</i>	<i>7,4±1,3</i>	<i>0,56±0,08</i>
IJP SC SC	14,6±0,9	1,04±0,02	20,9±0,7	67,2±1,4	5,4±0,4	0,99±0,26
	<i>13,5±0,8</i>	<i>1,03±0,02</i>	<i>20,7±0,7</i>	<i>63,3±1,0</i>	<i>6,2±0,4</i>	<i>0,50±0,07</i>
IJP IJP SC	13,3±0,8	1,02±0,02	20,3±0,8	63,5±2,8	6,6±0,9	1,20±0,3
	<i>12,3±0,8</i>	<i>1,02±0,02</i>	<i>20,3±0,8</i>	<i>60,9±2,7</i>	<i>7,7±1,2</i>	<i>0,70±0,1</i>
IJP IJP IJP	11,1±1,2	1,04±0,03	19,7±0,7	55,1±5,8	8,6±1,4	0,86±0,32
	<i>10,7±1</i>	<i>1,03±0,04</i>	<i>19,5±0,7</i>	<i>54,3±4,3</i>	<i>9,3±1,6</i>	<i>0,54±0,11</i>

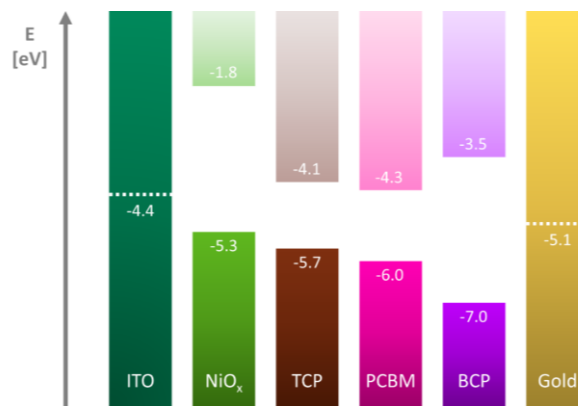


Abbildung A.2.2: Energieniveau-Diagramm der Einzelschichten in der vollständig gedruckten p-i-n-Architektur. c-NiO_x und TCP ermittelt mit UV-Photoelektronen- und Photospektrogrammen, restliche Energieniveaus aus Ref. [158–160]

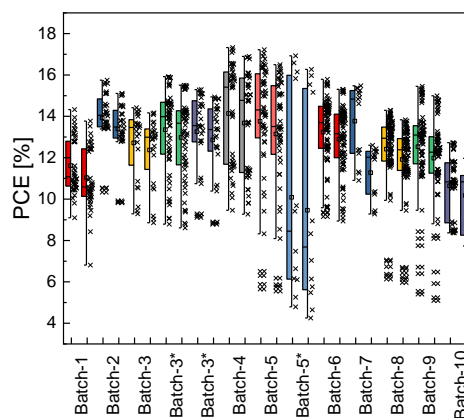


Abbildung A.2.3: Batch-zu-Batch Variationen der Wirkungsgrade als Box-Plotstatistik der vollständig gedruckten p-i-n Architekturen Glas/ITO/c-NiO_x/TCP/PCBM/BCP/Au.

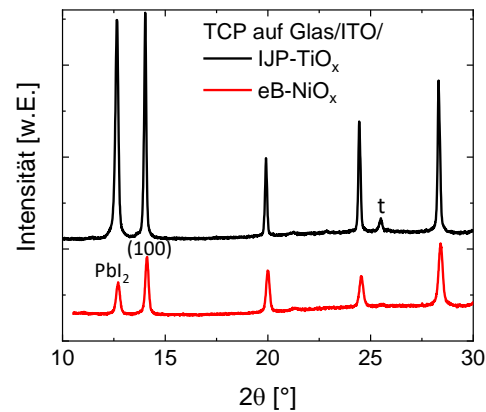


Abbildung A.2.4: Röntgenstrahlen-Diffraktogramme von Tintenstrahl gedruckten TCP auf Glas/ITO/ np-TiO_x und eB-NiO_x im gleichen Batch mit gleichen Druckparametern. Die $\text{PbI}_2/(100)$ TCP-Peakverhältnisse (ca. 0,97 bzw. 0,56) sowie die Intensität der (100) TCP-Peaks unterscheiden sich um einen Faktor von ca. 4. „t“ markiert einen dem Anatase- TiO_2 zugeordneten Peak.[177]

Tabelle A.2.3: Untersuchte Lösungsmittel bzw. nicht-ionische Tenside Zonyl FS-300 und Triton X-100 (TX) zur Oberflächenspannungsreduktion der $\text{np-SnO}_x-(\text{H}_2\text{O})$ -Dispersion verdünnt mit deionisiertem Wasser zu einer Konzentration von 2,5 wt.%. Bei allen kommt es spätestens nach mehreren Stunden zur Agglomeration oder dem Ausfall der np-SnO_x -Partikel.

Additiv	Resultat
1-Butanol 10 Vol.%	schaumig & Partikel ausfall
1-Hexanol 10 Vol.%	schaumig & Partikel ausfall
Propylencarbonat 10 Vol.%	Ausfall nach Stunden
Propylencarbonat 20 Vol.%	milchig
Ethylenglykol 10 Vol.%	Partikel ausfall
Glycerin 5 Vol.% + $\approx 0,1$ Vol.% TX	Ausfall nach Stunden
DMSO 10 Vol.%	Partikel ausfall
Zonyl FS-300 1 Vol.%	Partikel ausfall

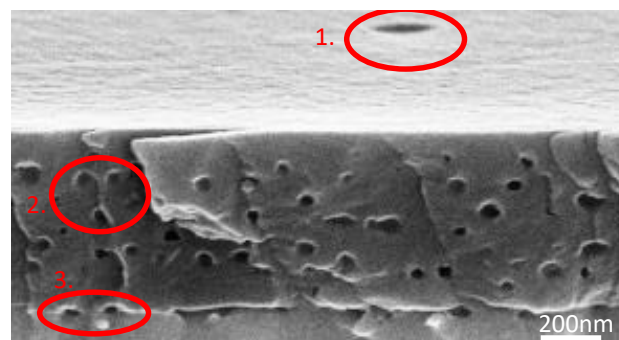


Abbildung A.2.5: REM-Querschnittsaufnahme einer gedruckten spiro-OMeTAD-Dünnschicht auf einer TCP-Oberfläche. Markiert sind potentiell mögliche Defekte: 1. Kleinstloch im Dünnschicht, 2. Einschlüsse im Dünnschicht und 3. am Übergang zur Perowskit-Oberfläche vermutlich verursacht durch Li-TFSI.[278, 372]

A.3 Anhang: In-Situ-Prozessüberwachung

Tabelle A.3.1: Aufschlüsselung nicht-eigener und in Kooperation erbrachter Beiträge des Kapitels 7. Kürzel siehe Nomenklatur A.5.

Kategorie/ Experiment/ Analyse	Experimentelle Durchführung	Analyse	Visualisierung
Weiterentwicklung <i>In-Situ</i> -PL-Aufbau (Software, Hardware, Validierung)	FS, FL		
Präparation WBG-, CsCIFAPI- u.w. Basis-Lösungen für Tinten	SG, BA		
NBG <i>In-Situ</i> -PL	HH, FS	FS	FS
XRD	RS	FS	FS
Präparation texturierter Si-Substrate	AF, HH, TF		

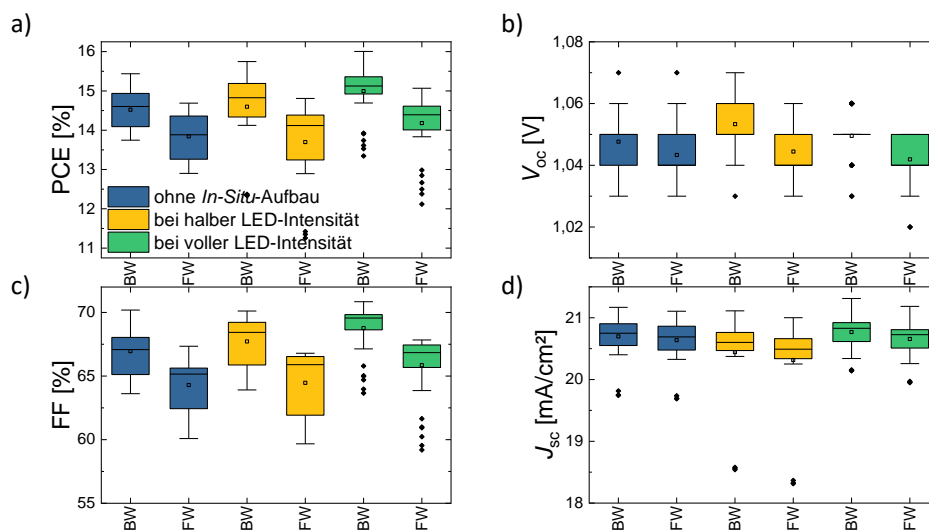


Abbildung A.3.1: Einfluss des *In-Situ*-Überwachungsaufbaus auf die Solarzellenkennzahlen a) PCE, b) V_{oc} , c) FF und d) J_{sc} Tintenstrahl-gedruckter 800 dpi DCP-Schichten ohne Beleuchtung durch die LEDs, mit Beleuchtung bei halber und voller Intensität. Architektur: Glas/ITO/sp-NiO_x/sc-2PACz/ijp-DCP/ev-C₆₀/BCP/Au. Ein negativer Einfluss auf die Solarzellenkennzahlen als Indikator für die Qualität der Dünnschichten ist nicht erkennbar. Unterschiede können aus dem leichten Temperaturanstieg bei Bestrahlung mit den LEDs und damit eventuell leicht abweichender Trocknung stammen.

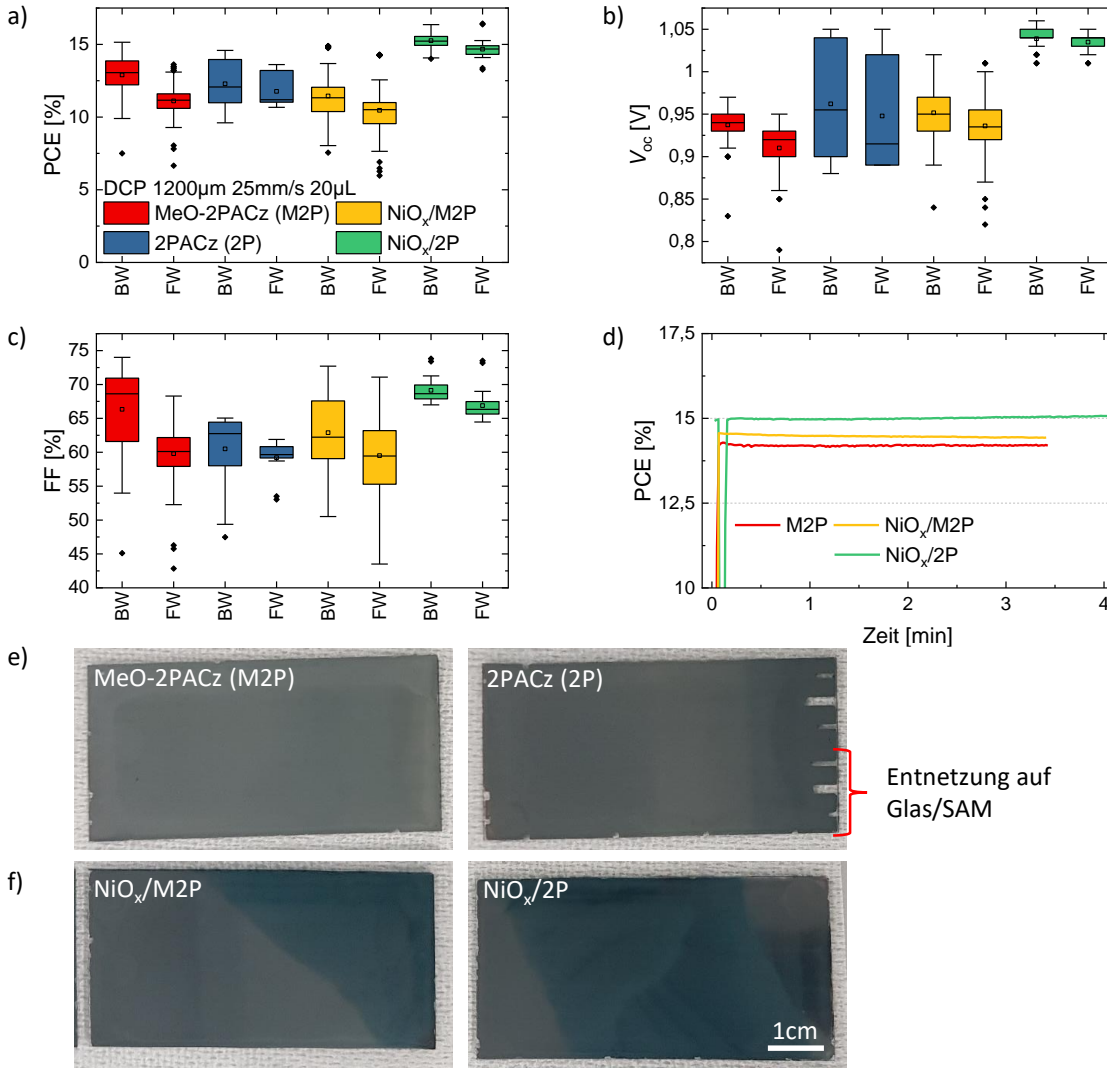


Abbildung A.3.2: Klingenbeschichtung von DCP: h-selektive Schichten auf Glas/ITO. a) PCE, b) V_{oc} , c) FF und d) stabilisierte PCE von Klingen-beschichteten DCP bei einem Klingenabstand (inklusive Substrat) $h = 1200 \mu\text{m}$, einer Applikationsgeschwindigkeit $v = 25 \text{ mm/s}$ und einem applizierten Volumen von $V = 20 \mu\text{L}$ auf MeO-2PACz (M2P), 2PACz (2P), $\text{NiO}_x/\text{M2P}$ und $\text{NiO}_x/2\text{P}$. Photographien von Klingen-beschichteten DCP-Schichten auf strukturiertem e) Glas/ITO/M2P und Glas/ITO/2P und f) Glas/ITO/ $\text{NiO}_x/\text{M2P}$ und Glas/ITO/ $\text{NiO}_x/2\text{P}$. Bei den SAMs kann eine Entnetzung auf der Glasseite nur mit einer Zwischenschicht verhindert werden, z.B. aus Kathoden-beschichteten NiO_x . $\text{NiO}_x/2\text{P}$ (N2P) zeigt die im Mittel höchsten Kennzahlen und eine stabile Ausgangsleistung und wird somit als Substrat verwendet. Architektur: Glas/ITO/.../bc-DCP/ev- C_{60} /BCP/Ag.

Tabelle A.3.2: Berechnetes Volumen und theoretische Nassfilmdicke von Tintenstrahl-gedruckten $11 \times 11 \text{ mm}^2$ -Quadraten mit unterschiedlicher Auflösung. * = berechnet unter der Annahme einer quadratischen Form, die aufgrund des Volumens und der unzureichenden Oberflächenspannung gestört ist.

Auflösung [dpi]	Volumen [μL]	Schichtdicke Nassfilm [μm]
600	0,68	5,6
800	1,20	9,9
1000	1,87	15,5
1100	2,27	18,8
1400	3,68	30,4
2000	7,5	62,0*

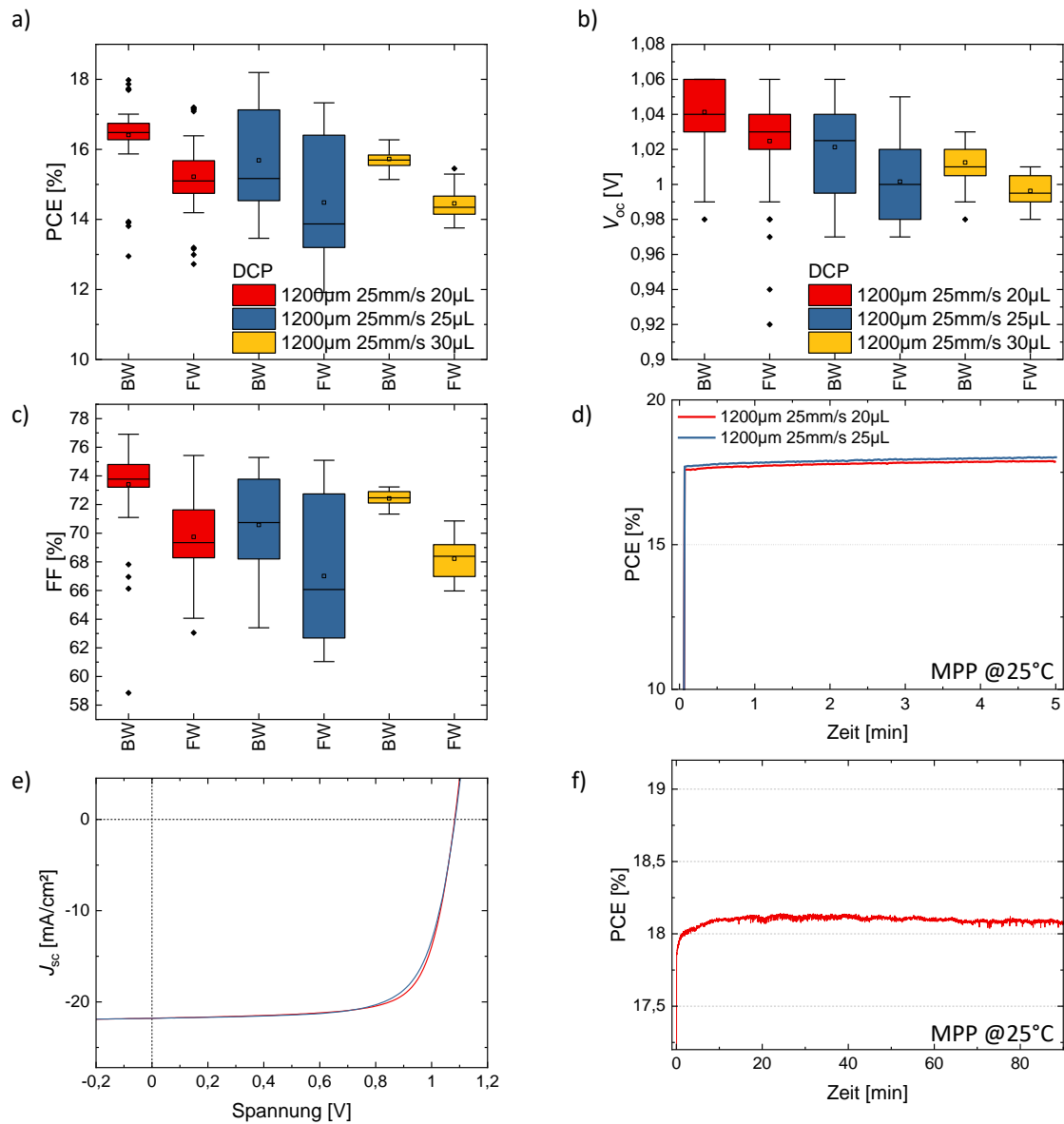


Abbildung A.3.3: Klingenbeschichtung von DCP mit variierten Klingenbeschichtungsparametern: Klingenabstand (inklusive Substrat) $h = 1200\mu\text{m}$, einer Applikationsgeschwindigkeit $v = 25\text{ mm/s}$ und einem variablen applizierten Volumen a) PCE, b) V_{oc} , c) FF und d) stabilisierte PCE. e) exemplarische JV-Kennlinie und f) Kurzzeitstabilitätsmessung von ca. 90 min MPP-Tracking bei 25 °C in inerter Atmosphäre. Architektur: Glas/ITO/sp-NiO_x/bc-2PACz/bc-DCP/ev-C₆₀/BCP/Ag.

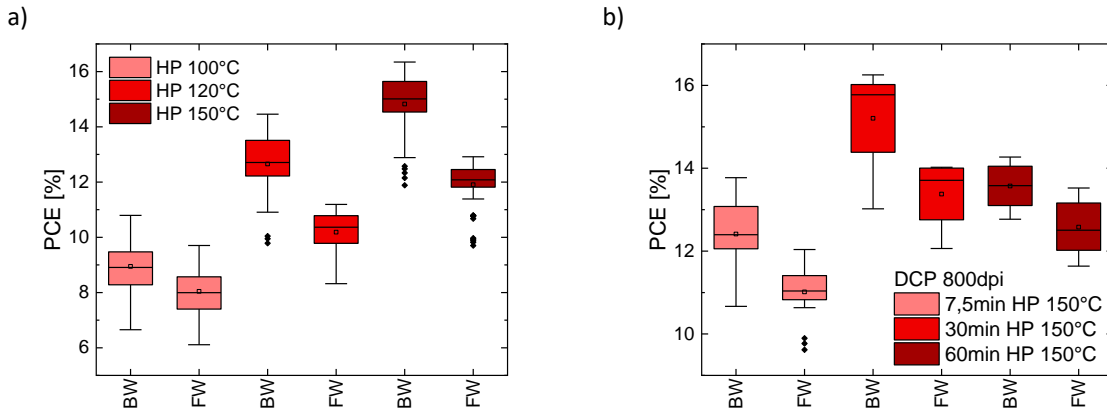


Abbildung A.3.4: Ausheizen: a) PCE Klingenschichtierter DCP-Solarzellen ausgeheizt bei verschiedenen Temperaturen auf einer Heizplatte nach einem VT-Prozess und b) PCE Tintenstrahl-gedruckter DCP-Schichten bei verschiedenen Ausheizdauern. Architektur: Glas/ITO/sp-NiO_x/bc-2PACz/bc-DCP/ev-C₆₀/BCP/Ag bzw. Glas/ITO/sp-NiO_x/sc-2PACz/ijp-DCP/ev-C₆₀/BCP/Ag.

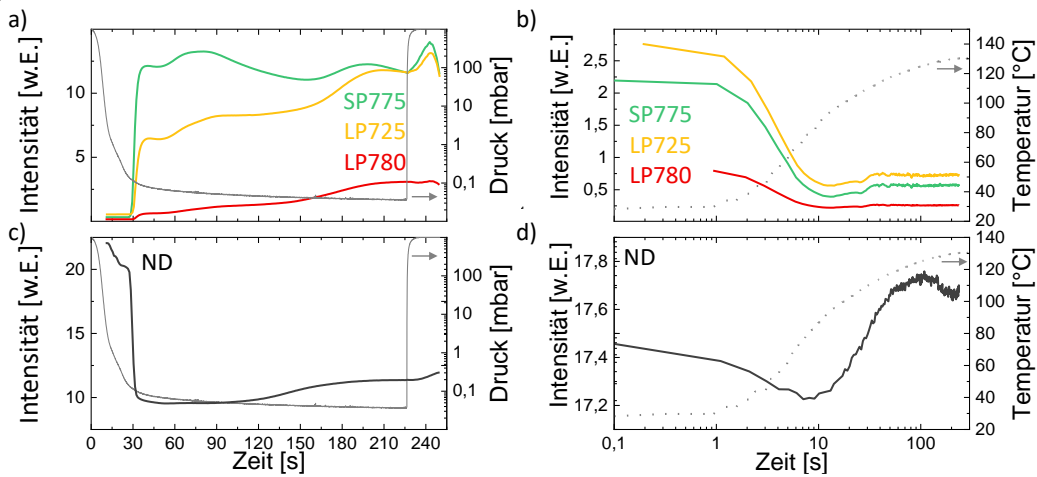


Abbildung A.3.5: Beispielhafte transiente Daten des Trocknungs- und Kristallisationsprozesses eines mit Klingenschichteten C₁₀-TCP-Dünnsfilms auf Glas/ITO/NiO_x/2PACz: SP775-, LP725- und LP780-Kanal a) während des VT und b) auf einer Heizplatte; c) ND-Kanal während des VT und d) auf einer Heizplatte. C₁₀-TCP bildet sich während der VT ähnlich wie DCP, was durch den schnellen Abfall der Reflexion und das schnelle Einsetzen des PL angezeigt wird. Auf der Heizplatte bleibt die Reflexion nahezu unverändert, während die PL-Intensität abnimmt, sobald die Substrattemperatur ansteigt.

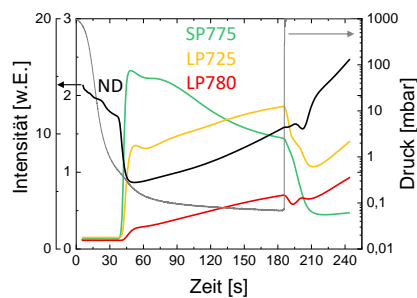


Abbildung A.3.6: Beispielhafte Kanal-Transienten der Perowskit-Formation eines Klingenschichteten CsCl_{0,17}FA_{0,83}Pb_{1,13}I₃-Dünnsfilms auf Glas/ITO/NiO_x/2PACz: ND, SP775, LP725 und LP780 während des VT-Prozesses.

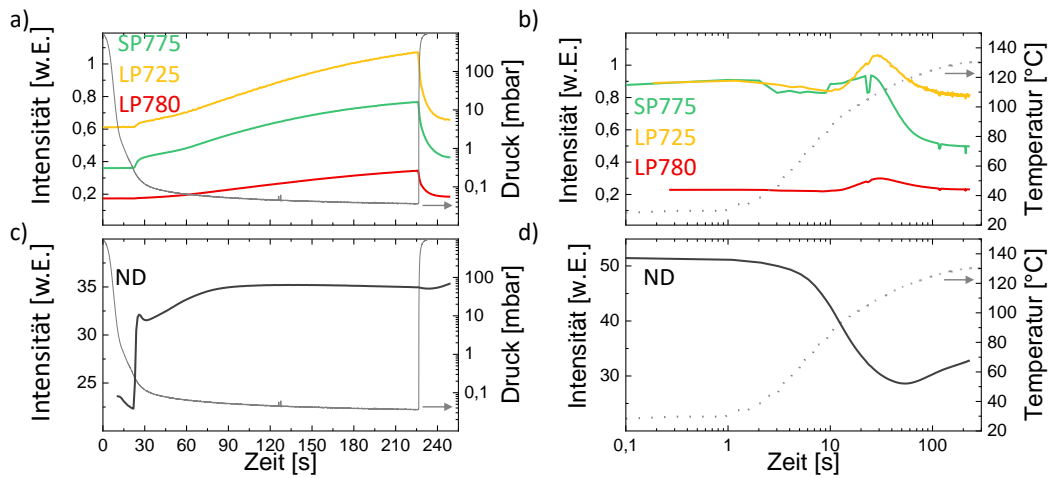


Abbildung A.3.7: Beispielhafte transiente Daten des Trocknungs- und Kristallisationsprozesses eines Klingenbeschichteten $\text{FAPb}(\text{I}_{0,91}\text{Br}_{0,09})_3$ -Dünnsfilms auf Glas/ITO/ NiO_x /2PACz: SP775-, LP725- und LP780-Kanal a) während des VT und b) auf einer Heizplatte; c) ND-Kanal während des VT und d) auf einer Heizplatte. Das Einsetzen der niedrigen PL-Signalintensität und der Anstieg der Reflexion zeigen das Ende des anfänglichen Trocknungsprozesses an, aber die Farbe des Dünnsfilms bleibt visuell gelb und es bildet sich keine gewünschte Perowskit-Phase. Der Perowskit bildet sich bei erhöhter Temperatur auf der Heizplatte langsam, was durch den langsamen Abfall der Reflexion und den langsamen Anstieg der PL-Intensität angezeigt wird.

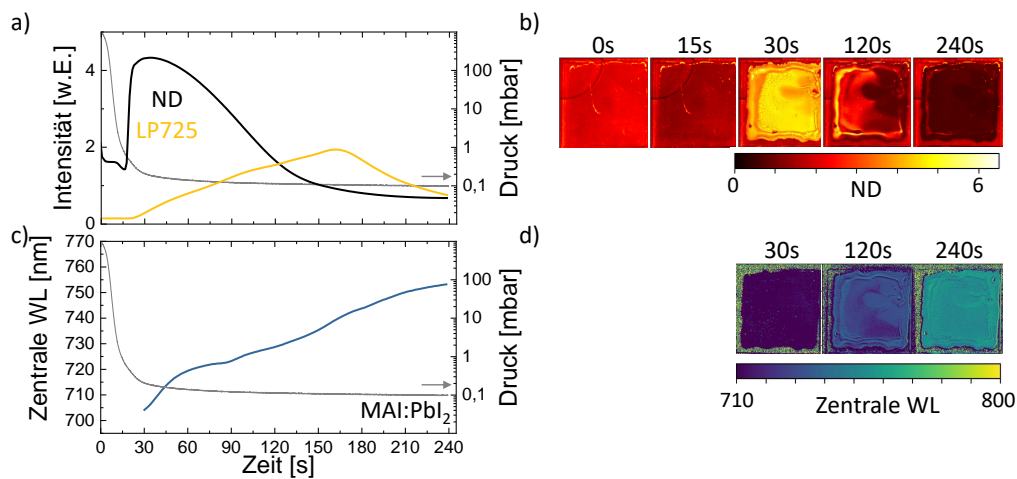


Abbildung A.3.8: Trocknung und Perowskit-Formation eines MAI:PbI_2 -Dünnsfilms auf Glas/ITO im VT-Prozess und zusätzlichem Ausheizen mit 80°C ab ca. Sekunde 15: a) Reflexion und LP725-Kanal und b) entsprechende ND-Bildausschnitte zu charakteristischen Zeiten und c) Zentrale WL und d) entsprechende Bildausschnitte. Die Trocknungsphase endet mit dem Anstieg der Reflexion, wenn der Dünnsfilm visuell noch gelb ist. Der Perowskit bildet sich langsam, was durch den langsamen Abfall der Reflexion und die langsame Verschiebung der zentralen WL angezeigt wird. Die Intensität des ND-Signals ist um den Faktor 10 reduziert.

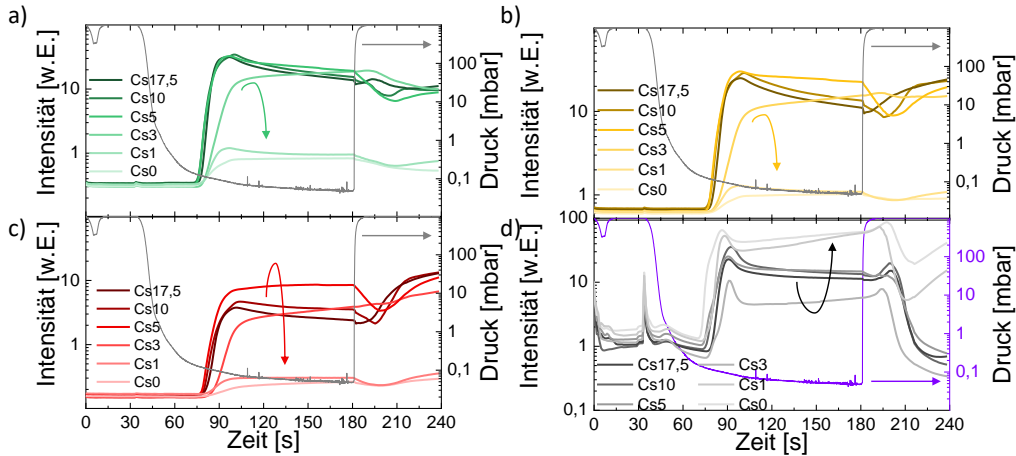


Abbildung A.3.9: Einfluss von Cs in der Perowskit-Komposition $Cs_xFA_{1-x}Pb(I_{0,91}Br_{0,09})_3$ auf die Signaltransienten der Kanäle a) SP775, b) LP725, c) LP780 und d) ND während des VT-Prozesses. Das Ende der Trocknungsphase wird für alle Kompositionen beobachtet, aber für $Cs < 3\%$ sind die gefilterten PL-Signale etwa eine Dekade niedriger und die Farbe der Schicht bleibt visuell gelb. Die Reflexion der Dünnschichten auf Glas/ITO mit $Cs \geq 3\%$ am Ende der VT ist gering, was auf eine Perowskit-Formation hinweist, während $Cs < 3\%$ -Filme immer noch visuell gelb sind und die zehnfache Signalintensität aufweisen.

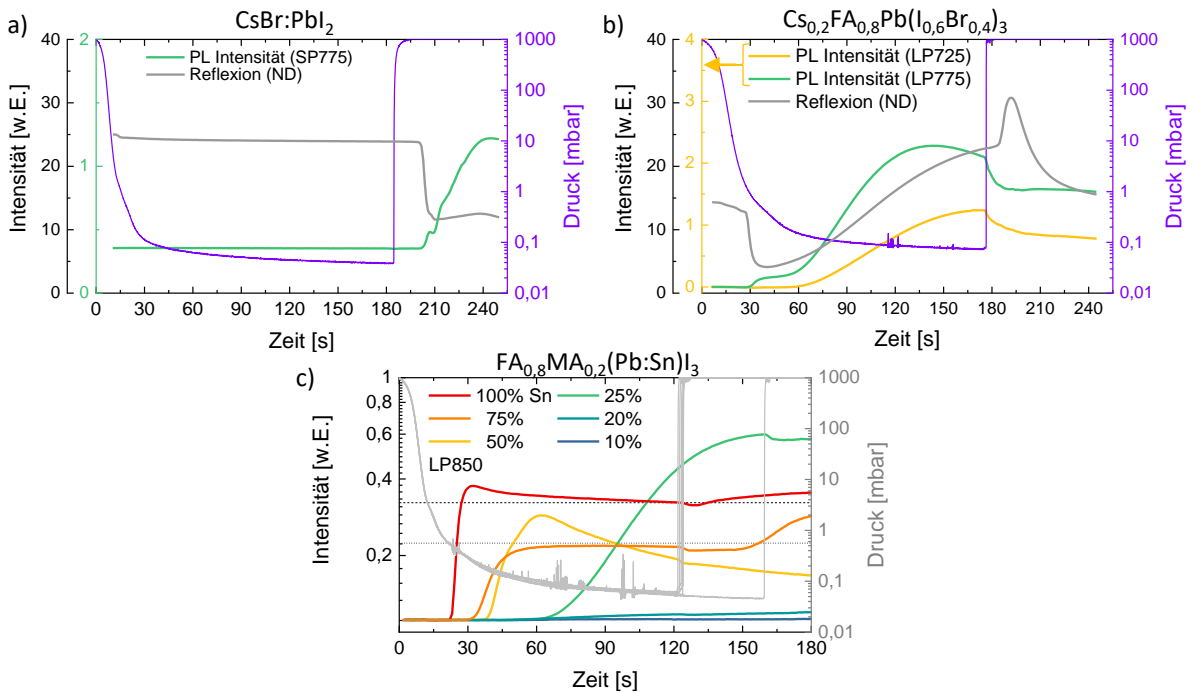


Abbildung A.3.10: Beispielhafte transiente Daten des Trocknungs- und Kristallisationsprozesses von Klingenschichteten Hochbandlücken-Perowskit-Dünnschichtkompositionen a) $CsBr:PbI_2$ - mit SP775- und ND-Kanal und b) $Cs_{0,2}FA_{0,8}Pb(I_{0,6}Br_{0,4})_3$ SP775-, LP725- und ND-Kanal auf Glas/ITO/ NiO_x /2PACz. $CsPbBrI_2$ formt sich beim Belüften mit Umgebungsluft, während $Cs_{0,2}FA_{0,8}Pb(I_{0,6}Br_{0,4})_3$ sich während des Evakuierens formt. c) Mit einem alternativen Filterset für Niedrigbandlücken-Perowskit-Kompositionen aufgenommene transiente LP850-Kanaltransienten während dem VT-Prozess mit Stickstoffflussbelüftung. Ab einem Sn-Anteil der B-Seite von 25% formt sich ein visuell schwarzer Perowskit-Film während des VT-Prozess, unter 25% Sn-Anteil formt sich ein visuell orange bis gelblicher Film und es ist zusätzliches thermisches Ausheizen notwendig. Die niedrige Intensität resultiert aus der niedrigen spektralen Antwort in diesem spektralen Bereich.

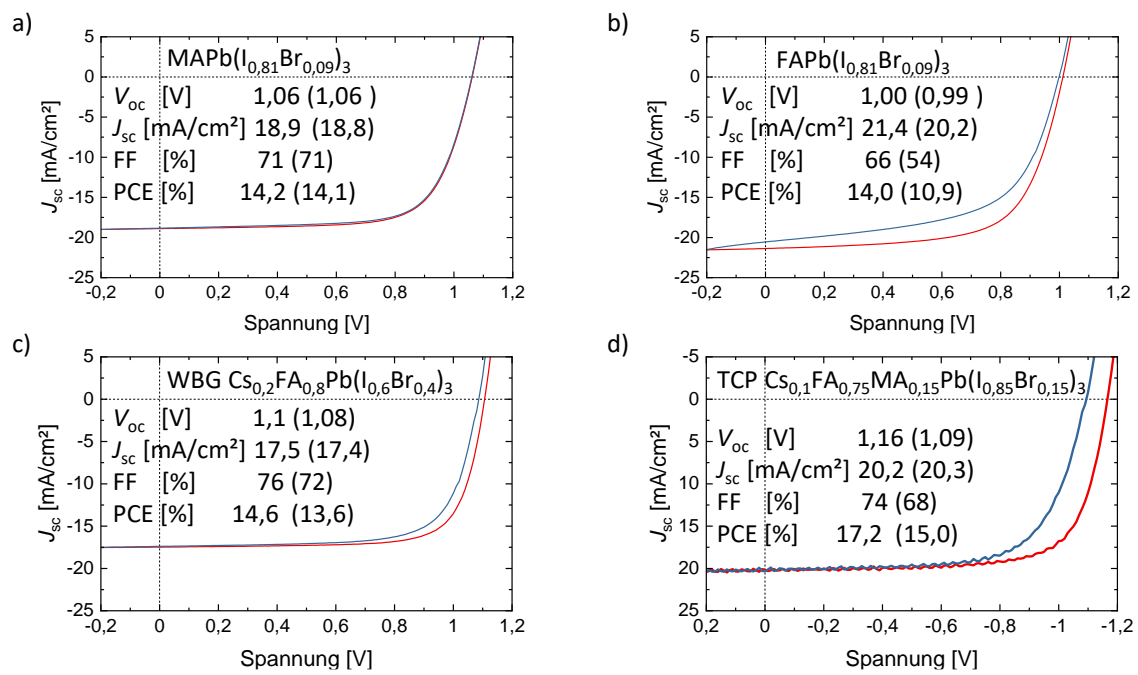


Abbildung A.3.11: Exemplarische *JV*-Kennlinien von Klingen-beschichteten mit dem VT-Prozess und anschließendem Ausheizen bei 150°C hergestellten PSZ: a) MAPb(I_{0,81}Br_{0,09})₃, b) FAPb(I_{0,81}Br_{0,09})₃ und c) Cs_{0,2}FA_{0,8}Pb(I_{0,6}Br_{0,4})₃ in der N2P-Architektur und d) TCP in der np-SnO_x Architektur.

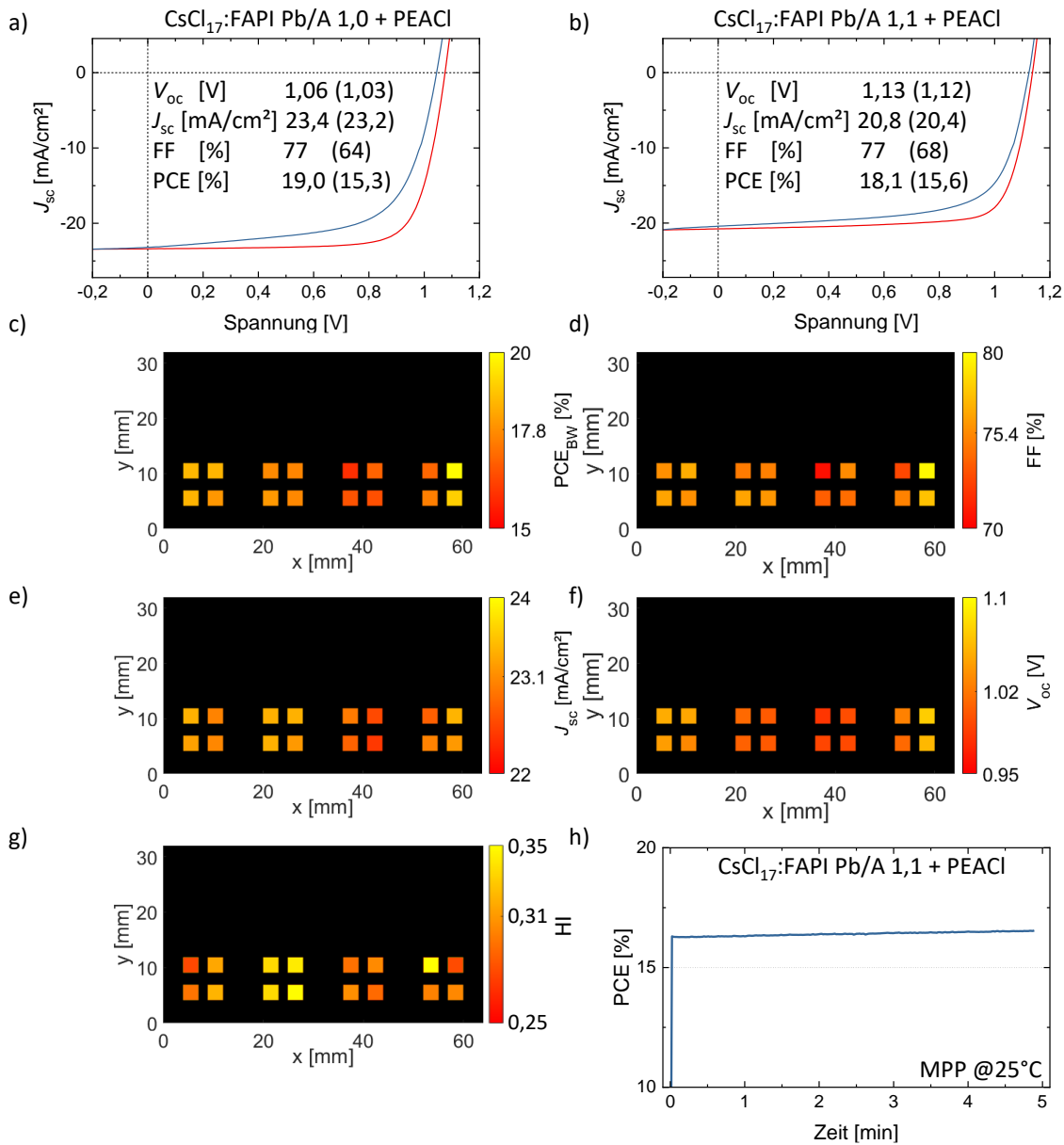


Abbildung A.3.12: Exemplarische JV -Kennlinien von Klingen-beschichteten mit dem VT-Prozess und anschließendem Ausheizen bei 150°C hergestellten PSZ: a) CsCl_{0,17}FA_{0,83}PbI_{2,83} und b) CsCl_{0,17}FA_{0,83}Pb_{1,1}I₃ mit PEACl-Oberflächenpassivierung (Details zur Passivierung und Lösungspräparation finden sich in Ref. [47]). Örtliche Verteilung der c) PCE, d) V_{oc} , e) FF, f) J_{sc} und g) HI auf einem 32 x 64 mm² Klingen-beschichteten (bc) Glas/ITO/NiO_x/bc-2PACz Substrat mit aktiven Flächen von 10,5 mm². Die Mittelwerte sind auf der jeweiligen Skala vermerkt. h) Stabilisierter Wirkungsgrad während MPP-Tracking bei 25°C.

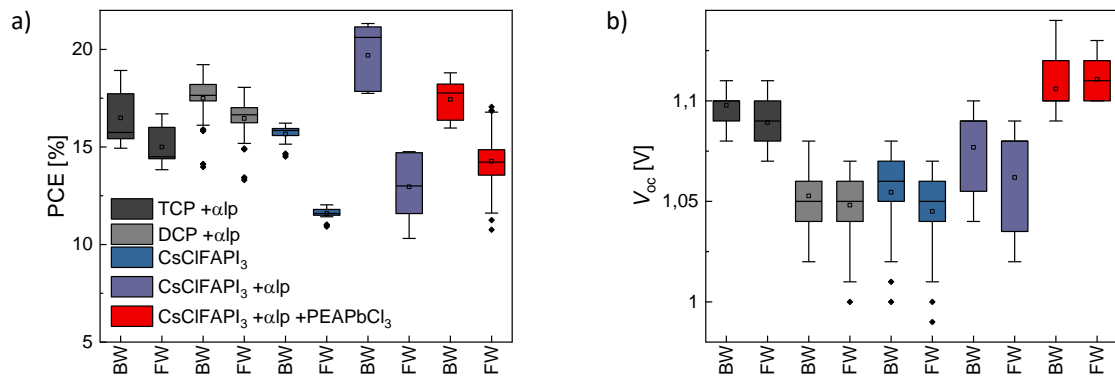


Abbildung A.3.13: a) PCE und b) V_{oc} von mit 800 dpi Tintenstrahl-gedruckten mit dem VT-Prozess und anschließendem Ausheizen bei 150°C hergestellten CsCl_{0,17}FA_{0,83}Pb_{1,1}I₃ PSZ mit Einfluss der α lp- und PEACl:PbCl₂-Passivierung und DCP- und TCP-Referenz-PSZ

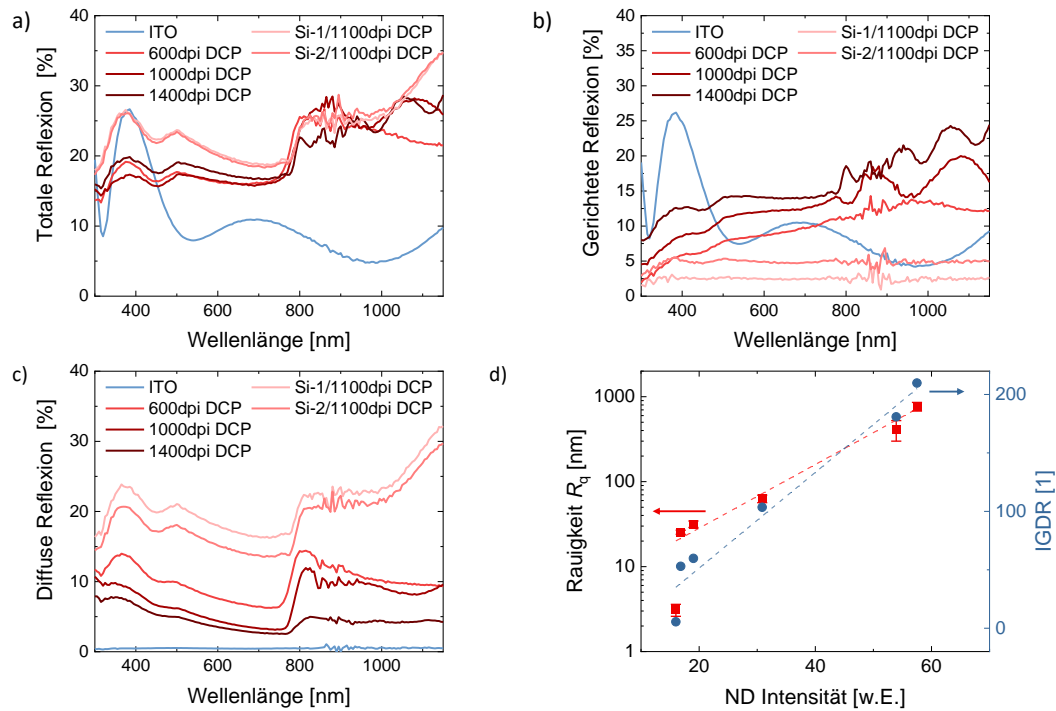


Abbildung A.3.14: Spektrale Reflexion von mit unterschiedlicher Auflösung auf ebenen Glas/ITO und texturierten Si/Al₂O₃/ITO/NiO_x Tintenstrahl-gedruckten DCP-Dünnschichten zusammen mit einer ebenen ITO-Referenz: a) Gesamtreflexion (in den Halbraum), b) spiegelnde Reflexion und c) diffuse Reflexion; d) RMS-Rauigkeit R_q dieser Dünnschichten und des ITO-Substrats im Vergleich zum Mittelwert der ND-Kanalintensität im zentralen Bereich und zur integrierten gewichteten diffusen Reflexionsgrad (IGDR), dem diffusen Reflexionsgrad R_{diffus} gewichtet mit dem normierten Emissionsspektrum der blauen LEDs $E_{LEDs,n}$, dem normierten Transmissionsgrad der Linse $T_{Linse,n}$ und der über die Wellenlänge integrierten spektralen Empfindlichkeit der Kamera $SR_{Kam,n}$ als Vergleich zum ND-Kanalwert $IGDR = \int R_{diffus} \cdot E_{LED,n} \cdot T_{Linse,n} \cdot SR_{Kam,n} d\lambda$. Die gestrichelten Linien sind Orientierungshilfen. Der ND-Intensitätswert des ITO-Substrats scheint gegenüber dem Gesamttrend verschoben zu sein, da es einen hohen Transmissionsgrad und einen niedrigen diffusen Reflexionsgrad aufweist und damit die Intensität der Oberfläche des Hintergrunds unter der Probe sichtbar ist und in die gemessene ND-Intensität mit eingeht.

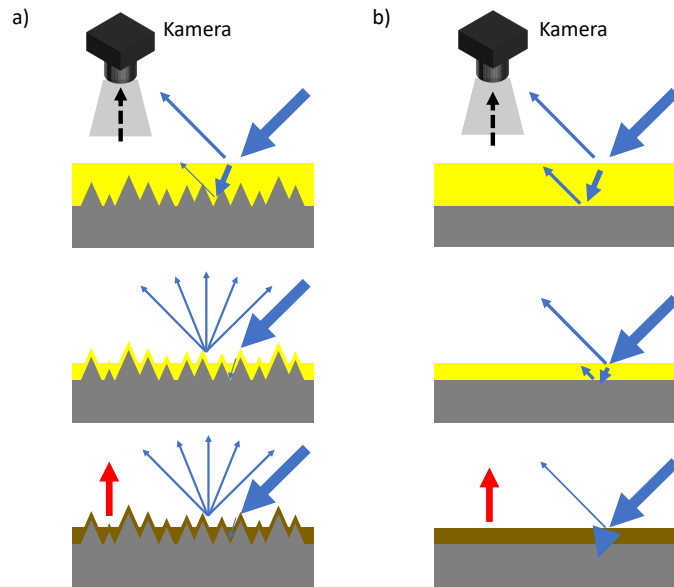


Abbildung A.3.15: Schematische Darstellung der Nassfilmentwicklung und der entsprechenden Reflexion des einfallenden blauen Anregungslichts (das in einem zentralen Winkel von $\sim 45^\circ$ von zwei gegenüberliegenden Seiten mit einer breiten Richtcharakteristik von der halben Intensität bei $\pm 50^\circ$ einfällt) auf a) rauem und b) flachen Substraten: die Nassfilmoberfläche ist für beide Substrate flach und die reflektierte Intensität vergleichbar. Die Dicke des Nassfilms wird dünner als die maximale Rautiefe R_z des Substrats. Das Anregungslicht wird gestreut und die diffuse Reflexion nimmt zu. Da in der Kamera nur das senkrecht zur Substratoberfläche reflektierte Licht detektiert wird, ist die Intensität des ND-Filters höher als bei einem flachen Substrat. Der Perowskit formt sich, das Anregungslicht wird absorbiert (und teilweise reemittiert (rot)). Bei dem rauhen Substrat wird das Anregungslicht immer noch an den Spitzen reflektiert, während die Absorption bei dem flachen Substrat die normale Reflexion verringert.

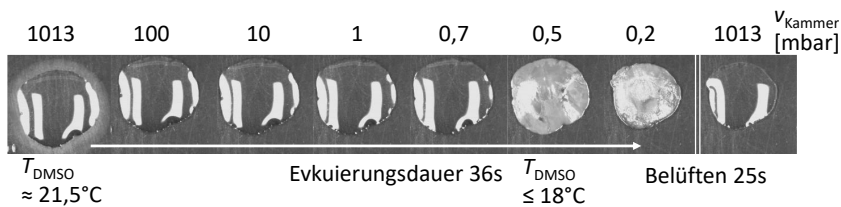


Abbildung A.3.16: ND-Kanalaufnahmen eines DMSO-Tropfens auf Glas während des Evakuierungsvorgangs. Durch das Unterschreiten des Dampfdrucks steigt die Verdampfungsrate stark an und der DMSO-Tropfen gefriert. Damit sinkt die Temperatur des Nassfilms bei der Trocknung um mindestens $3,5^\circ\text{C}$.

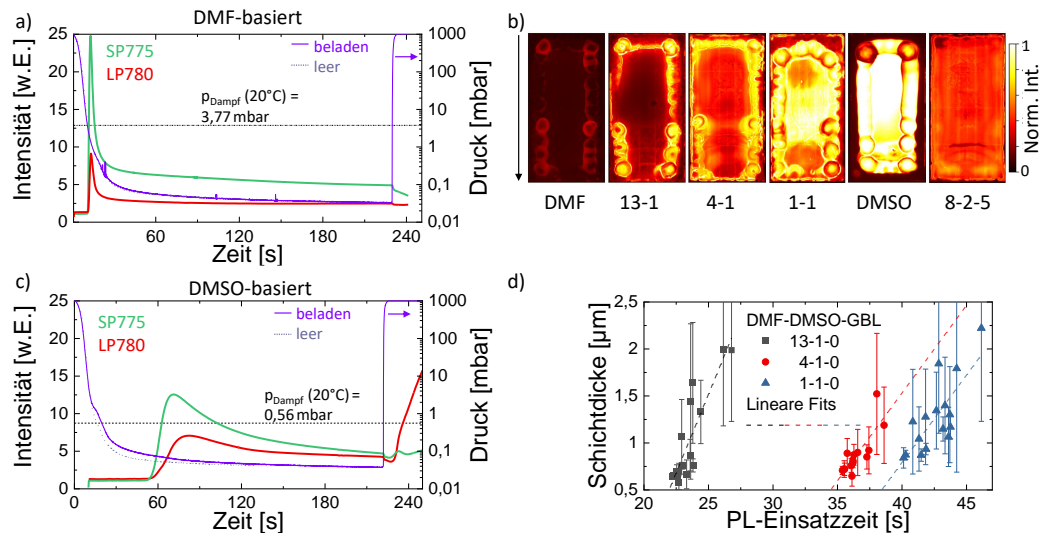


Abbildung A.3.17: Einfluss der Lösungsmittel auf die Homogenität während der Trocknung und des PL-Einsatzzeitpunktes: Mittelwerte der SP775- und LP780-Signale eines $64 \times 32 \text{ mm}^2$ großen Substrats mit Klingenschichteter DCP-Tinte basierend auf einem unären Lösungsmittelsystem aus a) DMF und b) DMSO, deren Dampfdrücke und Prozesskammerdruck während des VT sowie der leeren Kammer. Die langsamere Trocknungsgeschwindigkeit des reinen DMSO-Lösungsmittelsystems ist an der verzögerten PL-Einsatzzeit und der flachen Steigung des anfänglichen PL-Signalanstiegs erkennbar. Außerdem wird der Trockenzustand für die reine DMF-Probe vor dem Belüften erreicht (abnehmendes PL-Signal nach dem Belüften), während die Dünnschicht des DMSO-Systems noch nicht vollständig getrocknet ist (Einbrechendes und ansteigendes PL-Signal nach dem Belüften). c) LP780-Bildauschnitte am Ende des VT-Prozesses der unären Lösungsmittelsysteme DMF, DMSO und deren binäre Mischungen sowie dem ternären Standard-Lösungsmittelsystem 8:2:5 DMF:DMSO:GBL als Referenz. Die Beschichtungsrichtung ist mit dem Pfeil angegeben. d) PL-Einsatzzeiten der aktiven Flächen der drei Substrate, die mit den binären DCP-Tinten auf der Basis von DMF-DMSO beschichtet wurden, zusammen mit aus Profilometer-Messungen extrahiert Schichtdicke und linearen Fits, die als Maß für die Trocknungsgeschwindigkeit genutzt werden können. Der LP780-Kanal in a) und b) ist um den Faktor 5 verstärkt.

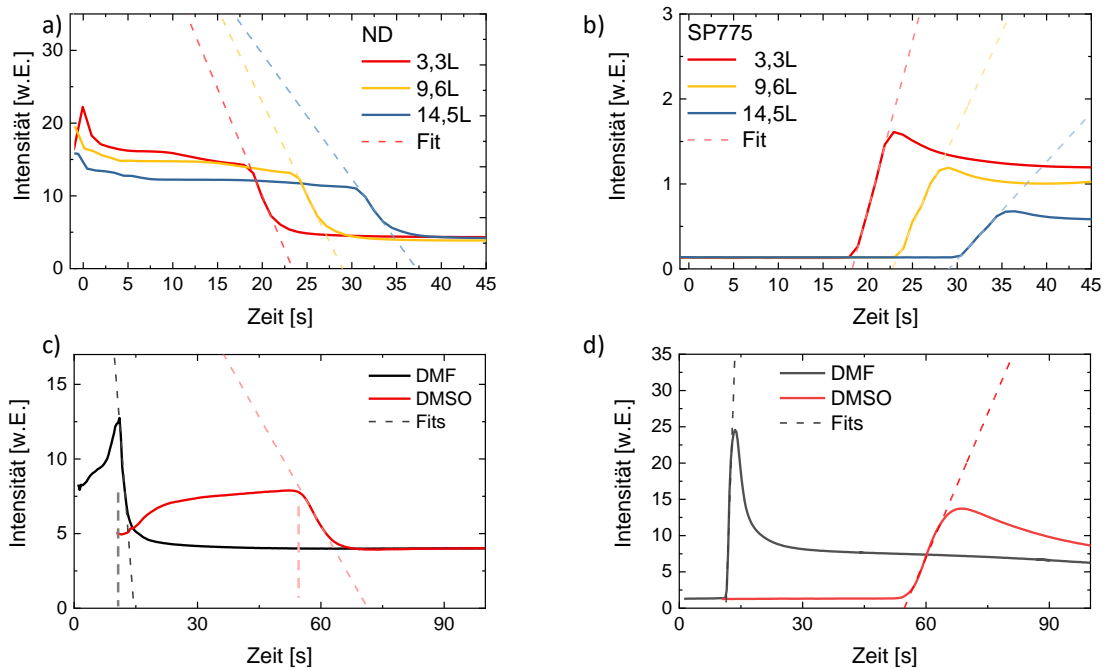


Abbildung A.3.18: Trocknung: a) ND-Kanal und b) SP775-Kanal dreier DCP-Schichten derselben Herstellungsparameter in drei Vakuumkammern unterschiedlicher Leervolumina bei gleicher nominaler Abpumprate. c) ND-Kanal und d) SP775-Kanal einer DCP-Tinte basierend auf DMF bzw. DMSO. In Korrelation mit der zeitlich verzögerten Kristallisation durch den längeren Evakuierungsprozess bzw. die verschiedenen Dampfdrücke und damit verschiedenen Verdampfungsraten ändert sich auch die Steigung der linearen Fits. Der Arbeitsabstand in a) und b) ist im Falle der 14,5 L Kammer größer als für die beiden anderen Szenarien.

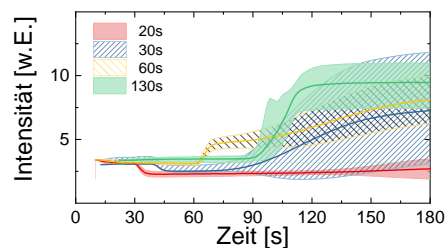


Abbildung A.3.19: Mittelwerte und Standardabweichung der ND-Kanal-Transienten der inneren aktiven Bereiche einer mit einem Klingen-beschichteten Substrat ($32 \times 64 \text{ mm}^2$, ca. $25 \mu\text{L}$) beladenen Vakuumkammer bei verschiedenen Evakuierungsdauern (Zeit bis zum Erreichen von 0,5 mbar).

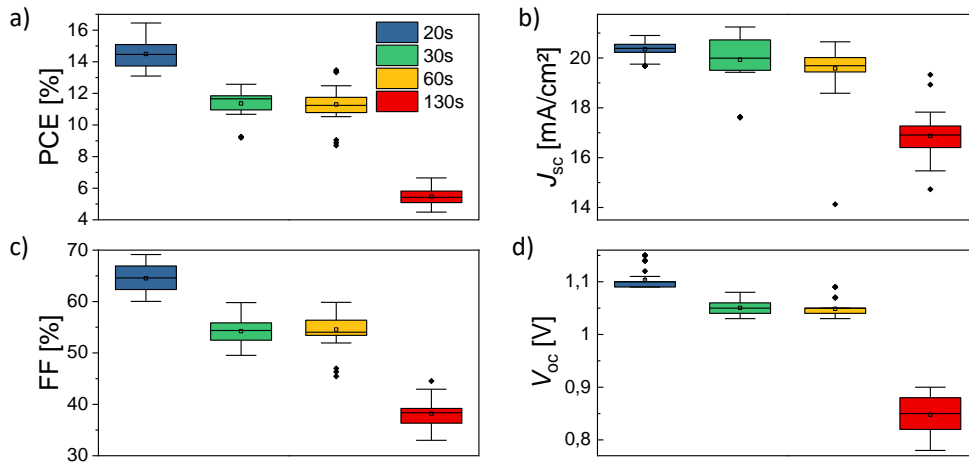


Abbildung A.3.20: Solarzellenkennzahlen von DCP-Dünnschichten, die mit unterschiedlichen Evakuierungsraten getrocknet wurden: a) PCE, b) J_{sc} , c) FF und d) V_{oc} . Die Zeiten geben die Dauer an, bis 0,5 mbar in der Kammer während des VT erreicht sind.

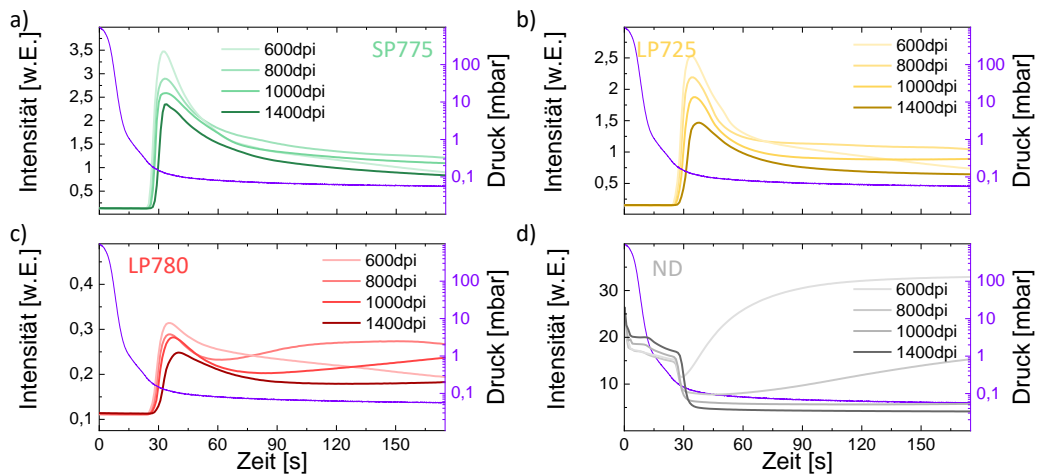


Abbildung A.3.21: Einfluss der initialen Nassfilmschichtdicke von mit unterschiedlicher Auflösung Tintenstrahl-gedruckter DCP-Quadrate auf die Einsatzzeiten und den Verlauf der Transienten der Mittelwerte der 4 In-Situ-Kanäle a) SP775, b) LP725, c) LP780 und d) ND.

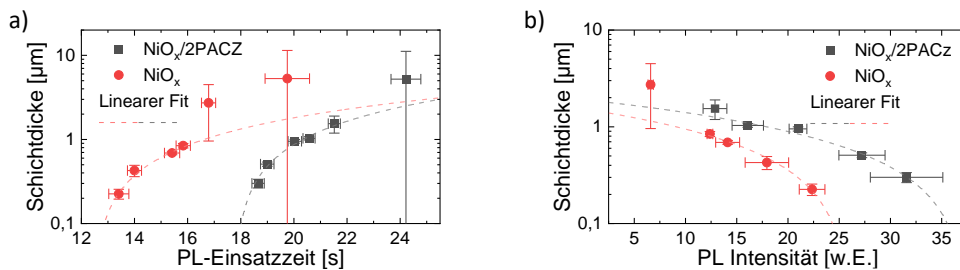


Abbildung A.3.22: a) PL-Einsatzzeit und b) maximale PL-Intensität vor dem Belüften von Tintenstrahl-gedruckten DCP-Quadraten unterschiedlicher finaler Schichtdicke auf Glas/ITO/NiO_x- und Glas/ITO/NiO_x/2PACz-Substraten sowie lineare Fits, die die Verzögerung bzw. die Intensitätsänderung der DCP-Schichten ähnlicher Dicke, aber unterschiedlicher h-selektiver Kontakte angeben. Da die h-selektiver Kontaktoberfläche auch die Benetzung beeinflusst, führt die gleiche verwendete Auflösung nicht zur gleichen Dicke.

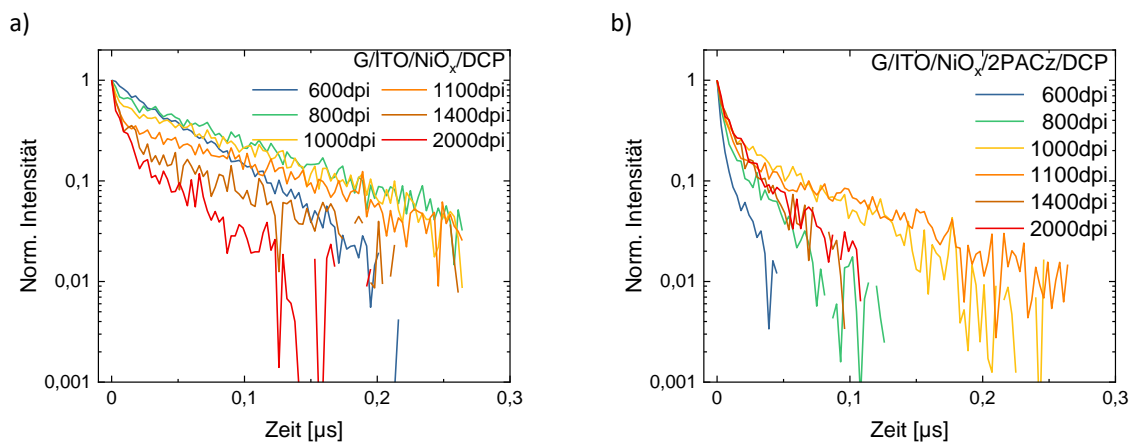


Abbildung A.3.23: *Ex-Situ*-TRPL-Aufnahmen von mit verschiedenen Auflösung gedruckter DCP-Dünnschichten auf a) Glas/ITO/NiO_x/ und b) Glas/ITO/NiO_x/2PACz (N2P). Insbesondere der initiale schnelle Signalabfall der PL der trockenen N2P/DCP-Schichten verglichen zu den Signalen der 2PACz-freien Schichten führt zu einem schnellen Auslöschen des PL-Signals und könnte damit zu einer Verzögerung bei der Detektion des PL-Einsatzzeitpunktes des *In-Situ*-Überwachungssystems (wo im Gegensatz zur *Ex-Situ*-Messung noch nicht vollständig getrocknete Filme vermessen werden) führen. Dies ist unabhängig davon, ob der Abfall aus einer schnelleren Extraktion oder einer erhöhten nicht-strahlenden Rekombination resultiert. Die *Ex-Situ*-Messungen können allerdings nicht die unterschiedliche maximale *In-Situ*-PL-Intensität vor dem Belüften erklären, da im Nassfilm eine andere Ladungsträgerdynamik existiert.

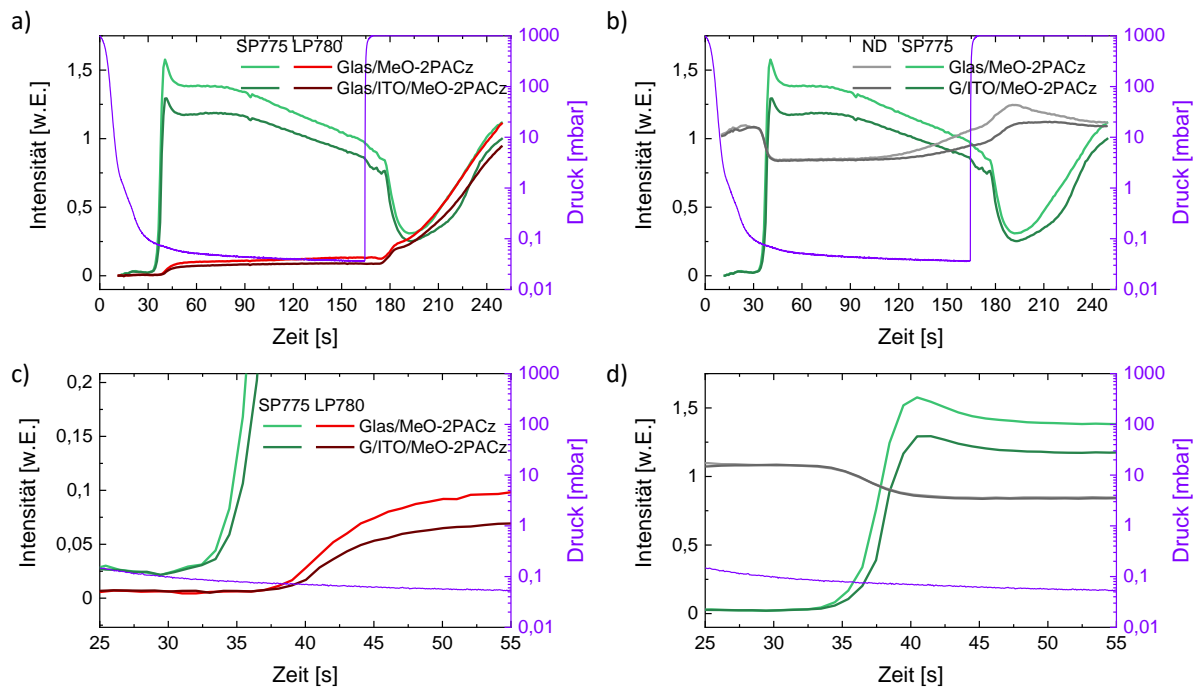


Abbildung A.3.24: a) SP775- und LP780-Transienten und b) SP775- und ND-Transienten von benachbarten Bereichen auf dem gleichen strukturierten Glas/[ITO]/MeO-2PACz-Substrat mit nahezu identischer Schichtdicke, aber unterschiedlicher PL-Einsatzzeit und maximaler PL-Intensität des Glas bzw. des Glas/ITO-Transienten. c) und d) Vergrößerter Ausschnitt des Nukleationsbeginns von a) bzw. b). Durch die unterschiedliche Extraktion der Ladungsträger ergibt sich ein deutlich höheres und früher einsetzendes PL-Signal für die gezeigten Filterkanäle, die Einsatzverzögerung resultiert aus dem gleichbleibenden Rauschniveau. Im ND-Kanal ist mit dem nahezu perfekten Überlapp der Kurven ersichtlich, dass beide Schichten zur gleichen Zeit mit der Nukleation beginnen. Außerdem ist die Glas-Oberfläche anfälliger für die Entwicklung von streuenden Löchern an der Unterseite der Absorberschicht, wie an dem früheren Anstieg der Reflexion in b) ab ca. 90 s zu sehen ist.

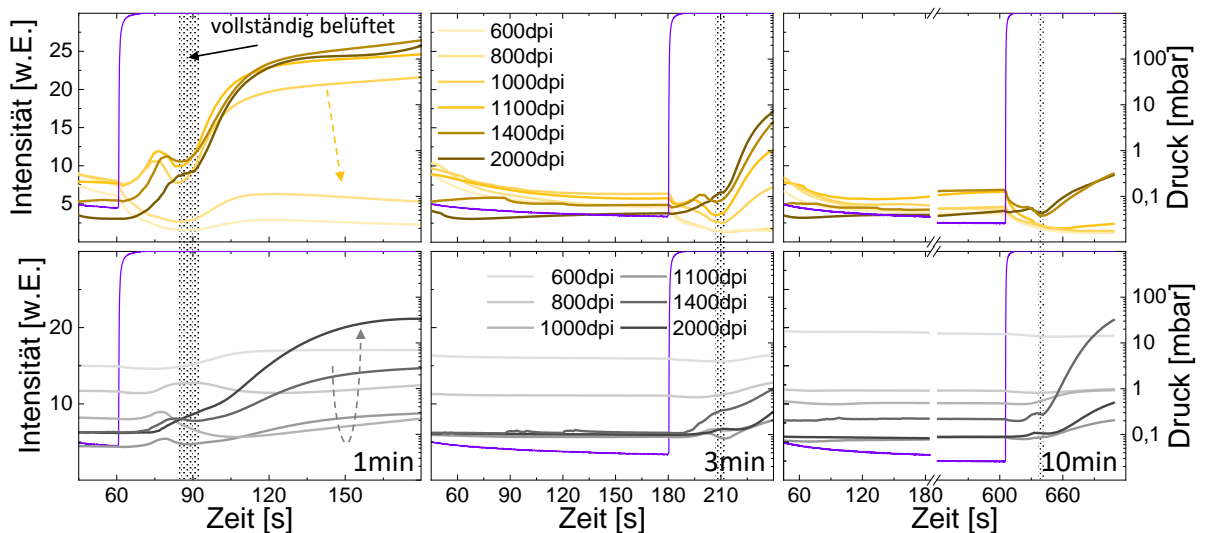


Abbildung A.3.25: PL-Intensität (und Reflexion) von Tintenstrahl-gedruckten DCP-Quadraten mit unterschiedlicher Auflösung nach einer Evakuierungsdauer von 1 min, 3 min und 10 min. Der gestrichelte Bereich zeigt die Unsicherheit zu dem Zeitpunkt an, zu dem die Belüftung mit Luft abgeschlossen ist.

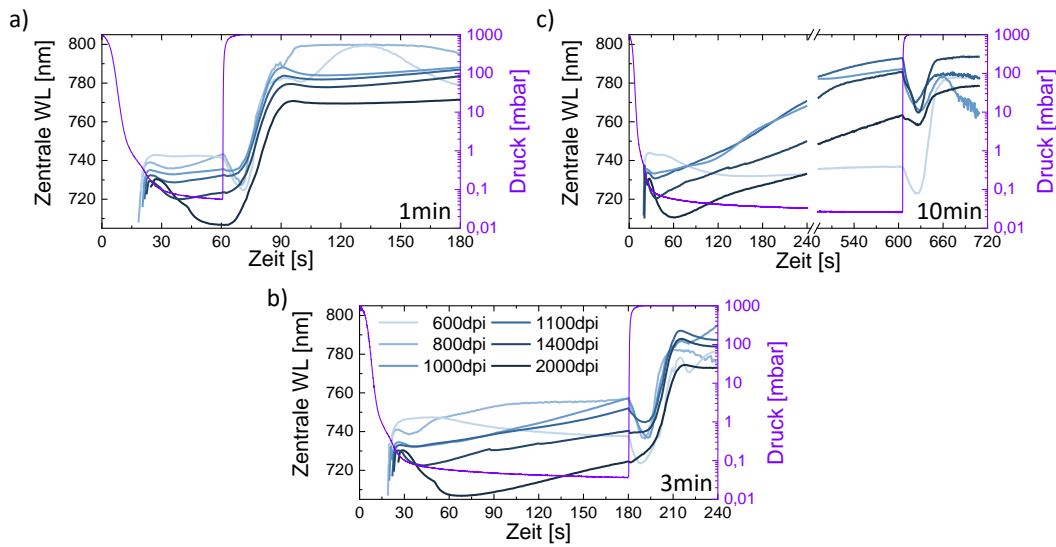


Abbildung A.3.26: Zentrale WL von mit unterschiedlicher Auflösung Tintenstrahl-gedruckten DCP-Quadraten nach einer Evakuierungsdauer von a) 1 min, b) 3 min und c) 10 min. Dieselben Dünnsfilme wie in Abbildung A.3.25.

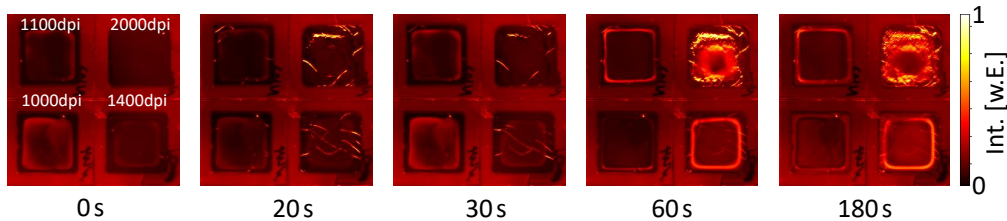


Abbildung A.3.27: Reflexionskanalbilder von EFA-DCP-Quadraten mit unterschiedlicher Auflösung zu bestimmten Zeitpunkten nach Beginn der Entlüftung, die die Aufrauung der Oberfläche in Bereichen mit größerer Dicke und höheren Lösungsmittelrückständen zeigen.

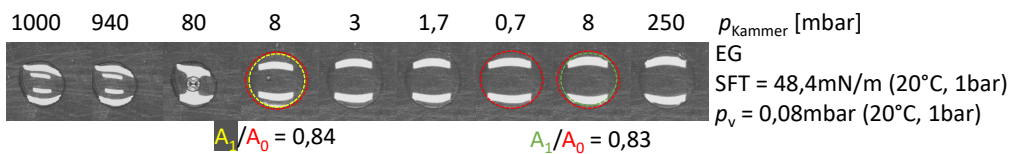


Abbildung A.3.28: Reflexionskanalbilder eines Ethylenglykol-Tropfens von ca. 5 μ L auf Glas bei einem stufenweise Evakuierungs- und Belüftungsvorgang (Haltezeit von je ca. 3 s). Die Veränderung der Form bzw. des Tropfendurchmessers lässt eine Änderung der Oberflächenspannung vermuten, wobei der Einfluss der Verdampfung nur minimiert werden kann. Die Fläche A_0 wird durch den Tropfenumfang bei einem Kammerdruck von 0,7 mbar beschrieben, A_1 bei 8 mbar beim Evakuieren und A_2 bei 8 mbar beim Belüften. Die Flächenverhältnisse zeigen Änderung an. Die Reflexion der LED-Leisten kann zur Abschätzung der Tropfenform genutzt werden, der Tropfen wird flacher bzw. der Kontaktwinkel wird kleiner und der Umfang wächst beim Evakuierungsvorgang und wird wieder gewölbter bei der Belüftung, wobei der Tropfendurchmesser durch die Verdampfung abgenommen hat.

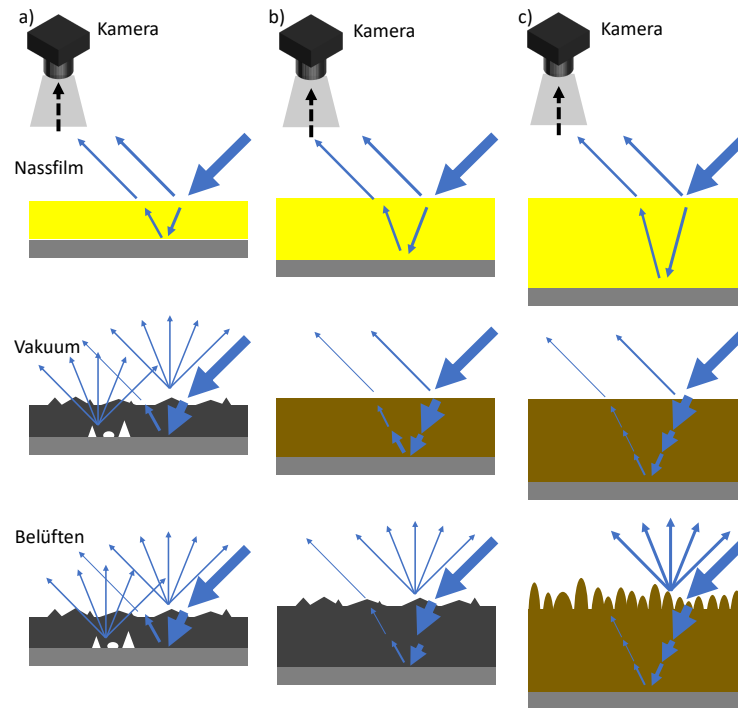


Abbildung A.3.29: Schematische Darstellung der Nassfilmentwicklung und der entsprechenden Reflexion des einfallenden blauen Anregungslichts von drei unterschiedlich dicken Nassfilmen bei gleicher Evakuierungszeit. Die Nassfilmoberfläche ist für alle Substrate flach und die reflektierte Intensität vergleichbar. Während des angelegten Vakuums kristallisieren alle Filme, die Absorption steigt und das ND-Signal sinkt. Es trocknet ca. das gleiche Lösungsmittelvolumen, sodass der dünne Film schon im Vakuum vollständig getrocknet ist. Dünnere Filme sind anfällig für Lösungsmiteleinschlüsse bzw. Löcher[324], sodass das einfallende Licht gestreut wird und die ND-Intensität steigt. Mit der Belüftung trocknet ein weiterer Lösungsmittelanteil. Das noch vorhandene Restlösungsmittel im dicksten Nassfilm ändert beim Belüften seine Oberflächenspannung und führt zu einer gewellten rauhen Oberfläche, an der das Anregungslicht gestreut wird.

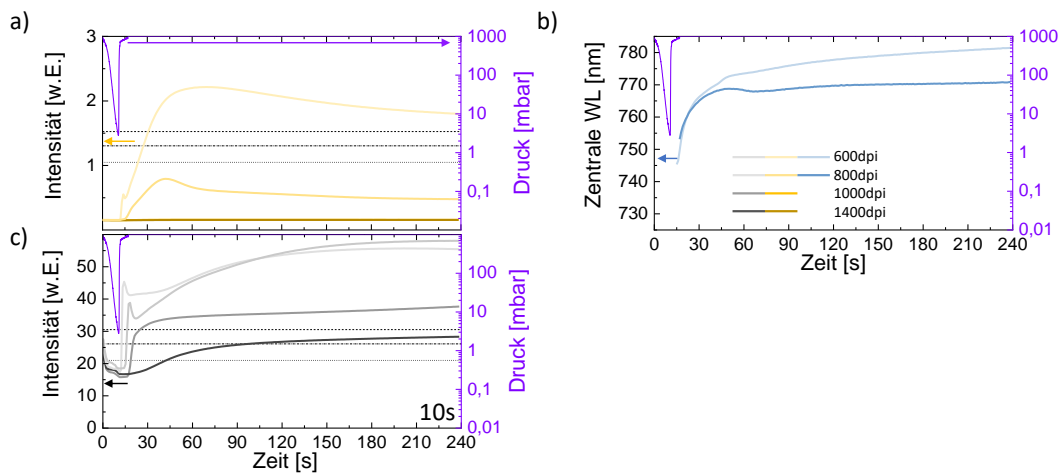


Abbildung A.3.30: a) PL-Intensität, b) Reflexion und c) zentrale Wellenlänge von Tintenstrahl-gedruckten DCP-Quadraten mit unterschiedlicher Auflösung nach einer Evakuierungsdauer von 10 s, bevor die Nukleation begonnen hat. Die dünnen Nassfilme mit geringer Auflösung trocknen beim Belüften zu rauhen Perowskit-Filmen mit hoher Reflexion und hoher ausgekoppelter PL, die dickeren Nassfilme trocknen nach dem Belüften langsam, bilden aber keinen Perowskit und zeigen daher kein PL-Signal.

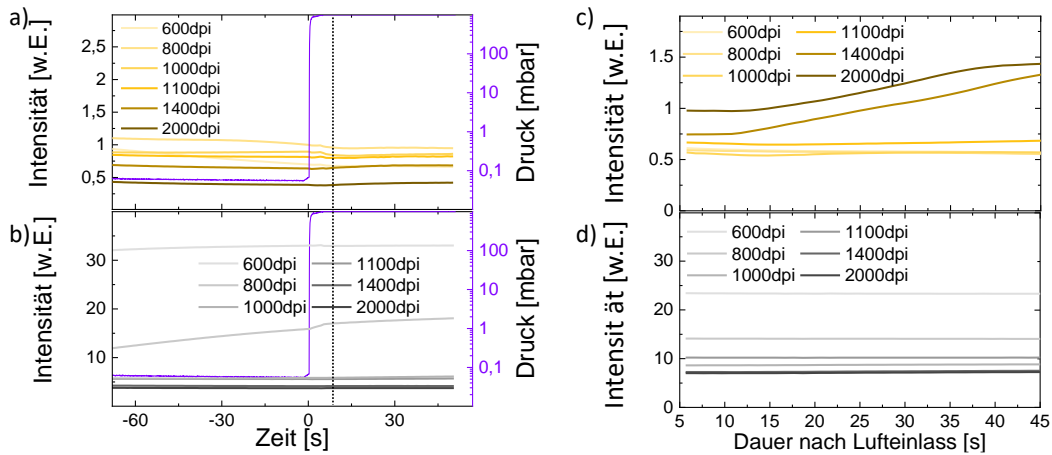


Abbildung A.3.31: Transienten der a) PL- und b) ND-Intensität von mit unterschiedlicher Auflösung Tintenstrahl-gedruckten DCP-Quadraten im Vakuum kurz vor dem Belüften, nach dem Belüften mit einem Stickstofffluss und nach dem Öffnen des Einlasses für Umgebungsluft (ca. 45 % relative Feuchtigkeit). Während die Dünnschicht bis inklusive 1100 dpi vollständig getrocknet sind und die PL-Intensität im Vergleich zum Vakuumzeitpunkt leicht abnimmt, steigt die PL-Intensität der >1100 dpi Schichten leicht an und ist damit noch nicht vollständig getrocknet. Ebenso bleibt die ND-Intensität unverändert (≤ 1100 dpi) bzw. steigt (>1100 dpi). Nach dem Lufteinlass bleibt die ND-Intensität aller Proben und die PL-Intensität aller trockenen Proben unverändert, während die PL-Intensität der noch nicht vollständig trockenen Probe ansteigt. Somit ändert sich vermutlich nicht Oberflächenmorphologie, sondern die nicht vollständig getrockneten Proben reagieren mit dem Sauerstoff oder Wasser der Luft.

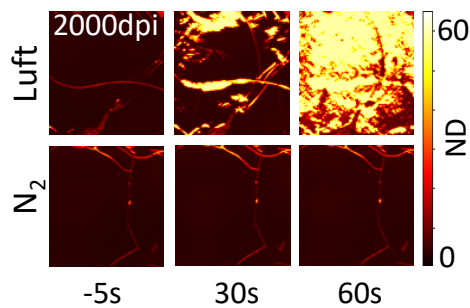


Abbildung A.3.32: Bildausschnitte des Reflexionskanals eines Tintenstrahl-gedruckten 2000 dpi DCP-Quadrats vor und nach der Belüftung mit Umgebungsluft bzw. einem Stickstoffgasfluss.

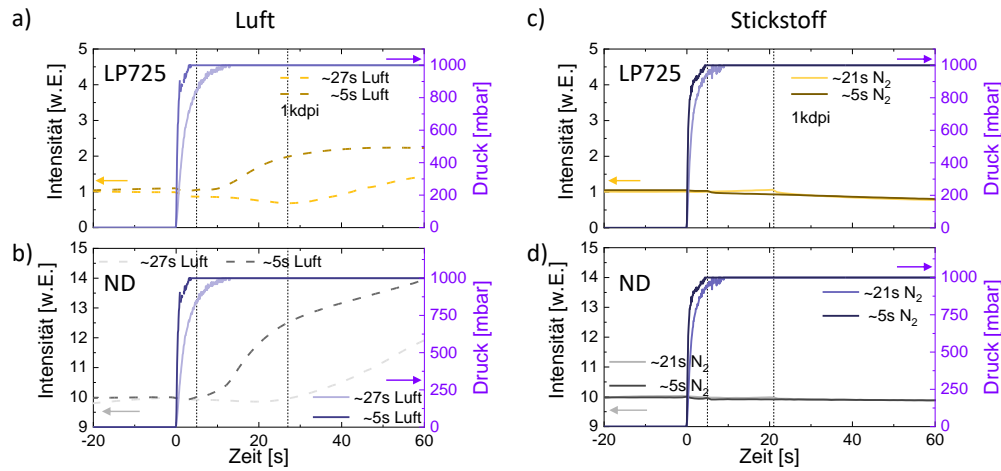


Abbildung A.3.33: Transienten der a) PL- und b) ND-Intensität von Tintenstrahl-gedruckten DCP-Quadraten mit 1000 dpi im Vakuum kurz vor dem Belüften und nach langsamen und schnellen Belüften mit Umgebungsluft (ca. 45 % relative Feuchtigkeit) und c) PL- und d) ND-Intensitätstransienten langsam mit ca. 10 m/s und schnell mit ca. 95 m/s belüftet mit einem Stickstoffgasfluss. Die gestrichelten Linien markieren den ungefähren Zeitpunkt, wenn die Vakuumkammer 1 bar erreicht. Nur nach dem Belüften mit Luft steigen sowohl ND- als auch PL-Intensität an, zeitversetzt mit der Belüftungsrate.

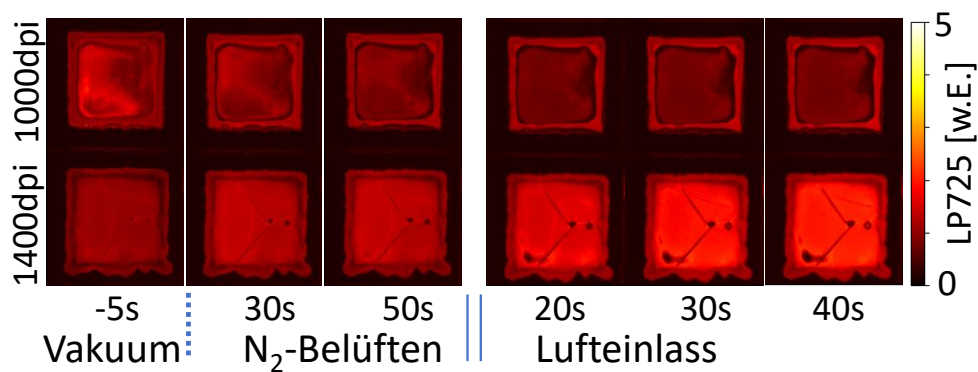


Abbildung A.3.34: Bildausschnitte der PL-Intensität von zwei mit unterschiedlicher Auflösung Tintenstrahl-gedruckten DCP-Quadraten im Vakuum kurz vor dem Belüften, nach dem Belüften mit einem Stickstofffluss und nach dem Öffnen des Einlasses für Umgebungsluft (ca. 45 % relative Feuchtigkeit). Während die 1000 dpi-Dünnschicht vollständig getrocknet ist und die PL-Intensität im Vergleich zum Vakuumzeitpunkt abnimmt, steigt die PL-Intensität der 1400 dpi Probe leicht an und ist damit noch nicht vollständig getrocknet. Nach dem Lufteinlass bleibt die Intensität der trockenen Probe unverändert, während die Intensität der noch nicht vollständig trockenen Probe ansteigt.

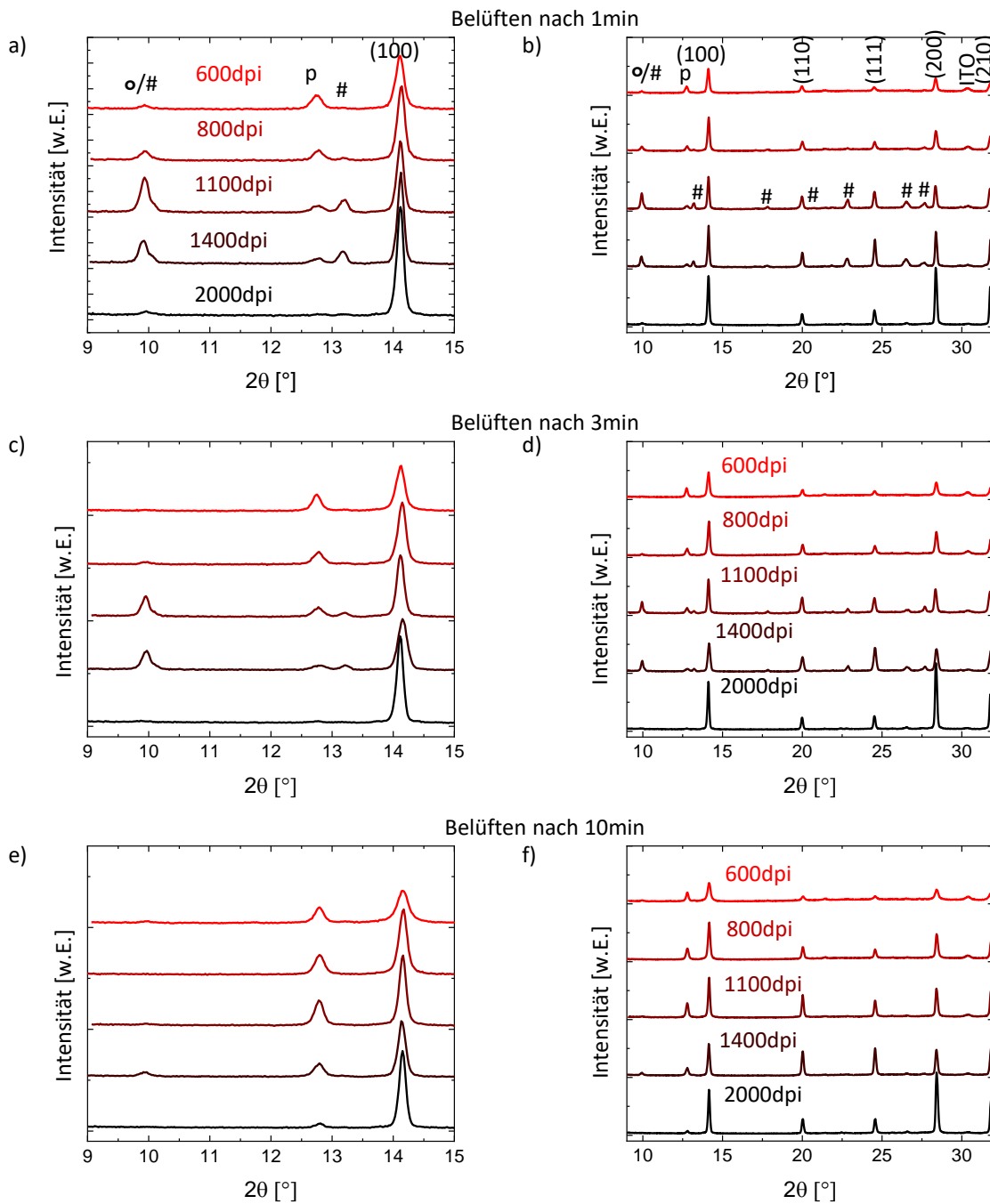


Abbildung A.3.35: Röntgen-Diffraktogramme von Tintenstrahl-gedruckten DCP-Quadraten mit unterschiedlicher Auflösung nach einer Evakuierungsdauer von a) 1 min, b) 3 min und c) 10 min und dem Ausheizprozess. Die Beugungsmaxima sind aus den Referenzen [56, 406, 408, 451] entnommen. ° markiert $\text{PbX}_2(\text{DMSO})_{1-2}$, # markiert $\delta\text{-CsPbI}_3$ und p markiert PbX_2 .

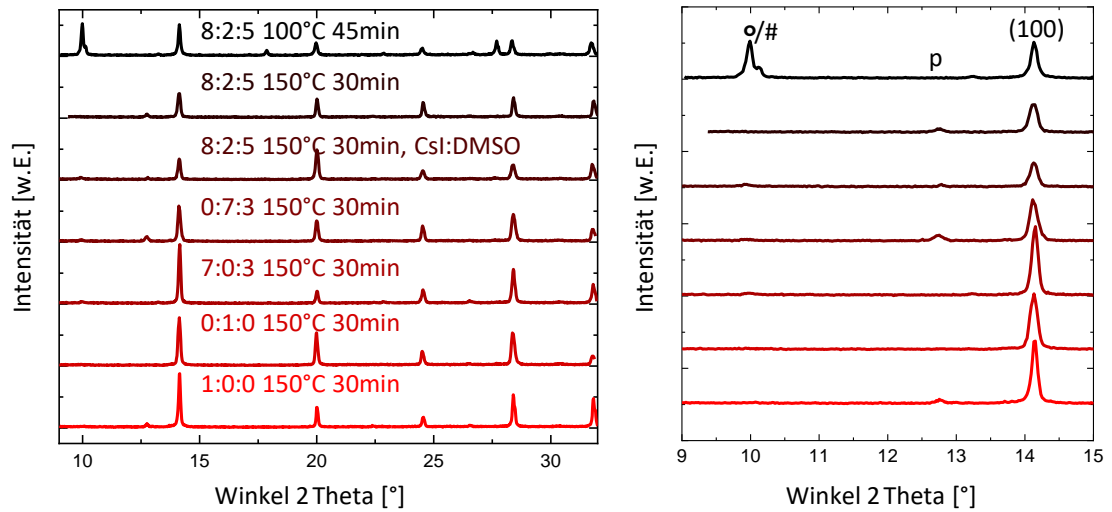


Abbildung A.3.36: a) Röntgen-Diffraktogramme verschiedener DCP-Tinten des Lösungsmittelsystems DMF:DMSO:GBL (Vol.:Vol.:Vol.) nach einem VT- und Ausheizprozess bei 100°C und 150°C und mit vorge löstem CsI in DMSO anstelle der Zugabe in Pulverform. b) Vergrößerung des Bereichs kleiner Beugungswinkel. ° markiert $\text{PbX}_2(\text{DMSO})$, # markiert $\delta\text{-CsPbI}_3$ und p markiert PbX_2 . Der °/# Peak hängt nicht vom Lösungsmittelsystem und der CsI-Zugabe ab, sondern ist ein Indiz für die nicht vollständige Perowskit-Formation nach zu kurzer Evakuierungsdauer bzw. bei niedrigen Ausheiztemperaturen.

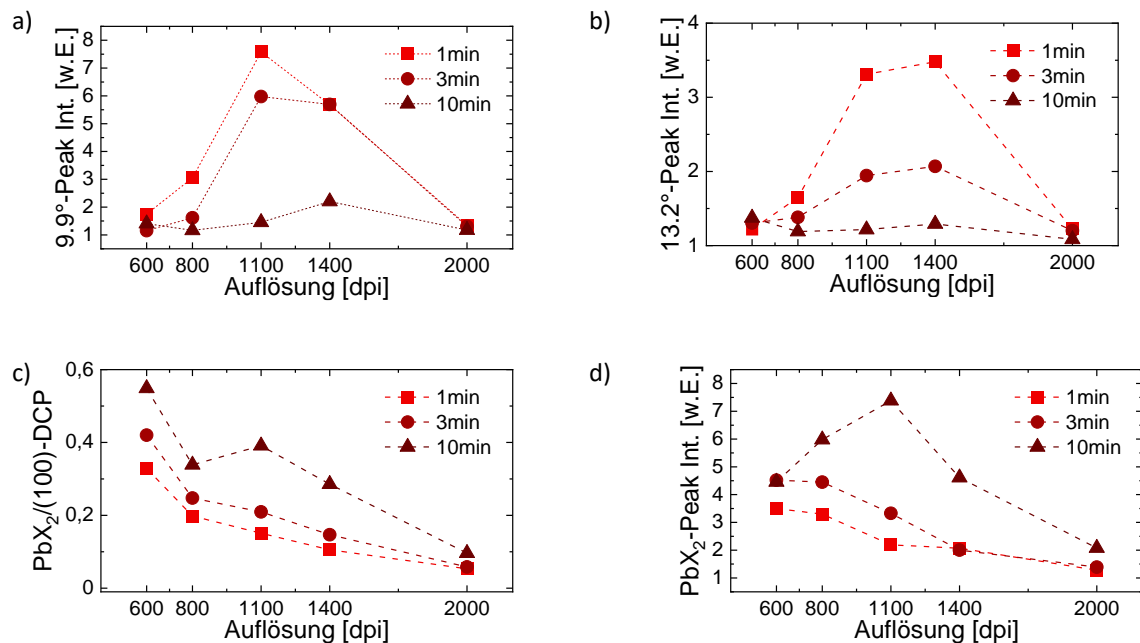


Abbildung A.3.37: Absolute Maxima der charakteristischen Röntgen-Beugungsmaxima bei a) $2\vartheta = 9,9^\circ$, b) $2\vartheta = 13,2^\circ$ und c) PbX_2 und relatives Peakverhältnis von $\text{PbX}_2/(100)$ -Perowskit für Tintenstrahl-gedruckte DCP-Quadrate unterschiedlicher Auflösung nach einer Evakuierungsdauer von 1 min, 3 min und 10 min.

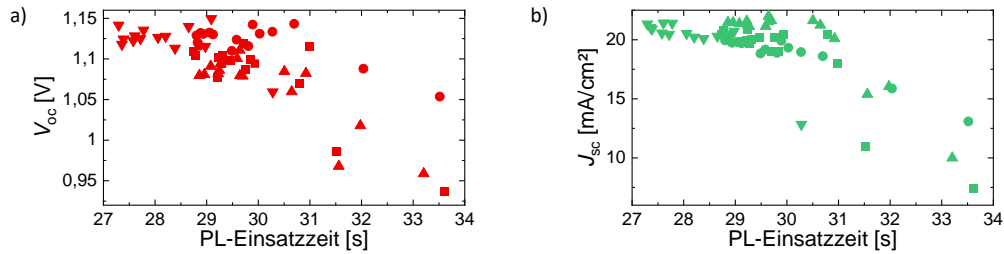


Abbildung A.3.38: a) V_{oc} und b) J_{sc} sortiert nach PL-Einsatzzeit des SP775-Kanals. Daten von unterschiedlichen $32 \times 64 \text{ mm}^2$ -Substraten, nach Symbolen getrennt.

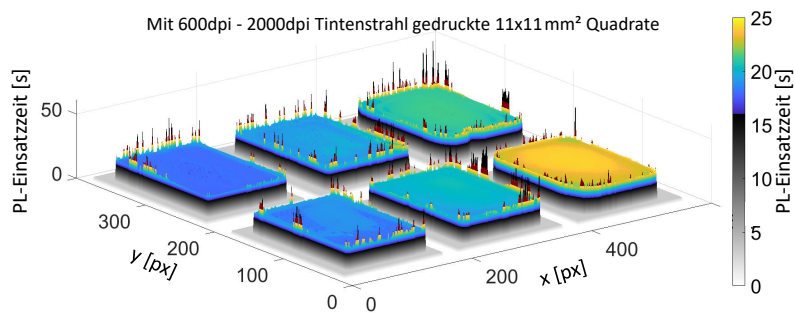


Abbildung A.3.39: 3D-Topologie der PL-Einsatzzeiten für jedes Pixel von Tintenstrahl-gedruckten $11 \times 11 \text{ mm}^2$ DCP-Quadraten mit einer Auflösung von 600 dpi, 800 dpi, 1000 dpi, 1100 dpi, 1400 dpi und 2000 dpi (von links oben nach rechts unten).

A.4 Anhang: Präkursoranpassung

Tabelle A.4.1: Aufschlüsselung nicht-eigener und in Kooperation erbrachter Beiträge des Kapitels 8. Kürzel siehe Nomenklatur A.5.

Kategorie/ Experiment/ Analyse	Experimentelle Durchführung	Analyse	Visualisierung
Weiterentwicklung <i>In-Situ</i> -PL-Aufbau (Software, Hardware, Validierung)	FS, FL		
XRD	RS	FS	FS
REM-Aufnahmen	AF, BA, AD	FS	FS
UPS & XPS	MF, SL	MF, SL, FS, HE	FS
Heißpresslamination	JR		
Kurzzeitstabilität	RS	FS	FS, RS
Laser-Scribing zur P1, P2, P3-Linien Ablation und Modulcharakterisierung	DR	DR, FS	FS

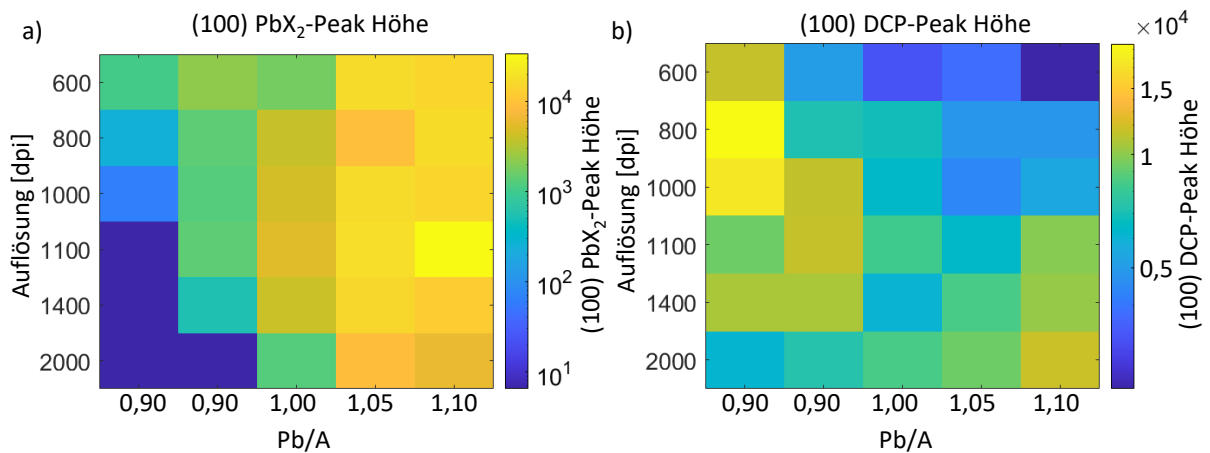


Abbildung A.4.1: a) (100)-PbI₂- und b) (100)-DCP-Peak-Höhen der in Abbildung A.4.2 gezeigten Röntgen-Diffraktogramme von Tintenstrahl-gedruckten DCP-Quadraten mit unterschiedlicher Auflösung mit variierten Pb/A-Verhältnissen.

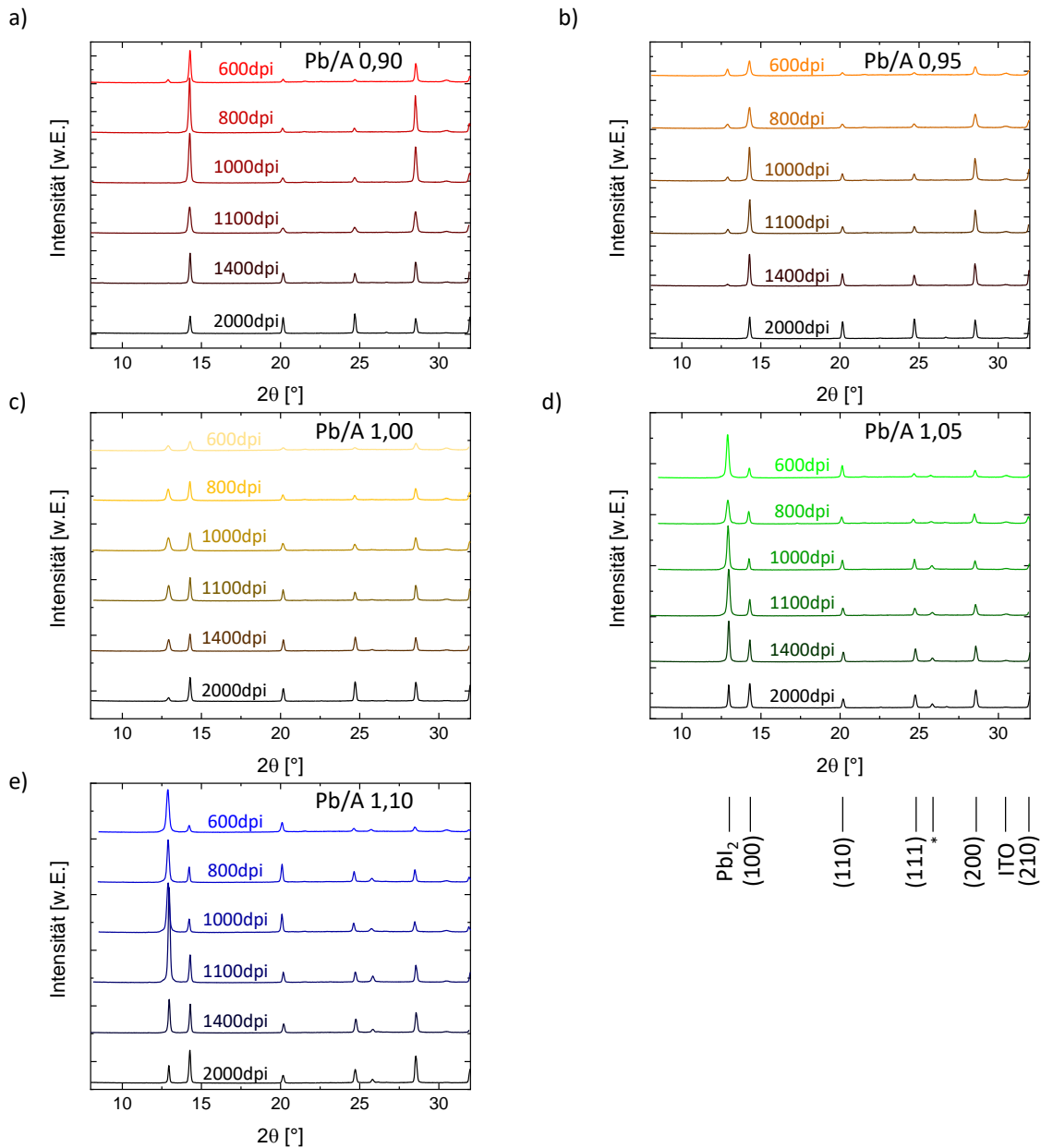


Abbildung A.4.2: Röntgen-Diffraktogramme von Tintenstrahl-gedruckten DCP-Quadraten mit unterschiedlicher Auflösung mit verschiedenen Pb/A-Verhältnissen: a) Pb/A = 0,90, b) Pb/A = 0,95, c) Pb/A = 1,00, d) Pb/A = 1,05 und e) Pb/A = 1,10. * könnte ein δ -Phasenpeak sein.[451]

Tabelle A.4.2: Verhältnisse aller Komponenten bei Variation des $\text{Pb}(\text{Br:I})_2/(\text{Cs:FA})\text{I}$ -Verhältnisses eines $\text{APbX}_3 = (\text{CsFA})\text{Pb}(\text{I:Br})_3$ -Perowskiten zur Einstellung des Pb/A-Verhältnisses in der Tinte. Bei „1,10 PbI_2 “ wird der Bleiüberschuss durch zusätzliches PbI_2 statt $\text{Pb}(\text{I}_{0,88}\text{Br}_{0,12})_2$ erzeugt.

Pb/CsFA	3 Pb/X	I/X [%]	$c(\text{Pb}^{2+})$ [M]
0,90	0,97	91,9	1,00
0,95	0,98	91,8	1,00
1,00	1,00	91,7	1,00
1,05	1,02	91,5	1,05
1,10	1,03	91,4	1,10
1,10 PbI_2	1,03	92,2	1,10

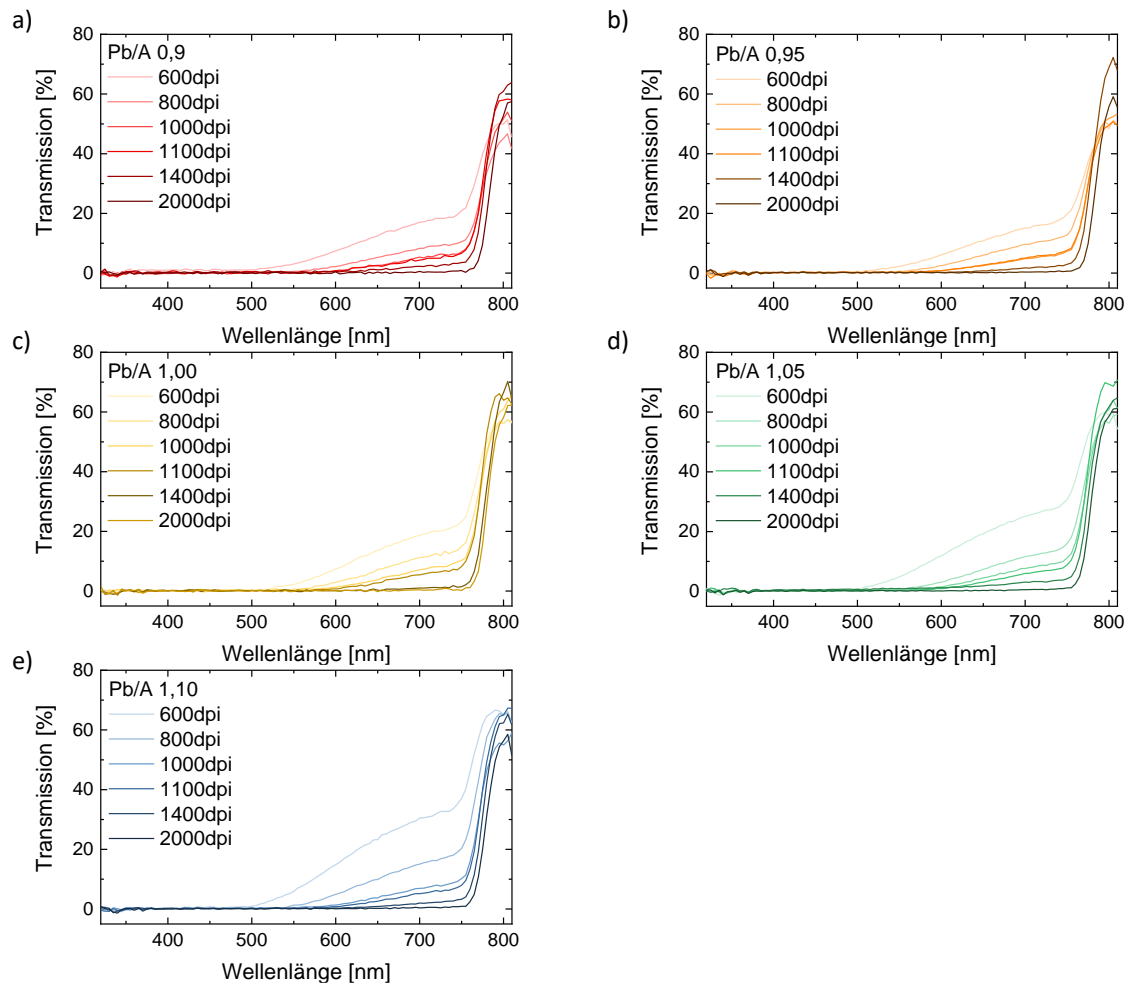


Abbildung A.4.3: Spektral aufgelöste Transmission Tintenstrahl-gedruckter DCP-Dünnschichten verschiedener Auflösung von DCP-Tinten mit einem Pb/A-Kationen-Verhältnis von a) 0,90, b) 0,95, c) 1,00, d) 1,05 und e) 1,10. Deutlich zu erkennen ist die höhere Transmission der dünnen Pb-Überschuss-Dünnschichten im Bereich zwischen den Bandlücken von DCP und PbI_2 durch die geringere Absorption im auf Grund des höheren PbI_2 Anteils.

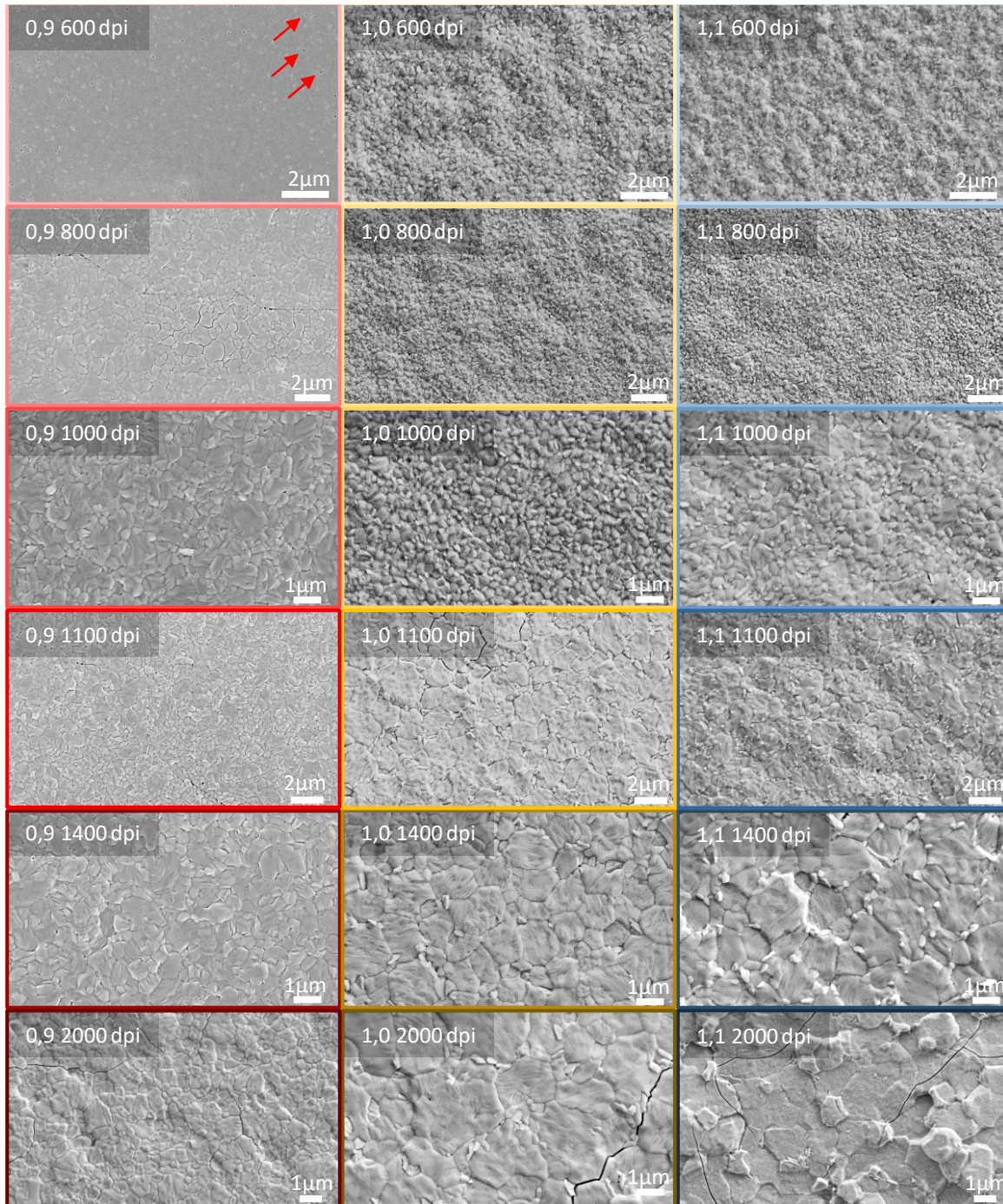


Abbildung A.4.4: REM-Oberflächenaufnahmen von Tintenstrahl-gedruckten DCP-Quadraten mit unterschiedlicher Auflösung mit variierten Pb/A-Verhältnissen $Pb/A = 0,90$, $Pb/A = 1,00$ und $Pb/A = 1,10$. Die roten Pfeile zeigen Kleinstlöcher, die bei $Pb/A = 0,90$ DCP-Schichten vermehrt auftreten. Die $Pb/A = 0,90$ -Aufnahmen unterscheiden sich auch hinsichtlich der Kontrasteinstellungen bei Aufnahme, was auf unterschiedliche Oberflächen und Ladungsträgerdynamiken hinweist.

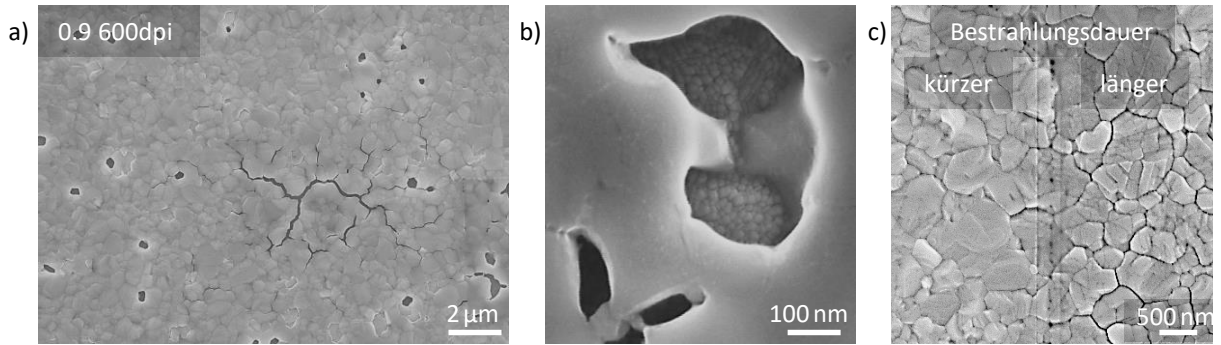


Abbildung A.4.5: REM-Oberflächenaufnahmen Defekte und Artefakte von Tintenstrahl-gedruckten DCP-Quadraten mit einem Pb/A-Verhältnissen von $Pb/A = 0,90$: a) Kleinstlöcher in der Dünnschicht und b) Vergrößerung eines dieser Kleinstlöcher, das durch die komplette Schicht reicht. c) Bereich unterschiedlicher Elektronen-Bestrahlungsdauer bei der Aufnahme der REM-Oberflächen. Eine längere Elektronen-Bestrahlungsdauer führt zu einer deutlichen Veränderung der Korngrenzen, möglicherweise durch Verdampfung oder chemische Veränderung der Korngrenzen.

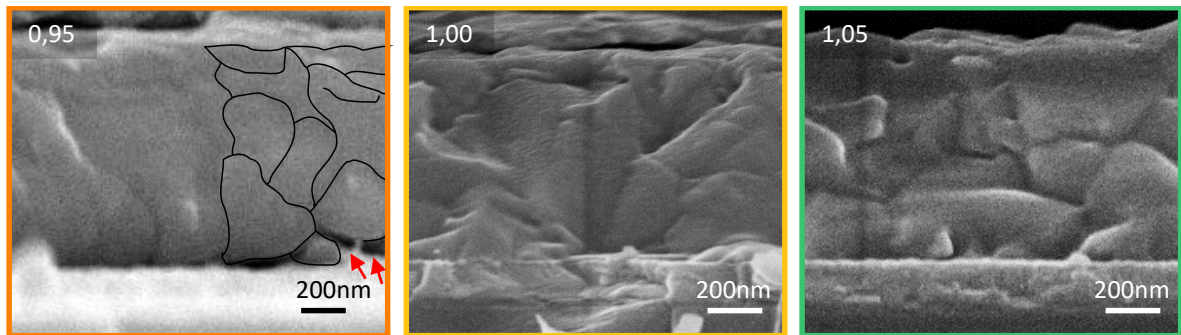


Abbildung A.4.6: REM-Querschnittsaufnahmen von mit 800 dpi Tintenstrahl-gedruckten DCP-Quadraten mit varierten Pb/A-Verhältnissen $Pb/A = 0,90$, $Pb/A = 1,00$ und $Pb/A = 1,10$. Die roten Pfeile zeigen Hohlräume in der Perowskit-Unterseite am Übergang zur h-selektiven NiO_x -Schicht, die bei $Pb/A = 0,90$ DCP-Schichten vermehrt auftreten.

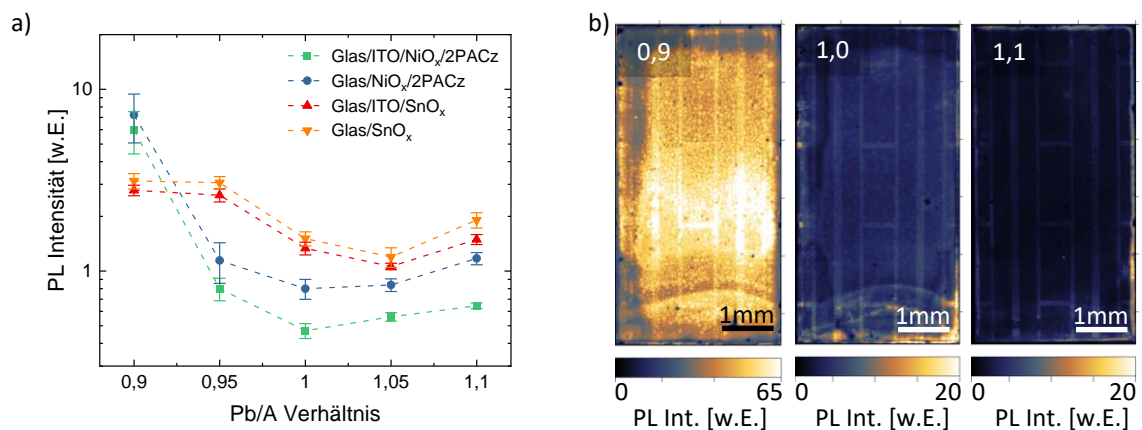


Abbildung A.4.7: a) *Ex-Situ*-PL-Intensität Klingen-beschichteter DCP-Dünnschichten mit verschiedenen Pb/A-Verhältnissen: auf strukturiertem h-selektiven Glas/[ITO]/ NiO_x /2PACz und e-selektiven Glas/[ITO]/ SnO_x extrahiert aus Mittelwerten von zentralen Substratbereichen und b) *Ex-Situ*-Bildausschnitte Klingen-beschichteter TCP-Dünnschichten mit varierten Pb/A-Verhältnissen.

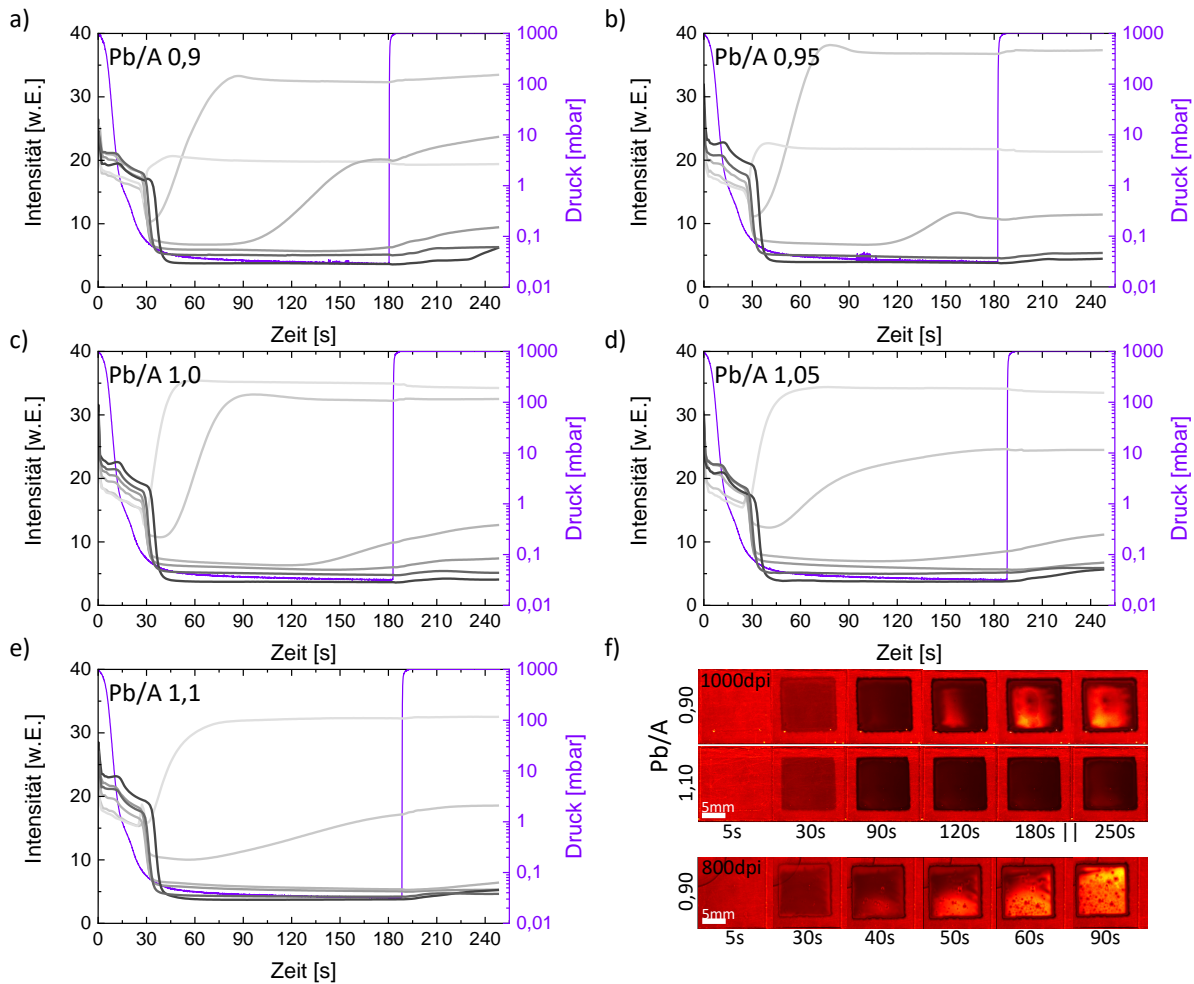


Abbildung A.4.8: Transienten der ND-Intensität von Tintenstrahl-gedruckten DCP-Quadraten mit unterschiedlicher Auflösung mit variierten Pb/A-Verhältnissen: a) Pb/A = 0,90, b) Pb/A = 0,95, c) Pb/A = 1,00, d) Pb/A = 1,05 und e) Pb/A = 1,10. f) Bildauschnitte des ND-Kanal zu charakteristischen Zeitpunkten zu Beginn der Kristallisation und am Ende des VT-Prozesses. Die hohe Reflexion der dünneren Schichten, die teilweise während des Trocknens entsteht, sinkt mit steigendem PbX₂-Anteil. Dies mutmaßlich einer Folge des Unterdrückens der Lösungsmittel-induzierten Lochbildung durch eine höhere Anzahl PbI₂:(DMSO)₁₋₂-Komplexe.

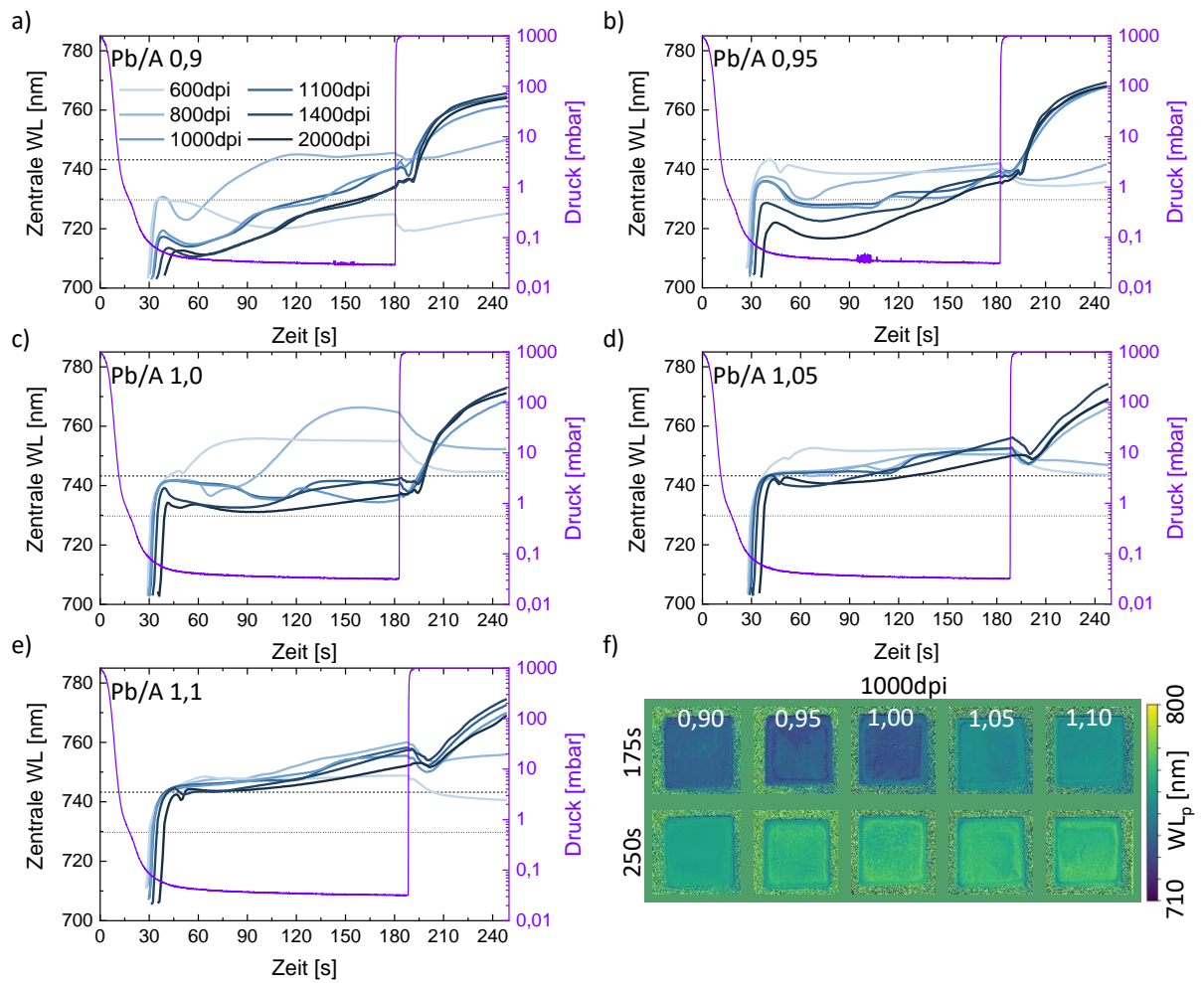


Abbildung A.4.9: Transienten der zentralen Wellenlänge von Tintenstrahl-gedruckten DCP-Quadraten mit unterschiedlicher Auflösung mit variierten Pb/A-Verhältnissen: a) Pb/A = 0,90, b) Pb/A = 0,95, c) Pb/A = 1,00, d) Pb/A = 1,05 und e) Pb/A = 1,10. f) Bildausschnitte der zentralen WL zu charakteristischen Zeitpunkten zu Beginn der Kristallisation und am Ende des VT-Prozesses. Die Dauer bis zur vollständigen Belüftung beträgt ca. 5-10 s.

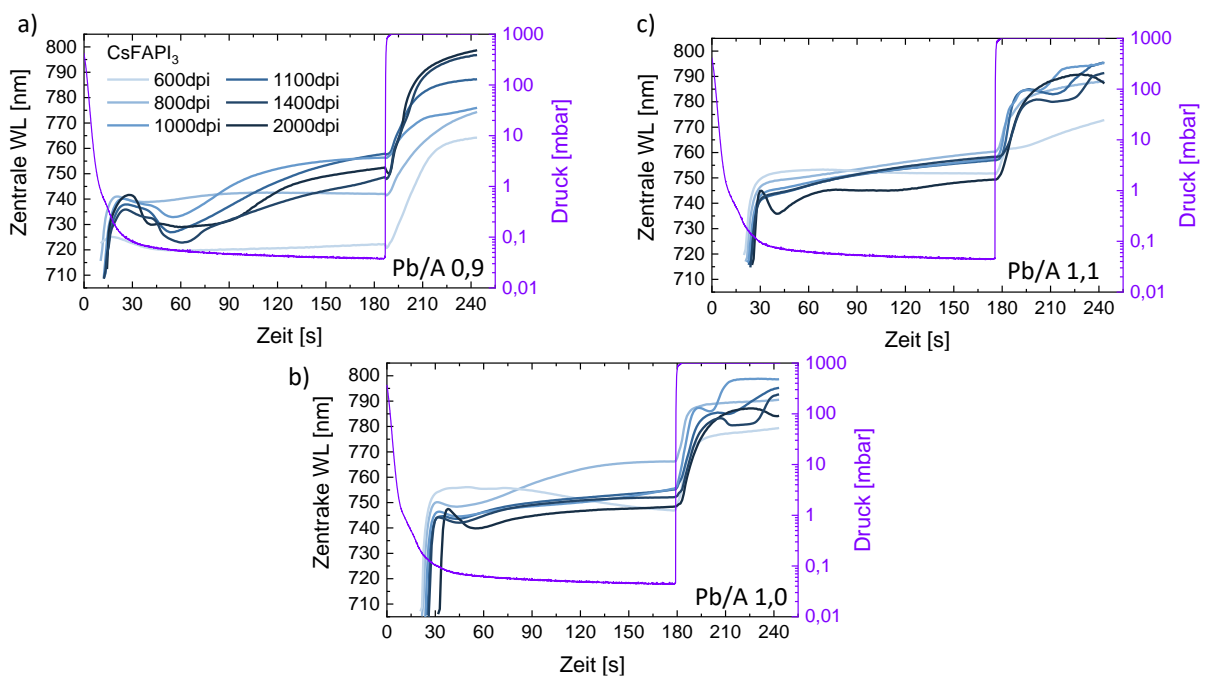


Abbildung A.4.10: Transienten der zentralen Wellenlänge von Tintenstrahl-gedruckten Br-freien DCP- $(\text{Cs}_{0,17}\text{FA}_{0,83}\text{PbI}_3)$ -Quadraten mit unterschiedlicher Auflösung mit variierten Pb/A-Verhältnissen: a) Pb/A = 0,90, b) Pb/A = 1,00, und c) Pb/A = 1,10.

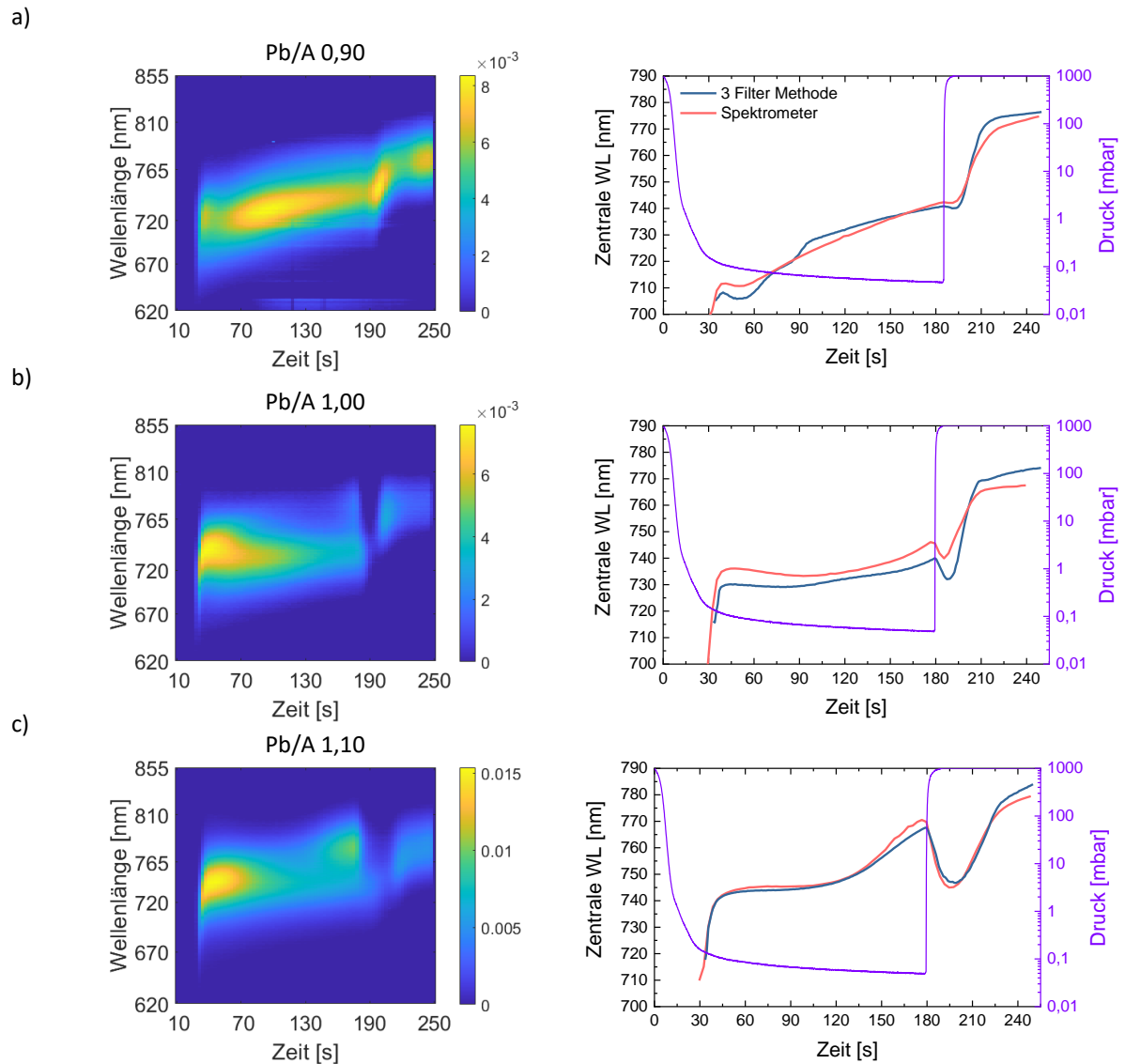


Abbildung A.4.11: *In-Situ*-Transienten der spektral aufgelösten PL eines Punktes auf dem Substrat und Vergleich der Transienten der zentralen Wellenlänge mit einem Gauß-Fit durch die Einzelspektren extrahiert mit der Drei-Filter-Methode der räumlich aufgelösten *In-Situ*-PL dieses Bereichs. DCP-Dünnschichten auf Glas/ITO/NiO_x/2PACz mit variierten Pb/A-Verhältnissen: a) Pb/A = 0,90, b) Pb/A = 1,00, und c) Pb/A = 1,10 und Belüftung mit Umgebungsluft (ca. 45 % relative Feuchte). Die Dauer bis zur vollständigen Belüftung beträgt ca. 10-15 s.

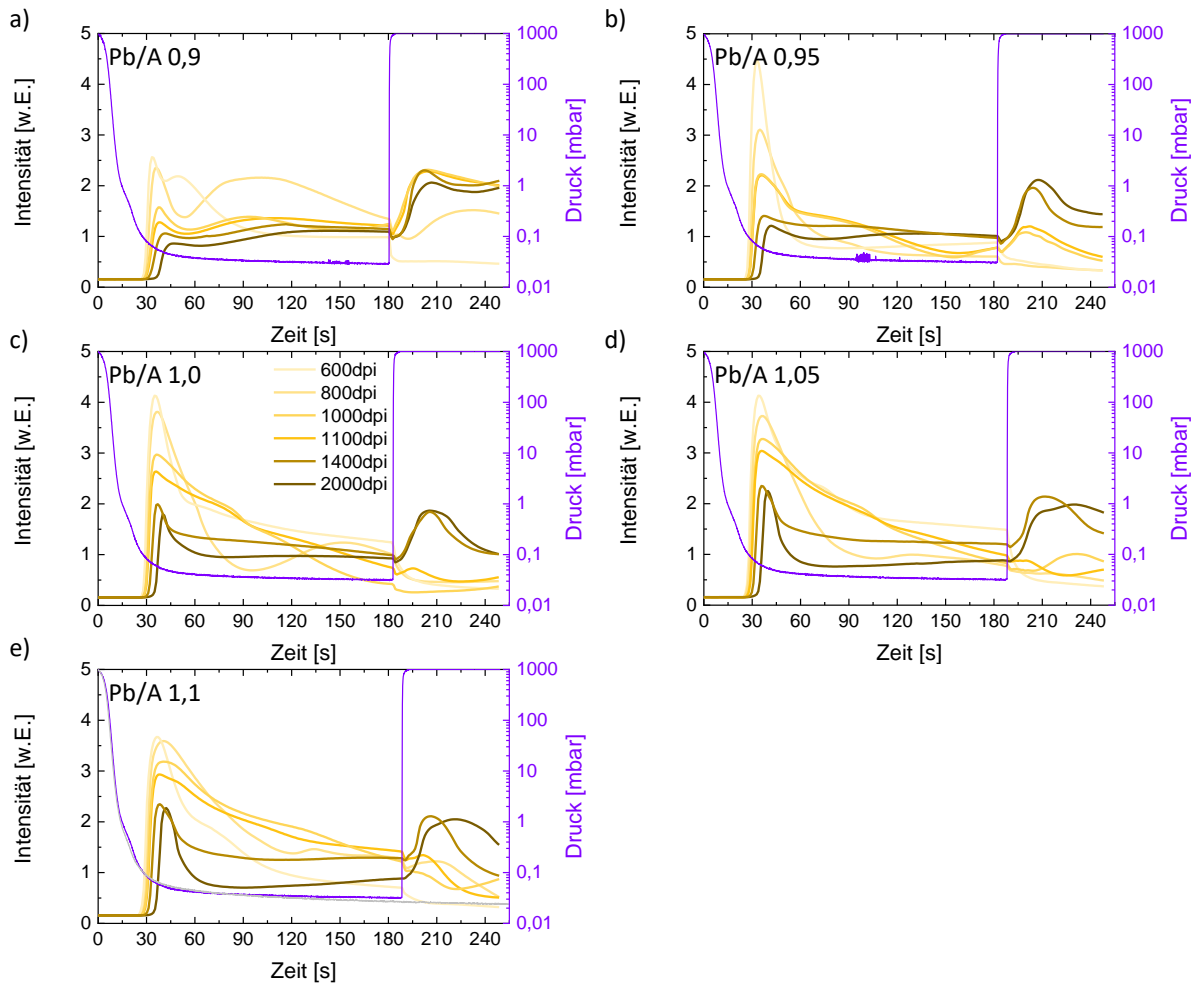


Abbildung A.4.12: Transienten des LP725-Kanals von Tintenstrahl-gedruckten DCP-Quadraten mit unterschiedlicher Auflösung mit variierten Pb/A-Verhältnissen: a) Pb/A = 0,90, b) Pb/A = 0,95, c) Pb/A = 1,00, d) Pb/A = 1,05 und e) Pb/A = 1,10. Während der VT unterscheidet sich der der Pb/A = 0,90 deutlich von den restlichen, da die Emissionspeakwellenlänge unterhalb der Filtergrenzwellenlänge liegt. Der LP725 gibt nur für Pb/A \geq 1,00 die PL-Intensität für den gesamten VT-Prozess wieder. Erst ab dem Belüftungszeitpunkt mit Umgebungsluft, eignet sich der LP725-Kanal zur Darstellung der PL-Intensität aller untersuchter Pb/A-Verhältnisse. Nach dem Belüften mit Umgebungsluft, steigt die Intensität im Pb/A = 0,90 stärker als bei den Proben mit höherem Pb-Anteil.

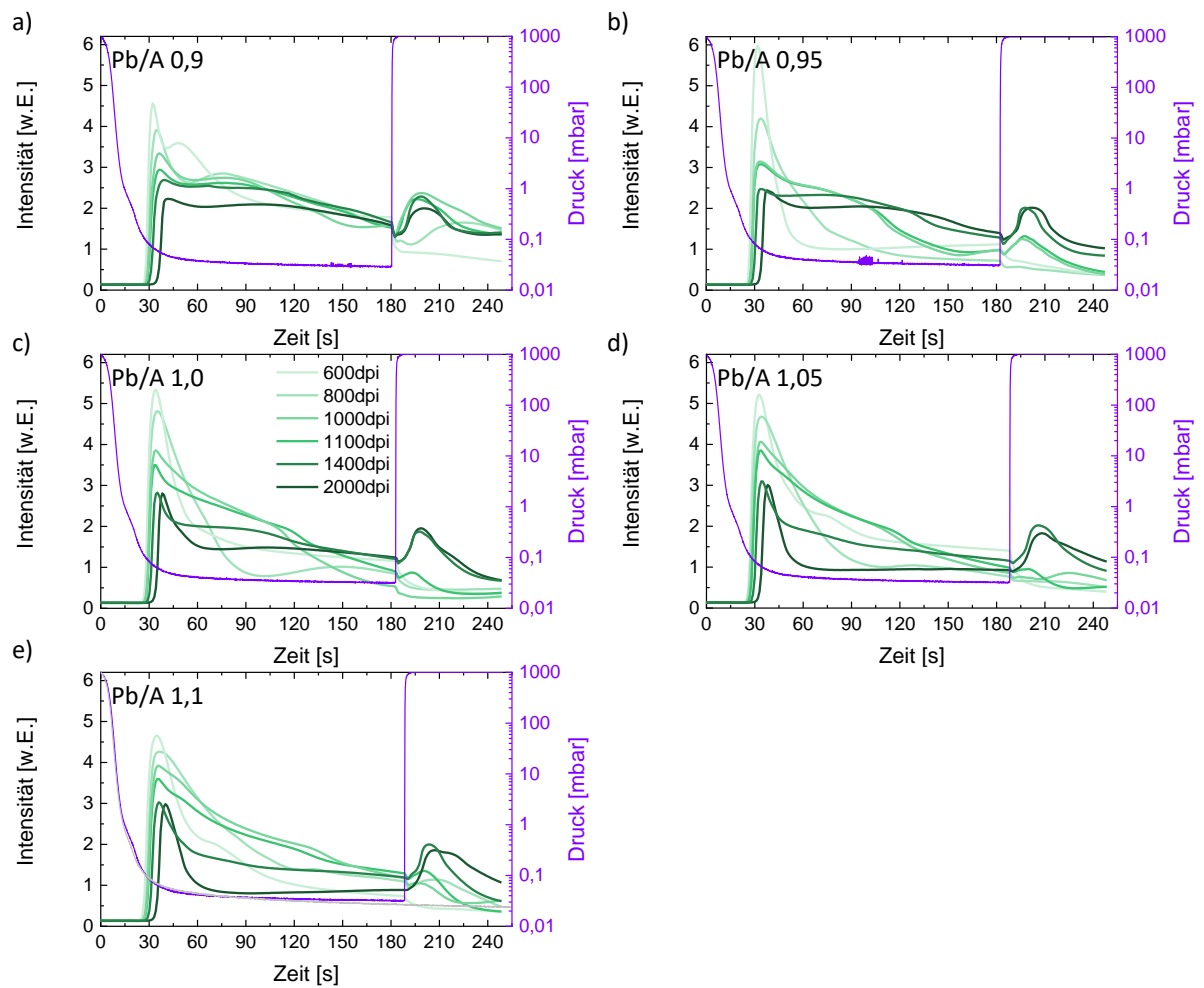


Abbildung A.4.13: Transienten des SP775-Kanals von Tintenstrahl-gedruckten DCP-Quadraten mit unterschiedlicher Auflösung mit variierten Pb/A-Verhältnissen: a) $Pb/A = 0,90$, b) $Pb/A = 0,95$, c) $Pb/A = 1,00$, d) $Pb/A = 1,05$ und e) $Pb/A = 1,10$. Während der VT bis zum Belüften gibt der SP775-Kanal PL-Intensität wieder. Für jede Auflösung von $Pb/A = 0,90$ bis $Pb/A = 1,10$ wird der PL- Zerfall ab dem Zeitpunkt der maximale PL-Intensität bis zum Belüften langsamer.

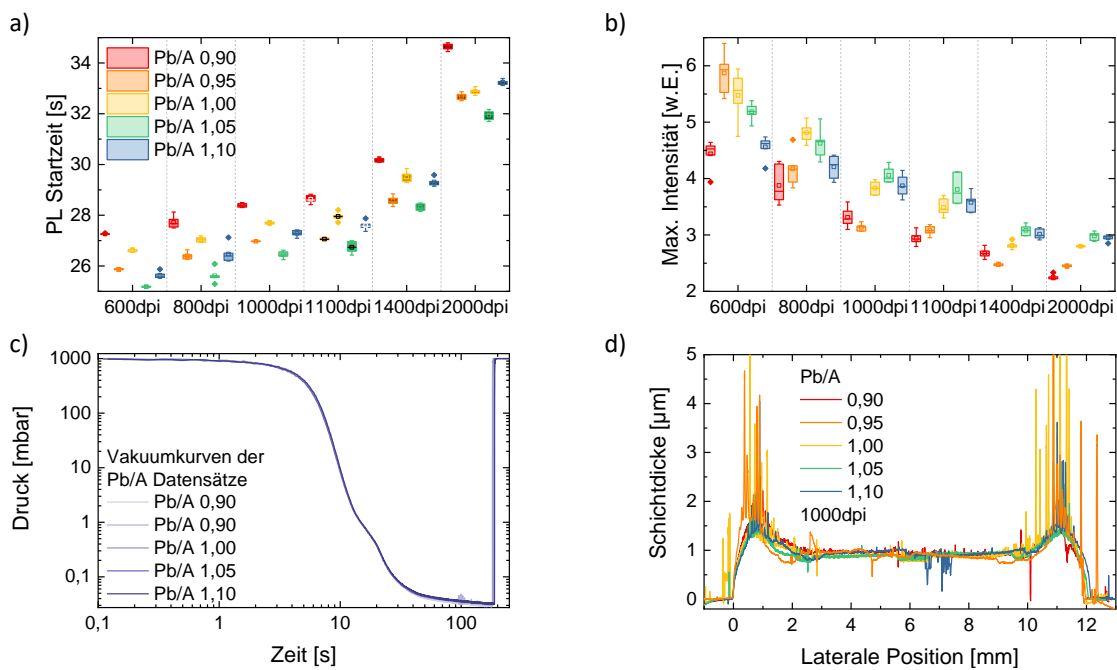


Abbildung A.4.14: a) *In-Situ*-PL-Einsatzzeit b) maximale PL-Intensität nach dem Einsetzen der PL extrahiert aus dem SP775-Kanal und c) Prozessdruckverlauf und d) Profilometer-Querschnitte von Tintenstrahl-gedruckten DCP-Quadraten mit unterschiedlicher Auflösung mit variierten Pb/A-Verhältnissen.

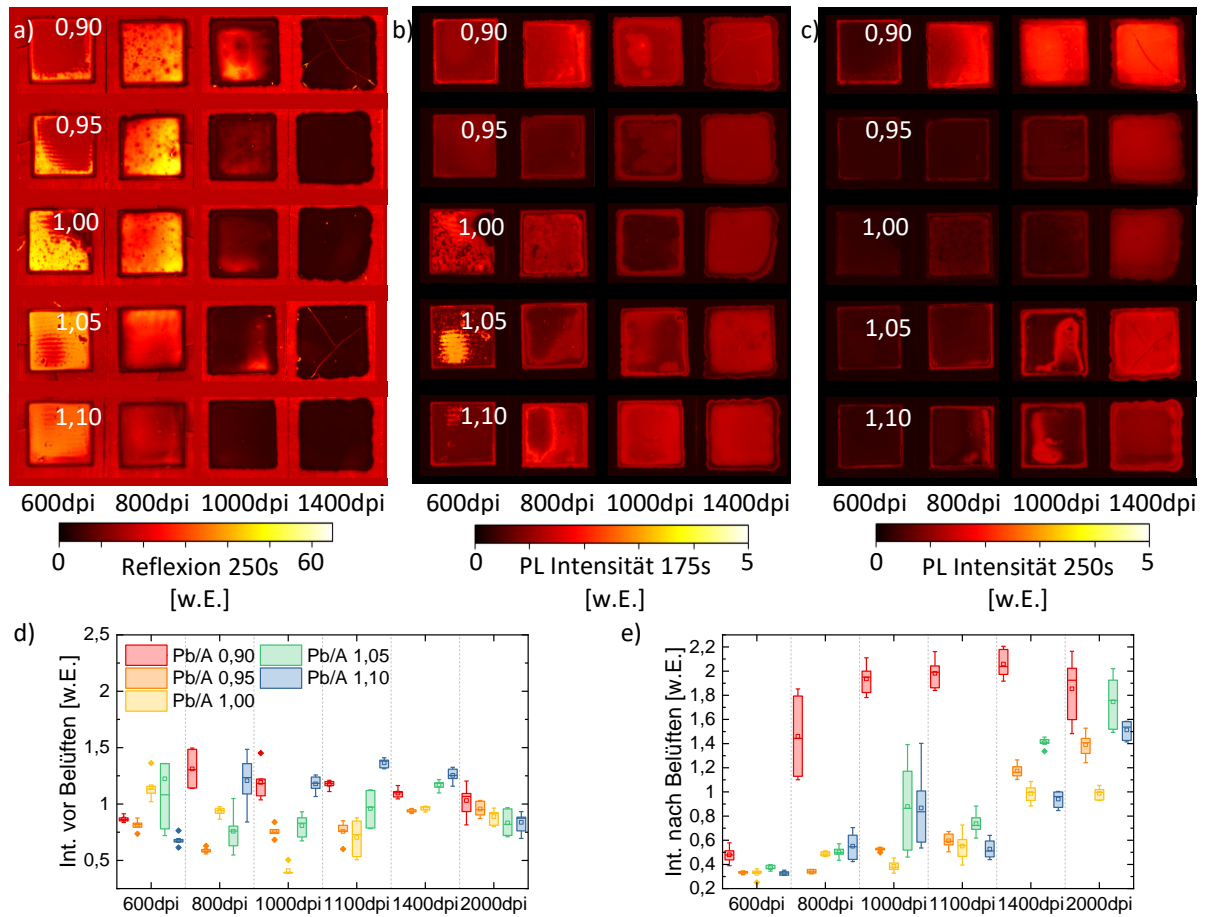


Abbildung A.4.15: Bildausschnitte des a) Reflexionskanals am Ende des VT-Prozesses, b) des LP725-Kanals kurz vor und c) nach dem Belüftungsprozess von Tintenstrahl-gedruckten DCP-Quadraten mit unterschiedlicher Auflösung mit variierten Pb/A-Verhältnissen. Boxplot-Statistiken der LP725-PL-Intensität dieser Proben d) direkt vor dem Start und e) nach dem Belüften (Sekunde 250).

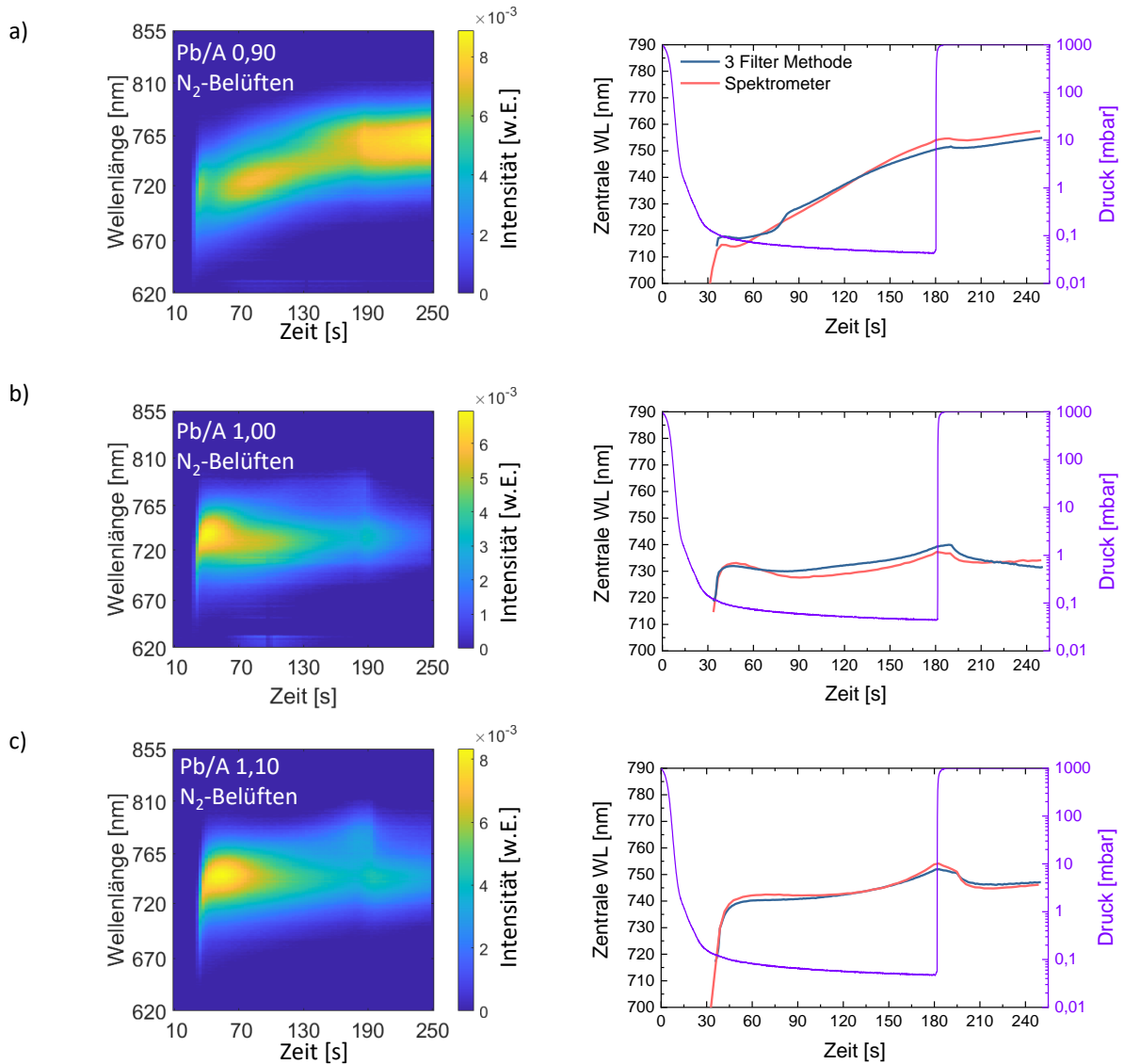


Abbildung A.4.16: *In-Situ*-Transienten der spektral aufgelösten PL eines Punktes und Vergleich der Transienten der zentralen Wellenlänge mit einem Gauß-Fit durch die Einzelspektren extrahiert mit der Drei-Filter-Methode der räumlich aufgelösten *In-Situ*-PL dieses Bereichs. DCP-Dünnschichten auf Glas/ITO/ NiO_x /2PACz mit variierten Pb/A-Verhältnissen: : a) Pb/A = 0,90, b) Pb/A = 1,00, und c) Pb/A = 1,10 und Belüftung mit Stickstoffgasfluss.

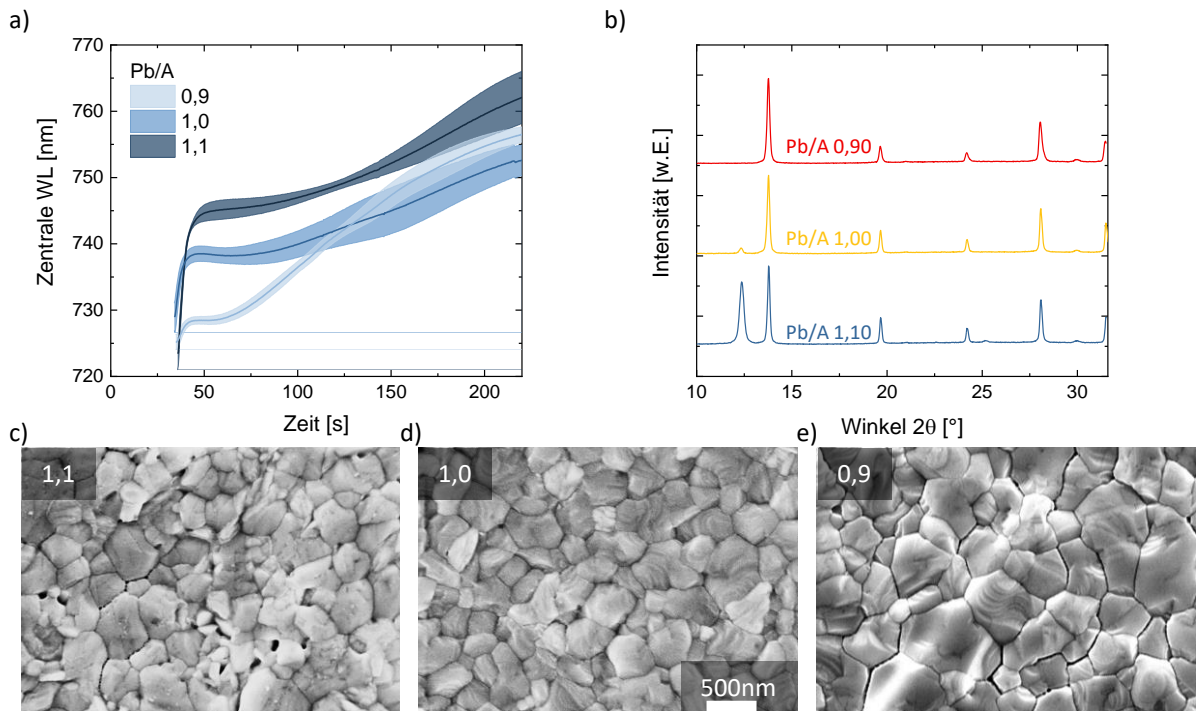


Abbildung A.4.17: Klingen-beschichtete DCP-Dünnschichten: a) Transienten der zentralen Wellenlänge mit variierten Pb/A-Verhältnisse, b) Röntgen-Beugungsmuster und Oberflächen-REM-Aufnahmen dieser Schichten mit Pb/A-Verhältnissen von c) Pb/A = 0,90, d) Pb/A = 1,00, und e) Pb/A = 1,10.

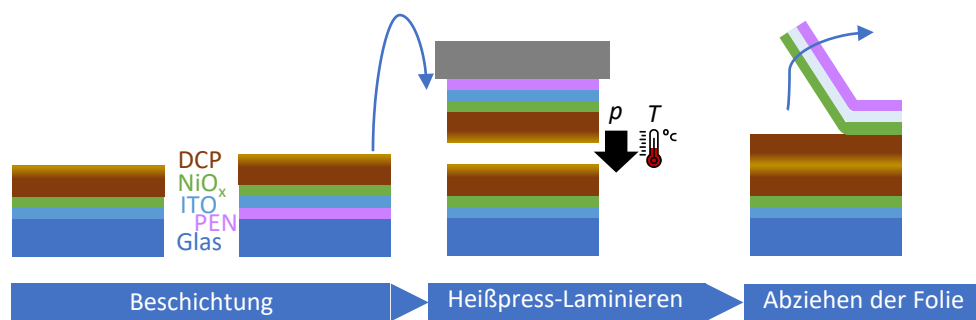


Abbildung A.4.18: Schema der Präparation der DCP-Oberseite und Unterseite für die Photoelektronenspektroskopie. Die DCP-Schicht wird mit der der Substratdicke angepasstem Rakelabstand für die Oberflächencharakterisierung auf ein Glas/ITO/NiO_x und für die der Unterseite auf ein PEN-Folie/ITO/NiO_x-Substrat appliziert. Das PEN-Foliensubstrat wird mit der Oberseite nach unten auf eine zweite Perowskit-Schicht mit einem Heißpressprozess laminiert, siehe Ref. [425]. Nach dem Abkühlen wird die Folie weitestgehend ohne sichtbare Perowskit-Residuen abgezogen. Die bei der Prozessierung entstandene Unterfläche ist jetzt die Oberfläche.

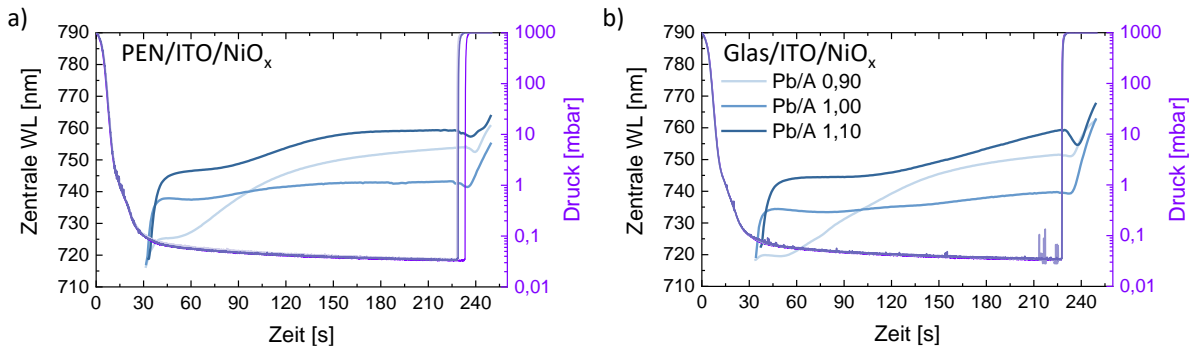


Abbildung A.4.19: Transienten der zentralen Wellenlänge Klingen-beschichteter DCP-Dünnschichten auf den mit Röntgen-Photoelektronenspektrometrie vermessenen Substraten für die DCP-Unterseite PEN/ITO/NiO_x mit variierten Pb/A-Verhältnisse a) Pb/A = 0,90, b) Pb/A = 1,00, und c) Pb/A = 1,10 und -Oberseite Glas/ITO/NiO_x c) Pb/A = 0,90, d) Pb/A = 1,00, und e) Pb/A = 1,10. Die nach dem Ausheizen *ex-situ* gemessene PL-Intensität der mit der Blei-reichen (-armen) Tinte hergestellten Dünnschicht beträgt das 0,87-(1,59)-fache der stöchiometrischen Schicht.

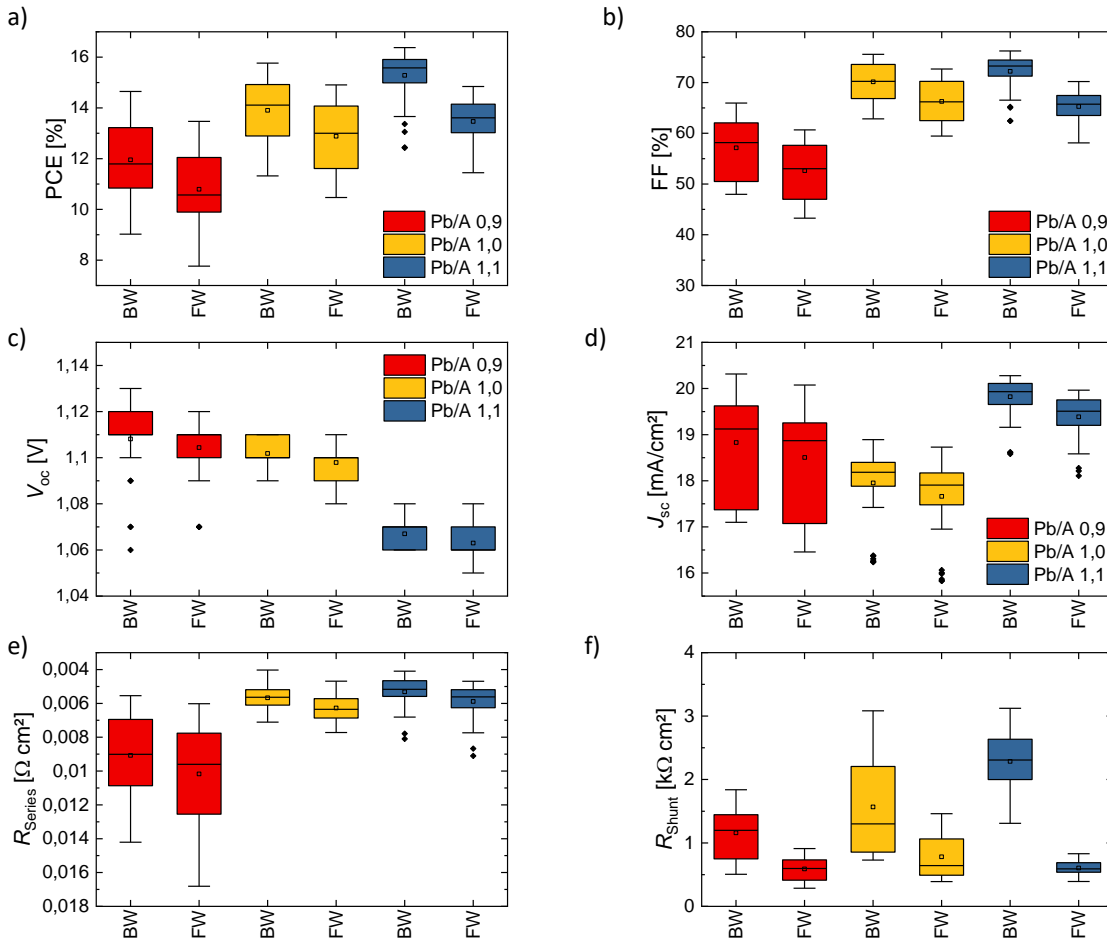


Abbildung A.4.20: Solarzellenkennzahlen Klingen-beschichteter DCP-Dünnschichten aus demselben Batch der mit Röntgen-Photoelektronenspektrometrie vermessenen Substrate in der Architektur Glas/ITO/NiO_x/DCP/C₆₀/BCP/Ag mit variierten Pb/A-Verhältnisse Pb/A = 0,90, Pb/A = 1,00, und Pb/A = 1,10: a) PCE, b) FF, c) V_{oc}, d) J_{sc}, e) R_s, und f) R_{sh}.

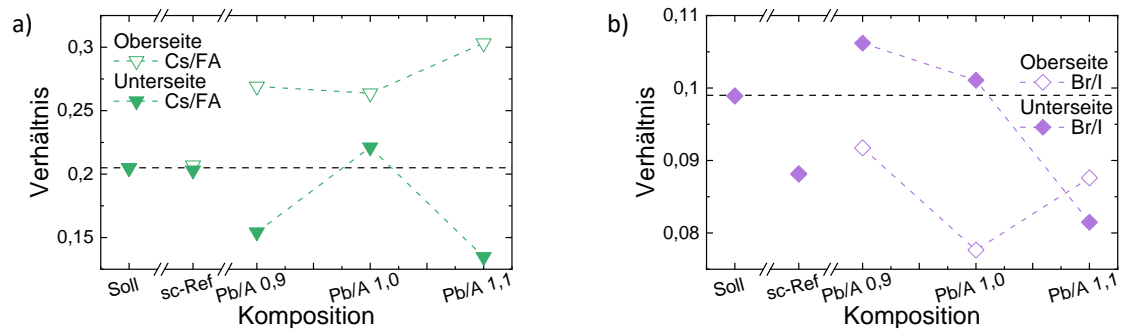


Abbildung A.4.21: Element-Verhältnisse der Perowskit-Oberseite und -Unterseite von verschiedenen DCP-Dünnschichten mit unterschiedlichen Pb/A-Verhältnissen und einer stöchiometrischen drehbeschichteten Referenz ermittelt mit Röntgen-Photoelektronenspektroskopie. a) Cs/FA-Verhältnis der A-Kationen und b) Br/I-Verhältnis der Halogen-Anionen mit eingetragenen Sollwert der Pb/A = 1,0 Tinte. FA-Anteile sind durch die Analyse des N-Anteils bestimmt.

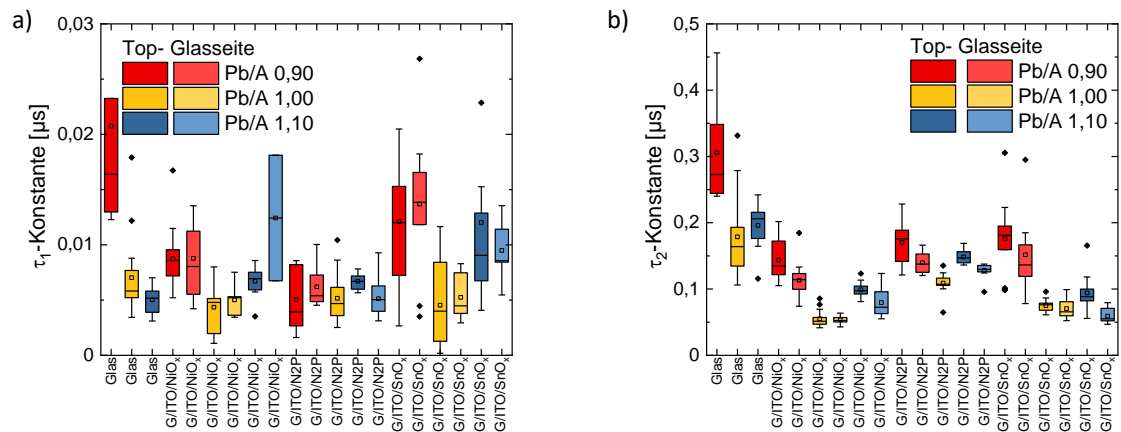


Abbildung A.4.22: a) τ_1 und b) τ_2 -Konstanten extrahiert aus Fits mit der exponentiellen Funktion $E(t) = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2)$ von *Ex-Situ*-trPL-Messungen von DCP-Dünnschichten variiertes Pb/A-Verhältnisse auf verschiedenen Substraten: Glas, Glas/ITO/NiO_x, Glas/ITO/NiO_x/2PACz, Glas/ITO/SnO_x ange-regt von der DCP-Oberseite bzw. Unterseite.

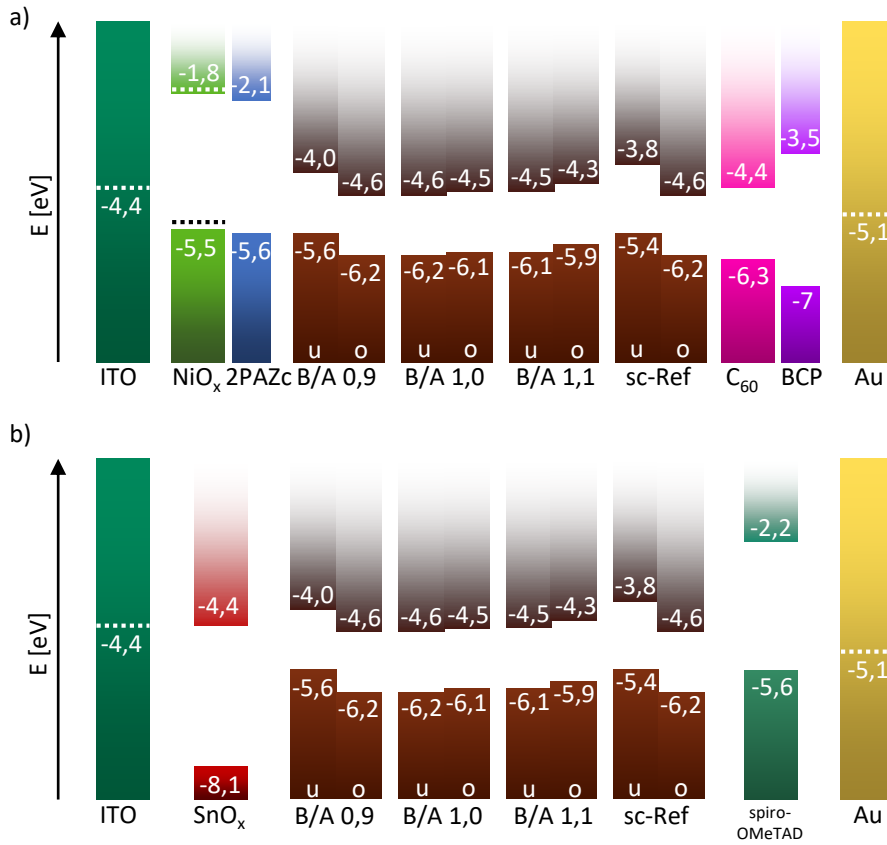


Abbildung A.4.23: Energieniveau-Schema der a) p-i-n Architektur und b) der n-i-p-Architektur inklusive der an mit der Unter- bzw. Oberseite gemessenen UV-Photoelektronenspektroskopie ermittelten Valenzbandmaxima und aus Tauc-Plots extrahierten Bandlücken zur Darstellung der Leitungsbandmaxima von Klingen-beschichteten DCP-Schichten und einer drehbeschichteten Referenz. Energielevel der Transportschichten entnommen aus Ref. [158–161] und Abschätzung für NiO_x aus Ref. [163, 164].

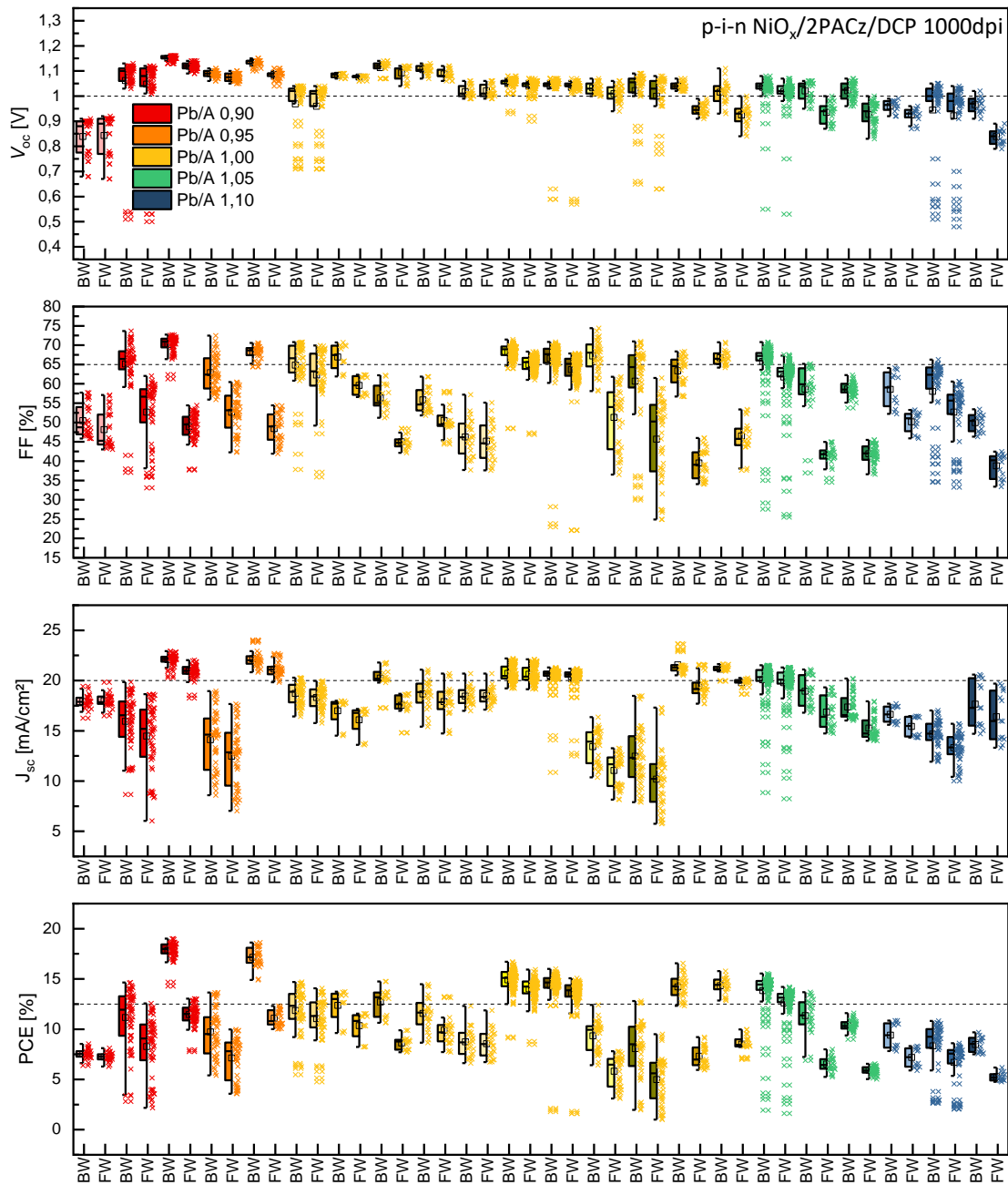


Abbildung A.4.24: Box-Plotstatistik der Solarzellenkennzahlen a) V_{oc} , b) FF, c) J_{sc} und d) PCE, in der p-i-n-Architektur Glas/ITO/NiO_x/2PACz/1000 dpi-DCP/C₆₀/BCP/Au aller Batches mit Tintenstrahl-gedrucktem Absorber.

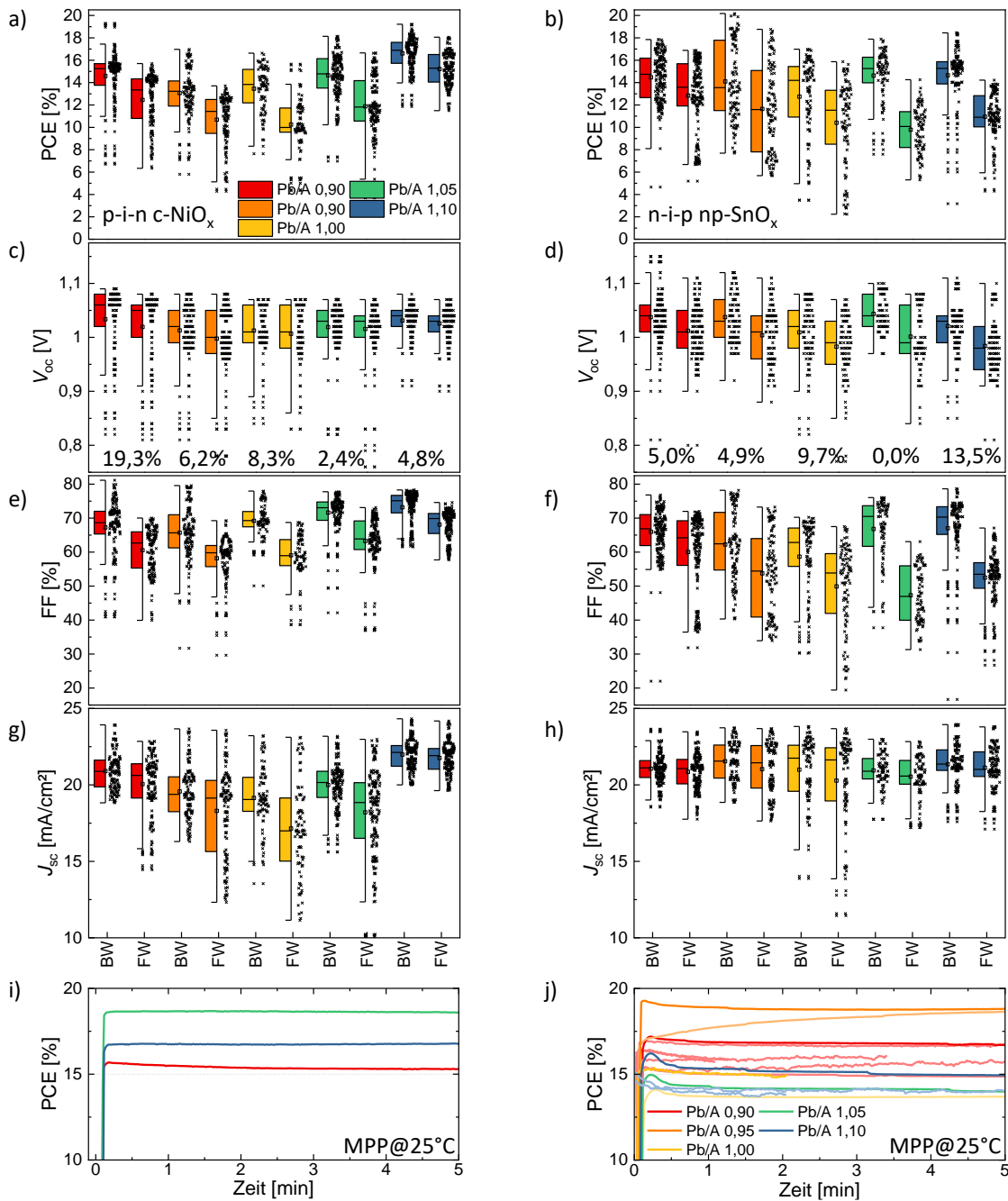


Abbildung A.4.25: Box-Plotstatistik der Solarzellenkennzahlen a) PCE, b) V_{oc} mit Rate der Kurzschlüsse ($V_{oc} < 0,8$ V), d) FF, d) J_{sc} und e) stabilisierte PCE in der p-i-n-Architektur Glas/ITO/ijp-c-NiO_x/DCP/C₆₀/BCP/Au (>850 Messungen) und f) PCE, g) V_{oc} , h) FF, i) J_{sc} und j) stabilisierte PCE in der n-i-p-Architektur Glas/ITO/SnO_x/DCP/spiro-OMeTAD/Au (>700 Messungen) mit 800 dpi Tintenstrahl-gedrucktem Absorber.

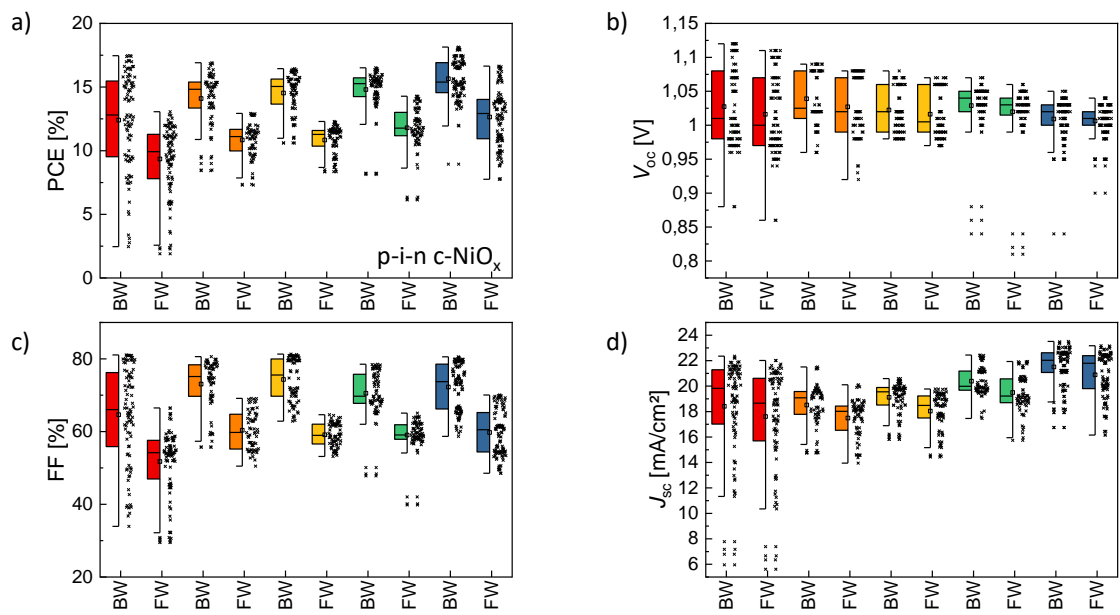


Abbildung A.4.26: Box-Plotstatistik der Solarzellenkennzahlen a) PCE, b) V_{oc} , c) FF und d) J_{sc} in der der p-i-n-Architektur Glas/ITO/ijp-c-NiO_x/DCP/C₆₀/BCP/Au von >450 Messungen mit 1000 dpi Tintenstrahl-gedrucktem Absorber.

A.5 Anhang: Tintenstrahl-gedruckte Perowskit-Si-2T-Tandemsolarzellen

Tabelle A.5.1: Aufschlüsselung nicht-eigener und in Kooperation erbrachter Beiträge des Kapitels 9. Kürzel siehe Nomenklatur A.5.

Kategorie/ Experiment/ Analyse	Experimentelle Durchführung	Analyse	Visualisierung
REM-Aufnahmen	BA	FS, SM	FS
Präparation Si-Substrate, Transportschichten und Elektroden		SM, AF, HH, TF	
Präparation Basislösungen für Tinten		SM	
<i>JV</i> -, EQE- und UV-Vis-Photospektrometrie-Charakterisierung 2T-Zellen	SM	SM, FS	FS, SM

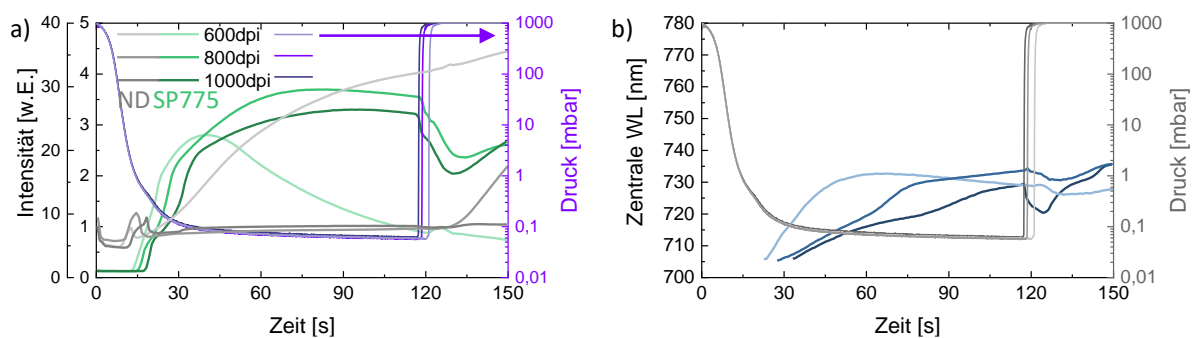


Abbildung A.5.1: Transienten des a) SP775-Kanals für die PL-Intensitäts- und ND-Kanäle für die Reflexionsanalyse und b) der zentralen Wellenlänge (WL) von mit 600 dpi bis 1000 dpi Tintenstrahl-gedruckten TCP-Schichten während der Vakuumtrocknung aufgenommen mit dem *In-Situ*-Aufbau. Der benutzte Filtersatz kann keine zentrale WL unter ca. 705 nm auflösen.

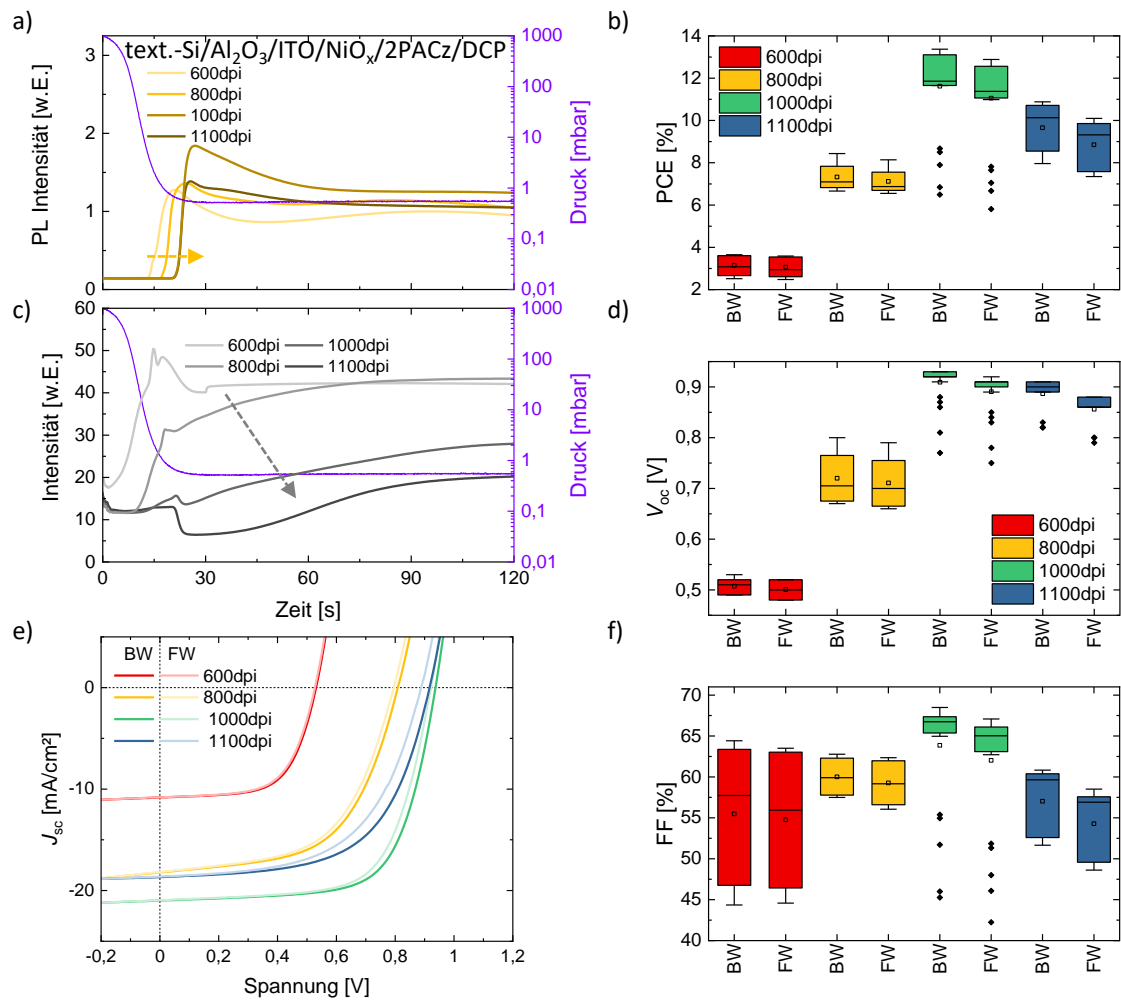


Abbildung A.5.2: Einzelabsorberzelle auf texturiertem (und elektrisch isolierten) Si: Transienten des a) LP725-Kanals für die PL-Intensitäts- und b) ND-Kanals für die Reflexionsanalyse von mit 600 dpi bis 1100 dpi Tintenstrahl-gedruckten DCP-Schichten während der Vakuumtrocknung aufgenommen mit dem *In-Situ*-Aufbau. c) Charakteristische *JV*-Kennlinien und Box-Plotstatistiken von d) PCE, e) V_{oc} und f) FF von PSZ mit gedrucktem DCP-Absorber in der p-i-n-Architektur texturiertes Si/Al₂O₃/ITO/NiO_x/2PACz/DCP/C₆₀/SnO_x/IZO/Ag-Streifen, beleuchtet von der IZO-Seite. Rauigkeit der Si-Substrate ähnlich wie in Abbildung 7.2.2. Die mehrheitlich vollständig kurzgeschlossenen 600 dpi-Zellen wurden nicht in die Box-Plotstatistik aufgenommen.

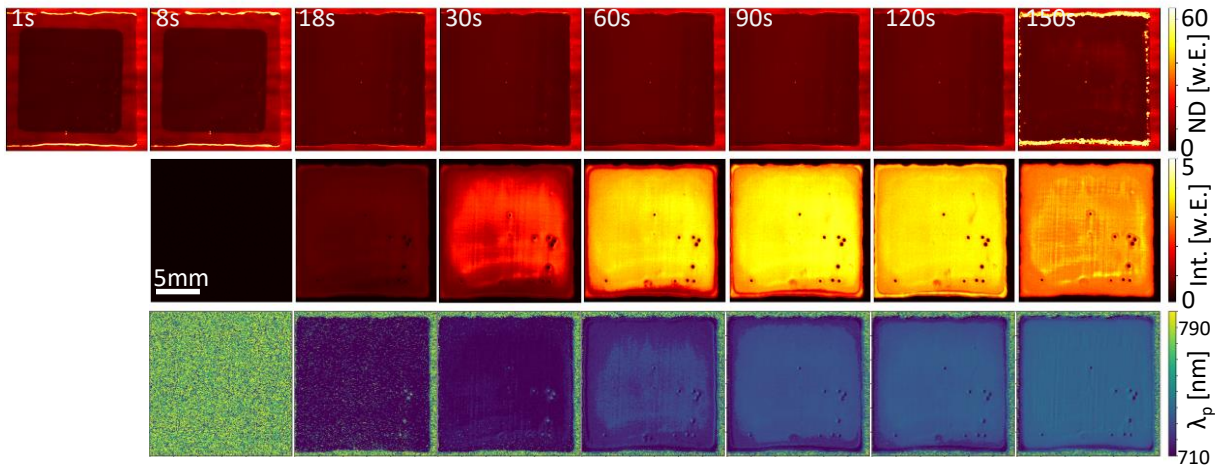


Abbildung A.5.3: Mit dem *In-Situ*-Aufbau während der Vakuumtrocknung aufgenommene Ausschnitte des (oben) ND-Kanals für die Reflexionsanalyse, (mittig) des SP775-Kanals für die PL-Intensitätsanalyse und (unten) der zentralen WL von mit einer 1000 dpi Tintenstrahl-gedruckten TCP-Schicht mit PEAI-Zusatz zu charakteristischen Zeiten bis zum Belüften mit Umgebungsluft (120 s) und danach (150 s). Der benutzte Filtersatz kann keine zentrale WL unter ca. 705 nm auflösen.

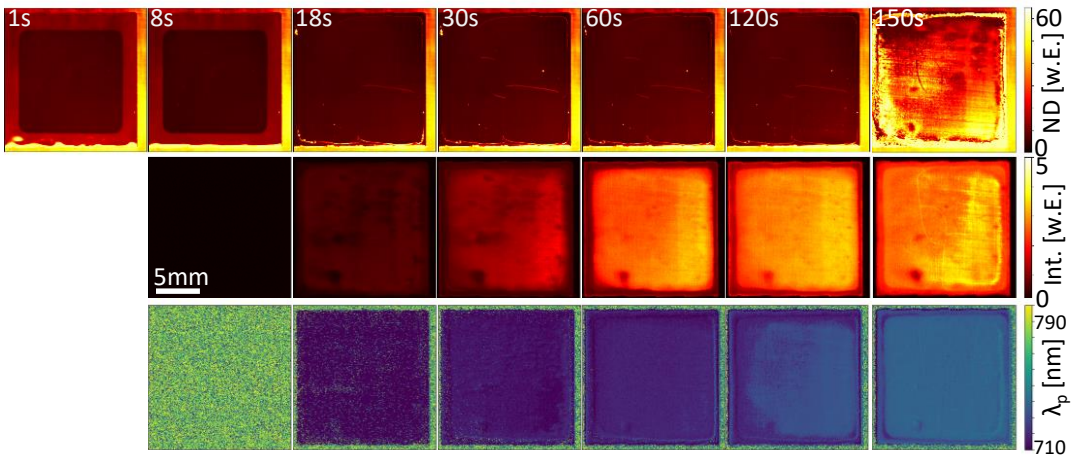


Abbildung A.5.4: Mit dem *In-Situ*-Aufbau während der Vakuumtrocknung aufgenommene Ausschnitte des (oben) ND-Kanals für die Reflexionsanalyse, (mittig) des SP775-Kanals für die PL-Intensitätsanalyse und (unten) der zentralen WL von mit einer 1000 dpi Tintenstrahl-gedruckten TCP-Schicht ohne PEAI-Zusatz zu charakteristischen Zeiten bis zum Belüften mit Umgebungsluft (120 s) und danach (150 s). Der benutzte Filtersatz kann keine zentrale WL unter ca. 705 nm auflösen.

Nomenklatur

w.E.	willkürliche Einheit
2ME	2-Methoxyethanol, polar-protisches Lösungsmittel
4 <i>t</i> BP	4- <i>tert</i> -Butylpyridin, hochsiedendes Lösungsmittel zu Homogenisierung von drehbeschichteten spiro-OMeTAD-Filmen
Ac	Aceton, polar-aprotisches Lösungsmittel
ACN	Acetonitril, polar-aprotisches Lösungsmittel
AcOH	Essigsäure, polar-protisches Lösungsmittel
ButOH	1-Butanol, polar-protisches Lösungsmittel
DMAc	Dimethylacetamid, polar-aprotisches Lösungsmittel
DMEA	Dimethylethanolamin, polar-protisches Lösungsmittel
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid, polar-aprotisches Lösungsmittel
DMSO	Dimethylsulfoxid, polar-aprotisches Lösungsmittel
EA	Ethylacetat, polar-aprotisches Lösungsmittel
EG	Ethylenglykol, polar-protisches Lösungsmittel
EGBE	Ethylenglycolmonobutylether, polar protisches Lösungsmittel
EtOH	Ethanol, polar-protisches Lösungsmittel
GBL	γ -Butyrolacton, polar-aprotisches Lösungsmittel
MeOH	Methanol, polar-protisches Lösungsmittel
NMP	<i>N</i> -Methylpyrrolidone, polar-aprotisches Lösungsmittel
PC	Propylencarbonat, polar-aprotisches Lösungsmittel
ProOH	1-Propanol, polar-protisches Lösungsmittel
α LP	L- α LP-Phosphatidylcholin, amphoterisches Tensid
2PACz	[2-(9H-Carbazol-9-yl)ethyl]phosphonsäure, h-selektives Molekül
BCP	Bathocuproin, Lochblockmaterial
C ₆₀	C ₆₀ , e-selektives Fulleren
CsCl	Cäsium-Chlorid, AX-Präkursor

- CsI Cäsium-Iodid, AX-Präkursor
- DCP *engl.* double cation perovskite, Zweifachkationenperowskit, hier $\text{Cs}_{0,17}\text{FA}_{0,83}\text{Pb}(\text{Br}_{0,09}\text{I}_{0,91})_3$
- FAI Formamidinium-Iodid, AX-Präkursor
- ITO Indiumzinnoxid, transparentes leitendes Oxid
- IZO Indiumzinkoxid, transparentes leitendes Oxid
- Li-TFSI Lithiumbis(trifluormethylsulfonyl)amid, p-Dotant für spiro-OMeTAD und andere h-selektive Transportschichten wie PTAA oder P3HT
- MABr Methylammonium-Bromid, AX-Präkursor
- MAI Methylammonium-Iodid, AX-Präkursor
- Me-4PACz [4-(3,6-Dimethyl-9H-carbazol-9-yl)butyl]phosphonsäure, h-selektives Molekül
- MEA Monoethanolamin, Stabilisator für NiAc-Sol-Gel
- MeO-2PACz [2-(3,6-Dimethoxy-9H-carbazol-9-yl)ethyl]phosphonsäure, h-selektives Molekül
- NiAc Nickelacetat-Tetrahydrat, NiO_x -Präkursor
- P3HT Poly(3-hexylthiophen-2,5-diyl), h-selektives Polymer
- PbAc₂ Bleiacetat-Trihydrat, B-Präkursor
- PbBr₂ Bleidibromid, BX_2 -Präkursor
- PbCl₂ Bleidichlorid, $\text{B}(\text{X}_2)$ -Präkursor
- PbI₂ Bleidiiodid, BX_2 -Präkursor
- PCBM [6,6]-Phenyl-C₆₁Buttersäuremethylester, e-selektives Fulleren
- PDCBT Poly[5,5'-bis(2-butyloctyl)-(2,2'-bithiophen)-4,4'-dicarboxylat-alt-5,5'-2,2'-bithiophen], h-selektives Polymer
- PEAI Phenethylammonium-Iodid, großes Ammoniumion u.a. zur Herstellung von Quasi-2D-Perowskit-Schichten
- PEDOT:PSS Poly-(3,4-ethyldioxythiophen):Poly(styrolsulfonat), h-selektives Polymergemisch
- PEIE ethoxyliertes Polyethylenimin. Schnittstellenschicht zur Bandniveaueinpassung und Lochblockschicht
- PFN-Br Poly(9,9-bis(3'-(N,N-dimethyl)-N-ethylammonium-propyl-2,7-fluoren)-alt-2,7-(9,9-dioctylfluoren)) dibromid, h-selektives Polymer mit hydrophilen Seitenketten und hydrophoben Hauptteil
- PTAA Poly[bis(4-phenyl)(2,4,6-trimethylphenyl)amin], h-selektives Polymer
- PTFE Polytetrafluorethylen, Teflon. Polymer ohne polare Molekülgruppen mit $\sigma^P = 0$
- SnCl₂ Zinnchlorid-Dihydrat, SnO_x -Präkursor
- TCP *engl.* triple cation perovskite, Dreifachkationenperowskit, hier $\text{Cs}_{0,1}\text{FA}_{0,75}\text{MA}_{0,15}\text{Pb}(\text{Br}_{0,15}\text{I}_{0,85})_3$
- Tween 60 Polyethylenglycol-sorbitan-monostearat, nicht-ionisches Tensid
- WBG-TCP *engl.* wide bandgap TCP, TCP mit hoher Bandlücke, hier $\text{Cs}_{0,05}\text{FA}_{0,73}\text{MA}_{0,22}\text{Pb}(\text{Br}_{0,23}\text{I}_{0,77})_3$

- OWRK Owens-Wendt-Rabel-Kaelble-Modell zur Bestimmung polar und dispersiver Anteile von Grenzflächen-
spannungen.
- AD Alexander Diercks, KIT-LTI
- AF Ahmed Farag, KIT-LTI
- BA Bahram Abdollahi Nejand, KIT-IMT
- DR David Ritzer, KIT-IMT
- FL Felix Laufer, KIT-LTI
- FS Fabian Schackmar, KIT-IMT
- GG Guillaume Gomard, KIT-LTI
- HE Helge Eggers, KIT-IMT
- HH Hang Hu, KIT-IMT
- IH Ihteaz Hossain, KIT-IMT
- JR Julie Roger, KIT-IMT
- MF Markus Frericks, TU Darmstadt
- PN Pariya Nazari, KIT-IMT
- QS Qing Sun, UniHD-KIP
- RS Roja Singh, KIT-LTI
- RSchm Raphael Schmager, KIT-IMT
- SG Saba Gharibzadeh, KIT-IMT
- SL Soroush Lotfi, TU Darmstadt
- SM Somayeh Moghadamzadeh, KIT-LTI
- TA Tobias Abzieher, KIT-LTI
- TF Thomas Feeney, KIT-LTI
- VR Valentina Rohnacher, UniHD-KIP
- bc- durch Klingenbeschichtung aufgebracht, „blade-coated“
- c- kompakt-, üblicherweise Präkursor-basierte Schicht im Gegensatz zu np- oder mp-, „compact“
- eB- durch Elektronenstrahlverdampfen aufgebracht, „electron beam“
- ev- durch thermisches Verdampfen aufgebracht, „evaporated“
- ijp- durch Tintenstrahldruck aufgebracht, „inkjet-printed“
- mp- mesoporös-, mesoporöse Präkursor-basierte Schicht im Gegensatz zu c- oder np-
- np- Nanopartikel-, Nanopartikel-basierte Schicht
- sc- durch Drehbeschichtung aufgebracht, „spin-coated“
- sp- durch Kathodenzerstäubung aufgebracht, „sputtered“

Publikationsliste

Referierte Artikel in internationalen Zeitschriften

- I. A. Howard, T. Abzieher, I. M. Hossain, H. Eggers, **F. Schackmar**, S. Ternes, B. S. Richards, U. Lemmer, & U. W. Paetzold, “Coated and Printed Perovskites for Photovoltaic Applications”, *Advanced Materials*, 31(26). 2019 (Review Artikel)
- H. Eggers*, **F. Schackmar***, T. Abzieher, Q. Sun, U. Lemmer, Y. Vaynzof, B.S. Richards, G. Hernandez-Sosa, & U.W. Paetzold, “Inkjet-Printed Micrometer-Thick Perovskite Solar Cells with Large Columnar Grains”, *Advanced Energy Materials*, 10(6), 1903184. 2020
- **F. Schackmar***, H. Eggers*, M. Frericks, B.S. Richards, U. Lemmer, G. Hernandez-Sosa, & U.W. Paetzold, “Perovskite Solar Cells with All-Inkjet-Printed Absorber and Charge Transport Layers”, *Advanced Materials Technologies*, 2000271. 2020
- **F. Schackmar**, F. Laufer, R. Singh, A. Farag, H. Eggers, S. Gharibzadeh, B. Abdollahi Nejand, U. Lemmer, G. Hernandez-Sosa, & U. W. Paetzold “In Situ Process Monitoring and Multichannel Imaging for Vacuum-Assisted Growth Control of Inkjet-Printed and Blade-Coated Perovskite Thin-Films”, *Advanced Materials Technologies*, 2201331. 2022

Referierte Artikel in internationalen Zeitschriften & Konferenzbänden innerhalb von Kooperationen

- I.M. Hossain, D. Hudry, F. Mathies, T. Abzieher, S. Moghadamzadeh, D. Rueda-Delgado, **F. Schackmar**, M. Bruns, R. Andriessen, T. Aernouts, F. Di Giacomo, U. Lemmer, B.S. Richards, U.W. Paetzold, & A. Hadipour, “Scalable Processing of Low-Temperature TiO₂ Nanoparticles for High-Efficiency Perovskite Solar Cells”, *ACS Applied Energy Materials*, 2(1), 47-58. 2018
- R. Schmager, I.M. Hossain, Y.J. Donie, **F. Schackmar**, G. Gomard, B.S. Richards, & U.W. Paetzold, “Nanophotonic perovskite thin-film solar cells by thermal nano-imprint lithography”, *Optical Devices and Materials for Solar Energy and Solid-state Lighting*, PM4C. 3. 2019
- T. Abzieher, S. Moghadamzadeh, **F. Schackmar**, H. Eggers, F. Sutterlüti, A. Farooq, D. Kojda, K. Habicht, R. Schmager, A. Mertens, R. Azmi, L. Klohr, J.A. Schwenzler, M. Hetterich, U. Lemmer, B.S. Richards, M. Powalla, & U.W. Paetzold, “Electron-beam-evaporated nickel oxide hole transport layers for perovskite-based photovoltaics”, *Advanced Energy Materials*, 9(12), 1802995. 2019
- R. Schmager, I.M. Hossain, **F. Schackmar**, B.S. Richards, G. Gomard, & U.W. Paetzold, “Light coupling to quasi-guided modes in nanoimprinted perovskite solar cells”, *Solar energy materials and solar cells*, 201, 110080. 2019

- R. Schmager, J. Roger, J.A. Schwenger, **F. Schackmar**, T. Abzieher, M. Malekshahi Byranvand, B. Abdollahi Nejand, M. Worgull, B.S. Richards, & U.W. Paetzold, “Laminated perovskite photovoltaics: enabling novel layer combinations and device architectures”, *Advanced Functional Materials*, 30(9), 1907481. 2020
- B. Abdollahi Nejand, I.M. Hossain, M. Jakoby, S. Moghadamzadeh, T. Abzieher, S. Gharibzadeh, J.A. Schwenger, P. Nazari, **F. Schackmar**, D. Hauschild, L. Weinhardt, U. Lemmer, B.S. Richards, I.A. Howard, & U.W. Paetzold, “Vacuum-Assisted Growth of Low-Bandgap Thin Films (FA_{0.8}MA_{0.2}Sn_{0.5}Pb_{0.5}I₃) for All-Perovskite Tandem Solar Cells”, *Advanced Energy Materials*, 10(5), 1902583. 2020
- H. Mescher, **F. Schackmar**, H. Eggers, T. Abzieher, M. Zuber, E. Hamann, T. Baumbach, B.S. Richards, G. Hernandez-Sosa, U.W. Paetzold, & U. Lemmer, “Flexible inkjet-printed triple cation perovskite X-ray detectors”, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12(13), 15774-15784. 2020
- S. Gharibzadeh, P. Fassel, I.M. Hossain, P. Rohrbeck, M. Frericks, M. Schmidt, M. Rahman Khan, T. Abzieher, B. Abdollahi Nejand, **F. Schackmar**, O. Almora, T. Feeney, R. Singh, D. Fuchs, U. Lemmer, J.P. Hofmann, S.A.L. Weber, & U.W. Paetzold, “Two birds with one stone: dual grain-boundary and interface passivation enables >22% efficient inverted methylammonium-free perovskite solar cells”, *Energy & Environmental Science*, 14(11), 5875-5893. 2021
- V. Rohnacher, F. Ullrich, H. Eggers, **F. Schackmar**, S. Hell, A. Salazar, C. Huck, G. Hernandez-Sosa, U.W. Paetzold, W. Jaegermann, & A. Pucci, “Analytical Study of Solution-Processed Tin Oxide as Electron Transport Layer in Printed Perovskite Solar Cells”, *Advanced Materials Technologies*, 6(2), 2000282. 2021
- J.A. Schwenger, T. Hellmann, B. Abdollahi Nejand, H. Hu, T. Abzieher, **F. Schackmar**, I.M. Hossain, P. Fassel, T. Mayer, W. Jaegermann, U. Lemmer, & U.W. Paetzold, “Thermal stability and cation composition of hybrid organic–inorganic perovskites”, *ACS applied materials & interfaces*, 13(13), 15292-15304. 2021
- Y.J. Donie, S. Schliske, R.H. Siddique, A. Mertens, V. Narasimhan, **F. Schackmar**, M. Pietsch, I.M. Hossain, G. Hernandez-Sosa, U. Lemmer, & G. Gomard, “Phase-Separated Nanophotonic Structures by Inkjet Printing”, *ACS nano*, 15(4), 7305-7317. 2021
- T. Abzieher, T. Feeney, **F. Schackmar**, Y.J. Donie, I.M. Hossain, J.A. Schwenger, T. Hellmann, T. Mayer, M. Powalla, & U.W. Paetzold, “From Groundwork to Efficient Solar Cells: On the Importance of the Substrate Material in Co-Evaporated Perovskite Solar Cells”, *Advanced Functional Materials*, 31(42), 2104482. 2021
- Y.J. Donie, Y. Yuan, I. Allegro, **F. Schackmar**, I.M. Hossain, R. Huber, J. Roger, U.W. Paetzold, G. Gomard, & U. Lemmer, “A Self-Assembly Method for Tunable and Scalable Nano-Stamps: A Versatile Approach for Imprinting Nanostructures”, *Advanced Materials Technologies*, 2101008. 2021
- H. Eggers, S. Gharibzadeh, S. Koch, **F. Schackmar**, D.B. Ritzer, T. Abzieher, B.S. Richards, C. Erban, & U.W. Paetzold, “Perovskite Solar Cells with Vivid, Angle-Invariant, and Customizable Inkjet-Printed Colorization for Building-Integrated Photovoltaics”, *Solar RRL*, 6(4), 2100897. 2022
- B. Abdollahi Nejand, D.B. Ritzer, H. Hu, **F. Schackmar**, S. Moghadamzadeh, T. Feeney, R. Singh, F. Laufer, R. Schmager, R. Azmi, M. Kaiser, T. Abzieher, S. Gharibzadeh, E. Ahlswede, U. Lemmer, B.S. Richards, & U.W. Paetzold, “Scalable two-terminal all-perovskite tandem solar modules with a 19.1% efficiency”, *Nature Energy*. 2022
- M.A. Ruiz-Preciado, F. Gota, P. Fassel, I.M. Hossain, R. Singh, F. Laufer, **F. Schackmar**, T. Feeney, A. Farag, I. Allegro, H. Hu, S. Gharibzadeh, B. Abdollahi Nejand, V. S. Gevaerts, M. Simor, P. J. Bolt, & U.W. Paetzold, “Monolithic Two-Terminal Perovskite/CIS Tandem Solar Cells with Efficiency Approaching 25%”, *ACS Energy Letters*, 7, 2273–2281. 2022

- A. Farag, T. Feeney, I.M. Hossain, **F. Schackmar**, Paul Fassl, K. Küster, R. Bäuerle, M.A. Ruiz-Preciado, M. Hentschel, D.B. Ritzer, A. Diercks, Y. Li, B. Abdollahi Nejand, F. Laufer, R. Singh, U. Starke, & U.W. Paetzold, “Evaporated Self-Assembled Monolayer Hole Transport Layers: Lossless Interfaces in p-i-n Perovskite Solar Cells”, *Advanced Energy Materials*, 2203982. 2023
- H. Mescher, **F. Schackmar**, R. Huber, H. Eggers, M. Zuber, E. Hamann, G. Gramlich, J. Dangelmaier, Q. Zhang, A.G. Rösch, T. Zwick, G. Hernandez-Sosa, U.W. Paetzold, & U. Lemmer, “Origami-inspired perovskite X-ray detector by printing and folding”, *npj Flexible Electronics*, 7 (1), 9. 2023
- F. Laufer, S. Ziegler, **F. Schackmar**, E.A. Moreno Viteri, M. Götz, C. Debus, F. Isensee, & U.W. Paetzold, “Process Insights into Perovskite Thin-Film Photovoltaics from Machine Learning with In Situ Luminescence Data”, *Solar RRL*, 2023
- H. Hu, D.B. Ritzer, A. Diercks, Y. Li, R. Singh, P. Fassl, Q. Jin, **F. Schackmar**, B. Abdollahi Nejand, & U.W. Paetzold, “Interface Engineering and Scalable Processing of p-i-n-based FAPbI₃ Perovskite Solar Modules”, 2022, eingereicht

Beiträge auf internationalen Konferenzen (nur persönlich vor Ort oder online präsentiert)

- **F. Schackmar**, H. Eggers, T. Abzieher, G. Hernandez-Sosa, B.S. Richards, U. Lemmer, und U.W. Paetzold, “Inkjet-Printed Micron-Thick Triple-Cation Absorber Layers with Columnar Crystals in Perovskite Solar Cells Exceeding 18% Stabilized Power Conversion Efficiency”, *11th International Conference on Hybrid & Organic Photovoltaics (HOPV)*, Posterpräsentation, Rom, 2019
- **F. Schackmar**, H. Eggers, T. Abzieher, M. Frericks, Q. Sun, Y. Vaynzof, B.S. Richards, U. Lemmer, G. Hernandez-Sosa, und U.W. Paetzold, “Micron-thick perovskite solar cells with all-inkjet-printed absorber and extraction layers”, *SPIE Optics & Photonics*, Online Vortrag, Virtuell/ San Diego (CA), 24. - 28. August 2020
- **F. Schackmar**, F. Laufer, R. Singh, A. Farag, H. Eggers, S. Gharibzadeh, B. Abdollahi Nejand, G. Hernandez-Sosa, U. Lemmer und U.W. Paetzold, “Multichannel Imaging and In Situ Process Monitoring for Vacuum-Assisted Drying of Inkjet-Printed and Blade-Coated Perovskite Thin Films”, *Materials Research Society Spring Meeting (MRS Spring 2022)*, Vortrag, Honolulu (HI), 8. - 13. Mai 2022

Betreute Arbeiten

- Ke Xu, “PEDOT:PSS:AgNW as Printable Transparent Conductive Electrodes for Perovskite Solar Cells” , Praktikum, 2018
- Michael Bosch, “Untersuchung von Zinnoxid- und Bleiiodid-Schichten für die Aufskalierung von Perowskit-Solarzellen durch Filmziehen”, Bachelorarbeit, 2020
- Kristina Geistert, “Untersuchung von Lösungsmittelsystemen mit ungefährlichen flüchtigen Anteilen zur Abscheidung homogener Bleiiodid-Schichten für Perowskit-Solarzellen via Rakelverfahren”, Masterarbeit, 2020
- Ivo Trausch, “Inkjet-Printed Top Electrodes for Perovskite Solar Cells”, Masterarbeit, 2021
- Waseem Akram, “Combined Evaporation and Inkjet Printing of Perovskite Solar Cells”, Praktikum & externe Masterarbeit, 2022

Danksagung

Diese Arbeit wäre nicht ohne die Unterstützung vieler Personen in meinem Umfeld möglich gewesen, denen ich an dieser Stelle danken will.

Als erstes möchte ich mich bei meinem Doktorvater Prof. Dr. Uli Lemmer bedanken, für die Möglichkeit im Institutsverbund IMT und LTI inklusive der Außenstelle InnovationLab an diesem Thema in einer Vielzahl von Laboren mit einem breit aufgestellten Gerätepark forschen zu können, für das entgegengebrachte Vertrauen in die eigenständige Arbeit und die unkomplizierten und zeiteffizienten Diskussionen trotz mancher Terminfindungsschwierigkeiten.

Für das Interesse an meiner Arbeit sowie die Übernahme des Korreferats danke ich Herrn Prof. Dr. Bernhard Holzapfel.

Ebenso danke ich Prof. Dr. Ulrich Paetzold für die nahezu wöchentlichen arbeitsnahen und -fernen Diskussionen, die detaillierten Textkorrekturen erster Entwürfe auf den letzten 20% und die vielen investierten Stunden zur Initialisierung, dem Aufbau und zur Finanzierung der intensiven Perowskit-Forschung an IMT und LTI. Ohne diese Hingabe wäre diese Arbeit sicher nicht möglich gewesen.

Außerdem danke ich den Arbeitsgruppen, durch die ich insbesondere zu Beginn sehr viel lernen durfte: der institutsübergreifenden Taskforce Perovskite unter Uli Paetzold, durch die dank Vorarbeiten und Parallelentwicklungen im Bereich der Perowskit-Photovoltaik Teile der Arbeit erst möglich wurden; der Gruppe für gedruckte Elektronik von Dr. Gerardo Hernandez-Sosa am iL, deren Know-How, Geräte und Materialvielfalt im Druckbereich sowie Blick von außerhalb der Perowskit-Gemeinschaft sehr geholfen hat; und nicht zuletzt der MNOS-Gruppe am LTI, insbesondere durch die gute Arbeitsatmosphäre, Hilfsbereitschaft bei allen Problemen und Gespräche jenseits der Wissenschaft.

Desweiteren möchte ich der KSOP und Prof. Dr. Michael Powalla für die anteilige Finanzierung meines erstes Forschungsjahrs danken. Ebenso danke ich den Graduiertenschulen KSOP und 3DMM2O für die Organisation und Durchführung von Fachbereich übergreifenden Seminaren und den eigenen Horizont erweiternden Diskussionsforen.

Ein weiterer Dank gebührt allen Kolleginnen und Kollegen, die zum Gelingen dieser Arbeit auf die ein oder andere Weise beigetragen haben. Für die unkomplizierte, meist spaßige, manchmal frustrierende aber in weiten Teilen erfolgreiche Zusammenarbeit danke ich Helge Eggers und Felix Laufer. Dank gilt auch den Labor- und Geräteverantwortlichen, die den meist reibungslosen Betrieb gewährleistet haben, insbesondere Tobias Abzieher, Ihtez Hossain, Bahram Abdollahi, Ahmed Farag, Jonas Schwenzer und Raphael Schmager. Auch den Kooperationspartnern, Koautoren und den sowohl immer hilfsbereiten als auch die Arbeitsatmosphäre erhellenden Kollegen gilt ein großer Dank.

Außerdem danke ich dem LTI-Sekretariat für die unkomplizierte Übernahme so mancher Bürokratie am LTI und David Ritzer am IMT. Ebenso danke ich der LTI-Werkstatt und Herrn Geislhöringer für die immer schnelle Hilfe bei mechanischen, elektrischen oder anderen praktischen Problemen.

Desweiteren geht ein Dank an Paul Faßl, Raphael Schmager, Felix Laufer, Alexander Diercks und Jonas Schwenzer, die die Arbeit in Teilen Korrektur gelesen haben.

Ein letzter Dank gilt meiner Familie insbesondere meinen Eltern, die mir das Studium ermöglicht und alle Freiheiten zur Selbstgestaltung gelassen haben.

Danke.