



THE PRODUCTION AND OPTIMIZATION OF SnO₂ ELECTRON TRANSPORTING LAYER BY SLOT-DIE TECHNIQUE

Murat Ebic^{1,2} , Serife Akar^{1,2} , Erdi Akman^{*2,3} , Faruk Ozel⁴ , Seckin Akin^{2,4} 

¹Graduate School of Natural and Applied Sciences, Karamanoglu Mehmetbey University, Karaman, Turkey

²Laboratory of Photovoltaic Cells (PVcells), Karamanoglu Mehmetbey University, Karaman, Turkey

³Scientific and Technological Research & Application Center, Karamanoglu Mehmetbey University, Karaman, Turkey

⁴Department of Metallurgical and Materials Engineering, Faculty of Engineering, Karamanoglu Mehmetbey University, Turkey

Abstract

Original scientific paper

Thin films forming the basis of the micro and nano structured optoelectronic industry are one of the most studied research topics and have an important place in technological and scientific research. Although there has been a rapid development in the production of semiconductor metal oxides in recent years, thin films are mostly prepared by spin-coater technique, which is not very suitable for large-scale production. In this study, SnO₂ metal oxide material, a highly required material by many optoelectronic device technologies, was produced in commercial sizes, with appropriate thickness and good morphological/optical properties by slot-die coating technique with a detailed optimization processes. By changing various parameters such as solution concentration, head-substrate distance, dispense rate, coating speed, table temperature on the existing slot-die system, the most suitable coating parameters were determined in ambient conditions. SnO₂ thin films were successfully coated on large area (25 x 75 mm) substrates by facile and economical slot-die technique under optimum conditions and compared with the films produced by the widely used spin coating technique. Optical characterizations of the ensuing thin films were performed using UV-Vis and photoluminescence (PL) spectrophotometers. Surface and cross-sectional morphology was analyzed by field emission scanning electron microscopy (FE-SEM). This study provides an important roadmap for the deep understanding of the slot-die technique by users and the large-scale production of different materials in various optoelectronic applications.

Keywords: Thin film technology, large scale production, Slot-Die coating technique, SnO₂ electron transporting layer.

SnO₂ ELEKTRON TRANSFER TABAKASININ SLOT-DIE TEKNİĞİ İLE ÜRETİMİ VE OPTİMİZASYONU

Özet

Orijinal bilimsel makale

Mikro ve nano yapıları optoelektronik malzeme endüstrisinin temelini oluşturan, teknolojik ve bilimsel araştırmalarda önemli bir yer tutan ince filmler, son zamanlarda en çok çalışılan güncel araştırma konulardan biridir. Yarıiletken özelliğe sahip metal oksitlerin üretiminde son yıllarda hızlı bir gelişim sergilenmesi rağmen günümüzde ince filmler büyük ölçekli üretim için pek de uygun olmayan döndürerek kaplama (spin-coater) tekniği ile hazırlanmaktadır. Bu çalışmada birçok optoelektronik aygıt teknolojisinin ihtiyaç duyduğu SnO₂ metal oksit malzemesi ticari boyutlarda, uygun kalınlıkta ve iyi morfolojik/optik özelliklere sahip olarak slot-die kaplama tekniği ile üretilerek büyüme optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Mevcut slot-die sistemi üzerinde çözelti konsantrasyonu, başlık-alttaş mesafesi, çözelti besleme oranı, kaplama hızı, tabla sıcaklığı gibi çeşitli parametreler değiştirilerek ortam koşullarında en uygun kaplama koşulları belirlenmiştir. SnO₂ ince filmler büyük alanlı (25 x 75 mm) alttaşlara başarılı bir şekilde hızlı ve ekonomik slot-die tekniği ile kaplanmış ve literatürde yaygın olarak kullanılan döndürerek kaplama tekniği ile üretilen filmler ile kıyaslanmıştır. Üretilen ince filmlerin optik karakterizasyonları UV-Vis ve fotoluminesans (PL) spektrofotometreleri kullanılarak yapılmıştır. Yüzey ve kesit alan morfolojisi alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) ile karakterize edilmiştir. Bu çalışma slot-die tekniğinin kullanıcılar tarafından daha iyi anlaşılabilmesi ve çeşitli optoelektronik uygulamalarda farklı malzemelerin de bu teknik ile büyük ölçekli olarak üretilmesi konusunda önemli bir yol haritası sunmaktadır.

Anahtar Kelimeler: İnce film teknolojisi, büyük ölçekli üretim, Slot-Die kaplama tekniği, SnO₂ elektron transfer tabakası.

* Corresponding author.

E-mail address: erdiakman@kmu.edu.tr (E. Akman)

Received 11 March 2022; Received in revised form 03 June 2022; Accepted 12 June 2022

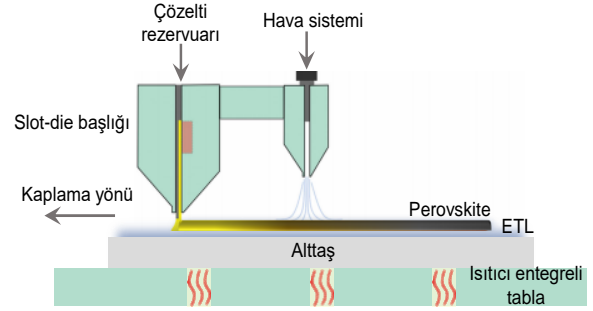
2587-1943 |© 2022 IJIEA. Allrightsreserved.

Doi: <https://doi.org/10.46460/ijiea.1086169>

1 Giriş

Kaplanması istenen malzemenin, üzerinde büyütülmesine elverişli alttaş yüzeyine farklı üretim teknikleri kullanılarak 1 μm 'den daha düşük kalınlıklarda atomlarının ya da moleküllerinin biriktirilmesi ince film teknolojisini temelini oluşturmaktadır [1-2]. Nanokristal boyutlarda ince film teknoloji ile üretilen malzemelerle üretim maliyetlerinin düşürülmesinin yanında üretilen aygıtların temel fiziksel ve optoelektronik özelliklerinde de ciddi oranlarda iyileştirilme imkânı sunmaktadır [3-5]. Günümüzde ince film teknolojisi, elektronik aygıt üretimi, optik kaplamalar ve fotovoltaik uygulamalar gibi yüzey mühendisliği gerektiren birçok alanda tercih edilen yöntemlerden biridir. Mükemmel elektriksel, optik, manyetik ve kimyasal özellikleri nedeniyle ince filmler yarıiletken/süperiletken cihazlarda, yalıtım ve iletim kaplamalarında, devre elemanı yapımında, yansıtıcı ve yansıtıcı olmayan kaplamalarda, girişim filtrelerinde, optiksel disklerde, hafıza disklerinde, oksidasyon veya korozyona karşı korumada, sensörlerde ve bunlar gibi daha birçok uygulamada kullanılmaktadır [6-8]. Malzeme teknolojisindeki hızlı değişim ve gelişim nedeniyle ince film teknolojisinde de yeni üretim tekniklerinin geliştirilmesi, istenilen performans ile fiziksel ve kimyasal özelliklere ulaşılmasını zorunlu kılmaktadır [9]. Yarıiletken özelliğe sahip metal oksitlerin üretiminde son yıllarda hızlı bir gelişim sergilenmiş olmasına rağmen, günümüzde birçok optoelektronik aygıt büyük ölçekli (large-scale) için pek de uygun olmayan döndürerek kaplama (spin-coater) tekniği ile hazırlanmaktadır [10]. Bu nedenle, birçok araştırmacı optoelektronik aygıt teknolojisini ihtiyaç duyduğu ticari boyutlarda, uygun kalınlıkta ve iyi morfolojik/optik özelliklere sahip ince film üretim sorununu çözmek için uygun bir kaplama yöntemi arayışına girmiştir. Günümüzde, fiziksel buhar biriktirme (PVD) [11], kimyasal buhar biriktirme (CVD) [12], sol-jel [13], manyetik sıçratma [14], doctor-blade [15-17], daldırarak kaplama [18], püskürterek kaplama [19-21], serigrafi [22-24], slot-die [25-28], rulodan ruloya (R2R) [29-33] gibi çeşitli ince film kaplama yöntemleri geliştirilmiştir. Bu yöntemler arasında döndürerek kaplama yöntemi, yüksek çalışabilirlik ve iyi tekrarlanabilirlik gibi avantajlara sahip olsa da büyük ölçekli ince filmlerin hazırlanması için uygun değildir. Püskürterek kaplamanın önemli avantajlarından biri, düşük maliyet ve damlaların boyut seçiciliğinin olmasının yanı sıra seyreltilmiş çözeltilerin kullanımına olanak vermesidir. Ancak bu yöntemde büyük ölçekli üretim yapmak ve homojen film kalınlığı elde etmek oldukça zordur [19-21]. Bir diğer film kaplama tekniği olan daldırarak kaplama tekniği de basit ve ucuz bir teknik olmasına rağmen, bu yöntemde de filmin alt bölgesindeki birikinti bölgesini yok etmek ve büyük ölçekli film üretmek zordur. Buharlaştırma yöntemlerinde ise homojen bir film oluşumu sağlamasına rağmen vakum kaynaklı üretim maliyetinin yüksek olması ve yüksek kullanıcı deneyimi gereksinimi üretilen aygıtların ticarileşmesi açısından bir dezavantajdır [18]. Bu yöntemler arasında slot-die kaplama tekniği, birçok optoelektronik aygıt teknolojisini temelini oluşturan ince filmlerin büyük alanlara kaplanabilmesi için en umut verici tekniklerden biridir. Bunun nedeni, kaplama hızı,

beslem oranı ve öncü çözeltilerin akış hızı gibi kaplama parametrelerinin aygıt mimarisindeki tüm tabakaların kalınlığını manipüle etmek için hassas bir şekilde kontrol edilebilmesidir [25-28]. Ayrıca, vakum prosesine ihtiyaç duymayan bu teknik gerekli öncü madde çözelti miktarını doğru bir şekilde tahmin etmeye ve hammadde israfını önlemeye yardımcı olur. Daha da önemlisi slot-die kaplama tekniği endüstriyel üretim için önemli bir yere sahip olan R2R prosesi ile uyumludur. Temel bir slot-die kaplama sistemi Şekil 1'de görüldüğü gibi ısıtıcı entegreli tabla, çözelti rezervuarı, slot-die başlığı ve shimlerden oluşmaktadır.



Şekil 1. Slot-die sisteminin tipik bir görüntüsü.

Slot-die kaplama sisteminde üretilen filmlerin kalitesini ve özelliklerini belirleyen temel değişkenler çözelti konsantrasyonu, başlık-alttaş mesafesi, çözelti beslem oranı, kaplama hızı ve tabla sıcaklığı şeklinde sıralanabilir. Bu sebeple bu parametrelerin optimize edilmesi optoelektronik aygıt performansı için kritik bir öneme sahiptir. Şöyle ki, iyi optimize edilmiş parametreler ışığında daha homojen, boşluksuz, daha düşük kusur yoğunluklu filmler elde edilebilir, böylece daha yüksek performans sunan aygıt üretimi gerçekleştirilebilir.

Slot-die kaplama tekniği birçok aygıt teknolojisinde kullanılsa da son yıllarda en dikkat çekici kullanım alanlarından bir tanesi de fotovoltaik teknolojisi olmuştur [34-37]. Özellikle son yıllarda oldukça popüler bir araştırma alanı olan perovskite güneş hücrelerinin slot-die tekniği ile üretimi literatürde önemli bir yer tutmaktadır. Bilindiği gibi perovskite güneş hücreleri alttaş, elektron transfer tabakası, aktif soğurucu tabaka, boşluk transfer tabakası ve metal üst elektrot olmak üzere farklı tabakaların sandviç modelinde bir araya getirilmesi ile oluşmaktadır [38-40]. Bu tabakalardan elektron transfer tabakası perovskite hücre teknolojisinde aygıt performansı üzerinde önemli bir etkiye ve fonksiyona sahiptir. Bir elektron transfer tabakası perovskite tabakadan yük çıkarım ve taşımında önemli bir rol oynar ve fotovoltaik aygıtlar için en önemli bileşenlerden biri olan yük rekombinasyonunu bastırarak boşluk engelleyici bir tabaka görevi de görür [40]. Dolayısıyla bu tabakanın homojen ve kusursuz büyütülmesi perovskite aygıtın hem performans hem de kararlılığı için büyük önem arz etmektedir.

Bu çalışma kapsamında perovskite güneş hücrelerinin ticari boyutlarda üretilmesine imkân tanınması bakımından uygun kalınlıkta ve iyi morfolojik/optik kalitede elektron transfer tabakasının slot-die kaplama tekniği ile atmosferik ortam koşullarında (bağıl nem ~%40) üretilmesi amaçlanmaktadır. Elektron transfer tabakası

olarak son yıllarda üstün optoelektronik özelliklerinden dolayı odak noktası haline gelen kalay oksit (SnO₂) metal oksit yapısı seçilmiştir. Uygun kaplama parametrelerinin belirlenmesi amacıyla mevcut sistem üzerinde çözelti konsantrasyonu (SnO₂:DIW/v:v), başlık-altaş mesafesi (mm), çözelti beslem oranı (µl/sn), kaplama hızı (mm/s), tabla sıcaklığı (°C) olmak üzere 5 farklı kaplama parametresinin optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Değişken parametrenin etkisini net olarak belirlemek amacıyla diğer tüm parametreler sabit tutulmuştur. İlgili değişken için uygun parametre belirlenmiş ve bir sonraki üretim parametresinin optimizasyon çalışmasına geçilmiştir. Kaplama kalitesi ve optik özellikleri numunelere ait dijital görüntülerden, optik geçirgenlik ve fotoluminesans (PL) spektrumlarından ve mikroskop görüntüleri yardımı ile belirlenmiştir. Optimizasyon işlemi lam altaşlar üzerinde gerçekleştirilmiş ve uygun parametreler belirlendikten sonra filmler indiyum kalay oksit (ITO) iletken-geçirgen altaşlara da büyütülerek daha detaylı olarak analiz edilmiştir. Slot-die tekniği ile üretilen SnO₂ filmler literatürde sıklıkla kullanılan geleneksel döndürerek kaplama tekniği ile optimum koşullarda elde edilen SnO₂ filmler ile kıyaslanarak daha büyük alanlarda eş-değer sonuçlar elde edilmeye çalışılmıştır.

2 Materyal ve Metot

2.1 İnce Filmlerin Hazırlanması

Üretim aşamasında kullanılan tüm altaşlar sırasıyla deterjan/deiyonize su, aseton, izopropanol içinde 15 dakika boyunca ultrasonik olarak temizlenmiş ve daha sonra nitrojen akışı ile kurutularak kullanıma hazır hale getirilmiştir. Kaplama öncesinde tüm altaşlar 15 dakika ultraviyole (UV-O₃) ozon işlemine maruz bırakılmıştır. Elektron transfer malzemesi olarak kullanılan SnO₂ öncü çözeltisi deiyonize su (DIW) ile farklı oranlarda seyreltilerek altaşlar üzerine slot-die kaplama tekniği ile

biriktirilmiştir. Daha sonra tüm filmler 150 °C'de 30 dakika boyunca tavlama işlemine maruz bırakılmıştır.

2.2 Karakterizasyon Çalışmaları

İnce filmlerin optik geçirgenlik ölçümleri bir spektrofotometre (LAMBDA 1050, Perkin Elmer) ile kaydedilmiştir. Kararlı hal fotoluminesans (PL) ölçümü ise bir spektrometre (HITACHI F-7100) kullanılarak yapılmıştır. İnce filmlerin yüzey ve kesit alan morfolojisi alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) (S5500, Hitachi) ile karakterize edilmiştir. Yüzeylerin hidrofilikliği damla şekli analizörü (DSA100, KRÜSS) ile temas açısı ölçümü kullanılarak değerlendirilmiştir.

3 Araştırma Sonuçları ve Tartışma

Birçok optoelektronik aygıt teknolojisinde elektron transfer tabakası olarak kullanılan SnO₂ malzemesi literatürde genellikle spin-coater tekniği ile altaş yüzeyine büyütülmektedir [10, 25]. Perovskite güneş hücrelerinde kullanılan SnO₂ malzemesi koloidal SnO₂ çözeltisinin deiyonize su (DIW) içerisinde uygun oranda seyreltilerek kullanılmaktadır. Literatürde yüksek verim sunan çalışmalar incelendiğinde en uygun SnO₂ konsantrasyonunun hacimsel olarak 1:5.5 ile 1:6.5 (SnO₂:DIW) arasında rapor edildiği görülmektedir [15, 41-42]. Slot-die kaplama tekniği için bu değerler baz alınarak çözelti konsantrasyonu değerleri 1:2, 1:4, 1:6 ve 1:8 olarak belirlenmiştir. Bu çalışma kapsamında çalışılan tüm optimizasyon parametreleri Tablo 1'de sunulmuştur. SnO₂ kaplama işleminden sonra tüm filmler 150 °C'de 30 dk süre ile tavlama işlemine maruz bırakılmıştır. Tavlama işlemi slot-die kaplama kalitesini etkilemediğinden ve spin-coater için üretilen filmlerde en uygun parametrelerin bunlar olması sebebiyle tavlama işlemi ile ilgili herhangi bir optimizasyona ihtiyaç duyulmamıştır.

Tablo 1. Altaş üzerindeki kodlama sistematigi.

Kodlama	Çözelti konsantrasyonu (SnO ₂ :DIW / v:v)	Kodlama	Başlık-altaş mesafesi (mm)	Kodlama	Çözelti beslem oranı (µl/sn)	Kodlama	Kaplama hızı (mm/s)	Kodlama	Tabla sıcaklığı (°C)
A	1:2	X	0.1	02	2	05	5	RT	Oda Sıcaklığı
B	1:4	Y	0.2	05	5	10	10	60	60
C	1:6	Z	0.3	10	10	20	20	90	90
D	1:8	W	0.4	15	15	30	30		
				20	20	40	40		
				25	25				

Film kalınlığını ve kalitesini etkileyen bir diğer parametre de slot-die tabla sıcaklığıdır. Özellikle püskürtme ve slot-die gibi büyütme tekniklerinde altaşın bulunduğu tablanın sıcaklığı çözeltinin büyümesi aşamasında önemli bir etkiye sahip olabilmektedir. Bu sebeple, 60 °C'de gerçekleştirilen optimizasyona ek olarak farklı konsantrasyonlardaki çözeltilerin oda sıcaklığında (RT) ve 90 °C sıcaklıkta da üretimleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen bulgular aşağıda verilmiştir. Bu kapsamda tüm konsantrasyon değerleri yeniden çalışılmış ve yukarıdaki sonuçlar ile karşılaştırılmıştır. Farklı çözelti konsantrasyonları ile

farklı tabla sıcaklıklarında üretilen filmlere ait dijital görüntüler Şekil 2'de sunulmuştur. Gerek tabla sıcaklığı gerekse çözelti konsantrasyonu açısından değerlendirildiğinde üretilen filmlere ait görsellerde herhangi bir düzen söz konusu olmasa da özellikle 1:2 (A kodlu) ve 1:4 (B kodlu) konsantrasyon değerlerinde hazırlanan filmlerin yüzeyinde yüksek kalınlıktan dolayı renklemeler olduğu görülmektedir.

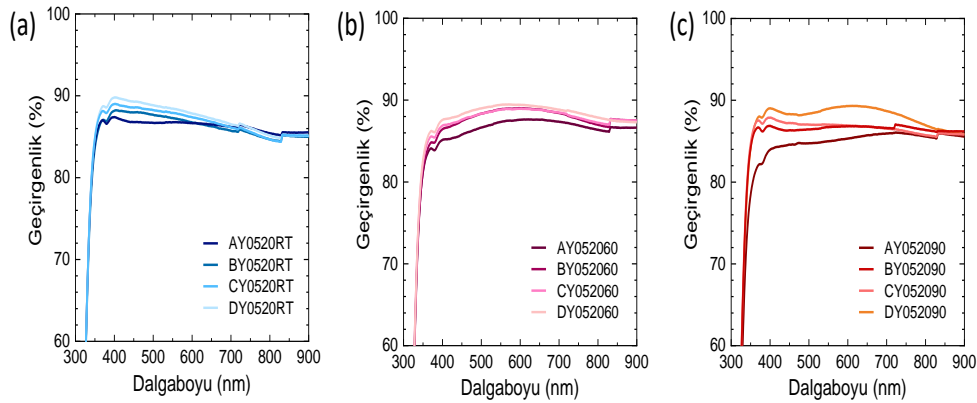
Bu sebeple ilgili filmlere ait geçirgenlik ölçümleri de her bir film için 3 farklı noktadan ölçülmüş ancak ortalama değerler üzerinden değerlendirilmiştir. Her kodlama için 2'şer adet film üretilmiş olup; ilgili

geçirgenlik değerleri 6 farklı noktadan alınan dataların ortalamasını temsil etmektedir. Beklendiği ve filmlerin dijital görüntülerinde de açık bir şekilde anlaşılacağı üzere artan çözelti konsantrasyonu ile film kalınlığının artmasına bağlı olarak geçirgenlik değerlerinde düşüşler yaşanmıştır (Şekil 3). Diğer tüm konsantrasyon değerlerinde yüzeyin önemli oranda kaplandığı görülürken 1:8 gibi düşük SnO₂ konsantrasyonunda ise alttaş yüzeyinin kaplama kalitesinin iyi olmadığı anlaşılmaktadır. Diğer taraftan geçirgenlik değerleri incelendiğinde 1:2 konsantrasyona sahip filmlerin

göreceli olarak düşük bir geçirgenlik sunduğu görülmektedir. Bu durum perovskite güneş hücrelerinde aktif tabakaya ulaşacak ışığın önemli oranda sönümlenmesi anlamına gelmekte olup; ışık hasadı açısından önemli bir engel teşkil etmektedir. Diğer taraftan tabla sıcaklıkları değerlendirildiğinde en belirgin farkların 90 °C tabla sıcaklığında olduğu görülmektedir. Bu durum kaplama esnasında ısıl işlem ile birlikte çözelti içerisindeki sıvının hızlı buharlaşması ve film oluşumunun daha hızlı gerçekleşmesi ile açıklanabilir.



Şekil 2. Farklı konsantrasyon değerleri (soldan sağa azalan; A:1/2, B:1/4, C:1/6, D:1/8) için farklı tabla sıcaklıkları (yukarıdan aşağıya artan; (a) RT, (b) 60 °C, (c) 90 °C) kullanılarak üretilen cam/SnO₂ filmlere ait dijital görüntüler.



Şekil 3. Farklı konsantrasyon değerleri için farklı tabla sıcaklıkları kullanılarak üretilen cam/SnO₂ filmlere ait geçirgenlik spektrumları. (a) RT, (b) 60 °C, (c) 90 °C.

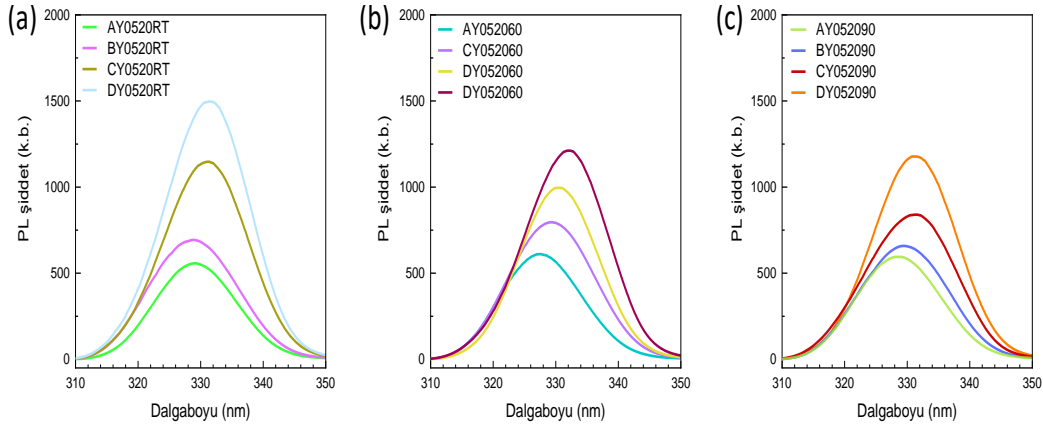
Genel itibariyle SnO₂ filmlerin yasak enerji band aralığı (E_g) değerlerinde (~ 3.7 eV) çözelti konsantrasyonuna ve/veya tabla sıcaklığına bağlı olarak kayda değer bir değişim olmadığı söylenebilir. İlgili optimizasyon çalışmaları sonucunda dijital görüntüler ve geçirgenlik spektrumları göz önünde bulundurulduğunda 1:4 ve 1:6 konsantrasyon değerlerinin ve oda sıcaklığı ya da 60 °C tabla sıcaklığının daha uygun olduğu anlaşılmıştır. Elde edilen sonuçları desteklemek amacıyla

cam/SnO₂ filmlere ait PL analizleri de gerçekleştirilmiş ve elde edilen spektrumlar Şekil 4'te verilmiştir. Tüm PL analizleri her numunenin orta bölgesinden ve her koşul için 2 farklı numuneden alınarak değerlendirilmiştir. Bilindiği gibi herhangi bir yük transfer tabakası içermeyen numunelerde artan PL pik şiddeti malzemenin eksitonik kalitesini işaret etmektedir [43-44]. Farklı tabla sıcaklığında üretilen tüm filmlerin artan çözelti konsantrasyonuna bağlı olarak eksitonik kalitelerinin

düştüğü gözlemlenmiştir. Ayrıca, geçirgenlik spektrumlarının aksine artan SnO₂ konsantrasyonuna bağlı olarak PL pik noktasında az da olsa (>5 nm) düşük dalgaboyu değerlerine doğru bir kayma tüm sıcaklık değerlerinde gözlemlenmiştir.

Tüm veriler birlikte değerlendirildiğinde C ve D konsantrasyon değerleri için en yüksek PL pik şiddetlerinin elde edildiği görülürken artan tabla sıcaklığı ile PL pik şiddetlerinin düştüğü de belirlenmiştir. Geçirgenlik ve dijital görüntüler ile büyük oranda uyumlu olarak PL spektrumları göz önünde bulundurulduğunda 1:6 ve 1:8 konsantrasyon değerlerinin ve oda sıcaklığı ya da 60 °C tabla sıcaklığının daha uygun olduğu anlaşılmıştır. Slot-die tekniği için en kritik parametrelerden bir tanesi de başlık-numune arasındaki z-

mesafesidir. Islak film kalınlığını ve homojenitesini belirleyen bu parametrenin öncelikli olarak boş sistemde gerek sağ-sol kenarlardan gerekse hareket yolu boyunca başlangıç ve bitiş noktaları arasında zemin düzeltmesi yapılmıştır. Daha sonra kullanılan alttaşın yüksekliğine göre istenilen z-mesafesi değeri ayarlanarak üretim süreci başlatılır. Çalışma kapsamında bir önceki optimizasyon çalışmalarında kullanılan 0.2 mm yükseklik değerine ek olarak 0.1 mm, 0.3 mm ve 0.4 mm yükseklik değerleri de çalışılmış ve sonuçlar aşağıda paylaşılmıştır. Z-mesafesi daha öngörülebilir sonuçlar elde edebilmek amacıyla tüm konsantrasyon değerleri için 2'şer film üzerinden değerlendirilmiştir. Üretilen filmlere ait dijital görüntüler Şekil 5'te verilmiştir.



Şekil 4. Farklı konsantrasyon değerleri için farklı tabla sıcaklıkları kullanılarak üretilen cam/SnO₂ filmlere ait PL spektrumları. (a) RT, (b) 60 °C, (c) 90 °C.



Şekil 5. Farklı konsantrasyon değerleri (solda sağa azalan; A:1/2, B:1/4, C:1/6, D:1/8) için farklı z-mesafesi (yükseklik) (yukarıdan aşağıya artan; (a) 0.1 mm, (b) 0.2 mm, (c) 0.3 mm, (d) 0.4 mm) kullanılarak üretilen cam/SnO₂ filmlere ait dijital görüntüler.

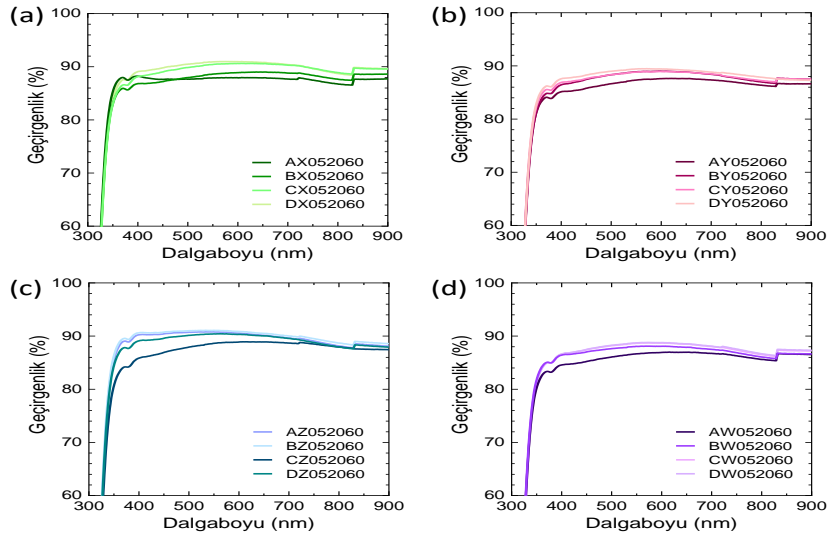
Konsantrasyon değerleri (A-B-C-D) göz önünde bulundurulduğunda yukarıdaki sonuçları destekleyici şekilde A ve B konsantrasyonlarında üretilen filmlerin

kalın ve homojen olmayan bir dağılım ile büyüdüğü görülürken C ve D konsantrasyonlarında film homojenitesinin daha iyi olduğu söylenebilir. Öte yandan,

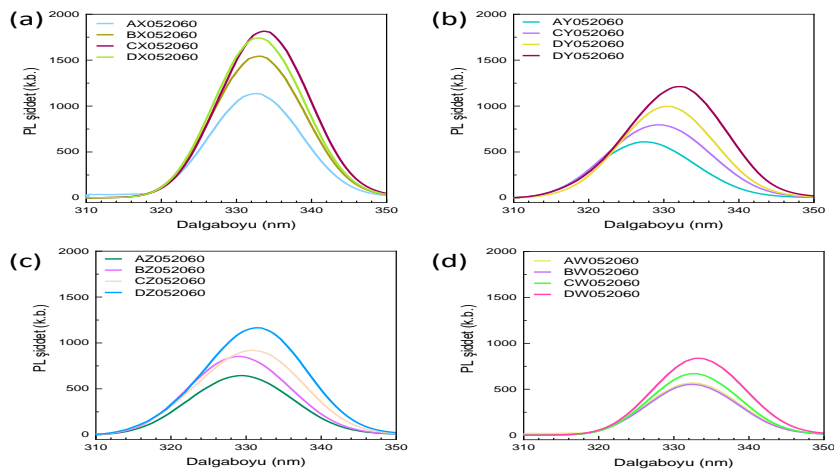
z-mesafesi değerleri (X-Y-Z-W) karşılaştırıldığında özellikle 0.3 mm (Z) ve 0.4 mm (W) değerlerinde film yüzeylerinde dalgalı büyümeler olduğu ve numunelerin kesikli izler şeklinde büyüdüğü görülmektedir. İlgili izler 0.2 mm (Y) mesafesinde B ve C konsantrasyon değerleri için elde edilen filmlerde de dikkati çekmektedir. Sonuç olarak farklı konsantrasyon ve z-mesafesi değerleri birlikte değerlendirildiğinde CX ve DX kodlu numunelerin daha homojen bir büyüme sergilediği söylenebilir. Dijital görüntülerden elde edilen ön bilgiler ışığında numunelere ait optik geçirgenlik değerleri de incelenmiş ve tüm z-mesafesi değerleri için artan konsantrasyon değeri ile kalınlığa bağlı olarak geçirgenliğin düştüğü görülmüştür (Şekil 6). Ancak artan z-mesafesi değeri için geçirgenlik spektrumlarında düzenli bir değişim gözlenmemiştir.

Öyle ki 0.1 mm (X) ve 0.2 mm (Y) z-mesafeleri için geçirgenlik konsantrasyon değerine bağlı olarak sırasıyla %88-91 ve %86-89 aralığında seyredirken 0.3 mm (Z) z-değeri için geçirgenlik değerlerinde geniş bir dalgaboyu aralığında kısmi de olsa bir artış elde edilmiş (%88-92) ve

0.4 mm (W) z-değeri için geçirgenlik değerleri yeniden %85-88 bandına kaymıştır. Artan z-mesafesine bağlı olarak film kalınlığının artması beklenen bir etki olsa da 0.3 mm değerindeki kısmi artışın sebebi tam olarak anlaşılamamıştır. 0.3 mm z-mesafesinde elde edilen filmlerin geçirgenlik değerindeki kısmi artışın filmin eksitonik kalitesi ile ilişkisini incelemek amacıyla PL analizleri de gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 7'da sunulmuştur. Şekil 6'da sunulan geçirgenlik spektrumlarının aksine 0.3 mm z-mesafesinde elde edilen filmlerin daha düşük PL şiddeti sunduğu ve genel olarak z-mesafesinin artışına bağlı olarak PL şiddetlerinin tüm konsantrasyon değerlerinde düştüğü tespit edilmiştir. Daha önceki optimizasyon sonuçları ile uyumlu olarak C ve D konsantrasyonlarının en yüksek PL şiddeti verdiği görülmektedir. 0.1 mm z-mesafesinin de diğerleri ile kıyaslandığında belirgin şekilde yüksek PL şiddeti sunduğu görülmektedir. Geçirgenlik ve PL spektrumları birlikte değerlendirildiğinde 0.1 mm (X) z-mesafesinin daha uygun olduğu belirlenmiştir.



Şekil 6. Farklı konsantrasyon değerleri için farklı z-mesafesi kullanılarak üretilen cam/SnO₂ filmlere ait geçirgenlik spektrumları. (a)0.1 mm, (b) 0.2 mm, (c) 0.3 mm, (d) 0.4 mm



Şekil 7. Farklı konsantrasyon değerleri için farklı z-mesafesi kullanılarak üretilen cam/SnO₂ filmlere ait PL spektrumları. (a) 0.1 mm, (b) 0.2 mm, (c) 0.3 mm, (d) 0.4 mm.

Bir diğer aşamada, kaplama hızı parametresi geniş bir skalada optimize edilmeye çalışılmıştır. Şu ana kadar elde edilen sonuçlar göz önünde bulundurularak çözelti

konsantrasyonu (C), z-mesafesi (X) ve tabla sıcaklığı (60 °C) değerleri sabit tutulurken 05-40 mm/sn aralığında farklı kaplama hızları için cam/SnO₂ filmler üretilmiş ve

dijital görüntüleri Şekil 8’de verilmiştir. Özellikle ön-optimizasyon sonuçları ile karşılaştırıldığında kaplama kalitesindeki ve homojenitesindeki iyileşme açık bir şekilde görülmektedir. Yüksek büyütme hızlarında bölgesel dalgalanmalar oluşa da özellikle 05 mm/sn ve 10 mm/sn kaplama hızları için film kaplamalarının iyi olduğu söylenebilir. Son olarak çözelti beslem oranının optimize edilmesi amacıyla sabit çözelti konsantrasyonu

(1:6; C), z-mesafesi (0.1 mm; X), tabla sıcaklığı (60 °C; 60) ve kaplama hızında (05 mm/sn; 05) farklı beslem oranları (2, 5, 10, 15, 20, 25 µl/sn) kullanılarak cam/SnO₂ filmler üretilmiş ve dijital görüntüleri Şekil 9’da verilmiştir. Artan çözelti beslem oranı ile film kalitesinde yine bozulmalar ve kalınlık farkına bağlı olarak renklenmeler meydana gelmiştir.



Şekil 8. Farklı büyütme hızlarında (solda sağa artan; 05, 10, 20, 30, 40 mm/sn) için üretilen cam/SnO₂ filmlere ait dijital görüntüler.



Şekil 9. Farklı beslem oranlarında (solda sağa artan; 02, 05, 10, 15, 20, 25 µl/sn) için üretilen cam/SnO₂ filmlere ait dijital görüntüler.

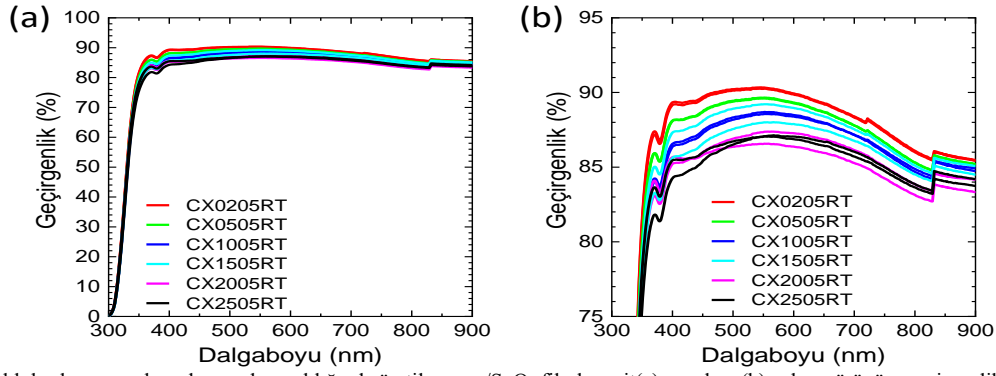
Özellikle 5 µl/sn değerinin üzerinde üretilen filmlerin aygıt uygulamaları için uygun olmayan büyüme kinetiklerine sahip olduğu görülmektedir. Üretilen tüm filmlerde slot-die başlığının altta yüzeyinden ayrıldığı bölgede (en altta) birikmeden dolayı bir miktar çözelti kalmakta ve tavlama etkisi ile o bölgede çökelti şeklinde bir büyüme meydana gelmektedir. Tüm şekiller birlikte değerlendirildiğinde bu durumun tabla sıcaklığına bağlı olup olmadığını test etmek amacıyla ilgili filmlerin oda sıcaklığında üretimleri de gerçekleştirilmiştir. 60 °C tabla sıcaklığı yerine oda sıcaklığında üretimler gerçekleştirildiğinde hem yüzey kaplamasında iyileşme hem de alt bölgede oluşan birikintide önemli oranda azalma meydana gelmiştir.

Şekil 10’da paylaşılan dijital görüntüler incelendiğinde CX0205RT ve CX0505RT kodlu filmlerin görüntü olarak en homojen büyümeye sahip olduğu

söylenebilir. Görsellerdeki homojenlik Şekil 11’de sunulan geçirgenlik spektrumları ile de örtüşmektedir. Öyle ki, üretilen ikişer numunedan alınan ortalama değerler incelendiğinde özellikle 15 µl/sn değerinin üzerinde geçirgenlik verilerinde sapmalar olduğu ve artan beslem oranı ile bağlı geçirgenliğin (<85) ciddi oranda düştüğü tespit edilmiştir. Bu aşamadan sonra optimize edilen filmler için daha sağlıklı kıyaslamalar yapabilmek amacıyla standart koşullarda spin-coater tekniği ile üretilen filmlerin optik geçirgenlik ölçümleri de alınmış ve slot-die ile üretilen CX0205RT kodlu filmler ile kıyaslanmıştır (Şekil 11). Bu aşamada slot-die tekniği ile üretilen cam/SnO₂ filmlerin tekrarlanabilirliğini göstermek amacıyla 4 farklı cam alttaş üzerine filmler büyütülmüş ve dijital görüntüleri ile geçirgenlik spektrumları alınmıştır.



Şekil 10. Farklı besleme oranlarında (solda sağa artan; 02, 05, 10, 15, 20, 25) oda sıcaklığında üretilen cam/SnO₂ filmlere ait dijital görüntüler.



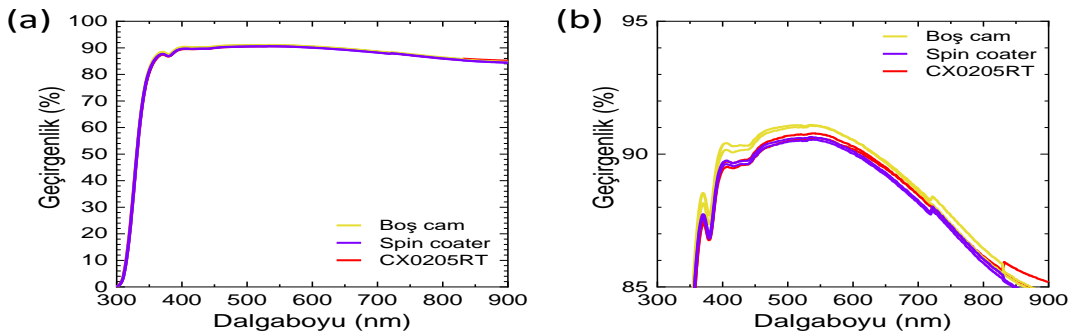
Şekil 11. Farklı besleme oranlarında ve oda sıcaklığında üretilen cam/SnO₂ filmlere ait (a) genel ve (b) yakın görünüm geçirgenlik spektrumları.

Şekil 12 ve 13’de sırasıyla verilen dijital görüntüler ve geçirgenlik spektrumları incelendiğinde slot-die tekniği ile optimize edilen filmlerin spin-coater tekniği ile üretilen filmler ile benzer sonuçlar verdiği görülmektedir. Ayrıca boş cam ile kıyaslandığında farklı noktalardan alınan geçirgenlik değerlerinde ciddi bir kayıp olmadığı ve kullanılacak ETL filmlerin aygıt mimarisinde perovskite soğurucu tabakaya ulaşacak ışık oranını sınırlandırmayacağı söylenebilir. Gerek dijital görüntülerden gerekse geçirgenlik spektrumlarından CX0205RT kodlu filmlerin iyi bir tekrarlanabilirlik sunduğu da tespit edilmiştir. Sonuç olarak slot-die sistemi üzerinde tüm parametreler ile ilgili optimizasyonlar SnO₂ malzemesi için denenmiş ve standart SnO₂ film ile büyüme kinetiği, optik ve morfolojik açıdan oldukça benzer filmler başarı ile üretilmiştir. Elde edilen tüm bulgular birlikte değerlendirildiğinde iyi bir tekrarlanabilirlik ile elde edilen filmlerin performans açısından aygıt mimarisinde en az spin-coater tekniği ile

üretilen filmler kadar iyi bir performans sergilemesi beklenmektedir. SnO₂ filmlerin üretiminde cam alttaş üzerine gerçekleştirilen tüm optimizasyon çalışmaları neticesinde her ne kadar CX0205RT kodlu film ile spin-coater tekniği ile üretilen kontrol filmi oldukça benzer sonuçlar sergilese de oldukça yakın sonuçlar CX0505RT kodlu film için de elde edilmiştir. ITO alttaş kullanılan optimizasyon çalışmalarında da bu durum dikkate alınmış ve cam alttaş ile elde edilen sonuçların doğruluğunu test etmek amacıyla CX0205RT kodlu filme ek olarak CX0505RT ve CX2005RT kodlu filmler de üretilerek karşılaştırma yapılmıştır. Tüm slot-die üretim parametreleri cam alttaşlar üzerinde optimize edildiğinden ITO alttaşlar için diğer parametrelerin yeniden optimize edilmesine gerek duyulmamıştır. SnO₂ filmler ultrasonik olarak temizlenen ve UV-O₃ işlemine maruz bırakılan ITO alttaşlar üzerine CX0205RT ve CX0505RT kodları ile büyütülmüş ve spin-coater tekniği ile üretilen kontrol filmi ile kıyaslanmıştır.



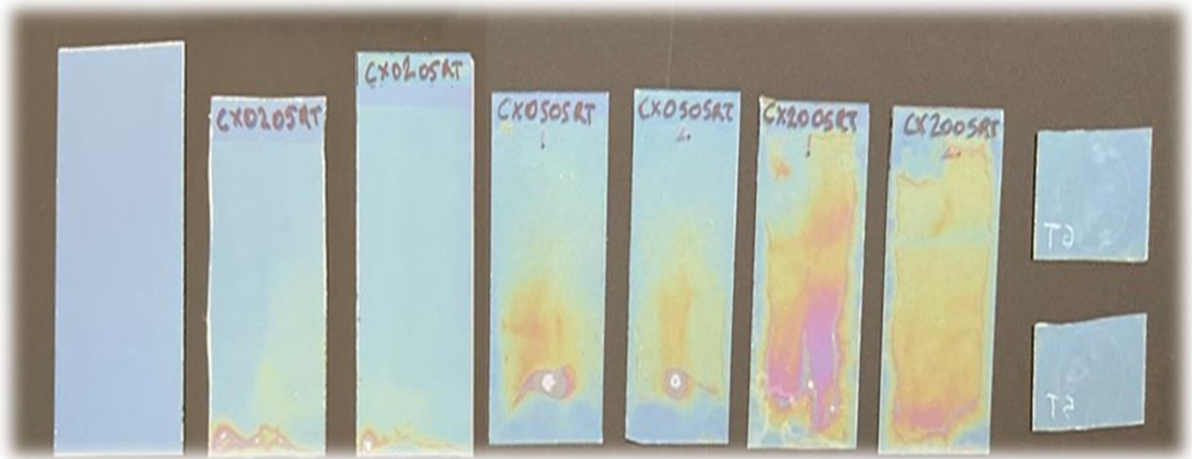
Şekil 12. Optimum koşullarda slot-die tekniği ile üretilen cam/SnO₂ filmlerin boş cam (en solda) ve spin-coater tekniği ile üretilen cam/SnO₂ filmlerin (en sağda) dijital görüntülerinin kıyaslanması



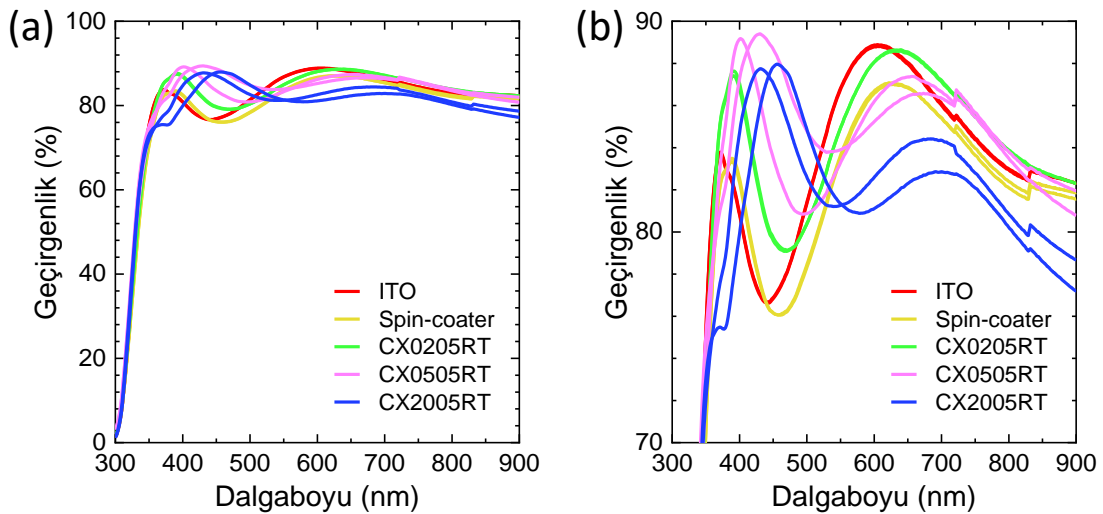
Şekil 13. Optimum koşullarda slot-die tekniği ile üretilen cam/SnO₂ filmlerin boş cam ve spin-coater tekniği ile üretilen cam/SnO₂ filmler ile kıyaslanması. (a) genel ve (b) yakın görünüm geçirgenlik spektrumları.

Ayrıca, slot-die parametrelerinin etkisini daha net olarak gözlemleyebilmek amacıyla CX2005RT kodlu filmler de üretilmiştir. Şekil 14'te verilen dijital görüntüler incelendiğinde slot-die tekniği ile üretilen CX0205RT kodlu filmlerin spin-coater tekniği ile üretilen filmler ile benzer bir görünürlüğe sahip olduğu ve artan beslem oranı ile yüzeyde homojen olmayan bölgelerin arttığı görülmektedir. Ayrıca spin-coater tekniği ile üretilen kontrol filminden farklı olarak slot-die tekniği ile üretilen ITO/SnO₂ filmlerin düşük dalgaboyu değerlerinde (400-500 nm arasında) geçirgenliğin boş ITO alttaştan daha yüksek olduğu dikkati çekmektedir (Şekil 15). Bu durum slot-die tekniği ile üretilen SnO₂ filmlerin yansıma özelliğinin bir sonucu olabilir [45]. Ayrıca, CX0205RT kodlu film kontrol filmi ile benzer şekilde üst üste örtüşen (homojen) bir geçirgenlik sergilerken artan beslem oranı ile CX0505RT ve CX2005RT kodlu filmler için film yüzeyindeki renk oluşumunun bir neticesi olarak geçirgenlik şiddetinde değişkenlikler görülmektedir. Filmlerin büyüme kinetiği ve optik özelliklerinin yanında morfolojik özellikleri de taramalı elektron mikroskobu (SEM) yardımıyla analiz

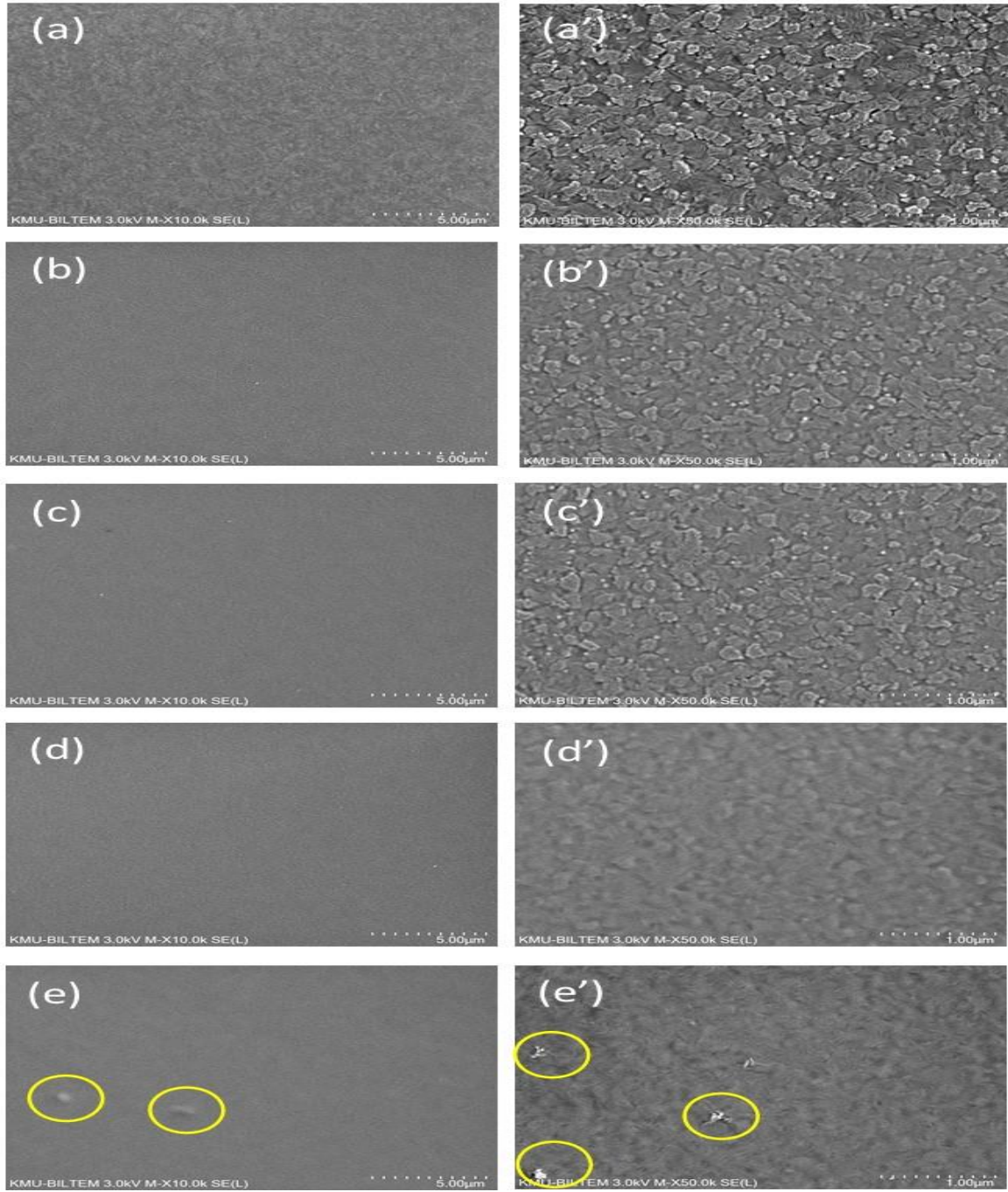
edilmiş ve boş ITO alttaş ve spin-coater tekniği ile üretilen kontrol filmi ile karşılaştırılmıştır (Şekil 16). Spin-coater tekniği ile üretilen filmin slot-die tekniği ile üretilen CX0205RT kodlu film ile benzer bir yüzey morfolojisine sahip olduğu görülmektedir. Boş ITO alttaş ile kıyaslandığında SnO₂ filmlerin yüzey pürüzlülüğünü azalttığı ve daha smooth bir yüzey elde edildiği söylenebilir. Öte yandan, slot-die tekniği ile üretilen CX2005RT kodlu ITO/SnO₂ filme ait yüzey SEM görüntüleri incelendiğinde ITO yüzeyine ait tanelerin film kalınlığına bağlı olarak görünmediği ve yüzeyde toplanmaların oluştuğu belirlenmiştir. Gerek kullanılan filmin optimum değerden daha kalın olması durumunda yük transferini olumsuz etkileyeceğinden, gerekse kullanılan elektron transfer tabakasının yüzey morfolojisi üzerine büyütülecek perovskite tabakanın büyüme kinetiklerini etkilediğinden daha pürüzlü bir yüzey sunan filmlerin perovskite film kalitesini de olumsuz etkileme potansiyeli vardır ve bu durumun aygıt performansı üzerinde de olumsuz bir etki yaratma potansiyeli yüksektir [46, 47].



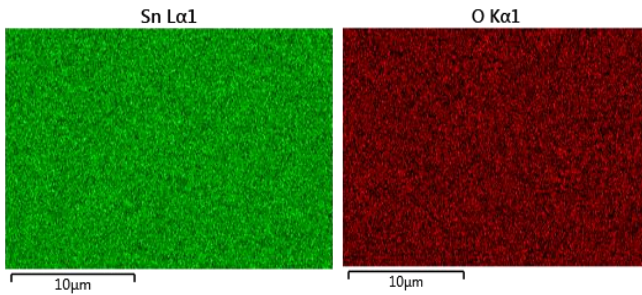
Şekil 14. Slot-die tekniği ile üretilen ITO/SnO₂ filmlerin boş ITO (en solda) ve spin-coater tekniği ile üretilen ITO/SnO₂ filmlerin (en sağda) dijital görüntülerinin kıyaslanması.



Şekil 15. Slot-die tekniği ile üretilen ITO/SnO₂ filmlerin ITO cam ve spin-coater tekniği ile üretilen ITO/SnO₂ filmler ile kıyaslanması (a) genel ve (b) yakın görünüm geçirgenlik spektrumları.



Şekil 16. ITO alttaş üzerine büyütülen SnO₂ filmlere ait farklı büyütme ölçeklerinde yüzey SEM görüntüleri: (a, a') boş ITO, (b, b') spin-coater tekniği ile üretilen ITO/SnO₂, (c, c') CX0205RT kodlu ITO/SnO₂, (d, d') CX0505RT kodlu ITO/SnO₂ ve (e, e') CX2005RT kodlu ITO/SnO₂.

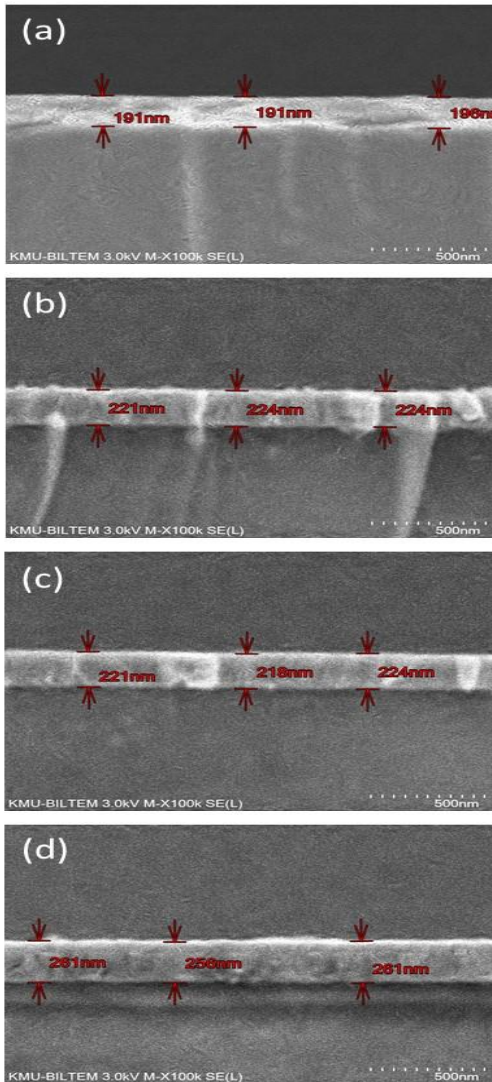


Şekil 17. ITO alttaş üzerine slot-die tekniği ile büyütülen CX0205RT kodlu ITO/SnO₂ numunesine ait EDS-haritalama görüntüleri (soldaki görüntü Sn elementini, sağdaki görüntü O elementini temsil etmektedir)

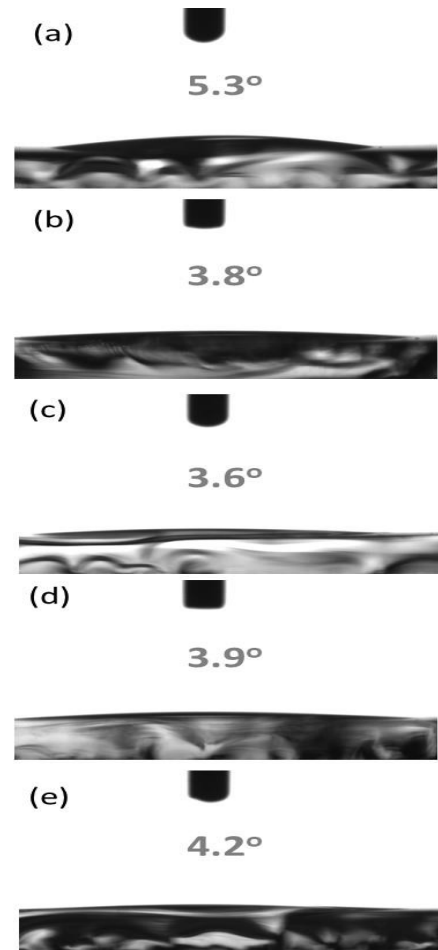
Slot-die tekniği ile üretilen CX0205RT kodlu filmlerde SnO₂'nin yapısını oluşturan kalay (Sn) ve

oksijen (O) elementlerinin hem yapı içerisinde hem de ITO alttaşları üzerinde varlığının/homojenliklerinin kontrolü amacıyla enerji dağılım spektrometrisi (EDS) kullanılarak ölçüm alınmıştır. Ölçüm alınırken EDS-haritalama tekniği yardımıyla geniş alanlı bölge üzerinden tarama yapılmaya dikkat edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 17'de gösterilmiştir. Yeşil renkli (solda) tarama Sn elementini temsil ederken kırmızı renkli (sağda) O elementini temsil etmektedir. Elde edilen EDS-haritalama sonuçlarına göre hem her iki elementin ITO üzerindeki varlığı kanıtlanmış hem de ITO yüzeyinde homojen dağılım gösterdikleri anlaşılmıştır. Üretilen filmlerin kalınlığını belirlemek amacıyla kesit alan SEM görüntülerinden yararlanılmıştır (Şekil 18). SnO₂ tabakasının oldukça ince bir tabaka olması ve alttaş ile benzer yapısı sebebiyle ITO alttaş ile ayırt edilebilir bir

görüntü elde edilememiştir. Bu sebeple ilgili filmlerin kalınlıkları boş ITO alttaş ile kıyaslanarak belirlenmiştir. Hem spin-coater tekniği ile üretilen ITO/SnO₂ hem de slot-die tekniği ile üretilen CX0205RT kodlu filmlerin optik geçirgenlik sonuçları ile de uyumlu olarak benzer bir kalınlık değeri aralığında (~30-35 nm) ve homojen bir şekilde alttaş yüzeyine büyüdüğü görülmektedir. Slot-die tekniği ile üretilen CX2005RT kodlu filme ait kesit alan görüntüleri incelendiğinde ise standart spin-coater tekniği ile üretilen film ile kıyaslandığında daha kalın bir tabaka (~65-70 nm) elde edilmiştir. Perovskite tabakanın büyüme kinetiklerini etkileyen bir diğer parametre de film yüzeyinin ıslanabilirlik davranışıdır. Üretilen filmlerin ıslanabilirlik davranışı UV-O₃ sonrası oda sıcaklığında gerçekleştirilen temas açısı ölçümleri ile incelenmiştir. Şekil 19'de sunulan temas açısı görüntüleri incelendiğinde elde edilen açı değerlerinin sağlıklı bir karşılaştırma yapılabilmesi için oldukça yakın değerler olduğu ancak perovskite tabakanın büyümesini olumsuz yönde etkileyecek herhangi bir durum olmadığı ve yüzey ıslanabilirliğinin perovskite tabakanın homojen olarak büyütülebilmesi için oldukça elverişli olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 18. ITO alttaş üzerine büyütülen SnO₂ filmlere ait kesit alan SEM görüntüleri: (a) boş ITO, (b) spin-coater tekniği ile üretilen ITO/SnO₂, (c) CX0205RT kodlu ITO/SnO₂, (d) CX2005RT kodlu ITO/SnO₂.



Şekil 19. ITO alttaş üzerine büyütülen SnO₂ filmlere ait temas açısı görüntüleri: (a) boş ITO, (b) spin-coater tekniği ile üretilen ITO/SnO₂, (c) CX0205RT kodlu ITO/SnO₂, (d) CX0505RT kodlu ITO/SnO₂ ve (e) CX2005RT kodlu ITO/SnO₂.

4 Sonuçlar

Bu çalışmada optoelektronik aygıtlarda elektron transfer tabakası olarak kullanılan SnO₂ filmler lam ve ITO alttaşlar üzerine slot-die kaplama yöntemi ile üretilmiştir. Mevcut slot-die sistemi üzerinde çözelti konsantrasyonu, başlık-alttaş mesafesi, çözelti beslem oranı, kaplama hızı ve tabla sıcaklığı olmak üzere 5 farklı parametre optimize edilerek geleneksel döndürerek-kaplama tekniği ile üretilen SnO₂ filmlere (15 x 25 mm) eş-değer kalitede filmler daha büyük alanlarda (25 x 75 mm) elde edilmiştir. Üretilen filmlerin optik, morfolojik ve eksitonik kaliteleri çeşitli karakterizasyon teknikleri ile karakterize edilmiştir. SnO₂ ince filmlerin çok daha ekonomik slot-die tekniği ile büyük alanlara homojen olarak büyütüldüğü bu çalışma, farklı tabakaların ticari boyut kazanmasına öncülük edecek bir potansiyel sunmaktadır.

Teşekkür

Bu çalışma TÜBİTAK 2247-A Ulusal Lider Araştırmacılar programı tarafından 120C126 proje numarası ile desteklenmiştir.

Bilgilendirme

Bu çalışmada etik kurul onay belgesine gerek yoktur.

Kaynaklar

- [1] Sönmezoglu, S., Koç, M. & Akın, S. (2012). İnce film üretim teknikleri. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 28(5), 389-401.
- [2] Çalışkan, M. D. (2014). *Yeni Nesil İnce Filmler ile Optoelektronik Uygulamaların Araştırılması*. (Doctoral Dissertation, Hacettepe University).
- [3] Selvaraj, S. K. (2015). *Atomic Layer Deposition of Metal Oxides for Emerging Applications*. (Doctoral Dissertation, Illinois University).
- [4] Özyurt Kuş, F. (2010). *Bakır Oksit/Çinko Oksit Heteroeklem Yapıların Elektriksel ve Optiksel Özelliklerinin İncelenmesi*. (Doctoral Dissertation, Ankara University).
- [5] Bilgin, V., (2003). *ZnO Filmlerinin Elektrik, Optik, Yapısal ve Yüzeysel Özellikleri Üzerine Kalay Katkısının Etkisi*. (Doctoral Dissertation, Eskisehir University).
- [6] Pejova, B., & Grozdanov, I. (2006). Structural and Optical Properties of Chemically Deposited Thin Films of Quantum-Sized Bismuth (III) Sulfide, *Materials Chemistry and Physics*, 99, 39–49.
- [7] Horzum, Ş., (2005). *Kimyasal Olarak Kaplanmış CuO₂ İnce Filmlerin Yapısal, Elektriksel ve Optiksel Özelliklerinin İncelenmesi*. (Master's Dissertation, Ankara University).
- [8] Eckertova, L. (1986). Physics of Thin Films, s. 340, *Plenum Press*, New York and London.
- [9] Hass, G., & Thun, R.E. (1969). Physics of Thin Films Advances in Research and Development, s. 341, *Acedemic Press*, USA.
- [10] Gao, L., Huang, K., Long, C., Zeng, F., Liu, B., & Yang, J. (2020). Fully slot-die-coated perovskite solar cells in ambient condition. *Applied Physics A*. 126:452.
- [11] Mattox, D. (2010). Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing, *William Andrew*, 792.
- [12] Dobkin, D. M., & Zuraw, M. K. (2010). Principles of Chemical Vapor Deposition, *Springer*, s. 284.
- [13] Jeffrey, B .C., & George, W. (1990). *Gulf Professional Publishing*, 908.
- [14] Smith, D. (1995). Thin-Film Deposition: Principles and Practice, *McGraw-Hill Professional*, s. 616.
- [15] Tang, S., Deng, Y., Zheng, X., Bai, Y., Fang, Y., Dong, Q., Wei, H., & Huang, J. (2017). Composition engineering in doctor-blading of perovskite solar cells. *Adv. Energy Mater.* 7, 1700302.
- [16] Deng, Y., Peng, E., Shao, Y., Xiao, Z., Dong, Q., & Huang, J. (2015). Scalable fabrication of efficient organo lead trihalide perovskite solar cells with doctor-blade dactive layers. *Energy Environ. Sci.* 8, 1544–1550.
- [17] Wu, H., Zhang, C., Ding, K., Wang, L., Gao, Y., & Yang, J. (2017). Efficient planar heterojunction perovskite solar cells fabricated by insitu thermal-annealing doctor blading in ambient condition. *Org. Electron.* 45, 302–307.
- [18] Adnan, M., & Lee, J. K. (2018). All sequential dip-coating processed perovskite layers from an aqueous lead precursor for high efficiency perovskite solar cells, *Scientific Reports*, 8, 2168.
- [19] Barrows, A., Pearson, A., Kwak, C., Dunbar, A., Buckley, A., & Lidzey, D. (2014). Efficient planar heterojunction mixed-halide perovskite solar cells deposited via spray-deposition. *Energy Environ. Sci.* 7, 2944–2950.
- [20] Das, S., Yang, B., Gu, G., Joshi, P., Ivanov, I., Rouleau, C., Aytug, T., Geohegan, D., & Xiao, K. (2015). High-performance flexible perovskite solar cells by using a combination of ultrasonic spray-coating and low thermal budget photonic curing. *ACS Photonics* 2, 680–686.
- [21] Huang, H., Shi, J., Zhu, L., Li, D., Luo, Y., & Meng, Q. (2016). Two-step ultrasonic spray deposition of CH₃NH₃PbI₃ for efficient and large-area perovskite solar cell. *Nano Energy* 27, 352–358.
- [22] Rong, Y., Ming, Y., Ji, W., Li, D., Mei, A., Hu, Y., & Han, H. (2018). Toward industrial-scale production of perovskite solar cells: screen printing, slot-die coating, and emerging techniques. *J. Phys. Chem. Lett.* 9, 2707–2713.
- [23] Krebs, F., Fyenbo, J., & Jørgensen, M. (2010). Product integration of compact roll-to-roll processed polymer solar cell modules: methods and manufacture using flexographic printing, slot-die coating and rotary screen printing. *J. Mater. Chem.* 20, 8994–9001.
- [24] Krebs, F. (2009). Polymer solar cell modules prepared using roll-to-roll methods: Knife-over-edge coating, slot-die coating and screen printing. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 93, 465–475.
- [25] Kim, J., Jung, Y., Heo, Y., Hwang, K., Qin, T., Kim, D., & Vak, D. (2018). Slot-die coated planar perovskite solar cells via blowing and heating assisted step deposition. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 179, 80–86.
- [26] Hwang, K., Jung, Y., Heo, Y., Scholes, F., Watkins, S., Jones, D., Subbiah, J., Kim, D., & Vak, D. (2015). Toward large scale roll-to-roll production of fully printed perovskite solar cells. *Adv. Mater.* 27, 1241–1247.
- [27] Zuo, C., Vak, D., Angmo, D., Ding, L., & Gao, M. (2018). One-step roll-to-roll air processed high efficiency perovskite solar cells. *Nano Energy* 46, 185–192.
- [28] Cotella, G., Baker, J., Worsley, D., Rossi, F., Pleydell-Pearce, C., Carnie, M., & Watson, T. (2017). One-step deposition by slot-die coating of mixed lead halide perovskite for photovoltaic applications. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 159, 362–369.
- [29] Bu, T., Zheng, J., Chen, W., Wen, X., Ku, Z., Peng, Y., Zhong, J., Cheng, Y., & Huang, F. (2018). Universal passivation strategy to slot-die printed SnO₂ for hysteresis-free efficient flexible perovskite solar module. *Nat. Commun.* 9, 4609.
- [30] Zhang, C., Luo, Q., Wu, H., Li, H., Lai, J., Ji, G., Yan, L., Wang, X., Zhang, D., Lin, J., Chen, L., Yang, J., & Ma, C. (2017). Roll-to-roll micro-gravure printed large-area zinc oxide thin film as the electron transport layer for solution-processed polymer solar cells. *Org. Electron.* 45, 190–197.
- [31] Kim, G., Shin, D., Lee, J., & Park, J. (2019). Effect of surface morphology of slot-die heads on roll-to-roll coatings of fine PEDOT:PSS stripes. *Org. Electron.* 66, 116–125.
- [32] Galagan, Y., Giacomo, F., Gortler, H., Kirchner, G., Vries, I., Andriessen, R., & Groen, P. (2018). Roll-to-roll slot-die coated perovskite for efficient flexible solar cells. *Adv. Energy Mater.* 8, 1801935.
- [33] Hu, Q., Wu, H., Sun, J., Yan, D., Gao, Y., & Yang, J. (2016). Large-area perovskite nano wire arrays fabricated by large-scale roll-to-roll micro gravure printing and doctor-blading. *Nanoscale* 8, 5350–5357.
- [34] Ding, X., Didari, S., Fuller, T. F., & Harris, T. A. (2012). Membrane electrode assembly fabrication process for directly coating catalyzed gas diffusion layers. *Journal of The Electrochemical Society*, 159(6), B746.
- [35] Bhamidipati, K. L., & Harris, T. A. L. (2010). Numerical simulation of a high temperature polymer electrolyte membrane fabrication process. *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, 7(6).
- [36] Schmitt, M., Baunach, M., Wengeler, L., Peters, K., Junges, P., Scharfer, P., & Schabel, W. (2013). Slot-die processing of lithium-ion battery electrodes-coating window characterization. *Chem Eng Process.* 68:32–37.
- [37] Schmitt, M., Scharfer, P., & Schabel, W. (2014). Slot die coating of lithium-ion battery electrodes: investigations on edge effect issues for stripe and pattern coatings. *J Coating Tech Res.* 11(1):57–63.
- [38] Akin, S., Arora, N., Zakeeruddin, S. M., Graetzel, M., Friend, R. H., & Dar, M. I. (2020). New strategies for defect

- passivation in high-efficiency perovskite solar cells. *Advanced Energy Materials*, 10(13), 1903090.
- [39] Seo, J. Y., Akin, S., Zalibera, M., Preciado, M. A. R., Kim, H. S., Zakeeruddin, S. M., Millc, J. V., & Gratzel, M. (2021). *Adv. Funct. Mater.* 31, 202102124.
- [40] Akin, S. (2019). Hysteresis-free planar perovskite solar cells with a breakthrough efficiency of 22% and superior operational stability over 2000h, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 11, pp. 39998-40005.
- [41] Kojima, A., Teshina, K., Shirai, Y., & Miyasaka, T. (2009). Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *J. Am. Chem. Soc.* 131(17), 6050–6051.
- [42] NREL. Retrieved August 8, 2021, from <https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/best-research-cell-efciencies.20191106.pdf>
- [43] Kim, Y., Park, E., Yang, T., Noh, J., Shin, T., Jeon, N., & Seo, J. (2018). Fast two-step deposition of perovskite via mediator extraction treatment for large-area, high-performance perovskite solar cells. *J. Mater. Chem. A*, 6, 12447–12454.
- [44] Whitaker, J., Kim, D., Larson, B., Zhang, F., Berry, J., & Zhu, K. (2018). Scalable slot-die coating of high performance perovskite solar cells. *Sustain. Energy Fuels*, 2, 2242–2249.
- [45] Huang, K., Wang, C., Zhang, C., Tong, S., Li, H., Liu, B., Gao, Y., Dong, Y., Gao, Y., Peng, Y., & Yang, J. (2018). Efficient and stable planar heterojunction perovskite solar cells fabricated under ambient conditions with high humidity. *Org. Electron.* 55, 140–145.
- [46] Peng, Y., Cheng, Y., Wang, C., Zhang, C., Xia, H., Huang, K., Tong, S., & Yang, J. (2018). Fully doctor-bladed planar heterojunction perovskite solar cell under ambient condition. *Org. Electron.* 58, 153–158.
- [47] Li, F., Shen, Z., Weng, Y., Lou, Q., Chen, C., Shen, L., Guo, W., & Li, G. (2020). Novel Electron Transport Layer Material for Perovskite Solar Cells with Over 22 % Efficiency and Long-Term Stability. *Advanced Functional Materials* 30:45, 2004933.