

Thermische Koverdampfung von hybriden Perowskit-Halbleitern für den Einsatz in Solarzellen

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTOR-INGENIEURS

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

genehmigte
DISSERTATION

von

Tobias Benjamin Abzieher (M.Sc.)
geb. in Heilbronn

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Oktober 2019

Hauptreferent: Prof. Dr.-Ing. Michael Powalla

Korreferent: Prof. Dr. rer. nat. Wolfram Jaegermann



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>

Kurzfassung

We shall have no better conditions in the future if we are satisfied with all those which we have at present.

Thomas A. Edison (1847-1931)

Metallorganische Perowskit-Materialien gehören zu einer der herausragendsten Materialklassen der Optoelektronik. Nach nur wenigen Jahren Forschung erzielen Solarzellen auf Basis von Perowskit-Absorbern im Labor bereits Wirkungsgrade über 25 %, was sie zu einer der effizientesten Technologien der Photovoltaik macht. Zusammen mit ihren außerordentlichen Materialeigenschaften versprechen die perspektivisch günstigen Herstellungskosten sie zu einem aussichtsreichen Kandidaten für die industrielle Massenfertigung zu machen, was sich bereits in der weltweiten Entstehung erster Pilotfertigungen widerspiegelt.

Während der Fokus der Forschung heute in erster Linie auf lösungsbasierten Verfahren für die Abscheidung der funktionalen Schichten einer Perowskit-Solarzelle liegt, befasst sich diese Arbeit mit der Abscheidung von planaren Perowskit-Solarzellen mittels vakuumbasierten Verfahren und deren Eigenschaften. Es wird gezeigt, dass die Abscheidung des Absorbers über die Koverdampfung von Bleiodid und Methylammoniumiodid aufgrund des hohen Dampfdruckes der organischen Komponente besondere Anforderungen an die Auslegung der Aufdampfanlage sowie die Prozesskontrolle stellt. Unter Berücksichtigung dieser spezifischen Anforderungen wird ein Prozess entwickelt, der die Herstellung von Solarzellen mit stabilisierten Wirkungsgraden von über 18 % erlaubt. Zur Entstehung dieser Arbeit wird so eine der weltbesten Perowskit-Solarzellen auf Basis eines vakuumprozessierten Absorbers demonstriert. Es wird weiter gezeigt, dass die Prozessparameter und insbesondere auch die Wahl des Substratmaterials die Morphologie des Absorbers sowie dessen optoelektronische Eigenschaften entscheidend beeinflussen. Basierend darauf erfolgt die Entwicklung hocheffizienter elektronenstrahlverdampfter Lochleiterschichten auf Basis von Nickeloxid, deren Integration in Solarzellen Wirkungsgrade bis knapp 21 % ermöglichen und diese damit zur aktuell qualitativ hochwertigsten vakuumprozessierten Nickeloxid-Lochleiterschicht macht. In einem nächsten Schritt wird das Konzept der vollständig vakuumprozessierten Perowskit-Solarzellen vorgestellt. Dabei erweisen sich diese Solarzellen vor allem im Hinblick auf die Skalierbarkeit der Abscheidung, die anhand eines ersten in der Literatur berichteten Prototyp-Solarmoduls veranschaulicht wird, als besonders vielversprechend. Darüber hinaus zeigen sich hervorzuhebende Stabilitätseigenschaften unter Langzeiteinsatz, erhöhter Temperatur sowie intensiver UV-Strahlung. Wegen ihrer homogenen Abscheidung werden vakuumprozessierte Solarzellen weiter als idealer Kandidat für den Einsatz in Tandem-Solarzellen auf rauem CIGS oder texturiertem Silizium identifiziert.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	V
Inhaltsverzeichnis	VII
1 Einleitung und Zielsetzung	1
1.1 Motivation	1
1.2 Wissenschaftliche Zielsetzung dieser Arbeit	5
1.3 Gliederung dieser Arbeit	6
2 Theoretische Grundlagen	7
2.1 Funktionsweise einer Solarzelle	8
2.1.1 Physikalische Beschreibung einer $p-i-n$ -Heterosolarzelle	8
2.1.2 Elektrische Beschreibung einer Solarzelle	12
2.1.3 Kennlinie und Kenngrößen einer Solarzelle	13
2.1.4 Funktionsweise einer Tandem-Solarzelle	16
2.2 Hybride Perowskit-Halbleiter für den Einsatz in Solarzellen	18
2.2.1 Bauteilarchitekturen für Perowskit-Solarzellen	18
2.2.2 Kristallografische Eigenschaften	20
2.2.3 Optoelektronische Eigenschaften	23
2.2.4 Aktuelle Forschungsschwerpunkte und Herausforderungen	25
2.3 Physikalische und chemische Dampfphasenabscheidung	29
2.3.1 Phasenübergang und Dampfdruckkurve	29
2.3.2 Ideale Verdampfungsrate	30
2.3.3 Wechselwirkungen in der Dampfphase	31
2.3.4 Kondensation und Schichtwachstum	33
2.3.5 Reaktive Dampfphasenabscheidung	35
3 Herstellung und Charakterisierung	37
3.1 Herstellung der Solarzellen	38
3.1.1 Generelles Layout der Solarzellen	38
3.1.2 Vorbereitung der Substrate	38
3.1.3 Abscheidung der ladungsträgerselektiven Schichten	38
3.1.4 Abscheidung des Perowskit-Absorbers	40
3.1.5 Abscheidung der opaken und semi-transparenten Rückelektrode	42

3.1.6	Verschaltung zu monolithischen Solarmodulen	44
3.2	Charakterisierung	46
3.2.1	Elektrische Charakterisierung	46
3.2.2	Optische Charakterisierung	48
3.2.3	Kristallografische und morphologische Charakterisierung	50
3.2.4	Oberflächencharakterisierung	52
4	Entwicklung eines Koverdampfungsprozesses für Perowskit-Halbleiter	55
4.1	Motivation und Zielsetzung	56
4.2	Chemische und physikalische Charakteristik der Koverdampfung	57
4.2.1	Reaktionspfade und Gaskinetik	57
4.2.2	Nachweis chemischer Reaktionspfade	59
4.3	Regelung der Prozessparameter während der Koverdampfung	60
4.3.1	Regelung der MAI-Abscheidung über den Partialdruck	61
4.3.2	Regelung der PbI ₂ -Abscheidung über die Abdampftrate	63
4.3.3	Durchführung und Optimierung der Koverdampfung	65
4.4	Implikationen für den Aufbau einer Koverdampfungsanlage	66
4.5	Einfluss der Ausgangsstoffe auf die Koverdampfung	68
4.6	Nachbehandlung koverdampfter Perowskit-Absorber	71
4.7	Zusammenfassung und Ausblick	74
5	Kristallisationsdynamik koverdampfter Perowskit-Halbleiter	77
5.1	Motivation und Zielsetzung	78
5.2	Perowskit-Solarzellen auf unterschiedlichen Substratmaterialien	78
5.2.1	Optische Eigenschaften in Abhängigkeit des MAI-Partialdrucks	78
5.2.2	Solarzellenkenngrößen in Abhängigkeit des MAI-Partialdrucks	81
5.3	Kristallisationsdynamik auf unterschiedlichen Substratmaterialien	85
5.3.1	Substrateinfluss auf die morphologischen Eigenschaften	85
5.3.2	Substrateinfluss auf die kristallografischen Eigenschaften	88
5.3.3	Entwicklung des Perowskit-Wachstums mit der Schichtdicke	91
5.4	Kristallisationsmodell für koverdampfte Perowskit-Halbleiter	95
5.5	Zusammenfassung und Ausblick	97
6	Vakuumprozessierte Metalloxide als effektive Ladungsträgerschichten	99
6.1	Motivation und Zielsetzung	100
6.2	Reaktive Elektronenstrahlverdampfung von NiO _x	101
6.2.1	Prinzip der reaktiven Elektronenstrahlverdampfung	101
6.2.2	Prozessierbarkeit von NiO _x im Beisein einer Prozessatmosphäre	102
6.3	Einfluss der Prozessatmosphäre auf die Eigenschaften von NiO _x	103
6.3.1	Chemische Zusammensetzung	103
6.3.2	Optische Eigenschaften	106
6.3.3	Elektrische Eigenschaften	109
6.4	Perowskit-Solarzellen mit NiO _x -Ladungsträgerschichten	111

6.4.1	Bauteiloptik in Abhängigkeit der NiO _x -Schichtdicke	111
6.4.2	Integration der NiO _x -Ladungsträgerschichten in Solarzellen	116
6.5	Solarzellen mit vollständig oxidischen Ladungsträgerschichten	120
6.6	Zusammenfassung und Ausblick	123
7	Vollständig vakuumprozessierte Perowskit-Solarzellen	125
7.1	Motivation und Zielsetzung	126
7.2	Herstellung effizienter vollständig vakuumprozessierter Solarzellen	126
7.3	Kostengünstige Rückelektroden auf Basis von Kupfer	128
7.4	Bauteilstabilität unter realistischen Betriebsbedingungen	130
7.4.1	Stabilität unter erhöhter und variierender Temperatur	131
7.4.2	Stabilität unter intensiver ultravioletter Strahlung	133
7.5	Aufskalierung der vollständigen Vakuumprozessierung	135
7.5.1	Homogenität der Schichtabscheidung	136
7.5.2	Vollständig vakuumprozessierte Perowskit-Solarmodule	137
7.6	Zusammenfassung und Ausblick	139
8	Vakuumprozessierte Perowskit-Solarzellen in Tandem-Solarzellen	141
8.1	Motivation und Zielsetzung	142
8.2	Vollständig vakuumprozessierte Solarzellen auf rauen Oberflächen	143
8.3	Entwicklung semi-transparenter Perowskit-Solarzellen	145
8.4	Tandem-Solarzellen auf Basis koverdampfter Perowskit-Solarzellen	147
8.5	Zusammenfassung und Ausblick	150
	Zusammenfassung und Ausblick	153
	A Chemikalienübersicht	161
	B Kristallografische Daten hybrider Perowskit-Halbleiter	163
	C Weitere Messungen und Untersuchungen	165
	Literaturverzeichnis	175
	Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge	207
	Danksagung	213

Einleitung und Zielsetzung

1.1 Motivation

Wie vorher keine andere Materialklasse in der Dünnschichtphotovoltaik erleben Perowskit-basierte Materialien seit 2006 weltweit eine beispiellose Aufmerksamkeit in der Forschung und gelten populärwissenschaftlich bereits heute als “Wundermaterial der Photovoltaik” [1] – wenn dabei auch häufig die genauso beachtlichen Fortschritte in den Anfängen der Photovoltaik in den 1940er und 1950er Jahren außer Acht gelassen werden [2, 3, 4]. Trotz der Vielfalt an Perowskit-Materialien gelten die hybriden metallorganischen Absorbermaterialien, deren Entdeckung auf D. Weber im Jahr 1978 zurückgeht [5], weiterhin als vielversprechendstes Material für die photovoltaische Energiewandlung. Erste auf diesen hybriden Materialien basierende Solarzellen mit Wirkungsgraden von noch unter 2,2% wurden im Jahr 2006 in einer wegweisenden Arbeit von A. Kojima *et al.* demonstriert [6]. Deren Wirkungsgrade konnten auf kleinen Bauteilflächen nach nur etwas mehr als zehn Jahren intensiver Forschung auf Werte über 25% gesteigert werden, was das Material zu einer der effizientesten Technologien der Photovoltaik macht (siehe **Abbildung 1.1** und **Abbildung 1.2a**)[7]. Die rasante Entwicklung der Perowskit-basierten Photovoltaik wird dabei in erster Linie durch die Aussicht auf eine günstige, effiziente und aufskalierbare Technologie motiviert, die einerseits als eine Konkurrenz zur heute mit über 95% Marktanteil dominierenden Silizium-basierten Photovoltaik angesehen wird [8, 9], andererseits in Form von Tandem-Solarzellen die Silizium-Technologie ergänzen und somit langfristig Wirkungsgrade über 35% ermöglichen kann [10, 11, 12].

Ebenso erstaunlich wie der rasante Anstieg im Wirkungsgrad der Perowskit-Solarzellen ist auch das bereits rege Interesse an der Technologie von Seiten der Industrie, das sich insbesondere aus den potentiell günstigen Herstellungskosten sowie den geringen Stromgestehungskosten (Levelized Cost of Electricity, LCOE) begründet [13]. Erste Firmen wie Oxford PV (Deutschland/Großbritannien), Saule Technology Ltd. (Polen), Microquanta Semiconductor Co. Ltd. (China) oder Tandem PV (USA) begannen bereits früh mit der Untersuchung der Kommerzialisierbarkeit der Technologie sowie dem Aufbau erster Pilotfertigungen und sprechen heute von einem Markteintritt in naher Zukunft [14].

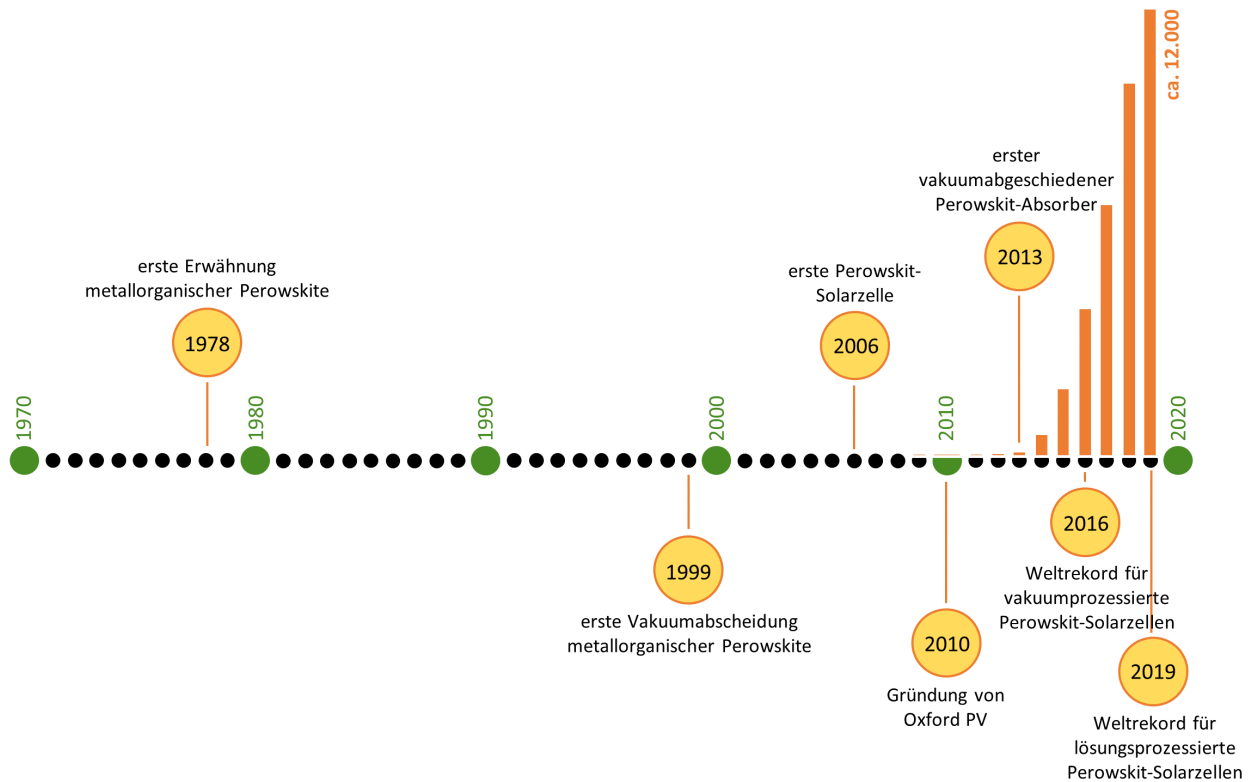


Abbildung 1.1: Zeitstrahl mit den wichtigsten historischen Ereignissen für die Vakuumbaueinigung von Perowskit-Solarzellen zusammen mit der Entwicklung der kumulierten Veröffentlichungszahl zum Thema Perowskit-Solarzellen (basierend auf den Einträgen im “ISI Web of Science”, Stand August 2019).

Insbesondere die Tatsache, dass die Perowskit-basierte Photovoltaik die erste Photovoltaiktechnologie darstellt, für die Wirkungsgrade über 25 % mit lösungsbasierten Herstellungsverfahren realisiert wurden, beflügelt das große Interesse im Hinblick auf die Aufskalierung hin zu anwendungsrelevanten Flächen per Rolle-zu-Rolle-Verfahren auf Basis lösungsbasierter Abscheideverfahren [15, 16, 17, 18]. Hinzu kommen die geringen Prozesstemperaturen von unter 150 °C bei der Herstellung, die neben einem geringen Energieaufwand die Abscheidung auf einer Vielzahl von Substraten erlauben. Zu erheblichen Schwierigkeiten bei der Aufskalierung mittels lösungsbasierter Verfahren führen allerdings zwei unumgängliche Randbedingungen dieser Ansätze: der Einsatz von Lösemitteln sowie der komplexe Einfluss der Prozessatmosphäre auf die Schichtformation. In lösungsbasierten Herstellungsverfahren wird die Qualität der resultierenden Perowskit-Filme in erster Linie vom Trocknungs-, Nukleations- und Kristallisationsverhalten beeinflusst, die entscheidend von der Wechselwirkung zwischen den gelösten Feststoffen, dem Lösemittel und der Prozessatmosphäre abhängen [15]. Letzteres hat einen umfangreichen Satz an Prozessparametern zur Folge, der während der Prozessierung der Perowskit-Filme überwacht und kontrolliert werden muss und damit vor allem zu erheblichen Herausforderungen im Hinblick auf eine homogene und reproduzierbare Abscheidung auf großen Flächen führt. In der Tat versinnbildlichen sich diese Schwierigkeiten deutlich in den beobachteten Unterschieden im Wirkungsgrad zwischen Rekord-Solarzellen auf Labormaßstab mit aktiven Flächen zwischen 1 mm² und 1 cm² und den deutlich geringeren Wirkungsgraden auf Flächen von mehreren 100 cm² (siehe **Abbildung 1.2b**) [19, 20, 16]. Für einen langfristigen Erfolg der Technologie ist eine effiziente Abscheidung jedoch gerade auf diesen industriell relevanten Flächen zwingend nötig, was die Aufskalierung zu einem der wichtigsten Forschungsschwerpunkte der Technologie macht.

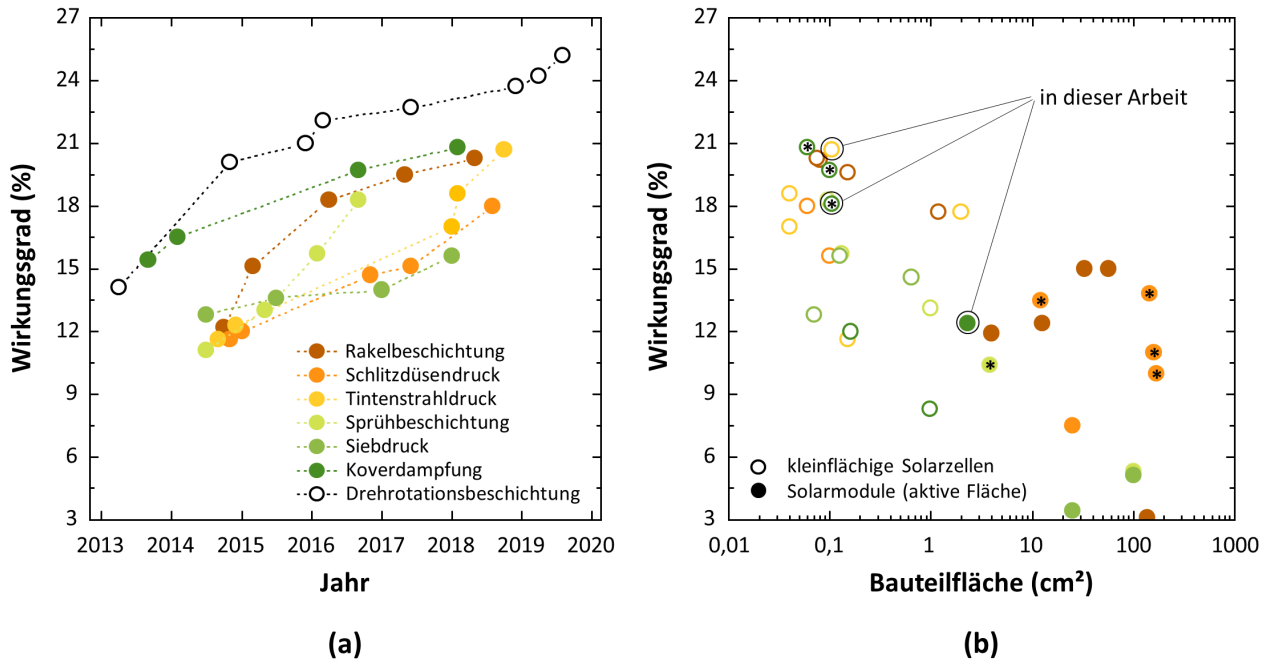


Abbildung 1.2: Entwicklung der Wirkungsgrade aufskalierbarer Abscheidemethoden zur Herstellung des Perowskit-Absorbers. (a) Zeitliche Entwicklung der Wirkungsgrade aufskalierbarer Methoden im Vergleich zu den Rekordwirkungsgraden auf Labormaßstab. (b) Vergleich der Wirkungsgrade für verschiedene Solarzellenflächen, die über verschiedene skalierbare Abscheidemethoden hergestellt wurden. Datenpunkte markiert mit (*) entsprechen Messungen unter MPP-Bedingungen. Die Daten lösungsprozessierter Solarzellen wurden aus [15, 7] entnommen, die der koverdampften Solarzellen aus [21]. Grafik adaptiert aus Originalpublikation [15].

Zum heutigen Zeitpunkt gelten vakuumbasierte Methoden in der Industrie als verlässlichstes Verfahren für die reproduzierbare, hochreine und skalierbare Abscheidung hochqualitativer Dünnschichtfilme auf kleinen wie großen Flächen. Jahrzehntelange Erfahrung und Entwicklung auf dem Gebiet erlauben es heute auch neue Technologien und Ansätze mit geringem Forschungs- und Entwicklungsaufwand aus dem Labormaßstab in die industrielle Anwendung zu überführen, was jüngst für den Fall organischer Leuchtdioden (OLED) und deren Einsatz in großflächig vakuumabgeschiedenen Displays eindrucksvoll demonstriert wurde [22, 23]. Daher ist es auch nicht weiter erstaunlich, dass die vakuumbasierte Abscheidung von Perowskit-Absorbern heute bereits die effizienteste aufskalierbare Abscheidemethode für Perowskit-Solarzellen darstellt (siehe **Abbildung 1.2a**). Vakuumbasierte Abscheidungsverfahren überzeugen dabei in erster Linie durch die geringe Komplexität bei der homogenen Abscheidung auf großen Flächen. Während in lösungsbasierten Herstellungsverfahren Benetzung, Nukleation und Kristallisation stark von den externen Rahmenbedingungen und insbesondere auch von der Größe der zu beschichtenden Fläche abhängen, wird die Aufskalierbarkeit für vakuumbasierte Verfahren lediglich von der technischen Ausführung der Aufdampfquellen und der Vakuumkammer beeinflusst, wobei sich die chemischen und physikalischen Prozesse nicht nennenswert ändern. Darüber hinaus erlauben vakuumbasierte Verfahren die homogene Abscheidung auf beliebigen Oberflächen, nahezu unabhängig von deren Material und insbesondere deren Oberflächenrauigkeit. Letzteres ist für Perowskit-Solarzellen vor allem im Hinblick auf den Einsatz in Tandem-Solarzellen in Zwei-Terminal-Konfiguration auf Basis von texturierten Silizium- oder rauen Kupfer-Indium-Gallium-Diselenid-(CIGS) Solarzellen von entscheidender Bedeutung. Gerade hier

stoßen lösungsbasierte Verfahren auf erhebliche Schwierigkeiten, da bereits eine Rauigkeit von mehreren 100 nm eine gleichmäßige Abscheidung der ultradünnen Schichten einer Perowskit-Solarzelle stark erschwert [24, 25]. Die Abscheidung auf texturierten Oberflächen wird auf dem Weg hin zu hocheffizienten Tandem-Solarzellen mit Wirkungsgraden über 30 % allerdings als entscheidend angesehen, sodass gerade hier den vakuumbasierten Verfahren ein erhebliches Potential zugesprochen werden kann.

Trotz des großen Potentials der Vakuumabscheidung optoelektronischer Schichten ist die Anzahl wissenschaftlicher Arbeiten auf dem Gebiet der Vakuumabscheidung von Perowskit-Materialien und vor allem zu vollständig vakuumprozessierten Perowskit-Solarzellen sehr limitiert, was in erster Linie auf die auf Laborebene deutlich teurere Ausstattung für die Vakuumabscheidung zurückgeführt werden kann. Historisch gesehen wurde die Vakuumabscheidung von hybriden metallorganischen Perowskiten erstmalig 1999 von D. Mitzi *et al.* eingeführt [26]. Bereits kurze Zeit später wurden die ersten vakuumprozessierten Perowskit-Absorber 2013 von M. Liu *et al.* in effiziente Solarzellen integriert [27], die 2016 von C. Momblona *et al.* anhand vollständig vakuumprozessierter Perowskit-Solarzellen mit Wirkungsgraden über 20 % perfektioniert wurden [28, 29] (siehe **Abbildung 1.1**). Trotz der rasanten Fortschritte im Wirkungsgrad vakuumprozessierter Perowskit-Materialien existieren auch heute noch diverse Herausforderungen wissenschaftlicher und technologischer Natur, die einen weiterhin hohen Forschungsbedarf auf dem Thema der vakuumprozessierten Perowskit-Solarzellen begründen. Zu nennen ist hierbei vor allem das Erlangen eines verbesserten prozesstechnischen Verständnisses über die gleichzeitige Abscheidung der metallischen und organischen Salze sowie über den Zusammenhang zwischen den optoelektronischen Eigenschaften der Absorber und den Prozess- und Materialparametern. Technologisch sind insbesondere die Demonstration der guten Aufskalierbarkeit auf anwendungsrelevanten Flächen, die Herstellung effizienter vollständig vakuumprozessierter Perowskit-Solarzellen, die Realisierung effizienter Perowskit-Absorber auf Basis von Multikationensystemen bei gleichzeitiger Variation des Halogenanteils zur Anpassung der Bandlückenenergie sowie insbesondere der Einsatz vakuumprozessierter Perowskit-Solarzellen in Tandem-Solarzellen wichtige nächste Schritte. Einige dieser Fragestellungen werden im Rahmen dieser Arbeit genauer behandelt.

1.2 Wissenschaftliche Zielsetzung dieser Arbeit

Wie in den einleitenden Bemerkungen dargelegt, besteht eines der zentralen Probleme der Perowskit-basierten Photovoltaik in den aktuell noch zu geringen Wirkungsgraden auf anwendungsrelevanten Bauteilflächen. In dieser Arbeit wird mit Hilfe der vakuumbasierten Abscheidung aller funktionalen Schichten einer Perowskit-Solarzelle ein Prozess entwickelt und untersucht, der eine langfristige Überführung der Perowskit-Technologie mit ihren exzellenten Wirkungsgraden auf Labormaßstab mit aktiven Solarzellenflächen von wenigen mm^2 hin zu relevanten Modulflächen von mehreren m^2 erlaubt. Letzteres ist neben der Anwendung als eigenständige großflächige Dünnschicht-Solarzelle vor allem im Hinblick auf die Kombination mit anderen großflächig abgedichteten Dünnschichttechnologien (z. B. CIGS) in Form von Tandem-Solarzellen zwingend nötig. Ausgehend von der langjährigen industriellen Erfahrung bei der Abscheidung optoelektronischer Dünnschichtfilme haben sich vakuumbasierte Verfahren als verlässlich, beherrschbar und reproduzierbar erwiesen. Darüber hinaus erlauben sie die Herstellung hochreiner Dünnschichtfilme mit hohem Durchsatz und geringem Ausschuss nicht nur auf kleinem Maßstab, sondern auch auf den für praktische Anwendungen relevanten Flächen. Dennoch sind vakuumbasierte Herstellungsverfahren für Perowskit-Solarzellen heute noch weniger erforscht als ihre lösungsbasierten Pendanten – insbesondere was die Aufskalierung angeht. Die vorliegende Arbeit knüpft an diesem Punkt an und setzt sich folgende Aufgaben zum Ziel:

Zielsetzung 1: Entwicklung des Verständnisses über die grundlegenden chemischen und physikalischen Prozessvorgänge bei der Koverdampfung von Bleiodid (PbI_2) und Methylammoniumiodid ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$, MAI) und deren Einfluss auf die Abscheidung hochqualitativer Perowskit-Absorber.

Zielsetzung 2: Untersuchung des Einflusses des Substratmaterials auf die Kristallisationsdynamik des Absorbers sowie deren Einfluss auf die fundamentalen optoelektronischen Eigenschaften von Solarzellen auf Basis koverdampfter Absorber.

Zielsetzung 3: Entwicklung effizienter und stabiler vakuumprozessierbarer selektiver Ladungsträgerschichten auf Basis von Metalloxiden für die Integration in vollständig vakuumprozessierte Perowskit-Solarzellen.

Zielsetzung 4: Demonstration effizienter und stabiler vollständig vakuumprozessierter Perowskit-Solarzellen mit Wirkungsgraden über 15 %.

Zielsetzung 5: Evaluierung des vollständig vakuumprozessierten Ansatzes im Hinblick auf seine Skalierbarkeit, die Stabilität unter realistischeren Einsatzszenarien sowie einer ersten Studie zur Verwendbarkeit der Solarzellen in Tandem-Solarzellen.

Der Fokus dieser Arbeit liegt auf der Koverdampfung von PbI_2 und MAI zur Herstellung des im Bereich der Vakuumabscheidung von Perowskit-Solarzellen noch am weitesten verbreiteten Absorbermaterials $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPbI_3). Für die Abscheidung der Perowskit-Absorber wurde eine 2009 beschaffte Aufdampfanlage der Firma AMOCON GmbH aus dem Bestand der Arbeitsgruppe Prof. Lemmer am InnovationLab in Heidelberg übernommen und für die hier vorgesehene Verwendung modifiziert. Die Ausfertigung der Arbeit erfolgte am Lichttechnischen Institut des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT).

1.3 Gliederung dieser Arbeit

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in insgesamt acht Kapitel. In Kapitel 1 wird zunächst der breite Rahmen dieser Arbeit mit einer kurzen Einleitung zum Thema Perowskit-basierter Dünnschichtphotovoltaik, der Motivation für das Thema der Vakuumprozessierung von Perowskit-Solarzellen sowie den wissenschaftlichen Fragestellungen abgesteckt. Das sich anschließende Kapitel 2 soll den Leser mit den für das Verständnis dieser Arbeit nötigen Grundlagen vertraut machen. Dabei wird auf die prinzipielle Funktionsweise einer Solarzelle, die fundamentalen Eigenschaften der Materialklasse der hybriden metallorganischen Perowskite sowie auf die Grundlagen der thermischen Vakuumabscheidung näher eingegangen. Kapitel 3 befasst sich mit den experimentellen Methoden zur Herstellung der hier untersuchten Solarzellen sowie den Messmethoden für deren Charakterisierung. Im ersten Auswertungsteil in Kapitel 4 wird auf die fundamentalen Mechanismen der Koverdampfung von PbI_2 und MAI, deren besondere Herausforderungen im Hinblick auf eine verlässliche Prozesskontrolle sowie Methoden konstruktionstechnischer und prozesstechnischer Natur eingegangen, die letztendlich die Herstellung von Solarzellen auf Basis vakuumprozessierter Absorber mit Wirkungsgraden über 18 % ermöglichen (Zielsetzung 1). Das folgende Kapitel 5 befasst sich mit dem Einfluss des Substratmaterials auf die Kristallisation koverdampfter Perowskit-Absorber und identifiziert die Wahl des Substratmaterials als eine entscheidende Stellgröße für die Vakuumabscheidung effizienter und stabiler Perowskit-Solarzellen (Zielsetzung 2). Für den Übergang hin zu vollständig vakuumprozessierbaren Perowskit-Solarzellen wird in Kapitel 6 die Elektronenstrahlverdampfung von Metalloxiden als vielversprechendes Konzept zur Herstellung hochqualitativer selektiver Ladungsträgerschichten diskutiert (Zielsetzung 3). Deren Integration in vollständig vakuumprozessierte Solarzellen wird in Kapitel 7 genauer erläutert und dabei insbesondere auf die technologischen Gesichtspunkte des Konzepts, wie die Skalierbarkeit und Stabilität unter realistischeren Einsatzbedingungen, eingegangen (Zielsetzung 4 und 5). Im Hinblick auf das wohl wichtigste Einsatzgebiet der Perowskit-basierten Photovoltaik wird in Kapitel 8 die Verwendbarkeit vakuumprozessierter Perowskit-Absorber für den Einsatz in Tandem-Solarzellen kurz diskutiert (Zielsetzung 5). Die Arbeit schließt mit einer Zusammenfassung sowie einem Ausblick für zukünftige Fragestellungen ab.

Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel wird zunächst auf die für diese Arbeit relevanten Grundlagen theoretischer Natur eingegangen. Dabei wird zuerst die physikalische Funktionsweise einer Solarzelle auf Basis eines $p-i-n$ -Heteroüberganges genauer beleuchtet, wie sie im weiteren Verlauf dieser Arbeit verwendet wird. Darauf aufbauend werden die technischen Ersatzschaltbilder, die Kennlinie und die charakteristischen Kenngrößen einer Solarzelle sowie die Methoden zu deren Bestimmung kurz besprochen. Eine Einführung zum Thema Tandem-Solarzellen schließt sich den Grundlagen an. Die Materialklasse der hybriden metallorganischen Perowskite zusammen mit ihren wichtigsten Eigenschaften, einem kurzen Literaturüberblick und -ausblick zu den wichtigsten Herausforderungen der Materialklasse im Hinblick auf den Einsatz in Solarzellen wird im Anschluss vorgestellt. Dabei wird insbesondere auf die herausragenden optoelektronischen Eigenschaften der metallorganischen Perowskit-Materialien mit $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ als wichtigsten Vertreter eingegangen, auf deren Basis heute bereits Wirkungsgrade über 25 % realisiert werden konnten. Abgeschlossen wird dieses Kapitel mit einer Zusammenfassung der wichtigsten Grundlagen zur physikalischen und chemischen Dampfphasenabscheidung.

2.1 Funktionsweise einer Solarzelle

2.1.1 Physikalische Beschreibung einer $p-i-n$ -Heterosolarzelle

Solarzellen wandeln die auf sie einfallende elektromagnetische Strahlung über den Zwischenschritt der chemischen Energie in elektrische Energie um [30]. Die fundamentalen Schritte bei dieser Umwandlung sind dabei zu unterteilen in: (1) die Absorption von Photonen im Absorber, (2) die Generation von gebundenen Elektron-Loch-Paaren (Exzitonen), (3) die Dissoziation in freie Elektron-Loch-Paare, (4) die räumliche Trennung der Elektron-Loch-Paare sowie (5) die anschließende Extraktion der beiden Ladungsträgerarten an unterschiedlichen Stellen der Solarzelle. Die Umsetzung dieser Prozesse kann über diverse Solarzellenkonzepte erfolgen, wobei das von R. S. Ohl [31] im Jahr 1940 entdeckte, durch W. B. Shockley [32] im Jahr 1948 theoretisch beschriebene und 1954 in den Bell Telephone Laboratories [33] erstmalig umgesetzte Konzept des dotierten $p-n$ -Homoübergangs in Silizium heute zum gängigsten Verfahren in der photovoltaischen Energiewandlung gehört.

Ein weitaus trivialerer¹ Ansatz, auf dem letztlich auch Perowskit-Solarzellen beruhen, basiert auf der Verwendung eines $p-i-n$ -Heteroübergangs. In diesem Aufbau fungiert ein als in erster Näherung undotiert angenommener Halbleiter (hier Perowskit) als Absorber, in dem die einfallende elektromagnetische Strahlung absorbiert wird und zur Bildung von Exzitonen² bzw. nach Dissoziation von freien Elektron-Loch-Paaren führt (siehe **Abbildung 2.1a**). Die Absorption von elektromagnetischer Strahlung im Absorber mit der Bildung angeregter Elektron-Loch-Paare ist dabei gleichbedeutend mit der Umwandlung von Strahlungsenergie in chemische Energie. Die Umwandlung der chemischen Energie in elektrische Energie verlangt dann die Erzeugung eines jeweils entgegengesetzten Ladungsträgerflusses für Elektronen und Löcher, folglich also die räumliche Separation und Entnahme der Ladungsträger an unterschiedlichen Stellen des Absorbers. Im Gegensatz zu einfachen Silizium-Solarzellen erfolgt diese Ladungsträgertrennung in Perowskit-Solarzellen nicht durch die gezielte Dotierung des Absorbers, sondern in Folge der Ladungsträgerselektivität der sich an den Absorber anschließenden Kontaktschichten und somit unmittelbar an den Grenzflächen des Absorbers. Unabhängig von der technischen Umsetzung in der Solarzelle resultiert ein gerichteter Stromfluss für Elektronen und Löcher aus zwei voneinander unabhängigen Ursachen – einem Gradienten im chemischen Potential $\mu_{e/h}$ (Diffusion) und/oder einem Gradienten im elektrischen Potential μ (Drift) [30]. Für die Stromdichte für Elektronen (e) und Löcher (h) folgt dabei formell:

$$j_e = \frac{\sigma_e}{e} \text{grad}(\mu_e - e\rho) = \frac{\sigma_e}{e} \text{grad}(E_{F,e}) \quad (2.1)$$

$$j_h = -\frac{\sigma_h}{e} \text{grad}(\mu_h + e\rho) = \frac{\sigma_h}{e} \text{grad}(E_{F,h}) \quad (2.2)$$

wobei e die Elementarladung und $\sigma_{e/h}$ die Leitfähigkeit für Elektronen und Löcher im Halbleiter sind. Die Summe aus chemischem und elektrischem Potential wird auch als elektrochemisches Potential

-
- 1 Trivial insbesondere deshalb weil keine Dotierung im Absorber selbst nötig ist, was einerseits die Materialherstellung vereinfacht, andererseits Limitierungen in Folge der Auger-Rekombination im dotierten Material beseitigt.
 - 2 Generell wird die Exzitonenbindungsenergie in metallorganischen Perowskit-Materialien als gering beschrieben, sodass die Bildung von Exzitonen nur eine geringe Rolle spielt [34].

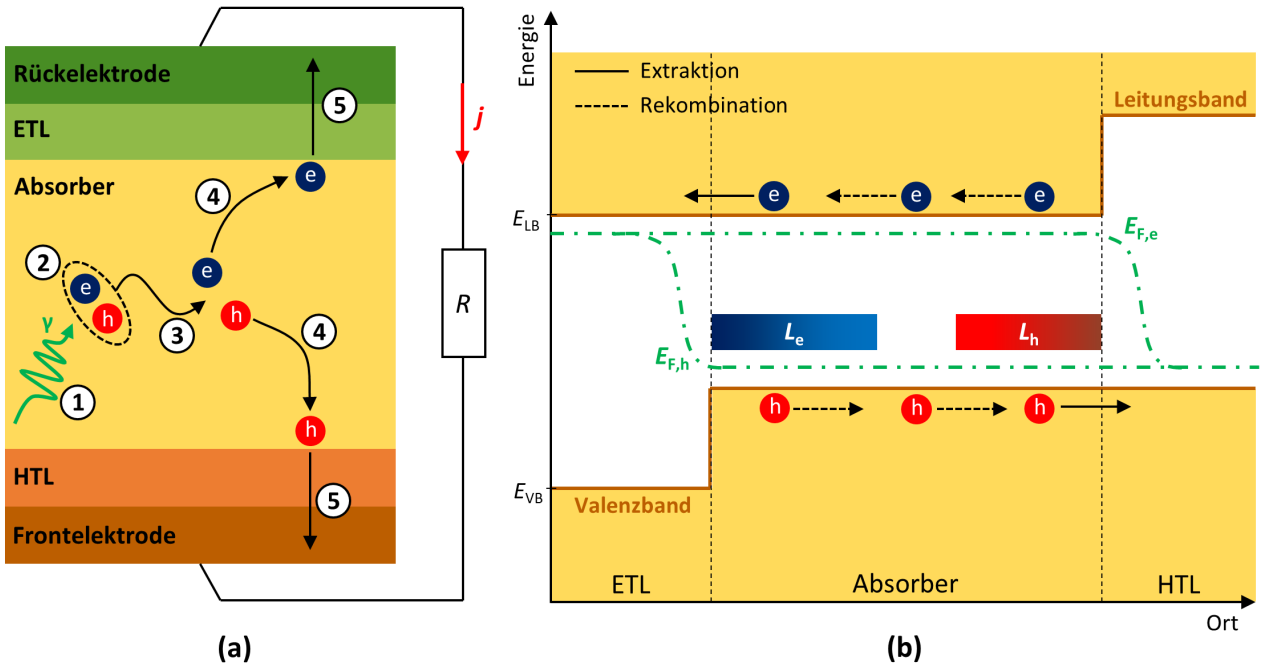


Abbildung 2.1: Physikalisches Funktionsprinzip einer Solarzelle basierend auf einem $p-i-n$ -Heteroübergang. (a) Fundamentale Prozesse in einer Solarzelle. (b) Schematisches Banddiagramm einer $p-i-n$ -Solarzelle unter Beleuchtung in der Nähe des Leerlaufpunktes ($j \approx 0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$).

bezeichnet und ist (bis auf das Vorzeichen) gleichbedeutend mit dem Quasi-Fermi-Niveau $E_{F,e/h}$ für Elektronen und Löcher im Nichtgleichgewichtszustand des beleuchteten Absorbers. Ausgehend von **Gleichung 2.1** und **Gleichung 2.2** lässt sich damit unmittelbar das Konzept der ladungsträgerselektiven Kontaktschichten ableiten [35]. Zur selektiven Trennung der Elektronen an einer Seite der Solarzelle wird eine Grenzfläche benötigt, die eine hohe Leitfähigkeit für Elektronen σ_e aufweist, jedoch eine geringe Leitfähigkeit für Löcher σ_h . Genauso muss auf der löcherextrahierenden Seite die Leitfähigkeit für Löcher σ_h groß und die Leitfähigkeit für Elektronen σ_e gering sein. Auf diesem einfachen Prinzip basieren letztlich sämtliche Konzepte der photovoltaischen Energiewandlung über Solarzellen unabhängig von der genauen technischen Umsetzung [35].

Zur Ableitung der Strom-Spannungs-Kennlinie einer Solarzelle wird die im Absorber erzeugte und extrahierte Menge an Ladungsträgern über die komplette Dicke $d_{\text{Solarzelle}}$ der Solarzelle aufsummiert. Weil die im Absorber generierten Elektronen und Löcher jeweils zu entgegengesetzten Kontakten fließen, ist die Gesamtstromdichte j aus der Solarzelle gleichbedeutend mit dem gerichteten Stromfluss einer Ladungsträgersorte. Unter Zugrundelegung der physikalischen Stromrichtung folgt dann für die aus der Solarzelle entnommene Stromdichte j :

$$j = -j_h = j_e = -e \int_{d_{\text{Solarzelle}}} \varepsilon_h(x) \cdot (G_h(x) - R_h(x)) dx \quad (2.3)$$

Die Menge an im Absorber durch die einfallende elektromagnetische Strahlung erzeugten Löchern resultiert dabei aus der Differenz der Generationsrate $G_h(x)$ abzüglich der (im Idealfall) ausschließlich strahlenden Rekombinationsrate $R_h(x)$ der Löcher im Absorber. Der Faktor $\varepsilon_h(x)$ beschreibt die Extraktionswahrscheinlichkeit, mit der die Löcher je nach Tiefe aus der Solarzelle extrahiert werden können. Alle Größen sind offensichtlich ortsabhängig, da insbesondere die Generationsrate über das

Lambert-Beer'sche Gesetz der Absorption in einem Halbleiter von der genauen Tiefe der Absorption im Halbleiter abhängt [36, 37]. Durch Aufspaltung der Generationsrate in die durch thermische Strahlung bei Raumtemperatur verursachte Generationsrate G_h^{dunkel} und die Nichtgleichgewichtsgenerationsrate $\Delta G_h^{\text{Beleuchtung}}(x)$ durch die Bestrahlung des Absorbers mit elektromagnetischer Strahlung folgt weiter:

$$j = -e \int_{d_{\text{Solarzelle}}} \varepsilon_h(x) \cdot \left(G_h^{\text{dunkel}} + \Delta G_h^{\text{Beleuchtung}}(x) - R_h(x) \right) dx \quad (2.4)$$

Die strahlende Rekombination im Nichtgleichgewichtsfall ist aufgrund der zusätzlich generierten Anzahl an Ladungsträgern je nach Intensität der einfallenden elektromagnetischen Strahlung gegenüber dem Gleichgewicht bei Raumtemperatur mit der Rekombinationsrate R_h^{dunkel} erhöht. Über das Verhältnis der Ladungsträgerkonzentrationen $n_e(x)$ und $n_h(x)$ bei Beleuchtung und der intrinsischen Ladungsträgerdichte n_i ergibt sich die Rekombinationsrate im Nichtgleichgewicht zu [30]:

$$R_h(x) = R_h^{\text{dunkel}} \cdot \frac{n_e(x) \cdot n_h(x)}{n_i^2} = R_h^{\text{dunkel}} \cdot e^{\frac{E_{F,e}(x) - E_{F,h}(x)}{k_B T}} \quad (2.5)$$

worin $E_{F,e}(x)$ und $E_{F,h}(x)$ die Quasi-Fermi-Niveaus für die Elektronen und Löcher bei Beleuchtung und $k_B T$ die thermische Energie der Ladungsträger sind. Weil die Generationsrate G_h^{dunkel} und Rekombinationsrate R_h^{dunkel} der Löcher im Gleichgewicht identisch sind, folgt somit:

$$j = -e \int_{d_{\text{Solarzelle}}} \varepsilon_h(x) \cdot \left[G_h^{\text{dunkel}} \cdot \left(1 - e^{\frac{E_{F,e}(x) - E_{F,h}(x)}{k_B T}} \right) + \Delta G_h^{\text{Beleuchtung}}(x) \right] dx \quad (2.6)$$

Zur weiteren Ableitung der Strom-Spannungs-Kennlinie sind zusätzliche Randbedingungen nötig, die sich unmittelbar aus der verwendeten Geometrie der Solarzelle ableiten. Für die weiteren Betrachtungen wird dabei das Konzept des p - i - n -Heteroübergangs entsprechend der idealisierten Bandverläufe³ nach **Abbildung 2.1b** zugrunde gelegt. Dabei wird insbesondere angenommen, dass die Absorption und anschließende Generation von Ladungsträgern ausschließlich im intrinsischen Absorber stattfinden, was aufgrund der deutlich größeren Bandlücken der ladungsträgerselektiven Schichten plausibel erscheint. Damit sind außerhalb des Absorbers die Quasi-Fermi-Niveaus für Elektronen und Löcher identisch, sodass die Integration über die Exponentialfunktion in **Gleichung 2.6** in diesen Bereichen keinen Beitrag liefert:

$$j = -e \int_{d_{\text{Absorber}}} \varepsilon_h(x) \cdot \left[G_h^{\text{dunkel}} \cdot \left(1 - e^{\frac{E_{F,e}(x) - E_{F,h}(x)}{k_B T}} \right) + \Delta G_h^{\text{Beleuchtung}}(x) \right] dx \quad (2.7)$$

Weiter spielt der Ort der Ladungsträgergeneration im Absorber eine entscheidende Rolle für die Extraktionsfähigkeit der generierten Ladungsträger. Elektronen, die in einem Abstand größer ihrer Diffusionslänge L_e von der Grenzfläche zur elektronenselektiven Schicht generiert werden, rekombinieren noch im Absorber und tragen somit nicht zum Ladungsträgerstrom bei. Ebenso tragen Löcher, die in einem Abstand größer ihrer Diffusionslänge L_h von der Grenzfläche zur lochselektiven Schicht

3 Die Struktur der tatsächlichen Bandverläufe ist hingegen komplex und hängt z. B. stark von den verwendeten Kontaktmaterialien und der exakten Stöchiometrie des Absorbers ab [38].

generiert werden, nicht zum Ladungsträgerstrom bei. Für Bereiche außerhalb der Diffusionslängen wird die Extraktionswahrscheinlichkeit $\varepsilon_h(x)$ damit Null, innerhalb der Ladungsträgerdiffusionslängen nimmt sie im Idealfall den Wert Eins an. Das Integral vereinfacht sich somit zu (mit dem Ortsnullpunkt auf der Grenzfläche zwischen elektronenselektiver Schicht und dem Absorber):

$$j = -e \int_0^{L_e} \left[G_h^{\text{dunkel}} \cdot \left(1 - e^{-\frac{E_{F,e}(x) - E_{F,h}(x)}{k_B T}} \right) + \Delta G_h^{\text{Beleuchtung}}(x) \right] dx + \int_{d_{\text{Absorber}} - L_h}^{d_{\text{Absorber}}} [\dots] dx \quad (2.8)$$

Unter der Voraussetzung, dass sich zwischen dem Absorber und der jeweiligen ladungsträgerselektiven Schicht keine ausgedehnte Raumladungszone ausbildet, sind die Quasi-Fermi-Niveaus $E_{F,e}(x)$ und $E_{F,h}(x)$ innerhalb der Diffusionslängen konstant und die Differenz dieser liefert gerade den elektrischen Potenzialunterschied eU zwischen den Kontakten der Solarzelle:

$$j = -e \cdot (L_e + L_h) \cdot G_h^{\text{dunkel}} \cdot \left(1 - e^{-\frac{eU}{k_B T}} \right) - e \int_0^{L_e} \Delta G_h^{\text{Beleuchtung}}(x) dx - e \int_{d_{\text{Absorber}} - L_h}^{d_{\text{Absorber}}} \Delta G_h^{\text{Beleuchtung}}(x) dx \quad (2.9)$$

Die beiden verbleibenden Generationsterme unter Beleuchtung sind gleichbedeutend mit der Stromdichte, die die Solarzelle im Kurzschlussfall ($U = 0$ V) liefert und wird als Kurzschlussstromdichte j_{sc} bezeichnet. Der Vorfaktor $e \cdot (L_e + L_h) \cdot G_h^{\text{dunkel}}$ wird als Sperrsättigungsstromdichte j_0 bezeichnet und entspricht der Stromdichte in Sperrrichtung ohne äußere Beleuchtung. Schlussendlich folgt dann für die Kennlinie einer Solarzelle basierend auf einem idealen p - i - n -Heteroübergang der Zusammenhang zwischen Stromdichte j und der Spannung U :

$$j(U) = j_0 \cdot \left(e^{-\frac{eU}{k_B T}} - 1 \right) - j_{\text{sc}} \quad (2.10)$$

Ausgehend von obiger Ableitung ergibt sich ein identischer Zusammenhang zwischen Stromdichte und Spannung, wie er auch aus der Ableitung auf Basis eines p - n -Übergangs folgen würde [30]. Folglich ist die Ladungsträgertrennung nicht an die Bildung einer Raumladungszone geknüpft, sondern wird allein durch einen Gradienten in den Quasi-Fermi-Niveaus sowie unterschiedliche Leitfähigkeiten für die beiden Ladungsträgersorten innerhalb der Solarzelle verursacht [35]. Im Konzept einer p - i - n -Solarzelle (siehe **Abbildung 2.1b**) folgt der Gradient in den Quasi-Fermi-Niveaus an den Grenzflächen zwischen Absorber und ladungsträgerselektiven Schichten aus der unterschiedlichen Dotierung der ladungsträgerselektiven Schichten sowie aus der Verwendung von Materialien mit deutlich größerer Bandlücke als die des intrinsischen Absorbers. Daraus resultiert letztlich ein gerichteter Stromfluss der Elektronen in Richtung elektronenselektiver Schicht sowie der Löcher in Richtung der lochselektiven Schicht und damit die Umwandlung von chemischer in elektrische Energie. Größte Herausforderung hierbei ist sicherzustellen, dass kein Ladungsträgerfluss in Richtung der jeweils falschen selektiven Schicht erfolgt, was besondere Auswahlkriterien an die beteiligten Schichten definiert (siehe **Kapitel 2.2.1**).

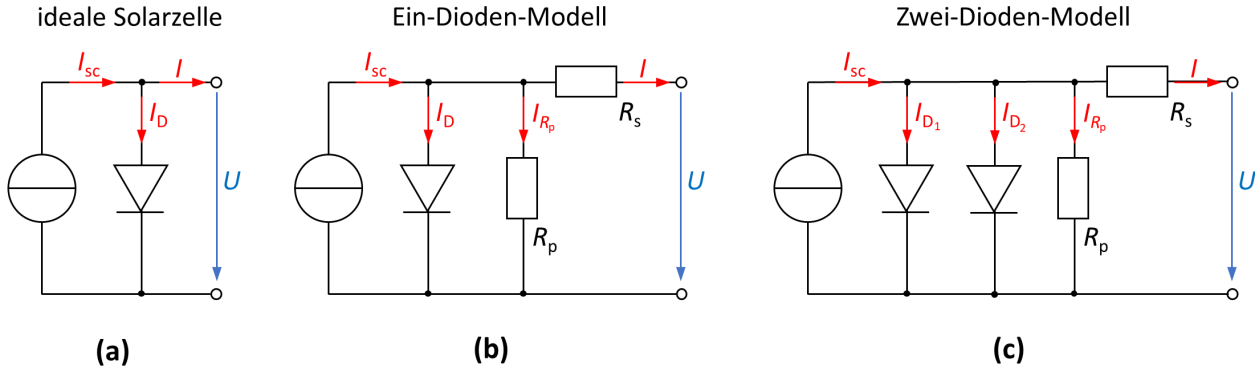


Abbildung 2.2: Elektrische Ersatzschaltbilder einer Solarzelle. (a) Ersatzschaltbild einer idealen Solarzelle, in der nur die strahlende Rekombination als Verlustmechanismus berücksichtigt wird. (b) Elektrische Verluste werden im Ein-Dioden-Modell durch die Ergänzung eines Serien- und Parallelwiderstandes berücksichtigt. (c) Nicht-strahlende Rekombinationsverluste werden im Zwei-Dioden-Modell durch die Ergänzung einer zweiten nicht-idealen Diode berücksichtigt.

2.1.2 Elektrische Beschreibung einer Solarzelle

Die vorausgegangene Ableitung beruhte auf einer Vielzahl an Näherungen, die bei Zugrundelegung von **Gleichung 2.10** im Falle einer realen Solarzelle zu gewissen Abweichungen führen würde. Insbesondere sämtliche nicht-strahlenden Rekombinationsmechanismen wurden in der idealen Kennliniengleichung vernachlässigt, wobei in erster Linie defektbedingte Grenzflächenrekombination sowie Shockley-Read-Hall-Rekombination im Absorber zu nennen sind. Hinzu kommt, dass die Leitfähigkeit des Absorbers sowie sämtlicher Kontaktschichten und deren Grenzflächen mit dem Absorber endlich ist und damit den Ladungsträgertransport durch die Solarzelle behindert. Um das elektrische Verhalten einer realen Solarzelle genauer abzubilden, haben sich elektrische Ersatzschaltungen etabliert [39, 40], die im Folgenden kurz beleuchtet werden.

Ausgehend von **Gleichung 2.10** lässt sich leicht einsehen, dass sich die Kennlinie einer idealen Solarzelle in einem elektrischen Ersatzschaltbild als Parallelschaltung einer idealen Stromquelle, die die bei Beleuchtung generierte Kurzschlussstromdichte j_{sc} beschreibt, und einer idealen Halbleiterdiode, die die Ladungsträgerseparation und -extraktion elektrisch beschreibt, verstehen lässt (siehe **Abbildung 2.2a**). Abgesehen von der nicht zu verhindernden strahlenden Rekombination gehen in **Gleichung 2.10** keine weiteren Verlustmechanismen ein. Verluste elektrischer Natur, also durch die endliche Leitfähigkeit des Ladungstransportes durch die Solarzelle sowie durch Kurzschlüsse innerhalb der Solarzelle, lassen sich ausgehend vom idealen Ersatzschaltbild einer Solarzelle durch Einführung eines zusätzlichen Serienwiderstandes R_s sowie eines Parallelwiderstandes R_p simulieren (siehe **Abbildung 2.2b**). Abgeleitet über die Kirchhoff'schen Regeln der Schaltungstechnik folgt dann für den Zusammenhang zwischen Strom I und Spannung U in diesem Ein-Dioden-Modell:

$$I(U) = I_D + I_{R_p} - I_{sc} = I_0 \cdot \left(e^{\frac{e(U - IR_s)}{k_B T}} - 1 \right) + \frac{U - IR_s}{R_p} - I_{sc} \quad (2.11)$$

Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Spannung U_D , die über die Diode abfällt, um den Spannungsabfall am Serienwiderstand reduziert wird. Tritt neben der strahlenden Rekombination zusätzlich auch ein Verlust von generierten Ladungsträgern in Folge nicht-strahlender Rekombinationspfade auf, so führt dies in **Gleichung 2.11** zu einem zusätzlichen Stromfluss [30], der sich folgendermaßen

auf die Beziehung zwischen Strom I und Spannung U auswirkt:

$$I(U) = I_{D_1} + I_{D_2} + I_{R_p} - I_{sc} = I_{0,1} \cdot \left(e^{\frac{e(U-IR_s)}{n_1 k_B T}} - 1 \right) + I_{0,2} \cdot \left(e^{\frac{e(U-IR_s)}{n_2 k_B T}} - 1 \right) + \frac{U - IR_s}{R_p} - I_{sc} \quad (2.12)$$

Weil sich die nicht-strahlende Rekombination hier formell wie eine weitere zur ersten Diode parallel geschaltete Diode verhält, spricht man in dieser Hinsicht auch vom Zwei-Dioden-Modell (siehe **Abbildung 2.2c**). Die eingeführten Diodenidealitätsfaktoren n_1 und n_2 beschreiben dann den dominierenden Rekombinationsmechanismus. Dabei liegt der Wert des Idealitätsfaktors typischerweise zwischen $n_i = 1$ für eine ideale Solarzelle mit rein strahlender Rekombination (siehe **Gleichung 2.10**) und $n_i = 2$ für eine Solarzelle, in der nicht-strahlende Rekombination dominiert [41]. Letztere Gleichung ist zwar komplex, beschreibt die Kennlinie einer realen Solarzelle in aller Regel aber zufriedenstellend gut. Zu beachten ist, dass es sich sowohl bei **Gleichung 2.11** als auch bei **Gleichung 2.12** um implizite Gleichungen handelt.

2.1.3 Kennlinie und Kenngrößen einer Solarzelle

Die Kennlinie einer Solarzelle ist direkt über die oben abgeleiteten Zusammenhänge zwischen Strom I und Spannung U in ihren unterschiedlichen Detailstufen gegeben. **Abbildung 2.3a** zeigt die idealisierte Kennlinie einer Solarzelle nach **Gleichung 2.10** mit einer Kurzschlussstromdichte von $j_{sc} = 24 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ und einer Sperrsättigungsstromdichte von $j_0 = -10^{-19} \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ bei Raumtemperatur. Anhand der Kennlinie lassen sich fundamentale Größen der Solarzelle entweder unmittelbar ablesen oder über einfache Schritte berechnen. Bereits vorab wurde die Kurzschlussstromdichte j_{sc} als Wert der Stromdichte im Falle des Kurzschlusses definiert:

$$j(U = 0) = j_{sc} \quad (2.13)$$

Die Kurzschlussstromdichte einer idealen Solarzelle hängt in erster Linie von der Bandlücke E_g des Absorbers sowie vom auf die Solarzelle einfallenden Spektrum und dessen Intensität ab. Dabei nimmt die Kurzschlussstromdichte j_{sc} linear mit der einfallenden Leistungsdichte des Lichtes zu. Ebenfalls spielen die Extraktionswahrscheinlichkeit und damit insbesondere auch die Diffusionslängen der Ladungsträger eine entscheidende Rolle für den Wert der Kurzschlussstromdichte j_{sc} .

Als weitere triviale Größe, die unmittelbar aus der Kennlinie abgelesen werden kann, wird die Spannung bei verschwindender Stromdichte definiert, d. h. im Leerlauf der Solarzelle. Diese sogenannte Leerlaufspannung U_{oc} folgt aus **Gleichung 2.10** zu:

$$j(U_{oc}) = 0 \quad \iff \quad U_{oc} = \frac{k_B T}{e} \ln \left(\frac{j_{sc}}{j_0} + 1 \right) \quad (2.14)$$

Neben der Temperatur wird die Leerlaufspannung über die Sperrsättigungsstromdichte j_0 vor allem durch die Rekombination der Ladungsträger beeinflusst. Sie wird daher maximal, wenn die Rekombination von Ladungsträgern ausschließlich strahlend erfolgt und nicht-strahlende Prozesse im Absorber oder den Grenzflächen verhindert werden. Dabei muss die Selektivität der Ladungsträgerschichten insbesondere einen Ladungsträgerfluss zur jeweils falschen ladungsträgerextrahierenden Seite unterbinden [42]. Über die Kurzschlussstromdichte j_{sc} hängt die Leerlaufspannung U_{oc} weiter auch von der Bandlücke E_g sowie der Bandstruktur des Absorbers ab. Aufgrund der Tatsache, dass die Spannung

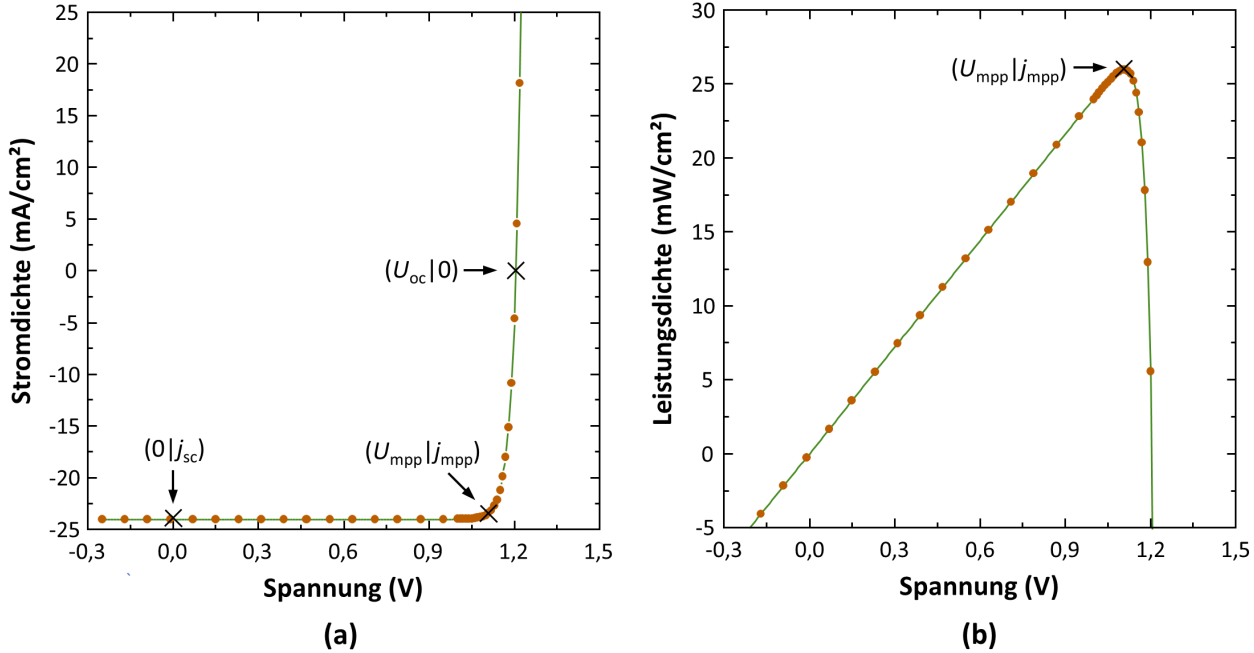


Abbildung 2.3: Kennlinie einer Solarzelle. (a) Stromdichten-Spannungs-Kennlinie einer idealen Solarzelle. (b) Leistungsdichten-Spannungs-Kennlinie derselben Solarzelle zur Bestimmung des Punktes maximaler Ausgangsleistung.

über die Solarzelle nach **Gleichung 2.6** aus der Differenz der Quasi-Fermi-Energien folgt und im Leerlauf die Valenz- und Leitungsbander des Absorbers flach verlaufen (siehe **Abbildung 2.1b**), ist die maximale Leerlaufspannung U_{oc} durch die Aufspaltung der Quasi-Fermi-Energien im Absorber bestimmt. Die an den Kontakten der Solarzelle abgreifbare Leerlaufspannung U_{oc} wird dabei auch von der Bandanpassung der ladungsträgerselektiven Schichten an den Absorber bestimmt. Für eine möglichst große Leerlaufspannung U_{oc} sollte das Leitungsband der elektronenselektiven Schicht möglichst genau an das Leitungsband des Absorbers angepasst sein und umgekehrt das Valenzband der lochselektiven Schicht an das Valenzband des Absorbers. Nicht angepasste Bandverläufe führen beim Ladungstransport zu Energieverlusten der Ladungsträger und somit zur Reduktion der Leerlaufspannung U_{oc} .

Im Generatorbetrieb wird eine Solarzelle an demjenigen Punkt der Kennlinie betrieben, an dem die Ausgangsleistung maximal wird. **Abbildung 2.3b** zeigt die aus der Solarzelle entnehmbare Leistungsdichte in Abhängigkeit von der Spannung. Daraus folgt, dass der Punkt maximaler Ausgangsleistung (engl. maximum power point, MPP) in unmittelbarer Nähe zur Leerlaufspannung U_{oc} liegt. Für den Wirkungsgrad η der Solarzelle folgt ausgehend vom Punkt maximaler Leistung:

$$\eta = \frac{P_{\text{elektrisch}}}{P_{\text{optisch}}} = \frac{U_{\text{MPP}} \cdot I_{\text{MPP}}}{A \cdot E_{\text{optisch}}} = \text{FF} \cdot \frac{U_{oc} \cdot I_{sc}}{A \cdot E_{\text{optisch}}} \quad (2.15)$$

worin $P_{\text{elektrisch}}$ für die maximal von der Solarzelle erzeugte elektrische Leistung und P_{optisch} für die auf die Solarzelle einfallende Lichtleistung stehen. Letztere wird über die Leistungsdichte E_{optisch} der einfallenden Strahlung multipliziert mit der aktiven Solarzellenfläche A angegeben. Als weitere Kenngröße der Solarzelle wurde hier der Füllfaktor FF eingeführt. Ausgehend von **Gleichung 2.15** ergibt sich dieser zu:

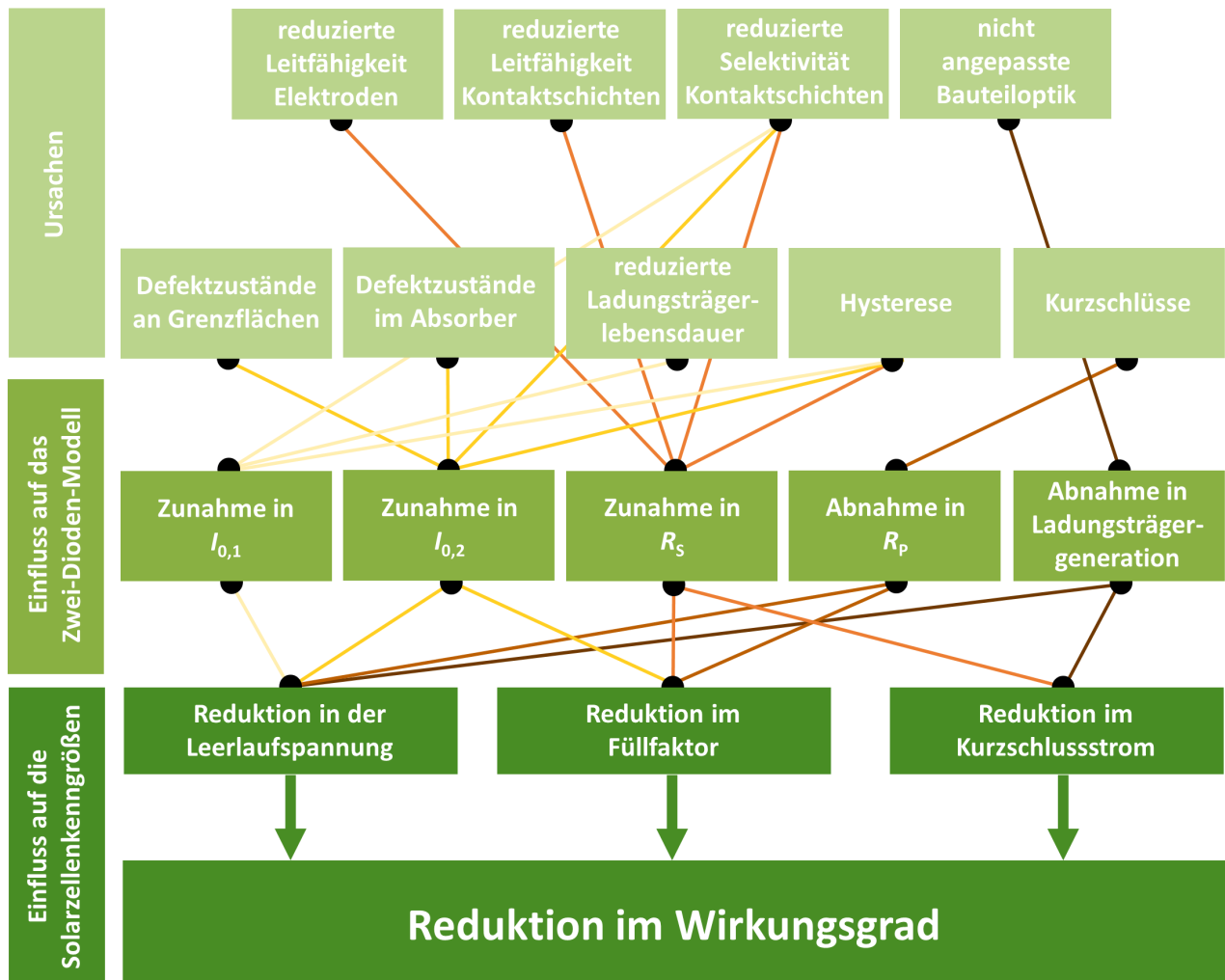


Abbildung 2.4: Ursachen-Wirkungszusammenhang für eine (Perowskit-) Solarzelle im Zwei-Dioden-Modell. Gezeigt ist der Einfluss verschiedener limitierender Faktoren auf die Parameter im Zwei-Dioden-Modell sowie deren Einfluss auf die Kenngrößen der Solarzelle.

$$\text{FF} = \frac{U_{\text{MPP}} \cdot I_{\text{MPP}}}{U_{\text{oc}} \cdot I_{\text{sc}}} \quad (2.16)$$

Anschaulich ist der Füllfaktor FF dabei ein Maß für die Differenz zur maximal vorstellbaren Ausgangsleistung $U_{\text{oc}} \cdot I_{\text{sc}}$ zum tatsächlich eingenommenen Wert von $U_{\text{MPP}} \cdot I_{\text{MPP}}$. Es lässt sich zeigen, dass der Füllfaktor stark von der Leerlaufspannung U_{oc} und damit erneut stark vom vorherrschenden Rekombinationsmechanismus in der Solarzelle abhängt [43, 44]. Darüber hinaus wird der Füllfaktor im Ein- und Zwei-Dioden-Modell (siehe **Abbildung 2.2b und c**) weiter negativ durch parasitäre Widerstandsverluste in Folge eines erhöhten Serienwiderstands R_s und/oder eines reduzierten Parallelwiderstands R_p beeinflusst [43, 44]. Rückschlüsse über die parasitären Widerstände lassen sich im Ein-Dioden-Modell über die Veränderung der Kennlinienform ableiten. Weil am Kurzschlusspunkt nur ein geringer Anteil des Stromes durch die Diode fließt, lässt sich ausgehend von **Gleichung 2.11** schreiben:

$$I(U) \approx \frac{U - IR_s}{R_p} - I_{sc} \iff \left. \frac{dI}{dU} \right|_{U=0} = \frac{1}{R_s + R_p} \approx \frac{1}{R_p} \quad (2.17)$$

wobei im letzten Schritt ausgenutzt wurde, dass in einer funktionierenden Solarzelle der Parallelwiderstand R_p deutlich größer ist als der Serienwiderstands R_s . Damit folgt der Parallelwiderstand R_p einer Solarzelle unmittelbar aus der Steigung der Solarzellenkennlinie am Kurzschlusspunkt. Analog dominiert am Leerlaufpunkt der Strom durch die Diode, sodass gilt:

$$I(U) \approx I_0 \cdot \left(e^{\frac{e(U - IR_s)}{k_B T}} - 1 \right) - I_{sc} \iff \left. \frac{dI}{dU} \right|_{U=U_{oc}} = \frac{1}{\frac{k_B T}{e I_0} e^{-\frac{e U_{oc}}{k_B T}} + R_s} \approx \frac{1}{R_s} \quad (2.18)$$

Der vernachlässigte Term entspricht dem Widerstand der Diode und ist gegenüber dem Serienwiderstand gering. Damit folgt der Serienwiderstand R_s der Solarzelle aus der Steigung der Solarzellenkennlinie am Leerlaufpunkt. **Abbildung 2.4** zeigt den Einfluss verschiedener den Wirkungsgrad limitierenden Faktoren auf die Kenngrößen einer Solarzelle in einem Ursachen-Wirkungszusammenhang. Zur Beschreibung der Solarzelle wird hierbei von einem Zwei-Dioden-Modell nach **Abbildung 2.2c** ausgegangen. Danach stellt vor allem die Leerlaufspannung U_{oc} ein besonders sensibler Parameter dar, der über die Beeinflussung der Sperrsättigungsströme $I_{0,1}$ und $I_{0,2}$ von einer Vielzahl Einflussgrößen limitiert wird und daher einer besonders sorgfältigen Optimierung bedarf.

2.1.4 Funktionsweise einer Tandem-Solarzelle

Einfache Solarzellen sind in ihrem Wirkungsgrad durch fundamentale Verlustmechanismen, die sich unmittelbar aus der zugrunde liegenden Bandstruktur des Halbleiters begründen, nach oben begrenzt (siehe **Abbildung 2.5a**). Licht, das mit einer Energie kleiner als die Bandlücke E_g des Solarzellenabsorbers auf die Solarzelle fällt, kann vom Absorber nicht absorbiert werden, durchdringt diesen damit quasi ungehindert und trägt letztlich nicht zur Energiewandlung im Absorber bei. Auf der anderen Seite wird Licht mit größerer Energie zwar vom Absorber absorbiert, die überschüssige Energie der generierten Ladungsträger im Vergleich zur Bandlückenenergie E_g geht jedoch rasch in Folge der Thermalisierung mit der Umgebung verloren. Die Energie der extrahierbaren Ladungsträger wird damit quasi auf die Bandlückenenergie des Absorbers reduziert. Die beschriebenen Transmissions- und Thermalisierungsverluste führen zusammen mit der strahlenden Rekombination für eine Solarzelle zu einem gegenüber dem thermodynamischen Limit der Umwandlung von Strahlungsenergie in elektrische Energie erheblich reduzierten Wirkungsgrad, der als Shockley-Queisser-Limit bezeichnet wird [45]. Ausgehend von obiger Erklärung wird der maximale Wirkungsgrad einer Solarzelle offensichtlich in erster Linie von der Bandlücke E_g des Absorbers (sowie dem einfallenden Spektrum) bestimmt. Für eine Silizium-Solarzelle mit einer Bandlücke von 1,1 eV beträgt das theoretische Limit des Wirkungsgrades unter einem AM1.5G-Spektrum etwa 32 %, für eine Perowskit-Solarzelle mit einer Bandlücke von 1,6 eV etwa 30 % [46].

Offensichtlich lässt sich der maximale Wirkungsgrad einer Solarzelle dadurch überschreiten, dass die diskutierten Verlustmechanismen möglichst unterbunden werden. Das Konzept der Tandem-Solarzellen hat sich hierbei aufgrund der einfachen Umsetzbarkeit als besonders vielversprechend erwiesen. Hierbei werden zwei Solarzellen (Top- und Bottom-Solarzelle) mit unterschiedlichen Bandlücken miteinander kombiniert, wobei die Solarzelle mit höherer Bandlücke, die Top-Solarzelle, auf

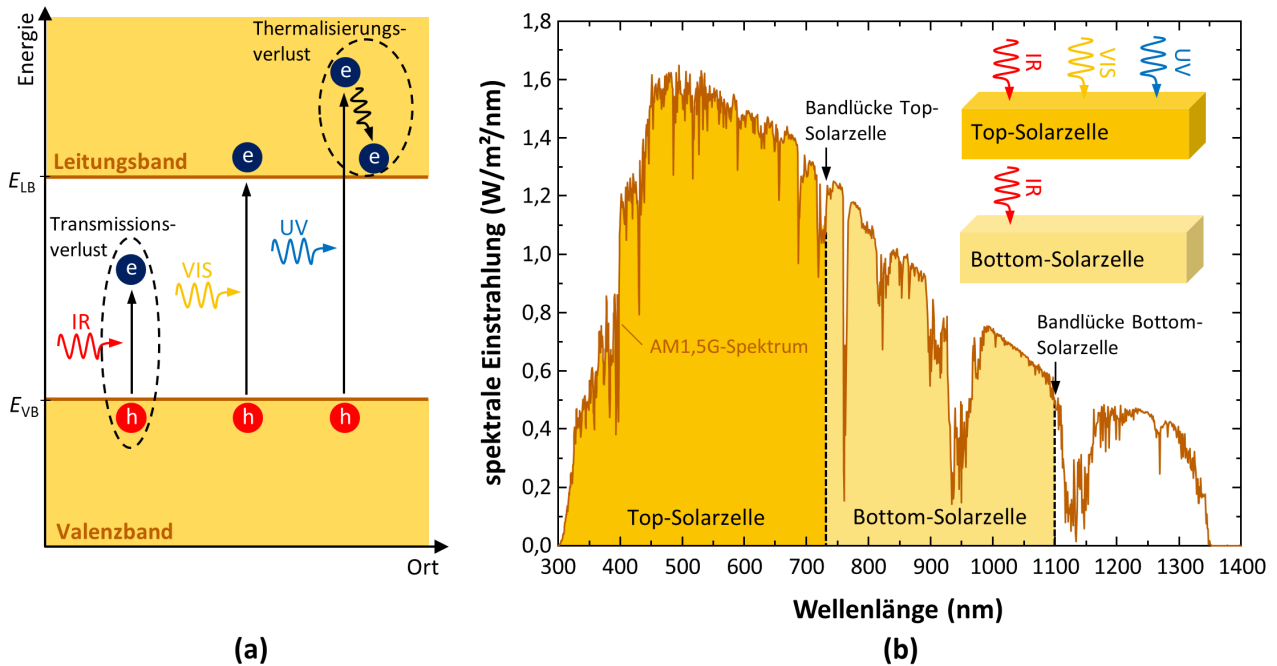


Abbildung 2.5: Überwindung des Shockley-Queisser-Limits über das Konzept der Tandem-Solarzellen. (a) Fundamentale Verlustmechanismen in einer einfachen Solarzelle, die zur Limitierung des maximal möglichen Wirkungsgrades der Solarzelle führen. (b) Prinzip der Funktionsweise einer Tandem-Solarzelle am Beispiel des AM1,5G-Spektrums. Die Daten der spektralen Einstrahlung des AM1,5G-Spektrums wurden Referenzdaten entnommen [47].

der Licht zugewandten Seite des kombinierten Schichtstapels angeordnet wird (siehe **Abbildung 2.5b**). Der kombinierte Schichtstapel erlaubt einerseits eine Reduktion der Transmissionsverluste über die zusätzliche Absorption von Strahlungsanteilen mit einer Energie unterhalb der Bandlücke der Top-Solarzelle in der darunterliegenden Bottom-Solarzelle, andererseits eine Reduktion der Thermalisierungsverluste in der Bottom-Solarzelle aufgrund der Absorption hochenergetischer Strahlungsanteile in der Top-Solarzelle mit einer höheren Bandlücke. Dies erlaubt so die Ladungsträger insgesamt mit höheren Energien aus der Solarzelle zu entnehmen und damit theoretische Wirkungsgrade bis zu 42 % bei Kombination zweier Solarzellen (und bis zu 68 % bei Kombination einer unendlichen Anzahl an Solarzellen) zu realisieren [10]. Offensichtlich hängt die Erzielung eines optimierten Wirkungsgrades in besonderem Maße von der Anpassung der Bandlücken der beiden Solarzellen ab. Zur Optimierung etablierter Photovoltaiktechnologien wie Silizium oder CIGS mit einer Bandlücke von etwa 1,1 eV wird ein Kandidat für die Top-Solarzelle mit einer Bandlücke im Bereich von 1,7 eV verlangt, der mit der Entwicklung der Perowskit-basierten Photovoltaik gefunden wurde [48, 49]. Im Hinblick auf die technische Realisierung einer Tandem-Solarzelle wird vorrangig zwischen den Konzepten der Zwei-Terminal- (2T) und der Vier-Terminal- (4T) Verschaltung unterschieden. Während in 4T-Verschaltung die beiden Solarzellen nur optisch miteinander gekoppelt sind (z. B. durch einfaches Übereinanderlegen) jedoch jeweils an ihren optimalen Betriebspunkten betrieben werden können, sind die Einzelsolarzellen in 2T-Verschaltung sowohl optisch als auch elektrisch seriell verschaltet und bilden damit optisch als auch elektrisch ein einzelnes Bauteil. In dieser Arbeit wird dabei lediglich auf die 4T-Konfiguration zurückgegriffen. Detaillierte Informationen zum Konzept der Tandem-Solarzellen auf Basis von Perowskit-Solarzellen können der Literatur entnommen werden [50, 51, 49, 11].

2.2 Hybride Perowskit-Halbleiter für den Einsatz in Solarzellen

2.2.1 Bauteilarchitekturen für Perowskit-Solarzellen

Solarzellen auf Basis hybrider metallorganischer Perowskite wurden zu Beginn ihrer Entdeckung fälschlicherweise für eine elektrochemische Solarzelle im Sinne einer Farbstoffsolarzelle gehalten [6, 52, 53, 54]. In dieser erfolgt die Ladungstrennung über eine chemische Redoxreaktion an einer katalytischen Oberfläche, so dass folglich kein nennenswerter Ladungsträgertransport durch den Absorber stattfindet [55]. Diese anfängliche Wahrnehmung führte dabei insbesondere zu Bauteilarchitekturen, die zum Teil bis heute noch etabliert sind, auch wenn sich metallorganische Perowskite mittlerweile als klassische Halbleiterabsorber herauskristallisiert haben [56, 57].

Wie in **Kapitel 2.1.1** diskutiert, besteht der generelle Aufbau einer Perowskit-Solarzelle aus dem extern nicht dotierten Absorber, an den sich von beiden Seiten⁴ eine ladungsträgerselektive Schicht anschließt. Ausgehend vom Aufbau einer Farbstoffsolarzelle griffen die ersten Perowskit-Solarzellen auf die Konzepte der “sensitized” oder “meso-superstructured” Architektur zurück, in denen der Absorber in ein poröses Netzwerk aus nanopartikulären Metalloxiden infiltriert wird, wo sich dieser auf der Oberfläche in Form von Nanoinseln [53, 61] oder einer dünnen geschlossenen Schicht [62, 63] abgelagert und schließlich von einem als “Elektrolyt” bezeichneten zweiten ladungsträgerselektiven Material umschlossen wird (siehe **Abbildung 2.6a und b**). So bestand die erste demonstrierte Perowskit-Solarzelle aus einer etwa 10 μm dicken mesoporösen TiO_2 -Schicht, in die die Perowskit-Lösung zusammen mit einem Elektrolyten auf Basis von Lithiumhalogeniden infiltriert wurde. Als Elektroden diente jeweils eine mit Fluor dotierte SnO_2 -Elektrode, die mit einer dünnen Schicht aus TiO_2 oder Platin beschichtet wurde [6, 52]. Offensichtlich werden diese Bauteile einerseits von der geringen Absorption durch den geringen Volumenanteil an photoaktivem Absorber und damit von einer geringen Kurzschlussstromdichte limitiert, andererseits allerdings auch von einem geringen Füllfaktor aufgrund eines hohen Serienwiderstandes in Folge der langen Wegstrecke durch den “Elektrolyten” sowie einer starken Rekombination und damit reduzierten Leerlaufspannung [64]. Motiviert von den Schwächen dieser beiden Architekturen zeigten Untersuchungen an metallorganischen Perowskiten, dass diese als ambipolare Halbleiter selbst Elektronen und Löcher leiten können [62, 65], sodass der Absorber letztlich selbst vollständig in das Netzwerk des mesoporösen Metalloxids infiltriert werden kann, was auf das Konzept der infiltrierten Architektur führte (siehe **Abbildung 2.6c**). Ebenso erlauben die ambipolaren Transporteigenschaften des Absorbers aber auch einen vollständigen Wegfall der mesoporösen Struktur in der Solarzellen und den Übergang hin zu einer planaren Bauteilarchitektur (siehe **Abbildung 2.6d**), in der alle Schichten hintereinander planar aufeinander abgeschieden werden. Letzteres ermöglicht damit explizit auch den Einsatz vakuumbasierter Verfahren zur Herstellung des Absorbers, dessen Abscheidung in ein mesoporöses Netzwerk von erheblichen Schwierigkeiten begleitet wäre [27]. Heute dominieren die infiltrierte und planare Bauteilarchitektur die Perowskit-Forschung und Rekordwirkungsgrade über 20 % werden über beide Architekturen erzielt [28, 66, 67, 68, 69].

Neben der Art der räumlichen Einbringung des Perowskit-Absorbers in den Schichtstapel werden

⁴ Solarzellen mit nur einer ladungsträgerselektiven Schicht sind prinzipiell ebenfalls denkbar, sind allerdings mit einer deutlich ineffektiveren Ladungsträgerextraktion verbunden. Entsprechende Konzepte wurden in der Literatur bereits berichtet [58, 59, 60].

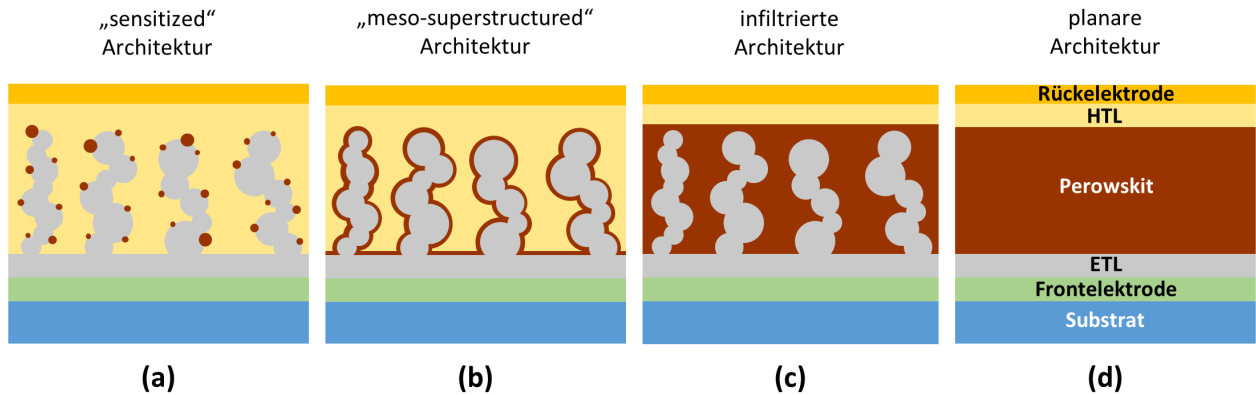


Abbildung 2.6: Eingesetzte Bauteilarchitekturen für Perowskit-Solarzellen. Aus den Anfängen der Perowskit-Forschung stammen die Konzepte der “sensitized” (a) und der “meso-superstructured” (b) Architektur, in der die Oberfläche zwischen Absorber und ladungsträgerselektiver Schicht unter Zuhilfenahme einer mesoporösen Metalloxidschicht maximiert wird. Aufgrund der halbleitenden Eigenschaft des Absorbers kann dieser auch vollständig in die mesoporöse Metalloxidschicht infiltriert werden (c). In der planaren Architektur entfällt die mesoporöse Metalloxidschicht vollständig (d).

Perowskit-Solarzellen weiter in die Standard-Architektur, in der das Licht von der elektronenselektiven Seite der Solarzelle einfällt, und in die invertierte Architektur mit Lichteinfall von der lochselektiven Seite unterteilt (siehe **Abbildung 2.7a und b**). Generell wird die Qualität einer Solarzelle in entscheidendem Maße von diesen ladungsträgerselektiven Schichten beeinflusst. Wie in **Kapitel 2.1.1** ausführlich dargelegt, verlangt die effektive Ladungsträgertrennung nach einer geeigneten Anpassung der Energieniveaus der ladungsträgerselektiven Materialien an den Absorber sowie eine ausreichende Ladungsträgerselektivität für Elektronen oder Löcher. Während nach **Gleichung 2.1** und **Gleichung 2.2** elektronenselektive Schichten eine hohe Leitfähigkeit für Elektronen und eine geringe Leitfähigkeit für Löcher aufweisen müssen, verhält es sich für die lochselektiven Schichten gerade andersherum. **Abbildung 2.7c** gibt einen Überblick über Materialien, die häufig für elektronenselektive (engl. electron transport layer, ETL) und lochselektive (engl. hole transport layer, HTL) Schichten eingesetzt werden⁵. Auf Seiten der elektronenselektiven Schichten haben sich dabei vor allem Metalloxide wie TiO_2 oder SnO_2 als geeignete Kandidaten für eine effiziente Elektronenextraktion bewährt [72, 74, 75, 76, 77, 78, 67, 42]. Darüber hinaus werden auch organische fullerenbasierte Materialien wie C_{60} oder [6,6]-Phenyl- C_{61} Buttersäuremethylester (PCBM) häufig als elektronenselektive Schicht in Perowskit-Solarzellen eingesetzt [79, 80, 81, 82, 83]. Überraschenderweise kann auch Bleiodid (PbI_2) als elektronenselektive Schicht aufgefasst werden, was insbesondere im Hinblick auf bei der Abscheidung des Absorbers nicht umgewandeltes PbI_2 von Interesse ist [84, 85]. Auf Seiten der häufig eingesetzten lochselektiven Schichten finden sich im Gegensatz zu den elektronenselektiven Materialien vor allem organische Materialien wie 2,2',7,7'-Tetrakis[*N,N*-di(4-methoxyphenyl)amino]-9,9'-spirobifluorene (Spiro-MeOTAD) oder Poly[bis(4-phenyl)(2,4,6-trimethylphenyl)amine (PTAA). Aus den Anfängen der Perowskit-Forschung hat sich dabei Spiro-MeOTAD bis heute als am häufigsten eingesetztes lochselektives Material etabliert [86]. Allerdings bringt der Einsatz von Spiro-MeOTAD auch einige Probleme mit sich, wobei

⁵ Die berichteten Werte der Energieniveaus der einzelnen Materialien unterliegen messtechnisch gewissen Schwankungen und sind deshalb hier nur als Größenordnung zu verstehen.

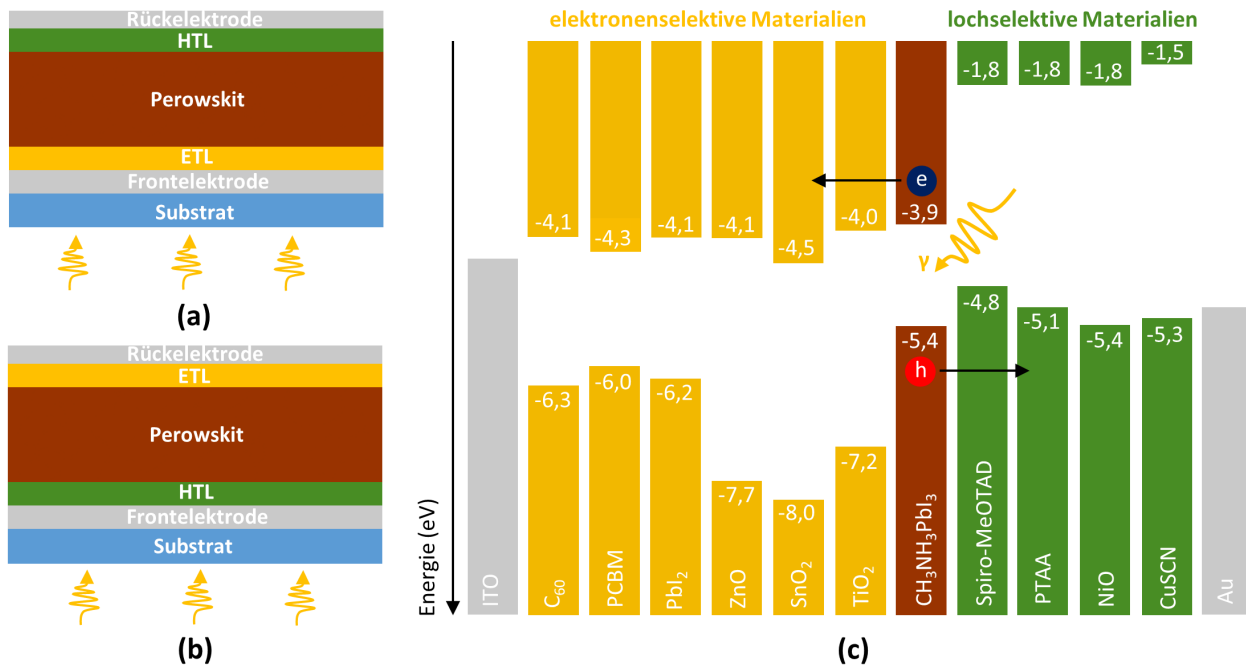


Abbildung 2.7: Übersicht über häufig eingesetzte Materialien für ladungsträgerselektive Transportschichten in Perowskit-Solarzellen. (a) Schichtstapel der Standardarchitektur. (b) Schichtstapel der invertierten Architektur. (c) Übersicht über verschiedene als ladungsträgerselektive Transportschichten geeignete Materialien (Energiewerte nach [70, 71, 72, 73]).

neben seiner für praktische Anwendungen unzureichenden thermischen Stabilität [87] insbesondere die durch seine Dotierstoffe verursachte Degradation zu nennen ist [88]. Als effiziente Alternative hat sich die Verwendung von PTAA erwiesen [89, 90, 91], allerdings mit dem Nachteil von erheblich höheren Kosten von bis zu $1.500 \text{ €} \cdot \text{g}^{-1}$. Neben der Vielzahl an organischen Materialien sind Nickeloxid (NiO) [92, 93] und Kupferthiocyanat (CuSCN) [66] die wohl am häufigsten eingesetzten anorganischen lochselektiven Materialien. Beide Materialien versprechen dabei insbesondere gegenüber den organischen Materialien eine verbesserte Langzeitstabilität.

Neben den elektrischen Eigenschaften der ladungsträgerselektiven Schichten spielt auch deren optische Transparenz eine entscheidende Rolle für die Funktion der Solarzelle. Da Perowskit-Solarzellen in aller Regel auf einem Superstrat-Konzept basieren, d. h. das Substrat nicht nur eine mechanisch stabilisierende Funktion hat, sondern durch dieses gleichzeitig auch die Lichteinkopplung in den Absorber erfolgt, muss zumindest eine der ladungsträgerselektiven Schichten eine ausreichend hohe Transparenz aufweisen, um eine parasitäre Absorption in vorgeschalteten Schichten möglichst zu unterbinden. Erneut sind hier Metalloxide aufgrund ihrer großen Bandlücke von Vorteil.

2.2.2 Kristallografische Eigenschaften

In der Materialforschung hat es sich etabliert Materialien unabhängig von ihrer genauen chemischen Zusammensetzung entsprechend ihrer kristallografischen Struktur zusammenzufassen und zu betiteln. Die namensgebende Verbindung der Perowskit-Materialien ist dabei die chemische Verbindung Calciumtitanat (CaTiO_3 , Perowskit) [94], die in einer orthorhombischen Struktur kristallisiert [95, 96]. Tatsächlich handelt es sich beim Strukturtyp Perowskit per Definition allerdings um eine kubische Struktur mit der Raumgruppe $Pm\bar{3}m$, sodass die Namensgebung anhand der Kristallstruktur von

CaTiO_3 verwirrend ist. Verantwortlich für diese Diskrepanz sind Verspannungen in der Kristallstruktur aufgrund nicht-idealer Radien der beteiligten Ionen, die im Falle von CaTiO_3 zu einer Reduktion der Symmetrie und damit zu einem Übergang von der kubischen zur orthorhombischen Kristallstruktur führen. Ausschlaggebend für die Einnahme einer (pseudo-) kubischen Perowskit-Kristallstruktur in der chemischen Struktur ABX_3 ist dabei, dass die Ionenradien der beteiligten Atome im Kristallgitter in einem definierten Verhältnis zueinander stehen, das als Goldschmidt'scher Toleranzfaktor bezeichnet wird [97]:

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad (2.19)$$

Anschaulich beschreibt der Toleranzfaktor dabei in wie weit das Kation A in die Zwischenplätze der Matrix der sich bildenden BX_3 -Oktaeder eingebaut werden kann. Demnach nimmt eine chemische Verbindung der Form ABX_3 eine Perowskit-Kristallstruktur für $0,78 \leq t \leq 1,05$ ein [98]. Für Werte $t < 0,78$ oder $t > 1,05$ geht das System hingegen in andere Kristallstrukturen mit geringerer Symmetrie über [97].

Im Bereich der photovoltaischen Materialforschung haben sich heute vor allem die metallorganischen Bleihalogenid-Perowskite als besonders vielversprechend herauskristallisiert. Als ternäre Verbindung eines einwertigen organischen Kations, eines zweiwertigen metallischen Kations und dreier einwertiger halogenider Anionen können diese ebenfalls in der Perowskit-Struktur kristallisieren, sofern ihre Ionenradien die Bedingung in **Gleichung 2.19** erfüllen. Genaue Auswertungen möglicher Zusammensetzungen führen dabei auf eine Vielzahl an möglichen Verbindungen, insbesondere bei Variation des organischen Kations [102, 103]. **Tabelle 2.1** zeigt eine Auswahl an verschiedenen Kationen auf dem A-Platz und halogenider Anionen auf dem X-Platz. Unter Zuhilfenahme von **Gleichung 2.19** ergeben sich daraus für die verschiedenen Zusammensetzungen Toleranzfaktoren zwischen 0,81 und 1,02, sodass für alle Varianten und insbesondere für die in dieser Arbeit herangezogene Verbindung $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (Methylammoniumbleiiod, MAPbI_3) die Einnahme einer Perowskit-Struktur (Raumgruppe $Pm\bar{3}m$) zu erwarten ist. Ähnlich wie im Falle von CaTiO_3 wird allerdings auch für MAPbI_3 aufgrund der nicht perfekt angepassten Ionenradien die Ausbildung einer pseudo-kubischen Struktur in der Raumgruppe $P4mm$ beobachtet [104, 105, 106]. Weil das vergleichsweise große organische Anion bereits bei Raumtemperatur nicht zwischen die von Blei-

Tabelle 2.1: Auswahl an Ionenradien für bleihalogenide Perowskite in kubisch primitiver Kristallstruktur (Koordinationszahl 4).

Gitterplatz	Ion	Ionenradius (in Å)	Quelle
A	Cs^+	1,67	[99]
A	CH_3NH_3^+	2,17	[100]
A	$\text{CH}(\text{NH}_2)_2^+$	2,53	[100]
B	Pb^{2+}	1,19	[99]
X	Cl^-	1,81	[99]
X	Br^-	1,96	[99]
X	I^-	2,20	[99]

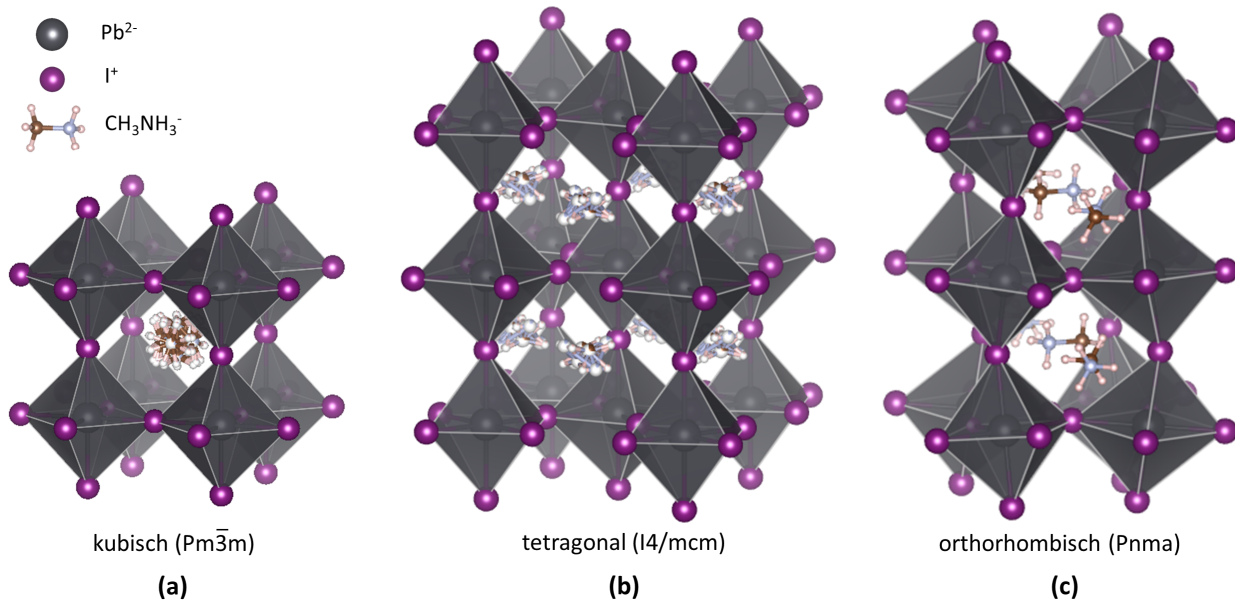


Abbildung 2.8: Kristallstrukturen für $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ bei unterschiedlichen Temperaturen. (a) Pseudokubische Kristallstruktur für Temperaturen $T > 54^\circ\text{C}$. (b) Tetragonale Kristallstruktur für Temperaturen $-111^\circ\text{C} < T < 54^\circ\text{C}$. (c) Orthorhombische Kristallstruktur für Temperaturen $T < -111^\circ\text{C}$. Die Kristallstrukturen wurden mittels der Software VESTA visualisiert. Die Rotation des CH_3NH_3^+ -Kations in der kubischen und tetragonalen Phase wurde berücksichtigt und ist in den gezeigten Kristallstrukturen angedeutet. In der orthorhombischen Kristallstruktur ist die Beweglichkeit dieses Kations vollständig eingefroren. Die Kristallstrukturdaten sind der Literatur entnommen [101].

und Iod-Ionen aufgespannten Oktaedern vollständig passend eingebaut werden kann, stabilisiert sich das Kristallgitter durch Neigung der Blei-Iod-Oktaeder, was bei Raumtemperatur zur Bildung einer tetragonalen Kristallstruktur in der Raumgruppe $I4/mcm$ führt. Erst bei Hinzuführen von thermischer Energie wird durch Umorientierung des organischen Kations ein Übergang von der tetragonalen zur pseudo-kubischen Kristallstruktur ermöglicht, der im Falle von MAPbI_3 bei einer Temperatur von etwa 54°C beobachtet wird [104, 105, 107]. Bei Abkühlung unter eine Temperatur von -111°C kommt es zu einem vollständigen Einfrieren der Kationenbeweglichkeit, was zur Ausbildung einer noch niedersymmetrischeren Kristallstruktur in Form einer orthorhombischen Kristallstruktur in der Raumgruppe Pnma führt [104, 105, 107]. **Abbildung 2.8** zeigt die drei hier diskutierten Kristallstrukturen für den Fall von MAPbI_3 bei unterschiedlichen Temperaturen. Zusammenfassend folgt daraus unmittelbar ein erheblicher Einfluss der Größe des organischen Kations auf die sich letztlich ausbildende Kristallstruktur. Die teilweise Ersetzung des großen CH_3NH_3^+ -Ions durch z. B. das kleinere Cs^+ -Ion in sogenannten Doppel-Kationen-Systemen erlaubt eine Stabilisierung der pseudo-kubischen Phase auch bei Raumtemperatur, was als vorteilhaft für die Stabilität und Effizienz der Solarzellenabsorber berichtet wurde [108]. Für den gleichzeitigen Einbau von CH_3NH_3^+ -, $\text{CH}(\text{NH}_2)_2^+$ - und Cs^+ -Ionen in sogenannten Dreifach-Kationen-Systemen wurde ebenfalls eine Stabilisierung in der kubischen Phase berichtet [109]. Auf der anderen Seite kann der Einbau eines deutlich größeren organischen Kations dazu führen, dass die Struktur derart verzerrt wird, dass die Ausbildung einer dreidimensionalen Kristallstruktur vollständig unterbunden wird und sich stattdessen gestapelte niederdimensionale Kristallstrukturen ausbilden [110, 111, 112, 113]. Letztere sind dabei vor allem im Hinblick auf die Passivierung von Oberflächen- oder Korngrenzdefekten und damit zur Steigerung der Leerlaufspannung in Perowskit-Solarzellen hilfreich.

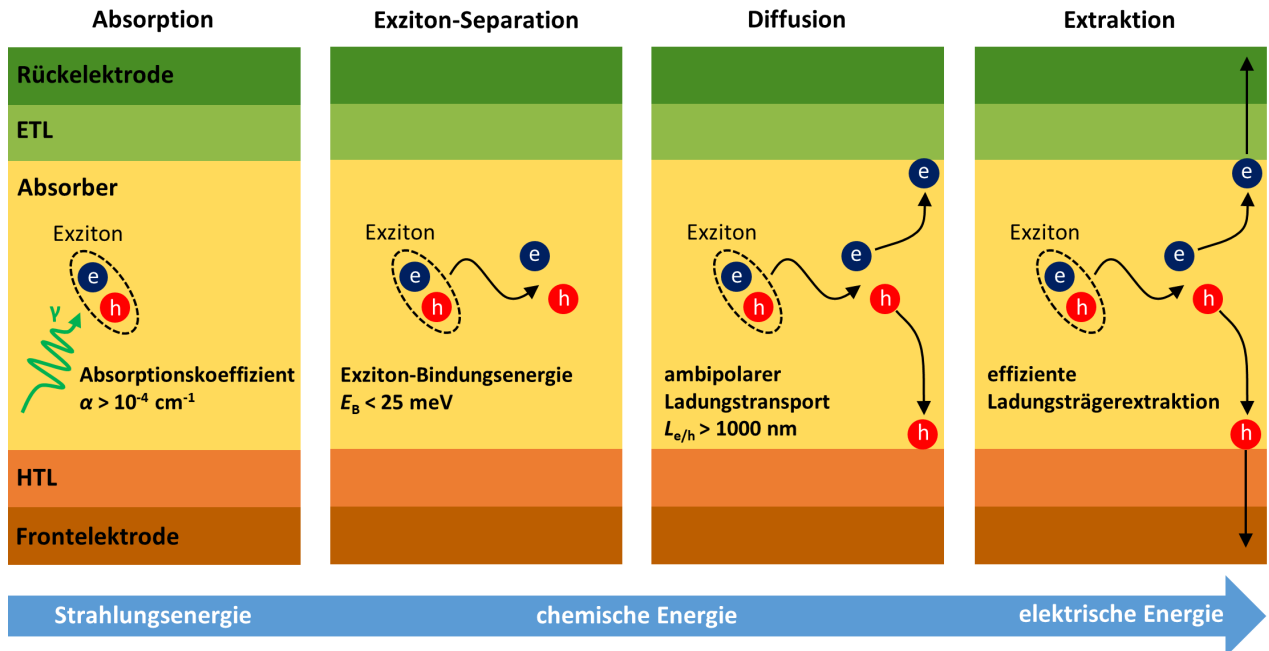


Abbildung 2.9: Zusammenfassung der für die photovoltaische Energiewandlung herausragenden Eigenschaften metallorganischer Perowskit-Materialien.

2.2.3 Optoelektronische Eigenschaften

Von großer Bedeutung für den Einsatz in optoelektronischen Bauteilen sind metallorganische Perowskit-Materialien insbesondere dank ihrer herausragenden optoelektronischen Eigenschaften. Wie anhand der folgenden Zusammenfassung aufgezeigt wird, sind die fundamentalen Eigenschaften metallorganischer Perowskit-Materialien dabei in allen Schritten der Umwandlung von elektromagnetischer Strahlung in elektrische Energie hervorzuheben (siehe **Abbildung 2.9**). Die optische Bandlücke spielt im Hinblick auf sämtliche Anwendungen in der Optoelektronik eine entscheidende Rolle. Allerdings herrscht über die genaue Natur der Bandlücke und ob metallorganische Perowskite als direkte oder indirekte Halbleiter zu klassifizieren sind in der Literatur weiterhin Diskussion. In aller Regel wird nach aktuellem Kenntnisstand davon ausgegangen, dass ein direkter optischer Übergang die optischen Eigenschaften des Materials dominiert [114, 115, 116, 117, 118]. Gleichzeitig sprechen Untersuchungen aber dafür, dass sowohl in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ als auch in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ ein zweiter indirekter Übergang in unmittelbarer Nähe zum direkten Übergang vorliegt, der sich aus der komplexen Spin-Bahn-Kopplung ergibt und theoretisch als auch experimentell nachgewiesen wurde [114, 119, 120, 121, 118]. Die starke Spin-Bahn-Kopplung im Material führt dabei zu einem Aufspalten insbesondere des Leitungsbandes unmittelbar am Punkt des direkten Übergangs, was sowohl direkte als auch schwache indirekte Übergänge erlaubt (Rashba-Effekt) [122, 123, 119]. Aus der vorwiegend direkten Bandlücke erklärt sich letztlich auch das starke Interesse am Material in allen Bereichen der Optoelektronik – angefangen von der photovoltaischen Energiewandlung bis hin zu Licht emittierenden Bauteilen.

Die Bandstruktur und damit auch die Bandlücke Perowskit-basierter Materialien folgt in erster Linie aus den Eigenschaften des BX_3 -Oktaeders während das A-Kation die Bandstruktur nur geringfügig beeinflusst [124, 125, 126]. Daraus folgt, dass sich die Bandlücke metallorganischer

Perowskite sowohl durch Variation des B-Kations als auch des X-Anions beeinflussen lässt. Am häufigsten wird zur Variation der Bandlücke auf das teilweise oder vollständige Ersetzen von Iod durch Brom zurückgegriffen. Während für $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ eine Bandlücke von etwa 1,55 eV berichtet wird [117], liegt sie für $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ mit etwa 2,3 eV deutlich höher [127]. Die teilweise Ersetzung erlaubt die Einstellung jeglicher Bandlücken zwischen diesen beiden Extremwerten und damit quasi über das komplette sichtbare Spektrum des Sonnenlichtes [128, 129, 130, 131]. Letzteres ist insbesondere im Hinblick auf den Einsatz in Tandem-Solarzellen von entscheidender Bedeutung, in denen eine Perowskit-Solarzelle mit großer Bandlücke z. B. mit einer Silizium- oder CIGS-Solarzelle mit geringerer Bandlücke kombiniert wird (siehe **Kapitel 2.1.4**). Die Erzielung des maximal möglichen Wirkungsgrades in solch einem kombinierten System verlangt dabei nach einer Bandlücke für die Perowskit-Solarzelle von etwa 1,7 eV, was leicht durch den Einbau von Brom in den $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ -Perowskit umgesetzt werden kann [48, 49]. Für das ebenso denkbare Konzept, in dem zwei Perowskit-Solarzellen miteinander kombiniert werden, wird darüber hinaus eine Bandlücke verlangt die unter der von $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ liegt. In dieser Hinsicht hat sich vor allem der Übergang von bleibasierten hin zu zinnbasierten Perowskiten etabliert, die eine Bandlücke bis unter 1,2 eV erlauben [132]. Aufgrund der reduzierten chemischen Stabilität des halbleitenden Sn^{2+} -Oxidationszustandes gegenüber des leitenden Sn^{4+} -Oxidationszustandes, ist der Einsatz zinnbasierter Perowskite allerdings mit erheblichen Langzeitstabilitätsproblemen verbunden [133].

Die vorrangig direkte Bandlücke der Perowskite lässt eine vergleichsweise große Absorptionsfähigkeit erwarten. In der Tat wurden für $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Absorptionskoeffizienten zwischen 10^{-4} cm^{-1} und 10^{-5} cm^{-1} berichtet, die im sichtbaren Wellenlängenbereich damit um bis zu einer Größenordnung über den Werten von z. B. GaAs liegen [117]. Verantwortlich hierfür sind Unterschiede in der kombinierten Zustandsdichte (engl. joint density of states, JDOS), die für $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ verglichen mit GaAs in der Nähe der Bandkanten aufgrund der unterschiedlichen orbitalen Zusammensetzung deutlich größer ausfällt und damit die verbesserte Absorptionsfähigkeit erklärt [134]. Die gute Absorptionsfähigkeit – gleichbedeutend mit kurzen Absorptionslängen von nur einigen 100 nm – erlaubt daher bereits für Absorberschichtdicken von unter 500 nm Wirkungsgrade über 20 %, was bisher einmalig in der Geschichte der Dünnschichtphotovoltaik ist [134]. Aufgrund der Tatsache, dass die Effizienz der Absorption und der strahlenden Rekombination als jeweilige Umkehrprozesse aneinander gekoppelt sind, folgt aus der starken Absorptionsfähigkeit unmittelbar auch eine starke Lumineszenz. Letzteres erklärt das zusätzlich hohe Interesse am Materialsystem Perowskit für den Einsatz in Licht emittierenden Bauteilen wie Leuchtdioden [135] oder Lasern [136].

Die Absorption und Generation von freien Elektron-Loch-Paaren erfolgt in aller Regel über den Zwischenschritt der Bildung von Exzitonen, d. h. über gebundene Elektron-Loch-Paare. In Solarzellen müssen Elektronen und Löcher allerdings möglichst effizient separiert werden, was eine Aufspaltung der Exzitonen voraussetzt. Gerade in organischen Solarzellen, in denen die exzitonische Bindungsenergie mehrere 100 meV betragen kann, führen diese Exzitonen zu erheblichen Herausforderungen bei der effizienten Ladungsträgertrennung [137, 138, 139]. Für metallorganische Perowskite werden bei Raumtemperatur hingegen typischerweise Exzitonenebindungsenergien deutlich unter 25 meV und damit kleiner als die thermische Energie bei Raumtemperatur berichtet [140, 141, 34]. Daraus folgt unmittelbar eine spontane Dissoziation der Exzitonen in freie Ladungsträger, die eine einfache und effiziente Ladungsträgerextraktion an den selektiven Ladungsträgerschichten ermöglicht.

Neben der Absorptionslänge des Absorbers, die deutlich kleiner sein sollte als die Schichtdicke des Absorbers, spielt für die Effizienz einer Solarzelle weiter auch die Diffusionslänge der Ladungsträger

im Absorber, d. h. die Wegstrecke, die diese vor dem Einsetzen strahlender oder nicht-strahlender Rekombination zurücklegen können, eine entscheidende Rolle. Um möglichst alle Ladungsträger effektiv aus dem Absorber extrahieren zu können, sollte die Diffusionslänge deutlich größer sein als die Absorberschichtdicke [142]. Dabei setzt sich die Diffusionslänge unmittelbar aus dem Produkt der Beweglichkeit sowie der Lebensdauer der Ladungsträger zusammen. Auch im Hinblick auf die Diffusionslängen werden metallorganische Perowskite als außerordentlich hochqualitatives Material beschrieben. Dabei wurden Diffusionslängen in multikristallinen Dünnschichtfilmen bis über 1 μm berichtet und damit deutlich länger als die Absorptionslänge [143]. Hauptverantwortlich hierfür sind insbesondere die langen Lebenszeiten der Ladungsträger von mehreren 100 ns, die auf die geringe Rekombinationsrate und Defektdichte der metallorganischen Perowskite zurückgeführt werden kann. Hingegen sticht die Ladungsträgerbeweglichkeit verglichen mit anorganischen Halbleitermaterialien nicht hervor [144]. Weiter zeigen sich annähernd identische Diffusionslängen für Elektronen und Löcher, die für einen ambipolaren Transport der Ladungsträger im Absorber sprechen [145, 143, 146].

2.2.4 Aktuelle Forschungsschwerpunkte und Herausforderungen

Langzeitstabilität: Die Anwendbarkeit einer jeden Photovoltaiktechnologie verlangt nach verlässlichen Einsatzdauern von mehreren Jahrzehnten. Gerade hier liegt auch nach mehr als zehn Jahren der Forschung die weiterhin größte Herausforderung metallorganischer Perowskit-Solarzellen mit ihren diversen Instabilitäten unter verschiedenen für den realen Einsatz relevanten Belastungsszenarien. Insbesondere sind dabei die Degradation unter Lichteinfall, Wärmezufuhr, bei Aussetzung in sauerstoffhaltiger oder feuchter Luft sowie intrinsische Materialinstabilitäten des Absorbers oder der sich an ihn anschließenden ladungsträgerselektiven Schichten zu nennen [147]. Zwar stellen die geringen Kristallisationstemperaturen unter 150 °C einen der Hauptvorteile metallorganischer Perowskite – insbesondere aus herstellungstechnischer Sicht – dar, auf der anderen Seite bedingen die geringen Kristallisationstemperaturen jedoch auch eine gewisse intrinsische Instabilität des Materials unter erhöhten Temperaturen. So wurde für Absorber auf Basis von $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ eine nennenswerte Degradation bei mehrstündiger Aussetzung bei Temperaturen ab 85 °C berichtet [148, 149]. Letzteres ist gerade im Hinblick auf die standardisierten Zertifizierungsverfahren für Dünnschichtsolarmodule (z. B. IEC Standard 61215 und 61646), in denen die Temperaturstabilität üblicherweise bis 85 °C evaluiert wird, als besonders kritisch einzustufen [150, 151]. Zur Überwindung dieses Problems wurde die vollständige oder teilweise Ersetzung des organischen Kations durch Caesium und/oder Formamidinium erfolgreich eingeführt [108, 152, 153]. Instabilität gegenüber Luftfeuchtigkeit ist in erster Linie auf die gute Löslichkeit der metallorganischen Perowskite in Wasser sowie der Hygroskopie der organischen Salze zurückzuführen und damit ebenfalls eine intrinsische Eigenschaft des Materials. Verkapselungen, wie sie von anderen Photovoltaiktechnologien her bekannt sind, versprechen Langzeitstabilitäten auch über mehrere 100 Stunden bei Luftfeuchtigkeiten über 60 % [154, 155, 156]. Darüber hinaus wurden nieder-dimensionale Perowskit-Materialien [157, 110, 158] sowie der Einbau hydrophober Schichten in den Solarzellenschichtstapel [159, 69] als vielversprechende Ansätze beschrieben. Neben Problemen unter erhöhter Temperatur oder Luftfeuchtigkeit wurde eine Degradation auch bei einfacher Beleuchtung insbesondere unter ultravioletter (UV) Strahlung berichtet [160, 161, 162]. Als Antrieb für die Degradation wird dabei vor allem die katalytische Wirkung von Metalloxiden [163, 164] sowie von Sauerstoff vermutet [161]. Zwar können UV-Filter oder “Down-Conversion-Schichten” Abhilfe schaffen, allerdings führen diese auch unweigerlich zu Verlusten im maximal generierbaren Strom [163, 162]. Als deutlich hilfreicher hat sich hingegen die

Ersetzung der üblicherweise verwendeten elektronenselektiven Schicht auf Basis von TiO_2 durch andere Oxide erwiesen [163, 162, 81]. Neben der Beteiligung an der UV-Degradation werden den sich an den Absorber anschließenden funktionalen Schichten weitere Degradationsmechanismen zugeschrieben. Aufgrund der hohen Reaktivität von Halogenen mit Metallen wird häufig von einer Diffusion von Metallatomen aus der rückseitigen Elektrode in den Absorber berichtet, die mit der Bildung leitfähiger Verbindungen im Absorber und damit dessen Kurzschluss einhergehen kann [165, 166]. Zudem sind organische Transportmaterialien wie Spiro-MeOTAD oder PTAA ebenfalls für ihre oft unzufriedenstellende thermische Langzeitstabilität [167, 87, 168] sowie auch für teilweise negative Wechselwirkungen mit dem Absorber bekannt [169, 88, 170]. Zur Erzielung möglichst langer Einsatzdauern für Perowskit-Solarzellen wird daher nicht nur eine Optimierung der Absorberschicht selbst verlangt, sondern eine genaue Aufeinanderabstimmung aller Schichten im Schichtstapel.

Aufskalierbarkeit: Die praktische Anwendbarkeit Perowskit-basierter Materialien im Bereich der photovoltaischen Energienutzung verlangt insbesondere nach einer Aufskalierbarkeit der Technologie im Hinblick auf Fläche und Produktionsdurchsatz. Trotz der erstaunlichen Erfolge bei der kleinflächigen Abscheidung steht die Perowskit-Technologie bei großflächigen Solarzellen heute noch hinter den etablierten Photovoltaiktechnologien zurück [7, 171]. Ein erstes nennenswertes Minimodul mit einer Fläche von 703 cm^2 und einem Wirkungsgrad von $11,7\%$ wurde zwar kürzlich von der Toshiba Corporation demonstriert [172], als Ziele müssen allerdings Flächen von 10.000 cm^2 und Wirkungsgrade deutlich über 15% anvisiert werden, um mit bereits etablierten Technologien konkurrieren zu können. Hervorzuheben für die Perowskit-Technologie ist der generell starke Fokus auf die Aufskalierung mittels lösungsbasierten Verfahren. Insbesondere mit den Verfahren des Rakelns und Schlitzdüsendrucks wurden dabei bereits vielversprechende Ergebnisse auf Flächen über 50 cm^2 erzielt [15]. Grundsätzlich versprechen diese Herstellungsverfahren perspektivisch geringe Herstellungskosten sowie Stromgestehungskosten unter $0,05 \text{ \$} \cdot \text{kWh}^{-1}$ [173], was den starken Fokus auf lösungsbasierten Verfahren erklärt. Die langfristig anvisierte Abscheidung per Rolle-zu-Rolle-Verfahren ist hierbei von entscheidender Bedeutung [174, 175, 176]. Auf der anderen Seite sind lösungsbasierte Verfahren allerdings auch mit gewissen Hürden verbunden. Dabei ist vor allem die komplexe Wechselwirkung zwischen den Metall- und Organiksalzen, dem Lösemittel und der Prozessatmosphäre zu nennen, die eine hohe Komplexität bei der homogenen Trocknung, Nukleation und Kristallisation auf großen Flächen mit sich bringt [15]. Ebenso die Toxizität der oftmals eingesetzten Lösemittel – insbesondere Dimethylformamid und Chlorbenzol – kann in diesen Methoden hinderlich sein, weshalb alternative industriefreundlichere Lösemittelsysteme untersucht werden [177, 178]. Vakuumbasierte Verfahren, die sich in der Industrie für die Abscheidung hochqualitativer optoelektronischer Schichten etabliert haben, können als geeignete Alternative zu lösungsbasierten Verfahren angesehen werden. Erstaunlicherweise berichtet die Literatur bis heute jedoch über keine großflächig vakuumprozessierte Perowskit-Solarzelle, wenn auch davon ausgegangen werden kann, dass Unternehmen wie z. B. Oxford PV (Deutschland/UK) verstärkt an deren industriellen Umsetzung arbeiten⁶. Tatsächlich entstand das erste berichtete vollständig vakuumprozessierte Prototyp-Solarmodul auf Basis eines Perowskit-Absorbers in dieser Arbeit [81].

⁶ Es muss allerdings erwähnt werden, dass die Firma Oxford PV für die Herstellung von Silizium-Perowskit-Tandem-Solarzellen in erster Linie nur auf typische Siliziumwafergrößen von einigen 100 cm^2 aufskaliert.

Bleihaltigkeit und Umweltbilanz: Auch nach mehr als zehn Jahren der intensiven Forschung basieren heute weiterhin alle effizienten Konzepte für Perowskit-Solarzellen auf dem Einsatz von Blei. Zwar ist die typische Menge an Blei im Absorber von etwa $500 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$ gering, dennoch gilt der Einsatz von Schwermetallen in Elektrobauteilen wegen ihrer chronischen Toxizität als bedenklich [179, 180, 181]. Neben der Schädigung diverser Organe ist Blei dabei insbesondere für seine Reproduktionstoxizität, seine Mutagenität sowie für seinen negativen Einfluss auf die neurale Entwicklung Neugeborener und Kleinkinder bekannt. Verschärft wird das Problem im Falle metallorganischer Perowskite (im Gegensatz zu z. B. cadmiumhaltigen Solarzellen) durch die gute Wasserlöslichkeit der verwendeten Bleisalze [181]. Aufgrund der erheblichen Gesundheitseinflüsse von Schwermetallen limitiert die Europäische Union seit 2011 den Einsatz von Schwermetallen in elektrischen Geräten deshalb auf 0,1 % Gewichtsanteil [182]. Photovoltaikanlagen sind zum jetzigen Zeitpunkt noch von dieser Regel ausgenommen, allerdings ist eine langfristige Anwendung auch auf derartige Anlagen und somit auch auf Perowskit-basierte Solarzelle nicht ausgeschlossen. Zwar existieren Ansätze, die ohne den Einsatz von Blei auskommen, deren Wirkungsgrade liegen allerdings in aller Regel deutlich unter 15 % [183]. Ein Fokus bei der Reduktion von Blei liegt dabei vor allem auf der vollständigen oder teilweisen Ersetzung von Blei durch Zinn. Aufgrund der reduzierten chemischen Stabilität der Sn^{2+} -Phase [184] sowie den ebenfalls vorhandenen Gesundheitsrisiken [185] sind diese Alternativen allerdings ebenfalls mit Problemen behaftet. Um den Problemen bleibasierter Ansätze entgegen zu wirken, konzentriert sich die Forschung neben der Ersetzung von Blei weiter auch auf Konzepte zur Verhinderung eines Auswaschens von Blei während des Betriebs durch geeignete Verkapselungsstrategien [186, 187]. Dennoch gilt der Ersatz des Bleis weiterhin als oberstes Ziel, um Restrisiken bei der Herstellung, Lagerung und dem Einsatz soweit wie möglich zu reduzieren. Trotz der Verwendung von Blei gelten Perowskit-basierte Solarzellen (sofern deren Einsatzdauer signifikant erhöht werden kann) verglichen mit den etablierten Photovoltaiktechnologien als potentiell umweltverträglichste Technologie [188]. Lebenszyklusbewertungen (engl. life cycle assessment) zeigen, dass im Hinblick auf die zu erwartenden Umwelteinflüsse eines Perowskit-Solarmoduls Blei in aller Regel eine eher untergeordnete Rolle spielt, wohingegen der Einsatz von Edelmetallen, organischen Lösemitteln und transparent leitfähigen Oxiden den Hauptumwelteinfluss stellt [188, 189]. Dennoch verspricht die Technologie Energierücklaufzeiten von deutlich unter einem Jahr [190].

Bauteilhysterese: Ein Problem im Hinblick auf die Vergleichbarkeit verschiedener Solarzellenkonzepte auf Basis von Perowskit-Absorbern ist auch heute noch die sogenannte Hysterese in der Strom-Spannungs-Kennlinie. Bereits in einem frühen Stadium der Perowskit-Forschung wurde berichtet, dass die genauen Messparameter bei der Bestimmung der Strom-Spannungs-Kennlinie einen erheblichen Einfluss auf den Verlauf der Kennlinien und damit auf die extrahierten Solarzellenkenngrößen haben können [191]. Dabei beeinflussen nicht nur die Scanrichtung und Scangeschwindigkeit die Form der Kennlinie [192, 193], sondern explizit auch externe Faktoren wie die Bauteiltemperatur [194] oder Vorbehandlungen unter Beleuchtung und Spannung [192, 195]. Der genaue Ursprung der Hysterese ist auch heute noch nicht abschließend geklärt. Diverse Studien zeigen aber, dass der Effekt der Hysterese hauptsächlich in der Migration von Ionen und Defekten (in erster Linie CH_3NH_3^+ und I^-) und deren geringen Aktivierungsenergie begründet liegt [196, 197]. Entsprechende Nachweise hierfür wurden nicht nur durch Simulieren der Migrationsprozesse [198, 199, 200, 201], sondern auch experimentell erbracht [202, 203]. Demnach führt die zeit- und spannungsabhängige Ansammlung von beweglichen, geladenen Ionen und Defekten an den Grenzflächen des Absorbers zur Reduktion bis vollständigen Abschirmung des externen elektrischen Feldes und damit zu einer Reduktion des

aus der Solarzelle extrahierbaren Photostroms. Aufgrund der vergleichsweise großen Masse der beteiligten Ionen laufen diese Ansammlungs- und Umordnungseffekte typischerweise auf Zeitskalen von Sekunden ab und äußern sich daher stark in der Messung der Strom-Spannungs-Kennlinie [193]. Die Extraktionswahrscheinlichkeit wird genau dann reduziert, wenn positiv geladene Ionen in Richtung lochextrahierende Seite und negativ geladene Ionen in Richtung elektronextrahierende Seite der Solarzelle beschleunigt werden, was insbesondere unter Kurzschlussbedingungen der Fall ist. Damit erklärt sich der in aller Regel geringere Wirkungsgrad bei Durchlaufen der Strom-Spannungs-Kennlinie vom Kurzschlusspunkt zum Leerlaufpunkt (Vorwärtsrichtung) gegenüber der umgekehrten Richtung (Rückwärtsrichtung) [193]. Anhand dieser Diskussion ist offensichtlich, dass Strategien zur Reduzierung der Hysterese in erster Linie auf einer Optimierung der Ladungsträgerextraktion an den Grenzflächen ansetzen müssen. Die genaue Wahl der ladungsträgerselektiven Schichten hat dabei einen erheblichen Einfluss [204], wobei die Verwendung hochleitfähiger (z. B. fullerenbasierter) Grenzflächenschichten [205, 206, 207] sowie mesoporöser Metalloxidschichten [192] als hilfreich zur Reduzierung der Hysterese berichtet wurden. Darüber hinaus lässt sich der Umfang der Hysterese offensichtlich ebenfalls über die Morphologie, d. h. über Korngröße und Anzahl an Korngrenzen beeinflussen [208, 209, 210]. Im Hinblick auf die Vergleichbarkeit zwischen unterschiedlichen Bauteilansätzen wird weiter für ein einheitliches Messprotokoll plädiert [211, 212, 213]. Insbesondere die kontinuierliche Belastung der Solarzelle am Punkt maximaler Ausgangsleistung (engl. maximum power point tracking, MPP) ist dabei hilfreich bei der Evaluierung des tatsächlichen Wirkungsgrades und dessen Langzeitstabilität, da diese dem realen Lastszenario einer Solarzelle am nächsten kommt.

2.3 Physikalische und chemische Dampfphasenabscheidung

2.3.1 Phasenübergang und Dampfdruckkurve

Die Dampfphasenabscheidung eines Materials zählt zu den einfachsten und bestverstandenen Methoden zur Herstellung dünner Filme auf einem Substrat. Vereinfacht wird dabei ein Ausgangsstoff durch Energiezufuhr zunächst in die Dampfphase überführt und kondensiert daraufhin auf dem zu beschichtenden Substrat (siehe **Abbildung 2.10a**). Der Übergang in die Gasphase kann dabei einerseits aus der Schmelze erfolgen (Verdampfung), andererseits jedoch auch unmittelbar aus der Festphase (Sublimation). Aufschlüsse über das genaue Abdampfverhalten gibt die sogenannte Dampfdruckkurve eines Materials, d. h. die Beziehung zwischen Druck und Temperatur, bei der die Dampfphase (Phase β) mit der flüssigen bzw. festen Phase (Phase α) im Gleichgewicht steht.

Thermodynamisch wird der Gleichgewichtszustand durch die Zustandsgröße der freien Enthalpie beschrieben, aus der sich unter Annahme, dass die Dampfphase den Gesetzmäßigkeiten eines idealen Gases folgt, die sogenannte Clausius-Clapeyron-Gleichung ableiten lässt [214]:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H^{\alpha, \beta}(p, T)}{RT^2} \quad (2.20)$$

Hierin beschreibt p den Druck, T die Temperatur, R die universelle Gaskonstante und $\Delta H^{\alpha, \beta}(p, T)$ im Falle der Verdampfung die Verdampfungsenthalpie und im Falle der Sublimation die Sublimationsenthalpie beim Übergang von der Phase α in die Phase β . Zur Ableitung eines formellen Zusammenhangs zwischen dem Dampfdruck und der Temperatur muss die genaue Abhängigkeit der Enthalpie $\Delta H^{\alpha, \beta}$ vom Druck und der Temperatur bekannt sein. In aller Regel wird die Enthalpie $\Delta H^{\alpha, \beta}$ dabei als unabhängig vom Druck angenommen. Empirisch lässt sich dann über den Unterschied in der Wärmekapazität $\Delta C^{\alpha, \beta}(T)$ schreiben:

$$\frac{d\Delta H^{\alpha, \beta}(T)}{dT} = \Delta C^{\alpha, \beta}(T) = \Delta a + \Delta bT + \frac{\Delta c}{T^2} \quad (2.21)$$

worin die Konstanten Δa und Δb die klassische Wärmekapazität und deren Erhöhung mit Zunahme der Temperatur beschreiben und Δc aus quantenmechanischen Betrachtungen resultiert [214]. Damit folgt durch Integration von **Gleichung 2.20** ein empirischer Ausdruck für die Berechnung der Dampfdruckkurve:

$$\ln p = -\frac{\Delta H_0}{RT} + \frac{\Delta a}{R} \ln T + \frac{\Delta b}{2R} T + \frac{\Delta c}{2RT^2} + A \quad (2.22)$$

worin ΔH_0 und A Integrationskonstanten sind. Unter der Annahme, dass $\Delta H^{\alpha, \beta}$ keine Temperaturabhängigkeit aufweist, folgt aus **Gleichung 2.20** die sogenannte Antoine-Gleichung, die zur Beschreibung der Dampfdruckkurve innerhalb eines begrenzten Temperaturbereichs in aller Regel bereits zufriedenstellende Ergebnisse liefert:

$$\ln p = -\frac{\Delta H_0}{RT} + A \quad (2.23)$$

Mit der konstanten Verdampfungs- bzw. Sublimationsenthalpie ΔH_0 und dem empirischen, stoffspezifischen Faktor A .

Abbildung 2.10b zeigt das Phasendiagramm eines fiktiven Reinstoffes. Außerhalb der Phasengrenzen liegt der Stoff je nach Druck und Temperatur in den Phasen fest, flüssig oder gasförmig

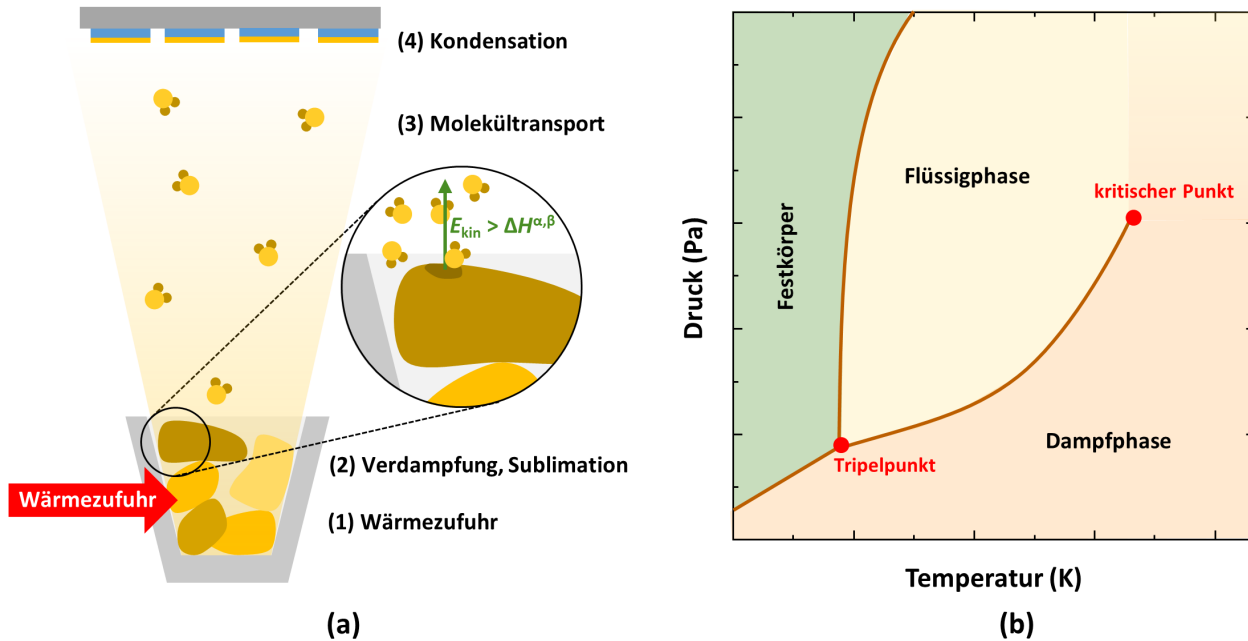


Abbildung 2.10: Grundprinzip der physikalischen Dampfphasenabscheidung. (a) Involvierte Schritte bei der physikalischen Dampfphasenabscheidung. (b) Schematisches Phasendiagramm eines willkürlichen Stoffes. Die Grenzlinien werden durch die Clausius-Clapeyron-Gleichung beschrieben.

vor. An den Phasengrenzen, die über die Clausius-Clapeyron-Gleichung beschrieben werden, stehen benachbarte Phasen jeweils im thermodynamischen Gleichgewicht. Im Falle der Verdampfung wird durch Wärmeertrag die flüssige oder feste Phase in die Gasphase überführt, wobei die Zufuhr von Wärme auf atomarer Ebene zur Auslösung von Molekülen aus der Oberfläche des zu verdampfenden Materials führt. Ein Übertritt von Molekülen in die Dampfphase findet genau dann statt, wenn die kinetische Energie der Moleküle die Verdampfungs- bzw. Sublimationsenthalpie $\Delta H^{\alpha,\beta}(p, T)$ überschreitet. Der sich über der flüssigen bzw. festen Phase einstellende Gleichgewichtsdruck und damit die Menge an von der Oberfläche abdampfenden Molekülen wird dabei z. B. über **Gleichung 2.23** allein durch die Temperatur festgelegt.

2.3.2 Ideale Verdampfungsrate

Aus **Gleichung 2.23** folgt eine exponentielle Abhängigkeit von Dampfdruck und Temperatur und damit ein empfindlicher Einfluss der Temperatur auf die Abdampfrate. Die genaue Verdampfungsrate $\dot{j}_{\text{Verdampfung}}$, mit der Moleküle des Ausgangsstoffes in die Gasphase übertreten und sich in Richtung Substrat bewegen, folgt der sogenannten Hertz-Langmuir-Knudsen-Gleichung, die sich über die kinetische Gastheorie ableiten lässt. Dabei lässt sich die effektive Verdampfungsrate als Nettomateriefluss, d. h. der pro Fläche A und Zeit t aus dem Ausgangsmaterial austretenden Teilchenzahl N , aus einem Materiefluss von der kondensierten Phase in die Dampfphase sowie einem entgegengerichteten Materiefluss aus der Dampfphase zurück in die kondensierte Phase auffassen [215]:

$$\dot{j}_{\text{Verdampfung}} = \frac{1}{A} \cdot \frac{dN}{dt} = \alpha_{\text{Reflexion}} \frac{p_{\text{Dampfdruck}} - p}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \quad (2.24)$$

worin $p_{\text{Dampfdruck}}$ der aus der Clausius-Clapeyron-Gleichung stammende Gleichgewichtsdampfdruck, p der im Vakuumsystem vorherrschende Druck und m die Masse der aus der kondensierten Phase austretenden Moleküle sind. Daraus folgt unmittelbar, dass die maximale Verdampfungsrate durch den Dampfdruck des Ausgangsstoffes definiert wird und nur in einem perfekten Vakuum mit $p = 0$ mbar erzielt werden kann, d. h. aus der kondensierten Phase austretende Moleküle keiner entgegengesetzten Kraftwirkung ausgesetzt sind. Letzteres begründet insbesondere die Notwendigkeit möglichst geringer Prozessdrücke zur Erzielung einer ausreichenden Verdampfungsrate und damit die übliche Abscheidung unter Hochvakuumbedingungen.

Es wurde gezeigt, dass ein gewisser Anteil an in Richtung kondensierter Phase zurückströmender Moleküle von dieser nicht aufgenommen werden kann, sondern zurück in die Dampfphase reflektiert wird. Damit trägt dieser Beitrag zwar zum Hintergrunddruck bei, jedoch nicht zum Nettomateriefluss und damit auch nicht zur Rate [215]. Um diesem Effekt Rechnung zu tragen, wird in **Gleichung 2.24** der sogenannte Reflexions-Koeffizient $\alpha_{\text{Reflexion}}$ eingeführt, der die effektive Rate reduziert. Zur Überwindung der reduzierten Verdampfungsrate in diesem einfachen System wurde von M. Knudsen die Ummantelung der Aufdampfquelle mit einer auf derselben Temperatur wie die Aufdampfquelle gehaltenen Umhausung vorgeschlagen (Knudsen-Aufdampfquelle) [216]. Die Umhausung ist mit einem kleinen Loch mit Querschnittsfläche A_{Blende} versehen, das deutlich kleiner als die Oberfläche des abdampfenden Materials und deutlich kleiner als die mittlere freie Weglänge der Moleküle innerhalb der Umhausung ist (siehe **Abbildung 2.11a**). Damit stellt sich innerhalb der Umhausung der stabile Dampfdruck $p_{\text{Dampfdruck}}$ ein und Rückreflexion wird verhindert ($\alpha_{\text{Reflexion}} = 1$). Die Verdampfungsrate wird dann ausschließlich durch die Querschnittsfläche limitiert [215]:

$$j_{\text{Verdampfung}} = \frac{1}{A} \cdot \frac{dN}{dt} = A_{\text{Blende}} \frac{p_{\text{Dampfdruck}} - p}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \approx A_{\text{Blende}} \frac{p_{\text{Dampfdruck}}}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \quad (2.25)$$

In der Näherung wurde angenommen, dass der Umgebungsdruck p bei der Abscheidung im Hochvakuum zu vernachlässigen ist. Der Prozess wird als effusives Verdampfen bezeichnet und findet seine Anwendung z. B. bei der Molekularstrahlepitaxie (MBE).

2.3.3 Wechselwirkungen in der Dampfphase

Die über **Gleichung 2.25** beschriebene Verdampfungsrate ist an der Stelle des Substrates durch die genaue Abdampfcharakteristik der Aufdampfquelle festgelegt. Im Falle einer idealen Knudsen-Aufdampfquelle wird die Abdampfcharakteristik durch ein Kosinus-Gesetz bestimmt (siehe **Abbildung 2.11a**). Der unter einem Winkel θ zur Normalen der Aufdampfquelle in den Raumwinkel $d\Omega$ abgestrahlte Materiefluss wird dann bestimmt durch [216]:

$$dj_{\text{Verdampfung}} = \frac{j_{\text{Verdampfung}}}{\pi} \cos\theta d\Omega \quad (2.26)$$

Daraus folgt unmittelbar, dass die Abscheidung im Falle einer idealen Knudsen-Aufdampfquelle nur auf einer Kugeloberfläche mit Radius R homogen ist. Die homogene Abscheidung auf großen Flächen verlangt daher entweder nach einer alternativen Aufdampfquellengeometrie (z. B. lineare Aufdampfquellen) oder nach einer planetaren Rotation des Substrats um die Aufdampfquelle herum.

Neben der genauen Aufdampfquellengeometrie sowie dem Abstand und der Position bezüglich Substrat und der Aufdampfquelle wird die Verdampfungsrate maßgeblich durch die mechanische und chemische Wechselwirkung der Moleküle in der Dampfphase beeinflusst. Die rein mechanische

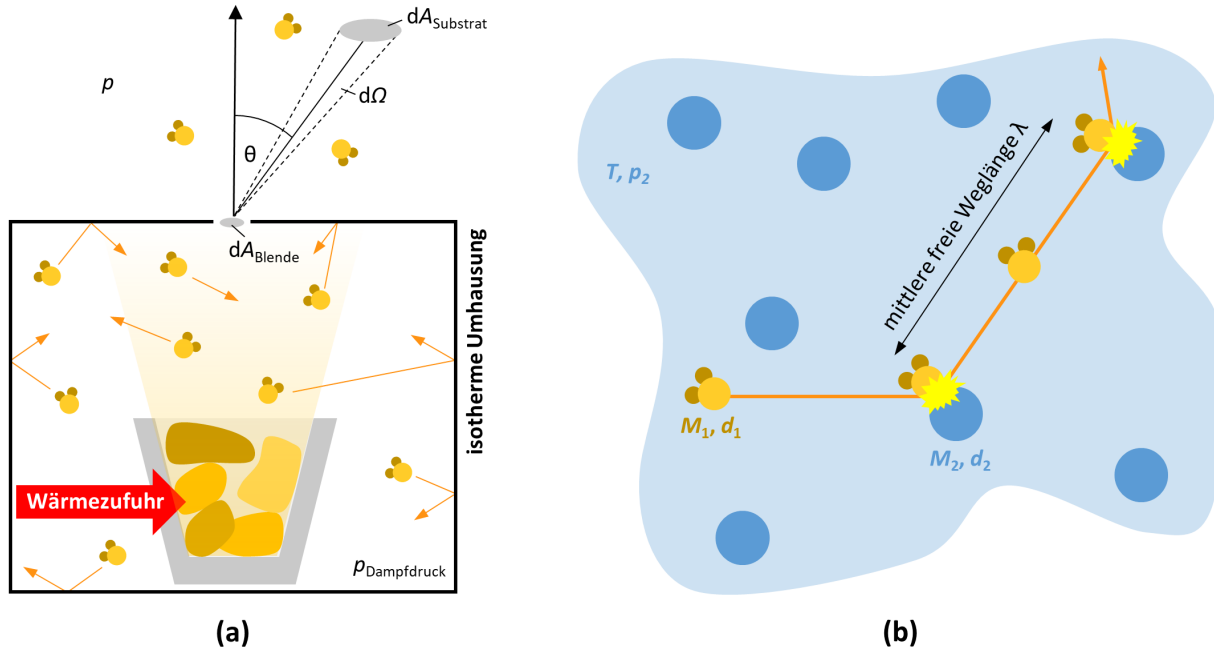


Abbildung 2.11: Abdampfverhalten einer Knudsen-Aufdampfquelle und Fortbewegung der Moleküle in der Dampfphase. (a) Prinzip und Abdampfcharakteristik einer Knudsen-Aufdampfquelle. (b) Definition der mittleren freien Weglänge eines Moleküls in der Dampfphase eines zweiten Stoffs.

Wechselwirkung in der Dampfphase kann in erster Näherung als elastischer Stoßprozess zwischen den als starren Kugeln aufgefassten Molekülen beschrieben werden. Für die mittlere freie Weglänge λ eines Moleküls, d. h. der mittleren Weglänge zwischen zwei Kollisionen, lässt sich dann ausgehend von der kinetischen Gastheorie schreiben [214]:

$$\lambda = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \pi p d^2} \quad (2.27)$$

worin p der durch das Verdampfen des Moleküls verursachte Hintergrunddruck, T die Temperatur der Umgebung und d der effektive Durchmesser des Moleküls sind. Bewegt sich ein Molekül mit Durchmesser d_1 und molarem Gewicht M_1 in einem Medium einer zweiten Teilchensorte mit Durchmesser d_2 und molarem Gewicht M_2 , das den Hintergrunddruck p_2 verursacht, so lässt sich analog für die mittlere freie Weglänge λ schreiben (siehe **Abbildung 2.11b**) [214]:

$$\lambda = \frac{4k_B T}{\pi p_2 \sqrt{\left(1 + \frac{M_1}{M_2}\right)} (d_1 + d_2)^2} \quad (2.28)$$

Offensichtlich reduziert sich die mittlere freie Weglänge in beiden Fällen wegen der Zunahme an möglichen Stoßpartnern durch eine Erhöhung des Hintergrunddrucks, wohingegen sie wegen der Zunahme der kinetischen Energie bei Erhöhung der Temperatur ansteigt. Aus **Gleichung 2.28** leitet sich damit unmittelbar ein weiterer Grund für die nötigen geringen Prozessdrücke ab, nämlich die Reduzierung der Stoßwahrscheinlichkeit zur Erzielung möglichst großer mittlerer freier Weglängen. Letzteres garantiert, dass eine signifikante Anzahl an aus der kondensierten Phase austretenden Molekülen durch die Dampfphase das Substrat erreicht. Anders formuliert, sollte der Abstand zwischen Aufdampfquelle und dem zu beschichtenden Substrat deutlich kleiner als die mittlere freie Weglänge

sein, was im Falle der physikalischen Dampfphasenabscheidung unter Hochvakuumbedingungen in aller Regel ausreichend erfüllt ist.

Die vorausgegangenen Betrachtungen haben gezeigt, dass unter idealisierten Bedingungen die Verdampfungsrate am Substrat allein durch die Temperatur des zu verdampfenden Materials bestimmt sein sollte. Die komplexen Einflüsse der Aufdampfquellen- und Aufdampfkammergeometrie sowie die Wechselwirkung der Moleküle in der Dampfphase verhindern jedoch eine Vorhersage der tatsächlichen Verdampfungsrate ausgehend von der Temperatur allein. Praktisch erfolgt die Kontrolle der Verdampfungsrate deshalb in aller Regel mit Hilfe eines Schwingquarzsensors, der zur Messung unmittelbar in den Molekularfluss der Aufdampfquelle gebracht wird. Dieser durch eine externe Wechselspannung in Resonanz versetzte Kristall ändert durch Zunahme der auf ihn abgeschiedenen Schichtdicke seine Resonanzfrequenz. Die Schichtdicke d_{Film} eines Films beliebigen Materials mit Masse m_{Film} und Dichte ρ_{Film} , abgeschieden auf einen Schwingquarz mit ursprünglicher Resonanzfrequenz f_{Quarz} lässt sich dabei bestimmen über [217]:

$$d_{\text{Film}} \sim \frac{m_{\text{Film}}}{\rho_{\text{Film}}} = \left(\frac{\rho_{\text{Quarz}}}{\rho_{\text{Film}}} \cdot \frac{c_{\text{Quarz}}}{\pi \cdot z_{\text{Film}} \cdot f} \right) \cdot \tan^{-1} \left\{ z_{\text{Film}} \cdot \tan \left[\pi \cdot \left(\frac{f_{\text{Quarz}} - f}{f} \right) \right] \right\} \quad (2.29)$$

Darin sind c_{Quarz} eine beliebige Konstante des Schwingquarzes und f dessen Resonanzfrequenz mit zusätzlich abgeschiedenem Film. Verspannungen im Film und der Grenzfläche zum Schwingquarz können zu Veränderungen in der detektierten Rate führen [217]. Zur Kompensation dieser Effekte wird der materialspezifische z-Faktor z_{Film} in **Gleichung 2.29** eingeführt, der sich über die Schubmodule μ des abgeschiedenen Films und des Schwingquarzes ableitet über [217]:

$$z_{\text{Film}} = \sqrt{\frac{\rho_{\text{Quarz}} \cdot \mu_{\text{Quarz}}}{\rho_{\text{Film}} \cdot \mu_{\text{Film}}}} \quad (2.30)$$

Durch Kalibrierung, d. h. durch nachträgliche Messung und Vergleich der Schichtdicke einer auf einem Substrat abgeschiedenen Schicht mit der vom Schwingquarz detektierten, anfänglich noch willkürlichen Aufdampftrate, können alle komplexen anlagenabhängigen Prozesse auf einfache Weise berücksichtigt werden (berücksichtigt im so genannten Tooling-Faktor des Schwingquarzes), was eine einfache Kontrolle der Folgeprozesse erlaubt.

2.3.4 Kondensation und Schichtwachstum

Die genauen Vorgänge bei der Kondensation und dem Schichtwachstum auf dem Substrat sind äußerst komplex und hängen stark vom genauen Zustand der zu beschichtenden Oberfläche und deren Wechselwirkung mit den auftreffenden Molekülen ab (siehe **Abbildung 2.12a**). Die auftreffenden Moleküle kondensieren zunächst durch Adsorptionsprozesse auf der verglichen mit der thermischen Energie der Dampfphase deutlich kühleren Substratoberfläche. Die letztlich auf der Substratoberfläche kondensierende Rate $j_{\text{Kondensation}}$ ist typischerweise gegenüber der einfallenden Rate j_{Einfall} um einen Faktor, der als Haftkoeffizient α_{Haftung} bezeichnet wird, reduziert:

$$j_{\text{Kondensation}} = \alpha_{\text{Haftung}} \cdot n \cdot v < j_{\text{Einfall}} = n \cdot v \quad (2.31)$$

worin n die Teilchendichte des Materieflusses auf das Substrat und v dessen mittlere Geschwindigkeit sind. Das genaue Haftverhalten wird dabei vor allem durch Physisorptions- und Chemisorptionspro-

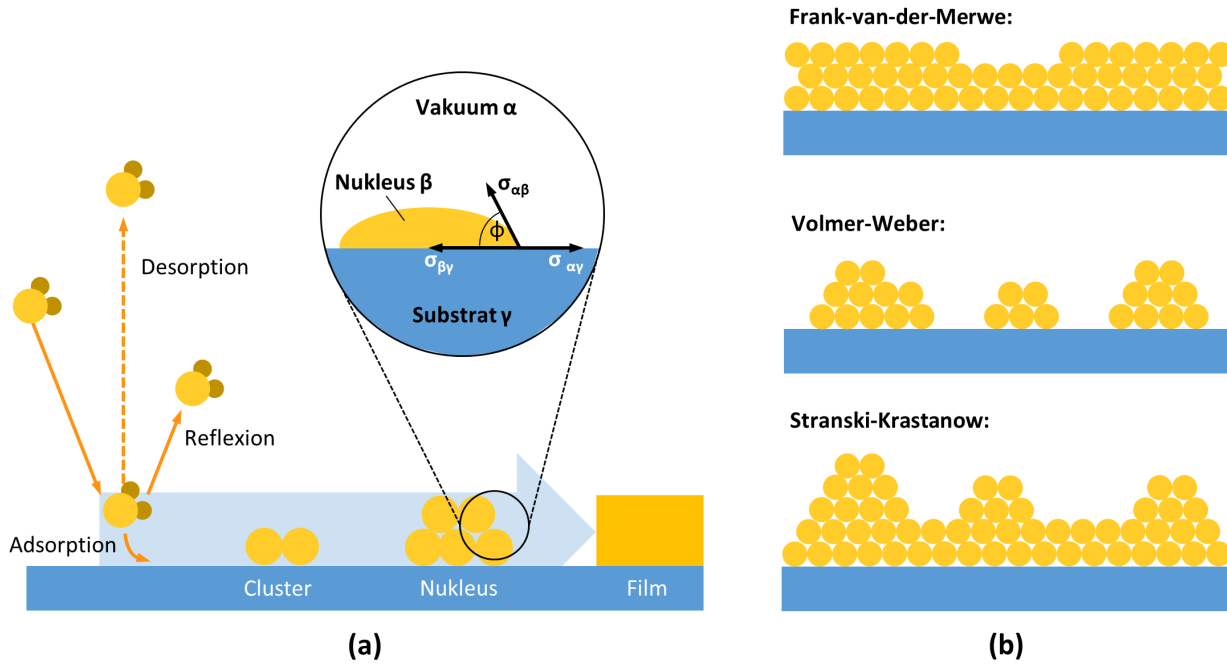


Abbildung 2.12: Kondensation und Schichtwachstum während der physikalischen Dampfphasabscheidung. (a) Ablaufende Prozesse auf der Substratoberfläche während der Ausbildung eines Dünnschichtfilms. (b) Unterscheidung der drei fundamentalen Wachstumsmechanismen.

zesse zwischen den einfallenden Molekülen und der Substratoberfläche bestimmt [218]. Moleküle, die nicht durch Reflexions- oder Desorptionsprozesse wieder in die Dampfphase übertreten, migrieren in Folge ihrer eigenen kinetischen Energie und durch die Wechselwirkung mit der Oberfläche auf dieser, wodurch es zum Zusammenschluss einzelner Moleküle zu unbeweglichen Clustern kommt. Katalytische Prozesse an Inhomogenitäten der Substratoberfläche (z. B. Rauigkeiten oder Fremdkörper) erleichtern über die Reduktion der nötigen Bildungsenergie die Ausbildung solcher Zusammenschlüsse [219]. Erleichtern diese Cluster im Laufe ihres Wachstums selbst das Kristallisationsverhalten, spricht man von Kristallisationskeimen (Nukleus), von denen ausgehend das weitere Wachstum des Dünnschichtfilms erfolgt.

Das Filmwachstum wird maßgeblich von der Oberflächenstruktur des Substrats, der Temperatur, der Verdampfungsrate sowie dem Umgebungsdruck während der Abscheidung beeinflusst [218, 220]. Ausgehend vom Zusammenspiel dieser Parameter lässt sich das Schichtwachstum in drei Mechanismen einordnen (siehe **Abbildung 2.12b**): (1) Lagenwachstum (Frank-van-der-Merwe-Wachstum) [221, 222, 223, 224], (2) Inselwachstum (Volmer-Weber-Wachstum) [225] und (3) gemischtes Wachstum (Stranski-Krastanow-Wachstum) [226]. Bei der Einordnung des vorherrschenden Wachstumsmechanismus spielen in erster Linie die Grenzflächenenergien zwischen der Dampfphase, dem Kondensat und dem Substrat eine entscheidende Rolle. Hierbei wird häufig der sogenannte Kontaktwinkel ϕ als Verhältnis der Grenzflächenenergien eingeführt (siehe **Abbildung 2.12a**) [219]:

$$\cos\phi = \frac{\sigma_{\alpha\gamma} - \sigma_{\beta\gamma}}{\sigma_{\alpha\beta}} \quad (2.32)$$

worin $\sigma_{\alpha\gamma}$ die Grenzflächenenergie zwischen Substrat und Dampfphase, $\sigma_{\beta\gamma}$ die zwischen Substrat und Kondensat und $\sigma_{\alpha\beta}$ die zwischen Dampfphase und Kondensat sind. Lagenwachstum tritt auf, wenn die Bindungsenergie zwischen den auf dem Substrat abgeschiedenen Molekülen deutlich geringer ist

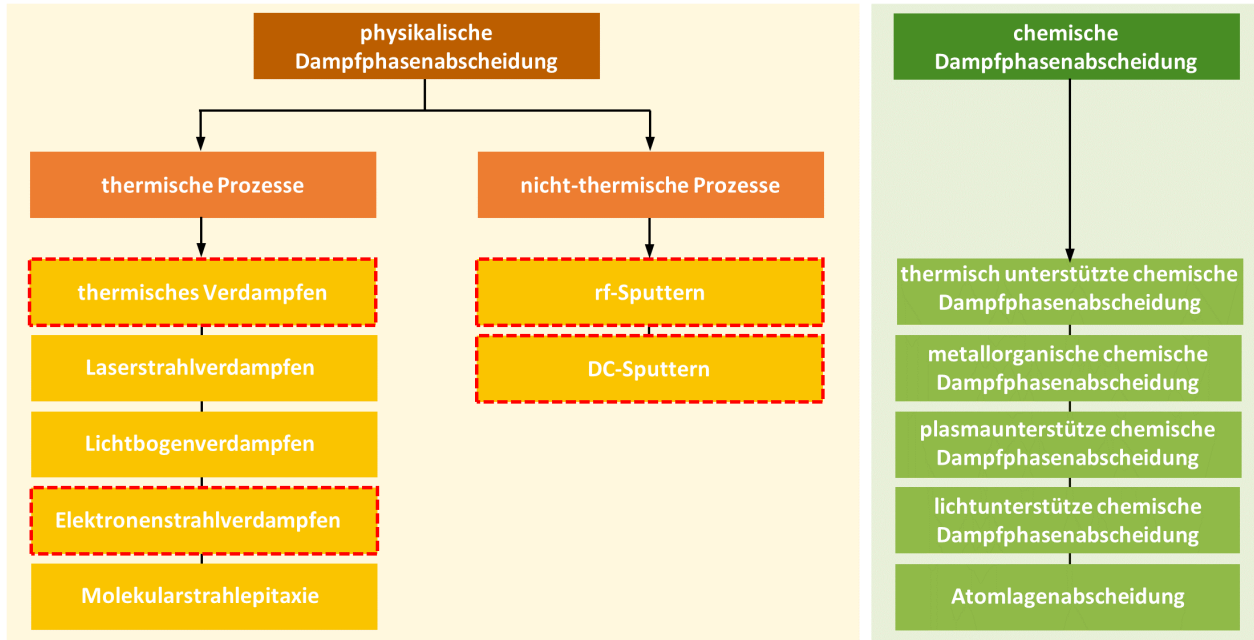


Abbildung 2.13: Übersicht über gängige Verfahren der physikalischen und chemischen Dampfphasenabscheidung. In dieser Arbeit herangezogene Methoden wurden hervorgehoben.

als die Bindungsenergie zwischen den Molekülen und dem Substrat. In der anschaulichen Vorstellung eines Tropfens auf dem Substrat ist dies gleichbedeutend mit einem vollständigen Zerlaufen des Tropfens über die Oberfläche, d. h. $\phi < 90^\circ$ oder $\sigma_{\alpha\gamma} \geq \sigma_{\alpha\beta} + \sigma_{\beta\gamma}$. Die Bildung einer Schicht wird folglich durch die geringe Oberflächenenergie zwischen Molekülen und dem Substrat angetrieben, was dazu führt, dass eine neue Lage erst dann ausgebildet wird, wenn die darunterliegende Lage vollständig geschlossen ist. Im Fall, dass $\phi > 90^\circ$ oder $\sigma_{\alpha\gamma} < \sigma_{\alpha\beta} + \sigma_{\beta\gamma}$ gilt, ist die Bindung zwischen den Molekülen stärker als die Bindung zwischen Molekül und Substrat. Energetisch ist die Bildung eines geschlossenen Films damit zunächst unwahrscheinlich und es bilden sich einzelne Inselstrukturen auf dem Substrat aus, die auf lange Sicht dennoch zusammenwachsen können. Anschaulich entspricht dies dem Fall eines Tropfens der keine Benetzung mit der Oberfläche eingeht. Im Fall des gemischten Wachstums wird zunächst ein Lagenwachstum beobachtet, dass nach Aufbau einer kritischen Verspannung im Film in ein Inselwachstum übergeht.

2.3.5 Reaktive Dampfphasenabscheidung

Neben der physikalischen Dampfphasenabscheidung, bei der der Übertritt der kondensierten in die gasförmige Phase über physikalische Verfahren (z. B. durch Zuführung von thermischer Energie oder der Erzeugung eines Plasmas) erfolgt, sind weiter auch die Prozesse der chemischen Dampfphasenabscheidung zur Herstellung dünner Schichten zu nennen. Hierbei wird das letztlich gewünschte Material nicht unmittelbar verdampft, sondern bildet sich erst in Folge einer chemischen Reaktion mit den verschiedenen im Prozess vorhandenen Ausgangsstoffen (Präkursoren) auf der Substratoberfläche oder vorab bereits in der Prozessatmosphäre [218, 220]. Zu den oben bereits diskutierten Prozessen des Schichtwachstums während der physikalischen Dampfphasenabscheidung kommt damit eine zusätzliche chemische Reaktionskomponente. Als einfachste Prozesse der chemischen

Dampfphasenabscheidung sind beispielsweise die Herstellung von Metalloxiden oder -nitriden per Abscheidung in einer Sauerstoff- bzw. einer Stickstoffatmosphäre zu nennen. Komplexere Verfahren über den Einsatz metallorganischer Präkursoren sind ebenfalls gängige Verfahren in der Industrie, beispielsweise zur Herstellung von Galliumarsenid-(GaAs) Filmen. **Abbildung 2.13** gibt einen Überblick über Verfahren der physikalischen und chemischen Dampfphasenabscheidung. Methoden, auf die in dieser Arbeit zurückgegriffen werden, sind hervorgehoben. Zwar werden in dieser Arbeit keine unmittelbaren Methoden der chemischen Dampfphasenabscheidung eingesetzt, allerdings wird die Abscheidung von Metalloxiden in einer Sauerstoffatmosphäre per Elektronenstrahlverdampfung sowie die thermische Verdampfung von reaktiven organischen Stoffen mit vergleichsweise hohem Dampfdruck untersucht, die aufgrund der zu erwartenden chemischen Reaktionspfade als Grenzgebiet zwischen der chemischen und physikalischen Dampfphasenabscheidung anzusehen sind.

Herstellung und Charakterisierung

Im folgenden Kapitel werden die experimentellen Methoden zur Herstellung aller für die Funktion der Perowskit-Solarzellen relevanten Schichten vorgestellt. Der Fokus dieser Arbeit liegt zwar auf der Abscheidung aller funktionalen Schichten über vakuumbasierte Verfahren, zu Vergleichszwecken wird für die Abscheidung des Perowskit-Absorbers allerdings auch auf die lösungsbasierten Verfahren des Spin-Coatings sowie des digitalen Tintenstrahlendrucks zurückgegriffen. Darüber hinaus werden aufgrund der kürzeren Entwicklungszeit und der schnelleren Implementierbarkeit vor allem zu Beginn dieser Arbeit zusätzlich auch lösungsprozessierbare Ladungsträgertransportschichten eingesetzt. Für genauere Informationen zu den hier verwendeten Chemikalien wird auf den Anhang A verwiesen. Neben den Methoden der Solarzellenherstellung werden in diesem Kapitel weiter auch die experimentellen Methoden zur Charakterisierung einzelner Dünnschichtfilme sowie der fertig prozessierten Solarzellen vorgestellt. Die Herstellung der Solarzellen sowie deren Charakterisierung erfolgt größtenteils in den Laboren des Lichttechnischen Instituts sowie an Partnerinstituten innerhalb des Karlsruher Instituts für Technologie. Externe Beiträge wurden jeweils gekennzeichnet.

3.1 Herstellung der Solarzellen

3.1.1 Generelles Layout der Solarzellen

Die hier diskutierten Solarzellen basieren aufgrund der einfacheren Herstellung auf dem Konzept der planaren Architektur (siehe **Kapitel 2.2.1**). In Summe beträgt die Schichtdicke des kompletten Schichtstapels dabei weniger als $1\ \mu\text{m}$, sodass eine selbsttragende Abscheidung ausgeschlossen und daher die Abscheidung der Schichten auf einem Substrat¹ von Nöten ist. Generell besteht die Perowskit-Solarzelle dabei aus dem lichtabsorbierenden Perowskit-Absorber, der von beiden Seiten von ladungsträgerselektiven Schichten und Elektroden umschlossen wird (siehe **Abbildung 3.1a**). Die aktive Solarzellenfläche ergibt sich aus dem Überlapp der frontseitigen und rücksseitigen Elektrode und beträgt, sofern nicht weiter kommentiert, in allen Solarzellen $10,5\ \text{mm}^2$ (siehe **Abbildung 3.1b**).

3.1.2 Vorbereitung der Substrate

Als Ausgangspunkt werden mit strukturiertem Indiumzinnoxid (ITO, Luminescence Technology Corp.) beschichtete $1,1\ \text{mm}$ dicke Glasplatten verwendet. Die Strukturierung der $140\ \text{nm}$ dicken ITO-Schicht erfolgt durch den Hersteller per Fotolithografie, um eine möglichst genaue Abbildung des vorgestellten Elektrodenlayouts sicherzustellen. Der Flächenwiderstand des ITO liegt unter $15\ \Omega/\square$, die mittlere Transmission zwischen $400\ \text{nm}$ und $800\ \text{nm}$ bei $86\ \%$. Zunächst werden die $64 \times 64\ \text{mm}^2$ großen Glasplatten mittels eines Glasschneiders auf $16 \times 16\ \text{mm}^2$ große Einzelsubstrate zugeschnitten und vor der Beschichtung aller weiteren Schichten einer gründlichen Reinigung unterzogen. Zur Entfernung von organischen Rückständen werden die Substrate dabei hintereinander für jeweils $10\ \text{min}$ in Aceton (VWR International) und Isopropanol (VWR International) in Ultraschall gereinigt. Unmittelbar vor der Abscheidung der ersten funktionalen Schicht werden die Substrate für $3\ \text{min}$ in einem Sauerstoffplasma behandelt (Femto BLS Plasmaverascher, Diener Electronic GmbH), um auch letzte Rückstände auf der ITO-Oberfläche zu entfernen.

3.1.3 Abscheidung der ladungsträgerselektiven Schichten

Je nach herangezogener Architektur werden in dieser Arbeit verschiedene ladungsträgerselektive Schichten verwendet. Für die Standardarchitektur, in der die elektronenselektive Schicht auf der Licht zugewandten Seite des Schichtstapels abgeschieden wird, wird als elektronenselektive Schicht lösungsprozessiertes Zinnoxid (SnO_2) oder Titanoxid (TiO_2) verwendet, während als zugehörige lochselektive Schicht lösungsprozessiertes 2,2',7,7'-Tetrakis[*N,N*-di(4-methoxyphenyl)amino]-9,9'spirobifluoren (Spiro-MeOTAD) herangezogen wird. Sowohl SnO_2 als auch TiO_2 basiert dabei auf einem nanopartikulären Ansatz. Die Synthese und Abscheidung der TiO_2 -Nanopartikel (np- TiO_2) erfolgt dabei über einen in der Arbeitsgruppe entwickelten Prozess. Detaillierte Informationen über die Synthese der Nanopartikel sind der Originalpublikation zu entnehmen [76]. Die Abscheidung der in Ethanol (Serva GmbH) dispergierten TiO_2 -Nanopartikel auf die ITO-Substrate erfolgt per Spin-Coating in ambienter Umgebung bei einer Rotationsgeschwindigkeit von $7.000\ \text{U} \cdot \text{min}^{-1}$ für $30\ \text{s}$ sowie einem Trocknungs-

¹ Aufgrund der Tatsache, dass der Lichteinfall in die Solarzelle durch das Substrat erfolgt, spricht man richtigerweise nicht mehr von einem Substrat, sondern einem Superstrat.

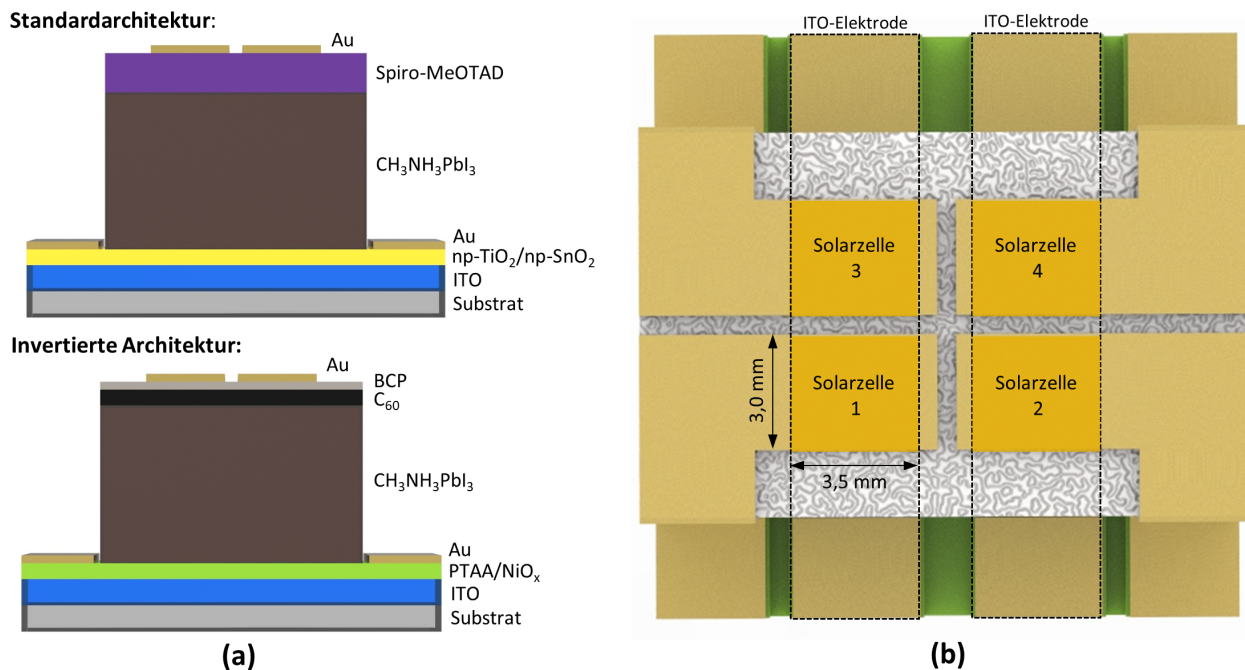


Abbildung 3.1: Schichtfolge und Layout der in dieser Arbeit prozessierten Perowskit-Solarzellen. (a) Schichtreihenfolge in der Standard- und invertierten Architektur in Seitenansicht. (b) Aufsicht auf den Solarzellenschichtstapel. Die aktiven Solarzellenflächen, die sich aus dem Überlapp der ITO-Frontelektroden und Goldrückeletroden ergeben, sind hervorgehoben.

schritt bei 100 °C für 30 min. Für die elektronenselektiven Schichten auf Basis von SnO₂-Nanopartikeln (np-SnO₂) wird auf eine kommerziell erhältliche kolloidale SnO₂-Dispersion zurückgegriffen (Alfa Aesar), die vor der Abscheidung mit deionisiertem Wasser auf eine Konzentration von etwa 2 % verdünnt wird². Die Abscheidung auf die ITO-Substrate erfolgt auch hier per Spin-Coating in Luft bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 4.000 U · min⁻¹ für 30 s und einem anschließenden Trocknungsschritt bei 250 °C für 30 min. Als lochselektive Transportschicht wird für beide nanopartikulären Elektronenleiterschichten lösungsprozessiertes Spiro-MeOTAD verwendet. Hierzu werden 80 mg Spiro-MeOTAD (Luminescence Technology Corp.) in 1 ml Chlorbenzol (Sigma-Aldrich) gelöst und zur Dotierung 28,5 µl 4-tert-Butylpyridin (Sigma-Aldrich) sowie 17,5 µl einer Lithiumsalzlösung zugeführt. Zur Herstellung letzterer werden 520 mg Lithium bis(trifluoromethansulfonyl)imid (Li-TFSI, Sigma-Aldrich) in 1 ml Acetonitril (Sigma-Aldrich) gelöst. Die Abscheidung der so hergestellten Lösung auf den Absorber erfolgt per Spin-Coating mit einer Rotationsgeschwindigkeit von 4.000 U · min⁻¹ für 30 s ohne zusätzlichen Ausheizschritt. Ansetzen der Lösung und Abscheidung auf den Absorber erfolgt in einer stickstoffgefüllten Glovebox. Die Schichtdicke der so abgeschiedenen Schicht beträgt etwa 200 nm. Proben mit einem Spiro-MeOTAD-Lochleiter werden in einem Trockenschrank bei einer relativen Luftfeuchtigkeit zwischen 25 % und 30 % für etwa 12 h oxidiert [228, 229].

Im invertierten Aufbau wird für die lochselektive Schicht auf lösungsprozessiertes Poly[bis(4-phenyl)(2,4,6-trimethylphenyl)amin (PTAA) sowie vakuumprozessiertes Nickeloxid (NiO_x) zurückgegriffen, wobei auf der elektronenselektiven Seite jeweils eine vakuumprozessierte Doppelschicht

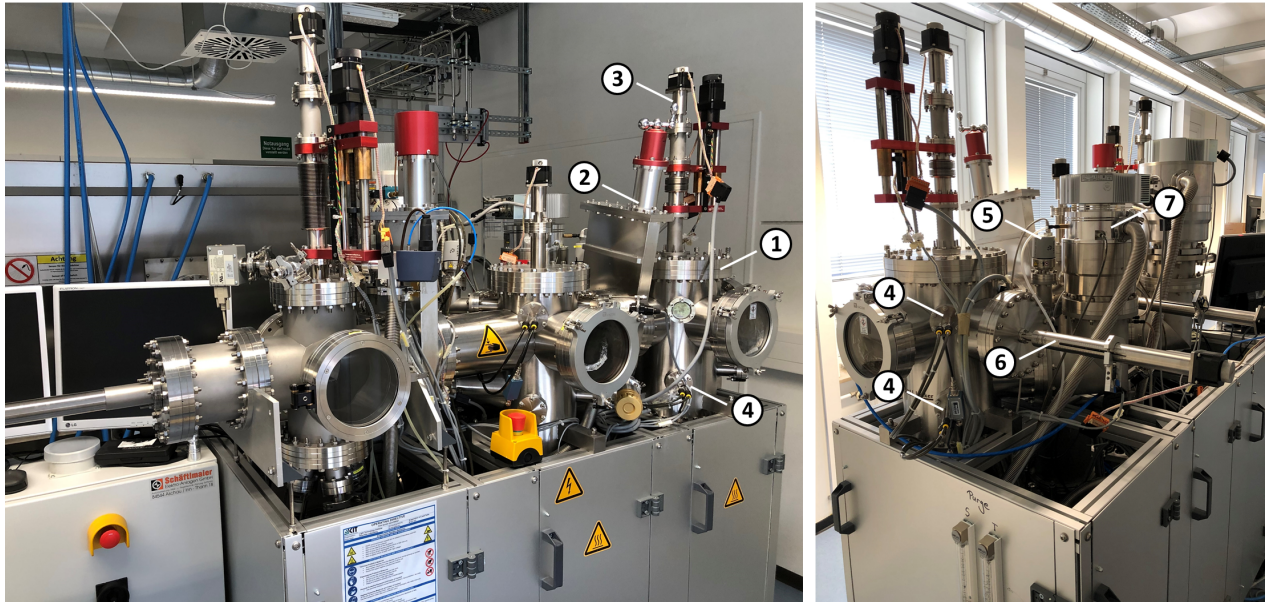
² Der Prozess basiert auf einem ähnlichen Ansatz aus der Literatur [227] und wurde in der Arbeitsgruppe von Jonas Schwenzer adaptiert.

bestehend aus dem Fulleren C_{60} und Bathocuproin (BCP) abgeschieden wird. Zur Herstellung der PTAA-Lösung werden 0,8 mg PTAA (EM INDEX Co. Ltd.) in 1 ml Toluol (Sigma-Aldrich) gelöst. Die Abscheidung des dünnen PTAA-Films erfolgt per Spin-Coating bei einer Rotationsgeschwindigkeit von $5.000 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$ für 30 s ohne zusätzlichen Ausheizschritt. Ansetzen der Lösung und Abscheidung auf den Absorber erfolgt in einer stickstoffgefüllten Glovebox. Für die vakuumbasierte Abscheidung von NiO_x wurde in dieser Arbeit die reaktive Elektronenstrahlverdampfung von NiO_x entwickelt [81]. Als Ausgangsmaterial werden NiO_x -Klümpchen (Alfa Aesar) mit einer Größe von etwa 10 mm verwendet. Die Abscheidung erfolgt in einem gloveboxintegrierten Elektronenstrahlverdampfer der Firma Angstrom Engineering Inc. Zur Erzielung möglichst transparenter und elektrisch leitfähiger Schichten erfolgt die Abscheidung in einer Sauerstoffprozessatmosphäre bei einem Partialdruck von etwa $3 \cdot 10^{-4}$ mbar mit einer Abscheiderate von $1 \text{ \AA} \cdot \text{s}^{-1}$. Der Abstand zwischen Probenhalter und Aufdampfquelle beträgt dabei etwa 60 cm. Die zu beschichtenden Substrate werden während der Abscheidung aktiv auf eine Temperatur von $15 \text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Genauere Informationen zur Prozessierbarkeit von NiO_x mittels Elektronenstrahlverdampfung sind dem **Kapitel 6** zu entnehmen. Als prozesstechnisch einfacher zu beherrschende Alternative zur Elektronenstrahlverdampfung wurde weiter auch die Abscheidung von NiO_x per Kathodenzerstäubung (engl. sputtering) entwickelt. Hierbei wird ein NiO-Target (Kurt J. Lesker Company) unter Radiofrequenz-Bedingungen bei einer Leistung von 100 W in einer reinen Argonatmosphäre bei einem Prozessdruck von 1 mTorr zerstäubt. Die Substrate werden während der Abscheidung weder aktiv gekühlt noch geheizt. Die Abscheidung erfolgt in einer Sputteranlage der Firma Kurt J. Lesker Company (Pro Line PVD 75). Die Schichtdicke sowohl der elektronenstrahlverdampften als auch der gesputterten NiO_x -Schichten beträgt dabei jeweils rund 20 nm. Die Abscheidung der elektronenselektiven Transportschichten auf den Absorber erfolgt in invertierter Geometrie ebenfalls per vakuumbasierter Abscheidung. Hierfür wird eine Doppelstruktur aus einer 25 nm dicken C_{60} -Schicht (Alfa Aesar) gefolgt von einer 3 nm dicken BCP-Schicht³ (Luminescence Technology Corp.) thermisch in einer Spectros-Anlage der Firma Kurt J. Lesker Company verdampft. Die Abscheiderate für beide Materialien beträgt etwa $0,3 \text{ \AA} \cdot \text{s}^{-1}$. Der Abstand zwischen den Substraten und den Aufdampfquellen liegt bei etwa 60 cm. Die Substrate werden während des Prozesses weder aktiv gekühlt noch geheizt.

3.1.4 Abscheidung des Perowskit-Absorbers

Die Abscheidung des Perowskit-Absorbers erfolgt durch Koverdampfung von Bleiodid (PbI_2 , Sigma-Aldrich) und Methylammoniumiodid ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$, GreatCell Solar) in einer modifizierten Drei-Kammer-Aufdampfpanlage der Firma Amocon (siehe **Abbildung 3.2**). Die Substrate werden jeweils am Vorabend in die Anlage eingebaut und gasen im Hochvakuum über Nacht aus. Der Basisdruck vor Beginn der Abscheidung liegt bei $< 5 \cdot 10^{-7}$ mbar. Beide Materialien werden aus selbstgebauten Aufdampfquellen bestehend aus von Molybdändrähten umwickelten Quarzglasriegeln verdampft. Die Prozessregelung erfolgt durch Messung der PbI_2 -Aufdampftrate über einen Schwingquarz (Inficon SQM-242) in unmittelbarer Nähe zur PbI_2 -Aufdampfquelle sowie über den Partialdruck der $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ -Abscheidung, der über eine Pirani/Magnetron-Druckmessröhre (Agilent FRG-700) in Höhe der Substrate gemessen wird. Typische PbI_2 -Aufdampfraten liegen bei $0,5 \text{ \AA} \cdot \text{s}^{-1}$

3 Der Einbau einer dünnen BCP-Schicht zwischen C_{60} und rückseitiger Elektrode dient der elektronischen Bandanpassung der Grenzfläche zwischen C_{60} und Rückelektrode [230].



(a)

(b)

Abbildung 3.2: In dieser Arbeit verwendete Aufdampfanlage zur Koverdampfung von PbI_2 und $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$. (a) Gesamtansicht der Drei-Kammer-Anlage. (b) Rückseitige Ansicht mit dem vakuum erzeugenden System. Hervorgehoben sind die Prozesskammer (1), das Schott-Ventil zur Schleusenkammer (2), die mechanischen Probenmanipulatoren (3), die Schwingquarze (4), die Druckmessröhre (5), der Substratshutter (6) sowie die Turbomolekularpumpe (7).

bei $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ -Partialdrücken von $3 \cdot 10^{-5}$ mbar. Der Abstand zwischen den Substraten und den Aufdampfquellen liegt im Prozess bei etwa 25 cm. Die Substrate werden weder aktiv gekühlt noch geheizt. Mit Hilfe von Temperaturmessstreifen (testoterm, Testo SE & Co.) wurde ermittelt, dass sich die Substrate während des Prozesses nicht über eine Temperatur von 37°C erwärmen. Es hat sich gezeigt, dass im Hinblick auf eine reproduzierbare Abscheidung $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ nach jedem Prozess ersetzt werden sollte, während PbI_2 mehrfach verwendet werden kann. Ebenso wird der Schwingquarz zur Detektion der PbI_2 -Aufdampftrate aufgrund der zeitlich verzögerten Umwandlung von PbI_2 in MAPbI_3 auf dessen Oberfläche nach jedem Prozess ersetzt. Zur Entfernung von überschüssigem $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ auf der Absorberoberfläche werden die Absorber nach der Abscheidung in einem Bad aus wasserfreiem Isopropanol (Sigma-Aldrich) für 30 s gereinigt. Der Ablauf und die Herausforderungen der Koverdampfung werden in **Kapitel 4** noch im Detail beschrieben.

Neben den vakuumprozessierten Absorbern wird in dieser Arbeit zu Vergleichszwecken auch auf lösungsprozessierte Perowskit-Absorber, die per Spin-Coating oder Tintenstrahldruck abgeschieden werden, zurückgegriffen. Lösungsprozessierte Absorber in der Zusammensetzung $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ werden per Spin-Coating in einem Einschnittverfahren abgeschieden. Hierzu werden 2,4 mmol $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ (GreatCell Solar) und 0,8 mmol Bleichlorid (PbCl_2 , Sigma-Aldrich) in 1 ml *N,N*-Dimethylformamid (DMF, Sigma-Aldrich) gelöst. 240 μl dieser Lösung werden als Zusatz in eine zweite Lösung aus 2,4 mmol $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ und 0,8 mmol hydriertem Bleiacetat (Sigma-Aldrich) gegeben, die in 760 μl DMF gelöst wurde. Die so hergestellte Lösung wird per Spin-Coating bei $3.000 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$ für 30 s auf dem Substrat abgeschieden, das nach dem Spin-Coating für etwa 2 min ruht und danach für 10 min bei 115°C ausgeheizt wird. Die Herstellung erfolgt vollständig in einer stickstoffgefüllten Glovebox. Darüber hinaus werden Multikationen-Absorber in der Zusammensetzung

$\text{Cs}_{0,10}(\text{FA}_{0,83}\text{MA}_{0,17})_{0,90}\text{Pb}(\text{Br}_{0,15}\text{I}_{0,85})_3$ verwendet⁴. Hierfür werden 1,1 mmol PbI_2 (TCI Chemicals), 0,2 mmol Bleibromid (PbBr_2 , Alfa Aesar), 1,0 mmol Formamidiniumiodid ($\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{I}$, GreatCell Solar) und 0,2 mmol Methylammoniumbromid ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$, GreatCell Solar) in einer Mischung aus 800 μl DMF und 200 μl Dimethylsulfoxid (DMSO, Sigma Aldrich) gelöst. Nach vollständigem Auflösen aller Stoffe werden 88,9 μl einer Caesiumiodid-Lösung zugegeben. Zur Herstellung dieser werden 1,5 mmol Caesiumiodid (CsI, Alfa Aesar) in 1 ml DMSO gelöst. Die Abscheidung der Lösung auf dem Substrat erfolgt in einem zweistufigen Spin-Coating-Prozess bestehend aus einem Schritt bei $1.000 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$ für 10 s, gefolgt von einem zweiten Schritt bei $6.000 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$ für 20 s. Wenige Sekunden vor Ende des zweiten Schritts werden zur Initiierung der Nukleation 100 μl Chlorbenzol auf die Mitte der Probe geträufelt, bevor die Probe für 1 h bei $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ausgeheizt wird. Die Herstellung erfolgt erneut in einer stickstoffgefüllten Glovebox.

Per Tintenstrahldruck hergestellte Absorber basieren ebenso auf einem Multikationen-Absorber allerdings mit leicht modifizierter Zusammensetzung⁵. Hierbei werden 0,66 mmol PbI_2 (TCI Chemicals), 0,12 mmol PbBr_2 (TCI Chemicals), 0,6 mmol $\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{I}$ (GreatCell Solar) und 0,12 mmol $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ (GreatCell Solar) in einer Mischung aus 280 μl DMF, 260 μl DMSO und 460 μl γ -Butyrolacton (GBL, Sigma-Aldrich) gelöst. Daraufhin werden 60,1 μl einer 1,5 molaren CsI-Lösung in DMSO hinzugefügt. Vor der Abscheidung wird die Lösung mit Hilfe eines Polytetrafluorethylen-Filters (PTFE, 0,45 μm Porengröße) gefiltert. Die Abscheidung der Absorberschicht erfolgt in einem Tintenstrahldrucker der Firma Meyer Burger Technology AG (PiXDRO LP50) mit einem Druckkopfmodul für DMC-11610-Kartuschen der Firma Fujifilm Dimatix Inc. in Luft bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 45 %. Die Tropfen von 10 pl werden mittels Einzelpulsen bei einer Maximalspannung von 33 V, einer Pulsweite von 5 μs und einer Druckfrequenz von 2 kHz mit einer Auflösung von 900 dpi abgeschieden. Die Kristallisation der so abgeschiedenen Filme wird durch einen Vakuumschritt initiiert, der von einem Ausheizschritt bei $100 \text{ }^\circ\text{C}$ für 1 h gefolgt wird. Genauere Informationen können der Literatur entnommen werden [231, 232].

3.1.5 Abscheidung der opaken und semi-transparenten Rückelektrode

Vor der Abscheidung der Rückelektroden werden die Frontelektroden durch Entfernen der funktionalen Schichten mittels GBL freigelegt. Die Rückelektroden der Perowskit-Solarzellen bestehen in aller Regel aus einer 60 nm bis 80 nm dicken Gold- bzw. Kupferschicht (Junker Edelmetalle bzw. EVOCHEM Advanced Materials), die thermisch in einer Vakuumanlage (Vactec B. V.) auf den bis hierher hergestellten Schichtstapel abgeschieden wird. Die Abscheidung erfolgt bei einer Abscheiderate von 2 \AA/s bei einem Prozessdruck $\leq 5 \cdot 10^{-6}$ mbar. Der Abstand zwischen Aufdampfquelle und Proben beträgt weniger als 20 cm, wobei sich die zu beschichtenden Proben kontinuierlich exzentrisch an der Aufdampfquelle vorbeibewegen. **Abbildung 3.3** fasst die hier durchgeführten Schritte zur Herstellung einer Perowskit-Solarzelle grafisch zusammen.

Zur Herstellung semi-transparenter Solarzellen wird die opake Goldrückelektrode durch eine quasi-transparente ITO-Elektrode ersetzt. Die Abscheidung der ITO-Rückelektrode erfolgt in diesem Fall ebenfalls durch Sputtern. Hierfür wird ein ITO-Target (Kurt J. Lesker Company) im gepulsten⁶

4 Die Herstellung und Abscheidung der Multikationen-Lösung erfolgte durch Somayeh Moghadamzadeh.

5 Die Herstellung der Multikationen-Lösung sowie deren Abscheidung per Tintenstrahldruck erfolgte durch Fabian Schackmar und Helge Eggers am InnovationLab in Heidelberg.

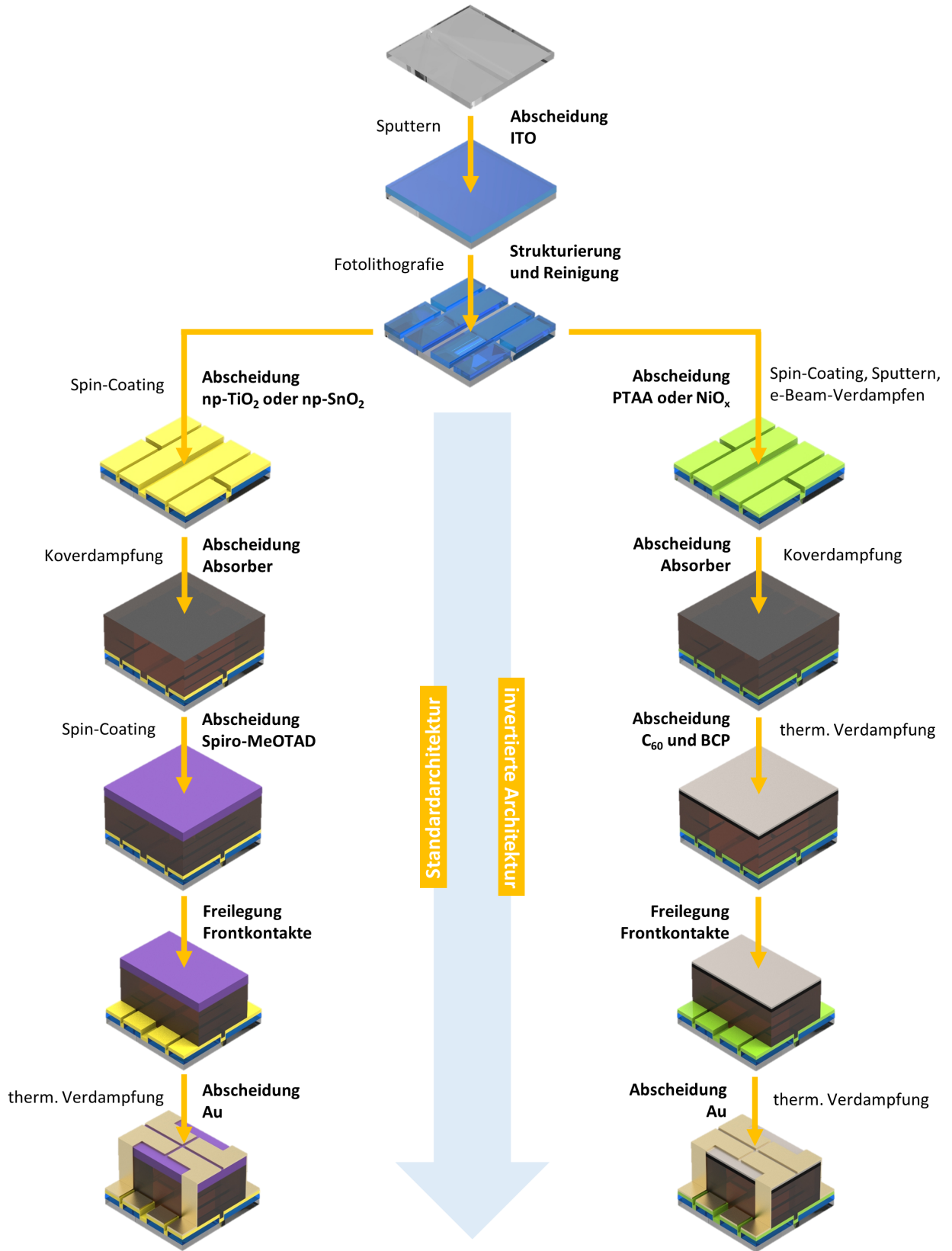


Abbildung 3.3: Zusammenfassung der Schritte zur Herstellung von Perowskit-Solarzellen in Standard- und invertierter Bauteilarchitektur.

DC-Modus bei einer Leistung von 50 W in einer Argonatmosphäre mit 2,5 % Sauerstoffzugabe bei einem Prozessdruck von 0,8 mTorr zerstäubt⁷. Die Substrate werden im Prozess weder aktiv gekühlt noch geheizt. Die resultierende Schichtdicke der gesputterten ITO-Schichten beträgt rund 140 nm. Aufgrund des vergleichsweise hohen Energieeintrags auf die Proben bei der Abscheidung per Kathodenzerstäubung ist der Einsatz von Pufferschichten auf den Perowskit-Absorbern nötig, um Kurzschlüsse zu unterbinden. Hierfür wird in dieser Arbeit ein Ansatz auf Basis lösungsprozessierter SnO₂-Nanopartikel (np-SnO₂) [233] oder einer vakuumprozessierten Doppelschicht aus Gold- oder Silber und Molybdänoxid (MoO_x) [234] aus der Literatur adaptiert. Die in *n*-Butanol dispergierten np-SnO₂ (Avantama AG) werden hierbei per Spin-Coating bei 2.000 U · min⁻¹ für 60 s in Stickstoffatmosphäre direkt auf den C₆₀-Elektronenleiter abgeschieden. Die Proben werden danach nicht ausgeheizt. Die Vakuumabscheidung der 1 nm dünnen Gold- oder Silberschicht erfolgt wie oben beschrieben auf die C₆₀/BCP-Doppelschicht. Die etwa 10 nm dicke MoO_x-Schicht (Sigma-Aldrich) wird ebenfalls thermisch in einer Spectros-Vakuumanlage (Kurt J. Lesker Company) bei einer Rate von 0,4 Å/s abgeschieden.

3.1.6 Verschaltung zu monolithischen Solarmodulen

In dieser Arbeit werden neben den kleinflächigen Solarzellen zusätzlich auch erste Prototypsolarmodule demonstriert. Dabei basieren diese Solarmodule auf dem Prinzip der monolithischen Serienschaltung, wie es von anderen Dünnschichtsolarmodulen übernommen wurde [235]. Hierbei wird durch gezielte Einbringung von Strukturierungslinien bereits während der Abscheidung der einzelnen funktionalen Schichten der Solarzelle eine serielle Verschaltung einzelner Teilsolarzellen realisiert. Im Hinblick auf Dünnschichtsolarmodule ist dies vor allem aufgrund der vergleichsweise geringen Leitfähigkeit der transparent leitfähigen Oxide nötig, die einen effizienten Ladungsträgertransport in Ladungsträgerflussrichtung erschweren und damit großflächige Einzelsolarzellen weniger sinnvoll macht. **Abbildung 3.4a** veranschaulicht das Konzept der monolithischen Serienschaltung. Mit der Strukturierungslinie P1 wird zunächst die Frontelektrode zu Einzelsolarzellen aufgetrennt und daraufhin sämtliche funktionalen Schichten bis einschließlich der rückseitigen ladungsträgerselektiven Schicht abgeschieden. Die Strukturierungslinie P2 stellt dann zusammen mit der Abscheidung der Rückelektrode die Serienschaltung zwischen den Einzelsolarzellen her. Ein Kurzschluss zwischen den Einzelsolarzellen wird durch die letzte Strukturierungslinie P3 nach Abscheidung der Rückelektrode unterbunden. Die aktive Solarzellenfläche wird so durch den Bereich zwischen der Strukturierungslinie P3 und P1 definiert, während der Bereich zwischen P1 und P3 nicht zur Stromgeneration beiträgt. Das Verhältnis aus der aktiven Fläche und der Gesamtfläche einer Einzelsolarzelle wird als geometrischer Füllfaktor bezeichnet und bestimmt die herstellungsseitige Qualität der Serienschaltung. Offensichtlich funktioniert dieses Konzept jedoch nur dann, wenn abgesehen von der Front- und Rückelektrode eine vernachlässigbare laterale Leitfähigkeit der funktionalen Schichten vorausgesetzt werden kann, was im Falle einer Perowskit-Solarzelle jedoch gegeben ist.

6 Im gepulsten DC-Modus werden zwischenzeitlich die Elektronen im Plasma kurz in Richtung Target beschleunigt, was einen gewissen Reinigungseffekt der Targetoberfläche zur Folge hat.

7 Die Abscheidung von ITO als semi-transparente Rückelektrode wurde von Ihtez M. Hossain in der Arbeitsgruppe optimiert.

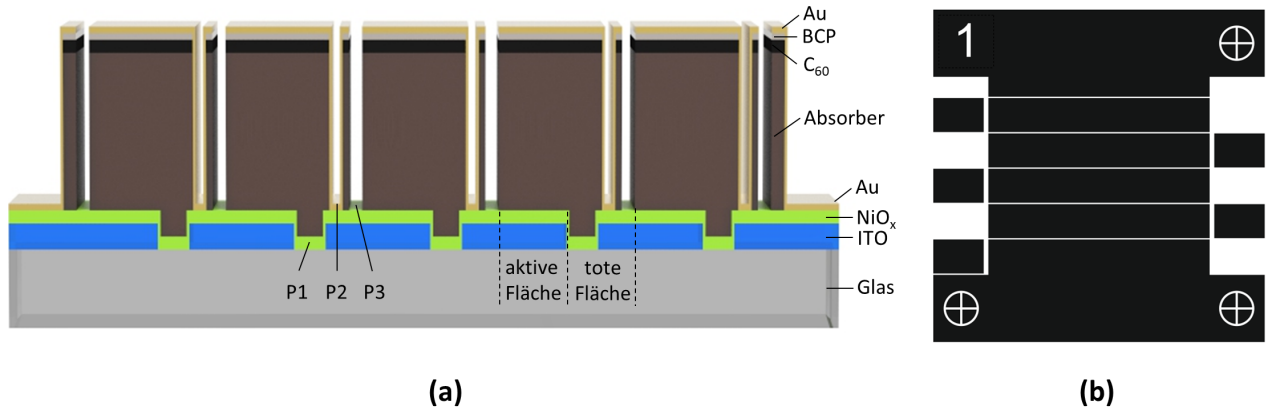


Abbildung 3.4: Konzept der monolithischen Serienverschaltung in einem Solarmodul. (a) Schichtreihenfolge und Lage der Strukturierungslinien (P1 bis P3) zur Herstellung einer monolithischen Serienverschaltung. (b) Layout der Fotolithografiemaske zur Herstellung der P1 Strukturierungslinien in der ITO-Frontelektrode. Durchsichtige Bereiche werden entfernt.

Die Herstellung der P1 Strukturierungslinie erfolgt in dieser Arbeit fotolithografisch. Hierbei werden die ITO-beschichteten Substrate mit einer Größe von $3 \times 3 \text{ cm}^2$ wie oben beschrieben vorbereitet und gereinigt. Per Spin-Coating bei $2.400 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$ für 30 s wird ein Positivfotolack flächig auf das Substrat abgeschieden und im Anschluss für 90 s bei $100 \text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet. Beim verwendeten Positivfotolack handelt es sich um den Fotolack ma-P 1215 der Firma micro resist technology GmbH. Nach der Trocknung erfolgt die Belichtung des Fotolacks durch eine Fotomaske (siehe **Abbildung 3.4b**) unter UV-Strahlung mit einer Wellenlänge von ca. 350 nm und einer Leistung von $1 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ für 70 s. Die Entwicklung des Fotolacks erfolgt im zugehörigen basischen Entwickler ma-D 331 der Firma micro resist technology GmbH für 35 s, gefolgt von einem Abspülen mit deionisiertem Wasser und Trocknen für 3 min bei $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Die nach der Entwicklung übrigbleibenden Bereiche des Fotolacks fungieren im Weiteren als Ätzmaske. Das Ätzen erfolgt in 37%iger rauchender Salzsäure (VWR International) für 7 min. Der Abbruch des Ätzvorgangs erfolgt in deionisiertem Wasser und das Strippen des Fotolacks in Aceton (VWR International). Die so hergestellte Linienbreite der P1 Strukturierungslinie beträgt $200 \text{ }\mu\text{m}$, kann allerdings auch auf $50 \text{ }\mu\text{m}$ reduziert werden [236]. Vor der Abscheidung aller weiteren Schichten erfolgt ein erneuter Reinigungsschritt der Substrate wie oben beschrieben. Die Strukturierungslinien P2 und P3 werden mechanisch mit Hilfe eines Skalpell realisiert. Die Linienbreiten betragen hier etwa $50 \text{ }\mu\text{m}$ und die Abstände zwischen den Strukturierungslinien ungefähr $250 \text{ }\mu\text{m}$.

3.2 Charakterisierung

3.2.1 Elektrische Charakterisierung

Strom-Spannungs-Messung ($I-U$): Zugang zu einer Vielzahl an elektrischen Kenngrößen einer Solarzelle liefert die Messung der Solarzellenkennlinie, wie sie in **Kapitel 2.1.3** beschrieben wurde. Dabei wird die Strom-Spannungs-Charakteristik bzw. die Stromdichte-Spannungs-Charakteristik unter kontinuierlicher Beleuchtung mit einer Lichtleistung von $1.000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ und einem simulierten AM1.5G-Spektrum, d. h. dem globalen Einfallsspektrum der Sonne bei einer effektiven Luftmasse (engl. air mass, AM) von 1,5 (gleichbedeutend mit einem Einfallswinkel von $48,2^\circ$), bei einer Temperatur der Solarzelle von 25°C aufgenommen. Die Rahmenbedingungen dieser Messung entsprechen somit den für Solarzellen festgelegten Standardtestbedingungen (engl. standard test conditions, STC) [237]. Die Messung erfolgt in dieser Arbeit in einem Einlampensolarsimulator der Firma Newport (Oriel Sol3A) mit einer Xenon-Lampe (Osram Licht AG). Die Einstellung der Lichtleistung erfolgt mittels einer zertifizierten Silizium-Referenzsolarzelle mit einem KG5-Filter, die ebenfalls von der Firma Newport bezogen wurde. Die Bauteiltemperatur während der Messung wird über einen selbstgebauten⁸ Probenhalter kontrolliert, der zur Kühlung und Heizung mit einem Peltier-Element versehen wurde, das über einen Mikrocontroller gesteuert wird. Zur Berücksichtigung der in **Kapitel 2.2.4** diskutierten Bauteilhysterese werden alle Solarzellen mit derselben Scanrate von $600 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ sowohl in Rückwärts- als auch in Vorwärtsrichtung vermessen. Aufgrund der zum Teil negativen Auswirkungen der Kurzschlussbedingung auf die Bauteilhysterese erfolgt die Messung in Rückwärtsrichtung stets vor der Messung in Vorwärtsrichtung. Zeitliche Änderungen durch z. B. die kontinuierliche Beleuchtung (“Light Soaking”) werden durch die mehrfache Messung jeder einzelnen Solarzelle berücksichtigt. Soweit nicht weiter diskutiert, entsprechen im Text genannte Kenngrößen stets den besten Werten aus der Vielfachmessung (in aller Regel bei Messung in Rückwärtsrichtung). Zur Evaluierung der Langzeitstabilität der Ausgangsleistung wird zusätzlich die stabilisierte Ausgangsleistung für mindestens 5 min über die Methode der Lastensprünge (engl. perturb and observe, maximum power point tracking) bestimmt. Die genaue Methodik basiert auf Ansätzen aus der Literatur [238]. Die Auftragung der Solarzellenkenngrößen erfolgt zum Teil in sogenannten Box-Whisker-Diagrammen. In diesen bilden das 25 % Quantil und das 75 % Quantil der Messpunkte eine Box, in der weiter der Median als durchgezogene Linie und der Mittelwert als Quadrat dargestellt wird. Die Antennen (Whisker) repräsentieren das 5 % Quantil und das 95 % Quantil. Ausreißer werden als Kreuze außerhalb des Box-Whisker-Diagramms angezeigt.

Externe Quanteneffizienz (EQE): Fällt Licht auf eine Solarzelle, so ist ein Teil der Photonen in der Lage freie Elektron-Loch-Paare im Absorber zu generieren. Ein Maß für die Anzahl an extrahierten Ladungsträgern pro einfallendem Photon ist die sogenannte externe Quanteneffizienz $\text{EQE}(\lambda)$, die sich aus dem Verhältnis zwischen der Anzahl generierter und extrahierter Elektron-Loch-Paare $N_{\text{e,h}}(\lambda)$ und der Anzahl einfallender Photonen $N_\gamma(\lambda)$ ergibt:

$$\text{EQE}(\lambda) = \frac{dN_{\text{e,h}}(\lambda)}{dN_\gamma(\lambda)} = \frac{1}{e} \frac{dj_{\text{sc}}(\lambda)}{d\Phi_\gamma(\lambda)} \quad (3.1)$$

⁸ Planung und Aufbau des temperierbaren Messhalters sowie der zugehörigen Messsoftware erfolgten durch Jonas Schwenzer.

wobei $\Phi_\gamma(\lambda)$ der bei der Wellenlänge λ einfallende Photonenfluss pro Fläche und $dj_{sc}(\lambda)$ der pro Wellenlänge zur Kurzschlussstromdichte j_{sc} beitragende Anteil der extrahierbaren Ladungsträgerstromdichte sind. Damit folgt durch Integration für die Kurzschlussstromdichte:

$$j_{sc} = e \int_0^\infty \text{EQE}(\lambda) \Phi_\gamma(\lambda) d\lambda \quad (3.2)$$

Offensichtlich geht dabei die Fläche der Solarzelle nicht ein, was die Messung gegenüber der Ermittlung aus der Strom-Spannungs-Charakteristik deutlich genauer macht. Die Messung der wellenlängenabhängigen externen Quanteneffizienz erlaubt insbesondere genaue Rückschlüsse über die Stromerzeugung in der Solarzelle in Abhängigkeit von der Wellenlänge des einfallenden Lichtes. Weil der Absorptionskoeffizient in einem Halbleiter mit der Energie der Photonen zunimmt und kurzwelliges Licht damit bevorzugt an der Oberfläche absorbiert wird, während langwelliges Licht bis zur Rückseite der Solarzelle vordringt, folgt aus der wellenlängenabhängigen Auftragung der externen Quanteneffizienz gleichzeitig auch eine gewisse Tiefenaufösung. Verluste in der Quanteneffizienz für kurzwelliges Licht können damit z. B. auf Absorptionsverluste in den optisch vorgeschalteten Schichten sowie auf Rekombination an der Licht zugewandten Grenzfläche zurückgeführt werden, während Verluste im langwelligen Bereich z. B. auf eine nicht vollständige Absorption oder zu kurze Diffusionslängen hindeuten können. Reflexionsverluste, die aus einem optisch nicht optimierten Schichtstapel resultieren können, äußern sich ebenfalls in der externen Quanteneffizienz in Form optischer Moden. In dieser Arbeit wird zur Messung der externen Quanteneffizienz auf ein System der Firma Bentham (PVE300) zurückgegriffen. Als Lichtquelle kommt eine Halogen- und eine Xenonlampe zum Einsatz, deren Wellenlängen über einen Gittermonochromator in 10 nm Schritten durchgefahen werden. Kalibriert wird das System mit Hilfe einer Silizium-Solarzelle. Die zu vermessenden Solarzellen werden während der Messung auf einer Fläche von 0,55 mm² bestrahlt. Die Messung der schwachen Stromsignale erfolgt über einen Lock-in-Verstärker, der mit einem Referenzsignal (Chopperfrequenz) zwischen 200 Hz und 800 Hz betrieben wird. Dabei werden Integrationszeiten pro Wellenlängenelement zwischen 500 ms und 1.000 ms verwendet.

Licht induzierte Stromgeneration (LBIC): Sowohl aus der Strom-Spannungs-Charakteristik als auch der externen Quanteneffizienz folgt zunächst nur eine über die komplette Solarzellenfläche und -dicke integrierte Kurzschlussstromdichte j_{sc} . Um Aussagen über die laterale Homogenität der Ladungsträgergeneration und -extraktion zu erhalten, eignet sich das Verfahren der Licht induzierten Stromgeneration (engl. light beam induced current, LBIC). Dabei wird mit einem Laser lateral über die aktive Solarzellenfläche gerastert und die lokal generierte Strommenge gemessen, wodurch Inhomogenitäten in der Stromgeneration oder -sammlung visuell dargestellt werden können. Die Ortsauflösung folgt hierbei in erster Linie aus dem Durchmesser des Laserspots. In dieser Arbeit wird für die Messung auf einen selbstgebauten Aufbau am Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg (ZSW) zurückgegriffen⁹. Die Wellenlänge des verwendeten Halbleiterlasers beträgt 635 nm bei einer Leistung von 10 μ W und reicht daher zur optischen Anregung des Perowskit-Absorbers aus. Der Laser wird in 700 μ m Schritten über die Oberfläche

⁹ Die Messungen wurde von Dr. Erwin Lotter am Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg (ZSW) durchgeführt.

der Probe gerastert, wobei der Durchmesser des Laserspots 50 μm beträgt. Die durch den Laser induzierten geringen Ströme werden über einen Lock-in-Verstärker verstärkt und gemessen.

Leitfähigkeitsmessungen: In dieser Arbeit wird weiter auch die elektrische Leitfähigkeit hochohmiger Schichten (Metalloxidfilme) untersucht. Hierfür werden Schichten in Hallbar-Geometrie gefertigt und evaluiert (siehe auch **Kapitel 6.3.3**). Die Hallbar-Geometrie sowie die sich anschließenden Kontaktfinger werden dabei über die Vakuumabscheidung durch Masken realisiert. Die Breite und Länge der Hallbar-Struktur beträgt jeweils etwa 2,5 mm und 4 mm, die Schichtdicke der zu messenden Filme liegt bei etwa 160 nm. Zur Messung der Leitfähigkeit wird auf einen Hall-Messplatz der Firma Lake Shore Cryotronics Inc. (HMS 8400) am Helmholtz-Zentrum Berlin (HZB) zurückgegriffen¹⁰. Die Messung erfolgt bei Raumtemperatur bei Spannungen zwischen -50 V und +50 V. Zwar konnten durch die Metalloxid-Filme Ströme in der Größenordnung weniger Nanoampere getrieben werden, allerdings reichten die geringen Messströme nicht aus, um verlässliche Hall-Spannungen detektieren zu können. Aus diesem Grund wird in dieser Arbeit lediglich die Leitfähigkeiten aus den aufgenommenen Strom-Spannungs-Kennlinien extrahiert, während genauere Information über Dotierung und Ladungsträgerbeweglichkeit nicht ermittelt werden können. Aufgrund der geringen Leitfähigkeit verlangen die Proben nach vergleichsweise langen Stabilisierungszeiten, sodass Wartezeiten von 2 min pro Spannungsschritt angewandt werden.

3.2.2 Optische Charakterisierung

UV-VIS-Spektroskopie (UV-VIS): Während die obigen elektrischen Charakterisierungsmethoden in aller Regel auf die Herstellung vollständiger Solarzellen angewiesen sind, können mittels der optischen Spektroskopie auch einfache Dünnschichtfilme und Schichtstapel untersucht werden. Hierbei wird in einem optischen Spektrometer Licht einer polychromatischen Lichtquelle mittels eines Monochromators in seine spektralen Anteile zerlegt, auf die zu messende Probe fokussiert und mittels geeigneter Messanordnung entweder die Reflexion an der Probe oder die Transmission durch die Probe ermittelt. Zentrales Bauteil in beiden Messungen ist dabei eine Ulbricht-Kugel, deren Innenraum ein nahezu perfekt diffus reflektierender Körper darstellt. Im Falle der Transmissionsmessung wird die zu messende Probe am Einlass der Ulbricht-Kugel fixiert, während im Falle der Reflexionsmessung die Probe einen Teil des Innenraums der Ulbricht-Kugel einnimmt. In beiden Fällen wird die Veränderung im Reflexionsverhalten im Inneren der Ulbricht-Kugel mittels einer Photodiode detektiert, die im Falle der Transmissionsmessung vorab ohne Probe am Einlass und im Falle der Reflexionsmessung mit einer vollständig diffus reflektierenden Probe kalibriert wird. Aus der Messung des Transmissionsgrades $T(\lambda)$ und des Reflexionsgrades $R(\lambda)$ folgt dann für den Absorptionsgrad $A(\lambda)$ im Dünnschichtfilm bzw. Schichtfilmstapel unmittelbar:

$$A(\lambda) = 1 - R(\lambda) - T(\lambda) \quad (3.3)$$

Von besonderem Interesse ist darüber hinaus der Absorptionskoeffizient $\alpha_{\text{Film}}(\lambda)$, der für Dünnschichtfilme aufgrund der Abscheidung auf einem optisch ebenfalls aktiven Substratmaterial und den damit verbundenen unbekanntenen optischen Vorgängen an der Grenzfläche zwischen Substrat und

¹⁰ Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit erfolgte durch Dr. Danny Kojda und Dr. Klaus Habicht am Helmholtz-Zentrum Berlin (HZB).

Dünnschichtfilm nur indirekt bestimmt werden kann. Im Falle eines Nanometer dicken Films mit der Schichtdicke d_{Film} , der auf einem transparenten Substrat mit Dicke $d_{\text{Substrat}} \gg d_{\text{Film}}$ abgeschieden wurde, lässt sich der Absorptionskoeffizient näherungsweise ermitteln über [239]:

$$\alpha_{\text{Film}}(\lambda) = \frac{d_{\text{Substrat}}}{d_{\text{Film}}} (\alpha_{\text{Gesamt}}(\lambda) - \alpha_{\text{Substrat}}(\lambda)) \quad (3.4)$$

Die Differenz der Absorptionskoeffizienten des gesamten Schichtstapels $\alpha_{\text{Gesamt}}(\lambda)$ und des Substrats $\alpha_{\text{Substrat}}(\lambda)$ lässt sich dabei in Form von Messgrößen weiter schreiben als:

$$\alpha_{\text{Gesamt}}(\lambda) - \alpha_{\text{Substrat}}(\lambda) = \frac{1}{d_{\text{Substrat}}} \left[\ln \left(\frac{1 - R_{\text{Gesamt}}(\lambda)}{T_{\text{Gesamt}}(\lambda)} \right) - \ln \left(\frac{1 - R_{\text{Substrat}}(\lambda)}{T_{\text{Substrat}}(\lambda)} \right) \right] \quad (3.5)$$

Basierend auf dem so bestimmten Absorptionskoeffizienten $\alpha_{\text{Film}}(\lambda)$ lässt sich anhand des Verfahrens von J. Tauc die Bandlücke sowie die Natur der Bandlücke ableiten [240, 241]. Zur Bestimmung der Bandlückenenergie $E_{\text{g,Film}}$ wird dabei ausgenutzt, dass gilt:

$$(\alpha_{\text{Film}}(\lambda) \cdot \hbar\omega)^{1/r} \propto \hbar\omega - E_{\text{g,Film}} \quad (3.6)$$

Die Auftragung von $(\alpha_{\text{Film}}(\lambda) \cdot \hbar\omega)^{1/r}$ über der Photonenenergie $\hbar\omega$ liefert damit aus der Extrapolation des x -Achsenabschnitts unmittelbar den Wert der Bandlückenenergie $E_{\text{g,Film}}$ des Dünnschichtfilms. Der Wert r beschreibt die genaue elektronische Natur des Übergangs zwischen Valenz- und Leitungsband, wobei einem direkten Übergang der Wert $r = 1/2$ und einem indirekten Übergang der Wert $r = 2$ zugeordnet wird. In dieser Arbeit erfolgt die Messung der Transmission und Reflexion in einem Spektrometer der Firma PerkinElmer (Lambda 1050). Die Beleuchtung der Proben (jeweils von der Glasseite aus) erfolgt im UV-Bereich über eine Deuteriumlampe und im breiten sichtbaren Wellenlängenbereich über eine Halogenlampe. Als Detektor kommen eine Silizium- und eine InGaAs-Photodiode zum Einsatz (Umschaltpunkt bei 861 nm).

Spektroskopische Ellipsometrie: Die spektroskopische Ellipsometrie erlaubt Zugang zur komplexen dielektrischen Funktion, d. h. dem Brechungsindex und dem Extinktionskoeffizienten, eines Dünnschichtfilms. Die Probe wird hierzu mit s- und p-polarisierter monochromatischer Strahlung bestrahlt, welche an der Oberfläche der Probe reflektiert und dabei abhängig von den Filmeigenschaften ihren Polarisationszustand verändert. Gemessen wird der Unterschied im Reflexionskoeffizient $\tan\Psi$ zwischen s- und p-polarisiertem Anteil sowie der Phasenunterschied Δ zwischen diesen beiden Anteilen nach der Reflexion:

$$\frac{r_p}{r_s} = \tan\Psi \cdot e^{i\Delta} \quad \text{mit : } \Psi = \frac{|r_p|}{|r_s|} \text{ und } \Delta = \delta_p - \delta_s \quad (3.7)$$

Beide Größen hängen von der Wellenlänge der einfallenden Strahlung, deren Einfallswinkel auf die Probenoberfläche sowie den Eigenschaften der Probe, wie der Schichtdicke oder der komplexen dielektrischen Funktion ab. Zur Bestimmung letzterer wird sowohl die Wellenlänge der einfallenden Strahlung als auch deren Einfallswinkel variiert und die Größen $\tan\Psi$ und Δ simultan gemessen. Aus der Anpassung eines parametrisierten Oszillatormodells an die Messgrößen, lässt sich dann der komplexe Brechungsindex des Materials ermitteln. In dieser Arbeit wird die spektroskopische Ellipsometrie zur Bestimmung des komplexen Brechungsindex von dünnen Metalloxydfilmen

auf Glas verwendet¹¹. Die Messung erfolgt an einem System der Firma J. A. Woolam (VASE). Um eine möglichst gute Anpassung zwischen Messgrößen und verwendetem Oszillatormodell zu gewährleisten, wird die Messung hier für verschiedene Schichtdicken zwischen 10 nm und 90 nm des zu charakterisierenden Materials wiederholt und gemeinsam gefittet. Die Schichtdicken wurden vorab bestimmt und in der Modellanpassung berücksichtigt.

Optische Bauteilsimulation: Optische Simulationen basierend auf der Transfer-Matrix-Methode (TMM) werden zur theoretischen Vorhersage der Reflexions- und Transmissionseigenschaften des Schichtstapels Glas/ITO/NiO_x/MAPbI₃/C₆₀/BCP/Au sowie Glas/ITO/TiO₂/MAPbI₃/Spiro-MeOTAD/Au herangezogen¹². In Schichtstapeln kommt es innerhalb der einzelnen Schichten aufgrund der an den Grenzflächen stattfindenden Brechung und Reflexion zu mitunter komplexen Überlagerungen von transmittierten und reflektierten elektromagnetischen Wellen. Die Transfer-Matrix-Methode erlaubt eine einfache Beschreibung der Ausbreitung einer elektromagnetischen Welle durch den Schichtstapel, indem die elektrischen Felder an den verschiedenen Grenzflächen des Schichtstapels über Matrizen miteinander gekoppelt werden. Die Matrizen beschreiben dabei die genauen Vorgänge an der jeweiligen Grenzfläche, d. h. die Transmission und Reflexion an dieser, sodass der gesamte Schichtstapel letztlich durch ein Produkt aller Grenzflächenmatrizen beschrieben werden kann. Die Absorption in den einzelnen Schichten wird über die Differenz des Betragsquadrats des Poynting-Vektors zwischen Beginn und Ende der einzelnen Schichten ermittelt. Genauere Informationen zum Vorgehen können der Literatur entnommen werden [242]. Die komplexen dielektrischen Funktionen der einzelnen Materialien werden in dieser Arbeit der Literatur entnommen [243]. Für die Parameter der NiO_x-Schicht werden die per spektroskopischer Ellipsometrie ermittelten Kenngrößen verwendet. Die Schichtdicken für ITO ($d = 150$ nm), C₆₀ ($d = 25$ nm) und Gold ($d = 80$ nm) werden konstant gehalten, während die anderen Schichtdicken, wie im Ergebnisteil beschrieben, variiert werden. Die dünne BCP-Schicht wird in der optischen Simulation vernachlässigt.

3.2.3 Kristallografische und morphologische Charakterisierung

Röntgenbeugung (XRD): Zur Beurteilung der kristallografischen Eigenschaften eines Dünnschichtfilms sowie einer rudimentären Einschätzung dessen chemischer Zusammensetzung eignet sich die Durchführung von Röntgenbeugungsexperimenten. Ausgangspunkt hierbei ist die von William L. Bragg 1912 aufgestellte Bedingung für die Beugung von Röntgenstrahlung an Kristallebenen [244]. Demnach kommt es bei Bestrahlung eines Kristalls genau dann zur konstruktiven Interferenz und damit Reflexion der unter dem Winkel θ einfallenden Röntgenstrahlung mit Wellenlänge λ , wenn die als Bragg-Bedingung bekannte Gleichung erfüllt wird:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (3.8)$$

Darin ist n die Beugungsordnung und d_{hkl} der zur Gitterebene (hkl) gehörende Netzebenenabstand. Für ein tetragonales Gitter, wie es im Falle der metallorganischen Perowskite erwartet wird, lässt sich dabei anhand der Gitterkonstanten a und c für den Netzebenenabstand d_{hkl} schreiben:

¹¹ Messung und Auswertung erfolgten hierbei durch Dr. Adrian Mertens am Lichttechnischen Institut.

¹² Die optischen Simulationen wurden von Raphael Schmager und Malte Langenhorst ausgeführt.

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.9)$$

Ein unbekanntes Material lässt sich anhand der charakteristischen Lage der aus **Gleichung 3.8** resultierenden Beugungspeaks klassifizieren. Darüber hinaus sind sogenannte kinematisch ausgelöschte Reflexe, d. h. Beugungspeaks, die zwar nach der Bragg-Gleichung erwartet werden, jedoch im Diffraktogramm nicht auftauchen, charakteristisch für eine Kristallstruktur und damit ein wichtiges Indiz für deren Charakterisierung. Ursache für das Fehlen einzelner Peaks sind destruktive Interferenzen, die im Strukturfaktor F_{hkl} der jeweiligen Kristallebene Berücksichtigung finden:

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j(Z, \theta, \lambda) \cdot e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (3.10)$$

worin $f_j(Z, \theta, \lambda)$ der von der Massenzahl Z abhängige Streuquerschnitt des j -ten Basisatoms an der Position (x_j, y_j, z_j) innerhalb der Elementarzelle bestehend aus N Basisatomen ist. Weil die Intensität der Reflexion an den Kristallebenen gerade proportional zum Betragsquadrat des Strukturfaktors ist, führt ein Verschwinden des Strukturfaktors unmittelbar auch zur Auslöschung des zugehörigen Beugungspeaks. Zur Messung des Intensitätsverlaufs wird üblicherweise die Position der Röntgenquelle fixiert und der Detektor und die Probe gleichzeitig geneigt, wobei sich der Detektor doppelt so schnell neigt wie die Probe (Bragg-Brentano-Konfiguration). Dies hat den Vorteil, dass der Fokus auf der Probe stets erhalten bleibt. In dieser Arbeit wird für die Untersuchung mittels Röntgenbeugung ein Röntgendiffraktometer der Firma Bruker Corporation (D8 Discovery) verwendet. Das Gerät ist mit variablen Aperturbledern am Detektor und der Quelle versehen, die eine Bestrahlung der Probe bei Variation des Einfallswinkels θ mit stets derselben Fläche erlaubt. Bei der Röntgenquelle handelt es sich um eine klassische Röntgenröhre mit einer Kupferanode, die Strahlung mit einer Wellenlänge von $1,54 \text{ \AA}$ emittiert ($K_{\alpha 1}$ und $K_{\alpha 2}$, ungefiltert). Röhrenstrom und -spannung betragen dabei 40 mA und 40 kV . Die übliche Schrittweite während der Messung beträgt $2\theta = 0,04^\circ$, bei einer Integrationszeit zwischen 2 s und 13 s . Vor jeder Messung wird durch Variation der Probenhöhe der Brennpunkt von Röntgenquelle und Detektor an die Probe angepasst. Für die Zuordnung der gemessenen Beugungspeaks an Perowskit-Absorbern wird auf die Referenzdaten im Anhang verwiesen (siehe **Anhang B**).

Rasterelektronenmikroskopie (SEM): Einen einfachen Zugang zur Morphologie von Probenoberflächen erlaubt die Untersuchung per Elektronenmikroskopie. In dieser Arbeit wird aus der Vielzahl an Methoden der Elektronenmikroskopie hauptsächlich auf die Methode der Rasterelektronenmikroskopie (engl. scanning electron microscopy, SEM) zurückgegriffen. Dabei wird ein hochenergetischer Primärelektronenstrahl mit Hilfe einer Elektronenoptik auf die Oberfläche der Probe fokussiert und über diese gerastert, wo er in den obersten Atomlagen der Probe zum Auslösen von sogenannten Sekundärelektronen führt. Die Ausbeute an Sekundärelektronen hängt dabei neben der Primärelektronenenergie vorrangig vom Einfallswinkel zwischen Primärelektronenstrahl und der Oberflächennormale der Probe ab. Damit liefert die Auswertung der Sekundärelektronenausbeute in erster Linie Informationen über die Topografie, während der Materialkontrast – sofern sich die atomaren Massenzahlen in unterschiedlichen Bereichen nicht zu sehr unterscheiden – vernachlässigbar ist. In dieser Arbeit wird auf ein Elektronenmikroskop der Firma Zeiss (LEO Gemini 1530) mit einer Feldemissionskathode sowie einem sogenannten In-Lens-Sekundärelektronendetektor zurückge-

griffen. Beides erlaubt Auflösungen bis in den Subnanometerbereich. Aufgrund der vergleichsweise instabilen Struktur der Perowskit-Absorber werden Primärenergien von maximal 10 keV verwendet, um eine Degradation der Oberflächentopografie während der Untersuchung zu verhindern. Zur Vermeidung von Aufladungseffekten werden die Probenoberflächen jeweils mit Leitsilber geerdet. Für Bruchkantenaufnahmen werden die Proben in Stickstoffatmosphäre gebrochen und zur Reduzierung von Aufladungseffekten anschließend in einem Sputtersystem der Firma Leica Microsystems (EM ACE200) mit einem etwa 3 nm dicken Platinfilm beschichtet. Untersuchungen an mittels Focused Ion Beam (FIB) polierten Probenkanten werden in einem Elektronenmikroskop der Firma Zeiss (LEO Gemini 1540 EsB) durchgeführt¹³. Die Herstellung der Kanten erfolgt mittels eines fokussierten Galliumstrahls mit einer Energie von 30 keV und einem Strom von 1 mA zur groben Zerstäubung und 50 pA zur Polierung der Kante.

3.2.4 Oberflächencharakterisierung

Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS): Um zusätzliche Informationen über die chemische Zusammensetzung sowie die chemische Umgebung in einem Dünnschichtfilm zu erhalten, wird in dieser Arbeit weiter auf die Röntgenphotoelektronenspektroskopie zurückgegriffen. Hierbei wird die Oberfläche mit hochenergetischer Röntgenstrahlung bestrahlt, wodurch es über den äußeren Photoeffekt zum Auslösen von Elektronen aus ihren Atomorbitalen kommt. Von Interesse ist dabei die Bindungsenergie E_{Bindung} der jeweiligen Elektronen, die charakteristisch für deren zugehöriges Orbital ist und damit sowohl vom Element selbst als auch dessen chemischer Umgebung (Bindungszustand, Oxidationsstufe etc.) abhängt. Aufgrund von Verlusten durch Stöße im Material stammen die zur Analyse herangezogenen Elektronen lediglich aus den oberen Atomlagen der Probe, was eine Informationstiefe von nur wenigen Nanometern zur Folge hat und die Röntgenphotoelektronenspektroskopie so zu einer stark oberflächensensitiven Messmethode macht. Für die Bindungsenergie E_{Bindung} eines Elektrons gilt ausgehend von der Energieerhaltung:

$$E_{\text{Bindung}} = E_{\text{Photon}} - E_{\text{kin}} - \phi \quad (3.11)$$

worin E_{Photon} die bekannte Energie der einfallenden Röntgenstrahlung, E_{kin} die zur Messung herangezogene kinetische Energie der Elektronen und ϕ die Austrittsarbeit des Detektors sind. Die kinetische Energie der Elektronen wird üblicherweise mit Hilfe eines Halbkugelanalysators gemessen, woraus über obigen Zusammenhang unmittelbar die Bindungsenergie ermittelt werden kann. Aufgetragen wird dann die Anzahl an detektierten Elektronen über der zugehörigen Bindungsenergie. Aus den Flächen unter den diskreten, elementspezifischen Linien lässt sich dann die Häufigkeit des jeweiligen Elements in der Probe und somit deren genaue Zusammensetzung bestimmen. Dabei sind allerdings sowohl der durch Sekundärelektronen generierte kontinuierliche Hintergrund, die von der Probenmatrix abhängige mittlere freie Weglänge der Elektronen sowie deren energie- und orbitalspezifische Auslösewahrscheinlichkeit zu berücksichtigen. In dieser Arbeit wird ein Spektroskop der Firma Thermo Fisher Scientific (K-Alpha+) mit einer Röntgenröhre auf Basis einer Aluminiumanode verwendet¹⁴. Die damit emittierte Röntgenstrahlung mit einer Wellenlänge von

¹³ Untersuchungen an FIB-Probenkanten wurden von Patrice Brenner am Center for Functional Nanostructures (CFN) durchgeführt.

8,34 Å ist monochromatisch und wird in einen 400 µm großen Messfleck auf die Probe fokussiert. Um im Falle isolierender Proben lokale Aufladungseffekte zu verhindern, wird die Probe während der Messung zusätzlich mit niederenergetischen Elektronen und Argonionen beschossen (K-Alpha Charge Compensation System). Die Aufnahme und Verarbeitung der Messdaten erfolgt mit Hilfe der Thermo Advantage Messsoftware. Die einzelnen Linien werden mit einer oder mehreren Voigt-Kurven angefitet. Alle Spektren werden auf die C 1s Linie von Kohlenwasserstoff bei 285,0 eV referenziert, wobei die Unsicherheit der gemessenen Bindungsenergien bei $\pm 0,1$ eV liegt. Zur Quantifizierung der Probenzusammensetzung wurde die energieabhängige Transmissionsfunktion berücksichtigt. Die Auslösewahrscheinlichkeiten nach Scofield sowie die mittleren freien Weglängen der Elektronen wurden der Literatur entnommen [245, 246]. Speziell für den Fall der Untersuchung von NiO_x wurde zur Kurvenanpassung der experimentell bestimmten Spektren ein Multipletansatz, der sowohl Ni²⁺- und Ni³⁺- Ionen berücksichtigt, aus der Literatur herangezogen [247].

Rasterkraftmikroskopie (AFM): Während die Untersuchung per Elektronenmikroskopie keine unmittelbaren Aussagen über die Rauigkeit einer Oberfläche ermöglicht, kann diese mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie zugänglich gemacht werden. In dieser Arbeit kommt ein Rasterkraftmikroskop der Firma JPK Instruments (NanoWizard II) zum Einsatz, das im sogenannten intermittierenden Modus betrieben wird¹⁵. Hierbei wird ein Cantilever, an dessen Ende sich eine feine Messspitze befindet, in Schwingungen nahe seiner Resonanzfrequenz versetzt und in geringem Abstand über die Probenoberfläche gerastert. Ändert sich die Wechselwirkung zwischen Messspitze und Probenoberfläche (z. B. durch Materialänderungen oder Höhenunterschiede) führt dies zu einer Veränderung der Resonanzfrequenz, die optisch über die Reflexion eines Laserstrahls auf dem Cantilever gemessen werden kann. Unter Voraussetzung einer konstanten chemischen Zusammensetzung der Oberfläche können Variationen dabei in erster Linie durch Abstandsunterschiede zwischen Probe und Messspitze zurückgeführt werden. Die ortsaufgelöste Messung über eine Oberfläche erlaubt somit die Ermittlung der Rauigkeit der Probenoberfläche.

Kontaktwinkelmessung: Weil die Oberflächenenergie einer Oberfläche stark von der Wechselwirkung mit der Umgebung abhängt und damit z. B. auch von der Messung selbst beeinflusst wird, kann diese direkt nur schwer gemessen werden. Rückschlüsse über das Benetzungsverhalten und damit indirekt über die Wechselwirkung zwischen der Oberfläche und einer angrenzenden Beschichtung können jedoch über die Kontaktwinkelmessung mit einer Flüssigkeit ermittelt werden. Das Benetzungsverhalten von Substratoberflächen wird in dieser Arbeit mit Hilfe eines Kontaktwinkelmessgeräts der Firma A. Krüss Optronic (Drop Shape Analyzer 100) untersucht¹⁶. Die Untersuchung erfolgt hierbei durch Aufbringen von etwa 0,35 µl Wasser auf die Probe. Die untersuchten Oberflächen werden dabei jeweils wie vor der Abscheidung des Absorbers vorbehandelt.

Schichtdickenbestimmung: Die Bestimmung der Schichtdicke erfolgt in dieser Arbeit entweder aus Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen der Solarzellenbruchkanten oder mit Hilfe eines Kon-

14 Die Durchführung der XPS-Untersuchungen erfolgte durch Dr. Michael Bruns und Dr. Raheleh Azmi am Institut für Angewandte Materialien (IAM).

15 Die Rasterkraftmikroskopieaufnahmen wurden von Dr. Philipp Brenner am Lichttechnischen Institut erstellt.

16 Die Kontaktwinkelmessung wurde von Fabian Schackmar am InnovationLab Heidelberg durchgeführt.

taktprofilometers der Firma Bruker Corporation (Dektak XT). In letzterem erfolgt die Messung der Schichtdicke durch Abrastern einer vordefinierten Kante im zu messenden Dünnschichtfilm mit einer feinen Diamantspitze. Die Bewegung über die Probenoberfläche erfolgt mit einer konstanten Belastung von wenigen Milligramm und erlaubt eine Genauigkeit in der Schichtdickenbestimmung bis zu 5 nm.

Entwicklung eines Koverdampfungsprozesses für Perowskit-Halbleiter

Im folgenden Kapitel wird zunächst auf die technologischen Aspekte der Koverdampfung von Bleiodid (PbI_2) und Methylammoniumiodid (MAI) eingegangen. Von besonderer Herausforderung für eine reproduzierbare Herstellung von vakuumprozessierten Perowskit-Absorbern erweist sich dabei die simultane gerichtete und ungerichtete Abdampfcharakteristik des MAI, die auf diverse Anforderungen an die prozesstechnische Auslegung des Abscheidungsprozesses und der Aufdampfanlage führt. Ausgehend von der Diskussion zu den grundlegenden physikalischen und chemischen Vorgängen während der Deposition im Vakuum werden in diesem Kapitel Wege hin zu einer verlässlichen und reproduzierbaren Messung und Kontrolle der Prozessparameter über externe Messgrößen aufgezeigt. Diese Ansätze aufgreifend wird danach die hier verwendete Aufdampfanlage für die vakuumbasierte Herstellung von Perowskit-Absorbern mit Wirkungsgraden $> 18\%$ vorgestellt. Abschließend wird kurz auf Besonderheiten bei der Wahl geeigneter Ausgangsmaterialien für die Koverdampfung sowie auf die Nachbehandlung des Absorbers nach der Abscheidung eingegangen.

4.1 Motivation und Zielsetzung

Die Herstellung von hybriden metallorganischen Perowskit-Materialien per Vakuumabscheidung wurde bereits vor der Entdeckung ihrer prinzipiellen Eignung als Absorber in Solarzellen von D. Mitzi *et al.* 1999 demonstriert [26]. Darauf aufbauend wurde in einer wegweisenden Arbeit von M. Liu *et al.* die Koverdampfung von PbCl_2 und MAI in einem frühen Stadium der Perowskit-Forschung als vielversprechende Alternative zur Lösungsprozessierung des Perowskit-Absorbers eingeführt [27]. Mit nicht-stabilisierten Wirkungsgraden von 15,4% erlaubte dieser Ansatz die Realisierung der effizientesten Solarzelle in planarer Struktur ohne den Einsatz einer mesoporösen Ladungsträgerschicht, was die Herstellung der Perowskit-Solarzellen erheblich vereinfachte. Hervorzuheben ist auch die revolutionäre Arbeit von C. Mombona *et al.*, in der nach nur drei Jahren der Anwendung der Koverdampfung dank optimierter Ladungsträgerschichten vollständig vakuumprozessierte Perowskit-Solarzellen mit Wirkungsgraden über 20% erzielt wurden [28, 29]. Vakuumverfahren für die Abscheidung von Perowskit-Absorbern unterscheiden sich vom Standpunkt der Wirkungsgrade damit heute nur geringfügig von den Rekordwirkungsgraden, die mit oftmals deutlich komplexeren lösungsbasierten Verfahren realisiert werden konnten, und gelten daher als vielversprechendes zweites Standbein bei der Abscheidung hochqualitativer Perowskit-Dünnschichtfilme [248, 249, 250].

Trotz der prinzipiell guten Beherrschbarkeit vakuumbasierter Abscheidungsverfahren berichteten bereits früh diverse Gruppen über Probleme, die mit der Abscheidung insbesondere der organischen Komponente verbunden sind. Während sich die Abscheidung der Bleihalogenide gut über einen gerichteten, effusiven Prozess beschreiben lässt [251], herrscht über die genaue Abdampfcharakteristik der organischen Komponente rege Diskussion. Dafür verantwortlich ist in erster Linie der vergleichsweise hohe Dampfdruck der organischen Halogenide [252], der neben einer gerichteten Abdampfcharakteristik zusätzlich eine ungerichtete, mit einer chemischen Dampfphasenabscheidung vergleichbare Prozesskomponente mit sich bringt. Letztere führt beispielsweise zu erheblichen Komplikationen bei der Kalibrierung der zur Ratendetektion eingesetzten Schwingquarze [253, 254, 255]. Als Alternative zur problematischen, allerdings weiterhin häufig eingesetzten Prozesskontrolle per reiner Ratendetektion der Ausgangsstoffe [27, 254, 253, 28, 256] wurde daher zur Berücksichtigung des komplexen Abdampfverhaltens des MAI die Messung dessen Partialdrucks vorgeschlagen [257, 258, 259]. Neben der ungerichteten Natur berichtet die Literatur weiter über Zersetzungen von MAI in z. B. Iodwasserstoff während der Abscheidung [252, 260]. Dies führt einerseits zu zusätzlichen Herausforderungen bei der Kontrolle der Filmstöchiometrie, lässt andererseits aufgrund der reaktiven Natur der Zersetzungsprodukte aber auch Korrosion in den Vakuumpumpen erwarten. Gerade die genannten Herausforderungen veranlassen das Feld zur Entwicklung alternativer Vakuumabscheidungsmethoden für hybride metallorganische Perowskite, wie die sequentielle Abscheidung beider Ausgangsstoffe [261, 262, 263] sowie der vollständigen Behandlung des Prozesses im Sinne einer chemischen Dampfphasenabscheidung [264].

Den problematischen Beobachtungen zur Koverdampfung aus der Literatur zugrundeliegend wird im Folgenden die Koverdampfung von PbI_2 und MAI genauer beleuchtet. Dabei muss zunächst das komplexe Abdampfverhalten der beiden Ausgangsstoffe im Detail evaluiert werden. Auf Grundlage dieser Betrachtung können Ansätze entwickelt werden, die bei sorgfältiger Prozesskontrolle sowie einer geeigneten Vakuumanlagenauslegung die Abscheidung effizienter und reproduzierbarer Perowskit-Absorber erlauben. Nachbehandlungen der koverdampften Absorber unmittelbar nach der Abscheidung können die Schichteigenschaften beeinflussen und sind daher zu berücksichtigen.

4.2 Chemische und physikalische Charakteristik der Koverdampfung

4.2.1 Reaktionspfade und Gaskinetik

Vakuumbasierte Abscheidungsmethoden bestehen im Vergleich zu lösungsbasierten Verfahren durch die reduzierte Anzahl an Prozessparametern, was insbesondere durch den Wegfall der beeinflussenden Prozessatmosphäre und des Lösemiteleinsatzes zu erklären ist. Als direkte Prozessparameter bleiben dadurch die Abscheiderate der zu deponierenden Materialien (bei der Koverdampfung zusätzlich das Verhältnis zwischen den Einzelraten), die Substrattemperatur und das Substratmaterial selbst. Bei ausschließlich gerichtetem, effusivem Abdampfverhalten der Ausgangsstoffe würde eine einfache Kontrolle der Einzelraten mit Hilfe von Schwingquarzsensoren zur verlässlichen Kontrolle der Koverdampfung genügen. Der vergleichsweise hohe Dampfdruck von MAI und das daraus resultierende indirekte Abdampfverhalten im Sinne einer chemischen Dampfphasenabscheidung führen jedoch zu erheblichen Komplikationen, die insbesondere bei der Kontrolle der Prozessparameter zu berücksichtigen sind. **Abbildung 4.1a** zeigt schematisch die Reaktionspfade, die bei gleichzeitiger Abscheidung von PbI_2 und MAI im Vakuum zur Bildung von MAPbI_3 führen können. Die Abdampfcharakteristik des anorganischen PbI_2 wird dabei als rein gerichtet, effusiv vorausgesetzt, was legitim ist, da die Abscheidung von PbI_2 im Vakuum lediglich mit einem entsprechenden Molekularfluss einhergeht, nicht aber mit einem signifikanten Anstieg des Hintergrunddrucks. Damit kann die Kontrolle der Abscheidung des PbI_2 über die einfache Messung mittels eines in unmittelbar an der Aufdampfquelle befindlichen Schwingquarzes realisiert werden. Im Falle, dass auch die Abscheidung des MAI über einen reinen Molekularfluss ablaufen würde, würde eine Kontrolle der Abscheidung beider Ausgangsstoffe über die individuellen Abdampfraten genügen. Die Stöchiometrie des resultierenden Perowskit-Absorbers könnte dann unter Berücksichtigung der jeweiligen Haftkoeffizienten beider Ausgangsstoffe durch Anpassung der Einzelaufdampfraten einfach eingestellt werden.

Die Abscheidung von MAI erweist sich jedoch als deutlich komplexer, da bei der Erwärmung von MAI in erster Linie ein Anstieg des Prozesshintergrunddruckes beobachtet wird und nicht ein nennenswerter Anstieg in der Abscheiderate. Typischerweise werden vergleichsweise stabile Partialdrücke im Bereich von 4×10^{-5} mbar (bei Tiegeltemperaturen von ca. 180°C) beobachtet und damit rund zwei Größenordnungen über dem verwendeten Basisdruck von 2×10^{-7} mbar. Folglich muss für ein Verständnis der Koverdampfung von PbI_2 und MAI zusätzlich die ungerichtete Abdampfcharakteristik des MAI berücksichtigt werden, die eher einer chemischen Dampfphasenabscheidung ähnelt, als einem effusiven Molekularstrom. Verantwortlich für diesen ungerichteten Anteil ist in erster Linie der hohe Dampfdruck des MAI, der selbst bei Umgebungsdruck bereits bei Temperaturen von 150°C zu einem nennenswerten Übertritt des Materials in die Dampfphase führt und entsprechend auch in zweistufigen Prozessen in Form der dampfphasenunterstützten Kristallisation ausgenutzt wurde [265, 266]. Die hohe Reaktivität zwischen MAI-Dampf und PbI_2 mit der schnellen Bildung von MAPbI_3 lässt dann auch zusätzliche Reaktionspfade während der Koverdampfung von PbI_2 und MAI erwarten. Wie in den in der Literatur beschriebenen zweistufigen Prozessen, kann ein bereits auf dem Substrat abgeschiedener PbI_2 -Film durch Reaktion mit dem MAI-Dampf in MAPbI_3 verzögert umgewandelt werden (siehe **Abbildung 4.1a**). Genauso kann das PbI_2 aber auch auf dem Weg von der Aufdampfquelle zum Substrat entsprechende Reaktionspfade eingehen und damit bereits vor Erreichen des Substrats als MAPbI_3 vorliegen. Beide zusätzlichen Reaktionspfade werden zwangsläufig nicht durch die einfache Messung der MAI-Aufdampftrate berücksichtigt und verkomplizieren damit die Einstellung der Filmstöchiometrie.

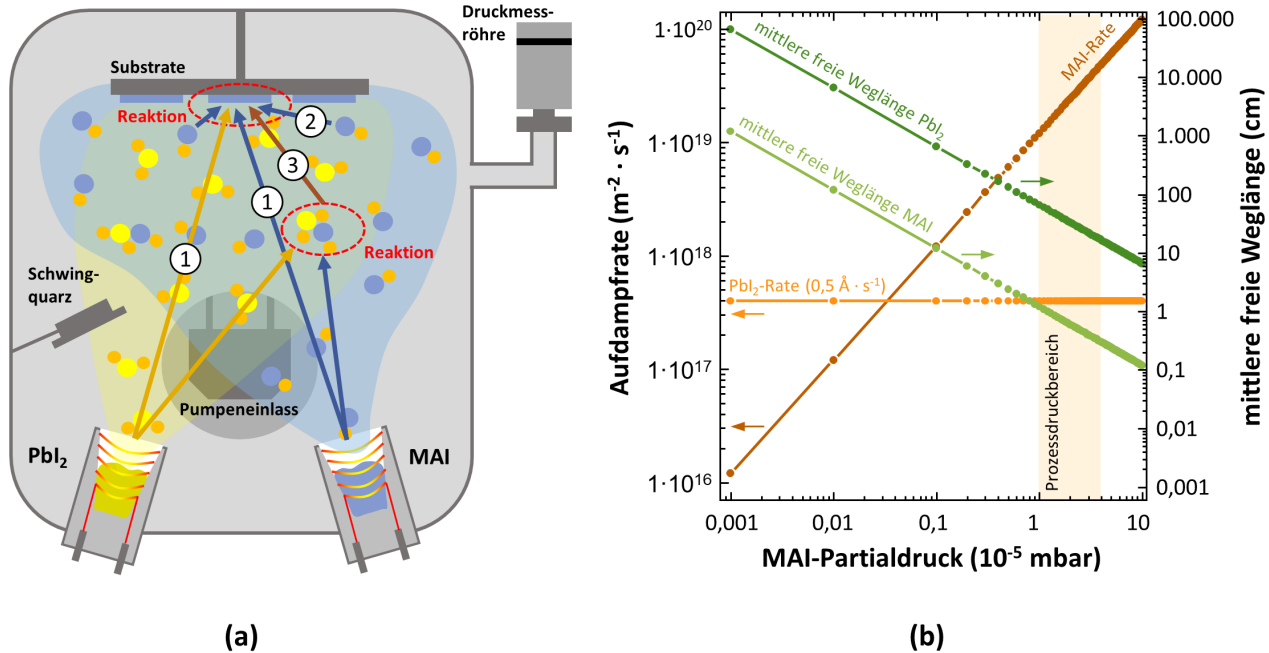


Abbildung 4.1: Prinzip der Koverdampfung von PbI_2 und MAI im Vakuum. (a) Neben dem gerichteten, effusiven Abdampfverhalten beider Ausgangsstoffe in Richtung Substrat (1) sind im Falle eines starken Anstiegs des MAI-Partialdruckes weiter auch verzögerte chemische Reaktionen zwischen PbI_2 und MAI auf dem Substrat (2) sowie unmittelbar in der Dampfphase (3) möglich. (b) Theoretisch erwartete Teilchenstromdichten von PbI_2 und MAI in Richtung Substrat sowie mittlere freie Weglängen von PbI_2 - und MAI-Molekülen in der MAI-Dampfphase in Abhängigkeit von deren Partialdruck.

Die Komplexität der Koverdampfung wird unmittelbar auch aus der Betrachtung der theoretisch erwarteten Gasdynamik bei der gleichzeitigen Abscheidung von PbI_2 und MAI deutlich. In **Abbildung 4.1b** sind die aus der kinetischen Gastheorie abgeleiteten Teilchenstromdichten und mittleren freien Weglängen von PbI_2 und MAI in Abhängigkeit des MAI-Partialdruckes aufgezeichnet. Die Durchmesser des PbI_2 - und MAI-Moleküls wurden hierbei aus der Summe der ionischen Radien nach **Tabelle 2.1** abgeschätzt. Typische in dieser Arbeit verwendete PbI_2 -Aufdampfraten zur Herstellung effizienter Absorberschichten liegen bei $0,5 \text{ \AA} \cdot \text{s}^{-1}$, was einem Teilchenstromfluss von $4 \cdot 10^{17} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ entspricht. Der Einfachheit halber wird diese Aufdampfrate hier zunächst als unabhängig vom MAI-Partialdruck angenommen. In der Tat nimmt die mittlere freie Weglänge der PbI_2 -Moleküle λ_{PbI_2} für typische MAI-Partialdrücke zwischen $1 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$ und $4 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$ weiterhin Werte von einigen 10 cm an (berechnet nach **Gleichung 2.28**), was auch der Größenordnung des Abstandes zwischen den Aufdampfquellen und dem Substrat entspricht. Im Gegensatz dazu liegen die mittleren freien Weglängen der MAI-Moleküle λ_{MAI} bei diesen Drücken bereits deutlich unter 1 cm, sodass der direkte MAI-Molekularstrom bereits als stark gestört angesehen werden kann. Bei Zunahme des MAI-Partialdruckes kann daher von einem Übergang von einem gerichteten Materiefluss von der Quelle in Richtung Substrat hin zur Bildung einer ungerichteten, die Prozesskammer ausfüllenden MAI-Prozessatmosphäre ausgegangen werden. Wird diese Prozessatmosphäre im Sinne eines Restgases aufgefasst, so kann dem MAI-Partialdruck über **Gleichung 2.24** weiter eine Teilchenstromdichte zugeordnet werden, mit der die MAI-Moleküle die Oberfläche des Substrats treffen [218]. Diese liegt für Partialdrücke von $4 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$ über $4 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ und damit zwei Größenordnungen über dem typischen Materiefluss der PbI_2 -Aufdampfrate. Weil mit den hier genannten Parametern dennoch

stöchiometrische MAPbI_3 -Filme hergestellt werden können, folgt daraus für MAI unmittelbar ein gegenüber PbI_2 um zwei Größenordnungen geringerer Haftkoeffizient auf dem Substrat¹, was gut mit den experimentellen Beobachtungen aus der Literatur übereinstimmt [260]. Die stark unterschiedlichen Teilchenstromdichten beider Ausgangsstoffe zur Erzielung effizienter Absorberschichten deuten für den Mechanismus der Koverdampfung damit vorrangig auf eine nachträgliche Umwandlung von bereits auf dem Substrat abgeschiedenem PbI_2 in der MAI-Prozessatmosphäre hin. Damit ist der Koverdampfung von PbI_2 und MAI in dieser Arbeit eine starke Aufdampfcharakteristik im Sinne einer chemischen Dampfphasenabscheidung zuzuordnen, die im folgenden Abschnitt experimentell nachgewiesen wird.

4.2.2 Nachweis chemischer Reaktionspfade

Die verzögerten chemischen Reaktionen zwischen PbI_2 und MAI auf dem Substrat lassen sich indirekt dadurch nachweisen, dass jeglicher gerichtete MAI-Materieeintrag während der Abscheidung unterbunden wird. Hierzu wird ein vorab abgeschiedener PbI_2 -Film mit einer Schichtdicke von ca. 250 nm für eine typische Prozessdauer von zwei Stunden dem ungerichteten Anteil der MAI-Abscheidung ausgesetzt. Um jeglichen Einfluss einer direkten Abscheidung des MAI zu unterbinden, erfolgt das Experiment bei durchgängig geschlossenem Substratshutter sowie geringem Abstand zwischen Shutter und PbI_2 -Film (siehe **Abbildung 4.2a**). Ausgehend von den diskutierten möglichen Reaktionspfaden bleibt so die nachträgliche Umwandlung von PbI_2 in MAPbI_3 durch die Reaktion mit der MAI-Atmosphäre als einzig möglicher Reaktionspfad. Nach Abschluss der Behandlung zeigt sich eine deutliche Verfärbung des ursprünglich transparent, gelben PbI_2 -Films (siehe Fotografien in **Abbildung 4.2b**), die auf eine zumindest teilweise Umwandlung in MAPbI_3 auch ohne den gerichteten Anteil der MAI-Verdampfung hindeutet. Röntgenbeugungsuntersuchungen am ursprünglichen und behandelten PbI_2 -Film sind in **Abbildung 4.2b** gezeigt. Der ursprüngliche Film zeigt lediglich die zu erwartenden Beugungspeaks des PbI_2 -Gitters bei Beugungswinkeln von $12,6^\circ$ und $25,4^\circ$ (JCPDS 00-007-0235), während für den behandelten Film zusätzliche Peaks bei Beugungswinkeln von $14,1^\circ$ und $28,3^\circ$ entstehen, die der MAPbI_3 -Phase zuzuordnen sind. Die vergleichsweise schwachen MAPbI_3 -Peaks sprechen allerdings für eine unvollständige Umwandlung des PbI_2 -Films. Eine vollständige Umwandlung des kompakten PbI_2 -Films scheint daher – insbesondere ohne aktives Heizen des Substrats – nicht ohne weiteres möglich, was wiederum auf eine schichtweise Umwandlung des PbI_2 -Eintrags im Koverdampfungsprozess hindeutet. Unmittelbar abgeschiedenes PbI_2 kann damit durch Reaktion mit der MAI-Umgebung in MAPbI_3 reagieren, wohingegen tieferliegende vorab abgeschiedene Schichten aller Wahrscheinlichkeit nach nicht in Reaktion mit der Umgebung treten. In der Tat wurde die sequentielle Abscheidung von PbI_2 und MAI als Alternative zur Koverdampfung in der Literatur bereits beschrieben [261, 267].

Neben diesem substratnahen Reaktionspfad sind wie oben beschrieben auch direkte Reaktionsprozesse zwischen PbI_2 und MAI auf dem Weg zwischen Aufdampfquellen und Substrat denkbar. Dass entsprechende Reaktionen in der MAI-Atmosphäre auftreten, deutet der beobachtete Abfall im MAI-Partialdruck von etwa 10 % an, sobald ein molekularer PbI_2 -Fluss in die Prozesskammer eingeleitet wird. Reaktionen zwischen PbI_2 und MAI im Inneren der Kammer führen zur Bindung des MAI an

¹ Gleichzeitig versinnbildlicht der geringe Haftkoeffizient die Probleme bei der Messung der MAI-Aufdampftrate mittels eines Schwingquarzes, die im Folgenden noch diskutiert werden.

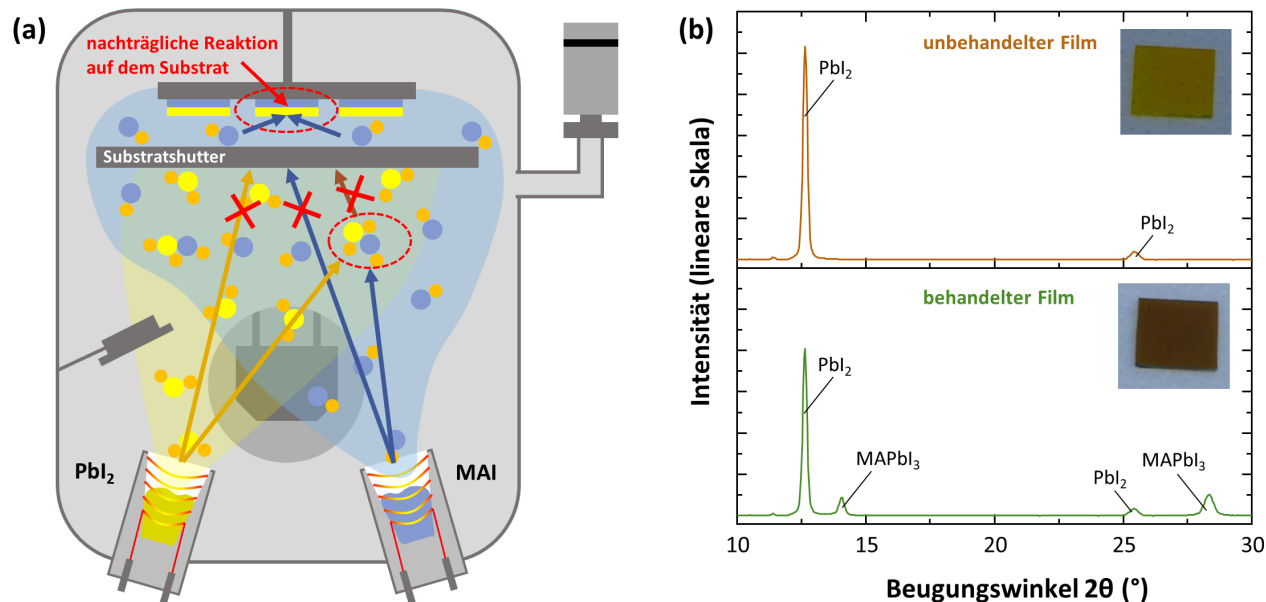


Abbildung 4.2: Experiment zum Nachweis chemischer Reaktionspfade bei der Abscheidung von MAI im Koverdampfungsprozess. (a) Experimentelle Umsetzung des Experiments mit geschlossenem Substratshutter, der gerichtete Molekularflüsse des MAI in Richtung Substrat verhindert. (b) Röntgenbeugungsmessungen und Fotografien am unbehandelten (oben) und behandelten (unten) PbI₂-Film bestätigen die Umwandlung in MAPbI₃ in Folge einer ungerichteten chemischen Hintergrundreaktion.

PbI₂ und damit zur Bildung weniger flüchtiger Komponenten, die den Abfall im Hintergrunddruck erklärt. Die in-situ-Charakterisierung der Prozessatmosphäre (z. B. mittels Massenspektrometrie innerhalb der Prozesskammer) würde zusätzliche Informationen über die genaue Zusammensetzung der zum Hintergrunddruckanstieg führenden Atmosphäre und darin ablaufende Reaktionen erlauben [252, 260]. Die Vielseitigkeit in den Prozessen der Koverdampfung führt insbesondere bei der Prozesskontrolle zu einer erheblichen Komplexität, da wie beschrieben die Reaktionspfade mit unterschiedlichen Prozessen und damit auch Prozessgrößen verbunden sind. Basierend auf der dargelegten Diskussion lassen sich allerdings Protokolle für eine zuverlässige und reproduzierbare Regelung der Koverdampfung definieren, die im Folgenden genauer diskutiert werden.

4.3 Regelung der Prozessparameter während der Koverdampfung

Die zusätzlichen Reaktionspfade bei der Koverdampfung von PbI₂ und MAI verkomplizieren die exakte Kontrolle des Prozesses und damit auch das gezielte Einstellen der Absorberstöchiometrie. Während für den Fall eines vollständig effusiven Abdampfverhaltens beider Komponenten eine Messung der beiden Einzelaufdampfraten mittels Schwingquarzsensoren (mit entsprechenden technischen Vorkehrungen zur Verhinderung gegenseitiger Einflussnahme) ausreichend für eine verlässliche Kontrolle der Filmstöchiometrie ist, lässt sich die ungerichtete Abdampfcharakteristik des MAI damit nicht zwangsläufig abbilden. Würde ein stöchiometrischer Film im Falle eines rein effusiven Prozesses in erster Näherung aus der Bedingung gleichgroßer molarer Aufdampfraten von PbI₂ und MAI resultieren (unter Berücksichtigung der jeweiligen Haftkoeffizienten), führen die hier diskutierten zusätzlichen Reaktionspfade der ungerichteten Verdampfung des MAI unter dieser Bedingung aller-

dings zu einer verfälschten Stöchiometrie. Der, wie gezeigt, geringe Haftkoeffizient des MAI führt bei der Messung der MAI-Aufdampfrate mittels Schwingquarzsensoren zu zusätzlichen Schwierigkeiten [27, 260]. Auch Verunreinigungen im Ausgangsmaterial wurden kürzlich als problematisch für die verlässliche Ratendetektion identifiziert [255]. Im Hinblick auf eine verlässliche Kontrolle des Prozesses sind daher möglichst von all diesen Einflüssen unabhängige Prozessparameter wünschenswert, die eine möglichst genaue und reproduzierbare Überwachung der Abscheidung der beiden Ausgangsstoffe unter Berücksichtigung der internen chemischen und physikalischen Prozesse erlauben.

4.3.1 Regelung der MAI-Abscheidung über den Partialdruck

Als Alternative zur problematischen Kontrolle über die Aufdampfrate schlugen Teuscher *et al.* die Kontrolle der abgeschiedenen MAI-Menge über den MAI-Partialdruck vor [258]. Diesem Verfahren wird auch in dieser Arbeit gefolgt. Damit werden insbesondere auch sämtliche chemischen Reaktionspfade, die mit der ungerichteten Reaktion zwischen PbI_2 und MAI in Zusammenhang stehen, berücksichtigt. Weil sich ein konstanter MAI-Partialdruck nur dann einstellt, wenn der Materiezufluss in die Kammer (bestimmt durch den Molekularstrom von der Aufdampfquelle in die Kammer) gleich dem Materieabfluss (bestimmt durch das Saugvermögen des Vakuumsystems) ist, geht mit einem konstanten Partialdruck gleichzeitig auch ein konstanter gerichteter Materiefluss einher. Die Prozessüberwachung über die Messung des MAI-Partialdruckes erlaubt daher unter Berücksichtigung der Vielzahl an parallel ablaufenden chemischen und physikalischen Prozessen eine vollständige und verlässliche Regelung des Prozesses. In der Tat wird bei Variation des MAI-Partialdruckes bei konstanter PbI_2 -Aufdampfrate (hier $0,5 \text{ \AA} \cdot \text{s}^{-1}$) ein starker Einfluss des Partialdrucks auf die Kenngrößen von Solarzellen beobachtet, deren Absorber mittels Koverdampfung hergestellt werden (siehe **Abbildung 4.3a**). Insbesondere zeigt sich, dass der Verlauf im Solarzellenwirkungsgrad mit Variation des MAI-Partialdruckes in erster Linie auf einen starken Einfluss auf die Kurzschlussstromdichte und damit auf die Generation der Ladungsträger im Absorber zurückzuführen ist. Der Anstieg in der Kurzschlussstromdichte ist dabei, wie im **Kapitel 5** genauer diskutiert, mit dem zunehmenden Anteil an photoaktivem MAPbI_3 zu erklären, welches sich wie oben gezeigt bei der gleichzeitigen Abscheidung von PbI_2 und MAI auf dem Substrat ausbildet. Je größer die Menge an während der Abscheidung bereitgestelltem MAI ist, desto größer ist auch der Anteil an MAPbI_3 im Vergleich zu nicht umgewandeltem PbI_2 im Absorber. Bei einem Partialdruck von etwa $4 \cdot 10^{-5}$ mbar, kommt es zu einer Sättigung bzw. einem leichten Abfall von Wirkungsgrad und Kurzschlussstromdichte, was für die vollständige Umwandlung des PbI_2 auf dem Substrat spricht. Der plausible Verlauf in den Solarzellenkenngrößen bei Variation des MAI-Partialdruckes macht den Partialdruck damit auch praktisch zu einer fundamentalen Stellgröße des Koverdampfungsprozesses von PbI_2 und MAI und erklärt die Verwendung dieser Stellgröße für den weiteren Verlauf dieser Arbeit. Insbesondere lassen sich über die Regelung des Partialdrucks hocheffiziente Absorber herstellen, die integriert in Solarzellen Wirkungsgrade über 18 % erlauben (siehe **Abbildung 4.3a**), was zum Zeitpunkt der Entstehung dieser Arbeit einem der besten berichteten Solarzellenwirkungsgraden unter Einsatz eines koverdampften MAPbI_3 -Absorbers entspricht [21].

Abbildung 4.3b zeigt, dass der Zusammenhang zwischen der Temperatur der MAI-Aufdampfquelle und dem sich in der Prozesskammer einstellenden Partialdruck den theoretischen Gesetzmäßigkeit folgt [251]. Wie theoretisch ausgehend vom Verfahren nach Antoine erwartet (siehe **Gleichung 2.23**), ergibt sich zwischen dem Kehrwert der Temperatur und dem Logarithmus des Partialdrucks in erster Näherung ein linearer Zusammenhang mit Steigung $(12.600 \pm 943) \text{ K}$ und y-Achsenabschnitt

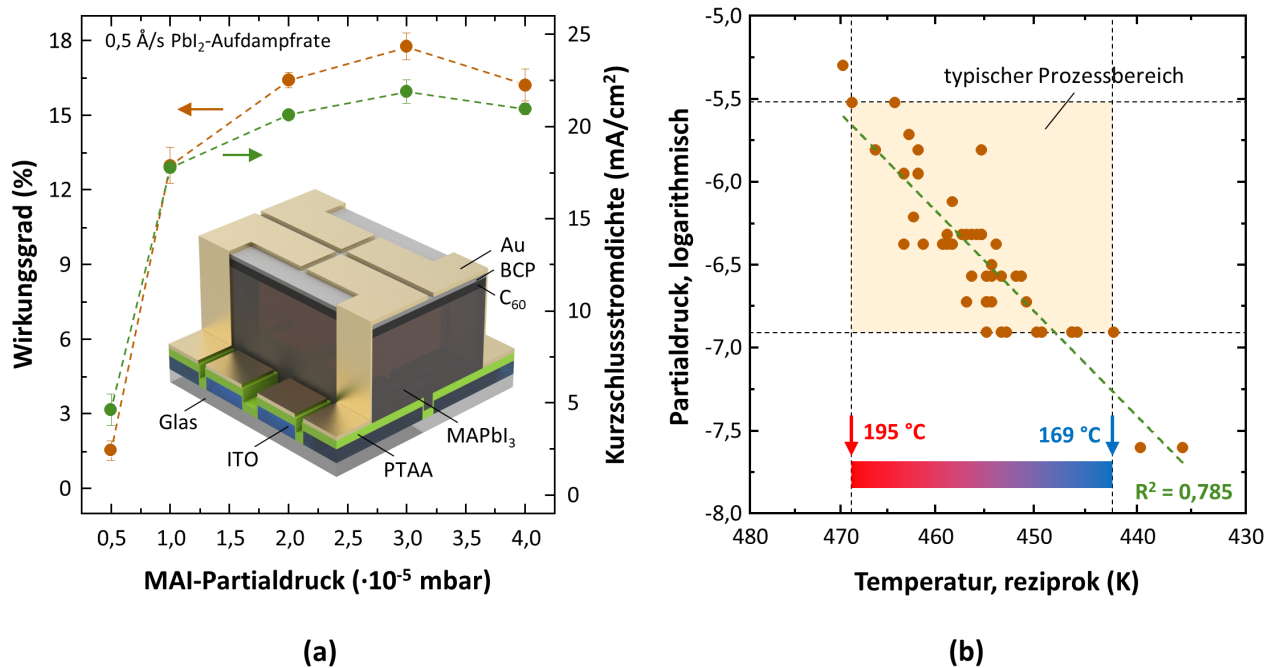


Abbildung 4.3: Regelung der MAI-Abscheidung während der Koverdampfung über den Partialdruck. (a) Ein deutlicher Einfluss des MAI-Partialdrucks bei der Koverdampfung auf Wirkungsgrad und Kurzschlussstromdichte ist zu beobachten (beide Kenngrößen sind aus den Rückwärtskennlinien extrahiert). Für die hier gezeigten Solarzellen wurde die Architektur ITO/PTAA/MAPbI₃/C₆₀/BCP/Au verwendet. (b) Der Zusammenhang zwischen dem Logarithmus des Partialdrucks (gemessen in Pa) und der inversen Tiegeltemperatur (gemessen in K) folgt in guter Näherung dem theoretischen Zusammenhang.

(21 ± 2) Pa. Unter Verwendung von **Gleichung 2.23** folgt dann für die temperaturunabhängige Verdampfungs- bzw. Sublimationsenthalpie $\Delta H_0 = (104,8 \pm 7,8) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Der vergleichsweise geringe Wert erklärt dabei gut die ungerichtete Abdampfcharakteristik des MAI. Die auftretende Streuung der Messwerte ($R^2 = 0,785$) kann vor allem auf Ungenauigkeiten bei der exakten Temperaturmessung in den selbstgebauten Aufdampfquellen zurückgeführt werden. Zusätzlich stammen die Messpunkte aus Prozessen mit unterschiedlichen Kombinationen aus MAI-Partialdruck und PbI₂-Aufdampftrate, was wie oben diskutiert, Einfluss auf den sich einstellenden Partialdruck hat. Die ermittelte Verdampfungsenthalpie für MAI stimmt aber dennoch gut mit kürzlich veröffentlichten Werten überein, die mit Hilfe von Knudsen-Effusions-Zellen ermittelt wurden [252]. Hervorzuheben sind allerdings die dort berichteten um drei Größenordnungen größeren Prozessdrücke bei gleichen Tiegeltemperaturen. Zusätzliche anlagenbedingte Randbedingungen wie das Prozesskammervolumen, die Abstrahlcharakteristik der Aufdampfquelle oder die Pumpleistung des Vakuumsystems dürften diesen Unterschied begründen, wobei insbesondere die genaue Auslegung des Vakuumsystems für den sich letzten Endes einstellenden Partialdruck maßgeblich ist. Wichtig für die weiteren Betrachtungen ist die Tatsache, dass sich der MAI-Partialdruck im für diese Arbeit relevanten Druckbereich zwischen $1 \cdot 10^{-5}$ mbar und $4 \cdot 10^{-5}$ mbar (siehe hervorgehobenen Bereich in **Abbildung 4.3b**) zufriedenstellend reproduzierbar über eine Temperatur zwischen 169 °C und 195 °C einstellen lässt. Eine ausschließliche Regelung des Koverdampfungsprozesses über die Tiegeltemperatur wird allerdings als weniger sinnvoll erachtet, da sie im Hinblick auf z. B. Variationen des Materialfüllstandes im Tiegel oder der exakten Stelle der Temperaturmessung innerhalb der Aufdampfquelle als weniger extern und damit weniger verlässlich erscheint als die Regelung über den Partialdruck.

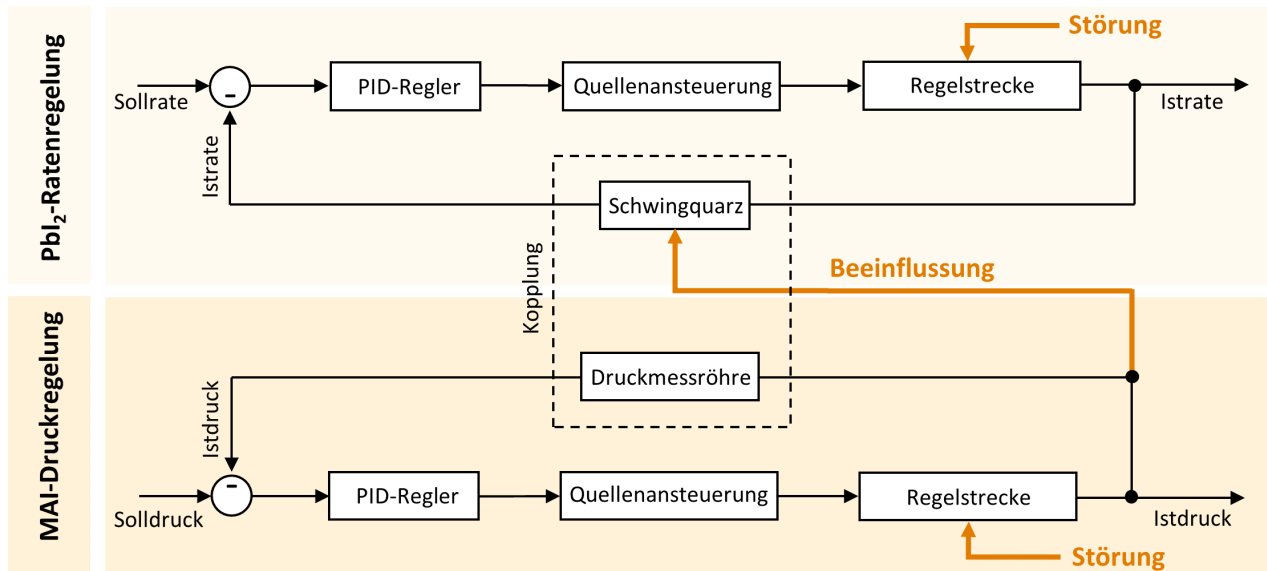


Abbildung 4.4: Einfluss der ungerichteten Abdampfcharakteristik des MAI auf das Regelungssystem der Koverdampfung von PbI_2 und MAI. Die Regelung des MAI-Partialdrucks und der PbI_2 -Rate erfolgt über Proportional-Integral-Differential-(PID) Regler. Zu den über die PID-Regler abgedeckten Störungen in den Regelstrecken der beiden Regelkreise kommt eine Beeinflussung zwischen den beiden Regelkreisen durch die ungerichtete MAI-Abdampfcharakteristik.

4.3.2 Regelung der PbI_2 -Abscheidung über die Abdampfrate

Während sich die Abscheidung des MAI gut über die Messung des Partialdruckes mit Hilfe einer einfachen Vakuummessröhre kontrollieren lässt, ergeben sich bei der Regelung der PbI_2 -Abscheidung über die Verwendung eines Schwingquarzes Komplikationen. Letztere resultieren erneut aus dem Vorhandensein der ungerichteten Abdampfcharakteristik des MAI. Das vollständige Ausfüllen der Vakuumkammer mit der reaktiven MAI-Atmosphäre lässt dabei auch eine Reaktion mit bereits auf dem Schwingquarz abgeschiedenem PbI_2 erwarten, wie sie weiter oben bereits bei der teilweisen Umwandlung von PbI_2 in MAPbI_3 auf dem Substrat identifiziert wurde. Damit wird vor allem der Regelungskreis der PbI_2 -Rate vom MAI-Partialdruck beeinflusst, was die Prozesskontrolle weiter verkompliziert (siehe **Abbildung 4.4**). Bereits nach einem Aufdampfprozess wird eine deutliche Verfärbung der eigentlich gelb erwarteten Schicht auf dem Schwingquarz beobachtet, die eine Umwandlung des PbI_2 auch auf dem Schwingquarz bestätigt (siehe **Abbildung 4.5a**). Analog zu den chemischen und physikalischen Prozesspfaden auf dem Substrat erfolgen damit auch unmittelbare und verzögerte Reaktionen auf dem Schwingquarz, die sich aufgrund der raumausfüllenden Natur des MAI nicht mittels einfacher Abschirmung verhindern lassen. Da Schwingquarze als hochpräzise Feinwaagen den auf sie eingebrachten Masseneintrag über die Änderung in der Resonanzfrequenz detektieren, können chemische Reaktionen auf dem Quarz zu zeitabhängigen Störfaktoren führen, die eine präzise Regelung der PbI_2 -Abscheidung erschweren. Offensichtlich hängt die vom Schwingquarz detektierte Dicke d_{Film} des abgeschiedenen Films von dessen Dichte ρ_{Film} ab (siehe **Gleichung 2.29**). Folglich führt eine zeitliche Änderung der Dichte ρ_{Film} (z. B. durch die chemische Umwandlung von PbI_2 zu MAPbI_3) zu einer Verfälschung der detektierten Rate. Kritisch für eine verlässliche Detektion der PbI_2 -Abscheiderate sind vor allem Prozesse, die gleichzeitig und langzeitverzögert mit der PbI_2 -Abscheidung ablaufen oder zu einer Veränderung des Wachstumsverhaltens von neu auf dem

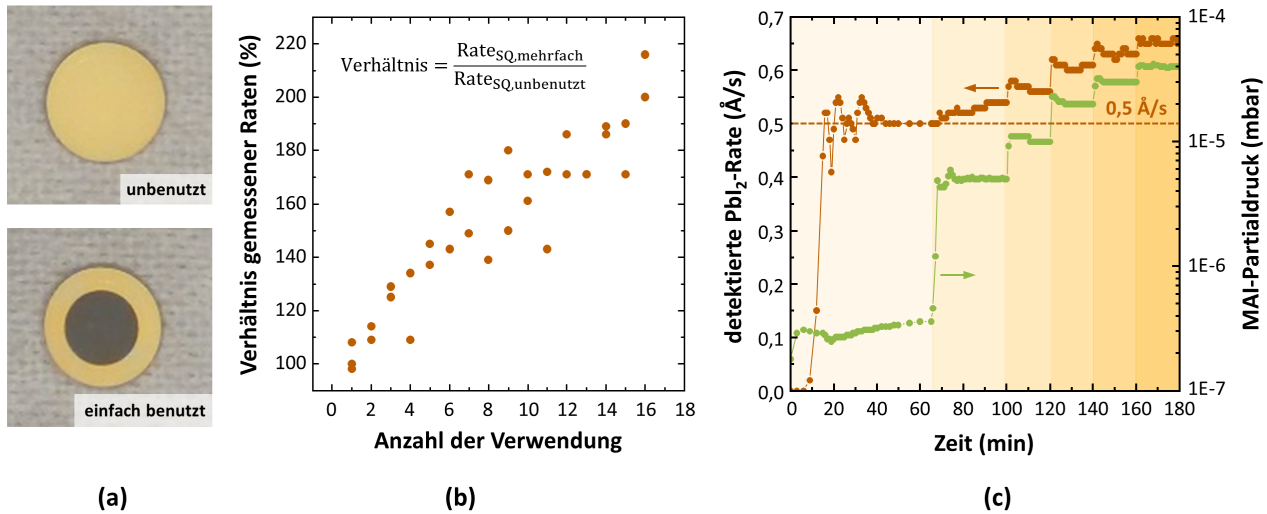


Abbildung 4.5: Regelung der PbI_2 -Abscheidung während der Koverdampfung über die mittels eines Schwingquarzes gemessene Rate. (a) Eine chemische Reaktion zwischen PbI_2 und MAI tritt auch auf dem Schwingquarz zur PbI_2 -Ratenmessung auf und führt dort zu Bildung von MAPbI_3 . (b) Deutliche Abweichungen in der detektierten Rate werden bei mehrfacher Verwendung eines Schwingquarzes beobachtet. (c) Darüber hinaus führt auch eine Veränderung des MAI-Partialdrucks (der Partialdruck von PbI_2 ist hier zu vernachlässigen) zu einer Beeinflussung der detektierten Rate.

Schwingquarz abgeschiedenem PbI_2 führen. So wird beobachtet, dass eine vor der Koverdampfung auf den Schwingquarz abgeschiedene reine PbI_2 -Schicht zu einer Erhöhung der effektiv gemessenen PbI_2 -Rate während der anschließenden Koverdampfung führt. Dies ist auf die zeitlich versetzte Umwandlung der reinen PbI_2 -Schicht im Beisein des MAI zurückzuführen, die zu einer Verschiebung der Resonanzfrequenz zu geringeren Frequenzen führt. Folglich sollte für eine verlässliche Detektion der PbI_2 -Rate auf eine Abscheidung reiner PbI_2 -Filme auf den Schwingquarz beispielsweise beim Hochfahren der beiden Aufdampfquellen verzichtet werden.

Neben der verzögerten Umwandlung können Verspannungen im auf dem Schwingquarz abgeschiedenen Film über **Gleichung 2.30** zur Verfälschung der detektierten Rate führen. Eine z. B. auf Verspannungen zurückzuführende Veränderung in der detektierten Rate zeigt sich hier mit der Zeit, wenn die detektierten Raten eines frischen und eines mehrfach verwendeten Schwingquarzes direkt miteinander verglichen werden (siehe **Abbildung 4.5b**). Mit der Zeit wird für einen mehrfach in Benutzung befindlichen Schwingquarz eine kontinuierliche Erhöhung der effektiv gemessenen PbI_2 -Rate beobachtet. Eine Nichtberücksichtigung dieses Einflusses würde zu einer kontinuierlichen Absenkung der PbI_2 -Tiegeltemperatur und damit zu kontinuierlich PbI_2 -ärmeren Aufdampfprozessen führen. Daher muss für eine verlässliche Kontrolle der PbI_2 -Aufdampfrate der Schwingquarz nach jedem Aufdampfprozess ersetzt bzw. gereinigt werden. Innerhalb eines Aufdampfprozesses sind die erwarteten Änderungen nach **Abbildung 4.5b** mit maximal 10 % anzusetzen und daher weniger relevant. Dennoch wird empfohlen nach Erreichen einer konstanten PbI_2 -Aufdampfrate auf ein weiteres Nachregeln der Rate während der Koverdampfung zu verzichten, sofern die eingesetzte Aufdampfquelle eine entsprechend stabile Rate liefert. Shutter vor den Schwingquarzen werden ebenfalls als hilfreich erachtet.

Wie **Abbildung 4.5c** zeigt, hängt die am Schwingquarz detektierte PbI_2 -Rate weiter auch vom absolut eingestellten MAI-Partialdruck in der Prozesskammer ab, was die genaue Einstellung der Filmstöchiometrie zusätzlich erschwert. Bei konstanter PbI_2 -Tiegeltemperatur (entsprechend einer PbI_2 -Aufdampfrate von $0,5 \text{ \AA} \cdot \text{s}^{-1}$ bei Basisdrücken $< 4 \cdot 10^{-7}$ mbar) steigt die effektiv gemessene Rate bei Variation des MAI-Partialdrucks zwischen $0,5 \cdot 10^{-5}$ mbar und $4 \cdot 10^{-5}$ mbar kontinuierlich bis auf Werte von $0,65 \text{ \AA} \cdot \text{s}^{-1}$ an. Bei alleiniger Abscheidung von MAI mit ausgeschalteter PbI_2 -Aufdampfquelle wird bei einem Druck von $4 \cdot 10^{-5}$ mbar hingegen lediglich eine Aufdampfrate der MAI-Abdampfung von $0,03 \text{ \AA} \cdot \text{s}^{-1}$ auf dem PbI_2 -Schwingquarz detektiert. Folglich ist die Zunahme mit dem Partialdruck unmittelbar auf die Wechselwirkung zwischen PbI_2 und MAI zurückzuführen. Eine entscheidende Rolle spielt hierbei, wie letztlich auf dem Substrat (siehe **Abbildung 4.3a**), die zunehmend erleichterte chemische Umwandlung von PbI_2 in MAPbI_3 bei Zunahme der bereitgestellten Menge an MAI. Hinzu kommt, dass die mittlere freie Weglänge von PbI_2 -Molekülen λ_{PbI_2} in der MAI-Atmosphäre bei Zunahme des Partialdrucks, wie in **Abbildung 4.1b** gezeigt, kontinuierlich auf Werte bis unter 20 cm und damit unter den Abstand zwischen Aufdampfquelle und Substrat fällt. Die zunehmende Anzahl an möglichen elastischen Stößen zwischen der PbI_2 -Aufdampfquelle und dem Schwingquarz führt damit zusätzlich zu einer Erhöhung der effektiv gemessenen Rate. Um den Einfluss des MAI Partialdruckes auf den Schwingquarz möglichst gering zu halten, wird ein möglichst geringer Abstand zwischen PbI_2 -Aufdampfquelle und dem Schwingquarz empfohlen, was allerdings mit Abschattungseffekten und einer reduzierten Lebensdauer des Schwingquarzes einhergeht. Neben diesem messtechnischen Effekt führt ein erhöhter MAI-Partialdruck und die reduzierte mittlere freie Weglänge auch zu einem effektiv reduzierten Materieeintrag auf dem Substrat und damit zu dünneren Filmen. In **Abbildung 4.3a** kann der beobachtete Einbruch in der Kurzschlussstromdichte bei hohen MAI-Partialdrücken so vorrangig auf eine reduzierte Absorberschichtdicke zurückgeführt werden. Beide stoßbedingten Effekte führen gemeinsam zu einer effektiven Reduktion der auf dem Substrat ankommenden PbI_2 -Moleküle. Damit muss bei Erhöhung des MAI-Partialdrucks (z. B. im Rahmen einer Druckoptimierung) berücksichtigt werden, dass die zusätzliche Reduzierung der PbI_2 -Abscheidung auf dem Substrat bei Erhöhung des MAI-Partialdrucks die Veränderung der Stöchiometrie zu Gunsten einer erhöhten MAI-Konzentration begünstigt und beschleunigt.

4.3.3 Durchführung und Optimierung der Koverdampfung

Unter Berücksichtigung aller bisher diskutierten chemischen und physikalischen Prozesse während der Koverdampfung von PbI_2 und MAI wird in **Abbildung 4.6** der Ablauf einer Optimierung von MAI-Partialdruck, PbI_2 -Aufdampfrate und Absorberschichtdicke dargestellt. Auch wenn die exakte Ratendetektion und die tatsächlich vorherrschende Abscheiderate auf dem Substrat aufgrund der oben diskutierten Problematik nur schwer messbar ist – insbesondere bei Variation des MAI-Partialdrucks – wird zunächst eine Kalibrierung des Schwingquarzes für die Überwachung der PbI_2 -Abscheiderate beim Basisdruck des Aufdampfsystems ($< 5 \cdot 10^{-7}$ mbar), d. h. ohne MAI-Partialdruck, durchgeführt. Zur Vermeidung von Störeffekten, die aus der Mehrfachnutzung des Schwingquarzes herrühren, ist ein Austausch des Schwingquarzes vor jedem Koverdampfungsprozess ratsam. Als Startwert für die Optimierung der Koverdampfung eignet sich eine PbI_2 -Aufdampfrate von $0,5 \text{ \AA} \cdot \text{s}^{-1}$, da die geringe Rate die zeitlichen Bedürfnisse, die mit der chemischen Reaktion auf dem Substrat einhergehen, gut abbildet. Der MAI-Partialdruck hat sich, wie oben diskutiert, als wichtiger Parameter zur Erzielung effizienter Absorber herauskristallisiert (siehe auch **Abbildung 4.3a**). Ideale Partialdrücke liegen in der hier verwendeten Aufdampfanlage im Bereich von $1,0 \cdot 10^{-5}$ mbar bis $4,0 \cdot 10^{-5}$ mbar,

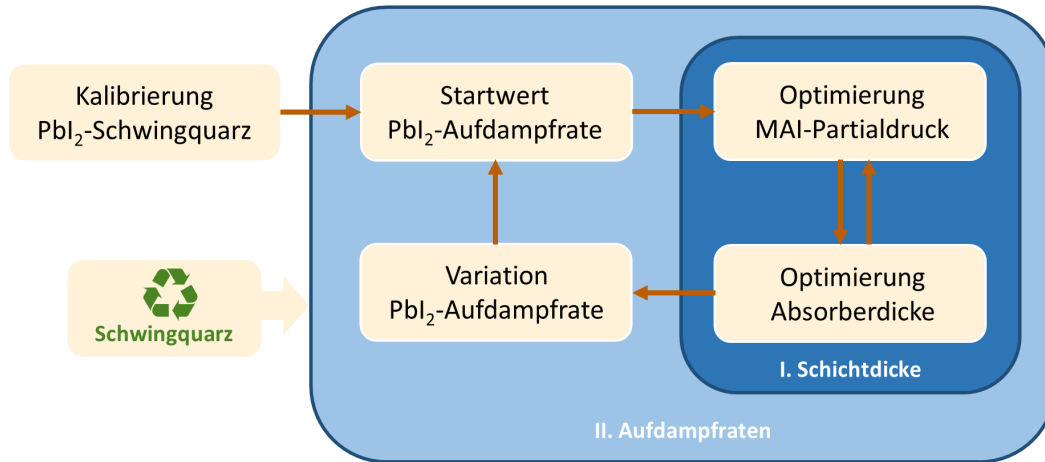


Abbildung 4.6: Ablauf der Optimierung der Koverdampfung von PbI_2 und MAI im Hinblick auf den MAI-Partialdruck, die PbI_2 -Abscheiderate und die Schichtdicke des resultierenden MAPbI_3 -Absorbers. Verwendet werden zwei Optimierungsschleifen.

hängen aber letztlich von den genauen Spezifikationen des verwendeten Systems ab, insbesondere vom Kammervolumen und dem Saugvermögen der Vakuumpumpen. Da die Erhöhung des MAI-Partialdrucks wie oben diskutiert mit einer effektiven Reduktion der PbI_2 -Abscheidung einhergeht, sind bei der Variation kleine Schritte von etwa $0,5 \cdot 10^{-5}$ mbar ratsam, um ein schnelles Abdriften aus dem idealen Prozessfenster zu verhindern. Basierend auf dem in erster Iteration bestimmten Prozessparameterset wird in einem nächsten Schritt die Schichtdicke des Absorbers optimiert. Die sich dabei ändernde Prozessdauer hat im Hinblick auf die während der Abscheidung parallel ablaufenden chemischen Prozesse ebenfalls einen Einfluss auf die Stöchiometrie der abgeschiedenen Filme. Je nach Ausmaß der Schichtdickenvariation kann eine erneute Feinabstimmung des MAI-Partialdrucks daher nötig sein. Als letzter Schritt wird in einer zweiten komplexeren Optimierungsschleife die PbI_2 -Aufdampfrate optimiert was jedoch ein erneutes Durchlaufen der ersten Optimierungsschleife für jede Rate verlangt. Höhere Aufdampfraten sind im Hinblick auf die industrielle Anwendbarkeit der Koverdampfung aufgrund eines höheren Durchsatzes von Vorteil, können jedoch aufgrund der maximal zu erzielenden MAI-Partialdrücke limitiert sein.

4.4 Implikationen für den Aufbau einer Koverdampfungsanlage

Die verlässliche und reproduzierbare Koverdampfung von PbI_2 und MAI mit der komplexen Abdampfcharakteristik des MAI stellt neben den rein messtechnischen Herausforderungen weiter auch gewisse Anforderungen an die Auslegung des Vakuumsystems, die im Folgenden kurz angeschnitten werden (siehe **Abbildung 4.7**). Zunächst ist die raumausfüllende Abdampfcharakteristik des MAI mit ihrer entsprechend großen Menge an abzuführender Abluft problematisch für das Vakuumsystem. Ausgehend von Massenspektrometrieuntersuchungen in der Prozessatmosphäre wurde berichtet, dass der Übergang von MAI in die Dampfphase mit der Bildung von Methylamin (CH_3NH_2) und Iodwasserstoff (HI) einhergeht [260]. Insbesondere die Säurewirkung von HI sowie die oxidierende Wirkung von elementarem Iod kann dabei als kritisch angesehen werden, sodass deren Bildung und Reaktion mit dem Vakuumsystem möglichst verhindert werden muss. Es hat sich in dieser Arbeit gezeigt, dass insbesondere das Einbringen von Sauerstoff und Wasser in das Vakuumsystem zu einem

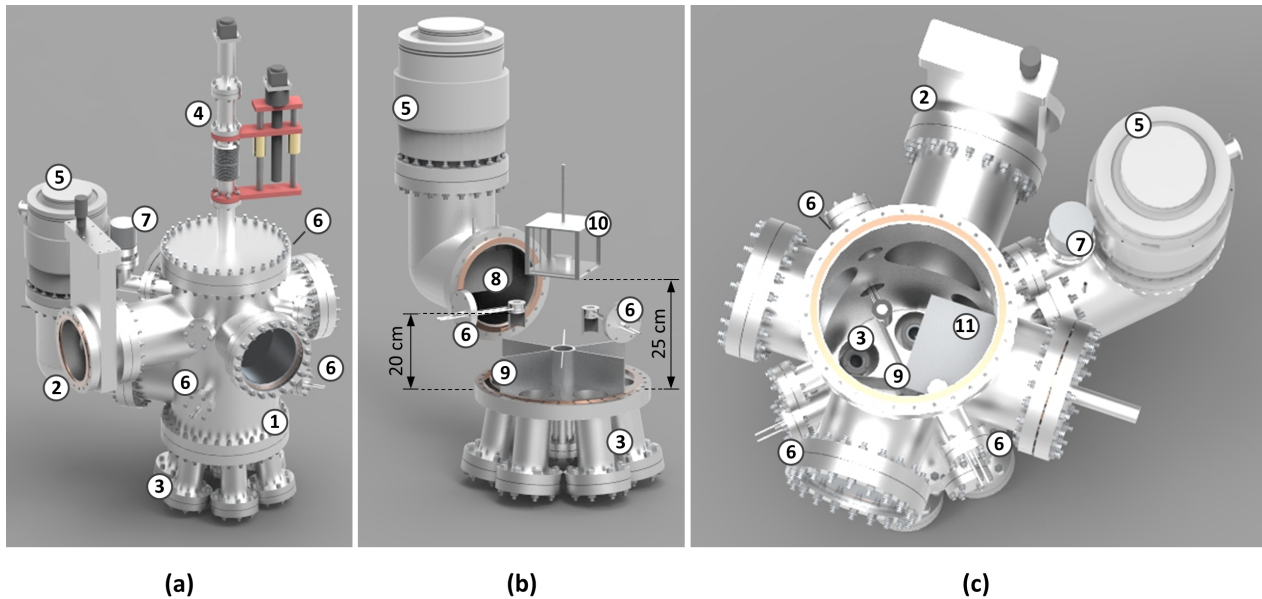


Abbildung 4.7: Vorgeschlagenes Design für eine Vakuumkammer für die Koverdampfung von PbI_2 und MAI. (a) Vollständige Ansicht der Vakuumkammer. Die linke Seite der Kammer ist über ein Schottventil mit einer Ladekammer für den Probentransfer verbunden. (b, c) Innenansicht in die Vakuumkammer mit den Aufdampfquellen, den Schwingquarzen und dem Einlass zu den Vakuumpumpen. Hervorgehoben sind die Vakuumkammer (1), der Anschluss an die Ladekammer (2), die Aufdampfquellen (3), die Substratmanipulatoren zur Rotation und Höhenvariation des Substrats (4), die Turbomolekularpumpe (5), die Schwingquarze (6), die Vakuumdruckmessröhre (7), der Einlass zum Vakuumsystem (8), die Abschirmbleche der Aufdampfquellen (9), der Probenhalter (10) und der Substratshutter (11). Die Grafiken wurden mit Hilfe der Software Solid Edge ST8 erstellt.

schnellen Verschleiß der Turbomolekularpumpen führt (siehe auch **Abbildung C.2** im Anhang). Vor allem die metallischen Lager der Turbomolekularpumpen zeigen hierbei eine hohe Anfälligkeit gegenüber Korrosion bei Abscheidung von MAI. Die hygroskopische Wirkung des MAI zusammen mit starken Ablagerungen im Inneren der Turbomolekularpumpe verschärfen das Problem dabei zusätzlich [169]. Um die Langzeitstabilität des vakuumerzeugenden Systems zu verbessern, wird insbesondere die Integration der Vakuumanlage in einer Inertgasatmosphäre als ratsam angesehen (in dieser Arbeit wird die Anlage nicht in Inertgasatmosphäre betrieben). Eine entsprechend hohe Saugleistung der Turbomolekular- und Vorvakuumpumpe wird ebenfalls als förderlich angesehen (hier Agilent Turbo-V 551 Navigator und Agilent IDP-15). Vor der Turbomolekularpumpe werden in dieser Arbeit wassergekühlte Kühlbleche ($< 15^\circ\text{C}$) integriert, um die Menge der gleichzeitig in die Turbomolekularpumpe eindringenden reaktiven Prozessatmosphäre durch Kondensation zu reduzieren (siehe **Abbildung 4.7b**). Da die chemische Komponente während der Koverdampfung in dieser Arbeit erhalten bleiben soll, wird der Einsatz einer stickstoffgekühlten und möglicherweise als Kryopumpe wirkenden Kühlfalle vermieden. Sowohl die Turbomolekularpumpe als auch die Vorvakuumpumpe werden im Betrieb mit trockenem, inertem Spülgas betrieben, um die Langlebigkeit der Lager zu erhöhen. Der Einsatz keramischer Lagerbeschichtungen in der Turbomolekularpumpe kann ebenfalls hilfreich zur Verlängerung der Einsatzdauer sein.

Um bei gleichzeitig hoher Saugleistung in der Turbomolekularpumpe stabile MAI-Partialdrücke von $4 \cdot 10^{-5}$ mbar zu erzielen, wird die Saugleistung in der Prozesskammer (221 Volumen) hier über einen L-förmigen DN 160 CF Flansch, der die Turbomolekularpumpe mit der Prozesskammer

verbindet, reduziert (siehe **Abbildung 4.7b**). Die auf beiden Seiten dieses Flansches angeordneten Kühlbleche reduzieren die Saugleistung ebenfalls. Eine mechanische Reduktion der Pumpleistung über die Querschnittsverengung wurde gegenüber einer Turbomolekularpumpe mit geringerer Saugleistung oder der Drosselung der Drehzahl bevorzugt, um weiterhin sicherzustellen, dass die reaktiven Prozessgase in der Vakuumpumpe möglichst schnell abgeführt werden. Als Aufdampfquellen kommen hier zwei eigengebaute, über Heizdrähte beheizte Low-Temperatur-Evaporation (LTE) Aufdampfquellen mit einem Tiegelvolumen von 10 cm^3 zum Einsatz. Die Temperaturmessung erfolgt mittels PT100-Temperatursensoren, die sich jeweils am unteren Ende des Tiegels befinden. Um Querkontamination zu verhindern, sind die Aufdampfquellen über Schutzbleche gegeneinander geschützt. Der für die Detektion der PbI_2 -Rate eingesetzte Schwingquarz befindet sich mit ca. 20 cm Abstand vergleichsweise nahe an der PbI_2 -Aufdampfquelle, was zum einen durch die gleichzeitige Abscheidung zweier Materialien, in besonderem Maße aber durch die nachträgliche Umwandlung von PbI_2 in MAPbI_3 auf dem Schwingquarz bedingt wird (siehe **Abbildung 4.7b**). Ein zweiter Schwingquarz befindet sich leicht versetzt zum ersten Schwingquarz und dient zu dessen Konsistenzüberprüfung. Die Schwingquarze sind aufgrund der Nähe zu den Quellen wassergekühlt, um Messartefakte durch einen Temperatureintrag zu verhindern. Abschirmbleche an den Schwingquarzen reduzieren Messfehler durch eine Mitdetektion gerichteter Anteile der MAI-Abscheidung. Für die Messung des MAI-Partialdrucks wird eine Druckmessröhre bestehend aus einer Kombination aus Wärmeleitungs-Vakuummeter ($> 10^{-4}$ mbar) und Ionisations-Vakuummeter ($> 10^{-9}$ mbar) eingesetzt (hier: Agilent FRG-700 Pirani Inverted Magnetron Gauge). Um lediglich den konstanten Hintergrund-Partialdruck der MAI-Abscheidung zu detektieren, erfolgt die Messung in großer Entfernung von den Aufdampfquellen am anderen Ende der Vakuumkammer. Ein L-förmiger Flansch vor der Druckmessröhre verhindert die Detektion gerichteter Materieströme in die Messröhre (siehe **Abbildung 4.7a und c**). Diese Vorkehrungen erlauben zusammen mit den oben diskutierten messtechnischen Besonderheiten eine verlässliche und reproduzierbare Abscheidung über die komplexe Koverdampfung vom PbI_2 und MAI auf Flächen bis zu $6 \times 6\text{ cm}^2$.

Abschließend sei an dieser Stelle erwähnt, dass erste kommerziell auf dem Markt verfügbare Anlagen für die Abscheidung von hybriden metallorganischen Perowskit-Materialien (z. B. CreaPhys GmbH, Dresden) alternative Konzepte zur Vereinfachung der Prozessregelung anwenden. In diesen Anlagen wird mittels stark gekühlter Prozesskammerwände und/oder Abschirmbleche zwischen den Aufdampfquellen der Partialdruck des MAI stark herabgesetzt und darüber die ungerichtete Abdampfung des MAI verhindert. Dies erlaubt eine vorwiegend gerichtete Abdampfung des MAI, was eine einfachere Kontrolle über die Koverdampfung von PbI_2 und MAI erwarten lässt.

4.5 Einfluss der Ausgangsstoffe auf die Koverdampfung

Mit Hilfe des oben diskutierten Aufdampfsystems lassen sich weitere entscheidende Untersuchungen anhand von koverdampften Perowskit-Absorbern durchführen. Abgesehen von den beiden Prozessparametern PbI_2 -Aufdampfrate und MAI-Partialdruck, die, wie in **Kapitel 4.3.3** diskutiert, zu ermitteln sind, hat auch die Wahl der Ausgangsstoffe einen entscheidenden Einfluss auf die Qualität der abgeschiedenen Absorber. Ein erheblicher Vorteil vakuumbasierter Verfahren zur Abscheidung dünner Filme ist der intrinsische Aufreinigungsprozess, der sich aus der selektiven Verdampfung von Materialien entsprechend ihres Dampfdruckes ergibt. So verdampfen Verunreinigungen mit einem Dampfdruck, der über dem der zu verdampfenden Komponente liegt, bereits vorab, während

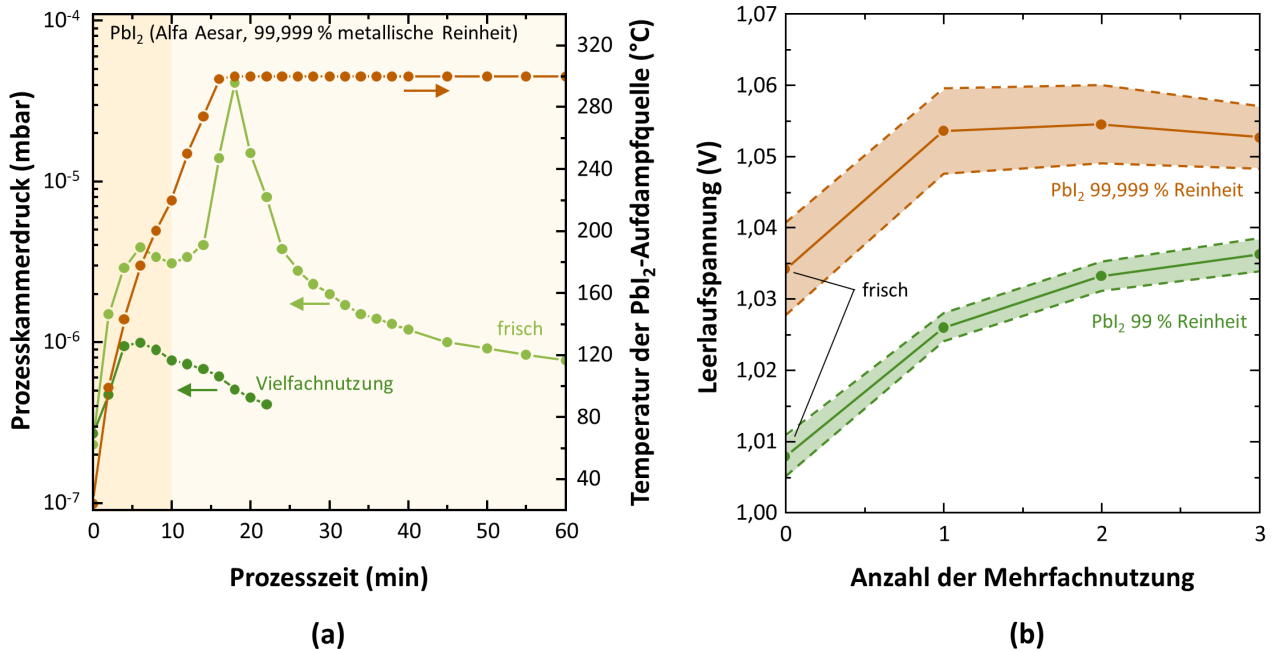


Abbildung 4.8: Einfluss der Wahl des PbI_2 -Ausgangsmaterials auf die Prozessierung und Qualität der Solarzellenabsorber. (a) Ausgasverhalten von hochreinem PbI_2 (Alfa Aesar, 99,999 % metallische Reinheit) bei erstmaliger und nach mehrfacher Benutzung. (b) Einfluss der PbI_2 -Reinheit und Mehrfachnutzung auf die Leerlaufspannung koverdampfter Perowskit-Absorber.

Verunreinigungen mit geringerem Dampfdruck weitgehend im Tiegel verbleiben. Diese Eigenschaft ist von weitreichender Bedeutung, insbesondere da von lösungsbasierten Abscheideverfahren her bekannt ist, dass geringste Mengen an Additiven einen starken Einfluss auf die Nukleation, Kristallisation und die optoelektronischen Eigenschaften der Perowskit-Absorber haben können [268, 269, 270].

Abbildung 4.8 zeigt am Beispiel von PbI_2 , dass selbst für hochreine Ausgangsmaterialien (hier Alfa Aesar, 99,999 % metallische Reinheit) Verunreinigungen erwartet werden können, die einen Einfluss auf die Prozessierung und Qualität der Solarzellenabsorber haben kann. Bei erstmaliger Verwendung des Materials wird ein deutliches Ausgasverhalten beobachtet, das sich in zwei charakteristische Temperaturintervalle einteilen lässt (siehe **Abbildung 4.8a**). Ein erstes leichtes Ausgasen wird bei Temperaturen bis ca. 175 $^{\circ}\text{C}$ beobachtet und kann auf das Entweichen leicht flüchtiger Verunreinigungen zurückgeführt werden. Aufgrund der Beladung der Materialien über Luft kann in erster Linie von einem Ausgasen von Wasser ausgegangen werden. Ein deutlich stärkeres, den Prozessdruck um zwei Größenordnungen ansteigen lassendes Ausgasen wird bei Temperaturen von ca. 250 $^{\circ}\text{C}$ beobachtet, das aufgrund der Nähe zu den üblichen Aufdampftemperaturen für PbI_2 von 300 $^{\circ}\text{C}$ als kritisch für die Koverdampfung von PbI_2 und MAI angesehen werden kann. In der Tat zeigt sich, dass die optoelektronischen Eigenschaften stark von der Häufigkeit der Verwendung ein und desselben Materials und damit der Präsenz der ausgasenden Verunreinigung abhängen (siehe **Abbildung 4.8b**). Vor allem die Leerlaufspannung der Solarzellen zeigt dabei einen deutlichen Anstieg von etwa 20 meV bei wiederholter Verwendung ein und desselben PbI_2 -Ausgangsmaterials zur Herstellung der Absorber. Der Effekt tritt dabei für weniger reines Material (hier Sigma-Aldrich, 99% Reinheit) deutlich stärker zu Tage, für das auch nach zweimaliger Verwendung noch ein Anstieg in der Leerlaufspannung beobachtet wird, während für das hochreine Material bereits eine Sättigung in der Leerlaufspannung sowie ein Verschwinden des zweiten Ausgasregimes beobachtet

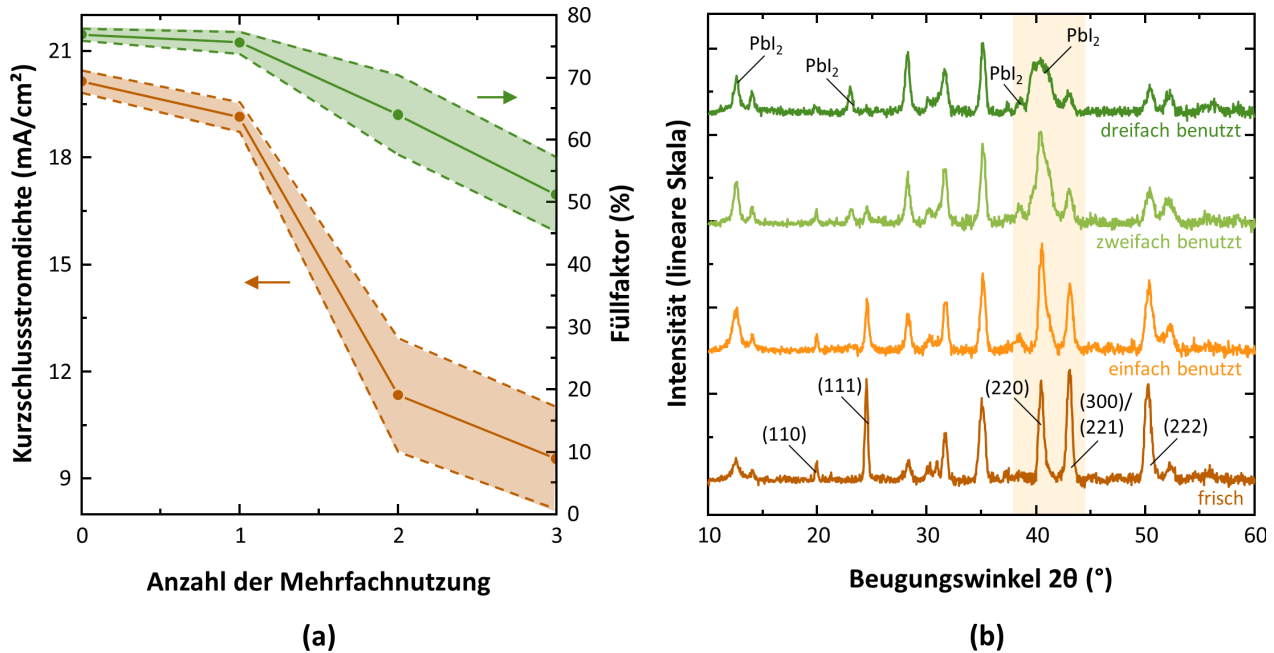


Abbildung 4.9: Einfluss der Vielfachnutzung von MAI auf die Eigenschaften der Solarzellenabsorber. (a) Einfluss der wiederholten Nutzung von MAI auf die Kurzschlussstromdichte sowie den Füllfaktor der Solarzellen. (b) Röntgenbeugungsmessungen an den zugehörigen Absorbern.

wird. Zusätzlich wird mit dem weniger reinen Material eine grundsätzlich rund 20 mV geringere Leerlaufspannung erzielt. Da die Leerlaufspannung stark von defektbedingter, nicht-strahlender Rekombination beeinflusst wird, können für beide Beobachtungen die Ausbildung von Defektzuständen im Absorber vermutet werden. Rückstände aus der chemischen Synthese des PbI_2 können ein Grund für den beobachteten Effekt sein, lassen sich jedoch durch eine entsprechend lange Vorbehandlung des Materials bei Temperaturen bis 300 °C umgehen. Des Weiteren wurde das starke Ausgasen für ein spezielles “perovskite-grade” Material (hier TCI, 99,99 % metallische Reinheit) ebenfalls nicht beobachtet.

Deutlich kritischer als der Effekt der Mehrfachnutzung des PbI_2 , bei der sich der Wirkungsgrad der Solarzellen mit der Anzahl der Mehrfachnutzung minimal verbessert, wird für die wiederholte Nutzung des MAI ein starker Einbruch im Wirkungsgrad beobachtet. Hauptgrund hierfür ist ein starker Rückgang in der Kurzschlussstromdichte sowie zusätzlich auch im Füllfaktor, insbesondere nach zweimaliger Nutzung desselben MAI im Koverdampfungsprozess (siehe **Abbildung 4.9a**). Darüber hinaus verändern sich die abgeschiedenen Filme auch optisch stark, wobei mit zunehmender Mehrfachnutzung die optische Transparenz stark zunimmt. Sowohl der starke Einbruch in der Kurzschlussstromdichte als auch die optische Veränderung der Filme lassen auf einen reduzierten Einbau von MAI während der Koverdampfung bei wiederholter Nutzung ein und desselben Ausgangsmaterials schließen. Röntgenbeugungsmessungen bestätigen dies anhand der kristallografischen Eigenschaften von Filmen, die mit verschieden oft verwendetem MAI-Ausgangsmaterial hergestellt wurden (siehe **Abbildung 4.9b**). Darin ist einerseits eine zunehmende Reduktion einzelner Perowskit-Peaks, z. B. der zur (111)-, (300)/(221)- und (222)-Ebene gehörenden Peaks, andererseits die Ausbildung zusätzlicher PbI_2 -Peaks zu beobachten. Insbesondere die Veränderungen im Bereich zwischen den (220)- und (300)/(221)-Peaks deuten auf den reduzierten Einbau von MAI mit wiederholter Nutzung hin (siehe

Anhang B für Zuordnung der Beugungspeaks). Eine von der BASF durchgeführte Elementanalyse deutet auf keine nennenswerte Veränderung der chemischen Zusammensetzung zwischen frischem und mehrfach verwendetem MAI hin. Die Veränderungen werden daher hier in erster Linie auf ein sich mit der Zeit veränderndes Abdampfverhalten des MAI aus der Quelle (z. B. durch Zusammenhaften des Ausgangsmaterials im Tiegel) zurückgeführt. Im Gegensatz zum Fall von PbI_2 wird daher eine Ersetzung des MAI-Ausgangsmaterials vor jedem Aufdampfprozess empfohlen. Um eine Veränderung in der Abstrahlcharakteristik der MAI-Aufdampfquelle ausschließen zu können, sollte weiter darauf geachtet werden, dass der Füllstand der MAI-Aufdampfquelle bei jeder Neubefüllung identisch ist.

4.6 Nachbehandlung koverdampfter Perowskit-Absorber

Wie in den vorausgegangenen Diskussionen deutlich wurde, ist die Einstellung einer exakten Stöchiometrie in koverdampften Perowskit-Absorbern aufgrund der komplexen chemischen und physikalischen Mechanismen während der Abscheidung nicht trivial, was nach einer sorgfältigen Überwachung auch zunächst unscheinbarer Prozessparameter verlangt. Neben den Parametern während der Koverdampfung zeigt sich, dass auch eine nachträgliche Behandlung in einem Bad aus Isopropanol (IPA) einen förderlichen Einfluss auf die optoelektronische Qualität der koverdampften Perowskit-Absorber haben kann, der auf die nachträgliche Entfernung von nichtreagiertem MAI auf der Absorberoberfläche zurückgeführt wird.

Für die Nachbehandlung werden die koverdampften Absorber für einige Sekunden in einem Bad aus wasserfreiem IPA behandelt und danach im Stickstofffluss getrocknet. Der vollständige Prozess erfolgt in inerter Atmosphäre. Es wurde beobachtet, dass das Ausmaß des Effekts der nachträglichen Behandlung stark zwischen verschiedenen Aufdampfprozessen schwanken kann, allerdings nie mit einem schädlichen Einfluss auf die Solarzellenkenngrößen verbunden ist. Daraus kann geschlossen werden, dass der Effekt der Nachbehandlung stark von der genauen chemischen Zusammensetzung des Absorbers abhängt². Die Nachbehandlung mit IPA erlaubt so auch eine gewisse Homogenisierung von Proben, die in Abscheidungsprozessen mit leicht schwankenden Prozessparametern hergestellt wurden. Im Folgenden wird der Fall diskutiert, in dem ein starker Einfluss der Behandlung beobachtet wurde. Wie in **Abbildung 4.10** ersichtlich, führen bereits wenige Sekunden der Nachbehandlung in IPA zu einem spürbaren Zuwachs in den Kenngrößen der hergestellten Perowskit-Solarzellen (hier in invertierter Architektur³ Glas/ITO/PTAA/MAPbI₃/C₆₀/BCP/Au). Vor allem der Füllfaktor nimmt dabei spürbar von anfänglich knapp über 60 % auf besonders hervorzuhebende Werte über 80 % zu, was gleichzeitig zu einem Anstieg im Wirkungsgrad von unter 12 % auf über 18 % führt. Neben dem starken Anstieg im Füllfaktor wird weiter auch ein leichter Anstieg in der Kurzschlussstromdichte sowie eine Verbesserung in der Leerlaufspannung beobachtet. Eine Behandlungszeit von maximal 30 s ist dabei für einen förderlichen Effekt ausreichend, während längere Behandlungen in IPA zu einem Ablösen des Absorbers und damit zum Funktionsverlust der Solarzellen führen. Ein ähnlich positiver Einfluss einer Nachbehandlung mit IPA wurde in der Literatur auch für lösungsprozessierte Absorber beobachtet [272].

2 Trotz Berücksichtigung aller oben diskutierten Aspekte der Koverdampfung können Änderungen im komplexen Prozess (z. B. bei Variation der Ausgangsmaterialien oder der Substrateigenschaften) auftreten.

3 Vergleichbare Effekte wurden auch in der Standardarchitektur beobachtet [271].

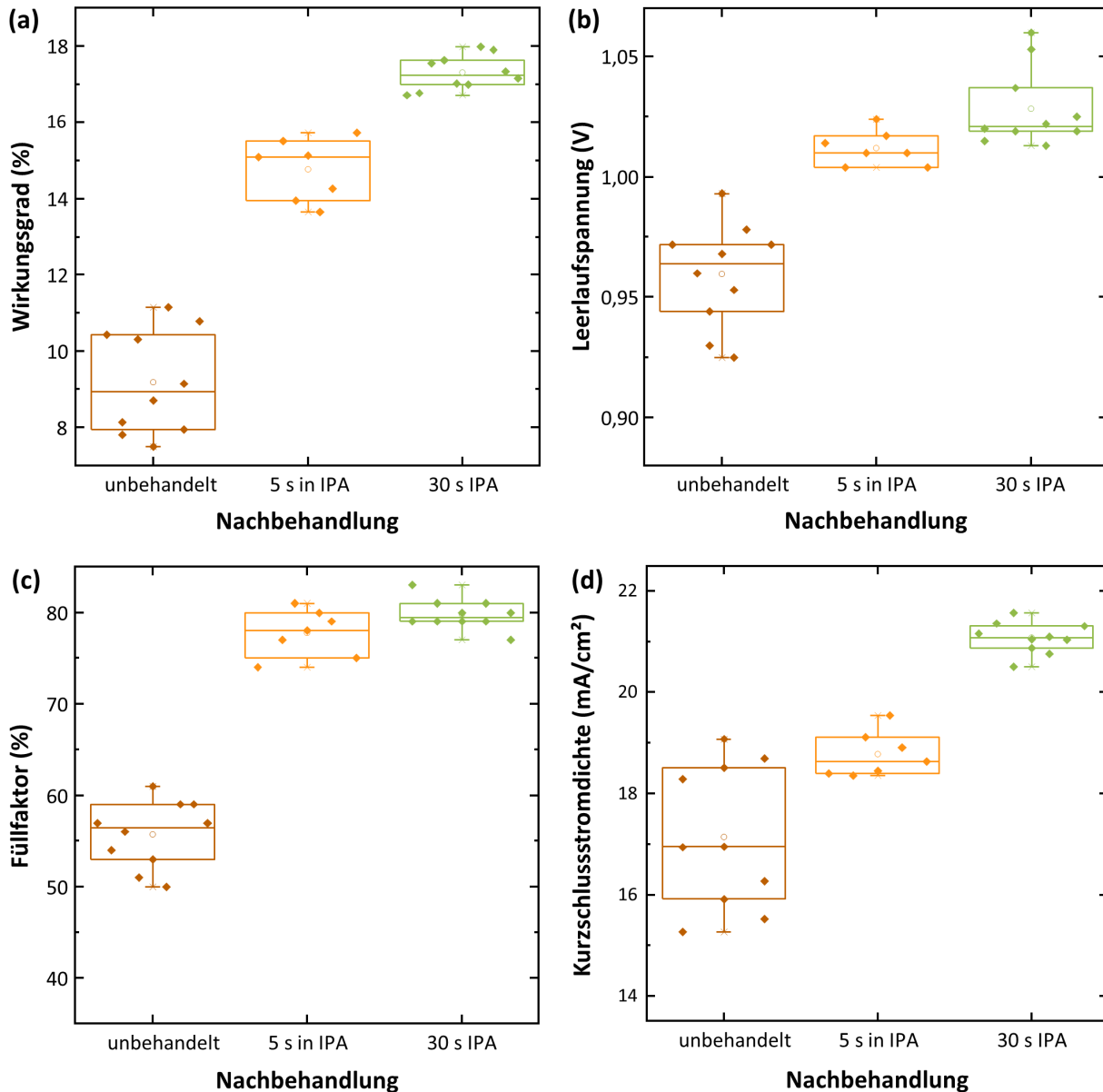


Abbildung 4.10: Einfluss der nachträglichen Behandlung koverdampfter Perowskit-Absorber in Isopropanol (IPA). Eine Verbesserung im Wirkungsgrad (a) wird beobachtet, die mit dem Anstieg in allen Kenngrößen, der Leerlaufspannung (b), dem Füllfaktor (c) und der Kurzschlussstromdichte (d) einhergeht. Untersucht wurden Solarzellen in der Architektur Glas/ITO/PTAA/MAPbI₃/C₆₀/BCP/Au.

Aufgrund der vergleichsweise hohen Löslichkeit von MAI in IPA bei gleichzeitig geringer Löslichkeit von PbI₂ und MAPbI₃ kann davon ausgegangen werden, dass die Behandlung mit IPA vor allem zu einem Auswaschen von überschüssigem MAI – insbesondere an der Grenzfläche zum sich anschließenden Elektronenleiter C₆₀/BCP – führt. In einer kürzlich veröffentlichten Studie wurden Verunreinigungen wie MAH₂PO₃ oder MAH₂PO₂ im MAI als Ursache für Schwankungen bei der Absorberabscheidung ausgemacht, die ebenfalls mitverantwortlich für die Unterschiede sein können [255]. Die Entfernung von überschüssigem MAI ist vor allem im Hinblick auf die oben diskutierte ungerichtete Abdampfcharakteristik des MAI hilfreich, da diese beispielsweise auch bei geschlossenem Substratshutter noch eine unkontrollierte Abscheidung auf der Absorberoberfläche erwarten lässt. In

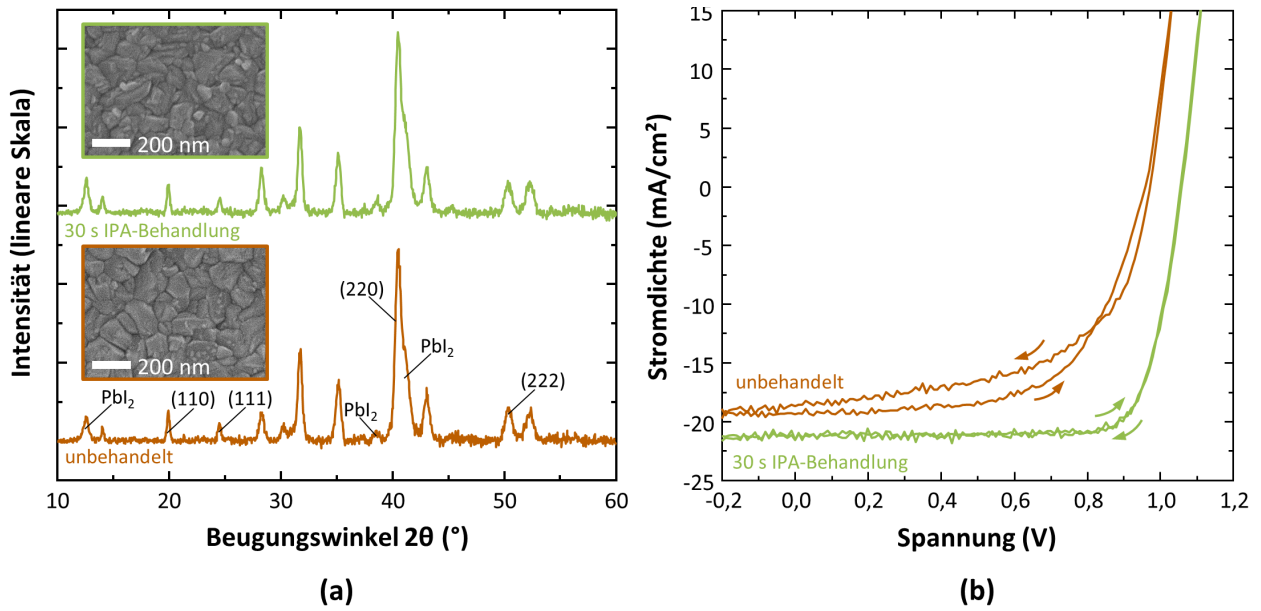


Abbildung 4.11: Einfluss der Nachbehandlung in IPA auf die Eigenschaften der Perowskit-Absorber. (a) Röntgenbeugungsuntersuchungen an Perowskit-Absorbern mit und ohne Nachbehandlung in IPA. Die Elektronenmikroskopieaufnahmen zeigen die Oberflächen der Absorber. (b) Strom-Spannungs-Kennlinien von Solarzellen mit und ohne Nachbehandlung in IPA.

der Tat werden nach Behandlung in IPA keine nennenswerten Veränderungen in der Morphologie oder den kristallografischen Eigenschaften der Absorber beobachtet, die auf eine chemische Reaktion im Beisein des IPA hindeuten würden (siehe **Abbildung 4.11a**). Röntgenbeugungsuntersuchungen deuten weder auf eine Umorientierung der Körner, noch auf eine weitere Umwandlung von PbI₂ in MAPbI₃ hin, wie anhand der sich nicht nennenswert ändernden Beugungspeaks von PbI₂ und MAPbI₃ zu erkennen ist. Auch in elektronenmikroskopischen Untersuchungen der Oberfläche eines behandelten und unbehandelten Absorbers zeigen sich keine signifikanten Veränderungen in der Korngröße oder der generellen Morphologie der Oberfläche. Zusammen mit den beobachteten Verbesserungen in der Leerlaufspannung sowie dem Füllfaktor kann der vorteilhafte Effekt der Nachbehandlung damit in erster Linie auf eine Optimierung der Grenzfläche zwischen Absorber und Elektronenleiter zurückgeführt werden. Dafür spricht auch, dass die Behandlung zu einer deutlichen Reduktion der Hysterese in der Solarzellenkennlinie führt (siehe **Abbildung 4.11b**). Das Auftreten von Hystereseeffekten wurde zuvor in der Literatur in erster Linie mit der Ladungsansammlung an Grenzflächen in Verbindung gesetzt und ist daher von der Effizienz der Ladungsträgerextraktion abhängig, die wiederum stark durch die Grenzflächenanpassung beeinflusst wird [193, 197]. Für den Fall lösungsprozessierter Absorber führt die Literatur die Verbesserungen ebenfalls auf die Entfernung von überschüssigem MAI zurück. Als Resultat wurde eine verbesserte elektrische Leitfähigkeit über die Grenzfläche, ein verbesserter Benetzungsgrad bei der Abscheidung des Elektronenleiters sowie eine verbesserte elektrische Bandanpassung zwischen Absorber und Elektronenleiter berichtet [272]. Studien zur Identifikation der genauen Ursache des Effektes und warum dieser nur teilweise zu einer Verbesserung der Absorbereigenschaften führt, sollten an dieser Stelle anknüpfen. Zusammenfassend ist die Nachbehandlung mit IPA eine einfache Möglichkeit zur Optimierung der Oberfläche vakuumprozessierter Perowskit-Absorber sowie deren Grenzfläche zur ladungsträgerselektiven Schicht und damit besonders hilfreich bei der Erzielung effizienter und hystereseffreier Solarzellen.

4.7 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorausgegangenen Betrachtungen haben gezeigt, dass die Koverdampfung von PbI_2 und MAI trotz ihrer prozesstechnischen Komplexität ein geeigneter Ansatz für die Abscheidung qualitativ hochwertiger Absorberschichten darstellt. Im Hinblick auf eine verlässliche Prozessregelung führt vor allem die Kombination aus direkter und indirekter Abdampfcharakteristik des MAI mit seinem hohen Dampfdruck zu Schwierigkeiten, deren Überwindung entscheidend für die Herstellung hochqualitativer und reproduzierbarer Perowskit-Absorber ist. Es hat sich gezeigt, dass zusätzliche Reaktionspfade zwischen PbI_2 und MAI in Folge der ungerichteten Abdampfcharakteristik die Reaktion von abgeschiedenem PbI_2 in MAPbI_3 auch verzögert ermöglichen. Als verlässliches Verfahren zur Prozessüberwachung hat sich daher die gleichzeitige Messung der PbI_2 -Aufdampfrate sowie des MAI-Partialdrucks während des Abscheideprozesses bewährt. Das sorgfältige Einstellen des Verhältnisses zwischen MAI-Partialdruck und PbI_2 -Aufdampfrate erlaubt so die Herstellung von Solarzellen auf Flächen von 10 mm^2 mit Wirkungsgraden bis $18,4\%$ in der I - U -Kennlinie (siehe **Abbildung 4.12a**) und bis $18,1\%$ nach 300 s MPP-Tracking unter kontinuierlicher Beleuchtung (siehe **Abbildung 4.12b**). Zum Entstehen dieser Arbeit konnte damit eine der effizientesten Solarzellen auf Basis eines vakuumprozessierten Perowskit-Absorbers realisiert werden [21].

Auch im Hinblick auf die Reproduzierbarkeit der Abscheidung ist die komplexe Abdampfcharakteristik des MAI als herausfordernd zu beurteilen. Während sich die Messung des MAI-Partialdruckes mit Hilfe einer Druckmessröhre in Übereinstimmung mit dem theoretisch erwarteten Zusammenhang zwischen Partialdruck und Tiegeltemperatur als trivial herausgestellt hat, ist die genaue Messung der PbI_2 -Aufdampfrate deutlich schwieriger. Neben der chemischen Reaktion von PbI_2 in MAPbI_3 auf dem zur Messung eingesetzten Schwingquarz führt hierbei vor allem die reduzierte mittlere freie Weglänge der PbI_2 -Moleküle in der MAI-Prozessatmosphäre zu einer starken Beeinflussung der detektierten PbI_2 -Aufdampfrate durch den MAI-Partialdruck, die für eine reproduzierbare Abscheidung berücksichtigt werden muss. Entsprechende Abläufe zur Einstellung der idealen Parameter MAI-Partialdruck, PbI_2 -Aufdampfrate und Absorberschichtdicke wurden diskutiert, die auch in der weiteren Arbeit ihre Verwendung finden. Als weiterer die Reproduzierbarkeit beeinflussender Parameter wurde die mehrfache Verwendung der Ausgangsstoffe PbI_2 und MAI identifiziert. Während je nach Reinheit des PbI_2 -Ausgangsmaterials eine Verbesserung in der Qualität der Absorber mit wiederholter Nutzung des PbI_2 beobachtet wurde, führte die wiederholte Verwendung des MAI zu einer signifikanten Abnahme in der Einlagerung von MAI in die PbI_2 -Matrix. Darüber hinaus hat sich die Nachbehandlung der Absorber in Isopropanol als vielversprechende Methode zur Verbesserung der Absorberqualität sowie der Reproduzierbarkeit der Absorberherstellung herausgestellt.

Anhand der technologischen Vorbetrachtungen am Beispiel der in dieser Arbeit verwendeten Prozessierungsanlage und Abscheidemethode lassen sich zukünftige Forschungs- und Entwicklungsfragen ausmachen. So muss für eine praktische Anwendbarkeit der hier diskutierten Methode insbesondere deren Aufskalierbarkeit von kleinen zu anwendungsrelevanten Flächen evaluiert werden. Zwar wurde im Rahmen dieser Arbeit die homogene Abscheidung auf Flächen von einigen 10 cm^2 demonstriert, technologisch gesehen stellt dies jedoch nur einen Anfang dar. In einem folgenden Kapitel wird die Aufskalierung vakuumprozessierter Solarzellen noch einmal genauer aufgegriffen (siehe auch **Kapitel 7**). Es muss in dieser Hinsicht insbesondere geklärt werden, ob der diskutierte Ansatz unter Berücksichtigung der direkten und indirekten Abdampfcharakteristik des MAI bei der Aufskalierung praktisch umsetzbar ist (z. B. im Hinblick auf das Design der Aufdampfquellen sowie

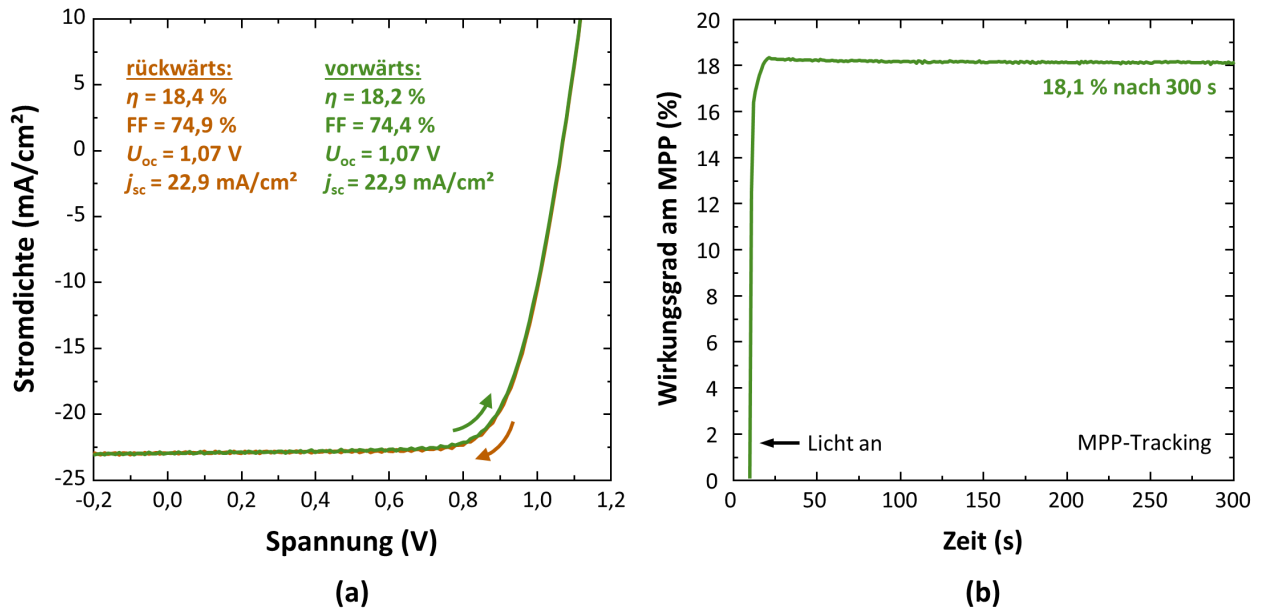


Abbildung 4.12: Potential der Koverdampfung von PbI_2 und MAI zur Herstellung effizienter Perowskit-Solarzellen. (a) I - U -Kennlinie der besten in dieser Arbeit hergestellten Solarzelle in der Architektur ITO/PTAA/ MAPbI_3 / C_{60} /BCP/Au. (b) Unter MPP-Bedingungen liefert diese Solarzelle eine stabile Ausgangsleistung mit einem Wirkungsgrad von 18,1%.

der Aufdampfkammer) oder ob alternative Ansätze für eine Massenfertigung eher geeignet sind. Denkbar ist hier beispielsweise das Konzept der Firma CreaPhys GmbH, bei dem durch geeignete Kühlung der Aufdampfquellenumgebung die Entstehung einer indirekten Abdampfcharakteristik weitgehend unterbunden und so eine kontrollierbarere Abscheidung erlaubt wird. Alternativ wäre auch der Übergang zu einem sequentiellen CVD-Prozess denkbar, bei dem ein zunächst abgeschiedener PbI_2 -Film in einer zweiten Kammer bei hohen Drücken in einer MAI-Atmosphäre in MAPbI_3 umgewandelt wird. Neben der Vereinfachung der Prozesskontrolle durch dann nur noch jeweils ein abzuschheidendes Material erlauben die hohen Drücke im CVD-Prozess zusätzlich den Wegfall einer Turbomolekularpumpe, die sich aufgrund des hohen Wartungsaufwandes als kritischer Kostentreiber für die Koverdampfung herausgestellt hat. Im Falle der Koverdampfung kann dieses Problem jedoch auch durch eine Integration der Prozessierungsanlage in einer Inertgasumgebung sowie durch Verwendung einer effektiven Kühlfalle vor den Vakuumpumpen gelöst werden. Wie sich gezeigt hat, muss in allen Ansätzen der Einfluss der Reinheit der Ausgangsmaterialien auf die Qualität der resultierenden Perowskit-Absorber sowie der Reproduzierbarkeit genauer untersucht werden, was unter Umständen auch zu höheren Anforderungen an die Chemikalienhersteller führt.

Kristallisationsdynamik koverdampfeter Perowskit-Halbleiter

Nachdem im vorausgegangenen Kapitel der grundlegende Mechanismus der Koverdampfung von PbI_2 und MAI diskutiert wurde, wird im folgenden Kapitel der Einfluss des Substratmaterials¹ auf die Kristallisation des Absorbers und dessen optoelektronische Eigenschaften genauer untersucht. Wie in den einleitenden theoretischen Bemerkungen dieser Arbeit dargelegt, stellt die Oberflächenbeschaffenheit des Substratmaterials einen der einflussreichsten Parameter bei der Vakuumabscheidung dar, sodass dessen Auswahl ein besonderes Augenmerk verlangt. Es wird im Folgenden gezeigt, dass die Wahl des Substratmaterials bei der Koverdampfung von hybriden Perowskit-Absorbern sowohl Einfluss auf die resultierenden kristallografischen Eigenschaften als auch auf die Reaktion zwischen PbI_2 und MAI hat. Damit bestimmt das Substrat insbesondere auch in erheblichem Maße die optoelektronischen Kenngrößen der Solarzellen und effiziente und stabile Solarzellen lassen sich infolgedessen nur durch geeignete Wahl des Substratmaterials erzielen. Im Rahmen dieser Arbeit stellt sich das organische Lochleitermaterial Poly[bis(4-phenyl)(2,4,6-trimethylphenyl)amin (PTAA) als vielversprechendes Substratmaterial heraus, für das stabilisierte Wirkungsgrade bis $> 17\%$ erzielt werden können. Ausgehend von den Untersuchungen anhand verschiedener Substratmaterialien wird in diesem Kapitel ein erstes Kristallisationsmodell für koverdampfte Perowskit-Absorber entwickelt.

1 Mit dem Begriff "Substrat" wird der Einfachheit halber im Folgenden nicht nur die tragende Struktur des Glaträgers bezeichnet, sondern der komplette Schichtstapel (Glas/ITO/ETL oder Glas/ITO/HTL), auf dem der Absorber abgeschieden wird.

5.1 Motivation und Zielsetzung

Vakuumbasierte Abscheidungsverfahren zeichnen sich gegenüber lösungsbasierten Verfahren durch ihre geringe Anzahl an Prozessparametern aus. Vor allem der Wegfall des Lösemittels und der Prozessatmosphäre reduzieren den Prozessparametersatz erheblich. Als dominierende Prozessparameter bleiben damit die Abscheidungsrate bzw. der Partialdruck der Ausgangsstoffe sowie die Temperatur und Oberflächenbeschaffenheit des Substrats. In der Literatur wurde die Abscheidung von vakuumprozessiertem MAPbI₃ unabhängig voneinander auf verschiedenen Substratmaterialien demonstriert. Zum Einsatz kamen hierbei anorganische Transportschichten wie TiO₂ [27, 258, 256], NiO [273], CuSCN [273], ZnO [274] oder MoO_x [275] sowie organische Materialien, wobei vor allem C₆₀ bzw. PCBM [276, 277, 28, 263, 256], verschiedene Spiro-MeOTAD-Derivate [278], PEDOT:PSS/PolyTPD [253, 254] oder TaTm:F₆-TCNNQ [28] zu nennen sind. Trotz der Vielzahl an eingesetzten Substratmaterialien existieren aktuell kaum tiefgreifende Vergleichsstudien über den Einfluss des Substratmaterials auf das Wachstum des Absorbers und dessen optoelektronische Eigenschaften. Olthof *et al.* zeigten für die Abscheidung auf ITO, PEIE, PEDOT:PSS und MoO_x einen Einfluss des Substratmaterials auf das Absorberwachstum sowie die elektronischen Eigenschaften an der Grenzfläche zwischen Absorber und selektiver Ladungsträgertransportschicht [275]. Dabei wurde je nach Transportmaterial eine unterschiedlich schnelle Umwandlung in MAPbI₃ beobachtet, die vor allem bei Abscheidung auf Metalloxiden als unterdrückt beschrieben wurde. Der Einfluss der unterschiedlichen Substratmaterialien auf die Solarzelleneigenschaften wurde allerdings nicht näher beleuchtet. Cojocar *et al.* zeigten weiter, dass die Vakuumabscheidung von MAPbI₃ auf TiO₂ zwar kristallografisch gute Absorberfilme liefert, die Bauteileigenschaften allerdings nur bei Einbau einer zusätzlichen PCBM-Schicht zwischen TiO₂ und MAPbI₃ zufriedenstellende Werte erreichen [256]. Als Ursache hierfür wurde die Ausbildung einer PbI₂-reichen Grenzschicht auf der TiO₂-Transportschicht genannt [279]. Ähnliche Effekte wurden auch auf ZnO beobachtet [274].

Aufbauend auf diesen Untersuchungen wird im folgenden Kapitel die Abscheidung von MAPbI₃ auf verschiedenen Substratmaterialien über den im vorausgegangenen Kapitel diskutierten Abscheidungsprozess von PbI₂ und MAI genauer beleuchtet. Hierbei werden sowohl organische als auch metalloxidische Transportmaterialien untersucht, deren Einsatz wie oben dargelegt zwar als problematisch beschrieben wurde, aufgrund der intrinsischen Stabilität der Metalloxide allerdings auch eine verbesserte Langzeitstabilität der Perowskit-Solarzellen erwarten lässt und daher dennoch von großem technologischen Interesse ist (siehe auch **Kapitel 7**). Aus den hier abgeleiteten Ergebnissen werden neben dem generellen Verständnis zur Vakuumabscheidung auf verschiedenen Substratmaterialien weiter auch aussichtsreiche Transportmaterialien für den weiteren Verlauf dieser Arbeit ausgemacht. Im Hinblick auf die potentielle Herstellung vollständig vakuumprozessierter Perowskit-Solarzellen ist der Einsatz vakuumprozessierter Transportschichten dabei von besonderem Interesse.

5.2 Perowskit-Solarzellen auf unterschiedlichen Substratmaterialien

5.2.1 Optische Eigenschaften in Abhängigkeit des MAI-Partialdrucks

In **Kapitel 4.3.1** wurde der MAI-Partialdruck bereits als eine der dominierenden Prozessgrößen während der Koverdampfung von PbI₂ und MAI ausgemacht. Dabei wurde bereits offensichtlich, dass mit Zunahme der während der Koverdampfung bereitgestellten Menge an MAI eine zunehmende Umwandlung von PbI₂ in MAPbI₃ auftritt. Im Folgenden wird gezeigt, dass die Umwandlung

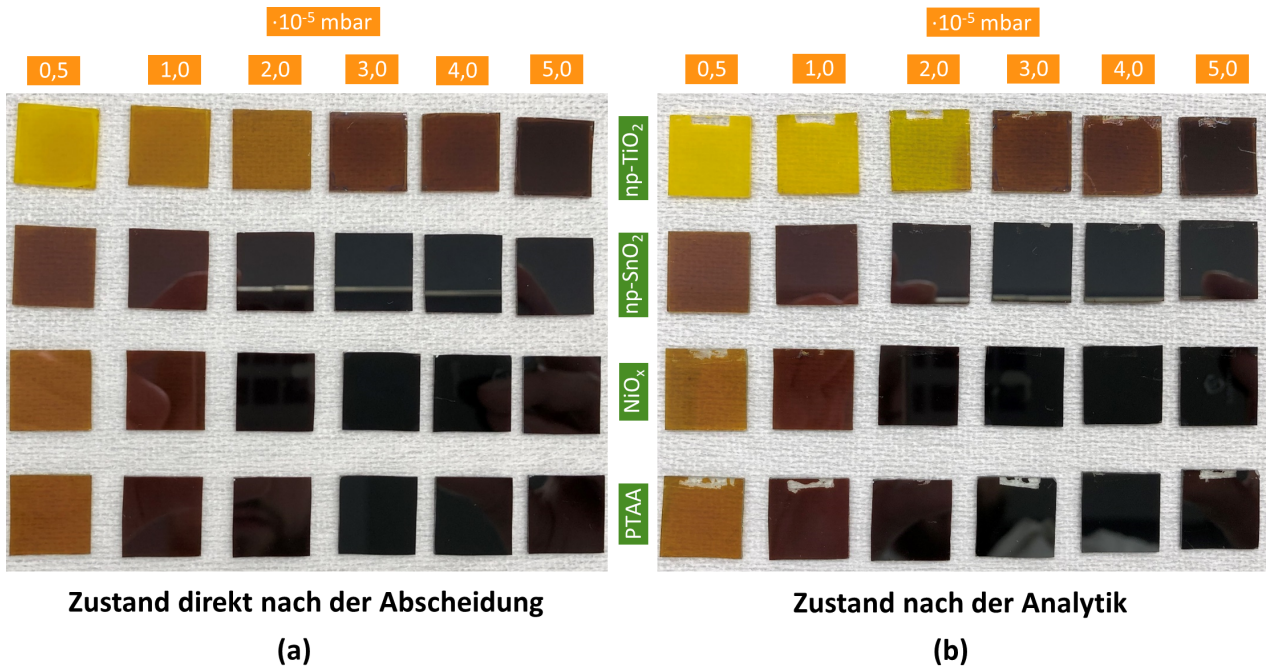


Abbildung 5.1: Visueller Farbeindruck von MAPbI_3 -Absorbern, die bei variierenden MAI-Partialdrücken auf verschiedenen Substratmaterialien hergestellt wurden. (a) Unmittelbar nach der Abscheidung. (b) Nach mehreren Tagen Analytik mit teilweiser Aussetzung der Proben in Luft. Absorber auf unterschiedlichen Substratmaterialien mit identischem MAI-Partialdruck wurden im selben Aufdampfprozess hergestellt.

von PbI_2 in MAPbI_3 sowie die Kristallisation des Absorbers maßgeblich durch das Substrat beeinflusst werden. **Abbildung 5.1** zeigt den visuellen Farbeindruck von MAPbI_3 -Absorbern, die bei MAI-Partialdrücken zwischen $0,5 \cdot 10^{-5}$ mbar und $5,0 \cdot 10^{-5}$ mbar auf den Substratmaterialien ITO/ np-TiO_2 (nanopartikuläres TiO_2 , lösungsprozessiert), ITO/ np-SnO_2 (nanopartikuläres SnO_2 , lösungsprozessiert), ITO/ NiO_x (gesputtert) und ITO/PTAA (lösungsprozessiert) hergestellt wurden. Dabei wurden alle Proben mit identischem MAI-Partialdruck jeweils im selben Aufdampfprozess abgeschieden. Die PbI_2 -Aufdampfrate betrug jeweils $0,5 \text{ \AA} \cdot \text{s}^{-1}$. Deutlich zu erkennen ist eine Zunahme der optischen Absorption bei Erhöhung des MAI-Partialdruckes mit einer zunehmenden Verfärbung ins Schwarze, die die Umwandlung in MAPbI_3 mit einer Bandlücke von $1,5 - 1,6 \text{ eV}$ bestätigt. Im Fall geringer Partialdrücke wird jeweils ein gelber bis hellbrauner Farbeindruck beobachtet, der auf einen erhöhten Anteil an PbI_2 mit einer optischen Bandlücke von $2,3 \text{ eV}$ und die nur teilweise Umwandlung in MAPbI_3 zurückzuführen ist (siehe **Abbildung 5.1a**) [280]. Darüber hinaus zeigen sich auch Unterschiede zwischen den auf verschiedenen Substraten abgeschiedenen Absorbern. Absorber auf np-SnO_2 , NiO_x und PTAA nehmen in der Absorption schnell zu und bilden ab einem MAI-Partialdruck von $3,0 \cdot 10^{-5}$ mbar dunkle Schichten aus, deren Absorption auch bei weiterer Zunahme des Partialdruckes nicht weiter ansteigt. Verglichen damit erreichen Absorber auf np-TiO_2 auch beim maximalen Partialdruck von $5,0 \cdot 10^{-5}$ mbar nicht denselben Absorptionsgrad wie im Falle der anderen drei Substrate. Neben diesen rein optischen Unterschieden zeigt sich zwischen den Proben auf unterschiedlichen Substraten zusätzlich Unterschiede in der Stabilität der abgeschiedenen Filme bei kurzer Aussetzung in Umgebungsbedingungen (siehe **Abbildung 5.1b**). Dabei wird eine deutliche Verfärbung ins Gelbe der auf np-TiO_2 abgeschiedenen Absorber beobachtet, während sich die Absorber auf den anderen Substraten unabhängig vom MAI-Partialdruck optisch nicht nennenswert verändern. Die schnelle Degradation sowie die verzögerte Umwandlung im Falle der

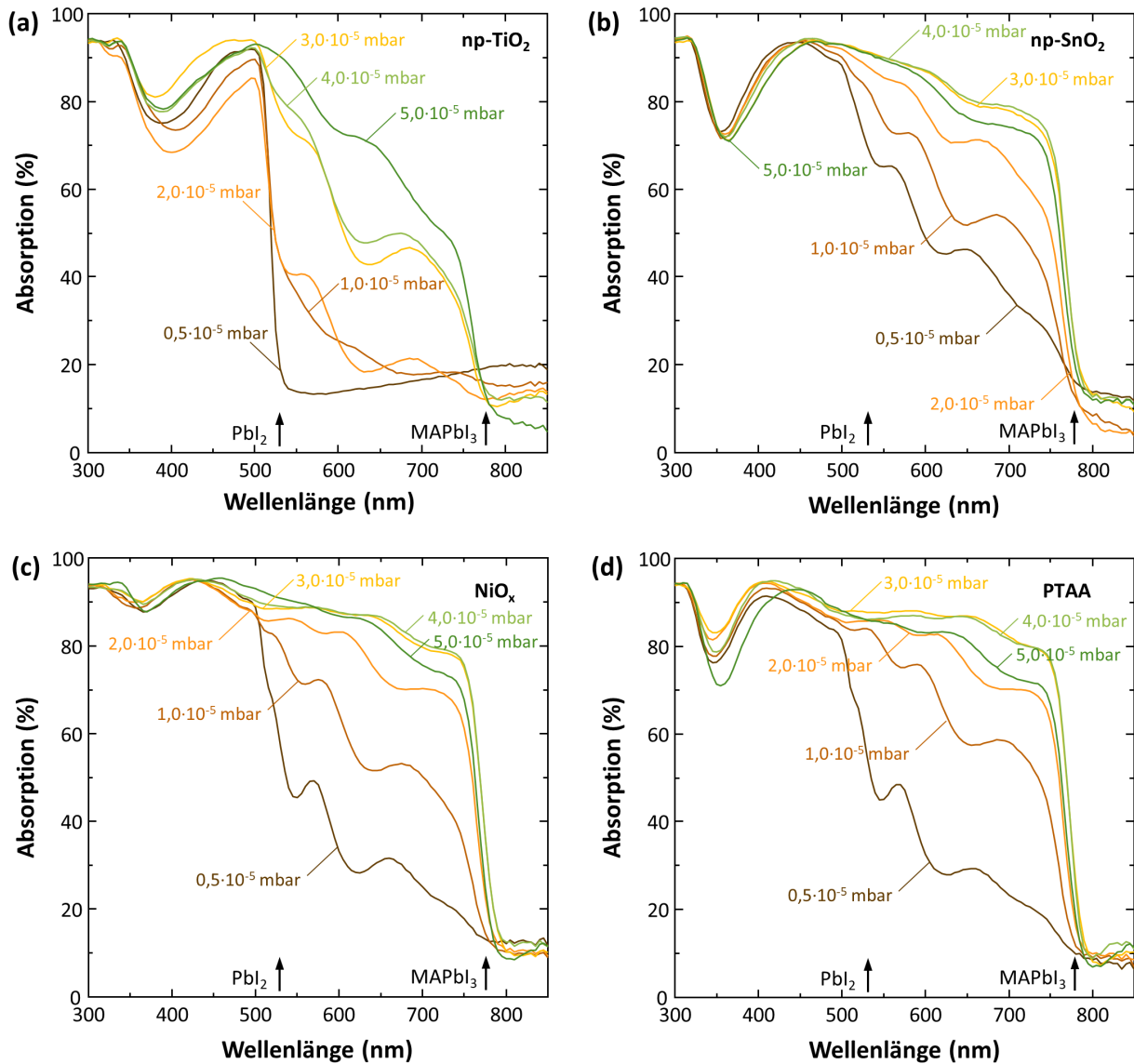


Abbildung 5.2: Optische Absorption von MAPbI₃-Absorbern, die bei variierenden MAI-Partialdrücken auf den Substraten ITO/np-TiO₂ (a), ITO/np-SnO₂ (b), ITO/NiO_x (c) und ITO/PTAA (d) abgeschieden wurden. Die Absorption wurde aus der von der Glasseite aus gemessenen Transmission und Reflexion bestimmt. Die optischen Absorptionskanten von PbI₂ und MAPbI₃ sind mit Pfeilen markiert.

Absorber auf np-TiO₂ wird in der Literatur häufig auf die katalytische Wirkung von TiO₂ zurückgeführt [163, 164], die den Einbau von MAI in die PbI₂-Matrix erschweren und so besonders an der Grenzfläche zu einer PbI₂-reichen Zusammensetzung führen soll [275]. Im Widerspruch hierzu wird im Folgenden noch gezeigt, dass die Unterschiede in der Umwandlung von PbI₂ in MAPbI₃ durch die unterschiedlichen Wachstumsdynamiken der Absorber auf den verschiedenen Substratmaterialien bedingt werden (siehe **Kapitel 5.3**).

Die visuellen Beobachtungen bestätigen sich auch über die aus der gemessenen Reflexion und Transmission berechneten Absorption der MAPbI₃-Absorber (siehe **Abbildung 5.2**). Mit Erhöhung des MAI-Partialdrucks zeigt sich für alle Substrate die deutliche Ausbildung einer Absorptionskante zwischen 750 nm und 800 nm, die auf die Bildung von MAPbI₃ zurückzuführen ist [117]. Im Falle von

MAI-Partialdrücken unter $3,0 \cdot 10^{-5}$ mbar wird eine zweite je nach Partialdruck mehr oder weniger stark ausgeprägte Absorptionskante bei rund 540 nm identifiziert, die PbI_2 mit seiner Bandlücke von 2,3 eV zuzuordnen ist [280]. Der kontinuierliche Übergang von der deutlich ausgeprägten Absorptionskante von PbI_2 beim minimalen MAI-Partialdruck von $0,5 \cdot 10^{-5}$ mbar hin zur jeweils maximalen mittleren Absorption für Partialdrücke oberhalb von $4,0 \cdot 10^{-5}$ mbar verdeutlicht die zunehmende Umwandlung von PbI_2 in photoaktives MAPbI_3 bei Anstieg des MAI-Partialdrucks während der Koverdampfung. In Übereinstimmung mit dem visuellen Eindruck wird im Falle der Abscheidung auf dem np-TiO₂-Substrat selbst beim maximalen MAI-Partialdruck von $5,0 \cdot 10^{-5}$ mbar keine vollständige Umwandlung in MAPbI_3 erzielt. Um ein ähnliches Absorptionsverhalten wie für die anderen drei Substratmaterialien zu erzielen, wäre also eine weitere Erhöhung des Partialdrucks nötig². Im Gegensatz dazu wird bei einem Partialdruck von $0,5 \cdot 10^{-5}$ mbar für np-SnO₂ eine signifikant höhere Absorption als für die anderen Substratmaterialien beobachtet, die auf eine früher einsetzende Bildung von MAPbI_3 hindeutet. Beide Beobachtungen sprechen dafür, dass das Substrat nicht nur, wie von Vakuumdepositionsverfahren erwartet, die Kristallisation des Absorbers beeinflussen kann, sondern zusätzlich auch einen unmittelbaren Einfluss auf die Einlagerung von MAI in die PbI_2 -Matrix zu haben scheint. Zwischen den vollständig umgewandelten Absorbern auf den Substraten np-SnO₂, NiO_x und PTAA sind die Unterschiede in der Absorption gering. Die mittlere Absorption über den kompletten Wellenlängenbereich ist bei einem MAI-Partialdruck von $4,0 \cdot 10^{-5}$ mbar auf PTAA minimal größer als auf NiO_x, diese aber wiederum etwas größer als auf np-SnO₂. Für alle drei gut umgewandelten Absorber wird beim höchsten verwendeten Partialdruck von $5,0 \cdot 10^{-5}$ mbar eine deutliche Abnahme in der Absorption beobachtet, deren Ursprung im Folgenden anhand der fertig prozessierten Solarzellen noch genauer beleuchtet wird.

5.2.2 Solarzellenkenngrößen in Abhängigkeit des MAI-Partialdrucks

Die rein optischen Betrachtungen lassen bereits deutliche Auswirkungen des Substratmaterials und MAI-Partialdrucks auf die fertig prozessierten Solarzellen erwarten, die im Folgenden genauer untersucht werden. Für die folgende Betrachtung muss hervorgehoben werden, dass die Verwendung der untersuchten Substratmaterialien auf zwei verschiedene Bauteilarchitekturen führt. Schichten auf Basis von np-TiO₂ und np-SnO₂ sind elektronenselektiv und führen mit dem lösungsprozessierten Spiro-MeOTAD-Lochleiter auf die Standardbauteilarchitektur ($n-i-p$) für Perowskit-Solarzellen. Schichten auf Basis von NiO_x und PTAA sind hingegen lochselektiv und führen mit einem vakuumprozessierten C₆₀/BCP-Elektronenleiter auf die invertierte Bauteilarchitektur ($p-i-n$).

Generell ist eine Abscheidung von MAPbI_3 auf allen Substraten möglich, jedoch mit erheblichen Unterschieden im genauen Verhalten der resultierenden Solarzellen. **Abbildung 5.3** fasst die Solarzellenkenngrößen aus den Rückwärtskennlinien für Absorber hergestellt bei variierenden MAI-Partialdrücken auf verschiedenen Substraten zusammen. Für alle vier Substratmaterialien wird bei Erhöhung des MAI-Partialdruckes ein deutlicher Anstieg im Wirkungsgrad beobachtet (siehe **Abbildung 5.3a**). Im Falle der Substrate np-SnO₂, NiO_x und PTAA treten starke Zunahmen vor allem im MAI-Partialdruckbereich zwischen $0,5 \cdot 10^{-5}$ mbar und $2,0 \cdot 10^{-5}$ mbar auf, während sich der Wirkungsgrad danach nur schwach ändert. Die genaue Einstellung des MAI-Partialdrucks bei fester

² Höhere MAI-Partialdrücke haben sich prozesstechnisch als weniger geeignet herausgestellt, da diese zu starken Instabilitäten während der Koverdampfung sowie einem starken Abfall der PbI_2 -Depositionsrate führen.

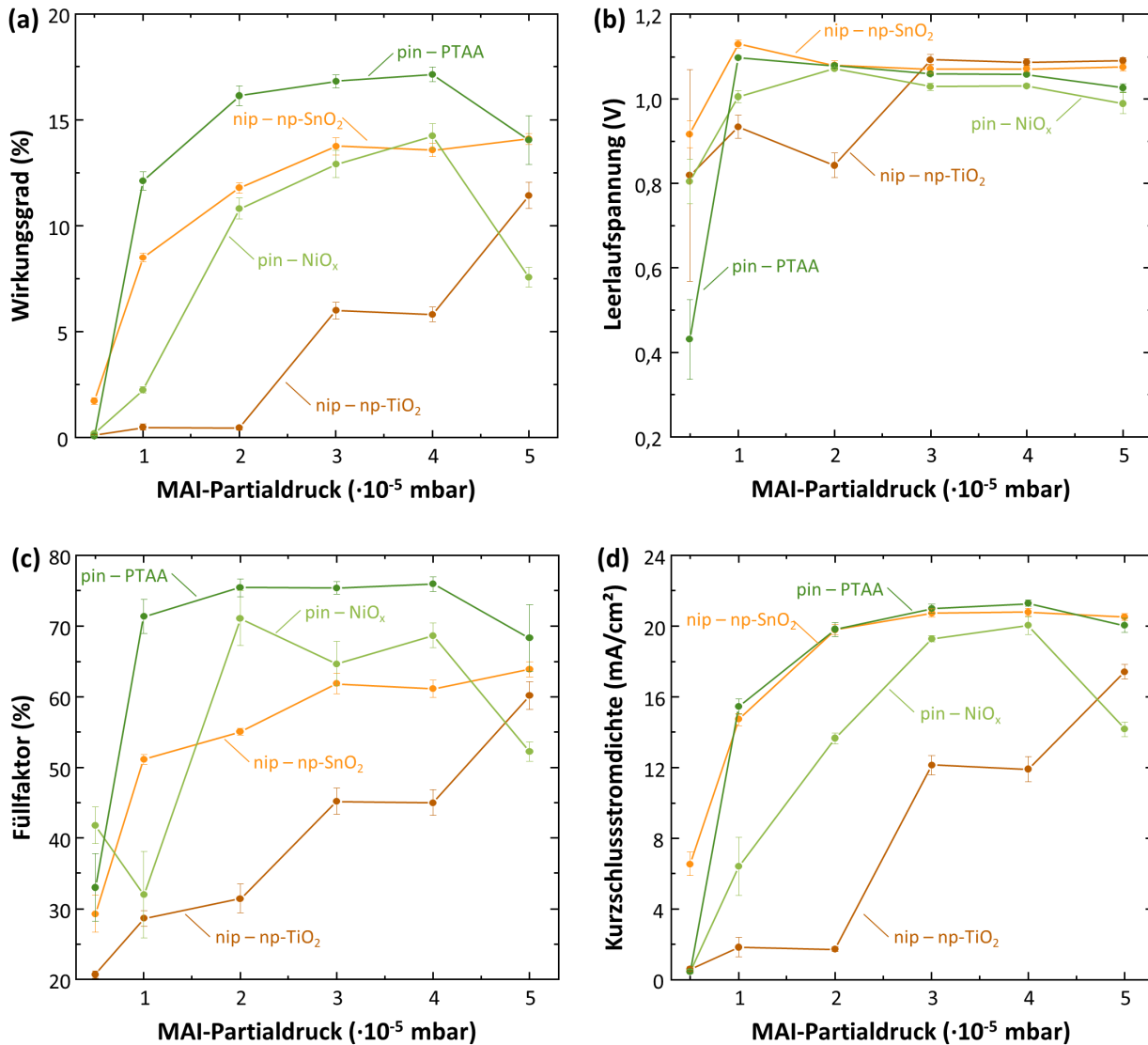


Abbildung 5.3: Solarzellenkenngrößen für MAPbI₃-Absorber, die bei variierenden MAI-Partialdrücken auf verschiedenen Substraten abgeschieden wurden. Gezeigt sind der Wirkungsgrad (a), die Leerlaufspannung (b), der Füllfaktor (c) und die Kurzschlussstromdichte (d). Alle Kenngrößen wurden aus der Rückwärtskennlinie entnommen. Absorber mit identischem MAI-Partialdruck wurden jeweils im selben Aufdampfprozess abgeschieden.

PbI₂-Aufdampftrate ist damit fundamental für die Herstellung hocheffizienter Perowskit-Absorber per Koverdampfung. Die Optimierung des MAI-Partialdruckes ermöglicht Wirkungsgrade bis 17,6 % für Solarzellen auf Basis von PTAA, 15,0 % für NiO_x, 14,6 % für np-SnO₂ und 12,3 % für np-TiO₂, was diese zu den teilweise besten Solarzellen auf Basis eines vakuumprozessierten Absorbers in der jeweiligen Architektur macht [21]. Verantwortlich für den starken Anstieg im Wirkungsgrad ist in erster Linie die Verbesserung im Füllfaktor (siehe **Abbildung 5.3c**) sowie in der Kurzschlussstromdichte (siehe **Abbildung 5.3d**). Variationen im Füllfaktor sind hierbei auf die oben beobachteten Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung insbesondere auch an der Grenzfläche zwischen Absorber und Substrat zurückzuführen. Aufgrund der erwarteten unterschiedlichen Wachstumsdynamiken auf den verschiedenen Substratmaterialien (siehe **Kapitel 5.3**) wird gerade hier eine Änderung in der

Absorberzusammensetzung erwartet, die einen signifikanten Einfluss auf die Ladungsträgerextraktion an der Grenzfläche hat [275]. Eine Abscheidung auf dem organischen Material PTAA liefert hier die höchsten Füllfaktoren, was für eine homogene Zusammensetzung des Absorbers über die komplette Schichtdicke spricht und das Material damit zu einem vielversprechenden Substratmaterial zur Herstellung effizienter koverdampfter Perowskit-Absorber macht.

Das Verhalten der Kurzschlussstromdichten (siehe **Abbildung 5.3d**) stimmt gut mit den Ergebnissen der optischen Charakterisierung der Absorberschichten (siehe **Abbildung 5.2**) überein und spricht für einen mit dem MAI-Partialdruck zunehmenden Anteil an MAPbI₃. Insbesondere für die Substrate PTAA als auch für np-SnO₂ tritt oberhalb von $2,0 \cdot 10^{-5}$ mbar ein Sättigungsverhalten im Wirkungsgrad und der Kurzschlussstromdichte ein, welches auf die vollständige Umwandlung von PbI₂ in MAPbI₃ hindeutet. Weiter zeigt sich für Absorber auf np-SnO₂ bereits bei einem Partialdruck von $0,5 \cdot 10^{-5}$ mbar eine nennenswerte Stromgeneration, die sich für die anderen Fälle erst oberhalb von $1,0 \cdot 10^{-5}$ mbar in ähnlichem Maße einstellt. Verglichen damit ist die Umwandlung auf NiO_x und besonders auf np-TiO₂ erschwert, was zu einem langsamen Anstieg in der Kurzschlussstromdichte führt. Vor allem die auf np-TiO₂ abgeschiedenen Perowskit-Absorber zeigen selbst bei $5,0 \cdot 10^{-5}$ mbar noch einen Anstieg in der Kurzschlussstromdichte, dem Füllfaktor und dem Wirkungsgrad und können in Übereinstimmung mit der optischen Charakterisierung als noch nicht vollständig umgewandelt angesehen werden. Dennoch sind die hier erzielten maximalen Wirkungsgrade für Solarzellen auf Basis von np-TiO₂ von 12,3% hervorzuheben, da die Vakuumabscheidung von Perowskit-Absorbern auf Metalloxiden in der Literatur als besonders herausfordernd beschrieben wurde [275, 256].

Neben der Kurzschlussstromdichte lassen sich auch aus der Betrachtung der Leerlaufspannung weitere Erkenntnisse über die Zusammensetzung der Absorberschichten ableiten (siehe **Abbildung 5.3b**). Es wurde berichtet, dass ein leichter Überschuss an PbI₂ zu einer Reduzierung der defektbedingten Rekombination im Perowskit-Absorber und folglich zu einer Verbesserung in der Leerlaufspannung führen kann [281, 282, 283]. Dieser Effekt lässt sich gut für die hier durchgeführte Variation des MAI-Partialdrucks beobachten. Während die Leerlaufspannung für alle Substratmaterialien für Partialdrücke unter $1,0 \cdot 10^{-5}$ mbar aufgrund der erheblichen Abweichung von der idealen Stöchiometrie einen starken Einbruch aufweist, steigt sie insbesondere für die Substrate np-SnO₂ und PTAA bereits bei einem MAI-Partialdruck von $1,0 \cdot 10^{-5}$ mbar auf Werte bis über 1,1 V an und sinkt danach wieder leicht auf Werte knapp unter 1,1 V. Die Überhöhung in der Leerlaufspannung für geringe MAI-Partialdrücke stimmt dabei gut mit der PbI₂-reichen Zusammensetzung überein, die für dieses Prozessregime sowohl aus der Kurzschlussstromdichte als auch der optischen Charakterisierung geschlossen wurde. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen für die Kurzschlussstromdichte zeigt sich für NiO_x und in besonderem Maße für np-TiO₂ eine Verschiebung der maximalen Leerlaufspannung hin zu höheren MAI-Partialdrücken. Absorber auf np-TiO₂ zeigen selbst bei Drücken von $5,0 \cdot 10^{-5}$ mbar noch keinen Rückgang in der Leerlaufspannung und können somit weiterhin als PbI₂-reich aufgefasst werden. Generell liegen die Leerlaufspannungen der Solarzellen in *n-i-p*-Architektur leicht über denen in *p-i-n*-Architektur, was in erster Linie durch die geringere Selektivität der C₆₀-Transportschicht und die damit verbundene erhöhte nicht-strahlende Rekombination an dieser Grenzfläche erklärt wird [42].

Bereits in der optischen Betrachtung wurde – abgesehen vom selbst bei $5,0 \cdot 10^{-5}$ mbar noch PbI₂-reichen Absorber auf np-TiO₂ – eine leichte Abnahme in der Absorption für hohe MAI-Partialdrücke beobachtet. Diese Abnahme zeigt sich deutlich auch in den Kenngrößen der Solarzellen bei Überschreiten eines MAI-Partialdrucks von $4,0 \cdot 10^{-5}$ mbar, wobei in erster Linie eine Reduktion

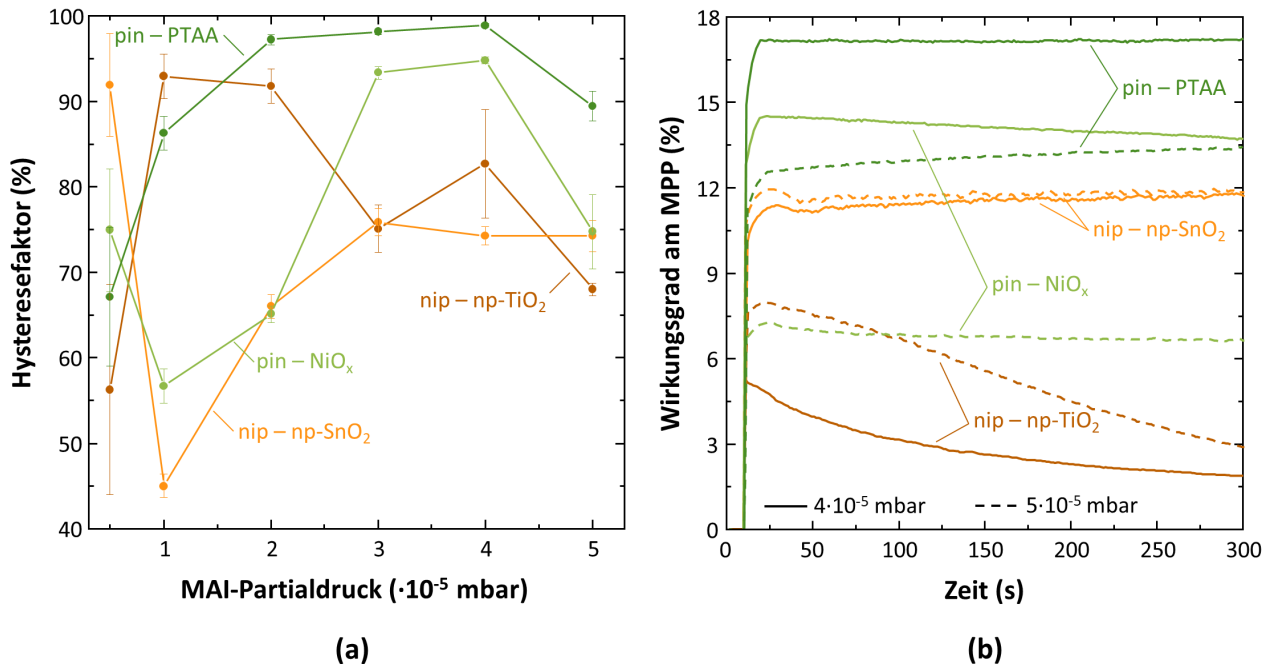


Abbildung 5.4: Einfluss des Substratmaterials auf die Hysterese und Stabilität in Perowskit-Solarzellen. (a) Hysteresefaktor des Wirkungsgrads. Der Hysteresefaktor ist als Verhältnis zwischen dem Wirkungsgrad aus der Rückwärts- und Vorwärtskennlinie definiert. Für MAI-Partialdrücke unter $1,0 \cdot 10^{-5}$ mbar lassen sich keine sinnvollen $I-U$ -Kennlinien erzielen, sodass der Hysteresefaktor fälschlicherweise stabile Solarzellen andeutet. (b) Verhalten der Solarzellen auf unterschiedlichen Substraten im kontinuierlichen Betrieb unter MPP-Bedingungen. Gezeigt sind die zeitlichen Verläufe des Wirkungsgrades für MAI-Partialdrücke von $4,0 \cdot 10^{-5}$ mbar und $5,0 \cdot 10^{-5}$ mbar.

der Kurzschlussstromdichte und des Füllfaktors beobachtet wird. Einerseits kann dies auf eine Abnahme in der Absorberschichtdicke in Folge der erhöhten Streuung von PbI₂-Molekülen in der dichter werdenden MAI-Prozessatmosphäre während der Koverdampfung zurückgeführt werden (siehe auch **Kapitel 4.3.2**). Andererseits muss dies aufgrund des zusätzlich abnehmenden Füllfaktors auch mit einer generellen Veränderung der elektronischen Struktur des Absorbers und dessen Grenzflächen zu den ladungsträgerselektiven Schichten im Falle MAI-reicher Absorber in Verbindung stehen. Der Einbruch wird vor allem für die $p-i-n$ -Architektur beobachtet, was auf einen schädlichen Einfluss MAI-reicher Schichten in unmittelbarer Nähe zur Substratoberfläche, besonders in Kontakt mit einer lochselektiven Ladungsträgerschicht hindeutet. Eine abschließende Studie zum Einfluss MAI-reicher Abscheidebedingungen auf die optoelektronischen Eigenschaften des Absorbers muss an dieser Stelle anschließen.

Auch im Hinblick auf die Stabilität der Solarzellen unter kontinuierlicher Beleuchtung und die häufig in Perowskit-Solarzellen beobachtete Hysterese in der $I-U$ -Kennlinie lassen sich Einflüsse des MAI-Partialdrucks als auch des Substratmaterials beobachten (siehe **Abbildung 5.4**). Grundsätzlich zeigen Solarzellen in $p-i-n$ -Architektur eine weitaus geringere Hysterese in der $I-U$ -Kennlinie als Solarzellen in $n-i-p$ -Architektur (siehe **Abbildung 5.4a**), was mit Berichten aus der Literatur zu Ansätzen mit fullerenbasierten Transportschichten übereinstimmt [205, 79, 284]. Insbesondere lassen sich bei Optimierung des MAI-Partialdrucks für Solarzellen auf Basis eines PTAA-Substrats Hysterese Faktoren um 100% erzielen und damit die Hysterese nahezu vollständig verhindern. Ähnlich dem Verhalten des Wirkungsgrades, liefert der Verlauf des Hysteresefaktors in Abhängigkeit vom

MAI-Partialdruck ein ideales Prozessfenster, dass sich in der Breite und der genauen Position unterscheidet. Verglichen mit PTAA sind Solarzellen auf NiO_x deutlich anfälliger für Hysterese, sodass sowohl bei Partialdrücken unter $3,0 \cdot 10^{-5}$ mbar als auch über $4,0 \cdot 10^{-5}$ mbar eine deutliche Hysterese beobachtet werden kann. Aufgrund der Ähnlichkeit zwischen dem Verlauf der Hysterese-faktoren und der generellen Funktionalität der Solarzellen bei Variation des MAI-Partialdrucks auf verschiedenen Substratmaterialien, kann davon ausgegangen werden, dass beide Effekte demselben Ursprung zugrunde liegen und insbesondere auf die exakte Absorberstöchiometrie zurückzuführen sind. Diese spiegelt sich weiter auch im Verhalten des Wirkungsgrades der Solarzellen unter kontinuierlicher Belastung unter MPP-Bedingungen wider (siehe **Abbildung 5.4b**). Erneut werden nach Optimierung des MAI-Partialdrucks die vielversprechendsten Ergebnisse für Absorber auf PTAA mit stabilisierten Wirkungsgraden von 17,2% nach 5 min kontinuierlicher Beleuchtung erzielt. Konstante Wirkungsgrade lassen sich weiter auch für Solarzellen in Standardarchitektur auf np-SnO_2 realisieren, wobei die stabilisierten Wirkungsgrade aufgrund der vergleichsweise starken Hysterese mit Werten bis zu 11,8% unter den Wirkungsgraden aus der rückwärts gemessenen $I-U$ -Kennlinie liegen. Während für Solarzellen auf np-SnO_2 die stabilisierten Wirkungsgrade mit einem Druckanstieg von $4,0 \cdot 10^{-5}$ mbar auf $5,0 \cdot 10^{-5}$ mbar noch leicht ansteigen, fallen diese für Solarzellen auf PTAA und NiO_x in Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus den $I-U$ -Kennlinien deutlich ab. Generell werden sowohl für Absorber auf NiO_x als auch vor allem für Absorber auf np-TiO_2 keine zeitlich stabilen Ausgangsleistungen realisiert. Letzteres wird erneut der deutlich verzögerten Umwandlung von PbI_2 in MAPbI_3 zugeschrieben und stimmt mit Beobachtungen in der Literatur zum Einfluss von nichtreagiertem PbI_2 überein [275, 256].

Auf Basis dieser Beobachtungen folgt für das ideale Prozessfenster des MAI-Partialdrucks zur Herstellung effizienter und stabiler Solarzellen, dass einerseits genügend MAI bereitgestellt werden muss, um eine vollständige Umwandlung des PbI_2 in MAPbI_3 zu ermöglichen, andererseits jedoch auch MAI-reiche Filme zu vermeiden sind. Wie aus den Verläufen der Solarzellenkenngrößen folgt (siehe **Abbildung 5.3**), kann das Substratmaterial dabei einen Einfluss auf die Position sowie die Breite des Prozessfensters haben. Während Solarzellen auf Basis eines PTAA-Substrats ein vergleichsweise breites Prozessfenster aufweisen, ist es für Solarzellen auf NiO_x -Substraten deutlich schmaler, was sich in erster Linie im Verlauf des Füllfaktors widerspiegelt. Im Fall der beiden $n-i-p$ -Architekturen wird generell eine Verschiebung des idealen Prozessfensters zu höheren MAI-Partialdrücken beobachtet, wobei Solarzellen auf np-TiO_2 nach besonders hohen MAI-Partialdrücken für eine vollständige Umwandlung verlangen. Dass das Substrat nicht nur die Kristallisation des Absorbers beeinflusst, sondern offenkundig auch einen Einfluss auf die chemische Reaktion zwischen PbI_2 und MAI auf dem Substrat und die Einlagerung von MAI in die PbI_2 -Matrix hat, ist erstaunlich und wird im Weiteren dieses Kapitels noch genauer beleuchtet.

5.3 Kristallisationsdynamik auf unterschiedlichen Substratmaterialien

5.3.1 Substrateinfluss auf die morphologischen Eigenschaften

Generell ist im Hinblick auf effiziente Solarzellen die Ausbildung eines möglichst kompakten Absorbers mit ausgedehnten Körnern entlang der Richtung des Stromtransports wünschenswert. Im Falle der Koverdampfung von PbI_2 und MAI wird im Folgenden gezeigt, dass die Wahl des Substratmaterials deutliche Unterschiede in der Absorbermorphologie und diesen fundamentalen Charakteristika des

Absorbers verursacht. **Abbildung 5.5** zeigt die Oberflächen von Perowskit-Absorbern, die bei variierenden MAI-Partialdrücken auf unterschiedlichen Substratmaterialien mit einer Schichtdicke von etwa 400 nm abgeschieden wurden. Unabhängig vom Substratmaterial führt die Variation der Menge an während des Prozesses bereitgestelltem MAI zu deutlichen Unterschieden in der Absorbermorphologie. Bleireiche Schichten für MAI-Partialdrücke unter $2,0 \cdot 10^{-5}$ mbar zeichnen sich dabei jeweils durch die Ausbildung einer ungeordneten, zum Teil nadelförmigen Morphologie ohne klar definierte Kornstruktur aus. Oberhalb eines MAI-Partialdrucks von $2,0 \cdot 10^{-5}$ mbar wird, abgesehen vom Fall der Abscheidung auf np-TiO₂, ein Übergang hin zu einer geordneten und gleichmäßigen Kornstruktur des MAPbI₃ beobachtet. Nadelförmige Rückstände auf der Oberfläche der Absorberschichten, die teilweise auch aus den definierten Körnern herauswachsen, werden allerdings auch bei hohen Partialdrücken noch in geringem Maße beobachtet und werden, wie aus den bleireichen Schichten abgeleitet werden kann, auf die Ausbildung bleireicher Phasen zurückgeführt.

Unterschiede in der Morphologie auf den verschiedenen Substraten zeigen sich einerseits im MAI-Partialdruck ab dem eine geordnete Kornstruktur beobachtet wird, zum anderen aber auch in der Form und Größe der resultierenden MAPbI₃-Körner. Wie schon aus der optischen Betrachtung folgte, deutet auch die Morphologie für den Fall der Abscheidung auf np-TiO₂ auf eine deutlich verzögerte Umwandlung in MAPbI₃ hin, wobei sich selbst bei MAI-Partialdrücken von $4,0 \cdot 10^{-5}$ mbar keine geordnete Kornstruktur ausbildet und die Morphologie weiter auf eine bleireiche Phase hindeutet. Für alle anderen Substrate bilden sich MAPbI₃-Körner mit einer Korngröße zwischen 100 nm und 200 nm aus, welche deutlich kleiner sind als für lösungsbasierte Abscheidungsverfahren, für die Korngrößen bis zu mehreren Mikrometern berichtet wurden [285, 286, 287, 288]. Letzteres dürfte insbesondere dem stark unterschiedlichen Nukleations- und Kristallisationsmechanismus geschuldet sein [289]. Während im Falle der Koverdampfung Nukleation und Kristallisation langsam erfolgen und damit die Bildung vieler kleiner Körner begünstigt wird, wird diese im Falle lösungsbasierter Verfahren instantan durch die schnelle Extraktion des Lösemittels beim Ausheizen des Absorbers oder Hinzugabe eines orthogonalen Lösemittels initiiert, womit die Bildung kleiner Körner effektiv unterdrückt werden kann [290, 291]. Hinzu kommt in lösungsbasierten Verfahren die Kontrollmöglichkeit der Korngröße über das Benetzungsverhalten des Substrats [292]. Möglichst große Körner sind für Solarzellenabsorber generell zu bevorzugen, da sie Rekombinationsverluste in Folge nicht-strahlender Rekombination an Korngrenzen reduzieren [293, 294, 295]. Im Falle der Koverdampfung ist die Beeinflussung der Korngröße aufgrund der starken Reduktion an Prozessparametern hingegen weniger trivial und Korngrößen unter 500 nm üblich [249]. Die sequentielle Abscheidung von PbI₂ und MAI wird als eine Möglichkeit zur Erzielung von Korngrößen von mehreren Mikrometern berichtet [263]. Weiter lässt auch eine erhöhte Substrattemperatur während der Abscheidung einen förderlichen Einfluss auf die Korngröße erwarten. In dieser Arbeit zeigt sich, dass insbesondere auch die Wahl des Substrats einen direkten Einfluss auf die Korngröße der Absorberschichten hat. Während sich die Korngröße auf PTAA und NiO_x mit rund 100 nm nicht nennenswert unterscheidet, bilden sich auf np-SnO₂ rund doppelt so große Körner aus. Im Hinblick auf die Funktion der Solarzellen führen diese größeren Körner allerdings zu keiner nennenswerten Verbesserung im Wirkungsgrad oder der Stabilität der Solarzellen. Im Gegenteil sind Solarzellen auf PTAA mit ihren kleineren Körnern deutlich effizienter als auch unter kontinuierlicher Belastung deutlich stabiler (siehe **Abbildung 5.4**). Wie im Folgenden noch gezeigt wird, lässt sich dieser scheinbare Widerspruch durch die stark unterschiedliche vertikale Kornstruktur zwischen den beiden Substratmaterialien erklären, deren Optimierung gegenüber der lateralen Korngröße für die Funktion der Solarzelle eine deutlich höhere Relevanz aufweist. Verglichen

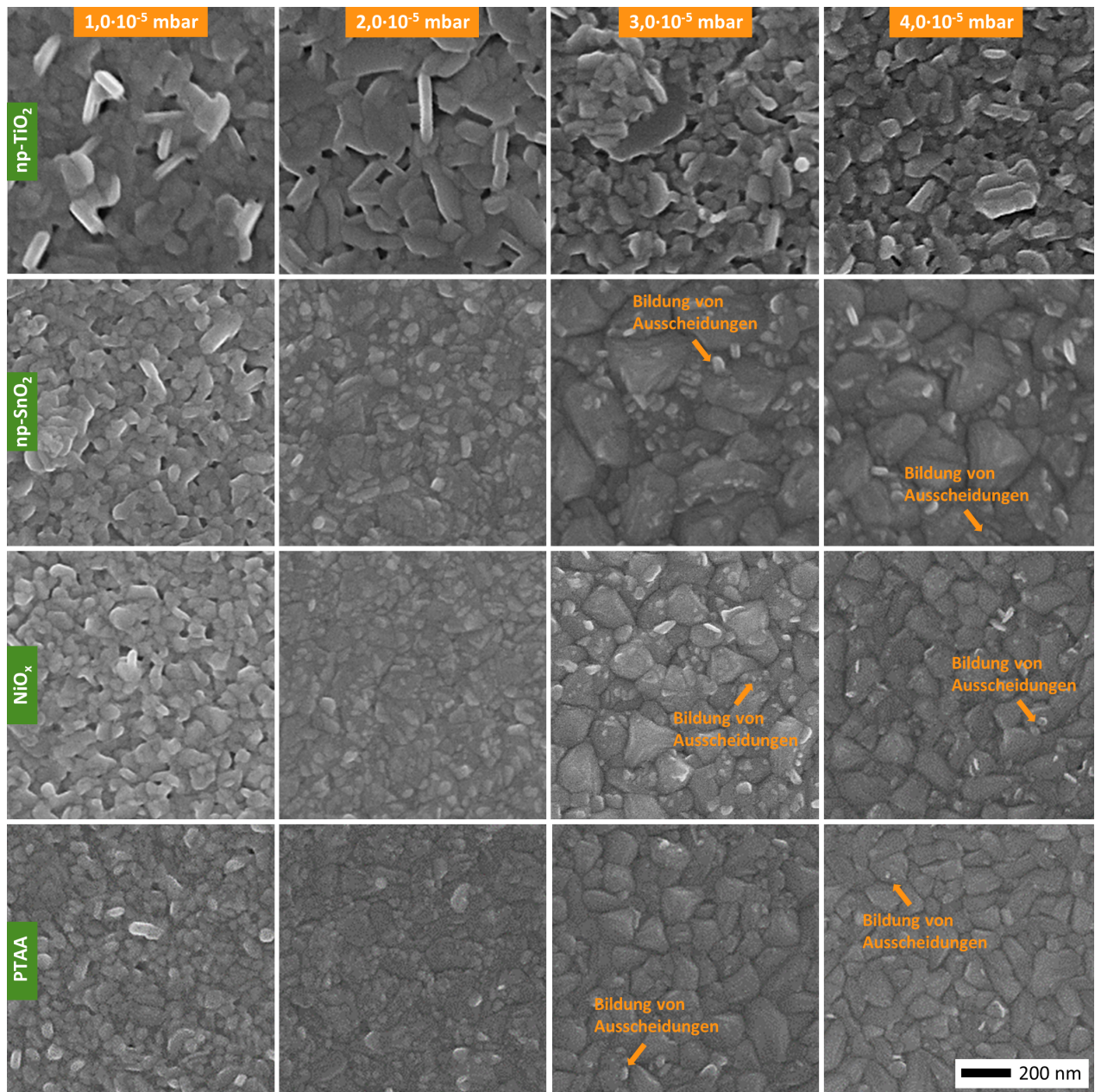


Abbildung 5.5: Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen von MAPbI₃-Absorbern, die bei variierenden MAI-Partialdrücken auf verschiedenen Substratmaterialien hergestellt wurden. Gezeigt sind die Absorberoberflächen nach einem kurzen Reinigungsschritt in Isopropanol. Ausscheidungen, die vermutlich auf bleireiche Phasen zurückzuführen sind, wurden hervorgehoben. Alle Aufnahmen weisen dieselbe Vergrößerung auf. Die Schichtdicke des Absorbers beträgt bei einem Partialdruck von $4,0 \cdot 10^{-5}$ mbar etwa 400 nm (siehe Abbildung 5.10).

mit Absorbern auf np-SnO₂ und NiO_x weisen Absorber auf PTAA ab einem MAI-Partialdruck von $3,0 \cdot 10^{-5}$ mbar zudem eine geringere Anzahl an bleireichen Ausscheidungen auf der Oberfläche auf, was erneut auf eine vereinfachte Bildung von MAPbI₃ hindeutet.

5.3.2 Substrateinfluss auf die kristallografischen Eigenschaften

Um Rückschlüsse auf die kristallografischen Eigenschaften der Absorber auf verschiedenen Substraten zu erlangen, werden Röntgenbeugungsexperimente durchgeführt. **Abbildung 5.6** fasst diese für die verschiedenen Substratmaterialien bei Variation des MAI-Partialdrucks zusammen. Unabhängig vom Substratmaterial weisen alle Proben bei MAI-Partialdrücken unter $1,0 \cdot 10^{-5}$ mbar eine fast vollständig aus PbI₂ bestehende Zusammensetzung auf. Ein schwacher Perowskit-Peak bei $14,1^\circ$ wird bei Abscheidung auf np-SnO₂ ab einem Partialdruck von $0,5 \cdot 10^{-5}$ mbar beobachtet, was die bereits deutlich höheren Kurzschlussstromdichten bei diesen Drücken erklärt (siehe **Abbildung 5.3**). Mit Zunahme des MAI-Partialdrucks zeigt sich anhand der Intensitätsverhältnisse zwischen den dominierenden Beugungspeaks für PbI₂ und MAPbI₃ bei $12,6^\circ$ bzw. $14,1^\circ$ für alle Substratmaterialien die fortschreitende Umwandlung in MAPbI₃, was jeweils gut mit der kontinuierlichen Zunahme in der optischen Absorption sowie der Kurzschlussstromdichte übereinstimmt (siehe **Anhang B** für Zuordnung der Beugungspeaks). Erstaunlich ist, dass die aus den Diffraktogrammen abgeleitete Kristallstruktur auf eine primitive kubische Perowskit-Phase (Raumgruppe $Pm\bar{3}m$) hindeutet und nicht auf die sonst bei Raumtemperatur erwartete raumzentrierte tetragonale Perowskit-Phase (Raumgruppe $I4/mcm$). Letzteres zeigt sich in erster Linie anhand der gegenüber der tetragonalen Phase deutlich reduzierten Anzahl an Beugungspeaks in der höhersymmetrischen kubischen Phase [296]. In dieser Hinsicht wird insbesondere auf allen Substraten ein Fehlen der charakteristischen Aufspaltung des (111)-Peaks der kubischen Phase in die (211)- und (202)-Peaks der tetragonalen Phase bei einem Winkel zwischen 23° und 25° beobachtet (siehe auch **Abbildung C.1** im Anhang). Es ist bekannt, dass MAPbI₃ je nach Temperatur in einer kubischen, tetragonalen oder orthorhombischen Phase vorliegen kann [297]. Eine kubische Kristallphase wird für MAPbI₃ bei Normaldruck allerdings erst ab einer Temperatur von 54°C beobachtet [297, 296]. Dass die kubische Phase in den hier untersuchten vakuumprozessierten Absorbern auch bei Raumtemperatur noch in nennenswertem Volumenanteil auftritt, ist möglicherweise mit einem Einfrieren der kubischen Struktur im Dünnschichtfilm zu erklären. Es kann davon ausgegangen werden, dass während der Koverdampfung von PbI₂ und MAI die Temperatur auf dem Substrat deutlich über Raumtemperatur liegt und die Bildung einer kubischen Phase während des Kristallisationsprozesses damit wahrscheinlich ist. Möglicherweise verhindert dabei die kompakte Filmstruktur die Umwandlung in die tetragonale Phase bei anschließender Abkühlung des Dünnschichtfilms. Ein ähnlicher Effekt wurde zuvor für lösungsprozessierte Absorber beobachtet, die in eine mesoporöse TiO₂-Schicht infiltriert wurden [267]. Gleichzeitig wurde allerdings auch berichtet, dass mit dem Übergang zwischen kubischer und tetragonaler Kristallphase kein gravierender Einfluss auf die optischen und elektrischen Eigenschaften des Absorbers und damit auf die Funktion der Solarzellen zu erwarten ist [298].

Aufgrund der verwendeten Messanordnung in Bragg-Brentano-Konfiguration trägt in der Röntgenbeugungsmessung lediglich der parallel zur Probenoberfläche ausgerichtete Anteil der Gitterebenen zum Messsignal bei. Damit ist ein Peak im Diffraktogramm umso stärker ausgeprägt, je parallel die zugehörige Ebene zur Probenoberfläche orientiert ist. Im Falle von Absorberfilmen auf np-TiO₂ und np-SnO₂ wird eine im Vergleich zu den weiteren Kristallebenen starke Ausprägung der (100)- und (200)-Kristallebenen beobachtet. Für Absorber auf NiO_x und PTAA fallen diese

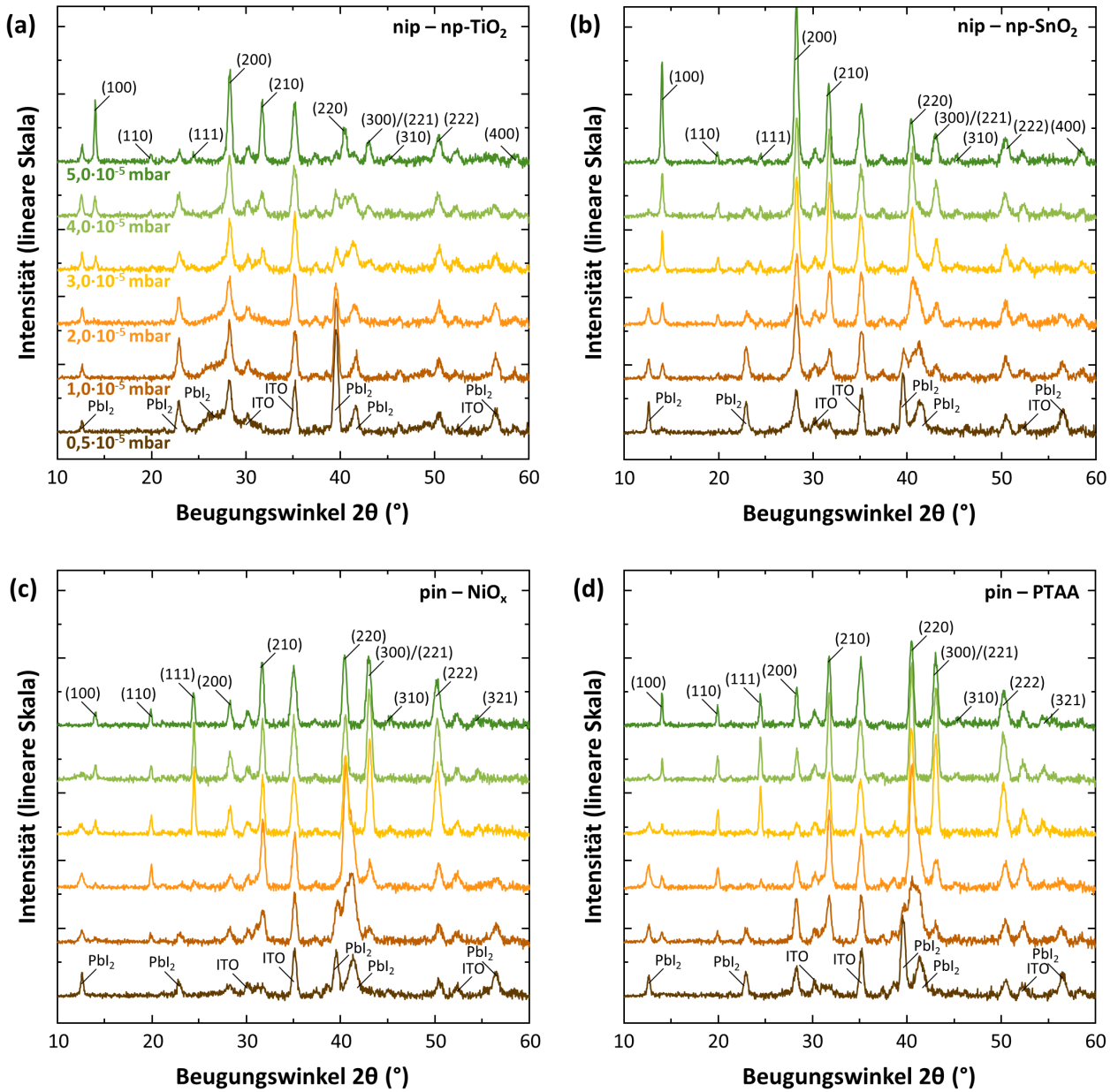


Abbildung 5.6: Röntgenbeugungsuntersuchungen an Perowskit-Absorbern, die bei variierenden MAI-Partialdrücken auf np-TiO₂ (a), np-SnO₂ (b), NiO_x (c) und PTAA (d) abgeschieden wurden.

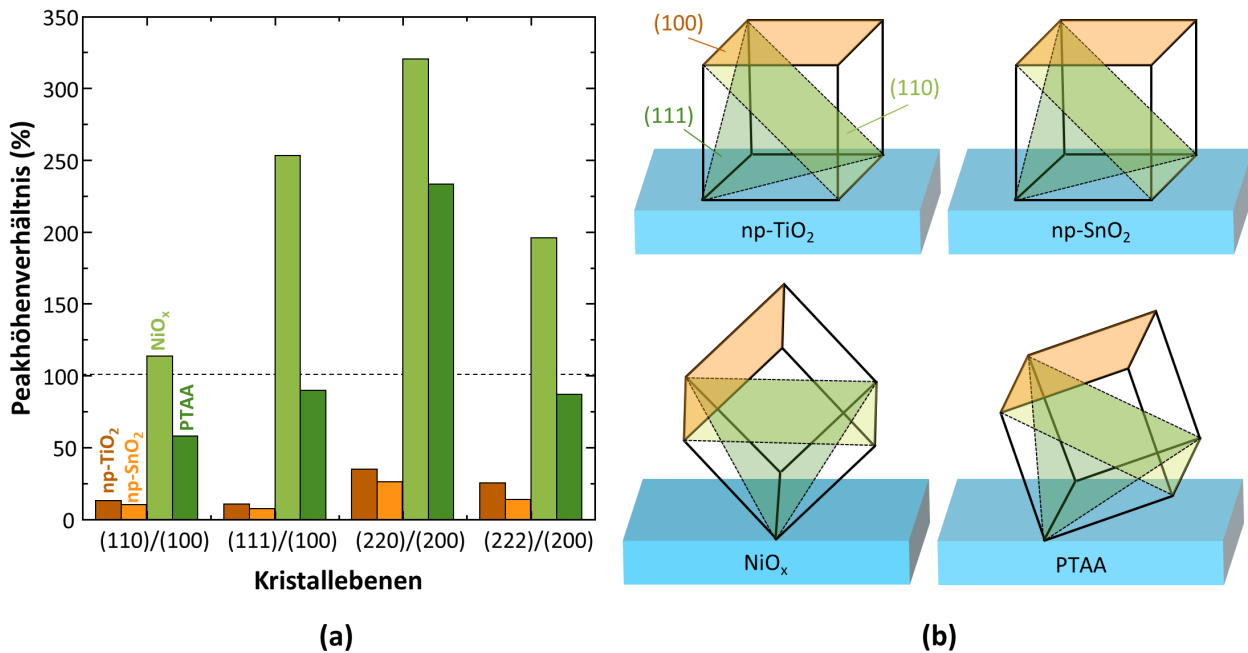


Abbildung 5.7: Textureffekt bei der Vakuumabscheidung von MAPbI₃ auf verschiedenen Substratmaterialien. (a) Vergleich verschiedener Peakhöhenverhältnisse bei Abscheidung auf verschiedenen Substratmaterialien. Die Verhältnisse wurden jeweils für den Fall eines MAI-Partialdrucks von $5,0 \cdot 10^{-5}$ mbar bestimmt. Die Peaks wurden hierfür über eine Gauß-Kurve angefitet. (b) Schematisches Modell für die Ausrichtung der MAPbI₃-Körner auf verschiedenen Substratmaterialien.

Peaks hingegen deutlich schwächer aus, wohingegen die (110)- und (220)-Peaks sowie die (111)- und (222)-Peaks deutlich in der Intensität zunehmen. Die Verhältnisse der Peakhöhen für die relevanten Kristallebenen sind in **Abbildung 5.7a** für die verschiedenen Substratmaterialien gegenübergestellt. Während die Unterschiede für Absorber auf np-TiO₂ und np-SnO₂ nur marginal sind, wird für Absorber auf NiO_x und PTAA eine Zunahme in der Stärke des (110)-, (111)-, sowie des (220)-, und (222)-Peaks um bis zu einen Faktor 3 verglichen mit der Stärke des (100)- bzw. (200)-Peaks beobachtet. Die Veränderungen in den relativen Peakhöhen lassen sich für die kubische Struktur gut anhand eines Textureffekts, d. h. der bevorzugten Ausrichtung einer Kristallorientierung in Abhängigkeit der darunterliegenden Substratschicht, erklären (siehe **Abbildung 5.7b**). Für eine bevorzugte Ausrichtung der (100)-Kristallebenen parallel zur Substratoberfläche sprechen bei Abscheidung auf np-TiO₂ und np-SnO₂ die starken (100)- und (200)-Peaks. Eine leichte Neigung der Kristallebenen zu Gunsten einer parallelen Ausrichtung der (110)- bzw. (111)- Kristallebenen zur Substratoberfläche erklärt für NiO_x und PTAA die Abnahme in der Höhe dieser Peaks bei gleichzeitigem Anstieg in der Höhe des (110)- und (111)-Peaks. Anhand der Unterschiede zwischen NiO_x und PTAA kann geschlussfolgert werden, dass die bevorzugte Ausrichtung der Kristallebenen für den Fall des NiO_x-Substrates noch einmal stärker ausfällt als für den Fall des PTAA-Substrats. Der genaue Einfluss der Kristallorientierung auf die elektronischen Eigenschaften der Solarzellen kann hier nicht überprüft werden. Erste Ergebnisse aus der Literatur sprechen für einen förderlichen Einfluss einer Vorzugsorientierung im Absorber [299, 300, 301, 302]. Dabei wird in erster Linie von einem einfacheren Ladungsträgertransport und folglich verbesserten Füllfaktoren in Folge der Vorzugsorientierung berichtet [303, 300]. In der Tat ist auch in dieser Arbeit der Einfluss auf den Füllfaktor (sowie der Hysterese) hauptverantwortlich für die Unterschiede zwischen den Solarzellen

auf verschiedenen Substraten (siehe **Abbildung 5.3**). Dabei wird für die ähnlich orientierten Proben auf np-TiO₂ und np-SnO₂ ein vergleichbarer Füllfaktor zwischen 60 % und 65 % erzielt, während für Proben auf NiO_x und PTAA mit deutlich abweichender Kristallstruktur Werte über 70 % erreicht werden. Genauere Untersuchungen zum Ladungstransport in den Schichten sind allerdings nötig, um hier endgültige Schlüsse ziehen zu können, da insbesondere auch die Grenzflächen zwischen den Absorbern und den selektiven Schichten sowie die genaue Stöchiometrie einen entscheidenden Einfluss auf die elektrischen Transporteigenschaften der Solarzellen haben [304, 305, 283].

5.3.3 Entwicklung des Perowskit-Wachstums mit der Schichtdicke

Nachdem in der vorausgegangenen Diskussion ein deutlicher Einfluss des Substratmaterials auf die Umwandlung von PbI₂ und MAI in MAPbI₃ sowie die Kristallisation des Absorbers nachgewiesen werden konnte, wird im Folgenden genauer untersucht in welchem Stadium der Abscheidung es zu diesen Unterschieden kommt. Hierzu werden koverdampfte Absorber mit unterschiedlichen Schichtdicken untersucht, die auf den Substratmaterialien np-TiO₂, np-SnO₂ und PTAA abgeschieden wurden. Als Prozessierungsparameter wird eine Rate von 0,5 Å · s⁻¹ und ein MAI-Partialdruck von 4,0 · 10⁻⁵ mbar gewählt, d. h. Werte bei denen jeweils funktionierende Solarzellen abgeschieden werden konnten. **Abbildung 5.8** zeigt die Oberfläche der Perowskit-Absorber in verschiedenen Stadien des Schichtwachstums (kontrolliert durch die Dicke an abgeschiedenem PbI₂). Die Oberflächenmorphologie der dicksten Schichten ($d_{\text{PbI}_2} = 300 \text{ nm}$) stimmt dabei gut mit den Resultaten aus der Variation des MAI-Partialdrucks überein (siehe **Abbildung 5.5**). Geordnete Perowskit-Körner werden auch hier für die Absorber auf np-SnO₂ und PTAA beobachtet, während die Oberfläche der Absorber auf np-TiO₂ stark gestört erscheint. Weiter sind die Körner auf np-SnO₂ auch hier in etwa doppelt so groß wie auf PTAA. Unerwartet komplex verhält sich die Entwicklung der Absorbermorphologie auf den verschiedenen Substraten für geringere Schichtdicken. Eine gute Qualität der Körner mit definierter Kornstruktur wird für dünnere Schichten ($d_{\text{PbI}_2} = 50 \text{ nm}$) auf allen und insbesondere auch auf np-TiO₂ erzielt. Für letzteres Substratmaterial deutet dies auf eine sich stark mit der Dicke des Absorbers verändernde Kristallisationsdynamik hin. Für noch dünnere Absorberschichten ($d_{\text{PbI}_2} = 15 \text{ nm}$ und $d_{\text{PbI}_2} = 5 \text{ nm}$) lässt sich ebenfalls die Ausbildung kristalliner Bereiche erahnen, jedoch mit einer kontinuierlich abnehmenden Korngröße. Die flachen Strukturen mit ihrer geringen Kontrastbildung bei der elektronenmikroskopischen Untersuchung erschweren allerdings die genaue Evaluation für die sehr dünnen Schichten.

Einblicke in die zeitliche Entwicklung des Absorberwachstums während der Koverdampfung gewähren vor allem die Absorber auf np-SnO₂ aufgrund der von Anfang an vergleichsweise großen Körner. Definierte Körner werden hierbei bereits für die dünnsten Schichten ($d_{\text{PbI}_2} = 5 \text{ nm}$) in großer Anzahl beobachtet, die jedoch noch keine komplett geschlossene Schicht ausbilden, an ihren Berührungspunkten aber vereinzelt zusammenwachsen. Letzteres deutet auf ein Volmer-Weber-Wachstum des Absorbers bei der Koverdampfung hin, d. h. ein Wachstum ausgehend von einzelnen Inseln. Die große Anzahl an einzelnen Körnern in diesem Stadium deutet dabei weiter auch auf eine große Anzahl an Nukleationskeimen hin. Mit Erreichen einer kritischen Dicke wird für alle Substrate eine spontane Vergrößerung der Korngröße von wenigen 10 nm auf mehrere 100 nm beobachtet. Dieser Effekt kann auf die sogenannte Ostwald-Reifung zurückgeführt werden. Aufgrund der geringeren thermodynamischen Stabilität von kleineren Partikeln gegenüber größeren, führt ein Auflösen der kleineren Partikel zu Gunsten größerer zu einer Reduktion der freien Energie im System und damit zu einem thermodynamisch stabileren Zustand [306, 307]. Die kritische Dicke für diesen Vorgang

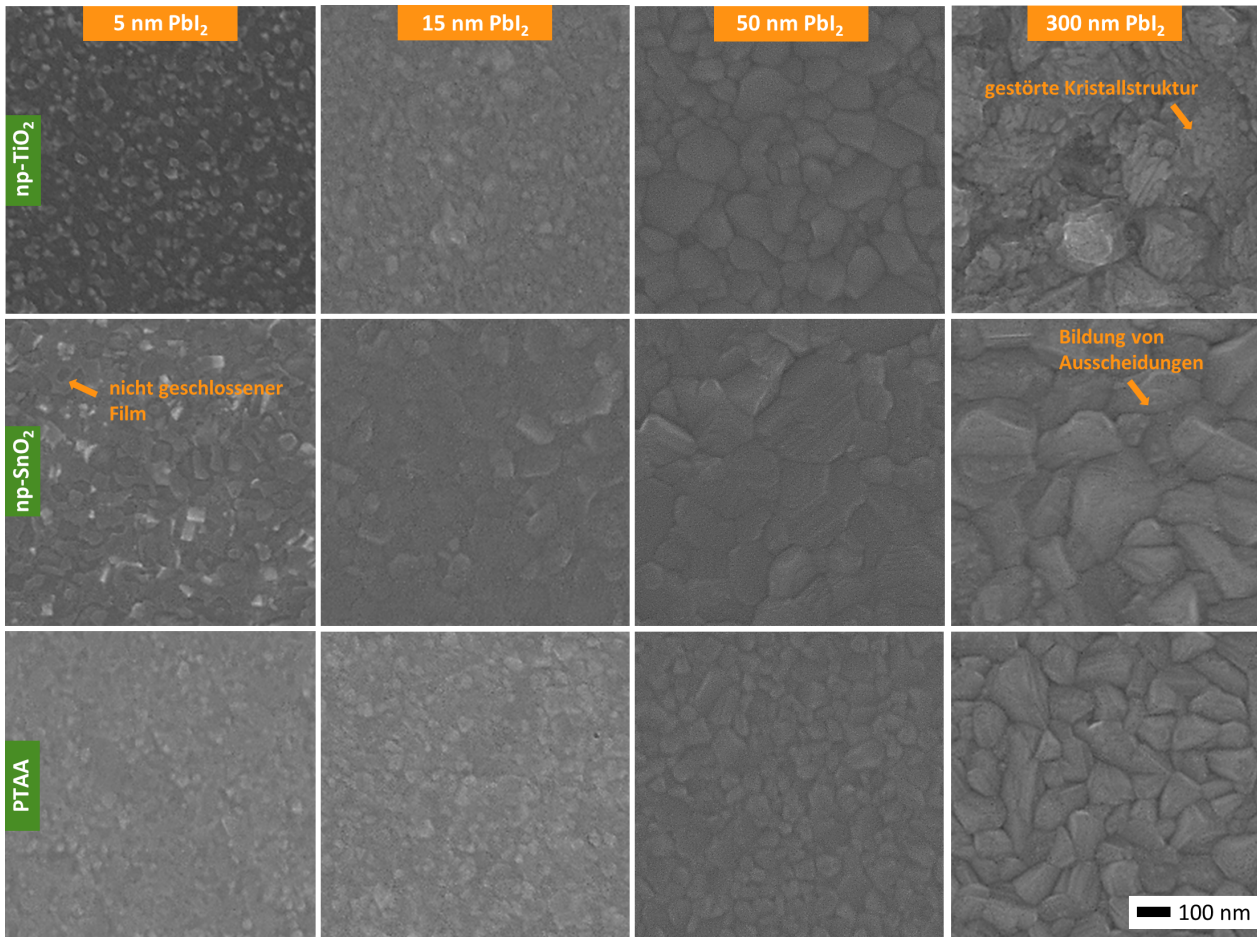


Abbildung 5.8: Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen von MAPbI₃-Absorbern nach verschiedenen Depositionszeiten (eingestellt über die abgeschiedene PbI₂-Schichtdicke) auf unterschiedlichen Substratmaterialien. Die Absorber wurden bei einem MAI-Partialdruck von $4 \cdot 10^{-5}$ mbar abgeschieden und nicht in IPA nachbehandelt. Eine PbI₂-Schichtdicke von 300 nm entspricht einer Absorberschichtdicke von etwa 400 nm.

unterscheidet sich hierbei erheblich zwischen den verwendeten Substratmaterialien. Während sich ausgedehnte Körner auf np-SnO₂ bereits bei einer PbI₂-Dicke von 15 nm ausbilden, treten diese im Falle von np-TiO₂ und PTAA erst ab einer PbI₂-Dicke von 50 nm in nennenswertem Umfang auf. Dies stimmt erneut gut mit den optischen und Röntgenbeugungsuntersuchungen überein, in denen sich die Bildung von MAPbI₃ auf np-SnO₂ als deutlich vereinfacht herausgestellt hat. Der Unterschied in der kritischen Dicke kann in erster Linie auf die unterschiedlichen Größenverteilungen der Körner zurückgeführt werden, wobei für np-TiO₂ und PTAA im Vergleich zu np-SnO₂ eine homogene Verteilung der Korngrößen beobachtet wird und damit eine Unterdrückung der frühzeitigen Verschmelzung einzelner Körner.

Der unmittelbare Vergleich der Absorbermorphologie zwischen den Schichten mit einer PbI₂-Schichtdicke von 50 nm und 300 nm deutet ebenfalls auf grundlegende Unterschiede bedingt durch das Substratmaterial hin. Wie bereits diskutiert wird für die Abscheidung auf np-TiO₂ im Laufe der Koverdampfung eine deutliche Verschlechterung der Morphologie zu Gunsten einer ungeordneten, feinkristallinen Struktur beobachtet. Jedoch zeigen auch Schichten auf np-SnO₂ Anzeichen für eine Verschlechterung mit Zunahme der Absorberschichtdicke. Während sich im Falle der Absorber auf np-

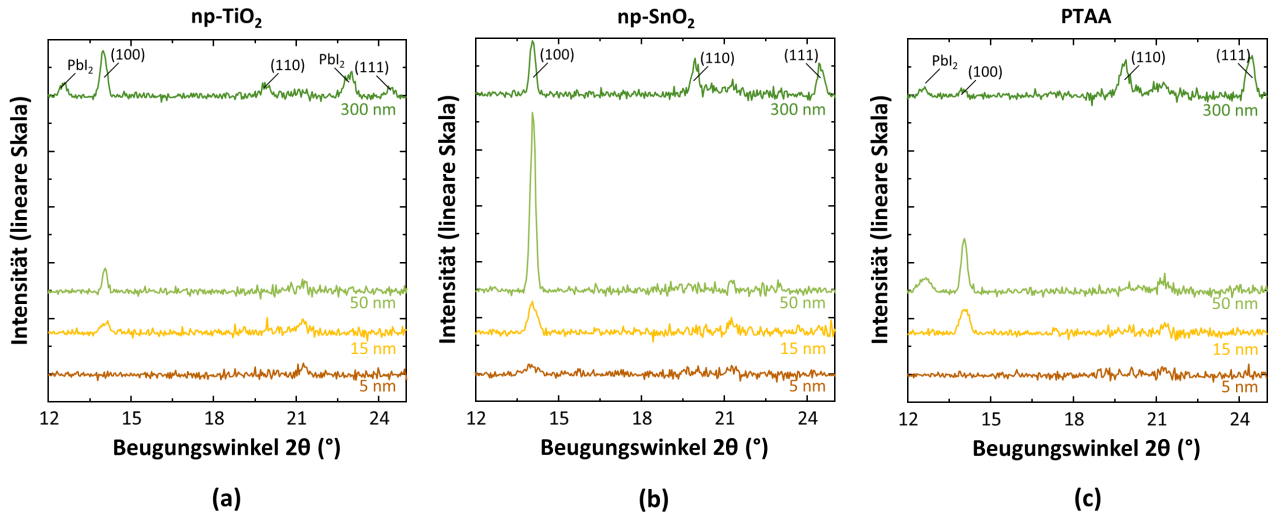


Abbildung 5.9: Röntgenbeugungsuntersuchungen an verschiedenen dicken Absorberschichten (eingestellt über die abgeschiedene PbI_2 -Schichtdicke). (a) Abscheidung auf np-TiO_2 . (b) Abscheidung auf np-SnO_2 . (c) Abscheidung auf PTAA. Alle Absorber wurden bei einem MAI-Partialdruck von $4,0 \cdot 10^{-5}$ mbar abgeschieden. Eine PbI_2 -Schichtdicke von 300 nm entspricht einer Absorberschichtdicke von etwa 400 nm.

SnO_2 mit einer PbI_2 -Schichtdicke von 50 nm noch hochqualitative Körner mit einer kristallografischen Bevorzugung der (100)-Ebene ausbilden (siehe **Abbildung 5.9**), wird für die dickste Schicht ($d_{\text{PbI}_2} = 300$ nm) die Bildung von feinkristallinen Ausscheidungen, wie sie für np-TiO_2 in extremen Maße auftreten, beobachtet, die zu einer Abnahme der kristallografischen Qualität führt. Im Gegensatz hierzu führt die Zunahme der Schichtdicke für Absorber auf PTAA zu einer weiteren Vergrößerung der Körner und wie anhand der Röntgenbeugungsuntersuchung ersichtlich zu einer Vorzugsorientierung entlang der (110)- und (111)- Kristallebenen (siehe **Abbildung 5.9** und **Anhang B** für Zuordnung der Beugungspeaks). Insgesamt korrelieren diese Unterschiede gut mit den Unterschieden in den Kenngrößen der auf diesen Absorbieren basierenden Solarzellen, für die bei Abscheidung auf PTAA die effizientesten Solarzellen realisiert wurden, gefolgt von np-SnO_2 und schließlich np-TiO_2 mit einer erheblich eingeschränkten Funktion.

Um neben den lateralen Kristallisationsprozessen auch Rückschlüsse über das vertikale Wachstum des Absorbers sowie die Grenzflächen zwischen dem Substrat und dem Absorber zu erhalten, werden im Folgenden die Bruchkanten der jeweils dicksten Absorber auf den verschiedenen Substraten untersucht (siehe **Abbildung 5.10**). Ein ungewöhnliches Verhalten, das jedoch mit der vorausgegangenen Diskussion übereinstimmt, zeigen erneut Absorber auf np-TiO_2 . Die Untersuchung des Querschnitts deutet auf eine Zweiteilung des Kristallisationsverhaltens hin. Für die ersten 100 nm bilden sich in Übereinstimmung mit der obigen Diskussion vergleichsweise große Körner, die in der Mitte des Absorbers abrupt in eine feinkristalline Struktur übergehen und auf der Oberfläche in einer amorph erscheinenden Schicht abschließen. Es ist erstaunlich, dass im Falle der Abscheidung auf np-TiO_2 eine negative Entwicklung der Kristallqualität mit Entfernung vom Substratmaterial und nicht etwa in unmittelbarer Nähe zur Substratoberfläche beobachtet wird. Es ist denkbar, dass die polare und vergleichsweise raue Oberfläche des np-TiO_2 -Substrats (siehe auch **Abbildung C.3** im Anhang) zunächst einen förderlichen Einfluss auf die Bildung großer aber unterschiedlich orientierter Körner hat, die beim Zusammenstoßen zu einem abrupten Abbruch des Wachstums führen und damit die Bildung neuer, kleinerer Körner sowie lateraler Korngrenzen begünstigt. Gestützt wird diese Vermutung auch

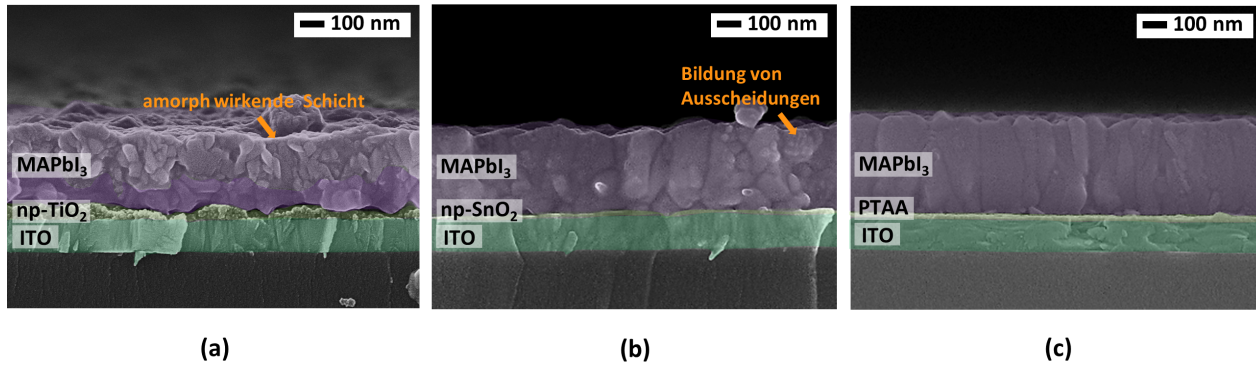


Abbildung 5.10: Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen von MAPbI₃-Absorberbruchkanten auf unterschiedlichen Substratmaterialien. Gezeigt sind MAPbI₃-Absorber auf np-TiO₂ (a), auf np-SnO₂ (b) und auf PTAA (c). Die abgeschiedene PbI₂-Schichtdicke beträgt 300 nm.

durch die große Anzahl an Hohlräumen an der Grenzfläche zum Substrat, die zu einer erheblichen Verschlechterung des elektrischen Kontakts an der Frontelektrode führen. Dies erklärt insbesondere die unzufrieden stellenden Füllfaktoren und Stabilitätseigenschaften (siehe **Abbildung 5.3** und **Abbildung 5.4**), die für Solarzellen auf Basis von np-TiO₂ realisiert wurden. Im Gegensatz hierzu weisen die Absorber auf dem deutlich glatteren np-SnO₂ (siehe auch **Abbildung C.3** im Anhang) eine vertikal deutlich homogenere Kristallisation mit Körnern auf, die sich zum Teil über die komplette Absorberschichtdicke ausdehnen. Kleinere Körner, vor allem an der Grenzfläche zur np-SnO₂-Schicht, werden allerdings auch hier beobachtet. Diese haben einzelne Hohlräume an der Grenzfläche zur Folge, die erneut maßgeblich für Verluste im Füllfaktor der Solarzellen verantwortlich sein dürften. Zusätzlich zeigen sich, wie schon für Absorber auf np-TiO₂, kleinkristalline Veränderungen auf der Oberfläche, sodass auch hier von keinem kontinuierlichen Wachstum der anfänglich gebildeten Körner auszugehen ist. Ein nahezu perfektes Wachstum des Absorbers wird hingegen auf der glatten und unpolaren Oberfläche des PTAA (siehe auch **Abbildung C.3** im Anhang) erzielt. Trotz der deutlich kleineren Körner ist die Kristallisation auf PTAA sowohl lateral als auch vertikal homogen, was die Ausbildung säulenförmiger Körner mit einer deutlich reduzierten Anzahl an vertikalen Korngrenzen begünstigt. Die Ausbildung einer Kristallstruktur mit starker Vorzugsorientierung stimmt dabei auch gut mit den vorab bestimmten kristallografischen Eigenschaften überein. Korngrenzen in Ladungsträgerflussrichtung wird häufig ein schädlicher Einfluss auf den Ladungstransport im Absorber zugeschrieben und sollten daher möglichst verhindert werden [308, 309, 293]. Verglichen mit den anderen beiden Substratmaterialien werden für Absorber auf PTAA so auch die besten Ergebnisse erzielt – sowohl im Hinblick auf den Wirkungsgrad als auch auf die Stabilität der Ausgangsleistung. Die optimierte Morphologie hat dabei insbesondere auch Füllfaktoren über 75 % zur Folge. Damit dominiert der Einfluss der vertikalen Wachstumsdynamik deutlich gegenüber der Korngröße, was qualitativ hochwertige Perowskit-Absorber nicht zwangsläufig an eine laterale Ausdehnung der Körner über mehrere Mikrometer koppelt. Zusammengefasst verdeutlicht der Vergleich zwischen den verschiedenen Substratmaterialien zum einen den starken Einfluss des Substratmaterials auf die Absorberkristallisation, zum anderen aber auch den starken Einfluss der Absorbermorphologie auf die letztlich resultierenden optoelektronischen Eigenschaften der koverdampften Absorber. Die Wahl eines passenden, an den Koverdampfungsprozess angepassten Substratmaterials ist damit fundamental für die Herstellung effizienter koverdampfter Perowskit-Absorber.

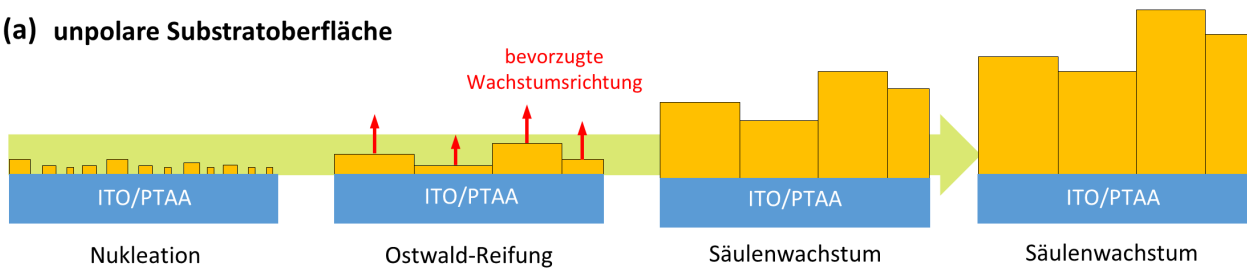
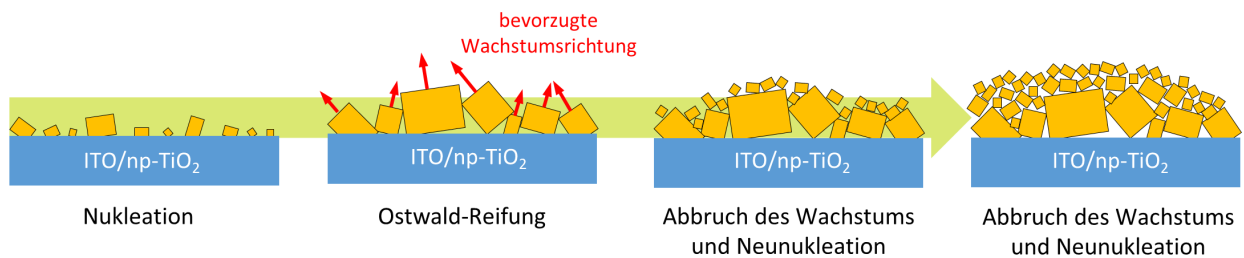
(a) unpolare Substratoberfläche**(b) polare Substratoberfläche**

Abbildung 5.11: Postuliertes Kristallisationsmodell für das Schichtwachstum während der Koverdampfung von PbI_2 und MAI und der simultanen Bildung von MAPbI_3 . (a) Wachstumsprozess auf einer glatten und unpolaren Oberfläche (z. B. PTAA). (b) Wachstumsprozess auf einer rauen und polaren Oberfläche (z. B. np-TiO_2).

5.4 Kristallisationsmodell für koverdampfte Perowskit-Halbleiter

Wie die vorausgegangenen Betrachtungen gezeigt haben, lässt sich für die Koverdampfung von PbI_2 und MAI aufgrund der erheblichen Abhängigkeit vom Substratmaterial kein allgemeingültiges Kristallisationsmodell aufstellen. Es haben sich in dieser Arbeit allerdings zwei besondere Fälle herauskristallisiert, die als Extremfälle für die Kristallisation von Perowskit-Absorbern bei der Koverdampfung angesehen werden können. Anhand der Vorgänge in diesen Fällen kann ein erstes Kristallisationsmodell postuliert werden (siehe **Abbildung 5.11**).

Als erster Extremfall ist das Wachstum auf der glatten Oberfläche von PTAA anzusehen, die ausgehend von Kontaktwinkelmessungen zudem als unipolar ausgemacht wurde (siehe auch **Abbildung C.3** im Anhang). In diesem Fall wird eine homogene Bildung der Nukleationskeime über die Oberfläche erwartet, die in der ersten Phase des Absorberwachstums zu einer gleichmäßigen Bildung kleiner Körner führt (siehe **Abbildung 5.11a**). Das Wachstum wird hierbei einem Volmer-Weber-Wachstumsmechanismus zugeschrieben. Aufgrund der vergleichsweise homogenen Größenverteilung der Körner setzt eine Verschmelzung der kleinen Körner zu größeren Körnern über den Mechanismus der Ostwald-Reifung verzögert ein. Die so gebildeten Körner weisen weiterhin eine homogene Verteilung mit ähnlichen kristallografischen Eigenschaften auf. Letzteres hat zur Folge, dass die Körner mit definierter Vorzugsorientierung entlang einer Säulenstruktur weiterwachsen, d. h. die bevorzugte Wachstumsrichtung näherungsweise der Kornorientierung entspricht, was ein ungehindertes Wachstum senkrecht zur Substratoberfläche erlaubt. Aufgrund des mehr oder weniger senkrechten Wachstums wird die Bildung lateraler Korngrenzen auch für dickere Absorberschichten unterbunden, was einen erleichterten Ladungsträgertransport durch den Absorber erlaubt. Das gleichmäßige Wachstum hat weiterhin die Ausbildung einer glatten und homogenen Grenzfläche zum Substrat ohne die

Bildung nennenswerter Hohlräume zur Folge, was wiederum die Ladungsträgerextraktion an dieser Grenzfläche erleichtert. Dieses Wachstum fördert folglich die optoelektronischen Eigenschaften des Materials und erlaubt die Herstellung qualitativ hochwertiger Absorber. Eine weitere Verbesserung der Absorberqualität wird durch Bildung größerer lateraler Körner über die Reduktion der Anzahl an Kondensationskeimen erwartet. Die Verwendung von noch unpolaren Substratoberflächen sowie das Heizen des Substrats während der Abscheidung können Möglichkeiten sein, um das Wachstum weiter zu optimieren und sollten in Folgestudien untersucht werden.

Als zweiter Extremfall wurde das Wachstum auf der rauen und polaren Oberfläche von np-TiO₂ ausgemacht (siehe auch **Abbildung C.3** im Anhang). Wie im Falle von PTAA kommt es auch hier zunächst zur Bildung von Nukleationskeimen, die allerdings durch die hohe Rauigkeit des Substratmaterials in ihren kristallografischen Eigenschaften weniger homogen sind (siehe **Abbildung 5.11b**). Dennoch wird auch hierbei von einem Vollmer-Weber-Wachstum ausgegangen. Neben der Zunahme des Volumens durch den kontinuierlichen Materieeintrag führt die Ostwald-Reifung auch hier zu einem Verschmelzen kleiner Körner, sodass sich an der Grenzfläche zum Substrat schnell größere Körner ausbilden. In Folge der inhomogenen Kristallorientierungen kommt es im Verlauf des Wachstums allerdings zu einem Zusammenstoßen der Körner, was die bevorzugte Wachstumsrichtung der Körner behindert. Ein ungestörtes Weiterwachsen der Körner wird somit unterbunden, was zur Bildung neuer Kristallisationskeime mit neuen Wachstumsrichtungen und somit zur Bildung kontinuierlich kleiner werdender Körner führt. Sowohl die optischen als auch die kristallografischen Untersuchungen haben dabei gezeigt, dass die Neubildung von Körnern auf bereits bestehenden Körnern deutlich erschwert ist und zu einer gestörten Stöchiometrie zwischen PbI₂ und MAI führt. Die resultierende Schichtdicke der Absorber auf np-TiO₂ ist verglichen mit Absorbern auf PTAA deshalb auch nennenswert geringer (siehe **Abbildung 5.10**). Schichten auf np-TiO₂ bilden im Verlauf folglich selbst bei sehr hohen MAI-Partialdrücken noch eine PbI₂-reiche Zusammensetzung aus. Diese hat – zusammen mit der porösen Grenzfläche zum Substrat – gegenüber Absorbern auf PTAA eine deutliche Verschlechterung der optoelektronischen Eigenschaften und der Solarzellenkenngrößen zur Folge. Eine Verbesserung wird erwartet, wenn die Rauigkeit des Substrats reduziert wird. Auch die Abscheidung einer dünnen unpolaren Zwischenschicht (z. B. C₆₀) lässt Verbesserungen erwarten (siehe auch **Abbildung C.3** im Anhang) und könnte die Beobachtungen diesbezüglich aus der Literatur erklären [256].

Absorber, die auf glattem allerdings ebenfalls polarem np-SnO₂ abgeschieden wurden (siehe auch **Abbildung C.3** im Anhang), sind als Grenzfall zwischen diesen beiden Extremfällen anzusehen. Insbesondere bilden sich hier bereits in einem frühen Stadium große Körner aus, was auf eine geringere Anzahl an Nukleationskeimen zurückgeführt wird. Die inhomogene Korngrößenverteilung führt hier bereits zu einem frühzeitigen Einsetzen der Ostwald-Reifung. Teilweise können sich aufgrund der von Anfang an größeren Körner einzelne durchgehende Säulenstrukturen ausbilden. Die bevorzugte Wachstumsrichtung unterscheidet sich allerdings auch hier zwischen den Körnern, sodass für dickere Absorber mit der Zeit ebenfalls ein gestörtes Wachstum eintritt, was die Bildung kleinerer Körner mit gestörter Stöchiometrie an der Oberfläche sowie lateraler Korngrenzen im Absorber zur Folge hat. Damit sind die unterschiedlichen Wachstumsrichtungen auf np-TiO₂-Substraten nicht nur in dessen höherer Rauigkeit zu begründen, sondern zusätzlich auch auf die polare Oberfläche des np-TiO₂ und np-SnO₂ zurückzuführen (siehe auch **Abbildung C.3** im Anhang). Es wird daher erwartet, dass auch im Falle von np-SnO₂ die Abscheidung einer dünnen C₆₀-Zwischenschicht zu einer Optimierung des Wachstums führen kann.

5.5 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel wurde der Einfluss des Substratmaterials auf die optoelektronischen und kristallografischen Eigenschaften koverdampfeter Perowskit-Absorber untersucht. Dabei hat sich gezeigt, dass die Wahl des Substratmaterials einen erheblichen Einfluss auf das Wachstum sowie die Stöchiometrie der resultierenden Absorber hat. Insbesondere der zur vollständigen Umwandlung in MAPbI₃ nötige MAI-Partialdruck, der im vorausgegangenen Kapitel als wichtige Stellgröße für die Abscheidung stöchiometrischer Perowskit-Absorber eingeführt wurde, variiert deutlich zwischen verschiedenen Substratmaterialien. Für die Abscheidung auf PTAA oder NiO_x werden tendenziell geringere Partialdrücke verlangt als es für die Abscheidung auf np-SnO₂ und vor allem auf np-TiO₂ der Fall ist. Eine präzise Optimierung des Partialdrucks ist folglich für jedes Substratmaterial einzeln durchzuführen. Während im hier untersuchten Partialdruckbereich zwischen $0,5 \cdot 10^{-5}$ mbar und $5,0 \cdot 10^{-5}$ mbar sowohl für die Abscheidung auf PTAA und NiO_x als auch auf np-SnO₂ eine vollständige Umwandlung des abgeschiedenen PbI₂ in MAPbI₃ erzielt werden konnte, hat sich die Vakuumabscheidung auf dem am weitesten verbreiteten Elektronentransportmaterial np-TiO₂ in Übereinstimmung mit der Literatur als besonders herausfordernd herausgestellt [256]. Als Ursache für die Unterschiede in der generellen Prozessierbarkeit auf verschiedenen Substratmaterialien wurden unterschiedliche Wachstumsmechanismen ausgemacht. Dabei konnte zum ersten Mal in der Literatur ein Wachstumsmodell für koverdampfte Perowskit-Absorber auf verschiedenen Substraten postuliert werden. Dieses erlaubt es einen Zusammenhang zwischen den Oberflächeneigenschaften der Substrate und den kristallografischen Eigenschaften der resultierenden Absorber herzustellen und damit die Auswahl an geeigneten Substratmaterialien für die Herstellung effizienter Solarzellen zu erleichtern. Auf der glatten, unpolaren Oberfläche des PTAA wurde ein hochqualitatives, säulenförmiges Wachstumsverhalten beobachtet, das aufgrund der geringen Anzahl an lateralen Korngrenzen einerseits einen effizienten Ladungsträgertransport durch den Absorber gewährleistet, andererseits aufgrund der homogenen Grenzfläche zum Substrat die Ladungsträgerextraktion erleichtert. Generell wurde hierbei die vertikale Kornausdehnung gegenüber der lateralen Korngröße als deutlich wichtiger für die Qualität der koverdampften Perowskit-Absorber identifiziert. Das Wachstum auf np-SnO₂ und vor allem np-TiO₂ wurde hingegen als weniger trivial ausgemacht, wobei unterschiedliche Kristallorientierungen der ersten sich bildenden Körner ohne eine klare Vorzugsorientierung als Hauptgrund für die Schwierigkeiten bei der Prozessierung auf diesen Substraten verantwortlich gemacht wurden. Unter Berücksichtigung dieser erheblichen Unterschiede konnten durch die Wahl eines geeigneten Substratmaterials und gezielte Anpassung des MAI-Partialdrucks Solarzellen auf Basis von PTAA-Lochleiterschichten mit stabilisierten Wirkungsgraden bis über 17% realisiert werden, was diese zu einer der effizientesten Perowskit-Solarzellen in *p-i-n*-Architektur mit einem koverdampften Absorber macht [21].

Weitere Studien sind nötig, um das postulierte Wachstumsmodell für die Koverdampfung zu bekräftigen und zu verfeinern. Insbesondere müssen Studien folgen, die genauere Informationen über die Korneigenschaften während der Abscheidung liefern. Die Methode der Elektronenrückstreubeugung (engl. electron backscatter diffraction, EBSD) wird hierbei als besonders interessant aufgefasst, da diese eine Ortsauflösung der Orientierung einzelner Körner liefern kann und damit die anfängliche Kornorientierungen als Ursache für die unterschiedlichen Wachstumsmechanismen bestätigen kann. Weiter muss die Anzahl an untersuchten Substratmaterialien erweitert werden sowie die Rauigkeit der Substratmaterialien genauer beleuchtet werden. Letzteres erlaubt eine Antwort auf die

Frage ob die hier beobachteten Unterschiede in erster Linie auf unterschiedliche Rauigkeiten oder Oberflächenspannungen zurückzuführen sind. Daraus können Anleitungen für die Wahl geeigneter Substratmaterialien abgeleitet sowie Strategien entwickelt werden, die die Abscheidung auf vermeintlich problematischen Substratmaterialien z. B. durch Oberflächenbehandlungen, Texturierungen oder Zwischenschichten erleichtern können. Im Hinblick auf eines der zentralen technologischen Ziele dieser Arbeit, nämlich der Herstellung vollständig vakuumprozessierter Perowskit-Solarzellen, muss weiter ein vakuumprozessierbares Substratmaterial entwickelt werden, dessen Oberflächeneigenschaften eine ebenso hochqualitative Abscheidung des Absorbers erlaubt, wie sie für das lösungsprozessierte PTAA erzielt wurde. Hierfür wird im folgenden Kapitel die reaktive Elektronenstrahlverdampfung von NiO_x als vielversprechendes Verfahren eingeführt.

Vakuumprozessierte Metalloxide als effektive Ladungsträgerschichten

Nachdem im vorausgegangenen Kapitel das Substratmaterial als fundamental für die Herstellung effizienter koverdampfter Perowskit-Solarzellen ausgemacht wurde, wird im Folgenden die Entwicklung elektronenstrahlverdampfter NiO_x -Schichten als neuartige Lochleiterschicht in Perowskit-Solarzellen diskutiert¹. Beginnend mit einigen technologischen Vorbemerkungen zur Prozessierbarkeit von NiO_x mittels Elektronenstrahlverdampfung wird dabei vor allem auf den Einsatz einer Sauerstoffprozessatmosphäre während der Abscheidung und deren vorteilhafte Einflüsse auf die optischen und elektrischen Eigenschaften der NiO_x -Dünnschichtfilme eingegangen. Der Einsatz dieser reaktiven Elektronenstrahlverdampfung für die Abscheidung von NiO_x ist entscheidend für die Herstellung hochwertiger Oxidfilme und wurde erstmalig für den Einsatz in Perowskit-Solarzellen beschrieben. Demonstriert werden Solarzellenwirkungsgrade über 20 % bei Verwendung von tintenstrahlgedruckten Perowskit-Absorbern (in Zusammenarbeit mit F. Schackmar und H. Eggers am InnovationLab in Heidelberg) und über 15 % bei Integration in vollständig vakuumprozessierte Perowskit-Solarzellen. Damit stellen sich die so hergestellten Transportschichten als exzellente Wahl für den Einsatz in Perowskit-Solarzellen heraus. Mit beiden Resultaten wurden zum Zeitpunkt der Entstehung dieser Arbeit Weltrekorde aufgestellt – einerseits für tintenstrahlgedruckte Perowskit-Absorber und andererseits für vollständig vakuumprozessierte Perowskit-Solarzellen auf Basis einer anorganischen Lochleiterschicht. Abschließend folgt ein kurzer Ausblick zu vollständig vakuumprozessierten Perowskit-Solarzellen unter ausschließlicher Verwendung von Ladungsträgerschichten auf Basis elektronenstrahlverdampfter Metalloxide.

¹ Teile dieses Kapitels sind in ähnlicher Form in der Veröffentlichung T. Abzieher *et al.*: *Electron-Beam-Evaporated Nickel Oxide Hole Transport Layers for Perovskite-Based Photovoltaics*. *Advanced Energy Materials*, 9:1802995, 2019 erschienen [81].

6.1 Motivation und Zielsetzung

Neben der Qualität der Absorberschichten wird die Leistungsfähigkeit einer Perowskit-Solarzelle auch in erheblichem Maße von der Qualität der ladungsträgerselektiven Transportschichten, die sich zu beiden Seiten an den Absorber anschließen, bestimmt [310, 311]. Die fundamentalen Eigenschaften hochqualitativer Ladungsträgerschichten sind dabei: (1) eine geeignete elektronische Struktur zur Gewährleistung der Selektivität gegenüber einer Ladungsträgersorte, (2) eine möglichst hohe Leitfähigkeit für diese Ladungsträgersorte, (3) bei Platzierung auf der Licht zugewandten Seite eine möglichst hohe optische Transparenz sowie (4) eine ausreichende intrinsische Stabilität der Schicht sowie ihrer Grenzfläche zum Absorber. Seit Anbeginn der Perowskit-Forschung spielen Elektronenleiterschichten auf Basis von TiO_2 [312, 313, 74, 76] und SnO_2 [78, 77, 67] eine dominierende Rolle und sind mit Abstand die am häufigsten eingesetzten Materialien für Perowskit-Solarzellen in der Standardarchitektur. Für sie sprechen neben den guten elektronenselektiven Eigenschaften dabei vor allem die hohe optische Transparenz im sichtbaren Wellenlängenbereich, die geringen Materialkosten sowie die gute chemische Stabilität, was Metalloxide generell zu einem vielversprechenden Material für die Anwendung in Perowskit-Solarzellen macht. Wie für die elektronenselektive Schicht, eignen sich Metalloxide ebenso hervorragend für den Einsatz als lochselektive Schicht [314]. Eines der in der Literatur am häufigsten eingesetzten Metalloxide ist dabei Nickeloxid (NiO in stöchiometrischer Phase und NiO_x für alle sonstigen Phasen) [92, 93], das bereits 2014 durch J.-Y. Jeng *et al.* als effiziente Lochleiterschicht in Perowskit-Solarzellen eingeführt wurde [315]. Heute motiviert vor allem die Suche nach einem Ersatz für das teure und im Hinblick auf die Stabilität problematische Lochleiterschichtmaterial Spiro-MeOTAD die rasante Entwicklung von Nickeloxid [87, 311]. Darüber hinaus verlangt die Anwendung einer Lochleiterschicht in Tandem-Solarzellen eine möglichst hohe Transmission durch die dem Licht zugewandte Top-Solarzelle, wobei die starke optische Absorption im dotierten Spiro-MeOTAD erneut als limitierend beschrieben wird [316, 317]. Produktionsseitig konzentrieren sich die meisten Ansätze zur Herstellung der NiO_x -Schicht wie für den Absorber auf lösungsbasierte Verfahren, da sie langfristig eine deutliche Reduktion der Herstellungskosten versprechen [92, 93]. Über lösungsbasierte Verfahren hergestellte NiO_x -Schichten erlauben integriert in Solarzellen stabilisierte Wirkungsgrade bis 19,6 % [318] sowie nach Dotierung bis 20,6 % [319]. Vakuumbasierte Methoden auf der anderen Seite sind seit jeher ein etabliertes Verfahren für die Abscheidung hochqualitativer Metalloxidschichten. Im Hinblick auf die Abscheidung von NiO_x für den Einsatz in Perowskit-Solarzellen hat sich dabei vor allem die Abscheidung per Kathodenzerstäubung durchgesetzt [320, 321, 322, 323]. Hochqualitative Schichten mit ausreichender Leitfähigkeit sind dabei allerdings in aller Regel an die externe Dotierung mit z. B. Kobalt oder Magnesium gebunden [321, 323], was die Komplexität des Abscheidungsprozesses deutlich erhöht. Dennoch beruhen die aktuell effizientesten auf vakuumbasiertem NiO_x abgeschiedenen Perowskit-Solarzellen auf dotiertem NiO_x und erreichen damit stabile Wirkungsgrade bis 18,5 % [323]. Als alternatives Verfahren eignet sich weiter die Elektronenstrahlverdampfung für die Vakuumabscheidung von hochqualitativem NiO_x . Eine erste grundlegende Studie zum Einsatz von elektronenstrahlverdampftem NiO_x in Perowskit-Solarzellen ist im Jahr 2018 erschienen [324], allerdings mit im Vergleich zu gesputterten Schichten deutlich schlechteren Resultaten. Insbesondere die optische Transparenz der mittels Elektronenstrahlverdampfung erzeugten Dünnschichtfilme und damit auch die in Solarzellen erzeugbare Kurzschlussstromdichte konnte dabei als limitierender Faktor für die vergleichsweise geringen Wirkungsgrade von unter 15,5 % in Solarzellen identifiziert werden.

Aufbauend auf dieser Arbeit wird im Folgenden die Herstellung von NiO_x-Schichten per reaktiver Elektronenstrahlverdampfung für den Einsatz als effiziente Lochleiterschicht in planaren invertierten Perowskit-Solarzellen vorgestellt. Dabei liegt der Fokus vor allem auf der Abscheidung hochqualitativer Schichten im Hinblick auf Leitfähigkeit und optischer Transparenz, die ohne extern hervorgerufene Dotierung auskommen und somit einen einfachen Zugang hin zu skalierbaren vakuumprozessierbaren Lochleiterschichten ermöglichen. Unter Verwendung der so hergestellten Lochleiterschichten wird in einem kurzen Ausblick zudem die Realisierbarkeit von Perowskit-Solarzellen auf Basis von vakuumprozessierten vollständig oxidischen Ladungsträgerschichten evaluiert.

6.2 Reaktive Elektronenstrahlverdampfung von NiO_x

6.2.1 Prinzip der reaktiven Elektronenstrahlverdampfung

In diesem Abschnitt wird die Abscheidung von NiO_x in einer Sauerstoffprozessatmosphäre – im Folgenden als reaktives Elektronenstrahlverdampfen bezeichnet – eingeführt und gezeigt, wie diese das Problem einer geringen optischen Transparenz lösen und gleichzeitig auch die Prozessierbarkeit des durchaus problematischen Ausgangsmaterials NiO_x verbessern kann². Als erster Schritt hin zu qualitativ hochwertigen – d. h. optisch transparenten, elektrisch leitfähigen sowie ladungsträgerselektiven – NiO_x-Schichten, wird hier zunächst kurz auf die grundlegenden technologischen Aspekte der Elektronenstrahlverdampfung eingegangen. **Abbildung 6.1a** zeigt anhand eines schematischen Aufbaus eines Elektronenstrahlverdampfers das Prinzip hinter der hier eingesetzten reaktiven Elektronenstrahlverdampfung von NiO_x. Elektronen, die über den glühelektrischen Effekt aus einem Wolfram-Filament gelöst werden, werden über eine entsprechende Elektronenoptik auf das zu verdampfende Material (hier grünes, nicht-stöchiometrisches NiO_x) fokussiert sowie zusätzlich zum Zwecke eines gleichmäßigen Energieeintrags über den Tiegel gerastert. Der hohe Energieeintrag auf das oxidische Ausgangsmaterial führt bereits bei vergleichsweise geringen Leistungen zu einem Aufschmelzen und Verdampfen des Ausgangsmaterials (1).

Abhängig von der Stärke der chemischen Bindung zwischen dem Nickelkation und dem Sauerstoffanion wird bei Wechselwirkung mit dem hochenergetischen Elektronenstrahl ohne zusätzliche Sauerstoffprozessatmosphäre eine Dissoziation von Nickel und Sauerstoff erwartet, die zur Abscheidung nicht-stöchiometrischer NiO_x-Verbindungen führen kann. In der Tat wird ein Anstieg des Basisdrucks in der Prozesskammer um etwa eine Größenordnung beobachtet, sobald das Material zu verdampfen beginnt und eine Rate detektiert wird, was auf eine Trennung von Nickel und Sauerstoff hindeutet. Um den Einbau von metallischen Fremdphasen in den NiO_x-Dünnschichtfilm, der zu einer optischen Eintrübung wie auch zum Verlust der Ladungsträgerselektivität führen kann, zu unterbinden, wird während der Abscheidung ein geringer Fluss an Sauerstoff in die Prozesskammer eingeleitet. Somit kann aufgrund der hohen Wärmeentwicklung um den Eintrittspunkt des Elektronenstrahls mit einer starken Wechselwirkung zwischen dem verdampfenden Material, der Schmelze und der Prozessatmosphäre gerechnet werden, die zu einer Rückoxidation von bereits dissoziiertem NiO_x führen sollte (2). Weitere Reaktionen mit der Sauerstoffprozessatmosphäre sind auch auf dem Weg zwischen Tiegel und Substrat möglich (3). Im letzten Schritt erfolgt dann die Abscheidung des

² Die Entwicklung des elektronenstrahlverdampften NiO_x wurde im Rahmen einer betreuten Masterarbeit von Florian Sutterlüti durchgeführt (siehe Referenz [325]).

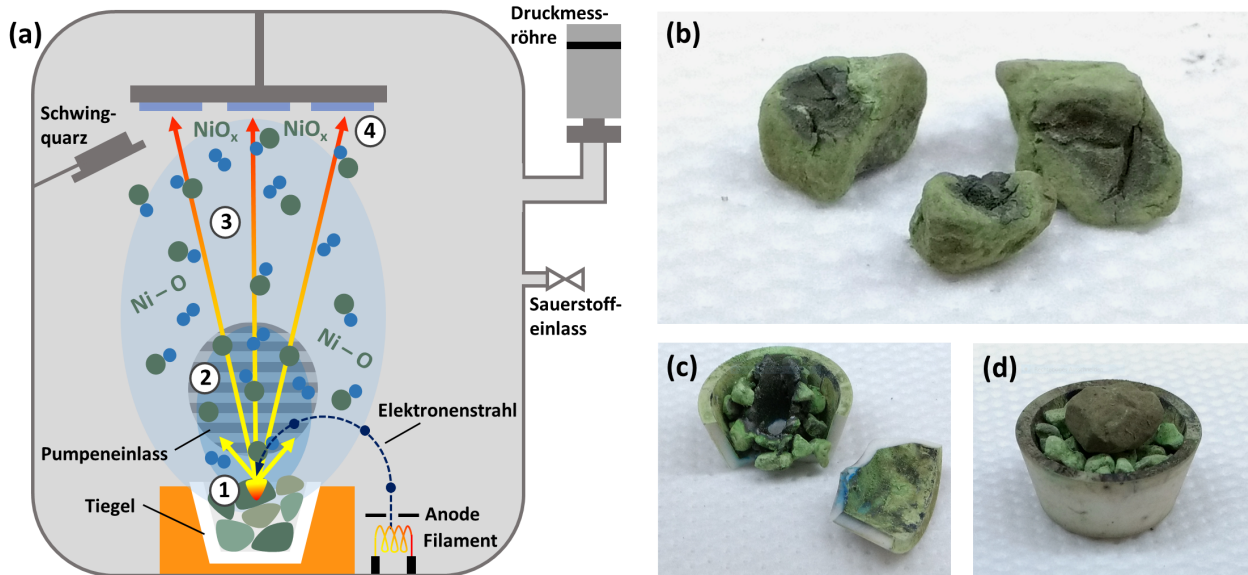


Abbildung 6.1: Prinzip der reaktiven Elektronenstrahlverdampfung von NiO_x und Verhalten der Ausgangsmaterialien. (a) Schematischer Aufbau eines Elektronenstrahlverdampfers zur Abscheidung von NiO_x. Ein Elektronenstrahl trifft auf das im Tiegel befindliche NiO_x und überführt dieses in die Dampfphase (1). Um den Eintrittspunkt des Elektronenstrahls herum wird von einer starken Wechselwirkung mit der Prozessgasatmosphäre ausgegangen (2). Auf dem Weg vom Tiegel zum Substrat kommt es in der Prozessatmosphäre zu weiteren Reaktionsmöglichkeiten (3), bevor das NiO_x auf dem Substrat abgeschieden wird (4). Fotografien des Ausgangsmaterials verdeutlichen die Probleme bei der Prozessierung von NiO_x aufgrund eines stark lokalisierten Aufschmelzens (b), das im ungünstigsten Fall zu einer Beschädigung des Tiegels führen kann (c). Daher eignen sich insbesondere grobkörnige Ausgangsmaterialien für die Abscheidung von NiO_x per Elektronenstrahlverdampfung (d).

verdampften NiO_x auf dem Substrat, das hier aktiv auf eine Temperatur von 15 °C gekühlt wird (4). Der genaue Einfluss der Sauerstoffprozessatmosphäre während der Abscheidung von NiO_x wird im folgenden Abschnitt detailliert untersucht.

6.2.2 Prozessierbarkeit von NiO_x im Beisein einer Prozessatmosphäre

Als besonders herausfordernd bei der Elektronenstrahlverdampfung von NiO_x hat sich das fehlende Aufschmelzen des NiO_x-Ausgangsmaterials herauskristallisiert – insbesondere in Abwesenheit einer Sauerstoffprozessatmosphäre. Im Gegensatz zum Fall von z. B. Titandioxid (TiO₂), das beim Auftreffen des Elektronenstrahls vergleichsweise schnell eine vollständige Schmelze im Tiegel ausbildet, schmilzt NiO_x lediglich um den unmittelbaren Eintrittspunkt des Elektronenstrahls herum auf, was auf die geringe thermische Leitfähigkeit des Materials zurückgeführt werden kann³. Dies führt einerseits dazu, dass die Handhabung des Prozesses deutlich erschwert wird, weil der Elektronenstrahl zielgerichtet auf ein einzelnes Korn des Ausgangsmaterials fokussiert und während des Prozesses ununterbrochen überwacht werden muss, zum anderen jedoch auch in Folge des geringen

³ Auch die Verwendung von feinkörnigem Ausgangsmaterial führt nicht zur Ausbildung einer stabilen Schmelze.

Schmelzenvolumens zu einer reduzierten Materialausbeute und damit einer limitierten Schichtdicke für die abgeschiedenen NiO_x-Dünnschichtfilme. **Abbildung 6.1b** zeigt mehrere Körner des NiO_x-Ausgangsmaterials mit einem Durchmesser von etwa 10 nm nach jeweils einem Aufdampfprozess. Deutlich zu erkennen sind die grau verfärbten, örtlich stark begrenzten Depositionskrater in den Körnern, die durch die Fokussierung des Elektronenstrahls erzeugt werden. Weiter führt die starke Lokalisierung des Energieeintrags zu Verspannungen auf dem Korn, die sich in Form von Rissbildungen auf der Oberfläche bemerkbar machen. Besonders problematisch im Hinblick auf die Prozessierung ist ein lokalisiertes Durchbohren der Körner, wie es beispielsweise im rechten Korn aufgetreten ist und so schnell zu einer Beschädigung des kompletten Tiegels führte (siehe **Abbildung 6.1c**). Um derartigen Vorkommnissen möglichst entgegen zu wirken, erfolgt die Abscheidung von NiO_x hier, wie in **Abbildung 6.1d** gezeigt, ausgehend von einem möglichst voluminösen NiO_x-Korn, das auf eine dicke Lage von feinkörnigem Material positioniert wird und so ein Durchbohren bis zum Tiegel unterbinden soll. Zu beachten ist dabei, dass die Oberfläche des zu verdampfenden Kornes möglichst flach und parallel zur Tiegeloberfläche ausgerichtet ist, um ein reproduzierbares Abdampfverhalten zu gewährleisten. Entsprechend auf die Anwendung angepasste Ausgangsmaterialien wären sinnvoll, sind auf dem Markt jedoch aktuell nicht verfügbar.

Besonders ausgeprägt treten die oben beschriebenen Effekte in Abwesenheit einer Sauerstoffprozessatmosphäre auf. Ohne Sauerstoff werden unter anderem deutlich höhere Leistungsdichten für das Einsetzen des Übertritts in die Dampfphase benötigt, als für den Fall mit Sauerstoff. Gleichzeitig führen die höheren Leistungsdichten bei der spontan einsetzenden Verdampfung zu einem schnellen, lokalisierten Durchbohren des Kornes wie es in **Abbildung 6.1b** gezeigt ist. Es kann davon ausgegangen werden, dass in Abwesenheit einer Sauerstoffprozessatmosphäre das NiO_x-Ausgangsmaterial am Eintrittspunkt des Elektronenstrahls schnell in metallische Phasen dissoziiert, deren Bildung zu einer abrupten Änderung des Wärmetransports im Korn führt und damit das lokalisierte Abdampfverhalten erklärt. Bereits geringe Mengen an zugesetztem Sauerstoff während der Abscheidung verbessern die Prozessierbarkeit des Materials erheblich, indem die benötigten Leistungsdichten reduziert werden und sich gleichzeitig das Abdampfvolumen im Korn spürbar ausdehnt. Letzteres ermöglicht damit auch ausreichend lange Prozessierungszeiten, um Schichtdicken bis 150 nm realisieren zu können. Neben den noch zu diskutierenden Einflüssen der Sauerstoffprozessatmosphäre auf die optischen und elektrischen Eigenschaften der elektronenstrahlverdampften NiO_x-Dünnschichtfilme kann damit bereits festgehalten werden, dass im Prozess zur Verfügung gestellter Sauerstoff zu einer Vereinfachung der Kontrolle des Abscheidungsprozesses führt.

6.3 Einfluss der Prozessatmosphäre auf die Eigenschaften von NiO_x

6.3.1 Chemische Zusammensetzung

Im vorausgegangenen Abschnitt wurde bereits postuliert, dass die während der Abscheidung vorhandene Sauerstoffatmosphäre einen Einfluss auf die chemische Zusammensetzung der resultierenden Dünnschichtfilme hat. In der Tat werden anhand von XPS-Untersuchungen deutliche Unterschiede zwischen NiO_x-Dünnschichtfilmen beobachtet, die im Beisein unterschiedlicher Sauerstoffpartialdrücke abgeschieden wurden (siehe **Abbildung 6.2**). Aufgrund möglicher Dissoziationen des NiO_x-Ausgangsmaterials in Wechselwirkung mit dem hochenergetischen Elektronenstrahl, lässt sich bei Abwesenheit einer Sauerstoffprozessatmosphäre die Bildung von metallischen Nickelphasen, d. h.

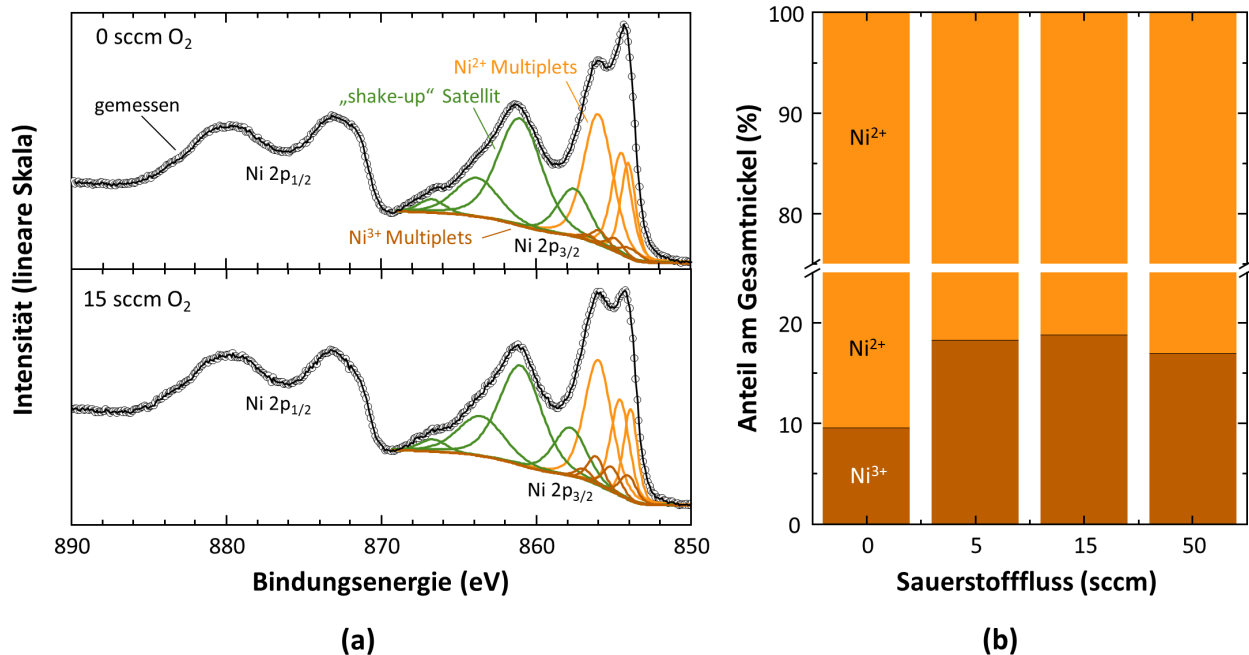


Abbildung 6.2: XPS-Untersuchung an NiO_x -Dünnschichtfilmen hergestellt in unterschiedlichen Prozessatmosphären. (a) XPS-Spektren (Ni 2p) für NiO_x -Dünnschichtfilme hergestellt ohne und mit (15 sccm Sauerstofffluss) Sauerstoffprozessatmosphäre. (b) Vergleich der Anteile an Ni^{2+} - und Ni^{3+} -Ionen in Filmen hergestellt mit verschiedenen Sauerstoffflüssen. Alle NiO_x -Dünnschichtfilme haben eine Schichtdicke von 10 nm und sind auf ITO-Substraten abgeschieden. Grafik adaptiert aus Originalpublikation [81].

einer sub-stöchiometrischen Zusammensetzung, im abgeschiedenen Dünnschichtfilm vermuten. Im Widerspruch hierzu zeigen XPS-Untersuchungen jedoch auch für diese Prozesse eine vollständige Oxidation des abgeschiedenen Materials, was leicht am Fehlen der asymmetrischen Ni $2p_{3/2}$ - und Ni $2p_{1/2}$ -Peaks bei 852,5 eV und 870,0 eV für metallisches Nickel sowie der Ähnlichkeit des gemessenen Spektrums mit dem theoretischen Spektrum für NiO ausgemacht werden kann (siehe **Abbildung 6.2a**) [326, 247, 327, 328]. Bei letzterem sind insbesondere die charakteristischen Bindungsenergien der Multiplet-Peaks für Ni $2p_{3/2}$ und Ni $2p_{1/2}$ sowie die Beobachtung von “shake-up”-Satellitenpeaks zu nennen. Das deutet darauf hin, dass die Menge an während der Dissoziation des Ausgangsmaterials freiwerdendem Sauerstoff bzw. das in der Kammer vorhandene Restgas (Schritt (1) in **Abbildung 6.1a**) bereits ausreichend ist, um eine Rückreaktion innerhalb der Prozesskammer vor Erreichen des Substrats (Schritt (2) und (3) in **Abbildung 6.1a**) zu ermöglichen und so den Einbau von metallischen Phasen auch ohne zusätzlich angebotenen Sauerstoff zu verhindern. Auch in der Literatur wurde die Bildung von NiO_x -Dünnschichtfilmen ohne zusätzliche Sauerstoffatmosphäre bei Abscheidung mittels Elektronenstrahlverdampfung diskutiert [329, 330, 331, 324].

Ein entscheidender Unterschied zwischen den Dünnschichtfilmen mit und ohne zusätzlicher Sauerstoffprozessatmosphäre zeigt sich allerdings deutlich anhand der für NiO charakteristischen Multiplet-Aufspaltung des Ni $2p_{3/2}$ -Peaks (siehe **Abbildung 6.2a**). So zeigt sich ausgehend von den experimentell ermittelten Spektren, dass sich die Zusammensetzung der abgeschiedenen Dünnschichtfilme nicht allein durch das Vorhandensein von Ni^{2+} -Ionen – wie sie für die Bildung von Nickel(II)-oxid zu erwarten sind – beschreiben lässt, sondern auch einen signifikanten Anteil an Ni^{3+} -Ionen enthalten muss. Folglich erfolgt die Kurvenanpassung der experimentell gemessenen Spektren hier mittels Ni^{2+} - und Ni^{3+} -Multipletzuständen, wie von Grosvenor *et al.* vorgeschlagen

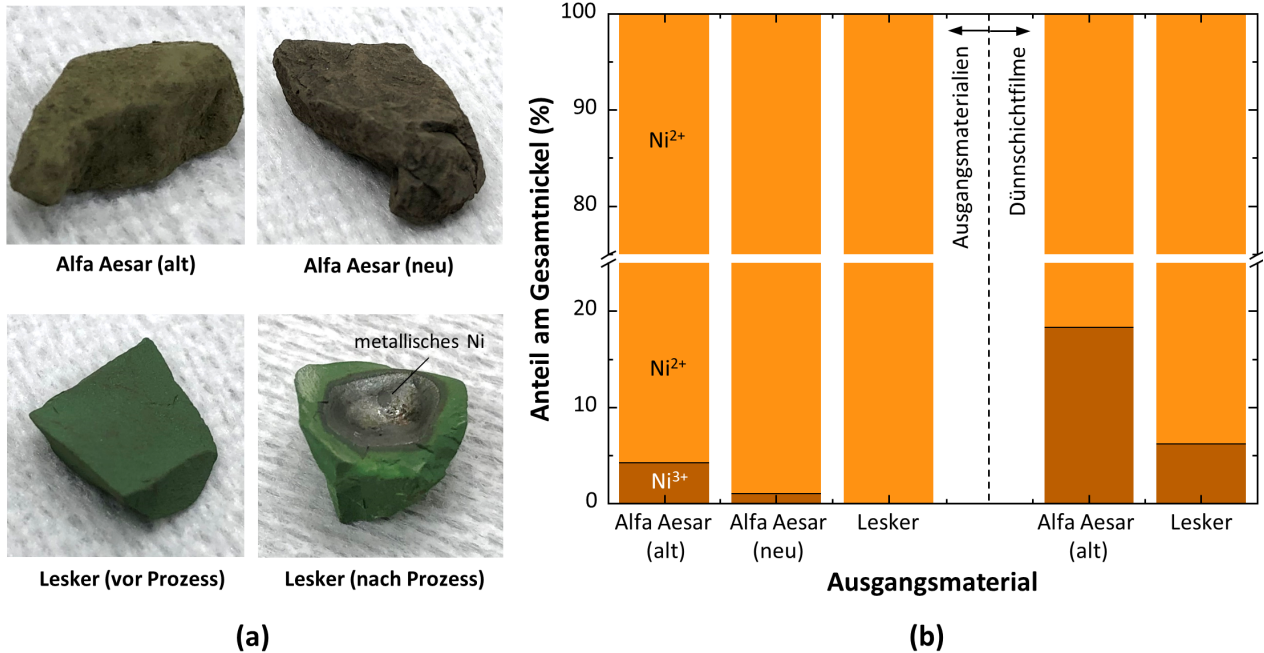


Abbildung 6.3: XPS-Untersuchungen zum Einfluss des Ausgangsmaterials auf die Elektronenstrahlverdampfung von NiO_x. (a) Unterschiedliche Oxidationsstufen können bereits am Farbeindruck der Materialien ausgemacht werden. (b) Sowohl im Ausgangsmaterial als auch in den damit abgeschiedenen Dünnschichtfilmen zeigen sich deutliche Unterschiede im Gehalt an Ni³⁺-Ionen. Beide Dünnschichtfilme wurden in einer Prozessatmosphäre mit 5 sccm Sauerstoffzugabe abgeschieden.

[247]. Die detektierten Ni³⁺-Anteile werden hier mit dem Einbau von sauerstoffreicherem, dreiwertigem Nickel(III)-oxid (Ni₂O₃) in Verbindung gesetzt [332, 247, 328]. Damit sind Filme mit zusätzlichem Ni³⁺-Anteil als leicht überstöchiometrisch, d. h. sauerstoffreich ($x > 1$), anzusehen. Zusätzlich wäre auch die Bildung von Nickel(III)-hydroxiden (z. B. NiO(OH)) denkbar [327], werden allerdings aufgrund der zu vernachlässigenden Mengen an Wasser im gloveboxintegrierten Elektronenstrahlverdampfer sowie der geringen Zersetzungstemperatur der Hydroxid-Verbindungen als weniger wahrscheinlich angenommen. Die quantifizierte Auswertung der Kurvenanpassung zeigt, dass entsprechende Anteile an Ni³⁺-Ionen dabei nicht nur für Filme nachgewiesen werden können, die in Anwesenheit einer Sauerstoffprozessatmosphäre hergestellt wurden, sondern explizit auch für Filme ohne zusätzliche Sauerstoffatmosphäre. Der Anteil an Ni³⁺-Ionen am Gesamtionenanteil steigt jedoch deutlich mit der zusätzlichen Bereitstellung von Sauerstoff von etwa 9,6% für die Probe ohne Sauerstoffprozessatmosphäre (0 sccm Sauerstofffluss) auf 18,3% bis 18,8% für geringe Sauerstoffflüsse von 5 sccm und 15 sccm (siehe **Abbildung 6.2b**). Für noch höhere Sauerstoffflüsse von 50 sccm wird ein leichter Abfall auf 17,0% beobachtet, der auf den sich stark verändernden Abscheideprozess bei den hiermit verbundenen hohen Prozessdrücken im Bereich von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar zurückgeführt werden kann. Die schnelle Sättigung des Ni³⁺-Anteils deutet weiter darauf hin, dass bereits geringe Flüsse unter 10 sccm zu einem stabilen Einbau von Ni³⁺-Ionen führen.

Neben dem Einfluss der Prozessatmosphäre zeigt sich auch eine starke Abhängigkeit der Menge an Ni³⁺-Ionen im resultierenden Dünnschichtfilm vom verwendeten Ausgangsmaterial, das je nach Hersteller selbst bereits nennenswerte Mengen an Ni³⁺-Ionen enthält. Die verschiedenen in dieser Arbeit verwendeten Ausgangsmaterialien weisen bereits im optischen Farbeindruck gewisse Unterschiede auf (siehe **Abbildung 6.3a**), die auf unterschiedliche Oxidationsstufen zurückgeführt

werden können [333]. Das für diese Arbeit verwendete Material der Firma Alfa Aesar zeigt hierbei eine grün-gräuliche Färbung, was auf eine nicht-stöchiometrische Zusammensetzung hinweist. Ein zu Vergleichszwecken nachweislich stöchiometrisches Ausgangsmaterial der Firma Kurt J. Lesker weist hingegen die für reines NiO typische grüne Farbe auf. Wie sich zeigt, führt dieser optische Unterschied auch zu einem leicht unterschiedlichen Verhalten während der Abscheidung. So wird beobachtet, dass das stöchiometrische Material bei der Abscheidung metallische Nickelrückstände im Krater bildet, während diese für den Fall der nicht-stöchiometrischen Materialien nicht beobachtet werden. XPS-Untersuchungen an diesen Ausgangsmaterialien zeigen, dass der Farbeindruck unmittelbar mit der Menge an Ni³⁺-Ionen korreliert (siehe **Abbildung 6.3b**). Wie erwartet, werden für das stöchiometrische Material der Firma Kurt J. Lesker keine Ni³⁺-Ionen detektiert, wohingegen im Material der Firma Alfa Aesar Anteile von bis zu 4,2% am Gesamtnickelanteil gemessen werden. Ungünstigerweise werden allerdings auch Unterschiede zwischen verschiedenen Fertigungslosen der Firma Alfa Aesar beobachtet, die eine reproduzierbare Herstellung der NiO_x-Dünnschichtfilme erschweren. Die Messung der letztlich in den Dünnschichtfilmen eingebauten Menge an Ni³⁺-Ionen für die verschiedenen Ausgangsmaterialien zeigt hierbei, dass die Menge an vorab im Material vorhandenen Ni³⁺-Ionen unmittelbar auch die Menge dieser im Dünnschichtfilm bestimmt – auch wenn die Sauerstoffprozessatmosphäre den Großteil der Ni³⁺-Ionen bedingt. Gleichzeitig scheint die Bildung zusätzlicher Ni³⁺-Ionen durch das Vorhandensein dieser Phase bereits im Ausgangsmaterial begünstigt zu werden. So weist der abgeschiedene Film des Materials von Alfa Aesar einen Ni³⁺-Anteil von über 18% auf, während im Falle des Materials von Kurt J. Lesker lediglich 6% beobachtet werden. Beide Dünnschichtfilme wurden dabei bei einem Sauerstofffluss von 5 sccm hergestellt. Diese Untersuchungen zeigen also einen erheblichen Einfluss des Ausgangsmaterials auf die resultierende Zusammensetzung der elektronenstrahlverdampften NiO_x-Dünnschichtfilme und dass die Bereitstellung eines speziell für die Elektronenstrahlverdampfung entwickelten Ausgangsmaterials damit sinnvoll wäre.

6.3.2 Optische Eigenschaften

Nachdem im vorausgegangenen Abschnitt eine Veränderung der chemischen Zusammensetzung für reaktiv abgeschiedene NiO_x-Dünnschichtfilme zu Gunsten eines erhöhten Anteils an Ni³⁺-Ionen festgestellt wurde, werden im Folgenden die Einflüsse dieser veränderten Zusammensetzung auf die optischen Eigenschaften genauer beleuchtet. Insbesondere die optische Absorption in der NiO_x-Schicht ist aufgrund der Anordnung im späteren Solarzellenschichtstapel vor dem Absorber von besonderer Bedeutung (siehe Inset in **Abbildung 6.4a**). In der Literatur wird vakuumprozessiertes NiO_x im Vergleich zu sonstigen als ladungsträgerselektiven Schichten eingesetzten Metalloxiden (z. B. TiO₂ oder SnO₂) häufig als weniger transparent beschrieben, was mit der limitierten Kurzschlussstromdichte in diesen Solarzellenschichtstapeln in Verbindung gebracht wird [320, 323, 322, 324].

Es zeigt sich in dieser Arbeit, dass die üblichen Verluste in Folge von erhöhter parasitärer Absorption im NiO_x-Dünnschichtfilm für elektronenstrahlverdampftes NiO_x erheblich durch die Verwendung einer Sauerstoffprozessatmosphäre reduziert werden können. Dabei werden mit einer maximalen Transmission für das Glas/ITO/NiO_x-Substrat von bis zu 85% erhebliche Fortschritte im Vergleich zu den ersten in der Literatur berichteten elektronenstrahlverdampften NiO_x-Substraten für den Einsatz in Perowskit-Solarzellen mit Transmissionen unter 70% erzielt (siehe **Abbildung 6.4a**) [324]. Wie aus **Abbildung 6.4b** ersichtlich, reduziert sich die optische Absorption der Glas/ITO/NiO_x-Schichtstapel kontinuierlich mit Erhöhung des Sauerstoffpartialdruckes (hier eingestellt über den

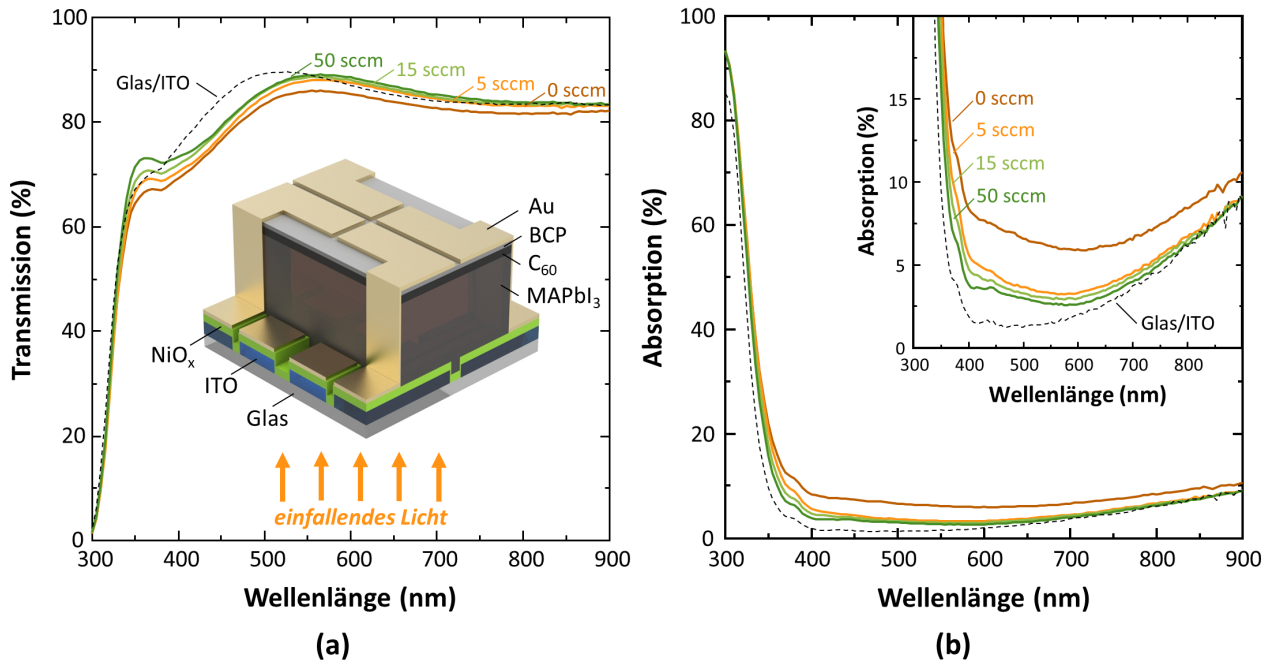


Abbildung 6.4: Optische Transmission und Absorption in elektronenstrahlverdampften NiO_x-Dünnschichtfilmen. (a) Optische Transmission für NiO_x-Filme, die in verschiedenen Sauerstoffprozessatmosphären hergestellt wurden. Der Schichtstapel zeigt die Anordnung der NiO_x-Schicht in der Solarzelle. Aufgrund der Anordnung vor dem Absorber sind Absorptionsverluste in der NiO_x-Schicht zu verhindern. (b) Absorptionsverluste in NiO_x-Filmen, die bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken (hier eingestellt über den Sauerstofffluss) hergestellt wurden. Alle NiO_x-Schichten wurden auf Glas/ITO-Substraten abgeschieden und besitzen eine Schichtdicke von 10 nm. Grafik adaptiert aus Originalpublikation [81].

Sauerstofffluss in die Prozesskammer in sccm) über den kompletten Wellenlängenbereich von 300 nm bis 900 nm. Dabei lässt sich zum einen eine Reduktion im Bereich zwischen 350 nm und 370 nm, wo eine deutliche Schulter im Transmissionsspektrum auftritt (siehe **Abbildung 6.4a**), sowie eine breitbandige Reduktion in der Absorption oberhalb von 400 nm beobachten. Während im Hinblick auf den Einsatz in Perowskit-Solarzellen die Absorption unterhalb von 400 nm aufgrund des geringen Photonenflusses des einfallenden AM1.5G-Spektrums nur von geringer Bedeutung ist, sind die für die reaktive Abscheidung von NiO_x erzielten Verbesserung oberhalb von 400 nm von hervorzuhebender Bedeutung. Dabei führen bereits geringe Sauerstoffpartialdrücke (für Sauerstoffflüsse von 5 sccm) zu einer erheblichen Reduktion in der Absorption bei 550 nm von knapp 3 % absolut im Vergleich zum Fall ohne Sauerstoffprozessatmosphäre. Eine weitere Erhöhung des Sauerstoffpartialdrucks führt im Falle von 50 sccm Sauerstofffluss zwar zu einer weiteren Reduktion um bis zu 0,5 % absolut, fällt jedoch deutlich schwächer aus als der starke Unterschied im Vergleich zur Probe ohne jegliche Sauerstoffzugabe. Letzteres korreliert gut mit dem Sättigungsverhalten im Einbau der Ni³⁺-Ionen, welches anhand von XPS-Untersuchungen weiter oben festgestellt wurde. Die deutlich reduzierte Absorption in NiO_x-Filmen, die im Beisein einer Sauerstoffprozessatmosphäre hergestellt wurden, zeigt sich auch anhand des Absorptionskoeffizientens (siehe **Abbildung 6.5a**). Dabei wird insbesondere eine um eine Größenordnung reduzierte Absorption unterhalb der Bandlückenenergie (deren Bestimmung wird im folgenden Abschnitt diskutiert) beobachtet. Ausgehend von Ellipsometrie-Untersuchungen an mehreren NiO_x-Schichten unterschiedlicher Schichtdicke, die alle in einer Sauerstoffprozessatmosphäre abgeschieden wurden, folgt für den Brechungsindex n ein Wert von 2,0 bis 2,2 über einen

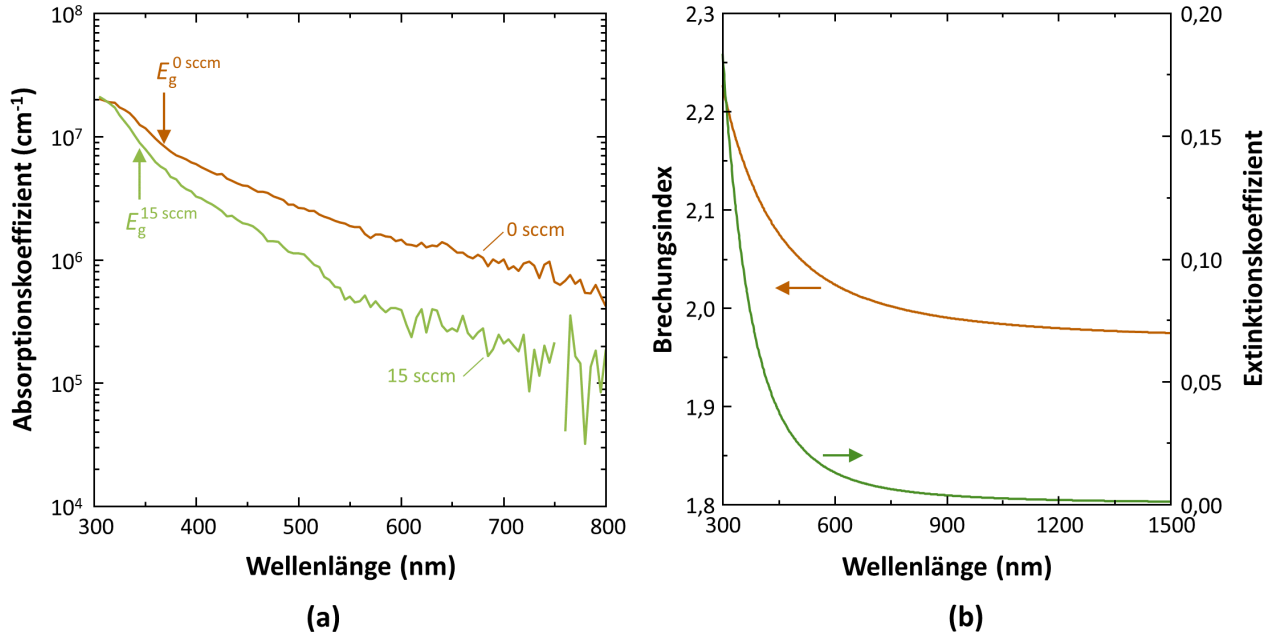


Abbildung 6.5: Optische Eigenschaften elektronenstrahlverdampfter NiO_x -Dünnschichtfilme. (a) Der Absorptionskoeffizient der abgeschiedenen NiO_x -Schichten unter Verwendung einer Sauerstoffprozessatmosphäre zeigt eine deutliche Minderung der Absorption für Energien unterhalb der Bandlückenenergie. Die hier untersuchten NiO_x -Dünnschichtfilme wurden auf Glas/ITO abgeschieden und besitzen eine Schichtdicke von 30 nm. (b) Die mittels Ellipsometrie ermittelten optischen Konstanten für das reaktiv abgeschiedene NiO_x stimmen gut mit theoretischen Werten überein, wobei insbesondere der vergleichsweise geringe Extinktionskoeffizient hervorzuheben ist. Die Schichtdicke der auf Glas abgeschiedenen NiO_x -Dünnschichtfilme variiert zwischen 10 nm und 90 nm. Grafik adaptiert aus Originalpublikation [81].

breiten Wellenlängenbereich, was gut mit in der Literatur berichteten Werten übereinstimmt (siehe **Abbildung 6.5b**) [334, 335, 336]. Hervorzuheben ist der vergleichsweise geringe Extinktionskoeffizient κ von unter 0,04 für Wellenlängen oberhalb von 400 nm. Letzteres steht im Einklang mit der geringen jedoch existierenden Absorption auch in NiO_x -Filmen, die unter Zugabe von Sauerstoff abgeschieden wurden.

Darüber hinaus sprechen weitere Beobachtungen für eine Verbesserung der optischen Eigenschaften in Folge eines Einbaus von Ni^{3+} -Ionen in die Matrix des NiO_x -Dünnschichtfilms. Basierend auf gemessenen Transmissions- und Reflexionsdaten für NiO_x -Dünnschichtfilme hergestellt mit und ohne Sauerstoffprozessatmosphäre, lässt sich die optische Bandlücke E_g sowie deren physikalische Natur über das Verfahren nach Tauc (siehe **Kapitel 3.2.2**) näherungsweise bestimmen [240, 239, 337]. Die hier ermittelten Werte für die Bandlücke von etwa 3,5 eV stimmen dabei gut mit in der Literatur ermittelten Werten für NiO überein (siehe **Abbildung 6.6a**) [338, 339]. Weiter zeigt sich die für NiO erwartete direkte Natur der Bandlücke anhand des Exponentialfaktors $k = 2$ im formalen Zusammenhang $(\alpha h\nu)^k$, sodass ausgehend von beiden Beobachtungen auf die Bildung einer NiO-Matrix geschlossen werden kann. Im Beisein einer Sauerstoffprozessatmosphäre zeigen sich verglichen mit den Filmen ohne zusätzlich bereitgestellten Sauerstoff eine um etwa 200 meV größere Bandlücke. Dies lässt sich beispielsweise mit dem anteiligen Einbau einer chemischen Komponente mit größerer Bandlücke in die NiO-Matrix erklären. Ob diese im Falle von Ni_2O_3 zutrifft, kann aufgrund der Tatsache, dass Ni_2O_3 nicht als Reinstoff bekannt ist und dementsprechend kaum untersucht wurde,

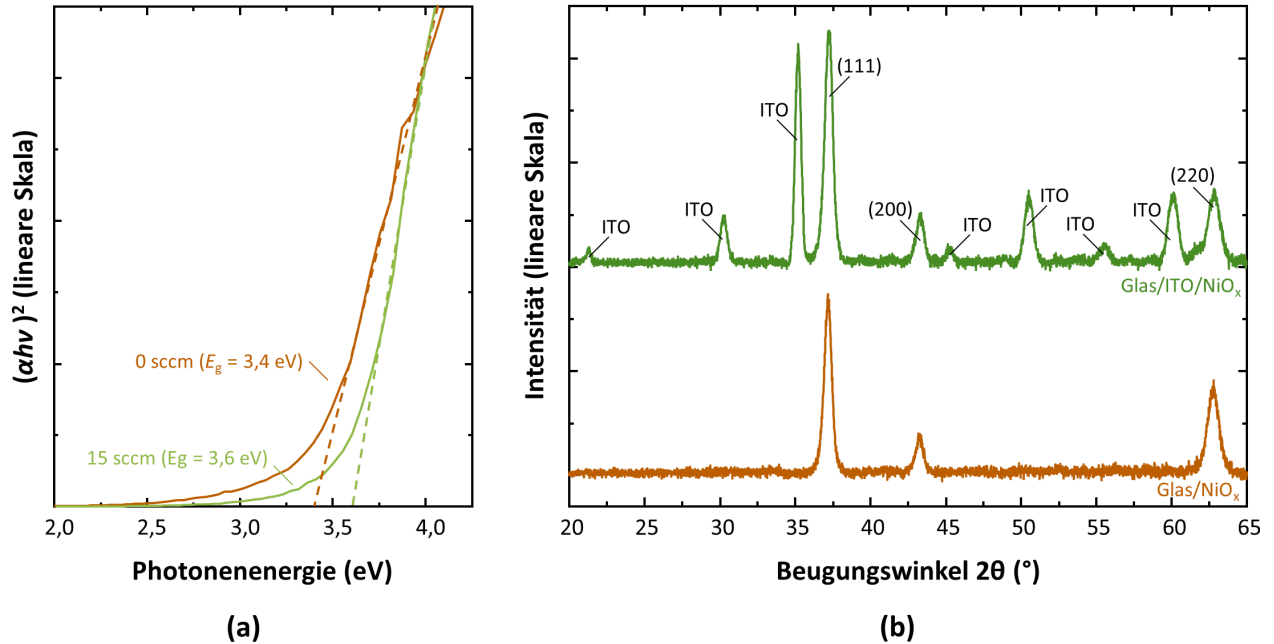


Abbildung 6.6: Optische Bandlücke und Kristallstruktur der NiO_x-Dünnschichtfilme. (a) Die anhand des Verfahrens nach Tauc ermittelte optische Bandlücke zeigt eine leichte Verschiebung der Bandlücke zu größeren Werten bei Zugabe von Sauerstoff, was auf den Einbau einer Phase mit größerer Bandlücke hindeuten könnte. Die hier untersuchten NiO_x-Dünnschichtfilme wurden auf Glas/ITO abgeschieden und besitzen eine Schichtdicke von 30 nm. (b) Röntgenbeugungsuntersuchungen sprechen für eine reine NiO-Matrix ohne die Ausbildung einer metallischen Nickel- oder Ni₂O₃-Phase. Für die Messung wurden 400 nm dicke NiO_x-Filme auf Glas bzw. Glas/ITO verwendet, wobei der NiO_x-Dünnschichtfilm unter Zugabe von Sauerstoff hergestellt wurde. Grafik adaptiert aus Originalpublikation [81].

jedoch nicht abschließend geklärt werden. Für den Einbau einer Fremdkomponente ohne die Bildung einer eigenen ferngeordneten Struktur sprechen auch Röntgenbeugungsuntersuchungen an NiO_x-Filmen, die in Anwesenheit einer Sauerstoffatmosphäre hergestellt wurden (siehe **Abbildung 6.6b**). Das Diffraktogramm zeigt eindeutig die Bildung einer kubisch flächenzentrierten NiO-Matrix (Raumgruppe $Fm\bar{3}m$, JCPDS 78-0423) mit detektierten Beugungspeaks bei 37,2° (111), 43,3° (200) und 62,8° (220) sowohl bei Abscheidung auf Glas als auch auf Glas/ITO. Insbesondere werden keine kristallinen Phasen an metallischem Nickel beobachtet, was im Einklang mit den Ergebnissen der XPS-Untersuchung steht. Weiter zeigen sich, wie vermutet, auch keine weiteren Beugungspeaks, die der Bildung einer kristallinen Ni₂O₃-Phase parallel zur NiO-Matrix zugeordnet werden könnten (JCPDS 14-0481), sodass auch hier eher mit einem Einbau von Ni³⁺-Ionen in die NiO-Matrix gerechnet werden muss. Um möglichst auch schwache Signale detektieren zu können, wurde mit 400 nm eine vergleichsweise dicke NiO_x-Schicht sowie entsprechend lange Integrationszeiten von 13 s pro Messpunkt herangezogen.

6.3.3 Elektrische Eigenschaften

Neben den optischen Eigenschaften der NiO_x-Dünnschichtfilme – mit einem Fokus auf möglichst optisch transparente Schichten – spielen auch die elektrischen Eigenschaften eine entscheidende Rolle im Hinblick auf den späteren Einsatz im Solarzellenschichtstapel. Wünschenswert sind dabei möglichst leitfähige Schichten, um Spannungsabfälle in den selektiven Kontaktschichten zu reduzieren

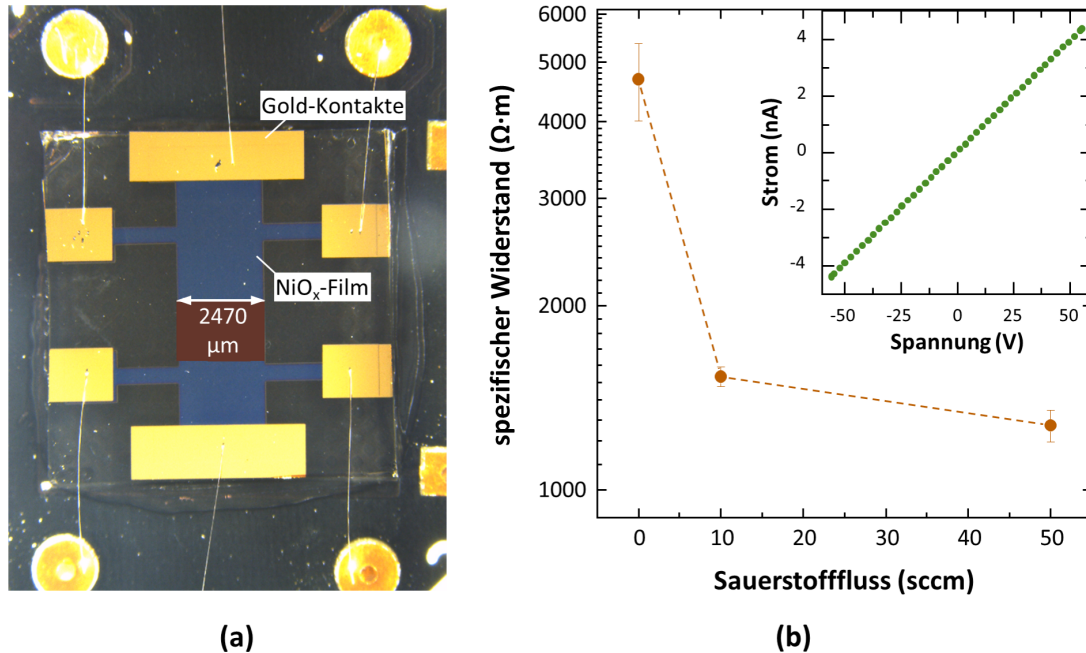


Abbildung 6.7: Leitfähigkeitsmessungen an NiO_x-Dünnschichtfilmen in Hall-Geometrie. (a) Verwendete Probengeometrie für die Messung der (lateralen) elektrischen Leitfähigkeit. Sowohl der NiO_x-Dünnschichtfilm als auch die Goldkontakte wurden definiert durch Masken aufgedampft. Die Dicke der NiO_x-Schicht beträgt etwa 150 nm. (b) Ein deutlicher Effekt des Sauerstoffpartialdrucks auf den spezifischen Widerstand der NiO_x-Schicht wird beobachtet, wobei zusätzlich bereitgestellter Sauerstoff zur Erhöhung der Leitfähigkeit führt. Der Einschub zeigt eine $I-U$ -Kennlinie aus der Messung und betont die geringen Messströme. Grafik adaptiert aus Originalpublikation [81].

und so den Füllfaktor der Solarzelle zu maximieren. Um die Leitfähigkeit der hier hergestellten NiO_x-Dünnschichtfilme insbesondere auch im Hinblick auf den Einfluss der Sauerstoffprozessatmosphäre zu evaluieren, wurden Leitfähigkeitsmessungen in Hall-Geometrie durchgeführt⁴ (siehe **Abbildung 6.7a**). Hierfür wurden sowohl die NiO_x-Dünnschichtfilme als auch die Goldkontakte mit entsprechenden Masken abgeschieden. Wie von Metalloxiden erwartet, sind die spezifischen Widerstände vergleichsweise hoch, mit Werten unter $5,0 \cdot 10^3 \Omega \cdot \text{m}$ jedoch immer noch in einem Bereich, in dem von einem Halbleiter gesprochen werden kann [340]. Ausgehend vom Trend zwischen dem spezifischen Widerstand und dem Sauerstofffluss zeigt sich, dass der Einbau von Ni³⁺-Ionen nicht nur erheblichen Einfluss auf die optischen Eigenschaften der NiO_x-Dünnschichtfilme hat, sondern auch zu einem signifikanten Absenken des spezifischen Widerstands und damit zu einer Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit führt (siehe **Abbildung 6.7b**). Dabei reduziert sich der spezifische Widerstand von $(4,69 \pm 0,68) \cdot 10^3 \Omega \cdot \text{m}$ für den Fall ohne zusätzlich bereitgestellten Sauerstoff auf $(1,53 \pm 0,06) \cdot 10^3 \Omega \cdot \text{m}$ bzw. $(1,27 \pm 0,08) \cdot 10^3 \Omega \cdot \text{m}$ für einen Sauerstofffluss von 10 sccm und 50 sccm. Eine erhöhte Leitfähigkeit wurde in der Literatur für überstöchiometrisches NiO_x bereits berichtet [341]. Es muss angemerkt werden, dass der hier gemessene spezifische Widerstand dem lateralen Ladungsträgertransport zuzuordnen ist und nicht dem tatsächlich für den Einsatz in der

⁴ Die Leitfähigkeitsmessungen wurden dabei extern am Helmholtzzentrum Berlin (HZB) von Dr. Danny Kojda durchgeführt.

Solarzelle relevanten Ladungsträgertransport durch die Schicht hindurch. Es kann jedoch als generelle Materialeigenschaft davon ausgegangen werden, dass auch der vertikale Ladungsträgertransport demselben Trend zwischen spezifischem Widerstand und Sauerstofffluss folgen wird.

Wie bereits für die Abnahme in der Absorption sowie den Einbau von Ni³⁺-Ionen scheint sich auch hier ein Sättigungsverhalten bemerkbar zu machen, was die Abnahme im spezifischen Widerstand direkt auf den Einbau von Ni³⁺-Ionen zurückführen lässt. Ob der Einbau von Ni³⁺-Ionen und die damit beobachtete Zunahme in der elektrischen Leitfähigkeit mit Bereitstellung von Sauerstoff durch eine Erhöhung der Ladungsträgerbeweglichkeit oder Ladungsträgerdichte in Folge eines Dotiereffekts begründet liegt, konnte hier nicht abschließend geklärt werden. Wie aus der *I-U*-Kennlinie (siehe **Abbildung 6.7b**) ersichtlich, begrenzt die geringe Leitfähigkeit der Proben den durch diese getriebenen Messstrom erheblich, sodass keine verlässliche Hall-Spannung extrahiert werden konnte, die diese Frage beantworten könnte. XPS-Untersuchungen zur Bestimmung der Lage der Valenzbandoberkante in den NiO_x-Dünnschichtfilmen deuten auf eine Reduzierung des Abstandes zwischen Valenzband und Fermi-Niveau bei Zugabe von Sauerstoff hin (siehe auch **Abbildung C.4** im Anhang), was für einen Dotiereffekt bei Einlagerung von Ni³⁺-Ionen spricht. Genauere Studien hierzu sind jedoch nötig. Es lässt sich im Hinblick auf den Einsatz in Solarzellen erwarten, dass reaktiv abgeschiedene NiO_x-Dünnschichtfilme damit nicht nur wegen der verbesserten optischen Eigenschaften sinnvoll sind, sondern auch weil die verbesserte Leitfähigkeit eine spürbare Verbesserung im Füllfaktor erwarten lässt.

6.4 Perowskit-Solarzellen mit NiO_x-Ladungsträgerschichten

6.4.1 Bauteiloptik in Abhängigkeit der NiO_x-Schichtdicke

Nachdem im vorausgegangenen Abschnitt die fundamentalen Eigenschaften elektronenstrahlverdampfter NiO_x-Dünnschichtfilme und der vorteilhafte Einfluss einer Sauerstoffprozessatmosphäre auf die optischen und elektrischen Eigenschaften diskutiert wurde, wird im Folgenden nun die Integration dieser Lochleiterschichten in Perowskit-Solarzellen untersucht. In der Literatur wird vakuumprozessiertes NiO_x häufig als weniger transparent beschrieben als andere für den Einsatz als ladungsträgerextrahierende Schicht herangezogene Metalloxide (z. B. TiO₂ oder SnO₂) [320, 323, 322, 324]. Wie weiter oben bereits ausführlich diskutiert, lässt sich die parasitäre Absorption im NiO_x-Dünnschichtfilm durch die Verwendung einer Sauerstoffprozessatmosphäre maßgeblich reduzieren, was Schichten erlaubt, die im Vergleich zum Glas/ITO-Substrat lediglich eine zusätzliche mittlere Absorption von rund 1% absolut im Wellenlängenbereich zwischen 350 nm und 800 nm aufweisen. Neben dem starken Einfluss der chemischen Zusammensetzung der NiO_x-Schicht auf die optischen Eigenschaften hat insbesondere auch die Schichtdicke selbst einen Einfluss auf die letztlich im Absorber generierbaren Ladungsträger und damit auf den Wirkungsgrad der Solarzelle. **Abbildung 6.8** verdeutlicht den Einfluss der NiO_x-Schichtdicke auf die parasitäre Absorption im Substrat Glas/ITO/NiO_x. Erwartungsgemäß nimmt die Absorption dabei deutlich mit dem Anstieg der NiO_x-Schichtdicke zu (siehe **Abbildung 6.8a**), wobei ein starker Einfluss der Schichtdicke vor allem im Wellenlängenbereich zwischen 375 nm und 500 nm – also erneut unterhalb der optischen Bandlückenenergie des NiO_x-Dünnschichtfilms – beobachtet wird. Die mittlere Absorption im Wellenlängenbereich zwischen 350 nm und 800 nm steigt dabei von etwa 4% absolut für eine NiO_x-Schichtdicke von 10 nm auf rund 7% absolut für die dickste Schicht mit einer Dicke von

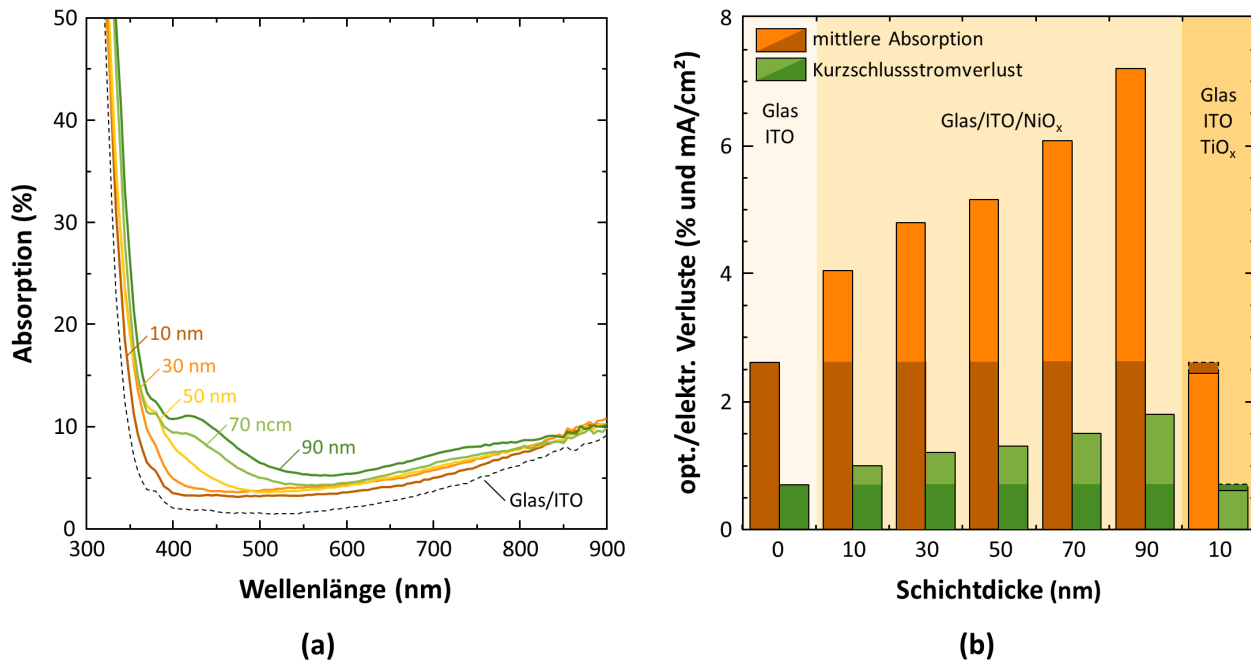


Abbildung 6.8: Einfluss der Schichtdicke des NiO_x-Dünnschichtfilms auf die parasitäre Absorption und die damit einhergehenden Verluste in der Kurzschlussstromdichte. (a) Veränderung im Absorptionsverhalten bei Variation der NiO_x-Schichtdicke von 10 nm bis 90 nm. (b) Zusammenfassung der optischen und erwarteten elektrischen Verluste bei Variation der NiO_x-Schichtdicke. Zum Vergleich sind zusätzlich auch das reine Glas/ITO-Substrat sowie ein mit elektronenstrahlverdampftem TiO_x beschichtetes Substrat gezeigt. Die mittlere Absorption wurde im Wellenlängenbereich zwischen 350 nm und 800 nm ermittelt. Alle Schichten sind auf Glas/ITO abgeschieden und wurden bei einem Sauerstofffluss von 8 sccm hergestellt. Grafik adaptiert aus Originalpublikation [81].

90 nm an (siehe **Abbildung 6.8b**). Im Vergleich hierzu beträgt die mittlere Absorption des reinen Glas/ITO-Substrats rund 2,6 % absolut im selben Wellenlängenbereich. Durch Multiplikation der wellenlängenabhängigen Absorption mit dem Photonenfluss des AM1.5G-Spektrums und anschließender Aufsummierung über den für den Absorber relevanten Wellenlängenbereich bis 800 nm (für einen MAPbI₃-Absorber mit einer Bandlücke von 1,55 eV), lässt sich der mit der Absorption im Substrat verbundene Verlust in der Kurzschlussstromdichte einer Solarzelle abschätzen. Wie schon die reine Absorption steigt auch der erwartete Stromverlust spürbar mit der Zunahme der NiO_x-Schichtdicke an, wobei selbst für Schichtdicken bis 70 nm der zu erwartende Verlust im Kurzschlussstrom unter $1,5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ bleibt und damit nur $0,8 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ über dem durch das reine Glas/ITO-Substrat verursachten Verlust (siehe **Abbildung 6.8b**). Vom Standpunkt der reinen Absorption aus gesehen, sind damit Solarzellen mit Kurzschlussstromdichten oberhalb von $23 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ und damit über den üblicherweise berichteten Werten durchaus möglich [320, 323, 322, 324], sofern NiO_x-Schichtdicken unter 30 nm gewählt werden. Dennoch zeigt der Vergleich mit elektronenstrahlverdampftem TiO_x (hier 10 nm auf Glas/ITO) im Vergleich zum gleich dicken Fall für NiO_x eine 1,6 % absolut geringere Absorption sowie einen um $0,4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ geringeren Verlust in der Kurzschlussstromdichte⁵.

⁵ Die Entwicklung von elektronenstrahlverdampftem TiO_x wurde im Rahmen einer betreuten Masterarbeit von Daniel Mörxbauer durchgeführt (siehe Referenz [342]).

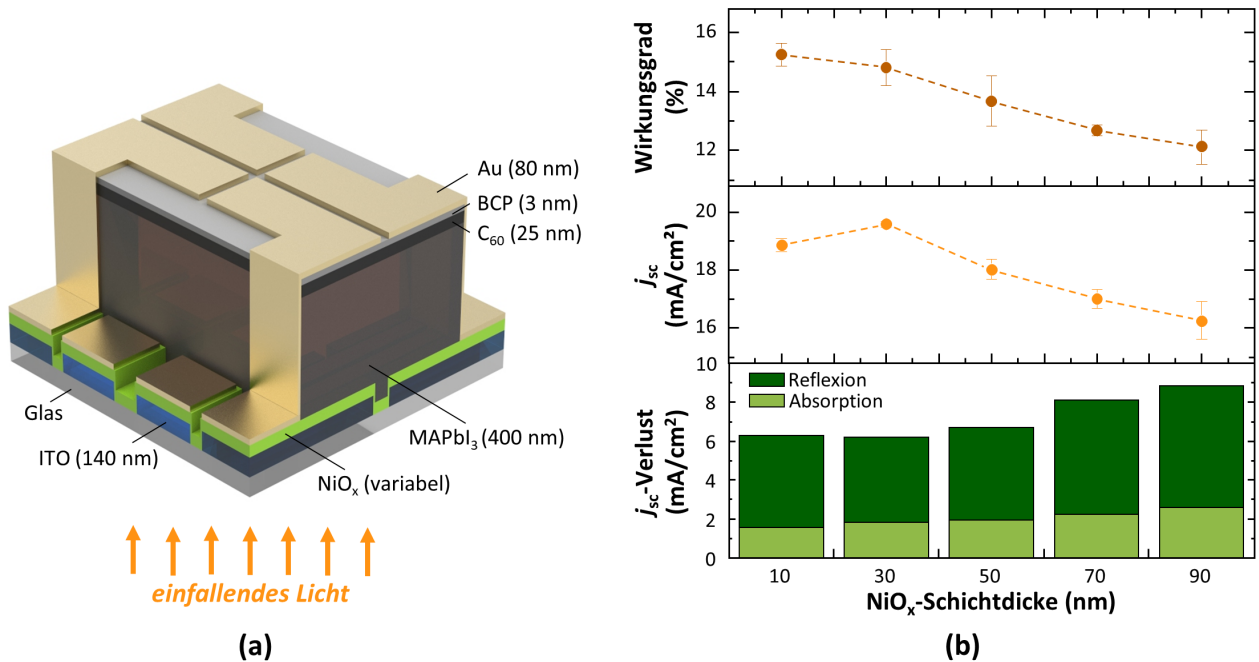


Abbildung 6.9: Einfluss der NiO_x-Schichtdicke auf den Wirkungsgrad und die optischen Verluste in vollständig vakuumprozessierten Perowskit-Solarzellen. (a) Aufbau einer Perowskit-Solarzelle auf Basis einer NiO_x-Lochleiterschicht. Angegeben sind die ungefähren Schichtdicken der einzelnen funktionalen Schichten. (b) Es zeigt sich, dass die Abhängigkeit des Wirkungsgrades von der NiO_x-Schichtdicke in erster Linie durch einen starken Einfluss auf die Kurzschlussstromdichte verursacht wird. Der Trend in der Kurzschlussstromdichte lässt sich wiederum gut durch die Kombination aus parasitärer Absorption und Reflexionsverlusten erklären. Die optischen Verluste wurden hier im Wellenlängenbereich von 300 nm bis 800 nm berücksichtigt. Grafik adaptiert aus Originalpublikation [81].

Verantwortlich für die etwas schlechteren optischen Eigenschaften des elektronenstrahlverdampften NiO_x dürfte in erster Linie die trotz Optimierung der chemischen Zusammensetzung auftretende Absorption unterhalb der Bandlückenenergie sein (siehe **Abbildung 6.5**).

Obige Diskussion ist offensichtlich stark vereinfacht, da sich die optischen Eigenschaften – insbesondere durch Reflexion an den zusätzlichen Grenzflächen – im vervollständigten Solarzellenschichtstapel stark verändern können. Dennoch gibt sie erste Anhaltspunkte zur Optimierung der NiO_x-Schichtdicke und spricht für eher dünne NiO_x-Schichtdicken. Um den Einfluss der NiO_x-Schichtdicke auf die Optik in der Solarzelle genauer zu beleuchten, werden im Folgenden vollständige Solarzellenschichtstapel mit unterschiedlichen NiO_x-Schichtdicken betrachtet. Hierfür werden vollständig vakuumprozessierte Solarzellen basierend auf dem Schichtstapel Glas/ITO/NiO_x/MAPbI₃/C₆₀/BCP/Au herangezogen (siehe **Abbildung 6.9a**), auf deren Herstellung im folgenden **Kapitel 7** noch genauer eingegangen wird. Vorgreifend sei allerdings die gute Homogenität und geringe Oberflächenrauigkeit dieser vollständig vakuumprozessierten Schichtstapel erwähnt, die die optischen Charakterisierungen deutlich vereinfachen. Die im Vergleich zur obigen Diskussion deutlich komplexere Rolle der NiO_x-Schichtdicke zeigt sich direkt bei Betrachtung deren Einflusses auf die Wirkungsgrade der hergestellten Solarzellen (siehe **Abbildung 6.9b**). Dabei wird das Verhalten des Wirkungsgrades in erster Linie durch den Trend in der Kurzschlussstromdichte bestimmt – mit einem Anstieg des Solarzellenwirkungsgrades für dünnere NiO_x-Schichtdicken. Durch Optimierung der Stromausbeute, lassen sich hier Solarzellen mit Wirkungsgraden über 15,5 % realisieren, was zum Zeitpunkt der Entstehung dieser Arbeit

die beste berichtete vollständig vakuumprozessierte Perowskit-Solarzelle in $p-i-n$ -Architektur mit einem anorganischen Lochleiter darstellte [21]. Die hier gezeigten Messdaten sprechen folglich für den Einsatz möglichst dünner NiO_x -Schichtdicken zwischen 10 nm und 30 nm, was zunächst gut mit den Ergebnissen der einfachen Absorptionsbetrachtung übereinstimmt. Für die dünnste hier untersuchte NiO_x -Schichtdicke von 10 nm weicht der Trend zwischen dem Kurzschlussstrom und dem Wirkungsgrad leicht ab, wobei der Kurzschlussstrom leicht einbricht während der Wirkungsgrad der Solarzellen weiter steigt. Letzteres ist insbesondere durch eine starke Zunahme des Füllfaktors im Fall dünner Schichten begründet (siehe **Tabelle 6.1**). Generell werden jedoch sowohl der Füllfaktor als auch die Leerlaufspannung wenig von der NiO_x -Schichtdicke beeinflusst.

Um den Ursprung der starken Abhängigkeit des Kurzschlussstromes, d. h. der Ladungsträgererzeugung im Absorber, genauer zu untersuchen, wurde die anfängliche optische Untersuchung der Absorption im Substrat zusätzlich um die Einflüsse der Reflexion in der Solarzelle ergänzt (siehe **Abbildung 6.9b**). Hierzu wurde die Reflexion an vollständigen Solarzellen gemessen und wie für die Absorption der hiermit in Verbindung stehende Verlust in der Kurzschlussstromdichte berechnet (basierend auf dem Wellenlängenbereich von 300 nm bis 800 nm). Es zeigt sich deutlich, dass die mit der NiO_x -Schichtdicke zunehmende Absorption im Substrat zwar einen Einfluss auf den zu erwartenden Verlust in der Kurzschlussstromdichte hat, jedoch erklären weder deren Umfang von unter $3 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ noch deren kontinuierlich zunehmender Verlauf die beobachteten optischen Verluste in den Solarzellen. Dagegen wiegen die Verluste durch Reflexion deutlich schwerer. Wie sich zeigt, folgt die Kombination aus berechneten Reflexions- und Absorptionsverlusten gut dem experimentell beobachteten Trend in der Kurzschlussstromdichte. Die zusätzlichen reflexionsbedingten Verluste erklären mit einer Reduktion der Kurzschlussstromdichte von bis über $6 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ zum einen das Wirkungsgraddefizit verglichen mit berichteten Rekordsolarzellen mit Kurzschlussstromdichten über $24 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ [69, 343, 67], zum anderen erklärt ihr nicht-trivialer Verlauf mit der NiO_x -Schichtdicke gut den beobachteten Verlauf in der experimentell bestimmten Kurzschlussstromdichte. Unter Berücksichtigung beider Verlustpfade scheinen NiO_x -Schichtdicken zwischen 10 nm und 30 nm als ideal. Eine weitere Reduzierung der NiO_x -Schichtdicke lässt zwar eine weitere Optimierung im Hinblick auf die Absorptionsverluste erwarten (bei gleichzeitigem Anstieg des Füllfaktors), jedoch wird für ultradünne Schichten mit einer Schichtdicke unter 10 nm ein starker Abfall der Kurzschlussstromdichte beobachtet (siehe auch **Abbildung C.5** im Anhang), was auf eine abrupte Veränderung in den Eigenschaften der ultradünnen NiO_x -Schichten hindeutet – z. B. durch eine Veränderung in der Kristallisationsdynamik, wie für andere Dünnschichtfilme bereits berichtet [129].

Tabelle 6.1: Einfluss der NiO_x -Schichtdicke auf die Solarzellenkenngrößen. Bis auf die NiO_x -Schicht wurden alle funktionalen Schichten in gemeinsamen Prozessen hergestellt. Alle Kenngrößen stammen aus der Rückwärtsmessung der $I-U$ -Kennlinie. Werte in Klammern geben den jeweiligen Maximalwert an.

NiO_x -Schichtdicke	PCE (in %)	U_{oc} (in V)	FF (in %)	j_{sc} (in $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)
10 nm	$15,3 \pm 0,4$ (15,9)	$1,11 \pm 0,01$ (1,12)	$72,9 \pm 1,3$ (75,0)	$18,9 \pm 0,2$ (19,2)
30 nm	$14,8 \pm 0,6$ (15,7)	$1,12 \pm 0,01$ (1,12)	$67,6 \pm 2,6$ (71,0)	$19,6 \pm 0,1$ (19,7)
50 nm	$13,7 \pm 0,9$ (14,8)	$1,12 \pm 0,01$ (1,13)	$67,9 \pm 3,5$ (71,0)	$18,0 \pm 0,3$ (18,6)
70 nm	$12,7 \pm 0,2$ (13,0)	$1,12 \pm 0,01$ (1,12)	$66,8 \pm 1,0$ (68,0)	$17,0 \pm 0,3$ (17,5)
90 nm	$12,1 \pm 0,6$ (13,5)	$1,11 \pm 0,01$ (1,12)	$67,1 \pm 3,0$ (71,0)	$16,3 \pm 0,6$ (17,3)

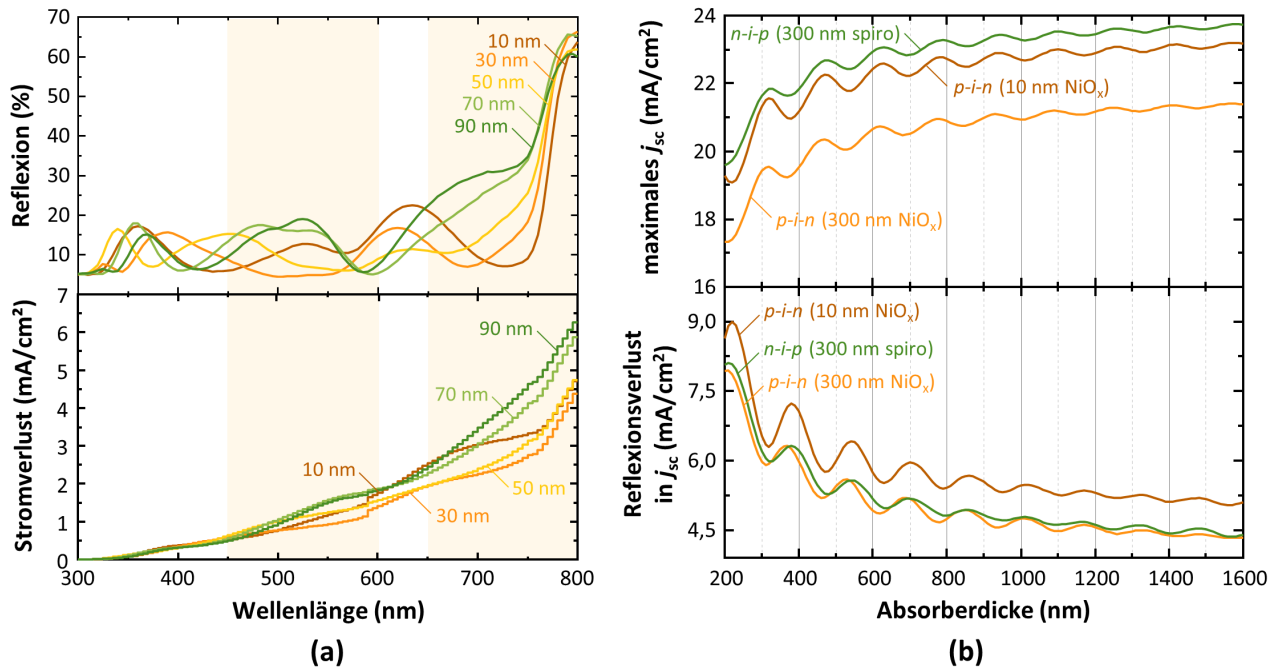


Abbildung 6.10: Untersuchung der Reflexionsverluste im vollständig vakuumprozessierten Schichtstapel. (a) Die gemessene Reflexion im vollständig vakuumprozessierten Schichtstapel zeigt eine starke Abhängigkeit von der NiO_x-Schichtdicke. Insbesondere in den Wellenlängenbereichen um 500 nm sowie knapp unterhalb der optischen Bandlücke des Absorbers ergeben sich starke Unterschiede im aufsummierten Verlust der Kurzschlussstromdichte. Die Messung der Reflexion erfolgte von der Glasseite aus. (b) Optische Simulation verschiedener Schichtstapel zur Evaluierung des starken Einflusses der Reflexion bei Verwendung dünner NiO_x-Schichten. Grafik adaptiert aus Originalpublikation [81].

Das genaue Ausmaß der Reflexionsverluste hängt stark von den genauen Eigenschaften (z. B. optische Konstanten und Schichtdicken) der einzelnen funktionalen Schichten im Solarzellenschichtstapel ab. Dünne Transportschichten von nur einigen 10 nm, wie sie im hier untersuchten Schichtstapel verwendet wurden, lassen generell jedoch einen starken Einfluss von Reflexionsmoden erwarten, der bei der Optimierung des Schichtstapels im Hinblick auf eine möglichst effiziente Nutzung des einfallenden Lichtes zwingend zu berücksichtigen ist. Die starken Reflexionsunterschiede wurden weiter oben bereits als primärer Faktor für die reduzierten Kurzschlussstromdichten ausgemacht und sind in **Abbildung 6.10a** nochmals für die verschiedenen NiO_x-Schichtdicken dargestellt. In der Tat zeigen sich mit Variation der NiO_x-Schichtdicke Verschiebungen in den einzelnen Reflexionsmoden mit starken Veränderungen im Wellenlängenbereich zwischen 450 nm und 600 nm sowie zwischen 650 nm und 800 nm. Entsprechend ergeben sich beim Aufsummieren der zu erwartenden Kurzschlussstromverluste über die Wellenlänge auch in diesen Bereichen die stärksten Unterschiede zwischen den Proben. Während der Kurzschlussstromverlust für die Probe mit 30 nm NiO_x in beiden Bereichen nur gering zulegt, werden für die dickeren NiO_x-Schichten sowie die dünnere Schicht starke Verluste beobachtet. Um die starken optischen Veränderungen direkt auf die Verwendung dünner Transportschichten auf beiden Seiten des Absorbers zurückführen zu können, werden optische Simulationen basierend auf der Transfer-Matrix-Methode (TMM) durchgeführt. **Abbildung 6.10b** zeigt die simulierte Abhängigkeit der Absorberschichtdicke auf die maximal generierbare Kurzschlussstromdichte sowie auf die simulierten Verluste in der Kurzschlussstromdichte in Folge von Reflexion. In der Tat zeigen sich für eine NiO_x-Schichtdicke von 10 nm starke Variationen in der generierten Kurzschlussstrom-

dichte – insbesondere im Bereich der üblichen Absorberschichtdicke unter 400 nm, die sich anhand der aufgetragenen Reflexionsverluste direkt auf einen optischen Ursprung zurückführen lassen. Das Ausmaß der Moden lässt sich durch die Verwendung einer dickeren NiO_x-Schicht (hier 300 nm) zwar reduzieren, ist jedoch gleichzeitig mit starken Einbußen in der Transmission und damit einer Reduktion in der Ladungsträgererzeugung im Absorber verbunden. Im Vergleich hierzu fallen die Moden im üblichen Schichtaufbau auf Basis von Glas/ITO/np-SnO₂/MAPbI₃/Spiro-MeOTAD/Au mit einer Spiro-MeOTAD-Schichtdicke von 300 nm auf der lichtabgewandten Seite ebenfalls deutlich schwächer aus, was zu deutlich geringeren Auswirkungen im Vergleich zum hier verwendeten invertierten Aufbau führt. Diese Ergebnisse verdeutlichen die Wichtigkeit einer sorgfältigen Optimierung der Lichteinkopplung in Schichtstapeln mit ultradünnen Kontaktschichten und erklären gleichzeitig auch die vergleichsweise geringen Kurzschlussstromdichten, die in der Literatur für den Schichtstapel auf Basis von NiO_x berichtet wurden [320, 323, 322, 324]. Als ein effektiver Weg hin zu hocheffizienten Perowskit-Solarzellen in *p-i-n*-Architektur auf der Basis von NiO_x folgt aus den Simulationsergebnissen die Verwendung deutlich dickerer Absorber mit Schichtdicken über 600 nm. Dies erlaubt bei Aufrechterhaltung einer entsprechenden Absorberqualität Kurzschlussstromdichten knapp über 23 mA · cm⁻² und damit Wirkungsgrade über 20 %. Ein entsprechender Ansatz wird im folgenden Abschnitt am Beispiel tintenstrahlgedruckter Absorber mit demonstrierten Wirkungsgraden bis 20,7 % vorgestellt.

6.4.2 Integration der NiO_x-Ladungsträgerschichten in Solarzellen

Elektronenstrahlverdampftes NiO_x hat sich bereits in den vorausgegangenen Abschnitten als effiziente Lochleiterschicht für Perowskit-Solarzellen herauskristallisiert. In diesem Abschnitt wird genauer auf das Potential dieser Schichten bei Integration in Solarzellen auf Basis verschieden hergestellter Absorberschichten eingegangen. Effiziente Solarzellen können hier sowohl mit dem bereits eingeführten vollständig vakuumprozessierten Konzept als auch mit gespinoateten⁶ und tintenstrahlgedruckten⁷ Absorbern realisiert werden. **Abbildung 6.11** zeigt Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen der Bruchkanten für die drei hier verfolgten Herstellungsverfahren. Für alle Abscheidungsmethoden wird eine gute Benetzung auf dem NiO_x-Substratmaterial beobachtet, ohne das Auftreten signifikanter Fehlstellen zwischen Absorber und Frontkontakt. Weiter bilden sich in allen Ansätzen säulenförmige Perowskit-Kristalle aus, die zum Teil über die komplette Absorberschichtdicke reichen und somit vorteilhaft für den Ladungstransport durch den Absorber sein dürften. Hervorzuheben sind dabei die deutlich dickeren Absorber mit Schichtdicken über 1 µm, die im Falle der tintenstrahlgedruckten Absorber realisiert werden konnten. Trotz der vergleichsweise dicken Absorberschicht wird bereits aus der Bruchkantenaufnahme die sehr gute Qualität der gedruckten Absorber deutlich. Es ist offensichtlich, dass die hervorragende Homogenität des Substratmaterials von entscheidender Bedeutung für die Absorberabscheidung über lösungsbasierte Verfahren ist, da sie eine homogene Nukleation und Kristallisation über die komplette Substratoberfläche deutlich vereinfachen kann. Durchgeführte Kontaktwinkelmessungen (hier nicht gezeigt) bestätigten das gute Benetzungsverhalten der Perowskit-Lösung auf den NiO_x-Substraten mit einem Kontaktwinkel < 90°

6 Die Herstellung der gespinoateten Absorber erfolgte durch Somayeh Moghadamzadeh.

7 Die Optimierung der tintenstrahlgedruckten Absorber erfolgte am InnovationLab in Heidelberg durch Fabian Schackmar und Helge Eggers.

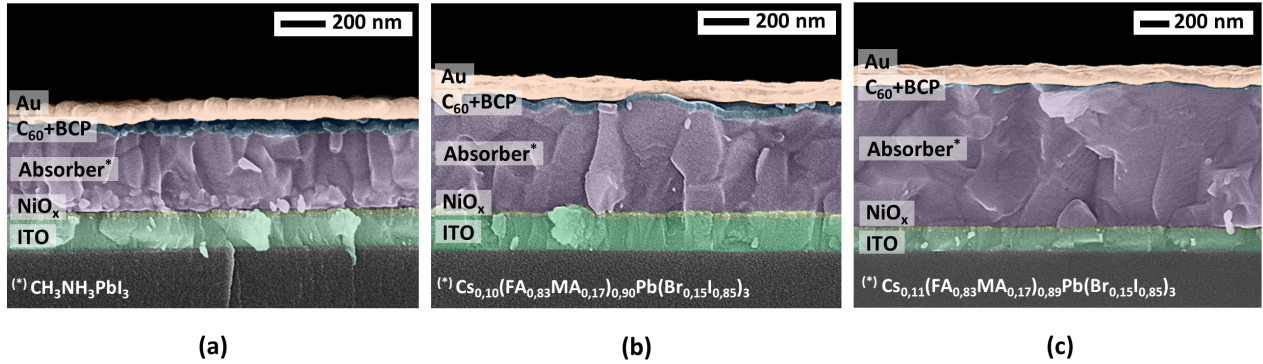


Abbildung 6.11: Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen von Solarzellen auf Basis unterschiedlicher Abscheidemethoden des Absorbers. Gezeigt ist eine vollständig vakuumprozessierte Solarzelle mit einem MAPbI₃-Absorber (a), sowie Solarzellen mit Multikationen-Absorber, die per Spin-Coating (b) und digitalem Tintenstrahl Druck (c) abgeschieden wurden. Zu beachten sind die deutlich dickeren Absorberschichten im Falle der tintenstrahlgedruckten Absorber. Grafik adaptiert aus Originalpublikation [81].

ohne ein Zerlaufen der Lösung [344]. Insbesondere für tintenstrahlgedruckte Absorber wurde die homogene Nukleation und Kristallisation als problematisch und als eine der Schwachstellen hin zu hocheffizienten tintenstrahlgedruckten Perowskit-Solarzellen beschrieben [345, 231, 232, 346, 347]. Der hier verfolgte Ansatz über elektronenstrahlverdampfte NiO_x-Substrate kann damit hilfreich für die Überwindung derartiger Probleme sein.

Ausgehend von der guten Qualität der Absorbermorphologie werden mit allen drei Verfahren effiziente und stabile Solarzellen erzielt (siehe **Abbildung 6.12**). Die Messung der stabilisierten Ausgangsleistung unter MPP-Bedingungen für jeweils fünf Minuten liefert stabilisierte Wirkungsgrade von bis zu 15,4 % für koverdampfte MAPbI₃-Absorber, 16,8 % für gespincoatete Multikationen-Absorber und bis zu 18,5 % für den tintenstrahlgedruckten Absorber, ebenfalls auf Basis eines Multikationen-Absorbers (siehe **Abbildung 6.12a**). Von besonderer Bedeutung für den hier diskutierten Schichtstapel auf Basis einer elektronenstrahlverdampften NiO_x-Lochleiterschicht ist der gelungene Übergang von der laborfreundlichen Abscheidemethode des Spin-Coatings zu den beiden industriell aufskalierbaren Abscheidemethoden der thermischen Koverdampfung sowie des digitalen Tintenstrahl Druckes. Zum Zeitpunkt der Entstehung dieser Arbeit konnten mit den hier erzielten Ergebnissen sowohl für vollständig vakuumprozessierte Solarzellen auf Basis eines anorganischen Lochleiters sowie für einen tintenstrahlgedruckten Absorber Weltrekorde erzielt werden. Insbesondere für den tintenstrahlgedruckten Multikationen-Absorber ist der Sprung von den bis dato berichteten Wirkungsgraden von 12,9 % [232] erheblich und verdeutlicht eindrucksvoll die Möglichkeiten, die hinter der Technologie des digitalen Tintenstrahl Druckes stecken. Wie im vorausgegangenen Abschnitt diskutiert, hat die deutliche Zunahme der Absorberschichtdicke auf Werte bis zu 1,6 µm bei Erhalt der guten kristallinen Qualität des Absorbers einen entscheidenden Einfluss auf dieses Ergebnis. Zu guter Letzt verdeutlichen die erzielten stabilisierten Wirkungsgrade bis 18,5 % auch die hervorragende Qualität der NiO_x-Lochleiterschicht selbst. In der Tat handelt es sich angesichts der demonstrierten Wirkungsgrade um den höchsten bisher für eine vakuumprozessierte, extern undotierte NiO_x-Lochleiterschicht berichteten Wert.

Es muss betont werden, dass für die Herstellung der Absorber hier zwei verschiedene chemische Zusammensetzungen herangezogen werden und die Kenngrößen der Solarzellen damit nicht unmittel-

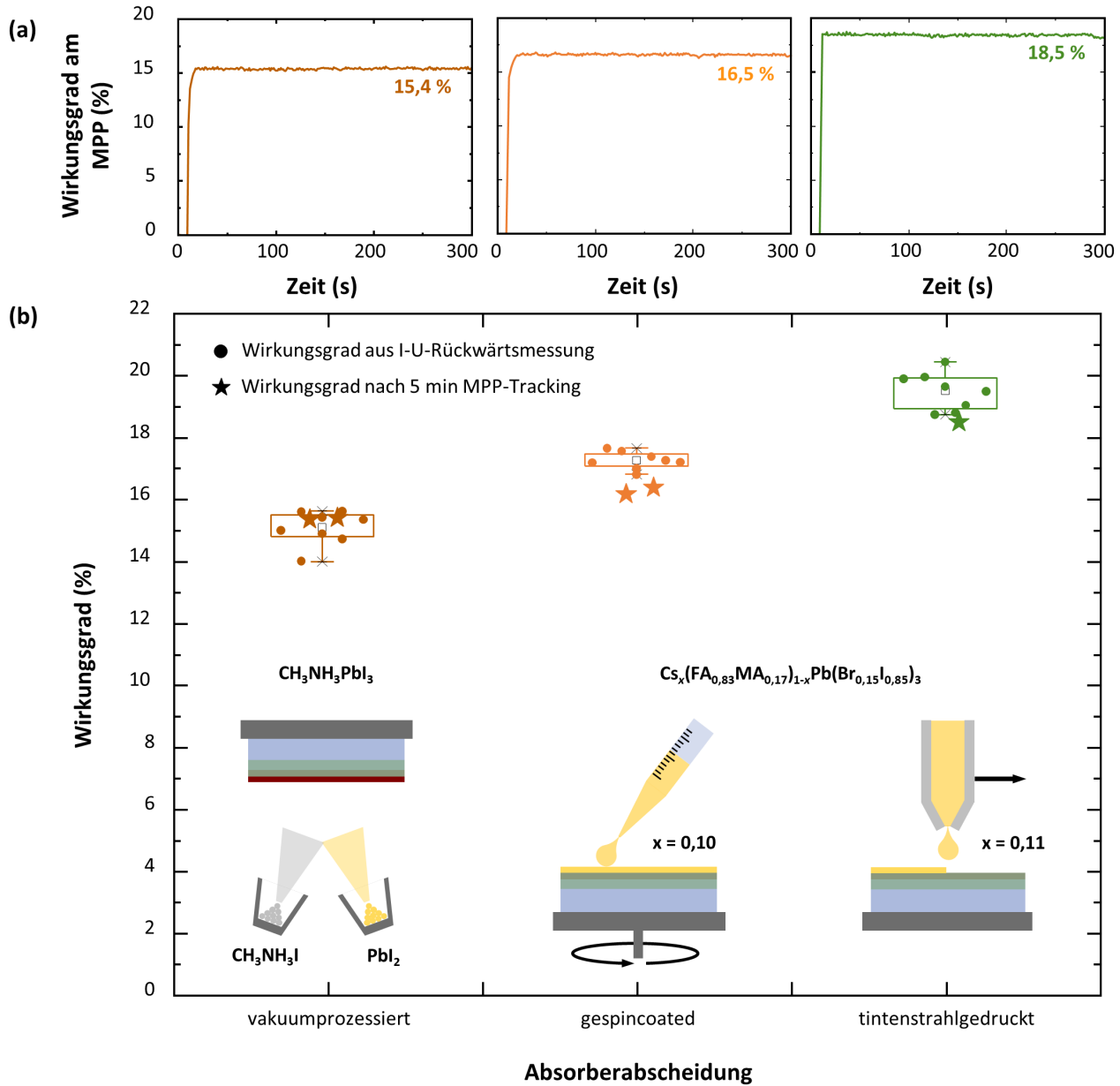


Abbildung 6.12: Potential verschiedener Absorberdepositionstechniken auf elektronenstrahlverdampftem NiO_x . (a) Die Messung der mehrminütigen Leistungsausgabe unter MPP-Bedingungen verdeutlicht die gute Stabilität für alle drei Herstellungsverfahren. (b) Statistische Verteilung des aus $I-U$ -Kennlinien extrahierten Wirkungsgrades jeweils innerhalb eines Fertigungsloses für die verschiedenen Verfahren. Für die lösungsprozessierten Absorber wurden Multikationen-Absorber verwendet, während der vollständig vakuumprozessierte Ansatz auf MAPbI_3 basiert. Grafik adaptiert aus Originalpublikation [81].

bar miteinander zu vergleichen sind. Für den koverdampften Ansatz wird hier der in der Literatur für die vakuumbasierte Abscheidung primär verwendete Einkationen-Absorber (MAPbI_3) eingesetzt. Für die lösungsprozessierten Absorber werden hingegen Multikationen-Absorber der Zusammensetzung $\text{Cs}_x(\text{FA}_{0.83}\text{MA}_{0.17})_{1-x}\text{Pb}(\text{Br}_{0.15}\text{I}_{0.85})_3$ herangezogen, wobei sich für die gespincoateten ($x = 0,10$) und die tintenstrahlgedruckten ($x = 0,11$) Absorber aufgrund leicht unterschiedlicher Lösemittelmischungen leicht unterschiedliche Zusammensetzung ergeben. Multikationen-Absorber sind

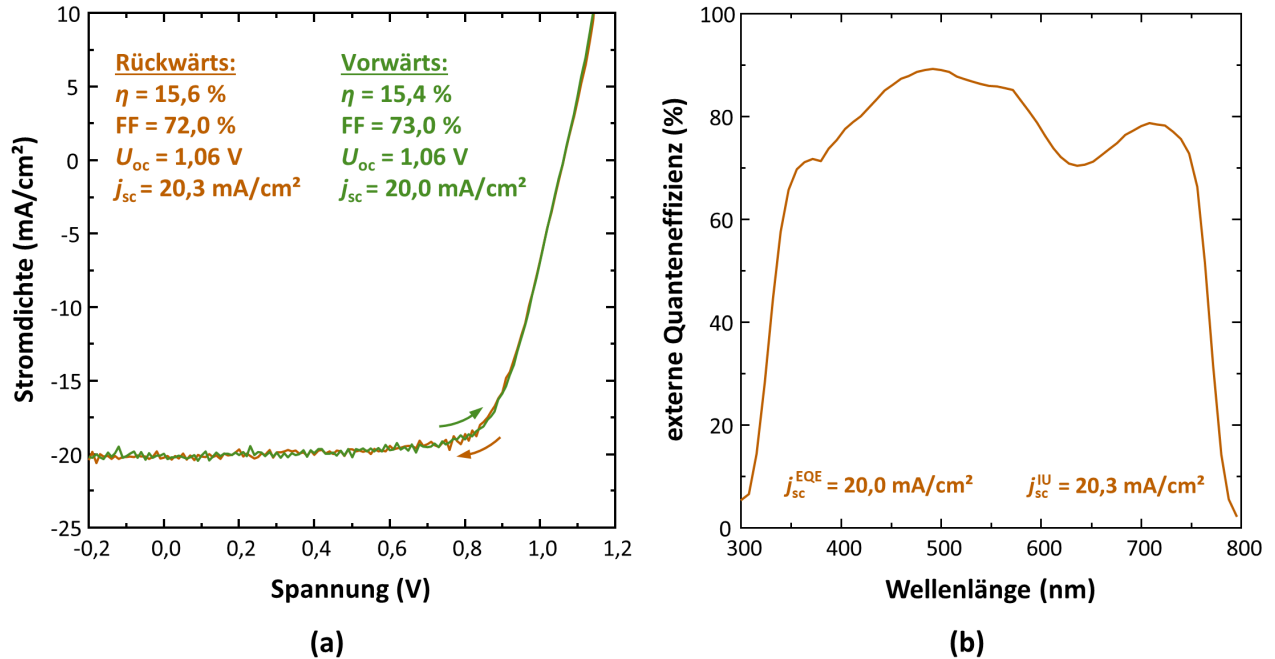


Abbildung 6.13: I - U -Kennlinie und externe Quanteneffizienzmessung für die beste hier prozessierte vollständig vakuumprozessierte Solarzelle auf Basis einer NiO_x-Lochleiterschicht. (a) Die I - U -Kennlinie der besten Solarzelle zeigt das geringe Ausmaß der Hysterese für den vollständig vakuumprozessierten Schichtstapel. (b) Externe Quanteneffizienzmessungen bestätigen die aus der I - U -Kennlinie stammenden Kurzschlussstromdichten. Grafik adaptiert aus Originalpublikation [81].

aufgrund ihrer höheren Wirkungsgrade und besseren Stabilität heutzutage gängige Materialien für lösungsbasierte Ansätze, für vakuumbasierte Verfahren hingegen kaum erforscht [108, 74, 348]. **Abbildung 6.12b** gibt anhand der aus der I - U -Kennlinien (Rückwärtsmessung) bestimmten Wirkungsgrade weitere Informationen über die Reproduzierbarkeit innerhalb eines Fertigungsloses. Die Variationen sind für alle drei Verfahren vergleichsweise gering, was in erster Linie auf die homogene Abscheidung des NiO_x-Substrats einhergehend mit einer homogenen Kristallisation des Absorbers auf dem Substrat zurückzuführen ist. Sterne im Diagramm stehen für die stabilisierten Wirkungsgrade nach 5 min Nachführung unter MPP-Bedingungen. Bedingt durch die leichte Hysterese in den lösungsprozessierten Absorbieren liegt der stabilisierte Wirkungsgrad in diesen Ansätzen leicht unter den Wirkungsgraden aus der I - U -Kennlinie, wohingegen die vollständig vakuumprozessierten Solarzellen nahezu hysteresefrei sind und sich der stabilisierte Wirkungsgrad folglich nahe am für gewöhnlich etwas höheren jedoch nicht-stabilisierten Wirkungsgrad der Rückwärtskennlinie annähert (siehe **Abbildung 6.13a**). In **Tabelle 6.2** sind weiter die Mittelwerte der aus den I - U -Kennlinien entnommenen Solarzellenkenngrößen für die drei Herstellungsverfahren aufgelistet. Alle Ansätze weisen für die jeweils besten Solarzellen Füllfaktoren über 70 % sowie Kurzschlussstromdichten über 21 mA · cm⁻² auf, was auch auf die weiter oben bereits diskutierten guten optischen und elektrischen Eigenschaften der elektronenstrahlverdampften NiO_x-Lochleiterschichten zurückgeführt werden kann. Externe Quanteneffizienzmessungen am Beispiel des vollständig vakuumprozessierten Ansatzes bestätigen die vergleichsweise hohen Kurzschlussstromdichten (siehe **Abbildung 6.13b**). Hervorzuheben sind hier erneut die tintenstrahlgedruckten Absorber mit Füllfaktoren von zum Teil über 80 %, Kurzschlussstromdichten über 23 mA · cm⁻² und daraus resultierende nicht-stabilisierte Wirkungsgrade von bis zu 20,7 %. Im Hinblick auf Ergebnisse aus der Literatur werden derartige

Werte für NiO_x -Lochleiterschichten für gewöhnlich nur für (z. B. mit Co, Cu oder Mg) extern dotierte Schichten berichtet [349, 350, 351, 323]. Dieses Ergebnis relativiert die für gewöhnlich starke Bedeutung einer zusätzlichen Dotierung der ladungsträgerselektiven Schichten im Hinblick auf das Erzielen hoher Füllfaktoren und lässt gleichzeitig eine deutliche Vereinfachung des Herstellungsprozesses erwarten, insbesondere weil eine Dotierung den Herstellungsprozess deutlich verkompliziert und damit auch verteuert.

6.5 Solarzellen mit vollständig oxidischen Ladungsträgerschichten

Im Hinblick auf die weiterhin den praktischen Einsatz der Perowskit-basierten Photovoltaik limitierenden Stabilitätsprobleme, ist eine langfristige Ersetzung sämtlicher organischer Transportschichten zu Gunsten intrinsisch stabiler Metalloxide wünschenswert. Insbesondere dem organischen Lochleitermaterial Spiro-MeOTAD, welches auch heute noch die erste Wahl für den Einsatz in hocheffizienten lösungsprozessierten Perowskit-Solarzellen ist [74, 69, 343, 67], wird eine entscheidende Rolle bei der Degradation lösungsprozessierter Perowskit-Solarzellen zugeschrieben [168, 87]. Hinzu kommen die hohen Kosten des organischen Materials, die nachteilig für eine industrielle Produktion sind. Durch die Entwicklung des effizienten, kostengünstigen anorganischen Lochleitermaterials NiO_x konnte in dieser Arbeit bereits ein wichtiger Schritt weg vom gebräuchlichen Spiro-MeOTAD und hin zu stabileren Perowskit-Solarzellen erzielt werden (siehe auch **Kapitel 7**).

Im Rahmen dieser Arbeit wurde als geeigneter Ersatzkandidat für die organischen Elektronenleiterschichten elektronenstrahlverdampftes TiO_x und dessen Integration in einen vollständig vakuumprozessierten Schichtstapel der Form Glas/ITO/ NiO_x /MAPbI₃/ TiO_x /Au untersucht⁸. **Abbildung 6.14** zeigt anhand von Röntgenbeugungsuntersuchungen die für diesen Schichtstapel deutlich verbesserte (kristallografische) Langzeitstabilität im Vergleich zum herkömmlichen Schichtstapel der Form Glas/ITO/ TiO_x /MAPbI₃/Spiro-MeOTAD/Au. Die beiden Probenarchitekturen wurden hier für 50 Tage feuchter Luft mit einer relativen Luftfeuchtigkeit zwischen 40 % und 60 % ausgesetzt, was üblichen Bedingungen in klimatisch gemäßigten Breiten entspricht. Dabei zeigt sich für die Probe auf Basis eines Spiro-MeOTAD-Lochleiters bereits nach wenigen Tagen (hier 16 Tagen) eine deutliche Reduktion in der Peakhöhe des (100)-Perowskit-Peaks bei einem Beugungswinkel von 14,1° sowie eine Zunahme in der Intensität des (001)-PbI₂-Peaks bei 12,6°, was klar

Tabelle 6.2: Übersicht der Solarzellenkenngrößen (aus der Rückwärtskennlinie) für Solarzellen auf Basis einer NiO_x -Lochleiterschicht mit über unterschiedlichen Methoden abgeschiedenen Perowskit-Absorbern (EK: Einfachkationen-Absorber, MK: Multikationen-Absorber). Werte in Klammern geben den jeweiligen Maximalwert an.

Präparation	PCE (in %)	U_{oc} (in V)	FF (in %)	j_{sc} (in $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)
Koverdampfung (EK)	15,1 ± 0,5 (15,6)	1,06 ± 0,01 (1,08)	69,0 ± 2,0 (72,0)	20,7 ± 0,5 (21,4)
Spin-Coating (MK)	17,3 ± 0,3 (17,7)	1,09 ± 0,01 (1,10)	75,0 ± 1,0 (76,0)	21,2 ± 0,2 (21,4)
Tintenstrahldruck (MK)	19,5 ± 0,6 (20,7)	1,09 ± 0,02 (1,11)	79,0 ± 3,0 (82,0)	22,7 ± 0,7 (23,1)

⁸ Die Entwicklung von elektronenstrahlverdampftem TiO_x wurde im Rahmen einer betreuten Masterarbeit von Daniel Mörxbauer durchgeführt (siehe Referenz [342]).

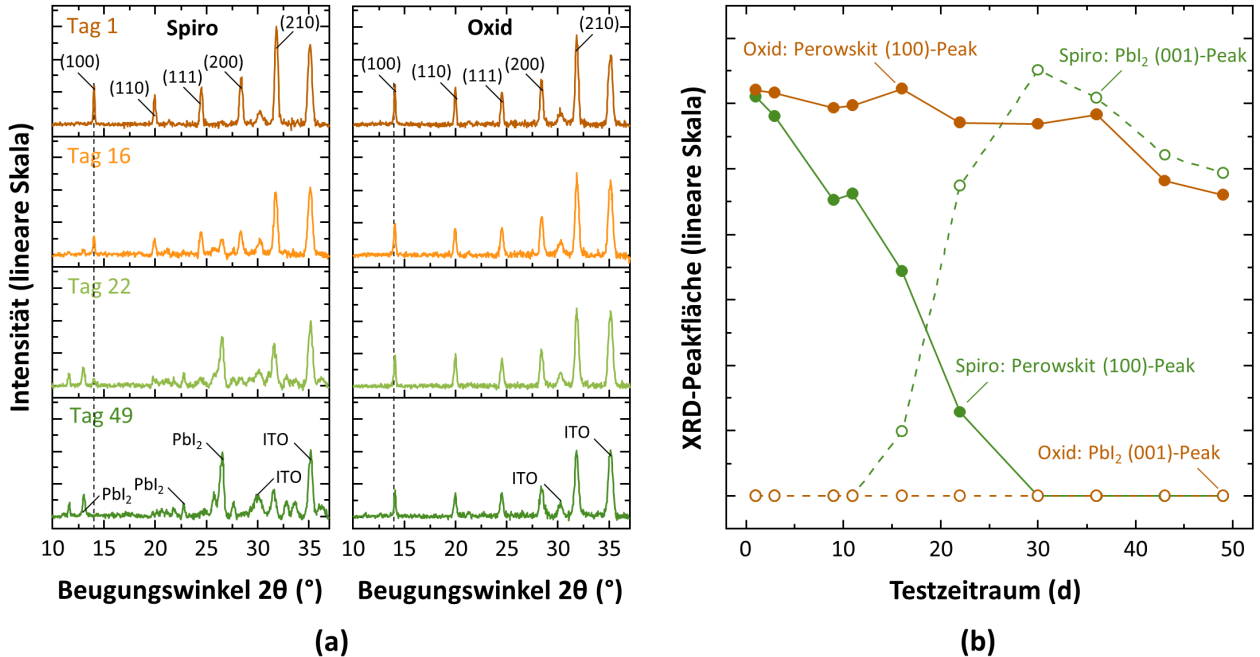


Abbildung 6.14: Langzeitstabilität eines Schichtstapels mit vollständig oxidischen Ladungsträgerschichten (Glas/ITO/NiO_x/MAPbI₃/TiO_x) in feuchter Atmosphäre. (a) Röntgenbeugungsmessungen am vollständig oxidischen Schichtstapel zeigen eine deutlich verbesserte kristallografische Langzeitstabilität im Vergleich zur Vergleichsprobe auf Basis eines Spiro-MeOTAD-Lochleiters. (b) Eine signifikante Degradation mit der Bildung von PbI₂ wird in der Vergleichsprobe bereits nach 10 Tagen beobachtet, während im Falle des oxidischen Schichtstapels auch nach 49 Tagen kein PbI₂-Signal detektiert wird. Die Vergleichsprobe weist die Stapelfolge Glas/ITO/TiO_x/MAPbI₃/Spiro-MeOTAD auf. Die relative Luftfeuchtigkeit im Messzeitraum variierte zwischen 40 % und 60 %.

auf die Degradation des Absorbers hindeutet (siehe **Abbildung 6.14a und b**). Die Degradation des Absorbers zeigt sich weiter auch visuell anhand der teilweisen gelben Verfärbung nach etwa 10 Tagen, die nach 29 Tagen in eine vollständige Verfärbung über das komplette Substrat übergeht. Hauptverantwortlich hierfür ist in erster Linie die starke hygroskopische Wirkung der zur Dotierung des Spiro-MeOTAD eingesetzten Lithiumsalze [352]. Eine deutliche Verbesserung demgegenüber zeigt die Architektur auf Basis vollständig oxidischer Ladungsträgertransportschichten, für die auch nach 49 Tagen keine weitreichende Veränderung im kristallografischen sowie visuellen Zustand beobachtet wird. Die ausschließliche Verwendung intrinsisch stabiler Transportschichten ist folglich ein effektives Konzept zur Vermeidung der raschen Degradation des Absorbers bei Wechselwirkung mit Sauerstoff und insbesondere Feuchtigkeit, die für Perowskit-Solarzellen häufig berichtet wird [147]. Ausgenutzt wird dabei eine gewisse Verkapselungswirkung der kompakten Metalloxidschicht auf dem Absorber, die ein Eindringen von Feuchtigkeit effektiv verzögert. Problematisch sind allerdings die Randbereiche der Substrate (z. B. die vertikalen Kanten), an denen sich keine homogene und geschlossene TiO_x-Schicht ausbildet und folglich Eindringmöglichkeiten für Luftfeuchtigkeit mit entsprechenden Degradationsfolgen ergeben. Entsprechende Verfahren zur Verkapselung der Substratränder sind jedoch von anderen photovoltaischen Technologien bekannt und etabliert [154, 155, 156], sodass auch diese Schwachstelle effektiv unterbunden werden kann.

Neben den verbesserten Stabilitätseigenschaften erlaubt die Verwendung ausschließlich oxidischer Transportschichten die Herstellung funktionierender Solarzellen mit ersten vielversprechenden Wir-

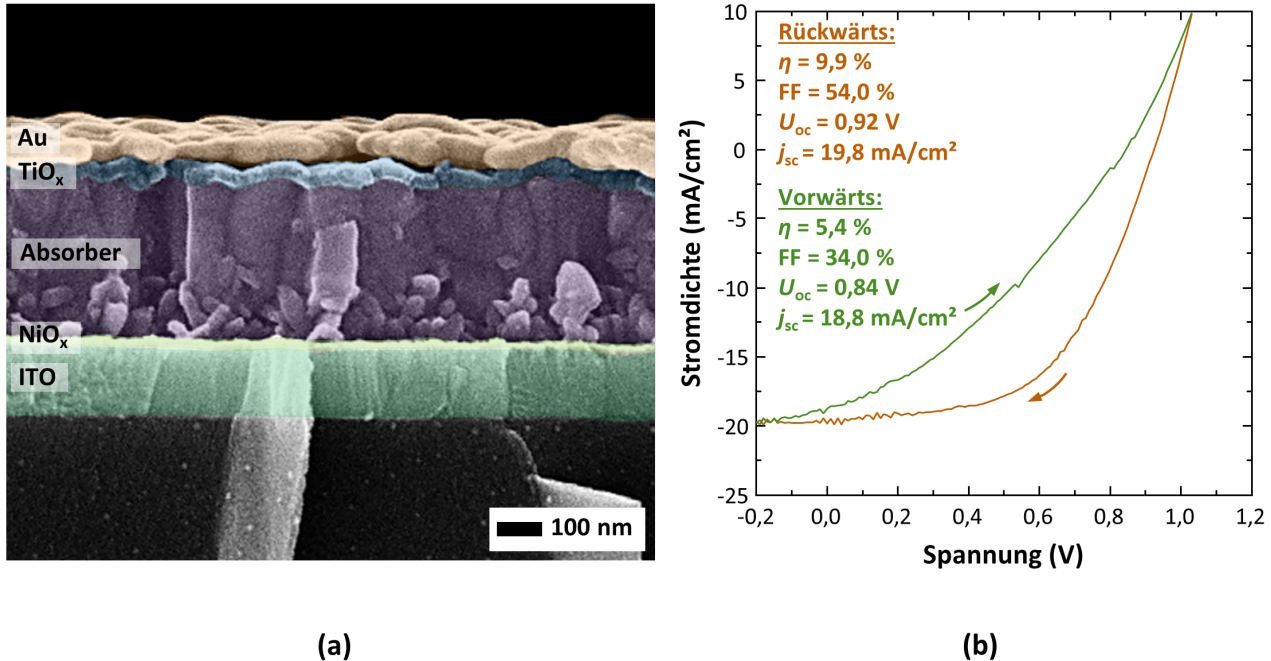


Abbildung 6.15: Vollständig vakuumprozessierte Perowskit-Solarzelle mit rein oxidischen Ladungsträgerschichten. (a) Rasterelektronenmikroskopieaufnahme einer Solarzelle mit elektronenstrahlverdampfter TiO_x -Elektronenleiterschicht, die direkt auf dem Absorber abgeschieden wurde. Die Vakuumprozessierung erlaubt eine homogene Abscheidung der TiO_x -Schicht ohne offensichtliche Beschädigung der Grenzfläche zum Absorber. (b) Ein respektable Wirkungsgrad von knapp 10 % konnte in ersten Experimenten erzielt werden, jedoch mit einer starken Hysterese zwischen Rückwärts- und Vorwärtsmessrichtung.

kungsgraden. **Abbildung 6.15a** zeigt eine Rasterelektronenmikroskopieaufnahme einer Bruchkante des vollständig vakuumprozessierten Schichtstapels mit einem TiO_x -Elektronenleiter auf dem Absorber. Deutlich zu erkennen ist die homogene und kompakte Abscheidung des Metalloxids auf dem Absorber mittels der Elektronenstrahlverdampfung, was, wie oben beschrieben, insbesondere im Hinblick auf die zusätzliche Verkapselungswirkung von entscheidender Bedeutung ist. Die gezeigte Architektur erlaubt hier Wirkungsgrade in Rückwärtsrichtung von knapp unter 10 % bei einer erzielten Leerlaufspannung von 0,92 V, einem Füllfaktor von 54 % sowie einer Kurzschlussstromdichte von $19,8 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, allerdings mit einer vergleichsweise starken Hysterese in der Kennlinie (siehe **Abbildung 6.15b**). Hervorzuheben ist, dass es sich hierbei um die erste funktionsfähige vollständig vakuumprozessierte Perowskit-Solarzelle auf Basis rein oxidischer Ladungsträgerschichten handelt. Verglichen mit dem oben diskutierten Schichtstapel mit organischem Elektronenleiter, sind Verbesserungen insbesondere in der Leerlaufspannung, dem Füllfaktor sowie dem Hystereseverhalten nötig. Alle drei Schwachstellen deuten auf Probleme an der Grenzfläche zwischen dem Absorber und dem TiO_x -Elektronenleiter bzw. des Elektronenleiters selbst hin. In der Tat wurde auch für die umgekehrte Schichtreihenfolge, d. h. mit TiO_x direkt auf dem Substrat abgeschieden und einem Spiro-MeOTAD-Lochleiter, eine grundsätzlich starke Hysterese in den Kennlinien beobachtet [342], die direkt mit dem TiO_x -Elektronenleiter bzw. dessen Grenzfläche zum Absorber in Verbindung gesetzt werden kann [191, 353, 354]. In der Literatur wird Hysterese heute in erster Linie mit der ionendifusionsbedingten Ausbildung von elektrischen Feldern erklärt, wobei die Grenzflächen zwischen Absorber und Ladungsträgerschichten von entscheidender Bedeutung sind [193, 204, 197]. Im Falle der Elektronenstrahlverdampfung von TiO_x unmittelbar auf den Absorber ist die Aus-

bildung einer idealen Grenzfläche mit besonderen Herausforderungen verbunden, da insbesondere auch eine zerstörungsfreie Abscheidung im Vakuumprozess erreicht werden muss. So haben sich hier beispielsweise geringe Abscheideraten für das TiO_x kleiner $1 \text{ \AA} \cdot \text{s}^{-1}$ als hilfreich erwiesen [342]. Eine genauere Untersuchung von Pufferschichten zwischen Absorber und TiO_x (z. B. C_{60} oder per Atomic Layer Deposition (ALD) abgeschiedener Metalloxide) kann zur Verbesserung von Füllfaktor und Leerlaufspannung beitragen, wurde hier jedoch nicht im Detail untersucht. Dennoch sind die hier erzielten ersten Ergebnisse, sowohl was den reinen Wirkungsgrad als auch die verbesserte Stabilität angeht, vielversprechend und rechtfertigen weitere Untersuchungen und Optimierungen des vollständig vakuumprozessierten Schichtstapels mit oxidischen Ladungsträgerschichten.

6.6 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel wurde die reaktive Elektronenstrahlverdampfung von NiO_x als effiziente Abscheidungsmethode zur Herstellung hochqualitativer Lochleiterschichten eingeführt. Es zeigte sich, dass die während der Abscheidung bereitgestellte Prozessatmosphäre einen erheblichen Einfluss auf die chemische Zusammensetzung sowie die optischen und elektrischen Eigenschaften der abgeschiedenen Schichten hat. Bereits geringe Mengen an zur Verfügung gestelltem Sauerstoff führen zu einer deutlichen Reduktion der parasitären Absorption sowie einer Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit in der NiO_x -Schicht. Dabei wurde der positive Einfluss auf die optischen und elektrischen Eigenschaften bei Bereitstellung einer Sauerstoffprozessatmosphäre auf den kontinuierlichen Einbau von dreiwertigen Ni^{3+} -Ionen in die NiO -Matrix zurückgeführt. Durch gezielte Einstellung der Prozessatmosphäre wurde eine maximale Transmission von bis zu 85 % im relevanten Wellenlängenbereich erzielt, was im Vergleich zu zuvor berichteten Abscheidungen per Elektronenstrahlverdampfung eine erhebliche Verbesserung darstellt [324]. Integriert in Solarzellen erlaubt die elektronenstrahlverdampfte Lochleiterschicht die Herstellung hocheffizienter Solarzellen mit stabilen Wirkungsgraden von bis zu 15,4 % im vollständig vakuumprozessierten Schichtstapel und bis zu 18,5 % für Solarzellen auf Basis tintenstrahlgedruckter Absorber. Beide Werte stellen zum Zeitpunkt der Entstehung dieser Arbeit Rekordwirkungsgrade dar – zum einen für vollständig vakuumprozessierte Solarzellen auf Basis eines NiO_x -Lochleiters, zum anderen für tintenstrahlgedruckte Perowskit-Absorber. Darüber hinaus erlaubt die Elektronenstrahlverdampfung ein Aufschließen zu den Rekordwerten für gesputterte NiO_x -Schichten mit gleich hohen Wirkungsgraden, wobei im Falle der hier entwickelten Elektronenstrahlverdampfung jedoch auf eine den Prozess verkomplizierende externe Dotierung verzichtet werden konnte. Es wurde weiter gezeigt, dass bei Verwendung dünner NiO_x -Schichten die Bauteiloptik von erheblichem Einfluss für die Ladungsträgergeneration im Absorber ist. Zu guter Letzt wurde in einem kurzen Ausblick die Verwendung vollständig vakuumprozessierter oxidischer Ladungsträgerschichten als effektiver Ansatz zur Verbesserung der Langzeitstabilität der Perowskit-Absorber eingeführt. Erste auf diesem Konzept basierende Solarzellen erzielten Wirkungsgrade knapp unter 10 %, was im Hinblick auf die komplizierte Vakuumabscheidung auf dem vergleichsweise anfälligen Perowskit-Absorber ein erster hervorzuhebender Schritt in Richtung langzeitstabilerer Perowskit-Solarzellen darstellt.

Es hat sich gezeigt, dass neben der Prozessatmosphäre auch die genaue Stöchiometrie des Ausgangsmaterials einen Einfluss auf die per Elektronenstrahlverdampfung hergestellten NiO_x -Schichten hat. Eine genauere Untersuchung dieses Einflusses wird als ratsam erachtet und sollte perspektivisch zur Entwicklung eines speziell für die Elektronenstrahlverdampfung geeigneten Ausgangsmaterials

führen. Eine erste Zusammenarbeit mit der Firma Kurt J. Lesker Co. Ltd. wurde hierzu bereits initiiert. Aufgrund der vielversprechenden Stabilitätseigenschaften wird insbesondere auch die Weiterverfolgung des Konzepts vollständig oxidischer Ladungsträgerschichten als ratsam erachtet. Ein Fokus hierbei muss vor allem auf der zerstörungsfreien Abscheidung vakuumprozessierter Schichten auf dem Absorber sowie der Anpassung der elektrischen Eigenschaften der Grenzfläche zwischen Absorber und Ladungsträgerschicht liegen. Hilfreich kann der Einbau zusätzlicher Pufferschichten (z. B. thermisch abscheidbarer Metalloxide) sein. Von entscheidender Bedeutung ist dabei vor allem die Entwicklung eines hocheffizienten vakuumprozessierbaren elektronenleitenden Metalloxids, da sich die Qualität des elektronenstrahlverdampften TiO_x hier als vergleichsweise gering herausgestellt hat. Neben der Verwendung der vakuumprozessierten Metalloxide als Ladungsträgerschichten wird die Abscheidung von elektronenstrahlverdampften Metalloxiden weiter als interessantes Verfahren zur Verkapselung fertigprozessierter Solarzellen vorgeschlagen. Dabei kann davon ausgegangen werden, dass die Abscheidung der kompakten Metalloxidschicht als effektive Diffusionsbarriere gegenüber einem Eindringen von Sauerstoff und Feuchtigkeit in die Solarzelle dienen kann. Entsprechende Studien hierzu sollten sich an diese Arbeit anschließen.

Vollständig vakuumprozessierte Perowskit-Solarzellen

Im vorausgegangenen Kapitel wurde der vollständig vakuumprozessierte Schichtstapel in der Architektur Glas/ITO/ NiO_x /MAPbI₃/C₆₀/BCP/Au mit elektronenstrahlverdampftem NiO_x als vielversprechendes Konzept für die Herstellung vollständig vakuumprozessierter Solarzellen eingeführt. In diesem Kapitel werden nun die technologischen Aspekte dieses Ansatzes genauer beleuchtet¹. Zunächst wird mit einem erzielten Wirkungsgrad von über 16 % die aktuell effizienteste vollständig vakuumprozessierte Perowskit-Solarzelle in p-i-n-Architektur präsentiert. Danach werden in einer kurzen Kostenanalyse der Technologie die Preise der verwendeten Ausgangsmaterialien und daraus weitere Einsparpotentiale diskutiert. Insbesondere wird Kupfer als preiswertes Ersatzmaterial für die im Labormaßstab eingesetzten Goldelektroden eingeführt, das bei erheblicher Kostenersparnis Wirkungsgrade von weiterhin 13 % erlaubt. Da die geringe Bauteilstabilität auch heute noch ein limitierender Faktor für die Kommerzialisierung von Perowskit-Solarzellen ist, wird daraufhin die Bauteilstabilität unter realistischen Temperaturbedingungen sowie unter intensiver UV-Strahlung genauer untersucht. Es wird gezeigt, dass die Stabilität der Ausgangsleistung bei Verwendung eines NiO_x -Lochleiters gegenüber den gängigen lösungsprozessierten Solarzellen auf Basis eines Spiro-MeOTAD-Lochleiters deutlich verbessert wird. Zum Schluss werden die herausragenden Eigenschaften der Vakuumprozessierung im Hinblick auf die Aufskalierbarkeit hin zu großflächigeren Abscheidungen demonstriert. Mit der Demonstration eines ersten vollständig vakuumprozessierten Solarmoduls mit einer Modulfläche von $3 \times 3 \text{ cm}^2$ wird ein wichtiger Schritt in Richtung einer zukünftigen Nutzung der Vakuumtechnologie im Bereich der Perowskit-Photovoltaik gemacht.

¹ Teile dieses Kapitels sind in ähnlicher Form in der Veröffentlichung T. Abzieher *et al.*: *Efficient All-Evaporated pin-Perovskite Solar Cells: A Promising Approach Toward Industrial Large-Scale Fabrication*. IEEE Journal of Photovoltaics, 9:1249, 2019 erschienen [259].

7.1 Motivation und Zielsetzung

Mit der Entwicklung einer hocheffizienten Lochleiterschicht auf Basis von elektronenstrahlverdampftem NiO_x eröffnet sich die Möglichkeit zur Herstellung vollständig vakuumprozessierter Perowskit-Solarzellen. Die vollständige Ersetzung aller lösungsbasierten Prozessierungsschritte durch vakuumbasierte Verfahren ist perspektivisch vor allem im Hinblick auf eine industrielle Anwendbarkeit von großem Interesse. Der Wegfall sämtlicher lösungsbasierter Abscheidemethoden mit deren bekanntermaßen großen Anzahl an Prozessparametern vereinfacht dabei vor allem die generelle Prozessierbarkeit und Reproduzierbarkeit der Abscheidung und erlaubt gleichzeitig die Herstellung hochreiner Schichten. Darüber hinaus wird eine homogene Abscheidung auf den industriell relevanten Quadratmeter großen Flächen – was auch heute noch eine der größten Herausforderungen Perowskit-basierter Dünnschichtsolarzellen darstellt – über den Einsatz von Vakuumverfahren erleichtert. Hinzu kommt der Wegfall arbeitsschutzrechtlicher Bedenken beim Umgang mit den oft gesundheitsgefährdenden Lösemitteln. Trotz der erstaunlichen Fortschritte im Bereich der vakuumprozessierten Perowskit-Absorber ist die Anzahl an Berichten zu vollständig vakuumprozessierten Perowskit-Solarzellen bisher noch vergleichsweise begrenzt [278, 276, 349, 263, 28]. Zwar existiert eine Studie zu vollständig vakuumprozessierten Perowskit-Solarzellen mit Wirkungsgraden bis über 20 % [28], die Mehrheit der Veröffentlichungen greift allerdings weiterhin auf lösungsbasierte Verfahren zur Abscheidung der ladungsträgerselektiven Schichten zurück [27, 253, 273, 277, 256]. Als ein Grund hierfür wird die herausfordernde Abscheidung vakuumprozessierter Perowskit-Absorber auf Metalloxiden genannt [256], die viele Gruppen zum Einsatz organischer Transportmaterialien verleitet, deren Abscheidung häufig auf lösungsbasierten Verfahren beruht. In der Tat werden so auch für die Vakuumabscheidung auf lösungsprozessiertem NiO_x bisher nur unzufriedenstellende Ergebnisse mit Wirkungsgraden deutlich unter 8 % berichtet [273]. Der Einsatz vakuumprozessierter Transportschichten, die wie NiO_x oder C_{60} bei hohen Temperaturen abgeschieden werden und so bereits eine gewisse intrinsische Stabilität aufweisen, ist allerdings im Hinblick auf die Langzeitstabilität der Solarzellen unter Temperaturbelastung wünschenswert, unter der organische Materialien oftmals negative Einflüsse auf die Stabilität zeigen [352, 167, 168, 87, 355].

In diesem Kapitel werden die vollständig vakuumprozessierten Solarzellen in Bezug auf die wichtigsten anwendungsbezogenen Eigenschaften evaluiert. Dabei wird zunächst gezeigt, dass auch die Abscheidung eines Perowskit-Absorbers auf einem Metalloxid stabile Wirkungsgrade über 16 % liefern kann. In einem kurzen Vergleich werden dann die Materialkosten des Schichtstapels einem Standardansatz basierend auf rein lösungsprozessierten Schichten gegenübergestellt und ein Weg hin zur deutlichen Reduzierung der Kosten aufgezeigt. Daraufhin wird die Langzeitstabilität der vollständig vakuumprozessierten Solarzellen unter erhöhter Temperatur und intensiver ultravioletter Strahlung untersucht. Als wichtigster Vorteil der vakuumprozessierten Solarzellen gilt die einfache Abscheidung auf größeren Flächen, was hier anhand der Herstellung eines weltweit ersten vollständig vakuumprozessierten Prototyp-Solarmoduls demonstriert wird.

7.2 Herstellung effizienter vollständig vakuumprozessierter Solarzellen

Für die Herstellung effizienter vollständig vakuumprozessierter Perowskit-Solarzellen hat sich der Schichtstapel ITO/ NiO_x /MAPbI₃/ C_{60} /BCP/Au als vielversprechender Ansatz bewährt. Entsprechende Schichtstapel wurden für lösungsprozessierte Solarzellen bereits berichtet, wobei in aller Regel

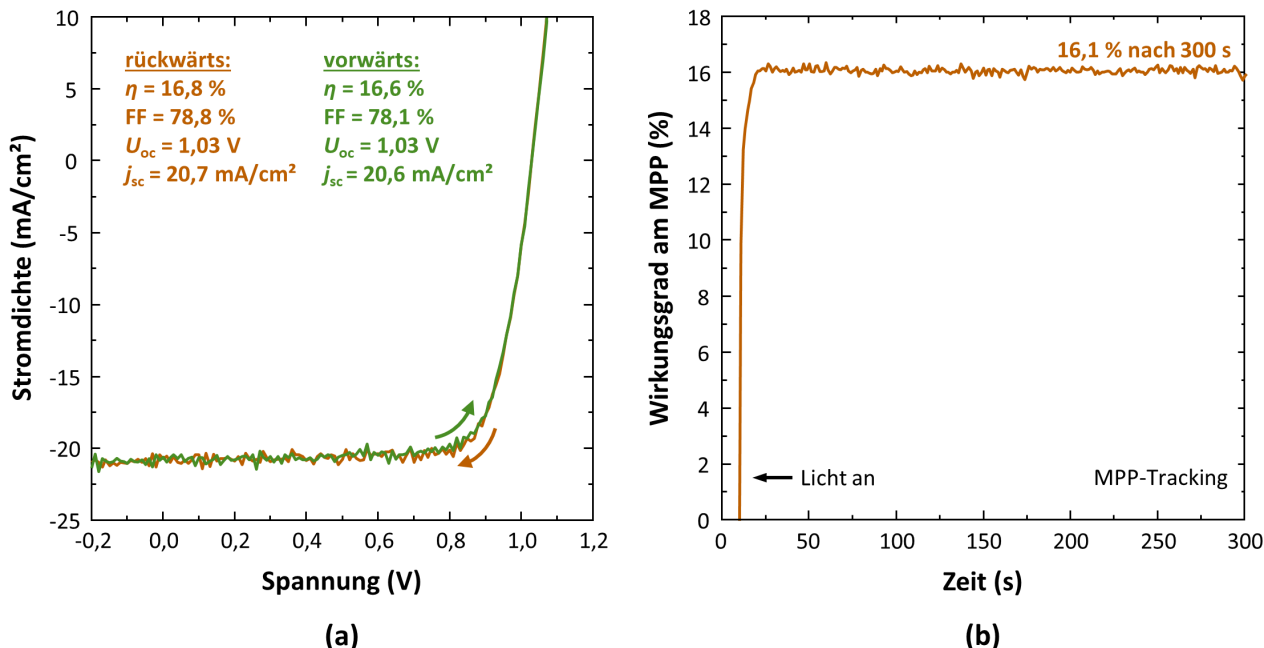


Abbildung 7.1: Effizienteste in dieser Arbeit hergestellte vollständig vakuumprozessierte Perowskit-Solarzelle mit Goldrücke­elektrode. (a) Strom-Spannungs-Kennlinie. (b) Zeitliches Verhalten unter MPP-Bedingungen bei kontinuierlicher Beleuchtung für 300 s. Grafik adaptiert aus Originalpublikation [259].

anstelle des vakuumprozessierbaren C_{60} der besser lösliche [6,6]-Phenyl- C_{61} Buttersäuremethylester (PCBM) als elektronenselektive Ladungsträgerschicht zum Einsatz kommt [350, 322, 92]. Die Schichtdicke des C_{60} -Elektronenleiters im vollständig vakuumprozessierten Schichtstapel hat sich im Hinblick auf den Wirkungsgrad als weniger kritisch herausgestellt, als z. B. die Schichtdicke des NiO_x -Lochleiters (siehe **Kapitel 6.4**). Nennenswerte Unterschiede in den Solarzellenkenngrößen wurden für Schichtdicken zwischen 10 nm und 70 nm nicht beobachtet, wobei dünnere Schichten aufgrund der reduzierten parasitären Absorption im C_{60} dennoch zu bevorzugen sind (siehe auch **Abbildung C.6** im Anhang). Für den C_{60} -Elektronenleiter wird daher für alle folgenden Solarzellen eine Schichtdicke von 25 nm verwendet, die eine homogene und geschlossene Schicht auch bei Vorhandensein einer geringen Rauigkeit der darunterliegenden Schichten gewährleistet. Es ist bekannt, dass die unmittelbare Abscheidung der metallischen Rückelektrode auf die C_{60} -Schicht zur Ladungsträgeransammlung an der Grenzfläche zur Elektrode führt und damit die Extraktion der Elektronen erschwert [356, 230]. In der Tat wurde auch hier für Solarzellen ohne zusätzliche Bandanpassung zur Rückelektrode ein Verlust in der Kurzschlussstromdichte und dem Füllfaktor beobachtet (siehe auch **Abbildung C.7** im Anhang). Zur Optimierung der Grenzfläche wurde entsprechend den Ansätzen aus der Literatur eine dünne Pufferschicht aus Bathocuproin (BCP) eingeführt. Eine Variation deren Schichtdicke zwischen 1 nm und 10 nm führt erneut zu keiner nennenswerten Beeinflussung des Wirkungsgrades der Solarzellen, sodass im Folgenden durchweg eine Schichtdicke von 3 nm für die Pufferschicht beibehalten wurde. Für die Schichtdicke des NiO_x -Lochleiters wurde, wie im vorausgegangenen Kapitel diskutiert, eine Schichtdicke von etwa 15 nm gewählt.

Zur Herstellung effizienter und stabiler vollständig vakuumprozessierter Solarzellen muss in erster Linie die Abscheidung des Absorbers auf dem elektronenstrahlverdampften NiO_x angepasst werden. Wie in **Kapitel 4** und **Kapitel 5** diskutiert, hat der MAI-Partialdruck dabei einen entscheidenden

den Einfluss auf die Stöchiometrie sowie die kristallografischen Eigenschaften des koverdampften Absorbers. Ein MAI-Partialdruck von $1,1 \cdot 10^{-5}$ mbar bei einer PbI_2 -Aufdampftrate von $0,3 \text{ \AA} \cdot \text{s}^{-1}$ hat sich hierbei als geeignet erwiesen. **Abbildung 7.1a** zeigt die Kennlinie der effizientesten in dieser Arbeit hergestellten Solarzelle im vollständig vakuumprozessierten Schichtstapel. Mit einem Wirkungsgrad von über 16,5 % handelt es sich hierbei um die beste berichtete Solarzelle in einer *p-i-n*-Architektur basierend auf einem koverdampften Absorber sowie die beste Solarzelle, deren Absorber unmittelbar auf einem Metalloxid abgeschieden wurde [21]. Verantwortlich für den hohen Wirkungsgrad ist in erster Linie der Füllfaktor mit Werten über 78 %, die einen effizienten Ladungsträgertransport durch die Solarzelle und deren Grenzflächen bestätigen. Weitere Verbesserungen müssen insbesondere in der Kurzschlussstromdichte und der Leerlaufspannung erzielt werden. Zur Verbesserung der Kurzschlussstromdichte ist dabei, wie vorab gezeigt, in erster Linie eine Optimierung der Lichteinkopplung von Nöten. Die Leerlaufspannung sollte sich durch Anpassung der Absorberzusammensetzung (z. B. über Multikationen-Absorber) sowie einer Anpassung der Grenzflächen zwischen dem Absorber und den ladungsträgerselektiven Schichten weiter verbessern lassen. Auch die Ersetzung des als vergleichsweise schwach selektiv bekannten C_{60} durch andere vakuumprozessierbare elektronenselektive Schichten lässt eine höhere Leerlaufspannung erwarten [42]. Neben den beachtlichen Kenngrößen aus der *I-U*-Kennlinie liefern die Solarzellen auch während der kontinuierlichen Nachführung unter MPP-Bedingungen mit einem Wirkungsgrad von 16,1 % nach 300 s hervorragende Stabilitätseigenschaften (siehe **Abbildung 7.1b**). Im Folgenden wird die Stabilität weiter auch unter realistischeren Einsatzbedingungen genauer evaluiert.

7.3 Kostengünstige Rückelektroden auf Basis von Kupfer

Auch wenn der Einsatz von Perowskit-basierten Solarzellen auf lange Sicht eine Reduzierung der Produktionskosten verspricht, basieren heutige Ansätze häufig auf vergleichsweise teuren Ausgangsmaterialien. Insbesondere organische Transportmaterialien wie Spiro-MeOTAD, PTAA oder PCBM gelten mit aktuellen Kleinmengenpreisen über $1.000.000 \text{ \$} \cdot \text{kg}^{-1}$ als besonders kritische Kostentreiber etablierter Ansätze für hocheffiziente Perowskit-Solarzellen [357]. Hinzu kommt der häufige Einsatz von Gold für die rückseitige Elektrode, der zu einem weiteren Kostenanstieg sowie aufgrund der negativen Ökobilanz des Goldabbaus auch zu einer Verschlechterung der Ökobilanz der Perowskit-Solarzellen insgesamt führt [13].

Eine Kostenabschätzung für die reinen Rohstoffpreise auf Labormaßstab für den vollständig vakuumprozessierten Schichtstapel (Glas/ITO/ NiO_x /MAPbI₃/ C_{60} /BCP/Cu) mit einer Kupferrückelektrode und dem klassischen lösungsprozessierten Referenzschichtstapel (Glas/ITO/np-SnO₂/MAPbI₃/Spiro-MeOTAD/Au) auf Basis eines Spiro-MeOTAD-Lochleiters und einer Goldrückelektrode ist in **Abbildung 7.2a** gegenübergestellt. Im Hinblick auf die Materialkosten erlaubt der vollständig vakuumprozessierte Schichtstapel eine Herstellung für $6.200 \text{ \$} \cdot \text{m}^{-2}$ im Labor, was nur rund einem Drittel der Materialkosten des vollständig lösungsbasierten Ansatzes entspricht. Während sich die Materialkosten für die Absorber und die frontseitigen Elektroden nicht unterscheiden, führt insbesondere der Austausch der Goldelektrode durch Kupfer (relative Einsparung von 97 %) sowie der Austausch der organischen Lochleiterschicht Spiro-MeOTAD durch elektronenstrahlverdampftes NiO_x (relative Einsparung von 96 %) zu einer erheblichen Senkung der Materialkosten. Gleichzeitig führt die Wahl von C_{60} als Elektronenleitermaterial im Vergleich zum lösungsbasierten Ansatz mit einem np-SnO₂-Elektronenleiter zu einer leichten Verteuerung (relative Verteuerung von 56 %).

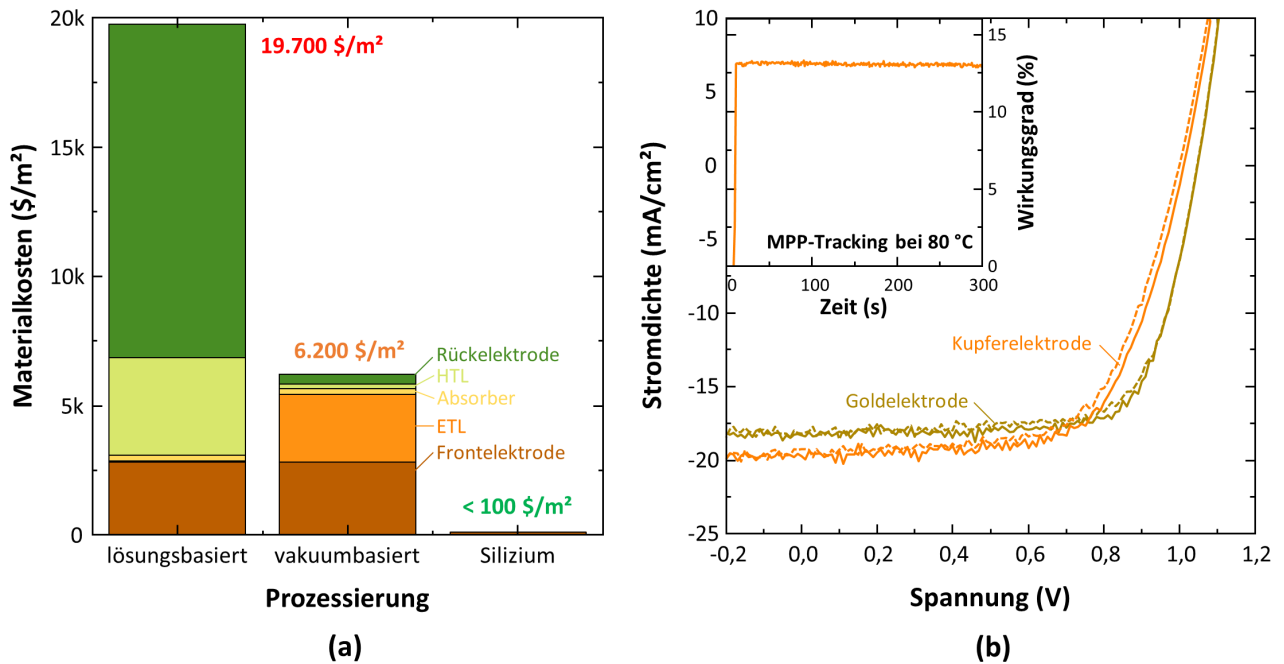


Abbildung 7.2: Ersatz der Goldrückelektrode im vollständig vakuumprozessierten Schichtstapel durch Kupfer. (a) Vergleich der reinen Rohmaterialpreise für den vollständig vakuumbasierten (Glas/ITO/ NiO_x /MAPbI₃/C₆₀/BCP/Cu) und einen vollständig lösungs-basierten Referenzansatz (Glas/ITO/np-SnO₂/MAPbI₃/Spiro-MeOTAD/Au) auf Labormaßstab. Die Preise stammen jeweils von den im Anhang genannten Lieferanten. (b) Direkter Vergleich zwischen einer Gold- und einer Kupferrückelektrode im vollständig vakuumprozessierten Schichtstapel. Grafik adaptiert aus Originalpublikationen [358, 259].

Aufgrund der besonders glatten Oberfläche des vakuumprozessierten Absorbers reicht allerdings bereits eine dünne C₆₀-Schichtdicke von unter 30 nm aus, um als effektiver Elektronenleiter fungieren zu können (siehe auch **Abbildung C.6** im Anhang). Die Ersetzung von C₆₀ durch ein zweites vakuumprozessiertes Metalloxid (siehe auch **Kapitel 6.5**) ist perspektivisch sinnvoll und lässt weitere Einsparungen bei den Materialkosten erwarten.

Gerade der Einsatz von Gold gilt in Perowskit-Solarzellen technologisch gesehen als besonders kritisch, weil im Gegensatz von z. B. spiro-MeOTAD, NiO_x oder C₆₀ keine Reduktion der Rohstoffpreise bei Übergang zu einer großtechnischen Massenfertigung eintreten kann. Die Ersetzung der Goldelektrode als einer der wichtigsten Kostenfaktoren Perowskit-basierter Solarzellen ist daher besonders entscheidend [13]. Bekannt ist allerdings, dass günstigere Metalle (z. B. Al oder Ag) oftmals schnell mit dem im Absorber befindlichen Iod reagieren und leitfähige Ausscheidungen bilden können, die zwangsläufig zum Kurzschließen des Absorbers führen [165, 359, 360]. Selbst eine vergleichsweise dicke Schicht Spiro-MeOTAD kann dabei eine Diffusion von Metallionen in den Absorber in aller Regel nicht unterbinden [166], sodass Solarzellen mit einem Spiro-MeOTAD-Lochleiter zwangsläufig auf inerte Goldrückelektroden angewiesen sind. Die Verwendung von Cu als Rückelektrode ist dahingehend interessant, da die sich potentiell bildende Verbindung CuI im Gegensatz zu z. B. AgI nicht leitfähig, sondern als lochselektives Material bekannt ist [361, 362]. Selbst bei Diffusion von Cu in den Absorber ist damit zunächst keine unmittelbare Beeinträchtigung der elektrischen Eigenschaften zu erwarten. Auch wenn die Materialwahl im vollständig vakuumprozessierten Schichtstapel eine deutliche Reduktion in den Rohmaterialkosten erlaubt, so verlangt der Vergleich mit den üblichen

Materialkosten für Silizium-basierte Solarzellen von unter $10 \$ \cdot \text{m}^{-2}$ jedoch weitere Optimierungen hin zu noch geringeren Kosten [363]. Letzteres ist insbesondere eine Frage der Aufskalierung der Solarzellen- und Rohmaterialproduktion und wird daher hier nicht weiter diskutiert.

Neben den deutlich reduzierten Materialkosten erlaubt der Einsatz einer Kupferelektrode zusätzlich auch die Realisierung effizienter Solarzellen (siehe **Abbildung 7.2b**). Dabei erzielen Solarzellen mit Kupferelektrode Wirkungsgrade bis zu 13,2% bei einem Füllfaktor von 66%, einer Leerlaufspannung von 1,01 V und einer Kurzschlussstromdichte von $19,8 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (jeweils der Rückwärtskennlinie entnommen). Verglichen damit erlauben Solarzellen mit Goldelektrode nur leicht bessere Werte mit einem Wirkungsgrad von 14,1%, einem Füllfaktor von 74%, einer Leerlaufspannung von 1,05 V sowie einer Kurzschlussstromdichte von $18,3 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. Alle Schichten außer der Rückelektrode wurden hier im selben Prozess abgeschieden. Erneut weisen die Solarzellen nur eine geringe Hysterese auf und stabilisieren während des MPP-Trackings nahe der Wirkungsgrade der I - U -Kennlinien (siehe Inset in **Abbildung 7.2b**). Dies zeigt, dass auch mit einer Kupferelektrode eine gute Ladungsträgerextraktion erzielt wird. Zur Demonstration der Unempfindlichkeit gegenüber einer Diffusion von Cu in den Absorber erfolgt die Messung unter MPP-Bedingungen hier bei einer Temperatur von 80 °C. Während in Solarzellen auf Basis von Spiro-MeOTAD bei derartigen Temperaturen bereits nach kurzer Zeit eine rasche Degradation (selbst im Falle von Gold) beobachtet wird [165, 359, 166, 360], tritt hier während der kurzen Messzeit keine nennenswerte Degradation in der Solarzelle auf. Zur Evaluation der Langzeitstabilität sind jedoch weitere Messungen, insbesondere unter längeren Einsatzdauern von Nöten. Verglichen mit den Solarzellen auf Basis einer Goldrückelektrode führt die Verwendung einer Kupferrückelektrode zu einer leichten Reduzierung des Füllfaktors und der Leerlaufspannung, andererseits zu einer deutlichen Erhöhung der Kurzschlussstromdichte. Letzteres kann auf die im Vergleich zu Gold erhöhte Reflektivität von Kupfer im Wellenlängenbereich zwischen 400 nm und 600 nm zurückgeführt werden und spricht vor allem für eine nicht vollständige Absorption im zu dünnen Absorber [364]. Die Verluste im Füllfaktor und der Leerlaufspannung sind auf die nicht ideale Grenzfläche zwischen C_{60} /BCP und der Kupferelektrode zurückzuführen und erfordern weitere elektrische Optimierungen am Schichtstapel [230].

7.4 Bauteilstabilität unter realistischen Betriebsbedingungen

Neben dem Wirkungsgrad der Solarzellen gemessen unter Standardtestbedingungen (STC) sind für einen praktischen Einsatz von Solarzellen auch Tests unter realistischen Betriebsbedingungen von entscheidender Bedeutung. Entsprechende Kriterien für die Bauteilzulassung von Solarmodulen sind beispielsweise von der International Electrotechnical Commission (IEC) standardisiert festgelegt (z. B. IEC 61215 und IEC 61646) [150, 151]. Neben der mechanischen Belastung, die für bleibasierte Perowskit-Solarzellen vor allem im Hinblick auf die Freisetzung gesundheitsschädlicher Substanzen von Bedeutung ist, werden darin Belastungen unter kontinuierlicher Beleuchtung sowie unter sich ändernden klimatischen Bedingungen wie Temperatur und Luftfeuchtigkeit simuliert². Während mechanische Belastungen sowie die Wechselwirkung mit Luftfeuchtigkeit in erster Linie Ansprüche

² Als Testkriterien für die Bauteilzulassung von Dünnschichtsolarmodulen sind beispielsweise Temperaturvariationen zwischen -40 °C und $+85\text{ °C}$, relative Luftfeuchtigkeiten bis zu 85% sowie eine kontinuierliche Beleuchtung unter AM1.5G-Spektrum vorgesehen. Die Bauteilzulassung wird erteilt, wenn der Wirkungsgrad nach Durchlaufen aller Belastungsgruppen einen Wert von 90% des Anfangswertes nicht unterschreitet.

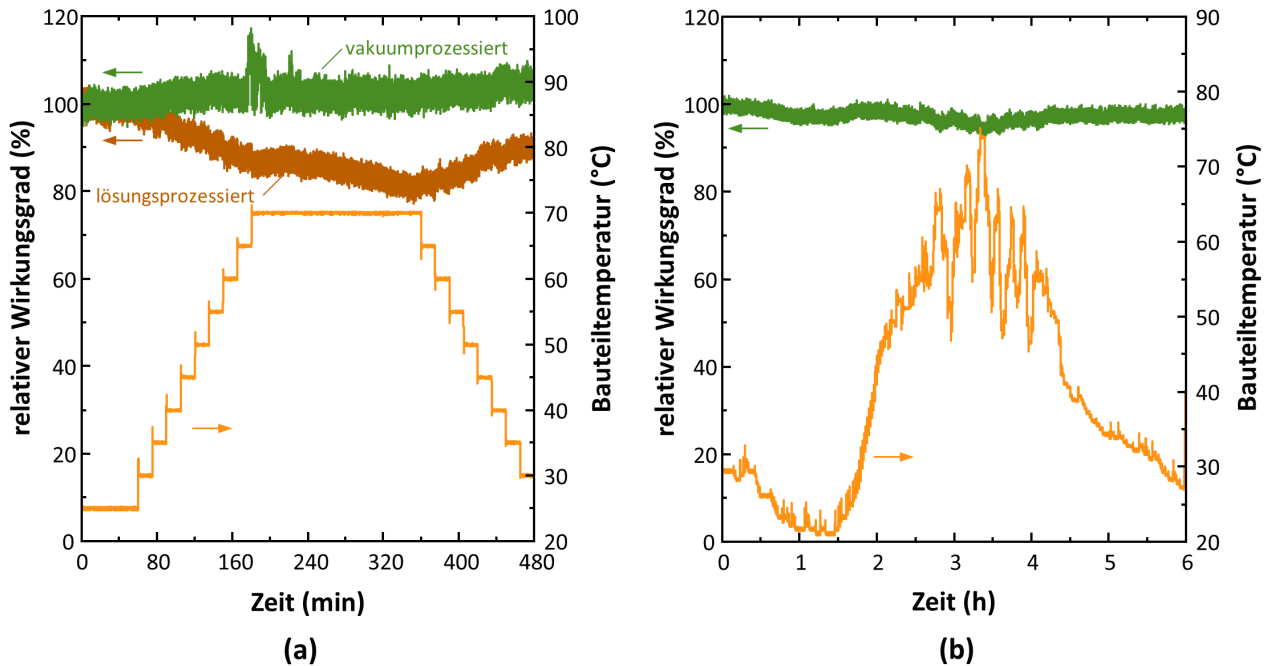


Abbildung 7.3: Bauteilstabilität unter erhöhter und variierender Betriebstemperatur. (a) Vergleich zwischen einer vollständig vakuumprozessierten (Glas/ITO/NiO_x/MAPbI₃/C₆₀/BCP/Au) und einer vollständig lösungsprozessierten (Glas/ITO/np-SnO₂/MAPbI₃/Spiro-MeOTAD/Au) Solarzelle bei kontinuierlicher Zunahme der Betriebstemperatur von 25 °C auf 70 °C. Der Wirkungsgrad wird durch Messung bei konstanter Spannung bestimmt. Die lösungsprozessierte Solarzelle beginnt mit einem Wirkungsgrad von 18,0%, die vakuumprozessierte Solarzelle mit einem Wirkungsgrad von 13,3%. (b) Verhalten einer vollständig vakuumprozessierten Solarzelle bei Belastung mit einem realistischen Temperaturprofil. Die Messung erfolgt unter MPP-Bedingungen mit einem Anfangswirkungsgrad von 14,6%. Alle Messungen erfolgen in Stickstoffatmosphäre. Grafik adaptiert aus Originalpublikationen [358, 259].

an die Verkapselung sowie den Modulbau stellen, beeinflussen die Temperatur und der Lichteinfall die Solarzelle selbst, sodass jede Solarzelle letztlich eine ausreichende intrinsische Stabilität gegenüber diesen Belastungsgruppen aufweisen muss. In diesem Abschnitt wird der vollständig vakuumprozessierte Schichtstapel deshalb auf diese beiden Belastungsgruppen hin evaluiert.

7.4.1 Stabilität unter erhöhter und variierender Temperatur

Einen Vergleich des Verhaltens im Wirkungsgrad zwischen einer rein lösungsprozessierten Solarzelle in der Architektur Glas/ITO/np-SnO₂/MAPbI₃/Spiro-MeOTAD/Au und der vollständig vakuumprozessierten Solarzelle auf Basis der Schichtfolge Glas/ITO/NiO_x/MAPbI₃/C₆₀/BCP/Au bei stufenweiser Variation der Betriebstemperatur zwischen 25 °C und 70 °C auf einer Zeitspanne von acht Stunden zeigt **Abbildung 7.3a**. Die Messung des Wirkungsgrades erfolgt bei konstant gehaltener Betriebsspannung. Der vollständig vakuumprozessierte Ansatz erweist sich hierbei im Vergleich zum lösungsbasierten Ansatz als deutlich stabiler. Selbst bei Spitzentemperaturen von 70 °C ist keine nennenswerte Degradation zu beobachten, im Gegenteil wird sogar eine leichte Zunahme im Wirkungsgrad beobachtet, die in erster Linie auf einen in Perowskit-Solarzellen häufig auftretenden Light-Soaking-Effekt zurückzuführen ist [192, 365]. Nach Ablauf des achtstündigen Temperaturprofils liefert die vollständig vakuumprozessierte Solarzelle so einen relativen Wirkungsgrad im Vergleich zum Startzeitpunkt von 103% (Startwirkungsgrad 13,3%) und ist somit als vergleichsweise

temperatur- sowie zeitstabil anzusehen. Im Gegensatz dazu zeigt die vollständig lösungsprozessierte Solarzelle eine deutliche Abnahme um mehr als 20 % relativ zum Startwirkungsgrad von 18,0 %. Eine nennenswerte Abnahme im Wirkungsgrad findet dabei nicht nur während der kontinuierlichen Zunahme der Bauteiltemperatur statt, sondern insbesondere auch während der mehrstündigen konstanten Wärmezufuhr bei 70 °C. Letzteres wird in der Literatur in erster Linie auf die Verwendung des organischen Lochleiters Spiro-MeOTAD zurückgeführt, der auch hier im lösungsprozessierten Schichtstapel eingesetzt wird. Dabei wird einerseits von der schädlichen Rolle des Dotierstoffs 4-*tert*-Butylpyridin (4-tBP) [88] und der Diffusion von Gold in den Absorber berichtet [166], andererseits von einer Modifikation der Grenzfläche zwischen dem Absorber und dem organischen Lochleiter, die die Ladungsträgerextraktion in die Lochleiterschicht verschlechtert [87]. Darauf aufbauend führt die Verwendung einer anorganischen Lochleiterschicht, wie hier NiO_x, zwangsläufig zu einer verbesserten Stabilität, da (1) die intrinsische Stabilität auch eine chemisch stabilere Grenzfläche zwischen dem Absorber und dem Metalloxid bedingt, (2) auf den Einsatz zusätzlicher Dotierstoffe zur Erhöhung der Leitfähigkeit verzichtet werden kann (siehe auch **Kapitel 6.4.2**) sowie (3) die Diffusion von Atomen aus den benachbarten Kontaktschichten durch die kompakte Metalloxidschicht im Vergleich zur durchlässigen Spiro-MeOTAD-Schicht erschwert wird.

Wie weiter aus dem Temperaturprofil hervorgeht, ist die Abnahme im Wirkungsgrad für den lösungsbasierten Ansatz zum Teil reversibel, sodass sich beim Abkühlen der Solarzelle der Wirkungsgrad wieder dem Anfangswert annähert. Die teilweise Reversibilität ist hier in erster Linie auf die vergleichsweise starke Hysterese in der lösungsprozessierten Solarzelle zurückzuführen, die bei Variation der Temperatur zu einer Verschiebung des MPP-Punktes und aufgrund der konstanten Messspannung zu starken Veränderungen im gemessenen Wirkungsgrad führt [238]. Folglich ist die beobachtete Abnahme im Wirkungsgrad bei Zunahme der Temperatur als zumindest teilweise reversibel anzusehen, wohingegen die Degradation in Folge z. B. der schädlichen Wechselwirkung mit dem organischen Lochleiter bei einer konstanten Betriebstemperaturen von 70 °C in Übereinstimmung mit Berichten in der Literatur als nicht reversibel einzuschätzen ist [87]. Letztere führt hier nach Durchlaufen des Temperaturprofils zu einem relativen Wirkungsgrad von unter 90 % und somit bereits nach einem einfachen Zyklus zu einem Wert unter der für Betriebszulassungsverfahren vorgeschriebenen Grenze.

In einer kürzlich erschienenen Studie wurde aufgezeigt, dass nicht nur eine konstante erhöhte Temperatur zur Degradation in Perowskit-Solarzellen führen kann, sondern auch bereits eine Variation bei vergleichsweise geringen Temperaturen, was auf die Ansammlung von Ionen an den Grenzflächen zurückgeführt wurde [366]. Um den Einfluss einer variierenden Betriebstemperatur auf den vollständig vakuumprozessierten Schichtstapel genauer zu untersuchen, wurde eine Solarzelle für sechs Stunden einem realistischen Temperaturprofil ausgesetzt (siehe **Abbildung 7.3b**). Im Gegensatz zu oben wurde der Wirkungsgrad hier durch ein kontinuierliches Nachfahren des MPP-Punktes ermittelt. Das Temperaturprofil³ wurde experimentell für ein Silizium-Solarmodul in Alice Springs in Australien am 02. Januar 2014, dem heißesten Tag des Jahres, über einen kompletten Tag bestimmt. Für die Betriebssimulation im Labor wurde das 24-Stundenprofil auf sechs Stunden konzentriert. Das Profil reicht von Temperaturen von 21 °C in der Nacht bis zu 75 °C um die Mittagszeit (der Tag-Nacht-Zyklus wurde hier nicht in der Beleuchtung berücksichtigt), was klimatisch bereits recht

³ Das Temperaturprofil wurde für wissenschaftliche Zwecke vom Desert Knowledge Australia Solar Centre (DKASC) zur Verfügung gestellt.

harschen Betriebsbedingungen entspricht und weiterhin nur leicht unter dem Wert von $85\text{ }^\circ\text{C}$ liegt, der in Betriebszulassungsverfahren (z. B. IEC 61215 und IEC 61646) vorausgesetzt wird [150, 151]. Wie schon oben, zeigt sich auch hier für den vollständig vakuumprozessierten Schichtstapel eine hervorzuhebende Stabilität unter Temperaturvariationen. Während des kompletten Experiments und insbesondere für Temperaturen über $70\text{ }^\circ\text{C}$ verbleibt der Wirkungsgrad am MPP-Punkt annähernd beim Startwert von $14,6\%$ bei etwa $29\text{ }^\circ\text{C}$ und sinkt für die Maximaltemperatur von $75\text{ }^\circ\text{C}$ aufgrund der theoretisch erwarteten Abnahme in der Leerlaufspannung auf etwa 95% des Startwertes ab. Daraus resultiert ein Temperaturkoeffizient für den Wirkungsgrad von lediglich $-0,01\% \cdot \text{K}^{-1}$. Ein derartig geringer Temperaturkoeffizient ist unüblich für Solarzellen. So werden sowohl für Silizium- als auch für Perowskit-Solarzellen üblicherweise Werte im Bereich von $-0,5\% \cdot \text{K}^{-1}$ berichtet [367, 368]. Weitere Untersuchungen im Hinblick auf das Temperaturverhalten sind folglich nötig, waren jedoch nicht Gegenstand der hier durchgeführten Untersuchungen. Hervorzuheben ist erneut die geringe Degradation in der vollständig vakuumprozessierten Solarzelle während der harschen Beanspruchung. So wird nach Ablauf des Temperaturprofils bei einer Temperatur von $27\text{ }^\circ\text{C}$ weiterhin ein stabilisierter Wirkungsgrad von $14,2\%$ erzielt, was über 95% des Anfangswertes bei derselben Temperatur zu Beginn des Temperaturprofils entspricht.

In beiden durchgeführten Experimenten zeigen sich die Vorzüge der vollständig vakuumprozessierten Solarzellen im Hinblick auf zumindest kurzzeitige Belastungen unter erhöhter Temperatur. Insbesondere wird deutlich, dass eine ausreichende Temperaturstabilität des MAPbI_3 -Absorbers bei Optimierung der ladungsträgerextrahierenden Schichten erzielt werden kann. Es liegt nahe, dass der Einsatz der unter Hochtemperatur abgeschiedenen ladungsträgerselektiven Schichten (jeweils mehrere $100\text{ }^\circ\text{C}$ für C_{60} und NiO_x) zusammen mit deren intrinsischer chemischer Stabilität hauptverantwortlich für die hier berichteten guten Stabilitätseigenschaften ist. Weitere Verbesserungen in dieser Hinsicht lässt die Verwendung eines Multikationen-Absorbers erwarten, der im Vergleich zum einfachen MAPbI_3 -Absorber in der Literatur als deutlich stabiler beschrieben wird [369]. In der Tat wurden für die in **Kapitel 6.4.2** vorgestellten gspincoateten Multikationen-Absorber hervorragende Temperaturstabilitäten während eines kontinuierlichen MPP-Trackings für 40 Stunden demonstriert (siehe auch **Abbildung C.8** im Anhang). Die Implementierung vakuumprozessierter Multikationen-Absorber ist jedoch aufgrund der in **Kapitel 4** diskutierten technologischen Randbedingungen bei der Koverdampfung herausfordernd und verlangt nach ausführlichen Studien, die über den Rahmen dieser Arbeit hinausgehen. Als endgültiges Ziel hin zu langzeitstabilen Perowskit-Solarzellen für Einsatzdauern über mehrere Jahrzehnte kann weiter das in **Kapitel 6.5** vorgestellte Konzept vakuumbasierter vollständig oxidischer Transportschichten eine Schlüsselrolle spielen, verlangt aber aufgrund der komplizierten Vakuumabscheidung von Metalloxiden auf den Absorber ebenfalls nach ausführlicheren Studien.

7.4.2 Stabilität unter intensiver ultravioletter Strahlung

Neben dem unweigerlichen Einfluss von Temperatureffekten im Betrieb einer Solarzelle unter realen Einsatzszenarien führt auch die durch die einfallende Strahlung verursachte Degradation zu Problemen. In der Tat wird für Perowskit-Solarzellen eine hohe Sensibilität gegenüber der Langzeitaussetzung in hochenergetischer ultravioletter Strahlung (UV-A und UV-B) berichtet, die neben der Temperatur zur schnellen Degradation des Absorbers führen kann [160, 161, 162]. Dabei wurde gezeigt, dass die Degradation stark von dem an der Frontseite eingesetzten ladungsträgerselektiven Metalloxid abhängt, wobei eine starke Degradation insbesondere für auf TiO_2 basierte Schichtstapel

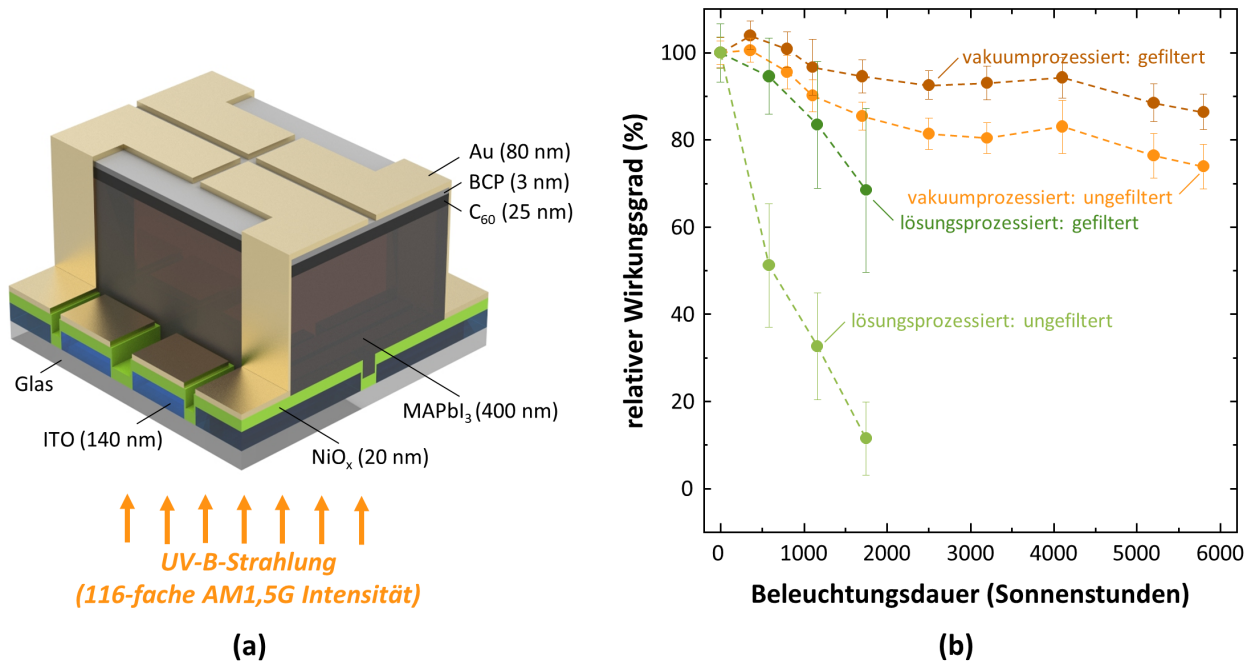


Abbildung 7.4: Bauteilstabilität unter intensiver UV-B-Strahlung für vollständig vakuumprozessierte und vollständig lösungsprozessierte Solarzellen. (a) Die Solarzellen werden unter Leerlaufbedingungen intensiver UV-B-Strahlung ($\lambda < 317$ nm) ausgesetzt, wobei die Bestrahlung jeweils von der Glasseite aus erfolgt. Die Intensität der UV-B-Lampe bei dieser Wellenlänge entspricht der 116-fachen Intensität im AM1.5G-Spektrum. (b) Vergleich der Langzeitstabilität des vollständig vakuumprozessierten und eines vollständig lösungsprozessierten Schichtstapels auf Basis eines np-TiO₂-Elektronenleiters. Beide Architekturen wurden mit und ohne UV-Filter (Abschneidewellenlänge 400 nm) untersucht. Gemessen wurde der stabilisierte Wirkungsgrad nach 5 min MPP-Tracking. Das Experiment erfolgt vollständig in Inertgasatmosphäre. Grafik adaptiert aus Originalpublikation [81].

beobachtet wurde [163, 164, 370]. Letzteres wird in der Literatur vor allem mit photokatalytischen Degradationsprozessen an der Grenzfläche zwischen Metalloxid und dem Perowskit-Absorber in Verbindung gebracht [164]. Der Einsatz alternativer Metalloxide auf der Frontseite der Solarzellen kann folglich ein effektives Konzept zur Überwindung der UV-Degradation in Perowskit-Solarzellen sein, der im Folgenden anhand der NiO_x-basierten Lochleiterschicht genauer beleuchtet wird.

Wie für die sonst üblichen Schichtstapel auf Basis von Spiro-MeOTAD befindet sich auch im vollständig vakuumprozessierten Schichtstapel das Metalloxid auf der Licht zugewandten Seite (siehe **Abbildung 7.4a**) und ist folglich unmittelbar der intensiven UV-Strahlung ausgesetzt. Um den Einfluss der UV-Strahlung im NiO_x-basierten Schichtstapel genauer zu untersuchen, werden die Solarzellen intensiver UV-B-Strahlung mit einer Wellenlänge zwischen 311 nm und 317 nm ausgesetzt, die als besonders schädlich für Perowskit-Solarzellen berichtet wurde [162]. Die Intensität der verwendeten UV-Lampe (Philips PL-S 9W/01/2P1CT/6X10BOX Leuchtstofflampe) im relevanten UV-Bereich entspricht rund dem 116-fachen Wert aus dem AM1.5G-Spektrum, sodass das Degradationsexperiment hier als beschleunigt aufgefasst werden kann. Als direkter Vergleich kommt der Schichtstapel mit der Architektur Glas/ITO/np-TiO₂/MAPbI₃/Spiro-MeOTAD/Au zum Einsatz. Ein Teil der Solarzellen wird mit einem Langpassfilter versehen, der sämtliche Strahlung unterhalb einer Wellenlänge von 400 nm absorbiert und so die Solarzellen vor UV-Strahlung schützt.

Wie aus **Abbildung 6.4** hervorgeht, liegt die Transmission auch für das Glas/ITO/NiO_x-Substrat im Wellenlängenbereich unter 350 nm noch zwischen etwa 5 % und 70 %, sodass auch hier mit einem

Vordringen von UV-Strahlung in den Absorber zu rechnen ist. Dennoch wird bei Verwendung eines NiO_x-Lochleiters auf der Licht zugewandten Seite des Schichtstapels eine erhebliche Verbesserung in den Stabilitätseigenschaften bei Aussetzung in intensiver UV-B-Strahlung erzielt. Zwar wird auch für den Schichtstapel mit NiO_x-Lochleiter eine Degradation um etwa 10 % im stabilisierten Wirkungsgrad nach 1.100 Sonnenstunden beobachtet (siehe **Abbildung 7.4b**), es zeigt sich anhand der Vergleichssolarzellen, die mit einem Langpassfilter ausgestattet wurden, dass ein signifikanter Anteil dieses Abfalls jedoch bereits durch eine zeitliche Alterung der Solarzellen verursacht wird (die komplette Messung erstreckt sich über sechs Tage). Bei weiterer Bestrahlung der Solarzellen bis zu 4.100 Sonnenstunden tritt eine Sättigung der durch die UV-Strahlung verursachten Degradation bei einem stabilisierten Wirkungsgrad von etwa 83 % des Anfangswerts ein. Die Abnahme im Wirkungsgrad ist hierbei in erster Linie auf eine Reduktion im Füllfaktor sowie der Kurzschlussstromdichte zurückzuführen, was mit den Berichten zum dominierenden Degradationsmechanismus aus der Literatur übereinstimmt [162]. Verglichen mit den üblichen klimatischen Bedingungen für Süddeutschland entspricht die hier verwendete Messzeit bereits einer simulierten Einsatzdauer von etwa 2,3 Jahren und damit mehr als die üblichen 1,5 Jahre in den standardisierten Bauteilzulassungstests (z. B. IEC 61215 und IEC 61646) [150, 151]. Eine weitere Erhöhung der Messzeit auf 5.800 Sonnenstunden führt zu einem weiteren Abfall im Wirkungsgrad auf 73 % des Anfangswerts, wobei dieser in erster Linie durch Kontaktprobleme in den Solarzellen erklärt wird, wie auch anhand der Referenzprobe ersichtlich wird. Verglichen mit der gefilterten Solarzelle ergibt sich nach 5.800 Sonnenstunden so eine durch die UV-Strahlung verursachte Degradation von 15 %. Dies ist insbesondere eine erhebliche Verbesserung im Vergleich zur Referenzarchitektur mit einem TiO₂-Elektronenleiter, für die sowohl eine deutlich schnellere zeitliche Alterung als auch ein erheblich stärkerer Einfluss der UV-Bestrahlung beobachtet wird. Bereits weniger als 1.800 Sonnenstunden führen in dieser Architektur zu einem Abfall des relativen stabilisierten Wirkungsgrades auf unter 12 %. Gut zu erkennen ist weiter auch die deutlich größere Streuung der Messwerte für die lösungsprozessierten Solarzellen nach Aussetzung in intensiver UV-Strahlung verglichen mit den vakuumprozessierten Solarzellen, die auf die inhomogene Abscheidung und folglich auf lokal starke Unterschiede im Degradationsprozess zurückgeführt wird.

In der Literatur wurde bisher keine vergleichbare Stabilität unter ähnlich harschen UV-Bedingungen ohne die Verwendung eines zusätzlichen UV-Filters oder einer Verkapselung berichtet. In dieser Hinsicht lässt der Einsatz von elektronenstrahlverdampftem NiO_x als Metalloxid auf der Licht zugewandten Seite der Perowskit-Solarzelle eine erheblich verbesserte Langzeitstabilität unter Einfall von UV-Strahlung erwarten und ist damit ein vielversprechendes Konzept, um die Stabilität der Solarzellen in Richtung der für einen praktischen Einsatz nötigen Betriebszeiten von mehreren Jahrzehnten zu verbessern.

7.5 Aufskalierung der vollständigen Vakuumprozessierung

Im Hinblick auf eine industrielle Anwendbarkeit der Perowskit-Technologie ist vor allem auch die Demonstration der Aufskalierbarkeit, d. h. des Übergangs vom kleinen Labormaßstab von wenigen Quadratmillimetern hin zu einer industriellen Fertigung auf Flächen von mehreren Quadratzentimetern bis Quadratmetern, von entscheidender Bedeutung. Angesichts des weiterhin jungen Entwicklungsstandes der Perowskit-basierten Photovoltaik wurden für lösungsbasierte Herstellungsverfahren bereits erstaunliche Fortschritte bei der Aufskalierung demonstriert, wobei vor allem die Erfolge bei der Abscheidung mittels Schlitzdüsenbeschichtung (Slot-Die Coating) und Raket-

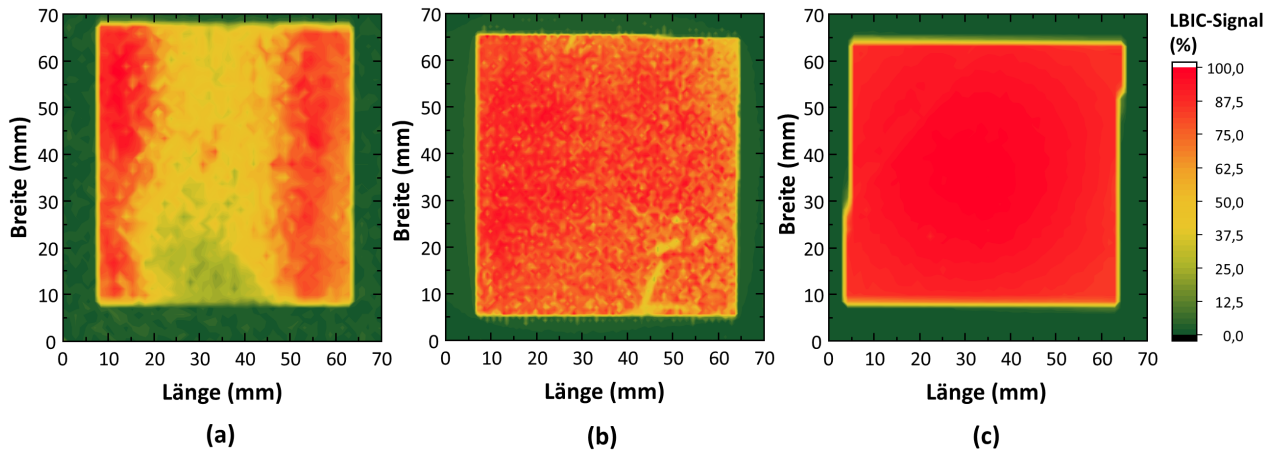


Abbildung 7.5: Light-Beam-Induced-Current-Mapping (LBIC) an großflächigen Perowskit-Solarzellen, die über verschiedene Verfahren hergestellt wurden. (a) Vollständig lösungsprozessierte Solarzelle im Schichtstapel Glas/ITO/np-SnO₂/MAPbI₃/Spiro-MeOTAD/Au. (b) Perowskit-Solarzelle mit ausschließlich vakuumprozessiertem Absorber im Schichtstapel Glas/ITO/np-SnO₂/MAPbI₃/Spiro-MeOTAD/Au. (c) Vollständig vakuumprozessierte Solarzelle in der Architektur Glas/ITO/NiO_x/MAPbI₃/C₆₀/BCP/Au. Die aktive Solarzellenfläche beträgt in allen drei Fällen etwa 6 × 6 cm². Grafik adaptiert aus Originalpublikationen [358, 259].

abscheidung (Blade Coating) mit demonstrierten Wirkungsgraden um 15 % auf Aperturflächen über 10 cm² zu nennen sind [15]. Problematisch bei allen lösungsbasierten Ansätzen ist allerdings die simultane Kontrolle des Trocknungs- und Kristallisationsverhaltens, das entscheidend für die homogene Abscheidung von hochqualitativen Absorberschichten ist. Verglichen hiermit zeichnen sich vakuumbasierte Abscheidungsverfahren durch ihre hervorragende Homogenität und einfache Aufskalierbarkeit aus, die in erster Linie in der geringeren Anzahl an Prozessparametern sowie der weitgehenden Unabhängigkeit des Abscheideverfahrens von der zu beschichtenden Bauteilgröße begründet liegt. Dennoch wurde im Bereich der Vakuumprozessierung von Perowskit-Solarzellen bisher keine großflächige Abscheidung und insbesondere keine großflächige vollständig vakuumprozessierte Perowskit-Solarzelle berichtet [21]. Zur Demonstration der Eignung des vollständig vakuumprozessierten Schichtstapels wird im Rahmen dieser Arbeit ein erstes Prototyp-Solarmodul entwickelt, das ausschließlich über Vakuummethoden hergestellt wurde.

7.5.1 Homogenität der Schichtabscheidung

Anhand von Light-Beam-Induced-Current- (LBIC) Untersuchungen demonstriert **Abbildung 7.5** zunächst die erzielbare Homogenität für verschiedene Herstellungsverfahren für Perowskit-Solarzellen. Alle Solarzellen sind hier auf einem Substrat der Größe 8 × 8 cm² abgeschieden und weisen eine aktive Solarzellenfläche von etwa 6 × 6 cm² auf. Eine vollständig lösungsprozessierte Perowskit-Solarzelle mit dem Schichtstapel Glas/ITO/np-SnO₂/MAPbI₃/Spiro-MeOTAD/Au, wobei alle funktionalen Schichten (außer den Kontaktschichten) per Spin-Coating abgeschieden wurden, weist dabei erhebliche Inhomogenitäten in der lokalen Ladungsträgererzeugung und -sammlung auf (siehe **Abbildung 7.5a**). Signifikante Unterschiede im LBIC-Signal von bis zu 75 % absolut ergeben sich dabei insbesondere zwischen den die aktive Fläche begrenzenden Kanten der ITO-Frontelektrode und der Mitte der aktiven Fläche, was vor allem im Hinblick auf die Strukturierung in monolithisch verschalteten Modulen zu Problemen führen kann. Die einigermaßen homogenen Bereiche erreichen

insgesamt nur Flächen von etwa $1 \times 1 \text{ cm}^2$. Offensichtlich ist die Abscheidung per Spin-Coating damit keine effiziente Methode im Hinblick auf die Aufskalierung von lösungsprozessierten Perowskit-Solarzellen und folglich auf die Methoden der Schlitzdüsenbeschichtung, der Rakelabscheidung, des Siebdrucks oder des Tintenstrahldrucks zurückzugreifen [15]. Allerdings sind auch mit diesen Verfahren erhebliche Anstrengungen nötig, um vom aktuellen Kleinsolarzellenformat von wenigen mm^2 über das Siliziumwaferformat mit einigen cm^2 hin zu für Dünnschicht-Solarzellen nötigen Flächen von einigen m^2 zu gelangen. Eine deutliche Verbesserung wird hier bereits dadurch erzielt, dass der lösungsprozessierte Absorber durch einen vakuumprozessierten Absorber ersetzt wird (siehe **Abbildung 7.5b**). Offensichtlich reicht die gleichmäßigere Abscheidung des Absorbers auf dem lösungsprozessierten Elektronenleiter (hier Glas/ITO/np-SnO₂/MAPbI₃/Spiro-MeOTAD/Au) jedoch nicht für eine vollständig homogene Ladungsträgererzeugung und -sammlung aus, sodass auch hier eine lokale Variation im gemessenen Strom von bis zu 40 % absolut gemessen wird. Die weiterhin auftretenden Variationen können dabei einerseits durch die ungleichmäßige Ladungsträgerextraktion in Folge der inhomogenen Abscheidung der Elektronen- und Lochleiterschicht erklärt werden, zudem jedoch auch durch Variationen im Wachstumsverhalten des Absorbers auf dem inhomogenen Elektronenleiter. Daraus folgt im Hinblick auf die Aufskalierung der Technologie zwangsläufig die Notwendigkeit für eine gleichmäßige Abscheidung aller funktionalen Schichten abseits des Absorbers sowie ein erheblicher Vorteil vollständig vakuumprozessierter Solarzellen gegenüber dem Einsatz lösungsprozessierter Schichten.

Der Übergang vom teilweise zum vollständig vakuumprozessierten Schichtstapel mit der Architektur Glas/ITO/NiO_x/MAPbI₃/C₆₀/BCP/Au führt erwartungsgemäß im Vergleich zu den beiden anderen Ansätzen auf die beste Homogenität (siehe **Abbildung 7.5c**). Leichte Unterschiede von etwa 10 % im LBIC-Signal zwischen der Mitte und den Ecken der aktiven Fläche werden zwar weiterhin beobachtet, angesichts des radial gleichmäßig abnehmenden Verlaufs des LBIC-Signals, sind diese geringfügigen Inhomogenitäten in der Absorberschichtdicke in erster Linie auf geometrische Limitationen der verwendeten Perowskit-Aufdampfanlage zurückzuführen. Entsprechende Abwandlungen an der Aufdampfanlage – insbesondere beim Aufdampfquellendesign, deren Positionierung sowie dem Abstand zwischen den Quellen und dem Substrat – lassen eine weitere Verbesserung in der Homogenität erwarten.

7.5.2 Vollständig vakuumprozessierte Perowskit-Solarmodule

Die hervorragende Homogenität der vollständigen Vakuumabscheidung aller funktionalen Schichten der Perowskit-Solarzelle verspricht eine einfache Herstellung eines ersten vollständig vakuumprozessierten Prototyp-Solarmoduls⁴. Zwar erlaubt die Bauweise aus **Abbildung 7.5** prinzipiell die Herstellung einer funktionierenden Solarzelle (es wurden beispielsweise Leerlaufspannung von 1,06 V für den Fall der kombinierten Flüssig- und Vakuumprozessierung erreicht), jedoch würde der vergleichsweise hohe Flächenwiderstand des ITO von über $10 \Omega/\square$ zu einer erheblichen Erhöhung des Serienwiderstandes und damit zu einer Limitierung des Füllfaktors in diesen Solarzellen führen. Zur Herstellung eines effizienten Solarmoduls wird daher auf das Konzept der monolithischen Verschaltung zurückgegriffen (siehe **Abbildung 7.6a**), wie es von anderen Photovoltaiktechnologien

⁴ Die Entwicklung der Modulverschaltung wurde im Rahmen einer betreuten Masterarbeit von Lukas Klohr durchgeführt (siehe Referenz [236]).

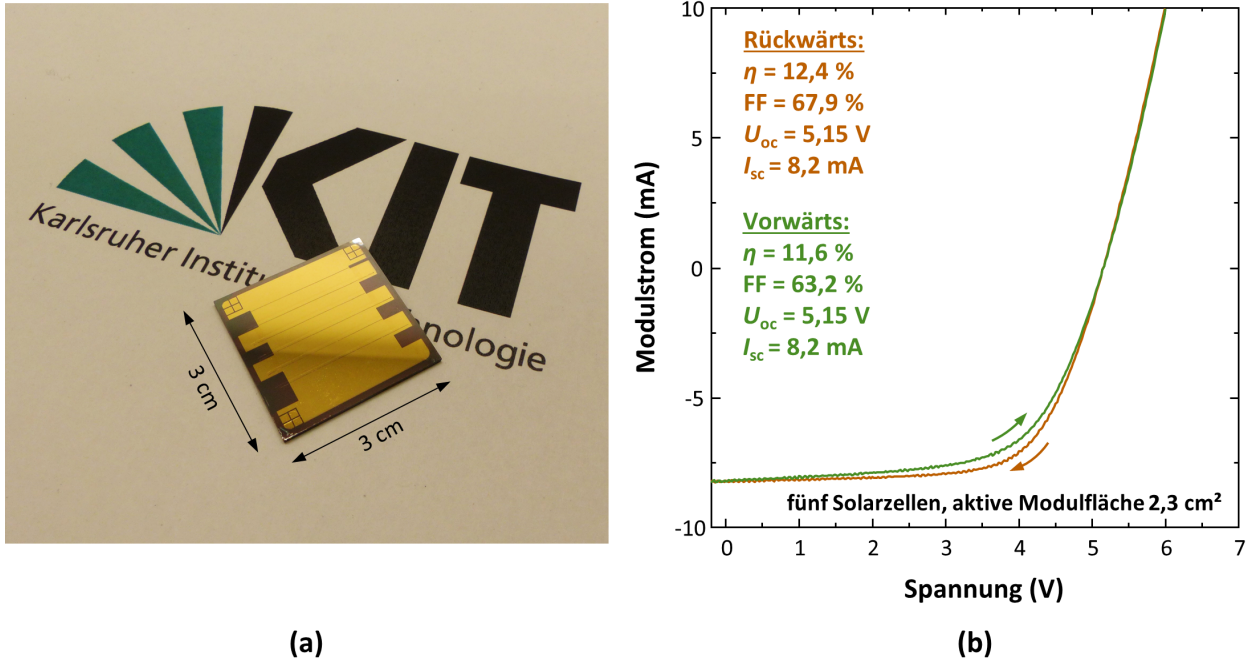


Abbildung 7.6: Demonstration eines ersten vollständig vakuumprozessierten Perowskit-Solarmoduls in der Literatur. (a) Zur effektiven Serienverschaltung der einzelnen Teilsolarzellen wird auf das Konzept der monolithischen Verschaltung zurückgegriffen. Die Strukturierungslinie P1 wird dabei fotolithographisch hergestellt, die beiden Linien P2 und P3 hingegen mechanisch. (b) I - U -Kennlinie des vollständig vakuumprozessierten Prototyp-Solarmoduls bestehend aus fünf Einzelsolarzellen mit einer aktiven Absorberfläche von 2,3 cm². Grafik adaptiert aus Originalpublikation [81].

her bekannt ist [235]. Die Strukturierungslinien werden dabei einerseits fotolithographisch (P1), andererseits mechanisch (P2 und P3) mit Hilfe eines Skalpell hergestellt (siehe auch **Kapitel 3.1.6**).

Die I - U -Kennlinie des Moduls bestehend aus fünf seriell verschalteten Einzelsolarzellen ist in **Abbildung 7.6b** dargestellt. Es werden respektable 12,4% Wirkungsgrad in Rückwärtsrichtung erzielt mit einem Füllfaktor bis knapp 68%, einer Leerlaufspannung von 5,15 V und einem Kurzschlussstrom von 8,2 mA. Die hier erzielten Wirkungsgrade entsprechen dabei den üblicherweise berichteten Werten für lösungsprozessierte Solarmodule derselben Bauteilfläche [15]. Hervorzuheben ist insbesondere die gute Leerlaufspannung der einzelnen Teilsolarzellen von im Mittel 1,03 V, was gerade dem Wert der Kleinsolarzelle aus **Abbildung 7.1a** entspricht. Die serielle Verschaltung der Teilsolarzellen konnte damit effizient umgesetzt werden. Verbesserungspotential kann in erster Linie beim Füllfaktor erzielt werden. Die Kennlinie des Moduls weist hierbei einen deutlichen Serienwiderstand auf, der auf Kontaktwiderstände zwischen der Front- und Rückelektrode an der Strukturierungslinie P2 zurückgeführt wird. Neben Rückständen des Perowskit-Absorbers wird der Serienwiderstand vor allem auch durch das schwierige Entfernen des NiO_x-Lochleiters bei der mechanischen Realisierung dieser Strukturierungslinie bedingt. Der Übergang zur Laserablation zur Herstellung der Strukturierungslinien kann bei der Vermeidung dieses Problems hilfreich sein. Ebenso erlaubt dies eine genauere Einstellung der Linienpositionen und damit homogenere Stromwerte in den Teilsolarzellen. Deren Inhomogenität wird für die im Modul gegenüber den Kleinsolarzellen um rund 2 mA · cm⁻² reduzierte Stromdichte verantwortlich gemacht. In der Tat reicht bereits eine Verschiebung der Strukturierungslinie P3 um etwa 200 μm aus, um den Verlust zu erklären.

Die aktive Fläche des Minimoduls beträgt 2,3 cm², wobei die aktive Solarzellenbreite zwischen

der Strukturierungslinie P3 und P1 2,3 mm einnimmt, die inaktive Linienbreite zwischen P1 und P3 0,9 mm (bei einer Solarzellentiefe von 20 mm), was auf einen geometrischen Füllfaktor von 72 % führt. Insgesamt kann während der Aufskalierung in der Fläche um einen Faktor von 22 gegenüber den Kleinsolarzellen mit einer Fläche von 0,105 cm² weiterhin ein Wirkungsgrad von 74 % aufrechterhalten werden. Weiter hervorzuheben ist insbesondere, dass es sich hierbei um das erste vollständig vakuumprozessierte Perowskit-Solarmodul handelt, das in der Literatur beschrieben wurde [250, 21]. Für eine weitere Verbesserung der vollständig vakuumprozessierten Solarmodule muss vor allem der geometrische Füllfaktor durch Reduzierung der Strukturierungslinienabstände auf heute übliche Werte optimiert werden. In der Literatur konnten sowohl für mechanische als auch laserstrukturierte Perowskit-Solarmodule geometrische Füllfaktoren bis über 95 % realisiert werden, was ein Angleichen der Wirkungsgrade von Solarzellen und Solarmodulen ermöglicht [371, 372, 373, 374, 375]. Ein geeigneter Prozessierungsaufbau zur Herstellung derartig präziser Strukturierungslinien muss deshalb entwickelt werden.

7.6 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel wurden die technologischen Aspekte vollständig vakuumprozessierter Perowskit-Solarzellen evaluiert. Der Schichtstapel ITO/NiO_x/MAPbI₃/C₆₀/BCP/Au bzw. Cu wurde hierbei als vielversprechendes Konzept zur Beseitigung sämtlicher lösemittelbasierter Herstellungsschritte eingeführt. Mit einem stabilisierten Wirkungsgrad von über 16 % konnte sowohl die effizienteste vollständig vakuumprozessierte Solarzelle mit einem koverdampften Absorber auf einem Metalloxid als auch die effizienteste vollständig vakuumprozessierte Perowskit-Solarzelle in invertierter Architektur realisiert werden [21]. Neben den herausragenden optoelektronischen Eigenschaften der elektronenstrahlverdampften NiO_x-Lochleiterschicht wird dieser Erfolg maßgeblich durch eine sorgfältige Optimierung der Prozessparameter der Koverdampfung bedingt, die eine homogene und qualitativ hochwertige Abscheidung des Absorbers auf dem Metalloxid erlaubt. Im Gegensatz zu vorab berichteten Ansätzen auf Basis einer Abscheidung auf einem Metalloxid erweist sich die Abscheidung auf elektronenstrahlverdampftem NiO_x dabei als deutlich beherrschbarer [275, 256]. Der Vergleich mit der Abscheidung auf gesputterten NiO_x-Lochleiterschichten in Kapitel 5, wo eine Abscheidung ebenfalls als problematisch beschrieben wurde, zeigt allerdings erneut einen erheblichen Einfluss der genauen Oberflächeneigenschaften der unterliegenden Schicht auf die Absorberabscheidung. Besonders vielversprechend ist der vollständig vakuumprozessierte Ansatz im Hinblick auf seine Stabilitätseigenschaften. Eine gute Stabilität wurde sowohl bei kontinuierlicher Beleuchtung über mehrere Stunden als auch unter realistischen Temperaturbelastungen mit Peaktemperaturen bis 80 °C sowie unter intensiver UV-Bestrahlung demonstriert. Da die Langzeitstabilität von Perowskit-Solarzellen unter realistischen Betriebsbedingungen auch weiterhin ein erhebliches Problem für die Kommerzialisierung der Technologie darstellt [12], verspricht der Schichtstapel auf Basis hochtemperaturabgeschiedener Ladungsträgertransportschichten gerade hier neue Lösungsansätze hin zu stabileren Perowskit-Solarzellen zu eröffnen. Die Überführung der Abscheidung von kleinen hin zu größeren Flächen – als weitere Herausforderung der Perowskit-Technologie – wurde ebenfalls erfolgreich demonstriert. Hierbei wurde eine gute Homogenität aller vakuumabgeschiedenen Schichten auf Flächen bis 36 cm² gezeigt, die die Herstellung eines ersten vollständig vakuumprozessierten Perowskit-Solarmoduls mit einer aktiven Modulfläche von 2,3 cm² und einem respektablen Wirkungsgrad von über 12 % ermöglichte. In einem kurzen Ausblick wurde die Ersetzung der Goldrücke­lektrode

durch eine Kupferelektrode als effektiver Weg hin zu einer deutlichen Reduzierung der Materialkosten präsentiert. Gleichzeitig erlaubte auch dieses Konzept die Herstellung effizienter Solarzellen mit weiterhin guten Stabilitätseigenschaften.

Die einfache Aufskalierbarkeit des vollständig vakuumprozessierten Schichtstapels hin zu industriell relevanten Flächen stellt offensichtlich dessen wichtigster Vorteil gegenüber lösungsbasierten Herstellungsverfahren dar. Weitere Arbeiten müssen hier ansetzen und eine Aufskalierbarkeit auf Flächen von mehreren 100 cm^2 zum Ziel haben. Die Demonstration einer homogenen und effizienten Abscheidung auf derartigen Flächen stellt ein wichtiges Kriterium für die Einschätzung der industriellen Tauglichkeit und damit für die Zukunftsperspektive der Methode dar. In erster Linie wird hierzu eine neue Vakuumanlage für die Abscheidung des Perowskit-Absorbers benötigt, die eine homogene Abscheidung auch auf diesen Flächen erlaubt. Die Beschaffung einer solchen Anlage für die Arbeitsgruppe wird basierend auf den Erkenntnissen dieser Arbeit aktuell durchgeführt. Um die Stabilität der vakuumprozessierten Solarzellen noch weiter zu erhöhen, wird weiter ein Übergang vom einfachen MAPbI_3 -Absorber hin zu Multikationensystemen sowie, wie weiter oben bereits diskutiert, die Ersetzung des organischen Elektronenleiters durch Metalloxide angestrebt. Darüber hinaus müssen die gezeigten guten Stabilitätseigenschaften des Ansatzes auch unter den genormten Bauteilzulassungskriterien der IEC sowie unter längeren Einsatzdauern nachgewiesen werden. Langzeitstudien mit Testzeiten für mehrere 1.000 h müssen sich folglich den ersten hier durchgeführten Studien anschließen. Auch die Entwicklung von Verkapselungsstrategien, um die Solarzellen gegen Feuchtigkeit zu schützen, wird hierbei eine entscheidende Rolle einnehmen.

Vakuumprozessierte Perowskit-Solarzellen in Tandem-Solarzellen

Der Einsatz von Perowskit-Solarzellen in Tandem-Solarzellen kann ohne Zweifel als zukünftig wichtigstes Einsatzgebiet der Technologie angesehen werden – insbesondere weil damit eine Überwindung des theoretischen Shockley-Queisser-Limits einfacher Solarzellen und so Wirkungsgrade über 35 % ermöglicht werden. Im letzten Kapitel wird ein kurzer Ausblick über den Einsatz der hier entwickelten koverdampften Perowskit-Absorber sowie der vollständig vakuumprozessierten Solarzellen in Tandem-Solarzellen gegeben¹. Dabei kristallisiert sich insbesondere die einfache Abscheidung mittels Vakuumverfahren auf texturierten oder rauen Oberflächen als Hauptargument für die Vakuumabscheidung heraus. Es wird weiter gezeigt, dass die durch Reflexion bedingten optischen Verluste in einer Tandem-Solarzelle auf Basis einer Silizium-Bottom-Solarzelle erheblich durch die Abscheidung auf einer texturierten Oberfläche reduziert werden können, was für die Herstellung hocheffizienter Tandem-Solarzellen mit Wirkungsgraden über 30 % von entscheidender Bedeutung ist. Herausfordernd ist allerdings die Realisierung vollständig vakuumprozessierter semi-transparenter Perowskit-Solarzellen. In dieser Arbeit werden zwei Ansätze diskutiert, die als Einzelsolarzellen Wirkungsgrade von über 14 % und in Kombination mit einer CIGS-Solarzelle Wirkungsgrade bis 20 % erlauben. Damit kann an dieser Stelle das effizienteste photovoltaische Bauteil dieser Arbeit hergestellt werden.

¹ Teile dieses Kapitels sind in ähnlicher Form in der Veröffentlichung T. Abzieher *et al.*: *Efficient All-Evaporated pin-Perovskite Solar Cells: A Promising Approach Toward Industrial Large-Scale Fabrication*. IEEE Journal of Photovoltaics, 9:1249, 2019 erschienen [259].

8.1 Motivation und Zielsetzung

Der Einsatz in Tandem-Solarzellen gilt heute wohl als aussichtsreichste Anwendung für die Perowskit-Technologie [50, 51, 376, 377]. Tandem-Solarzellen erlauben durch die Übereinanderstapelung mehrerer einzelner Solarzellenabsorber mit unterschiedlichen Bandlücken eine deutlich effizientere Nutzung des auf sie einfallenden Sonnenlichtes, indem der effektive Absorptionsbereich der kombinierten Solarzelle erweitert sowie die effektive Energie der extrahierbaren Ladungsträger erhöht wird (siehe auch **Kapitel 2.1.4**). Dies erlaubt theoretische Wirkungsgrade bis über 40 % [10, 50]. Aufgrund ihrer einfach anpassbaren Bandlückenenergie zwischen 1,2 eV und 2,4 eV [131] sind Perowskit-Absorber dabei sowohl ideale Kandidaten als Top-Solarzellen für Silizium- oder CIGS-Bottom-Solarzellen mit einer Bandlücke im Bereich von 1,1 eV [50], auf der anderen Seite erlauben Sie jedoch auch die Herstellung von Tandem-Solarzellen ausschließlich über Perowskit-Absorber [378, 234, 379]. Konzeptionell dominiert im Hinblick auf Tandem-Solarzellen das Konzept der Zwei-Terminal- (2T) und Vier-Terminal- (4T) Verschaltung. Während in 4T-Verschaltung die beiden Solarzellen nur optisch miteinander gekoppelt sind (z. B. durch einfaches Übereinanderlegen), sind die Einzelsolarzellen in 2T-Verschaltung sowohl optisch als auch elektrisch seriell verschaltet. Letzteres ist mit zusätzlichen Herausforderungen vor allem im Hinblick auf die technische Realisierung der Grenzflächen zwischen den beiden Einzelsolarzellen sowie den Betrieb an einem gemeinsamen Arbeitspunkt (z. B. “Current-Matching-Bedingung”) verbunden. Rekordwirkungsgrade im 4T-Konzept liegen für Silizium-Perowskit-Tandem-Solarzellen aktuell bei 27,1 % [380], während für CIGS-Perowskit-Tandem-Solarzellen Werte bis 25,9 % erzielt werden [381]. Im Bereich der 2T-Verschaltung werden auf Basis von Silizium Wirkungsgrade bis 28,0 % [382] und 22,4 % [24] im Falle von CIGS erzielt.

Auf dem Weg hin zu effizienten Tandem-Solarzellen auf Basis von Perowskit-Top-Solarzellen ergeben sich zwei grundlegende Herausforderungen: die Herstellung semi-transparenter Perowskit-Solarzellen sowie im Falle des 2T-Konzepts die homogene Abscheidung aller funktionalen Schichten der Perowskit-Top-Solarzelle auf der rauen oder texturierten Oberfläche der Bottom-Solarzelle. Die Herstellung semi-transparenter Perowskit-Solarzellen ist für lösungsbasierte Verfahren bereits gut beherrschbar, wobei zur beschädigungsfreien Abscheidung der gesputterten Frontelektrode der Einbau einer zusätzlichen Pufferschicht zwischen dem Perowskit-Absorber und der Frontelektrode nötig ist. Neben lösungsprozessierten Metalloxid-Schichten [24] wird dabei vor allem auf per Atomlagenabscheidung (engl. atomic layer depositon, ALD) hergestellte Metalloxidschichten zurückgegriffen [383, 233, 384, 385, 381]. Darüber hinaus wurde auch die Kombination aus einer dünnen Silber- und Molybdänoxidschicht als effektive Pufferschicht beschrieben [234]. Eine semi-transparente Perowskit-Solarzelle basierend auf einem koverdampften Absorber wurde hingegen noch nicht berichtet. Weiter befasst sich die Mehrheit an Publikationen zum 2T-Konzept ausschließlich mit der Abscheidung auf glatten Oberflächen, wohingegen die homogene Abscheidung aller funktionalen Schichten auf texturierten oder rauen Bottom-Solarzellen – wie sie für Silizium oder CIGS üblich sind – bisher noch nicht demonstriert wurde. Eine wegweisende Arbeit von F. Sahli *et al.* zeigte, dass unter Zuhilfenahme der Vakuumtechnik zur Abscheidung von CsBr und PbI₂ auch eine homogene Abscheidung auf texturierten Oberflächen gelingen kann, wobei allerdings zur Umwandlung in Perowskit weiterhin auf einen Lösemittelschritt zurückgegriffen wurde [25]. Die Koverdampfung des Absorbers kann also gerade hier als vielversprechende Alternative angesehen werden [256]. Die erfolgreiche Umsetzung in Form einer funktionierenden Tandem-Solarzelle mit vollständig vakuumprozessierter Perowskit-Top-Solarzelle steht allerdings weiterhin aus. Im letzten Kapitel wird basierend auf dem

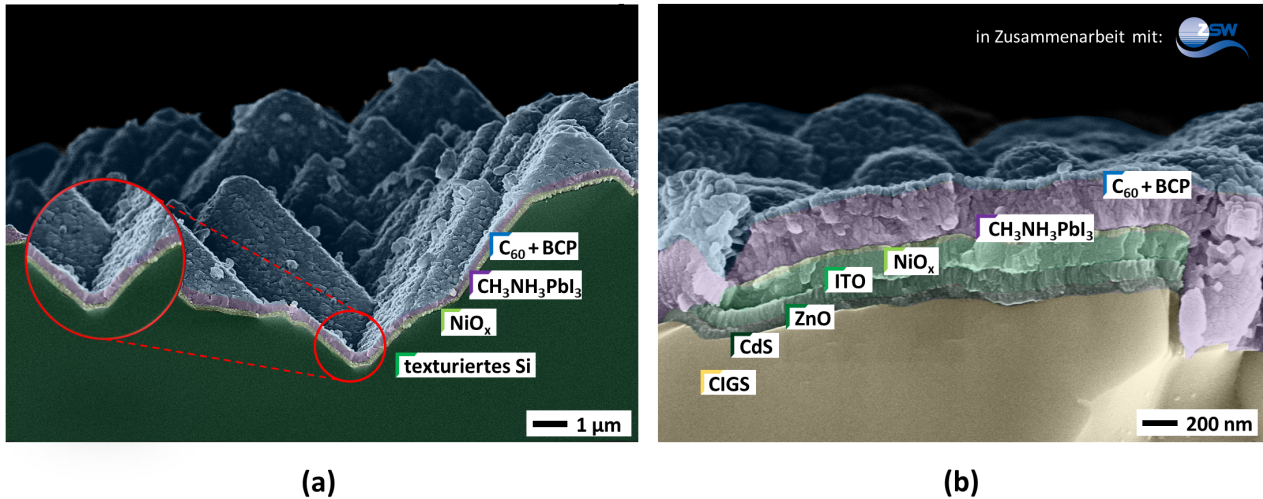


Abbildung 8.1: Abscheidung einer vollständig vakuumprozessierten Perowskit-Solarzelle (ohne Frontelektrode) auf einer texturierten oder rauhen Oberfläche. (a) Abscheidung auf einem texturierten Silizium-Wafer. (b) Abscheidung auf einer funktionsfähigen CIGS-Solarzelle mit ITO-Frontelektrode. Die CIGS-Solarzelle wurde vom Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg zur Verfügung gestellt. Grafik adaptiert aus Originalpublikationen [358, 259].

im vorausgegangenen Kapitel vorgestellten vollständig vakuumprozessierten Schichtstapel ein kurzer Ausblick gegeben, inwieweit sich dieser Ansatz zur Integration in Tandem-Solarzellen eignet und wie die beiden genannten Herausforderungen mit Hilfe der Vakuumtechnik gelöst werden können.

8.2 Vollständig vakuumprozessierte Solarzellen auf rauhen Oberflächen

Lösungsbasierte Verfahren zur Abscheidung der Perowskit-Top-Solarzelle führen auf texturierten oder besonders rauhen Oberflächen unweigerlich zu Benetzungs- und Homogenitätsproblemen [25, 24]. Der vollständig vakuumprozessierte Schichtstapel aus **Kapitel 7** ist diesbezüglich als geeigneter Lösungsansatz zu nennen. Gerade im Hinblick auf den Einsatz zur Verbesserung einfacher Silizium-Solarzellen zeigen Energieertragssimulationen, dass eine Abscheidung auf texturierten Silizium-Bottom-Solarzellen dem heute üblichen Konzept basierend auf flachen Silizium-Bottom-Solarzellen deutlich überlegen ist und unter realistischen Einsatzszenarien signifikant höhere Energieerträge erwarten lässt [386]. **Abbildung 8.1** zeigt, dass die Vakuumabscheidung aller funktionalen Schichten der Perowskit-Top-Solarzelle in der Tat ein vielversprechender Ansatz darstellen kann. Hierbei gelingt eine homogene Abscheidung aller Schichten (ohne Frontelektrode) des vollständig vakuumprozessierten Schichtstapels sowohl auf einem texturierten Silizium-Wafer (siehe **Abbildung 8.1a**) als auch auf einer zwar untexturierten dafür aber vergleichsweise rauhen CIGS-Solarzelle² (siehe **Abbildung 8.1b**). Hervorzuheben ist hierbei, dass es sich in beiden Fällen um die erste vollständig vakuumbasierte Abscheidung aller funktionalen Schichten der Perowskit-Solarzelle auf einer Silizium- oder CIGS-Solarzelle in der Literatur handelt. Dank der homogenen Vakuumabscheidung werden hier auch tieferliegende Gräben sowie Spitzen ausreichend gut beschichtet, sodass keine

² Alle CIGS-Solarzellen wurde hier vom Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg (ZSW) bereitgestellt.

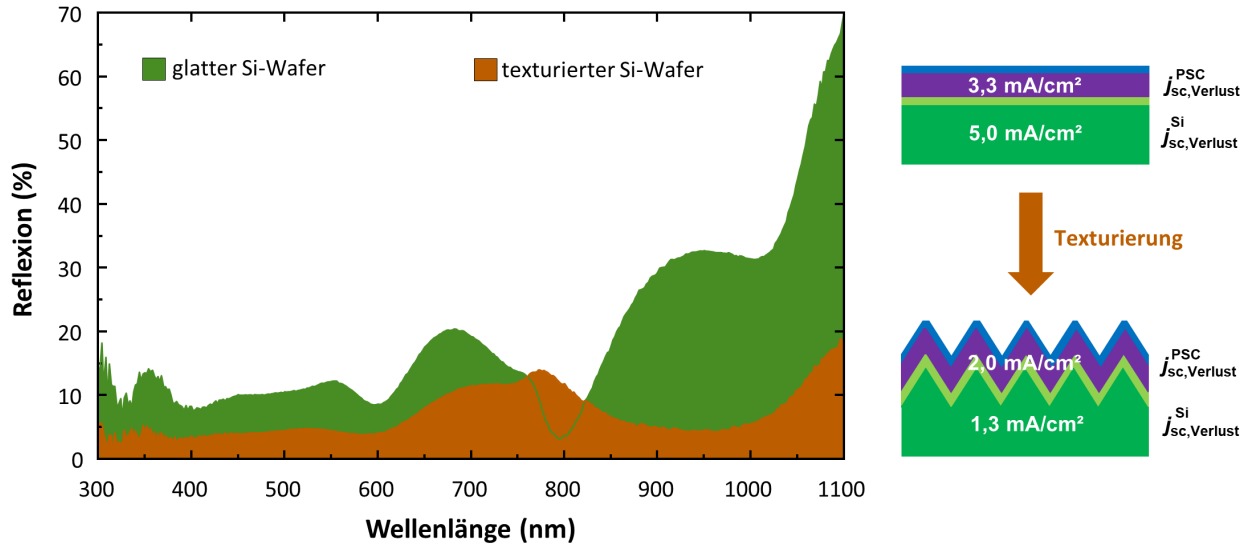


Abbildung 8.2: Einfluss der Oberflächentexturierung der Silizium-Bottom-Solarzelle auf die Reflexion und den erwarteten Verlust in der Kurzschlussstromdichte. Gezeigt ist die experimentell bestimmte Reflexion am Schichtstapel n -Si/ NiO_x /MAPbI₃/C₆₀/BCP für den Fall eines flachen und eines texturierten Silizium-Wafers. Grafik adaptiert aus Originalpublikation [259].

Kurzschlüsse zwischen Front- und Rückelektrode der Top-Solarzelle zu erwarten sind. Während die Morphologie der lochselektiven (NiO_x) und der elektronenselektiven (C₆₀/BCP) Schicht gut den jeweils unterliegenden Schichten folgt und somit keine nennenswerten Unterschiede zwischen der Abscheidung auf Silizium und CIGS zu beobachten sind, unterscheidet sich die Morphologie der Absorberschicht deutlich. Bei Abscheidung auf texturiertem Silizium bilden sich vergleichsweise große Perowskit-Körner mit einem Durchmesser von 100 nm bis 200 nm, die vertikal zudem zum Teil über die komplette Absorberschichtdicke reichen. Verglichen damit bilden sich auf CIGS deutlich kleinere Perowskit-Körner mit Durchmessern deutlich unter 100 nm. Wie schon für die Substratserie in **Kapitel 5** folgt damit auch hier eine Abhängigkeit des Absorberwachstums vom unterliegenden Substratmaterial, die bei der weiteren Optimierung der Abscheidung hin zu funktionsfähigen Perowskit-Top-Solarzellen berücksichtigt werden muss.

Der erwartete signifikant höhere Energieertrag bei Abscheidung auf einer texturierten Bottom-Solarzelle lässt sich in erster Linie auf eine verbesserte Absorptionsfähigkeit in Anwesenheit einer Texturierung erklären. Im direkten Vergleich zwischen der Abscheidung auf einem flachen und einem texturierten Silizium-Wafer wird eine deutlich verbesserte Bauteiloptik bei Abscheidung auf der texturierten Oberfläche erzielt (siehe **Abbildung 8.2**). Untersucht wird hierbei erneut der Schichtstapel n -Si/ NiO_x /MAPbI₃/C₆₀/BCP ohne Frontelektrode, wobei die funktionalen Schichten der Top-Solarzelle auf den beiden Wafertypen jeweils gemeinsam abgeschieden wurden. Im Fall der Abscheidung der Perowskit-Solarzelle auf einem flachen Silizium-Wafer werden starke Reflexionsverluste sowohl im aktiven Absorptionsbereich des Perowskit-Absorbers ($\lambda < 800$ nm) als auch insbesondere im Absorptionsbereich des Silizium-Absorbers ($\lambda > 800$ nm) beobachtet. In einer Abschätzung, in der die Reflexionsverluste in den beiden Bereichen jeweils nur einem der Absorber zugeordnet werden, resultiert daraus ein zu erwartender Verlust in der Kurzschlussstromdichte des Perowskit-Absorbers von $3,3 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ und für den Silizium-Absorber bis zu $5,0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, was zu einer deutlichen Reduzierung des effektiven Wirkungsgrades der Tandem-Solarzelle führen

würde. Der Stromdichteverlust wurde hierbei durch Multiplikation der spektralen Reflexion mit dem AM1.5G-Photonenfluss und anschließendem Aufsummieren über den jeweiligen Absorptionsbereich abgeschätzt. Die Verwendung eines texturierten Silizium-Wafers erlaubt über die Schaffung zusätzlicher Eintrittsmöglichkeiten für an der Oberfläche gestreutes Licht die effektive Reduzierung der Reflexionsverluste und damit eine verbesserte Ladungsträgergeneration in den Absorbern. Im Falle des Schichtstapels mit einem texturierten Silizium-Wafer wird hier eine Reduktion der reflexionsbedingten Stromdichteverluste um mehr als 60 % ermöglicht, wobei die Einzelverluste auf etwa $2,0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ für den Perowskit-Absorber und $1,3 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ für den Silizium-Absorber sinken. Auf dem Weg zu hocheffizienten Tandem-Solarzellen mit Wirkungsgraden über 30 % ist eine optimierte Lichtsammlung von entscheidender Bedeutung, häufig jedoch kompliziert umzusetzen. Die homogene Abscheidung der Perowskit-Solarzelle auf einer texturierten Bottom-Solarzelle wird so als vielversprechendes Konzept zur Erzielung der ehrgeizigen Ziele für Tandem-Solarzellen angesehen.

8.3 Entwicklung semi-transparenter Perowskit-Solarzellen

Im vorausgegangenen Abschnitt wurde die Frontelektrode der Perowskit-Solarzelle noch vernachlässigt. Für die Herstellung funktionsfähiger Tandem-Solarzellen auf Basis vakuumprozessierter Perowskit-Solarzellen ist die Herstellung einer transparenten Frontelektrode auf dem Perowskit-Absorber jedoch zwingend notwendig, um ein Vordringen von nicht absorbiertem Licht in die unter der Perowskit-Solarzelle liegende Solarzelle (z. B. Silizium oder CIGS) zu gewährleisten. Als transparente Frontelektrode wird in dieser Arbeit Indiumzinnoxid (ITO) eingesetzt, dessen Abscheidung auf den Absorber mittels Kathodenzerstäubung allerdings mit erheblichen Herausforderungen verbunden ist. Durch Einbau geeigneter Pufferschichten³ können in dieser Arbeit dennoch die ersten semi-transparenten Perowskit-Solarzellen mit vakuumprozessierten Absorbern in der Literatur demonstriert werden (siehe **Abbildung 8.3a**).

Zum Schutz des Absorbers während der Abscheidung der Frontelektrode werden zwei Ansätze zur Herstellung von metalloxidischen Pufferschichten von lösungsprozessierten, semi-transparenten Perowskit-Solarzellen adaptiert – der Einbau einer lösungsprozessierten nanopartikulären SnO_2 -Schicht [233] und einer vakuumprozessierten MoO_x -Schicht [234]. **Abbildung 8.3b und c** zeigen die per Rasterelektronenmikroskopie aufgenommenen FIB-Kanten beider Ansätze für den Fall eines vakuumprozessierten Perowskit-Absorbers. Eine homogene Beschichtung der Pufferschichten wird in beiden Schichtstapeln auf dem Perowskit-Absorber realisiert, wobei sich im Falle der nanopartikulären SnO_2 -Schicht (Schichtdicke ca. 40 nm) eine vergleichsweise poröse Struktur unter der ITO-Frontelektrode ausbildet, die jedoch zu einer Glättung der Oberfläche vor der Abscheidung der Frontelektrode führt. Dagegen folgt die vakuumprozessierte MoO_x -Schicht (Schichtdicke ca. 10 nm) und damit auch die Frontelektrode gut der unterliegenden Struktur des Perowskit-Absorbers. Die Bandanpassung zwischen SnO_2 und ITO sowie zwischen C_{60} und SnO_2 ist bekanntlich weniger kritisch, als zwischen C_{60} und Gold [388, 67, 230]. Der Einbau einer zusätzlichen BCP-Schicht ist in diesem Ansatz folglich nicht nötig. Der MoO_x -Schicht kann als Metalloxid zwar eine gute Schutzwirkung gegenüber Ionenbeschuss während der Kathodenzerstäubung zugeschrieben werden,

³ Die Entwicklung der Pufferschichten wurde im Rahmen einer betreuten Masterarbeit von Tim Brüstle durchgeführt (siehe Referenz [387]).

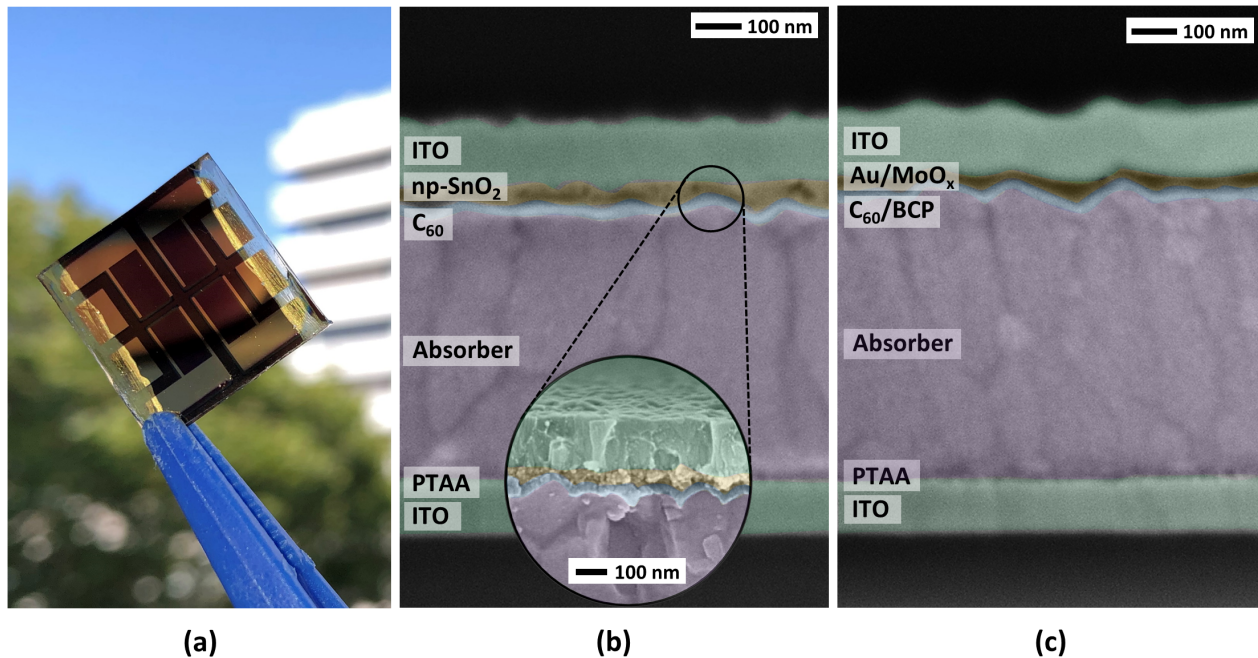


Abbildung 8.3: Semi-transparente Perowskit-Solarzellen auf Basis eines vakuumprozessierten Absorbers. (a) Fotografie einer semi-transparenten Perowskit-Solarzelle. Rasterelektronenmikroskopieaufnahme an FIB-Kanten für einen Schichtstapel mit einer lösungsprozessierten Pufferschicht (ITO/PTAA/MAPbI₃/C₆₀/np-SnO₂/ITO) (b) und einen Schichtstapel mit einer vakuumprozessierten Pufferschicht (ITO/PTAA/MAPbI₃/C₆₀/BCP/Au/MoO_x/ITO) (c). Der Inset zeigt eine herkömmliche hochaufgelöste Bruchkantenaufnahme.

weiß jedoch als eigentlich lochselektive Schicht auch eine deutlich geringere Elektronenaffinität als C₆₀/BCP auf [389]. An der Grenzfläche zwischen C₆₀/BCP und MoO_x ist folglich mit einer starken Behinderung des Ladungsträgertransports zu rechnen. Zur Gewährleistung des effizienten Elektronentransports zwischen C₆₀/BCP und MoO_x wird deshalb eine dünne (Schichtdicke ca. 1 nm), quasi-transparente Metallschicht aus Silber oder Gold auf der BCP-Schicht aufgedampft, die als Rekombinationsschicht fungiert. Der Ansatz auf Basis der MoO_x-Pufferschicht ist trotz des komplexeren Schichtstapels in dieser Arbeit dahingehend interessant, da er die Herstellung vollständig vakuumprozessierter Perowskit-Solarzellen mit transparenter Frontelektrode erlaubt.

Beide Schichtstapel erlauben die Herstellung von effizienten semi-transparenten Solarzellen auf Basis eines koverdampften Absorbers. **Abbildung 8.4** zeigt die *I-U*-Kennlinien der über die beiden Ansätze hergestellten effizientesten semi-transparenten Solarzellen in dieser Arbeit. Wirkungsgrade über 14 % können in beiden Architekturen realisiert werden, was verglichen mit den opaken Solarzellen, die in Referenzexperimenten Wirkungsgrade zwischen 15 % und 17 % erzielten, einen nur geringfügigen Verlust darstellt. Insbesondere wird in beiden Architekturen trotz des Einbaus zusätzlicher Schichten ein weiterhin zufriedenstellender Füllfaktor über 70 % erzielt, sodass die zusätzlichen Schichten keine nennenswerte Behinderung des Stromflusses zur Folge haben. In dieser Hinsicht schneidet der vollständig vakuumprozessierte Schichtstapel etwas besser ab, was auf die homogenere Grenzfläche zwischen MoO_x und ITO verglichen mit der vergleichsweise rauen Grenzfläche zwischen SnO₂ und ITO zurückgeführt wird (siehe **Abbildung 8.3b**). Es muss erwähnt werden, dass der Einsatz der dünnen Silberschicht, wie in der Originalpublikation vorgeschlagen [234], zu erheblichen Stabilitätsproblemen aufgrund der Diffusion von Silber in den Absorber mit der anschließenden Bildung von leitfähigem AgI

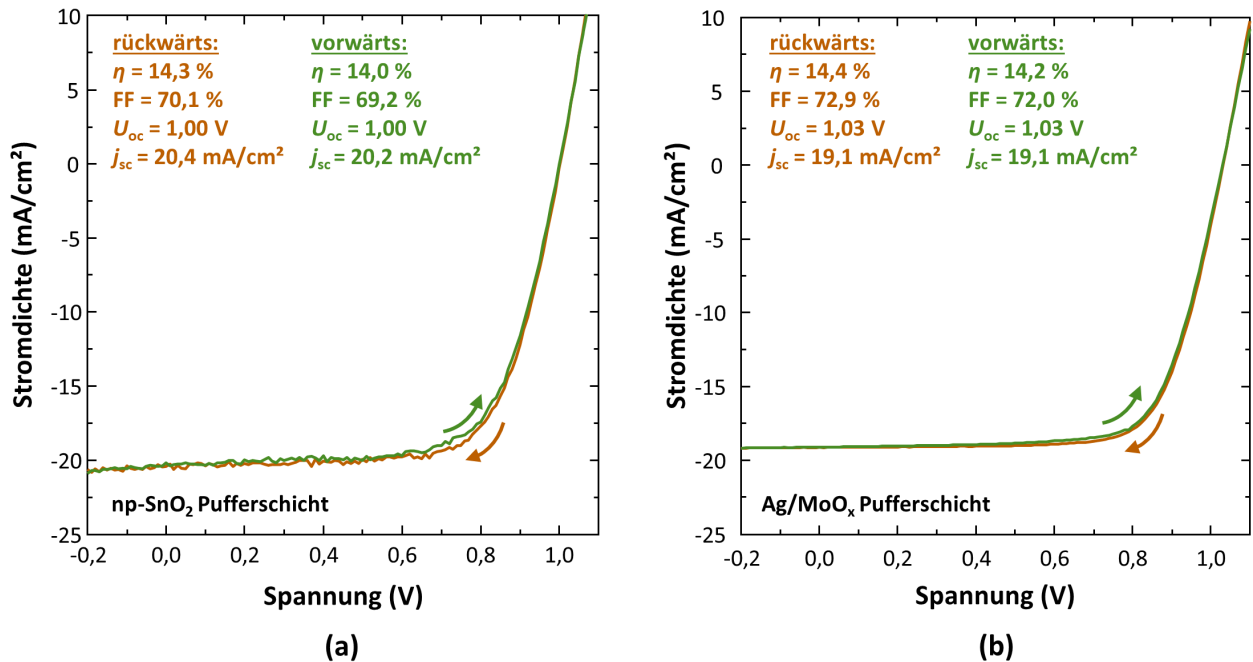


Abbildung 8.4: Kennlinien der effizientesten in dieser Arbeit hergestellten semi-transparenten Perowskit-Solarzellen. Strom-Spannung-Kennlinie einer semi-transparenten Solarzelle mit lösungsprozessierter (a) und vakuumprozessierter (b) Pufferschicht.

führt [165]. Über den Austausch des Silbers durch Gold konnte die Stabilität der Solarzellen in dieser Arbeit jedoch deutlich verbessert werden (siehe auch **Abbildung C.9** im Anhang). Hervorzuheben ist weiter, dass es sich bei den hier vorgestellten Solarzellen um die ersten semi-transparenten Solarzellen auf Basis eines vakuumprozessierten Perowskit-Absorbers in der Literatur handelt. Damit wurde in dieser Arbeit ein wichtiger Schritt gemacht hin zu einer einfach aufskalierbaren Technologie zur Herstellung semi-transparenter Perowskit-Solarzellen für den Einsatz in Tandem-Solarmodulen auf Basis anderer großflächig abgeschiedenen Dünnschichttechnologien (z. B. CIGS). Eine erste solche Tandem-Solarzelle auf Basis der hier prozessierten semi-transparenten Perowskit-Solarzellen wird im Folgenden vorgestellt.

8.4 Tandem-Solarzellen auf Basis koverdampfter Perowskit-Solarzellen

Für den Einsatz in Tandem-Solarzellen ist neben dem Wirkungsgrad der semi-transparenten Solarzelle auf der Licht zugewandten Seite auch die Transmission im nahen Infrarotbereich durch diese von hoher Relevanz. Für eine effiziente Nutzung des einfallenden Sonnenlichts wird eine möglichst hohe Absorption der ultravioletten und sichtbaren Strahlung in der Licht zugewandten Solarzelle, gleichzeitig jedoch auch eine möglichst hohe Transmission für sämtliche Strahlung mit einer Energie unterhalb deren Bandlücke gefordert. **Abbildung 8.5** zeigt die Transmission und Reflexion der entwickelten semi-transparenten Perowskit-Solarzellen bei Variation der SnO₂- bzw. Gold-Schichtdicke. In beiden Ansätzen werden unterhalb der Bandlücke des Perowskit-Absorbers (bei einer Wellenlänge von etwa 800 nm) Transmissionen über 75 % erzielt, im Falle der SnO₂-Pufferschicht sogar Werte über 80 %. In beiden Ansätzen führt die Zunahme der Schichtdicke der SnO₂- bzw. Gold-Schicht zu einer kontinuierlichen Reduktion der Transmission. Dabei ist offensichtlich, dass die Variation der

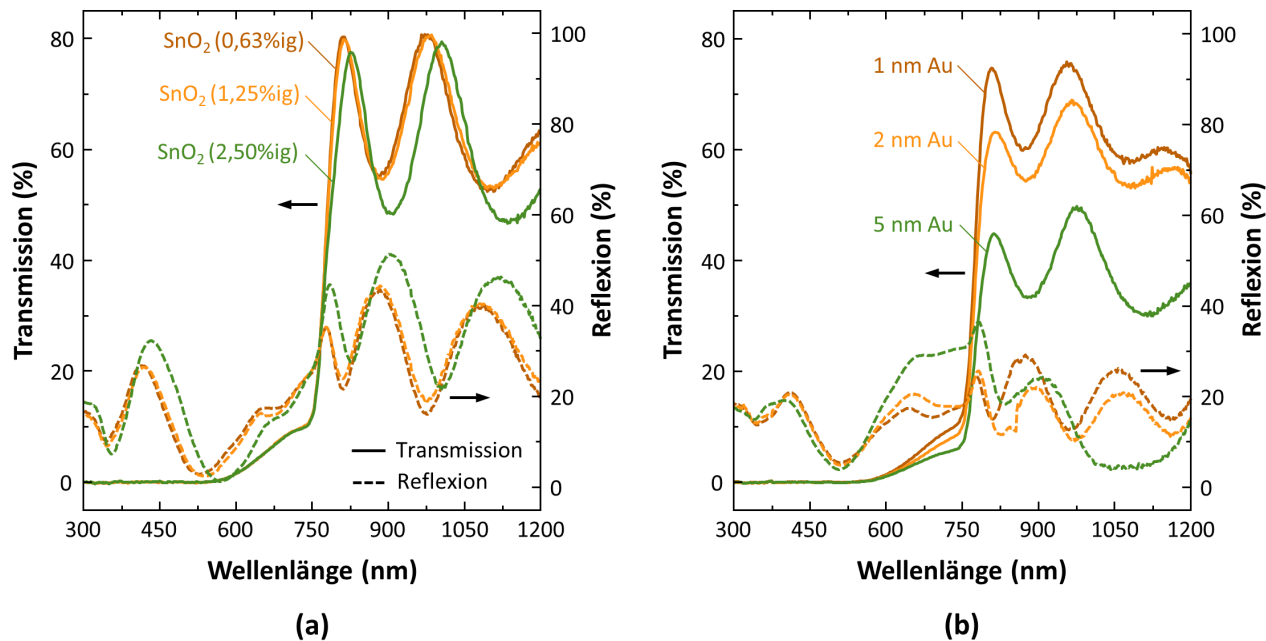


Abbildung 8.5: Optische Transmission und Reflexion an semi-transparenten Solarzellen. (a) Variation der SnO₂-Schichtdicke in semi-transparenten Solarzellen mit lösungsprozessierter Pufferschicht. Eine 2,5%ige Konzentration entspricht einer Schichtdicke von etwa 38 nm, eine 1,25%ige Konzentration einer Schichtdicke von 17 nm. Die geringste Konzentration liefert Schichtdicken kleiner 10 nm. (b) Variation der Gold-Schichtdicke in semi-transparenten Solarzellen mit vakuumprozessierter Pufferschicht.

transparenten SnO₂-Schicht weniger problematisch ist als die Variation der schnell opak werdenden Goldschicht. Weil die Goldschicht hier nur die Aufgabe einer Rekombinationsschicht übernimmt, ist eine Schichtdicke von unter 2 nm jedoch ausreichend, was die Transmissionsverluste deutlich reduziert. Die mittlere Transmission zwischen 800 nm und 1.200 nm wird in beiden Schichtstapeln durch deutliche Reflexionsverluste zwischen 20 % und 40 % gemindert. Gemittelt über den Wellenlängenbereich von 800 nm und 1.200 nm ergibt sich für die optisch jeweils transparentesten Schichtstapel eine Transmission von etwa 64 %. Verglichen damit werden für optimierte Schichtstapel in der Literatur heute mittlere Transmissionen zwischen 80 % und 85 % berichtet [390, 391, 392, 393]. Zur Verbesserung der optischen Transparenz müssen hier in erster Linie Strategien entwickelt werden, die eine Verminderung der Reflexion erlauben. In der Literatur wird die Ergänzung einer Antireflex- bzw. Kopplungsbeschichtung (z. B. Magnesiumfluorid, MgF₂), die Texturierung der Front- und/oder Rückseite der Einzelsolarzellen sowie die Anpassung der selektiven Ladungsträgertransportschichten zur Reduzierung des Gradienten im Brechungsindex über den Schichtstapel als effiziente Möglichkeiten zur Vermeidung von Reflexionen vorgeschlagen [394, 317, 395]. Entsprechende Verfahren müssen für die vakuumprozessierten Perowskit-Solarzellen entwickelt und umgesetzt werden. Für eine effizientere Nutzung des einfallenden Lichtes muss darüber hinaus die Bandlücke der Perowskit-Solarzelle angepasst werden. Dies ist insbesondere im Hinblick auf Zwei-Terminal-Verschaltungen relevant, wo zusätzlich die “Current-Matching-Bedingung” zwischen den beiden Einzelsolarzellen erfüllt werden muss. Berechnungen sprechen dabei für eine ideale Bandlücke im Bereich von 1,7 eV [48, 49]. Die Anpassung der Absorberzusammensetzung hin zu höheren Bandlücken, wie sie von lösungsprozessierten Perowskit-Solarzellen bekannt sind [25, 24, 381], muss daher auch logische Folge für vakuumprozessierte Absorber sein.

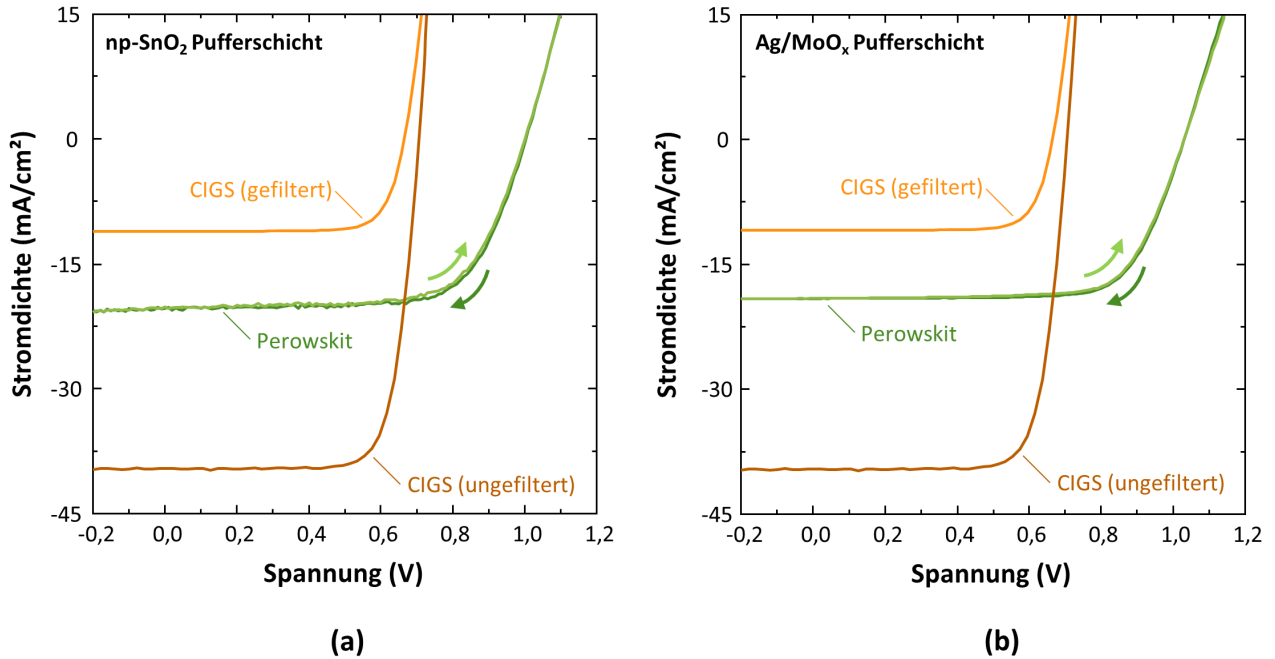


Abbildung 8.6: Demonstration von Tandem-Solarzellen in Vier-Terminal-Konfiguration basierend auf einer vakuumprozessierten Perowskit-Solarzelle und einer CIGS-Solarzelle. (a) Tandem-Solarzelle basierend auf einer Perowskit-Solarzelle mit SnO_2 -Pufferschicht. (b) Tandem-Solarzelle basierend auf einer Perowskit-Solarzelle mit MoO_x -Pufferschicht. Die CIGS-Solarzelle wurde vom Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg zur Verfügung gestellt.

Die Realisierung semi-transparenter Perowskit-Solarzellen erlaubt die Herstellung erster Tandem-Solarzellen in Vier-Terminal-Konfiguration auf Basis einer vakuumprozessierten Perowskit-Solarzelle. **Abbildung 8.6** zeigt die Kennlinien einer ungefilterten CIGS-Solarzelle (aktive Fläche von $0,5 \text{ cm}^2$), der semi-transparenten Perowskit-Solarzellen mit den beiden entwickelten Pufferschichten (aktive Fläche von $0,105 \text{ cm}^2$) sowie der jeweils mit den Perowskit-Solarzellen gefilterten CIGS-Solarzelle. Die Kenngrößen der gemessenen Kennlinien können **Tabelle 8.1** entnommen werden. In Vier-Terminal-Konfiguration werden mit beiden Ansätzen kombinierte Wirkungsgrade von 20,0 % erzielt. Dieser Wert liegt zwar leicht unter dem Wirkungsgrad der ungefilterten CIGS-Solarzelle mit einem Wirkungsgrad von 21,4 %, jedoch deutlich über den Wirkungsgraden der semi-transparenten Perowskit-Solarzellen (siehe **Abbildung 8.4**) sowie der besten in dieser Arbeit hergestellten opaken

Tabelle 8.1: Kenngrößen der Einzelsolarzellen und Tandem-Solarzellen in Vier-Terminal-Konfiguration für die beiden hier untersuchten Pufferschichten (SnO_2 und MoO_x).

	PCE (in %)		U_{oc} (in V)		FF (in %)		j_{sc} (in $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)	
	SnO_2	MoO_x	SnO_2	MoO_x	SnO_2	MoO_x	SnO_2	MoO_x
CIGS (ungefiltert)	21,4		0,71		76,5		39,6	
CIGS (gefiltert)	5,7	5,6	0,67	0,66	77,1	75,9	11,1	10,9
Perowskit (rückwärts)	14,3	14,4	1,00	1,03	70,1	72,9	20,4	19,1
Kombination	20,0	20,0	-		-		-	

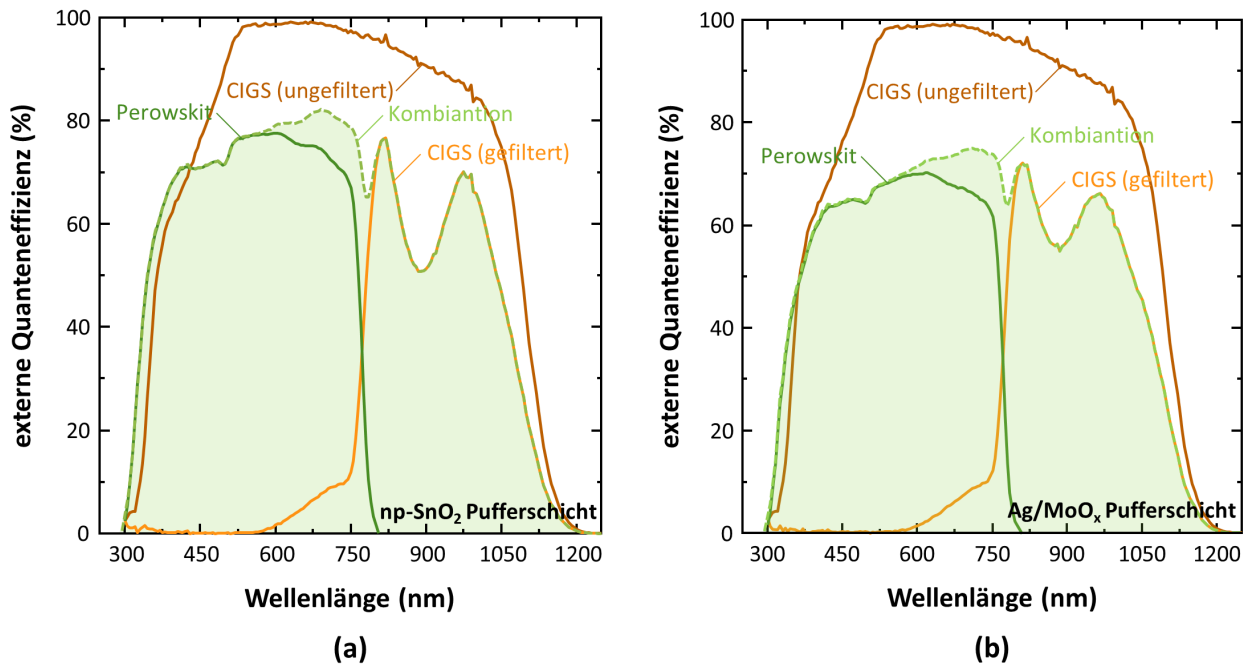


Abbildung 8.7: Externe Quanteneffizienz in Tandem-Solarzellen in einer Vier-Terminal-Konfiguration. (a) Tandem-Solarzelle basierend auf einer Perowskit-Solarzelle mit SnO₂-Pufferschicht. (b) Tandem-Solarzelle basierend auf einer Perowskit-Solarzelle mit MoO_x-Pufferschicht. Die Perowskit-Solarzellen entsprechen hier nicht den besten Solarzellen aus Abbildung 8.4, sondern ähnlichen Solarzellen aus einem folgenden Herstellungsprozess mit etwas geringeren Wirkungsgraden. Die CIGS-Solarzelle wurde vom Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg zur Verfügung gestellt.

Perowskit-Solarzelle mit einem stabilisierten Wirkungsgrad von 18,1% (siehe **Abbildung 4.12**). Optimierungspotential ist, wie weiter oben bereits diskutiert, insbesondere in der Bauteiloptik nötig. Wie sich anhand der Kenngrößen zeigt, limitiert sowohl für die Perowskit- als auch die CIGS-Solarzelle die Kurzschlussstromdichte den Wirkungsgrad der kombinierten Solarzelle. Dies wird weiter auch in den externen Quanteneffizienzmessungen deutlich, in der für beide Schichtstapel eine mittlere Quanteneffizienz zwischen 400 nm und 1.000 nm von etwa 70% erzielt wird (siehe **Abbildung 8.7**). Übliche Werte hocheffizienter Tandem-Solarzellen liegen in der Literatur hingegen deutlich über 80% [396, 381], sodass weitere Anstrengungen gerade in der Optimierung der effizienten Lichtnutzung nötig sind. Mit der Demonstration der ersten Tandem-Solarzelle in Vier-Terminal-Konfiguration auf Basis einer vakuumprozessierten Perowskit-Solarzelle konnte hier dennoch ein wichtiger Schritt für die zukünftig wohl aussichtsreichste Anwendung Perowskit-basierter Photovoltaik erzielt werden.

8.5 Zusammenfassung und Ausblick

Als besonders interessante Anwendung vollständig vakuumprozessierter Solarzellen wurde die Integration in Tandem-Solarzellen untersucht und evaluiert. Es konnte zum ersten Mal gezeigt werden, dass alle funktionalen Schichten der Perowskit-Solarzelle über Vakuumverfahren sowohl auf Silizium mit Mikrometer großer Texturierung als auch auf CIGS mit seiner intrinsischen Rauigkeit homogen und deckend abgeschieden werden können. Gerade in dieser Eigenschaft übertrumpfen Vakuumverfahren die in der Literatur dominierenden lösungsbasierten Verfahren und erlauben perspektivisch damit

die Herstellung effizienter, großflächiger Tandem-Solarzellen in Zwei-Terminal-Konfiguration. Für die Abscheidung auf texturiertem Silizium konnte weiter eine deutlich verbesserte Bauteiloptik durch eine signifikant reduzierte Reflexion im aktiven Wellenlängenbereich der Silizium- als auch der Perowskit-Solarzelle demonstriert werden. Im Hinblick auf die Realisierung von Tandem-Solarzellen mit Wirkungsgraden über 30 % ist die Optimierung der Lichtnutzung entscheidend, sodass die Abscheidung auf texturierten Oberflächen als besonders interessant für die weitere Entwicklung der Tandem-Technologie angesehen werden kann. Über die Entwicklung geeigneter Pufferschichten zum Schutz der Perowskit-Absorber während der Abscheidung vakuumprozessierter transparenter Frontelektroden konnten in dieser Arbeit die ersten semi-transparenten Perowskit-Solarzellen mit vakuumprozessierten Absorbern realisiert werden. Insbesondere die Kombination aus einem dünnen Metallfilm und einer MoO_x -Pufferschicht wurde als vielversprechender Ansatz, der die Herstellung vollständig vakuumprozessierter semi-transparenter Perowskit-Solarzellen ermöglicht, etabliert. Die Wirkungsgrade in den semi-transparenten Solarzellen übersteigen Werte von 14 % bei einer mittleren Transmission oberhalb der Bandlücke des Perowskit-Absorbers von 64 %. Auf Basis dieser semi-transparenten Solarzellen konnte in dieser Arbeit in Kombination mit einer CIGS-Solarzelle eine erste Tandem-Solarzelle in Vier-Terminal-Konfiguration unter Zuhilfenahme einer vakuumprozessierten Perowskit-Solarzelle demonstriert werden. Der kombinierte Wirkungsgrad von 20 % liegt hierbei zwar noch leicht unter dem Wirkungsgrad der einfachen CIGS-Solarzelle, übersteigt jedoch deutlich den besten Wert der in dieser Arbeit hergestellten opaken Perowskit-Solarzellen.

Mit der erfolgreichen Demonstration der homogenen Abscheidung auf rauen Oberflächen sowie der Herstellung semi-transparenter vakuumprozessierbarer Perowskit-Solarzellen wurden wichtige Erfolge für auf dieser Arbeit aufbauende Projekte erzielt. In einem nächsten Schritt muss insbesondere die Realisierung einer ersten Tandem-Solarzelle in Zwei-Terminal-Konfiguration mit einer vakuumprozessierten Perowskit-Solarzelle demonstriert werden. Genauere Studien sind diesbezüglich vor allem zum Wachstumsmechanismus des Perowskit-Absorbers auf rauen und texturierten Oberflächen nötig, da das Substrat, wie in dieser Arbeit gezeigt, einen entscheidenden Einfluss auf die Kristallisationsdynamik und damit die optoelektronischen Eigenschaften des Absorbers hat. Wie sich gezeigt hat, muss für hocheffiziente Tandem-Solarzellen insbesondere die Transparenz der semi-transparenten Perowskit-Solarzellen weiter gesteigert werden. Eine Möglichkeit hierfür ist beispielsweise die Erhöhung der Bandlücke des Absorbers (z. B. durch Zugabe von Brom) auf Werte von 1,7 eV. Aufgrund der schwierigeren Beeinflussbarkeit der Stöchiometrie über die Vakuumabscheidung verglichen mit lösungsbasierten Abscheideverfahren, ist hierbei jedoch mit einem erheblichen Forschungsbedarf zu rechnen. Darüber hinaus muss durch Anpassung der optischen Eigenschaften der im Bauteil verwendeten Schichten sowie durch Einbau von Kopplungs- und Antireflexbeschichtungen die Lichtauskopplung aus der semi-transparenten Perowskit-Solarzelle weiter optimiert werden. All diese Maßnahmen tragen dazu bei, die Anwendbarkeit von vakuumprozessierten Perowskit-Solarzellen im Bereich der Tandem-Solarzellen zu fördern und damit langfristig den Weg hin zu hocheffizienten Tandem-Solarzellen auf Basis von Perowskit-Solarzellen zu ebnet.

Zusammenfassung und Ausblick

Motivation: Mit Rekordwirkungsgraden über 25 % gehören Perowskit-Solarzellen heute zu einer der effizientesten und sich am schnellsten entwickelnden Photovoltaiktechnologien. Zu dieser Entwicklung hat insbesondere die einfache Herstellbarkeit der metallorganischen Perowskit-Absorber auf kleinen Bauteilflächen durch den Einsatz laborfreundlicher lösungsbasierter Verfahren beigetragen. Trotz des beispiellosen Fortschritts seit der ersten Demonstration einer Perowskit-Solarzelle im Jahr 2006 hemmen zwei technologische Herausforderungen die Kommerzialisierung der Technologie: die reduzierte Stabilität der Solarzellen unter realistischen Belastungsszenarien sowie die herausfordernde Skalierbarkeit hin zu Perowskit-Dünnschichtsolarmodulen mit Bauteilflächen von mehreren Quadratmetern. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die thermische Koverdampfung von Perowskit-Absorberrn auf Basis von $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ und deren Integration in vollständig vakuumprozessierbare planare Perowskit-Solarzellen als Alternative zu lösungsbasierten Herstellungsverfahren und als Ansatz zur Überwindung der herausfordernden Skalierbarkeit entwickelt und untersucht.



Zusammenfassung: Die grundlegenden chemischen und physikalischen Vorgänge während der Koverdampfung von Bleiodid (PbI_2) und Methylammoniumiodid ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$, MAI) zur Herstellung effizienter Perowskit-Absorber wurden in **Kapitel 4** untersucht und diskutiert. Dabei hat sich herausgestellt, dass der hohe Dampfdruck des organischen Salzes zu erheblichen Schwierigkeiten bei der verlässlichen Kontrolle des Koverdampfungsprozesses führt, deren Überwindung jedoch fundamental für die Herstellung hochqualitativer und reproduzierbarer Perowskit-Absorber ist. Es wurde aufgezeigt, dass es neben einer effusiven, gerichteten Abscheidung zu einer Ausfüllung der Prozessierungskammer mit reaktivem MAI und damit zu weiteren chemischen Reaktionspfaden zwischen PbI_2 und MAI während der Koverdampfung kommt. Zur Berücksichtigung auch dieser Reaktionspfade wurde die Prozesskontrolle über die Kombination der PbI_2 -Aufdampfrate und des MAI-Partialdrucks erfolgreich eingeführt. Während der MAI-Partialdruck gut dem erwarteten Zusammenhang zwischen Tiegeltemperatur und resultierendem Partialdruck folgte und damit hinreichend gut über eine gewöhnliche Druckmessröhre überwacht werden konnte, stellte sich die Messung der PbI_2 -Aufdampfrate deutlich komplexer dar. Verantwortlich hierfür waren in erster Linie chemi-

sche Reaktionen zwischen auf dem Schwingquarz abgeschiedenem PbI_2 und in der Prozesskammer vorhandenem MAI sowie die Reduktion der mittleren freien Weglänge der PbI_2 -Moleküle in der MAI-Prozessatmosphäre. Es konnte gezeigt werden, dass diese Effekte zu unerwünschten Wechselwirkungen zwischen der PbI_2 -Ratendetektion und der MAI-Partialdruckmessung führen, die über entsprechende Vorgehensweisen, Protokolle sowie konstruktionstechnische Vorkehrungen an der Aufdampfanlage Berücksichtigung fanden. Ausgehend von diesen Protokollen konnten Solarzellen auf Basis koverdampfeter Perowskit-Absorber demonstriert werden, deren stabilisierte Wirkungsgrade Werte von 18 % überstiegen und damit zu den effizientesten in der Literatur beschriebenen koverdampfenden Perowskit-Absorbern aufschließen konnten. Zusätzlich wurde in dieser Arbeit auch der Einfluss der Reinheit der beiden Ausgangsstoffe PbI_2 und MAI auf die optoelektronische Qualität der abgeschiedenen Perowskit-Absorber untersucht. Dabei wurden für PbI_2 und MAI unterschiedliche Verhalten bei wiederholtem Einsatz in aufeinanderfolgenden Aufdampfprozessen festgestellt, die im Hinblick auf die reproduzierbare Herstellung zu berücksichtigen waren. Die nachträgliche Behandlung der koverdampfenden Absorber in einem Bad aus Isopropanol konnte als hilfreich für die Optimierung der Absorberoberfläche sowie als Ansatz zur Homogenisierung von Proben aus verschiedenen Aufdampfprozessen eingeführt werden. Zusammengefasst konnte hier durch die detaillierte Untersuchung der physikalischen und chemischen Vorgänge während der Koverdampfung ein verlässlicher und reproduzierbarer Prozess zur Abscheidung qualitativ hochwertiger Perowskit-Absorber entwickelt werden, auf dessen Basis die Herstellung effizienter vakuumprozessierter Solarzellen für den weiteren Verlauf dieser Arbeit ermöglicht wurde.

In **Kapitel 5** hat sich die Oberfläche des Substratmaterials und damit die Wahl der unter dem Absorber abgeschiedenen ladungsträgerselektiven Schicht als entscheidender Prozessparameter der Koverdampfung erwiesen. Es konnte gezeigt werden, dass das Substratmaterial einen erheblichen Einfluss auf die Kristallisationsdynamik sowie die chemische Zusammensetzung der koverdampfenden Absorber und damit letztlich auf die optoelektronischen Eigenschaften der Solarzellen hat. Deutlich unterschiedliche Wachstumsverhalten konnten bei Abscheidung auf den ladungsträgerselektiven Schichten np-TiO_2 , np-SnO_2 , NiO_x und PTAA beobachtet werden, wobei sich metalloxidische Materialien als herausfordernd für die Abscheidung effizienter koverdampfender Absorber herausgestellt haben. Dennoch gelang auf allen Substraten die Herstellung funktionsfähiger Solarzellen mit Wirkungsgraden bis 12,3 % auf np-TiO_2 , 14,6 % auf np-SnO_2 , 15,0 % auf NiO_x und bis zu 17,6 % auf PTAA, was jeweils zu den höchsten Werten für vergleichbare Ansätze aus der Literatur zählte. Insbesondere wurde mit PTAA ein Material eingeführt, das eine vergleichsweise einfache Abscheidung hochqualitativer Absorber erlaubte. Zur Erzielung möglichst effizienter und stabiler koverdampfender Perowskit-Absorber hat sich erneut die genaue Einstellung des MAI-Partialdrucks als entscheidend herausgestellt. Dabei reagierten die verschiedenen Substratmaterialien deutlich unterschiedlich auf die Variation des Partialdrucks. Kristallografisch hochwertige Absorberschichten mit definierten Kornstrukturen konnten auf PTAA, NiO_x und vor allem auf np-SnO_2 bereits bei vergleichsweise geringen Partialdrücken erzielt werden, wohingegen auf np-TiO_2 selbst bei den höchsten Partialdrücken keine durchgängig definierte Kornstruktur beobachtet wurde. Detaillierte Untersuchungen der Kristallisations- und Wachstumsdynamik koverdampfender Absorber auf den verschiedenen Materialien konnten die Unterschiede in der Morphologie sowie den optoelektronischen Eigenschaften der Absorber auf unterschiedliche Wachstumsmechanismen zurückführen. Dabei wurde im Hinblick auf effiziente Perowskit-Solarzellen eine ausgedehnte vertikale Kristallgröße gegenüber der lateralen Korngröße als deutlich wichtiger identifiziert. Ein ausgedehntes vertikales Wachstum über

die komplette Absorberschichtdicke konnte gezielt durch die Wahl des Substratmaterials eingestellt werden. So erlaubte die unpolare Oberfläche des PTAA eine weitgehend homogene Wachstumsrichtung einzelner Körner und damit die Ausbildung einer hochqualitativen Absorbermorphologie. Dagegen begünstigte die polare Oberfläche von np-SnO₂ und np-TiO₂ die Bildung von Körnern mit stark unterschiedlichen Kristallorientierungen, was die Ausbildung einer säulenförmigen Morphologie hemmte. Basierend auf diesen Untersuchungen konnte ein erstes Kristallisationsmodell für das Wachstum koverdampfter Absorber entwickelt werden. Dieses erlaubte es einen Zusammenhang zwischen den Substrateigenschaften und der Morphologie sowie den optoelektronischen Eigenschaften herzustellen und damit die Anzahl geeigneter Substratmaterialien für die Koverdampfung deutlich einzugrenzen, was die Herstellung hochqualitativer Absorberschichten deutlich vereinfachte.

Basierend auf dem starken Einfluss des Substratmaterials auf die Morphologie und die optoelektronischen Eigenschaften koverdampfter Perowskit-Absorber wurde in **Kapitel 6** eine neuartige ladungsträgerselektive Schicht auf Basis von elektronenstrahlverdampftem Nickeloxid (NiO_x) entwickelt. Mit einer maximalen Transmission bis 85 % sowie einer optimierten Leitfähigkeit haben sich diese Schichten sowohl optisch als auch elektrisch als besonders vielversprechend für die Verwendung als lochselektive Ladungsträgerschicht in Perowskit-Solarzellen herausgestellt. Deren Integration in vollständig vakuumprozessierte Perowskit-Solarzellen in der Architektur ITO/NiO_x/MAPbI₃/C₆₀/BCP/Au ermöglichte stabilisierte Wirkungsgrade bis 16,1 %. Zur Entstehung dieser Arbeit entsprach dies der effizientesten vakuumprozessierten Perowskit-Solarzelle in *p-i-n*-Architektur in der Literatur. Zusätzlich zu den hervorragenden Leistungsmerkmalen in vakuumprozessierten Solarzellen konnte in Zusammenarbeit mit dem InnovationLab in Heidelberg basierend auf diesen neuartigen ladungsträgerselektiven Schichten mit einem Wirkungsgrad bis knapp 21 % weiter ein Weltrekord für tintenstrahlgedruckte Perowskit-Solarzellen aufgestellt werden. Als entscheidend für die Herstellung hocheffizienter elektronenstrahlverdampfter NiO_x-Schichten wurde die sorgfältige Kontrolle der während der Abscheidung bereitgestellten Menge an Sauerstoff identifiziert. Die Zugabe von geringen Mengen an Sauerstoff führte nicht nur zu einer signifikanten Minderung der parasitären Absorption in der NiO_x-Schicht über den relevanten Wellenlängenbereich von 350 nm bis 800 nm, sondern auch zu einer deutlichen Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit. Dabei konnte der förderliche Einfluss des Sauerstoffs auf die Optik und Elektrik auf den Einbau von Ni³⁺-Ionen zurückgeführt werden, deren Menge einerseits über den Sauerstoffpartialdruck während der Abscheidung sowie durch die Wahl des Ausgangsmaterials beeinflusst wurde. Starke Reflexionsverluste mussten bei der Integration der Schichten in Bauteile – insbesondere für vollständig vakuumprozessierte Solarzellen mit ihren glatten Oberflächen – berücksichtigt werden. Die Schichtdicke der NiO_x-Schicht wurde hierbei als wichtige Stellgröße zur Reduzierung der Verluste identifiziert, wobei möglichst dünne Schichten zu bevorzugen waren. In einer kurzen Diskussion wurde das Konzept der vollständig vakuumprozessierten Perowskit-Solarzellen auf Basis ausschließlich elektronenstrahlverdampfter metalloxidischer Ladungsträgertransportsschichten eingeführt. Von besonderem Interesse war dieses Konzept vor allem im Hinblick auf die Ersetzung der als stabilitätslimitierend bekannten organischen Transportsschichten (z. B. Spiro-MeOTAD). So wurde in einem direkten Vergleich zwischen einem Bauteil mit organischer Ladungsträgertransportsschicht und einem Bauteil mit vollständig metalloxidischen Transportsschichten eine vielversprechende Stabilität bei Lagerung in bis zu 60%iger Luftfeuchtigkeit über einen Zeitraum von zwei Monaten demonstriert. Trotz der herausfordernden zerstörungsfreien Abscheidung einer elektronenstrahlverdampften Metalloxidschicht unmittelbar auf dem Perowskit-Absorber gelang es in dieser Arbeit eine erste vollständig vakuumprozessierte

Solarzelle in der Architektur ITO/NiO_x/MAPbI₃/TiO_x/Au mit einem Wirkungsgrad bis knapp 10 % zu realisieren. Zusammengefasst konnte die Elektronenstrahlverdampfung von Metalloxiden damit als vielversprechendes Herstellungsverfahren qualitativ hochwertiger Ladungsträgertransportschichten für den Einsatz in Perowskit-Solarzellen etabliert werden.

Als eines der primären Ziele dieser Arbeit wurde in **Kapitel 7** die Herstellung vollständig vakuumprozessierter Perowskit-Solarzellen präsentiert. Über die Entwicklung der vakuumprozessierbaren lochselektiven Transportschicht auf Basis von elektronenstrahlverdampftem NiO_x konnte dieses Ziel in dieser Arbeit erfolgreich erfüllt werden. Mit stabilisierten Wirkungsgraden über 16 % hat sich der vollständig vakuumprozessierte Schichtstapel in der Architektur ITO/NiO_x/MAPbI₃/C₆₀/BCP/Au als vielversprechender Ansatz bewährt. Damit konnte nicht nur die effizienteste Perowskit-Solarzelle in *p-i-n*-Architektur basierend auf einem koverdampften Absorber demonstriert werden, sondern gleichzeitig auch die effizienteste vakuumprozessierte Perowskit-Solarzelle abgeschieden auf einem Metalloxid. Letzteres galt vor dieser Arbeit in der Literatur als besonders herausfordernd. Allerdings wurde gerade die Ersetzung der problematischen organischen Transportmaterialien und damit der Einsatz von Metalloxiden mit deren intrinsisch hoher Stabilität im Schichtstapel als vielversprechend ausgemacht. Über den Einsatz von bei hohen Temperaturen abgeschiedenen Transportschichten konnte in dieser Arbeit eine signifikante Verbesserung der Stabilitätseigenschaften der vakuumprozessierten Solarzellen gegenüber den etablierten lösungsbasierten Schichtstapeln erzielt werden. Insbesondere unter thermischer Belastung mit Spitzentemperaturen bis 80 °C hat sich der vollständig vakuumprozessierte Schichtstapel als beständig und wenig degradationsanfällig erwiesen. Selbst bei mehrstündiger Einwirkung von erhöhten Temperaturen wurde keine nennenswerte Degradation im Schichtstapel beobachtet. Darüber hinaus wurde der vollständig vakuumprozessierte Schichtstapel auch in intensiver UV-Strahlung als weniger anfällig bewertet als herkömmliche Schichtstapel auf Basis eines Spiro-MeOTAD-Lochleiters. Selbst einer Belastung unter UV-Bestrahlung äquivalent zu 4.000 Sonnenstunden widerstand der vollständig vakuumprozessierte Schichtstapel mit einer Degradation von unter 20 % in Bezug auf den Anfangswirkungsgrad. Neben den vielversprechenden Stabilitätseigenschaften überzeugten die vollständig vakuumprozessierten Herstellungsverfahren insbesondere durch die einfache Aufskalierbarkeit in der Bauteilfläche. Eine herausragend homogene Beschichtung aller funktionalen Schichten konnte in dieser Arbeit für Bauteilflächen bis 36 cm² und damit mehrere Größenordnungen über den typischen Bauteilflächen von wenigen mm² im Labormaßstab demonstriert werden. Auf Basis der einfachen Skalierbarkeit wurde ein erstes vollständig vakuumprozessiertes Perowskit-Solarmodul mit einer aktiven Bauteilfläche von 2,3 cm² und einem Wirkungsgrad von über 12 % realisiert. Sämtliche technologischen Vorzüge des vollständig vakuumbasierten Schichtstapels machen diesen zu einem perspektivisch vielversprechenden Konzept für die industrielle Fertigung von Perowskit-Solarzellen und -modulen.

Der Einsatz von Perowskit-Solarzellen in Tandem-Solarzellen gilt sicherlich als Hauptanwendung der vielversprechenden Perowskit-Technologie. In **Kapitel 8** wurde daher der Einsatz vakuumprozessierter Perowskit-Solarzellen für die Herstellung von Tandem-Solarzellen in Zwei- und Vier-Terminal-Konfiguration untersucht. Als größte Herausforderung monolithischer Tandem-Solarzellen galt dabei die Abscheidung auf rauen und texturierten Bottom-Solarzellen sowie die Herstellung semi-transparenter Perowskit-Solarzellen. Die bekanntermaßen hochgradig homogene Abscheidung von Vakuumverfahren wurde ausgenutzt, um alle funktionalen Schichten der Perowskit-Solarzelle auch auf texturiertem Silizium sowie rauem CIGS erfolgreich homogen abzuscheiden. Im direk-

ten Vergleich zwischen der Abscheidung einer Perowskit-Solarzelle auf glattem und texturiertem Silizium wurde der Einsatz texturierter Solarzellen im Hinblick auf die erhebliche Reduktion reflexionsbedingter Stromverluste um bis zu 60 % als vielversprechendes Konzept zur Optimierung der Lichtausnutzung in Tandem-Solarzellen ausgemacht. Im Rahmen dieser Arbeit wurden weiter die ersten semi-transparenten Perowskit-Solarzellen auf Basis koverdampfter Absorber demonstriert. Über die Entwicklung effizienter Pufferschichten zum Schutz des Perowskit-Absorbers während der Abscheidung der transparenten Frontelektrode konnten semi-transparente Perowskit-Solarzellen mit Wirkungsgraden bis über 14 % und damit nahezu vergleichbar mit den opaken Solarzellen realisiert werden. Als Pufferschicht wurde hierbei insbesondere auch ein vakuumprozessierbarer Ansatz auf Basis einer Doppelschicht aus Gold und MoO_x entwickelt, welcher die Herstellung vollständig vakuumprozessierter semi-transparenter Perowskit-Solarzellen ermöglichte. Die mittlere Transmission für Energien unterhalb der Bandlücke des Perowskit-Absorbers betrug in den hier hergestellten semi-transparenten Solarzellen deutlich über 60 %, muss im Hinblick auf hocheffiziente Tandem-Solarzellen jedoch noch weiter verbessert werden. Mit Hilfe dieser semi-transparenten Perowskit-Solarzellen wurde in dieser Arbeit eine erste Tandem-Solarzelle in Vier-Terminal-Konfiguration basierend auf einem koverdampften Perowskit-Absorber und einer vakuumprozessierten CIGS-Solarzelle realisiert. Mit einem kombinierten Wirkungsgrad von 20 % konnte dabei der Wirkungsgrad der besten opaken Perowskit-Solarzelle aus dieser Arbeit deutlich übertroffen werden. Die Herstellung semi-transparenter Perowskit-Solarzellen sowie deren Abscheidung auf rauen Oberflächen eröffnet neue Möglichkeiten zur einfachen Herstellung aufskalierbarer Tandem-Solarzellen auf Basis anderer großflächiger Dünnschichttechnologien (z. B. CIGS). Insbesondere die Zwei-Terminal-Konfiguration dürfte dabei von der hochgradig homogenen Abscheidung auf texturierten Oberflächen profitieren und damit die Herstellung hocheffizienter Tandem-Solarzellen langfristig deutlich vereinfachen.



Ausblick: Mit dieser Arbeit konnten die Koverdampfung von Perowskit-Absorbern sowie das Konzept der vollständig vakuumprozessierten Perowskit-Solarzellen als vielversprechende Ansätze zur Schaffung einer einfach aufskalierbaren Dünnschichtphotovoltaiktechnologie etabliert werden. Zwar wurde mit der Realisierung erster Prototyp-Solarmodule ein wichtiger Meilenstein vom kleinen Labormaßstab hin zu anwendungsrelevanten Bauteilflächen gelegt, dennoch muss in folgenden Arbeiten vor allem die qualitativ hochwertige Herstellung koverdampfter Perowskit-Absorber sowie der zugehörigen ladungsträgerselektiven Schichten auch auf Flächen von mehreren Quadratmetern demonstriert werden. Die Entwicklung geeigneter Verfahren zur verlustfreien Verschaltung in monolithischen Modulen und zur Erhöhung deren geometrischer Füllfaktoren ist hierbei ein zentrales Forschungsthema. Hinzu kommt die Untersuchung sämtlicher technologischer Fragestellungen zum Vakuumanlagenbau für die Abscheidung großflächiger Perowskit-Solarzellen. Als vielversprechendste Anwendung vakuumbasierter Perowskit-Solarzellen wurde mit der Entwicklung semi-transparenter Solarzellen die Verwendung in Tandem-Solarzellen auf Basis von Silizium oder CIGS ermöglicht. Im Hinblick auf die Realisierung effizienter, großflächiger Tandem-Solarzellen und -module müssen neben der Demonstration einer funktionierenden Perowskit-Solarzelle auf einer texturierten oder rauen Oberfläche vor allem die optischen Kenngrößen der semi-transparenten Perowskit-Solarzellen deutlich optimiert werden. Folglich müssen Strategien entwickelt werden, die eine möglichst hohe Transmission durch die Perowskit-Solarzelle für Energien unterhalb deren Bandlücke sowie eine effiziente Lichteinkopplung in die darunterliegende Solarzelle ermöglichen. Neben der Variation der

Bandlücke des Perowskit-Absorbers über die Anpassung dessen Zusammensetzung, deren Umsetzung aufgrund der komplexen chemischen und physikalischen Prozesse während der Koverdampfung jedoch als besonders herausfordernd angesehen wird, müssen hierbei insbesondere die optischen Eigenschaften der ladungsträgerselektiven Schichten, der elektrischen Kontakte sowie sämtlicher Zwischenschichten optimiert und angepasst werden. Das Konzept der Tandem-Solarzellen ausschließlich auf Basis von Perowskit-Absorbern wird ebenfalls als wichtiges Zukunftsthema aufgefasst, da es perspektivisch erhebliche Kosteneinsparungen im Vergleich zu z. B. Tandem-Solarzellen auf Basis von Silizium verspricht. Dies verlangt jedoch nach einem geeigneten Absorbermaterial mit einer Bandlücke im Bereich von 1,2 eV, das für vakuumprozessierte Perowskit-Solarzellen bisher noch nicht entwickelt wurde. Die Zumischung von Zinn kann hier als möglicher Ansatz angesehen werden und sollte folglich untersucht werden. In dieser Arbeit wurde weiter die entscheidende Rolle der ladungsträgerselektiven Schichten auf die Leistungsfähigkeit der Solarzellen sowie deren Stabilität unter realistischen Einsatzszenarien aufgezeigt. Vakuumprozessierte Metalloxide haben sich in diesem Zusammenhang als vielversprechende Materialien herausgestellt und sollten weiter untersucht und entwickelt werden – insbesondere aufgrund deren vorteilhafter Stabilitätseigenschaften gegenüber etablierten organischen Materialien. Dennoch wurde auch gezeigt, dass die Abscheidung auf polaren Metalloxiden generell herausfordernder ist als die Abscheidung auf unpolaren organischen Oberflächen. Detaillierte Studien zu diesem Effekt sowie zu nachträglichen Behandlungen der Oberfläche, die eine Abscheidung des Absorbers per Koverdampfung vereinfachen können, wären ratsam. Der Einbau vakuumprozessierbarer unpolarer Zwischenschichten (z. B. C₆₀ oder Spiro-TTB) kann hierbei hilfreich sein. In ersten Untersuchungen hat sich gerade der organische Lochleiter Spiro-TTB als effiziente vakuumprozessierbare Alternative zum in dieser Arbeit als hocheffizient ausgemachten lösungsprozessierten PTAA herausgestellt und sollte damit ebenfalls weiter untersucht werden. Im Hinblick auf eine Verbesserung der Langzeitstabilität wurde das Konzept der Verwendung von vakuumprozessierten metalloxidischen Ladungsträgerschichten auf beiden Seiten des Perowskit-Absorbers vorgestellt. Die Wirkungsgrade lagen in ersten Experimenten zwar noch deutlich hinter etablierten Schichtstapeln zurück, die vielversprechenden Stabilitätseigenschaften rechtfertigen jedoch weitere Untersuchungen. Insbesondere muss hierbei (z. B. durch Einbau geeigneter Pufferschichten) die zerstörungsfreie Abscheidung des Metalloxids auf dem Perowskit-Absorber optimiert werden. Einige der hier genannten Fragestellungen und Forschungsvorhaben werden im Rahmen des vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi) geförderten Projekts CAPITANO (“Entwicklung von Cu(In,Ga)Se₂-Perowskit-Tandem-Solarmodulen”) in Zusammenarbeit mit dem Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg (ZSW) sowie der NICE Solar Energy GmbH weiterverfolgt und sollen dabei den Weg hin zu hocheffizienten Tandem-Solarzellen und -modulen, insbesondere auch auf Basis vakuumprozessierter Perowskit-Solarzellen, weiter ebnen.



Anhang A

Chemikalienübersicht

Auflistung der verwendeten Lösungsmittel

Chemikalie	chemische Formel	CAS-Nummer	Hersteller	Bemerkung
Aceton	C ₃ H ₆ O	67-64-1	VWR International	technische Reinheit
Isopropanol	C ₃ H ₈ O	67-63-0	VWR International	technische Reinheit
Isopropanol	C ₃ H ₈ O	67-63-0	Sigma-Aldrich	99,5 % wasserfrei
Ethanol	C ₂ H ₆ O	67-17-5	SERVA GmbH	99,7 % absolut
Chlorbenzol	C ₆ H ₅ Cl	108-90-7	Sigma-Aldrich	99,8 % wasserfrei
Acetonitril	C ₂ H ₃ N	75-05-8	Sigma-Aldrich	99,8 % wasserfrei
Toluol	C ₇ H ₈	108-88-3	Sigma-Aldrich	99,8 % wasserfrei
<i>N,N</i> -Dimethylformamid (DMF)	C ₃ H ₇ NO	68-12-2	Sigma-Aldrich	99,8 % wasserfrei
Dimethylsulfoxid (DMSO)	C ₂ H ₆ OS	67-68-5	Sigma-Aldrich	99,7 %
Gamma-Butyrolacton (GBL)	C ₄ H ₆ O ₂	96-48-0	Sigma-Aldrich	99 %

Auflistung der verwendeten Blei-, Caesium- und Organiksalze

Chemikalie	chemische Formel	CAS-Nummer	Lieferant	Bemerkung
Bleiodid	PbI ₂	10101-63-0	Sigma-Aldrich	99 % metallische Reinheit
Bleiodid	PbI ₂	10101-63-0	Sigma-Aldrich	99,999 % metallische Reinheit
Bleiodid	PbI ₂	10101-63-0	TCI Chemicals	99,99 % metallische Reinheit
Bleichlorid	PbCl ₂	7758-95-4	Sigma-Aldrich	99,999 % metallische Reinheit
Bleibromid	PbBr ₂	10031-22-8	Alfa Aesar	99,998 % metallische Reinheit
Bleibromid	PbBr ₂	10031-22-8	TCI Chemicals	99,99 % metallische Reinheit
Bleiacetat	Pb(CH ₃ COO) ₂ · 3H ₂ O	6080-56-4	Sigma-Aldrich	99,999 % metallische Reinheit
Caesiumiodid	CsI	7789-17-5	Alfa Aesar	99,999 % metallische Reinheit
Methylammoniumiodid	CH ₃ NH ₃ I	14965-49-2	GreatCell Solar	-
Methylammoniumbromid	CH ₃ NH ₃ Br	6876-37-5	GreatCell Solar	-
Formamidiniumiodid	CH(NH ₂) ₂ I	879643-71-7	GreatCell Solar	-

Auflistung der verwendeten Transportmaterialien

Chemikalie	chemische Formel	CAS-Nummer	Lieferant	Bemerkung
Zinnoxid-Nanopartikel (np-SnO ₂)	SnO ₂	18282-10-5	Alfa Aesar	15%ige Dispersion in H ₂ O
Zinnoxid-Nanopartikel (np-SnO ₂)	SnO ₂	18282-10-5	Avantama AG	2,5%ige Dispersion in <i>n</i> -Butanol (7 nm Partikel)
Spiro-MeOTAD	C ₈₁ H ₆₈ N ₄ O ₈	207739-72-8	Luminescence Technology Corp.	-
PTAA	[C ₆ H ₄ N(C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃)C ₆ H ₄] _n	18282-10-5	EM INDEX Co. Ltd.	17.800 g · mol ⁻¹
Nickeloxid	NiO _x	1313-99-1	Alfa Aesar	99,995 % metallische Reinheit
Nickeloxid	NiO	1313-99-1	Kurt J. Lesker Company	99,995 % metallische Reinheit, 4 inch Target
Molybdänoxid	MoO _x	1313-27-5	Sigma-Aldrich	99,5 % metallische Reinheit
Fulleren	C ₆₀	99685-96-8	Alfa Aesar	98 % C ₆₀ und 2 % C ₇₀
Bathocuproin (BCP)	C ₂₆ H ₂₀ N ₂	4733-39-5	Luminescence Technology Corp.	-

Auflistung der sonstigen verwendeten Chemikalien

Chemikalie	chemische Formel	CAS-Nummer	Lieferant	Bemerkung
Lithiumsalz (Li-TFSI)	LiC ₂ F ₆ NO ₄ S ₂	90076-65-6	Sigma-Aldrich	-
4- <i>tert</i> -Butylpyridin	C ₉ H ₁₃ N	3978-81-2	Sigma-Aldrich	98 %
Salzsäure	HCl · x(H ₂ O)	7647-01-1	VWR International	37%ig rauchend
Indiumzinnoxid (ITO)	(In ₂ O ₃) _{0,9} · (SnO ₂) _{0,1}	50926-11-9	Luminescence Technology Corp.	auf Glas
Indiumzinnoxid (ITO)	(In ₂ O ₃) _{0,9} · (SnO ₂) _{0,1}	50926-11-9	Kurt J. Lesker Company	99,99 % metallische Reinheit, 4 inch Target
Gold	Au	7440-57-5	Junker Edelmetalle	5N
Silber	Ag	7440-22-4	Junker Edelmetalle	5N
Kupfer	Cu	7440-50-8	EVOCHEM Advanced Materials	4N

Kristallografische Daten hybrider Perowskit-Halbleiter

Im Folgenden sind die simulierten kristallografischen Daten der kubischen (Raumgruppe P4mm), tetragonalen (Raumgruppe I4/mcm) und orthorhombischen (Raumgruppe Pnma) Kristallphase für den Perowskit der Zusammensetzung $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ aufgeführt. Die Daten dienen der groben Zuordnung der Beugungspeaks in Röntgendiffraktogrammen. Die genauen Peak-Positionen unterscheiden sich je nach Quelle und auch die experimentellen Daten können leicht von den hier genannten Werten abweichen. Alle Daten wurden aus der Referenz [397] entnommen.

Kristallografische Daten der tetragonalen Phase

Ebene	Beugungswinkel (°)	rel. Intensität (%)	Ebene	Beugungswinkel (°)	rel. Intensität (%)
(002)	13,9513	60	(321)	37,4940	4
(110)	14,2216	100	(224)	40,5874	50
(112)	19,9730	7	(400)	40,9903	18
(200)	20,1647	11	(215)	42,3526	6
(211)	23,6509	27	(006)	42,7343	4
(202)	24,6041	17	(323)	42,7418	2
(004)	28,1149	45	(411)	42,9354	15
(220)	28,6684	66	(314)	43,2169	45
(213)	31,0176	14	(402)	43,5043	5
(114)	31,6405	33	(330)	43,5998	2
(222)	32,0148	21	(420)	46,0901	8
(310)	32,1387	49	(206)	47,6844	2
(204)	34,8441	5	(413)	47,6913	11
(312)	35,1881	12	(404)	50,4445	19

Kristallografische Daten der kubischen Phase

Ebene	Beugungswinkel (°)	rel. Intensität (%)	Ebene	Beugungswinkel (°)	rel. Intensität (%)
(100)	13,8449	100	(221)	42,3942	23
(110)	19,6279	18	(300)	42,3942	5
(111)	24,0990	3	(310)	44,8082	4
(200)	27,8973	55	(311)	47,1237	0
(210)	31,2695	56	(222)	49,3555	10
(211)	34,3423	10	(320)	51,5149	10
(220)	39,8633	35	(321)	53,6114	5

Kristallografische Daten der orthorhombischen Phase

Ebene	Beugungswinkel (°)	rel. Intensität (%)	Ebene	Beugungswinkel (°)	rel. Intensität (%)
(020)	14,0679	67	(103)	32,9780	24
(101)	14,3989	100	(240)	34,9912	5
(111)	16,0356	1	(321)	35,2135	11
(200)	20,0813	9	(042)	35,3949	5
(121)	20,1828	7	(123)	36,0126	18
(002)	20,7483	7	(241)	36,5799	6
(201)	22,6324	14	(142)	36,8717	6
(102)	23,0816	12	(302)	37,0262	2
(031)	23,6082	6	(213)	38,2065	3
(211)	23,7239	3	(133)	39,5204	1
(112)	24,1539	7	(400)	40,8148	6
(220)	24,6029	6	(242)	41,0283	41
(022)	25,1559	3	(401)	42,2164	5
(221)	26,7471	16	(004)	42,2189	3
(122)	27,1323	21	(251)	42,6467	3
(040)	28,3536	51	(152)	42,9036	2
(202)	29,0316	55	(332)	43,0398	3
(230)	29,3402	2	(060)	43,1073	3
(132)	31,5191	2	(341)	43,3616	30
(141)	31,9379	32	(420)	43,3783	1
(301)	32,1130	35	(233)	43,4643	3
(013)	32,1584	3	(104)	43,4991	6
(222)	32,3965	20	(104)	43,4991	6

Weitere Messungen und Untersuchungen

Kristallphase koverdampfter MAPbI₃-Absorber

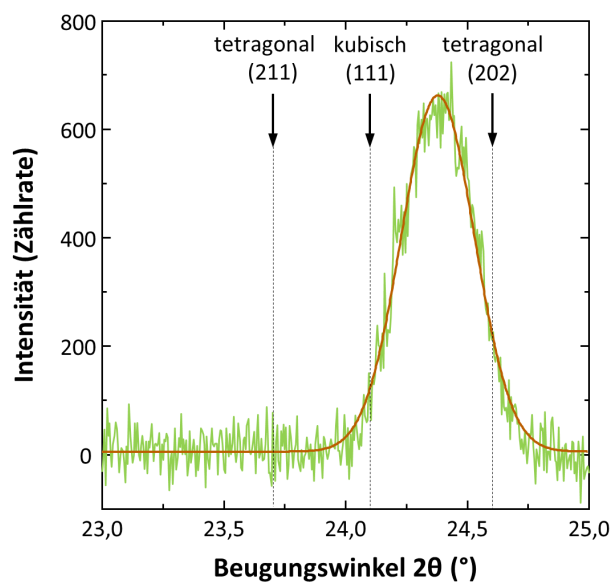


Abbildung C.1: Hochaufgelöstes Röntgendiffraktogramm zur Klärung der Kristallphase koverdampfter MAPbI₃-Absorber. Für die tetragonale Phase würde aufgrund der gegenüber der kubischen Phase reduzierten Symmetrie eine Aufspaltung des kubischen (111)-Peaks bei einem Beugungswinkel von etwa 24,1° in einen (211)- und (202)-Peak erwartet [296]. In den koverdampften Absorbern wird diese Aufspaltung nicht beobachtet. Zusammen mit weiteren Peaks der tetragonalen Phase, die hier nicht beobachtet werden, wird für die koverdampften Proben daher von der Bildung einer kubischen Kristallphase ausgegangen.

Folgen der reaktiven Prozessatmosphäre während der Koverdampfung

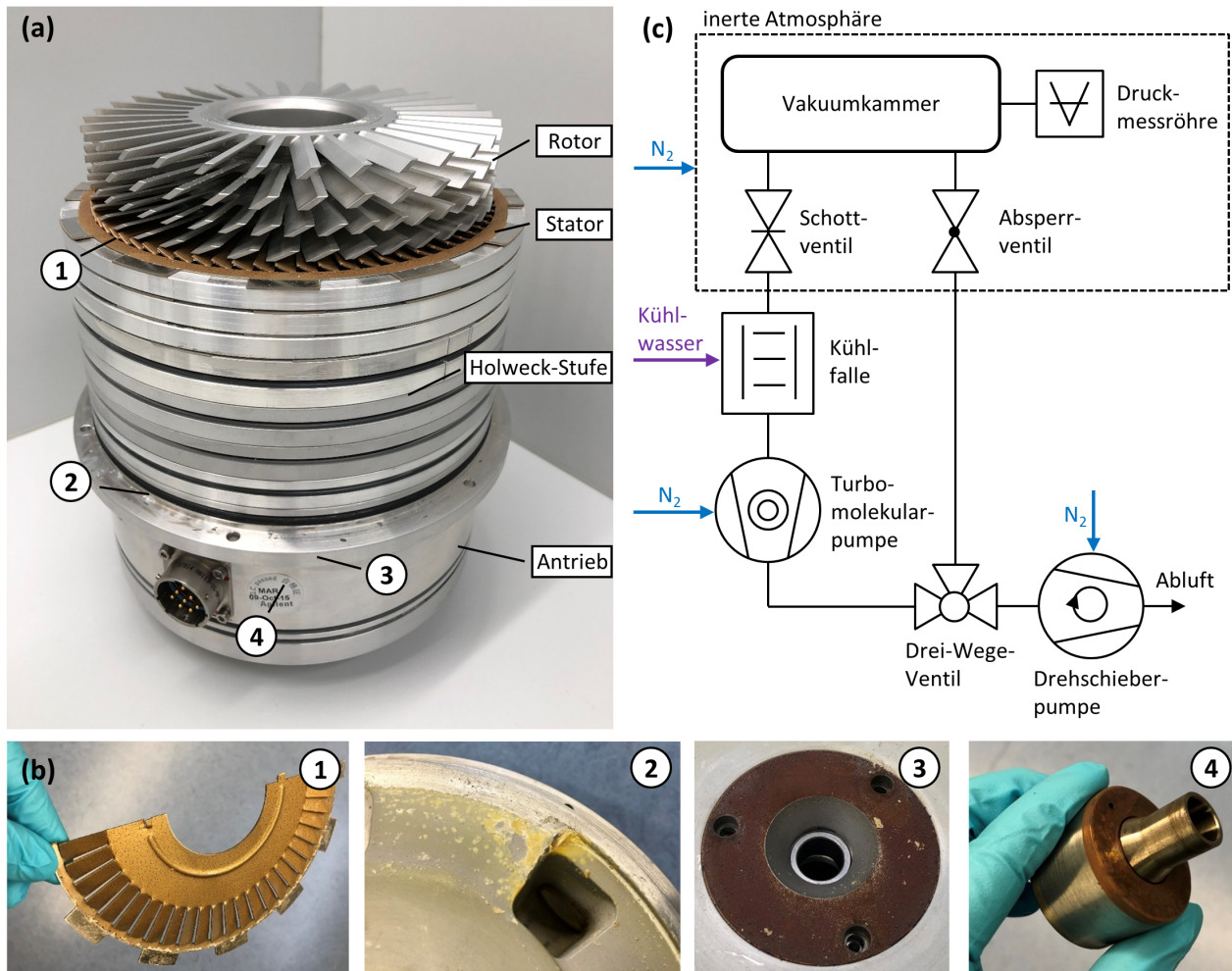


Abbildung C.2: Einfluss der reaktiven Prozessatmosphäre auf das Vakuumsystem einer für die Koverdampfung von PbI_2 und MAI herangezogenen Aufdampfanlage. (a) Demontage einer in dieser Arbeit eingesetzten Turbomolekularpumpe (Agilent Turbo-V 551 Navigator) nach Schadensfall. (b) Eine starke Korrosion bzw. Ablagerung von MAI wird insbesondere an den Statorblechen (1), dem Vakuumauslass der Pumpe (2), dem vorderen Kugellager (3) sowie dem Motorenrotor (4) beobachtet. Als besonders kritisch gilt die Korrosion des vorderen Kugellagers. (c) Vorgeschlagenes Vakuumsystem zur Reduktion der schädlichen Einflüsse des MAI.

Oberflächenbeschaffenheit verschiedener Substratmaterialien

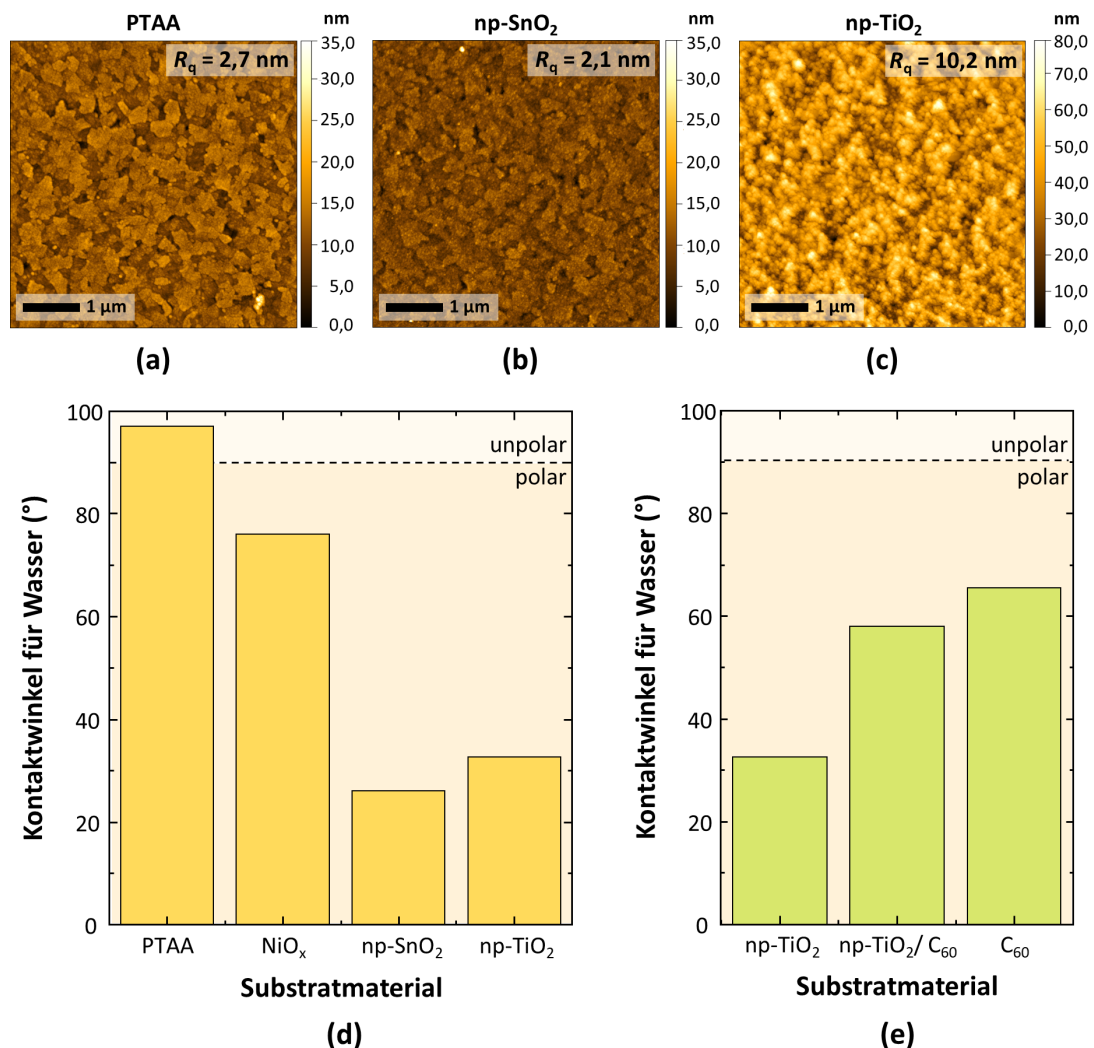


Abbildung C.3: Oberflächenbeschaffenheit verschiedener Substratmaterialien. (a-c) AFM-Oberflächenaufnahmen für PTAA, np-SnO₂ und np-TiO₂ auf ITO-Substraten. Die quadratische Rauigkeit der np-TiO₂-Substrate ist deutlich erhöht gegenüber den anderen Substraten. Sowohl für PTAA als auch für np-SnO₂ ist weiterhin deutlich die Inselstruktur des ITO-Substrats zu erkennen. (d) Der Kontaktwinkel für Wasser auf PTAA und NiO_x ist gegenüber np-SnO₂ und np-TiO₂ deutlich erhöht. Die daraus resultierende unpolare Oberfläche für PTAA zusammen mit der geringen Rauigkeit wird als zentral für ein säulenförmiges Wachstum der koverdampften Absorber angesehen. (e) Die Oberflächenenergie kann für np-TiO₂ durch Abscheiden einer C₆₀-Zwischenschicht reduziert werden, was Beobachtungen aus der Literatur erklärt [256].

Fermi-Niveau in reaktiv abgeschiedenen NiO_x-Dünnschichtfilmen

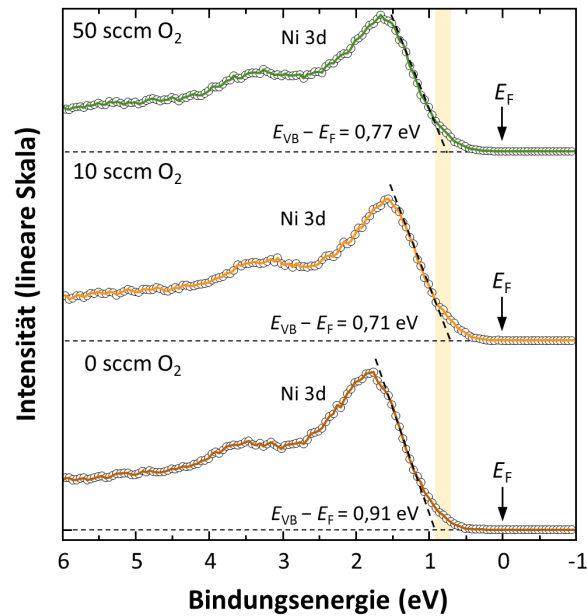


Abbildung C.4: XPS-Untersuchungen zur Bestimmung der Lage des Fermi-Niveaus in elektronenstrahlverdampftem NiO_x bei Abscheidung in Anwesenheit unterschiedlicher Mengen an Sauerstoff. Gezeigt sind die Niederenergieanteile der XPS-Spektren, aus denen durch lineare Extrapolation die jeweiligen Valenzbandoberkanten abgeschätzt wurden [398, 399, 400]. Zu beobachten ist eine leichte Abnahme im Abstand zwischen Fermi-Niveau und Valenzbandoberkante bei Zugabe einer geringen Menge an Sauerstoff während der Abscheidung, die auf eine Dotierung des NiO_x durch die Einlagerung von Ni³⁺-Ionen hindeuten könnte. Die Messungen wurden von Tim Hellmann an der Technischen Universität Darmstadt durchgeführt. Verwendet wurde ein Spektrometer der Firma Thermo Fisher Scientific (Escalab 250) mit einer Röntgenquelle mit Aluminiumanode und einem Messfleckdurchmesser von 650 μm. Die Kalibrierung erfolgte anhand der Cu 2p, Ag 3d und Au 4f Linien.

Einfluss ultradünner NiO_x-Schichten auf die Solarzellenkenngrößen

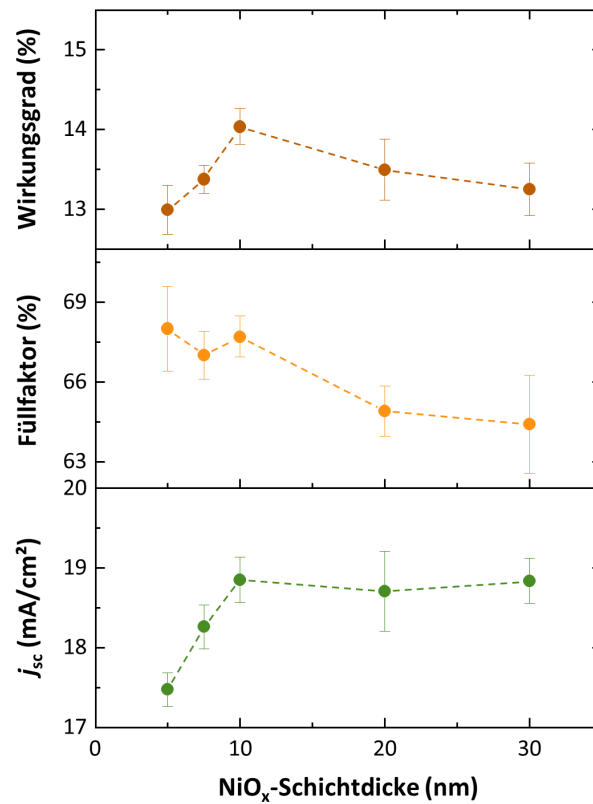


Abbildung C.5: Reduktion der NiO_x-Schichtdicke im vollständig vakuumprozessierten Schichtstapel auf Werte unter 10 nm. Für ultradünne NiO_x-Schichten wird ein starker Einbruch in der Kurzschlussstromdichte beobachtet, der auf eine Veränderung der kristallografischen Eigenschaften und damit auch der ladungsträgerextrahierenden Eigenschaften der Lochleiterschicht zurückgeführt wird. Grafik adaptiert aus Originalpublikation [81].

Einfluss der C_{60} -Schichtdicke in vakuumprozessierten Solarzellen

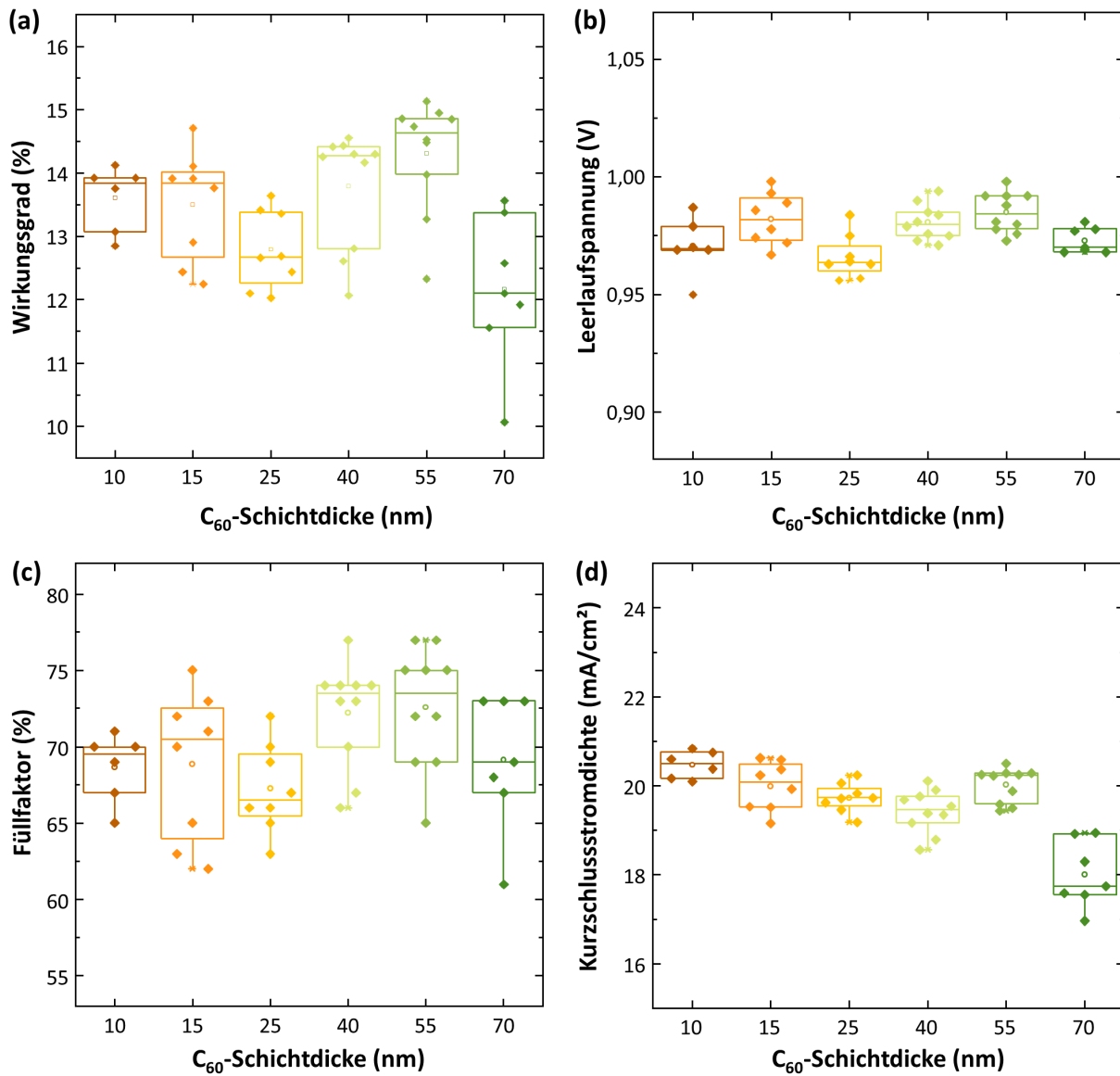


Abbildung C.6: Einfluss der C_{60} -Schichtdicke in vollständig vakuumprozessierten Perowskit-Solarzellen. Der Einfluss der Schichtdicke auf den Wirkungsgrad (a), die Leerlaufspannung (b) und den Füllfaktor (c) ist zu vernachlässigen. In der Kurzschlussstromdichte (d) wird ein leichter Abfall mit Zunahme der Schichtdicke beobachtet, der der parasitären Absorption von rückreflektiertem Licht in der C_{60} -Schicht zugeschrieben wird.

Einfluss der BCP-Schichtdicke in vakuumprozessierten Solarzellen

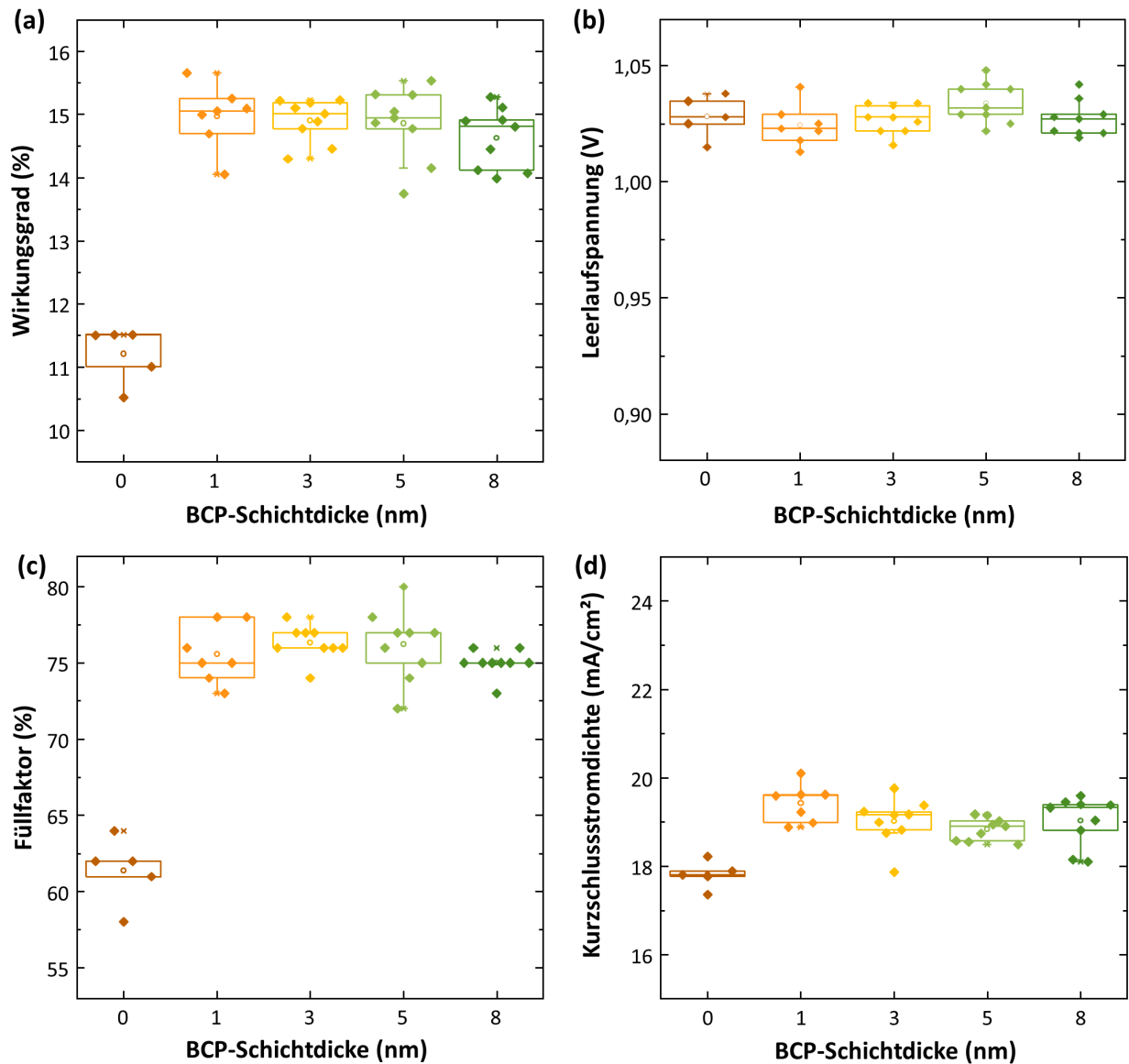


Abbildung C.7: Einfluss der BCP-Schichtdicke in vollständig vakuumprozessierten Perowskit-Solarzellen. Der Einfluss der Schichtdicke auf den Wirkungsgrad (a), die Leerlaufspannung (b), den Füllfaktor (c) sowie die Kurzschlussstromdichte (d) ist zu vernachlässigen. Bei Entfernen der BCP-Schicht wird ein deutlicher Einbruch im Füllfaktor sowie der Kurzschlussstromdichte beobachtet, der auf die erschwerte Elektronenextraktion an der Grenzfläche C₆₀/Gold zurückgeführt werden kann [230].

Temperaturstabilität für Multikationen-Absorber

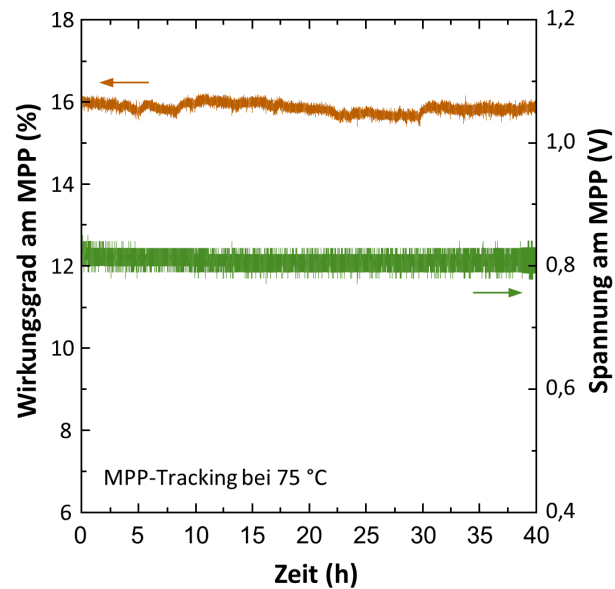


Abbildung C.8: Temperaturstabilität von Multikationen-Absorbern im Schichtstapel ITO/NiO_x/Cs_{0,1}(FA_{0,83}MA_{0,17})_{0,9}Pb(Br_{0,15}I_{0,85})₃/C₆₀/BCP/Au. Die Solarzellen auf Basis des Multikationen-Absorbers zeigen auch während einer kontinuierlichen Belastung unter MPP-Bedingungen bei einer Temperatur von 75 °C eine stabile Ausgangsleistung über 40 Stunden. Die Abscheidung des Multikationen-Absorbers per Spin-Coating erfolgte durch Somayeh Moghadamzadeh. Grafik adaptiert aus Originalpublikation [81].

Stabilität semi-transparenter Perowskit-Solarzellen

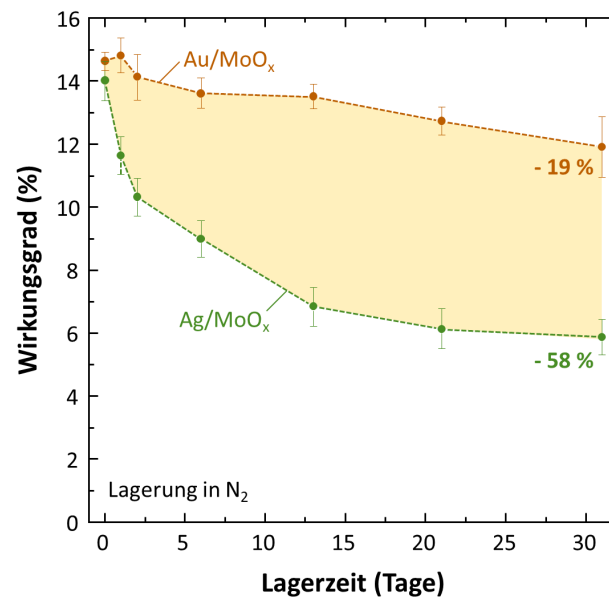


Abbildung C.9: Einfluss der metallischen Rekombinationsschicht auf die Stabilität semi-transparenter Perowskit-Solarzellen. Die Stabilität der Solarzellen kann durch Ersetzung der dünnen Silberschicht durch eine Goldschicht deutlich verbessert werden. Die Proben wurden zwischen den Messungen in Stickstoff gelagert. Die Wirkungsgrade entsprechen jeweils den Werten aus der Rückwärtskennlinie. Die Solarzellen sind hier mit opaker Rückelektrode gefertigt.

Literaturverzeichnis

- [1] M. Lindinger: *Das Wundermaterial der Photovoltaik*. <https://www.faz.net/aktuell/wissen/physik-mehr/perowskit-solarzellen-sind-hoffnungstraeger-der-photovoltaik-15736708.html>, Abrufdatum: 28.08.2019.
- [2] J. J. Loferski: *The First Forty Years: A Brief History of the Modern Photovoltaic Age*. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 1:67, 1993.
- [3] A. Goetzberger, C. Hebling und H. W. Schock: *Photovoltaic Materials, History, Status and Outlook*. Materials Science and Engineering R: Reports, 40:1, 2003.
- [4] M. A. Green: *The Path to 25% Silicon Solar Cell Efficiency: History of Silicon Cell Evolution*. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 17:183, 2009.
- [5] D. Weber: *$CH_3NH_3PbX_3$, ein Pb(II)-System mit kubischer Perowskitstruktur*. Zeitschrift für Naturforschung B, 33:1443, 1978.
- [6] A. Kojima, K. Teshima, T. Miyasaka und Y. Shirai: *Novel Photoelectrochemical Cell with Mesoscopic Electrodes Sensitized by Lead-Halide Compounds (2)*. In: *Proceedings of the 210th ECS Meeting, Cancun, Mexico*, 2006.
- [7] NREL: *Best Research-Cell Efficiencies*. <https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/best-research-cell-efficiencies.20190802.pdf>, Abrufdatum: 28.08.2019.
- [8] S. Philipps und W. Warmuth: *Photovoltaics Report*. Technischer Bericht, Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme, Freiburg. <https://www.ise.fraunhofer.de/content/dam/ise/de/documents/publications/studies/Photovoltaics-Report.pdf>, Abrufdatum: 28.08.2019.
- [9] N. G. Park: *Halide Perovskite Photovoltaics: History, Progress, and Perspectives*. MRS Bulletin, 43:527, 2018.
- [10] A. de Vos: *Detailed Balance Limit of the Efficiency of Tandem Solar Cells*. Journal of Physics D: Applied Physics, 13:839, 1980.
- [11] J. Werner, B. Niesen und C. Ballif: *Perovskite/Silicon Tandem Solar Cells: Marriage of Convenience or True Love Story? – An Overview*. Advanced Materials Interfaces, 5:1700731, 2018.
- [12] H. J. Snaith: *Present Status and Future Prospects of Perovskite Photovoltaics*. Nature Materials, 17:372, 2018.

- [13] Z. Song, C. L. McElvany, A. B. Phillips, I. Celik, P. W. Krantz, S. C. Wathage, G. K. Liyanage, D. Apul und M. J. Heben: *A Technoeconomic Analysis of Perovskite Solar Module Manufacturing with Low-Cost Materials and Techniques*. Energy and Environmental Science, 10:1297, 2017.
- [14] J. Kumagai: *Power From Commercial Perovskite Solar Cells Is Coming Soon*. <https://spectrum.ieee.org/energy/renewables/power-from-commercial-perovskite-solar-cells-is-coming-soon>, Abrufdatum: 28.08.2019.
- [15] I. A. Howard, T. Abzieher, I. M. Hossain, H. Eggers, F. Schackmar, S. Ternes, B. S. Richards, U. Lemmer und U. W. Paetzold: *Coated and Printed Perovskites for Photovoltaic Applications*. Advanced Materials, 31:1806702, 2019.
- [16] Y. Rong, Y. Hu, A. Mei, H. Tan, M. I. Saidaminov, S. I. Seok, M. D. McGehee, E. H. Sargent und H. Han: *Challenges for Commercializing Perovskite Solar Cells*. Science, 361:1214, 2018.
- [17] S. T. Williams, A. Rajagopal, C. C. Chueh und A. K. Y. Jen: *Current Challenges and Prospective Research for Upscaling Hybrid Perovskite Photovoltaics*. Journal of Physical Chemistry Letters, 7:811, 2016.
- [18] T. M. Schmidt, T. T. Larsen-Olsen, J. E. Carlé, D. Angmo und F. C. Krebs: *Upscaling of Perovskite Solar Cells: Fully Ambient Roll Processing of Flexible Perovskite Solar Cells with Printed Back Electrodes*. Advanced Energy Materials, 5:1500569, 2015.
- [19] Z. Li, T. R. Klein, D. H. Kim, M. Yang, J. J. Berry, M. F. A. M. van Hest und K. Zhu: *Scalable Fabrication of Perovskite Solar Cells*. Nature Reviews Materials, 3:18017, 2018.
- [20] F. Wang, Y. Cao, C. Chen, Q. Chen, X. Wu, X. Li, T. Qin und W. Huang: *Materials Toward the Upscaling of Perovskite Solar Cells: Progress, Challenges, and Strategies*. Advanced Functional Materials, 28:1803753, 2018.
- [21] R. Swartwout, M. T. Hoerantner und V. Bulović: *Scalable Deposition Methods for Large-Area Production of Perovskite Thin Films*. Energy & Environmental Materials, 2:119, 2019.
- [22] V. C. Coffey: *Age of OLED Displays*. Optics and Photonics News, 28:34, 2017.
- [23] G. M. Phelan: *OLED Lighting Hits the Market*. Information Display, 34:10, 2018.
- [24] Q. Han, Y. T. Hsieh, L. Meng, J. L. Wu, P. Sun, E. P. Yao, S. Y. Chang, S. H. Bae, T. Kato, V. Bermudez und Y. Yang: *High-Performance Perovskite/Cu(In,Ga)Se₂ Monolithic Tandem Solar Cells*. Science, 361:904, 2018.
- [25] F. Sahli, J. Werner, B. A. Kamino, M. Bräuninger, R. Monnard, B. Paviet-Salomon, L. Barraud, L. Ding, J. J. D. Leon, D. Sacchetto, G. Cattaneo, M. Despeisse, M. Boccard, S. Nicolay, Q. Jeangros, B. Niesen und C. Ballif: *Fully Textured Monolithic Perovskite/Silicon Tandem Solar Cells with 25.2% Power Conversion Efficiency*. Nature Materials, 17:820, 2018.
- [26] D. B. Mitzi, M. T. Prikas und K. Chondroudis: *Thin Film Deposition of Organic-Inorganic Hybrid Materials Using a Single Source Thermal Ablation Technique*. Chemistry of Materials, 11:542, 1999.

-
- [27] M. Liu, M. B. Johnston und H. J. Snaith: *Efficient Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells by Vapour Deposition*. Nature, 501:395, 2013.
- [28] C. Momblona, L. Gil-Escrig, E. Bandiello, E. M. Hutter, M. Sessolo, K. Lederer, J. Blochwitz-Nimoth und H. J. Bolink: *Efficient Vacuum Deposited p-i-n and n-i-p Perovskite Solar Cells Employing Doped Charge Transport Layers*. Energy and Environmental Science, 9:3456, 2016.
- [29] D. Pérez-del Rey, P. P. Boix, M. Sessolo, A. Hadipour und H. J. Bolink: *Interfacial Modification for High-Efficiency Vapor-Phase-Deposited Perovskite Solar Cells Based on a Metal Oxide Buffer Layer*. Journal of Physical Chemistry Letters, 9:1041, 2018.
- [30] P. Würfel und U. Würfel: *Physics of Solar Cells - From Basic Principles to Advanced Concepts*. John Wiley & Sons, Inc., 2016.
- [31] R. S. Ohl: *Light-Sensitive Electric Device*. United States Patent Office, Patentnummer: US2402662A, 1941.
- [32] W. Shockley: *The Theory of p-n Junctions in Semiconductors and p-n Junction Transistors*. The Bell System Technical Journal, 28:435, 1949.
- [33] D. M. Chapin, C. S. Fuller und G. L. Pearson: *A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power*. Journal of Applied Physics, 25:676, 1954.
- [34] F. Ruf, A. Magin, M. Schultes, E. Ahlswede, H. Kalt und M. Hetterich: *Excitonic Nature of Optical Transitions in Electroabsorption Spectra of Perovskite Solar Cells*. Applied Physics Letters, 112:083902, 2018.
- [35] U. Würfel, A. Cuevas und P. Würfel: *Charge Carrier Separation in Solar Cells*. IEEE Journal of Photovoltaics, 5:461, 2015.
- [36] J. H. Lambert: *Photometria Sive de Mensura et Gradibus Luminis, Colorum et Umbrae*. 1760.
- [37] A. Beer: *Bestimmung der Absorption des rothen Lichts in farbigen Flüssigkeiten*. Annalen der Physik und Chemie, 162:78, 1852.
- [38] P. Lopez-Varo, J. A. Jiménez-Tejada, M. García-Rosell, S. Ravishankar, G. Garcia-Belmonte, J. Bisquert und O. Almora: *Device Physics of Hybrid Perovskite Solar Cells: Theory and Experiment*. Advanced Energy Materials, 8:1702772, 2018.
- [39] J. Merten, J. M. Asensi, C. Voz, A. V. Shah, R. Platz und J. Andreu: *Improved Equivalent Circuit and Analytical Model for Amorphous Silicon Solar Cells and Modules*. IEEE Transactions on Electron Devices, 45:423, 1998.
- [40] E. M. G. Rodrigues, R. Melício, V. M. F. Mendes und J. P. S. Catalão: *Simulation of a Solar Cell Considering Single-Diode Equivalent Circuit Model*. Renewable Energy and Power Quality Journal, 1:369, 2011.
- [41] E. A. Faulkner und M. J. Buckingham: *Modified Theory of the Current/Voltage Relation in Silicon p-n Junctions*. Electronics Letters, 4:359, 1968.

- [42] M. Stolterfoht, P. Caprioglio, C. M. Wolff, J. A. Márquez, J. Nordmann, S. Zhang, D. Rothhart, U. Hörmann, Y. Amir, A. Redinger, L. Kegelman, F. Zu, S. Albrecht, T. Kirchartz, M. Saliba, T. Unold und D. Neher: *The Impact of Energy Alignment and Interfacial Recombination on the Internal and External Open-Circuit Voltage of Perovskite Solar Cells*. Energy and Environmental Science, DOI: 10.1039/C9EE02020A, 2019.
- [43] M. A. Green: *Solar Cell Fill Factors: General Graph and Empirical Expressions*. Solid-State Electronics, 24:788, 1981.
- [44] M. A. Green: *Accuracy of Analytical Expressions for Solar Cell Fill Factors*. Solar Cells, 7:337, 1982.
- [45] W. Shockley und H. J. Queisser: *Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells*. Journal of Applied Physics, 32:510, 1961.
- [46] S. Rühle: *Tabulated Values of the Shockley-Queisser Limit for Single Junction Solar Cells*. Solar Energy, 130:139, 2016.
- [47] NREL: *Reference Air Mass 1.5 Spectra*. <https://www.nrel.gov/grid/solar-resource/spectra-am1.5.html>, Abrufdatum: 28.08.2019.
- [48] N. N. Lal, T. P. White und K. R. Catchpole: *Optics and Light Trapping for Tandem Solar Cells on Silicon*. IEEE Journal of Photovoltaics, 4:1380, 2014.
- [49] T. Leijtens, K. A. Bush, R. Prasanna und M. D. McGehee: *Opportunities and Challenges for Tandem Solar Cells Using Metal Halide Perovskite Semiconductors*. Nature Energy, 3:828, 2018.
- [50] G. E. Eperon, M. T. Hörantner und H. J. Snaith: *Metal Halide Perovskite Tandem and Multiple-Junction Photovoltaics*. Nature Reviews Chemistry, 1:95, 2017.
- [51] Q. Wali, N. K. Elumalai, Y. Iqbal, A. Uddin und R. Jose: *Tandem Perovskite Solar Cells*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 84:89, 2018.
- [52] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai und T. Miyasaka: *Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells*. Journal of the American Chemical Society, 131:6050, 2009.
- [53] J. H. Im, C. R. Lee, J. W. Lee, S. W. Park und N. G. Park: *6.5% Efficient Perovskite Quantum-Dot-Sensitized Solar Cell*. Nanoscale, 3:4088, 2011.
- [54] J. Burschka, N. Pellet, S. J. Moon, R. Humphry-Baker, P. Gao, M. K. Nazeeruddin und M. Grätzel: *Sequential Deposition as a Route to High-Performance Perovskite-Sensitized Solar Cells*. Nature, 499:316, 2013.
- [55] M. Grätzel: *Dye-Sensitized Solar Cells*. Journal of Photochemistry and Photobiology C, 4:145, 2003.
- [56] M. Grätzel und N. G. Park: *Organometal Halide Perovskite Photovoltaics: A Diamond in the Rough*. Nano, 9:1440002, 2014.

-
- [57] G. Giorgi und K. Yamashita: *Organic-Inorganic Halide Perovskites: An Ambipolar Class of Materials with Enhanced Photovoltaic Performances*. *Journal of Materials Chemistry A*, 3:8981, 2015.
- [58] K. W. Tsai, C. C. Chueh, S. T. Williams, T. C. Wen und A. K. Y. Jen: *High-Performance Hole-Transporting Layer-Free Conventional Perovskite/Fullerene Heterojunction Thin-Film Solar Cells*. *Journal of Materials Chemistry A*, 3:9128, 2015.
- [59] S. Ravishankar, S. Gharibzadeh, C. Roldán-Carmona, G. Grancini, Y. Lee, M. Ralaiarisoa, A. M. Asiri, N. Koch, J. Bisquert und M. K. Nazeeruddin: *Influence of Charge Transport Layers on Open-Circuit Voltage and Hysteresis in Perovskite Solar Cells*. *Joule*, 2:788, 2018.
- [60] L. Wagner, S. Chacko, G. Mathiazhagan, S. Mastroianni und A. Hinsch: *High photovoltage of 1 V on a Steady-State Certified Hole Transport Layer-Free Perovskite Solar Cell by a Molten-Salt Approach*. *ACS Energy Letters*, 3:1122, 2018.
- [61] H. S. Kim, C. R. Lee, J. H. Im, K. B. Lee, T. Moehl, A. Marchioro, S. J. Moon, R. Humphry-Baker, J. H. Yum, J. E. Moser, M. Grätzel und N. G. Park: *Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9%*. *Scientific Reports*, 2:591, 2012.
- [62] M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. N. Murakami und H. J. Snaith: *Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites*. *Science*, 338:643, 2012.
- [63] H. S. Kim, I. Mora-Sero, V. Gonzalez-Pedro, F. Fabregat-Santiago, E. J. Juarez-Perez, N. G. Park und J. Bisquert: *Mechanism of Carrier Accumulation in Perovskite Thin-Absorber Solar Cells*. *Nature Communications*, 4:2242, 2013.
- [64] A. R. Pascoe, M. Yang, N. Kopidakis, K. Zhu, M. O. Reese, G. Rumbles, M. Fekete, N. W. Duffy und Y. B. Cheng: *Planar versus Mesoscopic Perovskite Microstructures: The Influence of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Morphology on Charge Transport and Recombination Dynamics*. *Nano Energy*, 22:439, 2016.
- [65] L. Etgar, P. Gao, Z. Xue, Q. Peng, A. K. Chandiran, B. Liu, M. K. Nazeeruddin und M. Grätzel: *Mesoscopic $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{TiO}_2$ Heterojunction Solar Cells*. *Journal of the American Chemical Society*, 134:17396, 2012.
- [66] N. Arora, M. I. Dar, A. Hinderhofer, N. Pellet, F. Schreiber, S. M. Zakeeruddin und M. Grätzel: *CuSCN Hole Extraction Layer Based Perovskite Solar Cells Yield Stabilized Efficiency Exceeding 20%*. *Science*, 358:768, 2017.
- [67] Q. Jiang, Y. Zhao, X. Zhang, X. Yang, Y. Chen, Z. Chu, Q. Ye, X. Li, Z. Yin und J. You: *Surface Passivation of Perovskite Film for Efficient Solar Cells*. *Nature Photonics*, 13:460, 2019.
- [68] M. Abdi-Jalebi, M. I. Dar, S. P. Senanayak, A. Sadhanala, Z. Andaji-Garmaroudi, L. M. Pazos-Outon, J. M. Richter, A. J. Pearson, H. Siringhaus, M. Grätzel und R. H. Friend: *Charge Extraction via Graded Doping of Hole Transport Layers Gives Highly Luminescent and Stable Metal Halide Perovskite Devices*. *Science Advances*, 5:2012, 2019.

- [69] Y. Liu, S. Akin, L. Pan, R. Uchida, N. Arora, J. V. Milić, A. Hinderhofer, F. Schreiber, A. R. Uhl, S. M. Zakeeruddin, A. Hagfeldt, M. I. Dar und M. Grätzel: *Ultrahydrophobic 3D/2D Fluoroarene Bilayer-Based Water-Resistant Perovskite Solar Cells with Efficiencies Exceeding 22%*. *Science Advances*, 5:2543, 2019.
- [70] C. C. Chueh, C. Z. Li und A. K. Y. Jen: *Recent Progress and Perspective in Solution-Processed Interfacial Materials for Efficient and Stable Polymer and Organometal Perovskite Solar Cells*. *Energy and Environmental Science*, 8:1160, 2015.
- [71] Z. Hu, W. Fu, L. Yan, J. Miao, H. Yu, Y. He, O. Goto, H. Meng, H. Chen und W. Huang: *Effects of Heteroatom Substitution in Spiro-Bifluorene Hole Transport Materials*. *Chemical Science*, 7:5007, 2016.
- [72] K. Mahmood, S. Sarwar und M. T. Mehran: *Current Status of Electron Transport Layers in Perovskite Solar Cells: Materials and Properties*. *RSC Advances*, 7:17044, 2017.
- [73] W. C. Lai, K. W. Lin, T. F. Guo, P. Chen und Y. Y. Liao: *Perovskite-based Solar Cells with Inorganic Inverted Hybrid Planar Heterojunction Structure*. *AIP Advances*, 8:015109, 2018.
- [74] M. Saliba, J. P. Correa-Baena, C. M. Wolff, M. Stolterfoht, N. Phung, S. Albrecht, D. Neher und A. Abate: *How to Make over 20% Efficient Perovskite Solar Cells in Regular (n-i-p) and Inverted (p-i-n) Architectures*. *Chemistry of Materials*, 30:4193, 2018.
- [75] Y. Wang, J. Wan, J. Ding, J. S. Hu und D. Wang: *A Rutile TiO₂ Electron Transport Layer for the Enhancement of Charge Collection for Efficient Perovskite Solar Cells*. *Angewandte Chemie - International Edition*, 58:9414, 2019.
- [76] 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 und A. Hadipour: *Scalable Processing of Low-Temperature TiO₂ Nanoparticles for High-Efficiency Perovskite Solar Cells*. *ACS Applied Energy Materials*, 2:47, 2019.
- [77] Q. Jiang, X. Zhang und J. You: *SnO₂: A Wonderful Electron Transport Layer for Perovskite Solar Cells*. *Small*, 14:1801154, 2018.
- [78] L. Xiong, Y. Guo, J. Wen, H. Liu, G. Yang, P. Qin und G. Fang: *Review on the Application of SnO₂ in Perovskite Solar Cells*. *Advanced Functional Materials*, 28:1802757, 2018.
- [79] K. Wojciechowski, T. Leijtens, S. Siprova, C. Schlueter, M. T. Hörantner, J. T. W. Wang, C. Z. Li, A. K. Y. Jen, T. L. Lee und H. J. Snaith: *C₆₀ as an Efficient n-Type Compact Layer in Perovskite Solar Cells*. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 6:2399, 2015.
- [80] H. S. Lin, I. Jeon, R. Xiang, S. Seo, J. W. Lee, C. Li, A. Pal, S. Manzhos, M. S. Goorsky, Y. Yang, S. Maruyama und Y. Matsuo: *Achieving High Efficiency in Solution-Processed Perovskite Solar Cells Using C₆₀/C₇₀ Mixed Fullerenes*. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 10:39590, 2018.
- [81] 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. Schwenzer, M. Hetterich, U. Lemmer, B. S. Richards, M. Powalla und U. W. Paetzold: *Electron-Beam-Evaporated Nickel*

-
- Oxide Hole Transport Layers for Perovskite-Based Photovoltaics*. *Advanced Energy Materials*, 9:1802995, 2019.
- [82] Z. Yang, J. Xie, V. Arivazhagan, K. Xiao, Y. Qiang, K. Huang, M. Hu, C. Cui, X. Yu und D. Yang: *Efficient and Highly Light Stable Planar Perovskite Solar Cells with Graphene Quantum Dots Doped PCBM Electron Transport Layer*. *Nano Energy*, 40:345, 2017.
- [83] Z. Liu, L. Krückemeier, B. Krogmeier, B. Klingebiel, J. A. Márquez, S. Levchenko, S. Öz, S. Mathur, U. Rau, T. Unold und T. Kirchartz: *Open-Circuit Voltages Exceeding 1.26 V in Planar Methylammonium Lead Iodide Perovskite Solar Cells*. *ACS Energy Letters*, 4:110, 2019.
- [84] T. J. Jacobsson, J. P. Correa-Baena, E. H. Anaraki, B. Philippe, S. D. Stranks, M. E. F. Bouduban, W. Tress, K. Schenk, J. Teuscher, J. E. Moser, H. Rensmo und A. Hagfeldt: *Unreacted PbI_2 as a Double-Edged Sword for Enhancing the Performance of Perovskite Solar Cells*. *Journal of the American Chemical Society*, 138:10331, 2016.
- [85] E. Mosconi, G. Grancini, C. Roldán-Carmona, P. Gratia, I. Zimmermann, M. K. Nazeeruddin und F. De Angelis: *Enhanced $TiO_2/MAPI_3$ Electronic Coupling by Interface Modification with PbI_2* . *Chemistry of Materials*, 28:3612, 2016.
- [86] Z. Hawash, L. K. Ono und Y. Qi: *Recent Advances in Spiro-MeOTAD Hole Transport Material and Its Applications in Organic-Inorganic Halide Perovskite Solar Cells*. *Advanced Materials Interfaces*, 5:1700623, 2018.
- [87] A. K. Jena, Y. Numata, M. Ikegami und T. Miyasaka: *Role of Spiro-OMeTAD in Performance Deterioration of Perovskite Solar Cells at High Temperature and Reuse of the Perovskite Films to Avoid Pb-Waste*. *Journal of Materials Chemistry A*, 6:2219, 2018.
- [88] J. P. Bastos, U. W. Paetzold, R. Gehlhaar, W. Qiu, D. Cheyng, S. Surana, V. Spampinato, T. Aernouts und J. Poortmans: *Light-Induced Degradation of Perovskite Solar Cells: The Influence of 4-Tert-Butyl Pyridine and Gold*. *Advanced Energy Materials*, 8:1800554, 2018.
- [89] J. H. Heo, S. H. Im, J. H. Noh, T. N. Mandal, C. S. Lim, J. A. Chang, Y. H. Lee, H. J. Kim, A. Sarkar, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel und S. I. Seok: *Efficient Inorganic-Organic Hybrid Heterojunction Solar Cells Containing Perovskite Compound and Polymeric Hole Conductors*. *Nature Photonics*, 7:486, 2013.
- [90] J. H. Heo, H. J. Han, D. Kim, T. K. Ahn und S. H. Im: *Hysteresis-Less Inverted $CH_3NH_3PbI_3$ Planar Perovskite Hybrid Solar Cells with 18.1% Power Conversion Efficiency*. *Energy and Environmental Science*, 8:1602, 2015.
- [91] D. Luo, W. Yang, Z. Wang, A. Sadhanala, Q. Hu, R. Su, R. Shivanna, G. F. Trindade, J. F. Watts, Z. Xu, T. Liu, K. Chen, F. Ye, P. Wu, L. Zhao, J. Wu, Y. Tu, Y. Zhang, X. Yang, W. Zang, R. H. Friend, Q. Gong, H. J. Snaith und R. Zhu: *Enhanced Photovoltage for Inverted Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells*. *Science*, 360:1442, 2018.
- [92] S. Sajid, A. M. Elseman, H. Huang, J. Ji, S. Dou, H. Jiang, X. Liu, D. Wei, P. Cui und M. Li: *Breakthroughs in NiO_x -HTMs Towards Stable, Low-Cost and Efficient Perovskite Solar Cells*. *Nano Energy*, 51:408, 2018.

- [93] X. Yin, Y. Guo, H. Xie, W. Que und L. B. Kong: *Nickel Oxide as Efficient Hole Transport Materials for Perovskite Solar Cells*. Solar RRL, 3:1900001, 2019.
- [94] G. Rose: *Ueber einige neue Mineralien des Urals*. Journal für Praktische Chemie, 19:459, 1840.
- [95] R. H. Buttner und E. N. Maslen: *Electron Difference Density and Structural Parameters in CaTiO_3* . Acta Crystallographica Section B, 48:644, 1992.
- [96] Z. Cheng und J. Lin: *Layered Organic-Inorganic Hybrid Perovskites: Structure, Optical Properties, Film Preparation, Patterning and Templating Engineering*. CrystEngComm, 12:2646, 2010.
- [97] V. M. Goldschmidt: *Die Gesetze der Krystallochemie*. Die Naturwissenschaften, 14:477, 1926.
- [98] C. A. Randall, A. S. Bhalla, T. R. ShROUT und L. E. Cross: *Classification and Consequences of Complex Lead Perovskite Ferroelectrics with Regard To B-Site Cation Order*. Journal of Materials Research, 5:829, 1990.
- [99] R. D. Shannon: *Revised Effective Ionic Radii in Halides and Chalcogenides*. Acta Crystallographica Section A, 32:751, 1976.
- [100] G. Kieslich, S. Sun und A. K. Cheetham: *Solid-State Principles Applied to Organic-Inorganic Perovskites: New Tricks for an Old Dog*. Chemical Science, 5:4712, 2014.
- [101] P. S. Whitfield, N. Herron, W. E. Guise, K. Page, Y. Q. Cheng, I. Milas und M. K. Crawford: *Structures, Phase Transitions and Tricritical Behavior of the Hybrid Perovskite Methyl Ammonium Lead Iodide*. Scientific Reports, 6:35685, 2016.
- [102] G. Kieslich, S. Sun und A. K. Cheetham: *An Extended Tolerance Factor Approach for Organic-Inorganic Perovskites*. Chemical Science, 6:3430, 2015.
- [103] W. Travis, E. N. K. Glover, H. Bronstein, D. O. Scanlon und R. G. Palgrave: *On the Application of the Tolerance Factor to Inorganic and Hybrid Halide Perovskites: A Revised System*. Chemical Science, 7:4548, 2016.
- [104] A. Poglitsch und D. Weber: *Dynamic Disorder in Methylammoniumtrihalogenoplumbates (II) Observed by Millimeter-Wave Spectroscopy*. The Journal of Chemical Physics, 87:6373, 1987.
- [105] N. Onado-Yamamuro, T. Matsuo und H. Suga: *Calorimetric and IR Spectroscopic Studies of Phase Transitions in Methylammoniumtrihalogenoplumbates (II)*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 51:1383, 1990.
- [106] C. M. M. Soe, C. C. Stoumpos, B. Harutyunyan, E. F. Manley, L. X. Chen, M. J. Bedzyk, T. J. Marks und M. G. Kanatzidis: *Room Temperature Phase Transition in Methylammonium Lead Iodide Perovskite Thin Films Induced by Hydrohalic Acid Additives*. ChemSusChem, 9:2656, 2016.
- [107] Q. Xu, T. Eguchi, H. Nakayama, N. Nakamura und M. Kishita: *Molecular Motions and Phase Transitions in Solid $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) as Studied by NMR and NQR*. Zeitschrift für Naturforschung A, 46:240, 1991.

-
- [108] M. Saliba, T. Matsui, J. Y. Seo, K. Domanski, J. P. Correa-Baena, M. K. Nazeeruddin, S. M. Zakeeruddin, W. Tress, A. Abate, A. Hagfeldt und M. Grätzel: *Cesium-Containing Triple Cation Perovskite Solar Cells: Improved Stability, Reproducibility and High Efficiency*. Energy and Environmental Science, 9:1989, 2016.
- [109] G. A. Tosado, Y. Y. Lin, E. Zheng und Q. Yu: *Impact of Cesium on the Phase and Device Stability of Triple Cation Pb-Sn Double Halide Perovskite Films and Solar Cells*. Journal of Materials Chemistry A, 6:17426, 2018.
- [110] H. Tsai, W. Nie, J. C. Blancon, C. C. Stoumpos, R. Asadpour, B. Harutyunyan, A. J. Neukirch, R. Verduzco, J. J. Crochet, S. Tretiak, L. Pedesseau, J. Even, M. A. Alam, G. Gupta, J. Lou, P. M. Ajayan, M. J. Bedzyk, M. G. Kanatzidis und A. D. Mohite: *High-Efficiency Two-Dimensional Ruddlesden-Popper Perovskite Solar Cells*. Nature, 536:312, 2016.
- [111] C. C. Stoumpos, D. H. Cao, D. J. Clark, J. Young, J. M. Rondinelli, J. I. Jang, J. T. Hupp und M. G. Kanatzidis: *Ruddlesden-Popper Hybrid Lead Iodide Perovskite 2D Homologous Semiconductors*. Chemistry of Materials, 28:2852, 2016.
- [112] G. Grancini, C. Roldán-Carmona, I. Zimmermann, E. Mosconi, X. Lee, D. Martineau, S. Narbey, F. Oswald, F. De Angelis, M. Graetzel und M. K. Nazeeruddin: *One-Year Stable Perovskite Solar Cells by 2D/3D Interface Engineering*. Nature Communications, 8:15684, 2017.
- [113] S. Gharibzadeh, B. A. Nejad, M. Jakoby, T. Abzieher, D. Hauschild, S. Moghadamzadeh, J. A. Schwenzler, P. Brenner, R. Schmagel, A. A. Haghighirad, L. Weinhardt, U. Lemmer, B. S. Richards, I. A. Howard und U. W. Paetzold: *Record Open-Circuit Voltage Wide-Bandgap Perovskite Solar Cells Utilizing 2D/3D Perovskite Heterostructure*. Advanced Energy Materials, 9:1803699, 2019.
- [114] F. Brivio, A. B. Walker und A. Walsh: *Structural and Electronic Properties of Hybrid Perovskites for High-Efficiency Thin-Film Photovoltaics from First-Principles*. APL Materials, 1:42111, 2013.
- [115] T. Baikie, Y. Fang, J. M. Kadro, M. Schreyer, F. Wei, S. G. Mhaisalkar, M. Graetzel und T. J. White: *Synthesis and Crystal Chemistry of the Hybrid Perovskite $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ for Solid-State Sensitised Solar Cell Applications*. Journal of Materials Chemistry A, 1:5628, 2013.
- [116] S. Colella, E. Mosconi, P. Fedeli, A. Listorti, F. Gazza, F. Orlandi, P. Ferro, T. Besagni, A. Rizzo, G. Calestani, G. Gigli, F. De Angelis und R. Mosca: *MAPbI_{3-x}Cl_x Mixed Halide Perovskite for Hybrid Solar Cells: The Role of Chloride as Dopant on the Transport and Structural Properties*. Chemistry of Materials, 25:4613, 2013.
- [117] S. De Wolf, J. Holovsky, S. I. Moon, P. Löper, B. Niesen, M. Ledinsky, F. J. Haug, J. H. Yum und C. Ballif: *Organometallic Halide Perovskites: Sharp Optical Absorption Edge and its Relation to Photovoltaic Performance*. Journal of Physical Chemistry Letters, 5:1035, 2014.
- [118] V. Sarritzu, N. Sestu, D. Marongiu, X. Chang, Q. Wang, S. Masi, S. Colella, A. Rizzo, A. Gocalinska, E. Pelucchi, M. L. Mercuri, F. Quochi, M. Saba, A. Mura und G. Bongiovanni:

- Direct or Indirect Bandgap in Hybrid Lead Halide Perovskites?* Advanced Optical Materials, 6:1701254, 2018.
- [119] T. Wang, B. Daiber, J. M. Frost, S. A. Mann, E. C. Garnett, A. Walsh und B. Ehrler: *Indirect to Direct Bandgap Transition in Methylammonium Lead Halide Perovskite*. Energy and Environmental Science, 10:509, 2017.
- [120] T. Kirchartz und U. Rau: *Decreasing Radiative Recombination Coefficients via an Indirect Band Gap in Lead Halide Perovskites*. Journal of Physical Chemistry Letters, 8:1265, 2017.
- [121] E. M. Hutter, M. C. Gélvez-Rueda, A. Osherov, V. Bulović, F. C. Grozema, S. D. Stranks und T. J. Savenije: *Direct-Indirect Character of the Bandgap in Methylammonium Lead Iodide Perovskite*. Nature Materials, 16:115, 2017.
- [122] F. Zheng, L. Z. Tan, S. Liu und A. M. Rappe: *Rashba Spin-Orbit Coupling Enhanced Carrier Lifetime in $CH_3NH_3PbI_3$* . Nano Letters, 15:7794, 2015.
- [123] T. Etienne, E. Mosconi und F. De Angelis: *Dynamical Origin of the Rashba Effect in Organohalide Lead Perovskites: A Key to Suppressed Carrier Recombination in Perovskite Solar Cells?* Journal of Physical Chemistry Letters, 7:1638, 2016.
- [124] I. Borriello, G. Cantele und D. Ninno: *Ab Initio Investigation of Hybrid Organic-Inorganic Perovskites Based on Tin Halides*. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, 77:235214, 2008.
- [125] F. Chiarella, A. Zappettini, F. Licci, I. Borriello, G. Cantele, D. Ninno, A. Cassinese und R. Vaglio: *Combined Experimental and Theoretical Investigation of Optical, Structural, and Electronic Properties of $CH_3NH_3SnX_3$ Thin Films ($X=Cl,Br$)*. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, 77:45129, 2008.
- [126] S. Meloni, G. Palermo, N. Ashari-Astani, M. Grätzel und U. Rothlisberger: *Valence and Conduction Band Tuning in Halide Perovskites for Solar Cell Applications*. Journal of Materials Chemistry A, 4:15997, 2016.
- [127] J. S. Park, S. Choi, Y. Yan, Y. Yang, J. M. Luther, S. H. Wei, P. Parilla und K. Zhu: *Electronic Structure and Optical Properties of α - $CH_3NH_3PbBr_3$ Perovskite Single Crystal*. Journal of Physical Chemistry Letters, 6:4304, 2015.
- [128] D. M. Jang, K. Park, D. H. Kim, J. Park, F. Shojaei, H. S. Kang, J. P. Ahn, J. W. Lee und J. K. Song: *Reversible Halide Exchange Reaction of Organometal Trihalide Perovskite Colloidal Nanocrystals for Full-Range Band Gap Tuning*. Nano Letters, 15:5191, 2015.
- [129] B. Krause, G. Abadias, A. Michel, P. Wochner, S. Ibrahimkuty und T. Baumbach: *Direct Observation of the Thickness-Induced Crystallization and Stress Build-Up during Sputter-Deposition of Nanoscale Silicide Films*. ACS Applied Materials and Interfaces, 8:34888, 2016.
- [130] P. Brenner, T. Glöckler, D. Rueda-Delgado, T. Abzieher, M. Jakoby, B. S. Richards, U. W. Paetzold, I. A. Howard und U. Lemmer: *Triple Cation Mixed-Halide Perovskites for Tunable Lasers*. Optical Materials Express, 7:4082, 2017.

-
- [131] E. L. Unger, L. Kegelmann, K. Suchan, D. Sörell, L. Korte und S. Albrecht: *Roadmap and Roadblocks for the Band Gap Tunability of Metal Halide Perovskites*. Journal of Materials Chemistry A, 5:11401, 2017.
- [132] C. Wang, Z. Song, C. Li, D. Zhao und Y. Yan: *Low-Bandgap Mixed Tin-Lead Perovskites and Their Applications in All-Perovskite Tandem Solar Cells*. Advanced Functional Materials, DOI: 10.1002/adfm.201808801, 2019.
- [133] A. Abate: *Perovskite Solar Cells Go Lead Free*. Joule, 1:659, 2017.
- [134] W. J. Yin, T. Shi und Y. Yan: *Unique Properties of Halide Perovskites as Possible Origins of the Superior Solar Cell Performance*. Advanced Materials, 26:4653, 2014.
- [135] Q. V. Le, H. W. Jang und S. Y. Kim: *Recent Advances Toward High Efficiency Halide Perovskite Light Emitting Diodes: Review and Perspective*. Small Methods, 2:1700419, 2018.
- [136] K. Wang, S. Wang, S. Xiao und Q. Song: *Recent Advances in Perovskite Micro- and Nanolasers*. Advanced Optical Materials, 6:1800278, 2018.
- [137] H. J. Son, B. Carsten, I. H. Jung und L. Yu: *Overcoming Efficiency Challenges in Organic Solar Cells: Rational Development of Conjugated Polymers*. Energy and Environmental Science, 5:8158, 2012.
- [138] S. M. Menke und R. J. Holmes: *Exciton Diffusion in Organic Photovoltaic Cells*. Energy and Environmental Science, 7:499, 2014.
- [139] L. Zhu, Y. Yi und Z. Wei: *Exciton Binding Energies of Nonfullerene Small Molecule Acceptors: Implication for Exciton Dissociation Driving Forces in Organic Solar Cells*. Journal of Physical Chemistry C, 122:22309, 2018.
- [140] A. Miyata, A. Mitioğlu, P. Plochocka, O. Portugall, J. T. W. Wang, S. D. Stranks, H. J. Snaith und R. J. Nicholas: *Direct Measurement of the Exciton Binding Energy and Effective Masses for Charge Carriers in Organic-Inorganic Tri-Halide Perovskites*. Nature Physics, 11:582, 2015.
- [141] K. Galkowski, A. Mitioğlu, A. Miyata, P. Plochocka, O. Portugall, G. E. Eperon, J. T. W. Wang, T. Stergiopoulos, S. D. Stranks, H. J. Snaith und R. J. Nicholas: *Determination of the Exciton Binding Energy and Effective Masses for Methylammonium and Formamidinium Lead Tri-Halide Perovskite Semiconductors*. Energy and Environmental Science, 9:962, 2016.
- [142] G. Hodes und P. V. Kamat: *Understanding the Implication of Carrier Diffusion Length in Photovoltaic Cells*. Journal of Physical Chemistry Letters, 6:4090, 2015.
- [143] S. D. Stranks, G. E. Eperon, G. Grancini, C. Menelaou, M. J. P. Alcocer, T. Leijtens, L. M. Herz, A. Petrozza und H. J. Snaith: *Electron-Hole Diffusion Lengths Exceeding Trihalide Perovskite Absorber*. Science, 342:341, 2013.
- [144] Y. Chen, H. T. Yi, X. Wu, R. Haroldson, Y. N. Gartstein, Y. I. Rodionov, K. S. Tikhonov, A. Zakhidov, X. Y. Zhu und V. Podzorov: *Extended Carrier Lifetimes and Diffusion in Hybrid Perovskites Revealed by Hall Effect and Photoconductivity Measurements*. Nature Communications, 7:12253, 2016.

- [145] J. M. Ball, M. M. Lee, A. Hey und H. J. Snaith: *Low-Temperature Processed Meso-Structured to Thin-Film Perovskite Solar Cells*. Energy and Environmental Science, 6:1739, 2013.
- [146] F. Li, C. Ma, H. Wang, W. Hu, W. Yu, A. D. Sheikh und T. Wu: *Ambipolar Solution-Processed Hybrid Perovskite Phototransistors*. Nature Communications, 6:8238, 2015.
- [147] R. Wang, M. Mujahid, Y. Duan, Z. K. Wang, J. Xue und Y. Yang: *A Review of Perovskites Solar Cell Stability*. Advanced Functional Materials, DOI: 10.1002/adfm.201808843, 2019.
- [148] B. Conings, J. Drijkoningen, N. Gauquelin, A. Babayigit, J. D'Haen, L. D'Olieslaeger, A. Ethirajan, J. Verbeeck, J. Manca, E. Mosconi, F. De Angelis und H. G. Boyen: *Intrinsic Thermal Instability of Methylammonium Lead Trihalide Perovskite*. Advanced Energy Materials, 5:1500477, 2015.
- [149] B. Philippe, B. W. Park, R. Lindblad, J. Oscarsson, S. Ahmadi, E. M. J. Johansson und H. Rensmo: *Chemical and Electronic Structure Characterization of Lead Halide Perovskites and Stability Behavior under Different Exposures-A Photoelectron Spectroscopy Investigation*. Chemistry of Materials, 27:1720, 2015.
- [150] International Electrotechnical Commission: *IEC Standard 61215: Terrestrial Photovoltaic (PV) Modules - Design Qualification and Type Approval*. Technischer Bericht, International Electrotechnical Commission, Geneva, Switzerland, 2016.
- [151] International Electrotechnical Commission: *IEC Standard 61646: Thin-Film Terrestrial Photovoltaic (PV) Modules - Design Qualification and Type Approval*. Technischer Bericht, International Electrotechnical Commission, Geneva, Switzerland, 2008.
- [152] R. E. Beal, D. J. Slotcavage, T. Leijtens, A. R. Bowring, R. A. Belisle, W. H. Nguyen, G. F. Burkhard, E. T. Hoke und M. D. McGehee: *Cesium Lead Halide Perovskites with Improved Stability for Tandem Solar Cells*. The Journal of Physical Chemistry Letters, 7:746, 2016.
- [153] F. Bella, P. Renzi, C. Cavallo und C. Gerbaldi: *Caesium for Perovskite Solar Cells: An Overview*. Chemistry - A European Journal, 24:12183, 2018.
- [154] Q. Dong, F. Liu, M. K. Wong, H. W. Tam, A. B. Djurišić, A. Ng, C. Surya, W. K. Chan und A. M. C. Ng: *Encapsulation of Perovskite Solar Cells for High Humidity Conditions*. ChemSusChem, 9:2597, 2016.
- [155] R. Cheacharoen, C. C. Boyd, G. F. Burkhard, T. Leijtens, J. A. Raiford, K. A. Bush, S. F. Bent und M. D. McGehee: *Encapsulating Perovskite Solar Cells to Withstand Damp Heat and Thermal Cycling*. Sustainable Energy and Fuels, 2:2398, 2018.
- [156] E. Ramasamy, V. Karthikeyan, K. Rameshkumar und G. Veerappan: *Glass-to-Glass Encapsulation with Ultraviolet Light Curable Epoxy Edge Sealing for Stable Perovskite Solar Cells*. Materials Letters, 250:51, 2019.
- [157] I. C. Smith, E. T. Hoke, D. Solis-Ibarra, M. D. McGehee und H. I. Karunadasa: *A Layered Hybrid Perovskite Solar-Cell Absorber with Enhanced Moisture Stability*. Angewandte Chemie - International Edition, 126:11414, 2014.

-
- [158] H. Zheng, G. Liu, L. Zhu, J. Ye, X. Zhang, A. Alsaedi, T. Hayat, X. Pan und S. Dai: *The Effect of Hydrophobicity of Ammonium Salts on Stability of Quasi-2D Perovskite Materials in Moist Condition*. *Advanced Energy Materials*, 8:1800051, 2018.
- [159] T. Leijtens, T. Giovenzana, S. N. Habisreutinger, J. S. Tinkham, N. K. Noel, B. A. Kamino, G. Sadoughi, A. Sellinger und H. J. Snaith: *Hydrophobic Organic Hole Transporters for Improved Moisture Resistance in Metal Halide Perovskite Solar Cells*. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 8:5981, 2016.
- [160] S. W. Lee, S. Kim, S. Bae, K. Cho, T. Chung, L. E. Mundt, S. Lee, S. Park, H. Park, M. C. Schubert, S. W. Glunz, Y. Ko, Y. Jun, Y. Kang, H. S. Lee und D. Kim: *UV Degradation and Recovery of Perovskite Solar Cells*. *Scientific Reports*, 6:38150, 2016.
- [161] N. H. Nickel, F. Lang, V. V. Brus, O. Shargaieva und J. Rappich: *Unraveling the Light-Induced Degradation Mechanisms of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Perovskite Films*. *Advanced Electronic Materials*, 3:1700158, 2017.
- [162] A. Farooq, I. M. Hossain, S. Moghadamzadeh, J. A. Schwenzer, T. Abzieher, B. S. Richards, E. Klampaftis und U. W. Paetzold: *Spectral Dependence of Degradation under Ultraviolet Light in Perovskite Solar Cells*. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 10:21985, 2018.
- [163] T. Leijtens, G. E. Eperon, S. Pathak, A. Abate, M. M. Lee und H. J. Snaith: *Overcoming Ultraviolet Light Instability of Sensitized TiO_2 with Meso-Superstructured Organometal Tri-Halide Perovskite Solar Cells*. *Nature Communications*, 4:2885, 2013.
- [164] S. Ito, S. Tanaka, K. Manabe und H. Nishino: *Effects of Surface Blocking Layer of Sb_2S_3 on Nanocrystalline TiO_2 for $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Perovskite Solar Cells*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118:16995, 2014.
- [165] Y. Kato, L. K. Ono, M. V. Lee, S. Wang, S. R. Raga und Y. Qi: *Silver Iodide Formation in Methyl Ammonium Lead Iodide Perovskite Solar Cells with Silver Top Electrodes*. *Advanced Materials Interfaces*, 2:1500195, 2015.
- [166] K. Domanski, J. P. Correa-Baena, N. Mine, M. K. Nazeeruddin, A. Abate, M. Saliba, W. Tress, A. Hagfeldt und M. Grätzel: *Not All That Glitters Is Gold: Metal-Migration-Induced Degradation in Perovskite Solar Cells*. *ACS Nano*, 10:6306, 2016.
- [167] Y. C. Kim, T. Y. Yang, N. J. Jeon, J. Im, S. Jang, T. J. Shin, H. W. Shin, S. Kim, E. Lee, S. Kim, J. H. Noh, S. I. Seok und J. Seo: *Engineering Interface Structures between Lead Halide Perovskite and Copper Phthalocyanine for Efficient and Stable Perovskite Solar Cells*. *Energy Environ. Sci.*, 10:2109, 2017.
- [168] K. Domanski, E. A. Alharbi, A. Hagfeldt, M. Grätzel und W. Tress: *Systematic Investigation of the Impact of Operation Conditions on the Degradation Behaviour of Perovskite Solar Cells*. *Nature Energy*, 3:61, 2018.
- [169] J. Yang, B. D. Siempelkamp, D. Liu und T. L. Kelly: *Investigation of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Degradation Rates and Mechanisms in Controlled Humidity Environments Using in situ Techniques*. *ACS Nano*, 9:1955, 2015.

- [170] Y. Li, Y. Wang, T. Zhang, S. Yoriya, P. Kumnorkaew, S. Chen, X. Guo und Y. Zhao: *Li Dopant Induces Moisture Sensitive Phase Degradation of an All-Inorganic CsPbI₂Br Perovskite*. Chemical Communications, 54:9809, 2018.
- [171] NREL: *Champion Photovoltaic Module Efficiency Chart*. <https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/champion-module-efficiencies.20190802.pdf>, Abrufdatum: 28.08.2019.
- [172] Toshiba Corporation: *NEDO and Toshiba Develops World's Largest Film-based Perovskite Photovoltaic Module*. https://www.toshiba.co.jp/rdc/rd/detail_e/e1806_03.html, Abrufdatum: 28.08.2019.
- [173] M. Cai, Y. Wu, H. Chen, X. Yang, Y. Qiang und L. Han: *Cost-Performance Analysis of Perovskite Solar Modules*. Advanced Science, 4:1600269, 2017.
- [174] B. Dou, J. B. Whitaker, K. Bruening, D. T. Moore, L. M. Wheeler, J. Ryter, N. J. Breslin, J. J. Berry, S. M. Garner, F. S. Barnes, S. E. Shaheen, C. J. Tassone, K. Zhu und M. F. A. M. van Hest: *Roll-to-Roll Printing of Perovskite Solar Cells*. ACS Energy Letters, 3:2558, 2018.
- [175] C. Zuo, D. Vak, D. Angmo, L. Ding und M. Gao: *One-Step Roll-to-Roll Air Processed High Efficiency Perovskite Solar Cells*. Nano Energy, 46:185, 2018.
- [176] N. L. Chang, A. W. Y. Ho-Baillie, D. Vak, M. Gao, M. A. Green und R. J. Egan: *Manufacturing Cost and Market Potential Analysis of Demonstrated Roll-to-Roll Perovskite Photovoltaic Cell Processes*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 174:314, 2018.
- [177] K. L. Gardner, J. G. Tait, T. Merckx, W. Qiu, U. W. Paetzold, L. Kootstra, M. Jaysankar, R. Gehlhaar, D. Cheyns, P. Heremans und J. Poortmans: *Nonhazardous Solvent Systems for Processing Perovskite Photovoltaics*. Advanced Energy Materials, 6:1600386, 2016.
- [178] J. Wang, F. Di Giacomo, J. Brüls, H. Gortler, I. Katsouras, P. Groen, R. A. J. Janssen, R. Andriessen und Y. Galagan: *Highly Efficient Perovskite Solar Cells Using Non-Toxic Industry Compatible Solvent System*. Solar RRL, 1:1700091, 2017.
- [179] R. A. Goyer: *Lead Toxicity: Current Concerns*. Environmental Health Perspectives, 100:177, 1993.
- [180] G. Flora, D. Gupta und A. Tiwari: *Toxicity of Lead: A Review with Recent Updates*. Interdisciplinary Toxicology, 5:47, 2012.
- [181] A. Babayigit, A. Ethirajan, M. Muller und B. Conings: *Toxicity of Organometal Halide Perovskite Solar Cells*. Nature Materials, 15:247, 2016.
- [182] Amtsblatt der Europäischen Union: *Richtlinie 2011-65-EU Beschränkung der Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe in Elektro- und Elektronikgeräten*, 2011.
- [183] W. Ke und M. G. Kanatzidis: *Prospects for Low-Toxicity Lead-Free Perovskite Solar Cells*. Nature Communications, 10:965, 2019.
- [184] Y. Takahashi, R. Obara, Z. Z. Lin, Y. Takahashi, T. Naito, T. Inabe, S. Ishibashi und K. Teraura: *Charge-Transport in Tin-Iodide Perovskite CH₃NH₃SnI₃: Origin of High Conductivity*. Dalton Transactions, 40:5563, 2011.

-
- [185] A. Babayigit, D. D. Thanh, A. Ethirajan, J. Manca, M. Muller, H. G. Boyen und B. Conings: *Assessing the Toxicity of Pb-and Sn-Based Perovskite Solar Cells in Model Organism Danio Rerio*. Scientific Reports, 6:18721, 2016.
- [186] T. Leijtens, K. Bush, R. Cheacharoen, R. Beal, A. Bowring und M. D. McGehee: *Towards Enabling Stable Lead Halide Perovskite Solar Cells; Interplay between Structural, Environmental, and Thermal Stability*. Journal of Materials Chemistry A, 5:11483, 2017.
- [187] A. Uddin, M. B. Upama, H. Yi und L. Duan: *Encapsulation of Organic and Perovskite Solar Cells: A Review*. Coatings, 9:65, 2019.
- [188] J. Gong, S. B. Darling und F. You: *Perovskite Photovoltaics: Life-Cycle Assessment of Energy and Environmental Impacts*. Energy and Environmental Science, 8:1953, 2015.
- [189] N. Espinosa, L. Serrano-Luján, A. Urbina und F. C. Krebs: *Solution and Vapour Deposited Lead Perovskite Solar Cells: Ecotoxicity from a Life Cycle Assessment Perspective*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 137:303, 2015.
- [190] M. M. Lunardi, A. W. Y. Ho-Baillie, J. P. Alvarez-Gaitan, S. Moore und R. Corkish: *A Life Cycle Assessment of Perovskite/Silicon Tandem Solar Cells*. Progress in Photovoltaics, 25:679, 2013.
- [191] H. J. Snaith, A. Abate, J. M. Ball, G. E. Eperon, T. Leijtens, N. K. Noel, S. D. Stranks, J. T. W. Wang, K. Wojciechowski und W. Zhang: *Anomalous Hysteresis in Perovskite Solar Cells*. Journal of Physical Chemistry Letters, 5:1511, 2014.
- [192] E. L. Unger, E. T. Hoke, C. D. Bailie, W. H. Nguyen, A. R. Bowring, T. Heumüller, M. G. Christoforo und M. D. McGehee: *Hysteresis and Transient Behavior in Current-Voltage Measurements of Hybrid-Perovskite Absorber Solar Cells*. Energy and Environmental Science, 7:3690, 2014.
- [193] W. Tress, N. Marinova, T. Moehl, S. M. Zakeeruddin, M. K. Nazeeruddin und M. Grätzel: *Understanding the Rate-Dependent J-V Hysteresis, Slow Time Component, and Aging in CH₃NH₃PbI₃ Perovskite Solar Cells: The Role of a Compensated Electric Field*. Energy and Environmental Science, 8:995, 2015.
- [194] L. K. Ono, S. R. Raga, S. Wang, Y. Kato und Y. Qi: *Temperature-Dependent Hysteresis Effects in Perovskite-Based Solar Cells*. Journal of Materials Chemistry A, 3:9074, 2015.
- [195] C. Liu, J. Fan, X. Zhang, Y. Shen, L. Yang und Y. Mai: *Hysteretic Behavior upon Light Soaking in Perovskite Solar Cells Prepared via Modified Vapor-Assisted Solution Process*. ACS Applied Materials and Interfaces, 7:9066, 2015.
- [196] E. Mosconi und F. De Angelis: *Mobile Ions in Organohalide Perovskites: Interplay of Electronic Structure and Dynamics*. ACS Energy Letters, 1:182, 2016.
- [197] W. Tress: *Metal Halide Perovskites as Mixed Electronic-Ionic Conductors: Challenges and Opportunities - From Hysteresis to Memristivity*. Journal of Physical Chemistry Letters, 8:3106, 2017.

- [198] S. van Reenen, M. Kemerink und H. J. Snaith: *Modeling Anomalous Hysteresis in Perovskite Solar Cells*. Journal of Physical Chemistry Letters, 6:3808, 2015.
- [199] G. Richardson, S. E. J. O’Kane, R. G. Niemann, T. A. Peltola, J. M. Foster, P. J. Cameron und A. B. Walker: *Can Slow-Moving Ions Explain Hysteresis in the Current-Voltage Curves of Perovskite Solar Cells?* Energy and Environmental Science, 9:1476, 2016.
- [200] D. A. Jacobs, Y. Wu, H. Shen, C. Barugkin, F. J. Beck, T. P. White, K. Weber und K. R. Catchpole: *Hysteresis Phenomena in Perovskite Solar Cells: The Many and Varied Effects of Ionic Accumulation*. Physical Chemistry Chemical Physics, 19:3094, 2017.
- [201] Y. Zhou, F. Huang, Y. B. Cheng und A. Gray-Weale: *Numerical Analysis of a Hysteresis Model in Perovskite Solar Cells*. Computational Materials Science, 126:22, 2017.
- [202] Z. Xiao, Y. Yuan, Y. Shao, Q. Wang, Q. Dong, C. Bi, P. Sharma, A. Gruverman und J. Huang: *Giant Switchable Photovoltaic Effect in Organometal Trihalide Perovskite Devices*. Nature Materials, 14:193, 2015.
- [203] S. A. L. Weber, I. M. Hermes, S. H. Turren-Cruz, C. Gort, V. W. Bergmann, L. Gilson, A. Hagfeldt, M. Grätzel, W. Tress und R. Berger: *How the Formation of Interfacial Charge Causes Hysteresis in Perovskite Solar Cells*. Energy and Environmental Science, 11:2404, 2018.
- [204] D. H. Song, M. H. Jang, M. H. Lee, J. H. Heo, J. K. Park, S. J. Sung, D. H. Kim, K. H. Hong und S. H. Im: *A Discussion on the Origin and Solutions of Hysteresis in Perovskite Hybrid Solar Cells*. Journal of Physics D: Applied Physics, 49:473001, 2016.
- [205] Y. Shao, Z. Xiao, C. Bi, Y. Yuan und J. Huang: *Origin and Elimination of Photocurrent Hysteresis by Fullerene Passivation in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Planar Heterojunction Solar Cells*. Nature Communications, 5:5784, 2014.
- [206] A. Guerrero, A. Bou, G. Matt, O. Almora, T. Heumüller, G. Garcia-Belmonte, J. Bisquert, Y. Hou und C. Brabec: *Switching Off Hysteresis in Perovskite Solar Cells by Fine-Tuning Energy Levels of Extraction Layers*. Advanced Energy Materials, 8:1703376, 2018.
- [207] Y. C. Wang, X. Li, L. Zhu, X. Liu, W. Zhang und J. Fang: *Efficient and Hysteresis-Free Perovskite Solar Cells Based on a Solution Processable Polar Fullerene Electron Transport Layer*. Advanced Energy Materials, 7:1701144, 2017.
- [208] J. P. Correa-Baena, M. Anaya, G. Lozano, W. Tress, K. Domanski, M. Saliba, T. Matsui, T. J. Jacobsson, M. E. Calvo, A. Abate, M. Grätzel, H. Míguez und A. Hagfeldt: *Unbroken Perovskite: Interplay of Morphology, Electro-Optical Properties, and Ionic Movement*. Advanced Materials, 28:5031, 2016.
- [209] D. H. Kang und N. G. Park: *On the Current–Voltage Hysteresis in Perovskite Solar Cells: Dependence on Perovskite Composition and Methods to Remove Hysteresis*. Advanced Materials, 31:1805214, 2019.
- [210] M. Wang, X. Jiang, J. Bian, Y. Feng, C. Wang, Y. Huang, Y. Zhang und Y. Shi: *High-Performance and Stable Mesoporous Perovskite Solar Cells via Well-Crystallized $\text{FA}_{0.85}\text{MA}_{0.15}\text{Pb}(\text{I}_{0.8}\text{Br}_{0.2})_3$* . ACS Applied Materials and Interfaces, 11:2989, 2019.

-
- [211] E. Zimmermann, K. K. Wong, M. Müller, H. Hu, P. Ehrenreich, M. Kohlstädt, U. Würfel, S. Mastroianni, G. Mathiazhagan, A. Hinsch, T. P. Gujar, M. Thelakkat, T. Pfadler und L. Schmidt-Mende: *Characterization of Perovskite Solar Cells: Towards a Reliable Measurement Protocol*. APL Materials, 4:91901, 2016.
- [212] J. A. Christians, S. N. Habisreutinger, J. J. Berry und J. M. Luther: *Stability in Perovskite Photovoltaics: A Paradigm for Newfangled Technologies*. ACS Energy Letters, 3:2136, 2018.
- [213] G. A. Nemnes, C. Besleaga, A. G. Tomulescu, A. Palici, L. Pintilie, A. Manolescu und I. Pintilie: *How Measurement Protocols Influence the Dynamic J-V Characteristics of Perovskite Solar Cells: Theory and Experiment*. Solar Energy, 173:976, 2018.
- [214] K. S. S. Harsha: *Principles of Physical Vapor Deposition of Thin Films*. Elsevier Ltd., 2006.
- [215] M. A. Herman, W. Richter und H. Sitter: *Epitaxy*. Springer, 2004.
- [216] M. Knudsen: *The Kinetic Theory of Gases: Some Modern Aspects*. Methuen, 1952.
- [217] C. S. Lu: *Mass Determination with Piezoelectric Quartz Crystal Resonators*. Journal of Vacuum Science and Technology, 12:578, 1975.
- [218] H. Frey und H. R. Khan: *Handbook of Thin-Film Technology*. Springer, 2015.
- [219] S. Mahajan: *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. Elsevier Ltd., 2001.
- [220] S. B. K. Moorthy: *Thin Film Structures in Energy Applications*. Springer, 2015.
- [221] F. C. Frank und J. H. van der Merwe: *One-Dimensional Dislocations. I. Static Theory*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences, 198:205, 1949.
- [222] F. C. Frank und J. H. van der Merwe: *One-Dimensional Dislocations. II. Misfitting Monolayers and Oriented Overgrowth*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences, 198:216, 1949.
- [223] F. C. Frank und J. H. van der Merwe: *One-Dimensional Dislocations - III. Influence of the Second Harmonic Term in the Potential Representation, on the Properties of the Model*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences, 200:125, 1949.
- [224] F. C. Frank und J. H. van der Merwe: *One-Dimensional Dislocations IV. Dynamics*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences, 201:261, 1950.
- [225] M. Volmer und A. Weber: *Keimbildung in übersättigten Gebilden*. Zeitschrift für Physikalische Chemie, 119:277, 1926.
- [226] I. N. Stranski und L. Krastanow: *Zur Theorie der orientierten Ausscheidung von Ionenkristallen aufeinander*. Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften, 71:351, 1937.

- [227] Q. Jiang, L. Zhang, H. Wang, X. Yang, J. Meng, H. Liu, Z. Yin, J. Wu, X. Zhang und J. You: *Enhanced Electron Extraction Using SnO₂ for High-Efficiency Planar-Structure HC(NH₂)₂PbI₃-Based Perovskite Solar Cells*. *Nature Energy*, 2:16177, 2016.
- [228] S. Fantacci, F. De Angelis, M. K. Nazeeruddin und M. Grätzel: *Electronic and Optical Properties of the Spiro-MeOTAD Hole Conductor in its Neutral and Oxidized Forms: A DFT/TDDFT Investigation*. *Journal of Physical Chemistry C*, 115:23126, 2011.
- [229] U. B. Cappel, T. Daeneke und U. Bach: *Oxygen-Induced Doping of Spiro-MeOTAD in Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells and its Impact on Device Performance*. *Nano Letters*, 12:4925, 2012.
- [230] C. Chen, S. Zhang, S. Wu, W. Zhang, H. Zhu, Z. Xiong, Y. Zhang und W. Chen: *Effect of BCP Buffer Layer on Eliminating Charge Accumulation for High Performance of Inverted Perovskite Solar Cells*. *RSC Advances*, 7:35819, 2017.
- [231] F. Mathies, T. Abzieher, A. Hochstuhl, K. Glaser, A. Colsmann, U. W. Paetzold, G. Hernandez-Sosa, U. Lemmer und A. Quintilla: *Multipass Inkjet Printed Planar Methylammonium Lead Iodide Perovskite Solar Cells*. *Journal of Materials Chemistry A*, 4:19207, 2016.
- [232] F. Mathies, H. Eggers, B. S. Richards, G. Hernandez-Sosa, U. Lemmer und U. W. Paetzold: *Inkjet-Printed Triple Cation Perovskite Solar Cells*. *ACS Applied Energy Materials*, 1:1834, 2018.
- [233] K. A. Bush, A. F. Palmstrom, Z. J. Yu, M. Boccard, R. Cheacharoen, J. P. Mailoa, D. P. McMeekin, R. L. Z. Hoyer, C. D. Bailie, T. Leijtens, I. M. Peters, M. C. Minichetti, N. Rolston, R. Prasanna, S. Sofia, D. Harwood, W. Ma, F. Moghadam, H. J. Snaith, T. Buonassisi, Z. C. Holman, S. F. Bent und M. D. McGehee: *23.6%-Efficient Monolithic Perovskite/Silicon Tandem Solar Cells With Improved Stability*. *Nature Energy*, 2:17009, 2017.
- [234] D. Zhao, C. Chen, C. Wang, M. M. Junda, Z. Song, C. R. Grice, Y. Yu, C. Li, B. Subedi, N. J. Podraza, X. Zhao, G. Fang, R. G. Xiong, K. Zhu und Y. Yan: *Efficient Two-Terminal All-Perovskite Tandem Solar Cells Enabled by High-Quality Low-Bandgap Absorber Layers*. *Nature Energy*, 3:1093, 2018.
- [235] M. Powalla, S. Paetel, E. Ahlswede, R. Wuerz, C. D. Wessendorf und T. Magorian Friedlmeier: *Thin-Film Solar Cells Exceeding 22% Solar Cell Efficiency: An Overview on CdTe-, Cu(In,Ga)Se₂-, and Perovskite-Based Materials*. *Applied Physics Reviews*, 5:041602, 2018.
- [236] L. Klohr: *Sputter-Deposition von selektiven NiO_x- und SnO_{2-x}-Schichten für Perovskit-Solarzellen*. Masterarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, 2018.
- [237] International Electrotechnical Commission: *IEC Standard 60904: Measurement Principles for Terrestrial Photovoltaic (PV) Solar Devices with Reference Spectral Irradiance Data*. Technischer Bericht, International Electrotechnical Commission, Geneva, Switzerland, 2019.
- [238] L. Rakocevic, F. Ernst, N. T. Yimga, S. Vashishtha, T. Aernouts, T. Heumueller, C. J. Brabec, R. Gehlhaar und J. Poortmans: *Reliable Performance Comparison of Perovskite Solar Cells Using Optimized Maximum Power Point Tracking*. *Solar RRL*, 3:1800287, 2019.

-
- [239] M. Cesaria, A. P. Caricato und M. Martino: *Realistic Absorption Coefficient of Ultrathin Films*. Journal of Optics, 14:105701, 2012.
- [240] J. Tauc, R. Grigorovici und A. Vancu: *Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium*. Physica Status Solidi (B), 15:627, 1966.
- [241] J. Tauc: *Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Ge and Si*. Materials Research Bulletin, 3:37, 1968.
- [242] S. J. Byrnes: *Multilayer Optical Calculations*. arXiv.org:1603.02720v3, 2018.
- [243] M. van Eerden, M. Jaysankar, A. Hadipour, T. Merckx, J. J. Schermer, T. Aernouts, J. Poortmans und U. W. Paetzold: *Optical Analysis of Planar Multicrystalline Perovskite Solar Cells*. Advanced Optical Materials, 5:1700151, 2017.
- [244] W. H. Bragg und W. L. Bragg: *The Reflection of X-Rays by Crystals*. Proceedings of the Royal Society A, 88:428, 1913.
- [245] J. H. Scofield: *Hartree-Slater Subshell Photoionization Cross-Sections at 1254 and 1487 eV*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 8:129, 1976.
- [246] S. Tanuma, C. J. Powell und D. R. Penn: *Calculations of Electron Inelastic Mean Free Paths. IX. Data for 41 Elemental Solids over the 50 eV to 30 keV Range*. Surface and Interface Analysis, 43:689, 2011.
- [247] A. P. Grosvenor, M. C. Biesinger, R. St. C. Smart und N. S. McIntyre: *New Interpretations of XPS Spectra of Nickel Metal and Oxides*. Surface Science, 600:1771, 2006.
- [248] L. K. Ono, M. R. Leyden, S. Wang und Y. Qi: *Organometal Halide Perovskite Thin Films and Solar Cells by Vapor Deposition*. Journal of Materials Chemistry A, 4:6693, 2016.
- [249] J. Ávila, C. Momblona, P. P. Boix, M. Sessolo und H. J. Bolink: *Vapor-Deposited Perovskites: The Route to High-Performance Solar Cell Production?* Joule, 1:431, 2017.
- [250] S. Wang, X. Li, J. Wu, W. Wen und Y. Qi: *Fabrication of Efficient Metal Halide Perovskite Solar Cells by Vacuum Thermal Evaporation: A Progress Review*. Current Opinion in Electrochemistry, 11:130, 2018.
- [251] J. C. S. Costa, J. Azevedo, L. M. N. B. F. Santos und A. Mendes: *On the Deposition of Lead Halide Perovskite Precursors by Physical Vapor Method*. Journal of Physical Chemistry C, 121:2080, 2017.
- [252] J. C. S. Costa, J. Azevedo, J. P. Araújo, L. M. N. B. F. Santos und A. Mendes: *High Purity and Crystalline Thin Films of Methylammonium Lead Iodide Perovskites by a Vapor Deposition Approach*. Thin Solid Films, 664:12, 2018.
- [253] O. Malinkiewicz, A. Yella, Y. H. Lee, G. M. Espallargas, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin und H. J. Bolink: *Perovskite Solar Cells Employing Organic Charge-Transport Layers*. Nature Photonics, 8:128, 2014.

- [254] O. Malinkiewicz, C. Roldán-Carmona, A. Soriano, E. Bandiello, L. Camacho, M. K. Nazeeruddin und H. J. Bolink: *Metal-Oxide-Free Methylammonium Lead Iodide Perovskite-Based Solar Cells: The Influence of Organic Charge Transport Layers*. *Advanced Energy Materials*, 4:1400345, 2014.
- [255] J. Borchert, I. Levchuk, L. C. Snoek, M. U. Rothmann, R. Haver, H. J. Snaith, C. J. Brabec, L. M. Herz und M. B. Johnston: *Impurity Tracking Enables Enhanced Control and Reproducibility of Hybrid Perovskite Vapour Deposition*. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2019.
- [256] L. Cojocar, K. Wienands, T. W. Kim, S. Uchida, A. J. Bett, S. Rafizadeh, J. C. Goldschmidt und S. W. Glunz: *Detailed Investigation of Evaporated Perovskite Absorbers with High Crystal Quality on Different Substrates*. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 10:26293, 2018.
- [257] L. K. Ono, S. Wang, Y. Kato, S. R. Raga und Y. Qi: *Fabrication of Semi-transparent Perovskite Films with Centimeter-Scale Superior Uniformity by the Hybrid Deposition Method*. *Energy and Environmental Science*, 7:3989, 2014.
- [258] J. Teuscher, A. Ulianov, O. Müntener, M. Grätzel und N. Tétreault: *Control and Study of the Stoichiometry in Evaporated Perovskite Solar Cells*. *ChemSusChem*, 8:3847, 2015.
- [259] T. Abzieher, J. A. Schwenzler, S. Moghadamzadeh, F. Sutterlüti, I. M. Hossain, M. Pfau, E. Lotter, M. Hetterich, B. S. Richards, U. Lemmer, M. Powalla und U. W. Paetzold: *Efficient All-Evaporated pin-Perovskite Solar Cells: A Promising Approach Towards Industrial Large-Scale Fabrication*. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 9:1249, 2019.
- [260] M. J. Baekbo, O. Hansen, I. Chorkendorff und P. C. K. Vesborg: *Deposition of Methylammonium Iodide: Via Evaporation-Combined Kinetic and Mass Spectrometric Study*. *RSC Advances*, 8:29899, 2018.
- [261] C. W. Chen, H. W. Kang, S. Y. Hsiao, P. F. Yang, K. M. Chiang und H. W. Lin: *Efficient and Uniform Planar-Type Perovskite Solar Cells by Simple Sequential Vacuum Deposition*. *Advanced Materials*, 26:6647, 2014.
- [262] D. Yang, Z. Yang, W. Qin, Y. Zhang, S. Liu und C. Li: *Alternating Precursor Layer Deposition for Highly Stable Perovskite Films Towards Efficient Solar Cells Using Vacuum Deposition*. *Journal of Materials Chemistry A*, 3:9401, 2015.
- [263] S. Y. Hsiao, H. L. Lin, W. H. Lee, W. L. Tsai, K. M. Chiang, W. Y. Liao, C. Z. Ren-Wu, C. Y. Chen und H. W. Lin: *Efficient All-Vacuum Deposited Perovskite Solar Cells by Controlling Reagent Partial Pressure in High Vacuum*. *Advanced Materials*, 28:7013, 2016.
- [264] P. Luo, S. Zhou, W. Xia, J. Cheng, C. Xu und Y. Lu: *Chemical Vapor Deposition of Perovskites for Photovoltaic Application*. *Advanced Materials Interfaces*, 4:1600970, 2017.
- [265] Q. Chen, H. Zhou, Z. Hong, S. Luo, H. S. Duan, H. H. Wang, Y. Liu, G. Li und Y. Yang: *Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells via Vapor-Assisted Solution Process*. *Journal of the American Chemical Society*, 136:622, 2014.

-
- [266] J. Yin, H. Qu, J. Cao, H. Tai, J. Li und N. Zheng: *Vapor-Assisted Crystallization Control Toward High Performance Perovskite Photovoltaics with over 18% Efficiency in the Ambient Atmosphere*. Journal of Materials Chemistry A, 4:13203, 2016.
- [267] D. Yang, Z. Yang, W. Qin, Y. Zhang, S. Liu und C. Li: *Alternating Precursor Layer Deposition for Highly Stable Perovskite Films Towards Efficient Solar Cells Using Vacuum Deposition*. Journal of Materials Chemistry A, 3:9401, 2015.
- [268] T. Abzieher, F. Mathies, M. Hetterich, A. Welle, D. Gerthsen, U. Lemmer, U. W. Paetzold und M. Powalla: *Additive-Assisted Crystallization Dynamics in Two-Step Fabrication of Perovskite Solar Cells*. Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science, 214:1700509, 2017.
- [269] S. You, S. Bi, J. Huang, Q. Jia, Y. Yuan, Y. Xia, Z. Xiao, Z. Sun, J. Liu, S. Sun und Z. Zhao: *Additive-Enhanced Crystallization of Solution Process for Planar Perovskite Solar Cells with Efficiency Exceeding 19%*. Chemistry - A European Journal, 23:18140, 2017.
- [270] T. Li, Y. Pan, Z. Wang, Y. Xia, Y. Chen und W. Huang: *Additive Engineering for Highly Efficient Organic-Inorganic Halide Perovskite Solar Cells: Recent Advances and Perspectives*. Journal of Materials Chemistry A, 5:12602, 2017.
- [271] M. Pfau: *Analyse des Einflusses der Prozessparameter auf koverdampfte Perowskit-Solarzellen*. Masterarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, 2018.
- [272] X. Wang, X. Li, G. Tang, L. Zhao, W. Zhang, T. Jiu und J. Fang: *Improving Efficiency of Planar Hybrid $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ Perovskite Solar Cells by Isopropanol Solvent Treatment*. Organic Electronics, 24:205, 2015.
- [273] A. S. Subbiah, A. Halder, S. Ghosh, N. Mahuli, G. Hodes und S. K. Sarkar: *Inorganic Hole Conducting Layers for Perovskite-Based Solar Cells*. Journal of Physical Chemistry Letters, 5:1748, 2014.
- [274] X. Zhou, X. Li, Y. Liu, F. Huang und D. Zhong: *Interface Electronic Properties of Co-Evaporated MAPbI_3 on $\text{ZnO}(0001)$: In Situ X-Ray Photoelectron Spectroscopy and Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy Study*. Applied Physics Letters, 108:121601, 2016.
- [275] S. Olthof und K. Meerholz: *Substrate-Dependent Electronic Structure and Film Formation of MAPbI_3 Perovskites*. Scientific Reports, 7:40267, 2017.
- [276] W. Ke, D. Zhao, C. R. Grice, A. J. Cimaroli, G. Fang und Y. Yan: *Efficient Fully-Vacuum-Processed Perovskite Solar Cells Using Copper Phthalocyanine as Hole Selective Layers*. Journal of Materials Chemistry A, 3:23888, 2015.
- [277] D. Zhao, W. Ke, C. R. Grice, A. J. Cimaroli, X. Tan, M. Yang, R. W. Collins, H. Zhang, K. Zhu und Y. Yan: *Annealing-Free Efficient Vacuum-Deposited Planar Perovskite Solar Cells with Evaporated Fullerenes as Electron-Selective Layers*. Nano Energy, 19:88, 2016.
- [278] L. E. Polander, P. Pahner, M. Schwarze, M. Saalfrank, C. Koerner und K. Leo: *Hole-Transport Material Ariation in Fully Vacuum Deposited Perovskite Solar Cells*. APL Materials, 2:81503, 2014.

- [279] H. Xu, Y. Wu, J. Cui, C. Ni, F. Xu, J. Cai, F. Hong, Z. Fang, W. Wang, J. Zhu, L. Wang, R. Xu und F. Xu: *Formation and Evolution of the Unexpected PbI_2 Phase at the Interface during the Growth of Evaporated Perovskite Films*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18:18607, 2016.
- [280] R. Ahuja, H. Arwin, A. F. da Silva, C. Persson, J. M. Osorio-Guillén, J. Souza de Almeida, C. M. Araujo, E. Veje, N. Veissid, C. Y. An, I. Pepe und B. Johansson: *Electronic and Optical Properties of Lead Iodide*. *Journal of Applied Physics*, 92:7219, 2002.
- [281] Q. Chen, H. Zhou, T. B. Song, S. Luo, Z. Hong, H. S. Duan, L. Dou, Y. Liu und Y. Yang: *Controllable Self-Induced Passivation of Hybrid Lead Iodide Perovskites Toward High Performance Solar Cells*. *Nano Letters*, 14:4158, 2014.
- [282] D. Bi, W. Tress, M. I. Dar, P. Gao, J. Luo, C. Renevier, K. Schenk, A. Abate, F. Giordano, J. P. Correa-Baena, J. D. Decoppet, S. M. Zakeeruddin, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel und A. Hagfeldt: *Efficient Luminescent Solar Cells Based on Tailored Mixed-Cation Perovskites*. *Science advances*, 2:1501170, 2016.
- [283] J. Kim, A. Ho-Baillie und S. Huang: *Review of Novel Passivation Techniques for Efficient and Stable Perovskite Solar Cells*. *Solar RRL*, 3:1800302, 2019.
- [284] H. S. Kim, I. H. Jang, N. Ahn, M. Choi, A. Guerrero, J. Bisquert und N. G. Park: *Control of I-V Hysteresis in $CH_3NH_3PbI_3$ Perovskite Solar Cell*. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 6:4633, 2015.
- [285] H. Tsai, W. Nie, P. Cheruku, N. H. MacK, P. Xu, G. Gupta, A. D. Mohite und H. L. Wang: *Optimizing Composition and Morphology for Large-Grain Perovskite Solar Cells via Chemical Control*. *Chemistry of Materials*, 27:5570, 2015.
- [286] W. Qiu, T. Merckx, M. Jaysankar, C. Masse de la Huerta, L. Rakocevic, W. Zhang, U. W. Paetzold, R. Gehlhaar, L. Froyen, J. Poortmans, D. Cheyens, H. J. Snaith und P. Heremans: *Pinhole-Free Perovskite Films for Efficient Solar Modules*. *Energy and Environmental Science*, 9:484, 2016.
- [287] S. Wang, Z. Ma, B. Liu, W. Wu, Y. Zhu, R. Ma und C. Wang: *High-Performance Perovskite Solar Cells with Large Grain-Size obtained by using the Lewis Acid-Base Adduct of Thiourea*. *Solar RRL*, 2:1800034, 2018.
- [288] D. Gedamu, I. M. Asuo, D. Benetti, M. Basti, I. Ka, S. G. Cloutier, F. Rosei und R. Nechache: *Solvent-Antisolvent Ambient Processed Large Grain Size Perovskite Thin Films for High-Performance Solar Cells*. *Scientific Reports*, 8:12885, 2018.
- [289] E. S. Parrott, J. B. Patel, A. A. Haghighirad, H. J. Snaith, M. B. Johnston und L. M. Herz: *Growth Modes and Quantum Confinement in Ultrathin Vapour-Deposited $MAPbI_3$ Films*. *Nanoscale*, 11:14276, 2019.
- [290] B. E. Cohen und L. Etgar: *Parameters That Control and Influence the Organo-Metal Halide Perovskite Crystallization and Morphology*. *Frontiers of Optoelectronics*, 9:44, 2016.

-
- [291] S. Paek, P. Schouwink, E. N. Athanasopoulou, K. T. Cho, G. Grancini, Y. Lee, Y. Zhang, F. Stellacci, M. K. Nazeeruddin und P. Gao: *From Nano- to Micrometer Scale: The Role of Antisolvent Treatment on High Performance Perovskite Solar Cells*. Chemistry of Materials, 29:3490, 2017.
- [292] C. Bi, Q. Wang, Y. Shao, Y. Yuan, Z. Xiao und J. Huang: *Non-Wetting Surface-Driven High-Aspect-Ratio Crystalline Grain Growth for Efficient Hybrid Perovskite Solar Cells*. Nature Communications, 6:7747, 2015.
- [293] T. S. Sherkar, C. Momblona, L. Gil-Escrig, J. Ávila, M. Sessolo, H. J. Bolink und L. J. A. Koster: *Recombination in Perovskite Solar Cells: Significance of Grain Boundaries, Interface Traps, and Defect Ions*. ACS Energy Letters, 2:1214, 2017.
- [294] H. D. Kim und H. Ohkita: *Charge Traps in Lead-Halide Perovskites with Different Grain Sizes*. Japanese Journal of Applied Physics, 57:08RE03, 2018.
- [295] M. Ameri, E. Mohajerani, M. Ghafarkani, N. Safari und S. A. Alavi: *The Investigation of the Unseen Interrelationship of Grain Size, Ionic Defects, Device Physics and Performance of Perovskite Solar Cells*. Journal of Physics D: Applied Physics, 52:125501, 2019.
- [296] T. Baikie, Y. Fang, J. M. Kadro, M. Schreyer, F. Wei, S. G. Mhaisalkar, M. Graetzel und T. J. White: *Synthesis and Crystal Chemistry of the Hybrid Perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ for Solid-State Sensitised Solar Cell Applications*. Journal of Materials Chemistry A, 1:5628, 2013.
- [297] A. Poglitsch und D. Weber: *Dynamic Disorder in Methylammoniumtrihalogenoplumbates (II) Observed by Millimeter-Wave Spectroscopy*. The Journal of Chemical Physics, 87:6373, 1987.
- [298] C. Quarti, E. Mosconi, J. M. Ball, V. D'Innocenzo, C. Tao, S. Pathak, H. J. Snaith, A. Petrozza und F. De Angelis: *Structural and Optical Properties of Methylammonium Lead Iodide across the Tetragonal to Cubic Phase Transition: Implications for Perovskite Solar Cells*. Energy and Environmental Science, 9:155, 2016.
- [299] P. Docampo, F. C. Hanusch, N. Giesbrecht, P. Angloher, A. Ivanova und T. Bein: *Influence of the Orientation of Methylammonium Lead Iodide Perovskite Crystals on Solar Cell Performance*. APL Materials, 2:81508, 2014.
- [300] G. Zheng, C. Zhu, J. Ma, X. Zhang, G. Tang, R. Li, Y. Chen, L. Li, J. Hu, J. Hong, Q. Chen, X. Gao und H. Zhou: *Manipulation of Facet Orientation in Hybrid Perovskite Polycrystalline Films by Cation Cascade*. Nature Communications, 9:2793, 2018.
- [301] Y. Ma, P. M. Hangoma, W. I. Park, J. H. Lim, Y. K. Jung, J. H. Jeong, S. H. Park und K. H. Kim: *Controlled Crystal Facet of MAPbI_3 Perovskite for Highly Efficient and Stable Solar Cell via Nucleation Modulation*. Nanoscale, 11:170, 2019.
- [302] P. Fassl, S. Ternes, V. Lami, Y. Zakharko, D. Heimfarth, P. E. Hopkinson, F. Paulus, A. D. Taylor, J. Zaumseil und Y. Vaynzof: *Effect of Crystal Grain Orientation on the Rate of Ionic Transport in Perovskite Polycrystalline Thin Films*. ACS Applied Materials and Interfaces, 11:2490, 2019.

- [303] B. Zhang, M. J. Zhang, S. P. Pang, C. S. Huang, Z. M. Zhou, D. Wang, N. Wang und G. L. Cui: *Carrier Transport in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Films with Different Thickness for Perovskite Solar Cells*. *Advanced Materials Interfaces*, 3:1600327, 2016.
- [304] M. Saliba, J. P. Correa-Baena, M. Grätzel, A. Hagfeldt und A. Abate: *Perovskit-Solarzellen: Atomare Ebene, Schichtqualität und Leistungsfähigkeit der Zellen*. *Angewandte Chemie*, 130:2582, 2018.
- [305] P. Fassl, V. Lami, A. Bausch, Z. Wang, M. T. Klug, H. J. Snaith und Y. Vaynzof: *Fractional Deviations in Precursor Stoichiometry Dictate the Properties, Performance and Stability of Perovskite Photovoltaic Devices*. *Energy and Environmental Science*, 11:3380, 2018.
- [306] W. Ostwald: *Über die vermeintliche Isomerie des roten und gelben Quecksilberoxyds und die Oberflächenspannung fester Körper*. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 34:495, 1900.
- [307] P. W. Voorhees: *The Theory of Ostwald Ripening*. *Journal of Statistical Physics*, 38:231, 1985.
- [308] D. W. DeQuilettes, S. M. Vorpahl, S. D. Stranks, H. Nagoaka, G. E. Eperon, M. E. Ziffer, H. J. Snaith und D. S. Ginger: *Impact of Microstructure on Local Carrier Lifetime in Perovskite Solar Cells*. *Science*, 348:683, 2015.
- [309] S. P. Senanayak, B. Yang, T. H. Thomas, N. Giesbrecht, W. Huang, E. Gann, B. Nair, K. Goedel, S. Guha, X. Moya, C. R. McNeill, P. Docampo, A. Sadhanala, R. H. Friend und H. Sirringhaus: *Understanding Charge Transport in Lead Iodide Perovskite Thin-Film Field-Effect Transistors*. *Science Advances*, 3:1601935, 2017.
- [310] Y. Zhang, M. Liu, G. E. Eperon, T. C. Leijtens, D. McMeekin, M. Saliba, W. Zhang, M. de Bastiani, A. Petrozza, L. M. Herz, M. B. Johnston, H. Lin und H. J. Snaith: *Charge Selective Contacts, Mobile Ions and Anomalous Hysteresis in Organic-Inorganic Perovskite Solar Cells*. *Materials Horizons*, 2:315, 2015.
- [311] B. Roose, Q. Wang und A. Abate: *The Role of Charge Selective Contacts in Perovskite Solar Cell Stability*. *Advanced Energy Materials*, 9:1803140, 2019.
- [312] M. A. Green, A. Ho-Baillie und H. J. Snaith: *The Emergence of Perovskite Solar Cells*. *Nature Photonics*, 8:506, 2014.
- [313] Y. Bai, I. Mora-Seró, F. De Angelis, J. Bisquert und P. Wang: *Titanium Dioxide Nanomaterials for Photovoltaic Applications*. *Chemical Reviews*, 114:10095, 2014.
- [314] P. K. Kung, M. H. Li, P. Y. Lin, Y. H. Chiang, C. R. Chan, T. F. Guo und P. Chen: *A Review of Inorganic Hole Transport Materials for Perovskite Solar Cells*. *Advanced Materials Interfaces*, 5:1800882, 2018.
- [315] J. Y. Jeng, K. C. Chen, T. Y. Chiang, P. Y. Lin, T. D. Tsai, Y. C. Chang, T. F. Guo, P. Chen, T. C. Wen und Y. J. Hsu: *Nickel Oxide Electrode Interlayer in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Perovskite/PCBM Planar-Heterojunction Hybrid Solar Cells*. *Advanced Materials*, 26:4107, 2014.
- [316] C. D. Bailie und M. D. McGehee: *High-Efficiency Tandem Perovskite Solar Cells*. *MRS Bulletin*, 40:681, 2015.

-
- [317] D. T. Grant, K. R. Catchpole, K. J. Weber und T. P. White: *Design Guidelines for Perovskite/Silicon 2-Terminal Tandem Solar Cells: An Optical Study*. Optics Express, 24:1454, 2016.
- [318] Z. Liu, J. Chang, Z. Lin, L. Zhou, Z. Yang, D. Chen, C. Zhang, S. Liu und Y. Hao: *High-Performance Planar Perovskite Solar Cells Using Low Temperature, Solution-Combustion-Based Nickel Oxide Hole Transporting Layer with Efficiency Exceeding 20%*. Advanced Energy Materials, 8:1703432, 2018.
- [319] W. Chen, Y. Zhou, L. Wang, Y. Wu, B. Tu, B. Yu, F. Liu, H. W. Tam, G. Wang, A. B. Djurišić, L. Huang und Z. He: *Molecule-Doped Nickel Oxide: Verified Charge Transfer and Planar Inverted Mixed Cation Perovskite Solar Cell*. Advanced Materials, 30:1800515, 2018.
- [320] J. Cui, F. Meng, H. Zhang, K. Cao, H. Yuan, Y. Cheng, F. Huang und M. Wang: *CH₃NH₃PbI₃-Based Planar Solar Cells with Magnetron-Sputtered Nickel Oxide*. ACS Applied Materials and Interfaces, 6:22862, 2014.
- [321] A. B. Huang, J. T. Zhu, J. Y. Zheng, Y. Yu, Y. Liu, S. W. Yang, S. H. Bao, L. Lei und P. Jin: *Achieving High-Performance Planar Perovskite Solar Cells with Co-Sputtered Co-Doping NiO_x Hole Transport Layers by Efficient Extraction and Enhanced Mobility*. Journal of Materials Chemistry C, 4:10839, 2016.
- [322] M. B. Islam, M. Yanagida, Y. Shirai, Y. Nabetani und K. Miyano: *NiO_x Hole Transport Layer for Perovskite Solar Cells with Improved Stability and Reproducibility*. ACS Omega, 2:2291, 2017.
- [323] G. Li, Y. Jiang, S. Deng, A. Tam, P. Xu, M. Wong und H. S. Kwok: *Overcoming the Limitations of Sputtered Nickel Oxide for High-Efficiency and Large-Area Perovskite Solar Cells*. Advanced Science, 4:1700463, 2017.
- [324] S. R. Pae, S. Byun, J. Kim, M. Kim, I. Gereige und B. Shin: *Improving Uniformity and Reproducibility of Hybrid Perovskite Solar Cells via a Low-Temperature Vacuum Deposition Process for NiO_x Hole Transport Layers*. ACS Applied Materials and Interfaces, 10:534, 2018.
- [325] F. Sutterlüti: *Herstellung und Optimierung von Lochtransportschichten auf Nickeloxidbasis für Perovskit-Solarzellen mittels Elektronenstrahlverdampfung*. Masterarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, 2018.
- [326] A. N. Mansour: *Characterization of NiO by XPS*. Surface Science Spectra, 3:231, 1994.
- [327] M. C. Biesinger, B. P. Payne, L. W. M. Lau, A. Gerson und R. St. C. Smart: *X-Ray Photoelectron Spectroscopic Chemical State Quantification of Mixed Nickel Metal, Oxide and Hydroxide Systems*. Surface and Interface Analysis, 41:324, 2009.
- [328] R. Azmi, V. Trouillet, M. Strafela, S. Ulrich, H. Ehrenberg und M. Bruns: *Surface Analytical Approaches to Reliably Characterize Lithium Ion Battery Electrodes*. Surface and Interface Analysis, 50:43, 2018.

- [329] A. Agrawal, H. R. Habibi, R. K. Agrawal, J. P. Cronin, D. M. Roberts, R. Caron-Popowich und C. M. Lampert: *Effect of Deposition Pressure on the Microstructure and Electrochromic Properties of Electron-Beam-Evaporated Nickel Oxide Films*. *Thin Solid Films*, 221:239, 1992.
- [330] K. J. Patel, M. S. Desai, C. J. Panchal und B. Rehani: *p-Type Transparent NiO Thin Films by E-Beam Evaporation Techniques*. *Journal of Nano- and Electronic Physics*, 3:376, 2011.
- [331] D. R. Sahu, T. J. Wu, S. C. Wang und J. L. Huang: *Electrochromic Behavior of NiO Film Prepared by E-Beam Evaporation*. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 2:225, 2017.
- [332] A. Davidson, J. F. Tempere, M. Che, H. Roulet und G. Dufour: *Spectroscopic Studies of Nickel(II) and Nickel(III) Species Generated upon Thermal Treatments of Nickel/Ceria-Supported Materials*. *Journal of Physical Chemistry*, 100:4919, 1996.
- [333] J. T. Richardson, D. I. Yiagas, B. Turk, K. Forster und M. V. Twigg: *Origin of Superparamagnetism in Nickel Oxide*. *Journal of Applied Physics*, 70:6977, 1991.
- [334] Y. Ma, T. Tsurumi, S. Nishizawa, N. Ohashi und O. Fukunaga: *Spectroscopic Ellipsometry of Nickel Oxide/Zinc Oxide Artificial Superlattices*. *Journal of the American Chemical Society*, 81:2125, 2005.
- [335] H. L. Lu, G. Scarel, M. Alia, M. Fanciulli, S. J. Ding und D. W. Zhang: *Spectroscopic Ellipsometry Study of Thin NiO Films Grown on Si (100) by Atomic Layer Deposition*. *Applied Physics Letters*, 92:222907, 2008.
- [336] S. A. Mahmoud, S. Alshomer und M. A. Tarawnh: *Structural and Optical Dispersion Characterisation of Sprayed Nickel Oxide Thin Films*. *Journal of Modern Physics*, 2:1178, 2011.
- [337] B. D. Viezbicke, S. Patel, B. E. Davis und D. P. Birnie: *Evaluation of the Tauc Method for Optical Absorption Edge Determination: ZnO Thin Films as a Model System*. *Physica Status Solidi (B) Basic Research*, 252:1700, 2015.
- [338] H. K. Li, T. P. Chen, S. G. Hu, X. D. Li, Y. Liu, P. S. Lee, X. P. Wang, H. Y. Li und G. Q. Lo: *Highly Spectrum-Selective Ultraviolet Photodetector Based on p-NiO/n-IGZO Thin Film Heterojunction Structure*. *Optics Express*, 23:27683, 2015.
- [339] B. Saha, K. Sarkar, A. Bera, K. Deb und R. Thapa: *Schottky Diode Behaviour with Excellent Photoresponse in NiO/FTO Heterostructure*. *Applied Surface Science*, 418:328, 2017.
- [340] RCA: *RCA Transistor Manual*. RCA Corporation, 1964.
- [341] M. Nachman, L. N. Cojocar und L. V. Ribco: *Electrical Properties of Non-Stoichiometric Nickel Oxide*. *Physica Status Solidi (B)*, 8:773, 1965.
- [342] D. Mörxbauer: *Elektronenstrahlverdampftes TiO_x als Elektronenleiter für Perowskit-Solarzellen in pin- und nip-Architekturen*. Masterarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, 2018.
- [343] M. Kim, G. H. Kim, T. K. Lee, I. W. Choi, H. W. Choi, Y. Jo, Y. J. Yoon, J. W. Kim, J. Lee, D. Huh, H. Lee, S. K. Kwak, J. Y. Kim und D. S. Kim: *Methylammonium Chloride Induces Intermediate Phase Stabilization for Efficient Perovskite Solar Cells*. *Joule*, 3:1, 2019.

-
- [344] M. R. Ahmadian-Yazdi, A. Rahimzadeh, Z. Chouqi, Y. Miao und M. Eslamian: *Viscosity, Surface Tension, Density and Contact Angle of Selected PbI_2 , $PbCl_2$ and Methylammonium Lead Halide Perovskite Solutions Used in Perovskite Solar Cells*. AIP Advances, 8:025109, 2018.
- [345] M. Singh, H. M. Haverinen, P. Dhagat und G. E. Jabbour: *Inkjet Printing-Process and its Applications*. Advanced Materials, 22:673, 2010.
- [346] S. G. Hashmi, D. Martineau, X. Li, M. Ozkan, A. Tiihonen, M. I. Dar, T. Sarikka, S. M. Zakeeruddin, J. Paltakari, P. D. Lund und M. Grätzel: *Air Processed Inkjet Infiltrated Carbon Based Printed Perovskite Solar Cells with High Stability and Reproducibility*. Advanced Materials Technologies, 2:1600183, 2017.
- [347] S. G. Hashmi, A. Tiihonen, D. Martineau, M. Ozkan, P. Vivo, K. Kaunisto, V. Ulla, S. M. Zakeeruddin und M. Grätzel: *Long Term Stability of Air Processed Inkjet Infiltrated Carbon-Based Printed Perovskite Solar Cells under Intense Ultra-Violet Light Soaking*. Journal of Materials Chemistry A, 5:4797, 2017.
- [348] L. Gil-Escrig, C. Momblona, M. G. La-Placa, P. P Boix, M. Sessolo und H. J. Bolink: *Vacuum Deposited Triple-Cation Mixed-Halide Perovskite Solar Cells*. Advanced Energy Materials, 8:1703506, 2018.
- [349] B. S. Kim, T. M. Kim, M. C. Choi, H. S. Shim und J. J. Kim: *Fully Vacuum-Processed Perovskite Solar Cells with High Open Circuit Voltage Using MoO_3 /NPB as Hole Extraction Layers*. Organic Electronics, 17:102, 2015.
- [350] W. Chen, F. Z. Liu, X. Y. Feng, A. B. Djurišić, W. K. Chan und Z. B. He: *Cesium Doped NiO_x as an Efficient Hole Extraction Layer for Inverted Planar Perovskite Solar Cells*. Advanced Energy Materials, 7:1700722, 2017.
- [351] S. Yue, K. Liu, R. Xu, M. Li, M. Azam, K. Ren, J. Liu, Y. Sun, Z. Wang, D. Cao, X. Yan, S. Qu, Y. Lei und Z. Wang: *Efficacious Engineering on Charge Extraction for Realizing Highly Efficient Perovskite Solar Cells*. Energy and Environmental Science, 10:2570, 2017.
- [352] S. N. Habisreutinger, T. Leijtens, G. E. Eperon, S. D. Stranks, R. J. Nicholas und H. J. Snaith: *Carbon Nanotube/Polymer Composites as a Highly Stable Hole Collection Layer in Perovskite Solar Cells*. Nano Letters, 14:5561, 2014.
- [353] V. Trifiletti, N. Manfredi, A. Listorti, D. Altamura, C. Giannini, S. Colella, G. Gigli und A. Rizzo: *Engineering TiO_2 /Perovskite Planar Heterojunction for Hysteresis-Less Solar Cells*. Advanced Materials Interfaces, 3:1600493, 2016.
- [354] A. N. Cho, I. H. Jang, J. Y. Seo und N. G. Park: *Dependence of Hysteresis on The Perovskite Film Thickness: Inverse Behavior between TiO_2 and PCBM in a Normal Planar Structure*. Journal of Materials Chemistry A, 6:18206, 2018.
- [355] C. C. Boyd, R. Cheacharoen, T. Leijtens und M. D. McGehee: *Understanding Degradation Mechanisms and Improving Stability of Perovskite Photovoltaics*. Chemical Reviews, 119:3418, 2019.

- [356] D. X. Yuan, X. D. Yuan, Q. Y. Xu, M. F. Xu, X. B. Shi, Z. K. Wang und L. S. Liao: *A Solution-Processed Bathocuproine Cathode Interfacial Layer for High-Performance Bromine-Iodine Perovskite Solar Cells*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17:26653, 2015.
- [357] Z. Li, Y. Zhao, X. Wang, Y. Sun, Z. Zhao, Y. Li, H. Zhou und Q. Chen: *Cost Analysis of Perovskite Tandem Photovoltaics*. *Joule*, 2:1559, 2018.
- [358] T. Abzieher, J. A. Schwenzler, F. Sutterlüti, M. Pfau, E. Lotter, M. Hetterich, U. Lemmer, M. Powalla und U. W. Paetzold: *Towards Inexpensive and Stable All-Evaporated Perovskite Solar Cells for Industrial Large-Scale Fabrication*. In: *Proceedings of the 2018 IEEE 7th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (WCPEC), Waikoloa, USA, 2018*.
- [359] C. Besleaga, L. E. Abramiuc, V. Stancu, A. G. Tomulescu, M. Sima, L. Trinca, N. Plugaru, L. Pintilie, G. A. Nemnes, M. Ilescu, H. G. Svavarsson, A. Manolescu und I. Pintilie: *Iodine Migration and Degradation of Perovskite Solar Cells Enhanced by Metallic Electrodes*. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 7:5168, 2016.
- [360] C. C. Boyd, R. Cheacharoen, K. A. Bush, R. Prasanna, T. Leijtens und M. D. McGehee: *Barrier Design to Prevent Metal-Induced Degradation and Improve Thermal Stability in Perovskite Solar Cells*. *ACS Energy Letters*, 3:1772, 2018.
- [361] H. Wang, Z. Yu, X. Jiang, J. Li, B. Cai, X. Yang und L. Sun: *Efficient and Stable Inverted Planar Perovskite Solar Cells Employing CuI as Hole-Transporting Layer Prepared by Solid-Gas Transformation*. *Energy Technology*, 5:1836, 2017.
- [362] H. Wang, Z. Yu, J. Lai, X. Song, X. Yang, A. Hagfeldt und L. Sun: *One Plus One Greater than Two: High-Performance Inverted Planar Perovskite Solar Cells Based on a Composite CuI/CuSCN Hole-Transporting Layer*. *Journal of Materials Chemistry A*, 6:21435, 2018.
- [363] A. Louwen, W. van Sark, R. Schropp und A. Faaij: *A Cost Roadmap for Silicon Heterojunction Solar Cells*. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 147:295, 2016.
- [364] D. R. Lide, G. Baysinger, L. I. Berger, R. N. Goldberg, H. V. Kehiaian, K. Kuchitsu, G. Rosenblatt, D. L. Roth und D. I. Zwillinger: *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, 2005.
- [365] C. Zhao, B. Chen, X. Qiao, L. Luan, K. Lu und B. Hu: *Revealing Underlying Processes Involved in Light Soaking Effects and Hysteresis Phenomena in Perovskite Solar Cells*. *Advanced Energy Materials*, 5:1500279, 2015.
- [366] J. A. Schwenzler, L. Rakocevic, R. Gehlhaar, T. Abzieher, S. Gharibzadeh, S. Moghadamzadeh, A. Quintilla, B. S. Richards, U. Lemmer und U. W. Paetzold: *Temperature Variation-Induced Performance Decline of Perovskite Solar Cells*. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 10:16390, 2018.
- [367] S. Ponce-Alcántara, J. P. Connolly, G. Sánchez, J. M. Míguez, V. Hoffmann und R. Ordás: *A Statistical Analysis of the Temperature Coefficients of Industrial Silicon Solar Cells*. *Energy Procedia*, 55:578, 2014.

-
- [368] K. A. Bush, C. D. Bailie, Y. Chen, A. R. Bowring, W. Wang, W. Ma, T. Leijtens, F. Moghadam und M. D. McGehee: *Thermal and Environmental Stability of Semi-Transparent Perovskite Solar Cells for Tandems Enabled by a Solution-Processed Nanoparticle Buffer Layer and Sputtered ITO Electrode*. *Advanced Materials*, 28:3937, 2016.
- [369] Z. Wang, Z. Shi, T. Li, Y. Chen und W. Huang: *Stability of Perovskite Solar Cells: A Prospective on the Substitution of the A Cation and X Anion*. *Angewandte Chemie - International Edition*, 56:1190, 2017.
- [370] Q. Dong, Y. Shi, C. Zhang, Y. Wu und L. Wang: *Energetically Favored Formation of SnO₂ Nanocrystals as Electron Transfer Layer in Perovskite Solar Cells with High Efficiency Exceeding 19%*. *Nano Energy*, 40:336, 2017.
- [371] S. J. Moon, J. H. Yum, L. Lofgren, A. Walter, L. Sansonnens, M. Benkhaira, S. Nicolay, J. Bailat und C. Ballif: *Laser-Scribing Patterning for the Production of Organometallic Halide Perovskite Solar Modules*. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 5:1087, 2015.
- [372] A. L. Palma, F. Matteocci, A. Agresti, S. Pescetelli, E. Calabrò, L. Vesce, S. Christiansen, M. Schmidt und A. Di Carlo: *Laser-Patterning Engineering for Perovskite Solar Modules with 95% Aperture Ratio*. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 7:1674, 2017.
- [373] L. Rakocevic, R. Gehlhaar, T. Merckx, W. Qiu, U. W. Paetzold, H. Fledderus und J. Poortmans: *Interconnection Optimization for Highly Efficient Perovskite Modules*. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 7:404, 2017.
- [374] J. A. Christians, F. Zhang, R. C. Bramante, M. O. Reese, T. H. Schloemer, A. Sellinger, M. F. A. M. van Hest, K. Zhu, J. J. Berry und J. M. Luther: *Stability at Scale: Challenges of Module Interconnects for Perovskite Photovoltaics*. *ACS Energy Letters*, 3:2502, 2018.
- [375] M. Yang, D. H. Kim, T. R. Klein, Z. Li, M. O. Reese, B. J. Tremolet de Villers, J. J. Berry, M. F. A. M. van Hest und K. Zhu: *Highly Efficient Perovskite Solar Modules by Scalable Fabrication and Interconnection Optimization*. *ACS Energy Letters*, 3:322, 2018.
- [376] H. J. Snaith und S. Lilliu: *The Path to Perovskite on Silicon PV*. *Scientific Video Protocols*, 2018.
- [377] Z. Wang, Z. Song, Y. Yan, S. Liu und D. Yang: *Perovskite-A Perfect Top Cell for Tandem Devices to Break the S-Q Limit*. *Advanced Science*, 6:1801704, 2019.
- [378] G. E. Eperon, T. Leijtens, K. A. Bush, R. Prasanna, T. Green, J. Tse-Wei, D. P. McMeekin, G. Volonakis, R. L. Milot, R. May, A. Palmstrom, D. J. Slotcavage, R. A. Belisle, J. B. Patel, E. S. Parrott, R. J. Sutton, F. Moghadam, B. Conings, A. Babayigit, H. G. Boyen, S. Bent, F. Giustino, L. M. Herz, M. B. Johnston, M. D. McGehee und H. J. Snaith: *Perovskite-Perovskite Tandem Photovoltaics with Optimized Band Gaps*. *Science*, 354:861, 2016.
- [379] J. Tong, Z. Song, D. H. Kim, X. Chen, C. Chen, A. F. Palmstrom, P. F. Ndione, M. O. Reese, S. P. Dunfield, O. G. Reid, J. Liu, F. Zhang, S. P. Harvey, Z. Li, S. T. Christensen, G. Teeter, D. Zhao, M. M. Al-Jassim, M. F. A. M. van Hest, M. C. Beard, S. E. Shaheen, J. J. Berry, Y. Yan und K. Zhu: *Carrier Lifetimes of >1 μ s in Sn-Pb Perovskites Enable Efficient All-Perovskite Tandem Solar Cells*. *Science*, 364:475, 2019.

- [380] Interuniversity Microelectronics Centre (IMEC): *Imec Beats Silicon PV with 27.1 Percent Perovskite-Silicon Tandem*. <https://www.imec-int.com/en/articles/imec-beats-silicon-pv-with-27-1-percent-perovskite-silicon-tandem>, Abrufdatum: 28.08.2019.
- [381] D. H. Kim, C. P. Muzzillo, J. Tong, A. F. Palmstrom, B. W. Larson, C. Choi, S. P. Harvey, S. Glynn, J. B. Whitaker, F. Zhang, Z. Li, H. Lu, M. F. A. M. van Hest, J. J. Berry, L. M. Mansfield, Y. Huang, Y. Yan und K. Zhu: *Bimolecular Additives Improve Wide-Band-Gap Perovskites for Efficient Tandem Solar Cells with CIGS*. *Joule*, 3:1734, 2019.
- [382] Oxford PV: *Oxford PV Perovskite Solar Cell Achieves 28% Efficiency*. <https://www.oxfordpv.com/news/oxford-pv-perovskite-solar-cell-achieves-28-efficiency>, Abrufdatum: 28.08.2019.
- [383] V. Zardetto, B. L. Williams, A. Perrotta, F. Di Giacomo, M. A. Verheijen, R. Andriessen, W. M. M. Kessels und M. Creatore: *Atomic Layer Deposition for Perovskite Solar Cells: Research Status, Opportunities and Challenges*. *Sustainable Energy and Fuels*, 1:30, 2017.
- [384] Y. Lv, P. Xu, G. Ren, F. Chen, H. Nan, R. Liu, D. Wang, X. Tan, X. Liu, H. Zhang und Z. K. Chen: *Low-Temperature Atomic Layer Deposition of Metal Oxide Layers for Perovskite Solar Cells with High Efficiency and Stability under Harsh Environmental Conditions*. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 10:23928, 2018.
- [385] M. Najafi, V. Zardetto, D. Zhang, D. Koushik, M. S. Dörenkämper, M. Creatore, R. Andriessen, P. Poodt und S. Veenstra: *Highly Efficient and Stable Semi-Transparent p-i-n Planar Perovskite Solar Cells by Atmospheric Pressure Spatial Atomic Layer Deposited ZnO*. *Solar RRL*, 2:1800147, 2018.
- [386] J. Lehr, M. Langenhorst, R. Schmager, S. Kirner, U. Lemmer, B. S. Richards, C. Case und U. W. Paetzold: *Energy Yield Modelling of Perovskite/Silicon Two-Terminal Tandem PV Modules with Flat and Textured Interfaces*. *Sustainable Energy and Fuels*, 2:2754, 2018.
- [387] T. Brüstle: *Entwicklung effizienter, semit-transparenter Solarzellen auf Basis koverdampfter Perovskit-Absorber*. Masterarbeit, Karlsruher Institut für Technologie.
- [388] Z. Zhu, Y. Bai, X. Liu, C. C. Chueh, S. Yang und A. K. Y. Jen: *Enhanced Efficiency and Stability of Inverted Perovskite Solar Cells Using Highly Crystalline SnO₂ Nanocrystals as the Robust Electron-Transporting Layer*. *Advanced Materials*, 28:6478, 2016.
- [389] Y. Zhao, A. M. Nardes und K. Zhu: *Effective Hole Extraction Using MoO_x-Al Contact in Perovskite CH₃NH₃PbI₃ Solar Cells*. *Applied Physics Letters*, 104:213906, 2014.
- [390] F. Fu, T. Feurer, T. P. Weiss, S. Pisoni, E. Avancini, C. Andres, S. Buecheler und A. N. Tiwari: *High-Efficiency Inverted Semi-Transparent Planar Perovskite Solar Cells in Substrate Configuration*. *Nature Energy*, 2:16190, 2016.
- [391] T. Duong, Y. L. Wu, H. Shen, J. Peng, X. Fu, D. Jacobs, E. C. Wang, T. C. Kho, K. C. Fong, M. Stocks, E. Franklin, A. Blakers, N. Zin, K. McIntosh, W. Li, Y. B. Cheng, T. P. White, K. Weber und K. Catchpole: *Rubidium Multication Perovskite with Optimized Bandgap for Perovskite-Silicon Tandem with over 26% Efficiency*. *Advanced Energy Materials*, 7:1700228, 2017.

-
- [392] F. J. Ramos, S. Jutteau, J. Posada, A. Bercegol, A. Rebai, T. Guillemot, R. Bodeux, N. Schneider, N. Loones, D. Ory, C. Broussillou, G. Goer, L. Lombez und J. Rousset: *Highly Efficient MoO_x-Free Semitransparent Perovskite Cell for 4 T Tandem Application Improving the Efficiency of Commercially-Available Al-BSF Silicon*. Scientific Reports, 8:16139, 2018.
- [393] B. Shi, L. Duan, Y. Zhao, J. Luo und X. Zhang: *Semitransparent Perovskite Solar Cells: From Materials and Devices to Applications*. Advanced Materials, DOI: 10.1002/adma.201806474, 2019.
- [394] R. Santbergen, R. Mishima, T. Meguro, M. Hino, H. Uzu, J. Blanker, K. Yamamoto und M. Zeman: *Minimizing Optical Losses in Monolithic Perovskite/c-Si Tandem Solar Cells with a Flat Top Cell*. Optics Express, 24:A1288, 2016.
- [395] S. Altazin, L. Stepanova, J. Werner, B. Niesen, C. Ballif und B. Ruhstaller: *Design of Perovskite/Crystalline-Silicon Monolithic Tandem Solar Cells*. Optics Express, 26:A579, 2018.
- [396] H. Shen, T. Duong, J. Peng, D. Jacobs, N. Wu, J. Gong, Y. Wu, S. K. Karuturi, X. Fu, K. Weber, X. Xiao, T. P. White und K. Catchpole: *Mechanically-Stacked Perovskite/CIGS Tandem Solar Cells with Efficiency of 23.9% and Reduced Oxygen Sensitivity*. Energy and Environmental Science, 11:394, 2018.
- [397] T. Oku: *Solar Cells - New Approaches and Reviews*. IntechOpen, 2015.
- [398] R. G. Egdell, J. Rebane, T. J. Walker und D. S. L. Law: *Competition Between Initial- and Final-State Effects in Valence- and Core-Level X-Ray Photoemission of Sb-Doped SnO₂*. Physical Review B, 59:1792, 1999.
- [399] S. S. Kushvaha, M. S. Kumar, M. Maheshwari, A. K. Shukla, P. Pal und K. K. Maurya: *Structural and Electronic Properties of Epitaxial GaN Layer Grown on Sapphire (0001) Using Laser Molecular Beam Epitaxy*. Materials Research Express, 1:035903, 2014.
- [400] Z. Zhang, B. Li, Q. Qian, X. Tang, M. Hua, B. Huang und K. J. Chen: *Revealing the Nitridation Effects on GaN Surface by First-Principles Calculation and X-Ray/Ultraviolet Photoemission Spectroscopy*. IEEE Transactions on Electron Devices, 64:4036, 2017.

Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge

Begutachtete Veröffentlichungen

T. Abzieher, M. Hetterich, T. Brüstle, U. Lemmer, B. S. Richards, M. Powalla und U. W. Paetzold: *Thermal Co-Evaporation of Perovskite-Based Photovoltaics: A Practical Guideline*. In Bearbeitung, 2020.

T. Abzieher, J. A. Schwenger, S. Moghadamzadeh, F. Sutterlüti, I. M. Hossain, M. Pfau, E. Lotter, M. Hetterich, B. S. Richards, U. Lemmer, M. Powalla und U. W. Paetzold: *Efficient All-Evaporated pin-Perovskite Solar Cells: A Promising Approach Toward Industrial Large-Scale Fabrication*. IEEE Journal of Photovoltaics, 9:1249, 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. Schwenger, M. Hetterich, U. Lemmer, B. S. Richards, M. Powalla und U. W. Paetzold: *Electron-Beam-Evaporated Nickel Oxide Hole Transport Layers for Perovskite-Based Photovoltaics*. Advanced Energy Materials, 9:1802995, 2019.

T. Abzieher, F. Mathies, M. Hetterich, A. Welle, D. Gerthsen, U. Lemmer, U. W. Paetzold und M. Powalla: *Additive-Assisted Crystallization Dynamics in Two-Step Fabrication of Perovskite Solar Cells*. Physica Status Solidi (a), 214:1700509, 2017.

S. Gharibzadeh, I. M. Hossain, P. Fassl, B. A. Nejang, T. Abzieher, M. Schultes, E. Ahlswede, P. Jackson, M. Powalla, S. Schäfer, M. Rienäcker, T. Wietler, R. Peibst, U. Lemmer, B. S. Richards und U. W. Paetzold: *2D/3D Heterostructure for Semitransparent Perovskite Solar Cells with Engineered Bandgap Enables Efficiencies Exceeding 25% in 4-Terminal Tandems with Silicon and CIGS*. Eingereicht, 2020.

H. Mescher, F. Schackmar, H. Eggers, T. Abzieher, M. Zuber, E. Hamann, T. Baumbach, B. S. Richards, G. Hernandez-Sosa, U. W. Paetzold und U. Lemmer: *Flexible Inkjet-Printed Triple Cation Perovskite X-Ray Detectors*. Eingereicht, 2020.

J. A. Schwenzler, L. Rakocevic, T. Abzieher, D. Rueda-Delgado, S. Moghadamzadeh, S. Gharibzadeh, I. M. Hossain, R. Gehlhaar, B. S. Richards, U. Lemmer und U. W. Paetzold: *Toward Stable Perovskite Solar Cell Architectures: Robustness Against Temperature Variations of Real World Conditions*. Eingereicht, 2020.

R. Schmager, J. Roger, J. A. Schwenzler, F. Schackmar, T. Abzieher, M. M. Byranvand, B. A. Nejand, M. Worgull, B. S. Richards und U. W. Paetzold: *Laminated Perovskite Photovoltaics: Enabling Novel Layer Combinations and Device Architectures*. *Advanced Functional Materials*, DOI: 10.1002/adfm.201907481, 2020.

H. Eggers, F. Schackmar, T. Abzieher, Q. Sun, U. Lemmer, Y. Vaynzof, B. S. Richards, G. Hernandez-Sosa und U. W. Paetzold: *Inkjet-Printed Micrometer-Thick Perovskite Solar Cells with Large Columnar Grains*. *Advanced Energy Materials*, DOI: 10.1002/aenm.201903184, 2020.

B. A. Nejand, I. M. Hossain, M. Jakoby, S. Moghadamzadeh, T. Abzieher, S. Gharibzadeh, J. A. Schwenzler, P. Nazari, F. Schackmar, D. Hauschild, L. Weinhardt, U. Lemmer, B. S. Richards, I. A. Howard und U. W. Paetzold: *Vacuum-Assisted Growth of Low-Bandgap Thin Films ($FA_{0.8}MA_{0.2}Sn_{0.5}Pb_{0.5}I_3$) for All-Perovskite Tandem Solar Cells*. *Advanced Energy Materials*, DOI: 10.1002/aenm.201902583, 2020.

S. Moghadamzadeh, I. M. Hossain, M. Jakoby, B. A. Nejand, D. Rueda-Delgado, J. A. Schwenzler, S. Gharibzadeh, T. Abzieher, M. R. Khan, A. A. Haghighirad, I. A. Howard, B. S. Richards, U. Lemmer und U. W. Paetzold: *Spontaneous Enhancement of the Stable Power Conversion Efficiency in Perovskite Solar Cells*. *Journal of Materials Chemistry A*, DOI: 10.1039/C9TA09584E, 2020.

D. Rueda-Delgado, I. M. Hossain, M. Jakoby, J. A. Schwenzler, T. Abzieher, I. A. Howard, B. S. Richards, U. Lemmer und U. W. Paetzold: *Solution-Processed and Evaporated C_{60} Interlayers for Improved Charge Transport in Perovskite Photovoltaics*. *Organic Electronics*, DOI: 10.1016/j.orgel.2019.105526, 2020.

H. Taherianfard, G.-W. Kim, F. Ebadi, T. Abzieher, K. Choi, U. W. Paetzold, B. S. Richards, A. A. Eliwi, F. Tajabadi, N. Taghavinia und M. M. Byranvand: *Perovskite/Hole Transport Layer Interface Improvement by Solvent Engineering of Spiro-OMeTAD Precursor Solution*. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 11:44802, 2019.

S. Ternes, T. Börnhorst, J. A. Schwenzler, I. M. Hossain, T. Abzieher, W. Mehlmann, U. Lemmer, P. Scharfer, W. Schabel, B. S. Richards und U. W. Paetzold: *Drying Dynamics of Solution-Processed Perovskite Thin-Film Photovoltaics: In Situ Characterization, Modeling, and Process Control*. *Advanced Energy Materials*, 9:1901581, 2019.

S. Gharibzadeh, B. A. Nejand, M. Jakoby, T. Abzieher, D. Hauschild, S. Moghadamzadeh, J. A. Schwenzler, P. Brenner, R. Schmager, A. A. Haghighirad, L. Weinhardt, U. Lemmer, B. S. Richards, I. A. Howard und U. W. Paetzold: *Record Open-Circuit Voltage Wide-Bandgap Perovskite Solar Cells Utilizing 2D/3D Perovskite Heterostructure*. *Advanced Energy Materials*, 9:1803699, 2019.

I. A. Howard, T. Abzieher, I. M. Hossain, H. Eggers, F. Schackmar, S. Ternes, B. S. Richards, U. Lemmer und U. W. Paetzold: *Coated and Printed Perovskites for Photovoltaic Applications*. *Advanced Materials*, 31:1806702, 2019.

I. M. Hossain, D. Hudry, F. Mathies, T. Abzieher, S. Moghadamzadeh, D. Rueda-Delgado, F. Schackmar, M. Bruns, R. Andriessen, T. Aernouts, F. D. Giacomo, U. Lemmer, B. S. Richards, U. W. Paetzold und A. Hadipour: *Scalable Processing of Low-Temperature TiO₂ Nanoparticles for High-Efficiency Perovskite Solar Cells*. *ACS Applied Energy Materials*, 2:47, 2019.

A. Farooq, I. M. Hossain, S. Moghadamzadeh, J. A. Schwenger, T. Abzieher, B. S. Richards, E. Klampaftis und U. W. Paetzold: *Spectral Dependence of Degradation under Ultraviolet Light in Perovskite Solar Cells*. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 10:21985, 2018.

J. A. Schwenger, L. Rakocevic, R. Gehlhaar, T. Abzieher, S. Gharibzadeh, S. Moghadamzadeh, A. Quintilla, B. S. Richards, U. Lemmer und U. W. Paetzold: *Temperature Variation-Induced Performance Decline of Perovskite Solar Cells*. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 10:16390, 2018.

P. Brenner, T. Glöckler, D. Rueda-Delgado, T. Abzieher, M. Jakoby, B. S. Richards, U. W. Paetzold, I. A. Howard und U. Lemmer: *Triple Cation Mixed-Halide Perovskites for Tunable Lasers*. *Optical Materials Express*, 7:4082, 2017.

F. Mathies, T. Abzieher, A. Hochstuhl, K. Glaser, A. Colsmann, U. W. Paetzold, G. Hernandez-Sosa, U. Lemmer und A. Quintilla: *Multipass Inkjet Printed Planar Methylammonium Lead Iodide Perovskite Solar Cells*. *Journal of Materials Chemistry A*, 4:19207, 2016.

P. Brenner, M. Stulz, D. Kapp, T. Abzieher, U. W. Paetzold, A. Quintilla, I. A. Howard, H. Kalt und U. Lemmer: *Highly Stable Solution Processed Metal-Halide Perovskite Lasers on Nanoimprinted Distributed Feedback Structures*. *Applied Physics Letters*, 109:141106, 2016.

Konferenzbeiträge

T. Abzieher, J. A. Schwenzer, F. Sutterlüti, M. Pfau, E. Lotter, J. Lehr, A. Farooq, M. Hetterich, U. Lemmer, M. Powalla und U. W. Paetzold: *Towards Inexpensive and Stable All-Evaporated Perovskite Solar Cells for Industrial Large-Scale Fabrication* (Vortrag), EU PVSEC, Brüssel, Sept. 2018.

T. Abzieher, J. A. Schwenzer, F. Sutterlüti, M. Pfau, E. Lotter, J. Lehr, A. Farooq, M. Hetterich, U. Lemmer, M. Powalla und U. W. Paetzold: *Towards Inexpensive and Stable All-Evaporated Perovskite Solar Cells for Industrial Large-Scale Fabrication* (Vortrag), SPIE, San Diego, Aug. 2018.

T. Abzieher, J. A. Schwenzer, F. Sutterlüti, M. Pfau, E. Lotter, J. Lehr, A. Farooq, M. Hetterich, U. Lemmer, M. Powalla und U. W. Paetzold: *Towards Inexpensive and Stable All-Evaporated Perovskite Solar Cells for Industrial Large-Scale Fabrication* (Vortrag, nominiert für Best Student Paper Award), WCPEC-7, Waikoloa, Jun. 2018.

T. Abzieher, J. A. Schwenzer, F. Sutterlüti, M. Pfau, E. Lotter, J. Lehr, A. Farooq, M. Hetterich, U. Lemmer, M. Powalla und U. W. Paetzold: *Upscalable All-Evaporated Perovskite Solar Cells Based on Inorganic Hole Transport Layers* (Vortrag), HOPV, Benidorm, Mai 2018.

T. Abzieher, M. Pfau, M. Hetterich, E. Lotter, A. Welle, D. Gerthsen, U. Lemmer, U. W. Paetzold und M. Powalla: *Evaporation in the Cloud: Vacuum-Based Fabrication of Perovskite Thin-Films for Large-Scale Solar Cell Applications* (Vortrag, Best Presentation Award), EMRS Fall Meeting, Warschau, Sept. 2017.

T. Abzieher, F. Mathies, D. Rueda-Delgado, A. Welle, M. Hetterich, U. W. Paetzold, D. Gerthsen, U. Lemmer und M. Powalla: *Additive Steered Crystallization Dynamics in Two-Step Preparation of Perovskite Solar Cells* (Poster), MRS Fall Meeting, Boston, Dez. 2016.

Veröffentlichungen in Konferenzproceedings

T. Abzieher, J. A. Schwenzer, F. Sutterlüti, M. Pfau, E. Lotter, M. Hetterich, U. Lemmer, M. Powalla und U. W. Paetzold: *Towards Inexpensive and Stable All-Evaporated Perovskite Solar Cells for Industrial Large-Scale Fabrication*. Proceedings zur 7. IEEE World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Seite 2803, 2018.

R. Schmagar, T. Abzieher, P. Brenner, A. Assadillayev, D. J. Lee, S. Moghadamzadeh, I. M. Hossain, U. Lemmer, B. S. Richards und U. W. Paetzold: *Towards Nano-Patterned Perovskite Layers for Enhanced Absorption in Solar Cells*. Proceedings zur 7. IEEE World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Seite 15, 2018.

J. A. Schwenzer, L. Rakocevic, T. Abzieher, D. Rueda-Delgado, R. Gehlhaar, B. S. Richards, U. Lemmer und U. W. Paetzold: *Stable Perovskite Solar Cell Architectures: Robustness against Temperature Variations under Real World Conditions*. Proceedings zur 7. IEEE World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Seite 2816, 2018.

Betreute studentische Arbeiten

Tim Brüstle: *Entwicklung effizienter, semi-transparenter Solarzellen auf Basis koverdampfter Perowskit-Absorber*, Masterarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, vsl. Jan. 2020.

Florian Sutterlüti: *Herstellung und Optimierung von Lochtransportschichten auf Basis von Nickeloxid für Perowskit-Solarzellen mittels Elektronenstrahlverdampfung*, Masterarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, Okt. 2018.

Lukas Klohr: *Sputter-Deposition von selektiven NiO_x - und SnO_{2-x} -Schichten für Perowskit-Solarzellen*, Masterarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, Okt. 2018.

Daniel Mörixbauer: *Elektronenstrahlverdampftes TiO_x als Elektronenleiter für Perowskit-Solarzellen in pin- und nip-Architektur*, Masterarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, Okt. 2018.

Michael Pfau: *Analyse des Einflusses der Prozessparameter auf koverdampfte Perowskit-Solarzellen*, Masterarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, Jun. 2018.

Anne Schiefer: *Evaluierung der ToF-SIMS-Technologie zur Untersuchung von Perowskit-Solarzellen*, Bachelorarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, Sept. 2016.

Florian Holley: *Untersuchung eines Ein-Schritt-Prozesses zur Herstellung von Perowskit-Solarzellen auf Basis von Blei-Acetat*, Masterarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, Sept. 2016.

Mert Gülçür: *Comparison of Different Electron Transport Layers in Perovskite Solar Cells*, Masterarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, Aug. 2016.

Kai Kieckhafer: *Entwurf und Herstellung eines rotierbaren und beheizbaren Probenhalters für den Einsatz in einer Vakuumaufdampfanlage*, Praktikum, Karlsruher Institut für Technologie/University of North Florida, Jul. 2016.

Andreas Koch: *Präparation und Charakterisierung perowskitbasierter Materialien für Solarzellen*, Masterarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, Jul. 2016.

Danksagung

Wenn ich an die vergangenen vier Jahre meiner Promotion augenzwinkernd zurückdenke, so lassen sich diese wohl am besten mit einer kurzen Anekdote zusammenfassen: Wir betrachten eine alltägliche Situation in einem Labor, in dem Perowskit-Solarzellen hauptsächlich mit lösungsbasierten Abscheideverfahren hergestellt werden. Wissenschaftler A fragt Wissenschaftler B ob er bitte den Substrathalter für den Spin-Coater aus dem anderen Labor benutzen darf – irgendwie sahen die Proben mit diesem Substrathalter letztes Mal besser aus. In der Zwischenzeit regt sich Wissenschaftler C auf, dass nur noch das Lösemittel mit dem gelben Deckel vorrätig ist und nicht mehr das mit dem roten Deckel, das er sonst immer in Verwendung hatte. Wissenschaftler D und E diskutieren welche der beiden baugleichen Feinwaagen zum Abwiegen der Chemikalien denn nun besser geeignet sei, während Wissenschaftler A darum bittet, dass ab jetzt das Licht im Labor ausbleibt, weil sonst seine Solarzellen bereits beim Spin-Coaten degradieren. Der einzige Wissenschaftler, der ausschließlich mit Vakuumverfahren arbeitet, hört nur lächelnd mit, freut sich über die geringe Anzahl an Parametern in seinem Prozess, ärgert sich aber im selben Augenblick, weil nach nur wenigen Monaten im Einsatz die Turbopumpe an seiner Vakuumanlage mal wieder den Geist aufgegeben hat.

An dieser Stelle möchte ich allen meinen Dank aussprechen, deren Unterstützung mich auf dem Weg hin zur Promotion begleitet hat. Besonderer Dank gebührt meinem Doktorvater **Prof. Michael Powalla** für die Möglichkeit zur Promotion am Lichttechnischen Institut auf einem spannenden und stets herausfordernden Thema und die kontinuierliche Unterstützung bei der Entstehung dieser Arbeit. Herrn **Prof. Wolfram Jaegermann** danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Für die unzählige Unterstützung bei allen aufgetretenen Problemen gilt **Dr. Ulrich W. Paetzold** mein wohl größter Dank. Ohne dich wäre diese Promotion wohl nicht so erfolgreich verlaufen! Danke für all die Stunden Korrekturlesen für Publikationen und Dissertation und das Aushalten von so manchem “Gebruddele” – das gehört in Süddeutschland nun einmal zum Kulturgut. Danke an **Dr. Michael Hetterich** für die Unterstützung beim Thema Vakuumprozessierung, dem ewigen Kampf mit einer viel zu anfälligen Aufdampfanlage und für alle Diskussionen rund um die Vakuumtechnik.

Der Karlsruher School of Optics & Photonics (KSOP) und vor allem **Prof. Uli Lemmer** danke ich für die finanzielle Unterstützung während der ersten Jahre meiner Promotion sowie für die Bereitstellung von Geldern für Konferenzreisen in den vergangenen Jahren.

Für die wissenschaftliche Unterstützung bin ich allen Kolleginnen und Kollegen der Perowskit-Taskforce sowie dem Karlsruher Institut für Technologie dankbar. Namentlich nennen möchte ich **Raphael Schmager** und **Malte Langenhorst** für die Unterstützung, wann immer es um Optik in Perowskit-Solarzellen und insbesondere deren optische Simulation ging, **Dr. Raheleh Azmi** und **Dr. Michael Bruns** für die Untersuchungen mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie sowie **Dr. Alexander Welle** für die diversen ToF-SIMS-Messungen, die es leider nicht in diese Arbeit geschafft haben. Vielen Dank auch an **Dr. Christoph Sürgers** und **Dr. Amir-Abbas Haghighirad** für die technische und wissenschaftliche Unterstützung bei der Durchführung und Interpretation der XRD-Untersuchungen. Zu Dank bin ich auch **Prof. Dagmar Gerthsen** verpflichtet für die Möglichkeit zur unentgeltlichen Nutzung der Elektronenmikroskope am Labor für Elektronenmikroskopie (LEM) sowie **Volker Zibat** für die technische Unterstützung am Elektronenmikroskop. Für die Erstellung von FIB-Probenkanten danke ich **Patrice Brenner**, **Fabian Schackmar** und **Helge Eggers** danke ich für die erfolgreiche Zusammenarbeit beim Tintenstrahldrucken von Perowskiten mit Rekordwirkungsgraden. Für die zeitintensiven Degradationsexperimente unter UV-Bestrahlung gilt **Amjad Farooq** mein großer Dank. **Jonas Schwenzer** danke ich für den Aufbau eines Solarsimulatormessplatzes und den stetigen Input bei allen wissenschaftlichen Diskussionen. Für EQE- und Solarsimulatormessungen an Tandem-Solarzellen möchte ich mich weiter bei **Ihteaz M. Hossain** bedanken. **Dr. Adrian Mertens** danke ich für die Untersuchungen mittels Ellipsometrie.

Allen Studentinnen und Studenten, deren Betreuung ich in den vergangenen vier Jahren übernommen habe, danke ich für die Vielzahl an durchgeführten Experimenten, die zum Gelingen dieser Arbeit in erheblichem Maße beigetragen haben.

Großem Dank bin ich auch allen Kolleginnen und Kollegen von Partneruniversitäten und -instituten verpflichtet. Besonderer Dank gilt dabei **Dr. Erik Ahlswede** und **Dr. Cordula Wessendorf** vom Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg (ZSW) für die Unterstützung in meinen Anfängen der Perowskit-Forschung und für die Bereitstellung von CIGS-Solarzellen. Ich freue mich auf die weitere Zusammenarbeit in Folgeprojekten mit euch! **Dr. Erwin Lotter** sei für die LBIC-Messungen am ZSW gedankt. Danke auch an **Tim Hellmann** von der Technischen Universität Darmstadt für die Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Röntgenphotoelektronenspektroskopie. Vom Helmholtz Zentrum in Berlin danke ich **Dr. Danny Kojda** und **Dr. Klaus Habicht** für die professionelle Unterstützung bei Hall-Messungen.

Auch alle Kolleginnen und Kollegen, deren technischer und administrativer Beitrag mich in den vergangenen Jahren unterstützt hat, seien an dieser Stelle erwähnt. Danke an **Mario Sütsch mit Team** und **Felix Geislhöringer** für alle Werkstattaufträge, die stets zu meiner vollsten Zufriedenheit im Eiltempo bearbeitet wurden. Vielen Dank auch für die Unterstützung bei der Umsetzung der ein oder anderen Baumaßnahme am LTI. **Christian Kayser** und allen über die Jahre zuständigen Reinraumverantwortlichen danke ich für die technische Unterstützung im Labor. **Astrid Henne**, **Claudia Holeisen** und **Jurana Hetterich** gilt mein Dank für die Unterstützung bei allen administrativen Fragen rund um Bestellabwicklungen und Vorlesungsorganisationen.

Herzlichen Dank an alle Kolleginnen und Kollegen, deren moralische Unterstützung mich stets bei Laune gehalten hat. Danke an die Bürokollegen **Jonas**, **Diana** und **Ihteaz** für allen Spaß, den man im Büro und Labor gemeinsam hatte. Ebenso danke ich **Saba**, **Sara**, **Bahram**, **Mahdi**, **Raphael**, **Malte**, **Fabian**, **Helge** und **Simon** für alle Unterstützung und die schöne gemeinsame Zeit auch

abseits der manchmal trüben Arbeitswelt. Allen regelmäßigen Mittagessensgängern sei ebenfalls für die Ablenkung vom Laboralltag gedankt. Euch allen wünsche ich viel Erfolg auf dem noch bevorstehenden und hoffentlich nicht allzu mühsamen Weg zur Promotion!

Wenn man nach vier Monaten Schreibarbeit die Fehler in seiner eigenen Arbeit nicht mehr sieht, ist man für jede Hilfe beim Korrekturlesen dankbar. Daher möchte ich allen Freunden, Kollegen und Familienangehörigen danken, die die Suche nach den letzten Tipp- und Formatierungsfehlern übernommen haben. Danke euch für all die Unterstützung über die vergangenen Jahre der Promotion.

Falls ich irgendjemanden vergessen haben sollte, liegt das nur daran, dass ich maximal 100 Seiten schreiben sollte – was, wie man sieht, zum Scheitern verurteilt war. Natürlich gilt dir mein größter Dank...



