

Thermische Stabilität von Metall-Halogenid-Perowskit-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

M.Sc. Jonas Alexander Schwenzer

geb. in: Stuttgart

Tag der mündlichen Prüfung: 23. Juli 2020

Hauptreferent: Prof. Dr. rer. nat. Uli Lemmer
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>

“We stand now where two roads diverge. [...] The road we have long been traveling is deceptively easy, a smooth superhighway on which we progress with great speed, but at its end lies disaster. The other fork of the road — the one less traveled by — offers our last, our only chance to reach a destination that assures the preservation of the earth.”

Rachel Carson

Kurzfassung

Der Umstieg von fossilen auf regenerative Energieträger stellt eine der größten Herausforderungen dieses Jahrhunderts dar. Eine zentrale Rolle kommt hierbei der Photovoltaik zuteil. Auf der Suche nach kostengünstigeren Alternativen zur Siliziumphotovoltaik sind in den vergangenen Jahren Metall-Halogenid-Perowskite ins Rampenlicht getreten. In Perowskit-Solarzellen konnten inzwischen mit einfachen Laborprozessen Wirkungsgrade von bis zu 25,2%, die den maximalen Wirkungsgraden von Silizium sehr nahe kommen, erzielt werden.

Neben den vielen Vorteilen der Metall-Halogenid-Perowskite, wie deren einfache Prozessierbarkeit aus der flüssigen Phase, der ausgezeichneten optoelektronischen Eigenschaften und der durchstimmbaren Bandlücken, die insbesondere für Stapelsolarzellen vorteilhaft sind, gibt es derzeit noch einige Herausforderungen, bevor ein Transfer dieser Technologie vom Labor in die Industrie möglich ist. Eine dieser zentralen Herausforderungen stellt die Langzeitstabilität unter Betriebsbedingungen dar. Aus diesem Grund befasst sich diese Arbeit mit der thermischen Stabilität von Metall-Halogenid-Perowskit-Solarzellen. Hierfür werden unterschiedliche thermische Aspekte, die beim Betrieb von Solarzellen relevant sind, untersucht und Lösungsstrategien erarbeitet. Für diese Untersuchungen werden qualitativ hochwertige Perowskit-Solarzellen mit Wirkungsgraden von bis zu 21,3% eingesetzt. Die berichteten Wirkungsgrade stellen teilweise Rekorde für die verwendeten Absorberzusammensetzungen dar.

Als erster Aspekt wird in dieser Arbeit gezeigt, dass die intrinsische thermische Stabilität der Metall-Halogenid-Perowskite von deren Zusammensetzung, insbesondere der A-seitigen Kationen, abhängt. Aufgrund dieser Erkenntnis wird eine Aussage über jene Absorberzusammensetzung, die am ehesten für eine kommerzielle Anwendung in Betracht gezogen werden kann, getroffen. Mit diesem Absorber wird eine thermische Stabilität bei einer Belastung bei 85 °C für 1000 h demonstriert. Ein weiterer wichtiger Aspekt im Hinblick auf die thermische Stabilität stellt die Stabilität unter Temperaturvariationen dar. Diese sind beim Betrieb von Solarzellen unvermeidbar. Es wird gezeigt, dass in manchen Perowskit-Solarzellen der Strom innerhalb von weniger als 3 h um bis zu 80% reduziert wird, wenn diese mit realen Temperaturvariationen betrieben werden. Durch die detaillierte Analyse der Degradationsursache werden zunächst Lösungsstrategien zur Vermeidung dieser Degradation erarbeitet. Anschließend werden Perowskit-Solarzellen mit deutlich größerer Stabilität im Hinblick auf Temperaturvariationen gezeigt. Abschließend werden die Ergebnisse der Untersuchung zur intrinsischen thermischen Stabilität der Absorber und der Stabilität von Perowskit-Solarzellen, wenn diese Temperaturvariationen ausgesetzt werden, kombiniert. Neben realen Temperaturvariationen werden diese Solarzellen auch mit realen Lichtvariationen, die einen Tag-Nacht-Zyklus simulieren, betrieben.

Publikationen

Veröffentlichungen in begutachteten Fachjournalen und eingereichte Manuskripte

- **J. A. Schwenger**, T. Hellmann, B. Abdollahi Nejand, H. Hu, T. Abzieher, F. Schackmar, I. M. Hossain, P. Fassel, T. Mayer, U. Lemmer und U. W. Paetzold, „Intrinsic thermal stability and cation composition of hybrid organic-inorganic perovskites,“ eingereicht, 2020.
- **J. A. Schwenger**, 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,“ *IEEE Journal of Photovoltaics*, Vol. 10, Nr. 3, S. 777-784, 2020.
- **J. A. Schwenger**, Lucija Rakocevic, Robert Gehlhaar, Tobias Abzieher, Saba Gharibzadeh, Somayeh Moghadamzadeh, Aina Quintilla, Bryce S. Richards, Uli Lemmer und Ulrich W. Paetzold, „Temperature Variation-Induced Performance Decline of Perovskite Solar Cells,“ *ACS applied materials & interfaces*, Vol. 10, Nr. 19, S. 16390-16399, 2018.
- M. M. Byranvand, F. Behboodi-Sadabad, A. A. Eliwi, V. Trouillet, A. Welle, S. Ternes, I. M. Hossain, M. R. Khan, **J. A. Schwenger**, A. Farooq, B. S. Richards, J. Lahann und U. W. Paetzold, „Chemical Vapor Deposited Polymer Passivation Layer for Efficient and Stable Planar Perovskite Solar Cells,“ *eingereicht*, 2020.
- T. Hellmann, C. Das, T. Abzieher, **J. A. Schwenger**, M. Wussler, T. Mayer und W. Jaegermann, „Shining New Light on the Electronic Structure of Perovskite Solar Cells: Detailed Band Diagram Determination by in situ Photoemission Spectroscopy,“ *eingereicht*, 2020.
- I. M. Hossain, Y. J. Donie, R. Schmager, M. S. Abdelkhalik, M. Rienäcker, T. F. Wietler, R. Peibst, A. Karabanov, **J. A. Schwenger**, S. Moghadamzadeh, U. Lemmer, B. S. Richards, G. Gomard und U. W. Paetzold, „Nanostructured front electrodes for perovskite/c-Si tandem photovoltaics,“ *Optics Express*, Vol. 28, Nr. 6, S. 8878-8897, 2020.
- B. Abdollahi Nejand, I. M. Hossain, M. Jakoby, S. Moghadamzadeh, T. Abzieher, S. Gharibzadeh, **J. A. Schwenger**, P. Nazari, F. Schackmar, D. Hauschild, L. Weinhardt, U. Lemmer, B. S. Richards, I. A. Howard und U. W. Paetzold, „Vacuum-Assisted Growth of Low-Bandgap Thin Films ($\text{FA}_{0.8}\text{MA}_{0.2}\text{Sn}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{I}_3$) for All-Perovskite Tandem Solar Cells,“ *Advanced Energy Materials*, Vol. 10, Nr. 5, S. 1902583, 2020.
- R. Schmager, J. Roger, **J. A. Schwenger**, F. Schackmar, T. Abzieher, M. Malekshahi Byranvand, B. Abdollahi Nejand, M. Worgull, B. S. Richards und U. W. Paetzold, „Laminated Perovskite Photovoltaics: Enabling Novel Layer Combinations and Device Architectures,“ *Advanced Functional Materials*, Vol. 30, Nr. 9, S. 1907481, 2020.

-
- S. Moghadamzadeh, I. M. Hossain, M. Jakoby, B. Abdollahi Nejang, D. Rueda-Delgado, **J. A. Schwenger**, S. Gharibzadeh, T. Abzieher, M. Rahman 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*, Vol. 8, Nr. 2, 2020.
 - D. Rueda-Delgado, I. M. Hossain, M. Jakoby, **J. A. Schwenger**, T. Abzieher, I. A. Howard, B. S. Richards, U. Lemmer und U. W. Paetzold, „Solution-processed and evaporated C₆₀ interlayers for improved charge transport in perovskite photovoltaics,“ *Organic Electronics*, Vol. 77, S. 105526, 2019.
 - M. Schultes, T. Helder, E. Ahlswede, M. F. Aygüler, P. Jackson, S. Paetel, **J. A. Schwenger**, I. M. Hossain, U. W. Paetzold und M. Powalla, „Sputtered Transparent Electrodes (IO:H and IZO) with Low Parasitic Near-Infrared Absorption for Perovskite–Cu(In,Ga)Se₂ Tandem Solar Cells,“ *ACS Applied Energy Materials*, Vol. 2, Nr. 11, S. 7823–7831, 2019.
 - T. Abzieher, **J. A. Schwenger**, S. Moghadamzadeh, F. Sutterluti, 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*, Vol. 9, Nr. 5, S. 1249–1257, 2019.
 - S. Gharibzadeh, B. Abdollahi Nejang, M. Jakoby, T. Abzieher, D. Hauschild, S. Moghadamzadeh, **J. A. Schwenger**, P. Brenner, R. Schmager und A. A. Haghighirad, L. Weinhardt, U. Lemmer, B. S. Richards, I. A. Howard und U. W. Partzold, „Record Open-Circuit Voltage Wide-Bandgap Perovskite Solar Cells Utilizing 2D/3D Perovskite Heterostructure,“ *Advanced Energy Materials*, Vol. 9, Nr. 21, S. 1803699, 2019.
 - T. Abzieher, S. Moghadamzadeh, F. Schackmar, H. Eggers, F. Sutterlütli, 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*, Vol. 9, Nr. 12, S. 1802995, 2019.
 - S. Ternes, T. Börnhorst, **J. A. Schwenger**, 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*, Vol. 9, Nr. 39, S. 1901581, 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 & Interfaces*, Vol. 10, Nr. 26, S. 21985–21990, 2018.

Beiträge zu Konferenzen (nur Erstautorenschaft)

- **J. A. Schwenzen**, Tobias Abzieher, Bryce S. Richards, Uli Lemmer und Ulrich W. Paetzold, „Influence of Device Architecture and Absorber Composition on the Thermal Stability of Perovskite Solar Cells (Vortrag),“ *29th International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-29)*, Xi’an, China, 2019.
- **J. A. Schwenzen**, L. Rakocevic, T. Abzieher, D. Rueda-Delgado, R. Gehlhaar, B. S. Richards, U. Lemmer und U. W. Paetzold, „Toward a Stable Relationship: The Role of Device Architecture on the Outdoor Temperature Stability of Perovskite Solar Cells (Vortrag),“ *12th International Summit on Organic and Hybrid Photovoltaics Stability (ISOS)*, Karlsruhe, Deutschland, 2019.
- **J. A. Schwenzen**, L. Rakocevic, T. Abzieher, D. Rueda-Delgado, R. Gehlhaar, B. S. Richards, U. Lemmer und U. W. Paetzold, „Toward a Stable Relationship: The Role of Device Architecture on the Outdoor Temperature Stability of Perovskite Solar Cells (Vortrag),“ *European Materials Research Society Fall Meeting 2018 (2018 E-MRS Fall)*, Warschau, Polen, 2018.
- **J. A. Schwenzen**, 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 (Vortrag, nominiert für den Best Student Paper Award),“ *7th IEEE World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (WCPEC)*, Waikoloa, USA, 2018.
- **J. A. Schwenzen**, L. Rakocevic, R. Gehlhaar, U. Lemmer und U. W. Paetzold, „Effect of Temperature Cycling on Perovskite PV Performance (Poster),“ *3rd International Conference on Perovskite Solar Cells and Optoelectronics (PSCO-2017)*, Oxford, Großbritannien, 2017.

Veröffentlichungen in Konferenzproceedings

- S. Gharibzadeh, B. Abdollahi Nejang, M. Jakoby, T. Abzieher, S. Moghadamzadeh, **J. A. Schwenzen**, P. Brenner, R. Schmager, A. Abbas Haghghirad, U. Lemmer, B. S. Richards, I. A. Howard, U. W. Paetzold, „High Open-Circuit Voltage in Wide-Bandgap Perovskite Photovoltaics with Passivation Layers Based on Large Cations,“ *Proceedings zur 46. IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, S. 95, 2019
- **J. A. Schwenzen**, 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 (Vortrag, nominiert für den Best Student Paper Award),“ *Proceedings zur 7. IEEE World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (WCPEC)*, S. 2816, 2018.
- T. Abzieher, **J. A. Schwenzen**, 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 (WCPEC)*, S. 2803, 2018

Betreute studentische Arbeiten

- Daniel Held: „Stabilität von 2D-3D-Perowskit-Solarzellen,“ Masterarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, Februar 2020.
- Piyush Kalra: „Reduced Thermal Degradation in Perovskite Solar Cells by Interfacial Engineering Using Solution Processed Polymer Layer,“ Masterarbeit, Indian Institute of Technology Indore, Juni 2019.
- Rohan Pokratath: „Stability Studies on Perovskite Solar Cells,“ Masterarbeit, Indian Institute of Technology Bombay, Juni 2019.
- Franziska Fürniß: „Temperaturabhängigkeit des Wirkungsgrads in Perowskit-Solarzellen,“ Bachelorarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, November 2018.
- Johannes Hofmann: „Zinndioxid als Elektronenleiter in Perowskitsolarzellen,“ Bachelorarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, August 2018.
- Florian Chiapello: „Temperaturabhängige Untersuchungen an Perowskit-Solarzellen,“ Bachelorarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, Dezember 2017.
- Klaudia Filipek: „Optimierung von Zinnoxid als elektronselektive Kontaktschicht in Perowskitsolarzellen,“ Forschungsprojekt im Studiengang Optics & Photonics, August 2017
- Rupesh Kumar: „Lead Free Perovskite Solar Cells,“ Masterarbeit, Indian Institute of Technology Delhi, April 2017.
- Agit Basibüyük: „Herstellung eines temperierbaren Halters für I/U-Messungen,“ Bachelorarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, September 2016.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Motivation	1
1.2	Wissenschaftliche Zielsetzung dieser Arbeit	4
1.3	Gliederung dieser Arbeit	5
2	Theoretische Grundlagen	7
2.1	Eigenschaften von Metall-Halogenid-Perowskiten	8
2.1.1	Kristallographische Eigenschaften	8
2.1.2	Optoelektronische Eigenschaften	12
2.2	Funktionsweise und Eigenschaften von Perowskit-Solarzellen	13
2.2.1	Funktionsprinzip	13
2.2.2	Ersatzschaltbilder	14
2.2.3	Strom-Spannungs-Kennlinie	17
2.2.4	Aufbau von Perowskit-Solarzellen	20
2.2.5	Strom-Spannungs-Hysterese	23
2.2.6	Aktuelle Herausforderungen in Perowskit-Solarzellen	24
2.3	Temperatureffekte in Solarzellen	26
2.3.1	Temperaturkoeffizienten	27
2.3.2	Temperaturabhängige Solarzellenkenngrößen	27
2.4	Thermische Degradation in Perowskit-Solarzellen	30
2.4.1	Degradation im Absorber	31
2.4.2	Degradation in den Kontaktmaterialien	33
2.4.3	Strategien zur Erhöhung der thermischen Stabilität	33
3	Herstellungs- und Charakterisierungsmethoden	35
3.1	Herstellung der Perowskit-Solarzellen	36
3.1.1	Rotationsbeschichtung	38
3.1.2	Thermische Verdampfung	39
3.1.3	Liste der verwendeten Materialien	40
3.2	Charakterisierung	40
3.2.1	Strom-Spannungs-Kennlinie und Wirkungsgradbestimmung	40
3.2.2	Externe Quantenausbeutemessung	45
3.2.3	UV/VIS-Spektroskopie	46
3.2.4	Röntgenbeugung	46
3.2.5	Rasterelektronenmikroskopie	47
3.2.6	Röntgenphotoelektronenspektroskopie	47

4	Kationenabhängige intrinsische thermische Stabilität	49
4.1	Motivation und Zielsetzung	50
4.2	Methodik	51
4.3	Experimentelle Details	53
4.4	Untersuchung des Effekts der Lagerungsbedingung	55
4.5	Veränderungen der Materialzusammensetzung durch die thermische Belastung	57
4.5.1	Veränderung der Absorber	57
4.5.2	Effekte an den Oberflächen der Absorber	64
4.6	Perowskit-Solarzellen mit thermisch belasteten Absorbern	68
4.6.1	Bestimmung der Kennwerte aus den Strom-Spannungs-Kennlinien	68
4.6.2	Berücksichtigung der Mismatch-Faktoren	69
4.6.3	Kurzschlussströme in Abhängigkeit der thermischen Belastung	69
4.6.4	Leerlaufspannungen in Abhängigkeit der thermischen Belastung	73
4.6.5	Füllfaktoren in Abhängigkeit der thermischen Belastung	74
4.6.6	Wirkungsgrade in Abhängigkeit der thermischen Belastung	75
4.6.7	Unterscheidung der thermischen Stabilitäten von FAPI- und FACs-Absorbern	77
4.7	Zusammenfassung und Ausblick	79
5	Durch Temperaturvariationen hervorgerufene Degradation in Perowskit-Solarzellen	81
5.1	Motivation und Zielsetzung	82
5.2	Methodik	83
5.3	Experimentelle Details	84
5.4	Charakterisierung der verwendeten Perowskit-Solarzellen	85
5.4.1	Stabilität unter Standardtestbedingungen	85
5.4.2	Hysterese in Abhängigkeit von der Temperatur	86
5.4.3	Kennwerte	87
5.5	Temperaturabhängige Leerlaufspannung	87
5.5.1	Transientes Verhalten	87
5.5.2	Temperaturkoeffizienten	87
5.6	Temperaturabhängiger Strom	90
5.6.1	Transientes Verhalten	91
5.6.2	Konstante Temperaturen	92
5.6.3	Temperaturvariationen	93
5.6.4	Feldabhängige Degradation	94
5.6.5	Reversibilität der Degradation	95
5.6.6	Diskussion zur Degradationsursache	95
5.7	Performance unter realen Außentemperaturen	98
5.8	Zusammenfassung und Ausblick	100
6	Strategien zur Vermeidung der Degradation auf Grund von Temperaturvariationen	103
6.1	Motivation und Zielsetzung	104
6.2	Methodik	104
6.3	Experimentelle Details	106
6.4	Charakterisierung der verwendeten Perowskit-Solarzellen	107
6.5	Variation der elektronen- und lochselektiven Kontaktschichten	109
6.5.1	<i>p-i-n</i> -Konfiguration	109

6.5.2	<i>n-i-p</i> -Konfiguration	111
6.6	Variation der Absorberzusammensetzung	114
6.7	Variation der Prozessierungsmethode	115
6.8	Performance unter realen Außentemperaturen	117
6.9	Zusammenfassung und Ausblick	119
7	Erweiterter Ausblick: Reale Temperatur-Licht-Zyklen in Perowskit-Solarzellen	123
7.1	Motivation und Zielsetzung	124
7.2	Methodik	125
7.3	Wirkungsgrad unter realen Temperatur-Licht-Zyklen	127
7.4	Zusammenfassung und Ausblick	129
8	Zusammenfassung und Ausblick	131
8.1	Zusammenfassung und Fazit	131
8.2	Ausblick	133
	Anhang	135
	Literaturverzeichnis	149
	Abbildungsverzeichnis	183
	Tabellenverzeichnis	187
	Danksagung	190

Kapitel 1

EINLEITUNG

1.1 Motivation

Mit der industriellen Revolution begann eine kontinuierlich wachsende Nachfrage nach elektrischer Energie. Selbst mehr als 250 Jahre nach Beginn dieser eingreifenden Veränderung des Wirtschaftssektors steigt der jährliche Energieverbrauch weiter an. In den vergangenen 50 Jahren hat sich dieser mehr als verdoppelt [1,2]. Aufgrund der stetig wachsenden Weltbevölkerung ist in absehbarer Zeit kein Ende dieser Entwicklung zu erwarten. Zur Bereitstellung des wachsenden Energiebedarfs werden derzeit, mit einem Anteil von 80 % am weltweiten Energiemix, größtenteils fossile Energieträger verwendet [3]. Diese sind durch Zersetzung von Pflanzen und Tieren entstanden. Sie entstammen daher indirekt der durch die Sonne auf die Erde abgestrahlten Energie, die mittels Photosynthese umgewandelt wurde. Bei der Umwandlung von fossiler Energie in elektrische Energie, die durch Verbrennung der fossilen Energieträger geschieht, wird zwangsweise Kohlenstoffdioxid freigesetzt. Hierdurch ist die globale Kohlenstoffdioxidkonzentration in der Atmosphäre von etwa 280 Anteile pro Millionen vor der industriellen Revolution auf etwa 410 Anteile pro Millionen im Jahr 2019 angestiegen [4,5]. Zum Vergleich: In den 800.000 Jahren vor dem 20. Jahrhundert war diese Konzentration niemals größer als 300 Anteile pro Millionen [4]. Aufgrund der Tatsache, dass Kohlendioxid als Treibhausgas neben den anderen Treibhausgasen, deren Konzentration in der Atmosphäre in den vergangenen Jahrzehnten sprunghaft angestiegen sind, zum anthropogenen Treibhauseffekt beiträgt, ist die Nutzung fossiler Energieträger eine Ursache dieses Effekts. Die Auswirkungen des anthropogenen Klimawandels lassen sich anhand der durchschnittlichen Jahrestemperaturen ablesen. Im Zeitraum zwischen 1880 und 2019 lagen die acht wärmsten Jahre im vergangenen Jahrzehnt, die zehn heißesten Jahre seit 1880 liegen alle weniger als 25 Jahre zurück [6]. Diese Entwicklung führte zu einem weltweiten Konsens in der Klimapolitik in Form des Übereinkommens von Paris. In diesem haben sich mehr als 180 Länder dazu bereit erklärt, den Anstieg der Jahresmitteltemperatur auf weniger als 2 °C im Vergleich zur vorindustriellen Zeit zu begrenzen [7]. Dies führt unweigerlich zu der Konsequenz, dass sich die globalen Treibhausgasemissionen in den kommenden Jahrzehnten jeweils etwa halbieren müssen [8,9].

Zur Reduktion der Kohlendioxidemissionen des Energiesektors haben sich in den vergangenen Jahrzehnten unter anderem die Windenergie, Photovoltaik, Wasserkraft, Geothermie und Bioenergie etabliert. Aufgrund der stetig fallenden Kosten und der enormen

Energie, die durch die Sonne auf die Erde trifft, nimmt die Photovoltaik hierbei eine besondere Rolle ein [10,11]. Derzeit kommen mit einem Marktanteil von über 90 % hauptsächlich Solarmodule mit Siliziumabsorbern zum Einsatz [12]. Diese wurden bereits in der ersten Solarzelle im Jahre 1954 verwendet [13]. Die stetige Optimierung dieser Technologie führte dazu, dass bereits 2018 in Deutschland die Stromgestehungskosten von Photovoltaik Freianlagen ($> 2\text{MW}_p$) geringer waren als die aller anderen, auch konventioneller, etablierten Energiequellen [11]. Gleichzeitig bleiben insbesondere kleine Photovoltaik Dachanlagen ($5\text{-}15\text{ kW}_p$), bei denen die Stromgestehungskosten etwa doppelt so groß sind wie bei Freianlagen, im Vergleich zu konventionellen Energiequellen unrentabel [11]. Aufgrund der für die Photovoltaik notwendigen Fläche ist neben dem Betrieb großer Freiflächenanlagen allerdings auch der Betrieb auf Dächern für ein erfolgreiches Gelingen der Energiewende unabdingbar.

Als möglicherweise kostengünstigere Alternative zu siliziumbasierter Photovoltaik gelten seit dem vergangenen Jahrzehnt Perowskit-Solarzellen. Über diese wurde erstmals im Jahre 2006 mit einem Wirkungsgrad von 2,2 % berichtet [14]. Aufgrund zahlreicher Optimierungen konnte der Rekordwirkungsgrad immer weiter angehoben werden und beträgt derzeit 25,2 % [15]. Diese Entwicklung wird einerseits den für Solarzellen optimalen optoelektronischen Eigenschaften der Perowskitabsorber zugesprochen. Diese umfassen einen hohen Absorptionskoeffizient, eine geringe Exzitonenbindung, eine geeignete Bandlücke und gute Transporteigenschaften für Ladungsträger [16]. Andererseits wurde die Optimierung durch die einfache Möglichkeit, Perowskit-Solarzellen mit hohen Wirkungsgraden mit geläufigen Beschichtungsmethoden flüssig zu produzieren, erleichtert [17]. Bei den Absorbern in diesen Solarzellen handelt es sich um hybrid organisch-anorganische Metall-Halogenid-Perowskite mit einer klassischen ABX_3 Perowskitstruktur. Als einfach positiv geladene A-seitige Kationen werden in der Regel organische Materialien wie Methylammonium oder Formamidinium, sowie anorganische Materialien wie Caesium und Rubidium verwendet. Das zweifach positiv geladene metallische Kation ist üblicherweise Blei, teilweise kommt auch Zinn zum Einsatz. Der X-Gitterplatz wird in diesen Perowskiten von einem einfach negativ geladenen Halogenid, entweder Bromid oder Iodid, besetzt. Die Variabilität in der Materialwahl führte in den vergangenen Jahren zu einer überwältigenden Zahl an verschiedenen Perowskitstöchiometrien, die in Veröffentlichungen zum Einsatz kamen. Unter anderem führt diese Variabilität bei der Zusammensetzung zu einer Durchstimmbarkeit der Bandlücken der Perowskitabsorber [18,19]. Die zahlreichen Vorteile und bereits erzielten Erfolge der Perowskitphotovoltaik führten dazu, dass mehrere Firmen wie Oxford PV und Saule Technologies an einer Transition dieser Technologie vom Labor in die Industrie arbeiten. Allerdings müssen derzeit noch einige Herausforderungen überwunden werden, bevor eine kommerzielle Nutzung von Perowskit-Solarzellen denkbar ist. Eine der größten Herausforderungen stellt hierbei deren geringe Langzeitstabilität dar.

Die Bedeutung der Langzeitstabilität für die Erfolgsaussichten der Perowskitphotovoltaik lässt sich anhand eines Vergleiches¹ der zu erwartenden Stromgestehungskosten mit denen von Siliziummodulen ableiten. In Abbildung 1.1 a) sind die maximalen Modulkosten von Perowskitmodulen in Abhängigkeit der Lebensdauer und des Wirkungsgrads der Module aufgetragen. Sind die Modulkosten des Perowskitmoduls höher, so wären Siliziummodule für diesen Fall rentabler und umgekehrt. Gleichzeitig ist noch ein Best Case Szenario, welches von Song et al. für den Fall eines kostengünstigsten Schichtstapels be-

¹Die hier gezeigte Berechnung wurde mit den von Song et al. in [20] getroffenen Annahmen mit Anpassungen für Süddeutschland durchgeführt. Genauere Informationen zur Methodik sind im Anhang zu finden.

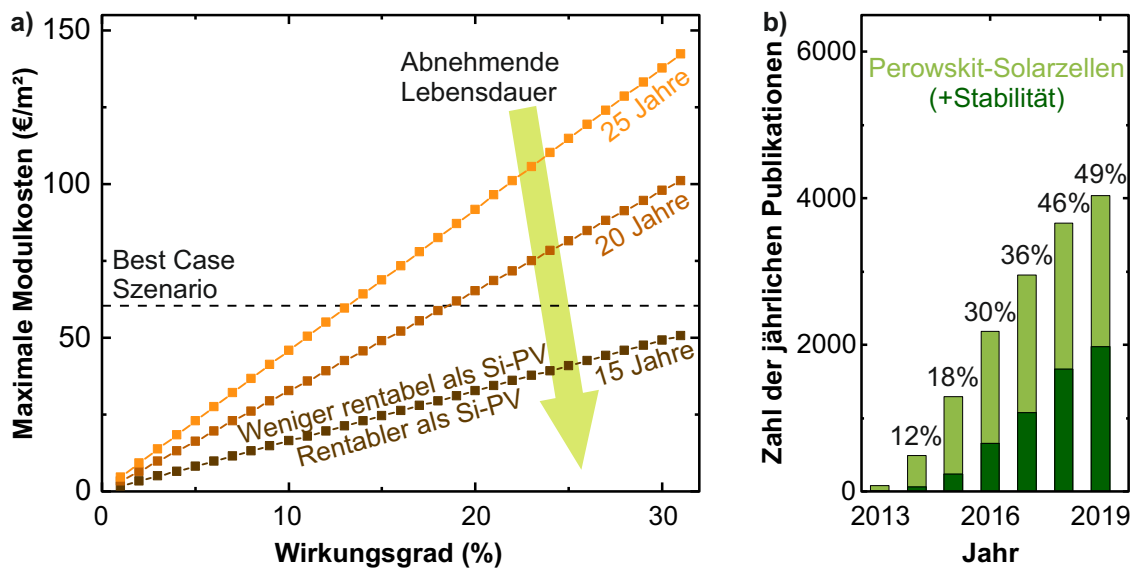


Abbildung 1.1: Bedeutung der Langzeitstabilität von Perowskit-Solarmodulen für deren Wettbewerbsfähigkeit gegenüber Silizium-Solarmodulen a). Bei einer Lebensdauer unterhalb von 20 Jahren sind Silizium-Solarmodule unabhängig vom Wirkungsgrad des Perowskit-Solarmoduls rentabler. Abbildung b) zeigt die jährlichen Publikationen zum Thema Perowskit-Solarzellen und den Anteil derer (siehe Prozentzahlen), die sich mit dem Thema Stabilität befassen. Die Zahlen entstammen einer Web of Science Suche mit den Suchwörtern „perovskite solar cell*“ und „perovskite solar cell* stability“.

rechnet wurde, angegeben [20]. In diesem Fall würden außer dem Perowskit keine der in Rekord Perowskit-Solarzellen verwendeten Schichten zum Einsatz kommen. Entsprechend wäre auch von einem deutlich geringeren Wirkungsgrad auszugehen. Für Lebensdauern unterhalb von 11 Jahren wären unabhängig vom Wirkungsgrad selbst kostenlose Perowskitmodule weniger rentabel als Siliziummodule. Aus Abbildung 1.1 a) geht hervor, dass Perowskitmodule mindestens über eine Lebensdauer von 20 Jahren verfügen müssten, um eine ernstzunehmende Konkurrenz zu Siliziummodulen darzustellen. Der Wirkungsgrad der Module ist im Vergleich zur Lebensdauer hingegen zweitrangig. Interessanterweise lag am Anfang der Forschung an Perowskit-Solarzellen der Forschungsschwerpunkt dennoch auf der Maximierung des Wirkungsgrads. Entsprechend wurde das Thema Stabilität zu Beginn dieser Arbeit nur in einem geringen Anteil der Publikationen behandelt (siehe Abbildung 1.1 b)). Inzwischen wird in nahezu jeder zweiten Veröffentlichung auf dieses Thema eingegangen. Hierbei ist allerdings zu beachten, dass „Stabilität“ in Bezug auf Perowskit-Solarzellen unterschiedliche Bedeutungen haben kann. Oftmals wird hiermit die kurzzeitige Stabilität im Bereich von 5 Minuten am Betriebspunkt maximaler Leistung und nicht etwa die Langzeitstabilität gemeint. Im Hinblick auf die Langzeitstabilität existiert derzeit noch eine Diskrepanz zwischen den notwendigen 20 Jahren und den in Forschungsarbeiten häufig präsentierten Stabilitäten über 1000 Stunden ($\cong 0,11$ Jahren) [21, 22, 23].

Zu den limitierenden Faktoren der Langzeitstabilität von Perowskit-Solarzellen gehören unter anderem die Degradationen einiger Perowskitabsorber und anderen verwendeten Materialien bei Kontakt mit Sauerstoff, Wasser und erhöhten Temperaturen [24, 25, 26]. Da gezeigt werden konnte, dass die Stabilität hinsichtlich Sauerstoff und Wasser durch

industriell etablierte Verkapselungsprozesse erheblich verbessert werden kann [27], stellen Temperatureinflüsse, die beim Betrieb der Solarzellen nicht zu vermeiden sind, derzeit die größte Herausforderung dar. Daher ist ein vollumfängliches Verständnis des Temperatureinflusses auf Perowskit-Solarzellen essentiell. Unter anderem muss der Einfluss der Perowskitzusammensetzung auf die intrinsische thermische Stabilität untersucht werden. Außerdem sollten Temperaturkoeffizienten ermittelt werden, um zuverlässige Modellierungen der Energieausbeute zu ermöglichen. Weiterhin gilt es, effektive Diffusionsbarrieren zu finden. Schließlich sollte auch der Einfluss von Temperaturvariationen auf Perowskit-Solarzellen untersucht werden. Einige der genannten Aspekte werden im Rahmen dieser Arbeit genauer analysiert.

1.2 Wissenschaftliche Zielsetzung dieser Arbeit

Aus den zuvor genannten Herausforderungen im Hinblick auf die thermische Stabilität von Perowskit-Solarzellen geht hervor, dass insbesondere der Einfluss der Perowskitzusammensetzung auf die thermische Stabilität sowie die Stabilität unter Temperaturvariationen, die beim Betrieb zu erwarten sind, bisher unzureichend erforscht sind. Entsprechend wird der Fokus dieser Arbeit auf diese beiden Aspekte gelegt. Aufgrund der limitierten Messkapazitäten und der für zuverlässige Interpretationen notwendigen Statistik werden je nach Untersuchung Zeiträume von wenigen Stunden bis eintausend Stunden gewählt. Die konkreten wissenschaftlichen Ziele dieser Arbeit sind:

1. Systematische Einordnung der intrinsischen thermischen Stabilitäten von üblicherweise verwendeten Zusammensetzungen in Metall-Halogenid-Perowskiten in Abhängigkeit ihrer A-seitigen Kationen.
2. Untersuchung der Auswirkung von thermischem Stress in dünnen Perowskitschichten auf die optoelektronischen Eigenschaften der aus ihnen hergestellten Perowskit-Solarzellen.
3. Bestimmung der Temperaturkoeffizienten der Leerlaufspannung in Perowskit-Solarzellen.
4. Erarbeitung eines Verständnisses für durch Temperaturvariationen hervorgerufene Effekte in Perowskit-Solarzellen.
5. Demonstration von Perowskit-Solarzellen, die, im für den Betrieb relevanten Temperaturbereich, bei Temperaturvariationen mit einem realen Außentemperaturprofil für einen Zeitraum von mehreren Stunden stabil sind.
6. Prognose für einen Perowskit-Solarzellen-Schichtstapel, der unter realen Temperatur-Licht-Zyklen stabil ist.

Als Synthese der Ziele 1-5 stellt Ziel 6 eine Schlussfolgerung für zukünftige Forschungsarbeiten zur Langzeitstabilität von Perowskit-Solarzellen dar. Neben den wissenschaftlichen Zielen lag vor allem zu Beginn der Arbeit der Fokus auf der Erstellung eines reproduzierbaren Herstellungsprotokolls für Perowskit-Solarzellen mit ausreichend großen Wirkungsgraden zur Durchführung der Untersuchung. Die verwendeten Herstellungsprotokolle wurden im Laufe der Arbeit immer weiter optimiert. Weiterhin wurde ein Messplatz zur zuverlässigen Charakterisierung der Wirkungsgrade der Perowskit-Solarzellen etabliert. Die Durchführung dieser Arbeit erfolgte am Lichttechnischen Institut des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT).

1.3 Gliederung dieser Arbeit

Diese Arbeit ist in 8 Kapitel aufgeteilt. Zunächst wird in Kapitel 1 die Problemstellung motiviert. Gleichzeitig wird eine wissenschaftliche und gesellschaftliche Einordnung des Themas vorgenommen. Daraufhin werden die wissenschaftlichen Ziele dieser Arbeit definiert. In Kapitel 2 wird auf die theoretischen Grundlagen, die zum Verständnis der durchgeführten Untersuchung essentiell sind, eingegangen und ein Überblick über den aktuellen Stand der Forschung gegeben. Die behandelten Themen umfassen die Materialeigenschaften der verwendeten Metall-Halogenid-Perowskit-Solarzellen, insbesondere die kristallographischen Eigenschaften und die optoelektronischen Eigenschaften. Weiterhin wird der Aufbau und die Funktionsweise der verwendeten Perowskit-Solarzellen diskutiert und auf aktuelle Herausforderungen in der Perowskit-Solarzellenforschung eingegangen. Schließlich wird ein Überblick über reversible und nicht reversible Temperatureffekte in klassischen Solarzellen und in Perowskit-Solarzellen gegeben. Die für diese Arbeit verwendeten Herstellungsschritte und Charakterisierungsmethoden werden in Kapitel 3 beschrieben. Die meisten Schichten werden mittels Rotationsbeschichtung aufgebracht, für manche Schichten werden hingegen Verdampfungsprozesse verwendet. Die wissenschaftlichen Ziele 1 und 2 werden in Kapitel 4 behandelt. Hierfür wird eine systematische Studie der intrinsischen thermischen Degradation geläufiger Perowskitzusammensetzungen in Abhängigkeit ihrer A-seitigen Kationen durchgeführt. Aus den thermisch belasteten Perowskitsschichten werden anschließend Perowskit-Solarzellen hergestellt, um Einflüsse der Degradation auf die photovoltaischen Parameter zu untersuchen. Als Ergebnis dieser Studie kann eine Empfehlung für die optimale Perowskitzusammensetzung im Hinblick auf die Langzeitstabilität unter thermischer Belastung ausgesprochen werden. In Kapitel 5 wird der Einfluss von Temperaturvariationen auf unterschiedliche photovoltaische Parameter von Perowskit-Solarzellen analysiert. Zunächst werden die Temperaturkoeffizienten der Leerlaufspannung (Ziel 3) bestimmt und mit den Temperaturkoeffizienten etablierter Photovoltaiktechnologien verglichen. Gleichzeitig werden Grenzen der Bestimmung von Temperaturkoeffizienten in Perowskit-Solarzellen aufgezeigt. Im Anschluss wird ein zuvor unerkannter Degradationsmechanismus, der in Perowskit-Solarzellen auftritt, wenn diese mit Temperaturvariationen betrieben werden, aufgezeigt und anhand verschiedener Charakterisierungen analysiert. Schließlich werden die gewonnenen Erkenntnisse mit vergleichbaren Effekten, die in der Literatur beschrieben wurden, verglichen, um die Ursache der Degradation zu diskutieren (Ziel 4). Angetrieben durch diese Erkenntnisse werden im darauffolgenden Kapitel 6 mehrere Lösungsansätze hinsichtlich ihrer Effektivität zur Vermeidung dieser Degradation untersucht. Hierfür wird eine Vielzahl an verschiedenen Schichtstapeln erprobt und miteinander verglichen. Als Konsequenz dieser Untersuchung können mehrere Perowskit-Solarzellen gezeigt werden, die beim Betrieb mit realen Außentemperaturprofilen stabil sind (Ziel 5). In Kapitel 7 werden die Ergebnisse der vorherigen drei Kapitel kombiniert. Entsprechend wird ein intrinsisch thermisch stabiler Absorber in Perowskit-Solarzellen, die beim Betrieb mit Temperaturvariationen stabil sind, hergestellt (Ziel 6). Anschließend werden zukünftige Forschungsarbeiten am KIT zur thermischen Stabilität von Metall-Halogenid-Perowskit-Solarzellen anhand von realen Temperatur-Licht-Zyklen motiviert. Abschließend wird in Kapitel 8 eine Zusammenfassung über die Forschungsergebnisse dieser Arbeit und deren Einordnung in den wissenschaftlichen Gesamtkontext gegeben. Weiterhin richtet sich der Ausblick auf Forschungsfragen, die auf diese Arbeit aufbauen.

Kapitel 2

THEORETISCHE GRUNDLAGEN

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen diskutiert, die für das Verständnis der in den darauffolgenden Kapiteln präsentierten Ergebnisse essentiell sind. Zunächst wird hierbei auf die Eigenschaften der Metall-Halogenid-Perowskite eingegangen, die als Absorbermaterial in den verwendeten Perowskit-Solarzellen zum Einsatz kommen. Anschließend werden theoretische Grundlagen der Photovoltaik mit explizitem Bezug auf Perowskit-Solarzellen behandelt. Temperatureffekte in Halbleitern und Solarzellen werden daraufhin vorgestellt. Abschließend wird noch ein kurzer Literaturüberblick zum aktuellen Verständnis der thermischen Degradation in Perowskit-Solarzellen gegeben.

2.1 Eigenschaften von Metall-Halogenid-Perowskiten

Metall-Halogenid-Perowskite wurden bereits im Jahr 1893 das erste Mal synthetisiert [28]. Zu diesem Zeitpunkt richtete sich der Fokus der Forschung ausschließlich auf anorganische Perowskite mit der Summenformel CsPbX_3 , wobei X für die Halogenide Iod, Brom und Chlor steht. Anschließend wurden diese Perowskite kaum beachtet. Erst in den 1950er und 1960er Jahren wurden ihre kristallographischen Eigenschaften untersucht [29, 30, 31]. In den 1970er Jahren wurden die Zusammensetzungen dann entscheidend verändert: Zunächst wurde Blei durch Zinn ersetzt [32] und später der erste hybrid organisch-anorganische Metall-Halogenid-Perowskit $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBr}_x\text{I}_{3-x}$ vorgestellt [33]. Etwas später konnten auch die für diese Arbeit relevanten bleihaltigen Perowskite zum ersten Mal synthetisiert werden [34]. Obwohl D. Weber im Jahr 1978 anmerkte, dass „Untersuchungen über photoelektrische Eigenschaften“ [34] noch ausstehen, lag der Fokus in der Forschung an diesen Materialien in den folgenden drei Jahrzehnten weiterhin auf deren strukturellen Eigenschaften [35, 36, 37, 38, 39, 40]. Erst im Jahre 2006 wurde die erste Perowskit-Solarzelle mit einem Wirkungsgrad von 2,2 % hergestellt [14]. Vierzehn Jahre später beträgt der zertifizierte Rekordwirkungsgrad bereits 25,2 % [15]. Diese rasante Entwicklung war nur aufgrund der herausragenden Materialeigenschaften und der einfachen Prozessierbarkeit der hybrid organisch-anorganischen Metall-Halogenid-Perowskite möglich. Im Folgenden wird daher näher auf ihre kristallographischen und optoelektronischen Eigenschaften eingegangen.

2.1.1 Kristallographische Eigenschaften

Perowskite sind eine Materialklasse mit derselben Kristallstruktur wie das von Gustav Rose entdeckte und nach dem russischen Mineralogen Lew Perowski benannte Material CaTiO_3 (Perowskit) [41]. Perowskite verfügen über eine ABX_3 Zusammensetzung, wobei A und B Kationen darstellen und X ein Anion ist. Außerdem bezeichnet die Perowskit-Struktur eigentlich Verbindungen, die in einer kubischen Kristallstruktur mit der kristallographischen Raumgruppe $Pm\bar{3}m$ vorliegen [42]. In dieser Kristallstruktur sind $[\text{BX}_3]$ Oktaeder an den Ecken miteinander verbunden und die A-Kationen befinden sich in der Mitte von acht solchen Oktaedern. Allerdings kristallisiert CaTiO_3 bei Raumtemperatur aufgrund einer durch den Ionenradius von Ca^{2+} Kationen ausgelösten Verzerrung nicht in dieser Struktur, sondern in einer orthorhombischen Struktur [43, 44]. Ein Beispiel für einen Perowskit, der hingegen in der kubischen Raumgruppe kristallisiert, ist SrTiO_3 [45]. Zur Berechnung einer möglichen Verzerrung kann der empirische Goldschmidtsche Toleranzfaktor t verwendet werden [46]:

$$t = \frac{R_A + R_X}{\sqrt{2}(R_B + R_X)} \quad (2.1)$$

Hierbei stehen R_A , R_B und R_X für die Ionenradien der Materialien A, B und X im ABX_3 Perowskit. Jedoch bestehen bei der Interpretation des Toleranzfaktors Widersprüche. Goldschmidt ging davon aus, dass ein Wert zwischen $0,8 < t < 1,0$ für eine Perowskitstruktur notwendig ist. Für geringere Werte bildet sich eine Korundstruktur aus. Bei größeren Werten als 1,0 bildet sich eine trigonale oder eine orthorhombische Struktur aus [46]. Anderswo wird über eine Deformation zur orthorhombischen Struktur für Materialien, deren Toleranzfaktoren etwas größer als 0,8 sind, berichtet [47]. Gleichzeitig wurde ein Unterschied für ferroelektrische Perowskite und antiferroelektrische Perowskite gefunden. So wurde berichtet, dass für antiferroelektrische Perowskite $0,78 \leq t \leq 1,00$ gelten muss, wohingegen in ferroelektrischen Perowskiten $0,78 \leq t \leq 1,05$ gilt [48]. Im

Hinblick auf die hierin verwendeten hybriden organisch-anorganischen Metall-Halogenid-Perowskite besteht derzeit eine offene Debatte, ob diese ferroelektrische Eigenschaften aufweisen oder nicht [49, 50, 51, 52]. Daher sollte der Goldschmidtsche Toleranzfaktor für diese Materialklasse auch eher als Orientierung und nicht zur absoluten Interpretation, ob eine Materialzusammensetzung eine Perowskitstruktur ausbilden kann, herangezogen werden.

In hybriden organisch-anorganischen Metall-Halogenid-Perowskiten werden neben den anorganischen Elementen Blei, Iod, Caesium und Brom auch organische Kationen wie Methylammonium (CH_3NH_3 , MA) und Formamidinium ($\text{CH}(\text{NH}_2)_2$, FA) verwendet. In diesen Perowskiten wird die Berechnung des Toleranzfaktors durch die Bestimmung der Radien der organischen Kationen aufgrund der Asymmetrien und Wasserstoffbrückenbindungen erschwert [53]. In der Literatur wird hierfür als Lösung die Bestimmung eines effektiven Radius, der sich aus einer Summe des Massenradius und des Ionenradius zusammensetzt, vorgeschlagen [54]. Der Massenradius ist hierbei der Abstand zwischen dem Masseschwerpunkt des Moleküls und dem Atom mit dem größten Abstand, ausgenommen von Wasserstoffatomen. Zusätzlich wird dann der Ionenradius dieses Atoms hinzuaddiert. Eine Übersicht über die effektiven Ionenradien der in dieser Arbeit verwendeten Ionen, die in Perowskiten mit einer $(\text{MA}_x\text{FA}_{1-x})_y\text{Cs}_{1-y}\text{PbI}_z\text{Br}_{3-z}$ Zusammensetzung resultieren, ist in Tabelle 2.1 dargestellt. Hierbei stehen MA und FA für Methylammonium und Formamidinium. Für die Indizes gilt $0 \leq x, y \leq 1$; $0 \leq z \leq 3$. In Abbildung 2.1 sind die Goldschmidtschen Toleranzfaktoren in Abhängigkeit der A-seitigen Kationenzusammensetzung und der Halogenidzusammensetzung dargestellt. Die Bedingung $0,8 < t < 1,0$ ist für alle Perowskite ohne Brom erfüllt, für hohe Formamidinium- und Bromkonzentrationen ist der Toleranzfaktor größer als 1,0 (siehe Abbildung 2.1 b). Falls diese Perowskite nicht ferroelektrisch sind, können diese daher unter Berücksichtigung des Toleranzfaktors nicht in einer Perowskitstruktur existieren. Für die Perowskite mit nur einem A-seitigen Kation und ausschließlich Iod als Halogen betragen die Toleranzfaktoren 0,91 für MAPbI_3 , 0,99 für FAPbI_3 und 0,85 für CsPbI_3 . Bei dieser Betrachtung wurde angenommen, dass sich die effektiven Ionenradien aus den anteilig gewichteten effektiven Radien in Tabelle 2.1 ergeben. Aus der Abhängigkeit des Toleranzfaktors von den A-seitigen Kationen und den Halogeniden ergibt sich, dass die Kristalldimensionen hauptsächlich durch die A-seitigen Kationen bestimmt werden.

Ähnlich wie im CaTiO_3 Perowskit kristallisiert aufgrund von Verzerrungen keine der Perowskit-Zusammensetzungen mit nur einem A-seitigen Kation und Iod als Halogen bei Raumtemperatur in der kubischen $Pm\bar{3}m$ Raumgruppe. Die tatsächlichen Kristallstrukturen bei Raumtemperatur sind in Abbildung 2.2 dargestellt. Der Methylammoniumbleiiodid

Tabelle 2.1: Effektive Ionenradien für die in dieser Arbeit in Perowskiten verwendeten Ionen unter Annahme einer idealen kubischen Struktur (Koordinationszahl 6 für das B-Kation, Koordinationszahl 12 für das A-Kation).

Ion	Halbstrukturformel	Radius (pm)	Quelle
Methylammonium	$[(\text{CH}_3)\text{NH}_3]^+$	217	[54]
Formamidinium	$[\text{NH}_2(\text{CH})\text{NH}_2]^+$	253	[54]
Caesium	Cs^+	188	[55]
Blei	Pb^{2+}	119	[55]
Iodid	I^-	220	[55]
Bromid	Br^-	196	[55]

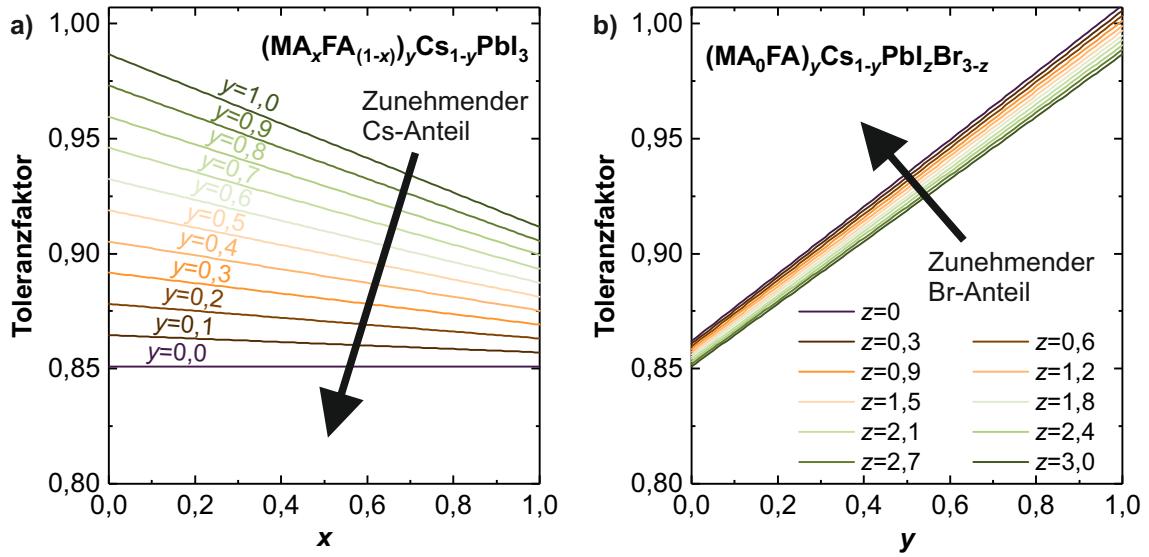


Abbildung 2.1: Goldschmidtscher Toleranzfaktor für Perowskite mit einer $(MA_xFA_{1-x})_yCs_{1-y}PbI_zBr_{3-z}$ Zusammensetzung unter Annahme, dass sich der effektive Radius der Ionen aus den gewichteten Radien ergibt: a) in Abhängigkeit der Kationen- und b) der Halogenidzusammensetzung. Für die meisten Kombinationen ist die Bedingung $0,8 < t < 1,0$ erfüllt.

(MAPI) Perowskit kristallisiert in der tetragonalen $I4/mcm$ Struktur [59, 60]. Ein Phasenwechsel zur pseudokubischen $Pm\bar{3}m$ Struktur findet bei etwa 54°C [36, 56] statt und ist reversibel [61, 62]. Formamidiniumbleiiodid (FAPbI₃) kristallisiert hingegen bei Raumtemperatur nicht in einer Perowskitstruktur, sondern in einer hexagonalen $P6_3mc$ Raumstruktur (siehe Abbildung 2.2), die üblicherweise als δ -Phase bezeichnet wird [57]. Da FAPbI₃-Perowskite in der δ -Phase einen großen Teil des sichtbaren Lichts transmittieren, sind diese für eine photovoltaische Anwendung nicht geeignet [57]. Durch Erhitzen von FAPbI₃-Kristallen oder Dünnschichten kann jedoch eine Perowskitphase, die üblicherweise als α -Phase bezeichnet wird, entstehen [63]. Sowohl über die Raumgruppe dieser Perowskitstruktur als auch über die Übergangstemperatur existiert derzeit noch eine offene Debatte [57, 63, 64, 65, 66, 67]. Ursprünglich wurde davon ausgegangen, dass diese eine trigonale $P3m1$ Kristallstruktur annehmen [57], allerdings zeigen neuere Untersuchungen, dass FAPbI₃-Perowskite wahrscheinlich analog zu MAPI-Perowskiten kubisch in einer $Pm\bar{3}m$ Struktur bei hohen Temperaturen kristallisieren [63, 67]. Damit die Transformation von der hexagonalen Struktur (δ -Phase) in die kubische Struktur (α -Phase) möglich ist, muss die Blei-Iod Bindung aufgebrochen und neu gebildet werden, während die Atome sich umorientieren. Daher besteht zwischen diesen beiden Phasen eine energetische Barriere [65]. Dies führt zu einem Hystereseverhalten im Hinblick auf die Übergangstemperatur, je nachdem, ob die Temperatur erhöht oder reduziert wird. Deshalb ist es auch nicht möglich, eine exakte Übergangstemperatur anzugeben. Bei Erwärmen der FAPbI₃-Kristalle oder Dünnschichten werden Temperaturen zwischen 77°C und 127°C angegeben [63, 65], wobei sich bei der Prozessierung von FAPbI₃-Dünnschichten eine Ausheiztemperatur von 150°C etabliert hat [68, 69]. Beim Abkühlen wurde die Übergangstemperatur mit 17°C angegeben, allerdings hängt sie erheblich vom Temperaturgradienten ab [65]. Chen et al. konnten zeigen, dass FAPbI₃-Perowskite aufgrund der energetischen Barriere zwischen den beiden Phasen

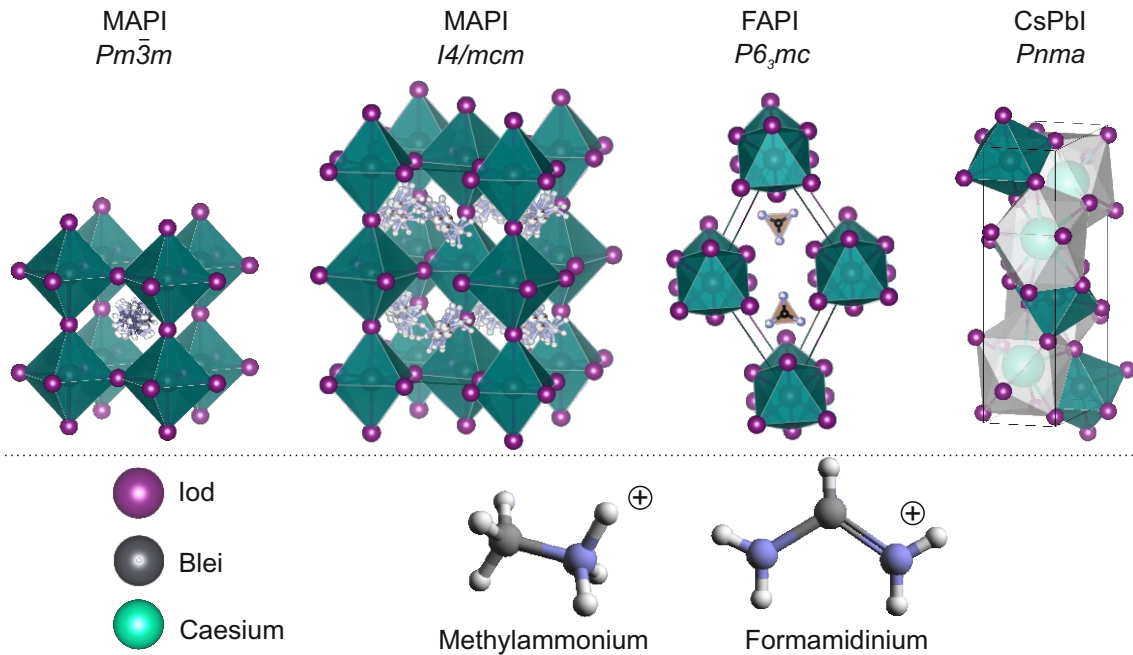


Abbildung 2.2: Kristallstrukturen der Perowskit-Zusammensetzungen mit nur einem A-seitigen Kation und Iod als Halogen. Links ist die pseudo-kubische $Pm\bar{3}m$ MAPI-Struktur dargestellt, die bei einer Temperatur größer als etwa 54°C vorliegt. Daneben sind die tatsächlichen tetragonalen, hexagonalen und orthorhombischen Strukturen von MAPI ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$), FAPI ($\text{NH}_2\text{CHNH}_2\text{PbI}_3$) und CsPbI (CsPbI_3) gezeigt, die bei Raumtemperatur vorliegen. Die Kristalldaten für MAPI wurden aus [56] entnommen, die Daten für FAPI und CsPbI wurden aus [57] entnommen. Die Zeichnungen wurden mit der Software VESTA angefertigt [58].

in der kubischen Phase eingefangen werden können, wenn die Temperatur schnell genug abgesenkt wird [65]. Hierdurch konnte die kubische Phase selbst bei einer Temperatur von -265°C erhalten bleiben. Aufgrund der im Vergleich zu MAPI-Perowskiten nicht vorhandenen Reversibilität der Phasenumwandlung können FAPI-Perowskite daher als Absorber in Solarzellen verwendet werden.

Ähnlich wie FAPI-Perowskite kristallisieren auch CsPbI₃ (CsPbI)-Perowskite bei Raumtemperatur nicht in einer Perowskitstruktur, sondern in einer orthorhombischen $Pnma$ Struktur (siehe Abbildung 2.2), die üblicherweise als δ -Phase bezeichnet wird [57, 70]. Ein Übergang in die für photovoltaische Anwendungen favorisierte kubische α -Phase findet erst bei einer Temperatur von 305°C statt [30]. Analog zum FAPI-Perowskit kann die α -Phase im CsPbI-Perowskit durch rasches Abkühlen eingefroren werden [71], wodurch auch der CsPbI-Perowskit als Absorber in Solarzellen zum Einsatz kommen kann. Allerdings ist eine erneute Umwandlung in die δ -Phase durch Erhitzen des Perowskitfilms möglich, wodurch der Betrieb von Solarzellen bei konstanten Temperaturen von 85°C beeinflusst werden könnte [70, 71]. Aufgrund der Tatsache, dass die α -Phase in FAPI- und CsPbI-Perowskiten bei Raumtemperatur nicht die energetisch favorisierte Phase darstellt, sind die α -Phasen bei Raumtemperatur energetisch instabiler als die tetragonale MAPI-Struktur. Hierdurch degradieren diese schneller bei Kontakt mit Luft, wodurch eine Umwandlung in die δ -Phase stattfindet [72, 73].

In den vergangenen Jahren haben sich in der Forschung Mischkationen- und Mischhalogenidperowskite, wie bereits bei der Diskussion zum Toleranzfaktor erwähnt, aufgrund einer erhöhten Stabilität und der Durchstimmpbarkeit der Bandlücken etabliert [74, 75, 76, 77]. Da die Gitterkonstante der Perowskite in einer $(MA_xFA_{1-x})_yCs_{1-y}PbI_zBr_{3-z}$ Zusammensetzung im Allgemeinen linear von der Zusammensetzung abhängt und somit die Vegard'sche Regel eingehalten wird [78, 79], besteht die geläufige Annahme, dass es sich bei diesen Perowskit-Zusammensetzungen um Substitutionsmischkristalle handelt [78, 80, 81, 82]. Insbesondere die Kombination aus einem Perowskit mit geringem Toleranzfaktor und etwas größerem Toleranzfaktor hat sich als stabilisierend für die Perowskitstruktur herausgestellt [80]. Beispielsweise konnte gezeigt werden, dass im $FA_{0,55}Cs_{0,45}PbI_3$ Perowskit bereits bei Raumtemperatur die α -Phase vorliegt [80].

2.1.2 Optoelektronische Eigenschaften

Neben der leichten Prozessierbarkeit gelten die hervorragenden optoelektronischen Eigenschaften von hybriden Metall-Halogenid-Perowskiten als Ursache für die rasante Entwicklung der Wirkungsgrade von Perowskit-Solarzellen. Im folgenden Abschnitt wird daher genauer auf die Bandstruktur, das Absorptionsverhalten, die Exzitonenbindungsenergie und die Ladungsträgerbeweglichkeit eingegangen. Einige der Eigenschaften waren zu Beginn dieser Arbeit nur gering erforscht. Insbesondere über die optoelektronischen Eigenschaften von Perowskiten jenseits von MAPI war wenig bekannt.

In der α -Phase zeigen Perowskite klassische Charakteristika von Halbleitern [83, 84]. Die Bandstruktur wird hierbei hauptsächlich von den $[BX_3]$ Oktaedern bestimmt, die A-seitigen Kationen spielen eine untergeordnete Rolle [84, 85]. Zum Valenzbandmaximum trägt hauptsächlich das p-Orbital des Halogenids (X) und das s-Orbital des Metallkations (B) bei. Das Leitungsbandminimum wird hingegen hauptsächlich durch das p-Orbital des Metallkations (B) bestimmt [84, 85]. Daher kann durch Austausch dieser Elemente die Bandstruktur in Metall-Halogenid-Perowskiten erheblich verändert werden. Zur Erhöhung der Bandlücke wird in der Regel ein Teil des Iods durch Brom substituiert [78]. Hierdurch sind Bandlücken im Bereich zwischen 1,58 eV für MAPI und 2,28 eV für $MAPbBr_3$ möglich [78]. Zur Reduktion der Bandlücke wird üblicherweise Blei als Metall substituiert, wodurch eine Bandlücke von etwa 1,3 eV für $MASnI_3$ -Perowskite erreicht wird [86]. Unter Berücksichtigung des Shockley-Queisser Limits für Solarzellen ist diese Bandlücke für einzelne Solarzellen deutlich geeigneter als die Bandlücke von 1,58 eV für MAPI-Perowskite [87]. Obwohl die A-seitigen Kationen keinen direkten Einfluss auf die Bandstruktur haben, beeinflussen sie die Bandlücke indirekt. Ausgelöst durch den geringeren Ionenradius von Cs-Ionen und die damit im Vergleich zu MAPI-Perowskiten verbundene reduzierte Gitterkonstante, beträgt die Bandlücke in $CsPbI$ -Perowskiten 1,73 eV [88]. In FAPI-Perowskiten wird hingegen vermutet, dass die Reduktion der Bandlücke im Vergleich zu MAPI-Perowskiten auf 1,50 eV eher durch die unterschiedliche Kristallstruktur (MAPI: tetragonal; FAPI: pseudokubisch) hervorgerufen wird. Begründet wird der Unterschied damit, dass in der pseudokubischen Struktur die Spin-Bahn-Wechselwirkung stärker ist als in der tetragonalen Struktur [88]. Über die genaue Bandstruktur in MAPI-Perowskiten besteht derzeit noch Unklarheit. Es gibt einige Anzeichen für eine direkte Bandlücke [89, 90, 91, 92]. Allerdings wurde auch über eine indirekte Bandlücke diskutiert [93, 94, 95]. Als potentielle Ursache für eine indirekte Bandlücke wird der Rashba-Effekt genannt [94]. Trotz des möglichen Vorhandenseins eines Rashba-Effekts in MAPI-Perowskiten deuten neuere Ergebnisse darauf hin, dass sich dieser nicht, oder nur minimal, auf die optoelektronischen Eigenschaften des Halbleiters auswirkt und die Bandlücke als

direkt angesehen werden kann [90, 91, 96, 97].

Unabhängig von der Debatte über eine direkte oder indirekte Bandlücke in Metall-Halogenid-Perowskiten ist deren Absorptionskoeffizient im Vergleich zu anderen in der Photovoltaik verwendeten Materialien relativ groß [16]. Bereits für Licht mit einer Energie, die etwa 0,1 eV größer als die Bandlückenenergie ist, liegt der Absorptionskoeffizient in den in dieser Arbeit verwendeten Perowskit-Zusammensetzungen in der Größenordnung $10^4 - 10^5 \text{ cm}^{-1}$ [98, 99]. Hierdurch reichen Schichtdicken zwischen 300 – 600 nm aus, um Licht mit einer größeren Energie als der Bandlücke nahezu vollständig zu absorbieren [100]. Die generierten Elektronen-Loch-Paare können aufgrund der geringen Exzitonenbindungsenergie, die im Bereich zwischen 5 meV und 12 meV angegeben wird und damit deutlich geringer als die thermische Energie bei Raumtemperatur ist, als freie Ladungsträger betrachtet werden [101, 102, 103]. Die Exzitonenbindungsenergie scheint hierbei nicht signifikant von der A-seitigen Kationenzusammensetzung abzuhängen [101]. Entsprechend dissoziieren die Exzitonen bei Raumtemperatur, womit im Vergleich zu organischen Solarzellen, in denen Exzitonenbindungsenergien von mehreren hundert Millielektronenvolt auftreten können [104, 105], in Perowskit-Solarzellen die Exzitonenbindung keine Herausforderung darstellt. Zusätzlich haben Untersuchungen zu den Diffusionslängen der Ladungsträger ergeben, dass diese für Elektronen in Metall-Halogenid-Perowskit Dünnschichten größer als 500 nm [106, 107, 108] sind. Für Löcher beträgt die Diffusionslänge je nach Kationenzusammensetzung zwischen 290 nm und 460 nm [108], in Einzelkristallen können die Diffusionslängen für Elektronen und Löcher sogar bis zu 175 μm betragen [109]. Da die Diffusionslängen in der gleichen Größenordnung liegen wie die notwendige Schichtdicke zur maximalen Absorption, besteht die Möglichkeit einer optimalen Ladungsträgergeneration und Extraktion bei Wahl eines geeigneten Schichtstapels. Erwähnenswert im Hinblick auf die optoelektronischen Eigenschaften von Metall-Halogenid-Perowskiten ist außerdem, dass die effektiven Massen für Elektronen und Löcher ähnlich groß sind und diese daher als ambipolar angesehen werden [110]. Entsprechend können diese im intrinsischen Zustand in Solarzellen eingesetzt werden.

2.2 Funktionsweise und Eigenschaften von Perowskit-Solarzellen

In diesem Abschnitt werden das Funktionsprinzip, die verschiedenen verwendeten Konfigurationen und die Besonderheiten von Perowskit-Solarzellen diskutiert. Vorwissen zur Physik der Solarzelle wird hierbei vorausgesetzt. Für eine detailliertere Betrachtung wird der Leser auf die Fachliteratur verwiesen [111, 112, 113].

2.2.1 Funktionsprinzip

Solarzellen wandeln die Energie des einfallenden Lichts über den Zwischenschritt der chemischen Energie in elektrische Energie um. Hierfür müssen die für Solarzellen fundamentalen Prozesse ablaufen: (1) Absorption von auf das aktive Medium einfallenden Photonen; (2) Erzeugung eines gebundenen Elektronen-Loch-Paares (Exziton); (3) Aufspalten des Elektronen-Loch-Paares, wodurch freie Ladungsträger entstehen; (4) Räumliche Separation der unterschiedlichen Ladungsträgersorten; (5) Abtransport der verschiedenen Ladungsträgersorten an separaten Elektroden. Hinsichtlich des Absorbers muss für den maximalen Wirkungsgrad eine geeignete Bandlücke gewählt werden, sodass der Kompromiss aus dem absorbierten Anteil des einfallenden Spektrums und der Energie der erzeugten Ladungsträger optimal ist [114]. Unter Berücksichtigung strahlender Rekombinationsverluste und Thermalisierungsverluste ergibt sich eine ideale Bandlücke zwischen

1,1 – 1,4 eV für Air Mass (AM) 1,5G Licht [87]. Weiterhin sollte die Exzitonenbindungsenergie ausreichend gering, die Diffusionslängen mindestens so groß wie die Schichtdicke und die Absorptionslänge kleiner als die Schichtdicke sein.

Die geläufigste Umsetzung der oben beschriebenen fünf fundamentalen Prozesse ist die Verwendung eines Siliziums p - n -Übergangs [13]. Aufgrund der im vorherigen Kapitel beschriebenen exzellenten optoelektronischen Eigenschaften, insbesondere der geringen Exzitonenbindungsenergie, der ausreichend großen Diffusionslänge im Vergleich zur benötigten Schichtdicke und der ambivalenten Ladungsträgertransporteigenschaften, werden Perowskit-Solarzellen hingegen in der Regel in einer p - i - n -Heterostruktur hergestellt. Hierbei ist im Vergleich zu p - n -Solarzellen keine Dotierung des Absorbers notwendig. Zur Trennung der Ladungsträger wird in dieser Konfiguration der intrinsische Absorber zwischen elektronenselektiven- (n) beziehungsweise lochselektiven (p) Kontaktschichten eingeschlossen [115]. Es gibt eine Vielzahl an möglichen Kombinationen aus intrinsischen Perowskit-Zusammensetzungen und selektiven Kontaktschichten. Um eine Selektivität der Kontaktschichten zu erreichen, müssen die Leitfähigkeiten an den Grenzflächen zum Absorber je nach Ladungsträger verschieden sein. Für elektronenselektive Kontaktschichten bedeutet dies, dass eine hohe Leitfähigkeit für Elektronen und eine geringe Leitfähigkeit für Löcher an der Grenzfläche vorhanden sein muss. Das Banddiagramm einer p - i - n -Solarzelle im Gleichgewicht im Dunkeln ist in Abbildung 2.3 a) dargestellt. Da bei Kontakt der Materialien die Fermi-Energie über den Ort konstant ist, führt die Dotierung der selektiven Kontaktschichten zu einer Potentialdifferenz entlang der intrinsischen Schicht. Unter Beleuchtung und in Leerlaufbedingung ($I = 0$ A) ist das elektrische Feld aufgehoben, die Energien des Valenzbandmaximums und des Leitungsbandminimums sind im intrinsischen Material unter idealisierten Bedingungen konstant (siehe Abbildung 2.3 c)). Gleichzeitig kommt es zu einer Aufspaltung der Fermi-Energien für Elektronen und Löcher in Quasi-Fermi-Niveaus.

In Perowskit-Solarzellen besteht derzeit jedoch noch eine offene Debatte über die tatsächliche Bandstruktur [116, 117, 118]. Teilweise wird über eine Dotierung der Absorberschicht, die vom darunterliegenden Substrat abhängt, berichtet. In einer Untersuchung der Bandstruktur des Zinndioxid/MAPI/Spiro-MeOTAD/Gold (Spiro-MeOTAD steht hierbei für 2,2',7,7'-Tetrakis[N,N -di(4-methoxyphenyl)amino]-9,9'-spirobifluorene) Schichtstapels, der auch in dieser Arbeit verwendet wird, konnte gezeigt werden, dass diese von der Bandstruktur einer p - i - n -Solarzelle abweicht (siehe Abbildungen 2.3 b,d) [116]. Aufgrund der ähnlichen Austrittsarbeiten von Zinndioxid und MAPI-Perowskiten bildet sich kein eingebautes Potential an dieser Grenzfläche. Die Untersuchungen der Oberflächen-Photospannung ergaben, dass die Photospannung unter Beleuchtung hauptsächlich an der Grenzfläche zwischen MAPI und Spiro-MeOTAD und zu einem geringen Teil an der Grenzfläche zwischen Spiro-MeOTAD und Gold entsteht. Entsprechend sind innerhalb des MAPI-Perowskits auch im Dunkeln die Energie des Leitungsbandminimums und des Valenzbandmaximums über den Ort konstant [116].

2.2.2 Ersatzschaltbilder

Im idealen Fall kann eine p - i - n -Solarzelle analog zur p - n -Solarzelle als eine Stromquelle, die parallel zu einer Diode angeschlossen ist, betrachtet werden [115, 119]. Das entsprechende Ersatzschaltbild einer idealen Solarzelle ist in Abbildung 2.4 a) dargestellt. Entsprechend gleicht der spannungsabhängige Strom im Dunkeln der einer Diode und lässt sich mit der

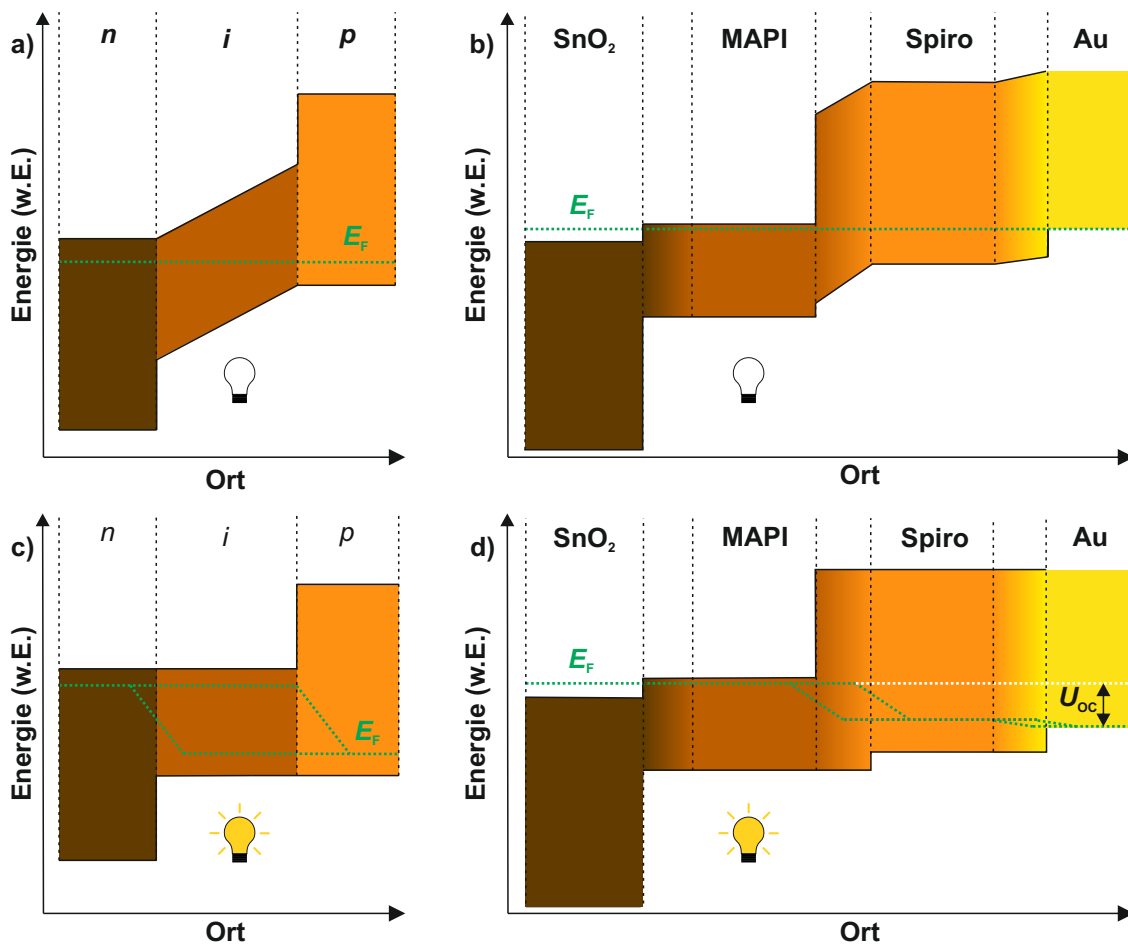


Abbildung 2.3: Banddiagramme in *p-i-n*-Solarzellen und Perowskit-Solarzellen. Abbildungen a) und c) zeigen das Banddiagramm einer *p-i-n*-Solarzelle im Dunkeln und beleuchtet unter Leerlauf. Im intrinsischen Material kommt es zu einer Aufspaltung der Fermi-Energie. Die in SnO₂/MAPI/Spiro-MeOTAD/Gold gemessene Bandstruktur ist in Abbildung b) im Dunkeln und in Abbildung d) beleuchtet unter Leerlaufbedingung dargestellt. Die Photospannung entsteht ausschließlich an den Übergängen zwischen dem Perowskit (MAPI) und der lochselektiven Kontaktschicht (Spiro(-MeOTAD)), sowie zwischen Spiro(-MeOTAD) und Gold. Abbildungen b) und d) wurden modifiziert aus [116] übernommen.

Shockley-Gleichung darstellen [120]:

$$I(U) = I_0 \left(e^{\frac{qU}{nk_B T}} - 1 \right) \quad (2.2)$$

Hierbei stehen I für den Strom der Solarzelle, I_0 für den Sperrsättigungsstrom, q für die Elementarladung, U für die Spannung, n für den Idealitätsfaktor, k_B für die Boltzmann-Konstante und T für die Temperatur der Solarzelle. Der Idealitätsfaktor hängt von der dominierenden Rekombination ab und kann zwischen eins und zwei variieren. Auf den Sperrsättigungsstrom, der unter anderem von der Ladungsträgerdichte und der Diffusionslänge abhängt, wird in Kapitel 2.3 zu Temperatureffekten in Solarzellen detaillierter

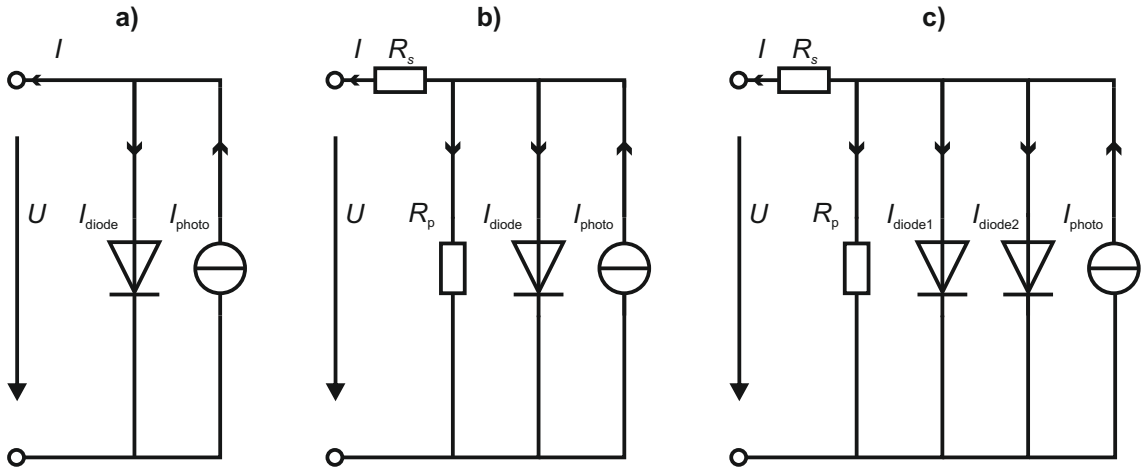


Abbildung 2.4: Ersatzschaltbilder von Solarzellen. a) Ideale Solarzelle, b) Eindiodenmodell, c) Zweidiodenmodell.

eingegangen. Unter Beleuchtung ergibt sich der Gesamtstrom durch Addition des Dunkelstroms in Gleichung (2.2) und des Photostroms, der dem Diodenstrom entgegengerichtet ist:

$$I(U) = I_0 \left(e^{\frac{qU}{nk_B T}} - 1 \right) - I_{\text{photo}} \quad (2.3)$$

Um durch punktuelle Kurzschlüsse und ohmsche Widerstände hervorgerufene elektrische Verluste in Solarzellen zu berücksichtigen, wird zur Beschreibung häufig das Eindioden-Modell verwendet. Wie in Abbildung 2.4 b) dargestellt, beinhaltet dieses, neben der Diode und der Stromquelle, zusätzlich einen Parallelwiderstand (R_p) und einen Serienwiderstand (R_s). Geringe Parallelwiderstände entstehen beispielsweise durch Kurzschlüsse an der Oberfläche und an Korngrenzen sowie durch Löcher in einer der Schichten. Hohe Serienwiderstände kommen durch Transportwiderstände in den Schichten der Solarzelle zustande. Für den spannungsabhängigen Strom der Solarzelle ergibt sich somit unter Berücksichtigung von Gleichung (2.3) und den Kirchhoffschen Regeln:

$$I(U) = I_0 \left(e^{\frac{q(U-IR_S)}{nk_B T}} - 1 \right) + \frac{U - IR_S}{R_p} - I_{\text{photo}} \quad (2.4)$$

Darüber hinaus kann zur Beschreibung einer realen Solarzelle eine zweite Diode notwendig sein, falls sich der Strom beispielsweise durch spannungsabhängige Rekombinationsmechanismen nicht mit einem konstanten Idealitätsfaktor beschreiben lässt. Deshalb wird in diesem Fall das Zweidiodenmodell, bei dem neben dem Parallelwiderstand zwei Dioden parallel zur Stromquelle geschaltet sind (siehe Abbildung 2.4 c), verwendet. Üblicherweise werden hierfür Idealitätsfaktoren von Eins und Zwei für die beiden Dioden verwendet [111]. Daher ergibt sich der Strom im Zweidiodenmodell unter Berücksichtigung verschiedener Sperrsättigungsströme ($I_{0/1}$, $I_{0/2}$) zu:

$$I(U) = I_{0/1} \left(e^{\frac{q(U-IR_S)}{k_B T}} - 1 \right) + I_{0/2} \left(e^{\frac{q(U-IR_S)}{2k_B T}} - 1 \right) + \frac{U - IR_S}{R_p} - I_{\text{photo}} \quad (2.5)$$

2.2.3 Strom-Spannungs-Kennlinie

Nachdem die theoretische Beschreibung des spannungsabhängigen Stroms in Solarzellen anhand von verschiedenen Ersatzschaltbildern diskutiert wurde, wird im folgenden Abschnitt auf die Interpretation der Strom-Spannungs-Kennlinie eingegangen. Diese stellt eine der wichtigsten Charakterisierungen von Solarzellen dar. Insbesondere werden die aus Strom-Spannungs-Kennlinien extrahierbaren Kenngrößen und deren Zusammenhänge sowie Bedeutung diskutiert. Üblicherweise wird, anstatt des extrahierten Stroms, bei der Betrachtung der Kennwerte die Stromdichte J aufgetragen. Diese erleichtert den Vergleich der Kennwerte bei unterschiedlich großen aktiven Flächen¹ A unter Annahme eines linearen Zusammenhangs zwischen dem generierten Strom und der aktiven Fläche einer Solarzelle. Die Stromdichte ist der Quotient des Stroms und der aktiven Fläche:

$$J(U) = \frac{I(U)}{A} \quad (2.6)$$

Analog wird oftmals auch die elektrische Leistungsdichte P anstatt der elektrischen Leistung verwendet. Eine beispielhafte Strom-Spannungs-Kennlinie einer im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Perowskit-Solarzelle und deren Leistungsdichte ist in Abbildung 2.5 zu sehen. Hierbei ist zu erkennen, dass diese aufgrund der sogenannten Strom-Spannungs-Hysterese je nach Messrichtung verschieden aussehen. Die Ursachen dieses Effekts und die Auswirkungen auf die Extraktion des Wirkungsgrads von Perowskit-Solarzellen werden im Abschnitt 2.2.5 und im Kapitel 3 diskutiert.

Wirkungsgrad

Der Wirkungsgrad (PCE, Englisch: Power conversion efficiency) einer Solarzelle ist der Quotient aus der maximal extrahierten Leistungsdichte P_{\max} und der eingestrahlten Leistungsdichte (Bestrahlungsstärke) P_{ein} der Lichtquelle:

$$\text{PCE} = \frac{P_{\max}}{P_{\text{ein}}} \quad (2.7)$$

Graphisch lässt sich die maximale Leistungsdichte als die Fläche des Rechtecks in der Strom-Spannungs-Kennlinie, welches als gegenüberliegende Ecken den Ursprung und den optimalen Arbeitspunkt (MPP, Englisch: Maximum power point) besitzt, interpretieren (siehe hellgrünes Rechteck in Abbildung 2.5 a).

Kurzschlussstromdichte

Wird eine Solarzelle kurzgeschlossen, so liegt keine Spannung an der Solarzelle an. Daher kann für den Fall einer idealen Solarzelle die Kurzschlussstromdichte J_{SC} (Englisch: Short circuit) aus Gleichung (2.3) berechnet werden:

$$J_{\text{SC}} = J(0 \text{ V}) = -J_{\text{photo}} \quad (2.8)$$

Die Kurzschlussstromdichte ist daher die negative Photostromdichte. Der Einfachheit halber wird bei der Auswertung das negative Vorzeichen weggelassen und der Betrag gebildet. Der Kurzschlussstrom einer Solarzelle hängt vor allem von der Absorption und damit auch vom auf die Solarzelle einfallenden Spektrum, sowie der Bandlücke, dem Ab-

¹Als aktive Fläche wird diejenige Fläche in Solarzellen bezeichnet, die aktiv zur Stromgewinnung beitragen kann. In den hier verwendeten Perowskit-Solarzellen ist das die Fläche, an der alle notwendigen Schichten vorhanden sind.

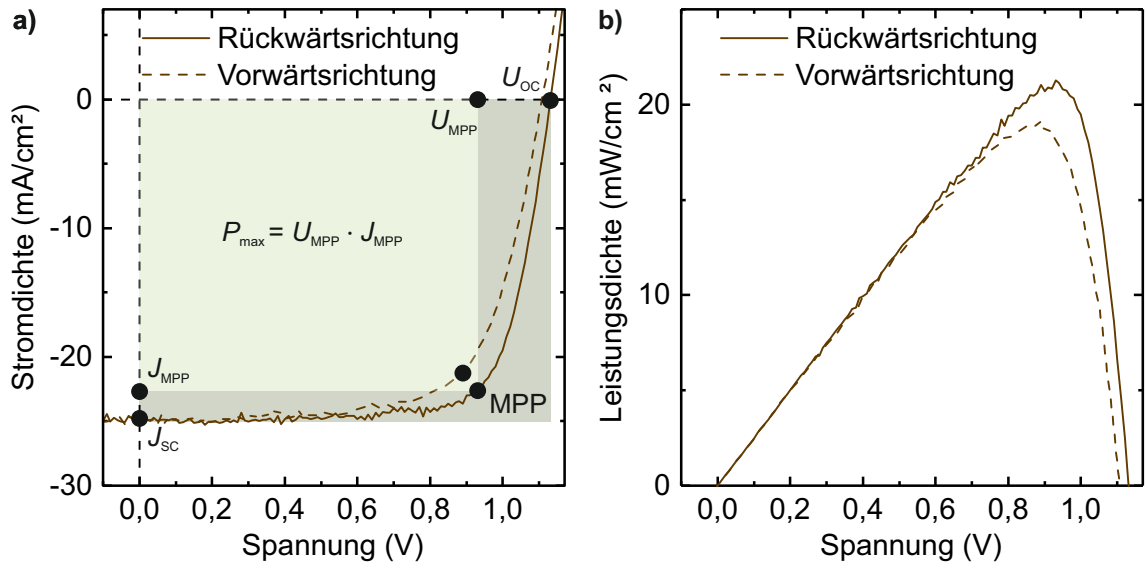


Abbildung 2.5: a) Strom-Spannungs-Kennlinie und b) spannungsabhängige Leistungsdichte einer im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Perowskit-Solarzelle. Die beiden direkt extrahierbaren Kenngrößen Kurzschlussstromdichte (J_{SC}) und Leerlaufspannung (U_{OC}) sowie die berechenbaren Kenngrößen wie der optimale Arbeitspunkt (MPP), inklusive des Stroms (J_{MPP}) und der Spannung (U_{MPP}) an diesem Arbeitspunkt und der maximalen Leistungsdichte (P_{max}) sind zusätzlich in a) dargestellt.

sorptionskoeffizient und der Schichtdicke des Absorbermaterials ab [113]. Aufgrund der linearen Abhängigkeit zwischen der Zahl einfallender Photonen und der generierten Ladungsträger besteht ein linearer Zusammenhang zwischen der Kurzschlussstromdichte und der Intensität des einfallenden Lichts bei gleichbleibender relativer spektraler Intensität. Weiterhin spielt die effektive Ladungsträgertrennung eine Rolle. Darüber hinaus kann die Kurzschlussstromdichte durch lokale Kurzschlüsse, die zu einem geringen Parallelwiderstand führen, reduziert werden, falls gleichzeitig ein Serienwiderstand vorliegt (vergleiche Gleichung (2.4)).

Leerlaufspannung

Unter Leerlaufspannung U_{OC} (Englisch: Open circuit) gleicht die Generationsrate der Ladungsträger ihrer Rekombinationsrate. Entsprechend fließt in diesem Fall kein Strom. Daher lässt sich die Leerlaufspannung einer idealen Solarzelle aus Gleichung (2.3) herleiten:

$$\begin{aligned}
 J_0 \left(e^{\frac{qU_{OC}}{nk_B T}} - 1 \right) - J_{\text{photo}} &\stackrel{!}{=} 0 \\
 \Leftrightarrow e^{\frac{qU_{OC}}{nk_B T}} - 1 &= \frac{J_{\text{photo}}}{J_0} \\
 \Leftrightarrow U_{OC} &= \frac{nk_B T}{q} \ln \left(\frac{J_{\text{photo}}}{J_0} + 1 \right) \quad (2.9)
 \end{aligned}$$

Da im Allgemeinen $J_{\text{photo}} \gg J_0$ wird Gleichung (2.9) oftmals vereinfacht zu:

$$U_{\text{OC}} = \frac{nk_{\text{B}}T}{q} \ln \left(\frac{J_{\text{photo}}}{J_0} \right) \quad (2.10)$$

Aus Gleichung (2.10) lässt sich direkt erkennen, dass die Leerlaufspannung logarithmisch von der Kurzschlussstromdichte und damit auch von der Intensität des auf die Solarzelle einfallenden Lichts abhängt. Weiterhin wird sie durch eine Erhöhung des Sperrsättigungsstroms reduziert. Da dieser hauptsächlich durch die Rate nichtstrahlender Rekombinationen beeinflusst wird, gilt die Leerlaufspannung oftmals als Maß für diese. Außerdem wird die Leerlaufspannung von der Bandlücke des Absorbers limitiert, da aufgrund von Thermalisierungsverlusten die Energie der erzeugten Elektronen-Loch-Paare maximal der Bandlücke entspricht.

Füllfaktor

Der Füllfaktor FF einer Solarzelle ist ein Maß dafür wie stark sich die maximale Leistungsdichte von der Leistungsdichte, die sich aus dem Produkt der Kurzschlussstromdichte und der Leerlaufspannung ergibt, unterscheidet. Graphisch kann man sich diesen als das Verhältnis des durch die gegenüberliegenden Ecken des Ursprungs und des Punktes maximaler Leistung aufgespannten Rechtecks (siehe hellgrünes Rechteck in Abbildung 2.5 a), sowie des durch den Ursprung, die Leerlaufspannung und der Kurzschlussstromdichte definierten Rechtecks (siehe dunkelgrünes Rechteck in Abbildung 2.5 a) vorstellen. Entsprechend gilt:

$$\text{FF} = \frac{U_{\text{MPP}} \cdot J_{\text{MPP}}}{U_{\text{OC}} \cdot J_{\text{SC}}} \quad (2.11)$$

Wobei U_{MPP} und J_{MPP} für die Spannung und die Stromdichte am Punkt maximaler Leistung stehen. Aus Gleichung (2.11) folgt, dass $0 \leq \text{FF} \leq 1$ gelten muss. Je größer der Füllfaktor ist, desto größer ist gemäß Gleichung (2.7) auch der Wirkungsgrad bei gleichbleibender Leerlaufspannung und Kurzschlussstromdichte. Der Füllfaktor wird hauptsächlich von den Serien- und Parallelwiderständen sowie den Ladungsträgermobilitäten beeinflusst.

Serien- und Parallelwiderstand

Die Serien- und Parallelwiderstände lassen sich durch eine einfache lineare Regression und der daraus resultierenden Steigung direkt aus der Strom-Spannungs-Kennlinie extrahieren, falls einer der Widerstände als ideal angesehen werden kann. Für einen idealen Parallelwiderstand ($R_p \rightarrow \infty$) vereinfacht sich Gleichung (2.4) zu :

$$J(U) \approx J_0 \left(e^{\frac{q(U - JR_{\text{S}})}{nk_{\text{B}}T}} - 1 \right) - J_{\text{photo}} \quad (2.12)$$

Differenziert man (2.12) nach der Spannung folgt:

$$\begin{aligned}
 \frac{dJ}{dU} &\approx \frac{J_0 q}{nk_B T} \left(1 - R_s \frac{dJ}{dU} \right) e^{\frac{q(U-JR_s)}{nk_B T}} \\
 \Leftrightarrow \frac{dJ}{dU} \left(1 + \frac{qR_s J_0}{nk_B T} e^{\frac{q(U-JR_s)}{nk_B T}} \right) &\approx \frac{J_0 q}{nk_B T} e^{\frac{q(U-JR_s)}{nk_B T}} \\
 \Leftrightarrow \frac{dJ}{dU} &\approx \frac{J_0 q}{nk_B T} e^{\frac{q(U-JR_s)}{nk_B T}} \left(1 + \frac{qR_s J_0}{nk_B T} e^{\frac{q(U-JR_s)}{nk_B T}} \right)^{-1} \\
 \Leftrightarrow \frac{dU}{dJ} &\approx \frac{nk_B T}{J_0 q} e^{-\frac{q(U-JR_s)}{nk_B T}} + R_s \tag{2.13}
 \end{aligned}$$

$$\left. \frac{dU}{dJ} \right|_{U \approx U_{OC}} \approx R_s \tag{2.14}$$

Der linke Term in (2.13) entspricht dem Durchlasswiderstand der Diode und ist unter Leerlaufspannung in der Regel deutlich geringer als der Serienwiderstand [112]. Daher kann er zur Näherung vernachlässigt werden. Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass die hierdurch ermittelten Werte nur eine Näherung darstellen und insbesondere bei gleichzeitigem nennenswert großen Serienwiderstand und geringem Parallelwiderstand die Betrachtung zu fehlgeleiteten Schlüssen führen kann.

Unter Annahme eines idealen Serienwiderstands ($R_s \rightarrow 0$) kann der Parallelwiderstand ebenfalls aus Gleichung (2.4) berechnet werden. Hierfür wird angenommen, dass um den Bereich des Kurzschlusspunkts der Strom durch die Diode verschwindend gering ist, da der Photostrom nach außen abfließt. Daher gilt für den genäherten Strom im Bereich des Kurzschlusspunkts:

$$\left. J(U) \right|_{J \approx 0} \approx \frac{U - JR_s}{R_p} - J_{\text{photo}} \tag{2.15}$$

Differenziert man (2.15) nach der Spannung, so folgt:

$$\begin{aligned}
 \left. \frac{dJ}{dU} \right|_{J \approx 0} &\approx \frac{1}{R_p} - \frac{dJ}{dU} \frac{R_s}{R_p} \\
 \Leftrightarrow \left. \frac{dJ}{dU} \right|_{J \approx 0} \left(1 + \frac{R_s}{R_p} \right) &\approx \frac{1}{R_p} \\
 \Leftrightarrow \left. \frac{dJ}{dU} \right|_{J \approx 0} &\approx \frac{1}{R_p + R_s} \approx \frac{1}{R_p} \tag{2.16}
 \end{aligned}$$

Unter Berücksichtigung der Randbedingungen ($R_s \rightarrow 0$, $J \approx 0$) kann somit der Parallelwiderstand angenähert werden.

2.2.4 Aufbau von Perowskit-Solarzellen

Nachdem die Funktionsweise von Perowskit-Solarzellen diskutiert wurde, wird im folgenden Abschnitt auf den konkreten Aufbau und die Herstellung von Perowskit-Solarzellen und die verwendeten Schichtstapel eingegangen. In ersten Studien zu Perowskit-Solarzellen wurden hybride Metall-Halogenid-Perowskite als Farbstoff in Farbstoffsolarzellen verwendet [14, 121, 122, 123]. In dieser Struktur, die in Abbildung 2.6 a) dargestellt ist, infiltriert der Farbstoff eine mesoporöse n -dotierte Schicht und lagert sich an der Oberfläche der Nanopartikel ab [124]. Für die lochselektive Seite wird ein flüssiger Elektrolyt verwendet. Außerdem kommt ein transparentes elektrisch leitfähiges Oxid (TCO, Englisch: Transpa-

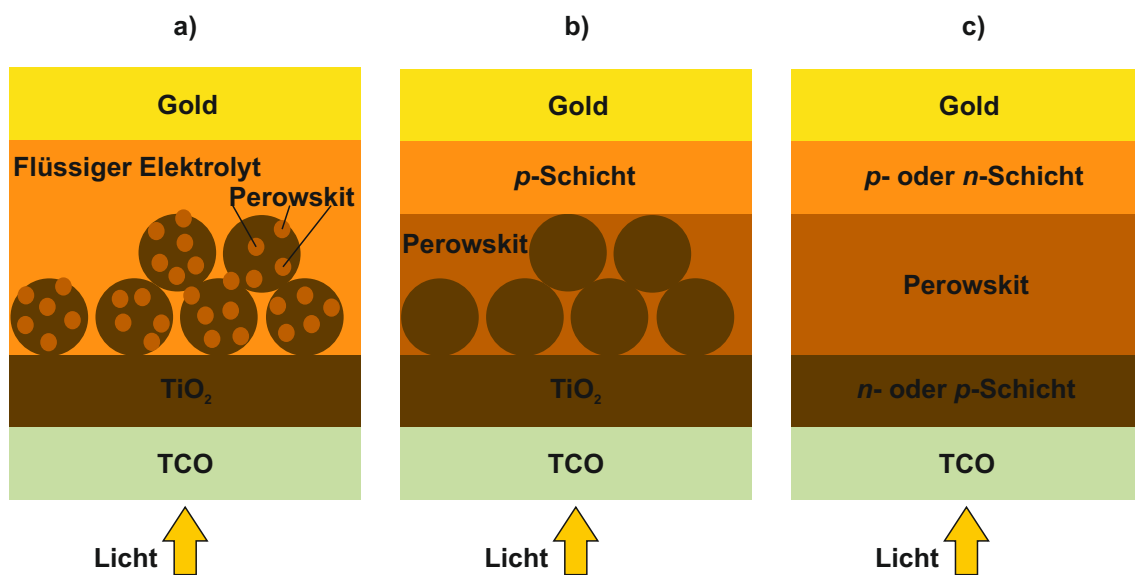


Abbildung 2.6: Schematischer Vergleich der verschiedenen Konfigurationen, die für Perowskit-Solarzellen verwendet wurden. a) Aufbau einer Farbstoffso-larzelle, b) mesostrukturierte Solarzelle, c) planare *n-i-p*-, bzw. *p-i-n*-Konfiguration. TCO steht in dieser Abbildung für ein transparentes leit-fähiges Oxid.

rent conductive oxide), meistens Indiumzinnoxid (ITO, Englisch: Indium tin oxide), oder Fluor-Zinn-Oxid (FTO, Englisch: Fluorine tin oxide) an der Kathode zum Einsatz. Nach-dem ein Elektronen-Loch-Paar durch Absorption erzeugt wurde, werden Elektronen in die mesoporöse Titandioxidschicht injiziert und Löcher durch den Elektrolyt zur Anode trans-portiert. Ein Nachteil dieser Struktur ist einerseits, dass der flüssige Elektrolyt sehr reaktiv ist und den Farbstoff mit der Zeit zersetzen kann, und andererseits der Abstand zwischen der Kathode und der Anode etwa $50\ \mu\text{m}$ beträgt [125,126]. Zwar wurde die Schichtdicke des mesoporösen Titandioxids von einigen Mikrometern auf $600\ \text{nm}$ reduziert, allerdings konnte auch damit nur ein maximaler Wirkungsgrad von $6,5\ \%$ erzielt werden [123]. Eine alter-native Struktur, die angesichts der herausragenden Ladungsträgertransporteigenschaften von Perowskiten zu höheren Wirkungsgraden führt, ist die mesostrukturierte Solarzelle, die in Abbildung 2.6 b) dargestellt ist. Hierbei infiltriert der Perowskit eine mesoporöse Schicht aus Titandioxid oder Aluminiumoxid [127, 128, 129]. Als lochselektive Kontakt-schicht (*p*-Schicht) kommt ein Feststoff, der auf den Perowskit aufgebracht wird, zum Einsatz. Anfangs wurde noch angenommen, dass der Elektronentransport analog zu Farb-stoffso-larzellen durch die Titandioxidschicht geschieht [127]. Allerdings stellte sich heraus, dass auch eine isolierende Aluminiumoxidschicht als mesoporöse Schicht dienen kann [128]. Daher ist diese Schicht nicht für den Ladungsträgertransport notwendig. Aufgrund des für den Perowskithalbleiter geeigneteren Aufbaus konnten in dieser Struktur inzwischen Wir-kungsgrade von bis zu $23,4\ \%$ erzielt werden [130,131]. Da die mesoporöse Schicht für den Ladungsträgertransport nicht notwendig ist, kann diese bei ausreichender Optimierung der Perowskitdeposition weggelassen werden. In der planaren Perowskit-Solarzellen-Struktur, die in Abbildung 2.6 c) dargestellt ist, ist der Perowskit zwischen einer elektronen- oder lochselektiven Kontaktschicht und einer lochselektiven- oder elektronselektiven Kontaktschicht eingeschlossen [132,133,134]. Je nachdem, welche der selektiven Kontaktschichten

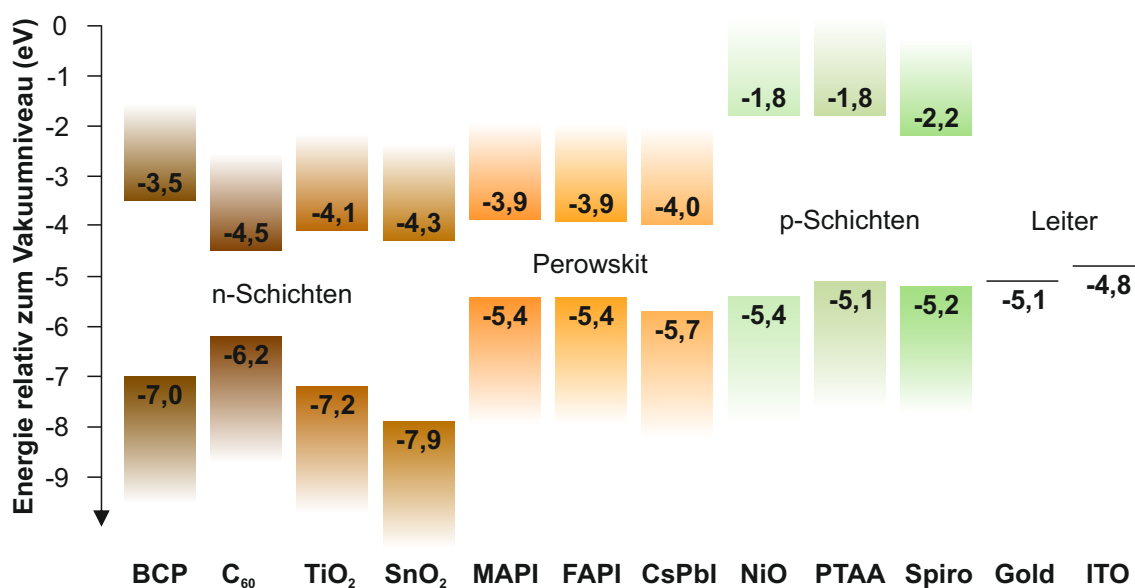


Abbildung 2.7: Übersicht über die Valenzbandmaxima und Leitungsbandminima der verschiedenen elektronen- (n) und lochselektiven (p) Kontaktschichten sowie der Perowskite Methylammoniumbleiiodid (MAPI), Formamidiniumbleiiodid (FAPI) und Caesiumbleiiodid (CsPbI). Zusätzlich sind die Austrittsarbeiten der beiden leitfähigen Schichten ITO und Gold dargestellt. Die Werte für TiO₂, SnO₂, MAPI und FAPI wurden aus [136] übernommen, die Werte für C₆₀, BCP und ITO sind aus [137], die Werte für CsPbI sind aus [138], die Werte für NiO, Spiro(-MeOTAD), PTAA und Gold wurden aus [139] entnommen.

auf der beleuchteten Seite aufgebracht wird, spricht man von $n-i-p$ - (elektronenselektive Kontaktschicht ist dem Licht zugewandt), oder $p-i-n$ -Perowskit-Solarzellen (lochselektive Kontaktschicht ist dem Licht zugewandt). In dieser Konfiguration konnten Wirkungsgrade von bis zu 23,6% erzielt werden² [135]. Daher scheinen sowohl die mesostrukturierte Solarzellenstruktur als auch die planare Solarzellenstruktur eine geeignete Wahl für hocheffiziente Perowskit-Solarzellen zu sein. Da in dieser Arbeit ausnahmslos planare Perowskit-Solarzellen verwendet werden, wird im Folgenden ausschließlich auf diese eingegangen.

Analog zur zuvor diskutierten $p-i-n$ -Solarzelle ist die Funktion der selektiven Kontaktschichten in dieser Konfiguration hauptsächlich die Ladungsträgertrennung durch räumliche Selektivitäten. Entsprechend müssen die Energieniveaus so gewählt werden, dass jeweils nur eine Ladungsträgersorte diese bevorzugt passieren und somit zur jeweiligen Elektrode transportiert werden kann. Die Energieniveaus der in dieser Arbeit verwendeten selektiven Kontaktschichten sowie der drei Perowskit-Zusammensetzungen mit nur einem A-seitigen Kation (MAPI, FAPI, CsPbI) sind in Abbildung 2.7 dargestellt. Die exakten Werte sind hierbei allerdings nicht unumstritten, wie konträre Aussagen zur relativen Bandposition zwischen Titandioxid und MAPI-Perowskiten zeigen [127, 140]. Für elektronenselektive Kontaktschichten ist hierbei wichtig, dass die Energie des Leitungsbandminimums geringer ist als die des Leitungsbandminimums des Perowskits. Gleichzeitig sollte die Energie des Valenzbandmaximums ebenfalls geringer sein als die des Valenzbandmaxi-

²Derzeit beträgt der Rekord für Perowskit-Solarzellen 25,2%. Allerdings ist noch unklar, welche Struktur hierfür verwendet wurde.

mums des Perowskits, um den Transport von Löchern in die Kontaktschicht zu vermeiden. Für die lochselektiven Kontaktschichten gilt analog, dass die Leitungsbandminima und Valenzbandmaxima bei größeren Energien als die Leitungsbandminima und Valenzbandmaxima der Perowskite sein sollten. Weiterhin muss die Transmission derjenigen Schicht, die dem auf die Solarzelle einfallenden Licht zugewandt ist, so groß wie möglich sein. Deshalb eignen sich besonders Halbleiter mit Bandlücken, die deutlich größer als die des Perowskits sind. Außerdem wird die Auswahl an möglichen selektiven Kontaktschichten durch deren Prozessierbarkeit limitiert. Insbesondere darf die Prozessierung der Kontaktschichten auf dem Perowskit diesen nicht ablösen oder anderweitig zersetzen.

Die in Perowskit-Solarzellen am häufigsten verwendete elektronenselektive Kontaktschicht ist, aufgrund der oben beschriebenen historischen Hintergründe, Titandioxid. Allerdings werden bei der Prozessierung von kompakten Dünnschichten Temperaturen größer als $450\text{ }^\circ\text{C}$ benötigt, um eine gute Kristallinität in der Anatasphase und hohe Ladungsträgerbeweglichkeiten zu ermöglichen [141]. Dementsprechend können diese Filme nicht auf flexible Substrate oder Indiumzinnoxid aufgebracht werden, da diese bei derart hohen Temperaturen degradieren [142]. Eine Möglichkeit, die Degradation zu umgehen, ist die Synthesisierung von Anatas-Nanopartikeln, die dann bei einer geringeren Temperatur ausgeheizt werden können [141, 143, 144, 145]. Alternativ kann auch eine Titandioxidschicht via Elektronenstrahlverdampfung aufgebracht werden [146]. Zinndioxid hat sich als praktikable Alternative erwiesen, die auch bei geringen Temperaturen von $150\text{ }^\circ\text{C}$ oder weniger hergestellt werden kann [135, 147]. Im Vergleich zu Titandioxid besitzt Zinndioxid eine größere Elektronenmobilität [148]. Zusätzlich wurde auch über eine verbesserte Bandanpassung berichtet, da das Leitungsbandminimum eine etwas geringere Energie aufweist [140, 148]. Ein weiteres elektronenselektives Material, das in dieser Arbeit zum Einsatz kommt, stellt das Buckminsterfulleren C_{60} dar. Aufgrund des geringen energetischen Abstands zwischen dessen höchsten besetzten und dem niedrigsten unbesetzten Molekülorbital, wodurch ein Teil des Sonnenlichts absorbiert wird, (siehe Abbildung 2.7) wird es eher in der *p-i-n*- als in der *n-i-p*-Konfiguration verwendet [149, 150].

Als lochselektive Kontaktschichten kommen in dieser Arbeit das organische Material Spiro-MeOTAD sowie das anorganische Nickeloxid zum Einsatz. Nickeloxid weist hierbei die größte thermische Stabilität auf [151, 152]. Eine Herausforderung dieses Materials ist die Abhängigkeit zwischen der Stöchiometrie und den Transporteigenschaften [152]. Außerdem führt eine Elektronenstrahlverdampfung unter Sauerstoffatmosphäre zur Degradation des Perowskits, weshalb Nickeloxid in dieser Arbeit ausschließlich in der *p-i-n*-Konfiguration verwendet wird.

2.2.5 Strom-Spannungs-Hysterese

Als Strom-Spannungs-Hysterese, oder kurz Hysterese, wird in Perowskit-Solarzellen die Abhängigkeit der Strom-Spannungs-Kennlinie von den Messparametern und der Messrichtung bezeichnet [153, 154, 155, 156]. Hierbei bezeichnet die Vorwärtsrichtung die Messung $U = 0\text{ V} \rightarrow U = U_{\text{OC}}$ und die Rückwärtsrichtung die entgegengesetzte Richtung. Eine leichte Hysterese wurde bereits in Abbildung 2.5 a) dargestellt, in manchen Perowskit-Solarzellen treten deutlich größere Hysteresen auf. In der Literatur wird über die Abhängigkeit der Hysterese von den selektiven Kontaktschichten [157, 158, 159], der Perowskit-Zusammensetzung [160, 161, 162, 163], der Perowskitkristallgröße [164] und der Anordnung des Schichtstapels (*p-i-n*-Konfiguration, oder *n-i-p*-Konfiguration) [165, 166, 167] berichtet. Die aktuell geläufigste Annahme ist, dass in Perowskit-Solarzellen Ionen im Perowskit durch das eingebaute elektrische Feld an die Grenzflächen zwischen dem Perowskit und den

selektiven Kontaktschichten driften, sich dort ansammeln und dadurch ein dem eingebauten elektrischen Feld entgegengesetztes Feld erzeugen [168, 169]. Dies kann im Extremfall zu einem Aufheben des eingebauten elektrischen Felds führen [170, 171]. Derzeit gibt es widersprüchliche Berichte über die Frage, ob diese Ionenmigration im gesamten Perowskitvolumen oder nur an Korngrenzen stattfindet [172, 173]. Neben dem reduzierten Driftstrom kann die Akkumulation der Ionen zu Defekten an den Grenzflächen führen, wodurch die nichtstrahlende Rekombinationsrate zunimmt und die Leerlaufspannung, und als Folge dessen auch der Strom der Solarzelle, abnimmt (vergleiche Gleichung (2.10)) [174, 175]. Als ein Grund für die Abhängigkeit der Hysterese von den selektiven Kontaktschichten gilt die Passivierung der Defekte und Unterdrückung der Ionenakkumulation durch manche Kontaktschichten [176, 177, 178, 179]. Wird die angelegte Spannung geändert, so verändert sich auch das eingebaute elektrische Feld und die Akkumulation der Ladungsträger kann aufgehoben oder erhöht werden. Die sogenannte Migration der Ionen findet im Vergleich zum Transport von Elektronen und Löchern auf deutlich größeren Zeitskalen von Millisekunden bis Minuten statt [180, 181]. Da die Messungen der Strom-Spannungs-Kennlinien auf ähnlichen Zeitskalen verlaufen, hängt der elektrische Strom der Solarzelle von der Spannungsvergangenheit und der Messgeschwindigkeit ab. Dies führt zu der beobachteten Strom-Spannungs-Hysterese, wodurch die Bestimmung der Wirkungsgrade erheblich erschwert wird.

2.2.6 Aktuelle Herausforderungen in Perowskit-Solarzellen

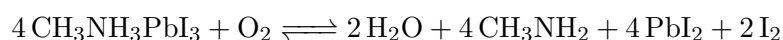
Wie bei jeder neuen Technologie gibt es derzeit auch in Perowskit-Solarzellen Herausforderungen, die vor einer kommerziellen Nutzung bewältigt werden müssen. Im Folgenden wird daher auf die drei größten Herausforderungen eingegangen.

Stabilität

Wie bereits in der Motivation und Zielsetzung erwähnt, benötigen Perowskit-Solarzellen eine Stabilitätsgarantie von mindestens 20 Jahren, wenn diese marktwirtschaftlich konkurrenzfähig zu Siliziumsolarzellen sein sollen. Neben der thermischen Degradation, die im Kapitel 2.4 ausführlich diskutiert wird, können Perowskit-Solarzellen durch Kontakt mit Licht [182, 183, 184], Sauerstoff [25, 185, 186, 187], Wasser und damit auch Luftfeuchtigkeit [188, 189, 190] degradieren.

Die Photostromdegradation unter Beleuchtung in Stickstoffatmosphäre wird der Bildung von meta-stabilen Fallen zugeschrieben [182]. Da diese hauptsächlich an den Grenzflächen zwischen dem Perowskit und der elektronenselektiven Kontaktschicht entstehen, kann eine Modifikation dieser Grenzfläche die Stabilität erhöhen [191]. In Perowskiten mit verschiedenen Halogeniden wurde darüber hinaus auch eine durch Licht aktivierte Segregation der Halogenide beobachtet [183]. Hier könnte die Verwendung von Perowskiten mit ausschließlich Iod als Halogenid von Vorteil sein. Zusätzlich können durch ultraviolette Strahlung sowohl die selektiven Kontaktschichten als auch die Perowskitschicht degradieren [152, 184]. Insbesondere Titandioxid ist von dieser Degradation betroffen. Ein Austausch mit Zinndioxid, oder das Verwenden einer *p-i-n*-Konfiguration mit Nickeloxid führen zu einer erhöhten Stabilität [152, 192].

Kommt der Methylammoniumbleiiodid-Perowskit mit Sauerstoff in Kontakt, so kann folgende Zersetzungsreaktion stattfinden [185]:



Diese findet nur unter gleichzeitiger Beleuchtung, die beim Betrieb von Perowskit-Solarzel-

len nicht zu vermeiden ist, zügig statt [25, 185, 186, 187]. Der Grund hierfür ist die geringe Reaktionskinetik [185]. Interessanterweise kann das Reaktionsgleichgewicht durch eine Iodatmosphäre hin zu den Edukten verschoben werden, wodurch der Perowskit zurückgebildet wird [185]. Entsprechend ist diese Reaktion reversibel. Entweicht das gasförmige Iod allerdings, so liegt das chemische Gleichgewicht auf der Seite der Produkte. Perowskite mit Formamidinium degradieren aufgrund der geringeren Wahrscheinlichkeit einer Deprotonierung des Formamidinium Kations weniger stark, wenn sie Sauerstoff und Licht ausgesetzt werden [185].

Hinsichtlich einer Wechselwirkung von Wasser mit Perowskit-Solarzellen gibt es unterschiedliche Befunde. Zwar konnte gezeigt werden, dass geringe Mengen von Wasser während der Prozessierung des Perowskites zu höheren Wirkungsgraden in Perowskit-Solarzellen mit verschiedenen Perowskitabsorbern führt, allerdings führt ein zu großer Wasseranteil oder Wassereexposition von fertig prozessierten Absorbern prinzipiell zu einer Zersetzung [188, 189, 190]. Außerdem wird der Perowskit auch bei kontinuierlicher Luftfeuchtigkeit $> 50\%$ zersetzt [189]. Für den positiven Effekt kleiner Mengen von Wasser während der Herstellung von Perowskit-Solarzellen werden hauptsächlich größere Körner und eine bessere Verbindung dieser hervorgehoben, da das Wasser sich vorzugsweise an ihnen anlagert [189]. Dies führt zu einer größeren Ladungsträgerbeweglichkeit und somit auch zu größeren Leerlaufspannungen. Dem entgegen wirkt bei hohen Wasserkonzentrationen das Auflösen und Zersetzen der Kristalle, wodurch Löcher im Perowskitfilm entstehen und die Leerlaufspannung entsprechend sinkt [189]. Über die stattfindenden Reaktionen im Perowskit besteht in der Literatur Uneinigkeit, da verschiedenste Zersetzungsprodukte detektiert wurden [193, 194]. Um die durch Sauerstoff und Wasser verursachte Degradation zu vermeiden, ist die erfolgreichste Strategie eine Verkapselung der Solarzellen [195, 196]. Hiermit konnten bereits industrielle Tests wie der IEC 61646 „Damp heat test“ (Test bei feuchter Hitze) bestanden werden [195].

Aufskalierung

Neben einer ausreichend großen Wirkungsgradgarantie für Perowskit-Solarzellen müssen diese auch großflächig abgeschieden werden können, um industriell relevant zu sein. Derzeit beruhen alle Wirkungsgrade größer als 22% auf durch Rotationsbeschichtung hergestellten Perowskiten [131, 135, 197]. Allerdings lassen sich mittels Rotationsbeschichtung nur wenige cm^2 große Flächen von Perowskitfilmen homogen herstellen. Besonders erschwert wird die Aufskalierung durch den Lösungsmittelaustausch, der üblicherweise während der Herstellung der Perowskite verwendet wird. Erste Erfolge zur skalierbaren Herstellung des Perowskitabsorbers konnten in den vergangenen Jahren durch thermische Koverdampfung [152, 198], das Inkjet-Drucken [199, 200, 201] und die Schlitzdüsen-Beschichtung [202, 203] erzielt werden. Auf kleinen Substraten mit aktiven Flächen, die kleiner als 1 cm^2 sind, konnten mittels Inkjet-Druckverfahren Wirkungsgrade von bis zu $21,6\%$ erzielt werden [204]. Eine weitere Herausforderung ist die Herstellung der Perowskite an Luft aufgrund der oben beschriebenen Sensitivität gegenüber Wasser und Sauerstoff. Um weiterhin sehr gute Kristalleigenschaften zu erhalten, hat sich ein laminarer Luftfluss als hilfreich erwiesen [205]. Die bisher größten Wirkungsgrade von $16,1\%$ in Modulen mit einer aktiven Fläche von 900 cm^2 konnten von der Firma Panasonic mittels Inkjet-Druckverfahren hergestellt werden [206]. Zwar ist dieser Wert noch deutlich unterhalb des Rekordwirkungsgrads von $24,4\%$ von Siliziummodulen mit einer Fläche von 13.177 cm^2 [206], allerdings ähnelt der rasante Anstieg der Rekorde in Perowskitmodulen im letzten Jahr jenen der Perowskit-Solarzellen zwischen 2012 und 2014. Daher erscheint

es wahrscheinlich, dass in den kommenden Jahren deutlich größere Wirkungsgrade erzielt werden.

Toxizität

Eine weitere Herausforderung in Perowskit-Solarzellen ist die Toxizität. Hierbei ist zwischen den bei der Lösungsprozessierung verwendeten giftigen Lösemitteln [207, 208], insbesondere Dimethylformamid, und dem in den Perowskit-Solarzellen mit hohen Wirkungsgraden enthaltenen giftigen Blei zu unterscheiden [209, 210]. Erstere Problematik könnte durch lösungsmittelfreie Prozessierungsmethoden, wie beispielsweise der thermischen Verdampfung, vermieden werden. Zudem gibt es Bemühungen alternative Lösemittel zu verwenden [207, 211, 212]. Allerdings erreichen Perowskit-Solarzellen, deren Absorber mit ungiftigen Lösemitteln prozessiert wurden, bisher maximale Wirkungsgrade von 18,2 % [211]. Gelingt es nicht, giftige Lösemittel zu vermeiden, sind erhebliche Mehrkosten bei der Produktion von Perowskit-Solarzellen aufgrund der notwendigen Sicherheitsvorkehrungen zu erwarten. Über die Gefahr des in den Perowskiten enthaltenen Bleis gibt es widersprüchliche Annahmen [210, 213, 214, 215]. Einerseits ist die durch Perowskit-Solarzellen zu erwartende verarbeitete Menge deutlich geringer als die in anderen Technologien verwendete Menge [213, 215]. Zusätzlich ist die zu erwartende Menge an Blei, die durch Auswaschen einer Perowskit-Solarzelle in den Boden gelangen würde, relativ gering [213, 215]. Andererseits zeigen Experimente an lebenden Organismen, dass die Wirkung des in Perowskiten enthaltenen Bleis aus zwei Gründen nicht der von elementarem Blei gleicht [210, 214]: Erstens werden in Perowskiten Bleisalze verwendet, das Blei ist also in der ionisierten Pb^{2+} Form vorhanden und somit deutlich einfacher in Wasser löslich als elementares Blei, und zweitens spielt der pH-Wert bei der Aufnahme von Blei durch Bioorganismen eine elementare Rolle. Aufgrund der A-seitigen Kationen wird der pH-Wert dahingehend beeinflusst, dass die Aufnahme von Blei erheblich erhöht wird [214]. Eine potentielle Möglichkeit, dies zu vermeiden, wäre eine Pufferlösung in der Verkapselungsschicht der Perowskit-Solarzelle. Hinsichtlich der Toxizität stellt weiterhin die Limitierung des Schwermetallanteils in elektrischen Geräten auf 0,1 %, die von der Europäischen Union im Jahr 2011 beschlossen wurde, dar [216]. Allerdings gilt diese Limitierung bisher nicht für den Bereich der Photovoltaik.

2.3 Temperatureffekte in Solarzellen

In diesem Abschnitt werden Temperatureffekte in Solarzellen diskutiert. Diese Betrachtung beschränkt sich auf diejenigen Effekte, die unter üblichen Operationsbedingungen auftreten. Da über Perowskit-Solarzellen die Zahl der Erkenntnisse bisher eher gering ist, werden hauptsächlich konventionelle Solarzellen behandelt und einige bisherige Erkenntnisse zu Perowskit-Solarzellen erwähnt. Um die Temperaturabhängigkeit des Wirkungsgrads zu diskutieren, werden Gleichungen (2.7) und (2.11) kombiniert:

$$\text{PCE}(T) = \frac{P_{\max}(T)}{P_{\text{ein}}} = \frac{\text{FF}(T) \cdot U_{\text{OC}}(T) \cdot J_{\text{SC}}(T)}{P_{\text{ein}}} \quad (2.17)$$

Folglich können die temperaturabhängigen Änderungen im Wirkungsgrad durch Veränderungen in der Kurzschlussstromdichte, der Leerlaufspannung und dem Füllfaktor nachvollzogen werden. Entsprechend wird im Folgenden einzeln auf die Temperaturabhängigkeit dieser Größen eingegangen. Zunächst wird jedoch das Konzept der Temperaturkoeffizienten, welches zum Vergleich verschiedener Photovoltaiktechnologien verwendet wird, vorgestellt.

2.3.1 Temperaturkoeffizienten

Zur Quantifizierung der Temperaturabhängigkeit einer Solarzelle werden häufig die Temperaturkoeffizienten β_K der Kenngrößen K (Leerlaufspannung, Kurzschlussstromdichte, Füllfaktor, Wirkungsgrad) berechnet. Diese beschreiben die relative Änderung unter Annahme eines linearen Verlaufs [217, 218]:

$$\beta_K(T) = \frac{10^6}{K(298,15 \text{ K})} \frac{K(T) - K(298,15 \text{ K})}{T - 298,15 \text{ K}} \quad (2.18)$$

Die Temperatur T bezieht sich hierbei auf die Zelltemperatur, der Faktor 10^6 wird zur einfacheren Darstellung der Werte verwendet, die Einheit der Temperaturkoeffizienten ist demnach ppm/K.

2.3.2 Temperaturabhängige Solarzellenkenngrößen

Kurzschlussstromdichte

Die Kurzschlussstromdichte in Solarzellen lässt sich als das Produkt aus der idealen Kurzschlussstromdichte J_{ideal} und einer Kollektionswahrscheinlichkeit f_c ausdrücken. J_{ideal} beschreibt hierbei den Strom, der bei Absorption aller Photonen mit $E > E_g$ und vollständiger Extraktion aller generierten Elektronen-Loch-Paare entstände. Dieser wird durch Verluste unter Kurzschluss wie beispielsweise Rekombination, oder parasitärer Absorption reduziert, was durch f_c berücksichtigt wird [219]:

$$J_{\text{SC}} = J_{\text{ideal}} \cdot f_c \quad (2.19)$$

Entsprechend der Definition hängt J_{ideal} vom auf die Solarzelle einfallenden Spektrum und somit der spektralen Bestrahlungsstärke $E_{\text{spec}}(\lambda)$, sowie der Bandlücke des absorbierenden Halbleiters ab:

$$J_{\text{ideal}} = \int_0^{\lambda_g} \frac{q\lambda}{hc} E_{\text{spec}}(\lambda) d\lambda \quad (2.20)$$

Wobei q für die Elementarladung, h für das Plancksche Wirkungsquantum, c für die Lichtgeschwindigkeit und λ_g für die der Bandlücke entsprechenden Grenzwellenlänge stehen. Für die Veränderung der Kurzschlussstromdichte in Abhängigkeit der Temperatur T folgt daher aus den Gleichungen (2.19) und (2.20) sowie der Produktregel:

$$\frac{dJ_{\text{SC}}}{dT} = \frac{dJ_{\text{ideal}}}{dT} f_c + J_{\text{ideal}} \frac{df_c}{dT} = \frac{dJ_{\text{ideal}}}{dE_g} \frac{dE_g}{dT} f_c + J_{\text{ideal}} \frac{df_c}{dT} \quad (2.21)$$

Die relevanten Einflussfaktoren sind somit die Abhängigkeit der idealen Kurzschlussstromdichte von der Bandlücke, die Abhängigkeit der Bandlücke von der Temperatur und die Abhängigkeit der Kollektionswahrscheinlichkeit von der Temperatur. Die ideale Kurzschlussstromdichte sinkt mit steigender Bandlücke, da weniger Photonen absorbiert werden können. Entsprechend ist $\frac{dJ_{\text{ideal}}}{dE_g}$ negativ. Aufgrund des größer werdenden Atomabstands mit steigender Temperatur nimmt die Bandlücke in klassischen Halbleitern in der Regel mit der Temperatur ab, wodurch auch $\frac{dE_g}{dT}$ negativ ist [220, 221]. Deshalb ist der linke Summand in (2.21) für klassische Halbleiter positiv. Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass insbesondere die Veränderung der Bandlücke mit der Temperatur die experimentelle Bestimmung der temperaturabhängigen Kurzschlussstromdichte erschwert, da die Spektren der Solarsimulatoren häufig über signifikante spektrale Abweichungen für bestimmte Wellenlängen verfügen. Hierdurch kann eine erhebliche Änderung der Stromdichte gemes-

sen werden [222, 223]. Aus diesem Grund weichen die in der Literatur genannten Werte für die Temperaturabhängigkeit der Kurzschlussstromdichte teilweise deutlich voneinander ab [224]. Der rechte Summand in (2.21) hängt vom Lichtmanagement und der Kollektionseffizienz, die in indirekten Halbleitern aufgrund der für den Absorptionsprozess benötigten Phononen besonders stark steigt, ab [219, 225]. Üblicherweise ist deshalb auch dieser Term positiv, wodurch die Kurzschlussstromdichte mit der Temperatur steigt. In Perowskit-Solarzellen steigt die Bandlücke hingegen mit steigender Temperatur, wodurch der linke Term in (2.21) negativ wird [226]. Daher wird auch von einer sinkenden Kurzschlussstromdichte mit steigender Temperatur berichtet [225, 227]. Allerdings erschwert die zuvor diskutierte Hysterese die exakte Bestimmung des Photostroms in Perowskit-Solarzellen. Bislang wurde neben der in dieser Arbeit (Kapitel 5) vorgestellten Studie nur eine weitere Untersuchung der temperaturabhängigen Kurzschlussstromdichte unter stabilisierten Bedingungen durchgeführt [228]. Hierbei wurden relative Änderungen von -1300 ppm/K, -900 ppm/K und 400 ppm/K für drei verschiedene Perowskit-Solarzellen, die mit den selben Parametern hergestellt wurden, berichtet [228]. Daher kann derzeit weder über die Größenordnung der Veränderung noch über das Vorzeichen eine zuverlässige Aussage getroffen werden.

Leerlaufspannung

Unter Leerlauf gleicht die Rekombinationsrate einer Solarzelle der Generationsrate. Daher geben Veränderungen der Leerlaufspannung auch immer Aufschluss über die Veränderung des Gleichgewichts. Verglichen mit der Änderung der Kurzschlussstromdichte in Abhängigkeit der Temperatur, ist die temperaturabhängige Änderung der Leerlaufspannung deutlich größer und macht etwa 80-90 % der Veränderung des Wirkungsgrads einer Solarzelle aus [218, 219, 229]. Aus Gleichung (2.9) geht hervor, dass neben der zuvor diskutierten Kurzschlussstromdichte die Sperrsättigungsstromdichte in die Leerlaufspannung eingeht. Für die Betrachtung von thermischen Effekten kann diese mit einer Konstanten A wie folgt angenähert werden [230]:

$$J_0(T) = AT^\gamma e^{-\frac{E_g}{k_B T}} \quad (2.22)$$

In diese Betrachtung fließt die Abhängigkeit der Sperrsättigungsstromdichte von der intrinsischen Ladungsträgerdichte, der Diffusionskoeffizienten und der Diffusionslängen ein. Häufig wird zur einfachen Betrachtung angenommen, dass allein die Temperaturabhängigkeit der intrinsischen Ladungsträgerdichte, die zu einer erhöhten nichtstrahlenden Rekombinationsrate führt, die Sperrsättigungsstromdichte dominiert. In diesem Fall ist $\gamma = 3$. Setzt man (2.22) in (2.9) ein, so folgt für die Leerlaufspannung:³

$$\begin{aligned} U_{OC}(T) &= \frac{nk_B T}{q} [\ln(J_{\text{photo}}(T)) - \ln(J_0(T))] \\ &= \frac{nk_B T}{q} \left[\ln(J_{\text{photo}}(T)) - \ln(A) - \gamma \ln(T) - \ln \left(e^{-\frac{E_g}{k_B T}} \right) \right] \\ &= \frac{nk_B T}{q} \left[\ln(J_{\text{photo}}(T)) - \ln(A) - \gamma \ln(T) + \frac{E_g}{k_B T} \right] \end{aligned} \quad (2.23)$$

³Zur besseren Lesbarkeit wurde in diesen Gleichungen auf eine Aufhebung der Dimensionen in den Logarithmen verzichtet. Gemeint sind mit $\ln(J_{\text{photo}}(T))$ und allen weiteren logarithmischen Termen jedoch dimensionslose Größen wie beispielsweise $\ln(J_{\text{photo}}(T) \cdot \frac{cm^2}{A})$.

Betrachtet man die Änderung der Leerlaufspannung mit der Temperatur, so folgt aus (2.23) mit der Produktregel:

$$\begin{aligned} \frac{dU_{OC}}{dT} &= \frac{nk_B}{q} [\ln(J_{\text{photo}}) - \ln(A) - \gamma \ln(T)] + \frac{nk_B T}{q} \left[\frac{d \ln(J_{\text{photo}})}{dT} - \frac{\gamma}{T} \right] + \frac{n}{q} \frac{dE_g}{dT} \\ &= \frac{U_{OC} - \frac{nE_g}{q} - \frac{nk_B T \gamma}{q}}{T} + \frac{nk_B T}{q} \frac{d \ln(J_{\text{photo}})}{dT} + \frac{n}{q} \frac{dE_g}{dT} \end{aligned} \quad (2.24)$$

$$\approx \frac{U_{OC} - \frac{nE_g}{q} - \frac{nk_B T \gamma}{q}}{T} \quad (2.25)$$

Da die Veränderungen der Kurzschlussstromdichte und der Bandlücke mit der Temperatur um 200 ppm/K und -200 ppm/K in Siliziumsolarzellen deutlich geringer sind als die temperaturabhängige Veränderung der Leerlaufspannung, die etwa -3000 ppm/K beträgt [219], wird häufig in (2.24) angenommen, dass die Veränderungen des Photostroms und der Bandlücke im Vergleich zu den anderen Beiträgen vernachlässigbar sind. Hierdurch entsteht die in (2.25) dargestellte vereinfachte Form. Da in jedem Fall $\frac{nE_g}{q} > U_{OC}$, folgt aus dieser Gleichung, dass die Leerlaufspannung mit steigender Temperatur aufgrund der zunehmenden nichtstrahlenden Rekombinationsrate abnimmt. Weiterhin gilt unmittelbar für Solarzellen mit hoher Qualität, dass $U_{OC} - \frac{nE_g}{q} \rightarrow 0$ und somit (2.10) näherungsweise unabhängig von der Temperatur wird, wodurch sich aus Gleichung (2.25) eine lineare Abhängigkeit zwischen der Leerlaufspannung und der Temperatur ergibt. Aufgrund der uneindeutigen Berichte über die temperaturabhängige Kurzschlussstromdichte in Perowskit-Solarzellen lässt sich nicht folgern, ob die für Siliziumsolarzellen durchgeführten Näherungen auch für Perowskit-Solarzellen Bestand haben. Der Temperaturkoeffizient der Bandlücke⁴ beträgt in MAPI-Perowskiten etwa 370 ppm/K und ist damit betragsmäßig etwa doppelt so groß wie der Temperaturkoeffizient der Bandlücke in Siliziumsolarzellen [231]. Unter stabilisierten Bedingungen wurden relative Änderungen der Leerlaufspannung von -2700 ppm/K berichtet [228]. Somit wäre die relative Änderung ähnlich groß wie in Siliziumsolarzellen. Allerdings werden die detaillierten Untersuchungen im Kapitel 5 zeigen, dass erheblich geringere Werte möglich sind.

Füllfaktor

Die Füllfaktoren in Solarzellen hängen von zahlreichen Faktoren wie den Serien- und Parallelwiderständen, dem Idealitätsfaktor, sowie der Generationsrate und der Rekombinationsrate ab. In Siliziumsolarzellen nimmt der Füllfaktor in der Regel mit steigender Temperatur ab [232]. Für den Fall, dass die Widerstände und der Idealitätsfaktor nicht mit der Temperatur variieren, konnte folgende empirische Relation identifiziert werden [217]:

$$\frac{1}{FF} \frac{dFF}{dT} \approx (1 - 1,02FF_0) \left(\frac{1}{U_{OC} \frac{dU_{OC}}{dT} - \frac{1}{T}} \right) \quad (2.26)$$

Hierbei steht FF_0 für den idealen Füllfaktor im Fall ohne Serienwiderstand und einem unendlich großen Parallelwiderstand. In konventionellen Solarzellen ist die Änderung des Füllfaktors mit der Temperatur negativ und um einen Faktor zwei bis vier geringer als die Veränderung der Leerlaufspannung. In Perowskit-Solarzellen wird hingegen von einer Zunahme des Füllfaktors berichtet [233, 234]. Grund hierfür sollen Defekte und Fallen-

⁴Zur Berechnung dieses Wertes wurde eine Bandlücke von 1,58 eV bei 298,15 K angenommen.

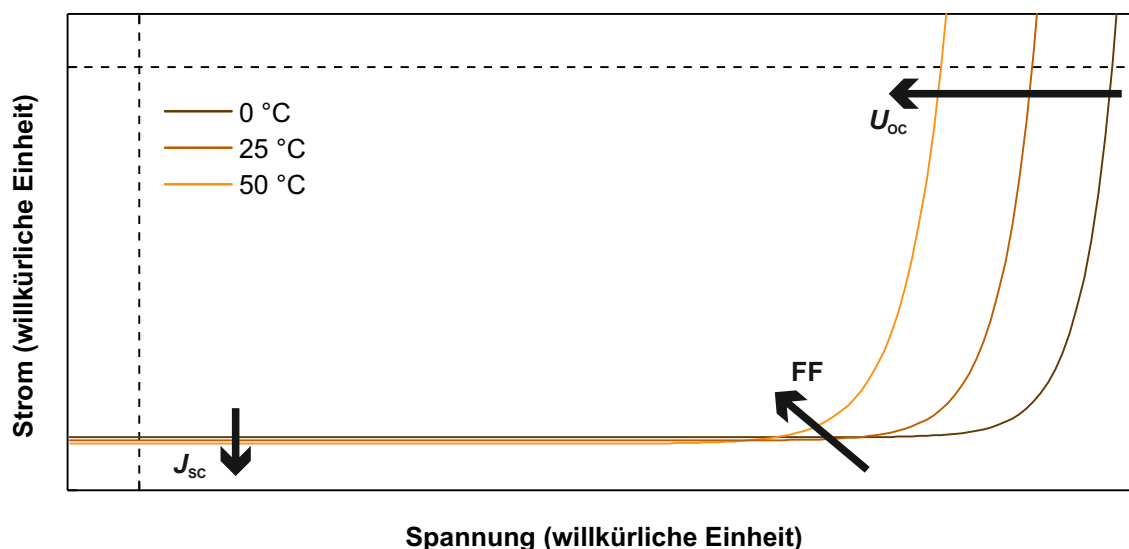


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung des Temperatureinflusses auf die Kenngrößen in Siliziumsolarzellen. Die Pfeilrichtungen entsprechen einer Temperaturerhöhung.

zustände in der Perowskitschicht sein. Durch Erhöhung der thermischen Energie können Ladungsträger die Fallen verlassen, wodurch die Extraktion verbessert wird [233].

Wirkungsgrad

Die Abhängigkeit des Wirkungsgrads einer Solarzelle von der Betriebstemperatur ergibt sich aus den einzelnen Abhängigkeiten der Kurzschlussstromdichte, der Leerlaufspannung und des Füllfaktors von der Temperatur (siehe Gleichung (2.17)). Diese sind in Abbildung 2.8 schematisch zusammengefasst. Aus der leichten Zunahme der Kurzschlussstromdichte, sowie der deutlich stärkeren Reduktionen des Füllfaktors und der Leerlaufspannung mit zunehmender Temperatur folgt eine Abnahme des Wirkungsgrads. Die Temperaturkoeffizienten der geläufigsten Photovoltaiktechnologien sind in Tabelle 2.2 dargestellt. In allen Technologien außer Perowskit-Solarzellen ist die Tendenz der Änderungen mit der Temperatur in den Leerlaufspannungen, den Kurzschlussstromdichten und den Wirkungsgraden ähnlich. Bezüglich der Füllfaktoren sind amorphe Siliziumsolarzellen hervorzuheben, da in diesen die erhöhte Ladungsträgermobilität bei zunehmender Temperatur dominiert, wodurch sich der Füllfaktor erhöht [219]. Dieses Verhalten, welches zu insgesamt geringen Veränderungen des Wirkungsgrads mit der Temperatur führt, wird in der Regel als Anzeichen für eine wenig entwickelte Technologie gesehen [218, 219]. Aufgrund der Strom-Spannungs-Hysterese in Perowskit-Solarzellen können zuverlässige Werte nur unter stabilisierten Bedingungen gemessen werden, wodurch eine Messung der Temperaturabhängigkeit des Füllfaktors erschwert wird. Derzeit gibt es bezüglich der temperaturabhängigen Wirkungsgrade und Füllfaktoren für Perowskit-Solarzellen keine Studie mit einer statistisch relevanten Anzahl an Solarzellen unter stabilisierten Bedingungen.

2.4 Thermische Degradation in Perowskit-Solarzellen

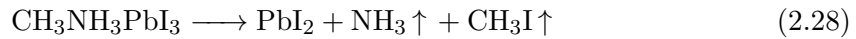
Neben der im vorherigen Abschnitt beschriebenen reversiblen Veränderung der Wirkungsgrade von Solarzellen unter Temperaturänderungen kann es in Perowskit-Solarzellen zusätzlich zu irreversiblen Verlusten kommen. Diese können sowohl durch Veränderungen im

Perowskit als auch durch Veränderungen der selektiven Kontaktschichten hervorgerufen werden. Daher wird im Folgenden auf die einzelnen Degradationsursachen eingegangen.

2.4.1 Degradation im Absorber

Zu Beginn dieser Arbeit beschränkten sich die Untersuchungen zur thermischen Degradation von Perowskiten nahezu ausschließlich auf MAPI-Perowskite. Über ihre thermische Zersetzung gibt es widersprüchliche Aussagen. Dies ist unter anderem auf das Fehlen von einheitlichen Messstandards und damit verbundenen verschiedenen Atmosphären und Temperaturen unter denen die Messungen durchgeführt wurden, zurückzuführen [236, 237, 238, 239, 240, 241]. Entsprechend ist der Leser dazu angehalten, diese Erkenntnisse zu hinterfragen.

Unter thermischer Belastung wird in MAPI-Perowskiten über zwei verschiedene Degradationswege berichtet [236, 237, 238, 239, 240]:



Die Zersetzung von MAPI in Blei(II)-iodid, Methylamin und Iodwasserstoff wie in (2.27) beschrieben ist zwar reversibel, allerdings sind sowohl Methylamin als auch Iodwasserstoff flüchtig, wodurch sich in einem offenen System das chemische Gleichgewicht auf die Seite der Produkte verschiebt [242]. Die Zersetzung in Blei(II)-iodid, Ammoniak und Iodmethan, wie in (2.28) beschrieben, ist hingegen nicht reversibel [239, 241, 242]. Thermodynamisch betrachtet ist die Zersetzung in (2.28) die zu erwartende Reaktion, allerdings ist diese kinetisch limitiert, da hierfür die C-N Bindung aufgebrochen werden muss [241, 242]. Insbesondere im für photovoltaische Applikationen relevanten Temperaturbereich wird hauptsächlich die reversible Zersetzung aus (2.27) beobachtet [241]. Dies könnte auch erklären, warum für Perowskit-Solarzellen mit einer Verkapselung oder Diffusionsbarriere, die ein Austreten der Reaktionsprodukte vermeidet, Langzeitstabilitäten von bis zu 1000 h unter erhöhten Temperaturen von bis zu 95 °C berichtet werden [22, 243, 244, 245, 246]. Dem gegenüber stehen Berichte über unverkapselte MAPI-Perowskit-Solarzellen, die unter thermischer Belastung erheblich degradieren [245, 247, 248] (siehe auch Kapitel 4).

In Formamidiniumbleiiodid-Perowskiten ist ebenfalls sowohl eine reversible als auch eine irreversible Degradation möglich. Hierbei zersetzt sich das Formamidinium wie folgt [249]:

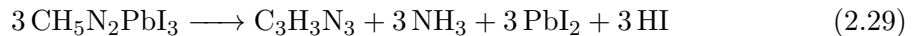
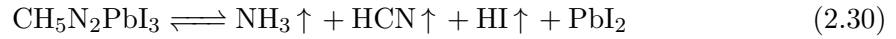


Tabelle 2.2: Temperaturkoeffizienten einiger Photovoltaiktechnologien. Aufgrund der Hysterese in Perowskit-Solarzellen liegen derzeit keine zuverlässigen Daten für den Füllfaktor und den Wirkungsgrad vor.

	β_{PCE} (ppm/K)	β_{FF} (ppm/K)	$\beta_{U_{\text{OC}}}$ (ppm/K)	$\beta_{J_{\text{SC}}}$ (ppm/K)	Quelle
c-Si	-3510	-1090	-3010	580	[217]
a-Si	-1300	1200	-3300	1200	[232]
GaAs	-2650 bis -1950	-1000 bis -610	-2160 bis -2040	520 bis 710	[217]
CdTe	-2100	-100	-2400	400	[235]
CIGS	-3600	-800	-3100	200	[235]
Perowskite	-	-	-2700	-1300 bis 400	[228]



Zur irreversiblen Zersetzung in (2.29), bei der Ammoniak und 1,3,5-Triazin gebildet werden, kommt es ausschließlich bei Temperaturen größer als 95°C . Bei niedrigeren Temperaturen, die für den Betrieb von Perowskit-Solarzellen relevanter sind, zersetzt sich wie in (2.30) beschriebenes Formamidinium reversibel in Ammoniak und Cyanwasserstoff [249]. Aufgrund der Toxizität von Cyanwasserstoff sind daher bei der Herstellung und beim Betrieb von Formamidiniumbleiodid-Perowskiten besondere Rücksicht geboten. Da diese Reaktion reversibel ist, kann bei Verkapselung der Solarzelle eine dauerhafte Materialzersetzung, ähnlich wie in MAPI-Perowskiten gezeigt, vermieden werden [249].

In CsPbI-Perowskiten findet erst bei einer Temperatur von 420°C eine Zersetzung statt [71]. Allerdings wurde bei erhöhten Temperaturen zwischen $80 - 200^\circ\text{C}$ über eine Phasentransformation zurück zur photoinaktiven δ -Phase berichtet [70, 71]. Entsprechend ist davon auszugehen, dass bei längerem Betrieb von CsPbI-basierten Perowskit-Solarzellen Wirkungsgradverluste aufgrund dieser Phasenänderung auftreten.

Zum Vergleich der thermischen Stabilität verschiedener Perowskit-Zusammensetzungen kommen verschiedene Kenngrößen zum Einsatz. Beispielsweise gibt die Aktivierungsenergie der ersten Zersetzungsreaktion Aufschluss darüber, wie groß die dem Perowskit zugeführte Energie sein muss, um eine Zersetzung zu ermöglichen. Für die drei Perowskite mit reinen A-seitigen Kationen MAPI, FAPI und CsPbI, sind diese in Tabelle 2.3 angegeben. Hieraus ist deutlich zu erkennen, dass die Zusammensetzung CsPbI thermisch am stabilsten ist. Allerdings muss dies aufgrund der zuvor erwähnten Phasenumwandlung nicht notwendigerweise für die erreichten Wirkungsgrade von damit hergestellten Perowskit-Solarzellen gelten [71]. Alternativ können auch die Zersetzungstemperaturen (niedrigste Temperatur, bei der eine Zersetzung in der thermogravimetrischen Analyse detektierbar ist) und die aufgenommene Wärme bei maximaler Zersetzung von Perowskitpulvern, die ebenfalls in Tabelle 2.3 zusammengetragen sind, betrachtet werden. Hierbei ist zu beachten, dass die Zersetzungstemperaturen von Pulvern deutlich größer sein könnten als die von Dünnschichten. Daher sind in MAPI- und FAPI-Dünnschichten bereits bei geringeren Temperaturen Zersetzungsprodukte nachweisbar [251]. García-Fernández et al. haben in ihrer Untersuchung die These aufgestellt, dass die Kombination aus Zersetzungstemperatur und aufgenommener Wärme am Punkt maximaler Degradation eine genauere Information über die thermische Stabilität liefert als die alleinige Betrachtung der Zersetzungstemperatur [250]. So ist in FAPI-Perowskiten zwar die Zersetzungstemperatur größer als in MAPI-Perowskiten, allerdings ist die aufgenommene Wärme am Punkt maximaler Degradation geringer, wodurch FAPI ähnlich instabil sein soll. Intrinsisch stabiler sind dahingegen

Tabelle 2.3: Aktivierungsenergien (E_a) der ersten Zersetzungsreaktion, sowie Zersetzungstemperaturen (T_d) und aufgenommene Wärme (Q) am Punkt maximaler Degradationsrate in Abhängigkeit der A-Kationen verschiedener Perowskite. Die Aktivierungsenergien sind aus [249] entnommen, Zersetzungstemperaturen und aufgenommene Wärmen für MAPI- und FAPI-Perowskite entstammen [250], die Zersetzungstemperatur für CsPbI ist aus [71] entnommen.

	E_a ($\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$)	T_d ($^\circ\text{C}$)	Q ($\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$)
MAPI	93 ± 8	~ 250	~ 850
FAPI	115 ± 3	~ 275	~ 550
CsPbI	650 ± 90	~ 450	-

Mischkationenzusammensetzungen [250]. In Kapitel 4 wird eine alternative Methode zum Vergleich intrinsischer thermischer Stabilitäten vorgeschlagen. Diese wird ausschließlich für die Temperaturen durchgeführt, die beim Betrieb von Perowskit-Solarzellen relevant sind. Die hierdurch gewonnen Erkenntnisse unterscheiden sich von den Schlussfolgerungen, die von García-Fernández et al. gezogen wurden.

2.4.2 Degradation in den Kontaktmaterialien

Neben der thermischen Zersetzung von Perowskitmaterialien können Verluste im Wirkungsgrad von Perowskit-Solarzellen auch durch Degradation der Kontaktmaterialien verursacht werden. Insbesondere das lochselektive Material Spiro-MeOTAD, das bislang für den Großteil der Perowskit-Solarzellen-Weltrekorde verwendet wurde, ist für den Betrieb bei Temperaturen von bis zu 85 °C nicht geeignet, wodurch Perowskit-Solarzellen mit diesem Material einige IEC Tests nicht erfüllen können. Zwar besitzt reines Spiro-MeOTAD eine Glasübergangstemperatur von 124 °C [151], allerdings wird zur Erhöhung der Leitfähigkeit der Löcher das Additiv Bis-trifluormethansulfonimid Lithiumsalz (Li-TFSI) verwendet, wofür wiederum 4-*tert*-butylpyridine (4-tBP) als zusätzliches Additiv zur Erhöhung der Löslichkeit verwendet werden muss [252]. Hierdurch reduziert sich die Glasübergangstemperatur auf 72 °C [151]. Wird der Spiro-MeOTAD Dünnsfilm auf höhere Temperaturen erhitzt, so kristallisiert dieser, wodurch die Transporteigenschaften erheblich verschlechtert werden [151, 253]. Außerdem können Risse im Dünnsfilm entstehen, die zu Kurzschlüssen in der Solarzelle führen [254]. Alternativ wird häufig das Polymer poly[bis(4-phenyl)(2,4,6-trimethylphenyl)amine] (PTAA) verwendet. Über die Glasübergangstemperatur von PTAA gibt es allerdings widersprüchliche Aussagen, da Werte zwischen 46 °C - 98 °C berichtet werden [247, 255, 256]. Dies liegt hauptsächlich daran, dass die Glasübergangstemperatur von der Kettenlänge des Polymers abhängt [255, 256]. Entsprechend konnten mit PTAA durch Wahl der geeigneten Kettenlänge des Polymers einige Perowskit-Solarzellen mit hoher thermischer Stabilität bei bis zu 95 °C demonstriert werden [246, 257, 258, 259]. Als Alternative zu den beiden organischen Materialien werden häufig auch anorganische elektronen- und lochselektive Kontaktmaterialien verwendet, um die thermische Stabilität von Perowskit-Solarzellen zu erhöhen [152, 260, 261]. Zusätzlich zu den Transportschichten können auch die metallischen Kontaktschichten zur thermischen Degradation von Perowskit-Solarzellen beitragen [22, 262, 263, 264]. Zu den Hauptursachen dieser durch Metalle hervorgerufenen thermischen Degradation gehört die Wechselwirkung mit dem in (2.27) entstehenden Iodwasserstoff, sowie die Diffusion des Metalls in die Perowskitschicht [262]. Weiterhin kann die Kombination aus Licht und thermischer Belastung zu einer beschleunigten Diffusion des Metalls führen [265].

2.4.3 Strategien zur Erhöhung der thermischen Stabilität

Zusammenfassend lässt sich aus den thermischen Degradationsmechanismen in Perowskit-Solarzellen erkennen, dass zur Erhöhung der thermischen Stabilität irreversible Degradationen vermieden werden müssen. Gleichzeitig muss für die Materialien, die bei der Zersetzung des Perowskitmaterials freigesetzt werden, vermieden werden, dass diese aus dem Schichtstapel heraus diffundieren. Hierdurch wird eine Rückreaktion ermöglicht. Weiterhin dürfen die selektiven Kontaktschichten nicht degradieren und die Metalldiffusion muss unterdrückt werden. Entsprechend konnten in den vergangenen Jahren durch eine Verkapselung der Solarzellen [195, 266, 267, 268], das Einbauen einer Diffusionsbarriere zwischen Metallschicht und Perowskitschicht [22, 243, 269] sowie der chemischen Stabilisierung der Perowskitschicht durch Additive [23, 258, 270] erhebliche Fortschritte im Hinblick auf die thermische Stabilität von Perowskit-Solarzellen erzielt werden.

Kapitel 3

HERSTELLUNGS- UND CHARAKTERISIERUNGSMETHODEN

In diesem Kapitel werden die Methoden und Prozesse, die zur Herstellung und Charakterisierung der in dieser Arbeit verwendeten Metall-Halogenid-Perowskit-Solarzellen verwendet wurden, näher erläutert. Zunächst wird detailliert auf die einzelnen Herstellungsschritte, die zur Flüssigprozessierung von Perowskit-Solarzellen notwendig sind, eingegangen. Im Anschluss werden die Charakterisierungsmethoden, insbesondere die Vermessung von Strom-Spannungs-Kennlinien und die zur Bestimmung von Wirkungsgraden in Perowskit-Solarzellen notwendigen Überlegungen genauer diskutiert.

3.1 Herstellung der Perowskit-Solarzellen

In diesem Abschnitt werden zunächst die einzelnen elementaren Herstellungsschritte der hierin verwendeten Perowskit-Solarzellen diskutiert, bevor auf die einzelnen verwendeten Beschichtungsprozesse eingegangen wird. Die einzelnen Prozessschritte sind schematisch in Abbildung 3.1 dargestellt. Zu Beginn dieser Arbeit mussten die einzelnen Schichten zunächst optimiert werden, um stabile Perowskit-Solarzellen mit hohen Wirkungsgraden zu erzielen. Insbesondere die hierdurch entwickelten Zinndioxidschichten und die sequentiell hergestellte Perowskitschicht konnten in zahlreichen Publikationen erfolgreich verwendet werden [116, 184, 205, 271, 272, 273, 274, 275, 276, 277, 278, 279, 280, 281, 282, 283, 284].

Wie im vorherigen Kapitel diskutiert, müssen für den erfolgreichen Betrieb einer Solarzelle die Absorption, Aufspaltung der Exzitonen, räumliche Trennung der Ladungsträger und Extraktion über Elektroden möglich sein. An diesen Vorgaben richtet sich die Herstellung der Perowskit-Solarzellen. Um die Absorption zu maximieren, muss die Transmission aller Schichten, die das Licht vor dem Perowskit passiert, möglichst groß sein. Entsprechend wird als Trägermaterial ein Glassubstrat mit einer Dicke von 1 mm und einer Fläche von 16 mm x 16 mm verwendet. Für die untere Elektrode kommt Indiumzinnoxid zum Einsatz. Dieses Material, das sowohl leitfähig als auch transparent ist, wird per Kathodenzerstäubung aufgebracht. Anschließend¹ werden diese mittels eines photolithographischen Prozesses mit Salzsäure strukturiert, um Kurzschlüsse zu vermeiden, da diese eine Separation der Ladungsträger verhindern würden. Um Unreinheiten in der Solarzelle zu vermeiden, wird das mit Indiumzinnoxid beschichtete Substrat zuerst mit Wasser abgewaschen und dann für jeweils 10 Minuten in einem Ultraschallbad in Aceton und Isopropanol gereinigt. Weiterhin werden mögliche organische Reste, wie beispielsweise Lösemittelrückstände, durch eine Plasmareinigung in einem Ozonplasma für 3 Minuten bei 100 W abgetragen. Zusätzlich führt die Verwendung des Ozonplasmas auch zu einer Veränderung des Kontaktwinkels für Lösemittel, wodurch die Benetzung bei Flüssigprozessierung mittels Rotationsbeschichtung verbessert wird. Im Fall einer *n-i-p*-Perowskit-Solarzelle wird im Anschluss die elektronenselektive Kontaktschicht (ETL, Englisch: electron transport layer) aufgebracht. Die in dieser Arbeit verwendeten elektronenselektiven Kontaktschichten wurden sowohl mittels Rotationsbeschichtung als auch mittels thermischer Verdampfung aufgebracht. Zur besseren Benetzung der Perowskitschicht wird das beschichtete Substrat anschließend bei einer Leistung von 30 W für 30 Sekunden erneut einem Ozonplasma ausgesetzt. Daraufhin werden die Perowskitschicht und die lochselektive Kontaktschicht (HTL, Englisch: hole transport material) aufgetragen. Für die Perowskitschicht wird ausschließlich eine Rotationsbeschichtung verwendet, die lochselektiven Kontaktschichten werden sowohl mittels Rotationsbeschichtung als auch mittels Elektronenstrahlverdampfung aufgebracht. Im Fall einer *p-i-n*-Perowskit-Solarzelle sind die beiden Prozessierungsschritte der elektronenselektiven Kontaktschicht und der lochselektiven Kontaktschicht vertauscht. Falls Spiro-MeOTAD als lochselektive Kontaktschicht verwendet wird, müssen die beschichteten Substrate nach dem Auftragen dieser Schicht für mindestens 12 Stunden an Luft mit einer kontrollierten relativen Luftfeuchtigkeit zwischen 20-30 % oxidiert werden, um eine ausreichend große Lochleitfähigkeit zu erzielen [17, 285]. Dies bedeutet im Umkehrschluss, dass sowohl der Perowskit als auch die elektronenselektive Kontaktschicht in Perowskit-Solarzellen mit Spiro-MeOTAD für mindestens 12 Stunden bei dieser Luftfeuchtigkeit stabil sein müssen. Bei einer signifikant längeren Oxidationszeit

¹Für die in dieser Arbeit hergestellten Perowskit-Solarzellen wurden von der Firma „Luminescence Technology Corp.“ (Lumtec) vorstrukturierte Indiumzinnoxidsubstrate verwendet. Daher wird nicht näher auf die Kathodenzerstäubung und Photolithographie eingegangen.

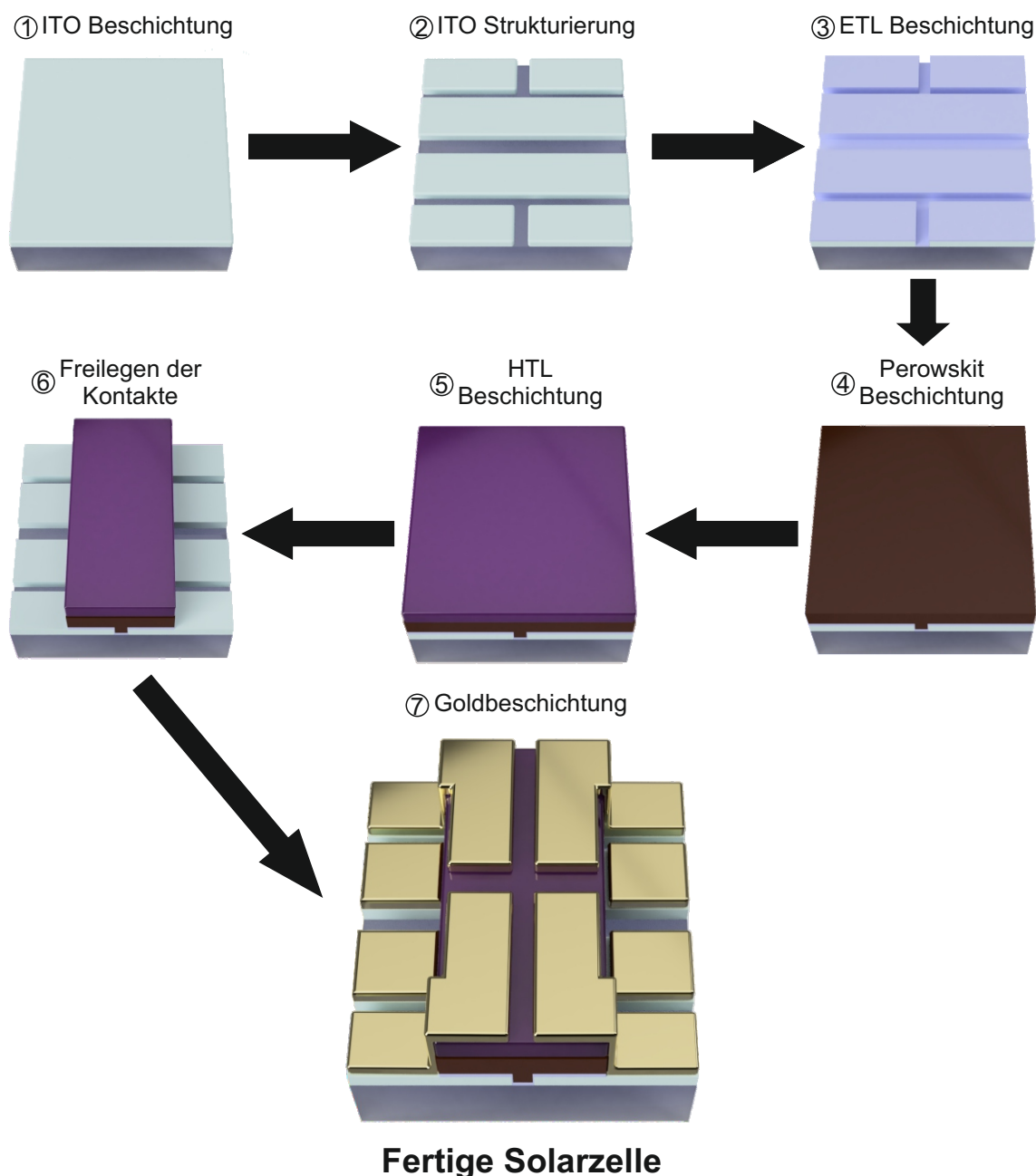


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der Herstellung der Perowskit-Solarzellen im Beispiel einer $n-i-p$ -Solarzelle. Im Fall von $p-i-n$ -Perowskit-Solarzellen sind die Schritte 3 und 5 vertauscht. Die einzelnen Herstellungsschritte und die verwendeten Methoden werden im Text näher beschrieben.

kann eine Degradation des Spiro-MeOTADs eintreten. Um sowohl die Kontaktierung der Kathode als auch der Anode zu ermöglichen, müssen im Anschluss die Kontakte freigelegt werden. Dies geschieht mit einem Wattestäbchen, welches in γ -Butyrolacton (GBL) getunkt wurde. γ -Butyrolacton wird hierfür gewählt, da es einerseits den Perowskit löst und andererseits einen hohen Siedepunkt hat und somit eine Gasdiffusion in den Perowskit, wodurch dieser beschädigt würde, unwahrscheinlich ist. Der freigelegte Streifen darf

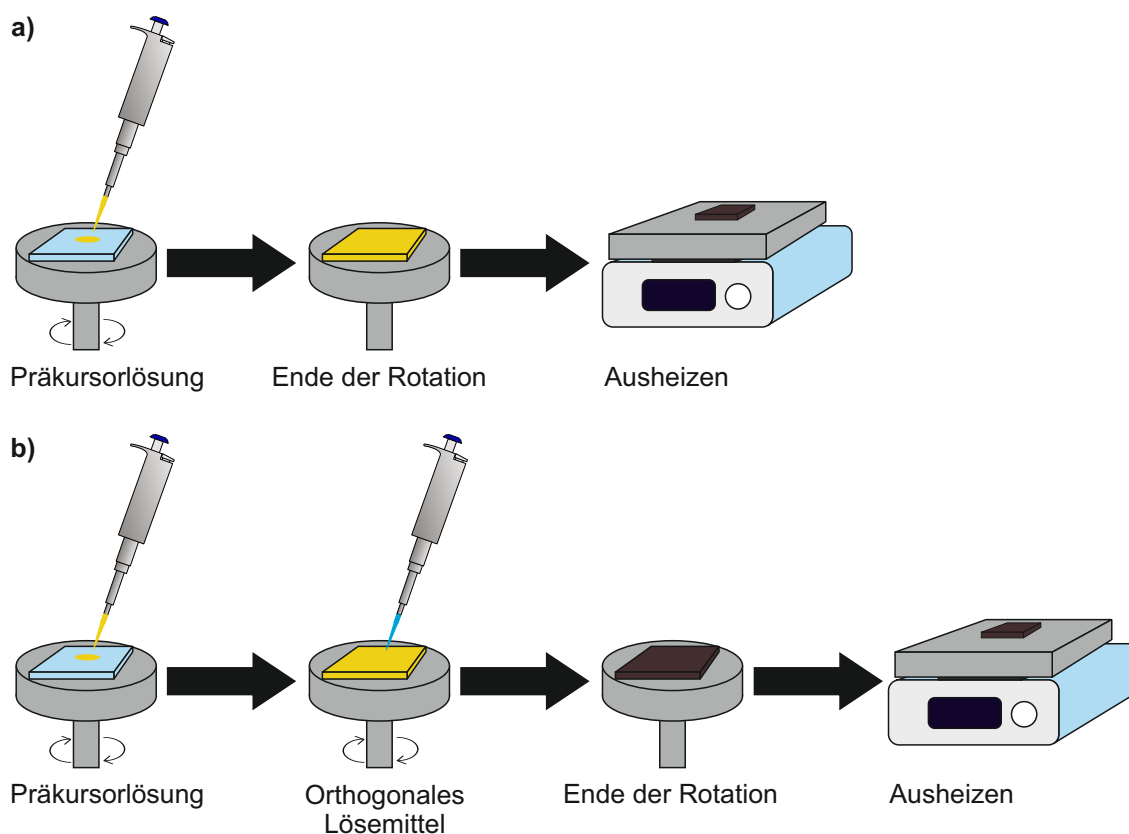


Abbildung 3.2: Schematische Vorgehensweise bei der Rotationsbeschichtung. Abbildung a) zeigt eine einfache Rotationsbeschichtung aus einer Präkursorlösung mit anschließendem Ausheizvorgang. Die Rotationsbeschichtung mit einem orthogonalem Lösemittel ist in Abbildung b) dargestellt.

maximal 4 mm breit sein, ansonsten würde die aktive Fläche abgetragen. Schließlich wird Gold thermisch auf das beschichtete Substrat aufgedampft, um einerseits die rückseitige Elektrode zu erhalten und andererseits eine einfache Kontaktierung zur Vermessung zu ermöglichen. Die aktive Fläche der Solarzelle ergibt sich entsprechend aus der Fläche, an der alle notwendigen Schichten vorhanden sind. Im hierin verwendeten Solarzellenlayout befinden sich auf einem Substrat vier Solarzellen mit jeweils einer aktiven Fläche von $10,5 \text{ mm}^2$.

Im Folgenden werden die einzelnen Herstellungsverfahren kurz beschrieben. Die exakten experimentellen Parameter zur Herstellung der verwendeten Solarzellen sind in den entsprechenden Kapiteln 4, 5 und 6 angegeben da diese kontinuierlich optimiert wurden.

3.1.1 Rotationsbeschichtung

Bei der Rotationsbeschichtung wird zunächst eine Präkursorlösung auf das zu beschichtende Substrat, welches üblicherweise mit einer Vakuumvorrichtung fixiert wird, aufgebracht (siehe Abbildung 3.2 a)). Anschließend wird das Substrat rotiert, wodurch sich ein dünner Film bildet. Aufgrund der Zentrifugalkraft wird die Lösung während der Rotation von der Mitte nach außen bewegt und somit verteilt [286, 287, 288]. Weiterhin wird überschüssige Lösung vom Substrat herunter geschleudert. Für die Präkursorlösung werden üblicherweise Lösemittel mit einem hohen Dampfdruck verwendet, da diese aufgrund des Luftstroms während der Rotation zum größten Teil verdampfen. Hierdurch bildet sich schließlich der

Dünnschicht. Je nach verwendetem Lösemittel und der Dauer der Rotationsbeschichtung ist anschließend ein Heizvorgang notwendig, um das restliche Lösemittel aus dem Dünnschicht zu verdampfen. Bei der Herstellung von Perowskitfilmen dient dieser Heizvorgang zusätzlich der Kristallisation der Perowskite. Die Schichtdicke des entstehenden Dünnschichts hängt unter anderem von der Konzentration der Präkursorlösung, der Verdunstungsrate des Lösemittels, der Dauer der Rotation, der Beschleunigung und der Rotationsgeschwindigkeit ab [289].

Neben der klassischen Rotationsbeschichtung wird zur Prozessierung von Perowskitfilmen häufig auch ein Lösemittel, welches den Perowskitfilm nicht lösen kann, aber mit den Lösemitteln der Präkursorlösung mischbar ist (Gegenlösemittel, Englisch: anti solvent), während der Rotationsbeschichtung einige Sekunden nach Start der Rotation auf das rotierende Substrat pipettiert, um die Homogenität der Perowskitschicht zu erhöhen (siehe Abbildung 3.2 b)) [290, 291, 292]. Durch das Pipettieren des orthogonalen Lösemittels wird das Lösemittel während der Rotationsbeschichtung ausgetauscht, wodurch überschüssiges Lösemittel im Perowskitfilm abgewaschen wird. Als Folge dieses Prozesses bildet sich ein Komplex, der bei anschließendem Ausheizen des beschichteten Substrats zu einem homogenen Perowskitfilm führt.

Eine weitere Methode zur Herstellung von Perowskitfilmen mittels Rotationsbeschichtung, die in dieser Arbeit verwendet wird, ist die sequentielle Herstellung [147, 293]. Hierbei wird zunächst eine Bleipräkursorlösung per Rotationsbeschichtung aufgetragen und der entstandene Film ausgeheizt. Anschließend wird eine zweite Lösung mit einem orthogonalen Lösemittel, die organische Kationensalze enthält, ebenfalls per Rotationsbeschichtung aufgebracht. Die Kristallisation des Perowskits findet hierbei erst während des zweiten Ausheizschrittes statt.

In dieser Arbeit wurden Zinndioxid, Fulleren (C_{60}), Perowskite und Spiro-MeOTAD per Rotationsbeschichtung aufgebracht.

3.1.2 Thermische Verdampfung

Um Materialien thermisch zu verdampfen, werden diese unter Hochvakuum in einer Kammer nahe ihres Siedepunktes erhitzt. Hierdurch sublimiert das Zielmaterial und wird in alle Raumrichtungen verteilt. Trifft es auf die zu beschichtenden Proben, die eine deutlich geringere Temperatur besitzen, so führt die Abkühlung zu einer Adsorption, wodurch sich der Dünnschicht bildet. Das Hochvakuum ist notwendig, um einerseits eine Kontamination mit Fremdmaterialien und Reaktionen des Zielmaterials mit diesen zu vermeiden, und andererseits Stöße des verdampfenden Materials zu verhindern. Die Verdampfungsrate hängt bei der thermischen Verdampfung vom Dampfdruck des Zielmaterials bei der verwendeten Temperatur ab [294]. Zur Kontrolle der Verdampfungsrate und zur Bestimmung der Schichtdicke werden in der Regel Schwingquarze verwendet. Da sich deren Resonanzfrequenz mit der Masse des aufgedampften Materials verändert, kann anhand der Dichte des Zielmaterials und eines Korrekturfaktors für die verschiedene Position zu den Substraten die Verdampfungsrate bestimmt werden. Um eine strukturierte Schicht, wie beispielsweise die Goldschicht in Abbildung 3.1, zu erhalten, wird die Probe auf eine Maske mit der entsprechenden Struktur gelegt.

Die in dieser Arbeit verwendeten thermischen Verdampfungsverfahren sind die Widerstandsverdampfung und die Elektronenstrahlverdampfung. Bei der Widerstandsverdampfung befindet sich das Zielmaterial in einem Metallschiffchen, welches durch einen Stromfluss aufgrund seines elektrischen Widerstand erhitzt wird. Als Material für die Schiffchen wird in der Regel ein Metall mit einer deutlich höheren Schmelztemperatur als die des Ziel-

materials, wie beispielsweise Wolfram, verwendet. Eine Alternative zur thermischen Verdampfung mittels eines elektrischen Widerstands stellt die Elektronenstrahlverdampfung dar. Diese eignet sich insbesondere für Zielmaterialien mit einem sehr hohen Schmelzpunkt, da bei deren Verdampfung eine Reaktion zwischen dem Schiffchenmaterial und dem Zielmaterial wahrscheinlich wäre [295]. Bei der Elektronenstrahlverdampfung wird ein Elektronenstrahl mithilfe eines magnetischen Feldes auf das Zielmaterial, welches sich in einem gekühlten Tiegel befindet, geleitet. Durch den Aufprall der Elektronen erhitzt sich das Zielmaterial lokal und schmilzt, wodurch das geschmolzene Zielmaterial von einem festen Tiegel desselben Materials umgeben und somit keine Reaktion mit einem anderen Material möglich ist. Um die Stöchiometrie des entstehenden Dünnschichtfilms zu beeinflussen, kann während der Verdampfung ein Gas, in dieser Arbeit ausschließlich Sauerstoff, zugeleitet werden.

In dieser Arbeit wurden Fulleren, Bathocuproin (BCP) und Gold per thermischer Widerstandsverdampfung aufgebracht. Außerdem wurden Titandioxid- und Nickeloxidschichten via Elektronenstrahlverdampfung aufgebracht.

3.1.3 Liste der verwendeten Materialien

Da die Qualität der Perowskit-Solarzellen erheblich von den verwendeten Materialien abhängt und Unterschiede in den Wirkungsgraden auch bei identisch spezifizierten Reinheiten der Materialien von verschiedenen Herstellern möglich sind, ist die Angabe aller verwendeten Materialien, sowie ihrer Reinheiten und Hersteller, notwendig. Diese Übersicht ist für die in dieser Arbeit verwendeten Materialien in Tabelle 3.1 zu sehen. Aufgrund Verunreinigungen bei der Herstellung von Blei(II)-iodid seitens der Firma Tokyo Chemical Industry Co., Ltd. (TCI) wurde der Hersteller im Laufe dieser Arbeit gewechselt, woraufhin Blei(II)-iodid der Firma Alfa Aesar verwendet wurde.

3.2 Charakterisierung

Im folgenden Abschnitt werden die zur Charakterisierung der Perowskit-Solarzellen oder einzelner Dünnschichtfilme verwendeten Methoden diskutiert.

3.2.1 Strom-Spannungs-Kennlinie und Wirkungsgradbestimmung

Wie bereits im Abschnitt 2.2.3 erwähnt, gehört die Vermessung der Strom-Spannungs-Kennlinie zu den elementaren Charakterisierungen einer Solarzelle, da aus dieser Kenngröße wie die Leerlaufspannung, der Füllfaktor, der Kurzschlussstrom und der Wirkungsgrad extrahiert werden können. Damit ein Vergleich dieser Messungen in verschiedenen Laboren möglich ist, wurden die Standardtestbedingungen definiert [296]. Diese besagen, dass Solarzellen bei einer Zell-Temperatur von $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit einer Bestrahlungsstärke von 100 mW/cm^2 und einem Air Mass (AM) 1,5G Spektrum vermessen werden sollen. Air Mass Spektrum bezieht sich hierbei auf das Spektrum des Sonnenlichts, das, je nach Einfallswinkel in die Atmosphäre, beziehungsweise dem durchlaufenen Weg des Lichts zwischen Atmosphärenereintritt und Erdoberfläche, aufgrund von Absorption und Streuung verändert wird. AM 1 entspricht dem Licht, das nach senkrechtem Einfall auf die Atmosphäre auf die Erdoberfläche trifft, AM 1,5 entspricht dem Licht, das die 1,5-fache Strecke durchlaufen hat. Weiterhin wird zwischen direkter (D) und globaler (G) Strahlung unterschieden. Im Labor kommen Sonnensimulatoren, die das Spektrum des Sonnenlichts replizieren, zum Einsatz.

Die Temperatur der Solarzellen wird während der Messung mittels eines temperierbaren

Messhalters² eingestellt. Die Temperaturregelung erfolgt durch ein Peltierelement (QC-127-1.0-3.9M, Quick-Ohm), das mit einem Mikrocontroller (TEC05-12, head electronic) verbunden ist. Als Kühlkörper dienen Kupferblöcke. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Ansteuerungssoftware entwickelt, die eine Umsetzung künstlicher Temperaturprofile in einem Bereich zwischen 0 °C - 85 °C ermöglicht. Diese wurde in den Kapiteln 5 und 6 verwendet.

Die Bestrahlungsstärke wird indirekt über den Kurzschlussstrom einer kalibrierten Referenzsolarzelle (Newport) eingestellt. Da die spektralen Antworten der Referenzsolarzelle, deren Absorber Silizium ist und die der Perowskit-Solarzelle sich aufgrund der verschiedenen Bandlücken erheblich unterscheiden, wird die Referenzsolarzelle mit einem KG5-Filter kalibriert. Hierdurch wird beim Einstellen der Bestrahlungsstärke ausschließlich der für die Vermessung von Perowskit-Solarzellen relevante spektrale Bereich berücksichtigt.

Tabelle 3.1: Liste der in dieser Arbeit verwendeten Materialien. Die Herstellerbezeichnungen stehen für Tokyo Chemical Industry Co., Ltd. (TCI), Alfa Aesar (Alfa), Sigma-Aldrich (Sigma), GreatCell Solar Limited (früher Dyesol) und Luminescence Technology Corp. (Lumtec).

Name	Summenformel	Reinheit	CAS	Hersteller
Blei(II)-iodid	PbI ₂	99,99 %	10101-63-0	TCI
Blei(II)-iodid	PbI ₂	99,999 %	10101-63-0	Alfa
Blei(II)-acetat Trihydrat	C ₄ H ₁₂ O ₇ Pb	99,999 %	6080-56-4	Sigma
Blei(II)-chlorid	PbCl ₂	99,999 %	7758-95-4	Sigma
Blei(II)-bromid	PbBr ₂	99,99 %	10031-22-8	TCI
Methylammonium Iodid	CH ₆ IN	-	14965-49-2	Dyesol
Formamidinium Iodid	CH ₅ IN ₂	-	879643-71-7	Dyesol
Caesium Iodid	CsI	99,999 %	7789-17-5	Alfa
Methylammonium Bromid	CH ₆ BrN	-	6876-37-5	Dyesol
Methylammonium Chlorid	CH ₆ ClN	99,5 %	593-51-1	Lumtec
Nickeloxid	NiO _x	99,995 %	1313-99-1	Alfa
Buckminsterfulleren	C ₆₀	98 %	99685-96-8	Alfa
Bathocuproin	C ₂₆ H ₂₀ N ₂	99,5 %	4733-39-5	Lumtec
Zinn(IV)-chlorid Pentahydrat	Cl ₄ H ₅ O ₅ Sn	98 %	10026-06-9	Sigma
Zinn(IV)-oxid kolloidale Dispersion in Wasser	SnO ₂	15 %	18282-10-5	Alfa
P3HT	C ₁₀ H ₁₄ S	-	104934-50-1	Sigma
Spiro-MeOTAD	C ₈₁ H ₆₈ N ₄ O ₈	99,8 %	207739-72-8	Lumtec
Dimethylformamid	C ₃ H ₇ NO	99,8 %	68-12-2	Sigma
Dimethylsulfoxid	C ₂ H ₆ OS	99,9 %	67-68-5	Sigma
Chlorbenzol	C ₆ H ₅ Cl	99,8 %	108-90-7	Sigma
Dichlorbenzol	C ₆ H ₄ Cl ₂	99 %	106-46-7	Sigma
4-tert Butylpyridine	C ₉ H ₁₃ N	98 %	3978-81-2	Sigma
Acetonitril	C ₂ H ₃ N	99,8 %	75-05-8	Sigma
Isopropanol	C ₃ H ₈ O	99,5 %	67-63-0	Sigma
Gold	Au	-	7440-57-5	

²Dieser Messhalter wurde von Agit Basibüyük im Rahmen der Bachelorarbeit „Herstellung eines temperaturierbaren Halters für I/U-Messungen“ entwickelt.

Allerdings unterscheidet sich das Transmissionsspektrum des KG5-Filters insbesondere im Bereich zwischen 700 nm-800 nm deutlich vom Absorptionsspektrum der hierin verwendeten Perowskite. Entsprechend kann es zu einer Ungenauigkeit bei der Bestimmung des Photostroms und damit des Wirkungsgrads kommen. Abhilfe verschafft die Bestimmung von Mismatch-Faktoren, die im weiteren Verlauf dieses Kapitels genauer diskutiert wird.

Das Spektrum des auf die Solarzelle einfallenden Lichts wird hauptsächlich über die Strahlungsquelle und Filter im Sonnensimulator eingestellt. Sowohl der Xenonlicht basierte Sonnensimulator der Firma Newport als auch der LED Sonnensimulator der Firma Wavelabs sind zertifiziert mit der Klasse AAA. Dies entspricht einer spektralen Ungenauigkeit von maximal $\pm 25\%$ in definierten Intervallen³ von 100 nm sowie einer örtlichen Unförmigkeit von maximal 2% und einer durch Temperatur hervorgerufenen Instabilität von maximal 2% [297].

Zur Vermessung der Perowskit-Solarzellen wurde zu Beginn dieser Arbeit ein Messprogramm erstellt. Dieses steuert eine Quellen- und Mess-Einheit (Englisch: source meter unit, SMU, Keithley 2400) und einen Multiplexer (Keysight 34970A) an. Die Messung erfolgt durch schrittweise Veränderung der an die Solarzelle angelegten Spannung in Schritten von 0,01 V in einem Bereich zwischen $-0,2$ V und 1,2 V. Zehn Millisekunden nach jeder Spannungsänderung wird der Photostrom gemessen. Die Messgeschwindigkeit beträgt etwa 0,6 V/s. Aufgrund der im Abschnitt 2.2.5 diskutierten Strom-Spannungs-Hysterese in Perowskit-Solarzellen werden sowohl Messungen in Rückwärts- als auch in Vorwärtsrichtung unmittelbar nacheinander durchgeführt. Die Kurzschlussstromdichte und der Wirkungsgrad der Solarzelle lassen sich unmittelbar aus dieser Messung extrahieren. Zur Bestimmung der Leerlaufspannung wird hingegen eine lineare Näherung durchgeführt. Entsprechend ist auch der Füllfaktor angenähert.

MPP-Tracking

Wie bereits im Abschnitt 2.2.5 diskutiert, ist die eindeutige Bestimmung des Wirkungsgrads von Perowskit-Solarzellen anhand der Strom-Spannungs-Kennlinien oftmals nicht möglich, da je nach Messrichtung oder Messgeschwindigkeit verschiedene Effizienzen gemessen werden. Entsprechend wird zur Bestimmung des Wirkungsgrads üblicherweise die Perowskit-Solarzelle mehrere Minuten am Punkt maximaler Leistung (MPP, Englisch: maximum power point) betrieben. Um den durchgehenden Betrieb am Punkt maximaler Leistung während dieser Messung zu gewährleisten, muss ein Maximum Power Point Tracking durchgeführt werden. Hierfür gibt es zahlreiche verschiedene Algorithmen [298], in dieser Arbeit wird allerdings ausschließlich die Methode der Lastsprünge (Englisch: perturb and observe), die zu Beginn dieser Arbeit implementiert wurde und schematisch in Abbildung 3.3 a) dargestellt ist, durchgeführt. Hierbei findet in einem zeitlichen Abstand von Δt eine Störung statt, wobei die Spannung zunächst um ΔU erhöht und dann um $2\Delta U$ reduziert wird. Die Quadrate in Abbildung 3.3 a) symbolisieren die Zeitpunkte, an denen der Photostrom gemessen wird. Entsprechend können nach der Störung die Leistungen an den drei verschiedenen Arbeitspunkten verglichen werden und die Spannung, an der die Leistung maximal ist, für die darauffolgende MPP-Messungen verwendet werden. Hierfür werden bei konstanter Spannung nacheinander mehrere Photostrommessungen durchgeführt und der Wirkungsgrad aus dem gemittelten Leistungswerten bestimmt. Anschließend erfolgt die nächste Störung. Die Parameter dieser Messung sind der Spannungsunterschied ΔU , die Dauer eines Durchlaufs Δt , die Anzahl an Messpunkten während der MPP-Messung

³Im Bereich $\lambda > 900$ nm sind die Intervalle größer als 100 nm. Für den in dieser Arbeit relevanten Wellenlängenbereich betragen die Intervalle jedoch 100 nm.

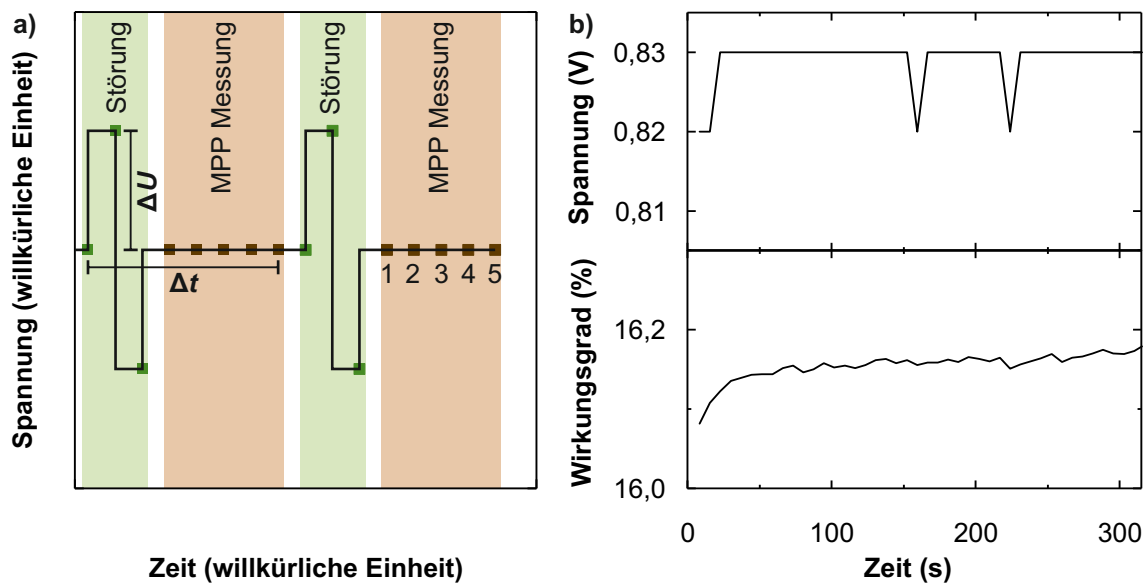


Abbildung 3.3: Maximum Power Point Tracking in Perowskit-Solarzellen mit der Methode der Lastsprünge. Abbildung a) zeigt schematisch das Messprinzip anhand der zeitabhängigen Spannung. Die Spannung am Punkt maximaler Leistung und der Wirkungsgrad einer realen Perowskit-Solarzelle, die mittels Maximum Power Point Tracking gemessen wurden, sind in Abbildung b) dargestellt.

und die Gesamtdauer der Messung. Insbesondere die Zeit zwischen Veränderung der Spannung und der Messung des Photostroms ist von großer Bedeutung für das Gelingen der Messung, da durch die Strom-Spannungs-Hysterese bedingte transiente Effekte ansonsten zu einer fehlerhaften Evaluation des richtigen Arbeitspunkts führen könnten, wodurch letztlich immer geringere Wirkungsgrade gemessen werden. Zur korrekten Einordnung einer MPP-Messung in Perowskit-Solarzellen sollten die gewählten Parameter daher immer angegeben werden. Eine beispielhafte Messung über den Zeitraum von 5 Minuten mit zahlreichen durchgeführten Störungen ist in Abbildung 3.3 b) dargestellt. Hierfür wurden $\Delta t = 7\text{ s}$ und $\Delta U = 0,01\text{ V}$, sowie 5 Messungen in jedem Intervall gewählt. Da bei konstanter Temperatur und Beleuchtung die Spannung am Punkt maximaler Leistung sich kaum verändert und die spannungsabhängige Leistung im Bereich des MPP eher flach ist (vergleiche Abbildung 2.5 b) in Kapitel 2) wird häufig auf die Störung verzichtet und der Photostrom bei einer konstanten Spannung für mehrere Minuten gemessen, um den Wirkungsgrad zu bestimmen. Diese Messung liefert allerdings nur eine Abschätzung nach unten, da unter Umständen eine größere Leistung bei einer anderen Spannung vorhanden ist. Insbesondere bei Veränderungen der Beleuchtung oder der Temperatur ist aufgrund der Veränderungen in der Leerlaufspannung und dem Füllfaktor allerdings ein MPP-Tracking notwendig.

Mismatch-Faktoren

Eine weiterer wichtiger Aspekt bei der Interpretation von Strom-Spannungs-Kennlinien, bei denen ein Sonnensimulator zum Einsatz kommt, sind Messfehler, die durch spektrale Abweichungen des verwendeten Sonnensimulators vom Zielspektrum (AM 1,5G) und der Abweichung der spektralen Antwort der Referenzsolarzelle und der Perowskit-Solarzellen

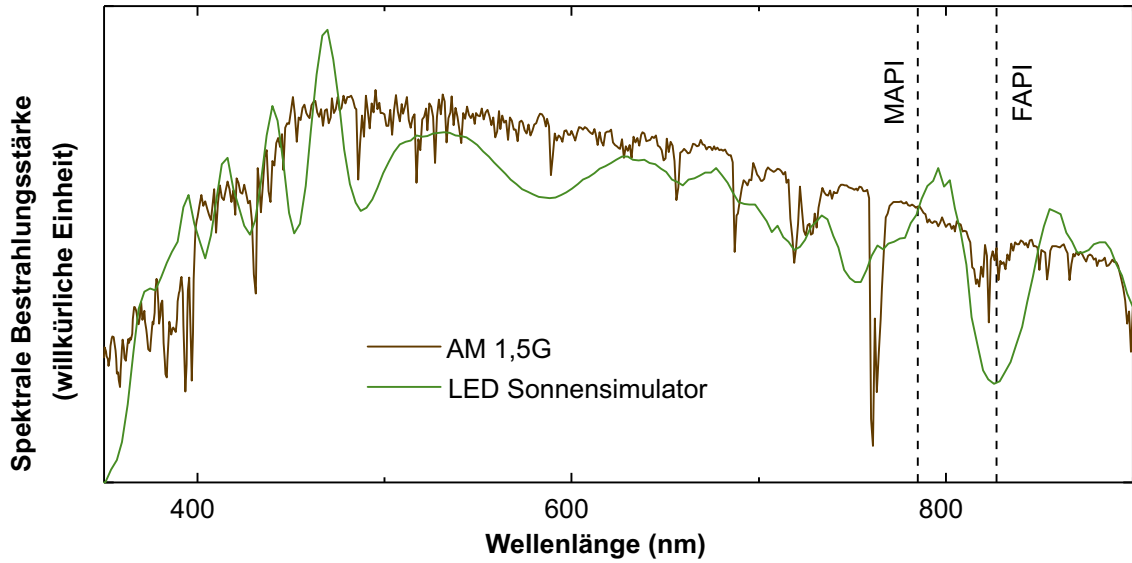


Abbildung 3.4: Vergleich zwischen der spektralen Bestrahlungsstärke des AM 1,5G-Spektrums und einem Spektrum des LED-Sonnensimulators. Zusätzlich sind die Wellenlängen, die sich aus den Bandlücken der MAPI- und FAPI-Absorber ergeben, eingezeichnet. Aufgrund der Abweichungen zwischen Zielspektrum und Spektrum des Sonnensimulators im Energiebereich um die Bandlücke herum, unterscheiden sich die Mismatch-Faktoren je nach Bandlücke der Absorber. Daher hängen die Mismatch-Faktoren von der Absorberzusammensetzung ab.

entstehen. Spektrale Abweichungen des Sonnensimulators sind nicht ungewöhnlich, da selbst in A+ Solarsimulatoren, die nach IEC 60904 als genaueste Klasse zertifiziert sind, die Bestrahlungsstärke in jedem definierten Intervall von 100 nm um bis zu 12,5 % abweichen kann [299]. Insbesondere ist es nicht ungewöhnlich, dass innerhalb eines Intervalls hohe Intensitätsspeaks und niedrige Intensitätstäler vorhanden sind. Hierdurch können je nach spektraler Antwort der Referenzsolarzelle und der Perowskit-Solarzelle erhebliche Abweichungen auftreten. Die folgende Berechnung basiert auf Überlegungen aus [223, 300].

Zur Berechnung der Mismatch-Faktoren müssen zunächst die spektralen Antworten (SR) berechnet werden. Diese ergeben sich aus den externen Quantenausbeuten (EQE) zu

$$\text{SR}(\lambda) = \text{EQE}(\lambda) \cdot \frac{e}{hc}, \quad (3.1)$$

mit der Wellenlänge λ , der elementaren Ladung e , dem Plankschen Wirkungsquantum h und der Lichtgeschwindigkeit im Vakuum c . Mit den aus Gleichung (3.1) berechneten spektralen Antworten der Referenzzelle (SR_{ref}) und der Perowskit-Solarzelle (SR_{pero}) sowie der spektralen Bestrahlungsstärken des Zielspektrums (E_0 , entspricht AM 1,5G) und des Sonnensimulators (E_{sim}) lassen sich die Mismatch-Faktoren berechnen

$$\text{MM} = \frac{\int E_0(\lambda) \cdot \text{SR}_{\text{ref}}(\lambda) d\lambda}{\int E_{\text{sim}}(\lambda) \cdot \text{SR}_{\text{ref}}(\lambda) d\lambda} \cdot \frac{\int E_{\text{sim}}(\lambda) \cdot \text{SR}_{\text{pero}}(\lambda) d\lambda}{\int E_0(\lambda) \cdot \text{SR}_{\text{pero}}(\lambda) d\lambda} \quad (3.2)$$

Da die spektralen Antworten und die spektralen Bestrahlungsstärken sowohl im Zähler als auch im Nenner einfach verwendet werden, können diese absolut oder relativ eingesetzt

werden. Um mit den aus Gleichung (3.2) berechneten Mismatch-Faktoren die korrigierten Stromdichten zu berechnen, müssen die Stromdichten durch die Mismatch-Faktoren dividiert werden:

$$J_{\text{korrigiert}}(U) = \frac{J_{\text{gemessen}}(U)}{\text{MM}} \quad (3.3)$$

Da neben der Kurzschlussstromdichte auch der Wirkungsgrad durch diese Korrektur beeinflusst wird, sollte diese vor der Bestimmung des Wirkungsgrads erfolgen.

Hysteresis-Quotient

Zur Quantifizierung der Hysteresis wird in dieser Arbeit der Quotient PCE_q aus den Wirkungsgraden der Strom-Spannungs-Kennlinien, die in Vorwärts- und in Rückwärtsrichtung gemessen wurden, gebildet. Gilt $\text{PCE}_q=1$, so sind die Wirkungsgrade, die aus den beiden Strom-Spannungs-Kennlinien bestimmt wurden, gleich.

Box-Whisker-Diagramme

Zur statistischen Analyse der photovoltaischen Kenngrößen werden in dieser Arbeit teilweise sogenannte Box-Whisker-Diagramme verwendet. Hierbei wird die Box durch das 25. und 75. Perzentil definiert. Die Whisker stehen für das 5. beziehungsweise das 95. Perzentil. Zusätzlich wird der Median durch eine Linie und der Mittelwert durch ein Quadrat dargestellt.

3.2.2 Externe Quantenausbeutemessung

Die spektral aufgelöste externe Quanteneffizienz ($\text{EQE}(\lambda)$) einer Solarzelle ist das Verhältnis aus extrahierten Ladungsträgern und einfallenden Photonen in Abhängigkeit der Wellenlänge. Entsprechend liefert sie Aufschluss über Verluste im Kurzschlussstrom einer Solarzelle. Beispielsweise deuten geringe Quantenausbeuten für niedrige Wellenlängen auf eine verstärkte Rekombination an der vorderen Oberfläche hin, wohingegen geringe Quantenausbeuten für längere Wellenlängen auf vermehrte Rekombination an der rückseitigen Oberfläche des Absorbers hindeuten. Dies hat die Ursache, dass der Absorptionskoeffizient von der Wellenlänge abhängt, wodurch die Eindringtiefe von blauem Licht ins Material geringer ist als die von rotem Licht. Weiterhin führen Reflexionsverluste sowie parasitäre Absorption und eine geringe Diffusionslänge zu einer Reduktion der EQE. Zur Messung der EQE wird üblicherweise die Wellenlänge durch einen Monochromator zeitlich verändert und bei jeder Wellenlänge der Kurzschlussstrom gemessen. Zur Reduktion des Rauschens kommt ein Lock-in-Verstärker zum Einsatz. Durch Vergleich mit dem gemessenen Kurzschlussstrom einer kalibrierten Silizium Referenzsolarzelle in Abhängigkeit der Wellenlänge kann aus dieser Messung die EQE berechnet werden. Aufgrund der Hysteresis in Perowskit-Solarzellen kann eine zeitliche Reduktion des Kurzschlussstroms bei konstanter Beleuchtung unter Kurzschluss auftreten [301]. Dieser Effekt wird in Kapitel 5 genauer beschrieben. Da üblicherweise die EQE Messung mit niedrigen Wellenlängen begonnen wird, führt dies vor allem zu Verfälschungen der EQE im langwelligen Bereich. Daher ist die Bestimmung der Kurzschlussstromdichten aus EQE Messungen in Perowskit-Solarzellen anders als in konventionellen Photovoltaiktechnologien nicht unbedingt präziser als die Bestimmung aus Strom-Spannungs-Kennlinien. In konventionellen Solarzellen ist die aus der EQE berechnete Kurzschlussstromdichte präziser, da die EQE nicht von der aktiven Fläche abhängt, wodurch Ungenauigkeiten bei der Bestimmung dieser keine Rolle spielen. Für die Messungen in dieser Arbeit wurde ein System der Firma Bentham (PVE300) mit einer Chopperfrequenz von etwa 600 Hz, einer Schrittweite von 2 nm und einer Integrationszeit von 2 s verwendet. Als Lichtquellen wurden eine Halogen- und eine Xenonlampe

verwendet.

Zusammenhang zwischen der EQE und der Kurzschlussstromdichte

Die EQE ist mit der Kurzschlussstromdichte über die Relation

$$J_{\text{SC}} = \int \frac{e\lambda}{h \cdot c} \text{EQE}(\lambda) \cdot E_{\text{AM1,5}}(\lambda) d\lambda, \quad (3.4)$$

mit der Wellenlänge λ , der elementaren Ladung e , dem Planckschen Wirkungsquantum h , der Lichtgeschwindigkeit im Vakuum c und dem spektralen Photonfluss $E_{\text{AM1,5}}(\lambda)$ des AM1,5G-Spektrums, verbunden.

Zusammenhang zwischen der EQE und der internen Quantenausbeute

Die interne Quantenausbeute (IQE) ist das Verhältnis aus extrahierten Ladungsträgern und im Absorber tatsächlich absorbierten Photonen in einer Solarzelle. Sie ist mit der EQE gemäß der Relation [302]

$$\text{EQE}(\lambda) = \text{IQE}(\lambda) \cdot A(\lambda), \quad (3.5)$$

mit dem Absorptionsgrad A der Perowskitschicht verknüpft. Die Bestimmung der internen Quantenausbeute ist in Dünnschichten sehr komplex, da parasitäre Absorptionen der vorderen Schichten (beispielsweise Glas, Indiumzinnoxid und Zinndioxid) sowie interne Moden im Dünnschichtstapel und die mögliche Absorption des durch den Perowskitfilm transmittierten Lichts in der darunter liegenden Schicht berücksichtigt werden müssen [303]. Zur vereinfachten Betrachtung wird die interne Quantenausbeute in dieser Arbeit als das Verhältnis der externen Quantenausbeute und $(1-R(\lambda))$ angenähert, wobei $R(\lambda)$ den Reflexionsgrad der entsprechenden Solarzelle meint.

3.2.3 UV/VIS-Spektroskopie

Zur Bestimmung der Transmissions- und Reflexionsgrade von Perowskit-Dünnschichten oder Perowskit-Solarzellen wurden in dieser Arbeit UV/VIS-Messungen durchgeführt. Hierfür wird das Licht einer Deuteriumlampe (UV) beziehungsweise einer Halogenlampe (sichtbarer spektraler Bereich und Infrarot) über einen Monochromator aufgeteilt und die Wellenlänge des auf die Probe treffenden Lichts zeitlich variiert. Für Transmissionsmessungen befindet sich die zu messende Probe unmittelbar vor einer Ulbricht-Kugel. Da Licht innerhalb der Ulbricht-Kugel diffus reflektiert wird, kann das transmittierte Licht unabhängig der Richtung gemessen werden. Zur Messung der Intensität befindet sich im Inneren der Ulbricht-Kugel eine Silizium beziehungsweise InGaAs Photodiode. Vor der Transmissionsmessung wird eine Referenzmessung ohne Probe durchgeführt, um die Intensität bei vollständiger Transmission zu bestimmen. Im Fall von Reflexionsmessungen befindet sich die Probe hinter der Ulbricht-Kugel, wodurch das Licht in die Kugel reflektiert wird und dort gemessen werden kann. Zur Kalibrierung wird hierbei eine ideal reflektierende Scheibe verwendet. In dieser Arbeit wurde ein UV/VIS-Spektrometer der Firma PerkinElmer (Lambda 1050) mit einer Schrittweite von 2 nm verwendet.

3.2.4 Röntgenbeugung

Zur Strukturanalyse von Perowskitkristallen und anderen kristallinen Materialien wie beispielsweise Blei(II)-iodid, die sich auf dem Perowskit-Dünnschicht befinden, wurden in dieser Arbeit Röntgenbeugungsmessungen (XRD, Englisch: X-ray diffraction) an einem System der Firma Bruker (D2Phaser) durchgeführt. Hierfür werden Röntgenstrahlen der Wellenlänge $1,5405 \text{ \AA}$ (Cu K- α) auf die rotierende Probe geleitet und mit einem verstellbaren

Detektor die winkelabhängige Beugung gemessen. In Materialien mit einem periodischen Gitter können konstruktive Interferenzen nur auftreten, wenn die Bragg-Bedingung erfüllt ist [304]:

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (3.6)$$

Hierbei steht n für eine natürliche Zahl, λ für die Wellenlänge, d für den Abstand zwischen zwei parallelen Gitterebenen und θ für den Winkel zwischen der Gitterebene und dem Röntgenstrahl. Die Messungen in dieser Arbeit wurden in Schritten von $0,03^\circ$ bei einer Integrationszeit von 2 s durchgeführt. Da im verwendeten System keine Kalibrierung der Probenposition möglich ist, wurden die Diffraktogramme hinsichtlich der bekannten Peakpositionen des auf allen Proben vorhandenen Indiumzinnoxids verschoben. Die Peakpositionen wurden hierbei aus [305] entnommen.

3.2.5 Rasterelektronenmikroskopie

In einem Rasterelektronenmikroskop können Oberflächenstrukturen mit einer Auflösung von wenigen Nanometern abgebildet werden. Hierfür wird ein Elektronenstrahl mithilfe von Elektronenlinsen fokussiert und mittels Ablenkspulen über die zu messende Probe gerastert. Trifft der Elektronenstrahl auf die Oberfläche, so führt dies zur Freisetzung von niedrigenergetischen Sekundärelektronen, die eine Energie geringer 50 eV besitzen und aus den Leitungs- und Valenzbändern der Atome der Oberfläche herausgelöst werden. Diese können mit einem Everhart-Thornley-Detektor, der das Elektronensignal durch einen Szintillator in ein optisches Signal umwandelt und mittels eines Photomultipliers verstärkt, detektiert werden [306]. Aufgrund der geringen Energien der Sekundärelektronen kann die Messung ausschließlich Aufschluss über die unmittelbare Oberfläche liefern. Neben der klassischen Oberflächencharakterisierung werden in dieser Arbeit auch Bruchkanten von Perowskit-Solarzellen mit dem Rasterelektronenmikroskop aufgenommen, um Informationen über die Schichtdicken und das Perowskitwachstum zu erlangen. Hierfür wird eine 3 nm dicke Platinschicht per Kathodenzerstäubung in einem System der Firma Leica Microsystems (EM ACE200) vor der Messung mit dem Rasterelektronenmikroskop aufgebracht, um Aufladungseffekte zu reduzieren. Die in dieser Arbeit präsentierten Messungen wurden von Dr. Bahram Abdollahi Nejang und Dr. Tobias Abzieher an Rasterelektronenmikroskopen der Firma Zeiss (Supra60 VP und LEO Gemini 1530) durchgeführt.

3.2.6 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS, Englisch: X-ray photoelectron spectroscopy) ist eine Messmethode, die Aufschluss über die Materialzusammensetzung und den Bindungszustand an der Oberfläche einer Probe liefert. Hierzu wird ein Röntgenstrahl auf die Probe geleitet und die aus den Atomen der Oberfläche herausgelösten Rumpfelektronen hinsichtlich ihrer Energie und Häufigkeit analysiert. Üblicherweise wird zur Analyse die Häufigkeit über der Bindungsenergie aufgetragen. Da die Bindungsenergien sich je nach Element und dem Orbital aus dem sie herausgelöst wurden, unterscheiden, liefert diese Messmethode sowohl Aufschluss über die vorhandenen Materialien als auch über deren Häufigkeit. Die in dieser Arbeit präsentierten Messungen wurden von Tim Hellmann an einem System der Firma Thermo Fisher (Escalab 250) mit einer monochromatisierten Al K- α Röntgenquelle durchgeführt. Die Passierenergie betrug 10 eV, die Schrittweite 0,05 eV und die Verweilzeit 50 ms. Die Peaks wurden mit einer Faltung aus Gauss und Lorentzfunktionen nach einer Shirley Hintergrundsabstraktion gefittet. Zur Berechnung der Verhältnisse der verschiedenen Elemente wurden die Peakflächen durch die Sensitivitätsfaktoren nach Scofield, der maschinenspezifischen Transmissionsfunktion und der mittleren freien Weglänge geteilt.

Kapitel 4

KATIONENABHÄNGIGE INTRINSISCHE THERMISCHE STABILITÄT

Derzeit stellt die thermische Stabilität von Perowskit-Solarzellen einen der limitierenden Faktoren für deren kommerzielle Anwendung dar. Ein relevanter Aspekt im Hinblick auf die thermische Stabilität von Perowskit-Solarzellen ist die intrinsische thermische Stabilität des Absorbers. Aus diesem Grund wird in diesem Kapitel¹ die intrinsische thermische Stabilität von Perowskitabsorbern in Abhängigkeit der A-seitigen Kationenzusammensetzungen untersucht. Die hierbei verwendeten Zusammensetzungen entsprechen den in der Perowskitforschung derzeit ge-läufigsten. Zur Analyse der vorliegenden Degradationsprozesse werden sowohl Materialveränderungen in den Absorbern als auch an deren Oberflächen analysiert. Weiterhin werden die Auswirkungen der thermischen Belastung der Perowskitschichten auf die Kennwerte von Perowskit-Solarzellen, die aus diesen Schichten hergestellt werden, betrachtet. Durch die systematische Analyse können die intrinsisch thermisch stabilsten Kationenkombinationen identifiziert werden. Hierdurch werden Perowskit-Solarzellen, deren Absorber für 1000 h bei 85° C thermisch belastet wurden, mit unveränderten Wirkungsgraden gezeigt. Somit wird ein bedeutender Beitrag zur Identifikation von geeigneten Absorberzusammensetzungen, die für eine kommerzielle Applikation geeignet sein könnten, geleistet. Die in diesem Kapitel hergestellten Perowskit-Solarzellen mit Wirkungsgraden von bis zu 20,6 % besitzen die notwendige Qualität für eine sinnvolle Stabilitätsbetrachtung. Hervorzuheben ist insbesondere der hier vorgestellte Weltrekord für den Wirkungsgrad in additivfreien Formamidiniumbleiiodid-Perowskiten von 17,7 %.

¹Teile dieses Kapitels sind in ähnlicher Form in der eingereichten Publikation „Intrinsic thermal stability and cation composition of hybrid organic-inorganic perovskites“ enthalten.

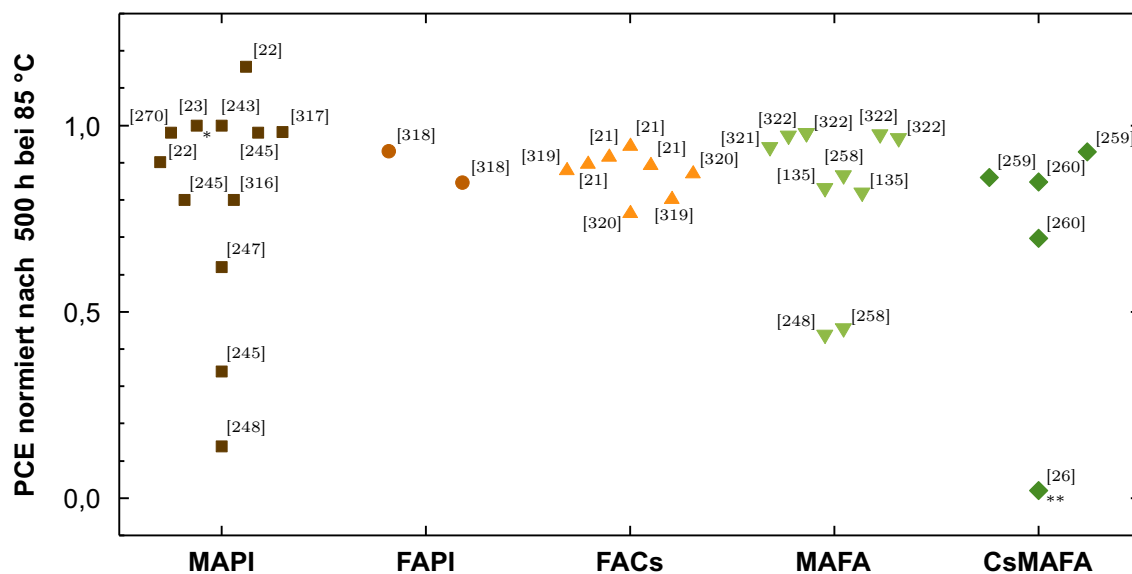


Abbildung 4.1: Vergleich der berichteten thermischen Stabilitäten von Perowskit-Solarzellen mit verschiedenen Absorberzusammensetzungen in Abhängigkeit der A-seitigen Kationenzusammensetzung. Aufgetragen sind die berichteten Wirkungsgrade nach 500 h unter thermischer Belastung bei 85 °C relativ zu den Wirkungsgraden vor der thermischen Belastung. Die Abkürzungen MA, FA und Cs stehen für Methylammonium, Formamidinium und Caesium. *: Thermisch belastet bei 100 °C. **: Thermisch belastet bei 65 °C.

4.1 Motivation und Zielsetzung

Eine der zentralen Herausforderungen, die derzeit die Kommerzialisierung der perowskitbasierten Photovoltaik verhindert, ist die Instabilität von Perowskit-Solarzellen in Bezug auf verschiedene Stressfaktoren wie Feuchtigkeit [307], Sauerstoff [308], erhöhte Temperaturen [26, 247] und Temperaturvariationen [272, 274]. Im Hinblick auf die durch Feuchtigkeit- und Sauerstoffkontakt ausgelösten Degradationsprozesse wurden in den vergangenen zwei Jahren durch Verkapselungen Stabilitäten von bis zu 2000 h berichtet [266, 267, 309]. Bezüglich der thermischen Stabilität von Perowskit-Solarzellen wurden ebenfalls bereits Teilerfolge durch verschiedene Ansätze erzielt. Dazu gehören Verbesserungen der Stabilität von elektronen- und lochselektiven Kontaktschichten [152, 310], die Verwendung von Diffusionsbarrieren im Schichtstapel [311, 312, 313] sowie das Hinzufügen von Additiven wie Koffein [270] oder ionischen Flüssigkeiten [314, 315]. Verglichen mit der in Kapitel 1 diskutierten notwendigen Stabilität im Wirkungsgrad von mindestens 20 Jahren, um konkurrenzfähig zur Siliziumphotovoltaik zu sein, befinden sich die berichteten Stabilitäten in Perowskit-Solarzellen jedoch auf einer deutlich geringeren Zeitskala. Um die Lücke zwischen der notwendigen Stabilität und der berichteten Stabilität zu schließen, stellt die Identifikation der intrinsisch thermisch stabilsten Absorberzusammensetzung ein wichtiges Teilstück dar.

Obwohl in mehreren Studien über die thermische Stabilität von Perowskit-Solarzellen berichtet wird, ist die intrinsische thermische Stabilität verschiedener Absorberzusammensetzungen kaum miteinander vergleichbar, da Einflüsse von Ladungstransportschichten,

deren Dotierstoffen, Additiven im Absorber, Passivierungsschichten und Metallkontakten die Ergebnisse überschatten. So beträgt beispielsweise die Glasübergangstemperatur im häufig verwendeten Lochtransportmaterial spiro-MeOTAD $74\text{ }^{\circ}\text{C}$ bei Dotierung mit 4-*tert*-Butylpyridin [151], bei höheren Temperaturen ändern sich die Transporteigenschaften deutlich. Darüber hinaus sind sowohl Spiro-MeOTAD als auch das häufig als thermisch stabilere Alternative verwendete Poly[bis(4-phenyl)(2,4,6-trimethylphenyl)amin] (PTAA) mit einem Lithiumsalz dotiert, welches in die Perowskitschicht diffundiert und dadurch die Degradationsmessungen beeinflussen könnte [17, 323]. Außerdem erschwert die große Anzahl der Kombinationen aus Ladungstransportschichten und Absorberzusammensetzungen Vergleiche zwischen den einzelnen Studien. In Abbildung 4.1 ist ein Überblick über berichtete Veränderungen im Wirkungsgrad von Perowskit-Solarzellen, nachdem diese für 500 h bei $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ thermisch belastet wurden, dargestellt. Die dargestellten A-seitigen Kationenzusammensetzungen der Perowskitabsorber sind die derzeit geläufigsten. Für alle Absorberzusammensetzungen gibt es Berichte über thermisch stabile Perowskit-Solarzellen, allerdings gibt es insbesondere auch für methylammoniumhaltige Kationenkombinationen Berichte über thermisch instabile Perowskit-Solarzellen. Eine Schlussfolgerung über die intrinsisch stabilste Absorberzusammensetzung ist anhand der Literaturstudie nicht möglich. In einem ersten Vergleich der intrinsischen thermischen Stabilität untersuchten Garcíá-Fernández et al. die chemische Stabilität verschiedener Absorberzusammensetzungen, indem sie die Degradationstemperaturen und die von der Probe bei maximaler Degradation absorbierte Wärme miteinander verglichen [250]. Sie kamen zu dem Schluss, dass gemischte Kationenzusammensetzungen stabiler sind als MAPI- und FAPI-Absorber und dass gemischte Formamidinium-Caesium-Absorber stabiler sind als Absorber auf der Basis von gemischtem Formamidinium-Methylammonium. Allerdings fanden diese Untersuchungen mit Perowskitpulverproben bei Temperaturen zwischen $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ statt. Entsprechend ist unklar, ob sich diese Ergebnisse auf Dünnschichten von wenigen hundert Nanometern, wie sie in Perowskit-Solarzellen zum Einsatz kommen, und auf realistische Betriebstemperaturen von unter $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ der Solarzellen übertragen lassen.

Ziel dieses Kapitels ist die systematische Einordnung der intrinsischen thermischen Stabilitäten von in Perowskit-Solarzellen üblicherweise verwendeten Absorberzusammensetzungen in Abhängigkeit ihrer A-seitigen Kationen. Anhand von Veränderungen in den optischen Eigenschaften sowie der Materialzusammensetzung sollen Rückschlüsse auf stattfindende Degradationsprozesse gezogen werden. Darüber hinaus soll die Auswirkung von thermischer Belastung in Perowskit-Dünnschichten auf daraus hergestellten Perowskit-Solarzellen untersucht werden. Hierfür wird in diesem Kapitel ein leicht zu übernehmendes Messprotokoll vorgeschlagen. Dieses ermöglicht den Vergleich der intrinsischen thermischen Stabilität verschiedener Absorberzusammensetzungen. Anhand dieses Protokolls können zukünftige Messungen der intrinsischen thermischen Stabilität von beliebigen Absorberzusammensetzungen mit den in diesem Kapitel verwendeten verglichen werden. Das Messprotokoll kann als Erweiterung des ISOS-D-2I-Protokolls für unvollständige Solarzellen betrachtet werden [324, 325].

4.2 Methodik

Ziel dieses Kapitels ist die Untersuchung des Einflusses des A-seitigen Kations in einer ABX_3 Zusammensetzung auf die intrinsische thermische Stabilität von Metall-Halogenid-Perowskiten. Um die Aussagekraft dieser Untersuchungen zu erhöhen, werden die anderen beiden Ionen der Absorberzusammensetzung, das Kation B und das Anion X, nicht verändert und die Zusammensetzung so simpel wie möglich gewählt. Daher wird im Folgenden

die APbI_3 Zusammensetzung mit Blei und Iodid verwendet und auf Additive verzichtet. Die untersuchten Kationen sind Methylammonium (MA), Formamidinium (FA) und Cesium (Cs). Hieraus resultiert die Summenformel $\text{MA}_x\text{FA}_y\text{Cs}_{1-x-y}\text{PbI}_3$ mit variablen x und y für alle untersuchten Zusammensetzungen. Die untersuchten Zusammensetzungen sind in Tabelle 4.1 zusammen mit ihren Bezeichnungen zusammengefasst.

Das für die Untersuchung erarbeitete Messprotokoll ist in Abbildung 4.2 veranschaulicht. Zuerst wird der Elektronenleiter auf die mit Indiumzinnoxid (ITO, strukturiert und unstrukturiert) beschichteten Substrate aufgebracht. Dann erfolgt die Deposition der zuvor erwähnten Perowskitabsorber. Daraufhin beginnt das Degradationsexperiment bei dem die Absorber jeweils unterschiedlich lange einer thermischen Belastung bei 85°C ausgesetzt werden. Um den Einfluss einer zuvor berichteten spontanen Verbesserung der Wirkungsgrade von Perowskit-Solarzellen bei Lagerung in Stickstoffatmosphäre zu vermeiden [281, 326], werden alle Proben gleichzeitig weiterverarbeitet oder charakterisiert. Daher wird erst nachdem die letzten Absorber von der Heizplatte genommen wurden, falls nicht anders erwähnt nach 500 h, mit den nachfolgenden Schritten begonnen. Weiterhin wird eine Beeinflussung von Umgebungslicht auf die thermische Degradation durch das Verdecken mit einem speziell angefertigten Deckel vermieden [265]. Dieser Deckel minimiert das einfallende Licht, ist aber nicht luftdicht, um einen Gasaustausch zuzulassen. Im Anschluss wird auf Proben, die zur Herstellung von Solarzellen dienen, die lochleitende Schicht Spiro-MeOTAD aufgebracht, bevor die Goldelektroden thermisch aufgedampft werden. Die resultierenden Schichtstapel sind $\text{ITO}/\text{SnO}_2/\text{MA}_x\text{FA}_y\text{Cs}_{1-x-y}\text{PbI}_3/\text{Spiro-MeOTAD}/\text{Au}$ für Solarzellen, beziehungsweise $\text{ITO}/\text{SnO}_2/\text{MA}_x\text{FA}_y\text{Cs}_{1-x-y}\text{PbI}_3$ für optische und material-spezifische Untersuchungen. Außer der thermischen Verdampfung, die im Vakuum stattfindet, werden alle Prozessierungsschritte in Stickstoffatmosphäre durchgeführt, um den Einfluss von anderen Stressfaktoren wie Sauerstoff und Wasser zu verhindern. Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass CsPbI -Perowskite aufgrund ihrer geringen Stabilität an Luft nur in Stickstoffatmosphäre charakterisiert werden können und daher in diesem Kapitel nur in wenigen Untersuchungen verglichen werden. Eine Degradation der unter dem Absorber befindlichen Schichten Zinndioxid und Indiumzinnoxid ist unwahrscheinlich, da diese erst bei deutlich höheren Temperaturen degradieren [327, 328]. Außerdem ist das verwendete Zinndioxid stöchiometrisch, wodurch eine Oxidation der Perowskite ebenfalls unwahrscheinlich ist. Da in dem hier vorgestellten Messprotokoll andere Stressfaktoren wie das Umgebungslicht und die Atmosphäre unterdrückt werden und gleichzeitig die zuvor erwähnte Verfälschung der Experimente durch Degradation von anderen Schichten im Schichtstapel vermieden wird, ist dieses geeignet, um die intrinsische thermische Stabilität der Absorber zu untersuchen. Die stabilisierten Wirkungsgrade werden in dieser Studie

Tabelle 4.1: Liste der in diesem Kapitel verwendeten Absorber und ihren Bezeichnungen.

Perowskit	im Folgenden referenziert als
$\text{MA}_1\text{FA}_0\text{Cs}_0\text{PbI}_3$	MAPI
$\text{MA}_0\text{FA}_1\text{Cs}_0\text{PbI}_3$	FAPI
$\text{MA}_0\text{FA}_0\text{Cs}_1\text{PbI}_3$	CsPbI
$\text{MA}_{0,5}\text{FA}_{0,5}\text{Cs}_0\text{PbI}_3$	MAFA
$\text{MA}_{0,475}\text{FA}_{0,475}\text{Cs}_{0,05}\text{PbI}_3$	CsMAFA
$\text{MA}_0\text{FA}_{0,85}\text{Cs}_{0,15}\text{PbI}_3$	FACs

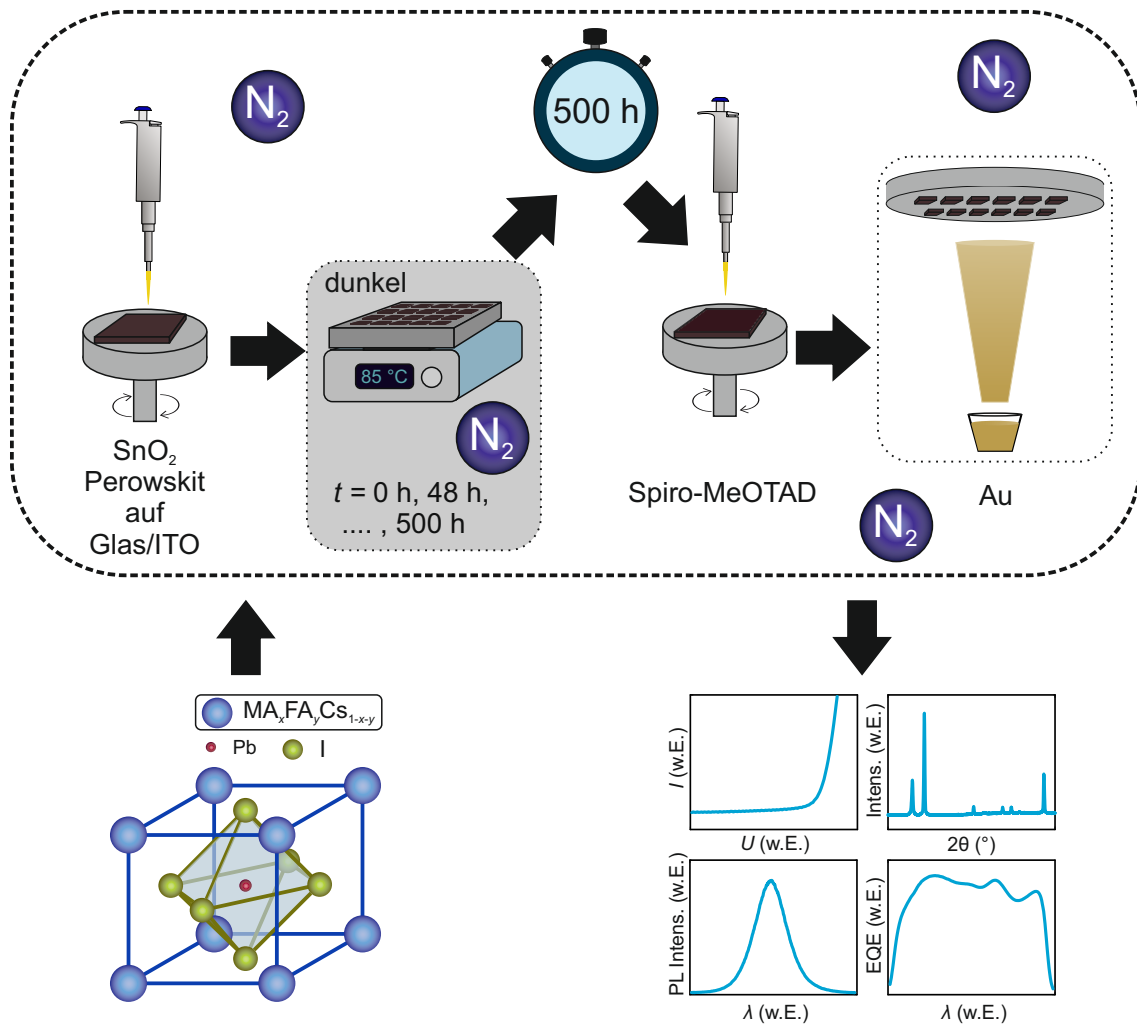


Abbildung 4.2: Messprotokoll zur Bestimmung der kationenabhängigen intrinsischen thermischen Stabilität. Zunächst wird die Elektronentransportschicht (SnO_2) und die Absorberschicht mit der Summenformel $\text{MA}_x\text{FA}_y\text{Cs}_{1-x-y}\text{PbI}_3$ per Rotationsbeschichtung aufgetragen. Dann erfolgt das Heizexperiment bei 85°C für mehrere Stunden. Nach 500 h werden die Proben entweder zu Solarzellen komplettiert, indem die lochleitende Schicht (Spiro-MeOTAD) und eine Elektrode (Au) aufgetragen werden, oder die Perowskitfilme werden charakterisiert.

anhand von Messungen unter konstanter Spannung nahe des Punktes maximaler Leistung bestimmt.

4.3 Experimentelle Details

Aufbringen der Elektronentransportschicht Zinndioxid

Um Zinndioxid aufzubringen, wird das zuvor optimierte Protokoll verwendet. Als Präkursor dient eine kolloidale Dispersion in Wasser, die mit deionisiertem Wasser auf eine Konzentration von 2,04% (Gewichtsprozent) verdünnt wird. Diese Lösung wird bei einer Rotation von 4000 Umdrehungen pro Minute für 30 Sekunden per Rotationsbeschichtung

auf die zuvor gereinigten Substrate aufgebracht. Anschließend werden die Substrate für 30 min bei 250 °C an Luft ausgeheizt.

Aufbringen der Perowskitschichten

Außer CsPbI werden alle Absorberschichten dieses Kapitels mit einem zweistufigen Verfahren per Rotationsbeschichtung aufgebracht. Die erste Stufe, bei der die Drehzahl 1000 Umdrehungen pro Minute beträgt, dauert zehn Sekunden und wird unmittelbar nach Aufbringen der Perowskitpräkursorlösung gestartet. In der zweiten Stufe wird die Drehzahl auf 6000 Umdrehungen pro Minute für weitere 30 Sekunden erhöht. Im zweiten Schritt wird nach 15 Sekunden ein orthogonales Lösemittel auf die rotierende Probe getropft, um die Nukleation zu initiieren [329, 330]. Die Geschwindigkeit, mit der das orthogonale Lösemittel pipettiert wird, wird mithilfe einer elektronischen Pipette (E1-ClipTip, thermo scientific) kontrolliert, um die Reproduzierbarkeit der Qualität der Absorberschichten zu erhöhen. Für FACs-Perowskite wird die Geschwindigkeitsstufe 7 verwendet, alle anderen Perowskite werden mit der Geschwindigkeitsstufe 9 hergestellt. Um einen Einfluss von Sauerstoff oder Wasser zu vermeiden, werden alle Perowskitschichten in Stickstoffatmosphäre aufgebracht. Die Konzentrationen der Präkursorlösungen, die orthogonalen Lösemittel, die Pipettiergeschwindigkeit und die Ausheizbedingungen wurden in Vorexperimenten für die einzelnen Absorberzusammensetzungen optimiert.

Für die Herstellung von MAPI werden zunächst 553,2 mg Blei(II)-iodid (Alfa-Aesar) in 1 ml eines Dimethylformamid:Dimethylsulfoxid Lösungsmittelgemisches mit dem Verhältnis 4:1 (V:V) aufgelöst und für wenige Minuten auf 130 °C erhitzt, um ein vollständiges Auflösen zu garantieren. Sobald die Lösung wieder auf Raumtemperatur abgekühlt ist, wird sie in ein zweites Gefäß, welches 190,8 mg Methylammoniumiodid enthält, transferiert, um eine finale MAPI-Konzentration von 1,2 M zu erhalten. Als orthogonales Lösemittel werden 200 µl Isopropanol auf die Probe pipettiert. Nach der Rotationsbeschichtung werden die Proben bei 100 °C für 45 min ausgeheizt.

Die Herstellung der FAPI-Präkursorlösung erfolgt analog zu der von MAPI, mit dem Unterschied, dass 461,0 mg Blei(II)-iodid in 1 ml des Dimethylformamid:Dimethylsulfoxid Lösungsmittelgemisches aufgelöst und mit 172,0 mg Formamidiniumiodid gemischt werden, um eine FAPI-Konzentration von 1,0 M zu erhalten. Als orthogonales Lösemittel werden 100 µl Chlorbenzol auf die Probe pipettiert. Nach der Rotationsbeschichtung werden die Proben bei 150 °C für 10 min ausgeheizt.

Für die MAFA-Präkursorlösung werden 461,0 mg Blei(II)-iodid in 1 ml des Dimethylformamid:Dimethylsulfoxid Lösungsmittelgemisches aufgelöst und mit 79,5 mg Methylammoniumiodid sowie 86,0 mg Formamidiniumiodid gemischt, um eine MAFA-Konzentration von 1,0 M zu erhalten. Als orthogonales Lösemittel werden 200 µl Isopropanol auf die Probe pipettiert. Nach der Rotationsbeschichtung werden die Proben bei 100 °C für 30 min ausgeheizt.

Für die CsMAFA-Präkursorlösung werden 461,0 mg Blei(II)-iodid in 1 ml des Dimethylformamid:Dimethylsulfoxid Lösungsmittelgemisches aufgelöst und mit 75,5 mg Methylammoniumiodid sowie 81,7 mg Formamidiniumiodid und 13,0 mg Caesiumiodid gemischt, um eine CsMAFA-Konzentration von 1,0 M zu erhalten. Alle weiteren Parameter sind analog zur Herstellung von MAFA-Perowskiten.

Für die FACs-Präkursorlösung werden 461,0 mg Blei(II)-iodid in 1 ml des Dimethylformamid:Dimethylsulfoxid Lösungsmittelgemisches aufgelöst und mit 146,2 mg Formamidiniumiodid sowie 39,0 mg Caesiumiodid gemischt, um eine FACs-Konzentration von 1,0 M zu erhalten. Als orthogonales Lösemittel werden 100 µl Chlorbenzol auf die Probe pipet-

tiert. Nach der Rotationsbeschichtung werden die Proben bei 100 °C für 30 min ausgeheizt.

Komplettierung der Solarzellen

Nach dem thermischen Degradationstest wird auf die zuvor genannten Absorber das lochselektive Kontaktmaterial Spiro-MeOTAD per Rotationsbeschichtung auf die Proben aufgebracht. Hierfür werden 80 mg Spiro-MeOTAD in 1 ml Chlorbenzol aufgelöst. Dieser Lösung werden daraufhin 28,5 µl 4-*tert*-Butylpyridine und 17,5 µl einer Bis-trifluormethansulfonimid Lithiumsalz Lösung, die zuvor mit 520 mg/ml in Acetonitril angesetzt wurde, hinzugefügt. Die Rotationsbeschichtung erfolgt bei 4000 Umdrehungen pro Minute für 30 Sekunden in Stickstoff. Im Anschluss werden die Schichtstapel über Nacht an Luft bei einer kontrollierten relativen Luftfeuchtigkeit von 20-25 % gelagert, um eine Oxidation des Lochleiters, wodurch dessen Leitfähigkeit erhöht wird, zu ermöglichen. Danach werden die Goldelektroden durch eine Schattenmaske thermisch verdampft. Die finale Goldschichtdicke beträgt 60 nm.

Herstellung der CsPbI-Perowskit-Solarzellen

Zur Herstellung der CsPbI-Präkursorlösung werden 207,8 mg Caesiumiodid und 368,8 mg Blei(II)-iodid in 1 ml des Dimethylformamid:Dimethylsulfoxid Lösungsmittelgemisches aufgelöst. Die CsPbI-Schicht wird per Rotationsbeschichtung ohne orthogonales Lösemittel bei einer Drehzahl von 1500 Umdrehungen pro Minute für 45 Sekunden auf die Zinndioxidschicht aufgebracht. Anschließend werden die Schichten zunächst auf einer Heizplatte bei einer Temperatur von 40 °C für 20 min getrocknet, bevor sie bei 350 °C kristallisiert werden. Als lochselektive Kontaktschicht wird Poly(3-hexylthiophen-2,5-diyl) (P3HT) verwendet. Hierfür werden 13 mg P3HT in 1 ml Chlorbenzol aufgelöst und bei einer Geschwindigkeit von 5000 Umdrehungen pro Minute für 30 Sekunden per Rotationsbeschichtung aufgetragen. Anschließend wird die Goldschicht analog wie bei den anderen Perowskit-Solarzellen aufgebracht.

4.4 Untersuchung des Effekts der Lagerungsbedingung

Wie bereits zuvor erwähnt, können sich die optoelektronischen Eigenschaften von Perowskiten mit der Zeit bei Lagerung in Stickstoffatmosphäre verändern [281, 326]. Ziel dieser Untersuchung ist es daher zu bestimmen, inwiefern sich direkt vervollständigte Perowskit-Solarzellen von Solarzellen, deren Absorber zunächst für 500 h in Stickstoffatmosphäre bei Raumtemperatur gelagert und die dann zu Solarzellen vervollständigt wurden, unterscheiden. Zu beachten ist, dass die elektronenselektiven Kontaktschichten und die Absorberschichten der frischen und gelagerten Proben am selben Tag aufgebracht wurden. Die Aufbringung der lochselektiven Kontaktschichten und damit auch deren Oxidation erfolgen allerdings an verschiedenen Tagen mit jeweils frisch angesetzten Lösungen. Daher können Unterschiede auch durch unabsichtliche Variationen dieser Lösungen oder veränderten Oxidationsbedingungen entstehen.

In MAPI-basierten Solarzellen wird der Wirkungsgrad durch die Lagerung leicht reduziert, der durchschnittliche Wert fällt relativ betrachtet um 4 % ab (siehe Abbildung 4.3 a)). Die beobachtete Veränderung ist hauptsächlich auf eine Reduktion des Kurzschlussstroms zurückzuführen (siehe Tabelle 4.2). Mögliche Ursachen hierfür sind experimentell nicht vermeidbare Einflüsse wie leicht unterschiedlich große aktive Flächen, eine verbesserte Leitfähigkeit des Lochleiters, oder ein leicht verändertes Spektrum des Solarsimulators. Nichtsdestotrotz zeigt diese Beobachtung, dass der Vergleich von gelagerten Proben mit ausgeheizten Proben sinnvoller ist als der Vergleich von frischen Proben mit ausgeheizten, und zeigt somit die Notwendigkeit des vorgeschlagenen Messprotokolls in Abbildung 4.2.

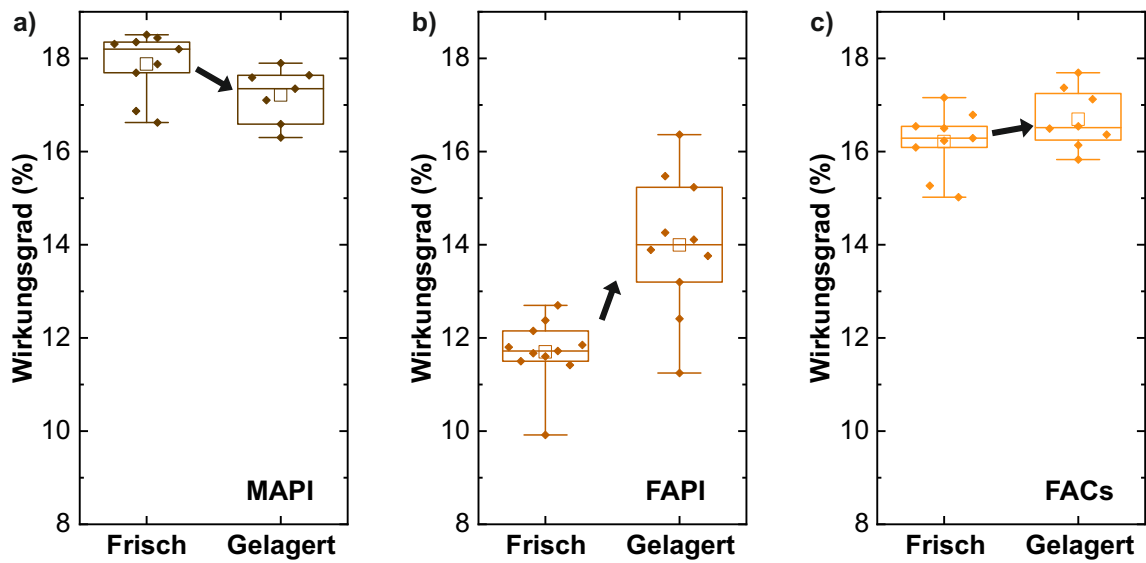


Abbildung 4.3: Effekt der Lagerung von Perowskitschichten für 500 h in Stickstoffatmosphäre auf den Wirkungsgrad der daraus hergestellten MAPI- a), FAPI- b) und FACs-basierten c) Perowskit-Solarzellen. Die Änderungen in MAPI- und FACs-basierten Solarzellen liegen im Bereich der Streuung der Messwerte. Mit FAPI als Absorbermaterial nimmt der Wirkungsgrad und auch die Streuung zu.

FAPI-basierte Perowskit-Solarzellen zeigen den stärksten Unterschied im Wirkungsgrad zwischen frischen und gelagerten Proben (siehe Abbildung 4.3 b)). Hierbei ist ein relativer Anstieg um 20 % im Wirkungsgrad nach 500 h zu beobachten. Der Anstieg basiert auf einer Steigerung der Leerlaufspannung um 11 % und einer Erhöhung des Füllfaktors um 7 % (siehe Tabelle 4.2). Der Kurzschlussstrom nimmt auch hier leicht ab. Zusätzlich fällt auf, dass die Hysterese in den Perowskit-Solarzellen abnimmt, was zu einer Erhöhung

Tabelle 4.2: Effekt der Lagerung von Absorbern für 500 h in Stickstoffatmosphäre auf die durchschnittlichen Kenngrößen der daraus hergestellten Perowskit-Solarzellen. Besonders in FAPI-basierten Solarzellen ist ein deutlicher Anstieg im Wirkungsgrad, der auf eine Erhöhung des Füllfaktors und der Leerlaufspannung zurückzuführen ist, zu beobachten.

	MAPI	FAPI	FACs
PCE_{frisch} (%)	$17,9 \pm 0,7$	$11,7 \pm 0,7$	$16,2 \pm 0,7$
PCE_{gelagert} (%)	$17,2 \pm 0,6$	$14,0 \pm 1,5$	$16,7 \pm 0,6$
$PCE_{q,\text{frisch}}$ (%)	$0,77 \pm 0,02$	$0,84 \pm 0,02$	$0,86 \pm 0,04$
$PCE_{q,\text{gelagert}}$ (%)	$0,76 \pm 0,02$	$0,95 \pm 0,03$	$0,77 \pm 0,04$
$U_{OC,\text{frisch}}$ (V)	$1,08 \pm 0,01$	$0,89 \pm 0,01$	$1,03 \pm 0,02$
$U_{OC,\text{gelagert}}$ (V)	$1,07 \pm 0,01$	$0,99 \pm 0,03$	$1,03 \pm 0,02$
$J_{SC,\text{frisch}}$ (mA/cm ²)	$21,7 \pm 0,4$	$22,4 \pm 0,4$	$22,0 \pm 0,2$
$J_{SC,\text{gelagert}}$ (mA/cm ²)	$21,3 \pm 0,7$	$22,0 \pm 0,4$	$22,4 \pm 0,2$
FF_{frisch}	$0,77 \pm 0,02$	$0,59 \pm 0,04$	$0,72 \pm 0,02$
FF_{gelagert}	$0,76 \pm 0,02$	$0,63 \pm 0,04$	$0,72 \pm 0,01$

des Quotienten der Wirkungsgrade in Vorwärts- und Rückwärtsrichtung (PCE_q) führt. Die Erhöhung der Leerlaufspannung und des Füllfaktors zeigt, dass sich die optoelektronischen Eigenschaften von FAPI-Dünnschichten während der Lagerung verändern. Dies würde im Umkehrschluss bedeuten, dass die Herstellung der frischen Schichten suboptimal ist und weiter verbessert werden kann. Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass die Prozessierung von FAPI-Perowskiten allgemein als besonders herausfordernd angesehen wird, da sich häufig die unerwünschte δ -Phase ausbildet [68, 331]. Die hier vorgestellten Wirkungsgrade für additivfreie FAPI-basierte Perowskit-Solarzellen stellen zum Zeitpunkt des Experiments die höchsten Werte, die in der Fachliteratur berichtet wurden, dar.

Auf FACs-basierende Perowskit-Solarzellen ändern sich ähnlich marginal wie MAPI-basierte Solarzellen. Es ist ein relativer Anstieg von etwa 3 % im Wirkungsgrad zu beobachten (siehe Abbildung 4.3 c)). Dieser wird durch eine Erhöhung der Kurzschlussströme ausgelöst (siehe Tabelle 4.2). Negativ fällt allerdings der Anstieg in der Hysterese der FACs-basierten Perowskit-Solarzellen, wenn deren Absorber für 500 h in Stickstoff gelagert werden, auf. Der Hysteresequotient reduziert sich um 11 %. Dies macht sich allerdings nicht in den stabilisierten Wirkungsgraden bemerkbar. Diese steigen leicht von 14,3 % auf 14,6 %.

Zusammenfassend lässt sich schlussfolgern, dass MAPI- und FACs-basierte Perowskit-Solarzellen keine nennenswerten Veränderungen im Wirkungsgrad während der Lagerung zeigen. In FAPI-basierten Solarzellen steigen die Wirkungsgrade hingegen deutlich. Um die Wirkungsgrade oder andere Solarzellenparameter bei verschiedenen Heizdauern zu vergleichen, ist es empfehlenswert, die Referenzproben ebenfalls gleich lange bei Raumtemperatur zu lagern wie die anderen Proben thermisch belastet werden.

4.5 Veränderungen der Materialzusammensetzung durch die thermische Belastung

Im folgenden Abschnitt werden verschiedene Materialcharakterisierungen durchgeführt, um mögliche Veränderungen in der Perowskitzusammensetzung oder Phasenwechsel, die durch die thermische Belastung bei 85 °C ausgelöst werden, zu untersuchen. Die verwendeten Messverfahren sind so gewählt, dass sowohl Oberflächeneffekte als auch Volumeneffekte betrachtet werden können.

4.5.1 Veränderung der Absorber

Als erste Messmethode werden Transmissions- und Reflexionsgradmessungen gewählt, da hiermit eine Veränderung der Perowskitschichtdicke untersucht werden kann. Hierfür werden Schichtstapel mit einem ITO/SnO₂/Perowskit Aufbau verwendet.

In MAPI-Absorbern deutet die zunehmende Transmission mit fortlaufender Heizdauer auf eine Abnahme der Schichtdicke hin (siehe Abbildung 4.4 a)). Auffällig ist hierbei, dass die Transmission für einfallendes Licht mit Wellenlängen unterhalb von 500 nm unverändert bleibt, wohingegen sie für einfallendes Licht mit Wellenlängen größer als 500 nm mit steigender Heizdauer zunimmt. Mögliche Ursachen für dieses Verhalten könnten entweder eine Sättigung der Transmission unterhalb von 500 nm, wodurch die Transmission weiterhin minimal wäre, oder eine parasitäre Absorption eines anderen Materials, beispielsweise Blei(II)-iodid, sein. In FACs-Perowskiten ist von einer gleichbleibenden Perowskitschichtdicke auszugehen, da der Transmissionsgrad selbst nach 500 h thermischer Belastung bei 85 °C unverändert im Vergleich zur ungeheizten Referenz ist (siehe Abbildung 4.4 b)). In allen weiteren Absorberzusammensetzungen nehmen die Transmissionsgrade, ähnlich wie in MAPI-Absorbern, mit steigender Heizdauer zu (siehe Abbildung B1 im Anhang). Auch

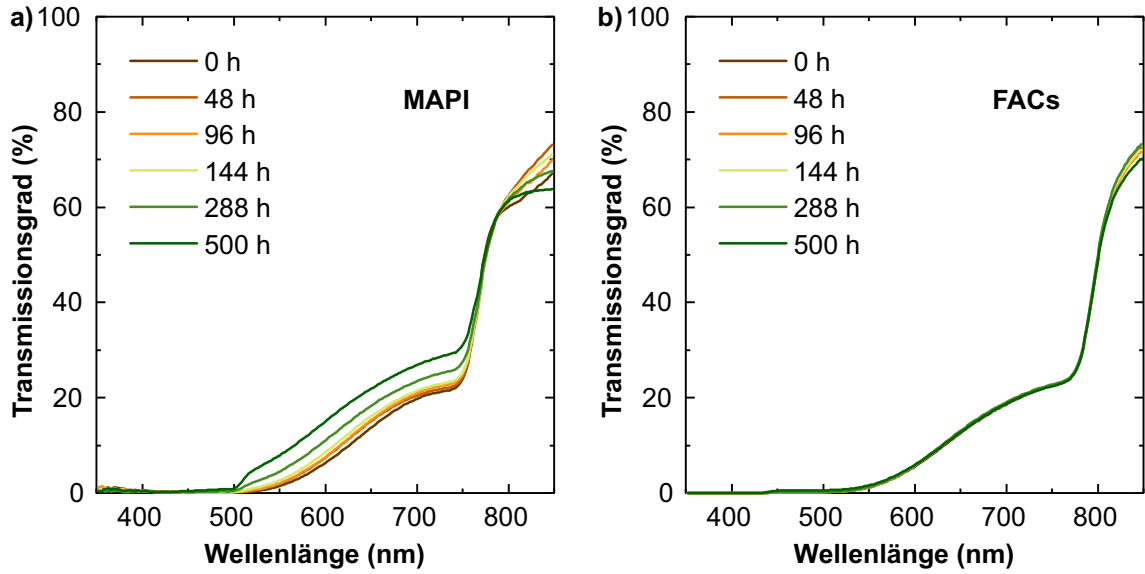


Abbildung 4.4: Einfluss der thermischen Belastung auf die Transmissionsgrade von MAPI- a) und FACs-Absorbern b). Die Transmissionsgrade für Wellenlängen größer als 500 nm nehmen für MAPI-Absorber deutlich zu. In FACs-Absorbern ist kein Unterschied messbar. Der verwendete Schichtstapel ist Glas/ITO/SnO₂/Perowskit.

in diesen Systemen bleibt der Transmissionsgrad für Strahlung mit Wellenlängen unterhalb von 500 nm unverändert. Weiterhin lässt sich aus den Transmissionsgradmessungen die im Abschnitt 2.1.2 diskutierte Veränderung der Bandlücke der Perowskite mit Variation des A-seitigen Kations beobachten (siehe Abbildungen 4.4 und B1).

Um die Abnahme der Perowskitschichtdicken in Abhängigkeit der thermischen Belastung bei 85 °C zu vergleichen, wird im Folgenden eine Näherung dieser anhand des Lambert-Beerschen Gesetzes durchgeführt. Zu beachten ist hierbei, dass sich die Perowskitschichtdicke $d(t)$ zum Zeitpunkt t jeweils auf die Schichtdicke des Absorbers in der photoaktiven Phase bezieht ($\hat{=}$ aktive Schicht). Durch einen Phasenwechsel ist es durchaus möglich, dass die optischen Eigenschaften verändert werden und die tatsächliche Schichtdicke des Perowskitfilms unverändert bleibt. Außerdem könnte die tatsächliche Schichtdicke des Films durch Zersetzungsprodukte unverändert bleiben, obwohl der Anteil des Perowskits in der photoaktiven Phase reduziert wird. Mit dem Lambert-Beerschen Gesetz ergibt sich die Schichtdicke zum Zeitpunkt t als [332, 333]

$$d(t) = \frac{-1}{\alpha} \ln \left(\frac{I(t)}{I_0(t)} \right), \quad (4.1)$$

mit dem Absorptionskoeffizienten α , der Intensität $I(t)$ des Lichts, nachdem es das Medium durchlaufen hat, und der Intensität $I_0(t)$ bevor es das Medium durchläuft. Der Absorptionskoeffizient, der dem Absorptionskoeffizienten des jeweiligen Absorbers gleicht, wird als konstant betrachtet, da nur die aktive Schicht untersucht wird. Zur Bestimmung der relativen Perowskitschichtdicke kann das Verhältnis aus $d(t)$ und $d(0)$ mit Gleichung (4.1) verwendet werden. Hieraus folgt

$$\frac{d(t)}{d(0)} = \frac{I(t)}{I_0(t)} \cdot \frac{I(0)}{I_0(0)}. \quad (4.2)$$

Die Intensität des in die Perowskitschicht eindringenden Lichts $I_0(t)$ kann aus dem Reflexionsgrad und der Intensität des Lichts I_0 der Lichtquelle vor der Probe bestimmt werden.

$$I_0(t) = (1 - R(t))I_0 \quad (4.3)$$

Hierbei ist besonders zu beachten, dass die Reflexionsgrade der Perowskitfilme sich durch die thermische Belastung und damit zusammenhängenden Veränderungen der Materialzusammensetzungen verändern können. Daher muss $I_0(t)$ für jede Heizdauer und jede Absorberzusammensetzung individuell berechnet werden. Um die Intensität nach einfachem Durchlauf des dünnen Perowskitfilms zu bestimmen, muss die mögliche Totalreflexion am Übergang Perowskit/Luft miteinbezogen werden, da ein Übergang von einem optisch dichteren in ein optisch dünneres Medium erfolgt. Zur Vereinfachung wird im Folgenden ein senkrechter Einfall auf diesen Übergang angenommen. Damit ergibt sich die Intensität $I(t)$ nach einfachem Durchlauf als

$$I(t) = \frac{T(t)I_0}{1 - \left(\frac{n_{\text{Perowskit}} - n_{\text{Luft}}}{n_{\text{Perowskit}} + n_{\text{Luft}}} \right)^2}, \quad (4.4)$$

mit dem gemessenen Transmissionsgrad $T(t)$ und den Brechungsindizes $n_{\text{Perowskit}}$ und n_{Luft} für Perowskit und Luft. Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass die hier gezeigte Untersuchung nur eine grobe Näherung darstellt, um verschiedene Materialien zu vergleichen und sich die tatsächliche Dicke der aktiven Schicht daher von der berechneten unterscheiden kann. Unter anderem wird die parasitäre Absorption von Glas, Indiumzinnoxid und Zinndioxid vernachlässigt. Außerdem werden Dünnschichteffekte und interne Moden vernachlässigt. Diese könnten unter anderem auch durch eine inhomogene Zersetzung auftreten. Weiterhin werden die Absorptionskoeffizienten der aktiven Schichten als konstant betrachtet, die Wechselwirkung mit Zersetzungsprodukten könnte jedoch zu Veränderungen der Absorptionskoeffizienten führen. Zur Berechnung der Perowskitschichtdicken wird als Wellenlänge 700 nm gewählt, da bei dieser Wellenlänge weder Einflüsse des Blei(II)-iodids noch der Bandkante zu erwarten sind (vergleiche Abbildungen 4.4 und B1). Die entsprechenden Transmissionsgrade bei 700 nm sind in Abbildung 4.5 a) dargestellt. Der Brechungsindex ist aus [334] entnommen, die notwendigen Reflexionsgrade sind in Abbildung B2 im Anhang angefügt.

Wie bereits durch die Transmissionsgradmessungen angedeutet, zeigt die Untersuchung der Perowskitschichtdicke, dass die Dicke der aktiven Schicht in MAPI-Perowskitfilmen am stärksten durch thermischen Stress bei 85 °C reduziert wird (siehe Abbildung 4.5 b)). Die Schichtdicke nimmt in diesem Perowskit um etwa 25 % ab, wobei die Abnahme annähernd linear mit der Heizdauer verläuft. Betrachtet man ausschließlich die Veränderung der Perowskitschichtdicke, dann scheinen FACs-Absorber am stabilsten zu sein, da sich deren Schichtdicke innerhalb der 500 h nicht verändert. Die beobachtete Stabilität von FACs-Perowskitfilmen unter thermischer Belastung deckt sich sehr gut mit zuvor in der Literatur durchgeführten Stabilitätsmessungen, die allerdings auf deutlich geringeren Zeitskalen stattfanden [335,336]. Die Schichtdicken der beiden weiteren Kationenmischsysteme MAFA und CsMAFA sind nach 500 h ähnlich stark reduziert, obwohl die Dynamik verschieden ist. In MAFA-Perowskitfilmen nimmt die Schichtdicke in den ersten 50 h um

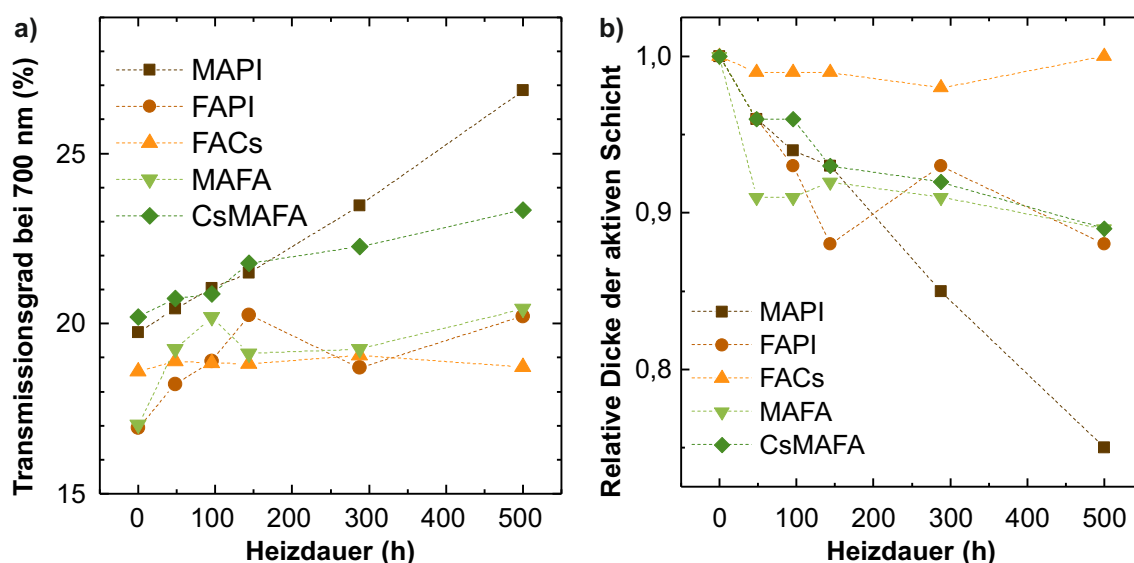


Abbildung 4.5: Auswirkung der thermischen Belastung auf die relative Perowskitschichtdicke. Abbildung a) zeigt die Transmission bei einer Wellenlänge von 700 nm in Abhängigkeit der Heizdauer bei 85 °C und der ursprünglichen Absorberzusammensetzung. Die hieraus berechnete relative Schichtdicke der aktiven Perowskitschicht ist in Abbildung b) dargestellt. Die Berechnung der Schichtdicke erfolgt über eine Näherung mithilfe des Lambert-Beerschen Gesetzes. In MAPI-Absorbern ist die Abnahme der Schichtdicke nach 500 h am größten, in FACs-Absorbern bleibt die Schichtdicke konstant.

9% ab und bleibt in den weiteren 450 h nahezu konstant mit einer weiteren Abnahme von 2%. Dieses Verhalten wird hier auf eine anfängliche Zersetzung des ursprünglichen Absorbers und die spätere Bildung eines stabileren Absorbers zurückgeführt. Zwar nimmt in MAPI-, MAFA-, CsMAFA- und FAPI-Perowskitfilmen die Dicke der aktiven Schicht ab, allerdings ist in keinem Absorber eine vollständige Zersetzung nach einer thermischen Belastung bei 85 °C für 500 h vorhanden. Drei Viertel der ursprünglichen aktiven Schicht sind nach dieser Belastung mindestens noch vorhanden. Interessanterweise sind, wenn ausschließlich die Veränderung der Perowskitschichtdicke betrachtet wird, alle Mischkationensysteme (FACs, MAFA, CsMAFA) intrinsisch thermisch stabiler als die Systeme mit nur einem A-seitigen Kation (MAPI, FAPI). Dies deckt sich mit den Beobachtungen von Garcíá-Fernández et al., die eine Kombination aus der Degradationstemperatur und der von der Probe bei maximaler Degradation absorbierte Wärme als Stabilitätskriterium verwenden [250].

Um die durch thermische Belastung ausgelösten Volumeneffekte genauer zu untersuchen, werden zusätzlich Röntgenbeugungsuntersuchungen durchgeführt. Hierdurch können kristalline Veränderungen detektiert werden. In allen Absorberzusammensetzungen ist ein Anstieg der Intensität für die (001)-Ebene des Blei(II)-iodids, die bei $2\theta = 12,73^\circ$ zu erwarten ist [337], messbar (siehe Abbildung 4.6). Außerdem ist Blei(II)-iodid, außer in FACs-Absorbern, in allen Absorberzusammensetzungen bereits nach dem Prozessieren vorhanden. Aus diesem Grund ist die intuitive Annahme, dass eine stöchiometrische Präkursorlösung zu einem stöchiometrischem Absorber führt, für alle untersuchten Systeme außer FACs falsch. Als mögliche Ursachen für die Diskrepanz zwischen der Stöchiometrie

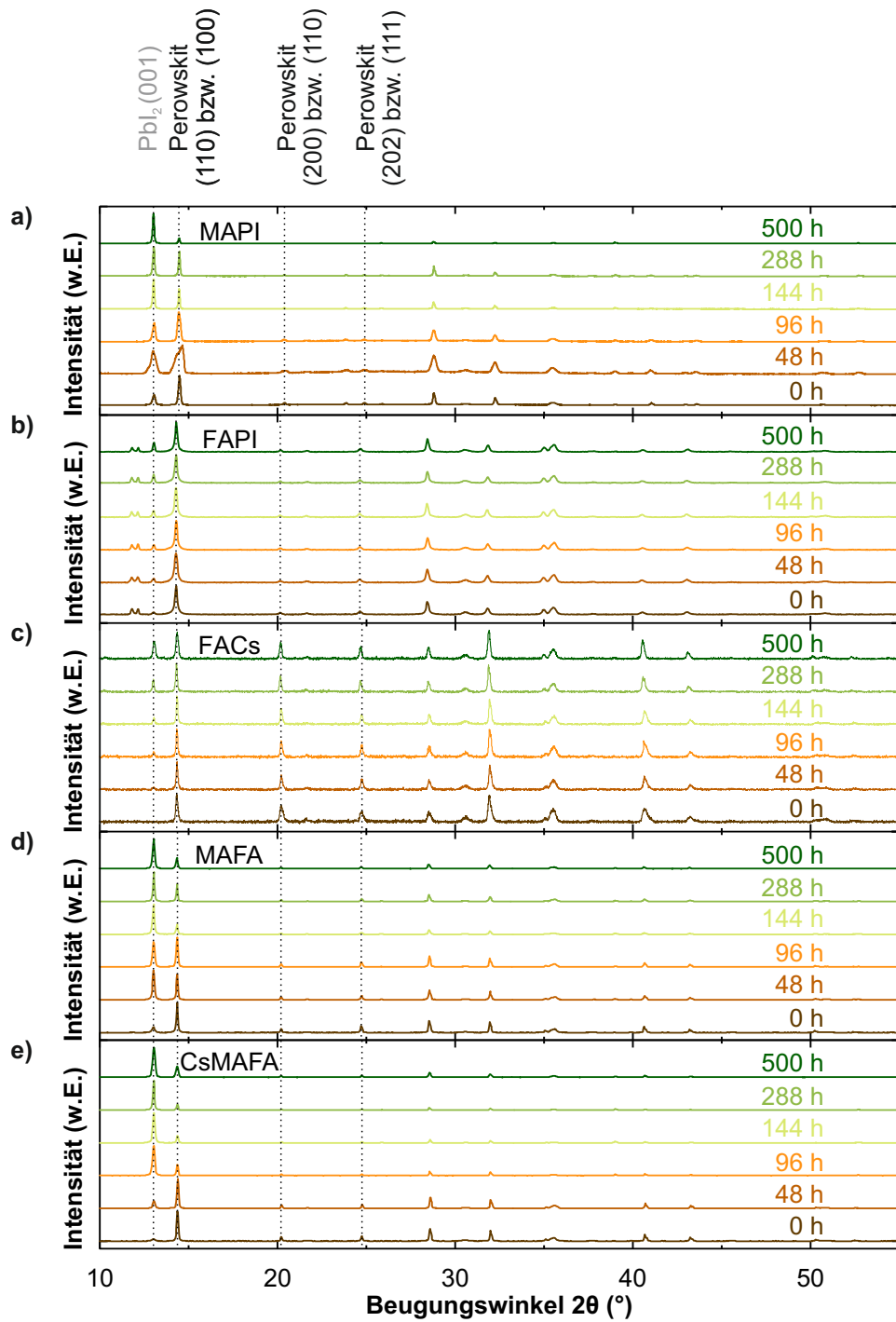


Abbildung 4.6: Röntgenbeugung an verschiedenen Absorbern, die bei 85 °C geheizt wurden. In allen untersuchten Zusammensetzungen ist ein Anstieg in der Höhe des Blei(II)-iodid-Peaks zu beobachten. Die angegebenen Gitterebenen der Perowskite beziehen sich auf die tetragonale beziehungsweise kubische Phase. In FAPI-Absorbern kristallisiert ein Teil in der δ -Phase. Der verwendete Schichtstapel ist Glas/ITO/ SnO_2 /Perowskit.

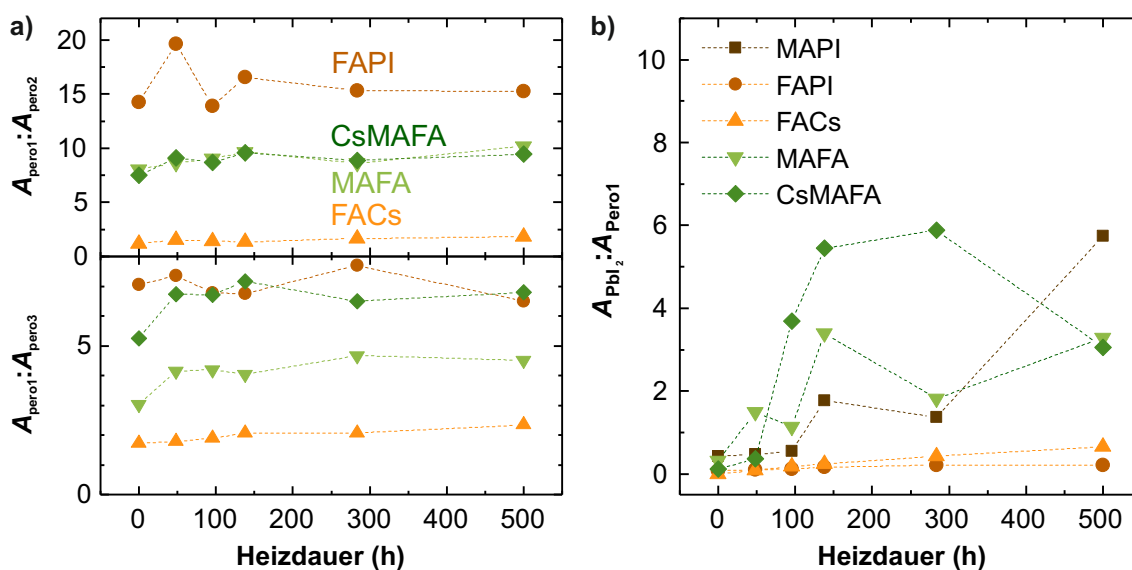


Abbildung 4.7: Veränderung des Verhältnisses der Flächen unter den ersten A_{Per01} , zweiten (A_{Per02}) und dritten (A_{Per03}) messbaren Perowskitpeaks verschiedener Absorber in Abhängigkeit der Heizdauer a). Das Verhältnis der Flächen unter den (001)-Peaks für Blei(II)-iodid (A_{PbI_2}) und den (110)-Peaks für tetragonale Perowskite, beziehungsweise (100)-Peaks für kubische Perowskite (A_{Per0}) ist in Abhängigkeit der Materialzusammensetzung und der Heizdauer bei 85 °C in Abbildung b) dargestellt. In FAPI-Absorbern bleibt dieses Verhältnis fast unverändert, in MAPI-Absorbern steigt dieses am stärksten an.

der Präkursorlösung und der des Perowskitfilms werden ein nicht vollständiges Auflösen der Präkursormaterialien oder ein durch die orthogonalen Lösemittel ausgelöstes teilweises Abtragen der Kationensalze aus dem Perowskitfilm in Betracht gezogen. Da insbesondere Methylammoniumiodid und Formamidiniumiodid eine hohe Löslichkeit in Isopropanol, welches für MAPI-, MAFA- und CsMAFA-Absorber verwendet wird, aufweisen, ist die zweite Option wahrscheinlicher. Selbst in FACs-Absorbern, die bei optischer Betrachtung keine Zersetzungserscheinungen aufweisen, ist mit fortlaufender Heizdauer ein Blei(II)-iodid-Signal in Röntgenbeugungsuntersuchungen, welches anfangs nicht vorhanden war, messbar (siehe Abbildung 4.6 c)). Das entstehende Blei(II)-iodid kann ausschließlich durch eine Zersetzung des FACs-Absorbers entstehen. Daher lässt sich schlussfolgern, dass keine der untersuchten Absorberzusammensetzungen vollständig intrinsisch stabil ist. Weiterhin sei noch angemerkt, dass in FAPI-Absorbern Anzeichen der für photovoltaische Anwendungen unvorteilhaften, da transparent im größten Teil des sichtbaren Spektrums, δ -Phase zu sehen sind (siehe Abbildung 4.6 b)). Diese lässt sich für $2\theta \approx 11,8^\circ$ beobachten [338].

Im folgenden Abschnitt wird die in Abbildung 4.6 beobachtete zunehmende Zersetzung der Perowskitabsorber, die zu einem Anstieg des Blei(II)-iodid-Peaks führt, quantitativ untersucht. Hierfür werden die Flächen unterhalb der Peaks bestimmt und das Verhältnis aus den Flächen unterhalb der (001)-Blei(II)-iodid-Peaks (A_{PbI_2}) und der Flächen unterhalb des ersten sichtbaren Perowskit-Peaks (A_{Per0} , (110)-Ebene für tetragonale Perowskite, (100)-Ebene für kubische Perowskite) gebildet. Zusätzlich wird eine mögliche Umorientierung der Kristalle, die zu einer Fehlinterpretation dieses Verhältnisses führen würde,

anhand der Verhältnisse der Flächen unter den ersten (A_{Pero1} , (110)-Ebenen für tetragonale Perowskite, (100)-Ebenen für kubische Perowskite), zweiten (A_{Pero2} , (200)-Ebenen für tetragonale Perowskite, (110)-Ebenen für kubische Perowskite) und dritten (A_{Pero3} , (202)-Ebenen für tetragonale Perowskite, (111)-Ebenen für kubische Perowskite) messbaren Perowskitpeaks überprüft. Die Unterscheidung zwischen der tetragonalen und kubischen Perowskitstruktur ist aufgrund der im Abschnitt 2.1.1 diskutierten Abhängigkeit der Raumgruppe der Perowskite bei Raumtemperatur von der Kationen- und Anionen-zusammensetzung notwendig. Die entsprechenden Verhältnisse, die in Abbildung 4.7 a) dargestellt sind, deuten darauf hin, dass für MAFA- und CsMAFA-Absorber eine Orientierung hin zur ersten messbaren Kristallebene stattfindet. In den anderen Absorbern ist im Hinblick auf die Orientierung keine deutliche Veränderung zu erkennen. Entsprechend ist nur für MAFA- und CsMAFA-Absorber eine Beeinflussung der Umorientierung auf das Verhältnis aus A_{PbI_2} und A_{Pero} zu erwarten. Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass die berechneten Verhältnisse nicht als stöchiometrisches Verhältnis zwischen den Materialien zu verstehen sind, da zahlreiche Faktoren, wie beispielsweise die Textur, die Anzahl an Atomen pro Ebene und die Multiplizität einen Einfluss auf die Flächen unter den Peaks haben. Daher werden im Folgenden ausschließlich die relativen Änderungen betrachtet.

Vergleicht man den Verlauf dieser Verhältnisse für die verschiedenen Absorberzusammensetzungen, so ist in allen Absorbern eine Zunahme des Anteils an Blei(II)-iodid mit zunehmender Heizdauer erkennbar (siehe Abbildung 4.7 b)). Dies lässt sich aus den steigenden $A_{\text{PbI}_2}/A_{\text{Pero}}$ -Verhältnissen ablesen. Entsprechend führt die thermische Belastung bei 85 °C in allen Absorbern zu einer teilweisen Zersetzung, die zur Bildung von Blei(II)-iodid führt. Anhand der relativen Veränderungen in Abbildung 4.7 b) lässt sich weiterhin erkennen, dass Absorber ohne Methylammonium (FACs, FAPI) während der thermischen Belastung weniger stark zersetzt werden wie methylammoniumhaltige Absorber (MAPI, MAFA, CsMAFA). Denn in den methylammoniumhaltigen Absorbern steigen die $A_{\text{PbI}_2}/A_{\text{Pero}}$ -Verhältnisse deutlich stärker an.

Kombiniert man die Untersuchungen zu Volumeneffekten, so lässt sich schlussfolgern, dass keine der untersuchten Absorberzusammensetzungen intrinsisch thermisch stabil bei 85 °C ist. Jede der untersuchten Zusammensetzungen zeigt mindestens in einer der Charakterisierungen Zeichen der Degradation auf. Optisch betrachtet sind FACs-Absorber am stabilsten, in XRD-Untersuchung ist jedoch eine Zersetzung, die zur Bildung von Blei(II)-iodid führt, detektierbar. Umgekehrt verhält es sich in FAPI-Absorbern, in denen die Transmission mit steigender Heizdauer zunimmt, die Bildung von Blei(II)-iodid jedoch weniger stark ausgeprägt ist als in FACs-Absorbern. Entsprechend kann die zunehmende Transmission nicht ausschließlich durch eine Zersetzung erklärt werden. Wie bereits in Abschnitt 2.1.1 diskutiert liegt die α -Phase von FAPI-Absorbern nach der Herstellung des Dünnsfilms nur aufgrund einer energetischen Barriere zwischen der α -Phase und der δ -Phase bei Raumtemperatur vor. Falls die durch die thermische Belastung zugeführte Energie ausreicht, um den Anteil der δ -Phase in den FAPI-Absorbern zu erhöhen, würde dies zu einem Anstieg der Transmission führen. In methylammoniumhaltigen Perowskiten lässt sich sowohl die Entstehung von Blei(II)-iodid als auch eine Abnahme der Perowskitschichtdicke beobachten, wodurch die Schlussfolgerung einer Absorberzerersetzung durch thermische Belastung nahelegt. Insbesondere konnte keine stabilisierende Wirkung von Caesium in den häufig verwendeten Dreifachkationperowskiten CsMAFA im Vergleich zu MAFA festgestellt werden. Dies steht im Widerspruch zur Literatur für vollständige Solarzellen [75]. Der Unterschied deutet darauf hin, dass entweder die in der Literatur üblicherweise zusätzlich verwendeten Bromidionen eine stabilisierende Wirkung

auf CsMAFA-Absorber haben, oder das Verhältnis zwischen Methylammonium und Formamidinium einen Einfluss auf die stabilisierende Wirkung von Caesium hat.

4.5.2 Effekte an den Oberflächen der Absorber

Um nähere Informationen über den Effekt der thermischen Belastung auf die Absorber zu erhalten, werden im Folgenden die Oberflächen frischer Absorber mit denen von Absorbern, die unterschiedlich lange bei 85 °C belastet wurden, verglichen. Hierfür werden zunächst Untersuchungen mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) und später mit einem Röntgenphotoelektronenspektrometer (XPS) vorgenommen.

Anhand der Rasterelektronenmikroskopaufnahmen² lässt sich feststellen, dass alle thermisch unbehandelten Perowskitfilme eine geschlossene Oberfläche aufweisen (siehe Abbildungen 4.8). Die Größe der Körner unterscheidet sich von Absorber zu Absorber deutlich. Mit zunehmender thermischer Belastung vergrößern sich die Körner in FACs- und MAPI-Absorbern leicht. Perowskit-Dünnschichten mit größeren Körnern werden in der Literatur häufig verbesserte optoelektronische Eigenschaften zugesprochen, wobei es auch widersprüchliche Berichte gibt [339, 340, 341]. Außerdem bilden sich in MAPI-Absorbern durch die thermische Belastung über 500 h Löcher an der Oberfläche. Diese sind aufgrund der hierdurch hervorgerufenen lokalen Kurzschlüsse für den Betrieb von Solarzellen unvorteilhaft.

Um die Veränderungen der Absorberoberflächen und insbesondere deren Stöchiometrien weiter zu untersuchen, werden röntgenphotoelektronenspektroskopische³ Untersuchungen an ihnen durchgeführt. Anhand der Verhältnisse der Iodid-, Stickstoff- und Bleihäufigkeiten an der Oberfläche lassen sich die Veränderungen der Materialzusammensetzungen evaluieren. Diese Veränderungen können einerseits durch Diffusion einzelner Materialien in den Absorber hinein, andererseits aber auch durch das Austreten der Materialien aus dem Absorber hervorgerufen werden. Blei ist ausschließlich in Blei(II)-iodid vorhanden, Stickstoff ausschließlich in den organischen Kationensalzen Methylammonium (ein Stickstoffatom) und Formamidinium (zwei Stickstoffatome). Iod ist sowohl im Blei(II)-iodid (zwei Iodidionen) als auch in allen Kationensalzen (ein Iodidion) vorhanden. Die verschiedenen Materialverhältnisse sind in Abbildung 4.9 dargestellt. Aus diesen geht ein leichter Bleimangel unabhängig des Absorbers, der auch in XPS-Messungen anderer Gruppen berichtet wurde, hervor [204, 342]. Insbesondere die Exposition der Proben mit Luft vor der Messung kann zu zusätzlichem Kohlenstoff an der Oberfläche führen, wodurch die Ergebnisse leicht verfälscht werden. Dementsprechend wird hier ein relativer Vergleich der Verhältnisse, der hierdurch nicht beeinflusst wird, über die Heizdauer durchgeführt.

In MAPI-Absorbern steigt sowohl das I:N- als auch das Pb:N-Verhältnis mit fortlaufender Heizdauer an (siehe Abbildungen 4.9 a) und b)). Im Vergleich zur unbehandelten Probe ist nach 500 h daher mehr Iod und Blei an der Oberfläche vorhanden als Stickstoff. Das bedeutet, dass eine Zersetzung des MAPI-Absorbers stattfindet und Methylammonium, oder zumindest der darin enthaltene Stickstoff, die Oberfläche verlässt. Weiterhin nimmt das I:Pb-Verhältnis ab (siehe Abbildung 4.9 c)), weshalb die Vermutung nahe liegt, dass Blei nach der Zersetzung an der Oberfläche verbleibt, während ein Teil der stickstoff- und iodhaltigen Zersetzungsprodukte diese verlässt. Die beobachteten Veränderungen lassen sich mit einer zunehmenden Bildung von Blei(II)-iodid, die in den zuvor durchgeführten Röntgenbeugungsuntersuchungen (siehe Abbildung 4.7) identifiziert wurde, erklä-

²Die Rasterelektronenmikroskopaufnahmen wurden von Dr. Bahram Abdollahi Nejad am KIT durchgeführt.

³Die XPS-Untersuchungen wurden von Tim Hellmann an der TU Darmstadt durchgeführt.

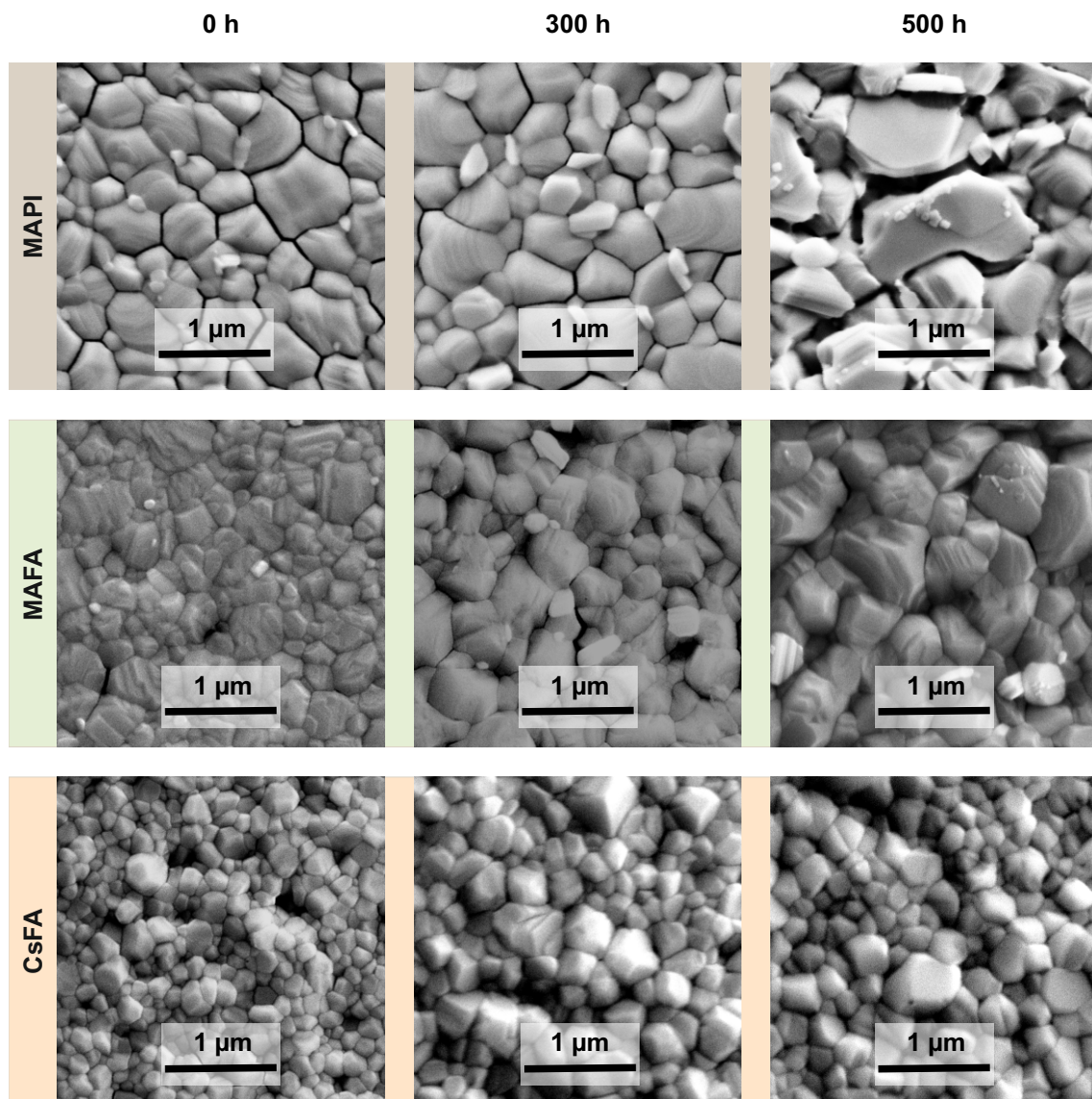


Abbildung 4.8: Effekt der thermischen Belastung bei 85 °C auf die Oberfläche von verschiedenen Absorbern anhand von Rasterelektronenmikroskopaufnahmen. Die Vergrößerung beträgt 70k. Der verwendete Schichtstapel ist Glas/ITO/SnO₂/Perowskit.

ren. Betrachtet man das I:N-Verhältnis nach 500 h von 4,9 würde dies zu einem Blei(II)-iodid:MAPI-Verhältnis von 0,97:1 führen. Oder anders ausgedrückt: Nach 500 h thermischer Belastung bei 85 °C ist annähernd gleich viel Blei(II)-iodid wie MAPI-Perowskit an der Oberfläche vorhanden. Zusätzlich entsteht in MAPI-Perowskitfilmen mit fortlaufender Heizdauer elementares Blei (Pb⁰), welches sonst in keiner anderen Absorberzusammensetzung entsteht (siehe Abbildung 4.9 d)). Dieser Befund deckt sich mit vorherigen Untersuchungen in MAPI-Absorbern [343]. Auch die in dieser Untersuchung beobachtete Zersetzung von MAPI-Absorbern ist in großer Übereinstimmung mit der zuvor berichteten Zersetzung in Blei(II)-iodid, Methylamin und Iodwasserstoff (siehe Zersetzungsreaktionsgleichung (2.27)). Hierbei konnte nachgewiesen werden, dass Methylamin und Iodwasserstoff aus der Perowskitschicht austreten, während Blei(II)-iodid zurückbleibt [237, 238].

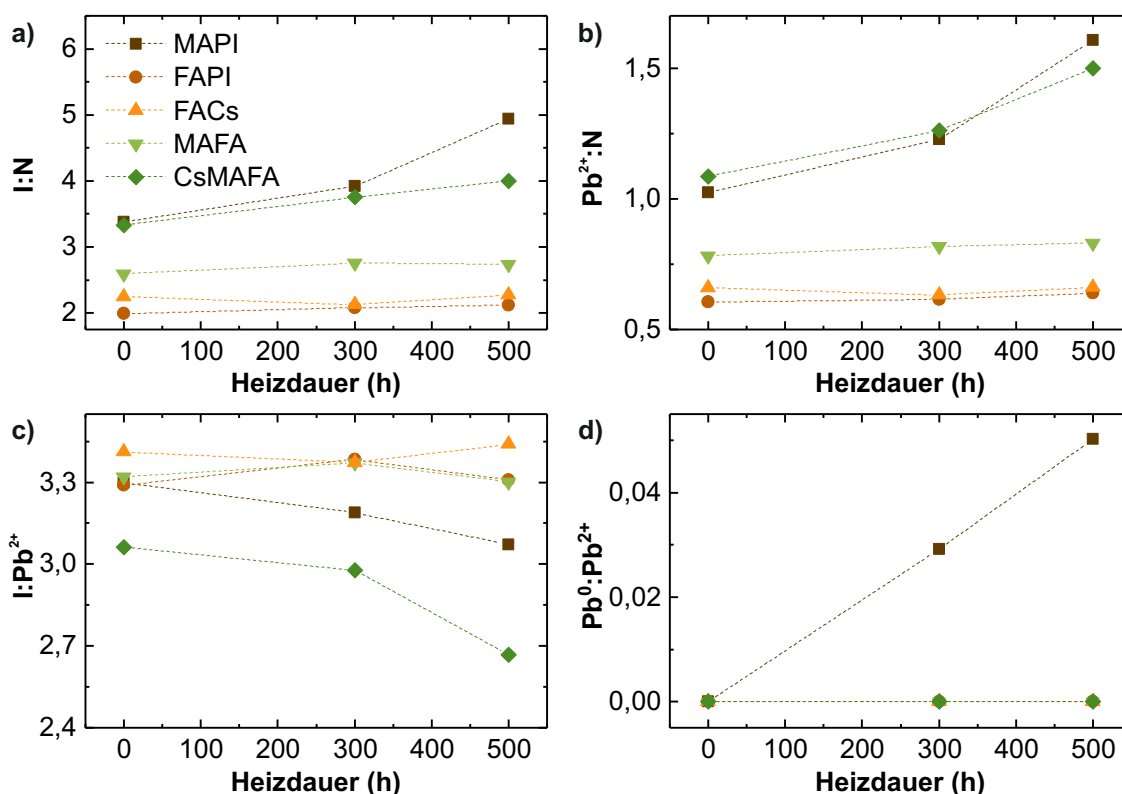


Abbildung 4.9: Materialverhältnisse an den Absorberoberflächen in Abhängigkeit der Heizdauer bei 85 °C. Die Verhältnisse wurden aus Röntgenphotoelektronenspektroskopieuntersuchungen extrahiert. a), b), c) und d) zeigen die Verhältnisse zwischen Iod und Stickstoff, Blei und Stickstoff, Iod und Blei sowie elementarem Blei und Blei(II). In allen methylammoniumhaltigen Absorbieren lassen sich Veränderungen der Materialzusammensetzung mit zunehmender Heizdauer feststellen. Zusätzlich entsteht in MAPI-Absorbieren metallisches Blei. Der verwendete Schichtstapel ist Glas/ITO/SnO₂/Perowskit.

Alternativ wurde auch über die Zersetzung in Iodmethan und Ammoniak berichtet (siehe Zersetzungsreaktionsgleichung (2.28)) [239].

Die beiden methylammoniumfreien Absorber FAPI und FACs sind unter thermischer Belastung bei 85 °C an der Oberfläche deutlich stabiler als MAPI, was sich an den weniger stark veränderten I:N-, Pb:N- und I:Pb-Verhältnissen beobachten lässt (siehe Abbildung 4.9 a)-c)). Daher ist der zersetzte Anteil in der Oberfläche entweder geringer, oder die Zersetzungsprodukte verbleiben in der Oberfläche. In beiden Absorberzusammensetzungen verändert sich das I:Pb-Verhältnis um maximal 1% über den Zeitraum von 500 h. Allerdings steigen die I:N- und Pb:N-Verhältnisse in FAPI-Absorbieren mit jeweils 6% etwas stärker an als in FACs-Absorbieren, in denen keine nennenswerte Änderung vorliegt (siehe Abbildungen 4.9 a) und b)).

Formamidinium stabilisiert die Absorber, wie sich anhand der Materialverhältnisse in MAFA-Absorbieren im Vergleich zu MAPI-Absorbieren erkennen lässt (siehe Abbildung 4.9 a)-c)). Zwar verlassen eine oder mehrere stickstoffhaltige Verbindungen die Oberfläche, während der Iod und Bleianteil dadurch zunimmt. Dies drückt sich durch Zunahmen der

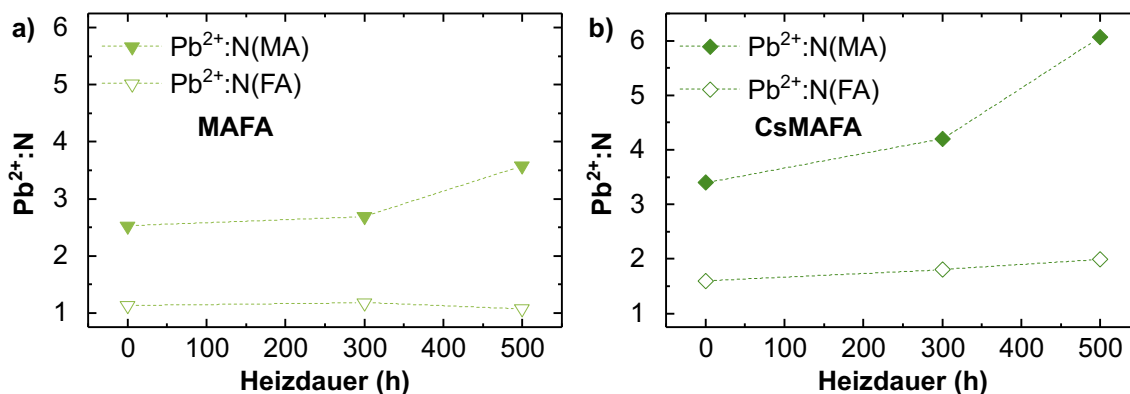


Abbildung 4.10: Blei- zu Stickstoffverhältnisse in MAFA- und CsMAFA-Perowskiten, aufgeteilt nach zugrundeliegenden Kationen Methylammonium (MA) und Formamidinium (FA), die diese enthalten. Die Verhältnisse wurden aus Röntgenphotoelektronenspektroskopieuntersuchungen extrahiert.

I:N- und Pb:N-Verhältnisse um jeweils 6 % aus. Allerdings sind diese Zunahmen deutlich geringer als die Zunahme des Pb:N-Verhältnisses um 58 % in MAPI-Absorbern. Gleichzeitig ist das I:Pb-Verhältnis nahezu unverändert (siehe Abbildung 4.9 c)), wodurch darauf geschlossen werden kann, dass entweder Blei gleichermaßen wie Iod die Oberfläche verlässt, oder ausschließlich organische, stickstoffhaltige Verbindungen die Oberfläche verlassen, während Blei und Iod in der Oberfläche verbleiben.

Um die Zersetzung der MAFA-Absorber genauer zu untersuchen, werden die Pb:N-Verhältnisse zu Pb:N(MA)- und Pb:N(FA)-Verhältnissen für Stickstoffatome, die im Methylammonium (N(MA)) enthalten sind und Stickstoffatome, die im Formamidinium (N(FA)) enthalten sind, präzisiert. Da die Bindungsenergien der Stickstoffatome in beiden Molekülen sich um etwa 2 eV unterscheiden, ist diese Differenzierung möglich (siehe Abbildung B3 im Anhang). In MAFA-Absorbern verlassen hauptsächlich die Stickstoffatome des Methylammoniums die Oberfläche, während die Stickstoffatome des Formamidiniums dort verbleiben (siehe Abbildung 4.10 a)). Die Kombination aus Caesium, Methylammonium und Formamidinium in CsMAFA-Absorbern führt, anders als aus Literaturberichten zu entsprechenden Perowskit-Solarzellen erwartet, zu einer Destabilisierung der Oberfläche. Die I:N-, Pb:N- und I:Pb-Verhältnisse verändern sich in CsMAFA-Absorbern stärker als diejenigen in MAFA-Absorbern (siehe Abbildungen 4.9 a)-c)). Bemerkenswert ist weiterhin, dass in CsMAFA-Absorbern anders als in MAFA-Absorbern nicht nur Methylammonium, sondern auch Formamidinium die Oberfläche verlässt (siehe Abbildung 4.10 b)). Nichtsdestotrotz ist der Anteil an Methylammoniumderivaten, die die Oberfläche verlassen, größer als der Anteil der Formamidiniumderivaten, selbst wenn die doppelte Häufigkeit von Stickstoff in Formamidinium in Betracht gezogen wird.

Zusammenfassend konnte anhand der Untersuchungen der Oberflächen der verschiedenen Absorberzusammensetzungen vor und nach thermischer Belastung bei 85 °C gezeigt werden, dass die methylammoniumfreien (FAPI- und FACs-) Absorber eine bessere Materialstabilität als die methylammoniumhaltigen (MAPI-, MAFA-, CsMAFA-) Absorber aufweisen. FACs-Absorber sind hierbei besonders hervorzuheben, da keine Veränderung der Oberflächenzusammensetzung in den XPS-Untersuchungen und eine Vergrößerung der Körner in REM-Aufnahmen beobachtet werden.

4.6 Perowskit-Solarzellen mit thermisch belasteten Absorbieren

Nachdem die Auswirkungen von kontinuierlicher thermischer Belastung bei 85 °C auf die Materialeigenschaften der Absorber untersucht wurden, werden im folgenden Abschnitt die hieraus resultierenden Konsequenzen für die optoelektronischen Eigenschaften von Perowskit-Solarzellen analysiert. Wie in Abbildung 4.2 dargestellt, werden alle Perowskit-Solarzellen eines Materialsystems, nachdem alle thermischen Belastungsexperimente durchgeführt wurden, durch Aufbringen der lochleitenden Schicht und der Metallkontakte vervollständigt. Zur Untersuchung wird zunächst auf notwendige Korrekturen der Messwerte eingegangen. Anschließend werden die Auswirkungen der thermischen Belastung auf die wichtigsten Leistungskennzahlen von Solarzellen, namentlich die Kurzschlussstromdichte, die Leerlaufspannung, den Füllfaktor und den Wirkungsgrad diskutiert.

4.6.1 Bestimmung der Kennwerte aus den Strom-Spannungs-Kennlinien

Wie bereits in Kapitel 2.2.5 diskutiert, kann der gemessene Strom in Perowskit-Solarzellen von der Messmethode abhängen. Dies führt zu einer Hysterese in den Strom-Spannungs-Kennlinien. Wohingegen die Bestimmung des tatsächlichen Wirkungsgrads durch stabilisierte Messung unter konstanter Spannung oder variierender Spannung am Punkt maximaler Leistung ermöglicht wird, ist ein Vergleich der tatsächlichen Kurzschlussstromdichten, Leerlaufspannungen und Füllfaktoren nicht trivial, da unter Umständen in Vorwärts- und Rückwärtsrichtung zwei verschiedene Werte gemessen werden. Wie im nachfolgenden Kapitel gezeigt wird, wäre eine Stabilisierung der jeweiligen Werte zu zeitaufwändig, wodurch die Anzahl der untersuchten Solarzellen reduziert werden müsste. Um dennoch möglichst akkurat diese Kenngrößen vergleichen zu können, wird im Folgenden untersucht, welche der beiden Messrichtungen am ehesten dem realen Fall entsprechen. Hierfür wird der Unterschied zwischen den gemessenen Wirkungsgraden in Vorwärts- (vom Kurzschlusspunkt zum Leerlaufpunkt) und Rückwärtsrichtung (vom Leerlaufpunkt zum Kurzschlusspunkt) von den stabilisierten Wirkungsgraden berechnet und damit eine Aussage getroffen, welcher Wert zuverlässiger ist. Für diese Untersuchung werden die einzelnen Wirkungsgrade auf den Anfangswert normiert. Zum einfachen Vergleich wird das Betragsquadrat zwischen den normierten stabilisiert gemessenen Wirkungsgraden und den Wirkungsgraden aus den Strom-Spannungs-Kennlinien gebildet. Eine Beispielrechnung für MAPI-Perowskit-Solarzellen ist in Tabelle 4.3 dargestellt. In MAPI-Perowskit-Solarzellen folgt der in Rückwärtsrichtung gemessene Trend eher dem Trend der stabilisierten Messungen als der in Vorwärtsrichtung gemessene Trend. Zwischen dem Mittelwert der quadratischen Abweichung in Rückwärts- und Vorwärtsrichtung liegt fast ein Faktor zwei. Daher wird angenommen, dass für MAPI-Perowskit-Solarzellen auch die anderen aus der Messung in Rückwärtsrichtung extrahierten Kenngrößen zuverlässiger sind als diejenigen, die aus der Messung der Vorwärtsrichtung extrahiert wurden. Entsprechend werden im Folgenden ausschließlich die Werte aus der Rückwärtsrichtung diskutiert. Analog verhält es sich für die Absorberzusammensetzung FAPI, MAFA und FACs (siehe Tabelle B1 im Anhang). In CsMAFA- und CsPbI-Perowskit-Solarzellen stabilisieren die Wirkungsgrade nicht innerhalb von 300 Sekunden, daher kann kein Vergleich mit den stabilisierten Wirkungsgraden durchgeführt werden. Da für alle anderen Absorber die Messungen in Rückwärtsrichtung näher an den stabilisierten Werten liegen, werden im Folgenden auch für diese beiden Zusammensetzungen die Rückwärtsmessungen verwendet.

4.6.2 Berücksichtigung der Mismatch-Faktoren

Eine weitere wichtige Vorbetrachtung, bevor die Kurzschlussstromdichten in Abhängigkeit der Heizdauer verglichen werden können, sind die in Abschnitt 3.2.1 diskutierten Mismatch-Faktoren. Da in den Transmissionsgradmessungen sowohl eine Veränderung der Bandlücke mit Variation der Kationen als auch Veränderungen in Abhängigkeit der Heizdauer für einige Absorberzusammensetzungen beobachtet wurden, ist die Betrachtung der Mismatch-Faktoren für den Vergleich der Solarzellenkennwerte in dieser Studie unabdingbar. Die Analyse⁴ der Mismatch-Faktoren in Abhängigkeit der Absorberzusammensetzung und der Heizdauer bei 85 °C zeigt, dass relative Abweichungen zwischen der gemessenen Stromdichten und der tatsächlichen Stromdichten um bis zu 5 % auftreten (siehe Tabelle B2 im Anhang). Außerdem hängen die Mismatch-Faktoren stark von der Absorberzusammensetzung und weniger stark von der Heizdauer ab, die spektrale Antwort ändert sich also nicht stark oder auch gleichmäßig. Die verwendeten Messungen der externen Quantausbeute sind in Abbildung B4 im Anhang zu finden.

4.6.3 Kurzschlussströme in Abhängigkeit der thermischen Belastung

Um den Einfluss der thermischen Belastung der Absorber bei 85 °C auf die Kurzschlussströme der aus ihnen hergestellten Solarzellen zu vergleichen, werden die Kurzschlussströme auf die Referenzwerte der ungeheizten Absorber normiert. Die absoluten Kennwerte und die Anzahl der untersuchten Solarzellen pro Parameter sind im Anhang in den Tabellen B3 bis B7 zu finden. Im Hinblick auf die zuvor beobachteten Veränderungen in den Absorbern sind die Schichtdicken und die Ladungsträgerextraktion in den Absorbern die wichtigsten Einflussfaktoren auf die Kurzschlussstromdichten der Perowskit-Solarzellen.

Hervorzuheben ist der Verlauf der Kurzschlussströme in Perowskit-Solarzellen mit den beiden methyllummoniumfreien Absorberzusammensetzungen FAPI und FACs. Sowohl in

Tabelle 4.3: Vergleich zwischen normierten Wirkungsgraden in MAPI-Solarzellen, die in Rückwärts- und Vorwärtsrichtung gemessen wurden, mit den normierten stabilisierten Wirkungsgraden (SPCE). Die Normierung erfolgt jeweils auf den Wert der unbehandelten Referenz. Zur Bestimmung, welche der beiden Messrichtungen eher dem stabilisierten Fall entspricht, wird das Betragsquadrat aus der Differenz zwischen den stabilisierten Werten und denjenigen, die aus Strom-Spannungs-Kennlinien entnommen wurden, gebildet.

t (h)	PCE _{Rückwärts} (normiert)	PCE _{Vorwärts} (normiert)	SPCE (normiert)	Δ _{Rückwärts}	Δ _{Vorwärts}
0	$1,00 \cdot 10^0$	$1,00 \cdot 10^0$	$1,00 \cdot 10^0$	$0,00 \cdot 10^0$	$0,00 \cdot 10^0$
48	$9,64 \cdot 10^{-1}$	$9,82 \cdot 10^{-1}$	$8,96 \cdot 10^{-1}$	$4,62 \cdot 10^{-3}$	$7,40 \cdot 10^{-3}$
96	$9,49 \cdot 10^{-1}$	$9,79 \cdot 10^{-1}$	$8,93 \cdot 10^{-1}$	$3,14 \cdot 10^{-3}$	$7,40 \cdot 10^{-3}$
138	$9,18 \cdot 10^{-1}$	$9,38 \cdot 10^{-1}$	$8,09 \cdot 10^{-1}$	$1,19 \cdot 10^{-2}$	$1,66 \cdot 10^{-2}$
192	$9,07 \cdot 10^{-1}$	$9,28 \cdot 10^{-1}$	$8,28 \cdot 10^{-1}$	$6,24 \cdot 10^{-3}$	$1,00 \cdot 10^{-2}$
284	$8,28 \cdot 10^{-1}$	$8,29 \cdot 10^{-1}$	$7,72 \cdot 10^{-1}$	$3,14 \cdot 10^{-3}$	$3,25 \cdot 10^{-3}$
408	$7,74 \cdot 10^{-1}$	$7,92 \cdot 10^{-1}$	$7,50 \cdot 10^{-1}$	$5,76 \cdot 10^{-4}$	$1,76 \cdot 10^{-3}$
500	$5,88 \cdot 10^{-1}$	$6,35 \cdot 10^{-1}$	$5,32 \cdot 10^{-1}$	$3,14 \cdot 10^{-3}$	$1,06 \cdot 10^{-2}$
$\Sigma/7$				$4,68 \cdot 10^{-3}$	$8,15 \cdot 10^{-3}$

⁴Die Software zum Berechnen der Mismatch-Faktoren wurde von Fabian Schackmar am Lichttechnischen Institut erstellt.

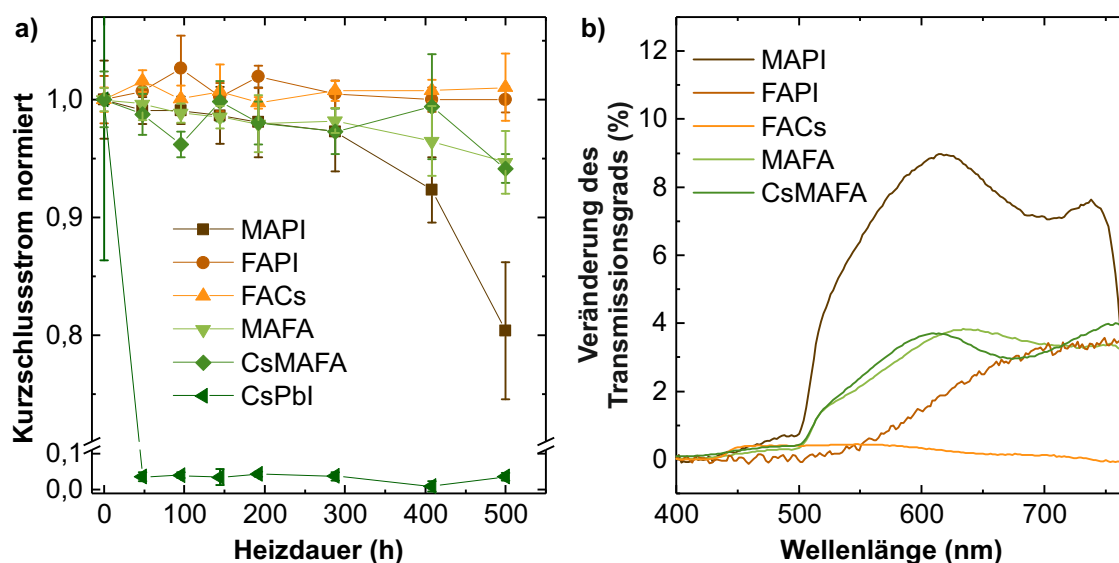


Abbildung 4.11: Normierte Kurzschlussströme von Perowskit-Solarzellen mit verschiedenen Absorberzusammensetzungen, deren Absorber unterschiedlich lange bei 85°C thermisch belastet wurden a). Abbildung b) zeigt die Veränderung des Transmissionsgrads der Perowskitschichten nach 500 h thermischer Belastung im Vergleich zum ursprünglichen Transmissionsgrad.

FAPI- als auch in FACs-Perowskit-Solarzellen sind die Kurzschlussströme unabhängig von der thermischen Belastung der Absorber bei 85°C (siehe Abbildung 4.11 a)). Dies passt zu der vergleichsweise geringen Zersetzung der Absorber, die aus den XRD- und XPS-Untersuchungen hervorgeht. Dem hingegen liegt analog zur deutlich stärkeren Materialzersetzung in allen Perowskit-Solarzellen mit methylammoniumhaltigen Absorbern eine Reduktion der Kurzschlussströme vor (siehe Abbildung 4.11 a)). Ähnlich wie in der Analyse der Dicke der aktiven Schicht (siehe Abbildung 4.5 b)) sind auch die Kurzschlussströme in MAPI-Perowskit-Solarzellen hierbei am stärksten betroffen, mit einer Abnahme von etwa 20 % nach 500 h im Vergleich zu den Kurzschlussströmen von MAPI-Perowskit-Solarzellen, deren Absorber thermisch nicht belastet wurden.

Eine besondere Rolle nehmen Perowskit-Solarzellen mit den komplett anorganischen Absorbern CsPbI ein, da deren Kurzschlussströme bereits nach 50 h thermischer Belastung bei 85°C um nahezu zwei Größenordnungen reduziert werden. Diese Reduktion wird einer thermisch ausgelösten Transformation von der für photovoltaische Anwendungen favorisierten schwarzen α -Phase in die gelbe δ -Phase zugeschrieben. Der Phasenwechsel findet bei Raumtemperatur nicht statt und kann für Temperaturen größer als 300°C umgekehrt werden [344]. Eine Umwandlung in die inaktive Phase lässt sich auch optisch anhand der veränderten Schichtfarbe mit dem bloßen Auge erkennen, wie in Abbildung B5 im Anhang gezeigt wird. Ein thermisch ausgelöster Phasenübergang wurde für CsPbI-Perowskite berichtet, allerdings weicht die dort genannte Temperaturschwelle von 200°C deutlich von den hier verwendeten 85°C ab [71]. Wie im Abschnitt 2.1.1 diskutiert, wird bei der Herstellung der CsPbI-Dünnschichten die α -Phase durch ein rasches Abkühlen eingefroren. Der Phasenwandel in die eigentlich bei Raumtemperatur vorliegende δ -Phase ist aufgrund der Energiebarriere unmöglich. Die Diskrepanz zwischen der berichteten Schwelle von 200°C und den hier verwendeten 85°C ist mit der unterschiedlichen Heizdauern zu begründen.

Da die vollständige Phasenumwandlung bei einer Temperatur von 85 °C mehr als 50 h benötigt (siehe Abbildung B5 im Anhang), konnte sie in der Untersuchung von Dastidar et al., bei der nur über 3 h geheizt wurde, nicht nachgewiesen werden [71].

Zur genaueren Analyse der Reduktion der Kurzschlussströme in MAPI-, MAFA- und FACs-Perowskit-Solarzellen wird im Folgenden zwischen Absorptionsverlusten, die durch eine erhöhte Transmission (siehe Abbildung 4.11 b)) zu erwarten sind, und Extraktionsverlusten, die unter anderem als Resultat von Defekten auftreten können, unterschieden. Hierfür werden die Relationen zwischen der EQE, der IQE und der Kurzschlussstromdichte aus den Gleichungen (3.4) und (3.5) verwendet. Für diese Untersuchung wird der Verlauf der Kurzschlussstromdichten für zwei verschiedene Fälle berechnet:

- a) Im ersten Szenario werden ausschließlich optische Verluste berücksichtigt, ein Einfluss der thermischen Belastung auf die Extraktion wird vernachlässigt. Entsprechend wird die interne Quantenausbeute für thermisch unbeladene Perowskit-Solarzellen berechnet und über die Heizdauer als konstant betrachtet. Die EQE' wird mit den Absorptionsgraden, die sich mit der Heizdauer ändern, aus Gleichung (3.5) berechnet.
- b) Im zweiten Szenario werden Absorptionsverluste ausgeblendet und somit die Veränderungen im Kurzschlussstrom, die durch Veränderungen der Extraktion hervorgerufen würden, berechnet. Für diesen Fall werden die Absorptionsgrade der thermisch unbelasteten Referenzen berechnet und über die Heizdauer als konstant angesehen. Die Variable in Gleichung (3.5) ist somit die interne Quantenausbeute, die für jede Heizdauer berechnet wird.

Im realen Fall verändern sich beide Größen simultan, allerdings erlauben die hier definierten Szenarien eine Gewichtung der Einflüsse in Abhängigkeit der Heizdauer. Entsprechend unterscheiden sich die berechneten EQE' von der tatsächlich gemessenen EQE, da diese sowohl durch Absorptionsverluste als auch Extraktionsverluste gleichzeitig beeinflusst wird.

Die aus den Szenarien (a) und (b) berechneten relativen Kurzschlussstromdichten, die entweder durch Veränderung in der Absorption (J_A) oder der internen Quantenausbeute (J_{IQE}) hervorgerufen werden, sind in Abbildung 4.12 aufgetragen. Vergleicht man die durch Absorptionsverluste hervorgerufene Abnahme der Kurzschlussstromdichte für MAPI-Perowskit-Solarzellen mit der tatsächlich gemessenen Abnahme (siehe Abbildung 4.11 a)), dann zeigt sich, dass optische Verluste nicht ausschließlich für die Reduktion verantwortlich zu machen sind. Denn die Veränderung in J_A ist geringer als die Reduktion in J_{SC} . Zusätzlich sind die durch eine Reduktion der internen Quantenausbeute hervorgerufenen zusätzlichen Verluste in der Kurzschlussstromdichte bei einer Heizdauer von 500 h vergleichbar mit den optischen Verlusten (siehe Abbildung 4.12 b)). Für thermische Degradationsmessungen an vollständigen Perowskit-Solarzellen wurde hingegen ein alleiniger Einfluss der Absorptionsverluste auf die Kurzschlussstromdichte in der Literatur angenommen [247]. Da in dieser allerdings kein Beweis für die getroffene Annahme erbracht wurde und die hier durchgeführte Berechnung zeigt, dass die reinen Absorptionsverluste keine Reduktion der Kurzschlussstromdichte um 20 % rechtfertigen, liefert die separate Betrachtung der Verluste einen Aufschluss über die zusätzlichen Extraktionsverluste, die mit zunehmender Zersetzung der Absorber unter thermischer Belastung auftreten. Dieser Befund stimmt auch mit Berichten über erhöhte Extraktionsverluste mit zunehmender Blei(II)-iodidkonzentration im Absorber, die in MAPI-Dünnschichten sowohl in XRD- als

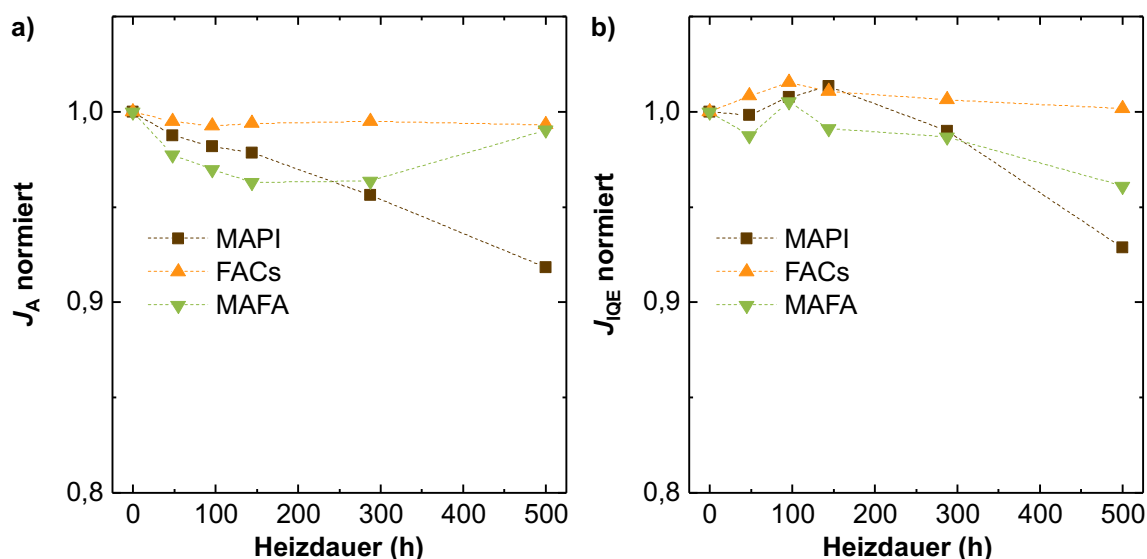


Abbildung 4.12: Berechnete Kurzschlussstromdichten von Perowskit-Solarzellen, deren Absorber unterschiedlich lange bei 85 °C thermisch belastet wurden, unter der Annahme, dass sich nur die Absorption [a), J_A] oder die interne Quantenausbeute [b), J_{IQE}] ändert.

auch XPS-Untersuchungen nachgewiesen wurde (siehe Abbildungen 4.6 und 4.9), überein [342, 345].

In FACs-Perowskit-Solarzellen sind weder optische noch durch eine reduzierte Extraktion hervorgerufene Verluste vorhanden. Daher hat die Bildung von Blei(II)-iodid mit zunehmender thermischer Belastung, die in XRD-Untersuchungen detektiert wurde (siehe Abbildung 4.6), im untersuchten Zeitraum von 500 h keinen Einfluss auf die Ladungsträgerextraktion. Vergleicht man diesen Befund mit den unveränderten Materialverhältnissen in XPS-Untersuchungen (siehe Abbildung 4.9) und den zuvor diskutierten Beobachtungen bezüglich des Effekts von überschüssigem Blei(II)-iodid aus der Literatur, so ist von einem geringeren Anteil an Blei(II)-iodid von weniger als 5 % im Absorber nach der thermischen Belastung auszugehen [342]. In MAFA-Perowskit-Solarzellen nimmt J_A innerhalb der ersten 150 h stetig ab, bevor anschließend eine Zunahme zum ursprünglichen Wert vorliegt. Dies lässt sich mit dem reduzierten Reflexionsgrad für Heizdauern von 300 h und 500 h (siehe Abbildung B2 im Anhang) begründen. Entsprechend ist die Lichteinkopplung in die Absorberschicht mit steigender Dauer der thermischen Belastung verbessert. Allerdings nehmen die Extraktionsverluste mit steigender Heizdauer zu, wodurch die Kurzschlussstromdichten der MAFA-Solarzellen insgesamt abnehmen (vergleiche Abbildungen 4.12 und 4.11 a)).

Zusammenfassend zeigt die Untersuchung der Kurzschlussströme in Abhängigkeit der Heizdauer der Absorber, dass die durch Zersetzung der methylammoniumhaltigen Absorber hervorgerufene Zunahme der Transmissionsgrade zu einer Reduktion der Kurzschlussstromdichten führt. Mit dieser Studie konnten FAPI- und FACs-Absorber als thermisch stabile Kandidaten im Hinblick auf die Kurzschlussstromdichten identifiziert werden. Sowohl in FAPI- als auch in FACs-Perowskit-Solarzellen liegen keine Veränderungen in den Kurzschlussstromdichten vor. MAPI-Perowskit-Solarzellen sind hingegen am stärksten von einer Reduktion betroffen. Jedoch können die Verluste nicht ausschließlich optisch begrün-

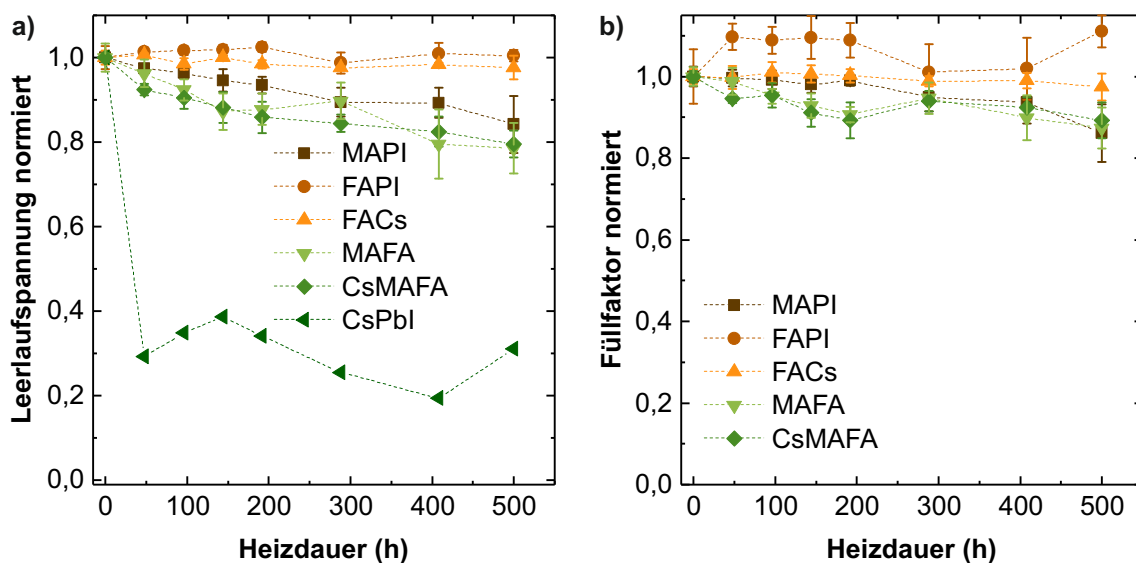


Abbildung 4.13: Leerlaufspannungen a) und Füllfaktoren b) von Perowskit-Solarzellen in Abhängigkeit der Absorberzusammensetzung und der Heizdauer. Die Leerlaufspannungen von FAPI- und FACs-Perowskit-Solarzellen bleiben unverändert, in methylammoniumhaltigen Perowskit-Solarzellen nimmt die Leerlaufspannung mit steigender Heizdauer ab.

det werden, wodurch ersichtlich wird, dass mit zunehmender Zersetzung der Absorber die hierdurch hervorgerufenen Extraktionsverluste an Bedeutung gewinnen.

4.6.4 Leerlaufspannungen in Abhängigkeit der thermischen Belastung

Zur weiteren Untersuchung des Einflusses der thermischen Belastung auf die optoelektronische Eigenschaften der Absorber werden im Folgenden Veränderungen in den Leerlaufspannungen der Perowskit-Solarzellen diskutiert. Wie aus Gleichung (2.10) hervorgeht, fließt neben der zuvor diskutierten Veränderung der Kurzschlussstromdichte auch eine mögliche Änderung der Sperrsättigungsstromdichte in die Leerlaufspannung ein. Hierdurch liefert die Betrachtung der Leerlaufspannungen zusätzlichen Aufschluss über die Rekombination in den Absorbern und den Grenzflächen zu den selektiven Kontaktschichten.

Auch bei der Betrachtung der Leerlaufspannungen ist festzustellen, dass in Perowskit-Solarzellen mit den beiden methylammoniumfreien Absorberzusammensetzungen FAPI und FACs in den hier diskutierten Zeitintervallen keine Degradation, die zu einer Veränderung der Leerlaufspannungen führt, durch thermische Belastung bei 85 °C auftritt. Die finalen Leerlaufspannungen nach 500 h weichen nicht nennenswert von den ursprünglichen Werten ab (siehe Abbildung 4.13 a)). Daher führen weder die Abnahme der partiellen Schichtdicke in FAPI-Absorbern noch das Entstehen von Blei(II)-iodid in FACs-Absorbern zu einer signifikanten Veränderung der Sperrsättigungsstromdichte. In Perowskit-Solarzellen mit dem anorganischen Absorber CsPbI nimmt die Leerlaufspannung aufgrund der Umwandlung in die δ -Phase zwar relativ betrachtet um 70 % ab, allerdings ist selbst in den komplett gelben Schichten noch eine Spannung messbar, was dafür spricht, dass kein vollständiger Kurzschluss zwischen den Elektroden vorliegt. Obwohl die Untersuchungen zur Veränderung der aktiven Perowskit-Schichtdicke und zum Anstieg des Anteils von Blei(II)-iodid im Absorber auf eine stärkere Zersetzung in MAPI-Absorbern als in MAFA- und CsMAFA-Absorbern hindeuten, nehmen die Leerlaufspannungen in MAFA- und CsMAFA-

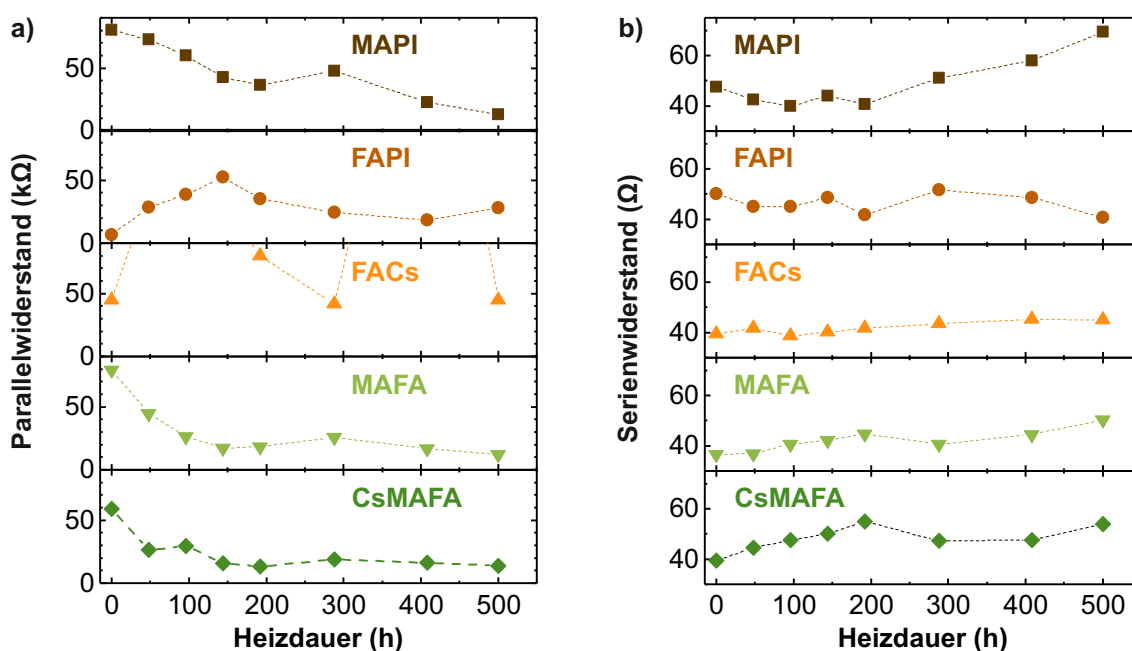


Abbildung 4.14: Serien- a) und Parallelwiderstände b) der Perowskit-Solarzellen mit verschiedenen Absorberzusammensetzungen in Abhängigkeit der Heizdauer der Absorber bei 85 °C. In Solarzellen mit methylammoniumhaltigen Absorbern ist sowohl eine Zunahme der Serienwiderstände als auch eine Abnahme der Parallelwiderstände zu beobachten. In FAPI-Perowskit-Solarzellen treten anfangs noch lokale Kurzschlüsse auf, wodurch die geringen Parallelwiderstände zustande kommen. In FACs-Perowskit-Solarzellen sind die Parallelwiderstände teilweise um eine Größenordnung größer als in den anderen Perowskit-Solarzellen.

Perowskit-Solarzellen stärker ab als in MAPI-Perowskit-Solarzellen. Dies deutet auf eine verstärkte nichtstrahlende Rekombination in diesen Solarzellen hin.

4.6.5 Füllfaktoren in Abhängigkeit der thermischen Belastung

3 Als weitere wichtige Leistungskennzahl von Solarzellen, die unter anderem Aufschlüsse über entstehende Serien- oder Parallelwiderstände gibt, gelten Füllfaktoren. Bemerkenswert ist im Hinblick auf die Füllfaktoren die Entwicklung in FAPI-Perowskit-Solarzellen. Hier nehmen die Füllfaktoren innerhalb der ersten 48 h relativ betrachtet um 10 % zu (siehe Abbildung 4.13 b)). Auch nach 500 h thermischer Belastung bei 85 °C sind die Füllfaktoren größer als ohne thermische Belastung. Die Zunahme der Füllfaktoren innerhalb der ersten 48 h in FAPI-Perowskit-Solarzellen kann hauptsächlich durch eine Steigerung der Parallelwiderstände um einen Faktor fünf erklärt werden (siehe Abbildung 4.14 a)). Der anfängliche Parallelwiderstand ist um eine Größenordnung geringer als die Parallelwiderstände in Perowskit-Solarzellen mit anderen Absorberzusammensetzungen. Entsprechend ist das Ausmaß an Kurzschlüssen in frisch prozessierten FAPI-Absorbern größer als in den anderen Absorbern. Der positive Effekt der thermischen Belastung auf die Füllfaktoren von FAPI-Perowskit-Solarzellen deutet darauf hin, dass die Herstellung der FAPI-Absorber durch längeres Ausheizen unmittelbar nach der Rotationsbeschichtung weiter optimiert werden kann. In FACs-Perowskit-Solarzellen bleiben die Füllfaktoren nahezu konstant über den Verlauf von 500 h (siehe Abbildung 4.13 b)). Somit sind in FACs-

Perowskit-Solarzellen sowohl die Kurzschlussströme, die Leerlaufspannungen als auch die Füllfaktoren stabil. Zusätzlich besitzen FACs-Perowskit-Solarzellen die größten Parallelwiderstände (siehe Abbildung 4.14 a)). Allerdings ist die Schwankung erheblich. Dies liegt an Ungenauigkeiten bei der Messung der Strom-Spannungs-Kennlinie. Gerade bei geringen Steigungen führen leichte Stromschwankungen, die durch Intensitätsschwankungen der Lichtquelle oder Rauschen des Messaufbaus verursacht werden, zu einer deutlichen Verfälschung des aus Gleichung (2.16) bestimmten Wertes. Zur zuverlässigen Bestimmung von vergleichsweise großen Parallelwiderständen müsste daher mit einer höheren Auflösung und Statistik um den Kurzschlusspunkt herum gemessen werden. Dies kann allerdings aufgrund des hierdurch länger vorliegenden Kurzschlusses und den damit verursachten Effekten, die im folgenden Kapitel näher untersucht werden, zu weiteren Verfälschungen der Messung führen.

Die Zersetzung der methylnammoniumhaltigen Absorber MAPI, MAFA und CsMAFA führt mit steigender Heizdauer zu immer geringeren Füllfaktoren. In MAPI-Perowskit-Solarzellen erfolgt die Reduktion hauptsächlich in den letzten 300 h, innerhalb der ersten 200 h ist der Füllfaktor beinahe konstant. Die Untersuchung der Widerstände zeigt, dass die reduzierten Füllfaktoren nach mehr als 200 h in MAPI-Perowskit-Solarzellen durch steigende Serienwiderstände erklärt werden können (siehe Abbildung 4.14 b)). Da die lochselektive Kontaktschicht und die Goldelektrode erst nach der thermischen Belastung aufgebracht wurden und bis auf den Absorber alle Schichten analog zu den FACs-Perowskit-Solarzellen sind, werden reduzierte Leitfähigkeiten der Elektroden und der Kontaktschichten als Ursache für den Anstieg des Serienwiderstands ausgeschlossen. Entsprechend können die reduzierten Füllfaktoren auf eine geringere Leitfähigkeit des Absorbers oder auf veränderte Grenzflächen zwischen den Absorbern und den Kontaktschichten zurückgeführt werden. Im Gegensatz zu MAPI-Perowskit-Solarzellen nehmen die Füllfaktoren in MAFA- und CsMAFA-Perowskit-Solarzellen hauptsächlich innerhalb der ersten 200 h der thermischen Belastung ab. Dies lässt sich anhand von zunehmenden Kurzschlüssen erklären. Hierdurch nehmen die Parallelwiderstände innerhalb der ersten 200 h ab und sind anschließend konstant (siehe Abbildung 4.14 a)).

4.6.6 Wirkungsgrade in Abhängigkeit der thermischen Belastung

Die wichtigste Leistungskennzahl von Solarzellen ist deren Wirkungsgrad. Durch die zuvor beschriebenen Effekte in den Leerlaufspannungen, Kurzschlussströmen und Füllfaktoren und deren Relation mit dem Wirkungsgrad, gibt es im Hinblick auf die Wirkungsgrade sowohl stabile als auch instabile Absorberzusammensetzungen. Zum Vergleich sind in Abbildung 4.15 sowohl die Wirkungsgrade, die aus den Rückwärtsmessungen der Strom-Spannungs-Kennlinien extrahiert wurden und sich somit zu den zuvor aus denselben Messungen bestimmten Leerlaufspannungen, Kurzschlussströmen und Füllfaktoren vergleichen lassen, und die stabilisierten Wirkungsgrade dargestellt. Weiterhin sind in dieser Abbildung die Strom-Spannungs-Kennlinien und die stabilisierten Messungen der besten Perowskit-Solarzellen für die jeweilige Materialzusammensetzung dargestellt. Der Vergleich dieser Wirkungsgrade zeigt, dass der allgemeine Trend der beiden Messungen in Abbildungen 4.15 a) und b) ähnlich ist.

Von den hier untersuchten Absorberzusammensetzungen sind FACs-Absorber die stabilsten im Hinblick auf die Wirkungsgrade nach der thermischen Belastung bei 85 °C. Da sich keine der anderen Kenngrößen durch die thermische Belastung signifikant verändert, betragen die Wirkungsgrade nach 500 h 96 % (Strom-Spannungs-Kennlinie) und 97 % (stabilisiert) der ursprünglichen Werte. Weiterhin bemerkenswert sind FAPI-Perowskit-

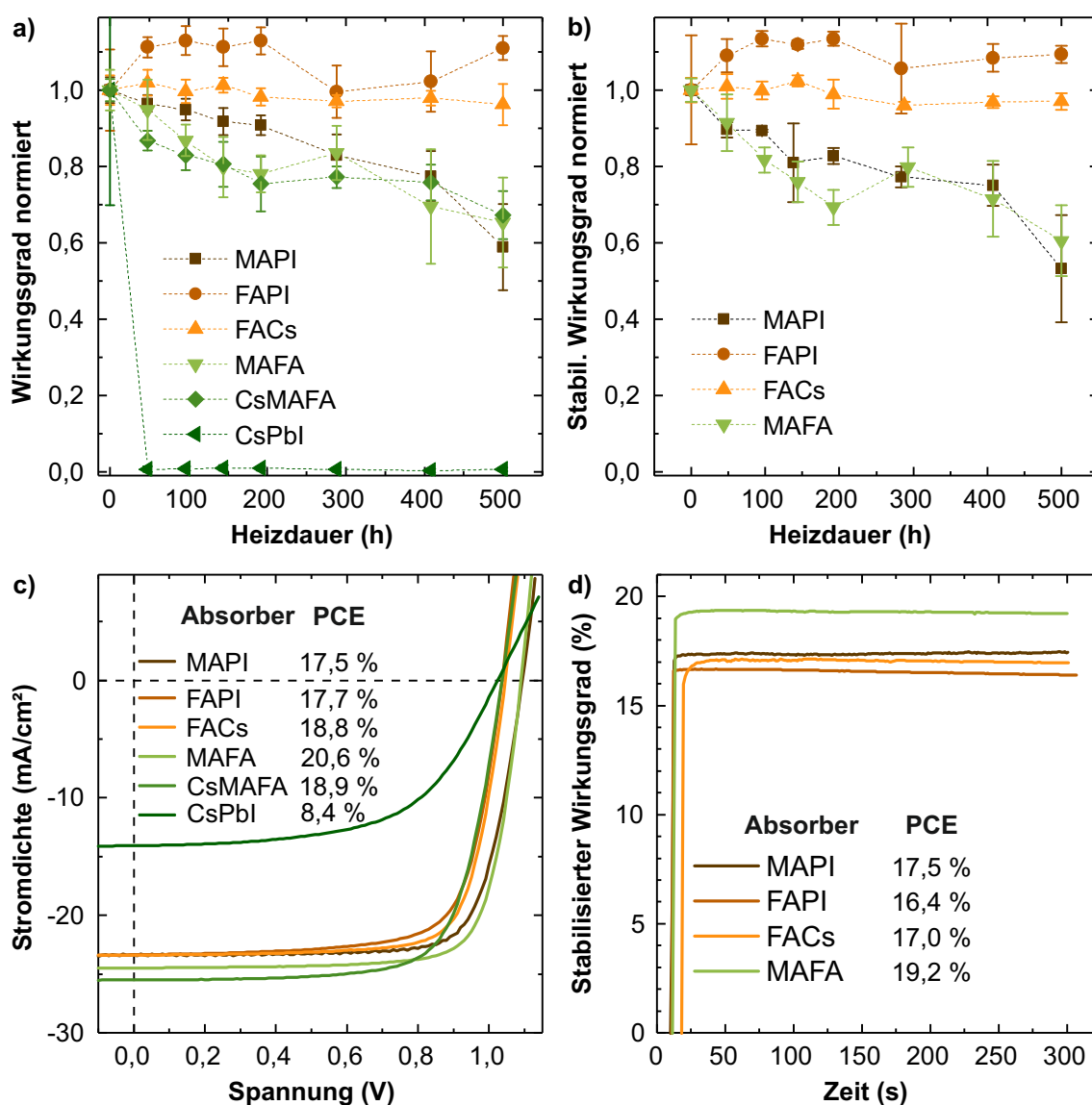


Abbildung 4.15: Wirkungsgrade, die aus Strom-Spannungs-Kennlinien a) oder aus stabilisierten b) Messungen extrahiert wurden. Die Absorber der Perowskit-Solarzellen wurden unterschiedlich lange bei 85 °C geheizt. FACs-Perowskite sind in Hinblick auf die Wirkungsgrade der daraus hergestellten Perowskit-Solarzellen bei 85 °C für 500 h intrinsisch am stabilsten. Abbildungen c) und d) zeigen die Strom-Spannungs-Kennlinien und stabilisierte Wirkungsgradmessungen der jeweils besten Perowskit-Solarzelle für die untersuchten Absorberzusammensetzungen.

Solarzellen. Hier führen der unveränderte Kurzschlussstrom und die gleichbleibende Leerlaufspannung in Kombination mit dem steigenden Füllfaktor zu einer Effizienzsteigerung (siehe Abbildung 4.15). Da diese Steigerung, wie zuvor diskutiert, durch eine optimierte Herstellung der Absorber vermieden werden kann und die Wirkungsgrade im Anschluss stabil sind, wird davon ausgegangen, dass in FAPI-Solarzellen ebenfalls eine vergleichbare Stabilität erzielt werden kann. Trotz der allgemeinen Annahme, dass anorganische CsPbI-Absorber stabiler als organisch-inorganische Perowskite seien, sind aufgrund des Pha-

senwandels bereits nach 48 h thermischer Belastung keine nennenswerten Wirkungsgrade mehr in CsPbI-Solarzellen vorhanden. In allen Solarzellen mit methylammoniumhaltigen Absorbern sind die Wirkungsgrade nach 500 h thermischer Belastung ähnlich gering (siehe Abbildung 4.15 a)). Allerdings unterscheiden sich die Ursachen der reduzierten Wirkungsgrade. In MAPI-Perowskit-Solarzellen ist die Reduktion hauptsächlich durch niedrigere Kurzschlussströme und somit einer geringeren Absorption und einer schlechteren Extraktion der Ladungsträger zu erklären. In MAFA-Perowskit-Solarzellen ist hingegen die relative Reduktion der Leerlaufspannungen um einen Faktor 4 größer als die Reduktion der Kurzschlussströme. Daher ist hauptsächlich eine Zunahme des Sperrsättigungsstroms für die Reduktion der Wirkungsgrade verantwortlich. Diese Zunahme kommt unter anderem durch die abnehmenden Parallelwiderstände, die durch Kurzschlüsse hervorgerufen werden, zustande.

Eine übliche Richtgröße der Degradation ist die Zeit t_{80} , innerhalb derer eine Messgröße auf 80 % des ursprünglichen Wertes abgefallen ist [325]. In den hier untersuchten Absorberzusammensetzungen beträgt diese <48 h für CsPbI-Perowskit-Solarzellen, 150 h für CsMAFA-Perowskit-Solarzellen und $300\text{ h} < t_{80} < 400\text{ h}$ für MAPI- und MAFA-Perowskit-Solarzellen.

Im Hinblick auf die Wirkungsgrade der besten Perowskit-Solarzellen für die verschiedenen Materialzusammensetzungen ist festzuhalten, dass diese jeweils zu den höchsten publizierten Werten für planare Perowskit-Solarzellen ohne Additive, Brom und Passivierungsschichten gehören (siehe Abbildung 4.15 c) und d)). Insbesondere die Wirkungsgrade der FAPI-Perowskit-Solarzelle von 17,7 % in der Strom-Spannungs-Kennlinie und 16,4 % stabilisiert unter konstanter Spannung sind hierbei hervorzuheben. Diese stellen einen Weltrekord für additivfreie FAPI-Solarzellen dar. Die in dieser Studie gezeigte thermische Stabilität, die im Vergleich zu anderen Berichten aus der Literatur hoch ist, wird auf die hohe Qualität der FAPI-Absorber, die zu den entsprechenden Wirkungsgraden führt, zurückgeführt [249, 250]. Bemerkenswert ist weiterhin der Wirkungsgrad von über 20 % der besten MAFA-Perowskit-Solarzelle.

4.6.7 Unterscheidung der thermischen Stabilitäten von FAPI- und FACs-Absorbern

Da sowohl in FAPI- als auch in FACs-Perowskit-Solarzellen keine Reduktion in den Wirkungsgraden nach einer thermischen Belastung der Absorber bei 85 °C für 500 h nachgewiesen werden konnte, wird im Folgenden das Experiment auf 1000 h ausgeweitet. Zum Vergleich werden außerdem noch MAPI-Perowskitschichten ebenfalls über die ausgeweitete Messdauer thermisch belastet. Alle anderen Schritte des Messprotokolls bleiben unverändert.

Durch die Verlängerung des Experiments auf 1000 h lassen sich die intrinsischen thermischen Stabilitäten von FACs- und FAPI-Absorbern unterscheiden. FACs-Perowskit-Solarzellen haben weiterhin unveränderte Wirkungsgrade, nachdem deren Absorber für 1000 h bei 85 °C thermisch belastet wurden, in FAPI-Perowskit-Solarzellen nehmen sie nach 750 h ab und betragen am Ende des Experiments nur noch 80 % des ursprünglichen Wertes (siehe Abbildung 4.16 a)). Somit beträgt t_{80} in FAPI-Perowskit-Solarzellen mit dem hier vorgestellten Messprotokoll 1000 h, in FACs-Perowskit-Solarzellen beträgt $t_{80} > 1000\text{ h}$. Die aus dieser Studie ermittelten t_{80} Werte sind in Tabelle 4.4 angegeben. Die Reduktion der Wirkungsgrade nach 750 h in FAPI-Perowskit-Solarzellen lässt sich durch reduzierte Füllfaktoren erklären. Diese werden hauptsächlich durch erhöhte Serienwiderstände und damit niedrigere Leitfähigkeiten hervorgerufen. Wie aus der zunehmenden Reduktion der Kurz-

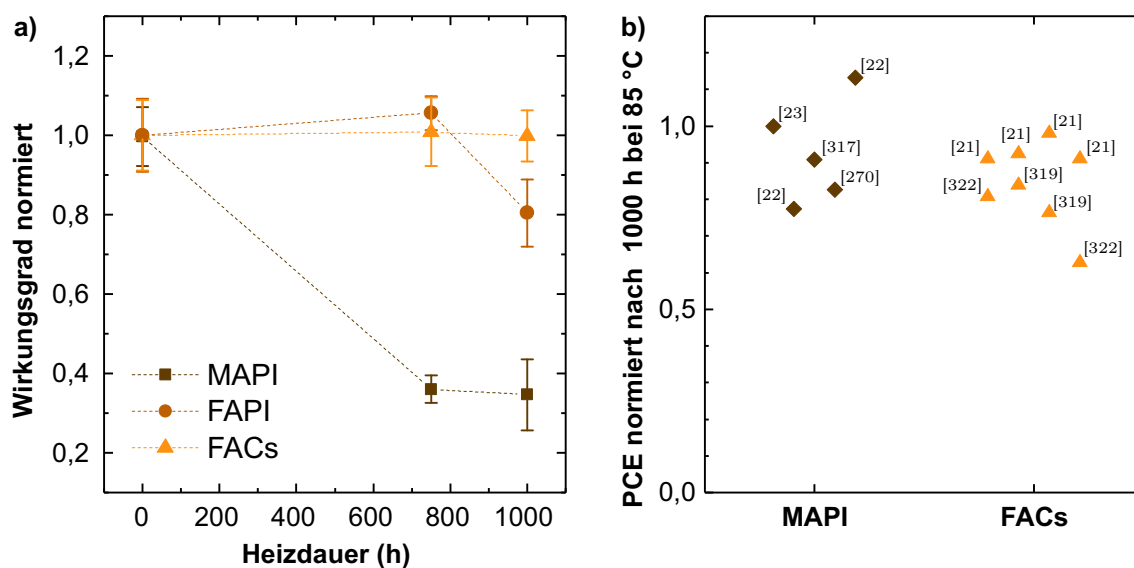


Abbildung 4.16: Wirkungsgrade in Abhängigkeit der Heizdauer für Perowskit-Solarzellen, deren Absorber bei 85 °C für bis zu 1000 h thermisch belastet wurden a). FACs-Perowskit-Solarzellen sind bei der erweiterten Betrachtung über 1000 h am stabilsten, in FAPI-Perowskit-Solarzellen nehmen die Wirkungsgrade nach 750 h hauptsächlich aufgrund von Füllfaktorverlusten ab. Abbildung b) zeigt einen Vergleich mit publizierten Änderungen des Wirkungsgrads nach thermischer Belastung bei 85 °C für 1000 h.

schlussströme in MAPI-Perowskit-Solarzellen zu erahnen war, nehmen die Wirkungsgrade in MAPI-Perowskit-Solarzellen mit längeren Heizdauern noch weiter ab (siehe Abbildung 4.16 a)) und betragen nach 1000 h lediglich 35 % der ursprünglichen Werte. Allerdings ist nach 750 h eine Sättigung der Degradation zu erkennen, da in den darauffolgenden 250 h die Wirkungsgrade nur noch leicht abfallen.

Vergleicht man die Ergebnisse dieser Studie (siehe Abbildung 4.16 a)) mit den Veränderungen des Wirkungsgrads in Perowskit-Solarzellen, die in anderen Studien publiziert wurden (siehe Abbildung 4.16 b)), so wird deutlich, dass die thermische Stabilität in MAPI-Perowskit-Solarzellen durch Additive und Diffusionsbarrieren erhöht werden

Tabelle 4.4: Zeiten, bei denen die Wirkungsgrade der Perowskit-Solarzellen 80 % der ursprünglichen Werte betragen (t_{80}), in Abhängigkeit der verwendeten Absorber, die bei 85 °C thermisch belastet wurden. FACs-Perowskit-Solarzellen sind am stabilsten, hier kann im untersuchten Zeitraum kein t_{80} Wert ermittelt werden.

Absorber	t_{80}
CsPbI	< 48 h
CsMAFA	150 h
MAPI	300 h < t_{80} < 400 h
MAFA	300 h < t_{80} < 400 h
FAPI	1000 h
FACs	> 1000 h

kann [22, 270]. Andererseits werden für FACs-Perowskit-Solarzellen teilweise größere Reduktionen im Wirkungsgrad berichtet als die intrinsische thermische Stabilität vermuten ließe. Dies könnte unter anderem an einer Materialdegradation der selektiven Kontaktschichten oder der Diffusion der metallischen Kontaktschichten in die Perowskitschicht liegen [263, 346]. Da diese extrinsischen Einflüsse durch das in Abbildung 4.2 dargestellte Messprotokoll in dieser Studie vermieden wurden, konnte ein deutlicher Unterschied zwischen der intrinsischen thermischen Stabilität von MAPI und FACs, der aus einer Literaturstudie nicht hervor geht, gezeigt werden.

4.7 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel wurden die intrinsischen thermischen Stabilitäten der geläufigsten Kationenzusammensetzungen bei Temperaturen von 85 °C untersucht. Die hierfür untersuchten Absorberzusammensetzungen sind MAPI, FAPI, FACs, MAFA, CsMAFA und CsPbI. Im Rahmen der Studie konnten herausragende Wirkungsgrade für die entsprechenden Solarzellen erzielt werden. Insbesondere der Weltrekord für FAPI-Perowskit-Solarzellen von 17,7% ist hervorzuheben. Hinsichtlich der intrinsischen thermischen Stabilität haben sich FACs-Absorber als äußerst stabil erwiesen. Selbst nach 1000 h thermischer Belastung bleiben die Wirkungsgrade der aus diesen Absorbern hergestellten Solarzellen unverändert. Methylammoniumhaltige Absorber sind thermisch betrachtet deutlich instabiler als methylammoniumfreie Absorber.

MAPI-Absorber zersetzen sich bei konstanter thermischer Belastung bei 85 °C in Blei(II)-iodid und methylaminhaltige Verbindungen, die den Absorber verlassen können. Dies führt zu einer geringeren Absorption des einfallenden Lichts mit fortlaufender Heizedauer, die in den Solarzellen wiederum zu einem geringeren Kurzschlussstrom führt. In den anderen beiden methylammoniumhaltigen Absorbern MAFA und CsMAFA findet ebenfalls eine Zersetzung der Absorber statt. Anhand der Betrachtung der Blei zu Stickstoffverhältnisse an den Oberflächen lässt sich erkennen, dass hauptsächlich diejenigen Zersetzungsprodukte, die das im Methylammonium enthaltene Stickstoff besitzen, die Oberfläche verlassen.

Die anorganischen Absorber CsPbI sind sowohl bei Raumtemperatur als auch bei Temperaturen größer als 300 °C stabil. Bei einer thermischen Belastung von 85 °C findet hingegen ein Phasenübergang in die gelbe δ -Phase statt, wodurch alle photovoltaischen Parameter erheblich negativ beeinflusst werden.

Auch in den stabileren Absorberzusammensetzungen FAPI und FACs lassen sich Materialveränderungen, die durch die thermische Belastung ausgelöst werden, nachweisen. In FAPI-Absorbern nimmt die Absorption mit zunehmender Heizedauer ab. Dies wird auf einen teilweisen Übergang in die δ -Phase, welche im größten Teil des sichtbaren Spektrums transparent ist, zurückgeführt. In FACs-Absorbern findet eine Zersetzung statt, wodurch Blei(II)-iodid gebildet wird. Anhand der systematischen Untersuchung kann eine deutliche Empfehlung für die Verwendung von FACs-Absorbern in zukünftigen Studien ausgesprochen werden, da die Wirkungsgrade in FACs-Perowskit-Solarzellen unverändert bleiben.

Durch die systematischen Untersuchungen in diesem Kapitel konnten methylammoniumfreie Perowskite und insbesondere die Kombination aus Caesium und Formamidinium als intrinsisch stabilste Absorber im Hinblick auf thermische Belastungen identifiziert werden. Allerdings lassen sich die einzelnen Kationenverhältnisse noch weiter variieren. Entsprechend sollte in einem nächsten Schritt der Einfluss der Cs:FA Verhältnisse auf die intrinsische thermische Stabilität von Absorbern und auf die Wirkungsgrade daraus hergestellter Perowskit-Solarzellen untersucht werden. Auch der Einfluss des normalerweise zur weite-

ren Stabilisierung verwendeten Halogens Brom sollte untersucht werden. Das Ziel sollte sein, die stabilste Zusammensetzung unter Berücksichtigung der Wirkungsgrade zu finden. Da insbesondere Rekordwirkungsgrade bisher mit methylammoniumhaltigen Absorbern erzielt wurden, könnten Strategien zur Erhöhung der thermischen Stabilität dieser Absorber erprobt werden. Unter anderem könnte eine Erhöhung des Formamidinium-Anteils in MAFA-Absorbern stabilisierend wirken, da, wie dieser Studie gezeigt wurde, hauptsächlich Zersetzungsprodukte des Methylammoniums die Absorber verlassen. Außerdem könnte das Verhältnis zwischen Methylammonium und Formamidinium einen Einfluss auf die stabilisierende Wirkung von Caesium auf MAFA-Perowskite, von der in der Literatur berichtet wurde und die in dieser Studie nicht verifiziert werden konnte, haben. Die stabilisierende Wirkung wurde bisher nur für formamidiniumreiche Kombinationen mit einem Verhältnis von 83:17 (Formamidinium:Methylammonium) berichtet [75]. Weiterhin können zusätzliche Photolumineszenzmessungen Aufschluss über die unterschiedlichen Reduktionen in den Leerlaufspannungen in MAFA- beziehungsweise MAPI-Solarzellen liefern.

Für thermisch stabile Perowskit-Solarzellen ist die intrinsische thermische Stabilität des Absorbers von besonderer Bedeutung. Entsprechend können die hier identifizierten stabilen Absorber mit thermisch stabilen Kontaktschichten kombiniert werden, um die allgemeine thermische Stabilität von Perowskit-Solarzellen zu erhöhen. Aufgrund des einfach zu adaptierenden Messprotokolls, das in diesem Kapitel vorgestellt wurde, lassen sich außerdem zukünftige Untersuchungen einfach mit den bereits durchgeführten Messungen vergleichen.

Neben der thermischen Stabilität müssen Absorber allerdings auch unter kontinuierlicher Beleuchtung und Licht- und Temperaturvariationen intrinsisch stabil sein, wenn eine kommerzielle Anwendung ermöglicht werden soll. Daher sollte in weiteren Experimenten die Stabilität von Perowskit-Solarzellen hinsichtlich dieser Umgebungsbedingungen untersucht werden. Entsprechend wird in den beiden folgenden Kapiteln die Stabilität von Perowskit-Solarzellen im Hinblick auf Temperaturvariationen analysiert.

Kapitel 5

DURCH TEMPERATURVARIATIONEN HERVORGERUFENE DEGRADATION IN PEROWSKIT-SOLARZELLEN

Für eine kommerzielle Nutzung von Perowskit-Solarzellen müssen diese Temperaturvariationen standhalten können. Hierbei ist von besonderer Bedeutung, dass alle durch Temperaturänderungen hervorgerufenen Veränderungen des Wirkungsgrads reversibel sind. Daher werden in diesem Kapitel¹ die durch konstante Temperaturen und Temperaturvariationen hervorgerufenen Effekte in Perowskit-Solarzellen systematisch untersucht. Hierfür werden Perowskit-Solarzellen mit einer hohen Stabilität über mehrere Stunden verwendet. Im Hinblick auf die Leerlaufspannung kann ein linearer Verlauf mit der Temperatur mit einem Temperaturkoeffizienten, der deutlich geringer als in konventionellen Solarzellen ist, gezeigt werden. Alle durch Temperaturvariationen hervorgerufenen Veränderungen der Leerlaufspannung sind mit der Temperatur reversibel. Im Gegensatz dazu unterscheidet sich der zeitliche Verlauf des Photostroms in den untersuchten Perowskit-Solarzellen erheblich je nachdem, ob diese mit einer konstanten Temperatur oder mit Temperaturvariationen betrieben werden. Dieser neue Degradationsmechanismus, der in dieser Studie zum ersten Mal identifiziert wird, kann zu erheblichen Verlusten im Photostrom im Fall von Temperaturvariationen führen. Um die Bedeutung dieser Degradation auf potentielle Leistungsverluste beim Betrieb zu demonstrieren, werden am Ende des Kapitels Perowskit-Solarzellen mit einem realen Außentemperaturprofil betrieben. Die in diesem Kapitel durchgeführte Analyse zur Ursache der Degradation leistet einen fundamentalen Beitrag zur Erarbeitung möglicher Strategien, um die Degradation zu vermeiden.

¹Teile dieses Kapitels sind in ähnlicher Form in der begutachteten Publikation „Temperature Variation-Induced Performance Decline of Perovskite Solar Cells“ [272] erschienen.

5.1 Motivation und Zielsetzung

Beim Betrieb von Perowskit-Solarzellen sind Temperaturschwankungen unvermeidbar. In konventionellen Solarzellen wurden Temperatureinflüsse bereits im Jahre 1960 untersucht [347]. In den Solarzellen finden dabei reversible Veränderungen statt, die zu temperaturabhängigen Wirkungsgraden führen [219, 232, 348]. Am deutlichsten verändern sich die Leerlaufspannungen, die mit steigender Temperatur aufgrund zunehmender nichtstrahlender Rekombinationen abnehmen [219]. Die Kurzschlussströme nehmen in Solarzellen mit steigender Temperatur aufgrund abnehmender Bandlücken der verwendeten Halbleiter leicht zu. Diese Veränderungen sind allerdings deutlich geringer als die der Leerlaufspannungen. Deshalb nehmen die Wirkungsgrade konventioneller Solarzellen mit steigenden Temperaturen ab. Zum einfachen Vergleich der temperaturabhängigen Kenngrößen verschiedener Solarzellen werden die im Kapitel 2.3.1 beschriebenen Temperaturkoeffizienten verwendet. Da alle Veränderungen innerhalb von Siliziumsolarzellen im Temperaturbereich, in dem die Solarzellen betrieben werden, reversibel sind, werden kommerzielle Siliziumsolarzellen mit einer Wirkungsgradgarantie von mehr als 20 Jahren verkauft [349, 350]. Wie bereits in Kapitel 1 beschrieben, müssen Perowskit-Solarzellen ähnlich gute Stabilitätsmerkmale aufweisen um konkurrenzfähig zu sein.

Für Perowskit-Solarzellen konnte in ersten einfachen Studien gezeigt werden, dass deren Wirkungsgrade bei Raumtemperatur maximal sind und bei höheren als auch bei geringeren Temperaturen abnehmen [227, 228, 233, 234, 351, 352, 353]. Allerdings weichen die berichteten Temperaturabhängigkeiten erheblich voneinander ab. Beispielsweise schwanken die beobachteten relativen Füllfaktorsteigerungen, die aus Strom-Spannungs-Kennlinien extrahiert wurden, zwischen 2% und 60% im Temperaturbereich von 0°C bis 80°C [225, 233, 234, 352, 353]. Hinsichtlich der Leerlaufspannungen wird analog zu klassischen Solarzellen von negativen Temperaturkoeffizienten berichtet. Die Kurzschlussströme in Perowskit-Solarzellen bleiben für Temperaturen unter 55°C nahezu unverändert, werden für höhere Temperaturen allerdings deutlich reduziert [225]. Die Diskrepanzen in den Ergebnissen der verschiedenen Studien lassen sich hauptsächlich durch die verschiedenen Schichtstapel der Perowskit-Solarzellen, die verwendet werden, fehlende Statistik und die verwendeten Messprotokolle erklären. Insbesondere das Messprotokoll ist von großer Bedeutung, da Werte, die aus Strom-Spannungs-Kennlinien entnommen werden, aufgrund der Abhängigkeit von der Messrichtung, der Vorbehandlung mit einer angelegten Spannung und/oder Licht, der Messgeschwindigkeit und dem zeitlichen Abstand zwischen Spannungsänderung und Strommessung, potentiell fehlerhaft sind [354, 355]. Zusätzlich zu konstanten Temperaturen wurde der Effekt von Temperaturzyklen auf die Wirkungsgrade von Perowskit-Solarzellen kürzlich untersucht. Checharoen et al. zeigten, dass Perowskit-Solarzellen nur minimal degradieren, wenn sie verkapselt und im Dunkeln Temperaturzyklen zwischen -40°C bis 85°C ausgesetzt werden. Allerdings wurde diese Studie nicht unter realistischen Betriebsbedingungen durchgeführt, d. h. mit konstanter Beleuchtung am Spannungspunkt maximaler Leistung [266]. Hierdurch kann zwar eine Aussage über mögliche Temperatureffekte in Perowskit-Solarzellen im Dunkeln getroffen werden, jedoch kann insbesondere die Kombination aus Licht- und Temperaturstress zu einer erhöhten Degradation führen [265]. Domanski et al. führten hingegen Temperaturvariationsmessungen unter realistischen Betriebsbedingungen in einem Bereich zwischen -10°C und 65°C durch, wobei die Solarzellen bei der extremen Temperatur von 65°C pro Zyklus mehr als 40 Minuten lang belastet wurden, was zu einer Degradation im organischen Lochtransportmaterial führte [26]. Diese Degradation überlagerte mögliche Effekte durch Temperaturvariationen. Aufgrund der beschriebenen Diskrepanzen in den Messprotokollen

konnte bisher noch kein klares Verständnis der Temperatureffekte auf die Wirkungsgrade von Perowskit-Solarzellen erlangt werden. Für zuverlässige Schlussfolgerungen sollten Temperaturstabilitätsstudien mindestens drei Kriterien erfüllen:

1. Es sollten Perowskit-Solarzellen mit hohen Wirkungsgraden, die über den Zeitraum der Messung bei konstanter Beleuchtung stabil sind, verwendet werden.
2. Um Einflüsse der Hysterese in Perowskit-Solarzellen auf das Ergebnis zu vermeiden, sollten die Messungen unter konstanten Spannungen anstelle von Strom-Spannungsmessungen durchgeführt werden.
3. Die Solarzellen sollten während der Studie kontinuierlich beleuchtet werden.

Ziel dieser Studie ist es, den Einfluss von Temperaturvariationen und Temperaturzyklen auf Perowskit-Solarzellen zu verstehen. Hierfür wird ein eher simpler Schichtstapel mit Methylammoniumbleiiodid-Perowskiten ausgewählt, wobei die untersuchten Perowskit-Solarzellen dennoch hohe Wirkungsgrade aufweisen. Alle Messungen finden unter stabilen Bedingungen statt, sodass die Temperaturschwankungen die einzige Variable darstellen. Zunächst sollen die Temperaturkoeffizienten bestimmt werden. Außerdem wird im Rahmen dieser Untersuchungen ein zuvor unbekannter Degradationsmechanismus in Perowskit-Solarzellen, der bei Temperaturvariationen auftritt, erkannt und analysiert. Die hierdurch gewonnen Erkenntnisse werden im darauffolgenden Kapitel zur Vermeidung der Degradation verwendet.

5.2 Methodik

Zur Untersuchung von Temperatureffekten in Perowskit-Solarzellen werden Temperaturzyklen verwendet, die einen klassischen Tagesablauf mit geringen Temperaturen am Morgen, hohen Temperaturen am Mittag und erneut geringeren Temperaturen am Abend replizieren sollen. Das hierfür ausgearbeitete Temperaturprofil ist in Abbildung 5.1 a) zu sehen. Als unteres Temperaturlimit wird die minimal mögliche Temperatur des Messhalteraufbaus, die $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ beträgt, verwendet. Als oberes Temperaturlimit werden $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ gewählt, um permanente Verluste, die durch eine Degradation der lochselektiven Kontaktschicht ausgelöst werden, zu vermeiden. Als Schrittdauer und Schrittweite werden 7 min und $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ gewählt, da in dieser Kombination eine Stabilisierung der Leerlaufspannung möglich ist und somit die Temperatur in der Solarzelle nach 7 min als konstant betrachtet werden kann. Dies führt zu einer Gesamtzeit von 147 min für einen Temperaturzyklus. Entsprechend müssen die verwendeten Perowskit-Solarzellen ähnlich lange unter konstanter Temperatur stabil sein.

Um den Einfluss von realen Temperaturschwankungen auf die Perowskit-Solarzellen zu überprüfen, wird in diesem Kapitel auch ein Temperaturprofil, welches am 15. Mai 2016 in Belgien zwischen 12 und 16 Uhr an der Rückelektrode eines Perowskitmoduls aufgenommen wurde², verwendet (siehe Abbildung 5.1 b)) [356]. Die Modultemperatur schwankte an diesem Tag zwischen $37\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $55\text{ }^{\circ}\text{C}$, die Temperatur wurde minütlich gemessen. Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass unter realen Bedingungen im Freien Temperaturschwankungen in Solarmodulen hauptsächlich durch Veränderungen in der Bestrahlungsstärke und nicht durch Veränderungen der Umgebungstemperatur hervorgerufen werden. In diesem Experiment wird die Temperatur allerdings repliziert, wobei die Bestrahlungsstärke konstant auf 1000 W/m^2 ($\hat{=}$ 1 Sonne) gehalten wird.

²Dieses Temperaturprofil wurde vom „ENGIE Laborelec Solar Lab“ aufgenommen.

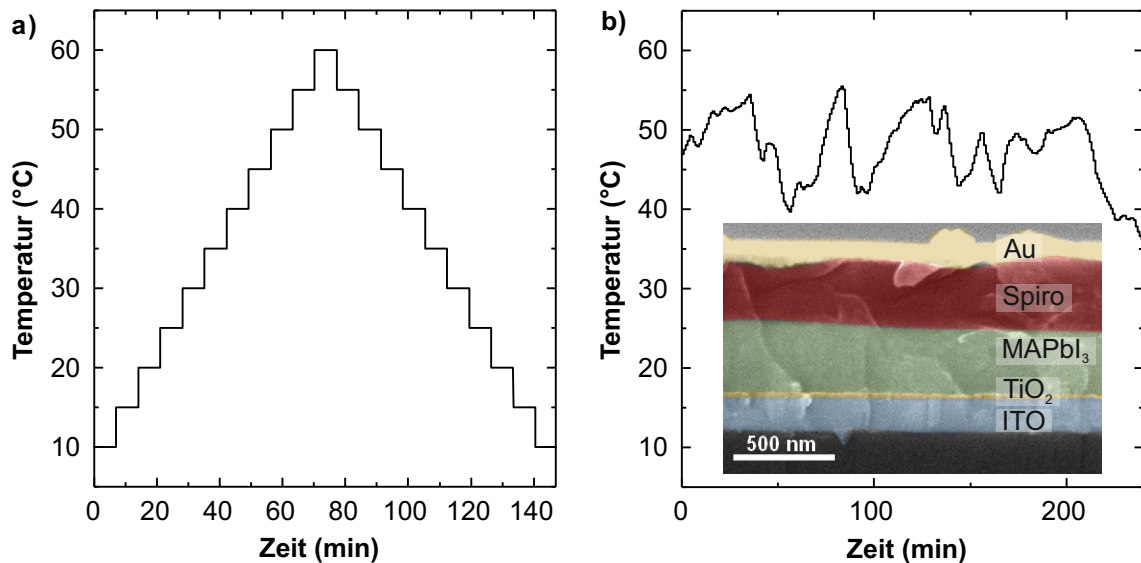


Abbildung 5.1: Temperaturprofile, die zur Untersuchung von Temperatureinflüssen auf Perowskit-Solarzellen verwendet werden. Abbildung a) zeigt den künstlichen Temperaturzyklus, der einen Tagesablauf repräsentieren soll. Ein reales, im Freien gemessenes Temperaturprofil ist in Abbildung b) gezeigt. Zudem ist in Abbildung b) der verwendete Schichtstapel der Perowskit-Solarzellen anhand einer Rasterelektronenmikroskopaufnahme abgebildet.

Als Schichtstapel wird der zum Zeitraum der Studie weit verbreitete planare Aufbau mit einem Titandioxid Elektronenleiter, einem Methylammoniumbleiiodid ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) Absorber, einem Spiro-MeOTAD Lochleiter und einer Goldschicht als Elektrode gewählt. Eine Rasterelektronenmikroskopaufnahme³ dieses Schichtstapels ist in Abbildung 5.1 b) dargestellt.

5.3 Experimentelle Details

Die Herstellung der Perowskit-Solarzellen⁴ erfolgt bis auf die Titandioxidschicht und die Perowskitschicht wie in Abschnitt 4.3 im vorangegangenen Kapitel beschrieben.

Herstellung der Titandioxidschicht

Die Titandioxidschicht wird durch einen Elektronenstrahlverdampfprozess auf die vorstrukturierten Indiumzinnoxidsubstrate aufgebracht [146]. Als Prozessparameter wird eine Rate von 1 \AA/s und ein partieller Sauerstoffdruck von $1,7 \cdot 10^4$ Torr gewählt. Der Sauerstofffluss ist notwendig, um die korrekte Stöchiometrie zu gewährleisten. Als Schichtdicke werden 20 nm gewählt, da hierfür die besten Wirkungsgrade erzielt werden [146].

Herstellung der Perowskitschicht

Zur Herstellung der Perowskitschicht werden zunächst zwei Präkursorlösungen angesetzt. Die erste Lösung besteht aus einer Mischung aus 303,5 mg Blei(II)-acetat Trihydrat und 381,5 mg Methylammoniumiodid in 1 ml Dimethylformamid. Für die zweite Lösung werden 222,5 mg Blei(II)-chlorid mit 381,5 mg Methylammoniumiodid in 1 ml Dimethylformamid

³Die Rasterelektronenmikroskopuntersuchung wurde von Dr. Tobias Abzieher am KIT durchgeführt.

⁴Die Titandioxid, Perowskit und Spiro-MeOTAD Schichten wurden von Dr. Lucija Rakocevic am imec hergestellt.

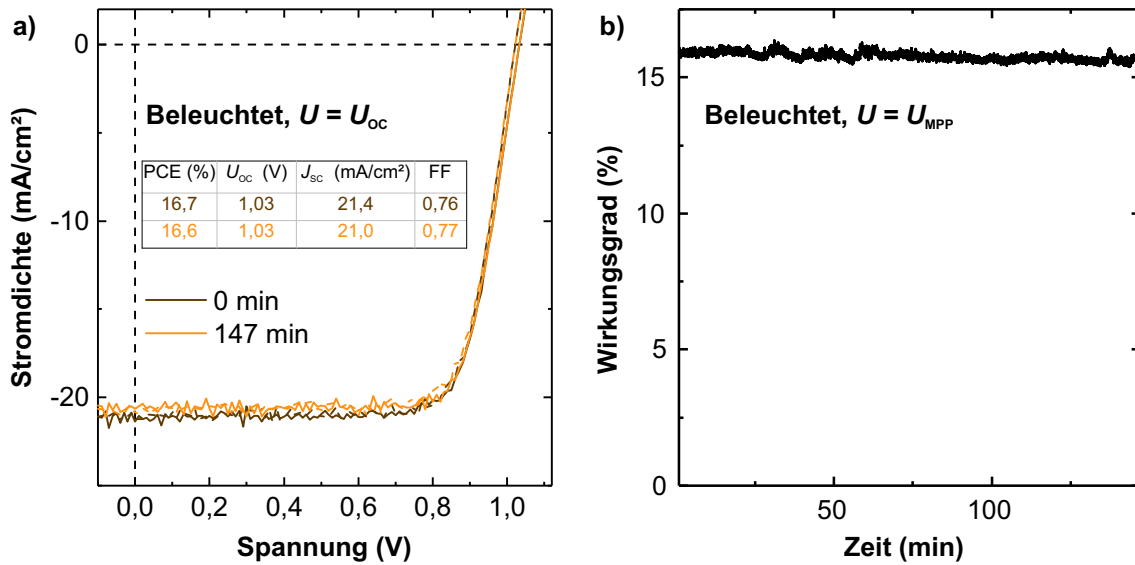


Abbildung 5.2: Stabilitätsmessungen der verwendeten Perowskit-Solarzellen unter konstanter Beleuchtung bei 25 °C im Leerlauf ($U = U_{OC}$) a) und bei angelegter Spannung am Punkt maximaler Leistung ($U = U_{MPP}$) b). In beiden Fällen sind die Wirkungsgrade und die restlichen Kennzahlen der Solarzellen nahezu unverändert.

aufgelöst. Anschließend wird ein Teil der zweiten Lösung in die erste Lösung transferiert, um einen Blei(II)-chlorid Anteil von 20% zu erhalten. Die hieraus resultierende Präkursorlösung wird bei einer Geschwindigkeit von 3000 Umdrehungen pro Minute für 60 s per Rotationsbeschichtung aufgebracht. Anschließend werden die beschichteten Substrate auf 130 °C erhitzt, um das Lösemittel zu verdampfen und die Perowskitkristallation auszulösen.

5.4 Charakterisierung der verwendeten Perowskit-Solarzellen

Damit die in diesem Kapitel beschriebenen Perowskit-Solarzellen für die Stabilitätsmessungen verwendet werden können, müssen sie einerseits eine ausreichend hohe Qualität und damit hohe Wirkungsgrade aufweisen und andererseits über den Zeitraum der Messungen stabil sein. Außerdem ist ein Verständnis über die Abhängigkeit der Strom-Spannungs-Hysterese in den Perowskit-Solarzellen von der Betriebstemperatur zur späteren Interpretation der Ergebnisse hilfreich. Daher werden im Folgenden die verwendeten Perowskit-Solarzellen charakterisiert, bevor Stabilitätsmessungen durchgeführt werden.

5.4.1 Stabilität unter Standardtestbedingungen

Die in diesem Kapitel verwendeten Perowskit-Solarzellen besitzen eine ausreichend hohe Stabilität (siehe Abbildung 5.2). Zur Kontrolle der Stabilität wird zunächst eine Solarzelle konstant bei 25 °C beleuchtet und nicht kontaktiert (Leerlaufbedingung). Diese Situation ist, bis auf die Betriebstemperatur der Solarzellen, identisch mit den im nachfolgenden Unterabschnitt durchgeführten, temperaturabhängigen Leerlaufspannungsmessungen. Obwohl für Perowskit-Solarzellen in einem ähnlichen Schichtstapel eine Degradation bei Beleuchtung unter Leerlauf berichtet wurde [26], wird diese für die hier verwendeten So-

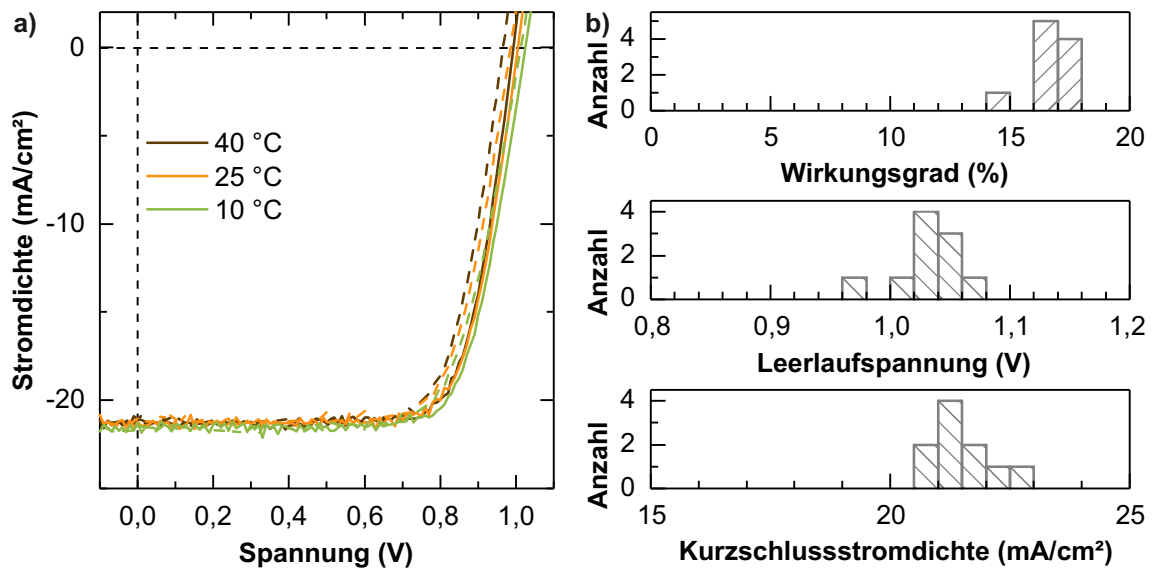


Abbildung 5.3: Strom-Spannungs-Kennlinien in Abhängigkeit von der Solarzellentemperatur a). Die Hysterese ist bei allen Temperaturen vergleichsweise gering und hängt nicht von der angelegten Temperatur ab. Abbildung b) zeigt Histogramme der Kenngrößen der verwendeten Perowskit-Solarzellen.

larzellen nicht beobachtet (siehe Abbildung 5.2 a)), wodurch temperaturabhängige Leerlaufspannungsmessungen ermöglicht werden.

Ein weiteres notwendiges Stabilitätskriterium zur Durchführung dieser Studie ist ein stabiler Strom am Punkt maximaler Leistung. Hierfür wird eine konstante Spannung, die der Spannung am Punkt maximaler Leistung nahekommt (U_{MPP}), an die Solarzelle angelegt, und der Strom bei konstanter Beleuchtung und einer Temperatur von 25 °C über eine Zeitspanne von 147 Minuten gemessen. Wie in Abbildung 5.2 b) zu sehen ist, beträgt die relative Reduktion im Strom und damit auch im Wirkungsgrad lediglich 2 %.

5.4.2 Hysterese in Abhängigkeit von der Temperatur

Wie bereits im Abschnitt 2.2.5 in den Grundlagen erläutert, ist zur korrekten Analyse der Kenngrößen von Perowskit-Solarzellen eine Betrachtung des Hystereseverhaltens der Strom-Spannungs-Kennlinien notwendig. Da in diesem Kapitel hauptsächlich konstante Spannungen an die Solarzellen angelegt werden, sind Effekte, die durch die Strom-Spannungs-Hysterese hervorgerufen werden, zwar minimiert, allerdings rufen Temperaturvariationen Veränderungen im eingebauten elektrischen Feld der Solarzellen hervor, wodurch Hystereseeffekte nicht ausgeschlossen werden können. Daher wird der Einfluss der Zelltemperatur auf die Hysterese in Perowskit-Solarzellen untersucht. Die Hysterese bleibt mit veränderter Temperatur nahezu konstant; die Quotienten zwischen den gemessenen Wirkungsgraden in Vorwärts- und Rückwärtsrichtung betragen 0,96 für 10 °C und 25 °C bzw. 0,95 für 40 °C (siehe Abbildung 5.3 a)). Darüber hinaus ist die Hysterese in den Strom-Spannungs-Kennlinien der in diesem Kapitel verwendeten Solarzellen relativ gering, insbesondere wenn man sie mit denen der Perowskit-Solarzellen aus dem vorangegangenen Kapitel vergleicht.

5.4.3 Kennwerte

Neben der Stabilität und der Strom-Spannungs-Hysterese sind die Kennwerte der verwendeten Perowskit-Solarzellen von Bedeutung, um eine Relevanz und Reproduzierbarkeit der Studie zu gewährleisten. Die Untersuchung von zehn Solarzellen zeigt, dass ein Großteil einen Wirkungsgrad zwischen 16-18% aufweist (siehe Abbildung 5.3 b)). Somit sind die Wirkungsgrade zwar geringer als der Rekordwirkungsgrad von etwa 22% zum Zeitpunkt der Studie, allerdings sind sie vergleichbar mit den berichteten Wirkungsgraden für planare Perowskit-Solarzellen [357, 358, 359]. Verbesserungspotential besteht sowohl bei den Leerlaufspannungen als auch bei den Kurzschlussstromdichten.

Zusammenfassend zeigt die Charakterisierung, dass Perowskit-Solarzellen mit hohen Wirkungsgraden verwendet werden, die über den Zeitraum der Messung bei konstanter Beleuchtung stabil sind. Somit ist das erste Kriterium, das in der Zielsetzung zur Durchführung von Temperaturstudien aufgestellt wurde, erfüllt.

5.5 Temperaturabhängige Leerlaufspannung

Wie bereits im Kapitel 2.3 diskutiert, sind in klassischen Solarzellen die Leerlaufspannungen deutlich stärker von der Betriebstemperatur abhängig als die Kurzschlussströme und Füllfaktoren. Daher wird im Folgenden zunächst die temperaturabhängige Leerlaufspannung in Perowskit-Solarzellen untersucht. Hierfür wird zunächst das transiente Verhalten analysiert, um die Schrittdauer, die zur Stabilisation der Leerlaufspannung notwendig ist, zu überprüfen. Anschließend wird der Temperaturkoeffizient für die Leerlaufspannung bestimmt.

5.5.1 Transientes Verhalten

Um das transiente Verhalten der Leerlaufspannung einer Perowskit-Solarzelle bei Veränderung der Betriebstemperatur zu untersuchen, wird der in Abbildung 5.1 a) vorgestellte Temperaturzyklus verwendet. Analog zu konventionellen Solarzellen nimmt die Leerlaufspannung mit steigender Temperatur aufgrund zunehmender nichtstrahlender Rekombination ab und mit fallender Temperatur zu (siehe Abbildung 5.4 a)). Die Veränderung der Leerlaufspannung ist reversibel, da sich die Leerlaufspannungen bei gleichen Temperaturen ähneln. Insgesamt wird die Leerlaufspannung bei Erwärmung der Perowskit-Solarzelle von 10°C auf 60°C um 57 mV reduziert. Nach Veränderung der Temperatur bleibt die Leerlaufspannung zunächst für etwa 5 Sekunden konstant, bevor sie entweder reduziert oder erhöht wird (siehe Abbildung 5.4 b)). Aus den parallel aufgenommenen Temperaturwerten ergibt sich, dass der Messaufbau ebenfalls etwa 5 Sekunden benötigt, um nach Temperaturänderung mit dem Heiz- oder Kühlvorgang zu beginnen. Daher ist anhand der Leerlaufspannungen der hervorragende Wärmekontakt zwischen dem Messhalter und der Solarzelle erkennbar. Auffällig ist weiterhin, dass sich die Leerlaufspannung für abnehmende Temperaturen deutlich schneller stabilisiert als für zunehmende Temperaturen. In beiden Fällen ist der Mittelwert der Leerlaufspannungen zwischen sechs und sieben Minuten nach Veränderung der Temperatur ein zuverlässiger Messwert, da die Leerlaufspannung in diesem Bereich mit einer Ausnahme konstant ist. Daher sind die gewählten sieben Minuten als Schrittdauer für Leerlaufspannungsmessungen ausreichend.

5.5.2 Temperaturkoeffizienten

Als Maß für die Temperaturabhängigkeit der Leerlaufspannung werden in der Regel Temperaturkoeffizienten verwendet. Wie im Grundlagenkapitel 2.3.2 diskutiert, verläuft die Leerlaufspannung in konventionellen Solarzellen proportional zur Temperatur mit einer

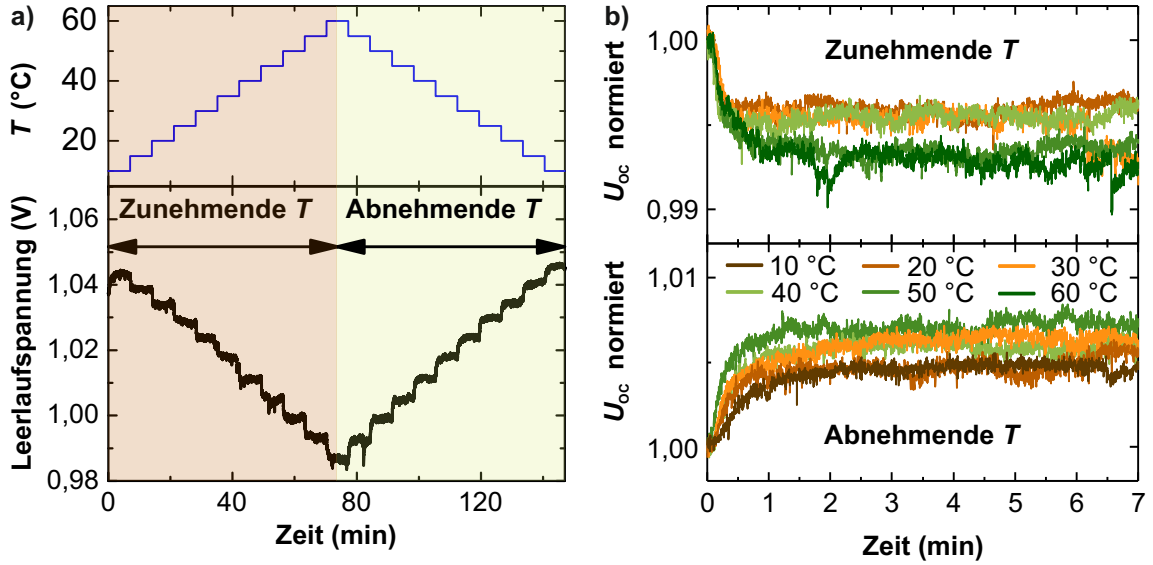


Abbildung 5.4: Transientes Verhalten der Leerlaufspannung in Perowskit-Solarzellen bei Änderung der Temperatur. Veränderungen in der Leerlaufspannung sind reversibel wie in Abbildung a) gezeigt wird. Abbildung b) zeigt den normierten zeitlichen Verlauf der Leerlaufspannung nach einer Temperaturänderung für zunehmende und abnehmende Temperaturen. Die Spannungen wurden jeweils auf die Spannung vor der Temperaturänderung normiert. Im Fall von abnehmenden Temperaturen sind die Leerlaufspannungen nach wenigen Minuten stabiler.

negativen Steigung. Deshalb eignen sich die Steigungen der Leerlaufspannung in Abhängigkeit von der Temperatur als Vergleichsgröße. Weiterhin werden die Steigungen üblicherweise mit der Leerlaufspannung bei 25 °C ($U_{OC}(25\text{ °C})$) normiert. Der Temperaturkoeffizient für die Leerlaufspannung ($\beta_{U_{OC}}$) ergibt sich daher aus (2.18) zu [218]

$$\beta_{U_{OC}}(T_C) = \frac{10^6}{U_{OC}(25\text{ °C})} \frac{U_{OC}(T_C) - U_{OC}(25\text{ °C})}{T_C - 25\text{ °C}}, \quad (5.1)$$

mit den Leerlaufspannungen $U_{OC}(T_C)$ für die Zelltemperaturen T_C . Zur Analyse der Temperaturkoeffizienten der Leerlaufspannung in Perowskit-Solarzellen müssen daher zunächst die stabilisierten Leerlaufspannungen für verschiedene Temperaturen bestimmt und dann mittels einer linearen Regression die Steigungen approximiert werden, falls die Leerlaufspannung ebenfalls proportional zur Temperatur ist. Tatsächlich ist auch für Perowskit-Solarzellen eine lineare Abhängigkeit zu beobachten (siehe Abbildung 5.5 a)), allerdings weichen die Leerlaufspannungen bei 60 °C teilweise von diesem Trend ab, weshalb der lineare Fit nur bis 55 °C durchgeführt wird. Die etwas geringere Leerlaufspannung für Temperaturen von 60 °C könnten einerseits durch eine Materialveränderung des organischen Lochleiters Spiro-MeOTAD oder andererseits auch durch eine Phasenveränderung des Methylammoniumbleiiodid-Perowskits, die bei 327 – 330 K auftritt [36, 56], erklärt werden. Berechnet man die Temperaturkoeffizienten der Leerlaufspannung mit Gleichung (5.1), so ergeben sich Werte im Bereich zwischen -900 ppm/°C und -1200 ppm/°C mit einem Mittelwert von -1077 ppm/°C (siehe Abbildung 5.5 b)). Diese hängen nicht von der Messrichtung (steigende Temperatur, abfallende Temperatur) ab, wodurch die An-

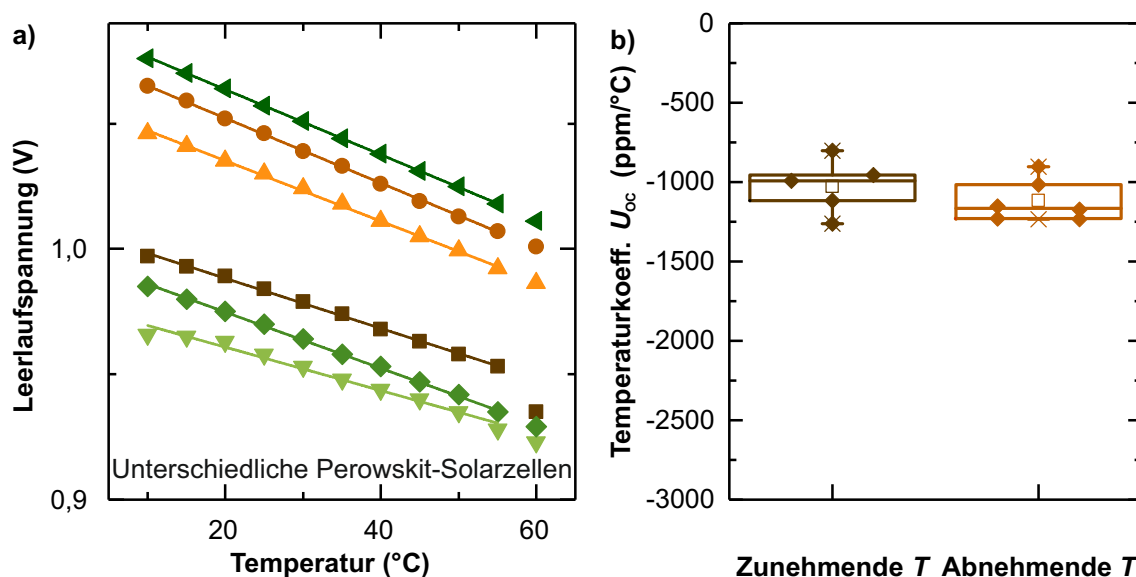


Abbildung 5.5: Bestimmung der Temperaturkoeffizienten der Leerlaufspannung in Perowskit-Solarzellen. Abbildung a) zeigt die stabilisierten Leerlaufspannungswerte von sechs verschiedenen Perowskit-Solarzellen in Abhängigkeit von der Temperatur bei Reduktion der Temperatur. Die hieraus berechneten Temperaturkoeffizienten sind in b) zu sehen. Diese haben kein nennenswertes Hystereseverhalten mit der Temperatur, da die Werte für zunehmende und abnehmende Temperaturen vergleichbar sind.

nahme, dass die Solarzellen über den Messzeitraum stabil sind und die Schrittdauer von sieben Minuten ausreicht um transiente Effekte zu vermeiden, bestätigt wird. In weiteren Untersuchungen⁵ konnte demonstriert werden, dass der Temperaturkoeffizient der Leerlaufspannung mit $-1040 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ in Perowskit-Solarzellen mit einem Dreifachkationenabsorber $((\text{MA}_{0,17}\text{FA}_{0,83})_{0,90}\text{Cs}_{0,10}\text{PbI}_{2,49}\text{Br}_{0,51})$ ähnlich groß ist. Wird anstatt der *n-i-p* Struktur mit Titandioxid und Spiro-MeOTAD eine *p-i-n* Struktur mit Nickeloxid und C_{60} /Bathocuproin verwendet⁶, so steigt der Temperaturkoeffizient auf $-1549 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$, was auf eine Abhängigkeit von den elektronen- und lochselektiven Kontaktschichten hindeutet.

Vergleicht man die in dieser Untersuchung bestimmten Temperaturkoeffizienten der Leerlaufspannung in Perowskit-Solarzellen mit denen in anderen Photovoltaiktechnologien, so fällt auf, dass die Leerlaufspannungen in Perowskit-Solarzellen weniger stark von der Betriebstemperatur abhängen als in anderen Systemen (siehe Abbildung 5.6). Daher ist der Anstieg der nichtstrahlenden Rekombination mit steigender Temperatur in Perowskit-Solarzellen geringer. Somit ist zu erwarten, dass die Wirkungsgrade in Perowskit-Solarzellen ebenfalls weniger stark durch Temperaturveränderungen beeinflusst werden. Außerdem ist kein Zusammenhang zwischen den Leerlaufspannungen und deren Temperaturkoeffizient in Perowskit-Solarzellen zu erkennen. In kristallinen Siliziumsolarzellen nehmen die Temperaturkoeffizienten linear mit der Temperatur zu. Verglichen mit Galliumarsenidsolarzellen, die ähnlich hohe Leerlaufspannungen aufweisen, ist die Veränderung mit der Temperatur weniger als halb so groß. Gleichzeitig sei an dieser Stelle angemerkt, dass in der Lite-

⁵ Diese Untersuchungen wurden von Florian Chiapello im Rahmen der Bachelorarbeit „Temperaturabhängige Untersuchungen an Perowskit-Solarzellen“ durchgeführt.

⁶ Siehe Fußnote 5

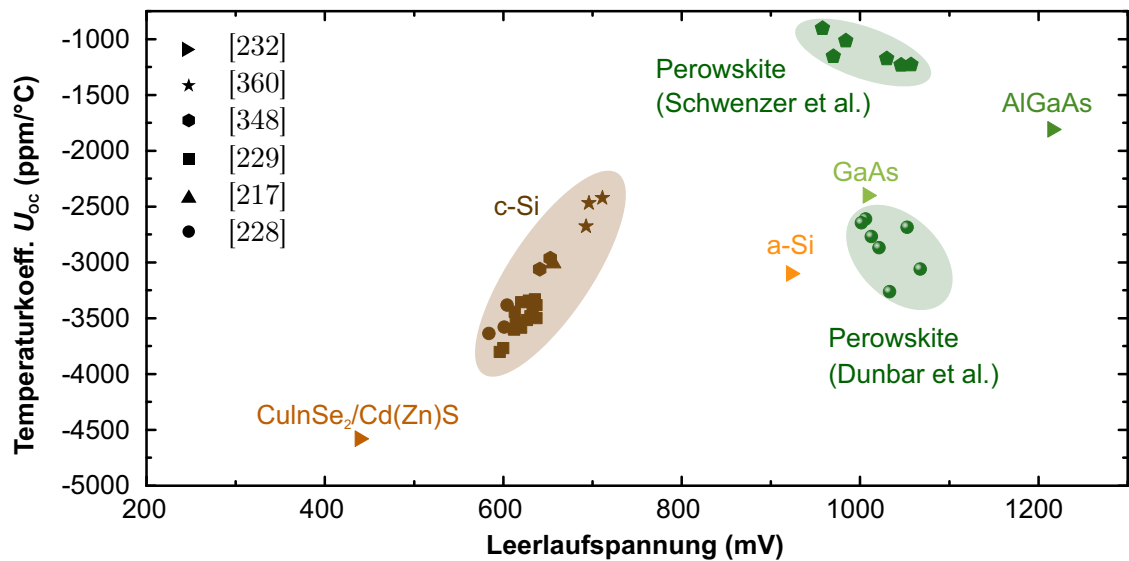


Abbildung 5.6: Vergleich der Temperaturkoeffizienten der Leerlaufspannung verschiedener Solarzellen in Abhängigkeit der Leerlaufspannungen. Die in dieser Arbeit gemessenen Temperaturkoeffizienten für Perowskit-Solarzellen sind geringer als die publizierten Werte für andere Technologien und zuvor publizierten Werte für Perowskit-Solarzellen.

ratur für ein vergleichbares Messprotokoll deutlich größere Temperaturkoeffizienten der Leerlaufspannung berichtet wurden (siehe Dunbar et al. Abbildung 5.6). Die gezeigten Werte entstammen mehreren Messungen an einer Solarzelle. Die Diskrepanz könnte mit der fehlenden Statistik und Unterschieden in der Qualität der Perowskit-Solarzellen sowie der Schichtstapel erklärt werden. Insbesondere die Wahl der elektronen- und lochselektiven Kontaktschichten können bei der Bestimmung der Temperaturkoeffizienten von großer Bedeutung sein, da die Energieniveaus des Leitungsbandminimums und des Valenzbandmaximums sich mit der Temperatur ändern [231], wodurch je nach selektiver Kontaktschicht die Bandanpassung nicht mehr optimal sein kann. Aufgrund der hierin durchgeführten Untersuchung an mehreren Solarzellen unter stabilisierten Bedingungen und unter Hinzunahme von weiteren Untersuchungen mit verschiedenen Perowskitabsorbieren und Schichtstapeln, kann davon ausgegangen werden, dass die vorgestellten Ergebnisse zuverlässig sind.

Zusammenfassend zeigt die temperaturabhängige Untersuchung der Leerlaufspannungen in Perowskit-Solarzellen, dass diese in deutlich geringerem Ausmaß von Temperaturänderungen beeinflusst werden als konventionelle Solarzellen. Der durchschnittliche Temperaturkoeffizient der Leerlaufspannung beträgt $-1077 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$.

5.6 Temperaturabhängiger Strom

Wie bereits in Kapitel 2.3 diskutiert, ist die Temperaturabhängigkeit der Kurzschlussströme in Solarzellen im Allgemeinen geringer als die der Leerlaufspannungen. Im Gegensatz zu jenen Halbleitern, die in konventionellen Solarzellen zum Einsatz kommen, steigt die Bandlückenenergie in Methylammoniumbleiiodid-Perowskiten mit steigender Temperatur [226], wodurch der Kurzschlussstrom sinken könnte. Analog zur Untersuchung der temperaturabhängigen Leerlaufspannung wird im Folgenden zunächst das transiente Verhalten untersucht, bevor der Einfluss der Temperatur auf den Kurzschlussstrom in Perowskit-

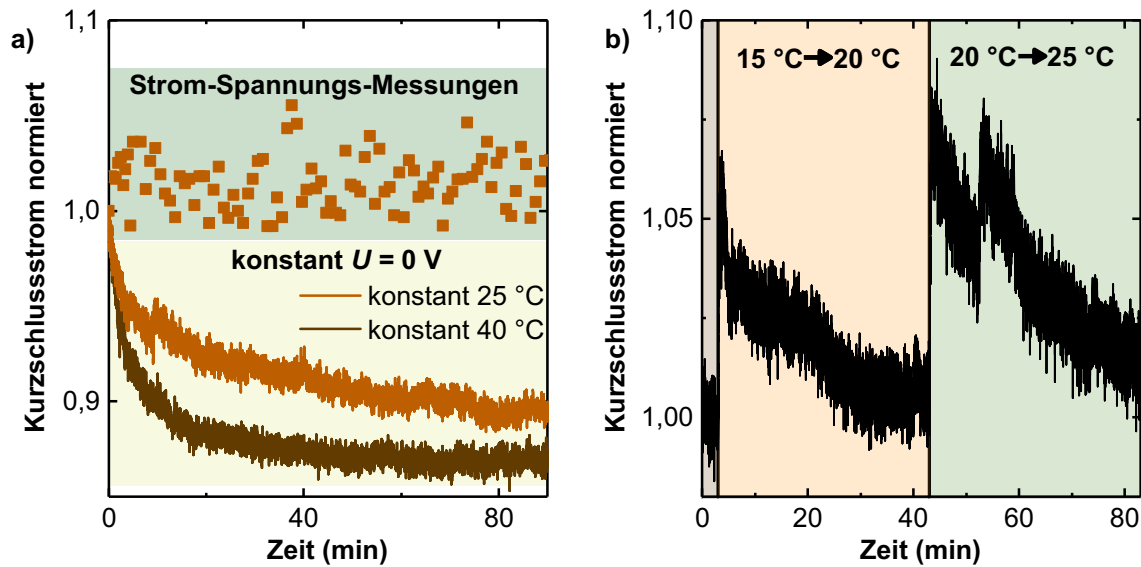


Abbildung 5.7: Transienter Kurzschlussstrom bei kontinuierlicher Messung unter konstanter Temperatur a) und bei Temperaturänderung b). Der Kurzschlussstrom in der untersuchten Perowskit-Solarzelle braucht mehr als eine Stunde um sich bei 25 °C zu stabilisieren. Bei Temperaturänderungen ist die Temperaturvergangenheit relevant.

Solarzellen analysiert wird. Hierbei wird ein neuartiger Degradationsmechanismus identifiziert und anhand verschiedener Untersuchungen charakterisiert. Schließlich findet eine Diskussion zur Degradationsursache statt.

5.6.1 Transientes Verhalten

Bei der Analyse des transienten Verhaltens des Kurzschlussstroms müssen zwei Fälle unterschieden werden. Zunächst muss das transiente Verhalten bei konstanter Kurzschlussbedingung unter kontinuierlicher Beleuchtung und bei konstanter Temperatur untersucht werden. Der zeitliche Verlauf der Kurzschlussströme unter konstanter Kurzschlussbedingung ($U = 0\text{ V}$) weicht erheblich vom zeitlichen Verlauf der aus Strom-Spannungs-Kennlinien extrahierten Kurzschlussströme ab (vergleiche Abbildung 5.7 a)). Entsprechend wird die Messung des Kurzschlussstroms in Perowskit-Solarzellen erheblich durch die zuvor angelegte Spannung und die Dauer der Messung beeinflusst, obwohl keine nennenswerte Hysterese in den Strom-Spannungs-Kennlinien zu beobachten ist (siehe Abbildung 5.3 a)). Dieser Effekt kann durch eine feldabhängige Ionenmigration erklärt werden [227,361,362,363]. Diese ähnelt der in 2.2.5 beschriebenen Ursache der Strom-Spannungs-Hysterese. Da die Generationsrate im Perowskitfilm nicht von der Messmethode abhängen sollte, beeinflusst die Ionenmigration die Effizienz, mit der Ladungsträger in der Solarzelle gesammelt werden. Im Fall der konstanten Kurzschlussbedingung stabilisieren sich die Kurzschlussströme bei beiden untersuchten Temperaturen erst nach mehr als einer Stunde.

Wird nach Stabilisieren des Kurzschlussstroms unter konstanter Kurzschlussbedingung die Temperatur verändert, so wird dieser erneut destabilisiert (siehe Abbildung 5.7 b)). Zur Wiederstabilisierung werden bei der ersten Veränderung der Temperatur etwa 30 Minuten benötigt. Bei erneuter Temperaturänderung nach 40 Minuten stabilisiert der Kurzschlussstrom nicht in den darauffolgenden 40 Minuten. Ähnlich wie bereits von Dunbar et al. beschrieben [228], ist daher der gemessene Kurzschlussstrom von der Temperaturgeschichte

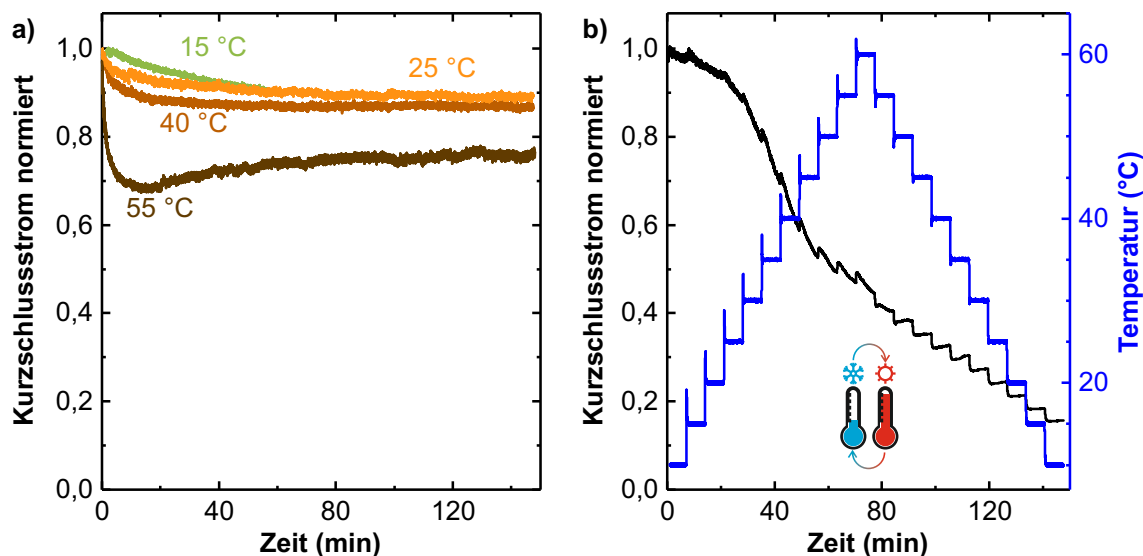


Abbildung 5.8: Temperaturabhängige Kurzschlussströme für konstante a) und variable Temperaturen b). Für konstante Temperaturen sind die Kurzschlussströme nach 147 Minuten stabil. Im Fall von Temperaturvariationen ist keine Stabilisierung zu beobachten. Der Kurzschlussstrom wird um mehr als 80 % reduziert. Die Grafik wurde modifiziert aus [272] übernommen (Copyright 2019 American Chemical Society).

der Perowskit-Solarzelle abhängig, wodurch eine korrekte Extraktion der Temperaturkoeffizienten der Kurzschlussströme in Perowskit-Solarzellen erschwert wird. Je nach Ziel der Untersuchung erscheinen hierdurch zwei verschiedene Ansätze empfehlenswert: Wird nach dem Temperaturkoeffizienten des Kurzschlussstroms ohne Berücksichtigung der tatsächlichen Temperaturschwankungen bei Betrieb der Solarzellen gesucht, so sollten Messungen bei verschiedenen konstanten Temperaturen durchgeführt werden. Soll hingegen der Einfluss real zu erwartender Temperaturschwankungen beim Betrieb im Freien untersucht werden, so müssen Temperaturvariationen, die auf kürzeren Zeitskalen als die Stabilisierungszeiten sind, verwendet werden. Im Folgenden werden beide Messungen durchgeführt und erhebliche Unterschiede im Ergebnis beobachtet.

5.6.2 Konstante Temperaturen

Um den Einfluss von Temperaturvariationen auf den Photostrom in Perowskit-Solarzellen zu untersuchen, werden zunächst die Kurzschlussströme bei konstanten Temperaturen gemessen. Für konstante Temperaturen im relevanten Messbereich ergeben sich nach 147 Minuten stabilisierte Werte, die 89%, 86% und 76% der jeweiligen Anfangswerte für 25 °C, 40 °C und 55 °C betragen (siehe Abbildung 5.8 a)). Als Maximalwert wurden 55 °C gewählt, da bei kontinuierlicher thermischer Belastung von 60 °C eine Degradation von Methylammoniumbleiodid sowie der lochselektiven Transportschicht möglich ist [247]. Der leichte Unterschied zwischen den stabilisierten Werten bei 25 °C und 40 °C könnte durch die Vergrößerung der Bandlücke erklärt werden. Im Gegensatz dazu kann der Unterschied in den Kurzschlussströmen bei 25 °C und 55 °C nicht ausschließlich durch eine Vergrößerung der Bandlücke bedingt sein, denn die Änderung der Bandlücke beträgt etwa 0,58 meV/°C [231]. Somit ist ein Anstieg um 17,4 meV zu erwarten, wodurch eine Re-

duktion des Kurzschlussstroms um etwa 2% erwartet wird.⁷ Deshalb müssen zusätzliche Verluste auftreten, die beispielsweise durch Reflexion, Transmission, parasitärer Absorption, erhöhter Ladungsträgerrekombination und einer verschlechterten Extraktionseffizienz bedingt sein können. Eine Erklärung könnten durch den Phasenübergang in Methylammoniumbleiiodid verursachte Veränderungen sein. Dieser tritt bei 327 – 330 K auf [36, 56]. Aufgrund der technischen Limitierung des Messhalters kann eine Temperatur von 15 °C nur für etwa 60 Minuten gehalten werden. Der Kurzschlussstrom stabilisiert allerdings bei einem ähnlichen Wert wie für 25 °C. Verglichen mit Siliziumsolarzellen weisen Perowskit-Solarzellen einen deutlich größeren Unterschied im Kurzschlussstrom für den untersuchten Temperaturbereich auf. In Siliziumsolarzellen beträgt der relative Unterschied lediglich 2,4% [348], in Perowskit-Solarzellen 13,4%.

5.6.3 Temperaturvariationen

Wird anstatt von konstanten Temperaturen der zuvor vorgestellte Temperaturzyklus verwendet, der den Temperaturverlauf über einen Tag simuliert, so weicht der Kurzschlussstrom erheblich vom Fall konstanter Temperatur ab (siehe Abbildung 5.8 b). In den ersten 30 Minuten ähneln sich die relativen Reduktionen des Kurzschlussstroms im Fall konstanter Temperaturen und des Temperaturzyklus mit etwa 10-20%. Ab einer Temperatur von 30 °C fällt der Kurzschlussstrom im Fall von Temperaturvariationen jedoch stark ab. Anstelle der Stabilisierung im Fall konstanter Temperaturen ist ein kontinuierlicher Abfall des Kurzschlussstroms zu beobachten. Zusätzlich sinkt der Kurzschlussstrom mit jeder Temperaturänderung. Dies ist unabhängig davon, ob die Temperatur zunimmt oder abnimmt. Am Ende des Temperaturzyklus ist der Kurzschlussstrom im Vergleich zum ursprünglichen Wert um mehr als 80% gesunken, was deutlich höher ist als die maximale Reduktion um 22% im gleichen Zeitraum für konstante Temperaturen (siehe Abbildung 5.8 b)). Der absolute Wert der Kurzschlussstromdichte beträgt weniger als 4 mA/cm² am Ende der Messung.

Die beschriebene Degradation des Kurzschlussstroms von Perowskit-Solarzellen unter Temperaturvariationen tritt auch bei anderen Temperaturzyklen auf, wie es in Abbildung C1 im Anhang für einige Beispiele dargestellt ist. Da die Temperaturen in den verwendeten Zyklen im gleichen Bereich liegen wie die untersuchten konstanten Temperaturen, und sich der Photostrom erheblich vom Fall konstanter Temperaturen unterscheidet, kann eine Materialdegradation als Ursache ausgeschlossen werden. Weiterhin ist eine Stabilisierung nach einem einzelnen Temperaturschritt möglich, wenn entsprechend lange gewartet wird (vergleiche Abbildungen 5.7 b) und C1 a)). Die Degradation tritt erst auf, sobald eine weitere Temperaturänderung folgt. Selbst für geringere Temperaturbereiche, in denen jegliche Materialdegradation oder Phasenwechsel ausgeschlossen werden können, wie beispielsweise 15 °C-40 °C und sogar 25 °C-40 °C, tritt die Degradation auf (siehe Abbildung C1 b) und c) im Anhang).

Vergleicht man alle Messungen bei konstanter Temperatur mit denen bei Temperaturvariationen, so wird deutlich, dass die beschriebene Degradation im Kurzschlussstrom nur unter Temperaturvariationen auftritt. Zum Ende der Messungen ist die relative Veränderung im Kurzschlussstrom in allen konstanten Fällen geringer als für Temperaturvariationen (siehe Abbildung C1 d) im Anhang). Daher handelt es sich hierbei um einen zuvor unbekanntem Degradationsmechanismus, der durch Temperaturvariationen hervorgerufen wird und selbst bei geringen Schwankungen zwischen 25 °C-40 °C auftritt. Da

⁷Um die zu erwartende relative Veränderung des Kurzschlussstroms anzunähern, wurde die Shockley-Queisser-Grenze für beide Bandlücken berechnet.

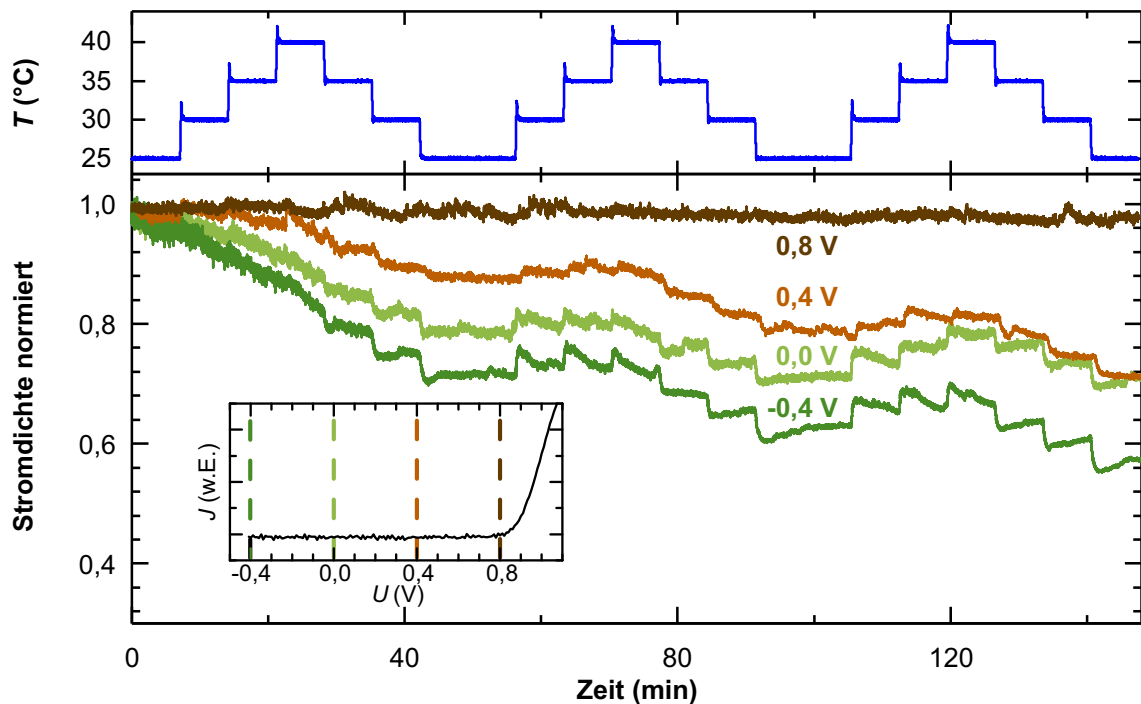


Abbildung 5.9: Einfluss von Temperaturvariationen in einem Temperaturbereich von 25 °C bis 40 °C auf den Strom in Perowskit-Solarzellen in Abhängigkeit von der angelegten Spannung. Mit zunehmender Spannung ist die Degradation weniger stark ausgeprägt. Die Grafik wurde modifiziert aus [272] übernommen (Copyright 2019 American Chemical Society).

diese Degradation in konventionellen Solarzellen nicht vorkommt, kann sie nicht durch die klassische Theorie zu Temperatureffekten in Solarzellen erklärt werden. Daher kann in diesen Perowskit-Solarzellen kein Temperaturkoeffizient für den Kurzschlussstrom extrahiert werden. Um einen Betrieb im Freien, bei dem deutlich größere Temperaturbereiche und Temperaturschwankungen zu erwarten sind, zu ermöglichen, wird im Folgenden der Degradationsmechanismus genauer analysiert. Anschließend werden Lösungsstrategien erarbeitet.

5.6.4 Feldabhängige Degradation

Bisher wurden in diesem Kapitel alle Photostromcharakterisierungen in Perowskit-Solarzellen unter Kurzschlussbedingung durchgeführt. Bei Betrachtung der Leerlaufspannung konnte keine durch Temperaturvariationen hervorgerufene Degradation festgestellt werden. Im Folgenden wird daher diese Degradation in Abhängigkeit von der angelegten Spannung analysiert. Um mögliche Effekte durch Phasenwechsel oder Materialzersetzung zu vermeiden, wird der Temperaturbereich mit einer minimalen Temperatur von 25 °C und einer maximalen Temperatur von 40 °C möglichst gering gehalten. Das wichtigste Ergebnis der feldabhängigen Untersuchung ist, dass die durch Temperaturvariationen hervorgerufene Photostromdegradation mit der angelegten Spannung korreliert (siehe Abbildung 5.9). Wird die Solarzelle mit einer negativen Spannung von -0,4 V betrieben, so ist die Degradation mit einer relativen Abnahme von 43 % über 170 Minuten am stärksten ausgeprägt, wohingegen sie bei Betrieb nahe des maximalen Leistungspunktes bei 0,8 V mit einer Abnahme um 3 % am geringsten ausgeprägt ist. Zusätzlich zur kontinuierlichen Abnahme

des Photostroms mit fortlaufender Temperaturvariation lässt sich eine leichte Zunahme bzw. Abnahme des Photostroms für zunehmende bzw. abnehmende Temperaturen beobachten. Daher treten bei Belastung von Perowskit-Solarzellen mit Temperaturzyklen zwei verschiedene Effekte auf: Erstens eine kontinuierliche Abnahme des Photostroms und zweitens eine schnelle Reaktion auf veränderte Temperaturen. Hierbei ist der erste Effekt deutlich stärker gewichtet, wodurch in der Summe die Ströme immer weiter abnehmen.

5.6.5 Reversibilität der Degradation

Da die durch Temperaturvariationen hervorgerufene Degradation des Photostroms in Perowskit-Solarzellen von der angelegten Spannung abhängt und immer geringer ausgeprägt ist, je mehr die Spannung der Leerlaufspannung gleicht, wird im Folgenden die Umkehrbarkeit der Degradation durch kontinuierliche Beleuchtung unter Leerlaufbedingung unmittelbar nach den Temperaturzyklen analysiert. Zur Analyse werden minütlich Strom-Spannungs-Kennlinien aufgenommen. Selbst die Solarzelle, die bei $-0,4\text{ V}$ dem Temperaturzyklus ausgesetzt wurde, kann nach 600 Minuten kontinuierlicher Beleuchtung regeneriert werden (siehe Abbildung 5.10 a)). Da die Degradation in den anderen Solarzellen ebenfalls reversibel ist und die anfänglichen Wirkungsgrade wiederhergestellt werden können, verursacht die beobachtete Degradation keinen permanenten Schaden. Bezüglich der zeitlichen Dynamik der Umkehrung der Degradation ist festzustellen, dass die Füllfaktoren am langsamsten regenerieren, während die Leerlaufspannungen nahezu instantan die alten Werte einnehmen und die Kurzschlussströme innerhalb einiger Minuten regeneriert sind (siehe Abbildungen 5.10 und C2 im Anhang). Dies deutet auf eine Veränderung der internen Widerstände in den Perowskit-Solarzellen, die langsam umgekehrt werden, hin.

In der Tat unterscheiden sich die Serienwiderstände unmittelbar nach den Temperaturzyklen ($t = 0\text{ min}$) und sind umso größer, je geringer die angelegte Spannung war (siehe Abbildung 5.10 b)). Obwohl die Ströme der Solarzellen bei 0 V und $0,4\text{ V}$ am Ende der Temperaturzyklen vergleichbar sind (siehe Abbildung 5.9), unterscheiden sich die Serienwiderstände erheblich. Mit fortlaufender Beleuchtung unter Leerlaufbedingung nehmen die Serienwiderstände langsam ab, bis die ursprünglichen Werte erreicht werden. Im Fall der Perowskit-Solarzelle, die bei $-0,4\text{ V}$ mit Temperaturzyklen belastet wurde, reduziert sich der Serienwiderstand um zwei Größenordnungen von $1415\ \Omega$ auf $61\ \Omega$. Die Reduktion der Serienwiderstände führt mit fortlaufender Regenerationszeit zu einer Erhöhung der Füllfaktoren und somit der Wirkungsgrade (siehe Abbildungen 5.10 c) und d)). Kontaktprobleme können als Ursache der erhöhten Serienwiderstände unmittelbar nach den Temperaturzyklen ausgeschlossen werden, da die verwendeten Temperaturen innerhalb des spezifizierten Temperaturbereichs von -40 °C bis 80 °C der verwendeten Messspitzen liegen. Außerdem kann der Kontakt zwischen den Elektroden der Perowskit-Solarzellen und der Messspitzen mit fortlaufender Messdauer nicht schlechter werden, da die Serienwiderstände durch Beleuchtung unter Leerlaufbedingung wieder abnehmen. Deshalb kann eine Veränderung der Serienwiderstände nur durch Veränderungen der Grenzschichten zwischen der Perowskitschicht und der elektronen- bzw. lochselektiven Kontaktschicht, oder durch Veränderungen des Methylammoniumbleiodid-Perowskits selbst, hervorgerufen werden.

5.6.6 Diskussion zur Degradationsursache

Das hierin beschriebene Verhalten von Perowskit-Solarzellen, die Temperaturvariationen ausgesetzt werden, unterscheidet sich von den Effekten in klassischen organischen und inorganischen Solarzellen. Daher muss die Degradation im Photostrom in Perowskit-Solarzellen mit den spezifischen Eigenschaften von Metall-Halogenid Perowskiten zusammenhängen. Eine für photovoltaische Materialien ungewöhnliche Eigenschaft dieser Perowskite, die

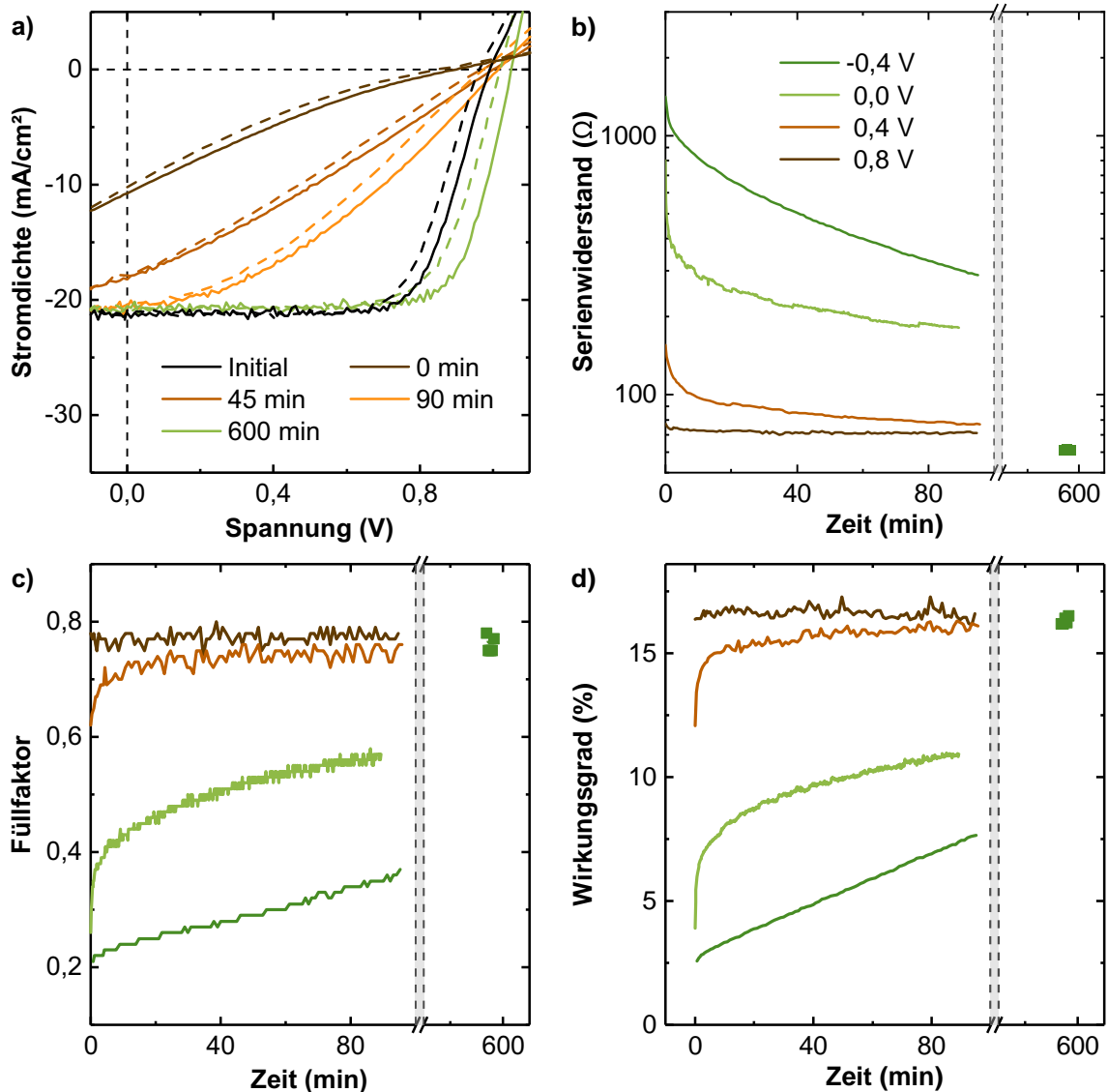


Abbildung 5.10: Reversibilität der durch Temperaturvariationen hervorgerufenen Degradation des Photostroms in Perowskit-Solarzellen bei kontinuierlicher Beleuchtung unter Leerlaufbedingung. Abbildung a) zeigt die Strom-Spannungs-Kennlinien der Solarzelle, die bei $-0,4\text{ V}$ mit Temperaturzyklen ausgesetzt wurde und nach 600 Minuten wieder dem Ursprungszustand entspricht bzw. leicht erhöhte Kennzahlen aufweist. Die angegebenen Zeiten beziehen sich jeweils auf die Dauer der Beleuchtung unter Leerlauf nach den Temperaturvariationen. Am stärksten sind die Serienwiderstände b) von den Temperaturvariationen betroffen, wodurch die Füllfaktoren c) und die Wirkungsgrade d) sinken.

aufgrund der ionischen Zusammensetzung zustande kommt, ist die Migration von Ionen in den Dünnschichten [364]. Diese Ionenmigration wird in der Literatur auch zur Erklärung der langsamen Stabilisierung des Kurzschlussstroms bei Messung unter konstanter Temperatur, Beleuchtung und Kurzschluss, welche in Abbildung 5.7 a) dargestellt ist, verwendet [227, 361, 362, 363]. Der allgemeine Konsens ist, dass die Ionenmigration, die

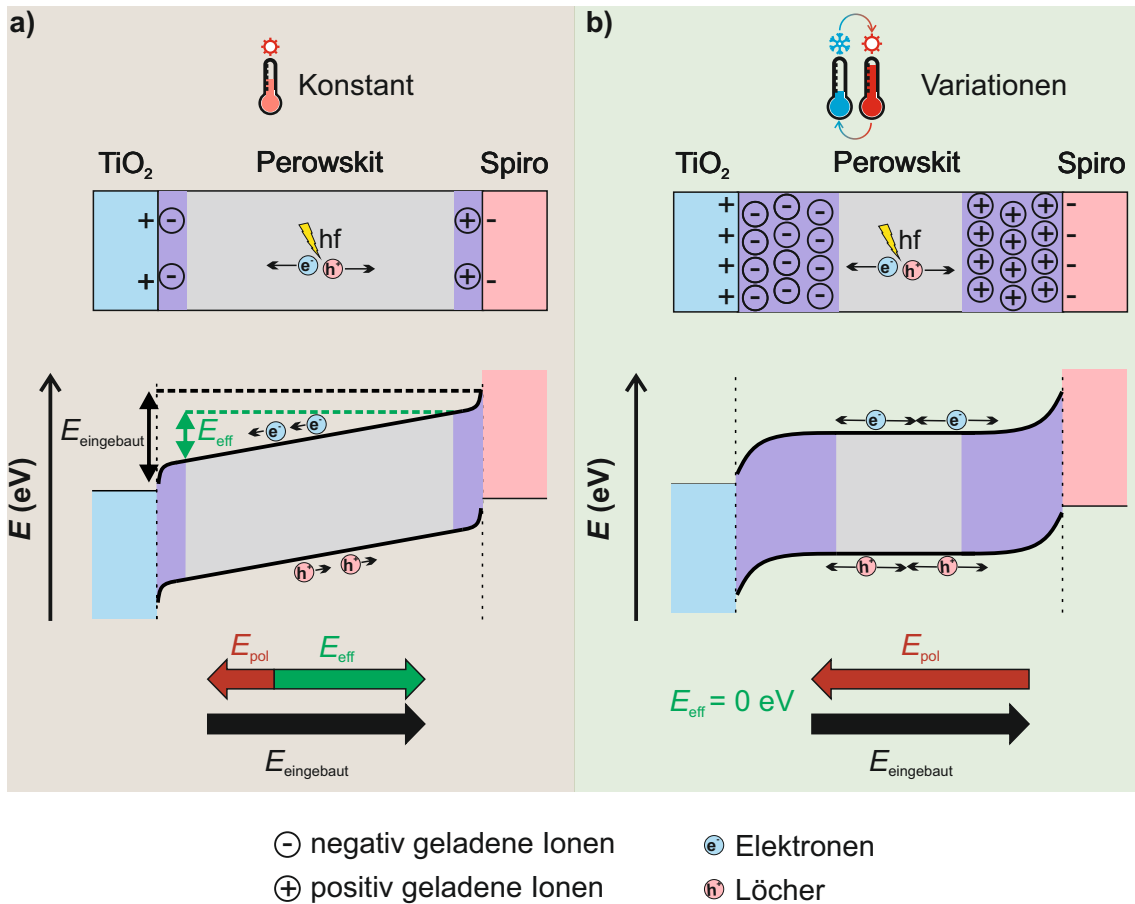


Abbildung 5.11: Schematische Darstellung der Ionenakkumulation an den Grenzflächen zwischen den selektiven Kontaktschichten Titandioxid bzw. Spiro-MeOTAD (TiO₂ bzw. Spiro) und dem Absorber unter Kurzschluss. Abbildung a) zeigt die Akkumulation der Ionen und die Auswirkung auf das Banddiagramm für den Fall konstanter Temperaturen. Die Auswirkungen einer verstärkten Akkumulation, durch die das eingebaute elektrische Feld (im Extremfall) aufgehoben wird, ist in Abbildung b) dargestellt. Die Untersuchungen zu der durch Temperaturvariationen hervorgerufenen Photostromdegradation deuten darauf hin, dass diese verstärkte Akkumulation der Ionen vorliegt.

je nach Spezies (Iodid, Methylammonium, Blei) auf verschiedenen Zeitskalen stattfinden kann, zu einer Akkumulation der Ionen an den Grenzflächen zwischen den elektronen- und lochselektiven Kontaktschichten führt [168, 227, 361, 362, 363]. Ausgelöst wird die Ionenmigration durch das eingebaute elektrische Feld ($E_{\text{eingebaut}}$) in den Solarzellen, das durch den Unterschied in den Austrittsarbeiten der elektronen- und lochselektiven Kontaktschichten zustande kommt (siehe Abbildung 5.11 a) [227, 362]. Als Konsequenz der Ionenakkumulation entsteht ein durch die Ionen ausgelöstes Polarisationsfeld (E_{pol}), welches dem eingebauten Feld entgegen gerichtet ist und somit zu einem geringeren effektiven elektrischen Feld (E_{eff}) führt. Diese Entwicklung führt zu einer Zunahme des Anteils an nichtstrahlender Rekombination in Perowskit-Solarzellen, die unter anderem durch Defektzustände innerhalb der Bandlücke oder elektrostatischen Fallen erklärt wird [174, 175, 365, 366]. Für

die Austrittsarbeiten der unterschiedlichen Ionen gibt es in der Literatur widersprüchliche Werte [367,368,369]. Im Hinblick auf Temperatureffekte ergibt sich aus den temperaturabhängigen Messungen der Leerlaufspannungen, die in Abbildung 5.4 dargestellt sind, dass das eingebaute elektrische Feld mit sinkender Temperatur zunimmt. Gleichzeitig nimmt die Beweglichkeit der Ionen im Perowskit mit sinkender Temperatur ab [154,370]. Außerdem nimmt die thermische Energie mit steigender Temperatur zu.

Aufgrund dessen, dass die durch Temperaturvariationen hervorgerufene Degradation im Strom in Perowskit-Solarzellen von der angelegten Spannung abhängt (siehe Abbildung 5.9), durch Beleuchtung unter Leerlaufbedingung umgekehrt werden kann (siehe Abbildung 5.10) und der relativ langen Zeit, die zur Stabilisierung notwendig ist (siehe Abbildung 5.7 a)), wird diese Degradation auf eine verstärkte Ionenakkumulation an den selektiven Kontaktschichten zurückgeführt. Diese These wird durch die Tatsache, dass von einer verstärkten Ionenmigration durch Temperaturgradienten in Perowskit-Solarzellen berichtet wurde, bestärkt [371]. Aufgrund der zusätzlichen Akkumulation würde die durch die Ionen hervorgerufene Raumladungszone ausgedehnt, wodurch die Extraktion der Ladungsträger negativ beeinflusst würde und damit ein reduzierter Kurzschlussstrom erklärt werden könnte [174,175,365,366]. Zusätzlich könnte damit der erhöhte Serienwiderstand (siehe Abbildung 5.10 b)) erklärt werden. Die Feldabhängigkeit der Degradation, welche unter Leerlaufbedingungen nicht zu beobachten (siehe Abbildung 5.4 a)) und bei einer Spannung von 0,8 V nur schwach ausgeprägt ist (siehe Abbildung 5.9) könnte durch die verschiedenen effektiven elektrischen Felder erklärt werden. Dies würde mit der starken Abhängigkeit zwischen dem Strom in Perowskit-Solarzellen von der Ionenverteilung, sowie der Spannungsvergangenheit, die in zahlreichen Studien zur Strom-Spannungs-Hysterese in Perowskit-Solarzellen beobachtet wurde, übereinstimmen [153,154,164,355,361,362,365,372]. Auch die Reversibilität (siehe Abbildung 5.10) passt zu der feldabhängigen Ionenmigration, die sich umkehren lässt [180,373]. Darüber hinaus stimmt die lange Stabilisationsdauer für den Fall konstanter Temperaturen von mehr als 40 Minuten (siehe Abbildung 5.7) mit den Zeitskalen von Photostromreduktionen, die durch Ionenakkumulationen hervorgerufen werden, überein [180]. Im Fall von Temperaturzyklen werden kürzere Schrittdauern von sieben Minuten gewählt, wodurch kein Gleichgewichtszustand entstehen kann.

Neben der intrinsischen Ionenmigration ist auch eine extrinsische Ionenmigration der im Spiro-MeOTAD enthaltenen Li^+ -Ionen denkbar. Diese können durch den Perowskit-Dünnschicht hindurch zur Grenzfläche zwischen Titandioxid und dem Perowskit diffundieren. Je nach angelegter Spannung findet die Diffusion hin zur Grenzfläche, oder von dieser weg, statt [323]. Hierdurch könnte die feldabhängige Degradation unter Temperaturvariationen erklärt werden. Außerdem stimmt auch bei dieser Diffusion die zeitliche Dynamik mit den beobachteten Stabilitätszeiten überein. Allerdings wird hauptsächlich in Perowskit-Solarzellen mit sehr starker Hysterese über einen verstärkten Effekt der Li^+ -Ionen Diffusion berichtet [323], wohingegen die in dieser Studie verwendeten Solarzellen nur eine sehr geringe Hysterese aufweisen (siehe Abbildung 5.3 a)). Deshalb wird der Einfluss dieser Ionen auf die beobachtete Degradation als eher gering eingestuft.

5.7 Performance unter realen Außentemperaturen

Werden Perowskit-Solarzellen kommerziell verwendet, so sind Temperaturvariationen unvermeidbar. Um den Einfluss der durch Temperaturvariationen hervorgerufenen Degradation auf den Wirkungsgrad zu untersuchen, wird im Folgenden das im Abschnitt 5.2 vorgestellte reale Außentemperaturprofil verwendet. Die Messungen werden weiterhin in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Entsprechend werden Einflüsse der Atmosphä-

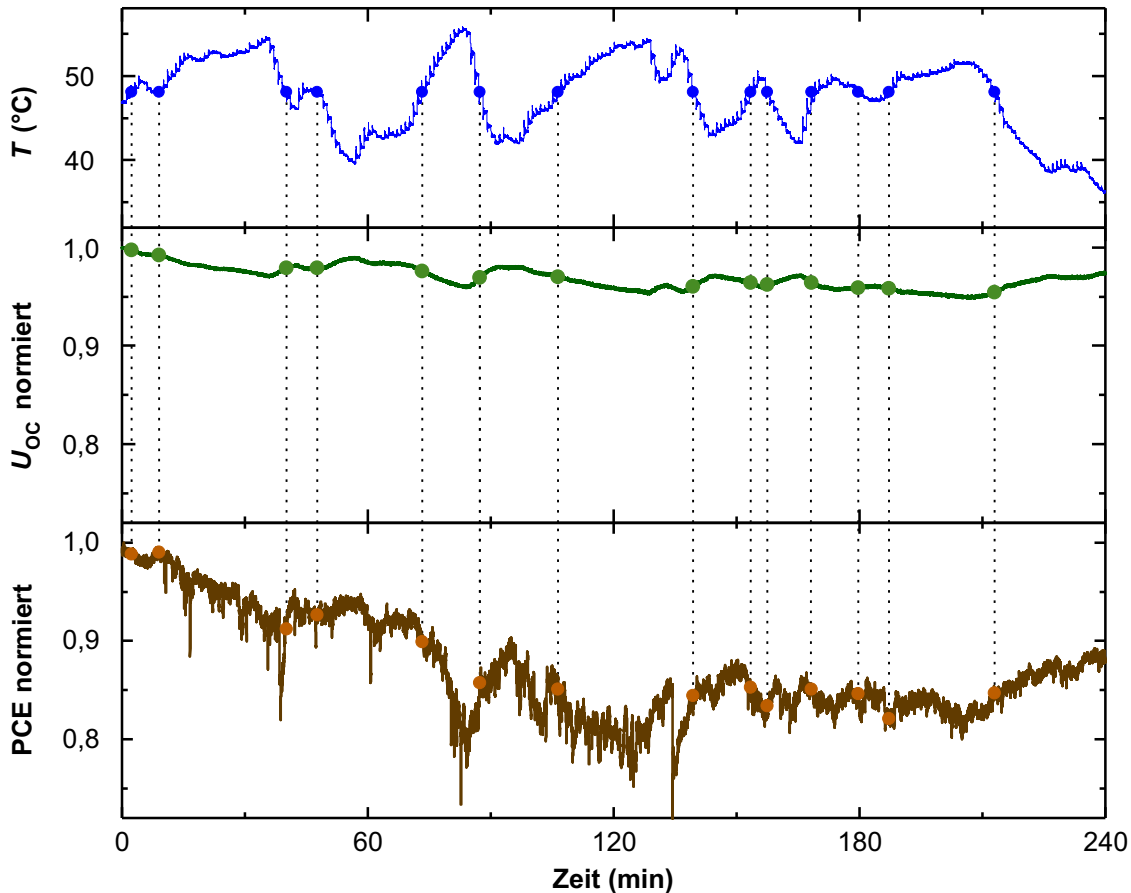


Abbildung 5.12: Leerlaufspannung und Wirkungsgrad in Abhängigkeit von der Temperatur bei Messung mit einem zuvor im Freien gemessenen Temperaturprofil. Um den Verlauf bei identischen Temperaturen nachzuvollziehen, sind diese Zeitpunkte durch Punkte markiert. Die Grafik wurde modifiziert aus [272] übernommen (Copyright 2019 American Chemical Society).

re, die beim Betrieb im Freien eine Rolle spielen würden, vermieden. Das verwendete Temperaturprofil weist im Vergleich zum Temperaturzyklus deutlich größere Änderungsraten von bis zu $2,5^\circ\text{C}/\text{min}$ auf. Dies führt zu der zuvor nicht beobachteten relativen Reduktion der Leerlaufspannung von bis zu 5% mit fortlaufenden Temperaturvariationen (siehe Abbildung 5.12). Zum einfachen Vergleich der Werte bei gleicher Temperatur sind die Zeitpunkte mit $T = 48,1^\circ\text{C}$ durch Punkte markiert. Wohingegen der Strom bei moderaten Temperaturvariation zwischen 25°C und 40°C für eine angelegte Spannung von $0,8\text{ V}$ nahezu unverändert bleibt (siehe Abbildung 5.9), sinkt bei Betrieb mit dem Außentemperaturprofil der Wirkungsgrad innerhalb von vier Stunden um 15% (siehe Abbildung 5.12). Im Hinblick auf reale Anwendungen von Perowskit-Solarzellen muss daher die durch Temperaturvariationen hervorgerufene Degradation unterdrückt werden, denn bei einer Betriebsdauer von 25 Jahren betragen die untersuchten vier Stunden gerade einmal $0,004\%$ der Lebensdauer, wenn von einem täglichen Betrieb von zwölf Stunden ausgegangen wird. Als vorteilhaft könnten sich Perowskit-Solarzellen mit hohen Füllfaktoren erweisen, da diese über eine größere Spannung am Punkt maximaler Leistung verfügen und damit die Degradation weniger stark ausgeprägt sein könnte.

5.8 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel wurde der Einfluss von Temperaturvariationen in einem Temperaturbereich zwischen 10 °C und 60 °C auf Perowskit-Solarzellen untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass sich die Stabilität von Perowskit-Solarzellen unter Temperaturvariationen von der Stabilität konventioneller Solarzellen unterscheidet. Die verwendeten Solarzellen sind bei konstanten Temperaturen in dem verwendeten Messbereich über mehrere Stunden stabil. Werden allerdings Temperaturvariationen verwendet, verursachen diese eine kontinuierliche Reduktion des Stroms.

Im Hinblick auf die temperaturabhängige Leerlaufspannung in Perowskit-Solarzellen konnte ein Temperaturkoeffizient von $-1077 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ bestimmt werden. Dies bedeutet, dass die Leerlaufspannung in Perowskit-Solarzellen mit steigenden Temperaturen deutlich geringer reduziert wird als in konventionellen Solarzellen, in denen die Temperaturkoeffizienten etwa $-3000 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ bzw. $-2160 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ für kristalline Silizium- bzw. Galliumarsenidsolarzellen betragen. Insbesondere der Faktor zwei zwischen dem Temperaturkoeffizient für Perowskit-Solarzellen und Galliumarsenidsolarzellen ist beeindruckend, da sich die Leerlaufspannungen ähneln.

Die durch Temperaturvariationen hervorgerufene Degradation in Perowskit-Solarzellen, die in dieser Arbeit zum ersten Mal identifiziert wurde, führt zu einer Reduktion des Kurzschlussstroms von bis zu 80 % innerhalb weniger als drei Stunden. Im Gegensatz dazu stabilisieren die Kurzschlussströme für konstante Temperaturen nach etwa 80 Minuten. Es konnte gezeigt werden, dass die Degradation von der angelegten Spannung abhängt und unter Leerlaufbedingung bei Beleuchtung umgekehrt werden kann. Während Perowskit-Solarzellen Temperaturvariationen ausgesetzt sind, nehmen die Serienwiderstände erheblich zu, wodurch die Füllfaktoren und damit auch die Wirkungsgrade beeinflusst werden. Aus diesen Erkenntnissen wird im Hinblick auf die Literatur geschlossen, dass die Migration von Ionen in Richtung der selektiven Kontaktschichten, und die hierdurch hervorgerufene Akkumulation der Ionen an den Grenzflächen zwischen der Perowskitschicht und diesen Kontaktschichten, die Extraktion der generierten Ladungsträger negativ beeinflusst. Um die Auswirkung der neu entdeckten Degradation auf die Funktion von Perowskit-Solarzellen unter einem realen Außentemperaturprofil zu demonstrieren, wurde ein zuvor aufgenommenes Temperaturprofil unter Laborbedingungen an die Solarzellen angelegt. Hinsichtlich des Wirkungsgrades beträgt die hierdurch hervorgerufene relative Reduktion innerhalb von vier Stunden 15 %. Da der untersuchte Zeitraum bei einem potentiellen Betrieb der Solarzelle von 25 Jahren lediglich 0,004 % der Lebensdauer beträgt, muss zur Ermöglichung einer Anwendung dieser Technologie die Degradation vermieden werden.

Zwar konnte die Degradation anhand der Eigenschaften auf eine Ionenakkumulation an den Grenzflächen zwischen der Perowskitschicht und den selektiven Kontaktsichten zurückgeführt werden, allerdings sollten weitere Untersuchungen durchgeführt werden, um nachvollziehen zu können, warum Temperaturvariationen zu dieser Akkumulation führen. Hierfür wird eine in-situ KPFM Messung an einer Schnittkante empfohlen. Diese Charakterisierung wurde bereits von verschiedenen Gruppen erfolgreich zur Charakterisierung der Strom-Spannungs-Hysterese verwendet [168, 374]. Weil sich einige Eigenschaften der durch Temperaturvariationen hervorgerufenen Degradation in Perowskit-Solarzellen und der Strom-Spannungs-Hysterese ähneln, scheint das Ergreifen von ähnlichen Maßnahmen wie diejenigen, die zur Reduktion der Hysterese verwendet werden, eine vielversprechende Strategie zur Vermeidung dieser Degradation zu sein. Hierbei sollte insbesondere ein Augenmerk auf die Grenzflächen zwischen der Perowskitschicht und den elektronen- und lochselektiven Kontaktschichten gelegt werden. Daher werden im folgenden Kapitel meh-

rere Lösungsstrategien anhand der Charakteristik der Degradation erarbeitet und deren Effektivität untersucht. Die in diesem Kapitel durchgeführten Analysen stellen einen essentiellen Grundstein für die erfolgreiche Vermeidung der durch Temperaturvariationen hervorgerufenen Degradation dar.

Kapitel 6

STRATEGIEN ZUR VERMEIDUNG DER DEGRADATION AUF GRUND VON TEMPERATURVARIATIONEN

Die im vorangegangenen Kapitel vorgestellte Degradation des Photostroms in Perowskit-Solarzellen, wenn diese Temperaturvariationen ausgesetzt sind, stellt eine erhebliche Herausforderung für eine mögliche Anwendung unter realen Außentemperaturen dar. Es konnte gezeigt werden, dass die in Perowskit-Solarzellen vorhandene Ionenmigration und die damit verbundene Akkumulation an den Grenzflächen zwischen den elektronen- und lochselektiven Kontaktschichten sowie der Perowskit-schicht zu dieser Degradation führt. Deshalb werden in diesem Kapitel¹ diese Grenzflächen durch drei verschiedene Ansätze verändert und die Auswirkung dieser Veränderungen auf die Degradation untersucht. Diese Strategien beinhalten Variationen der elektronen- und lochselektiven Kontaktschichten und der Absorberzusammensetzungen. Hinzu kommt die Verwendung einer sequentiellen Prozessierung des Perowskits anstatt der einstufigen Prozessierungsmethode. Als Ergebnis dieser Studie können mehrere Perowskit-Solarzellen in verschiedenen Schichtstapeln identifiziert werden, die stabil im Hinblick auf die untersuchten Temperaturvariationen sind. Um die Relevanz dieser Studie zu erhöhen, werden hierfür reale Außentemperaturprofile verwendet. Besonders positiv hervorzuheben ist, dass in diesem Kapitel Perowskit-Solarzellen mit Wirkungsgraden von bis zu 21 %, die unter Temperaturvariationen stabil sind, demonstriert werden. Das bedeutet, dass kein Kompromiss zwischen dem Wirkungsgrad und der Stabilität notwendig ist. Aufgrund der gezeigten Wirkungsgrade und Stabilitäten leistet diese Studie einen wichtigen Beitrag zur Entwicklung von Perowskit-Solarzellen, die erfolgreich unter realen Außenbedingungen zum Einsatz kommen können.

¹Teile dieses Kapitels sind in ähnlicher Form in der begutachteten Publikation „Toward Stable Perovskite Solar Cell Architectures: Robustness Against Temperature Variations of Real-World Conditions“ [274] erschienen.

6.1 Motivation und Zielsetzung

Um mit den bereits etablierten Photovoltaiktechnologien wie Silizium-, oder Cadmium-telluridsolarzellen konkurrieren zu können, müssen Perowskit-Solarzellen ähnlich lange Lebensdauern aufweisen. Für Siliziummodule ist beispielsweise eine Garantie über einen maximalen relativen Verlust des Wirkungsgrads um 20 % über einen Zeitraum von 25 Jahren üblich [350]. In Perowskit-Solarzellen ist die Lebensdauer bisher hauptsächlich durch Degradationen bei Kontakt mit Luftfeuchtigkeit [24], Sauerstoff [25], Ultraviolettstrahlung [184], erhöhten Temperaturen [26, 247] und Temperaturvariationen [272, 273, 274] limitiert. Hinsichtlich der Degradation unter Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit konnten bereits große Fortschritte durch Verkapselung der Solarzellen erzielt werden [27]. Außerdem könnte die Degradation unter Ultraviolettstrahlung durch einen entsprechenden Filter vermieden werden. Temperatureinflüsse sind hingegen bei Betrieb unter realen Außenbedingungen nicht vermeidbar. Zur Stabilisierung der Perowskite unter konstanten hohen Temperaturen konnten bereits im vierten Kapitel Fortschritte erzielt werden. Die im vorangegangenen Kapitel vorgestellte Degradation im Strom von Perowskit-Solarzellen, wenn diese mit Temperaturvariationen betrieben werden, muss allerdings auch vermieden werden, wenn industrielle Standards wie der IEC 61646, bei dem Temperaturen von bis zu 85 °C und Temperaturzyklen mit Raten von 100 °C/h zum Einsatz kommen [375], bestanden werden sollen.

Die im vorherigen Kapitel vorgestellte Degradation in Perowskit-Solarzellen tritt lediglich unter Temperaturvariationen auf und lässt sich bei konstanten Temperaturen nicht beobachten. Weiterhin hängt die Degradation von der angelegten Spannung ab und ist reversibel, wenn die Solarzellen für einige Stunden unter Leerlauf beleuchtet werden. Deshalb liegt in Anbetracht der Literatur nahe, dass Ionenakkumulationen an den Grenzflächen zwischen der Perowskitschicht und den elektronen- und lochselektiven Kontaktschichten zu dieser Degradation führen. Da selbst am Punkt maximaler Leistung beim Betrieb mit einem realen Außentemperaturprofil eine relative Photostromdegradation von 15 % in einem Zeitraum von vier Stunden vorliegt, muss diese Degradation vermieden werden, wenn Perowskit-Solarzellen unter realen Außenbedingungen betrieben werden sollen.

Ziel der in diesem Kapitel durchgeführten Studie ist es, den Einfluss der Grenzflächen zwischen den elektronen- und lochselektiven Kontaktschichten und dem Perowskitabsorber auf die Degradation zu untersuchen und somit Lösungsstrategien zur Vermeidung dieser Degradation zu identifizieren. Hierfür werden nacheinander drei verschiedene Veränderungen an dem zuvor verwendeten Schichtstapel der Perowskit-Solarzellen eingeführt:

1. Austausch der elektronen- und lochselektiven Kontaktschichten
2. Variation der Absorberzusammensetzung
3. Verwendung einer anderen Methode zur Abscheidung der Perowskite

Zur systematischen Untersuchung kommen sowohl Temperaturzyklen als auch reale Außentemperaturprofile zum Einsatz.

6.2 Methodik

Ähnlich wie im vorangegangenen Kapitel werden hauptsächlich Temperaturzyklen zur Messung einer möglichen Photostromdegradation verwendet. Der hierfür am häufigsten verwendete Temperaturzyklus entspricht dem aus Abbildung 5.1 a) gezeigten. Dieser umfasst einen Temperaturbereich von 10 °C bis 60 °C mit Temperaturschritten von 5 °C und

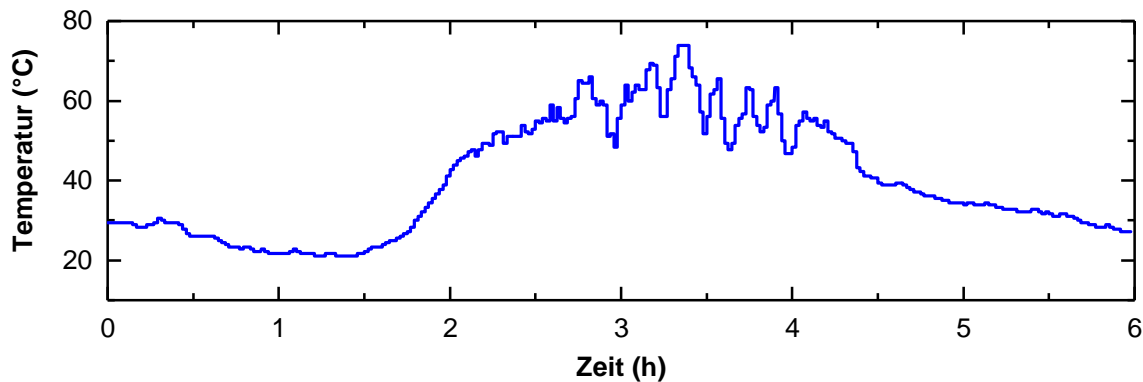


Abbildung 6.1: Temperaturprofil das am heißestem Tag im Jahr 2014 (2. Januar) in Alice Springs (Australien) aufgenommen wurde und hinsichtlich der Zeit um einen Faktor vier komprimiert wurde. Die Temperatur schwankt zwischen 21 °C und 75 °C mit einer maximalen Schwankung von 10 °C/min.

einer Schrittdauer von sieben Minuten, da nach sieben Minuten die Leerlaufspannung stabil ist, was für eine konstante Temperatur spricht. Um die thermische Degradation von elektronen- und lochselektiven Kontaktschichten oder eine Phasenveränderung als Ursache der Degradation auszuschließen, wird erneut für die spannungsabhängige Messung ein kleinerer Temperaturbereich von 25 °C bis 40 °C gewählt. In beiden Fällen dauern die Messungen 147 Minuten.

Zusätzlich zu dem in Abbildung 5.1 b) vorgestellten Temperaturprofil, das bei Betrieb eines Perowskit Solarmoduls im Freien in Belgien aufgenommen wurde, wird in diesem Kapitel ein Temperaturprofil, welches in einem Silizium Solarmodul in Alice Springs² in Australien aufgenommen wurde (siehe Abbildung 6.1), verwendet. Dieses Temperaturprofil entspricht dem heißesten Tag des Jahres 2014 mit einem Temperaturbereich von 21 °C bis 75 °C. Hierdurch simuliert es einen Temperaturstress unter extremen Bedingungen. Hinsichtlich der Zeit wurde es um einen Faktor 4 komprimiert, wodurch die Messdauer sechs Stunden beträgt. Der maximale Temperaturschritt beträgt 10 °C/min. Es sei an dieser Stelle erneut angemerkt, dass beim Betrieb von Solarzellen unter realen Außenbedingungen die Betriebstemperatur einerseits durch die Umgebung (unter anderem Temperatur, Wind, Aufständigung und Abstrahlung) und andererseits durch die Intensität des einfallenden Lichtes beeinflusst wird, während in hier replizierten Experiment die Lichtintensität konstant gehalten wird.

In diesem Kapitel werden Perowskit-Solarzellen mit verschiedenen Schichtstapeln und Absorberzusammensetzungen verwendet. Alle Solarzellen haben miteinander gemein, dass sie auf mit Indiumzinnoxid beschichteten Glassubstraten prozessiert wurden und eine rückseitige Goldelektrode zur Kontaktierung verwendet wird. Die verwendeten Kombinationen aus elektronenselektiver Kontaktschicht/Perowskit/lochselektiver Kontaktschicht sind in Tabelle 6.1 zusammengetragen. Hierbei werden die Akronyme MA, FA und Cs für die verwendeten Materialien Methylammonium, Formamidinium und Caesium verwendet. Weiterhin ist mit Spiro der Lochleiter Spiro-MeOTAD und mit Fulleren das Buckminsterfulleren mit der Summenformel C₆₀ gemeint.

²Das Temperaturprofil wurde vom Desert Knowledge Australia Solar Centre (DKASC) zur Verfügung gestellt.

6.3 Experimentelle Details

Die Herstellung der Zinndioxid- und der Spiro-MeOTAD-Schichten, sowie der Goldelektrode erfolgen analog wie im Kapitel 4 beschrieben. Die Titandioxidschicht und die Methylammoniumbleiiodid (MAPI) Schicht werden wie in Kapitel 5 beschrieben aufgebracht.

Herstellung der Nickeloxidschicht (*p-i-n*-Konfiguration)

Die Nickeloxidschicht wird per Elektronenstrahlverdampfung von Nickeloxidpartikeln bei einer Rate von 1 \AA/s unter Sauerstoffatmosphäre mit einem Partialdruck von $3 \cdot 10^{-4}$ mbar aufgebracht. Der Abstand zwischen Substraten und der Aufdampfquelle beträgt etwa 60 cm und die Substrate werden während dem Aufdampfvorgang auf 15°C gekühlt. Als Schichtdicke werden 20 nm gewählt.

Herstellung der Fulleren-/Bathocuproinschichten (*p-i-n*-Konfiguration)

Die Fulleren- und die Bathocuproinschichten werden per thermischer Verdampfung aufgebracht. Das Fulleren wird hierbei bei einer Rate von $0,2 \text{ \AA/s}$ aus einer 98:2 Mischung aus C_{60} und C_{70} abgeschieden, Bathocuproin wird bei einer Rate von $0,5 \text{ \AA/s}$ verdampft. Als Schichtdicken werden 20 nm für die Fulleren- und 3 nm für die Bathocuproin-Schicht gewählt.

Herstellung der Fulleren- und Bathocuproin-Schichten (*n-i-p*-Konfiguration)

Für die *n-i-p*-Konfiguration wird die Fulleren- und Bathocuproin-Schicht aus einer Lösung, die 15 mg Buckminsterfulleren pro Milliliter Dichlorbenzol enthält, mittels Rotationsbeschichtung bei einer Drehzahl von 1500 Umdrehungen pro Minute für 60 s abgeschieden. Anschließend werden die beschichteten Substrate für zwei Minuten auf 75°C erhitzt. Die Herstellung erfolgt unter Stickstoffatmosphäre.

Herstellung der Zinndioxid/Fulleren- und Bathocuproin-Schichten (*n-i-p*-Konfiguration)

Die Zinndioxidschicht wird aus einer Lösung, die 28 mg Zinn(IV)-chlorid Pentahydrat pro Milliliter Isopropanol enthält, mittels Rotationsbeschichtung bei einer Drehzahl von 1500 Umdrehungen pro Minute für 30 s in Stickstoffatmosphäre abgeschieden. Anschließend werden die beschichteten Substrate zunächst unter Stickstoffatmosphäre bei 100°C für zehn Minuten geheizt, bevor sie an Luft für eine Stunde auf 180°C erhitzt werden. Die Fulleren- und Bathocuproin-Schicht wird wie oben beschrieben anschließend aufgebracht.

Tabelle 6.1: Liste der in diesem Kapitel verwendeten Schichtfolgen und ihre Bezeichnungen.

Schichtfolge	im Folgenden referenziert als
Nickeloxid/MAPbI ₃ /Fulleren/Bathocuproin	Nickeloxid
Titandioxid/MAPbI ₃ /Spiro	Titandioxid
Zinndioxid/MAPbI ₃ /Spiro	Zinndioxid
Zinndioxid/Fulleren/MAPbI ₃ /Spiro	Zinndioxid/Fulleren
Zinndioxid/Cs _{0,1} MA _{0,15} FA _{0,75} PbI _{2,49} Br _{0,51} /Spiro	Dreifachkationen
Zinndioxid/MA _{0,17} FA _{0,83} PbI _{2,49} Br _{0,51} /Spiro	Zweifachkationen
Zinndioxid/MA _{0,29} FA _{0,71} PbI _{2,87} Br _{0,13} /Spiro	Sequentiell hergestellt
Fulleren/MAPbI ₃ /Spiro	Fulleren

Herstellung der Zweifachkationenperowskite

Die Zweifachkationenlösung enthält Blei(II)-iodid (1,1 M, TCI), Blei(II)-bromid (0,2 M), Formamidiniumiodid (1 M) und Methylammoniumbromid (0,2 M) in einer Mischung aus Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, die im Verhältnis 4:1 (V:V) zusammengesetzt ist. Die Perowskitschichten werden per Rotationsbeschichtung in einem zweistufigen Programm bei zunächst 1000 Umdrehungen pro Minute für 10 s und anschließend 6000 Umdrehungen pro Minute für 20 s hergestellt. Dreizehn Sekunden vor dem Ende des zweiten Schrittes werden 100 μ l Chlorobenzol als orthogonales Lösemittel pipettiert. Daraufhin werden die Perowskitschichten bei 100 °C für 30 Minuten ausgeheizt.

Herstellung der Dreifachkationenperowskite

Die Dreifachkationenlösung wird durch Hinzugabe von 88,9 μ l einer 1,5 M Caesiumiodidlösung in Dimethylsulfoxid zu der oben beschriebenen Zweifachkationenlösung hergestellt. Alle anderen Prozessierungsschritte sind analog.

Sequentielle Herstellung des Perowskits

Für die sequentiell hergestellten Perowskite wird zunächst eine 1,2 M Blei(II)-iodid (Alfa Aesar) Präkursorlösung in einer 19:1 Mischung aus Dimethylformamid:Dimethylsulfoxid (V:V) angesetzt und per Rotationsbeschichtung bei einer Drehzahl von 1500 Umdrehungen pro Minute für 30 s aufgebracht. Die beschichteten Substrate werden im Anschluss für eine Minute auf 70 °C erhitzt. Daraufhin wird eine zweite Präkursorlösung, die 60 mg Formamidiniumiodid, 6 mg Methylammoniumbromid und 6 mg Methylammoniumchlorid in 1 ml Isopropanol enthält, per Rotationsbeschichtung bei einer Drehzahl von 1300 Umdrehungen pro Minute für 30 s aufgebracht. Schließlich werden die beschichteten Substrate an Luft für 15 Minuten auf 150 °C ausgeheizt.

6.4 Charakterisierung der verwendeten Perowskit-Solarzellen

Um eine sinnvolle Untersuchung möglicher Degradationen, die durch Temperaturvariationen hervorgerufen werden, zu ermöglichen, müssen weiterhin die im Abschnitt 5.1 genannten Kriterien erfüllt werden. Insbesondere sollten die Perowskit-Solarzellen relevant große Wirkungsgrade aufweisen und über eine ausreichend große Stabilität verfügen. Daher werden in diesem Abschnitt alle verwendeten Konfigurationen hinsichtlich ihrer photovoltaischen Kenngrößen untersucht. Hierbei wird der Fokus insbesondere auf die Wirkungsgrade und Stabilitäten gelegt.

Die Wirkungsgrade aller verwendeten Perowskit-Solarzellen³ stabilisieren sich bei konstanter Beleuchtung und Spannung nahe des Punktes maximaler Leistung innerhalb von fünf Minuten (siehe Abbildung 6.2 a)). Der Großteil der untersuchten Konfigurationen weist bei Messung unter konstanter Spannung stabilisierte Wirkungsgrade zwischen 15,7 % und 16,7 % auf. In Zinndioxid/Fulleren und den für diese Studie optimierten sequentiell hergestellten Perowskit-Solarzellen können sogar höhere stabilisierte Wirkungsgrade von 17,4 % beziehungsweise 19,5 % erzielt werden. Dieser Wert stellte zum Zeitpunkt der Messung einen Laborrekord dar. Somit erfüllen alle untersuchten Konfigurationen das oben genannte Kriterium ausreichend großer Wirkungsgrade.

³Die Nickeloxid- (Dr. Tobias Abzieher), Zinndioxid/Fulleren- (Dr. Diana Rueda-Delgado), Fulleren- (Dr. Diana Rueda-Delgado), Zweifachkationen- (Saba Gharibzadeh), Dreifachkationen- (Somayeh Moghadamzadeh) und die Titandioxid-Perowskit-Solarzellen (Lucija Rakocevic, imec) wurden von Koautorinnen und Koautoren der Publikation [274] hergestellt.

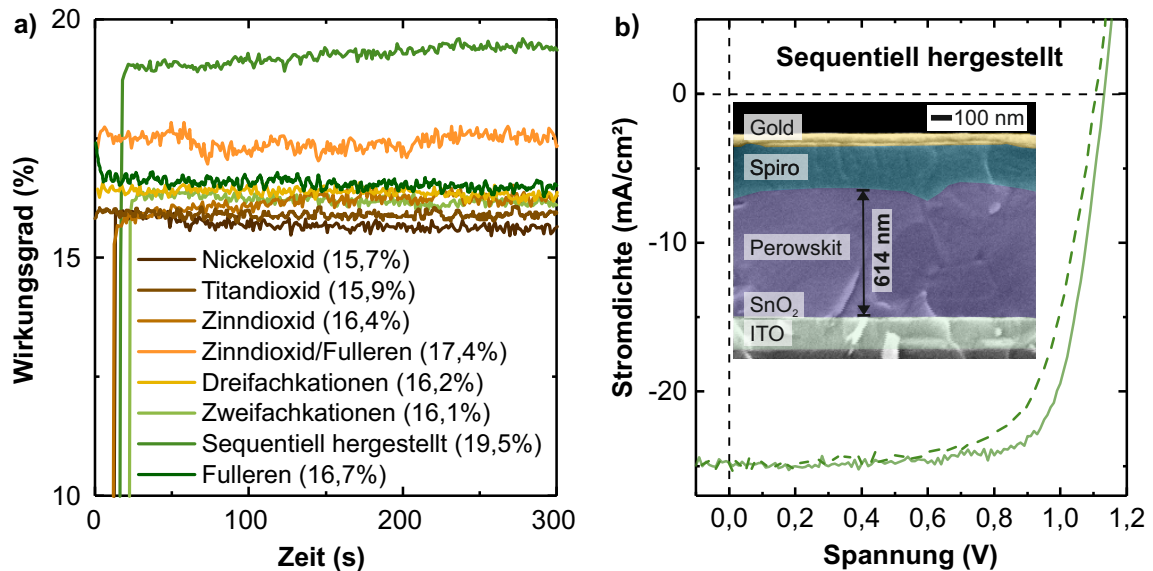


Abbildung 6.2: Charakterisierung der verwendeten Perowskit-Solarzellen. Die stabilisierten Wirkungsgrade unter konstanter Spannung am Punkt maximaler Leistung sind in Abbildung a) dargestellt. Die Wirkungsgrade aller Perowskit-Solarzellen stabilisieren sich innerhalb von fünf Minuten. Besonders hervorzuheben sind die sequentiell hergestellten Solarzellen mit einem maximalen Wirkungsgrad von 19,5%. Die Strom-Spannungs-Kennlinie dieser Solarzelle ist in Abbildung b) zu sehen (die zugehörigen Kennwerte sind in Tabelle 6.2 angegeben). Weiterhin ist eine Rasterelektronenmikroskopaufnahme einer sequentiell hergestellten Perowskit-Solarzelle in Abbildung b) dargestellt. Die SnO₂-Schicht kann aufgrund der geringen Schichtdicke nicht aufgelöst werden.

Betrachtet man die aus den Strom-Spannungs-Kennlinien extrahierten Kenngrößen der Solarzellen (siehe Tabelle 6.2), so wird ersichtlich, dass außer den Nickeloxid- und Titan-dioxid-Perowskit-Solarzellen alle Solarzellen eine Strom-Spannungs-Hysterese aufweisen. Diese äußert sich vor allem in den Füllfaktoren und den Leerlaufspannungen. Da im vorherigen Kapitel Ähnlichkeiten zwischen den durch Strom-Spannungs-Hysterese hervorgerufenen Effekten in Perowskit-Solarzellen und der durch Temperaturvariationen ausgelösten Photostromdegradation identifiziert wurden, könnte die erhöhte Hysterese in manchen Perowskit-Solarzellen einen Einfluss auf die Photostromdegradation haben. Deshalb wird in den folgenden Abschnitten eine mögliche Korrelation zwischen der Strom-Spannungs-Hysterese und dieser Degradation untersucht. Hinsichtlich der Wirkungsgrade sind die sequentiell hergestellten Perowskit-Solarzellen mit einem maximalen Wirkungsgrad von 21,3% hervorzuheben. Die Strom-Spannungs-Kennlinie dieser Solarzelle ist in Abbildung 6.2 b) dargestellt. Aufgrund der vergleichsweise großen Schichtdicke von über 600 nm (siehe Rasterelektronenmikroskopaufnahme⁴ in Abbildung 6.2 b)) und der etwas geringeren Bandlücke sind die Kurzschlussstromdichten in den sequentiell hergestellten Perowskit-Solarzellen größer als in Solarzellen mit anderen Schichtstapeln.

⁴Die Rasterelektronenmikroskopaufnahmen in diesem Kapitel wurden von Dr. Tobias Abzieher durchgeführt.

6.5 Variation der elektronen- und lochselektiven Kontaktschichten

Zur Untersuchung der Abhängigkeit der durch Temperaturvariationen hervorgerufenen Photostromdegradation in Perowskit-Solarzellen werden zwei verschiedene Solarzellenkonfigurationen verwendet: Zunächst werden Perowskit-Solarzellen in einer *p-i-n*-Konfiguration untersucht, anschließend wird der Einfluss der elektronenselektiven Kontaktschicht auf die Degradation in Perowskit-Solarzellen mit einer *n-i-p*-Konfiguration analysiert.

6.5.1 *p-i-n*-Konfiguration

Da es einige Gemeinsamkeiten zwischen der Strom-Spannungs-Hysterese in Perowskit-Solarzellen und der durch Temperaturvariationen hervorgerufenen Degradation gibt, könnten Strategien, die zur Reduktion der Hysterese angewandt werden, ebenfalls zur Vermeidung der Degradation führen. Im Allgemeinen weisen Perowskit-Solarzellen in einer *p-i-n*-Konfiguration eine deutlich geringere Hysterese auf, als Perowskit-Solarzellen in einer *n-i-p*-Konfiguration [376]. In den hier verwendeten Nickeloxid-Perowskit-Solarzellen wird die elektronenselektive Kontaktschicht, im Vergleich zu den im vorherigen Kapitel verwendeten Titandioxid-Perowskit-Solarzellen, durch eine Kombination aus Fulleren und Bathocuproin, die lochselektive Kontaktschicht hingegen durch Nickeloxid ersetzt (siehe Konfigurationen links in Abbildung 6.3).

Um den Einfluss von Temperaturvariationen auf Nickeloxid-Perowskit-Solarzellen zu untersuchen, werden für diese Solarzellen die in den Abbildungen 5.8 b), 5.9 und 5.12 gezeigten Messungen aus dem vorherigen Kapitel wiederholt und mit den Ergebnissen für Titandioxid-Perowskit-Solarzellen verglichen. Diese Messungen umfassen einen Temperaturzyklus, eine spannungsabhängige Messung und ein Außentemperaturprofil. Werden Nickeloxid-Perowskit-Solarzellen dem Temperaturzyklus zwischen 10 °C und 60 °C unter Kurzschlussbedingung ausgesetzt, so ist der Kurzschlussstrom am Ende der Messung lediglich um etwas mehr als 1 % geringer als zu Beginn der Messung (siehe Abbildung 6.3

Tabelle 6.2: Kennwerte der besten Perowskit-Solarzellen der verwendeten Konfigurationen. Einige Solarzellen weisen eine Hysterese im Wirkungsgrad, die durch unterschiedliche Werte in den Füllfaktoren und Leerlaufspannungen hervorgerufen werden, auf. Die Kurzschlussströme sind unabhängig von der Messrichtung, daher sind hier nur die aus den Rückwärtsmessungen extrahierten Werte dargestellt. Die Indizes R und V stehen für die Messung in Rückwärts- und Vorwärtsrichtung.

t h	PCE _R %	PCE _V %	FF _R	FF _V	U_{ocR} V	U_{ocV} V	J_{scR} mAcm ⁻²
Nickeloxid	16,4	15,8	0,65	0,65	1,143	1,129	21,8
Titandioxid	17,3	16,9	0,78	0,78	1,031	1,020	21,4
Zinndioxid	18,2	11,3	0,78	0,51	1,090	1,023	21,5
Zinndioxid/Fulleren	18,4	13,1	0,80	0,57	1,074	1,056	21,3
Dreifachkationen	18,3	13,9	0,74	0,60	1,150	1,080	21,7
Zweifachkationen	18,3	14,6	0,71	0,63	1,106	1,048	23,1
Sequentiell hergestellt	21,3	19,1	0,76	0,70	1,131	1,107	24,8
Fulleren	17,9	11,2	0,80	0,52	1,111	1,066	20,2

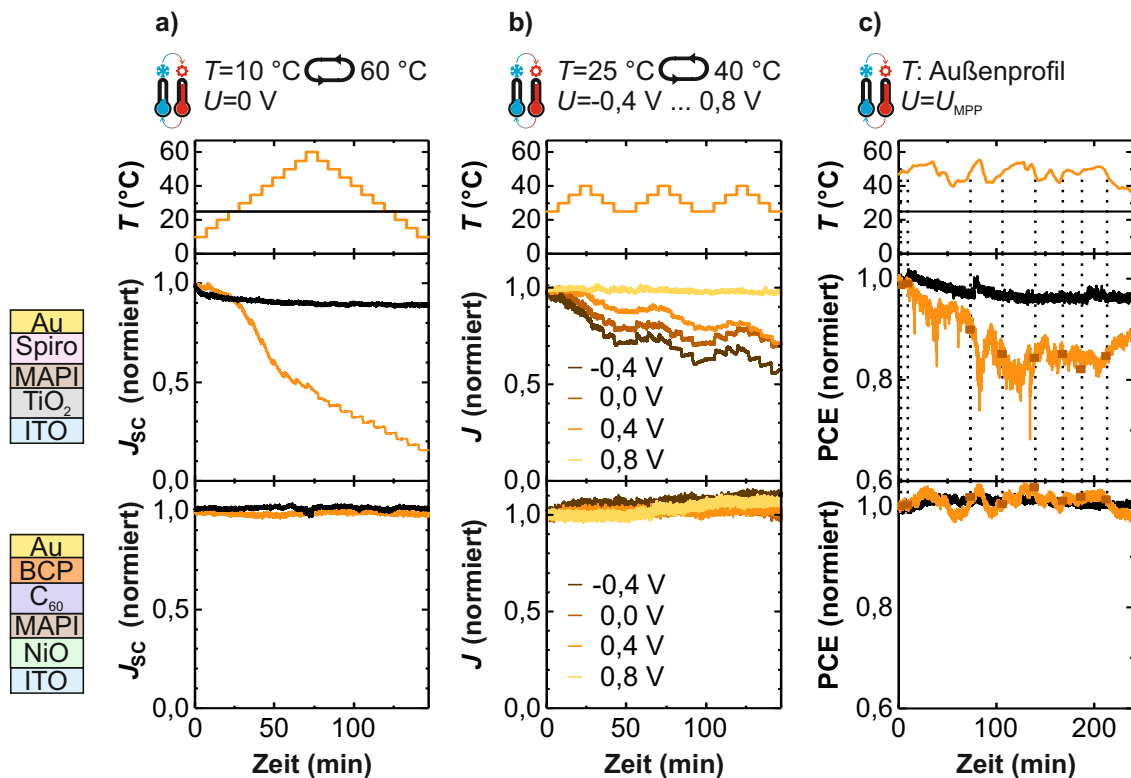


Abbildung 6.3: Vergleich der Ströme in Titandioxid- und Nickeloxid-Perowskit-Solarzellen, wenn diese Temperaturvariationen ausgesetzt werden. In Nickeloxid-Perowskit-Solarzellen ist kein Unterschied im Kurzschlussstrom zwischen einer konstanten Temperatur von 25 °C (schwarze Kurve) und Temperaturvariationen zwischen 10 °C und 60 °C zu erkennen (Abbildung a)). Entsprechend ist auch keine feldabhängige Degradation vorhanden (Abbildung b)). Der Wirkungsgrad einer Nickeloxid-Perowskit-Solarzelle, die mit einem realen Außentemperaturprofil betrieben wird, ist in Abbildung c) zu sehen. Zeitpunkte mit gleicher Temperatur (48,1 °C) sind mit Quadraten gekennzeichnet). Die Grafik wurde modifiziert aus [274] übernommen (© 2020 IEEE).

a)). Im Fall einer konstanten Temperatur von 25 °C steigt der Kurzschlussstrom um etwas weniger als 1 % im gleichen Zeitraum. Verglichen mit der Reduktion des Kurzschlussstroms um mehr als 80 % in Titandioxid-Perowskit-Solarzellen sind diese Veränderungen marginal und innerhalb der durch Schwankungen der Intensität der Lichtquelle verursachten Messungenauigkeit. Selbst bei einer Spannung von -0,4 V, bei der in Titandioxid-Perowskit-Solarzellen die Degradation am stärksten ausgeprägt war, ist in Nickeloxid-Perowskit-Solarzellen keine Reduktion des Stroms erkennbar (siehe Abbildung 6.3 b)). Anstatt dessen steigt der Strom um 10 % an. Auch für andere Spannungen sind die Ströme am Ende der Messung größer oder gleich groß wie zu Beginn der Messung. Die leichte Zunahme der Ströme unter Beleuchtung ist typisch für Perowskit-Solarzellen in der *p-i-n*-Konfiguration und deren Ursache ist derzeit noch nicht vollständig geklärt [377]. Auch beim Betrieb mit dem realen Außentemperaturprofil aus Belgien ist keine Reduktion des Stroms im Zeitraum von vier Stunden erkennbar. Hierdurch ist im Vergleich zu Titandioxid-Perowskit-Solarzellen, in denen der Wirkungsgrad um 15 % abnimmt, der Wirkungsgrad in Nickeloxid-Perowskit-

Solarzellen unverändert (siehe Abbildung 6.3 c)). Zusammenfassend lässt sich aus diesen Untersuchungen feststellen, dass in Nickeloxid-Perowskit-Solarzellen kein Unterschied zwischen konstanten Temperaturen und Temperaturvariationen vorhanden ist. Entsprechend gibt es in diesen Perowskit-Solarzellen keine durch Temperaturvariationen hervorgerufene Degradation des Stroms.

Da die zuvor in Titandioxid-Perowskit-Solarzellen beobachtete Degradation, die durch Temperaturvariationen hervorgerufen wird, in Nickeloxid-Perowskit-Solarzellen nicht vorhanden ist, liegt der Schluss nahe, dass die Degradation nur in manchen Solarzellen vorkommt und vom gewählten Schichtstapel abhängt. Zur Erklärung des unterschiedlichen Degradationsverhaltens müssen daher die Unterschiede zwischen den beiden Schichtstapeln betrachtet werden. In beiden Schichtstapeln wird die gleiche Absorberzusammensetzung (MAPI) verwendet. Entsprechend kann es sich bei der Degradation nicht ausschließlich um einen intrinsischen Effekt im Absorber handeln. Viel mehr hat die Wahl der elektronen- und lochselektiven Kontaktschichten und die damit verbundenen Grenzschichten zur Perowskitschicht einen erheblichen Einfluss auf die Degradation. Aufgrund der Tatsache, dass in diesem Experiment mehrere Veränderungen gleichzeitig durchgeführt wurden, lässt sich keine definitive Aussage darüber treffen, welche dieser Veränderungen die Degradation in welchem Ausmaß beeinflusst hat. Die Veränderungen beinhalten zum Ersten den Austausch der lochselektiven Kontaktschicht Spiro-MeOTAD mit Nickeloxid. Zweitens wurde die elektronenselektive Kontaktschicht Titandioxid durch eine Kombination aus Fulleren und Bathocuproin ersetzt. Drittens wird der Absorber auf Nickeloxid statt Titandioxid prozessiert, wodurch das Kristallwachstum verändert worden sein könnte. Für thermisch verdampfte MAPI-Absorber konnte ein erheblicher Unterschied des Wachstums je nach darunterliegender Kontaktschicht nachgewiesen werden [378]. Um die möglichen Einflüsse der Veränderungen auf die Degradation auseinanderzudividieren, wird im folgenden Abschnitt ausschließlich die zuvor in Titandioxid-Perowskit-Solarzellen verwendete *n-i-p*-Konfiguration verwendet und die lochselektive Kontaktschicht, sowie der Perowskit, konstant gehalten. Somit wird lediglich die elektronenselektive Kontaktschicht schrittweise ausgetauscht.

6.5.2 *n-i-p*-Konfiguration

Die Abhängigkeit der durch Temperaturvariationen hervorgerufenen Degradation von der elektronenselektiven Kontaktschicht lässt sich unmittelbar durch Ersetzen von Titandioxid mit Zinddioxid erkennen. In Zinddioxid-Perowskit-Solarzellen nimmt der Kurzschlussstrom um 40% und damit um einen Faktor 2 weniger ab als in Titandioxid-Perowskit-Solarzellen, wenn der zuvor vorgestellte Temperaturzyklus verwendet wird (siehe Abbildung 6.4). Daher beeinflusst die Grenzfläche zwischen der elektronenselektiven Kontaktschicht und der Perowskitschicht die Degradation stark. Diese Vermutung wird insbesondere dadurch bestätigt, dass Fulleren-Perowskit-Solarzellen, die ebenfalls in einer *n-i-p*-Konfiguration prozessiert werden, im untersuchten Zeitraum von 147 Minuten keinerlei Degradation im Photostrom aufweisen (siehe Abbildung 6.4). Entsprechend spielen die lochselektive Kontaktschicht und die Konfiguration (*n-i-p* oder *p-i-n*) eine untergeordnete Rolle, die Wahl der elektronenselektiven Kontaktschicht beeinflusst die Degradation jedoch erheblich. Denn sowohl in Nickeloxid-Perowskit-Solarzellen als auch in Fulleren-Perowskit-Solarzellen ist keine Degradation im Photostrom zu erkennen. Die einzige Gemeinsamkeit, abgesehen vom Perowskitabsorber, ist die Fulleren-schicht, die als elektronenselektive Kontaktschicht dient. Im Hinblick auf die Literatur ist eine mögliche Erklärung für die unterschiedliche Degradation je nach Wahl der elektronenselektiven Kontaktschicht, dass

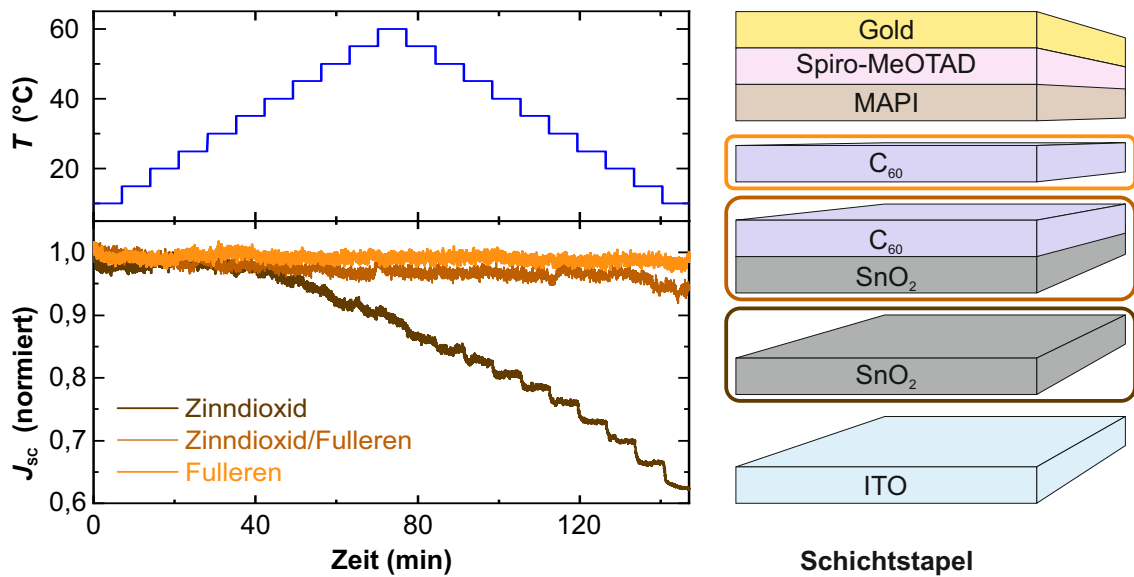


Abbildung 6.4: Einfluss der elektronenselektiven Kontaktschicht auf die durch Temperaturvariationen ausgelöste Degradation des Kurzschlussstroms in Perowskit-Solarzellen. Alle hier untersuchten elektronenselektiven Kontaktschichten führen zu einer Steigerung der Stabilität im Vergleich zu Titandioxid. Fullerenhaltige Kontaktschichten führen zu besonders stabilen Solarzellen im Hinblick auf Temperaturvariationen. Die Grafik wurde modifiziert aus [274] übernommen (© 2020 IEEE).

Defekte oder Fallen an der Grenzschicht in manchen Kontaktschichten stärker passiviert werden als in anderen [176, 177, 277, 379]. Außerdem wurde für Fullerene gezeigt, dass die Ionenakkumulation an der Grenzschicht zum Perowskitabsorber im Vergleich zu anderen elektronenselektiven Kontaktschichten reduziert ist [178, 179]. Kombiniert man diese Erkenntnisse mit den Überlegungen aus Abschnitt 5.6.6 des vorherigen Kapitels, so folgt, dass in Fulleren-Perowskit-Solarzellen die durch Temperaturvariationen hervorgerufenen Defekte an der Grenzschicht zwischen der Fulleren- und der Perowskitschicht passiviert werden oder die Ionenakkumulation weniger stark ausfällt. Hierdurch wird die Reduktion des Photostroms vermieden.

Um den Effekt der Grenzfläche zwischen der elektronenselektiven Kontaktschicht und dem Perowskitabsorber auf die Degradation, die durch Temperaturvariationen hervorgerufen wird, weiter zu untersuchen, wird im Folgenden eine Kombination aus Zinndioxid und Fulleren in den Zinndioxid/Fulleren-Perowskit-Solarzellen verwendet. Bei ihnen wird die Fulleren-schicht auf der Zinndioxidschicht aufgebracht, wodurch sie mit der Perowskitschicht in Kontakt ist. Entsprechend der obigen Diskussion wird auch in diesem Schichtstapel eine stark reduzierte Degradation erwartet, da die reduzierte Ionenakkumulation und die Passivierung von Defekten analog zur reinen Fulleren-schicht sein sollte. Tatsächlich ist die Degradation des Kurzschlussstroms unter Temperaturvariationen mit 7% deutlich geringer als die der Zinndioxid-Perowskit-Solarzellen (siehe Abbildung 6.4), auch wenn im Vergleich zu Fulleren-Perowskit-Solarzellen eine Degradation feststellbar ist. Dies lässt schlussfolgern, dass die Verwendung einer dünnen Fulleren-schicht eine funktionierende Strategie zur Vermeidung der durch Temperaturvariationen hervorgerufenen Photostromdegradation darstellt.

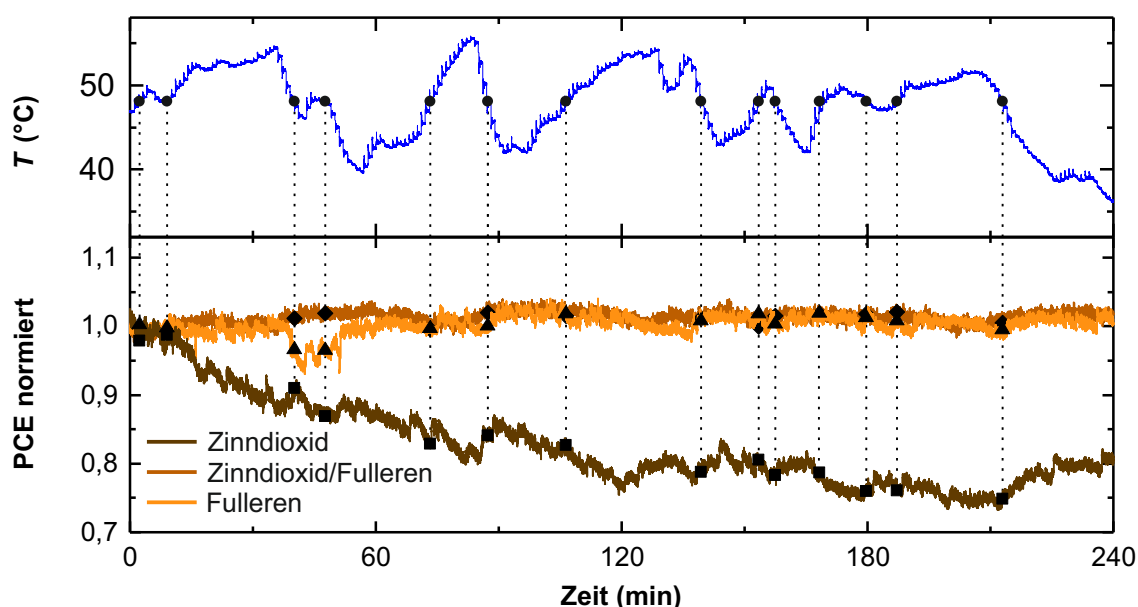


Abbildung 6.5: Einfluss von realen Temperaturvariationen, die im Freien in Belgien gemessen wurden, auf die normierten Wirkungsgrade von Perowskit-Solarzellen in Abhängigkeit von der elektronenselektiven Kontaktschicht. Zum Vergleich der Wirkungsgrade an Zeitpunkten gleicher Temperatur ($48,1\text{ }^{\circ}\text{C}$) sind diese mit Symbolen gekennzeichnet. Perowskit-Solarzellen mit Fulleren sind deutlich stabiler als Perowskit-Solarzellen mit reinem Zinndioxid. Die Grafik wurde modifiziert aus [274] übernommen (© 2020 IEEE).

Die erhöhte Stabilität in Perowskit-Solarzellen mit einer Fullerschicht an der Grenzfläche zwischen elektronenselektiver Kontaktschicht und Perowskitabsorber, wenn diese Temperaturvariationen ausgesetzt werden ist auch unter realen Außentemperaturen sichtbar (siehe Abbildung 6.5). Sowohl Fulleren- als auch Zinndioxid/Fulleren-Perowskit-Solarzellen weisen an Zeitpunkten mit gleicher Temperatur bis auf wenige Ausnahmen stets denselben Wirkungsgrad auf. Entsprechend sind diese Schichtstapel deutlich vielversprechender für einen Einsatz unter realen Außenbedingungen als Zinndioxid-Perowskit-Solarzellen, die ähnlich starke Verluste erleiden wie Titandioxid-Perowskit-Solarzellen (vergleiche Abbildungen 5.12 und 6.5).

Zusammenfassend lässt sich aus der Untersuchung der Abhängigkeit der durch Temperaturvariationen hervorgerufenen Degradation von den elektronen- und lochselektiven Kontaktschichten festhalten, dass vor allem die elektronenselektive Kontaktschicht einen erheblichen Einfluss auf die Degradation hat. Es wurden sowohl für die $n-i-p$ -Konfiguration als auch für die $p-i-n$ -Konfiguration Schichtstapel identifiziert, für die keine Degradation im untersuchten Zeitraum vorhanden ist. In allen Fällen wird das Fulleren als elektronenselektive Kontaktschicht verwendet. Anhand der Ergebnisse des vorausgegangenen Kapitels und Berichten zu den positiven Effekten von Fullerschichten in Perowskit-Solarzellen [176, 177, 178, 179, 277, 379], kann darauf geschlossen werden, dass eine Passivierung der durch Temperaturvariationen hervorgerufenen Defekte an der Grenzfläche zwischen der elektronenselektiven Kontaktschicht und dem Absorber zur Vermeidung der Degradation beiträgt und die Ionenakkumulation reduziert wird.

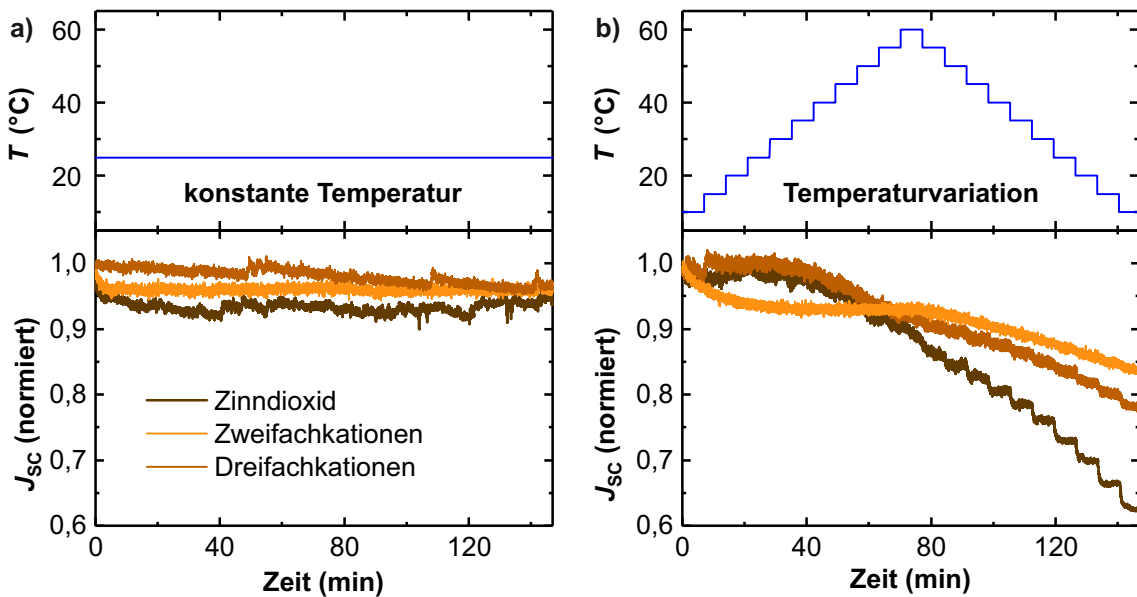


Abbildung 6.6: Durch Temperaturvariationen hervorgerufene Degradation im Photostrom von Perowskit-Solarzellen in Abhängigkeit der Absorberzusammensetzung. Abbildung a) zeigt die normierten Kurzschlussstromdichten bei einer konstanten Temperatur von 25°C, Abbildung b) zeigt die normierten Kurzschlussstromdichten unter Temperaturvariationen zwischen 10°C und 60°C. Unabhängig von der Absorberzusammensetzung ist in allen Solarzellen ein Unterschied zwischen konstanten Temperaturen und Temperaturvariationen erkennbar.

6.6 Variation der Absorberzusammensetzung

Nachdem die Untersuchung des Einflusses der elektronen- und lochselektiven Kontaktschichten auf die durch Temperaturvariationen hervorgerufene Photostromdegradation in Perowskit-Solarzellen ergeben hat, dass vor allem die Grenzfläche zwischen der elektronenselektiven Kontaktschicht und dem Absorber die Degradation bestimmt, wird im Folgenden ein weiterer Ansatz zur Veränderung dieser Grenzfläche angewandt. Hierfür wird die Absorberzusammensetzung variiert, während alle anderen Schichten unverändert bleiben. Bisher wurde in allen gezeigten Untersuchungen MAPI als Absorber verwendet. Dieser wird aus einer kolloidalen Präkursorlösung mittels Rotationsbeschichtung in einem einfachen Einschrittverfahren aufgebracht. Wie die Untersuchungen im Kapitel 4 deutlich gemacht haben, ist dieser Absorber hinsichtlich der thermischen Stabilität nicht die beste Wahl. Eine Alternative hierzu stellen die Zweifach- bzw. Dreifachkationen-Absorber, in denen eine Mischung aus Formamidinium, Methylammonium und Caesium zum Einsatz kommt, dar. Einige Untersuchungen deuten darauf hin, dass mit diesen Absorbieren Solarzellen mit größeren Wirkungsgraden und thermischen Stabilitäten hergestellt werden können [75,380,381]. Die Abscheidung dieser Absorber unterscheidet sich von der Herstellung der MAPI-Absorber dahingehend, dass ein Lösemittelaustausch durch ein orthogonales Lösemittel, welches während der Rotationsbeschichtung auf das Substrat pipettiert wird (siehe Abbildung 3.2 a) und b) in Kapitel 3), stattfindet. Dies könnte einen Einfluss auf die Grenzfläche zwischen elektronenselektiver Kontaktschicht und Absorberschicht haben.

Betrachtet man die Kurzschlussstromdichten⁵ bei einer konstanten Temperatur, so ist ersichtlich, dass alle untersuchten Solarzellen unabhängig der Absorberzusammensetzung nach 147 Minuten einen stabilisierten Photostrom, der maximal um 5 % vom Anfangswert abweicht, aufweisen (siehe Abbildung 6.6). Im Gegensatz dazu tritt unter Temperaturvariationen mit dem zuvor vorgestellten Temperaturzyklus keine Stabilisierung auf. Daher leiden sowohl Zweifachkationen-Perowskit-Solarzellen als auch Dreifachkationen-Perowskit-Solarzellen unter einer durch Temperaturvariationen hervorgerufenen Degradation. Allerdings sind die Kurzschlussströme nach 147 Minuten mit 23 % für Zweifachkationen- und 17 % für Dreifachkationen-Perowskit-Solarzellen weniger stark reduziert als in Zinndioxid-Perowskit-Solarzellen, in denen MAPI-Absorber verwendet werden. Daraus lässt sich schließen, dass eine Veränderung der Absorberzusammensetzung kein geeignetes Mittel zur Vermeidung der Degradation ist. Entsprechend wird die Grenzfläche zwischen der elektronenselektiven Kontaktschicht und dem Absorber nicht derart verändert, dass eine Ansammlung der Ionen vermieden wird.

6.7 Variation der Prozessierungsmethode

Die bisherigen Untersuchungen des Einflusses der selektiven Kontaktschichten und der Absorberzusammensetzung auf die durch Temperaturvariationen hervorgerufene Degradation des Stroms in Perowskit-Solarzellen zeigen, dass mit den klassischen Prozessierungsmethoden keine stabilen Solarzellen mit reinem Titandioxid oder reinem Zinndioxid als elektronenselektive Kontaktschicht möglich sind. Allerdings basieren alle jüngst publizierten Rekordergebnisse in Wirkungsgraden von Perowskit-Solarzellen auf ebendiese elektronenselektive Kontaktschichten [131, 135, 197]. Da bei einem Betrieb unter realen Außenbedingungen nicht nur eine ausreichende Stabilität, sondern auch ein ausreichend großer Wirkungsgrad der Perowskit-Solarzellen für einen rentablen Betrieb notwendig sind (siehe Abbildung 1.1 in der Einleitung), wird im Folgenden versucht, durch eine Veränderung der Prozessierungsmethode die Grenzfläche zwischen der Zinndioxidschicht und dem Absorber so zu verändern dass die Degradation ähnlich wie bei Verwendung einer Fullerschicht unterdrückt wird. Die sequentielle Prozessierung des Perowskits orientiert sich hierbei an einer von Jiang et al. vorgestellten Methode, die für diese Studie weiter optimiert wurde [147].

Bei der einstufigen Prozessierung, die für die Herstellung aller bisher diskutierten Absorber verwendet wurde, wird eine kolloidale Präkursorlösung, die üblicherweise Bleisalze und organische Kationensalze beziehungsweise Caesiumsalze enthält, auf das beschichtete Substrat pipettiert (siehe Abbildung 6.7 a)). Durch eine anschließende Rotationsbeschichtung entsteht ein dünner Perowskitfilm. Oftmals kommt während der Rotationsbeschichtung ein orthogonales Lösemittel zum Einsatz. In der sequentiellen Herstellung von Perowskitschichten wird zunächst eine Bleipräkursorlösung auf das beschichtete Substrat per Rotationsbeschichtung aufgebracht und dieses anschließend erhitzt (siehe Abbildung 6.7 b)). Daraufhin wird eine kationenhaltige Präkursorlösung, die organische Kationensalze enthält, per Rotationsbeschichtung aufgebracht. Diese Kationenlösung diffundiert in die Blei(II)-iodidschicht, wodurch sich der Perowskit bei der sequentiellen Herstellung erst während des zweiten Schrittes formiert. Die Grenzfläche zwischen der elektronenselektiven Kontaktschicht und dem Absorber wird hingegen hauptsächlich vom ersten Prozessie-

⁵Bei diesen Messungen schwankte die Intensität des Solarsimulators erheblich, wodurch die Messungen verrauscht sind. Daher sind für alle verbleibenden Messungen dieses Kapitels geglättete Kurven dargestellt, die mit der Savitzky-Golay-Methode (20 Punkte) erstellt wurden. Eine unbehandelte Messkurve ist in Abbildung D1 im Anhang dargestellt.

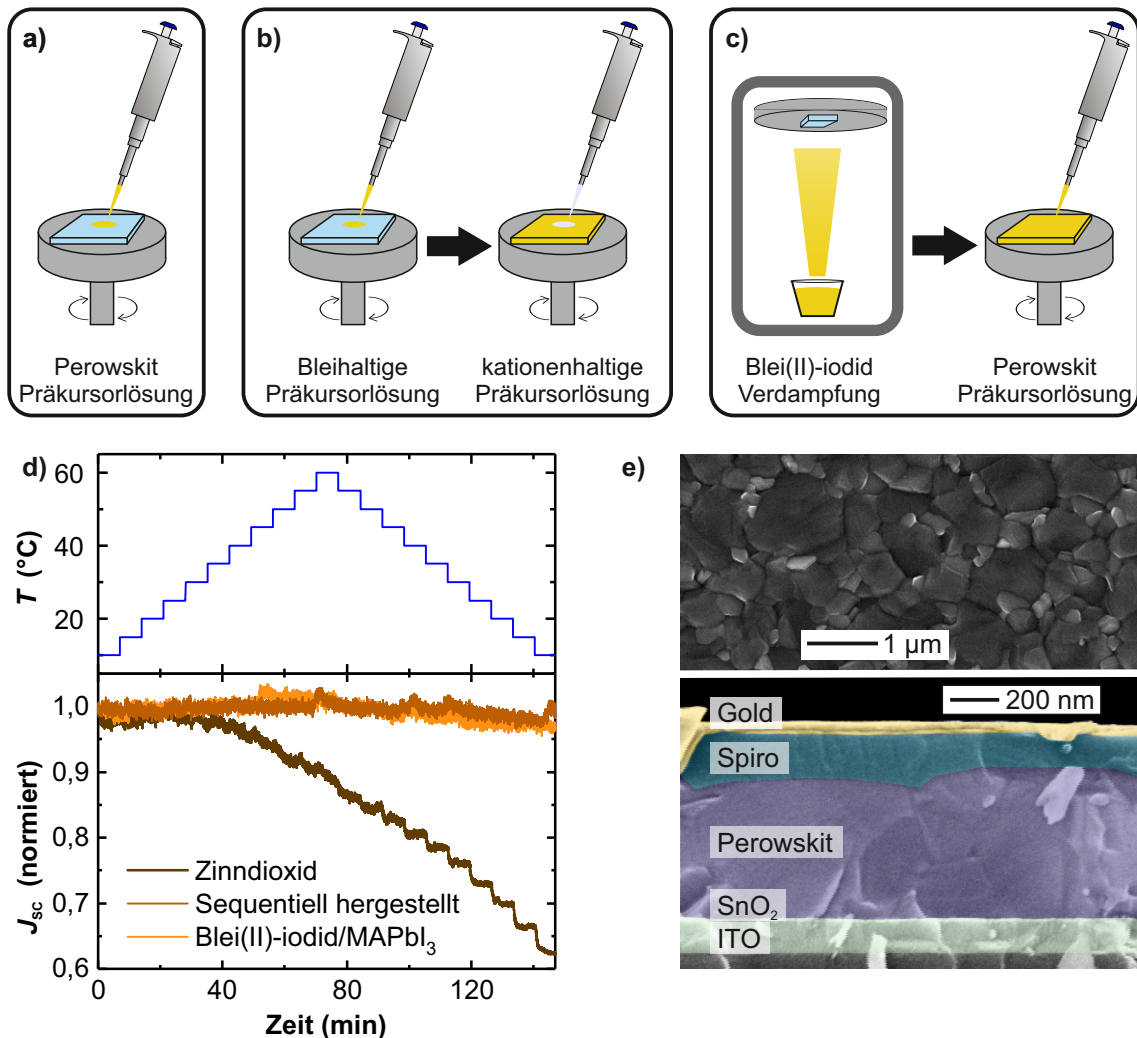


Abbildung 6.7: Einfluss der Prozessierungsmethode auf die durch Temperaturvariationen hervorgerufene Degradation. In den Abbildungen a) und b) sind die unterschiedlichen Herstellungsverfahren eines einstufigen und sequentiellen Prozesses zu sehen. Abbildung c) zeigt die Herstellung einer Blei(II)-iodid/MAPI-Solarzelle, bei der zunächst ein dünner Blei(II)-iodid-Film aufgedampft wird, bevor eine MAPI-Schicht per Rotationsbeschichtung aufgebracht wird. Die Stabilität des Kurzschlussstroms hinsichtlich Temperaturvariationen ist in Abbildung d) zu sehen. Abbildung e) zeigt Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen der sequentiell hergestellten Perowskite bzw. Perowskit-Solarzellen.

rungsschritt beeinflusst, da das zweite Lösemittel keine Bleisalze löst.

In sequentiell hergestellten Perowskit-Solarzellen ist die durch Temperaturvariationen hervorgerufene Degradation im Photostrom nicht oder nur schwach vorhanden. Der Unterschied in der Kurzschlussstromdichte zu Beginn und am Ende der Messung ist marginal (siehe Abbildung 6.7 d)). Da außer dem Absorber alle anderen Schichten in Zinndioxid-Perowskit-Solarzellen und sequentiell hergestellten Perowskit-Solarzellen auf gleiche Weise hergestellt werden, muss das unterschiedliche Verhalten unter Temperaturvariation durch

Unterschiede in der Absorberschicht hervorgerufen werden. Dies könnte einerseits an der unterschiedlichen Zusammensetzung oder andererseits an überschüssigem Blei(II)-iodid an der Grenzfläche zwischen Zinndioxid und dem Absorber liegen. Hierdurch könnten Defekte an dieser Grenzfläche passiviert werden. Aufgrund vorhergehender Untersuchungen mit Zweifachkationen- und Dreifachkationen-Absorbern, erscheint es wahrscheinlicher, dass die veränderte Herstellungsmethode und nicht die Absorberzusammensetzungen für die erhöhte Stabilität verantwortlich ist. Denn die Zusammensetzung der sequentiell hergestellten Absorber unterscheidet sich nur durch einen leicht höheren Methylammonium- und Iod-Anteil von der Zusammensetzung der Zweifachkationen-Absorber (siehe Tabelle 6.1). An der Oberfläche des Absorbers, d. h. an der Grenzfläche zwischen dem Absorber und der lochselektiven Kontaktschicht ist im Rasterelektronenmikroskop allerdings keine Blei(II)-iodidschicht erkennbar (siehe Abbildung 6.7 e)).

Um die Hypothese zu überprüfen, dass überschüssiges Blei(II)-iodid an der Grenzfläche zwischen Zinndioxid und dem Absorber für die erhöhte Stabilität von sequentiell hergestellten Perowskit-Solarzellen verantwortlich ist, wird im Folgenden ein Kontrollexperiment durchgeführt. Hierfür wird eine 15 nm dicke Blei(II)-iodidschicht auf ein mit Zinndioxid beschichtetes Indiumzinnoxidsubstrat thermisch aufgedampft und anschließend eine MAPI-Schicht per Rotationsbeschichtung aufgebracht (siehe Abbildung 6.7 c)). Die somit hergestellten Blei(II)-iodid/MAPI-Perowskit-Solarzellen unterscheiden sich daher ausschließlich durch die Blei(II)-iodidschicht von Zinndioxid-Perowskit-Solarzellen. Tatsächlich deutet dieses Experiment darauf hin, dass die erhöhte Stabilität unter Temperaturvariationen in sequentiell hergestellten Perowskit-Solarzellen durch eine Blei(II)-iodidschicht an der Grenzfläche erklärt werden kann, da auch die Blei(II)-iodid/MAPI Perowskit-Solarzelle eine ähnlich geringe Photostromdegradation aufweist (siehe Abbildung 6.7 c)). Verglichen mit der Reduktion um 40 % in der Zinndioxid-Perowskit-Solarzelle sinkt der Kurzschlussstrom lediglich um 7 % in der Blei(II)-iodid/MAPI-Perowskit-Solarzelle. Diese Ergebnisse stimmen mit der zuvor berichteten geringeren Defektkonzentration in Absorberschichten mit einem Blei(II)-iodidüberschuss überein [382]. Insbesondere wurde über reduzierte Photostromverluste durch überschüssiges Blei(II)-iodid an der Grenzfläche zwischen der elektronenselektiven Kontaktschicht und dem Perowskitabsorber berichtet [383].

Zusammenfassend lässt sich aus der veränderten Prozessierungsmethode festhalten, dass sequentiell hergestellte Perowskit-Solarzellen unter Temperaturvariationen deutlich stabiler sind als mit einem Schritt hergestellte Solarzellen. Die verbesserte Stabilität wird auf eine nicht konvertierte Blei(II)-iodidschicht an der Grenzfläche zwischen der elektronenselektiven Kontaktschicht und dem Absorber zurückgeführt. Da die sequentiell hergestellten Perowskit-Solarzellen zusätzlich aus allen untersuchten Schichtstapeln mit über 21 % die höchsten Wirkungsgrade aufweisen, scheinen diese die vielversprechendsten Kandidaten für eine Anwendung zu sein.

6.8 Performance unter realen Außentemperaturen

Im Rahmen dieses Kapitels konnten mehrere zielführende Ansätze zur Vermeidung der durch Temperaturvariationen hervorgerufenen Degradation demonstriert werden. Um ihre Stabilität unter realen Temperaturschwankungen zu demonstrieren, werden im folgenden Abschnitt die jeweils besten Solarzellen in *p-i-n*-Konfiguration und *n-i-p*-Konfiguration einem in Australien aufgenommenen Temperaturprofil ausgesetzt (siehe Abbildung 6.1). Dieses Temperaturprofil repräsentiert eine zeitliche Komprimierung um den Faktor 4 des heißesten Tages im Jahr 2014. Es weist mit bis zu 10 °C/min deutlich größere Temperaturvariationen und mit einer Spanne von 21 °C bis 75 °C einen deutlich größeren Tempe-

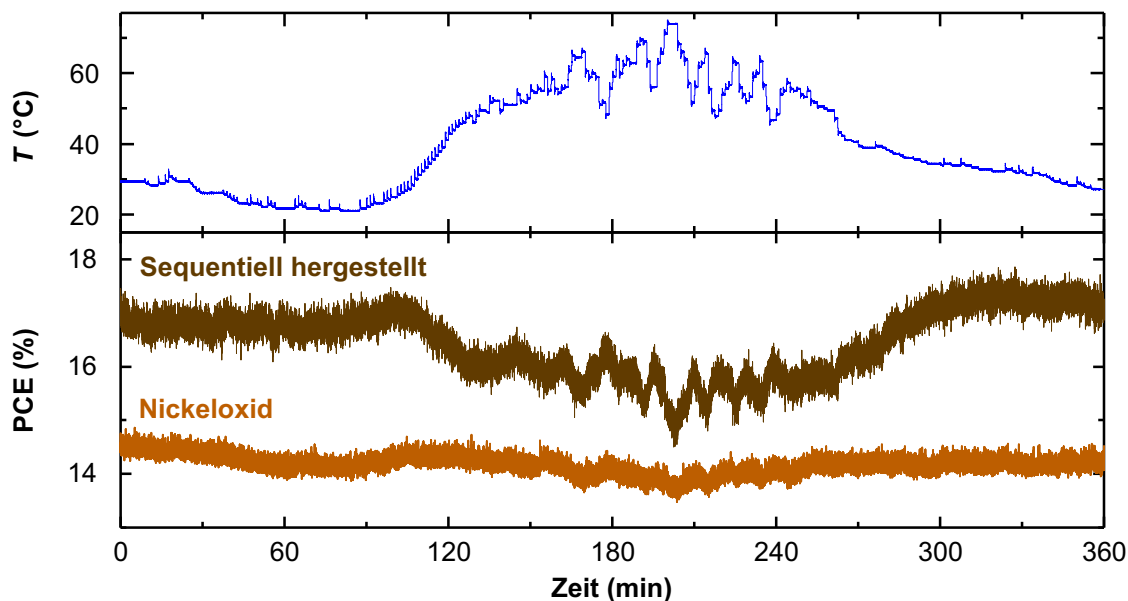


Abbildung 6.8: Stabilität von sequentiell hergestellten und Nickeloxid-Perowskit-Solarzellen, wenn diese dem Temperaturprofil des heißesten Tages 2014 in Alice Springs (Australien) ausgesetzt werden. Beide Perowskit-Solarzellen zeigen im untersuchten Zeitraum keine Anzeichen einer Degradation und weisen zu Beginn und am Ende der Messung vergleichbare Wirkungsgrade auf.

raturbereich auf als das zuvor verwendete Profil aus Belgien. Außerdem sind die Temperaturen mit 29°C für $t = 0\text{ h}$ und 27°C für $t = 6\text{ h}$ zu Beginn und am Ende der Messung vergleichbar. Daher weisen stabile Perowskit-Solarzellen zu Beginn und am Ende der Messungen ähnliche Wirkungsgrade auf. Sowohl die sequentiell hergestellten Perowskit-Solarzellen als auch Nickeloxid⁶-Perowskit-Solarzellen erfüllen dieses Stabilitätskriterium (siehe Abbildung 6.8). Im Fall der sequentiell hergestellten Perowskit-Solarzellen betragen die Wirkungsgrade zu Beginn und am Ende der Messung $17,2\%$ und $17,3\%$. Der geringe Unterschied könnte an den leicht verschiedenen Temperaturen oder möglichen Intensitätsinstabilitäten des Solarsimulators liegen.

Da die Änderungen der Wirkungsgrade sowohl in den Nickeloxid als auch in den sequentiell hergestellten Perowskit-Solarzellen mit der Temperatur reversibel sind, können die Wirkungsgrade in Abhängigkeit von der Temperatur extrahiert werden. Bei der minimalen Temperatur von 21°C beträgt der Wirkungsgrad in sequentiell hergestellten Perowskit-Solarzellen $16,9\%$, bei der maximalen Temperatur von 75°C beträgt er $15,0\%$ (siehe Abbildung 6.9). Dies entspricht einer relativen Veränderung von etwas mehr als 11% , die deutlich geringer als die in kommerziellen Siliziumzellen zu erwartende Reduktion um etwa 23% ist [229]. Im Bereich zwischen 21°C und 35°C steigt der Wirkungsgrad leicht mit der Temperatur, für größere Temperaturen fällt er nichtlinear mit der Temperatur ab. Anhand der Untersuchungen in Kapitel 5 und Berichten aus der Literatur kann davon ausgegangen werden, dass bei geringen Temperaturen die Zunahme des Füllfaktors und bei größeren Temperaturen die Abnahme der Leerlaufspannung und der Kurzschlussstromdichte den

⁶Die Untersuchung der Nickeloxid-Perowskit-Solarzelle wurde im Rahmen der begutachteten Publikation „Efficient All-Evaporated *pin*-Perovskite Solar Cells: A Promising Approach Toward Industrial Large-Scale Fabrication“ [284] durchgeführt.

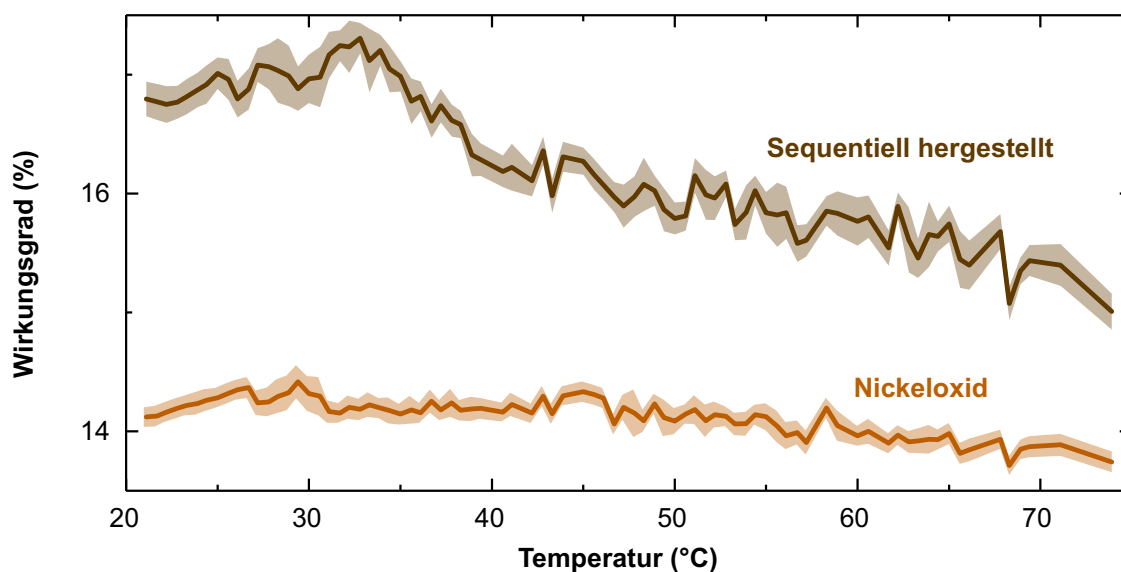


Abbildung 6.9: Wirkungsgrade in Abhängigkeit von der Betriebstemperatur von sequentiell hergestellten und Nickeloxid-Perowskit-Solarzellen. In den Nickeloxid-Perowskit-Solarzellen ist nur eine schwache Abhängigkeit zwischen der Temperatur und dem Wirkungsgrad vorhanden. Die durchgezogenen Linien zeigen den jeweiligen Mittelwert, die Flächen um die Mittelwerte geben die Standardabweichung an.

Wirkungsgrad dominieren [233, 234]. In Nickeloxid-Perowskit-Solarzellen ist die relative Änderung sogar noch geringer; dort beträgt der Wirkungsgrad 14,1 % bei einer Temperatur von 21 °C und 13,8 % bei 75 °C (siehe Abbildung 6.9). Somit ergibt sich eine relative Änderung um weniger als 3 %, oder anders ausgedrückt: Nickeloxid-Perowskit-Solarzellen besitzen im Bereich zwischen 21 °C und 75 °C nahezu den gleichen Wirkungsgrad. Insbesondere im Bereich zwischen 21 °C und 60 °C ist der Wirkungsgrad konstant. Da der Strom sich während der Messung kaum verändert und im vorangegangenen Kapitel für diese Solarzellen ein negativer Temperaturkoeffizient für die Leerlaufspannung bestimmt wurde, müssen die Füllfaktoren in Nickeloxid-Perowskit-Solarzellen mit erhöhten Temperaturen ähnlich stark steigen wie die Leerlaufspannungen abfallen. Insbesondere unausgereifte Solarzellentechnologien profitieren häufig von einer starken Zunahme des Füllfaktors mit der Temperatur [218, 219]. Der Unterschied in der Temperaturabhängigkeit der Wirkungsgrade von sequentiell hergestellten und Nickeloxid-Perowskit-Solarzellen könnte deshalb durch die unterschiedliche Qualität, die sich auch an den unterschiedlich großen Wirkungsgraden bei Raumtemperatur bemerkbar macht, zu erklären sein. Vergleicht man die hier demonstrierte Stabilität unter starken Temperaturschwankungen mit der zuvor beobachteten Degradation um 15 % in Titandioxid-Perowskit-Solarzellen, wenn diese dem Temperaturprofil aus Belgien ausgesetzt werden, so erweisen sich die in diesem Kapitel durchgeführten Veränderungen an den Perowskit-Solarzellen als erfolgreich.

6.9 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel wurden drei verschiedene Lösungsansätze zur Behebung der im vorherigen Kapitel identifizierten Degradation des Stroms in Perowskit-Solarzellen, die durch Temperaturvariationen hervorgerufen wird, untersucht. Die Analyse der Degradationsur-

sache im vorangegangenen Kapitel ergab, dass eine erhöhte Akkumulation von Ionen an den Grenzflächen zwischen den elektronen- und lochselektiven Kontaktschichten und dem Absorber dafür verantwortlich ist. Entsprechend wurden Ansätze zur Veränderung der Grenzflächen erarbeitet. Insgesamt wurden Perowskit-Solarzellen in neun verschiedenen Schichtstapeln evaluiert. Als Ergebnis konnten Perowskit-Solarzellen mit Wirkungsgraden größer als 21 %, die nicht von dieser Degradation betroffen sind, demonstriert werden.

Eine Analyse des Einflusses der elektronen- und lochselektiven Kontaktschichten auf die Degradation ergab, dass vor allem durch Austausch der elektronenselektiven Kontaktschicht die Degradation reduziert werden kann. Die lochselektive Kontaktschicht und die Konfiguration (*p-i-n* oder *n-i-p*) spielen eine untergeordnete Rolle. Insbesondere das Fulleren erwies sich als geeigneter Kandidat zur Vermeidung der Degradation. Eine mögliche Begründung hierfür könnte die Passivierung der durch Ionendiffusion hervorgerufenen Defektzustände an der Grenzfläche zum Perowskit sein. Außerdem reduziert das Fulleren als elektronenselektive Kontaktschicht die Akkumulation von Ionen.

Durch eine Veränderung der Absorberzusammensetzung kann die Degradation hingegen nicht vermieden werden. Sowohl Zweifachkationen- als auch Dreifachkationen-Perowskit-Solarzellen unterscheiden sich im Strom, je nachdem, ob eine konstante Temperatur oder Temperaturvariationen verwendet werden. Allerdings ist die Degradation im Vergleich zum MAPI-Absorber etwas geringer.

Wird hingegen die einstufige Prozessierungsmethode des Perowskitabsorbers durch eine sequentielle Prozessierung ersetzt, so kann eine Stabilität des Stroms hinsichtlich von Temperaturvariationen erreicht werden. Wie ein Kontrollexperiment zeigt, kann diese Stabilität durch eine dünne Blei(II)-iodidschicht zwischen der elektronenselektiven Kontaktschicht und der Absorberschicht repliziert werden. Sequentiell hergestellte Perowskit-Solarzellen besitzen daher, verglichen mit den anderen Schichtstapeln, nicht nur überaus große Wirkungsgrade, sondern auch die notwendige Stabilität, um für einen Betrieb unter realen Außenbedingungen relevant zu sein.

Schließlich konnten mittels eines in Australien aufgenommenen Temperaturprofils, welches einen großen relevanten Temperaturbereich abdeckt und erhebliche Temperaturvariationen aufweist, die in diesem Kapitel erzielten Fortschritte hinsichtlich der Stabilität unter Temperaturvariationen im Vergleich zum vorangegangenen Kapitel demonstriert werden. Sowohl Nickeloxid-Perowskit-Solarzellen als auch sequentiell hergestellte Perowskit-Solarzellen zeigen keinerlei Anzeichen von Degradation über den gemessenen Zeitraum von sechs Stunden.

Die in diesem Kapitel vorgestellten Lösungsstrategien und die erzielten Ergebnisse stellen einen wichtigen Beitrag zur Ermöglichung einer Verwendung von Perowskit-Solarzellen unter realen Außenbedingungen dar. Allerdings müssen, wie bereits in der Motivation und Zielsetzung erwähnt, Solarzellen über deutlich längere Zeiträume stabil sein als hier gezeigt. Daher ist ein wichtiger nächster Schritt die Untersuchung der Stabilität hinsichtlich von Temperaturvariationen über deutlich längere Zeiträume hinweg, die mehrere tausend Stunden umfassen. Zusätzlich ergaben die Untersuchungen aus Kapitel 5, dass die Degradation in Perowskit-Solarzellen durch Feldveränderungen hervorgerufen wird. Eine ähnliche Veränderung kann ebenfalls durch Variation der einfallenden Lichtintensität auf die Solarzelle ausgelöst werden. Entsprechend sollten ebenfalls reale Temperatur-Licht-Zyklen zur Messung der Stabilität unter Bedingungen, die im Freien auftreten würden, durchgeführt werden. Weiterhin zu beachten ist, dass die hier gezeigten sequentiell hergestellten Perowskit-Solarzellen zwar unter Temperaturvariationen stabil sind, allerdings wahrscheinlich unter konstant erhöhten Temperaturen einer permanenten Degradation ausgesetzt sind, da das

instabile Material Spiro-MeOTAD als lochselektive Kontaktschicht verwendet wird. Zusätzlich enthält dieser Absorber einen geringen Anteil an Methylammonium und ist daher unter Berücksichtigung der Ergebnisse der kationenabhängigen intrinsischen thermischen Stabilität aus Kapitel 4 bei einer kontinuierlichen Temperatur von 85 °C unter Umständen nicht stabil. Eine sinnvolle Synthese der intrinsischen thermischen Stabilität und der Stabilität unter Temperaturvariationen könnte deshalb die Verwendung der intrinsisch stabilsten Formamidinium-Caesium-Absorber (FACs) mit Fulleren als elektronenselektive Kontaktschicht sein. Aus diesem Grund werden im anschließenden Kapitel ebendiese Perowskit-Solarzellen sowohl Temperaturvariationen als auch Lichtvariationen und einer Kombination aus diesen ausgesetzt.

Kapitel 7

ERWEITERTER AUSBLICK: REALE TEMPERATUR-LICHT-ZYKLEN IN PEROWSKIT-SOLARZELLEN

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der vergangenen drei Kapitel kombiniert und ein erster Ausblick über zukünftige Untersuchungen zur Stabilität von Perowskit-Solarzellen unter realen Betriebsbedingungen gegeben. Hierfür werden die Solarzellen mit erhöhten Temperaturen, Temperaturvariationen, Lichtvariationen und gleichzeitigen Temperatur- und Lichtvariationen betrieben. Die in diesem erweiterten Ausblick erarbeitete Methodik zeigt die für eine systematische Studie¹ notwendigen Schritte auf. Gleichzeitig werden erste Ergebnisse diskutiert.

¹Die Ausarbeitung der Methodik für diese Studie und die Durchführung der Experimente erfolgte in Kollaboration mit Wenya Song vom imec, Belgien.

7.1 Motivation und Zielsetzung

Unter realen Außenbedingungen müssen die Wirkungsgrade in Metall-Halogenid-Perowskit-Solarzellen sowohl unter Temperatur- als auch Lichtvariationen über mehrere Jahre stabil sein. In Kapitel 4 wurde bereits gezeigt, dass die intrinsische thermische Stabilität von der Zusammensetzung des Absorbers abhängt. In fast allen der geläufigen Absorberzusammensetzungen konnte eine thermisch induzierte Zersetzung nachgewiesen werden. Als intrinsisch am stabilsten im Hinblick auf eine thermische Belastung wurden Perowskite mit einer Kombination aus Formamidinium (FA) und Caesium (Cs) als A-seitige Kationen identifiziert.

In den Kapiteln 5 und 6 konnte außerdem gezeigt werden, dass je nach Aufbau der Perowskit-Solarzellen eine Reduktion der Wirkungsgrade beim Betrieb mit Temperaturvariationen auftreten kann [272,273,274]. Diese Reduktion entsteht durch die Ansammlung von Ionen an den Grenzschichten zwischen der elektronenselektiven Kontaktschicht und dem Absorber. Anders als bei der intrinsischen thermischen Stabilität hat die Wahl der Absorberzusammensetzung nur einen geringen Einfluss auf die Degradation, die durch Temperaturvariationen verursacht wird. Dem hingegen spielt die elektronenselektive Kontaktschicht und die Grenzfläche zwischen dieser und dem Absorber eine übergeordnete Rolle.

Zur Rolle von Licht im Hinblick auf die Degradation beim Betrieb von Perowskit-Solarzellen gibt es derzeit mehrere Untersuchungen. Ein wichtiger Aspekt hierbei ist die durch Ultraviolettstrahlung hervorgerufene Degradation der elektronen- oder lochselektiven Kontaktschichten [184, 384, 385]. Außerdem gibt es mehrere Berichte über eine Reduktion des Wirkungsgrads von Perowskit-Solarzellen die bei Raumtemperatur unter kontinuierlicher Beleuchtung betrieben werden [180, 181]. Diese Reduktion wird in der Regel der Ionenmigration zugeschrieben, da sie im Dunkeln innerhalb mehrerer Stunden reversibel ist. Vermieden werden kann dieser Effekt, ähnlich wie die Degradation durch Temperaturvariationen, über den Austausch der elektronen- und lochselektiven Kontaktschichten [377]. Hinzu kommt eine Degradation, die durch die Kombination aus Licht und erhöhten Temperaturen hervorgerufen wird [265, 386]. Diese hängt vom Kontaktmaterial und der Absorberzusammensetzung ab. Ähnlich wie bei der intrinsischen thermischen Stabilität wurde auch hier von einer Kombination aus Formamidinium und Caesium als optimale Besetzung der A-seitigen Kationen berichtet [265].

Neben der konstanten Beleuchtung ist aufgrund der Untersuchungen in den Kapiteln 5 und 6 auch ein Einfluss von Variationen der Bestrahlungsstärke, also des Lichts, auf manche Perowskit-Solarzellen denkbar. Denn der Degradationsmechanismus, der zur Reduktion der Wirkungsgrade führt, tritt wegen den Änderungen der elektrischen Felder in den Perowskit-Solarzellen auf. Im Hinblick auf die Theorie der Solarzellen ist ebenfalls von einer Veränderung des eingebauten elektrischen Feldes bei einer Veränderung der Bestrahlungsstärke auszugehen. Aufgrund der erheblichen experimentellen Herausforderungen bei der Variation der Lichtintensität² gibt es derzeit noch keine Studien über den Effekt von reinen Variationen der Bestrahlungsstärke auf den Wirkungsgrad von Perowskit-Solarzellen. Allerdings wurden bereits Perowskit-Solarzellen mit realen Temperatur-Licht-Zyklen betrieben [387].

Ziel der Untersuchung ist es, die in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse mit aktuellen Forschungsergebnissen aus der Literatur zu kombinieren, um eine Perspektive für Perowskit-Solarzellen, die über einen Zeitraum von mehreren tausend Stunden stabil sind,

²Die meisten Solarsimulatoren werden mit Xenon-Gasentladungslampen betrieben und können nicht gedimmt werden.

aufzuzeigen. Neben der Ausarbeitung einer systematischen Methodik, durch die zwischen unterschiedlichen Degradationsursachen unterschieden werden kann, steht auch die Wahl der Materialien und der Schichtfolge der Perowskit-Solarzelle im Fokus. Durch erste Vor-experimente wird die Vorgehensweise demonstriert. Diese Vorarbeiten stellen die Grundlage für eine hierauf folgende, systematische Untersuchung der Verlustmechanismen in Perowskit-Solarzellen unter realen Temperatur-Licht-Zyklen dar.

7.2 Methodik

Zur Untersuchung der Stabilität des Wirkungsgrads im Hinblick auf Temperatur- und Lichteffekte werden vier verschiedene Szenarien verwendet. Diese sind in Abbildung 7.1 dargestellt. Alle Experimente haben gemeinsam, dass die Solarzellen jeweils für 6 h beleuchtet ($\hat{=}$ Tag) und im Anschluss für 18 h im Dunkeln ($\hat{=}$ Nacht) aufbewahrt werden. Anschließend wird diese Messung drei mal wiederholt, sodass insgesamt über vier Zyklen gemessen wird. Durch diese Tag-Nacht-Zyklen können reversible Verluste von irreversiblen Verlusten unterschieden werden. Die Solarzellen werden ausschließlich zur Vermessung der Wirkungsgrade unter Beleuchtung kontaktiert. Zunächst wird die Stabilität bei konstanter Temperatur und konstanter Beleuchtung (siehe Abbildung 7.1 a)) betrachtet. Hierfür wird eine Temperatur von $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ gewählt, da bei dieser eine intrinsische thermische Degradation aller verwendeten Materialien ausgeschlossen werden kann. Die Bestrahlungsstärke entspricht den Standardtestbedingungen (1000 W/m^2). Anschließend wird die Stabilität unter Temperaturvariationen bei konstanter Beleuchtung untersucht (siehe Abbildung 7.1 b)). Hierfür wird ein Temperaturprofil³, das am 23. Juli 2016 zwischen 11:35 Uhr und 17:35 Uhr in einer polykristallinen Solarzelle in Alice Springs in Australien aufgenommen wurde, verwendet. Der Temperaturbereich zwischen $23,9\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $61,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ ist nahezu deckungsgleich mit dem Bereich zwischen Standardtestbedingungen ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$) und der zuvor verwendeten konstanten Temperatur ($60\text{ }^{\circ}\text{C}$). Anschließend wird komplementär der Einfluss von Variationen der Bestrahlungsstärke auf die Perowskit-Solarzellen untersucht (siehe Abbildung 7.1 c)). Hierfür werden die entsprechenden Beleuchtungsdaten desselben Tages am selben Ort herangezogen. Die Bestrahlungsstärken wurden hierbei derart normiert, dass die maximale Bestrahlungsstärke dem Wert der Standardtestbedingungen von 1000 W/m^2 entspricht. Aufgrund der spektralen Ungenauigkeit des Solarsimulators bei geringen Intensitäten werden alle Werte unterhalb von 100 W/m^2 auf ebendiesen Wert angehoben. Schließlich werden die Solarzellen sowohl mit Temperatur- als auch Lichtvariationen betrieben (siehe Abbildung 7.1 d)). Die verwendeten Temperatur- und Bestrahlungsstärkeprofile sind dieselben wie zuvor.

Als Leuchtquelle wird für diese Experimente ein LED Solarsimulator verwendet. Zunächst werden die notwendigen Leistungen für die einzelnen LEDs in Abhängigkeit der gewünschten Bestrahlungsstärken im Bereich zwischen 100 W/m^2 und 1000 W/m^2 in Schritten von 100 W/m^2 bestimmt. Die einzustellenden Leistungswerte für Bestrahlungsstärken zwischen diesen Messpunkten werden durch eine lineare Extrapolation bestimmt. Die relative wellenlängenabhängige spektrale Bestrahlungsstärke bleibt unverändert. Alle Messungen finden in einer Stickstoffatmosphäre statt.

Da sich der Punkt maximaler Leistung der Solarzelle mit veränderter Temperatur und Bestrahlungsstärke verschieben kann, ist zur Vermessung der Wirkungsgrade das in Abschnitt 3.2.1 beschriebene MPP-Tracking notwendig. Die Messung erfolgt mit der in Abbildung 3.3 dargestellten Methode der Lastsprünge. Als zeitlicher Abstand eines Intervalls

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

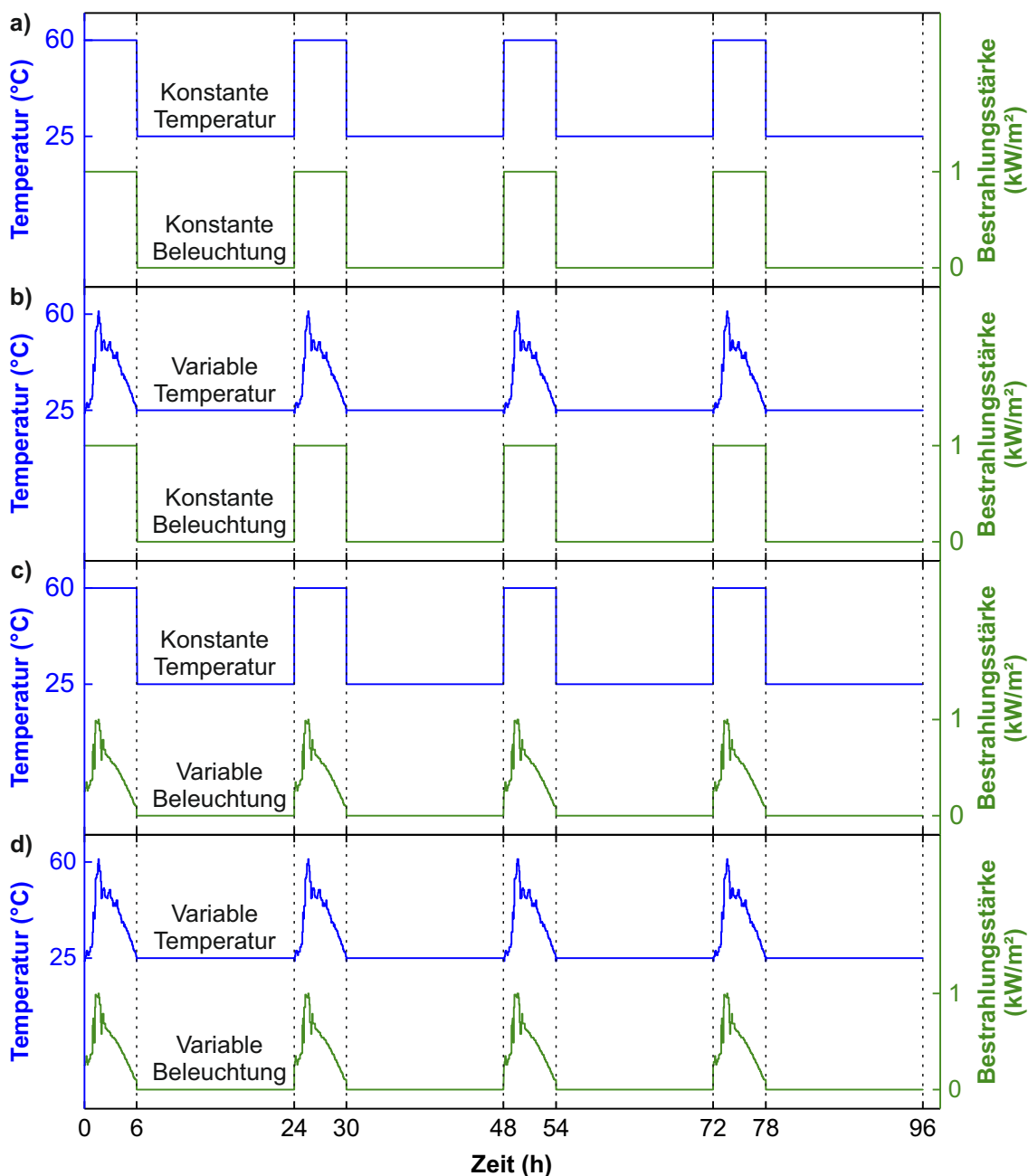


Abbildung 7.1: Charakterisierungen zur Bestimmung der Stabilität von Perowskit-Solarzellen wenn diese mit Temperatur- und Lichtzyklen betrieben werden. Zunächst werden die Solarzellen mit konstanten Temperaturen und Bestrahlungsstärken betrieben (a). Dann folgt eine Untersuchung der Stabilität unter Temperaturvariationen (b). Anschließend wird die Stabilität hinsichtlich Variationen in der Bestrahlungsstärke untersucht (c). Schließlich werden die Solarzellen gleichzeitig Temperatur- und Lichtvariationen ausgesetzt (d).

Δt werden 7 s gewählt, die Anzahl der Messpunkte beträgt 5 und die Wartezeit nach einer Störung ist 1 s. Durch diese vergleichsweise langen Abstände kann der Einfluss transienter Effekte, die durch Veränderung der angelegten Spannung auftreten, vermieden werden.

Als Schichtstapel⁴ wird $\text{SnO}_2/\text{PCBM}/\text{FA}_{0,9}\text{Cs}_{0,1}\text{PbI}_{2,865}\text{Br}_{0,135}/\text{Spiro-MeOTAD}$ mit [6,6]-Phenyl- C_{61} Buttersäuremethylester (PCBM) auf einem mit Indiumzinnoxid beschichteten Glassubstrat und mit Goldelektroden gewählt. Dieser enthält eine Fullerenderivatschicht zwischen der elektronenselektiven Schicht Zinndioxid (SnO_2) und der Perowskit-schicht. Somit ist eine Degradation des Wirkungsgrads durch Temperaturvariationen aufgrund der Ergebnisse des vorangegangenen Kapitels unwahrscheinlich. Außerdem ist im Hinblick auf die intrinsische thermische Stabilität der optimale Absorber gewählt. Eine Degradation durch Ultraviolettstrahlung ist aufgrund der Wahl der elektronenselektiven Kontaktschicht unwahrscheinlich. Für jede Messung wird eine unterschiedliche Perowskit-Solarzelle verwendet.

7.3 Wirkungsgrad unter realen Temperatur-Licht-Zyklen

In diesem Abschnitt werden die zeitabhängigen Kennwerte der Perowskit-Solarzellen, die mit verschiedenen Temperatur- und Beleuchtungsprofilen betrieben wurden, verglichen. Wird die Perowskit-Solarzelle bei konstanter Beleuchtung und einer konstanten Temperatur⁵ von 60°C betrieben (entspricht dem in Abbildung 7.1 a) gezeigten Fall), so findet während der Messung weder eine permanente noch eine temporäre Degradation statt (siehe Abbildung 7.2 a). Innerhalb der ersten Minuten der Messung nimmt der Wirkungsgrad aufgrund einer Reduktion des Photostroms ab. Dies lässt sich aus der abnehmenden Leistung und der gleichbleibenden Spannung am Punkt maximaler Leistung in Abbildung 7.2 b) und c) ablesen. Da beim Betrieb von Perowskit-Solarzellen bei Raumtemperatur über vergleichbare reversible Reduktionen des Photostroms berichtet wurden, ist davon auszugehen, dass die Ursache dieselbe ist [180, 181]. Entsprechend wird angenommen, dass anfangs eine Ionenmigration stattfindet.

Wie bereits aus den Ergebnissen des vorherigen Kapitels zu erahnen war, ist ebenfalls, im Fall von Temperaturvariationen bei gleichbleibender Beleuchtung (entspricht dem in Abbildung 7.1 b) gezeigten Fall), keine Degradation im Wirkungsgrad der Perowskit-Solarzelle vorhanden (siehe Abbildung 7.2 a)). Die temperaturabhängige Veränderung der Leerlaufspannung ist anhand des Verlaufs der Spannung am Punkt maximaler Leistung zu erkennen (siehe Abbildung 7.2 a)). Falls ein positiver Temperaturkoeffizient des Füllfaktors, wie bei der in Abbildung 6.9 dargestellten Nickeloxid-Perowskit-Solarzelle, vorliegen sollte, ist dieser betragsmäßig deutlich geringer als der negative Temperaturkoeffizient der Leerlaufspannung.

Wird die Perowskit-Solarzelle mit einer konstanten Temperatur von 60°C und einer variablen Beleuchtung betrieben (entspricht dem in Abbildung 7.1 c) gezeigten Fall), so treten während den jeweils sechsstündigen Messungen reversible relative Reduktionen im Wirkungsgrad von bis zu 10 % auf (siehe Abbildung 7.2 a)). Nachdem die Solarzelle für 18 h bei Raumtemperatur im Dunkeln gelagert wurde, ist der ursprüngliche Wirkungsgrad wiederhergestellt. Die Verluste werden hauptsächlich durch eine sinkende Spannung am Punkt maximaler Leistung hervorgerufen (siehe Abbildung 7.2 b)) und treten unmittelbar nach Beleuchtung mit der maximalen Bestrahlungsstärke auf. Als mögliche Ursachen für eine Verschiebung der Spannung am Punkt maximaler Leistung kommen sowohl eine

⁴Die in diesem Kapitel verwendeten Solarzellen wurden von Wenya Song am imec hergestellt.

⁵Die Messung bei konstanter Beleuchtung und konstanter Temperatur wurde von Wenya Song am imec durchgeführt.

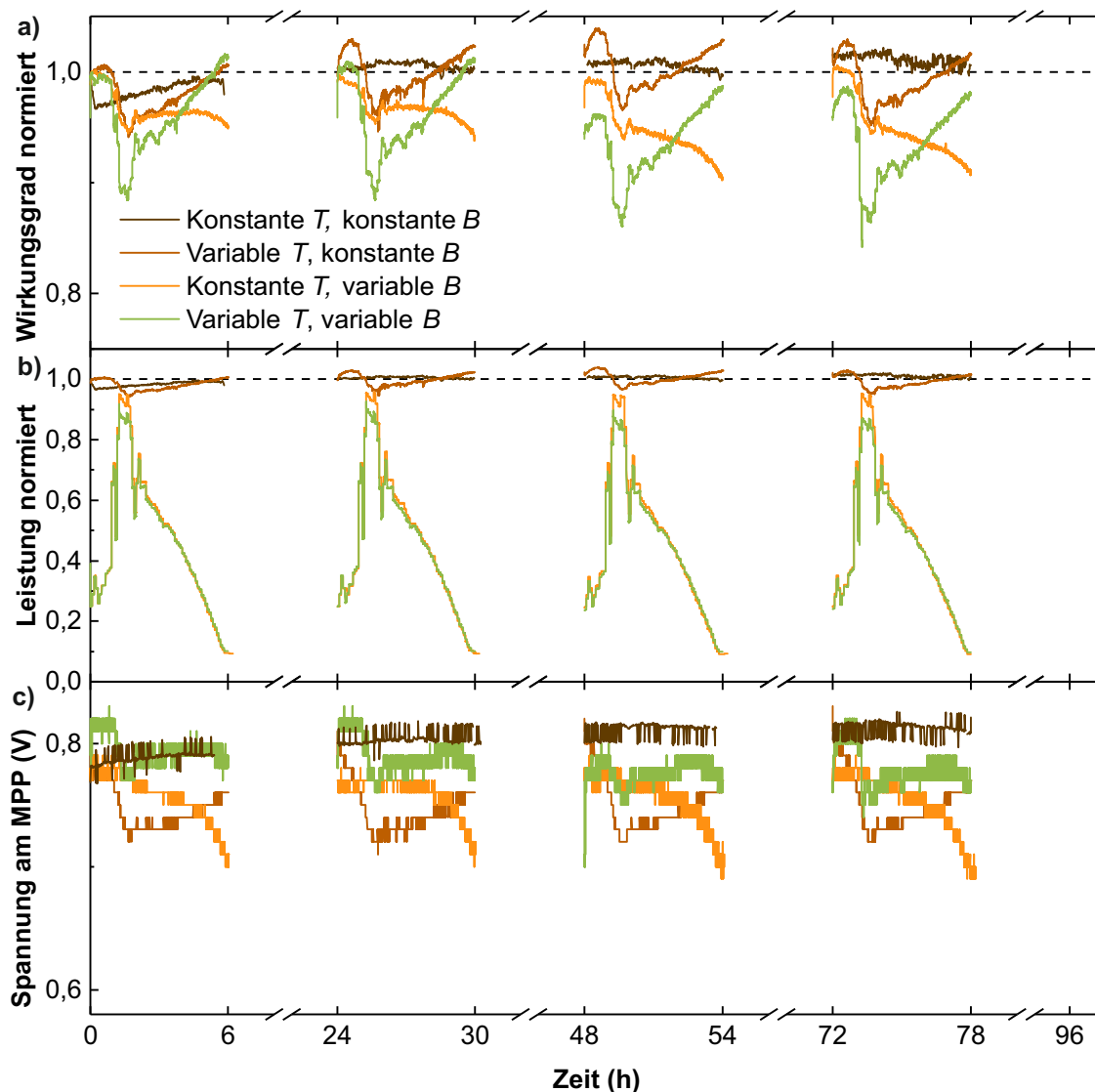


Abbildung 7.2: Normierter Wirkungsgrad (a), normierte Leistung (b) und Spannung am Punkt maximaler Leistung (c) von Perowskit-Solarzellen, die mit verschiedenen Temperatur- (T) und Beleuchtungsprofilen (B) betrieben werden. Die verwendeten Temperaturen und Bestrahlungsstärken sind in Abbildung 7.1 dargestellt. Die Wirkungsgrade sind auf den stabilisierten Wirkungsgrad der ersten fünf Minuten normiert. Zur Normierung der Leistung wurden die aus den stabilisierten Wirkungsgraden extrahierten Leistungen unter Standardtestbedingungen verwendet.

reduzierte Leerlaufspannung als auch ein reduzierter Füllfaktor in Betracht. Entsprechend sind detailliertere Untersuchungen zur Bestimmung der Ursache dieser Reduktion notwendig. Verglichen mit der Stabilität des Wirkungsgrads bei kontinuierlicher Beleuchtung und konstanter Temperatur, lässt sich somit ein negativer Einfluss von Variationen der Beleuchtung auf den Wirkungsgrad bei einer Temperatur von $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ festhalten.

Nachdem zuvor die Temperatur- und Lichtvariationen separat betrachtet wurden, wird im Folgenden der reale Fall behandelt. Bei einem realen Betrieb der Solarzelle ist sowohl

von einer zeitlichen Veränderung der Bestrahlungsstärke als auch der Temperatur der Solarzelle (entspricht dem in Abbildung 7.1 d) gezeigten Fall), die auch durch die Bestrahlungsstärke beeinflusst wird, auszugehen. Anders als im Fall von reinen Veränderungen der Beleuchtung, ist in der Perowskit-Solarzelle bei gleichzeitiger Variation von Temperatur- und Beleuchtung keine reversible Degradation vorhanden (siehe Abbildung 7.2 a)). Allerdings liegt eine leichte irreversible Degradation zwischen den Messtagen vor. Interessanterweise ist die Spannung am Punkt maximaler Leistung während der Messung nahezu konstant (siehe Abbildung 7.2 c). Betrachtet man die Temperatur- und Lichtprofile aus Abbildung 7.1 d), so erkennt man, dass die Zelltemperatur in den hier verwendeten Profilen hauptsächlich durch die Bestrahlungsstärke beeinflusst wird. Entsprechend ist die Temperatur bei maximaler Bestrahlungsstärke am höchsten und umgekehrt. Daher finden bei gleichzeitiger Variation der Temperatur und der Beleuchtungsstärke zwei konkurrierende Effekte hinsichtlich der Leerlaufspannung, die im Abschnitt 2.3 thematisiert wurden, statt. Einerseits steigt die Leerlaufspannung mit sinkender Temperatur aufgrund der abnehmenden nichtstrahlenden Rekombination. Andererseits ist der Kurzschlussstrom bei geringerer Bestrahlungsstärke kleiner, wodurch auch die Leerlaufspannung abnimmt. Überlagern sich die Effekte mit den in Abbildung 7.1 d) gezeigten Profilen, so kompensieren sie sich für die gewählten Temperatur- und Lichtprofile nahezu.

7.4 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel wurden die Resultate aus den Kapiteln 4, 5 und 6 zum Anlass genommen, einen möglichst stabilen Schichtstapel für Perowskit-Solarzellen zu definieren. Die Stabilität der Wirkungsgrade der Perowskit-Solarzellen wurde dann hinsichtlich Temperatur- und Beleuchtungsbedingungen untersucht. Es wurden vier Fälle unterschieden: 1) Sowohl die Temperatur als auch die Beleuchtung wird über den Messzeitraum konstant gehalten; 2) Die Temperatur wird variiert, die Beleuchtung bleibt konstant; 3) Die Temperatur wird konstant gehalten, die Bestrahlungsstärke variiert während der Messung; 4) Sowohl die Temperatur als auch die Bestrahlungsstärke werden während der Messung variiert. Für die Temperatur- und Lichtprofile wurden reale Profile eines Siliziummoduls verwendet. Im Fall einer konstanten Temperatur von 60 °C und Lichtvariationen treten reversible Verluste im Wirkungsgrad auf. Dieses Phänomen, welches von der Bestrahlungsstärke abhängt und nur bei reinen Lichtvariationen auftritt, sollte in einem weiteren Experiment detailliert untersucht werden. Insbesondere sollten die Veränderungen der Leerlaufspannung und des Füllfaktors durch die Lichtvariationen analysiert werden. Die Untersuchung zeigt außerdem, dass der Wirkungsgrad unter realen Temperatur-Licht-Zyklen anders beeinflusst wird als unter reinen Licht- oder Temperaturzyklen. Entsprechend ist für zukünftige Betrachtungen der Langzeitstabilität von Perowskit-Solarzellen die gleichzeitige Variation beider Einflussfaktoren empfehlenswert, da diese den realen Gegebenheiten am ehesten entspricht. Aufgrund der gezeigten Stabilität der in diesem Kapitel verwendeten Perowskit-Solarzellen unter Temperatur-Licht-Variationen über einen Zeitraum von 4 Tagen wird dieser Schichtstapel für zukünftige Untersuchungen empfohlen.

Die hier gezeigten Experimente bilden die Grundlage für zukünftige Untersuchungen zur Bestimmung der Energieausbeute unter realen Betriebsbedingungen in Perowskit-Solarzellen. Hierfür wird derzeit ein neuer Stabilitätsmessaufbau am Lichttechnischen Institut aufgebaut. Dieser wird die gleichzeitige Vermessung von bis zu 64 Perowskit-Solarzellen für Zeiträume von mehreren 1000 h bei simultaner Variation der Temperatur und der Beleuchtungsstärke ermöglichen. Entsprechend können die Veränderungen nicht nur statistisch belegt, sondern auch verschiedene Schichtstapel gleichzeitig untersucht wer-

den. In Frage kommen insbesondere der in diesem Kapitel vorgestellte Schichtstapel sowie Perowskit-Solarzellen mit rein anorganischen elektronen- und lochselektiven Kontaktschichten. Außerdem wird die Integration zusätzlicher Diffusionsbarrieren zwischen der metallischen Kontaktschicht und dem Perowskit empfohlen, um die Langzeitstabilität weiter zu erhöhen. Ziel dieser weiteren Untersuchungen sollte einerseits die Bestimmung der zu erwartenden Energieausbeute und die für einen Betrieb in Stapelsolarzellen relevanten Veränderungen unter Temperatur-Licht-Zyklen sein. Hierzu gehört die Veränderung der Spannung am Punkt maximaler Leistung und der Strom an ebendiesem. Andererseits gilt es weiterhin, Perowskit-Solarzellen zu finden, die unter realen Bedingungen für mehrere 1000 h stabil sind.

Neben der Variation der Bestrahlungsstärke wäre ein weiterer empfehlenswerter Schritt zur Simulation realistischer Betriebsbedingungen die spektrale Veränderung des Lichts über den Tag hinweg. Dies lässt sich sowohl mit dem neu eingerichteten Messaufbau als auch mit dem in diesem Kapitel verwendeten LED Solarsimulator realisieren. Dieser besitzt ein eingebautes Spektrometer als Feedback.

Kapitel 8

ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Metall-Halogenid-Perowskite stellen aufgrund ihrer optoelektronischen Eigenschaften und der einfachen Prozessierbarkeit aus der flüssigen Phase eine der derzeit meist untersuchten Materialklassen dar. Insbesondere als womöglich kostengünstigere Alternative zur siliziumbasierten Photovoltaik wird diesen Perowskiten aufgrund der Notwendigkeit einer Umstrukturierung des Energiesektors derzeit viel Aufmerksamkeit zuteil. Mit Rekordwirkungsgraden von mehr als 25 % sind Perowskit-Solarzellen bereits heute ähnlich effizient wie monokristalline Silizium-Solarzellen. Allerdings erschweren derzeit sowohl die limitierte Aufskalierbarkeit der verwendeten Herstellungsmethoden als auch die nicht vorhandene Langzeitstabilität eine Kommerzialisierung dieser Technologie. Im Rahmen dieser Arbeit wird auf unterschiedliche limitierende Faktoren im Hinblick auf die thermische Stabilität von Perowskit-Solarzellen eingegangen und es werden Lösungsstrategien demonstriert. Zu den untersuchten Aspekten gehört die intrinsische thermische Stabilität der Absorber und die Stabilität von Perowskit-Solarzellen wenn diese mit Temperaturvariationen betrieben werden.

8.1 Zusammenfassung und Fazit

Die intrinsische thermische Stabilität von Perowskit-Dünnschichten wurde in Kapitel 4 thematisiert (vergleiche Zielsetzungen 1 und 2 in Abschnitt 1.2). Hierbei wurde der Fokus auf die A-seitigen Kationen gelegt. Die systematische Untersuchung ergab, dass Absorber, die Methylammonium enthalten, im Fall einer thermischen Belastung bei 85 °C intrinsisch weniger stabil sind als Absorber ohne Methylammonium. Die durch die thermische Belastung verursachte Zersetzung der Absorber führt zu einer Abnahme der Schichtdicke, die wiederum zu einer größeren Transmission der Dünnschichten führt. Entsprechend ist die Absorption in diesen Dünnschichten reduziert. Gleichzeitig bildet sich vermehrt Blei(II)-iodid in allen methylammoniumhaltigen Absorbern mit zunehmender Dauer der thermischen Belastung bei 85 °C. Dem hingegen reduziert sich die Anzahl an Stickstoffatomen an der Oberfläche mit fortlaufender thermischer Belastung. Entsprechend wird gefolgert, dass Zersetzungsprodukte des Methylammoniums aus den Absorbern austreten, womit die Zersetzung irreversibel ist. Weiterhin wurde gezeigt, dass bei Mischkationenabsorbern aus Methylammonium und Formamidinium hauptsächlich die Stickstoffatome des Methylammoniums die Oberfläche verlassen und somit die geringe intrinsische Stabilität explizit durch Methylammonium verursacht wird. Methylammoniumfreie Absorber sind unter thermischer Belastung bei 85 °C intrinsisch deutlich stabiler als methylammoniumhaltige Absorber. Den-

noch wurden sowohl für Formamidiniumbleiiodid- (FAP) als auch für Formamidinium-Caesium-Bleiiodid-Absorber (FACs) Degradationen nachgewiesen, die entweder zu einer reduzierten Absorption oder zur Bildung von Blei(II)-iodid führen. Entsprechend wird die weitere chemische Stabilisierung der Perowskite, die beispielsweise durch die Hinzugabe von Additiven erfolgen kann, für zukünftige Untersuchungen empfohlen. Hinsichtlich der Wirkungsgrade von Perowskit-Solarzellen, deren Absorber für 500 h bei 85 °C thermisch belastet wurden, konnte gezeigt werden, dass in FAP- und FACs-Perowskit-Solarzellen kein Unterschied zwischen thermisch belasteten Absorbieren und nicht belasteten Absorbieren vorliegt. Im Fall von FACs-Perowskit-Solarzellen ist selbst nach 1000 h keine Veränderung des Wirkungsgrads vorhanden, weshalb eine eindeutige Empfehlung für diese Absorberzusammensetzung in zukünftigen Untersuchungen ausgesprochen wird. Die in dieser Studie erzielte intrinsische Stabilität stellt einen wichtigen Meilenstein auf dem Weg zur Herstellung von thermisch stabilen Perowskit-Solarzellen dar.

Der Einfluss von Temperaturveränderungen auf verschiedene photovoltaische Kenngrößen in Perowskit-Solarzellen wurde in Kapitel 5 untersucht. Hierbei wurde zunächst der Temperaturkoeffizient der Leerlaufspannung bestimmt und mit anderen Photovoltaiktechnologien verglichen (vergleiche Zielsetzung 3 in Abschnitt 1.2). Der bestimmte Temperaturkoeffizient von $-1077 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ ist betragsmäßig deutlich geringer als die Temperaturkoeffizienten in Silizium- ($\approx -3000 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$) und Galliumarsenidsolarzellen ($\approx -2200 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$) [232, 348]. Daher wird die Leerlaufspannung in Perowskit-Solarzellen mit steigender Temperatur weniger stark reduziert als die Leerlaufspannung in konventionellen Solarzellen. Da üblicherweise in Solarzellen die Veränderung des Wirkungsgrads mit der Temperatur zu großen Teilen durch die Veränderung der Leerlaufspannung beeinflusst wird, deutet dieses Ergebnis auf potentiell geringere Reduktionen des Wirkungsgrads in Perowskit-Solarzellen bei hohen Temperaturen hin. Weiterhin wurde gezeigt, dass aufgrund des transienten Verhaltens unter Kurzschluss eine zuverlässige Bestimmung des Temperaturkoeffizienten des Kurzschlussstromes in den verwendeten Solarzellen unmöglich ist. Darüber hinaus wurde ein neuartiger Degradationsmechanismus identifiziert und analysiert. Diese Degradation tritt ausschließlich beim Betrieb der Perowskit-Solarzellen mit Temperaturvariationen auf und ist bei konstanten Temperaturen nicht vorhanden. Es wurde gezeigt, dass die Degradation im Strom der Solarzellen von der angelegten Spannung abhängt und unter kontinuierlicher Beleuchtung im Leerlauf umkehrbar ist. Ein Vergleich dieser Degradation mit anderen Effekten in Perowskit-Solarzellen, über die bei raschen Veränderungen der angelegten Spannung berichtet wurde, deutet auf eine Ansammlung von Ionen an den Grenzflächen zwischen den elektronen- und lochselektiven Kontaktschichten und der Perowskitschicht als Degradationsursache hin (vergleiche Zielsetzung 4 in Abschnitt 1.2). Im Hinblick auf eine Anwendung von Perowskit-Solarzellen stellt diese Degradation eine große Herausforderung dar, da Temperaturvariationen beim Betrieb unvermeidbar sind. Um die Notwendigkeit einer Vermeidung dieser Degradation zu demonstrieren, wurde eine Perowskit-Solarzelle mit einem realen Temperaturprofil betrieben. Die relative Reduktion des Wirkungsgrads um 15 % innerhalb von 4 h unterstreicht die Signifikanz der folgenden Studie.

Um die Degradation, die durch Temperaturvariationen hervorgerufen wird, zu vermeiden, wurden in Kapitel 6 drei verschiedene Lösungsansätze getestet. Diese Ansätze ergeben sich aus der zuvor beschriebenen Degradationsursache. Sie umfassen einen Austausch der selektiven Kontaktschichten, eine Variation der Absorberzusammensetzung und eine Veränderung der Abscheidung der Absorber. Anhand dieser Untersuchung wurde gezeigt, dass die Degradation hauptsächlich von der Grenzfläche zwischen der elektronenselektiven

Kontaktschicht und dem Perowskit beeinflusst wird. Vermeiden lässt sich die Degradation durch die Verwendung einer Fullerschicht, entweder als einzige elektronenselektive Kontaktschicht oder in Kombination mit Zinndioxid. Alternativ kann die Degradation auch durch einen Blei(II)-iodidüberschuss an der Grenzfläche zwischen elektronenselektiver Kontaktschicht und der Perowskitschicht, wie sie bei geeigneter Wahl der Prozessparameter in der sequentiellen Herstellung auftritt, vermieden werden. Da mit diesem Ansatz außerdem Wirkungsgrade von bis zu 21,3% erzielt wurden, ist kein Kompromiss zwischen einer erhöhten Stabilität unter Temperaturvariationen und dem Wirkungsgrad notwendig. Die verbesserte Stabilität des Wirkungsgrads beim Betrieb mit Temperaturvariationen in einem Temperaturbereich zwischen 20 °C und 75 °C wurde für diese Perowskit-Solarzellen anhand eines realen Temperaturprofils demonstriert (vergleiche Zielsetzung 5 in Abschnitt 1.2). Verglichen mit der Degradation aus Kapitel 5 wurde mit diesem Resultat ein weiterer wichtiger Meilenstein auf dem Weg zur Herstellung von thermisch stabilen Perowskit-Solarzellen erreicht.

Schließlich wurde in Kapitel 7 ein erweiterter Ausblick über auf diese Arbeit aufbauende Forschungsarbeiten am KIT im Hinblick auf reale Temperatur-Licht-Zyklen in Perowskit-Solarzellen gegeben. Hierfür wurden die Ergebnisse der vorherigen drei Kapitel kombiniert, um besonders stabile Perowskit-Solarzellen herzustellen (vergleiche Zielsetzung 6 in Abschnitt 1.2). Anhand von vier verschiedenen Temperatur- und Beleuchtungsszenarien wurde gezeigt, dass insbesondere die Kombination einer konstanten Temperatur von 60 °C bei gleichzeitiger Variation der Bestrahlungsstärke zu einer Reduktion des Wirkungsgrads führt. Im Fall von gleichzeitigen Temperatur- und Lichtvariationen ist nahezu keine Veränderung des Wirkungsgrads über einen Zeitraum von vier Tagen zu erkennen. Entsprechend wird bei der weiteren Durchführung der Studie ein Fokus auf diesen Fall empfohlen. Hierfür wird derzeit ein neuer Messaufbau mit einer LED-Leuchtquelle aufgebaut, der die gleichzeitige Vermessung von 64 Solarzellen ermöglicht.

8.2 Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit konnte die thermische Stabilität von Perowskit-Solarzellen und Perowskitabsorbern erheblich verbessert werden. Diese Ergebnisse eröffnen neue Perspektiven auf dem Weg zu einer Wettbewerbsfähigkeit von Perowskitmodulen. Hierfür ist, wie im ersten Kapitel diskutiert, eine Stabilität des Wirkungsgrads über mehr als ein Jahrzehnt notwendig. Die möglichen zukünftigen Schritte, die auf den hier gewonnenen Erkenntnissen aufbauen, werden im Folgenden thematisiert.

Im Hinblick auf die intrinsische thermische Stabilität wurden FACs-Absorber als besonders stabil identifiziert. Entsprechend nahe liegt die Empfehlung, Perowskit-Solarzellen mit diesem Absorber zu optimieren, um Qualifizierungstests wie den IEC 61646 zu bestehen. Notwendig ist hierfür zunächst die Verwendung von thermisch stabilen elektronen- und lochselektiven Kontaktschichten, die bei Temperaturen von bis zu 90 °C sich weder zersetzen, noch ihre Transporteigenschaften verändern. Das in dieser Arbeit verwendete Zinndioxid kann bedenkenlos als elektronenselektive Kontaktschicht verwendet werden. Als lochselektive Kontaktschicht könnten PTAA, Nickeloxid, oder undotierte Verbindungen, die Spiro-MeOTAD ähneln, wie beispielsweise Spiro-TTB, in Betracht kommen. Außerdem sollte eine Diffusionsbarriere zwischen der Metallschicht und der Perowskitschicht verwendet werden. Diese würde sowohl eine Korrosion des Absorbers als auch das Austreten von Zersetzungsprodukten aus dem Absorber vermeiden. Insbesondere letzteres könnte für eine Stabilität von mehreren Jahren von sehr großer Bedeutung sein, da hierdurch eine Reversion der Zersetzung, die selbst in FACs-Absorbern beobachtet wurde, ermöglicht würde.

Alternativ kann auch Indiumzinnoxid als Elektrode in Betracht gezogen werden.

Von großem Interesse für die Perowskitforschung ist außerdem die Energieausbeute unter realen Temperatur- und Lichtvariationen. Die in Abbildung 6.9 in Kapitel 6 gezeigte Untersuchung zeigt, dass weiterer Klärungsbedarf bei der Bestimmung des Temperaturkoeffizienten des Wirkungsgrads in Perowskit-Solarzellen besteht. Dieser ist jedoch für eine zuverlässige Modellierung der Energieausbeute notwendig. Entsprechend wird eine detaillierte Untersuchung des Temperaturkoeffizienten von Perowskit-Solarzellen mit hohen Wirkungsgraden ($>20\%$) in Abhängigkeit der verwendeten Kontaktschichten empfohlen. Weiterhin ermöglicht die praktische Bestimmung der Energieausbeute durch eine Fortführung der Messungen unter realen Temperatur- und Lichtvariationen ein erweitertes Verständnis über möglicherweise auftretende Herausforderungen bei der Anwendung von Perowskit-Solarzellen. Die bereits durchgeführten Experimente deuten darauf hin, dass insbesondere Szenarien mit unterschiedlicher Bestrahlungsstärke relevant sein könnten. Außerdem ist die Bestimmung der Energieausbeute bei verschiedenen Klimazonen denkbar. Zusätzlich ermöglicht der neue Messaufbau auch die Untersuchung mit spektraler Variation, die im Freien ebenfalls auftritt.

Eine der möglichen Anwendungen der Perowskitphotovoltaik, die beispielsweise von Unternehmen wie Oxford PV favorisiert wird, stellen Tandem-Solarzellen dar. Hierbei werden Solarzellen, deren Absorber verschiedenen Bandlücken besitzen, übereinander gestapelt um Thermalisierungsverluste zu reduzieren. Üblicherweise ist in dieser Konfiguration der Perowskitabsorber derjenige mit einer größeren Bandlücke. Damit die Bandlücke ausreichend groß ist, wird der Anteil an Brom im Absorber erhöht. Entsprechend sind für diese Anwendung zukünftige Studien, in denen der Einfluss der Bromkonzentration auf die thermische Stabilität der Absorber untersucht werden, von großer Bedeutung.

Die zur Untersuchung der Degradationseffekte verwendeten Zeitskalen waren ausreichend groß, um die verschiedenen Parameter zu differenzieren. Allerdings besteht weiterhin eine Lücke zwischen der notwendigen Langzeitstabilität der Wirkungsgrade von idealerweise 25 Jahren und den im Labor üblicherweise verwendeten maximalen 1000 h. Eine mehrjährige experimentelle Untersuchung ist jedoch aufgrund der hierfür notwendigen Laborkapazitäten und der schnellen Entwicklung des Perowskitfelds nicht empfehlenswert. Viel eher besteht eine zentrale Aufgabe im Forschungsbereich der Stabilität von Perowskit-Solarzellen innerhalb der kommenden Jahre darin, Protokolle zur Durchführung von sogenannten „Highly Accelerated Life Tests“ zu definieren. Hierfür sollten zunächst bereits bestehende Protokolle wie die der IEC oder ISOS herangezogen werden und deren Effektivität zur Bestimmung von Limitierungen in Perowskit-Solarzellen analysiert werden. Gleichzeitig sollte für alle der bereits bekannten limitierenden Faktoren ein Messkonzept zur Beschleunigung der Prozesse ausgearbeitet werden. Alternativ ist auch die Untersuchung von frühen Anzeichen einer Degradation möglich. Falls diese mit späteren Reduktionen der Wirkungsgrade korrelieren, könnten so frühzeitig Aussagen über die zu erwartende Lebensdauer der Solarzellen getroffen werden.

Anhang

A: Anhang zu Kapitel 1

Vergleich der Stromgestehungskosten von Perowskit-Solarmodulen mit denen von Siliziumsolarmodulen

Zur Berechnung der in Abbildung 1.1 dargestellten Daten wurden die Stromgestehungskosten analog wie von Song et al. in [20] mit variablen Lebensdauern der Solarmodule durchgeführt. Die relevanten Annahmen sind hier genauer erläutert. Zunächst werden die Stromgestehungskosten (LCOE, Englisch: Levelized cost of energy) berechnet [20]:

$$\text{LCOE} = \frac{\sum_{i=0}^n \frac{C_i}{(1+d)^i}}{\sum_{i=0}^n \frac{E_i}{(1+d)^i}} \quad (8.1)$$

Hierbei stehen C_i und E_i für die Kosten (€) und die produzierte Energie (kWh) im Jahr i . d steht für den Diskontsatz und n für die Lebensdauer der Solarzelle. Die produzierte Energie im Jahr i lässt sich berechnen mit der Nennleistung P , der jährlichen Sonnenbestrahlung S , der Verlustkonstante L und der Degradationsrate r [20]:

$$E_i = P \cdot S \cdot (1 - L) \cdot (1 - r)^i \quad (8.2)$$

Der Verlust tritt hauptsächlich aufgrund von Verschmutzung und der DC/AC-Umwandlung auf und wird mit 0,15 angenommen. Die jährlichen Kosten C_i ergeben sich zu [20]:

$$C_i = I_i + O_i \quad (8.3)$$

Wobei I_i für die anfänglichen Installationskosten (Modulkosten, Equipment, Installationsarbeit), die nur im ersten Jahr anfallen, steht. Mit O_i werden die fortlaufenden Betriebskosten (Instandhaltung, Reparatur) miteinbezogen. Diese Kosten wurden für die Berechnung aus [20] mit einer Anpassung des Mehrwertsteuersatzes auf 19% in Deutschland entnommen. Finanzierungskosten werden in dieser Rechnung vernachlässigt. Weiterhin wird zur Analyse noch der Mindestpreis in €/W_p (W_p bezieht sich auf Gleichstrom) (MSP, Englisch: Minimum sustainable price), bei dem ein Hersteller nachhaltig wirtschaften kann, benötigt [20]:

$$\text{MSP} = \frac{M}{\text{PCE} \cdot P_0} \quad (8.4)$$

Hierbei stehen PCE für den Wirkungsgrad des Solarmoduls, P_0 für die Bestrahlungsstärke unter Standardtestbedingungen und M für die Modulkosten, die einerseits die Herstellungskosten (Materialien, Maschinen, Arbeit) und andererseits die für den Herstel-

lerbetrieb notwendigen Geschäftskosten (Forschung und Entwicklung, Verkauf, Steuern, gewichteter durchschnittlicher Kapitalkostensatz) in €/m² enthalten.

Für den Vergleich werden zunächst die Stromgestehungskosten für Siliziumsolarmodule berechnet und anschließend der ermittelte Wert als Referenz für die Perowskitmodule verwendet. Für Siliziumsolarmodule wird der MSP Wert von 0,43 \$/W_p aus [388] genommen. Als Lebensdauer werden 25 Jahre mit einer maximalen relativen Reduktion von 0,169% des Wirkungsgrads, wie von der Firma Canadian Solar spezifiziert, angenommen [350]. Als jährliche Sonnenbestrahlung wird die Einstrahlung in Süddeutschland bei maximalem Neigungswinkel von 1510 kWh/(m²a) angenommen [11]. Für die Perowskitmodule bezieht sich die Lebensdauer auf den Zeitpunkt, an dem der Wirkungsgrad relativ um 20% gesunken ist, der verbleibende Wirkungsgrad also nur noch 80% des ursprünglichen Wertes beträgt. Zur Konvertierung von \$ in € wurde der Kurs vom 20.04.2020, der 0,92 €/ \$ betrug, verwendet.

B: Anhang zu Kapitel 4

Transmissionsgrade der verschiedenen Absorber in Abhängigkeit der Heizdauer

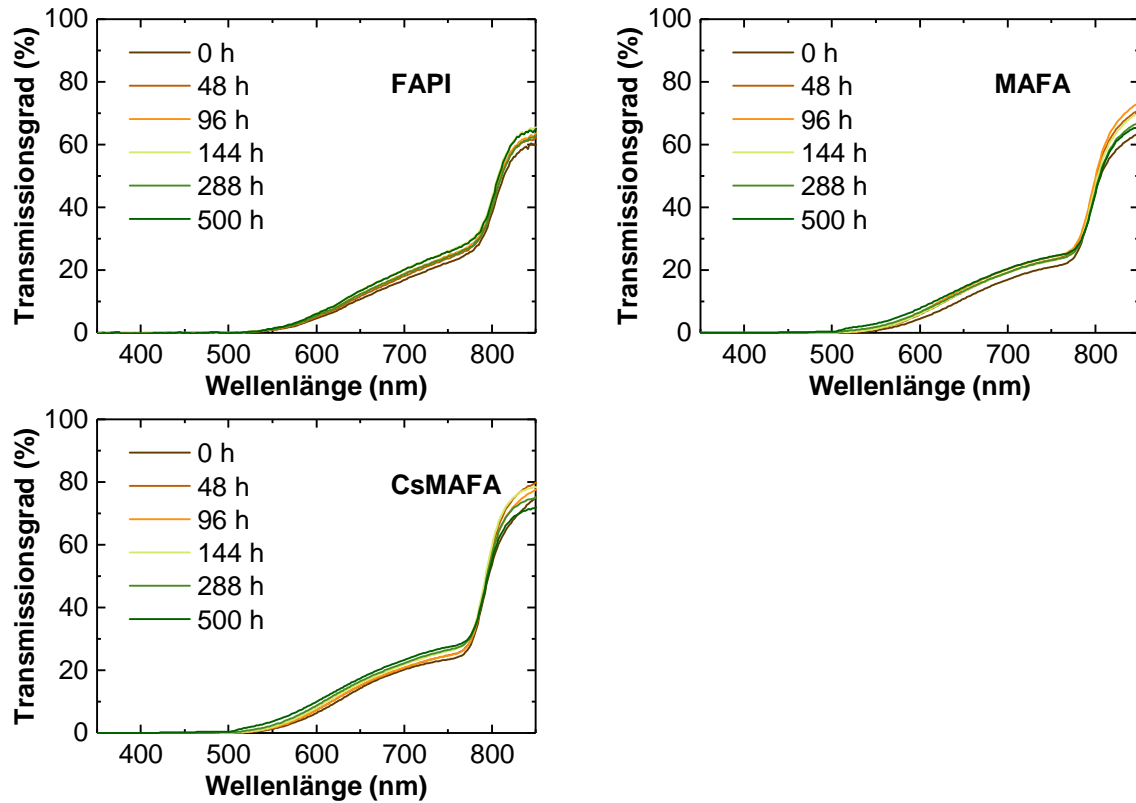


Abbildung B1: Einfluss der thermischen Belastung auf die Transmission von FAPI-, MAFA- und CsMAFA-Perowskitfilmen.

Reflexionsgrade der verschiedenen Absorber in Abhängigkeit der Heizdauer

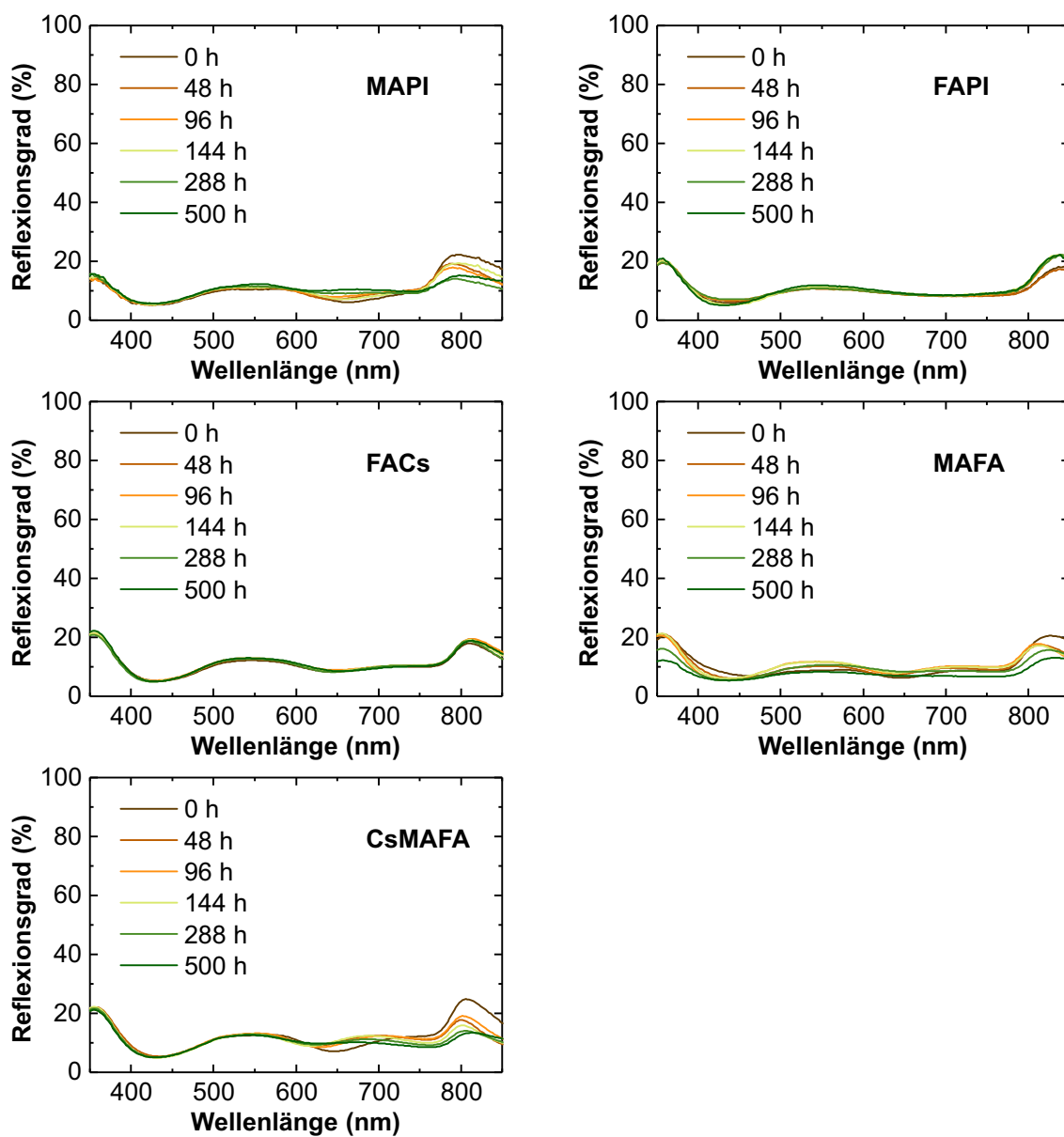


Abbildung B2: Einfluss der thermischen Belastung auf den Reflexionsgrad von MAPI-, FAPI-, FACs-, MAFA- und CsMAFA-Absorbern.

XPS-Untersuchungen

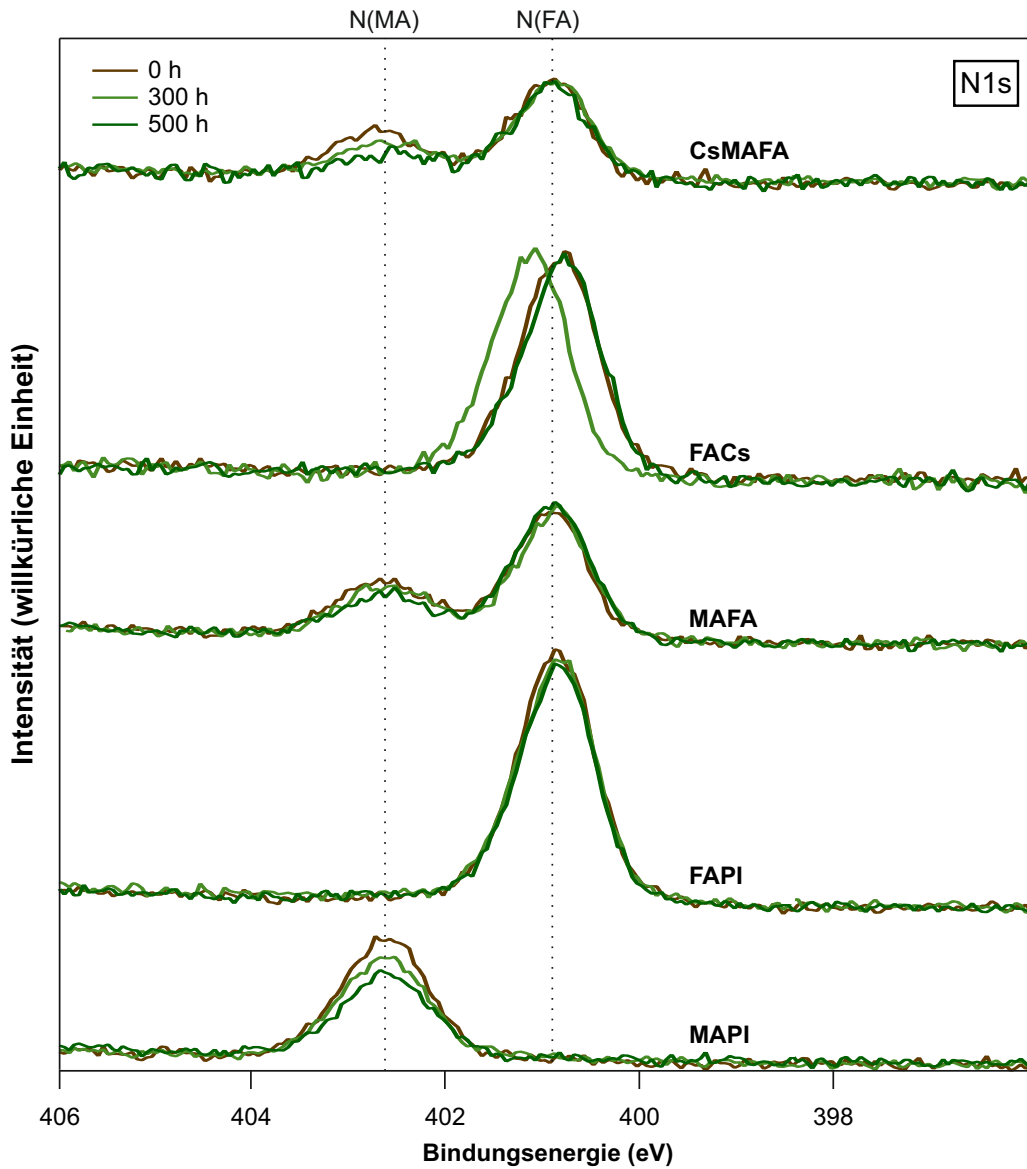


Abbildung B3: XPS-Spektren (N 1s) für verschiedene Absorber in Abhängigkeit der Heizdauer. Gestrichelt eingezeichnet sind die Bindungsenergien des in Methylammonium (N(MA)) und Formamidinium (N(FA)) enthaltenen Stickstoffs.

Kenngrößen der Perowskit-Solarzellen

Tabelle B1: Vergleich zwischen Wirkungsgraden, die in Rückwärts- und Vorwärtsrichtung gemessen wurden, mit den stabilisierten Wirkungsgraden (SPCE). Zur Bestimmung des genaueren Wertes wird das Betragsquadrat aus der Differenz zwischen den stabilen Werten und denjenigen, die aus Strom-Spannungskennlinien entnommen wurden, gebildet. Fett hervorgehoben ist jeweils die Messrichtung, in der die Abweichung minimal ist.

Perowskit	$\Delta_{\text{Rückwärts}}$	$\Delta_{\text{Vorwärts}}$
MAPI	$4,7 \cdot 10^{-3}$	$8,1 \cdot 10^{-3}$
FAPI	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$6,0 \cdot 10^{-3}$
FACs	$8,6 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$
MAFA	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$
CsMAFA	-	-
CsPbI	-	-

Tabelle B2: Mismatch-Faktoren in Abhängigkeit der Heizdauer bei 85 °C.

t (h)	MAPI	FAPI	FACs	MAFA	CsMAFA
0	0,976	0,959	0,962	1,009	1,009
48	0,980	0,960	0,958	1,010	1,010
96	0,976	0,954	0,958	1,010	1,012
144	0,979	0,960	0,960	1,010	1,012
192	0,978	0,959	0,959	1,010	1,009
288	0,980	0,960	0,962	1,010	1,016
408	0,981	0,950	0,963	1,010	1,007
500	0,981	0,957	0,955	1,011	1,011

Tabelle B3: Absolute Kennwerte der MAPI-Perowskit-Solarzellen in Rückwärts- (R) und Vorwärtsrichtung (V) in Abhängigkeit der Heizdauer.

t h	PCE _R %	PCE _V %	FF _R	FF _V	$U_{OC,R}$ V	$U_{OC,R}$ V	$J_{SC,R}$ mAcm ⁻²	$J_{SC,V}$ mAcm ⁻²	# Zellen
0	17,6	13,4	0,76	0,62	1,068	1,004	21,8	21,8	7
48	16,9	13,1	0,75	0,64	1,040	0,954	21,5	21,5	8
96	16,7	13,1	0,75	0,64	1,030	0,940	21,6	21,6	9
138	16,1	12,5	0,74	0,65	1,011	0,905	21,5	21,4	9
192	16,0	12,4	0,75	0,65	0,998	0,891	21,4	21,3	12
284	14,5	11,0	0,72	0,62	0,955	0,841	21,1	21,0	5
408	13,6	10,5	0,71	0,63	0,954	0,844	20,0	19,9	9
500	10,3	8,4	0,65	0,60	0,899	0,804	17,5	17,4	9

Tabelle B4: Absolute Solarzellenkennwerte der FAPI-Perowskit-Solarzellen in Abhängigkeit der Heizdauer des Perowskitabsorbers bei 85 °C.

t h	PCE _R %	PCE _V %	FF _R	FF _V	$U_{OC,R}$ V	$U_{OC,R}$ V	$J_{SC,R}$ mAcm ⁻²	$J_{SC,V}$ mAcm ⁻²	# Zellen
0	14,6	13,8	0,64	0,63	0,986	0,962	23,0	22,9	10
48	16,2	15,0	0,70	0,66	1,000	0,985	23,2	23,2	8
96	16,6	14,9	0,70	0,65	1,002	0,971	23,8	23,7	10
138	16,2	14,4	0,70	0,65	1,003	0,968	23,0	23,0	8
192	16,5	14,3	0,70	0,69	1,010	0,909	23,5	23,4	7
284	14,5	13,3	0,65	0,61	0,973	0,943	23,1	23,1	13
408	15,1	14,1	0,65	0,63	0,995	0,968	23,2	23,2	8
500	16,2	13,9	0,71	0,68	0,990	0,880	23,1	23,1	11

Tabelle B5: Absolute Solarzellenkennwerte der FACs-Perowskit-Solarzellen in Abhängigkeit der Heizdauer des Perowskitabsorbers bei 85 °C.

t h	PCE _R %	PCE _V %	FF _R	FF _V	$U_{OC,R}$ V	$U_{OC,R}$ V	$J_{SC,R}$ mAcm ⁻²	$J_{SC,V}$ mAcm ⁻²	# Zellen
0	17,4	13,3	0,72	0,60	1,032	0,954	23,2	23,2	8
48	17,8	13,0	0,72	0,58	1,038	0,950	23,7	23,6	7
96	17,4	12,8	0,73	0,59	1,016	0,932	23,4	23,3	12
138	17,6	13,4	0,73	0,60	1,032	0,953	23,5	23,4	3
192	17,1	12,5	0,72	0,58	1,015	0,933	23,3	23,2	10
284	16,8	11,8	0,71	0,55	1,007	0,919	23,4	23,3	5
408	17,0	12,5	0,72	0,57	1,014	0,937	23,4	23,3	12
500	16,8	12,7	0,70	0,59	1,007	0,910	23,7	23,6	8

Tabelle B6: Absolute Solarzellenkennwerte der MAFA-Perowskit-Solarzellen in Abhängigkeit der Heizdauer des Perowskitabsorbers bei 85 °C.

t h	PCE _R %	PCE _V %	FF _R	FF _V	$U_{OC,R}$ V	$U_{OC,R}$ V	$J_{SC,R}$ mAcm ⁻²	$J_{SC,V}$ mAcm ⁻²	# Zellen
0	19,8	17,9	0,76	0,71	1,063	1,019	24,7	24,6	11
48	18,8	17,2	0,75	0,73	1,024	0,962	24,5	24,5	15
96	17,2	15,5	0,72	0,69	0,982	0,924	24,4	24,3	11
138	15,8	14,3	0,70	0,68	0,927	0,867	24,3	24,2	14
192	15,5	13,8	0,69	0,66	0,934	0,880	24,1	24,1	13
284	16,5	14,7	0,72	0,68	0,954	0,904	24,2	24,1	13
408	13,8	12,6	0,68	0,66	0,846	0,801	23,8	23,7	12
500	12,9	11,8	0,66	0,63	0,835	0,799	23,3	23,2	17

Tabelle B7: Absolute Solarzellenkennwerte der CsMAFA-Perowskit-Solarzellen in Abhängigkeit der Heizdauer des Perowskitabsorbers bei 85 °C.

t h	PCE _R %	PCE _V %	FF _R	FF _V	$U_{OC,R}$ V	$U_{OC,R}$ V	$J_{SC,R}$ mAcm ⁻²	$J_{SC,V}$ mAcm ⁻²	# Zellen
0	18,8	16,0	0,73	0,65	1,025	0,972	25,3	25,3	9
48	16,3	13,8	0,69	0,64	0,948	0,869	25,0	24,9	8
96	15,6	13,2	0,69	0,64	0,927	0,855	24,3	24,2	13
138	15,1	12,8	0,66	0,62	0,904	0,822	25,2	25,1	10
192	14,2	12,1	0,65	0,62	0,880	0,790	24,8	24,7	9
284	14,4	12,2	0,68	0,65	0,866	0,766	24,5	24,4	13
408	14,3	12,2	0,67	0,64	0,845	0,757	25,2	25,2	15
500	12,6	11,0	0,65	0,62	0,816	0,748	23,8	23,7	16

EQE in Abhängigkeit der Heizdauer

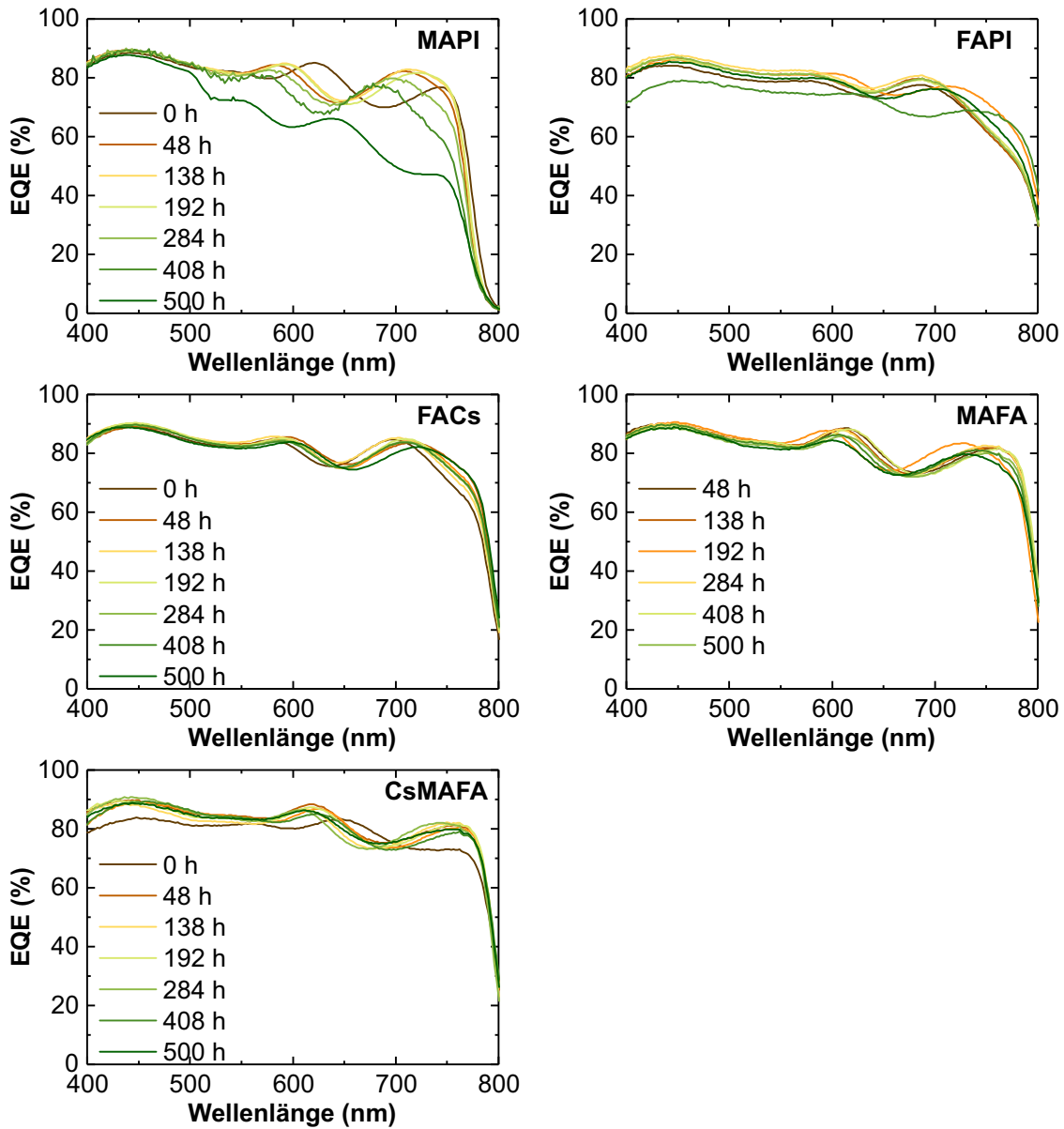


Abbildung B4: Einfluss der thermischen Belastung auf die externen Quantenausbeuten (EQE) von MAPI-, FAPI-, FACs-, MAFA- und CsMAFA-Absorbern.

Charakterisierung der CsPbI Absorber

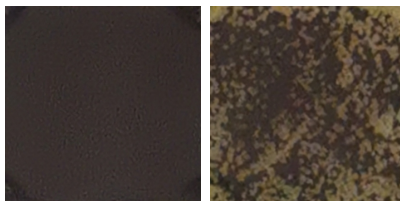


Abbildung B5: Fotos von CsPbI Perowskitfilmen, die 48 Stunden bei Raumtemperatur (links) und bei 85 °C (rechts) gelagert wurden. Eine gelbliche Färbung der thermisch belasteten Schicht deutet auf einen Phasenwandel in die δ -Phase hin.

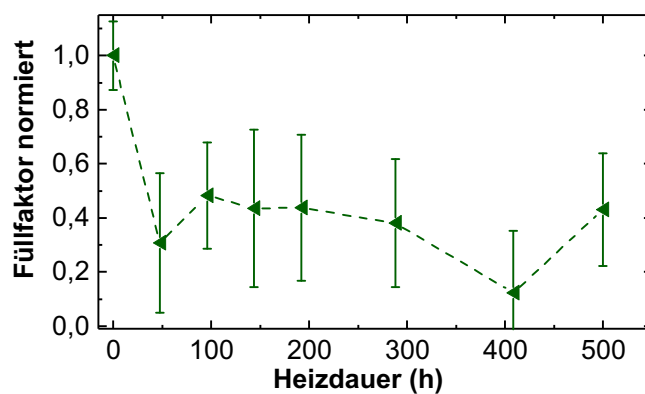


Abbildung B6: Füllfaktoren der CsPbI-Perowskit-Solarzellen in Abhängigkeit der Heizdauer bei 85 °C. Die Phasenumwandlung von der α - in die δ -Phase führt zu einer relativen Reduktion des Füllfaktors um 70 %.

C: Anhang zu Kapitel 5

Einfluss von Temperaturvariationen auf den Photostrom

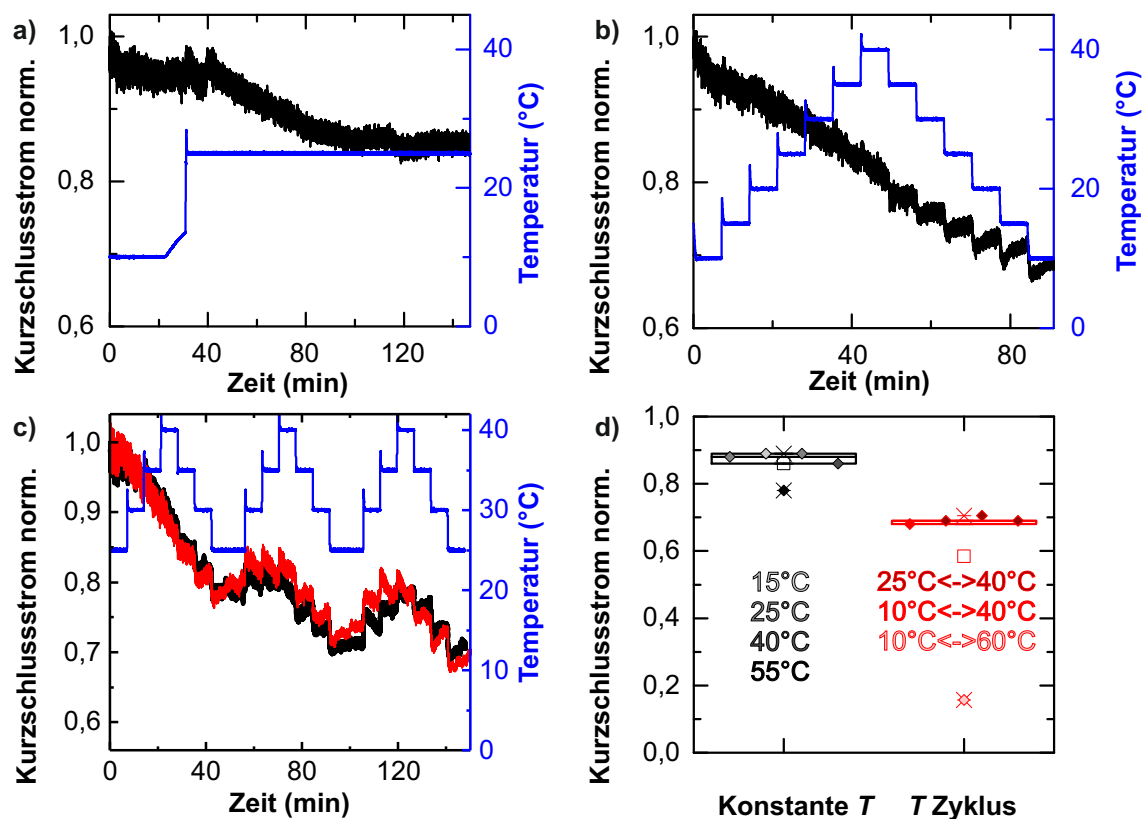


Abbildung C1: Durch Temperaturvariationen hervorgerufene Reduktion des Photostroms in Perowskit-Solarzellen anhand verschiedener Temperaturprofile. a) Ein Temperaturschritt von 15 °C auf 25 °C. Die Stabilisierung des Photostroms dauert mehr als eine Stunde. b), c) Temperaturzyklen zwischen 15 °C und 40 °C beziehungsweise 25 °C und 40 °C. Materialdegradationen oder Phasenwechsel sind in diesen Temperaturbereichen auszuschließen. d) Vergleich der normierten Kurzschlussströme aus Messungen bei konstanten Temperaturen mit denen unter Temperaturvariationen. Der Einfluss von Temperaturvariationen auf den Photostrom lässt sich anhand der geringeren Kurzschlussströme erkennen.

Reversibilität der Degradation durch Temperaturvariationen

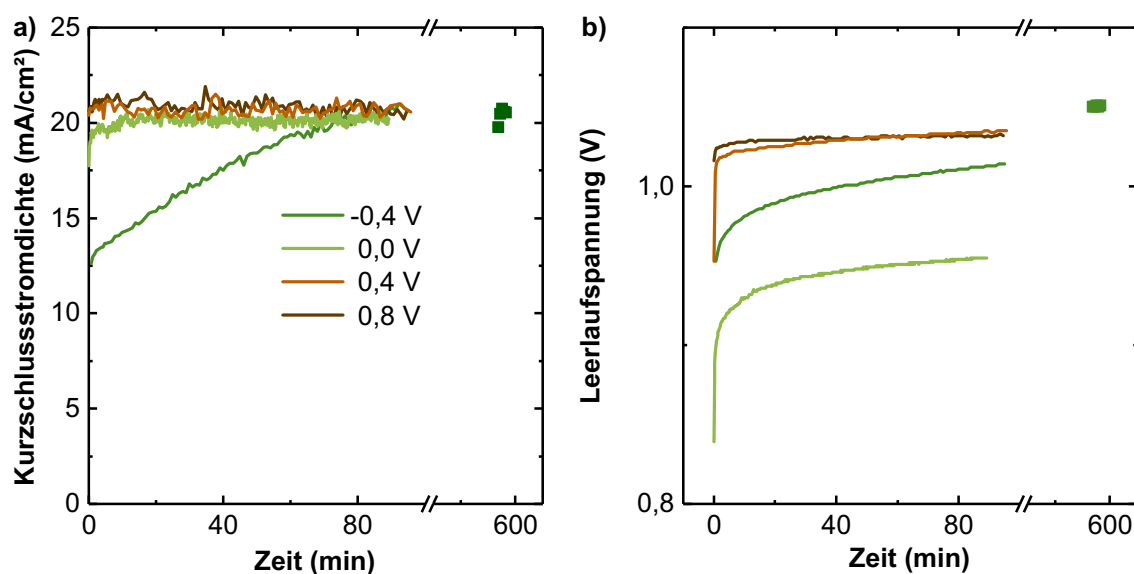


Abbildung C2: Reversibilität der durch Temperaturvariationen hervorgerufenen Degradation des Photostroms in Perowskit-Solarzellen bei kontinuierlicher Beleuchtung unter Leerlauf. Die angegebenen Zeiten beziehen sich jeweils auf die Dauer der Beleuchtung unter Leerlauf nach den Temperaturvariationen. a) Verlauf der Kurzschlussströme und b) Verlauf der Leerlaufspannungen. Abgesehen von den Solarzellen, die bei $-0,4\text{ V}$ betrieben werden, entsprechen die Leerlaufspannungen und Kurzschlussstromdichten unmittelbar nach Beleuchtung unter Leerlauf den ursprünglichen Werten.

D: Anhang zu Kapitel 6

Glättung der gemessenen Stromdichten

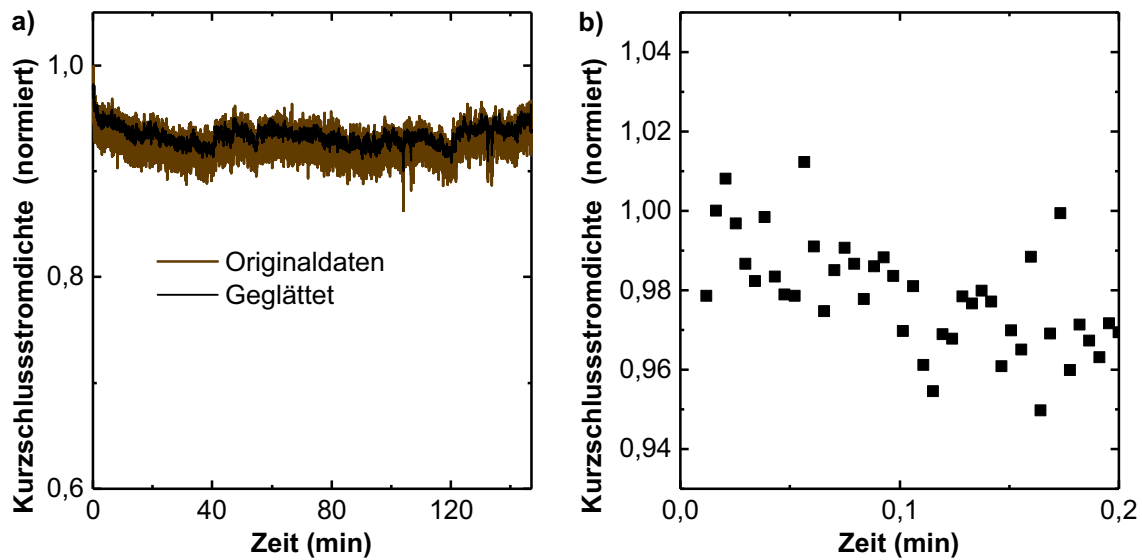


Abbildung D1: a) Vergleich zwischen gemessenen Originaldaten und mit der Savitzky-Golay-Methode (20 Punkte) geglätteten Werten. Die Glättung war notwendig, da die Messwerte aufgrund von Schwankungen in der Intensität des Solarsimulators verrauscht sind. b) zeigt die einzelnen Messwerte in einem geringeren Zeitraum mit relativen Schwankungen von $\pm 4\%$.

Literaturverzeichnis

- [1] British Petroleum, „BP Statistical Review of World Energy Report,” 2019. [Online]. URL: <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2019-full-report.pdf> (Abrufdatum: 19. Mai 2020).
- [2] International Energy Agency, „Key World energy Statistics 2019,” 2019. [Online]. URL: https://webstore.iea.org/download/direct/2831?fileName=Key_World_Energy_Statistics_2019.pdf (Abrufdatum: 19. Mai 2020).
- [3] REN21, „Renewables 2019: Global status report,” 2019. [Online]. URL: <https://wedocs.unep.org/bitstream/handle/20.500.11822/28496/REN2019.pdf> (Abrufdatum: 19. Mai 2020).
- [4] D. Lüthi, M. Le Floch, B. Bereiter, T. Blunier, J.-M. Barnola, U. Siegenthaler, D. Raynaud, J. Jouzel, H. Fischer, K. Kawamura und T. F. Stocker, „High-resolution carbon dioxide concentration record 650,000–800,000 years before present,” *Nature*, Vol. 453, Nr. 7193, S. 379–382, 2008.
- [5] Global Monitoring Laboratory - Earth System Research Laboratories, „Trends in Atmospheric Carbon Dioxide: Globally averaged marine surface annual mean data,” 2019. [Online]. URL: ftp://aftp.cmdl.noaa.gov/products/trends/co2/co2_annmean_gl.txt (Abrufdatum: 20. April 2020).
- [6] National Centers for Environmental Information - National Oceanic and Atmospheric Administration, „Global Climate Report - Annual 2019,” 2019. [Online]. URL: <https://www.ncdc.noaa.gov/sotc/global/201913> (Abrufdatum: 20. April 2020).
- [7] V. UNFCCC, „Adoption of the Paris agreement,” *I: Proposal by the President (Draft Decision)*, *United Nations Office, Geneva (Switzerland)*, 2015.
- [8] J. Rockström, O. Gaffney, J. Rogelj, M. Meinshausen, N. Nakicenovic und H. J. Schellnhuber, „A roadmap for rapid decarbonization,” *Science*, Vol. 355, Nr. 6331, S. 1269–1271, 2017.
- [9] J. Rogelj, G. Luderer, R. C. Pietzcker, E. Kriegler, M. Schaeffer, V. Krey und K. Riahi, „Energy system transformations for limiting end-of-century warming to below 1.5 °C,” *Nature Climate Change*, Vol. 5, Nr. 6, S. 519–527, 2015.
- [10] N. M. Haegel, R. Margolis, T. Buonassisi, D. Feldman, A. Froitzheim, R. Garabedian, M. Green, S. Glunz, H.-M. Henning, B. Holder, I. Kaizuka, B. Kroposki,

- K. Matsubara, S. Niki, K. Sakurai, R. A. Schindler, W. Tumas, E. R. Weber, G. Wilson, M. Woodhouse und S. Kurtz, „Terawatt-scale photovoltaics: Trajectories and challenges,” *Science*, Vol. 356, Nr. 6334, S. 141–143, 2017.
- [11] C. Kost, S. Shammugam, V. Jülch, H.-t. Nguyen und T. Schlegl, „Stromgestehungskosten erneuerbare energien,” 2018. [Online]. URL: https://www.ise.fraunhofer.de/content/dam/ise/de/documents/publications/studies/DE2018_ISE_Studie_Stromgestehungskosten_Erneuerbare_Energien.pdf (Abrufdatum: 19. Mai 2020).
- [12] T. D. Lee und A. U. Ebong, „A review of thin film solar cell technologies and challenges,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 70, S. 1286–1297, 2017.
- [13] 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*, Vol. 25, Nr. 5, S. 676–677, 1954.
- [14] 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*, 2006.
- [15] NREL, „NREL Research Cell Record Efficiency Chart,” 2020. [Online]. URL: <https://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency-chart.png> (Abrufdatum: 19. Mai 2020).
- [16] W. J. Yin, J. H. Yang, J. Kang, Y. Yan und S. H. Wei, „Halide perovskite materials for solar cells: A theoretical review,” *Journal of Materials Chemistry A*, Vol. 3, Nr. 17, S. 8926–8942, 2015.
- [17] M. Saliba, C. M. Wol, 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*, Vol. 30, Nr. 13, S. 4193–4201, 2018.
- [18] S. A. Kulkarni, T. Baikie, P. P. Boix, N. Yantara, N. Mathews und S. Mhaisalkar, „Band-gap tuning of lead halide perovskites using a sequential deposition process,” *Journal of Materials Chemistry A*, Vol. 2, Nr. 24, S. 9221–9225, 2014.
- [19] D. Amgar, T. Binyamin, V. Uvarov und L. Etgar, „Near ultra-violet to mid-visible band gap tuning of mixed cation $Rb_xCs_{1-x}PbX_3$ ($X= Cl$ or Br) perovskite nanoparticles,” *Nanoscale*, Vol. 10, Nr. 13, S. 6060–6068, 2018.
- [20] Z. Song, C. L. McElvany, A. B. Phillips, I. Celik, P. W. Krantz, S. C. Watthage, G. K. Liyanage, D. Apul und M. J. Heben, „A techno-economic analysis of perovskite solar module manufacturing with low-cost materials and techniques,” *Energy & Environmental Science*, Vol. 10, Nr. 6, S. 1297–1305, 2017.
- [21] T. Duong, J. Peng, D. Walter, J. Xiang, H. Shen, D. Chugh, M. Lockrey, D. Zhong, J. Li, K. Weber, T. P. White und K. R. Catchpole, „Perovskite Solar Cells Employing Copper Phthalocyanine Hole-Transport Material with an Efficiency over 20% and Excellent Thermal Stability,” *ACS Energy Letters*, Vol. 3, Nr. 10, S. 2441–2448, 2018.

-
- [22] 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*, Vol. 3, Nr. 7, S. 1772–1778, 2018.
- [23] A. K. Baranwal, S. Kanaya, T. A. Peiris, G. Mizuta, T. Nishina, H. Kanda, T. Miyasaka, H. Segawa und S. Ito, „100 °C Thermal Stability of Printable Perovskite Solar Cells Using Porous Carbon Counter Electrodes,” *ChemSusChem*, Vol. 9, Nr. 18, S. 2604–2608, 2016.
- [24] A. M. Leguy, Y. Hu, M. Campoy-Quiles, M. I. Alonso, O. J. Weber, P. Azarhoosh, M. Van Schilfgaarde, M. T. Weller, T. Bein, J. Nelson, P. Docampo und P. R. Barnes, „Reversible hydration of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ in films, single crystals, and solar cells,” *Chemistry of Materials*, Vol. 27, Nr. 9, S. 3397–3407, 2015.
- [25] N. Aristidou, C. Eames, I. Sanchez-Molina, X. Bu, J. Kosco, M. Saiful Islam und S. A. Haque, „Fast oxygen diffusion and iodide defects mediate oxygen-induced degradation of perovskite solar cells,” *Nature Communications*, Vol. 8, S. 1–10, 2017.
- [26] 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*, Vol. 3, Nr. 1, S. 61–67, 2018.
- [27] Y. I. Lee, N. J. Jeon, B. J. Kim, H. Shim, T. Y. Yang, S. I. Seok, J. Seo und S. G. Im, „A Low-Temperature Thin-Film Encapsulation for Enhanced Stability of a Highly Efficient Perovskite Solar Cell,” *Advanced Energy Materials*, Vol. 8, Nr. 9, S. 1701928, 2018.
- [28] H. L. Wells, „On the Caesium- and the Potassium-Lead Halides,” *American Journal of Science*, Vol. 45, Nr. 266, S. 121, 1893.
- [29] C. K. MØLLER, „A Phase Transition in Caesium Plumbochloride,” *Nature*, Vol. 180, Nr. 4593, S. 981–982, 1957.
- [30] C.K. Moller, „Crystal Structure and Photoconductivity of Caesium Plumbahalides,” *Nature*, Vol. 182, Nr. 1955, S. 1436, 1958.
- [31] A. F. Volkov, Y. N. Venevtsev und G. K. Semin, „Nuclear Quadrupole Resonance (NQR) of ^{79}Br and ^{81}Br in Perovskite and Orthorhombic Forms of CsPbBr_3 and CsPbJ_3 ,” *Physica Status Solidi (B)*, Vol. 35, Nr. 2, S. K167–K169, 1969.
- [32] D. E. Scaife, P. F. Weller und W. G. Fisher, „Crystal Preparation and Properties of Cesium Tin(II) Trihalides,” *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 9, Nr. 3, S. 308–314, 1974.
- [33] D. Weber, „ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBr}_x\text{I}_{3-x}$ ($x = 0-3$), ein Sn (II)-System mit kubischer Perowskitstruktur,” *Zeitschrift für Naturforschung B*, Vol. 33, S. 862–865, 1978.
- [34] D. Weber, „ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$, ein Pb(II)-System mit kubischer Perowskitstruktur,” *Zeitung für Naturforschung B*, Vol. 33, S. 1443–1445, 1978.
- [35] R. E. Wasylshen, O. Knop und J. Macdonald, „Cation rotation in methylammonium lead halides,” *Solid State Communications*, Vol. 56, Nr. 7, S. 581–582, 1985.

- [36] A. Poglitsch und D. Weber, „Dynamic disorder in methylammoniumtrihalogenoplumbates (II) observed by millimeter-wave spectroscopy,” *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 87, Nr. 11, S. 6373–6378, 1987.
- [37] O. Knop, R. E. Wasylshen, M. A. White, T. S. Cameron und M. J. M. V. Oort, „Alkylammonium lead halides. Part 2. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) perovskites: cuboctahedral halide cages with isotropic cation reorientation,” *Canadian Journal of Chemistry*, Vol. 68, Nr. 3, S. 412–422, 1990.
- [38] N. Onoda-Yamamuro, O. Yamamuro, Takasuke Matuso und H. Suga, „p-T Phase Relations of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) Crystals,” *Journal of Physical Chemistry Solids*, Vol. 53, Nr. 2, S. 277–281, 1992.
- [39] H. Mashiyama, Y. Kurihara und T. Azetsu, „Disordered cubic perovskite structure of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$),” *Journal of the Korean Physical Society*, Vol. 32, S. 156–158, 1998.
- [40] I. P. Swainson, R. P. Hammond, C. Soullière, O. Knop und W. Massa, „Phase transitions in the perovskite methylammonium lead bromide, $\text{CH}_3\text{ND}_3\text{PbBr}_3$,” *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 176, Nr. 1, S. 97–104, 2003.
- [41] G. Rose, „Ueber einige neue Mineralien des Urals,” *Journal für Praktische Chemie*, Vol. 19, Nr. 1, S. 459–468, 1840.
- [42] C. J. Howard und H. T. Stokes, „Group-Theoretical Analysis of Octahedral Tilting in Perovskites,” *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, Vol. 54, Nr. 6, S. 782–789, 1998.
- [43] R. H. Buttner und E. N. Maslen, „Electron difference density and structural parameters in CaTiO_3 ,” *Acta Crystallographica Section B*, Vol. 48, Nr. 5, S. 644–649, 1992.
- [44] R. Ali und M. Yashima, „Space group and crystal structure of the Perovskite CaTiO_3 from 296 to 1720 K,” *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 178, Nr. 9, S. 2867–2872, 2005.
- [45] G. Cappellini, S. Bouette-Russo, B. Amadon, C. Noguera und F. Finocchi, „Structural properties and quasiparticle energies of cubic SrO , MgO and SrTiO_3 ,” *Journal of Physics Condensed Matter*, Vol. 12, Nr. 15, S. 3671–3688, 2000.
- [46] V. M. Goldschmidt, „Die Gesetze der Krystallochemie,” *Naturwissenschaften*, Vol. 14, S. 477–485, 1926.
- [47] H. D. Megaw, „Crystal structure of double oxides of the perovskite type,” *Proceedings of the Physical Society*, Vol. 58, Nr. 2, S. 133–152, 1946.
- [48] 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*, Vol. 5, Nr. 4, S. 829–834, 1990.
- [49] A. Gómez, Q. Wang, A. R. Goñi, M. Campoy-Quiles und A. Abate, „Ferroelectricity-free lead halide perovskites,” *Energy & Environmental Science*, Vol. 12, Nr. 8, S. 2537–2547, 2019.

-
- [50] Y. Liu, L. Collins, R. Proksch, S. Kim, B. R. Watson, B. Doughty, T. R. Calhoun, M. Ahmadi, A. V. Ievlev, S. Jesse, S. T. Retterer, A. Belianinov, K. Xiao, J. Huang, B. G. Sumpter, S. V. Kalinin, B. Hu und O. S. Ovchinnikova, „Chemical nature of ferroelastic twin domains in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite,” *Nature Materials*, Vol. 17, Nr. 11, S. 1013–1019, 2018.
- [51] A. D. Schulz, H. Röhm, T. Leonhard, S. Wagner, M. J. Hoffmann und A. Colsmann, „On the ferroelectricity of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskites,” *Nature Materials*, Vol. 18, Nr. 10, S. 1050, 2019.
- [52] Y. Liu, L. Collins, R. Proksch, S. Kim, B. R. Watson, B. Doughty, T. R. Calhoun, M. Ahmadi, A. V. Ievlev, S. Jesse, S. T. Retterer, A. Belianinov, K. Xiao, J. Huang, B. G. Sumpter, S. V. Kalinin, B. Hu und O. S. Ovchinnikova, „Reply to: On the ferroelectricity of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskites,” *Nature Materials*, Vol. 18, Nr. 10, S. 1051–1053, 2019.
- [53] P. R. Varadwaj, A. Varadwaj, H. M. Marques und K. Yamashita, „Significance of hydrogen bonding and other noncovalent interactions in determining octahedral tilting in the $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ hybrid organic-inorganic halide perovskite solar cell semiconductor,” *Scientific Reports*, Vol. 9, Nr. 1, S. 1–29, 2019.
- [54] G. Kieslich, S. Sun und A. K. Cheetham, „Solid-state principles applied to organic-inorganic perovskites: New tricks for an old dog,” *Chemical Science*, Vol. 5, Nr. 12, S. 4712–4715, 2014.
- [55] R. D. Shannon, „Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides,” *Acta crystallographica section A*, Vol. 32, Nr. 5, S. 751–767, 1976.
- [56] 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*, Vol. 6, Nr. 1, S. 1–16, 2016.
- [57] C. C. Stoumpos, C. D. Malliakas und M. G. Kanatzidis, „Semiconducting tin and lead iodide perovskites with organic cations: Phase transitions, high mobilities, and near-infrared photoluminescent properties,” *Inorganic Chemistry*, Vol. 52, Nr. 15, S. 9019–9038, 2013.
- [58] K. Momma und F. Izumi, „VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data,” *Journal of Applied Crystallography*, Vol. 44, Nr. 6, S. 1272–1276, 2011.
- [59] F. Brivio, J. M. Frost, J. M. Skelton, A. J. Jackson, O. J. Weber, M. T. Weller, A. R. Go, A. M. Leguy, P. R. Barnes und A. Walsh, „Lattice dynamics and vibrational spectra of the orthorhombic, tetragonal, and cubic phases of methylammonium lead iodide,” *Physical Review B*, Vol. 92, Nr. 14, S. 144308, 2015.
- [60] M. T. Weller, O. J. Weber, P. F. Henry, M. D. Pumpo und T. C. Hansen, „Complete structure and cation orientation in the perovskite photovoltaic methylammonium lead iodide between 100 and 352 K,” *Chemical Communications*, Vol. 51, Nr. 20, S. 4180–4183, 2015.

- [61] C. Quarti, E. Mosconi, J. M. Ball, V. D. Innocenzo, C. Tao, S. Pathak, H. J. Snaith und F. D. Angelis, „Structural and optical properties of methylammonium lead iodide across the tetragonal to cubic phase transition: implications for perovskite solar cells,” *Energy & Environmental Science*, Vol. 9, Nr. 1, S. 155–163, 2016.
- [62] T. J. Jacobsson, L. J. Schwan, M. Ottosson, A. Hagfeldt und T. Edvinsson, „Determination of Thermal Expansion Coefficients and Locating the Temperature-Induced Phase Transition in Methylammonium Lead Perovskites Using X-ray Diffraction,” *Inorganic Chemistry*, Vol. 54, Nr. 22, S. 10 678–10 685, 2015.
- [63] O. J. Weber, D. Ghosh, S. Gaines, P. F. Henry, A. B. Walker, M. S. Islam und M. T. Weller, „Phase Behavior and Polymorphism of Formamidinium Lead Iodide,” *Chemistry of Materials*, Vol. 30, Nr. 11, S. 3768–3778, 2018.
- [64] S. Sun, Z. Deng, Y. Wu, F. Wei, F. Halis Isikgor, F. Brivio, M. W. Gaultois, J. Ouyang, P. D. Bristowe, A. K. Cheetham und G. Kieslich, „Variable temperature and high-pressure crystal chemistry of perovskite formamidinium lead iodide: A single crystal X-ray diffraction and computational study,” *Chemical Communications*, Vol. 53, Nr. 54, S. 7537–7540, 2017.
- [65] T. Chen, B. J. Foley, C. Park, C. M. Brown, L. W. Harriger, J. Lee, J. Ruff, M. Yoon, J. J. Choi und S. H. Lee, „Entropy-driven structural transition and kinetic trapping in formamidinium lead iodide perovskite,” *Science Advances*, Vol. 2, Nr. 10, S. e1601650, 2016.
- [66] D. H. Fabiani, C. C. Stoumpos, G. Laurita, A. Kaltzoglou, A. G. Kontos, P. Falaras, M. G. Kanatzidis und R. Seshadri, „Reentrant Structural and Optical Properties and Large Positive Thermal Expansion in Perovskite Formamidinium Lead Iodide,” *Angewandte Chemie - International Edition*, Vol. 55, Nr. 49, S. 15 392–15 396, 2016.
- [67] M. T. Weller, O. J. Weber, J. M. Frost und A. Walsh, „Cubic Perovskite Structure of Black Formamidinium Lead Iodide, α -[HC(NH₂)₂]PbI₃, at 298 K,” *Journal of Physical Chemistry Letters*, Vol. 6, Nr. 16, S. 3209–3212, 2015.
- [68] S.-H. Turren-Cruz, A. Hagfeldt und M. Saliba, „Methylammonium-free, high-performance, and stable perovskite solar cells on a planar architecture,” *Science*, Vol. 362, Nr. 6413, S. 449–453, 2018.
- [69] Y. Zhang, S. Seo, S. Y. Lim, Y. Kim, S. G. Kim, D. K. Lee, S. H. Lee, H. Shin, H. Cheong und N. G. Park, „Achieving Reproducible and High-Efficiency (>21%) Perovskite Solar Cells with a Presynthesized FAPbI₃ Powder,” *ACS Energy Letters*, Vol. 5, Nr. 2, S. 360–366, 2020.
- [70] K. Wang, Z. Jin, L. Liang, H. Bian, D. Bai, H. Wang, J. Zhang, Q. Wang und L. Shengzhong, „All-inorganic cesium lead iodide perovskite solar cells with stabilized efficiency beyond 15%,” *Nature Communications*, Vol. 9, Nr. 1, S. 1–8, 2018.
- [71] S. Dastidar, C. J. Hawley, A. D. Dillon, A. D. Gutierrez-Perez, J. E. Spanier und A. T. Fafarman, „Quantitative Phase-Change Thermodynamics and Metastability of Perovskite-Phase Cesium Lead Iodide,” *Journal of Physical Chemistry Letters*, Vol. 8, Nr. 6, S. 1278–1282, 2017.

-
- [72] A. Leblanc, N. Mercier, M. Allain, J. Dittmer, T. Pauporté, V. Fernandez, F. Boucher, M. Kepenekian und C. Katan, „Enhanced Stability and Band Gap Tuning of α -[HC(NH₂)₂]PbI₃ Hybrid Perovskite by Large Cation Integration,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol. 11, Nr. 23, S. 20 743–20 751, 2019.
- [73] G. E. Eperon, G. M. Paternò, R. J. Sutton, A. Zampetti, A. A. Haghighirad, F. Cacialli und H. J. Snaith, „Inorganic caesium lead iodide perovskite solar cells,” *Journal of Materials Chemistry A*, Vol. 3, Nr. 39, S. 19 688–19 695, 2015.
- [74] 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*, Vol. 7, Nr. 11, S. 4082–4094, 2017.
- [75] 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 Environ. Sci.*, Vol. 9, Nr. 6, S. 1989–1997, 2016.
- [76] L. Chen, Y. Y. Tan, Z. X. Chen, T. Wang, S. Hu, Z. A. Nan, L. Q. Xie, Y. Hui, J. X. Huang, C. Zhan, S. H. Wang, J. Z. Zhou, J. W. Yan, B. W. Mao und Z. Q. Tian, „Toward Long-Term Stability: Single-Crystal Alloys of Cesium-Containing Mixed Cation and Mixed Halide Perovskite,” *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 141, Nr. 4, S. 1665–1671, 2019.
- [77] X. X. Gao, W. Luo, Y. Zhang, R. Hu, B. Zhang, A. Züttel, Y. Feng und M. K. Nazeeruddin, „Stable and High-Efficiency Methylammonium-Free Perovskite Solar Cells,” *Advanced Materials*, Vol. 32, Nr. 9, S. 1905502, 2020.
- [78] J. H. Noh, S. H. Im, J. H. Heo, T. N. Mandal und S. I. Seok, „Chemical Management for Colorful, Efficient, and Stable Inorganic- Organic Hybrid Nanostructured Solar Cells,” *Nano Letters*, Vol. 13, Nr. 4, S. 1764–1769, 2013.
- [79] L. Vegard, „Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome,” *Zeitschrift für Physik*, Vol. 5, Nr. 1, S. 17–26, 1921.
- [80] Z. Li, M. Yang, J. S. Park, S. H. Wei, J. J. Berry und K. Zhu, „Stabilizing Perovskite Structures by Tuning Tolerance Factor: Formation of Formamidinium and Cesium Lead Iodide Solid-State Alloys,” *Chemistry of Materials*, Vol. 28, Nr. 1, S. 284–292, 2016.
- [81] W. J. Yin, Y. Yan und S. H. Wei, „Anomalous alloy properties in mixed halide perovskites,” *Journal of Physical Chemistry Letters*, Vol. 5, Nr. 21, S. 3625–3631, 2014.
- [82] A. M. Tirmzi, J. A. Christians, R. P. Dwyer, D. T. Moore und J. A. Marohn, „Substrate-Dependent Photoconductivity Dynamics in a High-Efficiency Hybrid Perovskite Alloy,” *Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 123, Nr. 6, S. 3402–3415, 2019.
- [83] Y. Y. Zhang, S. Chen, P. Xu, H. Xiang, X. G. Gong, A. Walsh und S. H. Wei, „Intrinsic Instability of the Hybrid Halide Perovskite Semiconductor CH₃NH₃PbI₃,” *Chinese Physics Letters*, Vol. 35, Nr. 3, S. 036104, 2018.

- [84] R. E. Brandt, V. Stevanović, D. S. Ginley und T. Buonassisi, „Identifying defect-tolerant semiconductors with high minority-carrier lifetimes: Beyond hybrid lead halide perovskites,” *MRS Communications*, Vol. 5, Nr. 2, S. 265–275, 2015.
- [85] W. Geng, L. Zhang, Y. N. Zhang, W. M. Lau und L. M. Liu, „First-principles study of lead iodide perovskite tetragonal and orthorhombic phases for photovoltaics,” *Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 118, Nr. 34, S. 19 565–19 571, 2014.
- [86] Y. Yu, D. Zhao, C. R. Grice, W. Meng, C. Wang, W. Liao, A. J. Cimaroli, H. Zhang, K. Zhu und Y. Yan, „Thermally evaporated methylammonium tin triiodide thin films for lead-free perovskite solar cell fabrication,” *RSC Advances*, Vol. 6, Nr. 93, S. 90 248–90 254, 2016.
- [87] S. Rühle, „Tabulated values of the Shockley-Queisser limit for single junction solar cells,” *Solar Energy*, Vol. 130, S. 139–147, 2016.
- [88] A. Amat, E. Mosconi, E. Ronca, C. Quarti, P. Umari, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel und F. De Angelis, „Cation-Induced Band-Gap Tuning in Organohalide Perovskites: Interplay of Spin-Orbit Coupling and Octahedra Tilting,” *Nano Letters*, Vol. 14, Nr. 6, S. 3608–3616, 2014.
- [89] 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*, Vol. 6, Nr. 10, S. 1701254, 2018.
- [90] D. W. Dequilettes, K. Frohna, D. Emin, T. Kirchartz, V. Bulovic, D. S. Ginger und S. D. Stranks, „Charge-Carrier Recombination in Halide Perovskites,” *Chemical Reviews*, Vol. 119, Nr. 20, S. 11 007–11 019, 2019.
- [91] C. L. Davies, M. R. Filip, J. B. Patel, T. W. Crothers, C. Verdi, A. D. Wright, R. L. Milot, F. Giustino, M. B. Johnston und L. M. Herz, „Bimolecular recombination in methylammonium lead triiodide perovskite is an inverse absorption process,” *Nature Communications*, Vol. 9, Nr. 1, S. 1–9, 2018.
- [92] J. M. Richter, K. Chen, A. Sadhanala, J. Butkus, J. P. Rivett, R. H. Friend, B. Monserrat, J. M. Hodgkiss und F. Deschler, „Direct Bandgap Behavior in Rashba-Type Metal Halide Perovskites,” *Advanced Materials*, Vol. 30, Nr. 52, S. 1803379, 2018.
- [93] X. Ke, J. Yan, A. Zhang, B. Zhang und Y. Chen, „Optical band gap transition from direct to indirect induced by organic content of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite films,” *Applied Physics Letters*, Vol. 107, Nr. 9, 2015.
- [94] 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 & Environmental Science*, Vol. 10, Nr. 2, S. 509–515, 2017.
- [95] 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*, Vol. 16, Nr. 1, S. 115–120, 2017.

-
- [96] K. Frohna, T. Deshpande, J. Harter, W. Peng, B. A. Barker, J. B. Neaton, S. G. Louie, O. M. Bakr, D. Hsieh und M. Bernardi, „Inversion symmetry and bulk Rashba effect in methylammonium lead iodide perovskite single crystals,” *Nature Communications*, Vol. 9, Nr. 1, S. 1–9, 2018.
- [97] Z. Liu, C. Vaswani, X. Yang, X. Zhao, Y. Yao, Z. Song, D. Cheng, Y. Shi, L. Luo, D.-H. Mudiyansele, C. Huang, J.-M. Park, R. H. J. Kim, J. Zhao, Y. Yan, K.-M. Ho und J. Wang, „Ultrafast Control of Excitonic Rashba Fine Structure by Phonon Coherence in the Metal Halide Perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$,” *Physical Review Letters*, Vol. 124, Nr. 15, S. 157401, 2020.
- [98] E. T. Hoke, D. J. Slotcavage, E. R. Dohner, A. R. Bowring, H. I. Karunadasa und M. D. McGehee, „Reversible photo-induced trap formation in mixed-halide hybrid perovskites for photovoltaics,” *Chemical Science*, Vol. 6, Nr. 1, S. 613–617, 2015.
- [99] J. W. Lee, D. H. Kim, H. S. Kim, S. W. Seo, S. M. Cho und N. G. Park, „Formamidinium and cesium hybridization for photo- and moisture-stable perovskite solar cell,” *Advanced Energy Materials*, Vol. 5, Nr. 20, S. 15031310, 2015.
- [100] K. Wang, C. Liu, P. Du, L. Chen, J. Zhu, A. Karim und X. Gong, „Efficiencies of perovskite hybrid solar cells influenced by film thickness and morphology of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ layer,” *Organic Electronics*, Vol. 21, S. 19–26, 2015.
- [101] K. Galkowski, A. Mitioglu, 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 & Environmental Science*, Vol. 9, Nr. 3, S. 962–970, 2016.
- [102] Y. Yamada, T. Nakamura, M. Endo, A. Wakamiya und Y. Kanemitsu, „Photoelectronic responses in solution-processed perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ solar cells studied by photoluminescence and photoabsorption spectroscopy,” *IEEE Journal of Photovoltaics*, Vol. 5, Nr. 1, S. 401–405, 2015.
- [103] A. Miyata, A. Mitioglu, 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*, Vol. 11, Nr. 7, S. 582–587, 2015.
- [104] H. J. Son, B. Carsten, I. H. Jung und L. Yu, „Overcoming efficiency challenges in organic solar cells: Rational development of conjugated polymers,” *Energy & Environmental Science*, Vol. 5, Nr. 8, S. 8158–8170, 2012.
- [105] S. M. Menke und R. J. Holmes, „Exciton diffusion in organic photovoltaic cells,” *Energy & Environmental Science*, Vol. 7, Nr. 2, S. 499–512, 2014.
- [106] H. Mehdizadeh-Rad und J. Singh, „Influence of Urbach Energy, Temperature, and Longitudinal Position in the Active Layer on Carrier Diffusion Length in Perovskite Solar Cells,” *ChemPhysChem*, Vol. 20, Nr. 20, S. 2712–2717, 2019.
- [107] 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 1 Micrometer in an Organometal Trihalide Perovskite Absorber,” *Science*, Vol. 342, Nr. 6156, S. 341–345, 2013.

- [108] A. Solanki, P. Yadav, S. H. Turren-Cruz, S. S. Lim, M. Saliba und T. C. Sum, „Cation influence on carrier dynamics in perovskite solar cells,” *Nano Energy*, Vol. 58, S. 604–611, 2019.
- [109] Q. Dong, Y. Fang, Y. Shao, P. Mulligan, J. Qiu, L. Cao und J. Huang, „Electron-hole diffusion lengths $> 175 \mu\text{m}$ in solution-grown $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ single crystals,” *Science*, Vol. 347, Nr. 6225, S. 967–970, 2015.
- [110] G. Giorgi, J. I. Fujisawa, H. Segawa und K. Yamashita, „Small Photocarrier Effective Masses Featuring Ambipolar Transport in Methylammonium Lead Iodide Perovskite: A Density Functional Analysis,” *Journal of Physical Chemistry Letters*, Vol. 4, Nr. 24, S. 4213–4216, 2013.
- [111] P. Würfel und U. Würfel, *Physics of solar cells: from basic principles to advanced concepts*, 2. Aufl. John Wiley & Sons Ltd, 2016.
- [112] K. Mertens, *Photovoltaik: Lehrbuch zu Grundlagen, Technologie und Praxis*. Carl Hanser Verlag GmbH Co KG, 2018.
- [113] W. Tress, „Organic solar cells.” Springer, 2014.
- [114] W. Shockley und H. J. Queisser, „Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells,” *Journal of Applied Physics*, Vol. 32, Nr. 3, S. 510–519, 1961.
- [115] U. Würfel, A. Cuevas und P. Würfel, „Charge carrier separation in solar cells,” *IEEE Journal of Photovoltaics*, Vol. 5, Nr. 1, S. 461–469, 2015.
- [116] T. Hellmann, C. Das, T. Abzieher, J. Schwenzer, M. Wussler, T. Mayer und W. Jaegermann, „Shining New Light on the Electronic Structure of Perovskite Solar Cells: Detailed Band Diagram Determination by in situ Photoemission Spectroscopy,” *eingereichtes Manuskript*, 2020.
- [117] F. Zu, C. M. Wolff, M. Ralaiarisoa, P. Amsalem, D. Neher und N. Koch, „Unraveling the Electronic Properties of Lead Halide Perovskites with Surface Photovoltage in Photoemission Studies,” *ACS applied materials & interfaces*, Vol. 11, Nr. 24, S. 21 578–21 583, 2019.
- [118] S. Olthof und K. Meerholz, „Substrate-dependent electronic structure and film formation of MAPbI_3 perovskites,” *Scientific reports*, Vol. 7, Nr. 1, S. 1–10, 2017.
- [119] K. Taretto, U. Rau und J. H. Werner, „Closed-form expression for the current/voltage characteristics of *pin* solar cells,” *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, Vol. 77, Nr. 7, S. 865–871, 2003.
- [120] W. Shockley, „The theory of *p-n* junctions in semiconductors and *p-n* junction transistors,” *Bell System Technical Journal*, Vol. 28, Nr. 3, S. 435–489, 1949.
- [121] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai und T. Miyasaka, „Novel Photoelectrochemical Cell with Mesoscopic Electrodes Sensitized by Lead-halide Compounds (5),” in *Proceedings of the 212th ECS Meeting*, Vol. 8, 2007, S. 352.
- [122] 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*, Vol. 131, Nr. 17, S. 6050–6051, 2009.

-
- [123] 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*, Vol. 3, Nr. 10, S. 4088–4093, 2011.
- [124] B. C. O’Regan und M. Grätzel, „A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films,” *Nature*, Vol. 353, Nr. 6346, S. 737–739, 1991.
- [125] H. G. Agrell, J. Lindgren und A. Hagfeldt, „Degradation mechanisms in a dye-sensitized solar cell studied by UV-VIS and IR spectroscopy,” *Solar Energy*, Vol. 75, Nr. 2, S. 169–180, 2003.
- [126] B. Macht, M. Turrión, A. Barkschat, P. Salvador, K. Ellmer und H. Tributsch, „Patterns of efficiency and degradation in dye sensitization solar cells measured with imaging techniques,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 73, Nr. 2, S. 163–173, 2002.
- [127] 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*, Vol. 2, S. 591, 2012.
- [128] 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*, Vol. 338, Nr. 6107, S. 643–648, 2012.
- [129] W. S. Yang, J. H. Noh, N. J. Jeon, Y. C. Kim, S. Ryu, J. Seo und S. I. Seok, „High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange,” *Science*, Vol. 348, Nr. 6240, S. 1234–1237, 2015.
- [130] E. H. Jung, N. J. Jeon, E. Y. Park, C. S. Moon, T. J. Shin, T.-Y. Yang, J. H. Noh und J. Seo, „Efficient, stable and scalable perovskite solar cells using poly(3-hexylthiophene),” *Nature*, Vol. 567, Nr. 7749, S. 511–515, 2019.
- [131] J. J. Yoo, S. Wiegold, M. C. Sponseller, M. R. Chua, S. N. Bertram, N. T. P. Hartono, J. S. Tresback, E. C. Hansen, J. P. Correa-Baena, V. Bulović, T. Buonassisi, S. S. Shin und M. G. Bawendi, „An interface stabilized perovskite solar cell with high stabilized efficiency and low voltage loss,” *Energy & Environmental Science*, Vol. 12, Nr. 7, S. 2192–2199, 2019.
- [132] M. Liu, M. B. Johnston und H. J. Snaith, „Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition,” *Nature*, Vol. 501, Nr. 7467, S. 395–398, 2013.
- [133] O. Malinkiewicz, A. Yella, Y. H. Lee, G. M. Espallargas, M. Graetzel, M. K. Nazee-ruddin und H. J. Bolink, „Perovskite solar cells employing organic charge-transport layers,” *Nature Photonics*, Vol. 8, Nr. 2, S. 128–132, 2014.
- [134] J. H. Heo, D. H. Song und S. H. Im, „Planar CH₃NH₃PbBr₃ hybrid solar cells with 10.4% power conversion efficiency, fabricated by controlled crystallization in the spin-coating process,” *Advanced Materials*, Vol. 26, Nr. 48, S. 8179–8183, 2014.
- [135] 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*, Vol. 13, Nr. 7, S. 460–466, 2019.

- [136] S. S. Shin, S. J. Lee und S. I. Seok, „Exploring wide bandgap metal oxides for perovskite solar cells,” *APL Materials*, Vol. 7, Nr. 2, S. 022401, 2019.
- [137] P. H. Huang, Y. H. Wang, J. C. Ke und C. J. Huang, „Investigation of Various Active Layers for Their Performance on Organic Solar Cells,” *Materials*, Vol. 9, Nr. 8, S. 667, 2016.
- [138] J. Yuan, X. Ling, D. Yang, F. Li, S. Zhou, J. Shi, Y. Qian, J. Hu, Y. Sun, Y. Yang, X. Gao, S. Duhm, Q. Zhang und W. Ma, „Band-Aligned Polymeric Hole Transport Materials for Extremely Low Energy Loss α -CsPbI₃ Perovskite Nanocrystal Solar Cells,” *Joule*, Vol. 2, Nr. 11, S. 2450–2463, 2018.
- [139] N. K. Elumalai, M. A. Mahmud, D. Wang und A. Uddin, „Perovskite Solar Cells: Progress and Advancements,” *Energies*, Vol. 9, Nr. 11, S. 861, 2016.
- [140] J. P. Correa Baena, L. Steier, W. Tress, M. Saliba, S. Neutzner, T. Matsui, F. Giordano, T. J. Jacobsson, A. R. Srimath Kandada, S. M. Zakeeruddin, A. Petrozza, A. Abate, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel und A. Hagfeldt, „Highly efficient planar perovskite solar cells through band alignment engineering,” *Energy & Environmental Science*, Vol. 8, Nr. 10, S. 2928–2934, 2015.
- [141] J. T. W. Wang, J. M. Ball, E. M. Barea, A. Abate, J. A. Alexander-Webber, J. Huang, M. Saliba, I. Mora-Sero, J. Bisquert, H. J. Snaith und R. J. Nicholas, „Low-Temperature Processed Electron Collection Layers of Graphene/TiO₂ Nanocomposites in Thin Film Perovskite Solar Cells,” *Nano Letters*, Vol. 14, Nr. 2, S. 724–730, 2014.
- [142] K. Goto, T. Kawashima und N. Tanabe, „Heat-resisting TCO films for PV cells,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 90, Nr. 18-19, S. 3251–3260, 2006.
- [143] K. Wojciechowski, M. Saliba, T. Leijtens, A. Abate und H. J. Snaith, „Sub-150 °C processed meso-superstructured perovskite solar cells with enhanced efficiency,” *Energy & Environmental Science*, Vol. 7, Nr. 3, S. 1142–1147, 2014.
- [144] Z. Liu, Q. Chen, Z. Hong, H. Zhou, X. Xu, N. De Marco, P. Sun, Z. Zhao, Y. B. Cheng und Y. Yang, „Low-Temperature TiO_x Compact Layer for Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol. 8, Nr. 17, S. 11 076–11 083, 2016.
- [145] 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*, Vol. 2, Nr. 1, S. 47–58, 2019.
- [146] W. Qiu, U. W. Paetzold, R. Gehlhaar, V. Smirnov, H.-G. Boyen, J. G. Tait, B. Conings, W. Zhang, C. B. Nielsen, I. McCulloch, L. Froyen, P. Heremans und D. Cheyns, „An electron beam evaporated TiO₂ layer for high efficiency planar perovskite solar cells on flexible polyethylene terephthalate substrates,” *Journal of Materials Chemistry A*, Vol. 3, Nr. 45, S. 22 824–22 829, 2015.

-
- [147] Q. Jiang, Z. Chu, P. Wang, X. Yang, H. Liu, Y. Wang, Z. Yin, J. Wu, X. Zhang und J. You, „Planar-Structure Perovskite Solar Cells with Efficiency beyond 21%,“ *Advanced Materials*, Vol. 29, Nr. 46, S. 1703852, 2017.
- [148] H. S. Rao, B. X. Chen, W. G. Li, Y. F. Xu, H. Y. Chen, D. B. Kuang und C. Y. Su, „Improving the Extraction of Photogenerated Electrons with SnO₂ Nanocolloids for Efficient Planar Perovskite Solar Cells,“ *Advanced Functional Materials*, Vol. 25, Nr. 46, S. 7200–7207, 2015.
- [149] W. Chen, Y. Wu, J. Fan, A. B. Djurišić, F. Liu, H. W. Tam, A. Ng, C. Surya, W. K. Chan, D. Wang und Z. B. He, „Understanding the Doping Effect on NiO: Toward High-Performance Inverted Perovskite Solar Cells,“ *Advanced Energy Materials*, Vol. 8, Nr. 19, S. 1703519, 2018.
- [150] X. Liu, Z. Liu, H. Ye, Y. Tu, B. Sun, X. Tan, T. Shi, Z. Tang und G. Liao, „Novel efficient C₆₀-based inverted perovskite solar cells with negligible hysteresis,“ *Electrochimica Acta*, Vol. 288, S. 115–125, 2018.
- [151] T. Malinauskas, D. Tomkute-luksiene, R. Sens, M. Daskeviciene, R. Send, H. Wonneberger, V. Jankauskas, I. Bruder und V. Getautis, „Enhancing Thermal Stability and Lifetime of Solid-State Dye- Sensitized Solar Cells via Molecular Engineering of the Hole- Transporting Material Spiro-OMeTAD,“ *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol. 7, Nr. 21, S. 11 107–11 116, 2015.
- [152] T. Abzieher, S. Moghadamzadeh, F. Schackmar, H. Eggers, F. Sutterlüti, A. Farooq, D. Kojda, K. Habicht, R. Schmager, A. Mertens, R. Azmi, L. Klohr, J. A. Schwenzler, M. Hetterich, U. Lemmer, B. S. Richards, M. Powalla und U. W. Paetzold, „Electron-Beam-Evaporated Nickel Oxide Hole Transport Layers for Perovskite-Based Photovoltaics,“ *Advanced Energy Materials*, Vol. 9, Nr. 12, S. 1802995, 2019.
- [153] 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*, Vol. 5, Nr. 9, S. 1511–1515, 2014.
- [154] S. Meloni, T. Moehl, W. Tress, M. Franckevičius, M. Saliba, Y. H. Lee, P. Gao, M. K. Nazeeruddin, S. M. Zakeeruddin, U. Rothlisberger und M. Graetzel, „Ionic polarization-induced current–voltage hysteresis in CH₃NH₃PbX₃ perovskite solar cells,“ *Nature Communications*, Vol. 7, Nr. 1, S. 1–9, 2016.
- [155] H. Zhang, C. Liang, Y. Zhao, M. Sun, H. Liu, J. Liang, D. Li, F. Zhang und Z. He, „Dynamic interface charge governing the current-voltage hysteresis in perovskite solar cells,“ *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 17, Nr. 15, S. 9613–9618, 2015.
- [156] W. Tress, J. P. Correa Baena, M. Saliba, A. Abate und M. Graetzel, „Inverted Current–Voltage Hysteresis in Mixed Perovskite Solar Cells: Polarization, Energy Barriers, and Defect Recombination,“ *Advanced Energy Materials*, Vol. 6, Nr. 19, S. 1600396, 2016.
- [157] 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*, Vol. 2, Nr. 3, S. 315–322, 2015.
- [158] L. Kegelmann, C. M. Wolff, C. Awino, F. Lang, E. L. Unger, L. Korte, T. Dittrich, D. Neher, B. Rech und S. Albrecht, „It Takes Two to Tango - Double-Layer Selective Contacts in Perovskite Solar Cells for Improved Device Performance and Reduced Hysteresis,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol. 9, Nr. 20, S. 17 245–17 255, 2017.
- [159] G. Yang, H. Lei, H. Tao, X. Zheng, J. Ma, Q. Liu, W. Ke, Z. Chen, L. Xiong, P. Qin, Z. Chen, M. Qin, X. Lu, Y. Yan und G. Fang, „Reducing Hysteresis and Enhancing Performance of Perovskite Solar Cells Using Low-Temperature Processed Y-Doped SnO₂ Nanosheets as Electron Selective Layers,” *Small*, Vol. 13, Nr. 2, S. 1–9, 2017.
- [160] T. Bu, X. Liu, Y. Zhou, J. Yi, X. Huang, L. Luo, J. Xiao, Z. Ku, Y. Peng, F. Huang, Y. B. Cheng und J. Zhong, „A novel quadruple-cation absorber for universal hysteresis elimination for high efficiency and stable perovskite solar cells,” *Energy & Environmental Science*, Vol. 10, Nr. 12, S. 2509–2515, 2017.
- [161] S. H. Turren-Cruz, M. Saliba, M. T. Mayer, H. Juárez-Santiesteban, X. Mathew, L. Nienhaus, W. Tress, M. P. Erodici, M. J. Sher, M. G. Bawendi, M. Grätzel, A. Abate, A. Hagfeldt und J. P. Correa-Baena, „Enhanced charge carrier mobility and lifetime suppress hysteresis and improve efficiency in planar perovskite solar cells,” *Energy & Environmental Science*, Vol. 11, Nr. 1, S. 78–86, 2018.
- [162] Z. Tang, T. Bessho, F. Awai, T. Kinoshita, M. M. Maitani, R. Jono, T. N. Murakami, H. Wang, T. Kubo, S. Uchida und H. Segawa, „Hysteresis-free perovskite solar cells made of potassium-doped organometal halide perovskite,” *Scientific Reports*, Vol. 7, Nr. 1, S. 1–7, 2017.
- [163] Y. Cui, C. Chen, C. Li, L. Chen, S. S. Bista, X. Liu, Y. Li, R. A. Awni, Z. Song und Y. Yan, „Correlating Hysteresis and Stability with Organic Cation Composition in the Two-Step Solution-Processed Perovskite Solar Cells,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol. 12, Nr. 9, S. 10 588–10 596, 2020.
- [164] H. S. Kim und N. G. Park, „Parameters Affecting *I-V* Hysteresis of CH₃NH₃PbI₃ Perovskite Solar Cells: Effects of Perovskite Crystal Size and Mesoporous TiO₂ Layer,” *The Journal of Physical Chemistry Letters*, Vol. 5, Nr. 17, S. 2927–2934, 2014.
- [165] X. Yin, M. Que, Y. Xing und W. Que, „High efficiency hysteresis-less inverted planar heterojunction perovskite solar cells with a solution-derived NiO_x hole contact layer,” *Journal of Materials Chemistry A*, Vol. 3, Nr. 48, S. 24 495–24 503, 2015.
- [166] J. H. Heo, H. J. Han, D. Kim, T. K. Ahn und S. H. Im, „Hysteresis-less inverted CH₃NH₃PbI₃ planar perovskite hybrid solar cells with 18.1% power conversion efficiency,” *Energy & Environmental Science*, Vol. 8, Nr. 5, S. 1602–1608, 2015.
- [167] C. G. Wu, C. H. Chiang, Z. L. Tseng, M. K. Nazeeruddin, A. Hagfeldt und M. Grätzel, „High efficiency stable inverted perovskite solar cells without current hysteresis,” *Energy & Environmental Science*, Vol. 8, Nr. 9, S. 2725–2733, 2015.

-
- [168] S. A. Weber, I. M. Hermes, S. H. Turren-Cruz, C. Gort, V. W. Bergmann, L. Gilson, A. Hagfeldt, M. Graetzel, W. Tress und R. Berger, „How the formation of interfacial charge causes hysteresis in perovskite solar cells,” *Energy & Environmental Science*, Vol. 11, Nr. 9, S. 2404–2413, 2018.
- [169] T. Chen, Z. Sun, M. Liang und S. Xue, „Correlating hysteresis phenomena with interfacial charge accumulation in perovskite solar cells,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 22, Nr. 1, S. 245–251, 2019.
- [170] M. Cai, N. Ishida, X. Li, X. Yang, T. Noda, Y. Wu, F. Xie, H. Naito, D. Fujita und L. Han, „Control of Electrical Potential Distribution for High-Performance Perovskite Solar Cells,” *Joule*, Vol. 2, Nr. 2, S. 296–306, 2018.
- [171] V. W. Bergmann, Y. Guo, H. Tanaka, I. M. Hermes, D. Li, A. Klasen, S. A. Bretschneider, E. Nakamura, R. Berger und S. A. Weber, „Local Time-Dependent Charging in a Perovskite Solar Cell,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol. 8, Nr. 30, S. 19402–19409, 2016.
- [172] J. S. Yun, J. Seidel, J. Kim, A. M. Soufiani, S. Huang, J. Lau, N. J. Jeon, S. I. Seok, M. A. Green und A. Ho-Baillie, „Critical Role of Grain Boundaries for Ion Migration in Formamidinium and Methylammonium Lead Halide Perovskite Solar Cells,” *Advanced Energy Materials*, Vol. 6, Nr. 13, S. 1600330, 2016.
- [173] J. L. Minns, P. Zajdel, D. Chernyshov, W. Van Beek und M. A. Green, „Structure and interstitial iodide migration in hybrid perovskite methylammonium lead iodide,” *Nature Communications*, Vol. 8, Nr. 1, S. 1–5, 2017.
- [174] I. Levine, P. K. Nayak, J. T. W. Wang, N. Sakai, S. Van Reenen, T. M. Brenner, S. Mukhopadhyay, H. J. Snaith, G. Hodes und D. Cahen, „Interface-Dependent Ion Migration/Accumulation Controls Hysteresis in MAPbI₃ Solar Cells,” *Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 120, Nr. 30, S. 16399–16411, 2016.
- [175] 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*, Vol. 2, Nr. 5, S. 1214–1222, 2017.
- [176] Y. Shao, Z. Xiao, C. Bi, Y. Yuan und J. Huang, „Origin and elimination of photocurrent hysteresis by fullerene passivation in CH₃NH₃PbI₃ planar heterojunction solar cells,” *Nature Communications*, Vol. 5, Nr. 1, S. 1–7, 2014.
- [177] W. Chen, K. Sun, C. Ma, C. Leng, J. Fu, L. Hu, M. Li, M. Wang, Z. Zang, X. Tang, H. Shi und S. Lu, „Eliminating J-V hysteresis in perovskite solar cells via defect controlling,” *Organic Electronics*, Vol. 58, S. 283–289, 2018.
- [178] Y. C. Shih, L. Wang, H. C. Hsieh und K. F. Lin, „Effect of Fullerene Passivation on the Charging and Discharging Behavior of Perovskite Solar Cells: Reduction of Bound Charges and Ion Accumulation,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol. 10, Nr. 14, S. 11722–11731, 2018.
- [179] P. W. Liang, C. I. Chen, C. C. Chueh und A. K. Jen, „Possible interfacial ion/charge accumulation in thin-film perovskite/fullerene surfactant planar heterojunction solar cells,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol. 51, Nr. 50, S. 1–8, 2018.

- [180] K. Domanski, B. Roose, T. Matsui, M. Saliba, S.-H. Turren-Cruz, J.-P. Correa-Baena, C. R. Carmona, G. Richardson, J. M. Foster, F. De Angelis, J. M. Ball, A. Petrozza, N. Mine, M. K. Nazeeruddin, W. Tress, M. Grätzel, U. Steiner, A. Hagfeldt und A. Abate, „Migration of cations induces reversible performance losses over day/night cycling in perovskite solar cells,” *Energy & Environmental Science*, Vol. 10, Nr. 2, S. 604–613, 2017.
- [181] L. Jiang, J. Lu, S. R. Raga, J. Sun, X. Lin, W. Huang, F. Huang, U. Bach und Y.-B. Cheng, „Fatigue stability of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ based perovskite solar cells in day/night cycling,” *Nano Energy*, Vol. 58, S. 687–694, 2019.
- [182] W. Nie, J. C. Blancon, A. J. Neukirch, K. Appavoo, H. Tsai, M. Chhowalla, M. A. Alam, M. Y. Sfeir, C. Katan, J. Even, S. Tretiak, J. J. Crochet, G. Gupta und A. D. Mohite, „Light-activated photocurrent degradation and self-healing in perovskite solar cells,” *Nature Communications*, Vol. 7, Nr. 1, S. 1–9, 2016.
- [183] S. Ruan, M. A. Surmiak, Y. Ruan, D. P. McMeekin, H. Ebendorff-Heidepriem, Y. B. Cheng, J. Lu und C. R. McNeill, „Light induced degradation in mixed-halide perovskites,” *Journal of Materials Chemistry C*, Vol. 7, Nr. 30, S. 9326–9334, 2019.
- [184] A. Farooq, I. M. Hossain, S. Moghadamzadeh, J. A. Schwenzler, 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 & Interfaces*, Vol. 10, Nr. 26, S. 21 985–21 990, 2018.
- [185] A. Senocrate, T. Acartürk, G. Y. Kim, R. Merkle, U. Starke, M. Grätzel und J. Maier, „Interaction of oxygen with halide perovskites,” *Journal of Materials Chemistry A*, Vol. 6, Nr. 23, S. 10 847–10 855, 2018.
- [186] D. Bryant, N. Aristidou, S. Pont, I. Sanchez-Molina, T. Chotchunangatchaval, S. Wheeler, J. R. Durrant und S. A. Haque, „Light and oxygen induced degradation limits the operational stability of methylammonium lead triiodide perovskite solar cells,” *Energy & Environmental Science*, Vol. 9, Nr. 5, S. 1655–1660, 2016.
- [187] Q. Sun, P. Fassel, D. Becker-Koch, A. Bausch, B. Rivkin, S. Bai, P. E. Hopkinson, H. J. Snaith und Y. Vaynzof, „Role of Microstructure in Oxygen Induced Photodegradation of Methylammonium Lead Triiodide Perovskite Films,” *Advanced Energy Materials*, Vol. 7, Nr. 20, S. 1700977, 2017.
- [188] Y. H. Kye, C. J. Yu, U. G. Jong, Y. Chen und A. Walsh, „Critical Role of Water in Defect Aggregation and Chemical Degradation of Perovskite Solar Cells,” *Journal of Physical Chemistry Letters*, Vol. 9, Nr. 9, S. 2196–2201, 2018.
- [189] C. Aranda, A. Guerrero und J. Bisquert, „Crystalline Clear or Not: Beneficial and Harmful Effects of Water in Perovskite Solar Cells,” *ChemPhysChem*, Vol. 20, Nr. 20, S. 2587–2599, 2019.
- [190] W. Zhang, J. Xiong, J. Li und W. A. Daoud, „Mechanism of Water Effect on Enhancing the Photovoltaic Performance of Triple-Cation Hybrid Perovskite Solar Cells,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol. 11, Nr. 13, S. 12 699–12 708, 2019.

-
- [191] C. Yang, Z. Hu, C. Gao, Y. Wang, H. Zhang, J. Wang, J. Zhang, X. Zhou and Y. Zhu, „Elimination of Light-Soaking Effect in Hysteresis-Free Perovskite Solar Cells by Interfacial Modification,” *Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 124, Nr. 3, S. 1851–1860, 2020.
- [192] B. Roose, J. P. C. Baena, K. C. Gödel, M. Graetzel, A. Hagfeldt, U. Steiner und A. Abate, „Mesoporous SnO₂ electron selective contact enables UV-stable perovskite solar cells,” *Nano Energy*, Vol. 30, S. 517–522, 2016.
- [193] J. Huang, S. Tan, P. D. Lund und H. Zhou, „Impact of H₂O on organic-inorganic hybrid perovskite solar cells,” *Energy & Environmental Science*, Vol. 10, Nr. 11, S. 2284–2311, 2017.
- [194] B. A. Chen, J. T. Lin, N. T. Suen, C. W. Tsao, T. C. Chu, Y. Y. Hsu, T. S. Chan, Y. T. Chan, J. S. Yang, C. W. Chiu und H. M. Chen, „In Situ Identification of Photo- and Moisture-Dependent Phase Evolution of Perovskite Solar Cells,” *ACS Energy Letters*, Vol. 2, Nr. 2, S. 342–348, 2017.
- [195] 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 & Fuels*, Vol. 2, Nr. 11, S. 2398–2406, 2018.
- [196] S. Emami, J. Martins, D. Ivanou und A. Mendes, „Advanced hermetic encapsulation of perovskite solar cells: The route to commercialization,” *Journal of Materials Chemistry A*, Vol. 8, Nr. 5, S. 2654–2662, 2020.
- [197] 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 Methylammonium Chloride Induces Intermediate Phase Stabilization for Efficient Perovskite Solar Cells,” *Joule*, Vol. 3, Nr. 9, S. 2179–2192, 2019.
- [198] A. Babaei, C. Dreessen, M. Sessolo und H. J. Bolink, „High voltage vacuum-processed perovskite solar cells with organic semiconducting interlayers,” *RSC Advances*, Vol. 10, Nr. 11, S. 6640–6646, 2020.
- [199] 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*, Vol. 1, Nr. 5, S. 1834–1839, 2018.
- [200] F. Mathies, E. J. List-Kratochvil und E. L. Unger, „Advances in Inkjet-Printed Metal Halide Perovskite Photovoltaic and Optoelectronic Devices,” *Energy Technology*, Vol. 8, Nr. 4, S. 1900991, 2019.
- [201] P. Li, C. Liang, B. Bao, Y. Li, X. Hu, Y. Wang, Y. Zhang, F. Li, G. Shao und Y. Song, „Inkjet manipulated homogeneous large size perovskite grains for efficient and large-area perovskite solar cells,” *Nano Energy*, Vol. 46, S. 203–211, 2018.
- [202] Y. C. Huang, C. F. Li, Z. H. Huang, P. H. Liu und C. S. Tsao, „Rapid and sheet-to-sheet slot-die coating manufacture of highly efficient perovskite solar cells processed under ambient air,” *Solar Energy*, Vol. 177, S. 255–261, 2019.

- [203] G. Cotella, J. Baker, D. Worsley, F. De Rossi, C. Pleydell-Pearce, M. Carnie und T. Watson, „One-step deposition by slot-die coating of mixed lead halide perovskite for photovoltaic applications,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 159, S. 362–369, 2017.
- [204] 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*, Vol. 10, Nr. 6, S. 1903184, 2020.
- [205] S. Ternes, T. Börnhorst, J. A. Schwenzer, 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,” S. 1901581, 2019.
- [206] NREL, „NREL Champion Module Efficiencies,” 2020. [Online]. URL: <https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/champion-module-efficiencies.20191104.pdf> (Abrufdatum: 13. März 2020).
- [207] E. W. Jones, P. J. Holliman, A. Connell, M. L. Davies, J. Baker, R. J. Hobbs, S. Ghosh, L. Furnell, R. Anthony und C. Pleydell-Pearce, „A novel dimethylformamide (DMF) free bar-cast method to deposit organolead perovskite thin films with improved stability,” *Chemical Communications*, Vol. 52, Nr. 23, S. 4301–4304, 2016.
- [208] 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*, Vol. 1, Nr. 11, S. 1700091, 2017.
- [209] A. Babayigit, A. Ethirajan, M. Muller und B. Conings, „Toxicity of organometal halide perovskite solar cells,” *Nature Materials*, Vol. 15, Nr. 3, S. 247–251, 2016.
- [210] A. Babayigit, D. Duy 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*, Vol. 6, Nr. 1, S. 1–11, 2016.
- [211] N. K. Noel, S. N. Habisreutinger, B. Wenger, M. T. Klug, M. T. Hörantner, M. B. Johnston, R. J. Nicholas, D. T. Moore und H. J. Snaith, „A low viscosity, low boiling point, clean solvent system for the rapid crystallisation of highly specular perovskite films,” *Energy & Environmental Science*, Vol. 10, Nr. 1, S. 145–152, 2017.
- [212] 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*, Vol. 6, Nr. 14, S. 1600386, 2016.
- [213] B. Hailegnaw, S. Kirmayer, E. Edri, G. Hodes und D. Cahen, „Rain on Methylammonium Lead Iodide Based Perovskites: Possible Environmental Effects of Perovskite Solar Cells,” *Journal of Physical Chemistry Letters*, Vol. 6, Nr. 9, S. 1543–1547, 2015.

-
- [214] J. Li, H. L. Cao, W. B. Jiao, Q. Wang, M. Wei, I. Cantone, J. Lü und A. Abate, „Biological impact of lead from halide perovskites reveals the risk of introducing a safe threshold,” *Nature Communications*, Vol. 11, Nr. 1, S. 1–5, 2020.
- [215] P. Billen, E. Leccisi, S. Dastidar, S. Li, L. Lobaton, S. Spatari, A. T. Fafarman, V. M. Fthenakis und J. B. Baxter, „Comparative evaluation of lead emissions and toxicity potential in the life cycle of lead halide perovskite photovoltaics,” *Energy*, Vol. 166, S. 1089–1096, 2019.
- [216] „Richtlinie 2011/65/EU des europäischen Parlaments und des Rates vom 8. Juni 2011 zur Beschränkung der Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe in Elektro- und Elektronikgeräten,” *Amtsblatt der Europäischen Union*, S. 174/88–174/108, 2011.
- [217] M. A. Green, K. Emery und A. W. Blakers, „Silicon Solar Cells with Reduced Temperature Sensitivity,” *Electronics Letters*, Vol. 18, Nr. 2, S. 97–98, 1982.
- [218] O. Dupré, R. Vaillon und M. A. Green, „Physics of the temperature coefficients of solar cells,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 140, S. 92–100, 2015.
- [219] M. A. Green, „General Temperature Dependence of Solar Cell Performance and Implications for Device Modelling,” *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, Vol. 11, Nr. 5, S. 333–340, 2003.
- [220] W. Bludau, A. Onton und W. Heinke, „Temperature dependence of the band gap of silicon,” *Journal of Applied Physics*, Vol. 45, Nr. 4, S. 1846–1848, 1974.
- [221] K. P. O’Donnell und X. Chen, „Temperature dependence of semiconductor band gaps,” *Applied Physics Letters*, Vol. 58, Nr. 25, S. 2924–2926, 1991.
- [222] H. Müllejjans, A. Ioannides, R. Kenny, W. Zaaïman, H. A. Ossenbrink und E. D. Dunlop, „Spectral mismatch in calibration of photovoltaic reference devices by global sunlight method,” *Measurement Science and Technology*, Vol. 16, Nr. 6, S. 1250–1254, 2005.
- [223] C. H. Seaman, „Calibration of Solar Cells by the Reference Cell Method-The Spectral Mismatch Problem,” *Solar Energy*, Vol. 29, Nr. 4, S. 291–298, 1982.
- [224] G. A. Landis, „Review of Solar Cell Temperature Coefficients for Space,” in *Proceedings of the 13th Space Photovoltaic Research and Technology Conference (SPRAT 13)*, 1994, S. 385–400.
- [225] O. Dupré, R. Vaillon und M. A. Green, *Thermal Behavior of Photovoltaic Devices*. Springer International Publishing, 2017.
- [226] W. A. Saidi, S. Ponce und B. Monserrat, „Temperature Dependence of the Energy Levels of Methylammonium Lead Iodide Perovskite from First-Principles,” *The Journal of Physical Chemistry Letters*, Vol. 7, Nr. 24, S. 5247–5252, 2016.
- [227] R. Cao, F. Xu, J. Zhu, S. Ge, W. Wang, H. Xu, R. Xu, Y. Wu, Z. Ma, F. Hong und Z. Jiang, „Unveiling the Low-Temperature Pseudodegradation of Photovoltaic Performance in Planar Perovskite Solar Cell by Optoelectronic Observation,” *Advanced Energy Materials*, Vol. 6, Nr. 18, S. 1600814, 2016.

- [228] R. B. Dunbar, W. Moustafa, A. R. Pascoe, T. W. Jones, K. F. Anderson, Y. B. Cheng, C. J. Fell und G. J. Wilson, „Device pre-conditioning and steady-state temperature dependence of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite solar cells,” *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, Vol. 25, Nr. 7, S. 533–544, 2017.
- [229] S. Ponce-Alcantara, J. P. Connolly, G. Sanchez, J. M. Miguez, V. Hoffmann und R. Ordas, „A statistical analysis of the temperature coefficients of industrial silicon solar cells,” *Energy Procedia*, Vol. 55, S. 578–588, 2014.
- [230] M. A. Green, *Solar cells: operating principles, technology, and system applications*. Prentice Hall, 1982.
- [231] B. J. Foley, D. L. Marlowe, K. Sun, W. A. Saidi, L. Scudiero, M. C. Gupta und J. J. Choi, „Temperature dependent energy levels of methylammonium lead iodide perovskite,” *Applied Physics Letters*, Vol. 106, Nr. 24, S. 243904, 2015.
- [232] C. R. Osterwald, T. Glatfelter und J. Burdick, „Comparison of the Temperature Coefficients of the Basic I-V Parameters for Various Types of Solar Cells,” in *19th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 1987, S. 188–193.
- [233] W. L. Leong, Z.-E. Ooi, D. Sabba, C. Yi, S. M. Zakeeruddin, M. Graetzel, J. M. Gordon, E. A. Katz und N. Mathews, „Identifying Fundamental Limitations in Halide Perovskite Solar Cells,” *Advanced Materials*, Vol. 28, Nr. 12, S. 2439–2445, 2016.
- [234] T. J. Jacobsson, W. Tress, J. P. Correa-Baena, T. Edvinsson und A. Hagfeldt, „Room Temperature as a Goldilocks Environment for $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Perovskite Solar Cells: The Importance of Temperature on Device Performance,” *Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 120, Nr. 21, S. 11 382–11 393, 2016.
- [235] G. Friesen, D. Pavanello und A. Virtuani, „Overview of Temperature Coefficients of Different Thin Film Photovoltaic Technologies,” in *25th European photovoltaic solar energy conference and exhibition/5th World conference on photovoltaic energy conversion*, 2010, S. 4248–4252.
- [236] A. Dualeh, P. Gao, S. I. Seok, M. K. Nazeeruddin und M. Grätzel, „Thermal Behavior of Methylammonium Lead-Trihalide Perovskite Photovoltaic Light Harvesters,” *Chemistry of Materials*, Vol. 26, Nr. 21, S. 6160–6164, 2014.
- [237] E. J. Juarez-Perez, L. K. Ono, M. Maeda, Y. Jiang, Z. Hawash und Y. Qi, „Photodecomposition and thermal decomposition in methylammonium halide lead perovskites and inferred design principles to increase photovoltaic device stability,” *Journal of Materials Chemistry A*, Vol. 6, Nr. 20, S. 9604–9612, 2018.
- [238] W. Huang, S. Sadhu und S. Ptasińska, „Heat- and Gas-Induced Transformation in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Perovskites and Its Effect on the Efficiency of Solar Cells.” *Chemistry of Materials*, Vol. 29, Nr. 19, S. 8478–8485, 2017.
- [239] E. J. Juarez-Perez, Z. Hawash, S. R. Raga, L. K. Ono und Y. Qi, „Thermal degradation of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite into NH_3 and CH_3I gases observed by coupled thermogravimetry-mass spectrometry analysis,” *Energy & Environmental Science*, Vol. 9, Nr. 11, S. 3406–3410, 2016.

-
- [240] B. Philippe, B.-W. Park, R. Lindblad, J. Oscarsson, S. Ahmadi und E. M. J. Johansson, „Chemical and Electronic Structure Characterization of Lead Halide Perovskites and Stability Behavior under Different Exposures - A Photoelectron Spectroscopy Investigation,” *Chemistry of Materials*, Vol. 27, Nr. 5, S. 1720–1731, 2015.
- [241] A. Ciccioli und A. Latini, „Thermodynamics and the Intrinsic Stability of Lead Halide Perovskites $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$,” *Journal of Physical Chemistry Letters*, Vol. 9, Nr. 13, S. 3756–3765, 2018.
- [242] E. J. Juarez-Perez, L. K. Ono, I. Uriarte, E. J. Cocinero und Y. Qi, „Degradation Mechanism and Relative Stability of Methylammonium Halide Based Perovskites Analyzed on the Basis of Acid-Base Theory,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol. 11, Nr. 13, S. 12 586–12 593, 2019.
- [243] 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*, Vol. 2, Nr. 5, S. 2291–2299, 2017.
- [244] M. B. Islam, M. Yanagida, Y. Shirai, Y. Nabetani und K. Miyano, „Highly stable semi-transparent MAPbI_3 perovskite solar cells with operational output for 4000 h,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 195, S. 323–329, 2019.
- [245] E. Bi, H. Chen, F. Xie, Y. Wu, W. Chen, Y. Su, A. Islam, M. Grätzel, X. Yang und L. Han, „Diffusion engineering of ions and charge carriers for stable efficient perovskite solar cells,” *Nature Communications*, Vol. 8, Nr. 1, S. 1–7, 2017.
- [246] P. Holzhey, P. Yadav, S.-H. Turren-Cruz, M. Grätzel, A. Hagfeldt und M. Saliba, „A chain is as strong as its weakest link – Stability study of MAPbI_3 under light and temperature,” *Materials Today*, Vol. 29, S. 10–19, 2019.
- [247] J. P. Bastos, G. Uytterhoeven, W. Qiu, U. W. Paetzold, D. Cheyns, S. Surana, J. Rivas, M. Jaysankar, W. Song, T. Aernouts, J. Poortmans und R. Gehlhaar, „Model for the Prediction of the Lifetime and Energy Yield of Methyl Ammonium Lead Iodide Perovskite Solar Cells at Elevated Temperatures,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol. 11, Nr. 18, S. 16 517–16 526, 2019.
- [248] C. Qin, T. Matsushima, D. Klotz, T. Fujihara und C. Adachi, „The Relation of Phase-Transition Effects and Thermal Stability of Planar Perovskite Solar Cells,” *Advanced Science*, Vol. 6, Nr. 1, S. 1801079, 2019.
- [249] E. J. Juarez-Perez, L. K. Ono und Y. Qi, „Thermal degradation of formamidinium based lead halide perovskites into *sym*-triazine and hydrogen cyanide observed by coupled thermogravimetry-mass spectrometry analysis,” *Journal of Materials Chemistry A*, Vol. 7, Nr. 28, S. 16 912–16 919, 2019.
- [250] A. García-Fernández, E. J. Juarez-perez, S. Castro-garcía, M. Sánchez-andújar, L. K. Ono, Y. Jiang und Y. Qi, „Benchmarking Chemical Stability of Arbitrarily Mixed 3D Hybrid Halide Perovskites for Solar Cell Applications,” *Small methods*, Vol. 2, Nr. 10, S. 1800242, 2018.
- [251] G. Divitini, S. Cacovich, F. Matteocci, L. Cinà, A. Di Carlo und C. Ducati, „In situ observation of heat-induced degradation of perovskite solar cells,” *Nature Energy*, Vol. 1, Nr. 2, S. 1–6, 2016.

- [252] E. J. Juarez-Perez, M. R. Leyden, S. Wang, L. K. Ono, Z. Hawash und Y. Qi, „Role of the Dopants on the Morphological and Transport Properties of Spiro-MeOTAD Hole Transport Layer,” *Chemistry of Materials*, Vol. 28, Nr. 16, S. 5702–5709, 2016.
- [253] X. Zhao, H. S. Kim, J. Y. Seo und N. G. Park, „Effect of Selective Contacts on the Thermal Stability of Perovskite Solar Cells,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol. 9, Nr. 8, S. 7148–7153, 2017.
- [254] A. K. Jena, M. Ikegami und T. Miyasaka, „Severe Morphological Deformation of Spiro-OMeTAD in $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ Solar Cells at High Temperature,” *ACS Energy Letters*, Vol. 2, Nr. 8, S. 1760–1761, 2017.
- [255] S. Barard, M. Heeney, L. Chen, M. Cölle, M. Shkunov, I. McCulloch, N. Stingelin, M. Philips und T. Kreouzis, „Separate charge transport pathways determined by the time of flight method in bimodal polytriarylamine,” *Journal of Applied Physics*, Vol. 105, Nr. 1, S. 013701, 2009.
- [256] M. B. Madec, J. J. Morrison, M. Rabjohns, M. L. Turner und S. G. Yeates, „Effect of poly(triarylamine) molar mass distribution on organic field effect transistor behaviour,” *Organic Electronics*, Vol. 11, Nr. 4, S. 686–691, 2010.
- [257] M. Saliba, T. Matsui, K. Domanski, J. Seo, A. Ummadisingu, S. Zakeeruddin, J. Correa-Baena, W. Tress, A. Abate, A. Hagfeldt und M. Grätzel, „Incorporation of rubidium cations into perovskite solar cells improves photovoltaic performance,” *Science*, Vol. 354, Nr. 6309, S. 206–209, 2016.
- [258] L. Meng, C. Sun, R. Wang, W. Huang, Z. Zhao, P. Sun, T. Huang, J. Xue, J.-w. Lee, C. Zhu, Y. Huang, Y. Li und Y. Yang, „Tailored Phase Conversion under Conjugated Polymer Enables Thermally Stable Perovskite Solar Cells with Efficiency Exceeding 21%,” *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 140, Nr. 49, S. 17 255–17 262, 2018.
- [259] T. Matsui, T. Yamamoto, T. Nishihara, R. Morisawa, T. Yokoyama, T. Sekiguchi und T. Negami, „Compositional Engineering for Thermally Stable, Highly Efficient Perovskite Solar Cells Exceeding 20% Power Conversion Efficiency with 85 °C/85% 1000 h Stability,” *Advanced Materials*, Vol. 31, Nr. 10, S. 1806823, 2019.
- [260] N. Arora, M. I. Dar, A. Hinderhofer, N. Pellet, F. Schreiber, S. M. Zakeeruddin und M. Grätzel, „Perovskite solar cells with CuSCN hole extraction layers yield stabilized efficiencies greater than 20%,” *Science*, Vol. 358, Nr. 6364, S. 768–771, 2017.
- [261] M. Jung, Y. C. Kim, N. J. Jeon, W. S. Yang, J. Seo, J. H. Noh und S. Il Seok, „Thermal Stability of CuSCN Hole Conductor-Based Perovskite Solar Cells,” *ChemSusChem*, Vol. 9, Nr. 18, S. 2592–2596, 2016.
- [262] Y. Han, S. Meyer, Y. Dkhissi, K. Weber, J. M. Pringle, U. Bach, L. Spiccia und Y. B. Cheng, „Degradation observations of encapsulated planar $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite solar cells at high temperatures and humidity,” *Journal of Materials Chemistry A*, Vol. 3, Nr. 15, S. 8139–8147, 2015.
- [263] 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*, Vol. 10, Nr. 6, S. 6306–6314, 2016.

-
- [264] F. Galatopoulos, I. T. Papadas, G. S. Armatas und S. A. Choulis, „Long Thermal Stability of Inverted Perovskite Photovoltaics Incorporating Fullerene-Based Diffusion Blocking Layer,” *Advanced Materials Interfaces*, Vol. 5, Nr. 20, S. 1800280, 2018.
- [265] T. Duong, Y. L. Wu, H. Shen, J. Peng, S. Zhao, N. Wu, M. Lockrey, T. White, K. Weber und K. Catchpole, „Light and elevated temperature induced degradation (LeTID) in perovskite solar cells and development of stable semi-transparent cells,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 188, S. 27–36, 2018.
- [266] R. Cheacharoen, N. J. Rolston, D. Harwood, K. A. Bush, R. H. Dauskardt und M. D. McGehee, „Design and understanding of encapsulated perovskite solar cells to withstand temperature cycling,” *Energy Environ. Sci.*, Vol. 11, Nr. 1, S. 144–150, 2018.
- [267] H. Wang, Y. Zhao, Z. Wang, Y. Liu, Z. Zhao, G. Xu, T.-H. Han, J.-W. Lee, C. Chen, D. Bao, Y. Huang, Y. Duan und Y. Yang, „Hermetic seal for perovskite solar cells: An improved plasma enhanced atomic layer deposition encapsulation,” *Nano Energy*, Vol. 69, S. 104375, 2019.
- [268] H. Gaonkar, J. Zhu, R. Kottokaran, B. Bagheri, M. Noack und V. L. Dalal, „Thermally Stable, Efficient, Vapor Deposited Inorganic Perovskite Solar Cells,” *ACS Applied Energy Materials*, Vol. 3, Nr. 4, S. 3497–3503, 2020.
- [269] J. Zhao, K. O. Brinkmann, T. Hu, N. Pourdavoud, T. Becker, T. Gahlmann, R. Heiderhoff, A. Polywka, P. Görrn, Y. Chen, B. Cheng und T. Riedl, „Self-Encapsulating Thermostable and Air-Resilient Semitransparent Perovskite Solar Cells,” *Advanced Energy Materials*, Vol. 7, Nr. 14, S. 1602599, 2017.
- [270] R. Wang, J. Xue, L. Meng, J. W. Lee, Z. Zhao, P. Sun, L. Cai, T. Huang, Z. Wang, Z. K. Wang, Y. Duan, J. L. Yang, S. Tan, Y. Yuan, Y. Huang und Y. Yang, „Caffeine Improves the Performance and Thermal Stability of Perovskite Solar Cells,” *Joule*, Vol. 3, Nr. 6, S. 1464–1477, 2019.
- [271] S. Gharibzadeh, B. Abdollahi Nejang, M. Jakoby, T. Abzieher, D. Hauschild, S. Moghadamzadeh, J. A. Schwenzer, 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*, Vol. 9, Nr. 21, S. 1803699, 2019.
- [272] J. A. Schwenzer, 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 & Interfaces*, Vol. 10, Nr. 19, S. 16390–16399, 2018.
- [273] J. A. Schwenzer, L. Rakocevic, T. Abzieher, D. P. 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,” in *2018 IEEE 7th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (WCPEC)*, 2018, S. 2816–2819.

- [274] J. A. Schwenzler, U. Lemmer, U. W. Paetzold, L. Rakocevic, T. Abzieher, D. Rueda-Delgado, S. Moghadamzadeh, S. Gharibzadeh, I. M. Hossain, R. Gehlhaar und B. S. Richards, „Toward Stable Perovskite Solar Cell Architectures: Robustness Against Temperature Variations of Real-World Conditions,” *IEEE Journal of Photovoltaics*, Vol. 10, Nr. 3, S. 777–784, 2020.
- [275] B. Abdollahi 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 ($\text{FA}_{0.8}\text{MA}_{0.2}\text{Sn}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{I}_3$) for All-Perovskite Tandem Solar Cells,” *Advanced Energy Materials*, Vol. 10, Nr. 5, S. 1902583, 2020.
- [276] R. Schmager, J. Roger, J. A. Schwenzler, F. Schackmar, T. Abzieher, M. Malekshahi Byranvand, B. Abdollahi Nejand, M. Worgull, B. S. Richards und U. W. Paetzold, „Laminated Perovskite Photovoltaics: Enabling Novel Layer Combinations and Device Architectures,” *Advanced Functional Materials*, Vol. 30, Nr. 9, S. 1907481, 2020.
- [277] 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*, Vol. 77, S. 105526, 2019.
- [278] M. Schultes, T. Helder, E. Ahlswede, M. F. Aygüler, P. Jackson, S. Paetel, J. A. Schwenzler, I. M. Hossain, U. W. Paetzold und M. Powalla, „Sputtered Transparent Electrodes (IO: H and IZO) with Low Parasitic Near-Infrared Absorption for Perovskite– $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ Tandem Solar Cells,” *ACS Applied Energy Materials*, Vol. 2, Nr. 11, S. 7823–7831, 2019.
- [279] T. Abzieher, J. A. Schwenzler, F. Sutterluti, 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 *2018 IEEE 7th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (WCPEC)*. IEEE, 2018, S. 2803–2807.
- [280] I. M. Hossain, Y. J. Donie, R. Schmager, M. S. Abdelkhalik, M. Rienäcker, T. F. Wietler, R. Peibst, A. Karabanov, J. A. Schwenzler, S. Moghadamzadeh, U. Lemmer, B. S. Richards, G. Gomard und U. W. Paetzold, „Nanostructured front electrodes for perovskite/c-Si tandem photovoltaics,” *Optics Express*, Vol. 28, Nr. 6, S. 8878–8897, 2020.
- [281] S. Moghadamzadeh, I. M. Hossain, M. Jakoby, B. Abdollahi Nejand, D. Rueda-Delgado, J. A. Schwenzler, S. Gharibzadeh, T. Abzieher, M. Rahman 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*, Vol. 8, Nr. 2, S. 670–682, 2020.
- [282] S. Gharibzadeh, B. A. Nejand, M. Jakoby, T. Abzieher, S. Moghadamzadeh, J. A. Schwenzler, P. Brenner, R. Schmager, A. A. Haghighirad, U. Lemmer, B. S. Richards, I. A. Howard und U. W. Paetzold, „High Open-Circuit Voltage in Wide-Bandgap Perovskite Photovoltaics with Passivation Layers Based on Large Cations,” in *2019 IEEE 46th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*. IEEE, 2019, S. 95–97.

-
- [283] M. Malekshahi Byranvand, F. Behboodi-Sadabad, A. A. Eliwi, V. Trouillet, A. Welle, S. Ternes, I. M. Hossain, M. R. Khan, J. A. Schwenzer, A. Farooq, B. S. Richards, J. Lahann und U. W. Paetzold, „Chemical Vapor Deposited Polymer Passivation Layer for Efficient and Stable Planar Perovskite Solar Cells,” *eingereicht*.
- [284] T. Abzieher, J. A. Schwenzer, S. Moghadamzadeh, F. Sutterluti, 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*, Vol. 9, Nr. 5, S. 1249–1257, 2019.
- [285] Z. Hawash, L. K. Ono und Y. Qi, „Moisture and Oxygen Enhance Conductivity of LiTFSI-Doped Spiro-MeOTAD Hole Transport Layer in Perovskite Solar Cells,” *Advanced Materials Interfaces*, Vol. 3, Nr. 13, S. 1600117, 2016.
- [286] L. E. Scriven, „Physics and Applications of DIP Coating and Spin Coating,” in *MRS Proceedings*, Vol. 121. Cambridge University Press, 1988.
- [287] Y. Mouhamad, P. Mokarian-Tabari, N. Clarke, R. A. Jones und M. Geoghegan, „Dynamics of polymer film formation during spin coating,” *Journal of Applied Physics*, Vol. 116, Nr. 12, S. 123513, 2014.
- [288] A. G. Emslie, F. T. Bonner und L. G. Peck, „Flow of a viscous liquid on a rotating disk,” *Journal of Applied Physics*, Vol. 29, Nr. 5, S. 858–862, 1958.
- [289] D. Meyerhofer, „Characteristics of resist films produced by spinning,” *Journal of Applied Physics*, Vol. 49, Nr. 7, S. 3993–3997, 1978.
- [290] N. J. Jeon, J. H. Noh, Y. C. Kim, W. S. Yang, S. Ryu und S. I. Seok, „Solvent engineering for high-performance inorganic–organic hybrid perovskite solar cells,” Vol. 13, Nr. 9, S. 897–903, 2014.
- [291] H. Taherianfard, G. W. Kim, M. M. Byranvand, K. Choi, G. Kang, H. Choi, F. Tajabadi, N. Taghavinia und T. Park, „Effective Management of Nucleation and Crystallization Processes in Perovskite Formation via Facile Control of Antisolvent Temperature,” *ACS Applied Energy Materials*, Vol. 3, Nr. 2, S. 1506–1514, 2020.
- [292] H. Li, Y. Xia, C. Wang, G. Wang, Y. Chen, L. Guo, D. Luo und S. Wen, „High-Efficiency and Stable Perovskite Solar Cells Prepared Using Chlorobenzene/Acetonitrile Antisolvent,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol. 11, Nr. 38, S. 34989–34996, 2019.
- [293] 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*, Vol. 499, Nr. 7458, S. 316–320, 2013.
- [294] F. Lévy, „Film Growth and Epitaxy: Methods,” *Encyclopedia of Condensed Matter Physics*, S. 210–222, 2005.
- [295] J. George, *Preparation of thin films*. CRC Press, 1992.
- [296] IEC, *Photovoltaic devices—Part 3: Measurement principles for terrestrial photovoltaic (PV) solar devices with reference spectral irradiance data*. IEC 60904-3, 2019.

- [297] A. M. Bazzi, Z. Klein, M. Sweeney, K. P. Kroeger, P. S. Shenoy und P. T. Krein, „Solid-state solar simulator,” *IEEE Transactions on Industry Applications*, Vol. 48, Nr. 4, S. 1195–1202, 2012.
- [298] L. Rakocevic, F. Ernst, N. T. Yimng, 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*, Vol. 3, Nr. 2, S. 1800287, 2019.
- [299] H.-f. Meng, L.-m. Xiong, Y.-W. He und D.-P. Liu, „Research on integrated system for solar simulator performance calibration according to IEC 60904-9,” in *2011 International Conference on Optical Instruments and Technology: Optoelectronic Measurement Technology and Systems*, Vol. 8201, 2011, S. 649–657.
- [300] J. Hohl-Ebinger und W. Warta, „Uncertainty of the spectral mismatch correction factor in STC measurements on photovoltaic devices,” *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, Vol. 19, Nr. 5, S. 573–579, 2011.
- [301] O. Hentz, P. Rekemeyer und S. Gradečak, „Effects of Voltage Biasing on Current Extraction in Perovskite Solar Cells,” *Advanced Energy Materials*, Vol. 8, Nr. 18, S. 1701378, 2018.
- [302] P. A. Basore, „Extended spectral analysis of internal quantum efficiency,” in *Conference Record of the Twenty Third IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 1993, S. 147–152.
- [303] B. G. F. Burkhard, E. T. Hoke und M. D. McGehee, „Accounting for Interference, Scattering, and Electrode Absorption to Make Accurate Internal Quantum Efficiency Measurements in Organic and Other Thin Solar Cells,” *Advanced Materials*, Vol. 22, Nr. 30, S. 3293–3297, 2010.
- [304] W. L. Bragg, „The diffraction of short electromagnetic Waves by a Crystal,” *Scientia*, Vol. 23, Nr. 45, S. 153, 1929.
- [305] D. Raoufi und A. Taherniya, „The effect of substrate temperature on the microstructural, electrical and optical properties of Sn-doped indium oxide thin films,” *The European Physical Journal Applied Physics*, Vol. 70, Nr. 3, S. 30302, 2015.
- [306] T. E. Everhart und R. F. M. Thornley, „Wide-band detector for micro-microampere low-energy electron currents,” *Journal of scientific instruments*, Vol. 37, Nr. 7, S. 246, 1960.
- [307] M. Salado, L. Contreras-bernal, A. Todinova, L. Carmen, S. Ahmad und A. Borrás, „Impact of moisture on efficiency-determining electronic processes in perovskite solar cells,” *Journal of Materials Chemistry A*, Vol. 5, Nr. 22, S. 10917–10927, 2017.
- [308] N. Aristidou, I. Sanchez-molina, T. Chotchuangchutchaval, M. Brown, L. Martinez, T. Rath und S. A. Haque, „The Role of Oxygen in the Degradation of Methylammonium Lead Trihalide Perovskite Photoactive Layers,” *Angewandte Chemie - International Edition*, Vol. 54, Nr. 28, S. 8208–8212, 2015.

-
- [309] J. Idígoras, F. J. Aparicio, L. Contreras-Bernal, S. Ramos-Terrón, M. Alcaire, J. R. Sánchez-Valencia, A. Borrás, A. Barranco und J. A. Anta, „Enhancing Moisture and Water Resistance in Perovskite Solar Cells by Encapsulation with Ultrathin Plasma Polymers,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol. 10, Nr. 14, S. 11 587–11 594, 2018.
- [310] B. Roose, Q. Wang und A. Abate, „The Role of Charge Selective Contacts in Perovskite Solar Cell Stability,” *Advanced Energy Materials*, Vol. 9, Nr. 5, S. 1803140, 2019.
- [311] S. Wu, R. Chen, S. Zhang, B. H. Babu, Y. Yue, H. Zhu, Z. Yang, C. Chen, W. Chen, Y. Huang, S. Fang, T. Liu, L. Han und W. Chen, „A chemically inert bismuth interlayer enhances long-term stability of inverted perovskite solar cells,” *Nature Communications*, Vol. 10, Nr. 1, S. 1–11, 2019.
- [312] E. Bi, W. Tang, H. Chen, Y. Wang, J. Barbaud, T. Wu, W. Kong, P. Tu, H. Zhu, X. Zeng, J. He, S.-i. Kan, X. Yang, M. Grätzel und L. Han, „Efficient Perovskite Solar Cell Modules with High Stability Enabled by Iodide Diffusion Barriers,” *Joule*, Vol. 3, Nr. 11, S. 2748–2760, 2019.
- [313] 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*, Vol. 28, Nr. 20, S. 3937–3943, 2016.
- [314] S. Bai, P. Da, C. Li, Z. Wang, Z. Yuan, F. Fu, M. Kawecki, X. Liu, N. Sakai, J. T.-w. Wang, S. Huettner, S. Buecheler, M. Fahlman, F. Gao und H. J. Snaith, „Planar perovskite solar cells with long-term stability using ionic liquid additives,” *Nature*, Vol. 571, Nr. 7764, S. 245–250, 2019.
- [315] R. Xia, Z. Fei, N. Drigo, F. D. Bobbink, Z. Huang, R. Jasiūnas, M. Franckevičius, V. Gulbinas, M. Mensi, X. Fang, C. Roldán-Carmona, M. K. Nazeeruddin und P. J. Dyson, „Retarding Thermal Degradation in Hybrid Perovskites by Ionic Liquid Additives,” *Advanced Functional Materials*, Vol. 29, Nr. 22, S. 1902021, 2019.
- [316] Y. Wu, F. Xie, H. Chen, X. Yang, H. Su, M. Cai, Z. Zhou, T. Noda und L. Han, „Thermally Stable MAPbI₃ Perovskite Solar Cells with Efficiency of 19.19% and Area over 1 cm² achieved by Additive Engineering,” *Advanced Materials*, Vol. 29, Nr. 28, S. 1701073, 2017.
- [317] C. Li, J. Yin, R. Chen, X. Lv, X. Feng, Y. Wu und J. Cao, „Monoammonium Porphyrin for Blade-Coating Stable Large-Area Perovskite Solar Cells with >18% Efficiency,” *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 141, Nr. 15, S. 6345–6351, 2019.
- [318] F. Xie, C. C. Chen, Y. Wu, X. Li, M. Cai, X. Liu, X. Yang und L. Han, „Vertical recrystallization for highly efficient and stable formamidinium-based inverted-structure perovskite solar cells,” *Energy & Environmental Science*, Vol. 10, Nr. 9, S. 1942–1949, 2017.
- [319] J. Yang, Y. Chen, W. Tang, S. Wang, Q. Ma, Y. Wu, N. Yuan, J. Ding und W. H. Zhang, „Crystallization tailoring of cesium/formamidinium double-cation perovskite

- for efficient and highly stable solar cells,” *Journal of Energy Chemistry*, Vol. 48, S. 217–225, 2020.
- [320] Y. Chen, J. Yang, S. Wang, Y. Wu, N. Yuan und W. H. Zhang, „Interfacial Contact Passivation for Efficient and Stable Cesium-Formamidinium Double-Cation Lead Halide Perovskite Solar Cells,” *iScience*, Vol. 23, Nr. 1, S. 100762, 2020.
- [321] 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 & Environmental Science*, Vol. 10, Nr. 10, S. 2109–2116, 2017.
- [322] J. H. Heo, Y. K. Choi, C. W. Koh, H. Y. Woo und S. H. Im, „Semitransparent FAPbI_{3-x}Br_x Perovskite Solar Cells Stable under Simultaneous Damp Heat (85° C/85%) and 1 Sun Light Soaking,” *Advanced Materials Technologies*, Vol. 4, Nr. 3, S. 1800390, 2019.
- [323] Z. Li, C. Xiao, Y. Yang, S. P. Harvey, D. H. Kim, J. A. Christians, M. Yang, P. Schulz, S. U. Nanayakkara, C.-S. Jiang, J. M. Luther, J. J. Berry, M. C. Beard, M. M. Al-Jassim und K. Zhu, „Extrinsic ion migration in perovskite solar cells,” *Energy Environ. Sci.*, Vol. 10, Nr. 5, S. 1234–1242, 2017.
- [324] M. O. Reese, S. A. Gevorgyan, M. Jørgensen, E. Bundgaard, S. R. Kurtz, S. Ginley, D. C. Olson, M. T. Lloyd, P. Morvillo, E. A. Katz, A. Elschner, O. Haillant, T. R. Currier, V. Shrotriya, M. Hermenau, M. Riede, K. R. Kirov, F. Zhang, M. Andersson, G. Trimmel, T. Rath, O. Ingan, K. Tvingstedt, M. Lira-cantu, D. Laird, C. McGuinness, J. Gowrisanker, M. Pannone, M. Xiao, J. Hauch, R. Steim, A. J. J. M. V. Breemen, C. Girotto, E. Voroshazi und F. C. Krebs, „Consensus stability testing protocols for organic photovoltaic materials and devices,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 95, Nr. 5, S. 1253–1267, 2011.
- [325] M. V. Khenkin, E. A. Katz, A. Abate, G. Bardizza, J. J. Berry, C. Brabec, F. Brunetti, V. Bulović, Q. Burlingame, A. Di Carlo, R. Cheacharoen, Y. B. Cheng, A. Colson, S. Cros, K. Domanski, M. Dusza, C. J. Fell, S. R. Forrest, Y. Galagan, D. Di Girolamo, M. Grätzel, A. Hagfeldt, E. von Hauff, H. Hoppe, J. Kettle, H. Köbler, M. S. Leite, S. F. Liu, Y. L. Loo, J. M. Luther, C. Q. Ma, M. Madsen, M. Manceau, M. Matheron, M. McGehee, R. Meitzner, M. K. Nazeeruddin, A. F. Nogueira, Ç. Odabaşı, A. Osherov, N. G. Park, M. O. Reese, F. De Rossi, M. Saliba, U. S. Schubert, H. J. Snaith, S. D. Stranks, W. Tress, P. A. Troshin, V. Turkovic, S. Veenstra, I. Visoly-Fisher, A. Walsh, T. Watson, H. Xie, R. Yıldırım, S. M. Zakeeruddin, K. Zhu und M. Lira-Cantu, „Consensus statement for stability assessment and reporting for perovskite photovoltaics based on ISOS procedures,” *Nature Energy*, Vol. 5, Nr. 1, S. 35–49, 2020.
- [326] B. Roose, A. Ummadisingu, J. P. Correa-Baena, M. Saliba, A. Hagfeldt, M. Graetzel, U. Steiner und A. Abate, „Spontaneous crystal coalescence enables highly efficient perovskite solar cells,” *Nano Energy*, Vol. 39, S. 24–29, 2017.
- [327] H. De Waal und F. Simons, „Tin oxide coatings: Physical properties and applications,” *Thin Solid Films*, Vol. 77, Nr. 1-3, S. 253–258, 1981.

-
- [328] M. Mizuhashi, „Electrical Properties of Vacuum-deposited Indium Oxide and Indium Tin Oxide Films,” *Thin Solid Films*, Vol. 70, Nr. 1, S. 91–100, 1980.
- [329] 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*, Vol. 29, Nr. 8, S. 3490–3498, 2017.
- [330] M. Konstantakou, D. Perganti, P. Falaras und T. Stergiopoulos, „Anti-Solvent Crystallization Strategies for Highly Efficient Perovskite Solar Cells,” *Crystals*, Vol. 7, Nr. 10, S. 1–21, 2017.
- [331] C. Yi, J. Luo, S. Meloni, A. Boziki, N. Ashari-Astani, C. Grätzel, S. M. Zakeeruddin, U. Röhrlisberger und M. Grätzel, „Entropic stabilization of mixed A-cation ABX₃ metal halide perovskites for high performance perovskite solar cells,” *Energy & Environmental Science*, Vol. 9, Nr. 2, S. 656–662, 2016.
- [332] D. Swinehart, „The Beer-Lambert Law,” *Journal of chemical education*, Vol. 39, Nr. 7, S. 333–335, 1962.
- [333] M. Cesaria, A. P. Caricato und M. Martino, „Realistic absorption coefficient of ultrathin films,” *Journal of Optics*, Vol. 14, Nr. 10, S. 105701, 2012.
- [334] M. V. 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*, Vol. 5, Nr. 18, S. 1700151, 2017.
- [335] J. Huang, P. Xu, J. Liu und X. Z. You, „Sequential Introduction of Cations Deriving Large-Grain Cs_xFA_{1-x}PbI₃ Thin Film for Planar Hybrid Solar Cells: Insight into Phase-Segregation and Thermal-Healing Behavior,” *Small*, Vol. 13, Nr. 10, S. 1603225, 2017.
- [336] D. P. Mcmeekin, G. Sadoughi, W. Rehman, G. E. Eperon, M. Saliba, M. T. Hörantner, A. Haghighirad, N. Sakai, L. Korte, B. Rech, M. B. Johnston, L. M. Herz und H. J. Snaith, „A mixed-cation lead mixed-halide perovskite absorber for tandem solar cells,” Vol. 351, Nr. 6269, S. 151–156, 2016.
- [337] D. Acuña, B. Krishnan, S. Shaji, S. Sepúlveda und J. L. Menchaca, „Growth and properties of lead iodide thin films by spin coating,” *Bulletin of Materials Science*, Vol. 39, Nr. 6, S. 1453–1460, 2016.
- [338] F. Ma, J. Li, W. Li, N. Lin, L. Wang und J. Qiao, „Stable α/δ phase junction of formamidinium lead iodide perovskites for enhanced near-infrared emission,” *Chemical Science*, Vol. 8, Nr. 1, S. 800–805, 2017.
- [339] M. Hu, C. Bi, Y. Yuan, Y. Bai und J. Huang, „Stabilized Wide Bandgap MAPbBr_xI_{3-x} Perovskite by Enhanced Grain Size and Improved Crystallinity,” *Advanced Science*, Vol. 3, Nr. 6, S. 1500301, 2015.
- [340] O. G. Reid, M. Yang, N. Kopidakis, K. Zhu und G. Rumbles, „Grain-Size-Limited Mobility in Methylammonium Lead Iodide Perovskite Thin Films,” *ACS Energy Letters*, Vol. 1, Nr. 3, S. 561–565, 2016.

- [341] L. A. Muscarella, E. M. Hutter, S. Sanchez, C. D. Dieleman, T. J. Savenije, A. Hagfeldt, M. Saliba und B. Ehrler, „Crystal Orientation and Grain Size: Do They Determine Optoelectronic Properties of MAPbI₃ Perovskite?” *Journal of Physical Chemistry Letters*, Vol. 10, Nr. 20, S. 6010–6018, 2019.
- [342] T. J. Jacobsson, J. P. Correa-Baena, E. Halvani Anaraki, B. Philippe, S. D. Stranks, M. E. Bouduban, W. Tress, K. Schenk, J. Teuscher, J. E. Moser, H. Rensmo und A. Hagfeldt, „Unreacted PbI₂ as a Double-Edged Sword for Enhancing the Performance of Perovskite Solar Cells,” *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 138, Nr. 32, S. 10 331–10 343, 2016.
- [343] 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*, Vol. 5, Nr. 15, S. 1500477, 2015.
- [344] M. Lai, Q. Kong, C. G. Bischak, Y. Yu, L. Dou, S. W. Eaton, N. S. Ginsberg und P. Yang, „Structural, optical, and electrical properties of phase-controlled cesium lead iodide nanowires,” *Nano Research*, Vol. 10, Nr. 4, S. 1107–1114, 2017.
- [345] 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 & Environmental Science*, Vol. 11, Nr. 12, S. 3380–3391, 2018.
- [346] W. Ming, D. Yang, T. Li, L. Zhang und M. Du, „Formation and diffusion of metal impurities in perovskite solar cell material CH₃NH₃PbI₃: implications on solar cell degradation and choice of electrode,” *Advanced Science*, Vol. 5, Nr. 2, S. 1700662, 2018.
- [347] J. J. Wysocki und P. Rappaport, „Effect of temperature on photovoltaic solar energy conversion,” *Journal of Applied Physics*, Vol. 31, Nr. 3, S. 571–578, 1960.
- [348] M. A. Green, A. W. Blakers und C. R. Osterwald, „Characterization of high-efficiency silicon solar cells,” *Journal of Applied Physics*, Vol. 58, Nr. 11, S. 4402–4408, 1985.
- [349] M. A. Green, „Silicon Photovoltaic Modules: A Brief History of the First 50 Years,” *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, Vol. 13, Nr. 5, S. 447–455, 2005.
- [350] CanadianSolar, „Limited Warranty Statement Photovoltaic Module Products (2019),” 2019. [Online]. URL: https://www.canadiansolar.com/wp-content/uploads/2019/12/PV_Ku_Module_Warranty_en.pdf (Abrufdatum: 22. Mai 2020).
- [351] G. Mannino, A. Alberti, I. Deretzis, E. Smecca, S. Sanzaro, Y. Numata, T. Miyasaka und A. La Magna, „First Evidence of CH₃NH₃PbI₃ Optical Constants Improvement in a N₂ Environment in the Range 40–80 °C,” *Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 121, Nr. 14, S. 7703–7710, 2017.
- [352] H. Zhang, X. Qiao, Y. Shen, T. Moehl, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel und M. Wang, „Photovoltaic behaviour of lead methylammonium triiodide perovskite solar cells

-
- down to 80 K,” *Journal of Materials Chemistry A*, Vol. 3, Nr. 22, S. 11 762–11 767, 2015.
- [353] L. Cojocaru, S. Uchida, Y. Sanehira, V. Gonzalez-Pedro, J. Bisquert, J. Nakazaki, T. Kubo und H. Segawa, „Temperature Effects on the Photovoltaic Performance of Planar Structure Perovskite Solar Cells,” *Chemistry Letters*, Vol. 44, Nr. 11, S. 1557–1559, 2015.
- [354] 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 & Environmental Science*, Vol. 7, Nr. 11, S. 3690–3698, 2014.
- [355] 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 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite solar cells: The role of a compensated electric field,” *Energy & Environmental Science*, Vol. 8, Nr. 3, S. 995–1004, 2015.
- [356] R. Gehlhaar, T. Merckx, W. Qiu und T. Aernouts, „Outdoor Measurement and Modeling of Perovskite Module Temperatures,” *Global Challenges*, Vol. 2, Nr. 7, S. 1800008, 2018.
- [357] F. Liu, Q. Dong, M. K. Wong, A. B. Djurišić, A. Ng, Z. Ren, Q. Shen, C. Surya, W. K. Chan, J. Wang, A. M. C. Ng, C. Liao, H. Li, K. Shih, C. Wei, H. Su und J. Dai, „Is Excess PbI_2 Beneficial for Perovskite Solar Cell Performance?” *Advanced Energy Materials*, Vol. 6, Nr. 7, S. 1502206, 2016.
- [358] H. Yoon, S. M. Kang, J. K. Lee und M. Choi, „Hysteresis-free low-temperature-processed planar perovskite solar cells with 19.1% efficiency,” *Energy & Environmental Science*, Vol. 9, Nr. 7, S. 2262–2266, 2016.
- [359] Y. Shao, Y. Yuan und J. Huang, „Correlation of energy disorder and open-circuit voltage in hybrid perovskite solar cells,” *Nature Energy*, Vol. 1, Nr. 1, S. 1–6, 2016.
- [360] J. Zhao, A. Wang, S. J. Robinson und M. A. Green, „Reduced temperature coefficients for recent high-performance silicon solar cells,” *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, Vol. 2, Nr. 3, S. 221–225, 1994.
- [361] 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 & Environmental Science*, Vol. 9, Nr. 4, S. 1476–1485, 2016.
- [362] C. Eames, J. M. Frost, P. R. F. Barnes, B. C. O’Regan, A. Walsh und M. S. Islam, „Ionic transport in hybrid lead iodide perovskite solar cells,” *Nature Communications*, Vol. 6, Nr. 1, S. 1–8, 2015.
- [363] P. Lopez-Varo, J. A. Jiménez-Tejada, M. García-Rosell, J. A. Anta, S. Ravishankar, A. Bou und J. Bisquert, „Effects of Ion Distributions on Charge Collection in Perovskite Solar Cells,” *ACS Energy Letters*, Vol. 2, Nr. 6, S. 1450–1453, 2017.

- [364] Y. Shao, Y. Fang, T. Li, Q. Wang, Q. Dong, Y. Deng, Y. Yuan, H. Wei, M. Wang, A. Gruverman, J. Shield und J. Huang, „Grain boundary dominated ion migration in polycrystalline organic-inorganic halide perovskite films,” *Energy & Environmental Science*, Vol. 9, Nr. 5, S. 1752–1759, 2016.
- [365] P. Calado, A. M. Telford, D. Bryant, X. Li, J. Nelson, B. C. O’Regan und P. R. F. Barnes, „Evidence for ion migration in hybrid perovskite solar cells with minimal hysteresis,” *Nature Communications*, Vol. 7, Nr. 1, S. 1–10, 2016.
- [366] H. Uratani und K. Yamashita, „Charge Carrier Trapping at Surface Defects of Perovskite Solar Cell Absorbers: A First-Principles Study,” *Journal of Physical Chemistry Letters*, Vol. 8, Nr. 4, S. 742–746, 2017.
- [367] A. Senocrate, I. Moudrakovski, G. Y. Kim, T. Y. Yang, G. Gregori, M. Grätzel und J. Maier, „The Nature of Ion Conduction in Methylammonium Lead Iodide: A Multimethod Approach,” *Angewandte Chemie - International Edition*, Vol. 56, Nr. 27, S. 7755–7759, 2017.
- [368] Y. Yuan, J. Chae, Y. Shao, Q. Wang, Z. Xiao, A. Centrone und J. Huang, „Photovoltaic Switching Mechanism in Lateral Structure Hybrid Perovskite Solar Cells,” *Advanced Energy Materials*, Vol. 5, Nr. 15, 2015.
- [369] M. H. Futscher, J. M. Lee, L. McGovern, L. A. Muscarella, T. Wang, M. I. Haider, A. Fakharuddin, L. Schmidt-Mende und B. Ehrler, „Quantification of ion migration in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite solar cells by transient capacitance measurements,” *Materials Horizons*, Vol. 6, Nr. 7, S. 1497–1503, 2019.
- [370] S. Kim, S. Bae, S.-W. Lee, K. Cho, K. D. Lee, H. Kim, S. Park, G. Kwon, S.-W. Ahn, H.-M. Lee, Y. Kang, H.-S. Lee und D. Kim, „Relationship between ion migration and interfacial degradation of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite solar cells under thermal conditions,” *Scientific Reports*, Vol. 7, Nr. 1, S. 1–9, 2017.
- [371] X. Wang, H. Liu, F. Zhou, J. Dahan, X. Wang, Z. Li und W. Shen, „Temperature Gradient-Induced Instability of Perovskite via Ion Transport,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol. 10, Nr. 1, S. 835–844, 2017.
- [372] J. M. Azpiroz, E. Mosconi, J. Bisquert und F. De Angelis, „Defect migration in methylammonium lead iodide and its role in perovskite solar cell operation,” *Energy & Environmental Science*, Vol. 8, Nr. 7, S. 2118–2127, 2015.
- [373] P. H. Joshi, L. Zhang, I. M. Hossain, H. A. Abbas, R. Kottokkaran, S. P. Nehra, D. Mahendra, M. Noack und V. L. Dalal, „The physics of photon induced degradation of perovskite solar cells,” *AIP Advances*, Vol. 6, Nr. 11, S. 115114, 2016.
- [374] P. Cui, D. Wei, J. Ji, H. Huang, E. Jia, S. Dou, T. Wang, W. Wang und M. Li, „Planar p–n homojunction perovskite solar cells with efficiency exceeding 21.3%,” *Nature Energy*, Vol. 4, Nr. 2, S. 150–159, 2019.
- [375] „IEC-61646: Thin film silicon terrestrial photovoltaic (PV) modules - Design qualification and type approval.” 2019.

-
- [376] E. Aydin, J. Troughton, M. De Bastiani, E. Ugur, M. Sajjad, A. Alzahrani, M. Neophytou, U. Schwingenschlögl, F. Laquai, D. Baran und S. De Wolf, „Room-Temperature Sputtered Nanocrystalline Nickel Oxide as Hole Transport Layer for p-i-n Perovskite Solar Cells,” *ACS Applied Energy Materials*, Vol. 1, Nr. 11, S. 6227–6233, 2018.
- [377] M. Saliba, M. Stolterfoht, C. M. Wolff, D. Neher und A. Abate, „Measuring Aging Stability of Perovskite Solar Cells,” *Joule*, Vol. 2, Nr. 6, S. 1019–1024, 2018.
- [378] T. Abzieher, „Thermische Koverdampfung von hybriden Perowskit-Halbleitern für den Einsatz in Solarzellen,” Dissertation, 2019.
- [379] J. Peng, Y. Wu, W. Ye, D. A. Jacobs, H. Shen, X. Fu, Y. Wan, T. Duong, N. Wu, C. Barugkin, H. T. Nguyen, D. Zhong, J. Li, T. Lu, Y. Liu, M. N. Lockrey, K. J. Weber, K. R. Catchpole und T. P. White, „Interface passivation using ultrathin polymer-fullerene films for high-efficiency perovskite solar cells with negligible hysteresis,” *Energy & Environmental Science*, Vol. 10, Nr. 8, S. 1792–1800, 2017.
- [380] M. Stolterfoht, C. M. Wolff, Y. Amir, A. Paulke, L. Perdigón-Toro, P. Caprioglio und D. Neher, „Approaching the fill factor Shockley-Queisser limit in stable, dopant-free triple cation perovskite solar cells,” *Energy & Environmental Science*, Vol. 10, Nr. 6, S. 1530–1539, 2017.
- [381] C. Wang, C. Zhang, S. Wang, G. Liu, H. Xia, S. Tong, J. He, D. Niu, C. Zhou, K. Ding, Y. Gao und J. Yang, „Low-Temperature Processed, Efficient, and Highly Reproducible Cesium-Doped Triple Cation Perovskite Planar Heterojunction Solar Cells,” *Solar RRL*, Vol. 2, Nr. 2, S. 1700209, 2018.
- [382] B.-w. Park, N. Kedem, M. Kulbak, D. Y. Lee, W. S. Yang, N. J. Jeon, J. Seo, G. Kim, K. J. Kim, T. J. Shin, G. Hodes, D. Cahen und S. I. Seok, „Understanding how excess lead iodide precursor improves halide perovskite solar cell performance,” *Nature Communications*, Vol. 9, Nr. 1, S. 1–8, 2018.
- [383] D. H. Cao, C. C. Stoumpos, C. D. Malliakas, M. J. Katz, O. K. Farha und T. Joseph, „Remnant PbI₂, an unforeseen necessity in high-efficiency hybrid perovskite-based solar cells?” *APL Materials*, Vol. 2, Nr. 9, S. 091101, 2014.
- [384] P. Chen, Z. Wang, S. Wang, M. Lyu, M. Hao, M. Ghasemi, M. Xiao, J.-H. Yun, Y. Bai und L. Wang, „Luminescent europium-doped titania for efficiency and UV-stability enhancement of planar perovskite solar cells,” *Nano Energy*, Vol. 69, S. 104392, 2020.
- [385] N. Arora, M. I. Dar, S. Akin, R. Uchida, T. Baumeler, Y. Liu, S. M. Zakeeruddin und M. Grätzel, „Low-Cost and Highly Efficient Carbon-Based Perovskite Solar Cells Exhibiting Excellent Long-Term Operational and UV Stability,” *Small*, Vol. 15, Nr. 49, S. 1904746, 2019.
- [386] B. Chen, J. Song, X. Dai, Y. Liu, P. N. Rudd, X. Hong und J. Huang, „Synergistic Effect of Elevated Device Temperature and Excess Charge Carriers on the Rapid Light-Induced Degradation of Perovskite Solar Cells,” *Advanced Materials*, Vol. 31, Nr. 35, S. 1902413, 2019.

- [387] W. Tress, K. Domanski, B. Carlsen, A. Agarwalla, E. A. Alharbi, M. Graetzel und A. Hagfeldt, „Performance of perovskite solar cells under simulated temperature-illumination real-world operating conditions,” *Nature Energy*, Vol. 4, Nr. 7, S. 568–574, 2019.
- [388] M. Taylor, P. Ralon und A. Ilas, „The power to change: solar and wind cost reduction potential to 2025,” 2016. [Online]. URL: https://www.irena.org/-/media/Files/IRENA/Agency/Publication/2016/IRENA_Power_to_Change_2016.pdf (Abrufdatum: 22. Mai 2020).

Abbildungsverzeichnis

1.1	Bedeutung der Langzeitstabilität von Perowskit-Solarmodulen für deren Wettbewerbsfähigkeit gegenüber Siliziumsolarmodulen und jährliche Publikationen zum Thema Perowskit-Solarzellen und den Anteil derer, die sich mit dem Thema Stabilität befassen.	3
2.1	Goldschmidtscher Toleranzfaktor in Abhängigkeit der Kationen- und der Halogenidzusammensetzung.	10
2.2	Kristallstrukturen der Perowskit-Zusammensetzungen mit nur einem A-seitigen Kation und Iod als Halogen.	11
2.3	Bandiagramme in $p - i - n$ -Solarzellen und Perowskit-Solarzellen.	15
2.4	Ersatzschaltbilder von Solarzellen.	16
2.5	Strom-Spannungs-Kennlinie und spannungsabhängige Leistungsdichte einer im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Perowskit-Solarzelle.	18
2.6	Vergleich der verschiedenen Konfigurationen, die für Perowskit-Solarzellen verwendet wurden.	21
2.7	Energieniveaus der verschiedenen elektronen- (n -) und lochselektiven (p -) Kontaktschichten sowie der Perowskite Methylammoniumbleiiodid (MAPI), Formamidiniumbleiiodid (FAPI) und Caesiumbleiiodid (CsPbI).	22
2.8	Schematische Darstellung des Temperatureinflusses auf die Kenngrößen in Siliziumsolarmodulen.	30
3.1	Schematische Darstellung der Herstellung der Perowskit-Solarzellen.	37
3.2	Schematische Vorgehensweise bei der Rotationsbeschichtung.	38
3.3	Maximum Power Point (MPP) Tracking in Perowskit-Solarzellen mit der Methode der Lastsprünge.	43
3.4	Vergleich zwischen der spektralen Bestrahlungsstärke des AM 1,5G-Spektrums und dem Spektrum des LED-Sonnensimulators.	44
4.1	Vergleich der berichteten thermischen Stabilitäten von Perowskit-Solarzellen mit verschiedenen Absorberzusammensetzungen.	50
4.2	Messprotokoll zur Bestimmung der kationenabhängigen intrinsischen thermischen Stabilität.	53
4.3	Effekt der Lagerung auf den Wirkungsgrad von Perowskit-Solarzellen.	56
4.4	Transmissionsgrade von MAPI- und FAPCs-Absorbern in Abhängigkeit der Heizdauer.	58
4.5	Auswirkung der thermischen Belastung auf die relative Perowskitschichtdicke.	60
4.6	Röntgenbeugung an verschiedenen Absorbern in Abhängigkeit der Heizdauer.	61

4.7	Verhältnis der Flächen unter den (001)-Peaks für Blei(II)-iodid und den (100)-Peaks für Absorber in Abhängigkeit der Zusammensetzungen und der Heizdauer.	62
4.8	Rasterelektronenmikroskopaufnahmen frischer und thermisch belasteter Absorber.	65
4.9	Materialverhältnisse an den Absorberoberflächen in Abhängigkeit der Heizdauer.	66
4.10	Blei zu Stickstoffverhältnisse in MAFA- und CsMAFA-Absorbern aufgeteilt nach zugrundeliegenden Kationen Methylammonium und Formamidinium.	67
4.11	Normierte Kurzschlussströme von Perowskit-Solarzellen mit verschiedenen Absorberzusammensetzungen, deren Absorber unterschiedlich lange thermisch belastet wurden.	70
4.12	Berechnete Kurzschlussstromdichten von Perowskit-Solarzellen, deren Absorber unterschiedlich lange thermisch belastet wurden, unter der Annahme, dass sich nur die Absorption oder die interne Quantenausbeute ändert.	72
4.13	Leerlaufspannungen und Füllfaktoren in Abhängigkeit der Heizdauer.	73
4.14	Serien- und Parallelwiderstände der Perowskit-Solarzellen mit verschiedenen Absorberzusammensetzungen in Abhängigkeit der Heizdauer der Absorber.	74
4.15	Wirkungsgrade von Perowskit-Solarzellen, deren Absorber thermisch belastet wurden, die aus Strom-Spannungs-Kennlinien oder aus stabilisierten Messungen extrahiert wurden.	76
4.16	Wirkungsgrade in Abhängigkeit der Heizdauer für Perowskit-Solarzellen, deren Absorber bei 85° für 1000 h thermisch belastet wurden, im Vergleich zu publizierten Literaturwerten.	78
5.1	Temperaturprofile, die zur Untersuchung von Temperatureinflüssen auf Perowskit-Solarzellen verwendet werden.	84
5.2	Stabilitätsmessungen der verwendeten Perowskit-Solarzellen unter konstanter Beleuchtung bei Standardtestbedingungen.	85
5.3	Kenngrößen und temperaturabhängige Strom-Spannungs-Kennlinien.	86
5.4	Transientes Verhalten der Leerlaufspannung in Perowskit-Solarzellen bei Änderung der Temperatur.	88
5.5	Bestimmung der Temperaturkoeffizienten der Leerlaufspannung in Perowskit-Solarzellen.	89
5.6	Vergleich der Temperaturkoeffizienten der Leerlaufspannung verschiedener Solarzellen.	90
5.7	Transienter Kurzschlussstrom bei kontinuierlicher Messung unter konstanter Temperatur und bei Temperaturänderung.	91
5.8	Temperaturabhängige Kurzschlussströme für konstante und variable Temperaturen.	92
5.9	Einfluss von Temperaturvariationen auf den Strom in Perowskit-Solarzellen in Abhängigkeit von der angelegten Spannung.	94
5.10	Reversibilität der durch Temperaturvariationen hervorgerufenen Degradation des Photostroms in Perowskit-Solarzellen.	96
5.11	Schematische Darstellung der Ionenakkumulation an den Grenzflächen zwischen den selektiven Kontaktschichten Titandioxid und dem Absorber unter Kurzschluss.	97

5.12	Leerlaufspannung und Wirkungsgrad in Abhängigkeit von der Temperatur bei Messung mit einem zuvor im Freien gemessenen Temperaturprofil. . . .	99
6.1	Temperaturprofil, das am heißesten Tag des Jahres 2014 (2. Januar) in Alice Springs (Australien) aufgenommen wurde und hinsichtlich der Zeit um einen Faktor 4 komprimiert wurde.	105
6.2	Charakterisierung der verwendeten Perowskit-Solarzellen.	108
6.3	Vergleich der Ströme in Titandioxid und Nickeloxid-Perowskit-Solarzellen, wenn diese Temperaturvariationen ausgesetzt werden.	110
6.4	Einfluss der elektronenselektiven Kontaktschicht auf die durch Temperaturvariationen ausgelöste Degradation des Kurzschlussstroms in Perowskit-Solarzellen.	112
6.5	Einfluss von realen Temperaturvariationen, die im Freien in Belgien gemessen wurden, auf die normierten Wirkungsgrade (PCE) von Perowskit-Solarzellen in Abhängigkeit von der elektronenselektiven Kontaktschicht. . .	113
6.6	Durch Temperaturvariationen hervorgerufene Degradation im Photostrom von Perowskit-Solarzellen in Abhängigkeit der Absorberzusammensetzung. .	114
6.7	Einfluss der Prozessierungsmethode auf die durch Temperaturvariationen hervorgerufene Degradation.	116
6.8	Stabilität von sequentiell hergestellten und Nickeloxid-Perowskit-Solarzellen wenn diese einem Temperaturprofil des heißesten Tages 2014 in Alice Springs (Australien) ausgesetzt werden.	118
6.9	Wirkungsgrade in Abhängigkeit von der Betriebstemperatur von sequentiell hergestellten und Nickeloxid-Perowskit-Solarzellen.	119
7.1	Charakterisierungen zur Bestimmung der Stabilität von Perowskit-Solarzellen, wenn diese mit Temperatur- und Lichtzyklen betrieben werden.	126
7.2	Normierter Wirkungsgrad, normierte Leistung und Spannung am Punkt maximaler Leistung von Perowskit-Solarzellen, die mit verschiedenen Temperatur- (T) und Beleuchtungsprofilen (B) betrieben werden.	128
B1	Einfluss der thermischen Belastung auf die Transmission von FAPI-, MAFA- und CsMAFA-Absorbern.	137
B2	Einfluss der thermischen Belastung auf den Reflexionsgrad von MAPI-, FAPI-, FACs-, MAFA- und CsMAFA-Absorbern.	138
B3	XPS-Untersuchung an verschiedenen Absorbern.	139
B4	Einfluss der thermischen Belastung auf die externen Quantenausbeuten (EQE) von MAPI-, FAPI-, FACs-, MAFA- und CsMAFA-Absorbern.	143
B5	Fotos von CsPbI-Perowskit-Dünnschichten, die 48 Stunden bei Raumtemperatur und bei 85 °C gelagert wurden.	144
B6	Füllfaktoren der CsPbI-Perowskit-Solarzellen in Abhängigkeit der Heizdauer.	144
C1	Durch Temperaturvariationen hervorgerufene Reduktion des Photostroms in Perowskit-Solarzellen anhand verschiedener Temperaturprofile.	145
C2	Reversibilität der durch Temperaturvariationen hervorgerufenen Degradation des Photostroms in Perowskit-Solarzellen bei kontinuierlicher Beleuchtung unter Leerlauf.	146
D1	Vergleich zwischen gemessenen Originaldaten und mit der Savitzky-Golay-Methode (20 Punkte) geglätteten Werte.	147

Tabellenverzeichnis

2.1	Effektive Ionenradien für die in dieser Arbeit in Perowskiten verwendeten Ionen unter Annahme einer idealen kubischen Struktur (Koordinationszahl 6 für das B-Kation, Koordinationszahl 12 für das A-Kation).	9
2.2	Temperaturkoeffizienten einiger Photovoltaiktechnologien.	31
2.3	Aktivierungsenergien der ersten Zersetzungsreaktion sowie Zersetzungstemperaturen und aufgenommene Wärme am Punkt maximaler Degradationsrate in Abhängigkeit der A-Kationen verschiedener Perowskite.	32
3.1	Liste der in dieser Arbeit verwendeten Materialien.	41
4.1	Liste der in diesem Kapitel verwendeten Absorber und ihren Bezeichnungen.	52
4.2	Effekt der Lagerung auf die Kenngrößen von Perowskit-Solarzellen.	56
4.3	Vergleich zwischen den normierten Wirkungsgraden, die in Rückwärts- und Vorwärtsrichtung in MAPI gemessen wurden, mit den stabilisierten Wirkungsgraden (SPCE).	69
4.4	Zeiten, bei denen die Wirkungsgrade der Perowskit-Solarzellen 80 % der ursprünglichen Werte betragen (t_{80}), in Abhängigkeit der verwendeten Absorber, die bei 85 °C thermisch belastet wurden. FACs-Perowskit-Solarzellen sind am stabilsten, hier kann im untersuchten Zeitraum kein t_{80} Wert ermittelt werden.	78
6.1	Liste der in diesem Kapitel verwendeten Schichtfolgen und ihre Bezeichnungen.	106
6.2	Kennwerte der besten Perowskit-Solarzellen der verwendeten Konfigurationen. Einige Solarzellen weisen eine Hysterese im Wirkungsgrad, die durch unterschiedliche Werte in den Füllfaktoren und Leerlaufspannungen hervorgerufen werden, auf. Die Kurzschlussströme sind unabhängig von der Messrichtung, daher sind hier nur die aus den Rückwärtsmessungen extrahierten Werte dargestellt. Die Indizes R und V stehen für die Messung in Rückwärts- und Vorwärtsrichtung.	109
B1	Vergleich zwischen den normierten Wirkungsgraden, die in Rückwärts- und Vorwärtsrichtung gemessen wurden, mit den stabilisierten Wirkungsgraden (SPCE).	140
B2	Mismatch-Faktoren in Abhängigkeit der Absorberzusammensetzung und der Heizdauer.	140
B3	Kennwerte der MAPI-Perowskit-Solarzellen in Abhängigkeit der Heizdauer des Perowskitabsorbers.	141

B4	Absolute Solarzellenkennwerte der FAPI-Perowskit-Solarzellen in Abhängigkeit der Heizdauer des Perowskitabsorbers.	141
B5	Absolute Solarzellenkennwerte der FACs-Perowskit-Solarzellen in Abhängigkeit der Heizdauer des Perowskitabsorbers.	141
B6	Absolute Solarzellenkennwerte der MAFA-Perowskit-Solarzellen in Abhängigkeit der Heizdauer des Perowskitabsorbers.	142
B7	Absolute Solarzellenkennwerte der CsMAFA-Perowskit-Solarzellen in Abhängigkeit der Heizdauer des Perowskitabsorbers.	142

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum erfolgreichen Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Zunächst danke ich meinem Doktorvater Prof. Dr. Uli Lemmer für die Möglichkeit, an diesem spannenden Themengebiet am Lichttechnischen Institut zu forschen. Das mir entgegengebrachte Vertrauen und die hieraus entstandenen Freiheiten bei der Durchführung meiner Arbeit haben erheblich zum Erfolg dieser und zum Erlernen einer strukturierten Planung und Ausführung von Projekten beigetragen. Ein herzliches Dankeschön geht auch an Prof. Dr. Wolfram Jaegermann für die Übernahme des Korreferats.

Weiterhin möchte ich mich bei Dr. Ulrich W. Paetzold für die vielen wissenschaftlichen Diskussionen, die zahlreichen Ratschläge und die akribische Präzision bei der Korrektur von Veröffentlichungen bedanken. Vielen Dank, dass du die Perowskitforschung am KIT, die in mehreren Arbeitsgruppen stattfindet, mit der „Perovskite Taskforce“ zusammengeführt hast. Die hierdurch entstandene KIT interne Zusammenarbeit und die internationalen Kollaborationen, in die du mich involviert oder die du für mich angestoßen hast, haben erheblich zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen.

Den Teilnehmerinnen und Teilnehmern der wöchentlichen „Perovskite Taskforce“ Meetings möchte ich für die wissenschaftliche Unterstützung in Form von zahlreichen Anregungen und kritischem Feedback danken.

Besonderer Dank gilt auch all denjenigen, die durch Laborverantwortlichkeiten für den reibungslosen Betrieb der Labore und Messgeräte sorgten. Allen voran danke ich Dr. Tobias Abzieher für seinen unermüdlichen Einsatz im Dünnschichtlabor. Danke, dass du dich stets um die Anlagen und Wartungen gekümmert hast! Danke Raphael Schmagar, für den Aufbau und die Wartung des EQE Messplatzes. Fabian Schackmar danke ich für die Unterstützung bei der Inbetriebnahme des LED Solarsimulators und den vielen Diskussionen zum Mismatch sowie weiteren Messfehlern am Solarsimulator. Für den Betrieb des Reinraums am Lichttechnischen Institut danke ich Christian Kayser, Dr. Jan Preinfalk und Fabian Schackmar. I would like to further thank Dr. Bahram Abdollahi Nejand, Somayeh Moghadamzadeh, and Dr. Damien Hudry for taking care of the Belljar, E-beam, and XRD systems.

I would also like to thank my collaboration partners at imec with whom I have conducted several successful studies over the past years. Many thanks to Dr. Lucija Rakocevic, Wenya Song and Dr. Robert Gehlhaar for the exciting discussions and the supply of perovskite solar cells when our baseline was not yet optimized.

Allen Studentinnen und Studenten, die ich während meiner Dissertation betreut habe, möchte ich für die gute und produktive Zusammenarbeit danken. Insbesondere zur Etablierung einer zuverlässigen Perowskit-Baseline habt ihr einen bedeutenden Beitrag geleistet. Besonders erwähnenswert ist Agit Basibüyük, der in seiner Bachelorarbeit die Grundlagen für temperaturabhängige Charakterisierungen von Solarzellen am LTI geschaffen hat.

Furthermore, I would like to thank the numerous colleagues and external partners who supported this work by conducting characterizations and by processing perovskite solar cells. Many thanks to Dr. Bahram Abdollahi Nejand and Dr. Tobias Abzieher for the SEM characterizations. I would like to thank Tim Hellmann for the numerous XPS investigations on perovskite samples at the TU Darmstadt. For the partial and complete fabrication of perovskite solar cells I would like to thank Dr. Tobias Abzieher, Dr. Diana Rueda, Saba Gharibzadeh, and Somayeh Moghadamzadeh from KIT. I also thank Dr. Lucija Rakocevic and Wenya Song for the fabrication of solar cells at imec. I am grateful to the Desert Knowledge Australia Solar Centre (DKASC) for providing real temperature and irradiation profiles.

Whenever working on the Ph.D. was stressful, the atmosphere in our office 219 helped to lighten up the mood. Thanks Ihteaz, Tobias, Diana, Paul, and Thomas for all the fun and scientific as well as non-scientific related discussions we had! Furthermore I'd like to thank all colleagues who helped to create a cheerful and pleasant atmosphere in our labs that would encourage us to move on whenever perovskite processing was frustrating (Reaaaaally?!). Thanks Ihteaz, Tobias, Saba, Bahram, Sara, Simon, Mahdi, and Fabian.

Für die administrative Unterstützung bei Anträgen aller Art sowie bei Fragen zur Vorlesungsbetreuung danke ich Astrid Henne und Claudia Holeisen. Den Mitarbeitern der LTI Werkstatt Mario Sütsch, Klaus Ochs und Hans Vögele danke ich für die Erledigung der zahlreichen Aufträge, insbesondere der vielen Messhalter. Auch bei der Werkstatt am IMT unter Leitung von Alexandra Moritz möchte ich mich für die zügige Bearbeitung verschiedener Bauteile bedanken. Felix Geislhöringer und Achim Voigt danke ich für die vielen Lötarbeiten. Auch den IT Admins Dr. Carsten Eschenbaum, Jonathan Lehr und Dominik Theobald gebührt mein Dank.

Der Karlsruher School of Optics and Photonics (KSOP) danke ich für die vielen spannenden Seminare, insbesondere der MBA Module, die ich während meiner Promotion besuchen durfte. Außerdem danke ich dem Deutschen Akademischen Austauschdienst für die Förderung der Kongressreise zur 29th International Photovoltaic Science and Engineering Conference.

Weiterhin danke ich Prof. Dr. Harald Giessen dafür, dass er mir nach Abschluss meiner Bachelorarbeit die Forschung an Perowskit-Solarzellen ermöglichte.

Ich möchte mich auch bei allen Kollegen und Familienangehörigen bedanken, die Teile dieser Arbeit zur Korrektur lasen. Vielen Dank für euer ehrliches und konstruktives Feedback!

Abschließend möchte ich mich bei meiner Familie bedanken. Meinen Eltern danke ich für die Förderung und Unterstützung von der Schule übers Studium bis zur Promotion. Anna, dir danke ich für die viele Unterstützung, Aufmunterung und das entgegengebrachte Verständnis bei all den Überstunden, stressigen Phasen und Nachtschichten.