

Tintenstrahlgedruckte und farbige Perowskit-Photovoltaik für die Gebäude-Integration

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

**DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN
(Dr.-Ing.)**

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

DISSERTATION

von

M. Sc. Helge Eggers

Tag der mündlichen Prüfung: 02. März 2023

Hauptreferent: Tenure-Track Prof. Dr. Ulrich W. Paetzold

Korreferent: Prof. Dr. Jasmin Aghassi-Hagmann



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

Kurzfassung

Versorgungssicherheit, Energiegerechtigkeit und ökologische Nachhaltigkeit sind Aspekte der globalen Energieversorgung, die einen immer größeren Stellenwert in unserer Gesellschaft einnehmen. Die Photovoltaik, also die Erzeugung von elektrischem Strom aus Sonnenenergie, ist eine Technologie, bei der theoretisch all diese Aspekte berücksichtigt werden können. Die Integration von Photovoltaik in Gebäude erscheint besonders attraktiv, da keine zusätzlichen Flächen für die Installation von Solaranlagen erschlossen werden müssen. Um die Photovoltaik und insbesondere die gebäude-integrierte Photovoltaik gegenüber anderen Methoden der Stromerzeugung noch attraktiver zu machen, müssen jedoch die Kosten der Technologie weiter gesenkt werden. Mit Photovoltaik auf Basis von Perowskit-Materialien, die seit wenigen Jahren im Fokus der Wissenschaft stehen, könnte genau das erreicht werden. Dafür ist jedoch unumgänglich, dass die hohen Wirkungsgrade von über 25%, die für diese Technologie mit Labormethoden auf Flächen von wenigen Quadratmillimetern erreicht werden kann, möglichst verlustfrei und mit industrie-kompatiblen Methoden auf große Flächen übertragen werden können. Diese Arbeit befasst sich deshalb mit der Erforschung und Entwicklung von innovativen Herstellungsverfahren von Perowskit-Solarzellen und -modulen mittels der skalierbaren Tintenstrahl-druck-technologie. Dabei konnte ein Prozess zur Fertigung von Perowskit-Solarzellen mit tintenstrahlgedrucktem Absorber und hohen Wirkungsgraden entwickelt werden. Die erreichten Wirkungsgrade von bis zu 21,6% (Einzelmessung) beziehungsweise 18,5% (kurzzeitig stabilisierter Wirkungsgrad) sind die weltweit höchsten für teilweise tintenstrahl-gedruckte Perowskit-Solarzellen. In dieser Arbeit werden nicht nur die Optimierungen, die zu diesen Ergebnissen geführt haben, dokumentiert, sondern durch intensive Charakterisierung der Solarzellen und zugehörigen Schichten auch der Ursprung dieser hohen Wirkungsgrade untersucht. Ausgehend von diesem Prozess konnte in einem weiteren Schritt ein Prozess zur Fertigung von effizienten Solarzellen, bei denen alle Schichten mit Ausnahme von Substrat und Elektroden tintenstrahlgedruckt sind, demonstriert werden. Mit diesem lassen sich Rekordwirkungsgrade bis zu 17,2% erreichen. Um die Skalierbarkeit des Prozesses zu demonstrieren, wurden erfolgreich kleine Perowskit-Solarmodule mit einer aktiven Fläche von 4 cm² und einem Wirkungsgrad von bis zu 13,7% gefertigt. Die relative Reduktion im Wirkungsgrad kann dabei auf 13% pro Verzehnfachung der Fläche begrenzt werden. Zuletzt wird in dieser Arbeit auch die Möglichkeit der freien Farbgebung untersucht, die für den möglichen Einsatz als gebäude-integrierte Photovoltaik ein entscheidendes Kriterium sein kann. Hierzu wird ein auf Tintenstrahl-druck von Pigmenttinten basierendes Verfahren zur Farbgebung verwendet. Mit diesem Prozess lassen sich leuchtend helle und in ihrem Farbeindruck winkelunabhängige farbige und dennoch effiziente Solarzellen herstellen. Als Demonstration für die Anwendung in der gebäude-integrierten Photovoltaik werden Solarmodule in Optik von weißem Marmor mit Wirkungsgraden bis zu 14,1% (77% relativ zur ungefärbten Referenz) präsentiert. Insgesamt demonstriert diese Arbeit, dass sich der Tintenstrahl-druck zur Herstellung effizienter Perowskit-Solarzellen und -module eignet, die durch die Möglichkeit zur freien Form- und Farbwahl insbesondere für die Gebäude-Integration geeignet wären.

Abstract

Security of supply, energy justice and ecological sustainability are aspects of global energy supply that are becoming increasingly important in our society. Photovoltaics, which is the generation of electrical power from solar energy, is a technology that can theoretically take all these aspects into account. The integration of photovoltaics into buildings appears to be particularly attractive, since no additional land needs to be developed for the installation of solar systems. However, to make photovoltaics, and in particular building-integrated photovoltaics, even more attractive compared to other methods of electricity generation, the cost of the technology must be further reduced. Photovoltaics based on perovskite materials, which have been the focus of scientific attention for a few years now, could achieve just that. For this to happen, however, it is essential that the high power conversion efficiencies of over 25% that can be achieved for this technology using laboratory methods on areas of just a few square millimeters can be transferred to large areas with as little loss as possible and using industry-compatible methods. This work is therefore concerned with the research and development of innovative manufacturing processes for perovskite solar cells and modules using scalable inkjet printing technology. In this work, a process for manufacturing perovskite solar cells with inkjet-printed absorber and high power conversion efficiencies could be developed. The achieved power conversion efficiencies of up to 21.6% (single measurement) and 18.5% (short-term stabilized efficiency), respectively, are the highest in the world for partially inkjet-printed perovskite solar cells. This work not only documents the optimizations that led to these results, but also investigates the origin of these high efficiencies through intensive characterization of the solar cells and associated layers. Based on this process, it was possible to demonstrate in a further step a process for manufacturing efficient solar cells in which all layers except the substrate and electrodes are ink-jet printed. With this process, record power conversion efficiencies of up to 17.2% can be achieved. To demonstrate the scalability of the process, small perovskite solar modules with an active area of 4 cm² and a power conversion efficiency of up to 13.7% have been successfully fabricated. The relative reduction in power conversion efficiency can be limited to 13% per tenfold increase in area. Finally, this work also investigates the possibility of free coloring, which can be a decisive criterion for possible use as building-integrated photovoltaics. For this purpose, a process based on inkjet printing of pigment inks is used for coloring. This process can be used to produce brightly colored solar cells that are angle-independent in their color impression, yet still efficient. As a demonstration for application in building-integrated photovoltaics, solar modules with the appearance of white marble are presented with power conversion efficiencies up to 14.1% (77% relative to the uncolored reference). Overall, this work demonstrates that inkjet printing is suitable for the fabrication of efficient perovskite solar cells and modules, which would be particularly suitable for building integration due to the ability to freely select shapes and colors.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|---|------------|
| Kurzfassung | i |
| Abstract | ii |
| Inhaltsverzeichnis | iii |
| Abkürzungsverzeichnis | vi |
| 1. Einleitung | 1 |
| 1.1. Motivation – Gebäude-integrierte Photovoltaik im globalen Energie-Trilemma | 2 |
| 1.2. Gliederung der Arbeit | 6 |
| 1.3. Wissenschaftliche Kontributionen | 7 |
| 2. Theoretische Grundlagen | 9 |
| 2.1. Perowskit | 10 |
| 2.2. Solarzellen | 13 |
| 2.2.1. Physikalische Beschreibung der Funktionsweise einer Solarzelle | 13 |
| 2.2.2. Elektrisches Verhalten einer Solarzelle..... | 17 |
| 2.2.3. Kenngrößen einer Solarzelle | 20 |
| 2.2.4. Perowskit-Solarzellen..... | 22 |
| 2.3. Tintenstrahldruck..... | 24 |
| 2.3.1. Übersicht der Drucktechnologien..... | 24 |
| 2.3.2. Funktionsprinzip des Drop-on-Demand Piezo-Tintenstrahldrucks..... | 26 |
| 2.3.3. Herausforderungen des Tintenstrahldruckprozesses | 28 |
| 2.3.4. Löslichkeit nach Hansen | 30 |
| 2.3.5. Definition der Druckbarkeit | 31 |
| 2.3.6. Benetzung der Tinte | 34 |
| 2.3.7. Trocknung und Materialfluss | 36 |
| 2.3.8. Kristallisation | 38 |
| 2.4. Farbe und Farbwahrnehmung | 40 |
| 2.4.1. Definition von Farbe und Farb-Modelle | 40 |
| 2.4.2. Farbwahrnehmung und Farbräume | 42 |
| 3. Methoden der Fertigung und Charakterisierung | 45 |
| 3.1. Fertigung von Perowskit-Photovoltaik | 46 |
| 3.1.1. Fertigungsmethoden | 46 |
| 3.1.2. Layout für Solarzellen und –module | 49 |
| 3.1.3. Standardmäßig verwendete Materialien | 51 |
| 3.1.4. Standardisierte Fertigungsschritte | 52 |
| 3.2. Charakterisierung von Perowskit-Tinten, -Dünnschichten und -Photovoltaik | 54 |
| 3.2.1. Fluidspezifische Charakterisierung | 54 |
| 3.2.2. Optische Charakterisierung | 58 |

| | |
|---|------------|
| 3.2.3. Morphologische und chemische Charakterisierung..... | 61 |
| 3.2.4. Elektrische Charakterisierung..... | 66 |
| 3.2.5. Statistische Auswertung und Darstellung..... | 69 |
| 4. Perowskit-Solarzellen mit tintenstrahlgedrucktem Absorber | 69 |
| 4.1. Motivation und Zielsetzung | 72 |
| 4.2. Formulierung eines Basisprozesses als Startpunkt der Optimierung | 74 |
| 4.3. Optimierung der Solarzellarchitektur..... | 78 |
| 4.3.1. Solarzellen in <i>nip</i> -Architektur | 78 |
| 4.3.2. Solarzellen in <i>pin</i> -Architektur | 86 |
| 4.4. Optimierung der Perowskit-Tintenformulierung, Druck- und Trocknungsparameter .. | 97 |
| 4.4.1. Optimierung anhand der Löslichkeit | 97 |
| 4.4.2. Optimierung anhand der Druckbarkeit | 99 |
| 4.4.3. Optimierung anhand der Benetzung | 101 |
| 4.4.4. Optimierung anhand der Trocknung und Kristallisation | 103 |
| 4.5. Morphologische und optoelektronische Charakterisierung des tintenstrahlgedruckten Absorbers in Abhängigkeit von der Druckauflösung..... | 107 |
| 4.5.1. Morphologische und kristallografische Charakterisierung..... | 107 |
| 4.5.2. Oberflächenstöchiometrische Analyse | 110 |
| 4.5.3. Optoelektronische Charakterisierung durch Photolumineszenz..... | 112 |
| 4.6. Elektrische Charakterisierung der Perowskit-Solarzellen mit tintenstrahlgedrucktem Absorber | 114 |
| 4.6.1. Elektrische Charakterisierung unter Variation der Druckauflösung..... | 114 |
| 4.6.2. Elektrische Charakterisierung der Perowskit-Solarzellen gedruckt mit vollständig optimiertem Druckprozessparametern..... | 118 |
| 4.7. Übersicht der optimierten Druckprozessparameter..... | 120 |
| 4.8. Zusammenfassung und Diskussion | 121 |
| 5. Vollständig tintenstrahlgedruckte Perowskit-Solarzellen | 124 |
| 5.1. Motivation und Zielsetzung | 125 |
| 5.2. Tintenstrahl Druck der frontseitigen Ladungsträgerschicht..... | 127 |
| 5.3. Tintenstrahl Druck des Perowskit-Absorbers in vollständig tintenstrahlgedruckter Architektur | 130 |
| 5.4. Tintenstrahl Druck der rückseitigen Ladungsträgerschicht | 132 |
| 5.5. Tintenstrahl Druck der Elektroden..... | 137 |
| 5.6. Elektrische Charakterisierung der Perowskit-Solarzellen mit tintenstrahlgedrucktem Aktivschichten..... | 139 |
| 5.7. Zusammenfassung und Diskussion | 141 |
| 6. Aufskalierung zu tintenstrahlgedruckten Perowskit-Modulen..... | 144 |
| 6.1. Motivation und Zielsetzung | 145 |
| 6.2. Aufskalierung ohne Änderung der Prozessparameter | 147 |
| 6.3. Tintenstrahl Druck bei Modulation von Temperatur, Lösemittelzusammensetzung und Molarität..... | 149 |
| 6.4. Demonstration von effizienten tintenstrahlgedruckten Perowskit-Solarmodulen..... | 156 |
| 6.5. Zusammenfassung und Diskussion | 158 |

| | |
|--|------------|
| 7. Farbige Perowskit-Photovoltaik | 161 |
| 7.1. Motivation und Zielsetzung | 162 |
| 7.2. Auswahl der Farbgebungsmethode und Abschätzung der Eignung | 164 |
| 7.2.1. Methoden der Farbgebung für Perowskit-Solarzellen in der Literatur..... | 164 |
| 7.2.2. Tintenstrahlbedruckte Gläser zur Farbgebung von Perowskit-Solarzellen ... | 166 |
| 7.3. Charakterisierung farbiger Perowskit-Solarzellen und -module..... | 179 |
| 7.3.1. Herstellung farbiger Perowskit-Solarzellen und -module | 179 |
| 7.3.2. Optische Charakterisierung farbiger Perowskit-Solarzellen | 182 |
| 7.3.3. Elektrische Charakterisierung farbiger Perowskit-Solarzellen..... | 186 |
| 7.4. Perowskit-Photovoltaik mit flexibel anpassbarem Design | 195 |
| 7.4.1. Freie Skalierbarkeit der Färbung | 195 |
| 7.4.2. Freie Farbauswahl durch Kombination der Basistinten | 196 |
| 7.4.3. Freie Farbmusterwahl durch Multidruck..... | 199 |
| 7.4.4. Farbige Perowskit-Photovoltaik mit Frei-Form-Design..... | 201 |
| 7.5. Zusammenfassung und Diskussion..... | 202 |
| 8. Zusammenfassung, Diskussion und Ausblick..... | 206 |
| 8.1. Zusammenfassung und Diskussion..... | 207 |
| 8.2. Ausblick..... | 208 |
| 9. Anhang..... | 211 |
| 9.1. Auflistung der wissenschaftlichen Kontributionen zu dieser Arbeit nach dem Credit-System | 211 |
| 9.2. Ergänzende Information zu Kapitel 4..... | 216 |
| 9.3. Ergänzende Information zu Kapitel 5..... | 219 |
| 9.4. Ergänzende Information zu Kapitel 6..... | 220 |
| 9.5. Ergänzende Information zu Kapitel 7..... | 222 |
| Quellenverzeichnis | 226 |
| Liste der Publikationen, Konferenzbeiträge und Auszeichnungen | 246 |
| Publikationen in Peer-Reviewed Journals | 246 |
| Beiträge zu wissenschaftlichen Konferenzen | 247 |
| Auszeichnungen für wissenschaftliche Beiträgen | 248 |
| Danksagung | 249 |

Abkürzungsverzeichnis

Allgemein:

| | |
|-----------------------|--|
| BIPV | Gebäude-integrierte Photovoltaik (von englisch <i>Building-Integrated Photovoltaics</i>) |
| CMYK | Farbsystem aus Cyan (C), Magenta (M), Gelb (Y) und Schwarz (K) |
| DoD | Drop-on-Demand (Tintenstrahl Drucktechnologie) |
| EQE | Externe Quanteneffizienz |
| ETL | Selektive Elektronentransportschicht (von englisch <i>Electron Transport Layer</i>) |
| HIF | Hysteresen-Indexfaktor |
| HTL | Selektive Lochtransportschicht (von englisch <i>Hole Transport Layer</i>) |
| FF | Füllfaktor |
| J_{sc} | Kurzschlussstromdichte (von englisch <i>Short-Circuit Current Density</i>) |
| MPP | Punkt maximaler Ausgangsleistung (von englisch <i>Maximum-Power-Point</i>) |
| PCE | Leistungsumwandlungseffizienz (von englisch <i>Power Conversion Efficiency</i>), Wirkungsgrad |
| TKP | Tripelkationen-Perowskit |
| V_{oc} | Offene Klemmspannung (von englisch <i>Open-Circuit Voltage</i>) |
| WLI | Weißlichtinterferometer |
| XPS | Röntgenphotoelektronenspektroskopie (von englisch <i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>) |
| XRD | Röntgenbeugung (von englisch <i>X-Ray Diffraction</i>) |

Kapitel 1

1. Einleitung

Das folgende erste Kapitel soll dazu dienen dem Leser einen besseren Einstieg in die vorliegende Arbeit zu gewähren. Dafür soll zunächst die zugrundeliegende Motivation, eine wissenschaftliche Arbeit über tintenstrahlgedruckte Perowskit-Solarzellen für die Verwendung in gebäude-integrierter Photovoltaik durchzuführen und niederzuschreiben, durch eine Einordnung in den übergeordneten potentiellen Nutzen der Technologie gegeben werden. Die anschließend folgende Gliederung dient gleichermaßen als kurze Beschreibung der Kapitel und als Orientierungshilfe zum besseren Verständnis der Arbeit und den Zusammenhängen der einzelnen Abschnitte. Zuletzt soll dieses einleitende Kapitel auch dazu genutzt werden, einige kurze aber wichtige Worte zu entscheidenden wissenschaftlichen Kontributionen anderer Forschenden und darüber, wie in dieser Arbeit mit diesen Beiträgen umgegangen wird, zu verlieren.

1.1. Motivation – Gebäude-integrierte Photovoltaik im globalen Energie-Trilemma

Wir befinden uns in einem globalen Energie-Trilemma. Mit diesem zum Beispiel durch den *World Energy Council* geprägten Neologismus lassen sich die Probleme und Herausforderungen, die mit dem stetig steigenden globalen Energiebedarf einhergehen, zusammenfassen.¹ Ausgelöst durch die Zunahme der Weltbevölkerung, der voranschreitenden Industrialisierung und dem wachsenden Lebensstandard vieler Menschen wird der Energiebedarf dabei selbst gemäß optimistischster Modelle noch mindestens 5 bis 10 Jahre weiter steigen.² Das damit verbundene postulierte Trilemma ergibt sich aus den drei primären Herausforderungen der Energiebereitstellung zur Deckung dieses Bedarfs aus Versorgungssicherheit, Energiegerechtigkeit und ökologischer Nachhaltigkeit (Abbildung 1.1). Im Folgenden soll kurz erläutert werden, was sich hinter diesen Stichworten verbirgt und wie die Photovoltaik, also die Erzeugung von elektrischem Strom aus der Energie der Sonne, einen entscheidenden Beitrag zur Bewältigung der entsprechenden Herausforderungen leisten kann:

Versorgungssicherheit beschreibt, dass Energie sicher und zuverlässig in ihrer Bereitstellung sein muss. In vielerlei Hinsicht ist Energie, die durch Verbrennung von fossilen Brennstoffen nutzbar gemacht wird, ein Negativbeispiel für Versorgungssicherheit, das hier zum besseren Verständnis erläutert werden soll. So ist das globale Vorkommen fossiler Brennstoffe nicht nur insgesamt limitiert, sondern variiert auch regional stark. Regionen, denen es an fossilen Brennstoffen fehlt aber sich gleichzeitig auf eben solche zur Deckung ihres Energiebedarfs verlassen, begeben sich unweigerlich in eine wirtschaftliche und politische Teilabhängigkeit. Ein konkretes Beispiel ist hier die Erdgasversorgung der Europäischen Union: Durch den Mangel an eigenen Erdgasvorkommen muss ein Großteil, im Jahr 2021 beispielsweise 88%, des Rohstoffes importiert werden.³ 2021 stammten dabei fast 40% des importierten Gases aus Russland (Abbildung 1.1a). Der Nachteil dieser starken bilateralen Abhängigkeit hat sich in den aufgrund des Anfang 2022 gestarteten Angriffskriegs Russlands gegen die Ukraine eingestellten Handelsbeziehungen gezeigt. Der wichtigste Erdgasimporteur der Europäischen Union musste zwangsläufig kurzfristig unter Mehrkosten und Bildung von neuen Abhängigkeiten ersetzt werden. Photovoltaik könnte hier eine deutliche höhere Versorgungssicherheit bieten. Bereits das nur durch die an späterer Stelle näher erklärte gebäude-integrierte Photovoltaik theoretische Stromerzeugungspotentials in Deutschland liegt bei über 2900 TWh und übersteigt dabei die Deutschland im Jahr 2020 verbrauchte elektrische Energie um mehr als das fünffache (Abbildung 1.1a).^{4,5} Unter der Voraussetzung entsprechender Stromspeichermöglichkeiten wäre somit eine komplette Versorgungssicherheit erreichbar.

Ökologische Nachhaltigkeit hingegen bedeutet, dass die Bereitstellung und Nutzung von Energie weder der Natur noch dem Menschen schaden sollte. Das bekannteste und wahrscheinlich gravierendste Beispiel für die negativen Folgen von nicht-ökologisch nachhaltiger Energiebereitstellung ist der anthropogene Klimawandel. Eine der Hauptquellen von Treibhausgasen, insbesondere CO₂, ist die Verbrennung von fossilen Energieträgern wie Erdgas, Kohle oder Öl.^{6,7} Inzwischen ist es wissenschaftlicher Konsens, dass die Erhöhung der globalen Durchschnittstemperatur um über 1°C gegenüber vorindustrieller Zeit auf die anthropogenen Treibhausgasemissionen zurückzuführen ist.^{6,8} Schon jetzt sind

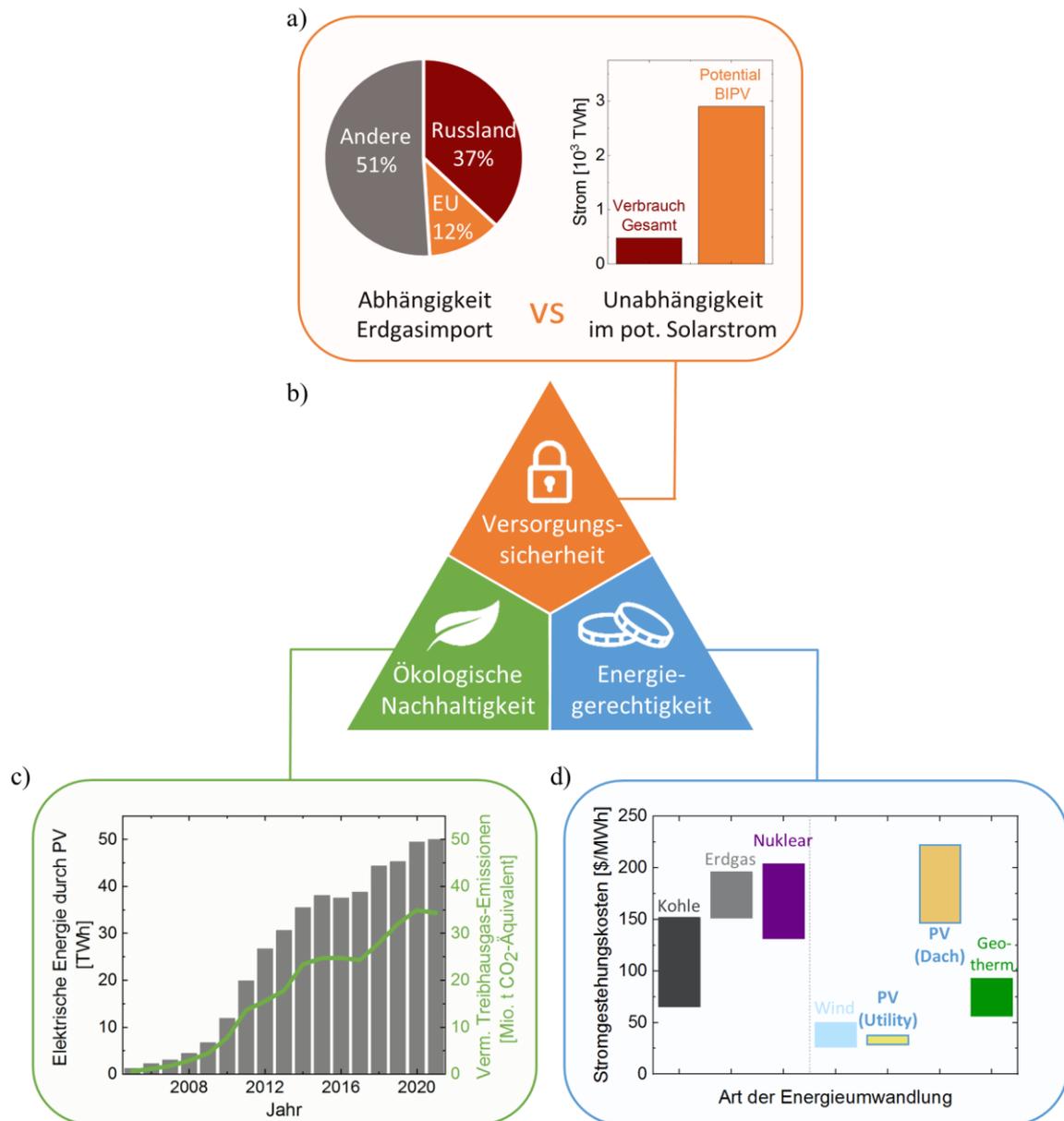


Abbildung 1.1 Veranschaulichung des Energie-Trilemmas: a) Mangelnde und gegebene Versorgungssicherheit dargestellt durch die Abhängigkeit der Europäischen Union (EU) von Erdgasimporten im Jahr 2021 (links) und der möglichen Unabhängigkeit durch das Stromerzeugungspotential der gebäude-integrierten Photovoltaik (BIPV) im Vergleich zum gesamten Stromverbrauch in Deutschland (rechts).³⁻⁵ b) Schema des Energie-Trilemmas aus Versorgungssicherheit, Energiegerechtigkeit und ökologischer Nachhaltigkeit. c) Zeitlicher Verlauf der gesamte in Deutschland durch Photovoltaik (PV) generierten elektrischen Energie und der damit verbundenen vermiedenen Treibhausgasemissionen.⁹ d) Stromgestehungskosten für verschiedene Arten der Energieumwandlung. Für PV wird unterschieden zwischen PV (Utility), womit Großanlagen mit Leistungen ab 1 MW gemeint sind, und PV (Dach), womit Kleinanlagen auf Wohngebäuden gemeint sind.¹¹

konkrete Folgen des Klimawandels wie die Abnahme von Biodiversität oder die Zunahme von extremen Wetterereignissen deutlich spürbar. Diese und weitere Auswirkungen werden sich in den kommenden Jahren noch verstärken, wenn der Klimawandel nicht durch Begrenzung der globalen Treibhausgasemissionen zumindest verlangsamt werden kann.⁶ Die Photovoltaik kann hier eine ökologisch nachhaltige Methode zur Energiebereitstellung

sein, da der Betrieb photovoltaischer Anlagen gänzlich CO₂-frei ist. Schon jetzt können allein in Deutschland durch die stetig steigende Menge an durch Photovoltaik umgewandelter elektrischer Energie mehrere Millionen Tonnen CO₂ eingespart werden (Abbildung 1.1c).⁹

Energiegerechtigkeit ist die dritte Herausforderung des Energie-Trilemmas und beschreibt den gerechten und bezahlbaren Zugang zu Energie. Welche Art der Energieumwandlung von einer breiten Masse genutzt wird, bestimmt sich nicht zuletzt auch durch die anfallenden Kosten. Um diese zu quantifizieren werden häufig nicht nur die laufenden Betriebskosten, sondern die sogenannten Stromgestehungskosten betrachtet. Diese werden im englischen auch als *Levelized Cost of Energy* bezeichnet und summieren die Kosten der Energieumwandlung einer Energieform in elektrischen Strom unter Berücksichtigung von Kapitalkosten, fixen und variablen Betriebskosten, eventuellen Brennstoffkosten und der angestrebten Kapitalverzinsung über den vorgesehenen Betriebszeitraum. Über eine lange Zeit war Photovoltaik hier ein Negativbeispiel für eine Art der Energieumwandlung mit extrem hohen Kosten. Durch die fast logarithmische Abnahme des Preises von Photovoltaikanlagen seit Beginn der 2000er hat sich dies jedoch geändert.¹⁰ Betrachtet man die Stromgestehungskosten so sind Photovoltaik und Windkraft mit deutlichem Abstand zu konventionellen Kraftwerken die kostengünstigsten Möglichkeiten der Energiebereitstellung (Abbildung 1.1d).¹¹ Bei genauerer Betrachtung zeigt sich, dass dies jedoch nur für photovoltaische Großanlagen mit Leistungen von einem MW oder mehr zutrifft. Kleine Anlagen mit nur wenigen kW Leistung, die auf Dächern von Wohnungen montiert werden, sind deutlich kosteneffizienter und die entsprechenden Stromgestehungskosten ab 147\$ pro MWh vergleichbar mit den Stromgestehungskosten von Strom erzeugt aus Erdgasverbrennung.¹¹

Genau an diesem Punkt sieht sich die Motivation für die vorliegende Arbeit begründet: Obwohl Photovoltaik im Allgemeinen eine entscheidende Technologie sein kann, um die Herausforderungen des globalen Energie-Trilemmas zu bewältigen, sind die Kosten von zum Beispiel auf Dächern von privaten Wohnanlagen angebrachten Kleinanlagen oftmals noch zu hoch, um mit anderen Arten der Energieumwandlung zu konkurrieren. Dennoch bieten gerade diese Kleinanlagen ein Höchstmaß an Versorgungssicherheit, da elektrische Energie genau dort aus Sonnenenergie umgewandelt wird, wo sie benötigt wird. Ein Konzept, um die Kosten solcher Kleinanlagen zu reduzieren, ist die gebäude-integrierte Photovoltaik (BIPV von englisch *building-integrated photovoltaics*). Im Gegensatz zu Photovoltaik, die zusätzlich zur eigentlichen Gebäudestruktur angebracht wird (BAPV von englisch *building-attached photovoltaics*), lassen sich durch die gebäude-integrierte Photovoltaik theoretisch Kosten sparen, da hier die Photovoltaikanlagen Funktionen einzelner Gebäudekomponenten übernehmen und diese ersetzen (siehe Abschnitt 7.1).^{12,13} Wie bereits bei der Erläuterung der Versorgungssicherheit angeführt, kann unter Berücksichtigung von Faktoren wie unterschiedlicher Bestrahlungsdichte für Wände und Dächer, Invertierungsverluste und einem durchschnittlichen Solarzellenwirkungsgrad von 15% abgeschätzt werden, dass das gesamte Stromumwandlungspotential der gebäude-integrierten Photovoltaik in Deutschland bei über 2900 TWh liegt.⁵ Dies wäre mehr als das fünffache der elektrische Energie, die im Jahr 2020 in Deutschland verbraucht wurde.⁴ Dieses riesige Potential wurde auch in der Politik erkannt und entsprechend Gesetze erlassen, die eine Photovoltaikpflicht für Dächer von Neubauten und sanierten Gebäuden in Baden-Württemberg vorschreibt.¹⁴ Solche Gesetze werden bei Prognosen für die

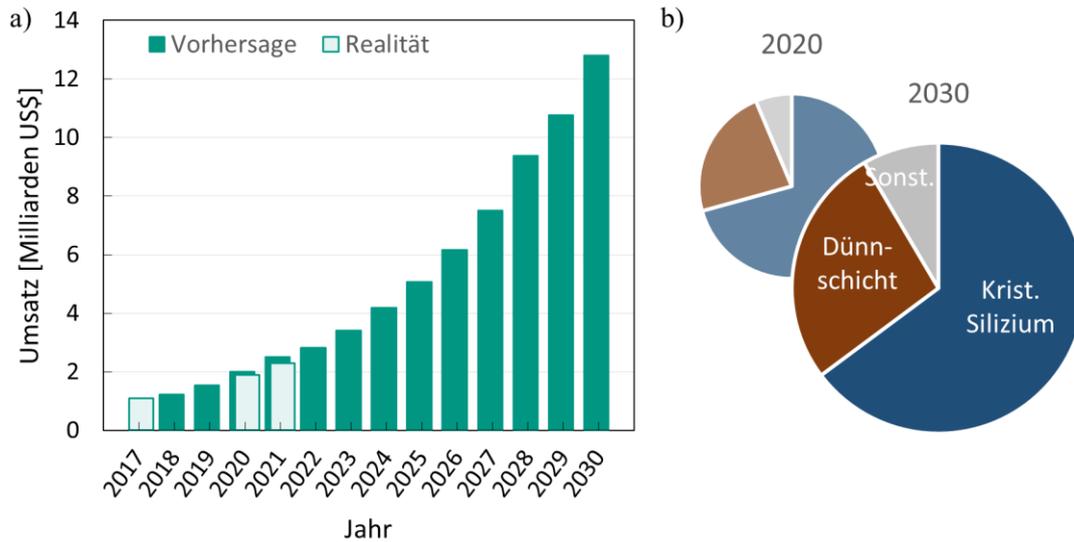


Abbildung 1.2 a) Vorhergesagte und reale zeitliche Entwicklung des Marktes für gebäude-integrierte Photovoltaik gemessen am Umsatz. Zugrundeliegende Daten für Realität (2017) und Vorhersage (2018-2021) der Jahre 2017-2021, sowie Realität (2020-2021) und Vorhersage (2022-2030) der Jahre 2020-2030 entstammen unterschiedlichen Quellen.^{12,15} b) Anteile verschiedener Photovoltaiktechnologien am Markt für gebäude-integrierte Photovoltaik im Jahr 2020 und prognostizierte Anteile im Jahr 2030.¹⁵

Entwicklung des Marktes von gebäude-integrierter Photovoltaik nicht berücksichtigt. Dennoch sagen verschiedene Modelle ein starkes Wachstum des im Jahr 2021 mit 2,3 Milliarden US\$ Umsatz noch relativ kleinen Marktes voraus (Abbildung 1.2a).^{12,15} Dabei wird von Wachstumsraten von bis zu 40% pro Jahr im nächsten Jahrzehnt ausgegangen. Dass solche Prognosen durchaus realistisch sind, zeigt der Vergleich von alten Vorhersagen und der realen Entwicklung des Marktes (vergleiche Abbildung 1.2a).^{12,15} Auffallend ist, dass bei solchen Prognosen jedoch von annähernd unveränderlichen Anteilen einzelner Photovoltaiktechnologien am Markt ausgegangen wird. So erhöht sich der Anteil von Dünnschichtsolarmodulen am Markt für gebäude-integrierte Photovoltaik nach diesen Schätzungen nur von aktuell 23% auf 26,8% (Abbildung 1.2b).¹⁵ Es könnte sein, dass das Potential von sogenannter Perowskit-Dünnschicht-Photovoltaik hier dramatisch unterschätzt wird. Diese Photovoltaiktechnologie, die in den Abschnitten 2.1 und 2.2.4 näher erläutert werden soll, könnte ausgehend von ausgesprochen hohen Wirkungsgraden auf Labormaßstäben, theoretisch niedrigen Produktionskosten und der Möglichkeit zu Tandemkonfiguration starken Einfluss auf den Photovoltaikmarkt haben.¹⁶⁻¹⁸ Eines der größten Problem der Technologie ist jedoch die Aufskalierung von Solarzellen im Labormaßstab zu Modulen von industriell relevanten Größen.¹⁹ In dieser Arbeit soll die Technologie des Tintenstrahldrucks genutzt werden, um diese Herausforderung zu bewältigen und einen skalierbaren Fertigungsprozess für Perowskit-Solarzellen zu entwickeln. Gleichzeitig sollen die Vorteile des Tintenstrahldrucks genutzt werden, um, speziell für den Markt der gebäude-integrierten Photovoltaik angepasste, auf Perowskit basierende Solarzellen und -module anzufertigen.

Damit ist die Motivation dieser Arbeit einen entscheidenden Beitrag für die Lösung des globalen Energie-Trilemmas zu leisten.

1.2. Gliederung der Arbeit

Die dieser Arbeit zugrundeliegenden Ergebnisse wurden über einen Zeitraum von über vier Jahren erarbeitet, gesammelt und ausgewertet. Ihnen allen liegt zwar die gleiche grundlegende Motivation zugrunde, die expliziten Forschungsfragen, die damit beantwortet werden sollten, sind jedoch vielfältiger Natur. Um die Übersichtlichkeit und Lesbarkeit der Arbeit zu erhöhen, wurden die Ergebnisse entsprechend dieser Forschungsfragen logisch und nicht etwa chronologisch in Abschnitte eingeteilt. Durch zusätzliche einleitende Kapitel sollen die für das Verständnis der durchgeführten experimentellen Abschnitte theoretischen Grundlagen geschaffen werden. Obwohl jedes Ergebniskapitel eine eigene Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse beinhaltet, sollen die Ergebnisse aller Kapitel erneut am Ende der Arbeit in Kürze zusammengefasst und diskutiert werden. Die Arbeit gliedert sich entsprechend in acht Kapitel:

1. *Einleitung* – In dem aktuellen Kapitel, das als Einleitung bezeichnet ist, sind die grundlegende Motivation der Arbeit, die hier vorgestellte Gliederung und eine Liste der eigenen und externen wissenschaftlichen Kontributionen zusammengefasst. Das Kapitel soll dem Leser als Einstieg in die Arbeit dienen.

2. *Theoretische Grundlagen* – Für das Verständnis der Arbeit bedarf es einer Vielzahl an unterschiedlichen Grundlagen aus unter anderem den Bereichen der Festkörperphysik, Elektrotechnik, Materialwissenschaften und Fluidodynamik. In dem zweiten Kapitel soll eine grundlegende Basis dieser Wissenschaftsgebiete für eine möglichst breite Leserschaft geschaffen werden. Neben der Natur und Eigenschaften von Perowskit-Materialien werden deshalb auch der Aufbau und die Funktionsweise von Solarzellen, insbesondere Perowskit-Solarzellen, der Tintenstrahl Druck und seine Herausforderungen, sowie die Theorie von Farben und ihrer Wahrnehmung grundlegend erläutert.

3. *Methoden der Fertigung und Charakterisierung* – Im dritten Kapitel sollen darauf aufbauend die für diese Arbeit angewendeten Fertigungs- und Charakterisierungsmethoden erklärt werden. Bei der Beschreibung der Fertigung von Perowskit-Photovoltaik wird dabei der für diese Arbeit verwendete Solarzellenaufbau erläutert. Zudem werden einzelne Prozessschritte erklärt und die benötigten Materialien aufgelistet. Im zweiten Abschnitt werden anschließend die experimentellen Grundlagen und Spezifikationen der verwendeten Messsysteme für die Vielzahl an durchgeführten Charakterisierungen zur Bestimmung der fluiden, optischen, morphologischen, chemischen und elektrischen Eigenschaften von Perowskit-Tinte, -Schicht und -Solarzellen zusammengefasst.

4. *Perowskit-Solarzellen mit tintenstrahlgedrucktem Absorber* – Das vierte Kapitel ist das erste Ergebniskapitel dieser Arbeit. Die darin beschriebenen Ergebnisse beziehen sich auf das übergeordnete Ziel einen Fertigungsprozess für effiziente Perowskit-Solarzellen mit tintenstrahlgedruckte Absorber zu entwickeln. Hier konnten hervorragende Ergebnisse erzielt werden, die in einer Publikation als Erstautor und einer Vielzahl an Publikationen als Koautor veröffentlicht wurden²⁰⁻²³, sowie hier mit Zusatzinformationen aufbereitet sind.

5. *Tintenstrahlgedruckte Perowskit-Solarzellen* – Das fünfte Kapitel sieht sich als inhaltliche Fortsetzung des vierten Kapitels. In dem Kapitel wird die Entwicklung eines Fertigungsprozesses für effiziente Perowskit-Solarzellen, bei denen möglichst alle Schichten tintenstrahlgedruckt sind, beschrieben. Auch hier werden die zuvor als geteilter Erstautor publizierten Ergebnisse²⁴ mit Zusatzinformationen aufbereitet und zusammengefasst.

6. *Aufskalierung zu tintenstrahlgedruckten Perowskit-Modulen* – Im sechsten Kapitel soll die Skalierbarkeit der im fünften Kapitel präsentierten tintenstrahlgedruckten Perowskit-Solarzellen nicht nur theoretisch postuliert, sondern auch praktisch demonstriert werden. Für die Aufskalierung zu Perowskit-Solarmodulen mit hohen Wirkungsgraden fand dabei ein innovativer temperatur-modulierter Druckprozess Verwendung. Dieser wird hier beschrieben und seine Auswirkungen auf die Beschaffenheit und Funktionsweise der Solarmodule erläutert.

7. *Farbige Perowskit-Photovoltaik* – Im letzten Ergebniskapitel steht nicht mehr die eigentliche Fertigung der Perowskit-Photovoltaik, sondern ihre farbliche Gestaltung für eine mögliche Integration in Gebäuden im Fokus. Dabei wurde eine ebenfalls auf Tintenstrahldruck basierte Farbgebungsmethode untersucht. Die erzielten Ergebnisse konnten erfolgreich veröffentlicht werden²⁵ und sind hier aufbereitet dargestellt.

8. *Zusammenfassung, Diskussion und Ausblick* – Als Abschluss dieser Arbeit sollen die erzielten Ergebnisse erneut zusammengefasst und in Kürze hinsichtlich der Relevanz für die initiale Zielsetzung diskutiert werden. In einem persönlich formulierten Ausblick sollen an dieser Stelle auch die Mängel der Arbeit diskutiert und mögliche Folgearbeiten vorgeschlagen werden.

1.3. Wissenschaftliche Kontributionen

Heutzutage ist wissenschaftliche Arbeit wahrscheinlich mehr durch Zusammenarbeit und Wissensaustausch geprägt denn je zuvor und es ist klar, dass viele der in dieser Arbeit präsentierten Ergebnisse ohne die enge Kooperation mit anderen Wissenschaftlern in dieser Form nicht hätten erzielt werden können. Dennoch oder gerade deshalb ist es wichtig die eigenen Beiträge zur geleisteten Arbeit entsprechend darzustellen. Für die einzelnen Kapitel dieser Arbeit soll dafür ein an CRediT (Contributor Roles Taxonomy) angelehntes System zur Kennzeichnung der einzelnen Beiträge verwendet werden.^{26,27}

Im CRediT-System werden dafür Kategorien für die verschiedenen Arbeitsanteile vorgeschlagen. Da diese Kategorien jedoch für die Beschreibungen von Arbeitsanteilen von wissenschaftlichen Veröffentlichungen und nicht Dissertationen ausgelegt sind, sollen einige dieser Kategorien für diese Arbeit leicht angepasst werden. So sind ursprüngliche Kategorien die Beiträge zum Schreiben von sowohl Originalentwurf als auch der überarbeiteten Version umfassen, hier nur auf eventuelle Veröffentlichung zu beziehen. Die vorliegende Arbeit wurde hingegen komplett eigenständig verfasst. Zur Verdeutlichung dieses Sachverhalts wurden die entsprechenden Kategorien umbenannt. Auch die in den Originalpublikationen beschriebenen Kategorien der Ressourcenbereitstellung, Beaufsichtigung, Projektverwaltung und Akquisition der Finanzen sind speziell für die Veröffentlichungen von projektgebundenen Publikationen entworfen und differenziert. Bezogen auf die Fertigung dieser Arbeit werden sie zu einer Kategorie der „Wissenschaftlichen Supervision“ zusammengefasst. Eine für diese Arbeit spezifische Adaption betrifft die ursprüngliche Kategorie „Software“. Da für keinen Teil dieser Arbeit eine umfangreiche Software programmiert worden ist, wird diese Kategorie hier nicht aufgeführt. Die Programmierung einfacher zur Datensortierung oder –auswertung verwendeter Skripte wird stattdessen den Kategorien „Formale Analyse“ und „Datenkuration“ zugeordnet. Die angepassten Kategorien für diese Arbeit sind in Tabelle

1.1 aufgeführt. Für jedes Kapitel werden die Arbeitsanteile entsprechend in Tabelle 9.1 bis Tabelle 9.4 im Anhang aufgelistet.

Tabelle 1.1 Übersicht der für diese Arbeit genutzten Kategorien zur Kennzeichnung der Beiträge verschiedenen Urheber. Adaptiert vom in den Originalpublikation von Brand *et al.*²⁶ und Allen *et al.*²⁷ vorgeschlagenen CRediT-System.

| Begriff | Definition |
|---|---|
| Konzeptualisierung | Ideen; Formulierung oder Entwicklung von übergreifenden Forschungszielen und –absichten |
| Methodik | Entwicklung oder Entwurf einer Methodik; Erstellung von Modellen |
| Experimentelle Durchführung | Durchführung eines Forschungs- und Untersuchungsprozesses, insbesondere die Durchführung der Experimente und die Sammlung von Daten/Beweisen |
| Validierung | Verifizierung, ob als Teil der Aktivität oder separat, der gesamten Replikation/ Reproduzierbarkeit von Ergebnissen/ Experimenten und anderen Forschungsergebnissen |
| Formale Analyse | Festlegung und Anwendung von statistischen, mathematischen, rechnerischen oder anderen formalen Techniken, um Studiendaten zu analysieren oder zusammenzufassen; Beinhaltet Software: Programmierung/ Softwareentwicklung zur Analyse |
| Datenkuration | Bereinigung von Daten und Pflege von Forschungsdaten für die Erstnutzung und spätere Wiederverwendung (schließt Entwicklung von dafür verwendetem Softwarecode ein) |
| Visualisierung | Erstellung der Visualisierung/ Datenpräsentation |
| Veröffentlichung - Originalentwurf | Vorbereitung, Erstellung und/ oder Präsentation der veröffentlichten Arbeit, insbesondere Verfassen des ersten Entwurfs |
| Veröffentlichung - Review & Editing | Kritische Durchsicht, Kommentierung und/oder Überarbeitung der veröffentlichten Arbeit - einschließlich der Phasen vor und nach der Veröffentlichung |
| Wissenschaftliche und experimentelle Supervision | Aufsicht und Führungsverantwortung für die Planung und Durchführung der Forschungstätigkeit; Bereitstellung von Materialien, Instrumenten, Computerressourcen oder anderen Analysetools; Management- und Koordinierungsverantwortung für die Planung und Durchführung der Forschungstätigkeit; Akquisition der finanziellen Unterstützung für das Projekt, das zu dieser Arbeit führt |

Kapitel 2

2. Theoretische Grundlagen

In der vorangegangenen Einleitung wurde der erhoffte Nutzen von tintenstrahlgedruckter Perowskit-Photovoltaik motiviert. Um die später präsentierten Ergebnisse zu diesem Thema vollumfassend zu verstehen und bewerten zu können, bedarf es einer Vielzahl an theoretischen Kenntnissen aus unterschiedlichsten Wissenschaftsgebieten. Dies umfasst in erster Linie Kenntnisse zu Perowskit als Material und den damit verbundenen Materialeigenschaften sowie das Wissen um die physikalische Funktionsweise und das elektrische Verhalten von Solarzellen im Allgemeinen und Perowskit-Solarzellen im Speziellen. Gleichzeitig ist auch ein grundlegendes Verständnis des Tintenstrahlendrucks als Fertigungsprozess mit all seinen Herausforderungen für die Bewertung der präsentierten Ergebnisse unerlässlich. Da an späterer Stelle auch Ergebnisse zu farbiger Perowskit-Photovoltaik für einen möglichen Einsatz in der gebäude-integrierten Photovoltaik präsentiert werden, bedarf es zuletzt auch Kenntnis über die Theorie der Farbe und Farbwahrnehmung. Um die Ergebnisse dieser Arbeit einer möglichst großen Anzahl von Lesern mit unterschiedlichem Vorwissen zu eröffnen, sollen in dem folgenden Abschnitt die theoretischen Grundlagen all dieser Themengebiete in Kürze zusammengefasst werden.

2.1. Perowskit

In dieser Arbeit ist bereits mehrmals der Begriff Perowskit gefallen und dabei suggeriert, es würde sich um ein bestimmtes Material handeln. Tatsächlich ist Perowskit auch der Name des Minerals Calciumtitanat (CaTiO_3). In einem Großteil der wissenschaftlichen Fachliteratur, der Industrie und im Speziellen auch in dieser Arbeit ist mit dem Begriff Perowskit jedoch nicht das ursprünglich Mineral gemeint, sondern eine ganze Klasse von Materialien, die der nach dem Calciumtitanat benannten Perowskit-Struktur folgen. Ironischerweise handelt es sich bei der Perowskit-Struktur um eine kubische Kristallstruktur mit der Raumgruppe $Pm\bar{3}m$, die im Calciumtitanat nicht vorliegt. Im namensgebenden Mineral selbst liegt eine leicht verzerrte orthorombische Kristallstruktur der Raumgruppe $Pbnm$ vor.²⁸ Diese und ähnliche Verzerrungen (zum Beispiel $Pnma$, $I4/mcm$) sind in einer Reihe von Materialien zu beobachten, die im Allgemeinen trotzdem der Perowskit-Struktur zugeordnet werden.^{28,29} Allen diesen Materialien ist jedoch gemein, dass sie der grundsätzlichen chemischen Struktur ABX_3 folgen. A und B sind hierbei einfach und zweifach geladene Kationen und X ein einfach geladenes Anion. Die Position der Ionen zueinander kann am einfachsten anhand der Darstellung der entsprechenden kubischen Einheitszelle erklärt werden (Abbildung 2.1). Ausschlaggebend dafür, ob ein Perowskit-Material eine (pseudo-)kubische Perowskit-Kristallstruktur einnimmt, sind die Ionenradien der am Kristallgitter beteiligten Atome und Moleküle. So ist das Ca^{2+} -Kation im Calciumtitanat beispielsweise zu klein für die Ausbildung der kubischen Struktur. Der Grad der Verzerrung kann durch den Goldschmidtschen Toleranzfaktor t abgeschätzt werden:

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad (2.1)$$

Dabei sind r_A , r_B und r_X die zu den entsprechenden Ionen zugehörigen Ionenradien. Da die Grenzwerte für den Toleranzfaktor t , innerhalb derer eine kubische Struktur zu erwarten ist, empirisch ermittelt sind, unterscheiden sie sich je nach Quelle. Für die in dieser Arbeit betrachteten Blei-Halogenid-Perowskite sind die zumeist in der Literatur zu findenden Grenzwerte durch $0,9 < t < 1$ für kubische und $0,7 < t < 0,9$ für tetragonal, orthorombisch oder rhombohedral verzerrte Perowskit-Strukturen gegeben.²⁹

Eben diese Blei-Halogenid-Perowskite sind der Gegenstand von inzwischen mehreren tausend Publikationen pro Jahr.³⁰ Bei Blei-Halogenid-Perowskiten sind die Plätze der B-Kationen in der Kristallstruktur durch Pb^{2+} -Ionen und die Plätze der X-Anionen durch Halogenid-Ionen wie I^- , Br^- oder Cl^- besetzt. Als A-Kationen fanden zunächst fast ausschließlich organische Methylammonium-Ionen (MA^+ , CH_3NH_3^+) Verwendung.^{30,31} Andere Ionen, die inzwischen Verwendung finden sind zum Beispiel organische Formamidinium- (FA^+ , $\text{HC}(\text{NH}_2)_2^+$) und anorganische Caesium-Ionen. Da Blei-Halogenid-Perowskit-Verbindungen mit nur einer Sorte dieser A-Kationen bei Raumtemperatur nicht in der energetisch stabilsten kubischen Struktur vorliegen, wurden unter Berücksichtigung des Goldschmidtschen Toleranzfaktors Blei-Halogenid-Perowskit-Verbindungen entwickelt, die unterschiedliche Kationen enthalten. Es zeigt sich, dass für diese der mittlere Ionenradius der A-Kationen entscheidend für die Bildung der Kristallstruktur ist und für diese Multi-Kationen-Perowskite bei Mischungen der Kationen im richtigen Verhältnis eine

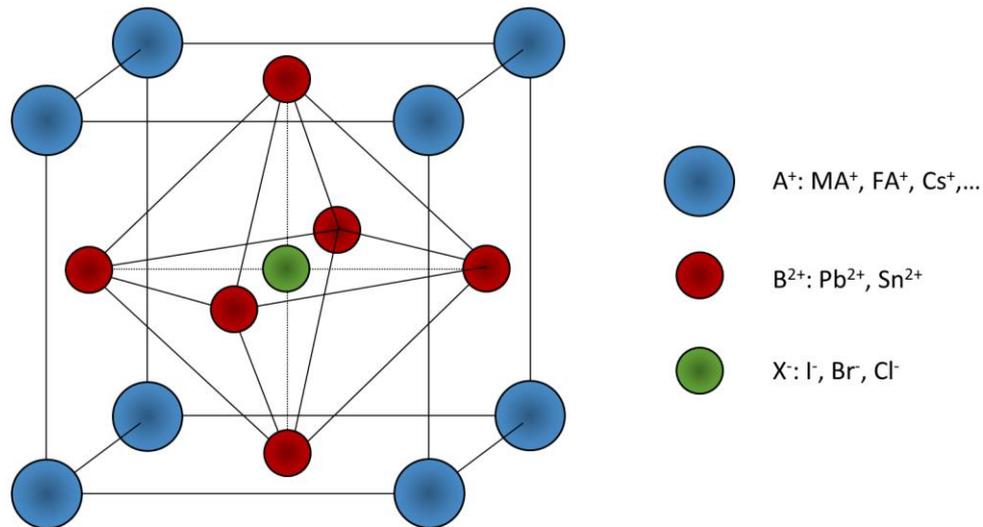


Abbildung 2.1 Schema einer Einheitszelle der kubischen Perowskit-Kristallstruktur. Die Kristallstruktur folgt der Summenformel ABX_3 . Für die drei Ionen-Arten sind gängige Materialien, wie sie bei den für diese Arbeit relevanten Blei-Halogenid-Perowskiten Verwendung finden, gegeben.

kubische Raumstruktur erreicht werden kann.^{29,32} In dieser Arbeit werden ausschließlich Ergebnisse zu Arbeiten mit sogenannten Tripel-Kationen-Perowskiten (TKP) präsentiert. In diesem Material finden sich sowohl MA^+ -, FA^+ - als auch Cs^+ -Ionen, wodurch eine gegenüber dem noch immer standardmäßig verwendeten Methylammoniumbleiodid ($MAPbI_3$) höhere chemische sowie thermische Stabilität erzielt wird.^{19,32} Auch bei den Anionen werden häufig verschiedene Halogenide kombiniert, da sich auf diese Weise leicht Eigenschaften des Blei-Halogenid-Perowskiten wie zum Beispiel das Absorptionsspektrum, die Stabilität oder Kristallmorphologie beeinflussen lassen.³³

Obwohl Perowskit-Strukturen im Allgemeinen und auch Blei-Halogenid-Perowskite im Speziellen schon seit vielen Jahrzehnten bekannt sind, ist die Materialklasse erst durch eine Publikation von Kojima *et al.* im Jahr 2006 in den Fokus der Forschung geraten.³¹ Grund dafür war, dass in dieser Publikation die außergewöhnlichen optoelektronischen Eigenschaften von Blei-Halogenid-Perowskiten verdeutlicht wurden. Eine der bemerkenswertesten Erkenntnisse dabei war, dass diese besonderen optoelektronischen Eigenschaften auch dann teilweise erhalten bleiben, wenn der Blei-Halogenid-Perowskit statt als Einkristall als polykristalline Schicht vorliegt. Die Eigenschaften von Blei-Halogenid-Perowskit, die es als Ausgangsmaterial für eine Vielzahl von optoelektronischen Bauteilen attraktiv macht, sind unter anderem:

Hohe Absorption: Der Absorptionskoeffizient von Blei-Halogenid-Perowskiten wie $MAPbI_3$ ist mit Werten bis zu 10^4 cm^{-1} um nahezu eine Größenordnung größer als bei Materialien etablierter Dünnschicht-Photovoltaiktechnologien wie GaAs.³⁴ Damit absorbieren Blei-Halogenid-Perowskiten schon bei geringen Schichtdicken im Mikrometerbereich nahezu das gesamte einstrahlende Licht im Bereich des spezifischen Absorptionsspektrums.

Breites Absorptionsspektrum und anpassbare Bandlücke: Dieses Absorptionsspektrum erstreckt sich für Blei-Halogenid-Perowskiten über einen großen Bereich des sichtbaren Lichts. Gleichzeitig ist der Beginn der Absorption wie bei direkten Halbleitern üblich scharf definiert. Durch „*compositional engineering*“, also der kontrollierten Änderung der

Ionenverhältnisse, kann die Bandlücke des Materials zudem auf einfache Weise im Bereich von circa 1,2 eV bis 2,4 eV variiert werden.^{33,35}

Niedrige Exzitonen-Bindungsenergien: Die Erzeugung von freien Elektron-Loch-Paaren erfolgt in der Regel über den Zwischenschritt von gebundene Elektron-Loch-Paaren, sogenannter Exzitonen. In Perowskiten sind die Bindungsenergien der Exzitonen meist deutlich kleiner als 25 meV.³⁶ Damit können die Ladungsträger anders als zum Beispiel bei organischen Solarzellen schon bei Raumtemperatur effizient getrennt werden.

Lange Lebensdauer & lange Diffusionslängen: Blei-Halogenid-Perowskite zeigen eine außerordentlich hohe Toleranz gegenüber intrinsische Defekten. Dadurch können selbst in polykristallinen Blei-Halogenid-Perowskit-Schichten lange Lebensdauern für Ladungsträger von 1 μ s oder mehr erreicht werden.^{37,38} Aufgrund der ebenfalls hohen Mobilitäten der Ladungsträger, können in Blei-Halogenid-Perowskite deshalb hohe Diffusionslängen von mehreren μ m gemessen werden.³⁹

Neben diesen außergewöhnlichen optoelektronischen Eigenschaften bieten Blei-Halogenid-Perowskite noch weitere prozessierungsspezifische Vorteile: So lassen sich Blei-Halogenid-Perowskite auf vielfältige Weisen durch einfache lösungsbasierte oder dampfbasierte Verfahren prozessieren.⁴⁰ Die dafür benötigten Ausgangsmaterialien (vergleiche Abschnitt 3.1.3 und 4.7) sind zudem energieeffizient in der Synthese und die zugrundeliegenden einzelnen Elementarverbindungen reichlich vorhanden.⁴¹ Da aufgrund des hohen Absorptionskoeffizienten Blei-Halogenid-Perowskiten-Schichten vergleichsweise dünn (standardmäßig wenige 100 nm) prozessiert werden und dadurch wenig Ausgangsmaterial benötigt wird, sind Blei-Halogenid-Perowskite entsprechend kosteneffizient in der Herstellung.¹⁸ Aufgrund all dieser Vorteile sind Blei-Halogenid-Perowskite ein hervorragendes Absorbermaterial für Solarzellen. Die Funktionsweise solcher Blei-Halogenid-Perowskit-Solarzellen soll in Abschnitt 2.2.4 näher erläutert werden.

Zuletzt sei noch ein Wort zur Nomenklatur in dieser Arbeit gesagt: In diesem Teilabschnitt wurde versucht, die unterschiedlichen Bedeutungen des Begriffes Perowskit als Bezeichnung für Calciumtitanat, einer kristallografischen Raumgruppe, der gesamte Materialklasse mit dieser und leicht abgewandelter Kristallstruktur, sowie der Teilklasse der Blei-Halogenid-Perowskite einzuführen und zwischen diesen zu unterscheiden. Um die Abgrenzung klar zu setzen und Eigenschaften richtig und verständlich zuzuordnen, wurde hier explizit auf die korrekte Benennung dieser unterschiedlichen Bedeutungen geachtet. Im vorhergehenden aber auch weiteren Verlauf dieser Arbeit soll die Bezeichnung Perowskite, wie in der Fachliteratur üblich, vereinfacht als Synonym für die im Fokus stehenden Blei-Halogenid-Perowskite verwendet werden.

2.2. Solarzellen

Da ein fundamentales Ziel dieser Arbeit die Fertigung und Optimierung von tintenstrahlgedruckten Perowskit-Solarzellen ist, erfordert die Beurteilung der Ergebnisse ein grundlegendes Verständnis der Funktionsweise einer Solarzelle im Allgemeinen und einer Perowskit-Solarzelle im Speziellen. Dieses Verständnis soll im folgenden Abschnitt durch die Herleitung der physikalischen und elektrischen Beschreibung einer Solarzelle geschaffen werden. Zusätzlich werden die entscheidenden Kenngrößen einer Solarzelle eingeführt und ihre Aussagekraft erläutert. Abschließend werden in Kürze der Aufbau, die Besonderheiten und die Herausforderungen von Perowskit-Solarzellen zusammengefasst.

2.2.1. Physikalische Beschreibung der Funktionsweise einer Solarzelle

Die grundlegende Funktionsweise einer Solarzelle ist äußerst leicht zu verstehen: Wird einem Halbleiter Lichtenergie, die größer als die Bandlücke des Halbleiters zwischen Valenzband und Leitungsband ist, zugeführt, so kann ein Elektron energetisch angeregt und in das Leitungsband angehoben werden. Es entsteht entsprechend ein Elektron-Loch-Paar, ein sogenanntes Exziton. Gelingt es dieses Exziton zu trennen und Elektron und Loch selektiv über zwei Elektroden abzuführen, kann man entsprechend einen elektrischen Strom aus dem beleuchteten Halbleiter extrahieren.

Die physikalische Beschreibung der Anregung von Elektronen im Halbleiter und der Entstehung des Elektronen-Loch-Paares ist bei Kenntnis der zugrundeliegenden Festkörperphysik vergleichsweise einfach. Sie ist in der entsprechenden Fachliteratur hergeleitet⁴² und wird für diese Arbeit vorausgesetzt. Die Trennung und Extraktion der Ladungsträger und damit das Zustandekommen eines elektrischen Stroms ist jedoch alles andere als trivial. Die in der Literatur am häufigsten zu findende physikalische Beschreibung der Funktionsweise einer Solarzelle basiert auf einem sogenannten *pn*-Übergang aus positiv dotiertem *p*-Halbleiter und negativ dotiertem *n*-Halbleiter und erklärt den Stromfluss über ein darin bereits aufgrund einer Raumladungszone vorhandenes elektrisches Feld. Diese Beschreibung ist trotz ihrer weiten Verbreitung jedoch falsch.⁴³ Ein Indiz dafür ist, dass sie für viele real existierende und funktionierende Solarzellentypen, die nicht aus dotierte Halbleitern bestehen, nicht ohne Weiteres anwendbar ist.⁴³ Auch Solarzellen auf Basis von Perowskit-Halbleitern sind Beispiele für Solarzelle ohne dotierte Halbleiter (siehe Abschnitt 2.2.4). Aufgrund der allgemeinen aber in Bezug auf Perowskit-Solarzellen auch speziellen Diskrepanz zwischen der physikalischen Beschreibung auf Grundlage des *pn*-Übergangs und der Funktionsweise von Solarzellen, soll in dieser Arbeit ein anderer Ansatz gewählt werden. Dieser basiert nicht auf der Existenz einer Raumladungszone und des damit verbundenen elektrischen Feldes, sondern erklärt den Ladungsträgertransport allein durch einen Gradienten in den Quasi-Fermi-Energien sowie unterschiedlichen Leitfähigkeiten für die beiden Ladungsträgersorten innerhalb der Solarzelle.^{43,44} Nach diesem Ansatz sind Elektronen und Löcher in einer Solarzelle vor allem zwei für den Betrieb der Solarzelle wichtigen Kräften ausgesetzt, die zu entsprechenden Ladungsträgerströmen führen. Zum einen können Kräfte aufgrund eines elektrischen Feldes \vec{E} auftreten. Für den daraus resultierenden Ladungsträgerstromfluss gilt:

$$J_{\text{Elek,L}} = en_L \mu_L |\vec{E}| = \sigma_L |\vec{E}| = -\frac{\sigma_L}{z_L e} \text{grad}(z_L e \varphi) \quad (2.2)$$

Dabei ist e die Elementarladung, n_L und μ_L die Konzentration und Mobilität des entsprechenden Ladungsträgers L (e für Elektron und h für Loch), σ_L die resultierende elektrische Leitfähigkeit, z_L die Zahl der positiven Ladungsträger und φ das den Strom hervorrufende elektrische Potential. Zum anderen kann eine Kraft aufgrund eines Konzentrationsgefälles auftreten. Der entsprechende Ladungsträgerstrom ist nach dem Fickschen Gesetz:

$$J_{\text{Diff,L}} = z_L e (-D_L \text{grad}(n_L)) = -\frac{\sigma_L}{z_L e} \text{grad}(\phi_{\text{chem,L}}) \quad (2.3)$$

Hierbei ist $D_L = \mu_L kT/e$ die Diffusionskonstante nach Einstein mit Boltzmann-Konstante k und Temperatur T . $\phi_{\text{chem,L}} = \phi_{\text{chem,0}} + kT \ln(n_L/N_0)$ ist das die Diffusion verursachende chemische Potential mit einem Standardwert von $\phi_{\text{chem,0}}$ bei einer Standardkonzentration N_0 . Da beide Kräfte simultan wirken, müssen die entsprechenden Kraftkomponenten $\text{grad}(z_L e \varphi)$ sowie $\text{grad}(\phi_{\text{chem,L}})$ addiert werden und es gilt:

$$J_{\text{ges,L}} = -\frac{\sigma_L}{z_L e} \text{grad}(z_L e \varphi + \phi_{\text{chem,L}}) = -\frac{\sigma_L}{z_L e} \text{grad}(\eta_L) \quad (2.4)$$

Die Summe im Gradienten entspricht dabei der Definition des elektrochemischen Potentials η_L .⁴⁴ In einem Halbleiter ist das elektrochemische Potential selbst wiederum identisch mit der Fermi-Energie E_F . Diese Identität gilt jedoch nur für einen unbeleuchteten Halbleiter. Gehen wir davon aus das durch einstrahlendes Licht freie Ladungsträger in einem Halbleiter erzeugt werden können, so nimmt offensichtlich die Ladungsträgerdichte der Elektronen und die der Löcher zu. Nach der Definition über die Fermi-Verteilung der besetzten Elektronenzustände ist E_F die charakteristische Energie, bis zu der die Elektronenzustände mit großer Wahrscheinlichkeit voll besetzt sind. Zustände mit höheren Energie sind hingegen mit großer Wahrscheinlichkeit nicht besetzt.^{42,44} Die Erhöhung der Ladungsträgerdichte führt nun offensichtlich zu einem Widerspruch, da E_F wegen der vergrößerten Elektronendichte näher an der minimalen Energie des Leitungsbandes E_C (von englisch *conduction band*) rücken müsste, gleichzeitig wegen der vergrößerten Lochdichte aber auch näher an der maximalen Energie des Valenzbandes E_V . Dieser Widerspruch kann durch die Definition von zwei separaten Fermi-Verteilungen für Elektronen und Löcher und der damit verbundenen Aufspaltung der Fermi-Energie zu zwei Quasi-Fermi-Energien $E_{F,C}$ und $E_{F,V}$ gelöst werden (Abbildung 2.2).⁴⁴ Die Dichte der Elektronen n_e und Löcher n_h ist dann:

$$n_e = N_C \exp\left(-\frac{E_C - E_{F,C}}{kT}\right); n_h = N_V \exp\left(-\frac{E_{F,V} - E_V}{kT}\right) \quad (2.5)$$

Dabei sind N_C und N_V die effektiven Zustandsdichten im Leitungs- und Valenzband. Das Produkt der Ladungsträgerdichte im Halbleiter bei Beleuchtung ist entsprechend:

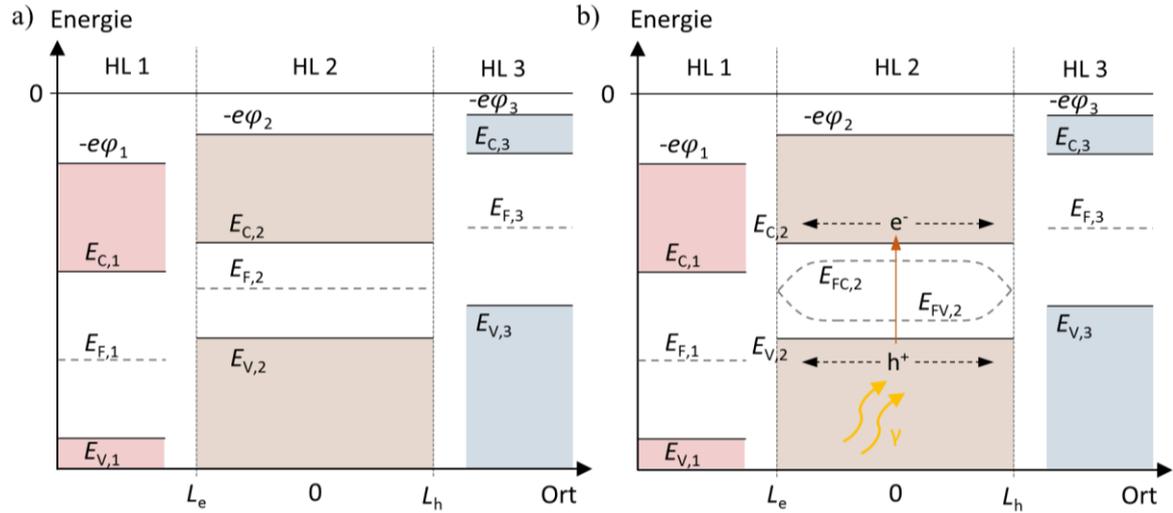


Abbildung 2.2 a) Energieverlauf in drei voneinander unabhängigen unbeleuchteten Halbleitern (HL), mit unterschiedlicher elektrischer Potentialenergie $e\varphi$, Leitungsbandenergie E_C , Fermi-Energie E_F und Valenzbandenergie E_V . HL 2 hat dabei die Dicke $L_e + L_h$ wobei L die Diffusionslänge der jeweiligen Ladungsträger ist. b) Beleuchtung der HL mit Photonen, die eine Energie größer der Bandlücke von HL 2 aber kleiner der Bandlücke HL 1 und HL 3 haben. Nur für HL 2 entstehen Elektron-Loch-Paare. Durch die vergrößerte Zahl der Ladungsträger kommt es zur Aufspaltung der Fermi-Energie. Aufgrund von Rekombinationen an der Oberfläche muss die Fermi-Energie hier wieder den ursprünglichen Wert annehmen. Der Gradient der Fermi-Energien ist die treibende Kraft für Elektronen und Löcher. Da sie nicht extrahiert werden rekombinieren sie (gestrichelter Pfeil). Die Darstellung mittels drei HL ist aufgrund der besseren Vergleichbarkeit mit Abbildung 2.3 gewählt.

$$n_e n_h = n_i^2 \exp\left(\frac{E_{F,C} - E_{F,V}}{kT}\right) \quad (2.6)$$

Hier ist n_i die Ladungsträgerdichte eines intrinsischen Halbleiters im Dunkeln und bei Leerlaufbedingungen. Die Aufspaltung in die Quasi-Fermi-Energien ist in Abbildung 2.2 dargestellt. Bei genauerer Betrachtung gilt also die Identität des Ladungsträgerspezifischen elektrochemischen Potentials und der Quasi-Fermi-Energien $\eta_e = E_{F,C}$ und $\eta_h = -E_{F,V}$, die nur im Dunkeln mit E_F übereinstimmen. Der Ladungsträgerstrom für Elektronen und Löcher ergibt sich dementsprechend nach (2.4) und mit $z_e = -1$ und $z_h = 1$ zu:

$$J_{ges,e} = \frac{\sigma_e}{e} \text{grad}(E_{F,C}); J_{ges,h} = \frac{\sigma_h}{e} \text{grad}(E_{F,V}) \quad (2.7)$$

Eben diese Aufspaltung der Fermi-Energie und der damit verbundene Gradient ist die treibende Kraft für den Ladungsträgertransport. In einem einzelnen intrinsischen Halbleiter gibt es jedoch keine Vorzugsrichtung für die Elektronen und Löcher. Um die Ladungsträger zu extrahieren, bedarf es deshalb zusätzlicher Schichten, die einen selektiven Transport ermöglichen. Nach Gleichung (2.7) kann das nur über einen gerichteten Gradienten der Fermi-Energie und eine sich ändernde spezifischen Ladungsträgerleitfähigkeit geschehen. Eine beispielhafte Umsetzung ist hier die *pin*-Heteroübergang-Solarzelle. Historisch gesehen besteht diese aus einem *p*-dotierten, intrinsischen und *n*-dotierten Halbleiter in Kontakt. In diesem Abschnitt wurde jedoch dargestellt, dass die Dotierung gerade nicht

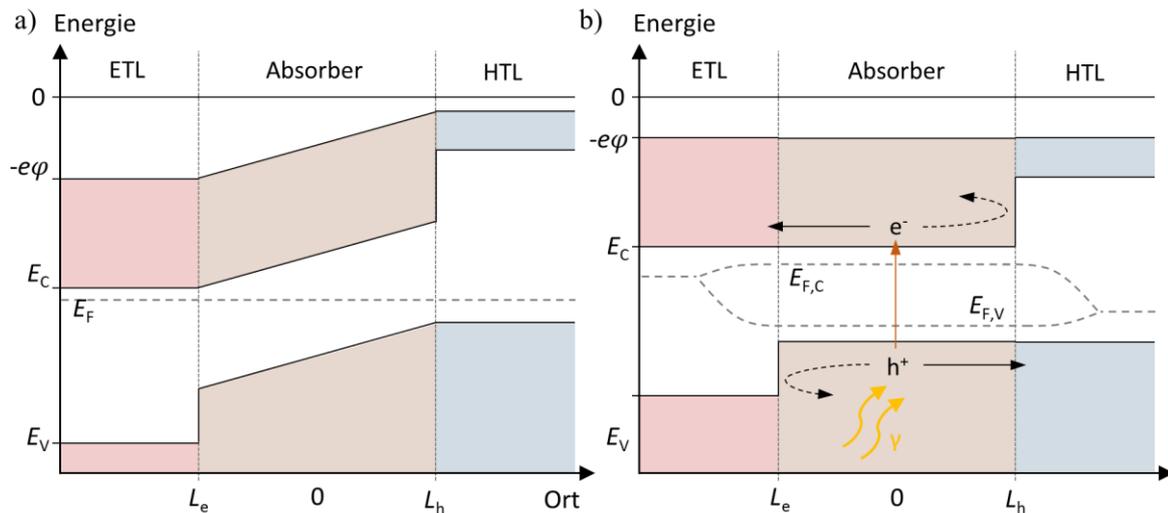


Abbildung 2.3 a) Darstellung von Halbleitern (HL) analog zu Abbildung 2.2. Die unbeleuchteten HL sind nun in Kontakt zueinander, insgesamt jedoch immer noch in Leerlaufbedingung. Sie werden von nun an als ETL, Absorber und HTL bezeichnet. Durch den Kontakt kommt es zur Bandverbiegung, sodass E_F in allen HL den gleichen Wert hat. b) Beleuchtung der kontaktierten HL mit Photonen, die eine Energie größer der Bandlücke des Absorbers, aber kleiner der Bandlücke von HTL und ETL haben. Erzeugte Elektronen im Leitungsband bewegen sich (entgegen des maximalen Gradienten der Fermi-Energie $E_{F,C}$) und werden am ETL extrahiert. Elektronen, die sich zum HTL bewegen werden aufgrund der Potentialdifferenz des Leitungsbandes und der damit verbundenen schlechten Elektronenleitfähigkeit nicht extrahiert und rekombinieren (gestrichelter Pfeil). Analog kommt es zur Extraktion beziehungsweise Rekombination von Löchern im Leitungsband. Die Darstellung entspricht dem banddiagramm einer *pin*-Solarzelle unter Beleuchtung in der Nähe des Leerlaufpunktes ($J = 0$).

notwendig ist, sondern nur die Aufspaltung der Fermi-Energie und selektive Leitfähigkeiten. Dies kann auch durch Auswahl von zum Beispiel intrinsischen Halbleitern mit entsprechenden Energieniveaus und Leitfähigkeiten erreicht werden. Materialschichten, die zur Extraktion von Elektronen mit dem absorbierenden Halbleiter in Kontakt gebracht werden, bezeichnet man als Elektronentransportschicht (ETL von englisch *electron transport layer*). Materialschichten, die zur Extraktion von Löchern mit dem absorbierenden Halbleiter in Kontakt gebracht werden, bezeichnet man als Lochtransportschicht (HTL von englisch *hole transport layer*). In einer *pin*-Heteroübergang-Solarzelle mit dotierten Halbleitern hat ein *n*-dotierter Halbleiter die Funktion einer ETL, ein *p*-dotierter Halbleiter die Funktion einer HTL. Aufgrund der historischen Entwicklung werden deshalb ETL und HTL häufig auch allgemein als *n*- und *p*-Schicht bezeichnet. Diese Nomenklatur wird auch in dieser Arbeit verwendet, da auf Perowskit basierende Solarzellen standardmäßig als solche *pin*-Heterosolarzellen (oder *nip*-Heterosolarzellen, siehe Abschnitt 2.2.4) ohne dotierte Halbleiter realisiert werden. Als ETL wird dabei ein Halbleiter verwendet, der im Kontakt mit dem Perowskit-Absorber einen möglichst großen Unterschied in E_V , eine hohe Elektronenleitfähigkeit und niedrige Lochleitfähigkeit hat. Als HTL wird äquivalent ein Halbleiter verwendet, der im Kontakt mit dem Perowskit-Absorber einen möglichst großen Unterschied in E_C , eine hohe Lochleitfähigkeit und niedrige Elektronenleitfähigkeit hat. Durch die Kombination von ETL, Absorber und HTL in der Heteroübergang-Solarzelle ist die Aufspaltung der Fermi-Energie nicht mehr symmetrisch, sondern im ETL entsprechend zum Leitungsband und im HTL entsprechend zum Valenzband verschoben (Abbildung 2.3). Damit ist der gewünschte Ladungsträgerstrom jedoch genau umgekehrt zum maximalen

Gradient der Fermi-Energie. Die selektive Extraktion der Ladungsträger kann also nur erfolgen, wenn die Leitfähigkeiten für Elektronen und Löchern entsprechend klein in HTL und ETL sind und umgekehrt groß in ETL und HTL. Dies ist physikalisch der eigentliche Grund für die Ladungstrennung und den effizienten Betrieb einer Solarzelle im *pn*-Heteroübergang.⁴³

2.2.2. Elektrisches Verhalten einer Solarzelle

Auch das elektrische Verhalten einer Solarzelle wird häufig durch einen *pn*-Übergang und das darin vorherrschende elektrische Feld hergeleitet. Mit den im vorherigen Abschnitt angestellten Überlegungen ist es aber auch möglich das elektrische Verhalten ohne die Annahme eines *pn*-Übergangs herzuleiten. Um den Strom zu bestimmen der von einer Solarzelle in einem stationären Zustand von kontinuierlicher Beleuchtung erzeugt wird, muss über alle im Absorber erzeugten und extrahierten Ladungsträger summiert werden.⁴⁴ Da pro erzeugtem Elektron auch ein Loch entsteht, genügt es eine Sorte der Ladungsträger zu betrachten. Betrachten wir im Folgenden deshalb nur die Löcher, so gilt für die aus der Solarzelle extrahierbaren Stromdichte also:

$$J = J_e = -J_h = -e \int_d \operatorname{div}(J_h(x)) dx \quad (2.8)$$

Dabei ist $\operatorname{div}(J_h(x))$ der Ladungsstrom an einem bestimmten Ort x innerhalb der Solarzelle mit Gesamtdicke d . Nach der Kontinuitätsgleichung ist dieser Teilchenstrom verknüpft mit der Generationsrate G_h und der Rekombinationsrate R_h :

$$\frac{\partial n_h(x)}{\partial t} = G_h - R_h - \operatorname{div}(J_h(x)) \quad (2.9)$$

Wir betrachten für die Herleitung des elektrischen Verhaltens einen stationären Zustand, das heißt, dass sich die Teilchendichte an einem Ort x zur Zeit t nicht ändert ($\frac{\partial n_h(x)}{\partial t} = 0$). Nach (2.8) und (2.9) folgt dann:

$$J = J_e = -J_h = -e \int_d G_h(x) - R_h(x) dx \quad (2.10)$$

Generationsrate und Rekombinationsrate bestehen jeweils aus einem thermischen Grundanteil und einem von der Beleuchtung abhängigen Anteil. Während wir für die Generationsrate zunächst keine genaue Kenntnis von dem von der Beleuchtung abhängigen Anteil haben, ist die Rekombinationsrate bei Beleuchtung offensichtlich proportional zur Erhöhung der Ladungsträgerdichte nach (2.6):

$$G_h(x) = G_h^{\text{Dunkel}} + G_h^{\text{Licht}}(x)$$

$$R_h(x) = R_h^{\text{Dunkel}} \cdot \frac{n_e n_h}{n_i^2} = R_h^{\text{Dunkel}} \exp\left(\frac{E_{F,C}(x) - E_{F,V}(x)}{kT}\right) \quad (2.11)$$

Da die thermische Rekombinationsrate und Generationsrate den gleichen Wert haben, lässt sich (2.10) entsprechend umschreiben zu:

$$J = -e \int_d \left[G_h^{\text{Dunkel}} \left(1 - \exp\left(\frac{E_{F,C}(x) - E_{F,V}(x)}{kT}\right) \right) + G_h^{\text{Licht}}(x) \right] dx \quad (2.12)$$

Offensichtlich ist die Fermi-Energie durch die Aufspaltung ortsabhängig. Bei der Ermittlung der Stromdichte müssen wir jedoch nicht den gesamten Bereich der Solarzelle berücksichtigen, sondern nur den, in dem einerseits Ladungsträger erzeugt werden und andererseits extrahiert werden können. ETL und HTL werden gerade so gewählt, dass dort keine Ladungsträger erzeugt werden. Eine Extraktion der Ladungsträger ist wiederum nur möglich, wenn Elektronen und Löcher innerhalb ihrer Diffusionslänge L_e beziehungsweise L_h zum selektiven Kontakt erzeugt werden. Für den Ladungsträgerstrom ist das Integral entsprechend nur in den Grenzen $[-L_e, L_h]$ zu auswerten. Wie in Abbildung 2.3 dargestellt ist die Fermi-Energie in der *pin*-Heteroübergang-Solarzelle diesem Bereich nicht ortsabhängig (Nachweis in der Literatur⁴⁴). Auch die thermische Generationsrate ist in diesem Bereich ortsunabhängig. Damit folgt für (2.12):

$$J = eG_h^{\text{Dunkel}}(L_e + L_h) \left(\exp\left(\frac{E_{F,C} - E_{F,V}}{kT}\right) - 1 \right) - e \int_{-L_e}^{L_h} G_h^{\text{Licht}}(x) dx \quad (2.13)$$

Die Energiedifferenz $E_{F,C} - E_{F,V}$ kann dabei auch als Energie eV ausgedrückt werden, wobei V die Spannung ist, die zwischen dem ETL und HTL anliegt. Durch Betrachtung zweier Spezialfälle dieser Gleichung können die von der Generationsrate abhängigen Terme näher bestimmt werden. So verschwindet im Spezialfall des äußeren Kurzschlusses ($V = 0$) der erste Summand komplett. Die Stromdichte ist dann nur durch $-e \int_{-L_e}^{L_h} G_h^{\text{Licht}}(x) dx$ gegeben. Dieser Term wird entsprechend als Kurzschlussstromdichte J_{SC} (von englisch *short circuit*) bezeichnet. Im zweiten Spezialfall soll die Stromdichte im Dunkeln ($G_h^{\text{Licht}}(x) = 0$) und bei hohen negativen Spannungen ($\exp\left(\frac{eV}{kT}\right) \ll 1$) betrachtet werden. Die Stromdichte ist dann nur durch den konstanten Term $-eG_h^{\text{Dunkel}}(L_e + L_h)$ gegeben. Dieser Term wird entsprechend als Sperr- oder Sättigungsstromdichte J_0 bezeichnet. Es gilt damit insgesamt:

$$J = J_0 \left(\exp\left(\frac{eV}{kT}\right) - 1 \right) + J_{SC} \quad (2.14)$$

Diese Gleichung beschreibt die für eine Solarzelle typische Strom-Spannungskennlinie. Der Vergleich mit der Shockley-Gleichung zur elektrischen Beschreibung einer Diode zeigt, dass sich die Kennlinie einer idealen Solarzelle leicht durch Ersatzschaltung aus einer Diode

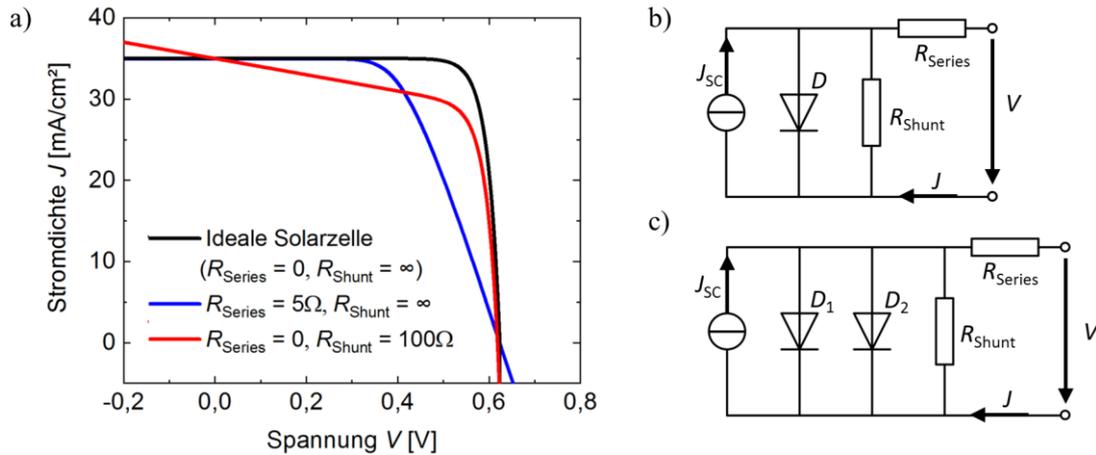


Abbildung 2.4 a) Strom-Spannungskennlinie einer idealen Solarzelle (schwarz). Zusätzlich ist der Einfluss der elektrischen Widerstände des Ein-Dioden-Modells auf den Verlauf der Kennlinie dargestellt. b) Ein-Dioden-Modell als elektrisches Ersatzschaltbild für eine Solarzelle, in der elektrische Verluste durch Leitfähigkeits- und Grenzflächenwiderstände (R_{Series}) sowie Kurzschlüsse (R_{Shunt}) berücksichtigt werden. c) Zwei-Dioden-Modell als elektrisches Ersatzschaltbild für eine Solarzelle, in der nicht-strahlende Rekombination berücksichtigt werden.

und einer Stromquelle darstellen lässt. Anders als bei der Dioden-Kennlinie und teilweise in der Literatur zu Perowskit-Solarzellen üblich soll der Sättigungsstrom in dieser Arbeit unabhängig von der Reihenfolge von ETL, Absorber und HTL zur besseren Vergleichbarkeit der Ergebnisse positiv definiert werden (Abbildung 2.4a).

Bei der Herleitung wurden elektrische Verluste, bedingt durch zum Beispiel die endliche Leitfähigkeit der Solarzellschichten, Kurzschlüsse innerhalb der Solarzelle, Kontaktwiderstände an den Halbleitergrenzflächen und zu den bisher nicht diskutierten Metallkontakten jedoch nicht berücksichtigt. Ein für reale Solarzellen sinnvolles Ersatzschaltbild führt deshalb einen zusätzlichen Serienwiderstandes R_{Series} (englisch *Series Resistance*) und Parallelwiderstand R_{Shunt} (englisch *Shunt Resistance*) ein (Abbildung 2.4b). Für diese als Ein-Dioden-Modell für reale Solarzellen bezeichneten Ersatzschaltung folgt nach den Kirchhoffschen Regeln die Kennliniengleichung:

$$J = J_0 \left(e^{\frac{e(V - JR_{\text{Series}})}{kT}} - 1 \right) + J_{\text{SC}} + \frac{V - JR_{\text{Series}}}{R_{\text{Shunt}}} \quad (2.15)$$

Der Einfluss der Widerstände auf den Verlauf der Kennlinie ist ergänzend in Abbildung 2.4a dargestellt. Auch nicht-strahlende Rekombinationen in der Solarzelle wurden bei der Herleitung der Kennliniengleichung nicht berücksichtigt. Diese können in der Ersatzschaltung am besten durch eine zweite parallel zur ersten Diode geschaltete Diode berücksichtigt werden. Das entsprechende Modell wird als Zwei-Dioden-Modell bezeichnet (Abbildung 2.4c).⁴⁴ Die Kennliniengleichung für das Zwei-Dioden-Modell ist dann:

$$J = J_{01} \left(e^{\frac{e(V - JR_{\text{Series}})}{kT}} - 1 \right) + J_{02} \left(e^{\frac{e(V - JR_{\text{Series}})}{nkT}} - 1 \right) + J_{\text{SC}} + \frac{V - JR_{\text{Series}}}{R_{\text{Shunt}}} \quad (2.16)$$

Dabei wird der zweiten Diode ein sogenannter Idealitätsfaktor n zugeordnet. Dieser beschreibt vorherrschenden Rekombinationsmechanismen innerhalb der Solarzelle. Der

Wert des Idealitätsfaktors liegt typischerweise zwischen 1 für eine ideale Solarzelle mit rein strahlenden Rekombinationen und 2 für eine Solarzelle, in der nicht-strahlende Rekombinationen dominieren. Je nach Modell wird auch der Diode im Ein-Dioden-Modell beziehungsweise beiden Dioden im Zwei-Dioden-Modell ein solcher Idealitätsfaktor zugewiesen.

2.2.3. Kenngrößen einer Solarzelle

Anhand der Kennlinien einer Solarzellen nach Gleichung (2.14), (2.15) beziehungsweise (2.16) können einige wichtige die Solarzelle charakterisierende Kenngrößen identifiziert werden (Abbildung 2.5a). Mit der Kurzschlussstromdichte J_{SC} wurde eine fundamentale Größe bereits in der Herleitung der Solarzellen-Kennlinie eingeführt und definiert:

$$J(V = 0) = J_{SC} \hat{=} -e \int_{-L_e}^{L_h} G_h^{\text{Licht}}(x) dx \quad (2.17)$$

Da die J_{SC} über die Ladungsträger-Generationsrate bei Licht bestimmt ist, ist sie abhängig von der Bandlücke des Absorbers, der Energie des Lichts, den Diffusionslängen sowie der Extraktionswahrscheinlich der Ladungsträger. Zudem ist sie linear abhängig von der Intensität des einfallenden Lichts.

Eine weitere Kenngröße, die direkt aus der Kennlinie abgelesen werden kann, ist die offene Klemmspannung V_{OC} , die als Spannung bei verschwindender Stromdichte definiert ist. Nach (2.14) gilt:

$$V_{OC} = \frac{kT}{e} \ln\left(\frac{J_{SC}}{J_0} + 1\right) \quad (2.18)$$

Die V_{OC} ist entsprechend abhängig von der Temperatur und über die J_{SC} auch von der Bandlücke und Lichtintensität. Für eine ideale Solarzelle entspricht die V_{OC} der Potentialdifferenz, die durch die Aufspaltung der Fermi-Energien definiert ist. Die Differenz zu der real an den Kontakten messbaren V_{OC} ist entsprechend ein Indikator für die die Energieverluste beim Ladungstransport durch zum Beispiel nicht ideale Bandstrukturen und Materialeigenschaften.

Für den Betrieb der Solarzelle ist die maximal annehmbarer Leistung P_{Max} von Interesse. Der Punkt der Kennlinie, bei dem das Produkt aus Strom und Spannung diese maximale Leistung ergibt, wird als *Maximum-Power-Point* (MPP) bezeichnet. Die zugehörige Spannung und Stromdichte werden entsprechend als V_{MPP} und J_{MPP} bezeichnet. Der Unterschied zwischen der theoretisch berechenbaren Leistung als Produkt aus J_{SC} und V_{OC} und der realen P_{Max} wird als Füllfaktor FF bezeichnet:

$$FF = \frac{V_{MPP} J_{MPP}}{V_{OC} J_{SC}} \quad (2.19)$$

Wie anhand der Kennliniengleichungen (2.15) und (2.16) für reale Solarzellen beziehungsweise Abbildung 2.4a erkennbar, wird der Füllfaktor maßgeblich durch die

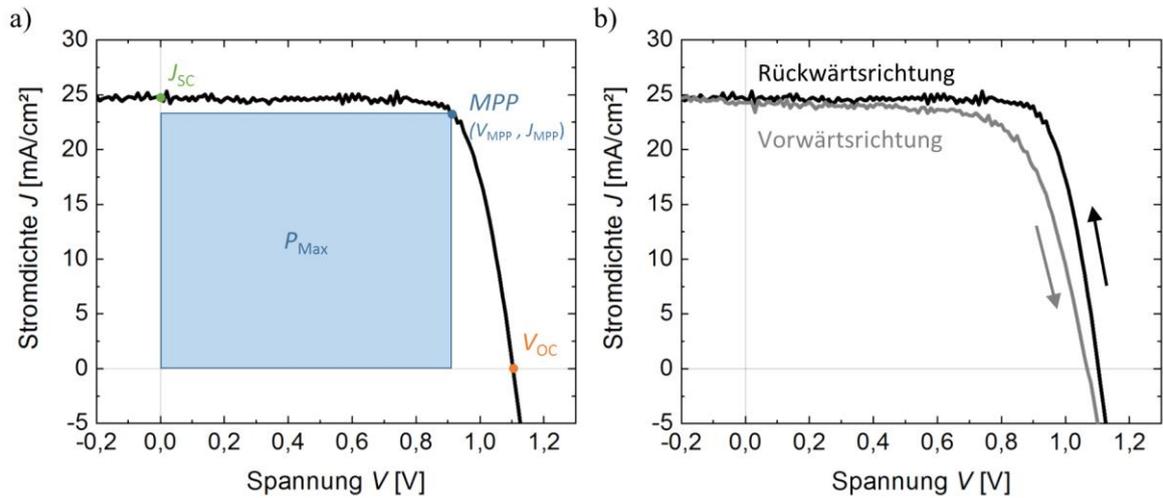


Abbildung 2.5 a) Gemessene Kennlinie einer Solarzelle, an der wichtige Kenngrößen abgelesen werden können. b) Kennlinie einer Solarzelle gemessen in Vorwärts- und Rückwärtsrichtung zur Darstellung des Hysteresen-Effekts.

Serien- und Parallelwiderstände sowie Rekombinationsprozessen in einer Solarzelle beeinflusst.

Aus den verschiedenen Kenngrößen der Kennlinie, kann der Wirkungsgrad einer Solarzelle bestimmt werden. Dieser wird entsprechend der englischen Bezeichnung als *PCE* (von *Power Conversion Efficiency*) bezeichnet und gibt das Verhältnis aus der auf die Solarzelle pro Fläche A einwirkenden optische Leistung $P_{\text{Licht}}(A)$ und der entnehmbaren elektrischen Leistung P_{Max} :

$$PCE = \frac{P_{\text{Max}}}{P_{\text{Licht}}(A)} = \frac{V_{\text{MPP}} J_{\text{MPP}}}{P_{\text{Licht}}(A)} = \frac{FF V_{\text{OC}} J_{\text{SC}}}{P_{\text{Licht}}(A)} \quad (2.20)$$

Die Strom-Spannungskennlinie einer Solarzelle kann prinzipiell in zwei Richtungen gemessen werden: Einmal in der sogenannten Vorwärtsrichtung von $V \leq 0$ zu $V \geq V_{\text{OC}}$ und in der sogenannten Rückwärtsrichtung von $V \geq V_{\text{OC}}$ zu $V \leq 0$. Erstaunlicherweise ist die gemessene Kennlinie bei einer realen Solarzelle nicht zwingend für beide Richtungen identisch. Dieses Phänomen wird als Hysteresen-Effekt, der Verlauf der Kennlinien selbst als Hysterese bezeichnet (Abbildung 2.5b). Insbesondere bei Perowskit-Solarzellen ist häufig ein Hysteresen-Verhalten zu beobachten, dessen Ursache in Ionenbewegungen sowie Defekt- und Oberflächenrekombinationen vermutet wird.⁴⁵ Der Effekt der Hysterese kann durch einen sogenannten Hysteresen-Index-Faktor (*HIF*) quantifiziert werden. Für diese Arbeit ist der *HIF* definiert durch:

$$HIF = \frac{|PCE_{\text{Rückwärts}} - PCE_{\text{Vorwärts}}|}{PCE_{\text{Rückwärts}}} \quad (2.21)$$

Nach dieser Definition ist ein kleiner *HIF*, angegeben in Prozent, entsprechend ein Zeichen für einen kleinen Hysteresen-Effekt. Da die Aussagekraft des *HIF* umstritten ist⁴⁵, werden in dieser Arbeit immer auch Messungen aus Vorwärts- und Rückwärtsrichtung in sowohl Einzelmessungen als auch Statistiken gezeigt.

2.2.4. Perowskit-Solarzellen

Durch die Herleitung der physikalischen Beschreibung einer Solarzelle zu Beginn dieses Abschnittes ist klar, warum sich Perowskit mit den in Abschnitt 2.1 aufgelisteten Eigenschaften wie dem hohen Absorptionskoeffizienten, dem breiten Absorptionsspektrum und den großen Ladungsträger-Diffusionslängen hervorragend als Absorbermaterial einer Solarzelle eignet. Wie bereits erwähnt, wird das Konzept einer auf Perowskit basierten Solarzelle technologisch standardmäßig als planare *pin*- oder *nip*-Solarzelle verwirklicht. Zusätzlich waren gerade zu Beginn der Forschung an Perowskit-Solarzellen mesoporöse Architekturen weit verbreitet.^{46,47} Da diese jedoch keine Verwendung in der vorliegenden Arbeit finden, soll ihre Funktionsweise an dieser Stelle nicht weiter ausgeführt werden. Die Bezeichnung als *pin*- beziehungsweise *nip*-Architektur für die Solarzellen mit planarem Aufbau bezeichnet die Reihenfolge der Heterübergänge: So liegt die HTL in der *pin*-Architektur auf der Licht zugewandten Seite vom Absorber, der sogenannten Frontseite. Die ETL liegt entsprechend an der Rückseite der Solarzelle (Abbildung 2.6a). In der *nip*-Architektur Literatur liegt dagegen die ETL an der Frontseite der Solarzelle und die HTL an der Rückseite (Abbildung 2.6b). Rein prinzipiell bietet zunächst keine der Architekturen einen entscheidenden Vorteil gegenüber der anderen und *nip*- sowie *pin*-Architektur sind als gleichwertig zu betrachten. Tatsächlich beschränkt die Architektur-bedingte Prozessreihenfolge der einzelnen Schichten jedoch die für eine Architektur verwendbaren ETL- und HTL-Materialien. Als ETL und HTL kommen aufgrund ihrer Bandstruktur und ihrer selektiven Leitfähigkeit grundsätzlich verschiedenste Materialien in Frage.⁴⁸⁻⁵⁰ Einige Materialien können jedoch zum Beispiel nicht auf dem Perowskit-Absorber prozessiert werden, da der Abscheidungsprozess den Absorber selbst durch beispielsweise Lösemittel

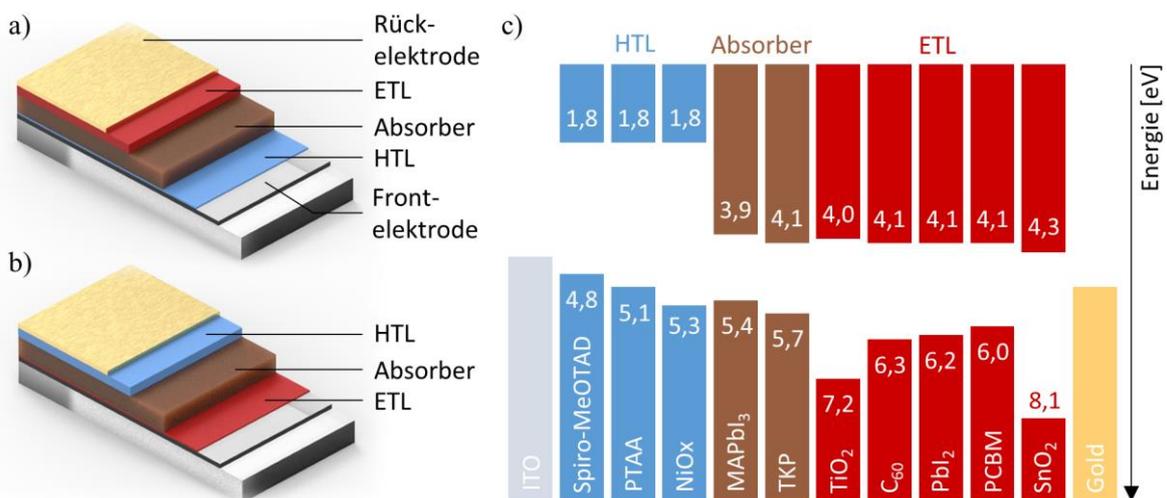


Abbildung 2.6 a) Schematische Darstellung einer Perowskit-Solarzelle und der zugehörigen Schichten in *nip*-Architektur. Zur besseren Unterscheidung sind die einzelnen Schichten anders als in der realen Umsetzung zueinander abgestuft. b) Schematische Darstellung einer Perowskit-Solarzelle und der zugehörigen Schichten in *pin*-Architektur. c) Übersicht über verschiedenen ETL-, Absorber- und HTL-Materialien, die häufig in Perowskit-Solarzellen Verwendung finden und zugehörige minimalen Energie des Leitungsbandes sowie maximale Energie des Valenzbandes. Die Energiewerte für den Tripelkationen-Perowskit (TKP) und Nickeloxid (NiOx) wurden selbst bestimmt. Alle anderen Werte sind der Literatur entnommen.⁴⁸⁻⁵⁰ Für ITO und Gold sind zusätzlich die für die Extraktion der Ladungsträger relevanten Austrittsarbeiten dargestellt.

oder Ausheiztemperaturen beschädigen würde. Bedingt durch diese Materialeinschränkungen ergeben sich für *nip*- und *pin*-Architekturen verschiedene Limitierungen in der Funktionsweise.⁵¹ Insbesondere zu Beginn dieser Arbeit waren Perowskit-Solarzellen in *nip*-Architektur deutlich weiter verbreitet.¹⁹ Noch heute liegen erreichte Rekordwirkungsgrade für Perowskit-Solarzellen in *pin*-Architektur hinter denen in *nip*-Architektur zurück.^{16,52-54} Häufig können die Unterschied auf Verluste durch Defektunterstützte Rekombinationen zurückgeführt werden, die die Leerlaufspannung verringern.^{51,55} In letzter Zeit, insbesondere seit Beginn der eigenen Arbeit im ersten Quartal 2018, finden Perowskit-Solarzellen in *pin*-Architektur bedingt durch neue Entwicklungen insbesondere in der Materialforschung immer mehr Beachtung, da auf deren Grundlage Solarzellen mit besonders guter Lochextraktion, geringem Hysteresenverhalten und durch den Verzicht auf organische HTL-Materialien bessere Stabilitäten demonstriert werden konnten.^{19,54,56-58} In dieser Arbeit sollen beide Architekturen Verwendung finden, ihre Vor- und Nachteile ermittelt und mit den Erkenntnissen der Literatur verglichen werden. Unabhängig von der Wahl der Architektur können für Perowskit-Solarzellen im Allgemeinen hervorragende Wirkungsgrade erreicht werden. Innerhalb weniger Jahre konnte der maximal erreichbare Wirkungsgrad für Perowskit-Solarzellen auf 25,7% erhöht werden und bleibt damit nur noch wenig hinter dem Rekord der etablierten Silizium-Photovoltaik von 26,1% zurück.¹⁶ Berücksichtigt man die niedrigen Materialkosten, besteht deshalb die Hoffnung, dass für Strom erzeugt durch Perowskit-Photovoltaik niedrigere Stromgestehungskosten anfallen.^{18,19} Ein weiterer positiver Aspekt der Perowskit-Photovoltaiktechnologie, ist die besondere Eignung für die Herstellung sogenannter Tandemsolarzellen: Der theoretisch maximal erreichbare Wirkungsgrad einer Solarzelle ist thermodynamisch beschränkt durch die Bandlücke des Absorbermaterials und den damit verbunden optischen, aber auch thermischen Verlustmechanismen. Dieses theoretische Limit wird als Shockley-Queisser-Limit bezeichnet.⁵⁹ Unter Beleuchtung mit einem AM1,5G-Sonnenspektrum (siehe Abschnitt 3.2.4.1) beträgt das theoretische Limit für eine Silizium-Solarzelle mit einer Bandlücke von 1,1 eV beispielsweise 32%, das einer Perowskit-Solarzelle mit einer Bandlücke von 1,6 eV, wie von dem in dieser Arbeit verwendeten TKP, etwa 30%.⁶⁰ Eine Möglichkeit, dieses theoretische Limit in begrenztem Maße zu umgehen, ist die Kombination von zwei oder mehr Solarzellen unterschiedlicher Bandlücken. Bei einem Verbund von zwei Solarzellen spricht man von einer Tandem-Solarzelle. Perowskit-Solarzellen eignen sich in besonderem Maße für die Fertigung von Tandem-Solarzellen, da die Bandlücke hier besonders leicht angepasst werden kann (Abschnitt 2.1) und schon für gängige Perowskit-Verbindungen eine vergleichsweise große Abweichung der Bandlücke zu zum Beispiel Silizium vorliegt (vergleiche Abbildung 2.6). Ergänzend zur obigen Unterscheidung der Architekturen sei hier noch erwähnt, dass sich Perowskit-Solarzellen in *pin*-Architektur bedingt durch die Bauweise von Silizium-Solarzellen besser für zweipolige monolithische Perowskit-Silizium-Tandemsolarzellen eignen.^{56,61} Bereits zum jetzigen Zeitpunkt wurden Tandem-Solarzellen mit Wirkungsgraden von 31,3% und damit über dem theoretischen Limit von Perowskit-Solarzellen realisiert.¹⁶

2.3. Tintenstrahldruck

Eine der fundamentalen Ideen dieser Arbeit ist es, die Vorteile des Tintenstrahldrucks für die Herstellung von in Gebäude integrierbarer Perowskit-Photovoltaik zu nutzen. Doch was ist Tintenstrahldruck überhaupt und wie funktioniert ein Tintenstrahldrucker? Auf diese Fragen soll im folgenden Abschnitt eingegangen und damit ein Grundverständnis für die Technologie vermittelt werden. Gleichzeitig soll dargestellt werden, welche Herausforderung der Tintenstrahldruck als Technologie mit sich bringt, und einige der damit verbundenen entscheidenden Parameter und Prozesse näher erklärt werden, um das experimentelle Vorgehen aber auch die später präsentierten Ergebnisse besser nachvollziehen zu können. Da in der Kürze des folgenden Abschnitts kein tiefergehendes Verständnis der Technologie vermittelt werden kann, sei hier auf weiterführende Lektüre wie dem Buch „*Fundamentals of Inkjet Printing*“ von Hoath *et al.*, das auch als Grundlage für Teile dieses Abschnittes diene, verwiesen.⁶²

2.3.1. Übersicht der Drucktechnologien

Kaum eine andere Erfindung hatte solch einen unvermittelten starken Einfluss auf die Gesellschaft wie der Buchdruck im Europa des 15. Jahrhunderts, der erstmals die massenhafte Verbreitung von Wissen, Nachrichten und Meinungen ermöglichte. Egal ob Zeitungen, Verpackungen, Straßenschilder oder sogar Elektronik; heutzutage sind Druckerzeugnisse allgegenwärtig. Die Technologie mit der diese Druckerzeugnisse hergestellt werden, hat sich seit Erfindung des Buchdrucks jedoch erheblich weiterentwickelt und zu vielen Einzelanwendungen diversifiziert. Allen gemein ist jedoch, dass sie nach der DIN 16500 Definition des Begriffs „Drucken“ das „Vervielfältigen, bei dem zur Wiedergabe von Informationen (Bild und/oder Text) Druckfarbe auf einen Bedruckstoff unter Verwendung eines Druckbildspeichers (z. B. Druckform) aufgebracht wird“ ermöglichen.⁶³ Entsprechend sind Drucktechnologien wie der Tintenstrahldruck von Beschichtungstechnologien wie etwa der Rotationsbeschichtung oder dem Rakeln abzugrenzen, die in dieser Arbeit ebenso Erwähnung finden, da in letzteren lediglich ein Material abgeschieden wird, aber keine Information damit wiedergegeben werden soll. Im Folgenden soll anhand einer kurzen Übersicht versucht werden, die für diese Arbeit hauptsächlich verwendete Drucktechnologie zu spezifizieren (Abbildung 2.7): Zunächst ist zwischen konventionellen Drucktechnologien, die vorgefertigte mechanischen Komponenten zum Übertrag der Druckinformationen benötigen, und digitalen Drucktechnologien, die Druckinformationen direkt digital einlesen und umwandeln können, zu unterscheiden. Beispiele für konventionelle Drucktechnologien sind der Impact-Druck, bei dem Druckmuster zum Beispiel mithilfe von Druckwalzen oder Stempel übertragen werden können, und der Siebdruck, bei dem speziell für jeweils ein Druckmuster erstellte Siebe für den Druckprozess verwendet werden. Der Tintenstrahldruck ist hingegen eine digitale Drucktechnologie. Er erlaubt es Druckformen direkt, ohne mechanische Druckkomponenten zu drucken. Dies erlaubt eine flexible und kurzfristige Anpassung des Druckdesigns. Neben dem Tintenstrahldruck zählen die Elektrofotografie, wie sie zum Beispiel in Laser-Druckern Verwendung findet, und der Aerosol Jet-Druck zu den digitalen Drucktechnologien. Der Tintenstrahldruck selbst wird unterschieden zwischen dem

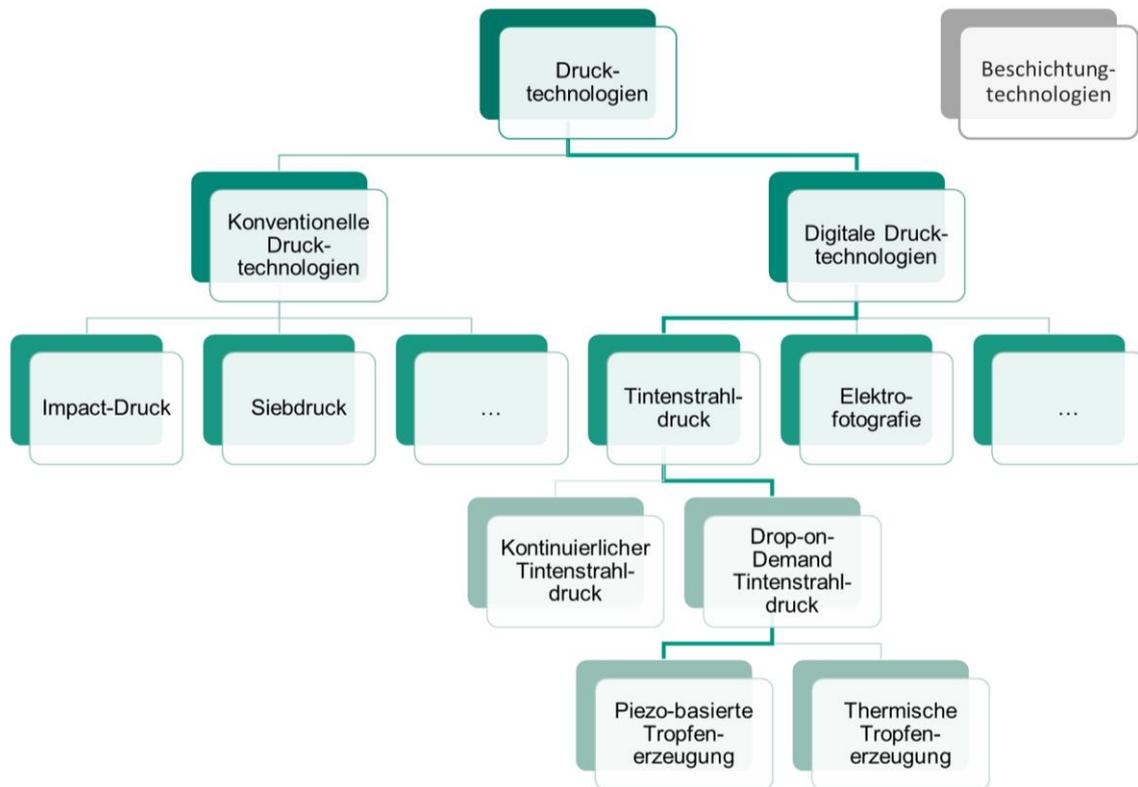


Abbildung 2.7 Schematische Übersicht über verschiedene Drucktechnologien. Die für diese Arbeit hauptsächlich verwendete Tintenstrahl-drucktechnologie ist durch die gesonderte Kennzeichnung der Hierarchiepfade spezifiziert.

kontinuierlichen Tintenstrahl-druck und dem Drop-on-Demand (DoD) Tintenstrahl-druck. Beim kontinuierlichen Tintenstrahl-druck wird ein kontinuierlich fließender Tintenstrahl erzeugt, über eine Druckkopfdüse abgeschieden und je nach Bedarf an der Düsenöffnung eingeschnürt oder abgelenkt. Bei der DoD Tintenstrahl-drucktechnologie wird die Tinte in einem kleinen Tintenreservoir des Druckkopfs gestaut und nur bei Bedarf durch ein entsprechendes elektrisches Signal ein einzelner Tropfen erzeugt und abgeschieden. Die Tropfenerzeugung geschieht dabei zumeist entweder elektrisch-mechanisch über ein Piezoelement im Druckkopf oder elektrisch-thermisch über Heizelemente im Druckkopf. Das für diese Arbeit verwendete Drucksystem basiert auf der DoD Technologie und verwendet Piezoelemente zur Tropfenerzeugung. Das Funktionsprinzip eines solchen Drucksystems wird in Abschnitt 2.3.2 genauer erklärt. Die verwendete Tintenstrahl-drucktechnologie bietet eine Vielzahl an Vorteilen: So ist der Tintenstrahl-druck als digitale Drucktechnik ideal um individuell angepasste Formen zu drucken. Da die Änderung der Form hier lediglich das Anpassen der digitalen Druckvorlage verlangt, ist der Wechsel der Druckform unkompliziert, kostengünstig und schnell. Einige Formen, die komplett umrandete Binnenfreiflächen - ein einfaches Beispiel hierfür ist ein Ringform - vorsehen, sind mit einigen konventionellen Druckflächen wie dem Siebdruck nicht auf direktem Wege zu realisieren. Beim Tintenstrahl-druck gibt es quasi keine Einschränkung in der Wahl der Druckform. Ein weiterer Vorteil des Tintenstrahl-drucks ist der kontaktlose Druck. Da der Druckkopf das zu bedruckende Substrat nicht direkt berührt (vergleiche Abschnitt 2.3.2) können so auch empfindliche Substrate, aber auch weiche oder sogar poröse Materialien bedruckt werden. Speziell in der DoD Technologie ist der

Tintenstrahldruck hochgradig materialeffizient, da hier wirklich nur dort Material gedruckt wird, wo es auch abgeschieden werden soll. Somit eignet sich die Technologie nicht nur für den Druck von besonders teuren, sondern auch von gesundheitsschädlichen Materialien. Da in dieser Arbeit unter anderem auch Materialien mit einer oder sogar beiden Eigenschaften gedruckt werden sollen, ist dies ein weiterer relevanter Vorteil der Technologie. Durch die DoD Technologie ist außerdem die genaue Zahl der gedruckten Einzeltropfen, und damit verbunden das Gesamtvolumen der verdruckten Tinte, bekannt. Durch entsprechende Wahl der sogenannten Druckauflösung kann dadurch insbesondere die Dicke des gedruckten Tintenfilms präzise bestimmt und angepasst werden (vergleiche Abschnitt 2.3.2). Zuletzt sei an dieser Stelle noch die hohen erreichbaren Druckgeschwindigkeiten des Tintenstrahldrucks zu erwähnen. So kann schon mit einer einzelnen Druckkopfdüse bis zu 1.000.000 (DoD typischerweise bis 10.000) Einzeltropfen pro Sekunde mit Tropfengeschwindigkeiten von 1 bis 10 ms^{-1} abgeschieden werden.⁶⁴ Die Anzahl der gleichzeitig druckbaren Einzeltropfen und damit die Druckgeschwindigkeit kann in der Praxis allerdings leicht und quasi uneingeschränkt durch die Verwendung mehrerer Druckkopfdüsen (und eventuell parallel montierten Druckköpfen) erhöht werden. Der Herstellungspreis der auf Perowskit-Materialien basierten Photovoltaik, und damit der Preis der durch die entsprechend hergestellten Solarzellen transformierten elektrischen Energie, ist unter anderem limitiert ist durch den Produktionsdurchsatz. Dieser ist definiert als produzierte Solarzellfläche pro Zeit, weshalb die Druckgeschwindigkeit ein entscheidendes Kriterium für den zukünftigen Erfolg oder Misserfolg der gesamten Technologie ist.^{19,65} Aufgrund der spezifischen Vorteile der Tintenstrahldrucktechnologie könnte diese somit eine entscheidende Rolle bei der Industrialisierung der Perowskit-Photovoltaik spielen.

2.3.2. Funktionsprinzip des Drop-on-Demand Piezo-Tintenstrahldrucks

Obwohl die Anfänge des Tintenstrahldrucks je nach Definition bis ins 19. Jahrhundert zurückdatiert werden können, ist das Prinzip wie wir es heute kennen spätestens seit den 1960er Jahren bekannt und mit seit Anfang der 1970er Jahre industriell produzierten Geräten auch kommerzialisiert.⁶² Seit dem hat sich der Tintenstrahldruck als Technologie selbst differenziert: So ist nicht nur zwischen kontinuierlichen und DoD Druck, sondern bei letzterem auch zwischen Piezo-basierter und thermischer Tropfenerzeugung zu unterscheiden (vergleiche Abschnitt 2.3.1). Da in dieser Arbeit lediglich ein Piezo-basiertes DoD Druckverfahren Verwendung findet, soll sich an dieser Stelle auf das Funktionsprinzip eines solchen fokussiert werden. Die ersten Piezo-basierten Tintenstrahldrucker folgten drei grundlegenden Patenten aus den 1970er Jahren.⁶⁴ Bereits in diesen wurden erste Variationen des piezoelektrischen Operationsmodus vorgeschlagen. Heutzutage werden mit *Squeeze*-, *Bend*-, *Push*- und *Shear*-Modus standardmäßig vier verschiedene Operationsmodi differenziert, die sich voneinander jedoch hauptsächlich in der genauen Architektur des Druckkopfes und der Position des Piezoelements, weniger aber im grundlegenden Funktionsprinzip unterscheiden. Aufgrund dessen und der Tatsache, dass der genaue Operationsmodus für die in dieser Arbeit verwendeten Druckköpfe (vergleiche Abschnitt 3.1.1.2) nicht näher bekannt ist, soll der Aufbau und die Funktionsweise eine Piezo-

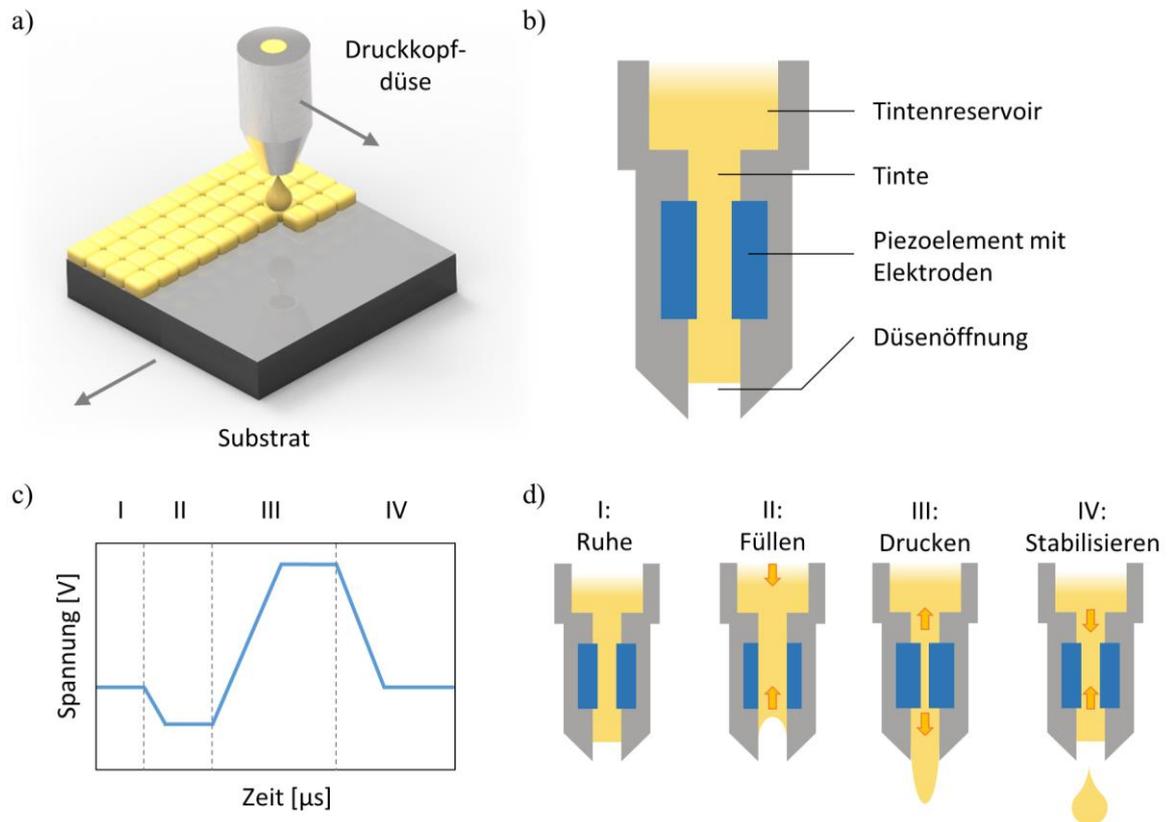


Abbildung 2.8 a) Schematische Darstellung des DoD Tintenstrahlendruckprozesses. Zur Vereinfachung ist der Druckkopf durch eine einzelne Druckkopfdüse dargestellt. b) Schematische Darstellung des Querschnitts einer Druckkopfdüse mit Piezoaktuator im *Squeeze-Modus*. c) Typische Wellenform des am Piezoaktuator anliegenden elektrischen Spannungssignals zur Erzeugung eines Einzeltropfens. d) Zu den Phasen der Wellenform zugehörige ablaufende physikalische Prozesse im Druckkopf beziehungsweise der Druckkopfdüse. Die Pfeile deuten auf den dominanten Materialfluss hin.

basierten DoD Druckkopfes beispielhaft aber ohne Beschränkung der Allgemeinheit im *Squeeze-Modus* veranschaulicht und erklärt werden. Beim DoD Tintenstrahlendruck sollen Einzeltropfen präzise abgeschieden und durch Bewegung des Druckkopfs, des Substrats oder wie bei dem in dieser Arbeit verwendeten Drucksystem von Druckkopf und Substrat auf dem zu bedruckenden Substrat abgeschieden werden (Abbildung 2.8a). Die Menge der abgeschiedenen Tinte wird im Tintenstrahlendruck über die Druckauflösung gesteuert. Diese ist definiert als die Zahl der Tropfen pro Länge. Standardmäßig wird hier die Zahl der Tropfen, die auf einer Länge von einem Inch abgeschieden werden, betrachtet, sodass die Druckauflösung in dpi (*drops per inch*) gemessen wird. Da in der Druckauflösung nur eine Druckrichtung betrachtet wird, skaliert das auf eine Fläche abgeschiedene Tintenvolumen entsprechende quadratisch mit der Druckauflösung. Da der Druckkopf eines Tintenstrahlendruckers aus einer Vielzahl von meist parallel und eventuell in mehreren Reihen angeordneten Druckkopfdüsen besteht, kann die Druckauflösung beispielsweise durch den Winkel des Druckkopfs oder die Zahl der zum Druck verwendeten Düsen gesteuert werden. Während die Zahl der Düsen bei dem in dieser Arbeit verwendeten Drucksystem auf 16 begrenzt ist, besitzen industrielle verwendete Druckkopf häufig mehrere Tausend Düsen.^{62,64} Die Druckkopfdüse ist in der vereinfachten Darstellung ein Kanal, der das Tintenreservoir mit der Düsenöffnung, aus der die Einzeltropfen abgeschieden werden, verbindet (Abbildung 2.8b). Im Ruhezustand verbleibt die in der Druckkopfdüse befindliche

Tinte dort aufgrund der vorherrschenden Kapillarkräfte, beziehungsweise der Oberflächenspannung der Tinte. Dies ist allerdings nur der Fall, wenn die Tinte die entsprechenden physikalischen Eigenschaften besitzt, die in Abschnitt 2.3.5 näher beschrieben werden. Darüber hinaus befindet sich ein Piezoelement in der Druckkopfdüse. Dieses dient als Aktuator, der elektrisch angesteuert werden kann und den Tintenkanal entsprechend vergrößert oder verkleinert. Im *Squeeze*-Modus umschließt das Piezoelement den Tintenkanal ringförmig. Um einen Einzeltropfen zu generieren wird ein wellenförmiges elektrisches Spannungssignal an den Piezoaktuator angelegt. In der stark vereinfachten Vorstellung wird dadurch der Kanal so verengt, dass die Oberflächenspannung überwunden und ein Tropfen herausgepresst wird. Tatsächlich ist diese Vorstellung jedoch so vereinfacht nicht richtig (vergleiche Abbildung 2.8c und d): Ausgehend vom Ruhezustand (Phase I), bei dem keine Spannung an dem Piezoaktuator anliegt, wird standardmäßig zunächst eine negative Spannung angelegt. Die damit verbundene Vergrößerung des Tintenkanals induziert eine negative Druckwelle im Kanal. Diese wird am geschlossenen Ende des Kanals, dem Tintenreservoir, reflektiert, der Tintenkanal selbst dabei mit Tinte gefüllt (Phase II). Direkt danach wird eine positive Spannung an den Piezoaktuator angelegt um den Tintenkanal zu verengen und die reflektierte Druckwelle zu verstärken und Flüssigkeit aus der Düsenöffnung zu pressen (Phase III). Ist die Amplitude der Druckwelle hoch genug, kann die Oberflächenspannung der Tinte überwunden und ein einzelner Tropfen abgeschieden werden. In der letzten Phase wird das Spannungssignal wieder auf 0 reduziert und die Tinte dadurch wieder in den Ruhezustand überführt (Phase IV). In der Literatur wird das Resonanzverhalten der Druckkopfdüse näher beschrieben und quantifiziert.^{64,66,67} Es bleibt zu erwähnen, dass das Prinzip der Tropfenerzeugung in der Praxis von dem hier beschriebenen Prinzip abweichen kann, was auf die nicht idealen realen Eigenschaften der Tinte zurückzuführen ist. Dies kann unter anderem auch dazu führen, dass die angelegten elektrische Signale in der Praxis nicht den idealen Wellenformen folgen (vergleiche Abschnitt 4.4.2).

2.3.3. Herausforderungen des Tintenstrahldruckprozesses

In der vorhergehenden Übersicht der Drucktechnologien wurde lediglich auf die Vorteile des Tintenstrahldrucks und die vielfältigen Optionen, die mit der Technologie einhergehen, eingegangen. Für einen erfolgreichen Tintenstrahldruck gilt es jedoch einige Herausforderungen zu bewältigen, die sich bei anderen Drucktechnologien nicht als solche darstellen. Bei Betrachtung dieser Herausforderungen wird häufig das „magische Dreieck des Tintenstrahldrucks“ aus Druckkopf, Substrat und Tinte referenziert.⁶⁸ Für einen erfolgreichen Tintenstrahldruck sind diese drei Komponenten gleichermaßen zu berücksichtigen und anhand individueller, häufig aber gemeinsamer Parameter zu optimieren. Aufgrund der eigenen experimentellen Erfahrungen sollen die Herausforderungen des Tintenstrahldrucks für diese Arbeit jedoch anhand eines anderen selbstentwickelten Schemas erklärt werden. Der Fokus in diesem im Folgenden als Tintenstrahlzyklus bezeichneten Schema (Abbildung 2.9) liegt dabei weniger auf den Komponenten Druckkopf, Substrat und Tinte, sondern mehr auf den einzelnen Prozessschritten des Tintenstrahldrucks. Anhand dieser können fünf einzelne Teilanforderungen für den erfolgreichen Tintenstrahldruck ausgemacht werden: Die

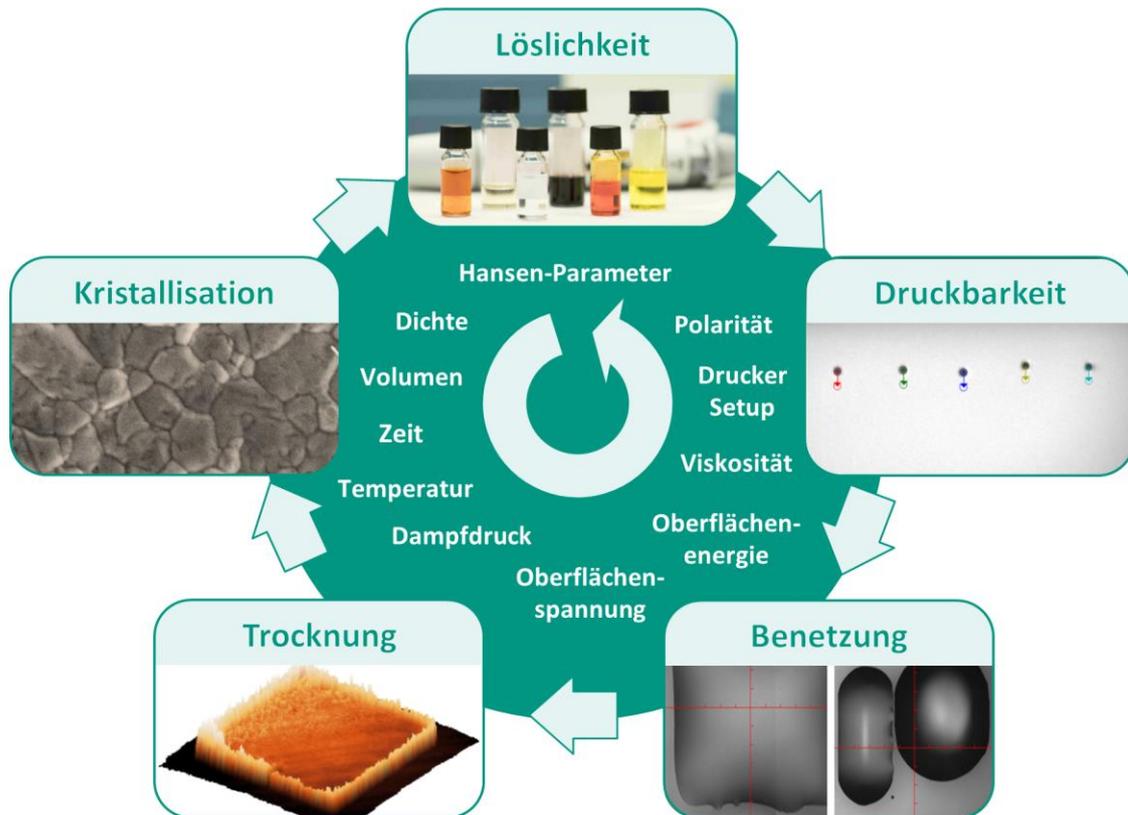


Abbildung 2.9 Schema des Tintenstrahlzyklus' aus Löslichkeit, Druckbarkeit, Benetzung, Trocknung und Kristallisation, das die Herausforderungen des Tintenstrahlendrucks darstellt. Fundamentale Parameter sind im Mittelkreis gegeben, wobei die Nähe zu den jeweiligen Komponenten des Zyklus' den ungefähren Einfluss auf den entsprechenden Prozess präsentieren soll. Pfeile sollen die komplexen zyklischen Abhängigkeiten zwischen den einzelnen Komponenten darstellen.

Löslichkeit von abzuscheidenden Materialien in passenden Lösemitteln und gleichzeitig die Nicht-Löslichkeit von eventuell bereits auf dem Substrat abgeschiedenen Materialien, die **Druckbarkeit** der entsprechend formulierten Tinte, die **Benetzung** der Tinte auf dem Substrat, die **Trocknung** der Tinte und der zugehörige Materialfluss, sowie insbesondere für Perowskit-Materialien wichtig die Nukleation und **Kristallisation** des Materials während der Trocknung. Viele dieser Teilanforderungen müssen auch in anderen Druckprozessen erfüllt werden. Die große Herausforderung beim Tintenstrahl Druck ist es alle Anforderung gleichzeitig zu erfüllen und die aufgrund der starken Interaktion von Druckkopf, Tinte und Substrat oft gemeinsamen Parameter gleichzeitig zu optimieren. Ein Beispiel hierfür ist die Wahl der Lösemittel: Diese müssen so gewählt werden, dass sie die abzuscheidenden Materialien lösen, müssen aber gleichzeitig zum Beispiel eine passende Oberflächenspannung vorweisen um gedruckt werden zu können. Die Oberflächenspannung bestimmt jedoch ihrerseits stark die Benetzung der Tinte auf dem Substrat, gleichzeitig aber auch den Materialfluss während der Trocknung und damit letztendlich auch die Kristallisation. Entsprechend müssen schon bei Betrachtung der Löslichkeit die entsprechenden anderen Teilanforderungen mit bedacht werden. Um einen erfolgreichen Tintenstrahlprozess zu designen, muss der präsentierte Tintenstrahlzyklus somit eventuell mehrere Male durchlaufen und die gemeinsamen Parameter entsprechende iterativ optimiert werden. Um das experimentelle Vorgehen, das zu den in dieser Arbeit

präsentierten Ergebnissen geführt hat, zu motivieren, sollen in den folgenden Abschnitten die Teilanforderungen erklärt und die zugrundeliegenden fundamentalen Parameter bestimmt werden.

2.3.4. Löslichkeit nach Hansen

Um einen Feststoff mittels Tintenstrahldruck zu applizieren, muss er zunächst in eine Flüssigphase überführt werden. Dies kann geschehen, indem er durch Überschreiten der Schmelztemperatur als Reinstoff selbst in die Flüssigphase überführt wird oder durch Mischung mit einer Flüssigkeit entweder einer Dispersion oder Lösung vorliegt. Je nach Stoff erfordert die Herstellung einer Schmelze hohe Temperaturen und ist entsprechend unpraktikabel. Dispersionen, also heterogene Mischungen von Feststoff und Flüssigkeit, werden in der Praxis zum Beispiel beim Tintenstrahldruck von Metall-Nanodrähten oder Metalloxid-Nanopartikeln verwendet. Beispiele dafür finden sich auch in dieser Arbeit in Abschnitt 4.3. Nachteil an der Verwendung einer Dispersion ist, dass der ungelöste Feststoff agglomerieren und dann die Druckkopfföffnungen verstopfen könnte. Um dies zu verhindern, aber auch um eine möglichst homogene Materialabscheidung zu gewährleisten und die Mischung verschiedener Einzelkomponenten für den Feststoff zu erlauben, kann eine Lösung, also eine homogene Mischung von Feststoff und Flüssigkeit, verwendet werden. Die Flüssigkeiten, um einen bestimmten Feststoff oder ein Feststoffgemisch zu lösen, werden als Lösemittel bezeichnet. Ob es für einen für einen Feststoff überhaupt Lösemittel gibt und in welchem Verhältnis dieser darin lösbar ist, kann durch das Konzept der Löslichkeit und den zugehörigen Löslichkeitsparametern beschrieben werden. Letztere werden erstmals von Hildebrand und Scott beschrieben.^{69,70} Danach ergibt sich der experimentell ermittelbare Löslichkeitsparameter δ aus der Verdampfungsenergie E und dem Volumen V der Lösung⁶⁹⁻⁷¹:

$$\delta = \sqrt{\frac{V}{E}} \quad (2.22)$$

Für zwei Stoffe mit den Löslichkeitsparametern δ_1 und δ_2 , im Volumenverhältnis Φ_1 und Φ_2 des Gesamtvolumens V ist in einem Löseprozess entstandene Hitzeenergie ΔH nach Hildebrand und Scott:

$$\Delta H = \Phi_1 \Phi_2 V \sqrt{\delta_1 - \delta_2} \quad (2.23)$$

Da ein spontaner Löseprozess thermodynamisch nur möglich ist, wenn die freie Energie des Systems null oder negativ ist, muss die Hitzeenergie möglichst gering sein.⁷¹ Nach Gleichung (2.23) ist dies unabhängig der Volumenverhältnisse genau dann der Fall, wenn der Unterschied zwischen den Lösemittelparametern der beiden Komponenten sehr klein ist. Dies beschreibt einen fundamentalen Grundsatz der Theorie zur Löslichkeit: „Gleiches löst in Gleichem“.^{71,72} Aufgrund von Abweichungen zwischen theoretischer Vorhersage und experimentellem Ergebnis insbesondere für polare Lösemittel, wurde das Konzept der sogenannten Hildebrand-Löslichkeitsparametern von Charles M. Hansen erweitert.⁷¹

Hansen unterscheidet dabei drei verschiedene Komponenten der Verdampfungsenergie basierend auf Dispersions-Wechselwirkungen (E_D), polaren Wechselwirkungen (E_P) und Wechselwirkungen von Wasserstoffbrückenbindung (E_H). Damit einher gehen drei theoretisch bestimmbare und experimentell nachweisbare Löslichkeitsparameter δ_D , δ_P und δ_H für sowohl den zu lösenden Feststoff als auch das Lösemittel. Diese spannen einen dreidimensionalen Raum auf. Ein vierter Parameter ist der sogenannte Interaktionsradius R_0 , welcher den Radius einer Löslichkeitssphäre des zu lösenden Stoffs in diesem dreidimensionalen Raum beschreibt. Befinden sich das Tripel der Hansen-Löslichkeitsparameter eines Lösemittels innerhalb dieser Löslichkeitssphäre, so kann man davon ausgehen, dass das Lösemittel den zu lösenden Stoff löst. Liegt es außerhalb, kommt es nicht zur Lösung. Man spricht dann von einem orthogonalen Lösemittel. Die Wechselwirkung von zu lösendem Stoff und Lösemittel lässt sich mit den Hansen-Parametern noch näher quantifizieren. Dazu wird die Distanz zwischen den Löslichkeitsparametern der beiden Stoffe bestimmt zu:

$$R_a = 4(\delta_{D,2} - \delta_{D,1})^2 + (\delta_{P,2} - \delta_{P,1})^2 + (\delta_{H,2} - \delta_{H,1})^2 \quad (2.24)$$

Der Faktor 4 entstammt dabei experimentellen Erkenntnissen. Die Berechnung der relativen Energiedifferenz (RED) erlaubt die Vorhersage der Löslichkeit. Diese ist bestimmt zu:

$$RED = R_a/R_0 \quad (2.25)$$

Ist der RED-Wert 1 oder kleiner, so kann angenommen werden, dass sich ein Stoff in einem Lösemittel löst. Ist er größer, löst sich der Stoff entsprechend nicht. Das Konzept der Hansen-Parameter lässt sich auch auf Systeme mit mehreren Lösemitteln erweitern. Experimentell hat sich hier gezeigt, dass es für einen zu lösenden Stoff auch aus zwei schlechten Lösemitteln ein gutes Lösemittelsystem hergestellt werden kann, wenn die gemittelten Hansen-Parameter des gemischten Lösemittelsystems die Löslichkeit des Stoffes suggerieren.⁷² Dies erlaubt für die Formulierung einer Tinte einen deutlich größeren Grad der Freiheit bei der Wahl der Lösemittel und der damit verbundenen Eigenschaften wie Giftigkeit, Siedepunkt oder Oberflächenspannung.

2.3.5. Definition der Druckbarkeit

Die Frage, ob eine gewählte Tinte im eigentlichen Sinne druckbar, das heißt in wohldefinierten und kontrollierten Tropfen auf Wunsch auf dem Substrat abscheidbar, ist, ist nicht trivial zu beantworten. Intuitiv ist klar, dass eine hochviskose Flüssigkeit wie Honig sich beim Tintenstrahldruck völlig anders verhält als zum Beispiel Wasser. Tatsächlich ist die Erzeugung von Tropfen ein physikalisch und fluiddynamisch hoch komplexer Prozess, der von mehr Parametern abhängig ist als nur der Viskosität. In einem Versuch die Druckbarkeit einer Tinte zu definieren und damit auch die Möglichkeit der zielgerichteten Formulierung von Tinten für den Tintenstrahldruck zu schaffen, fasste Derby einige wichtige vorwiegend experimentell ermittelte Erkenntnisse zur Druckbarkeit zusammen.⁷³ Diese beruhen grundlegend auf den dimensionslosen Kenngrößen der Reynolds- (Re),

Webber- (We) und Ohnesorge-Zahl (Oh), die verschiedene physikalische Kenngrößen verknüpfen:

$$Re = \frac{v\rho l}{\eta} \quad (2.26)$$

$$We = \frac{v^2\rho l}{\sigma} \quad (2.27)$$

$$Oh = \frac{1}{Z} = \frac{\sqrt{We}}{Re} = \frac{\eta}{(\sigma\rho l)^{1/2}} \quad (2.28)$$

Dabei ist ρ die Dichte, η die dynamische Viskosität und σ die Oberflächenspannung der Flüssigkeit. v bestimmt die Geschwindigkeit der Flüssigkeit und l eine charakteristische Länge, die beim Tintenstrahldruck häufig als Durchmesser der Druckdüsenöffnung identifiziert wird. Eine grundlegende Grenze der Druckbarkeit kann direkt über die Webber-Zahl definiert werden: Aufgrund der Flüssigkeit-Luft-Oberflächenspannung an der Druckdüsenöffnung bedarf es einer minimalen Energie zur Abscheidung der Tropfen. Nach Duinevald et al.⁷⁴ kann für diese eine minimal benötigte Geschwindigkeit der Tropfen gefunden und direkt mit der Webber-Zahl verknüpft werden:

$$v_{\min} = \left(\frac{4\sigma}{\rho l}\right)^{1/2} \Rightarrow We(v_{\min}) > 4 \quad (2.29)$$

Ist die Geschwindigkeit hingegen zu groß, so wird der Tropfen nicht kontrolliert auf dem Substrat abgeschieden, sondern zerplatzt beim Aufprall. Die Grenze ab der dieses Zerplatzen der Tropfen Eintritt ist zu einem großen Teil abhängig von der Rauigkeit R der Substratoberfläche und wurde in der Literatur^{75,76} bestimmt:

$$We^{1/2}Re^{1/4} > f(R) \approx 50 \quad (2.30)$$

Zuletzt ist die Druckbarkeit noch maßgeblich durch die Ohnesorge-Zahl beziehungsweise ihr Kehrwert $Z = 1/Oh$ bestimmt. Da letzterer linear mit der dynamischen Viskosität der Flüssigkeit zusammenhängt, wird dadurch auch die Druckbarkeit in anfänglich gegebenen, intuitiven Beispiel näher bestimmt. Ausgehend von numerischen Berechnungen^{77,78} findet sich, dass eine wohldefinierte Tropfenerzeugung nur möglich ist für:

$$10 > Z = \frac{1}{Oh} > 1 \quad (2.31)$$

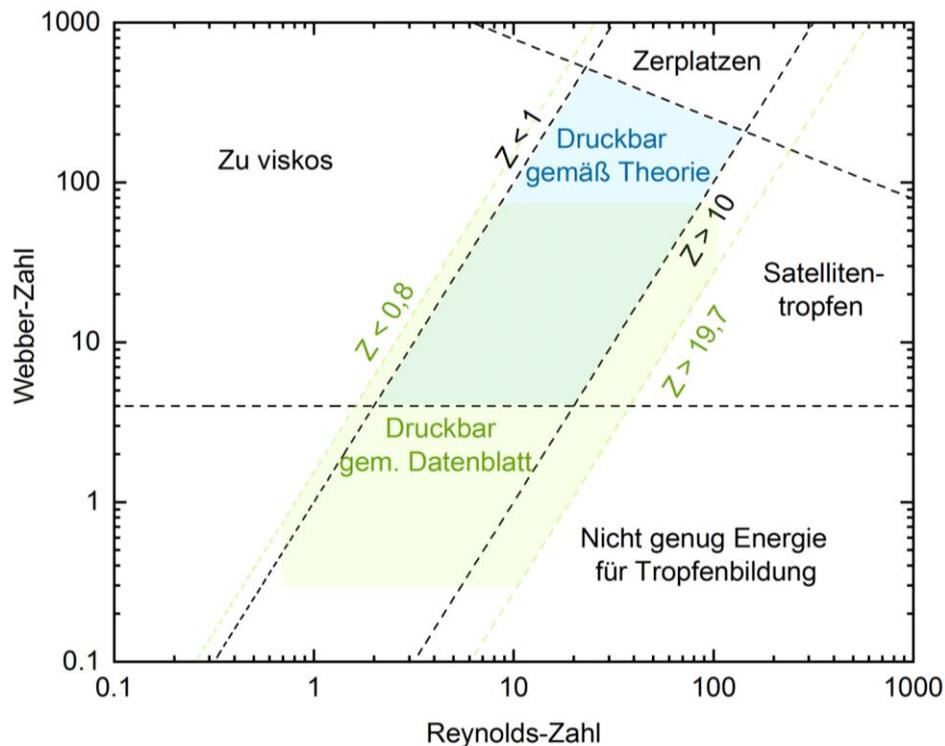


Abbildung 2.10 Diagramm zur Bestimmung der Druckbarkeit einer Tinte mittels Tintenstrahl Druck in Abhängigkeit von Reynolds- und Weber-Zahl. Dargestellt ist der druckbare Bereich gemäß Theorie nach Derby (hellblau) und der aus den Parametern des Datenblatts des Druckkopfs als druckbar bestimmter Bereich (hellgrün).

Für Z -Werte unterhalb dieses Grenzbereichs wird die Tropfenerzeugung aufgrund zu hoher Viskosität verhindert. Für Z -Werte oberhalb dieses Bereichs wird neben dem erzeugten Tropfen eine Vielzahl von kleineren Satellitentropfen erzeugt. Durch die Gleichungen (2.29) - (2.31) lässt sich ein von der Reynolds- und Weber-Zahl abhängiger Bereich konstruieren in dem der Druck einer Tinte mit entsprechender Reynolds- und Weber-Zahl in der Theorie druckbar ist (Abbildung 2.10). Es ist jedoch wichtig hervorzuheben, dass dieser Druckbereich nur ein theoretischer Anhaltspunkt ist, der teilweise auf empirischen Erkenntnissen beruht, nicht aber ein universelles Gesetz für die Vorhersage der Druckbarkeit einer Tinte. Ein Grund dafür ist das für einige der gefunden Parametergrenzen Idealisierungen wie zum Beispiel eine lineare Newtonsche Viskosität angenommen wurden, die in der Realität nicht für jede Tinte zutreffen. Auch die Wahl der genauen Funktionsweise und damit den Spezifikationen von Tintenstrahl drucker und Druckkopf beeinflusst den druckbaren Bereich maßgeblich. Aus diesem Grund wird ein zweiter Druckbereich anhand der im Datenblatt des verwendeten Druckkopfs beschriebenen Anforderungen an die Tinte bestimmt.^{79,80} Die minimalen und maximalen korrelierten Reynolds- und Weber-Zahlen, die anhand dieser Parameter berechnet werden können, definieren einen zweiten druckbaren Bereich im Reynolds- und Weber-Diagramm (Abbildung 2.10). Gemäß diesem Bereich sind auch Tinten mit geringfügig niedrigeren Weber-Zahl und leicht kleineren beziehungsweise deutlich größeren Reynolds-Zahlen als nach Derby druckbar. Für die Bestimmung der Druckbarkeit und die Formulierung von Drucktinten, sollen in dieser Arbeit sowohl der theoretisch definierte als auch der durch die Druckkopfparameter definierte Druckbereich berücksichtigt werden.

2.3.6. Benetzung der Tinte

Als Benetzung wird das Verhalten von Flüssigkeiten bei Kontakt mit der Oberfläche eines Festkörpers, des sogenannten Substrats, bezeichnet. Sie beschreibt die räumliche Ausbreitung der Flüssigkeit auf dem Substrat. Im Allgemeinen wird bei der Benetzung zwischen vollständiger Benetzung, partieller Benetzung und keiner Benetzung unterschieden.^{81,82} Aufgrund der eigenen experimentellen Erfahrung soll hier noch feiner unterschieden werden: Bei der vollständigen Benetzung wird angenommen, dass die abgeschiedene Flüssigkeit die Substratoberfläche komplett bedeckt. Der Kontaktwinkel zwischen einem Einzeltropfen der Flüssigkeit und Substratoberfläche ist hier circa 0° . In der Praxis des Freiformdrucks, muss jedoch differenziert werden, ob die Flüssigkeit lediglich einen geschlossenen Film bildet oder sich darüber hinaus außerhalb des gewünschten Bereichs ausbreitet. Während man im ersten Fall von vollständiger Benetzung sprechen kann, soll der zweite Fall als Überbenetzung beschrieben werden. Intuitiv ist klar dass ein Kontaktwinkel eines Tropfens von 0° eher zur Überbenetzung führt. Deshalb werden leicht größere Kontaktwinkel ($0^\circ < \theta < 90^\circ$) angestrebt. Auch wenn in der Praxis hier teilweise noch vollständige Benetzung beobachtet werden kann, wird in diesem Fall häufig von partieller Benetzung gesprochen. Um hier klar zu unterscheiden wird zusätzlich der Begriff der partiellen Entnetzung eingeführt. Damit soll ein Flüssigkeitsfilm beschrieben werden der die Oberfläche größtenteils bedeckt aber aufgrund der großen Kontaktwinkel ($90^\circ < \theta < 180^\circ$) der einzelnen Tropfen zur Bildung von Löcher neigt. Die vollständige Entnetzung beschreibt schließlich das Zusammenziehen der Flüssigkeit auf dem Substrat und korreliert mit großen Kontaktwinkeln bis 180° .

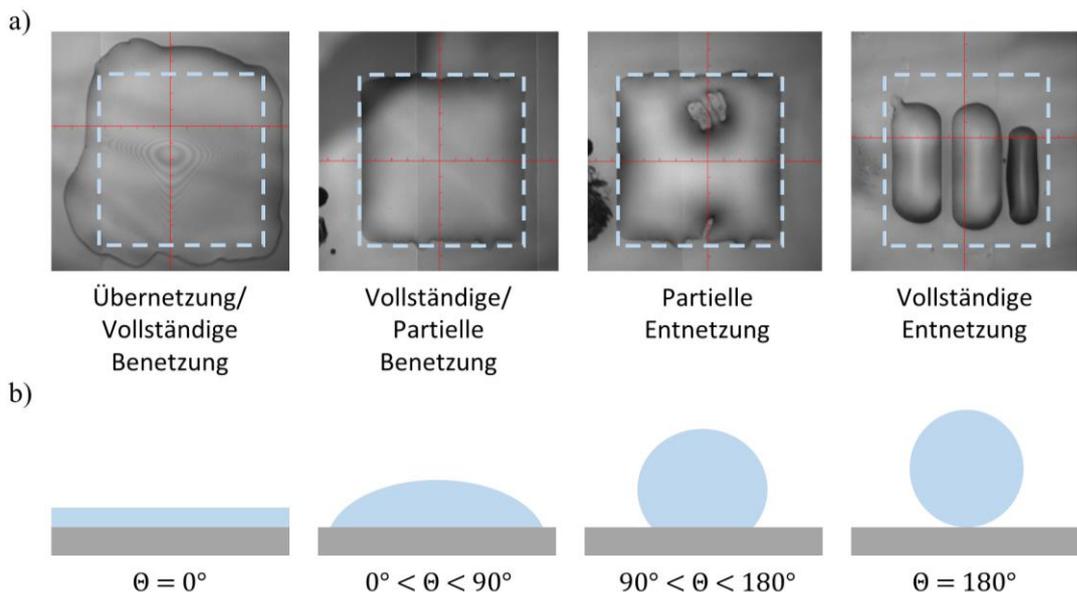


Abbildung 2.11 a) Mikroskopische Kameraaufnahme eines in Quadratform gedruckten Flüssigkeitsfilms zur Veranschaulichung der verschiedenen Benetzungsarten einer Tinte auf einem Substrat von Überbenetzung (links) bis zur vollständigen Entnetzung (rechts). Hellblau gestrichelt ist die geplante Druckfläche dargestellt. b) Zugeordnete schematische Darstellungen des Kontaktwinkels eines Tropfens (hellblau) auf einem Substrat (grau) bei den verschiedenen Benetzungsarten von vollständiger Benetzung (links) bis zur vollständigen Entnetzung (rechts)

Diese unterschiedlichen Benetzungsarten können durch die unterschiedlichen auf einen Flüssigkeitstropfen wirkenden Kräfte beschrieben werden. Sie werden verursacht durch die Oberflächenenergie σ von Substrat und Flüssigkeit. Sie beschreibt die Energie die zur Erzeugung einer neuen Oberfläche benötigt wird um zwischenmolekulare Bindungen aufzubrechen. Zur besseren Unterscheidung wird die Oberflächenenergie von Flüssigkeiten im Allgemeinen als Oberflächenspannung bezeichnet. Durch die von Thomas Young aufgestellte Young'sche Gleichung können die unterschiedlichen Komponenten von Oberflächenenergie des Substrats und –spannung der Flüssigkeit genutzt werden, um den Kontaktwinkel eines Tropfens auf einem Substrat und damit die Benetzung eine Flüssigkeit vorherzusagen^{83,84}.



Abbildung 2.12 Schematische Darstellung des Gleichgewichts der Komponenten der Oberflächenenergie und –spannung, das zur Bildung des Kontaktwinkels führt.

Dabei beschreibt σ_{FG} die Oberflächenspannung der Flüssigkeit, hervorgerufen durch die Wechselwirkung von Flüssigkeit und umgebendem Gas, σ_{SG} die Oberflächenenergie des Substrats, hervorgerufen durch die Wechselwirkung von Substrat und umgebendem Gas und σ_{FS} die spezifische Oberflächenenergie zwischen dem Substrat und der Flüssigkeit, die deshalb auch als Grenzflächenenergie bezeichnet wird. Häufig wird der Einfluss des Gases vernachlässigt und die Oberflächenspannung beziehungsweise die Oberflächenenergie einfach als σ_F beziehungsweise σ_S dargestellt. Diese können direkt gemessen werden (vergleiche Abschnitt 3.2.1.3 und 3.2.1.4). Die Grenzflächenenergie ist hingegen systemabhängig und nicht direkt messbar. So wie die Kenntnis der drei unterschiedlichen Komponenten von Oberflächenenergie und –spannung genutzt werden kann, um den Kontaktwinkel eines Tropfens vorherzusagen, kann die Messung des Kontaktwinkels umgekehrt auch zur Bestimmung der Oberflächenenergie und –spannung von Substrat und Flüssigkeit genutzt werden. Das zugrundeliegende Verfahren wird in Abschnitt 3.2.1.4 beschrieben.

Generell ist die Benetzung beim Tintenstrahldruck wichtiger als bei vielen anderen Abscheidungsverfahren. Dies hat zwei Gründe: Zum einen wird beim Tintenstrahldruck nur genau so viel Tinte und damit Material auf dem Substrat pro Fläche abgeschieden, wie letztendlich vorhanden sein soll. Dies steht im Gegensatz zu zum Beispiel der Rotationsbeschichtung oder dem Rakeldruck, bei dem zunächst ein Übermaß an Tinte abgeschieden wird, das dann durch die Zentrifugalkräfte beziehungsweise die Rakel abgetragen wird. Obwohl der Tintenstrahldruck damit deutlich materialeffizienter ist als vor allem die Rotationsbeschichtung, besteht hier die erhöhte Gefahr, dass durch unzureichende Benetzung der Tinte kein geschlossener Flüssigkeitsfilm abgeschieden wird und sich damit letztendlich Löcher in der Materialschicht bilden. Zum anderen ist eine ideale Benetzung

erforderlich um den maskenlosen Freiformdruck als einen der großen Vorteile des Tintenstrahldrucks zu gewährleisten.

2.3.7. Trocknung und Materialfluss

Die Trocknung der auf dem Substrat abgeschiedenen Einzeltröpfchen beziehungsweise des geschlossenen Flüssigkeitsfilms erscheint aus unserer alltäglichen Erfahrung als trivialer Vorgang. Tatsächlich ist die physikalische Beschreibung des Trocknungsvorgangs bereits für einen einzelnen aus nur einem Lösemittel bestehenden Tropfen hoch komplex und selbst für dieses denkbar einfachste System auch unter Annahme verschiedener Randbedingungen im dreidimensionalen Raum nicht analytisch lösbar.^{85,86} Dennoch ist die kontrollierte Trocknung entscheidend für einen erfolgreichen Tintenstrahldruck, da der Trockenprozess durch eventuelle Bewegung der Kontaktlinie während der Trocknung einerseits und dabei intern auftretenden Strömungen andererseits den Transport von im Tropfen gelösten Materialien erheblich beeinflussen. Somit ist, ausgehend von einer idealen Benetzung, die Trocknung und der damit einhergehende Materialfluss entscheidend für die Morphologie der letztendlich abzuschneidenden Schicht. Prinzipiell können und müssen zwei grundlegende mikrofluide Strömungen unterschieden werden, die zu unterschiedlichen Materialverteilungen führen. Die Bewegungsgleichung der ersten dieser beiden Strömungen ergibt sich aus dem Versuch ein einfaches, aber genaues Modell für die Verdunstung eines kleinen Tröpfchens eines einzelnen Lösemittels, das die Geometrie des Tröpfchens und die Bewegung der Kontaktlinie nicht aber die Wärmeübertragung aufgrund von latenten Verdampfungswärme berücksichtigt, aufzustellen und zu analysieren. Eine wichtige Annahme, die in dieses Modell eingeht, ist beispielsweise eine Diffusions-getriebene Verdunstung, das heißt das keine zusätzlichen Luftströmungen vorliegen. Für diesen Fall kann die zugrundeliegende Diffusionsgleichung auf den quasi stationären Fall und damit zu einer einfachen Laplace-Gleichung $\Delta c = 0$ reduziert werden, wobei c die entsprechende Dampfkonzentration ist. Für die Wahl von entsprechenden Randbedingungen kann daraus der Verdampfungsfluss für Kontaktwinkel $\Theta < 90^\circ$ abgeschätzt werden. Unter zusätzlicher Berücksichtigung der Tropfengeometrie ergibt sich schließlich die über die Höhe gemittelte radiale Geschwindigkeit der Flüssigkeit innerhalb des Tropfens⁸⁵:

$$\bar{u}_r = \frac{R^2}{4r(t_f - t)} \left[\left(1 - \left(\frac{r}{R}\right)^2\right)^{-\lambda} - \left(1 - \left(\frac{r}{R}\right)\right)^2 \right] \quad (2.33)$$

Hierbei beschreibt R den Radius zur Kontaktlinie des Tropfens, r den radialen Abstand zum Zentrum, t_f die Verdampfungszeit und $\lambda = (\pi - 2\theta)/(2\pi - 2\theta)$ die Abhängigkeit vom Kontaktwinkel. Für die Herleitung sowie die höhenabhängige radiale, sowie vertikale Geschwindigkeit sei hier auf die Literatur verwiesen.^{85,86} Stellt man die berechneten beziehungsweise simulierten Geschwindigkeiten als Stromlinienprofile innerhalb des verdampfenden Tropfens dar, so ist eine klare Strömung vom Zentrum des Tropfens zur Kontaktlinien des Tropfenrands zu erkennen (Abbildung 2.13a). Der damit einhergehende Materialfluss führt zu dem aus dem Alltag bekannten Phänomen des sogenannten *Coffee-Ring*-Effekts. Beim *Coffee-Ring*-Effekt ist das Material nach dem Trocknen eines Flüssigkeitsfilms derart ungleich verteilt, dass sich eine Ringstruktur des Materials am Rand

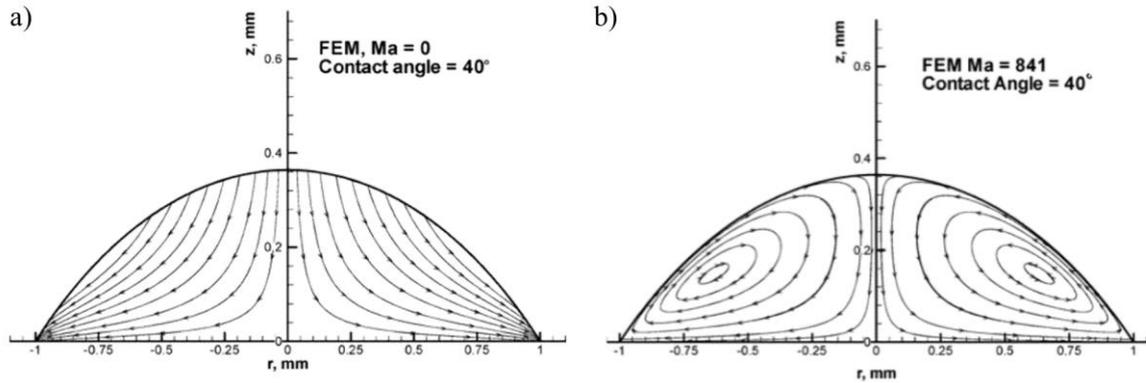


Abbildung 2.13 a) Stromlinien-Darstellung des durch die Verdampfung eines Einzeltropfens ausgelösten Mikroflusses bei einem Kontaktwinkel von 40° . Für die Herleitung der zugehörigen Geschwindigkeitsgleichung wurde die Wärmeübertragung aufgrund von latenten Verdampfungswärme nicht berücksichtigt (Marangoni-Zahl $Ma = 0$). Die Simulation der Stromlinien erfolgte über eine Finite-Element-Methode. Grafik adaptiert von Hu *et al.*⁸⁶. b) Stromlinien-Darstellung des durch die Verdampfung eines Einzeltropfens ausgelösten Mikroflusses bei einem Kontaktwinkel von 40° und unter Annahme einer erhöhten Marangoni-Zahl $Ma = 841$. Die Simulation der Stromlinien erfolgte über eine Finite-Element-Methode. Grafik adaptiert von Hu *et al.*⁸⁹.

bildet, während sich im Zentrum erheblich weniger oder gar kein Material befindet. Beim Drucken wird im Allgemeinen eine möglichst homogene Materialverteilung angestrebt. Die im Alltag beobachtbare Tatsache, dass nicht alle Lösungen unter Bildung eines *Coffee-Ring*-Effekts trocknen, zeigt, dass es noch einen anderen Strömungsmechanismus während der Trocknung geben muss. Diese schon zu Beginn angesprochene zweite grundlegende mikrofluide Strömungsart wird als Marangoni-Fluss oder Marangoni-Konvektion bezeichnet. Damit verbundene Phänomene, wie die sogenannten Weintränen, wurden bereits im 19. Jahrhundert beschrieben.⁸⁷ Marangoni-Konvektionen haben ihren Ursprung in einem Gradienten der Oberflächenspannung eines Tropfens beziehungsweise Flüssigkeitsfilms. Die tangential zur Oberfläche wirkende Gradient führt dabei zu einem Fluss mit Geschwindigkeit u senkrecht zur Tropfenoberfläche:

$$\frac{d\sigma_F}{d\vec{t}} = -\mu \frac{du}{d\vec{n}} \quad (2.34)$$

Dabei ist σ_F die Oberflächenspannung der Flüssigkeit, μ die zugehörige Viskosität und \vec{t} beziehungsweise \vec{n} die tangentialen beziehungsweise normalen Einheitsvektoren. Da die Oberflächenspannung einer Flüssigkeit abhängig von Temperatur T und molarem Volumen V_m ist, kann schon für ein System mit nur einem Lösemittel ein Marangoni-Fluss beobachtet werden. Die Abhängigkeiten werden durch die Eötvösschen-Gleichung beschrieben⁸⁸:

$$\sigma_F V_m^{2/3} = k_E (T_C - T) \quad (2.35)$$

Hier ist k_E die Eötvös-Konstante und T_C eine kritische Temperatur. Unter der Annahme dieser einfachen entgegengesetzt-linearen Temperaturabhängigkeit kann für einen verdampfenden Einzeltropfen, bei dem diesmal auch die Wärmeübertragung aufgrund von latenter Verdampfungswärme berücksichtigt wird, erneut die Geschwindigkeitsverteilung

innerhalb des Tropfens hergeleitet werden. Auch hier sei auf die Literatur verwiesen.⁸⁹ In der graphischen Darstellung zeigt sich aufgrund dieser leicht veränderten Annahmen ein grundlegend anderes Strömungsverhalten (Abbildung 2.13b). Durch den einsetzenden Marangoni-Fluss ergibt sich eine zirkulare mikrofluide Strömung innerhalb des Tropfens, wodurch Material während der Trocknung auch zum Zentrum transportiert wird. Die Stärke der Marangoni-Konvektion in einem gegebenen System lässt sich über die Marangoni-Zahl abschätzen, die alle relevanten Parameter verknüpft:

$$Ma = -\frac{\partial\sigma}{\partial T} \frac{L \Delta T}{\mu a} = -\frac{\partial\sigma}{\partial T} \frac{L \Delta T \rho c}{\mu \kappa} \quad (2.36)$$

Hier ist L die charakteristische Länge des Systems und a die Temperaturleitfähigkeit, die die Dichte ρ , die spezifische Wärmekapazität c und die Wärmeleitfähigkeit κ verknüpft. Für Systeme mit kleinen Marangoni-Zahlen ist in der Regel kein Marangoni-Fluss zu beobachten, während der Marangoni-Fluss für Systeme mit großer Marangoni-Zahl (> 100) den dominanten Strömungsmechanismus darstellt.^{89,90} Ein Gradient in der Oberflächenspannung kann nicht nur durch einen Temperaturgradienten innerhalb einer Lösung mit einem Lösemittel herbeigeführt werden, sondern kann sich offensichtlich auch durch das Mischen von verschiedenen Lösemitteln ergeben. Die physikalische Beschreibung der Verdampfung und der zugehörigen Strömungen eines solchen Systems ist äußerst komplex, sodass in dieser Arbeit von quantitativen Analysen dazu abgesehen werden soll. Generell ist jedoch festzuhalten, dass ein Marangoni-Fluss auch durch entsprechende Wahl des Lösemittelsystems erzeugt und damit ein eventuell auftretender *Coffee-Ring*-Effekt verhindert werden kann.^{90,91}

2.3.8. Kristallisation

In der Theorie kann in einer multikristallinen Solarzelle jede Kristallgrenze einen Defekt und damit ein Zentrum für Rekombinationen der Ladungsträger darstellen. Da die Funktionsweise einer Solarzelle nach Abschnitt 2.2.1 aber gerade auch auf dem Transport und insbesondere der Diffusion von Ladungsträger basiert, ist die Existenz solcher Rekombinationszentren und die damit verbundene Abnahme der Diffusionslänge der Ladungsträger zu vermeiden. Für besonders effektive Perowskit-Solarzellen werden deshalb häufig multikristalline Schichten mit besonders großen Einzelkristallen und einer geringen Zahl an Kristallgrenzen angestrebt. So wichtig die Kristallisation der Perowskit-Schicht deshalb ist, so kompliziert gestaltet sich oft das Verständnis der zugrundeliegenden Prozesse und entsprechend ihre Kontrolle.

Für die Kristallisation einer Lösung werden im Allgemeinen zwei Teilprozesse unterschieden: Die Nukleation, also die Bildung eines Kristallisationskeims, und das Kristallwachstum. Bei der Nukleation selbst wird wiederum zwischen homogener Nukleation, bei der die Bildung eines Keims allein durch die Bestandteile der Lösung erfolgt, und heterogener Nukleation, bei der die Bildung des Keims an bevorzugten Stellen wie Phasengrenzen, Oberflächen oder Verunreinigungen stattfindet, differenziert.^{92,93} Alle drei Prozesse können physikalisch über die damit einhergehende Änderung der freien Energie ΔG beschrieben werden. Für die homogene Nukleation, als physikalisch einfachsten

der drei Prozesse, kann die Änderung der freien Energie dabei vergleichsweise einfach beschrieben werden. Damit kann die Nukleationsrate $\frac{dN}{dt}$ idealisiert bestimmt werden:^{93,94}

$$\frac{dN}{dt} = A \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) = A \exp\left(-\frac{16 \pi \sigma^3 V_m^2}{3N_A^2 (kT)^3 \ln(S)^2}\right) \quad (2.37)$$

Dabei ist ΔG^* die Energie, die benötigt wird, um einen Keim mit für die weitere Kristallisation kritischem Radius zu formen. Diese kann dann durch einen Ausdruck ersetzt werden, der die Oberflächenenergie und das molare Volumen der gelösten Materialien mit der Temperatur T und dem Grad der Übersättigung S in Verhältnis setzt.⁹⁴ N_A und k sind die Avogadro- beziehungsweise Boltzmann-Konstante. Der Grad der Übersättigung bestimmt sich aus der Konzentration der Lösung. So wird für eine homogene Nukleation eine im Vergleich zur Sättigungskonzentration C_S höhere Konzentration C_{Min} benötigt.⁹³ Die für das Verständnis der Kristallisation und damit diese Arbeit wichtige Erkenntnis von Gleichung (2.37) ist, dass die Nukleationsrate stark abhängig ist von Temperatur und Konzentration der Lösung (Abbildung 2.14a). Für die heterogene Nukleation ist es schwieriger, eine solche explizite Beschreibung zu finden. Wichtig ist jedoch vor allem, dass bei der heterogenen Nukleation eine zusätzliche Energieänderung, induziert durch die Moleküle an der Grenzfläche zwischen kristalliner Phase und der Fremdphase, berücksichtigt werden muss. Aufgrund dieser zusätzliche Energieänderung ist die heterogene Keimbildung energetisch günstiger als die homogene Keimbildung und tritt falls möglich entsprechend eher ein. Ähnliches gilt auch für das Kristallwachstum. Auch dieser Prozess ist der homogenen Nukleation gegenüber thermodynamisch bevorzugt. Da der Kristallwachstumsprozess gelöstes Material an den Kristall bindet, senkt er gleichzeitig die Konzentration des noch gelösten Materials. Da die Konzentration dadurch irgendwann C_{Min} unterschreitet, wird die homogene Nukleationsrate entsprechend reduziert. Ein besonderes Phänomen des Kristallwachstums ist, dass wenn Partikel mit unterschiedlichen Größen in einer Lösung vorliegen, größeren Partikel dazu neigen, weiter zu wachsen. Kleinere Partikel

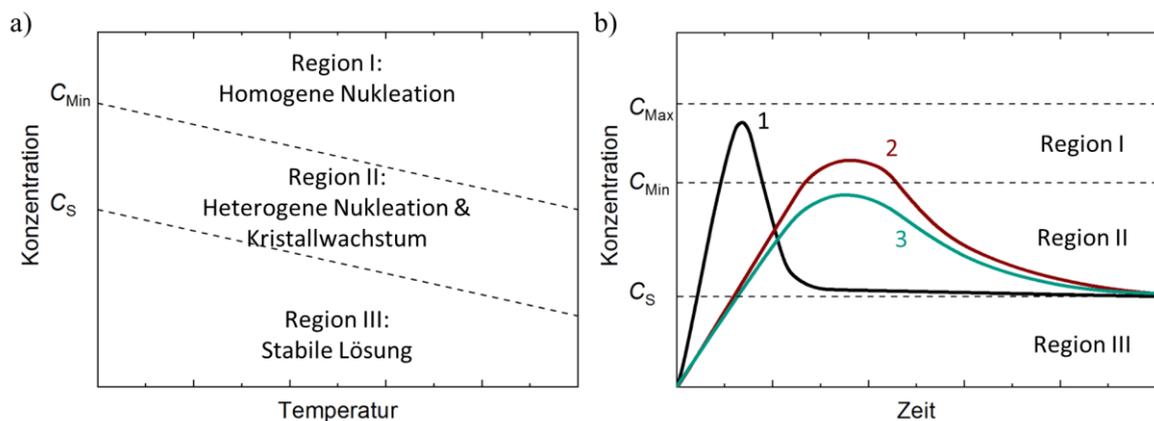


Abbildung 2.14 a) Verschiedene Regionen der dominanten Kristallisationsprozesse in Abhängigkeit von Temperatur und Konzentration einer Lösung. b) Die gleichen Regionen der dominanten Kristallisationsprozesse in Abhängigkeit von Zeit und Konzentration einer Lösung. Die eingezeichneten Konzentrationsverläufe folgen dem LaMer-Modell und stellen beispielhafte Anpassungen dar, um die Kristallisation einer Perowskit-Zwischenphase (1), einer kompakten Perowskit-Dünnschicht mit kleinen Einzelkristallen (2) und einer kompakten Perowskit-Dünnschicht mit großen Einzelkristallen (3) zu erreichen. Grafiken erstellt nach Gao *et al.*⁹³.

lösen sich hingegen wieder auf und lagern sich an die größeren Partikel an. Dieses Phänomen wird als Ostwald-Reifung bezeichnet. Der Grad der Ostwald-Reifung wird unter anderem von der Wahl der Lösemittel beeinflusst.^{92,95}

Das Zusammenspiel der drei unterschiedlichen Teilprozesse der Kristallisation wird oft im sogenannten LaMer-Modell als Funktion von Zeit und Konzentration dargestellt (Abbildung 2.14b).⁹⁶ Da die Teilprozesse gleichzeitig auch abhängig von der Temperatur der Lösung sind, bieten sich zwei Möglichkeiten, das Kristallisationsverhalten von Materialien, insbesondere Perowskiten, zu beeinflussen: Die erste Möglichkeit besteht in der Anpassung der Temperatur, um Nukleation und Kristallwachstum durch Änderung der Sättigungskonzentration entsprechend zu initiieren oder zu bremsen.⁹³ Die zweite Möglichkeit ist die zeitlich optimierte Entfernung von Lösemittel durch Verflüchtigung oder Verdunstung, um eine Übersättigung und damit Keimbildung entsprechend des LaMer-Modells zu initiieren oder die Konzentration zwischen den C_s und C_{Min} zu halten und ausreichendes Wachstum zu fördern.^{92,93} Für die Fertigung von per Rotationbeschichtung abgeschiedene Perowskit-Nassfilme wird oft ein sogenannter *Anti-Solvent*-Schritt verwendet, um eine schnelle und kontrollierte Lösemittelextraktion zu erreichen.^{97,98} In dieser Arbeit wird stattdessen hauptsächlich ein Vakuumtrockenschritt zur Extraktion von Lösemitteln verwendet (siehe Abschnitt 3.1.4 und 4.4.4).⁹⁹ Folglich sind neben der Druckzeit, Substrat- und Lösungstemperatur auch der Dampfdruck beziehungsweise Siedepunkte der benutzten Lösemittel für die Kristallisation entscheidend und müssen bei der Formulierung und Optimierung einer Drucktinte und des zugehörigen Druckprozesses berücksichtigt werden.

2.4. Farbe und Farbwahrnehmung

Farbe spielt in vielerlei Hinsicht eine wichtige Rolle in der Solarzellenforschung. So ist die mit Farbe von einstrahlenden Licht verknüpfte Lichtwellenlänge einerseits beispielsweise ausschlaggebend für den maximal erreichbaren Wirkungsgrad einer Solarzellentechnologie. Andererseits kann, wie in Abschnitt 7.1 näher erläutert, die Farbgestaltung von Solarzellen und -modulen gerade in der BIPV ein entscheidendes Kriterium für den kommerziellen Erfolg einer Technologie sein. Da insbesondere letzteres Motivation für einen großen Teil der in dieser Arbeit präsentierten Forschungsergebnisse ist, soll zum besseren Verständnis der Arbeit an dieser Stelle zunächst die komplexe Bedeutung des Begriffs Farbe aufgeschlüsselt und wichtige Grundlagen zur physikalischen Theorie der Farbe, sowie zur biologischen und physikalischen Farbwahrnehmung geschaffen werden.

2.4.1. Definition von Farbe und Farb-Modelle

Der Begriff der Farbe ist allgemein bekannt und schon in der Kindheit eigenen wir uns ein grundlegendes Verständnis davon an, was damit beschrieben werden kann und soll. Tatsächlich ist eine einzelne Definition des Begriffes Farbe jedoch gerade aufgrund dieser allgemeinen Bekanntheit und der vielfältigen Nutzung in verschiedenen Bereichen des alltäglichen Lebens, der Kunst und der Wissenschaft nicht so leicht zu geben. In Enzyklopädien finden sich häufig vielfältige Wortbedeutungen für den Begriff der Farbe.

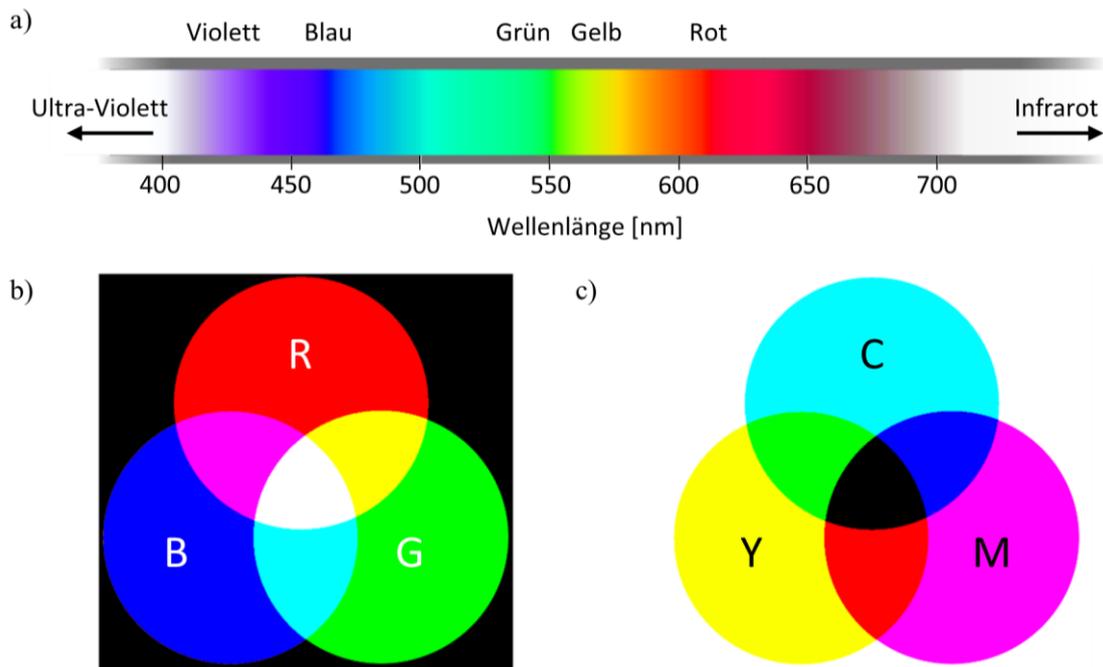


Abbildung 2.15 a) Bereich des sichtbaren Lichts des elektromagnetischen Spektrums und Definition von verschiedenen Farben über die zugehörigen Wellenlängenbereiche. Da die genaue Definition eines zu einer Farbe zuzuordnenden Wellenlängenbereichs sich je nach Quelle unterscheidet, sind diese hier bewusst nicht genauer unterteilt. b) RGB-Modell der additiven Farbmischung. c) CMYK-Modell der subtraktiven Farbmischung.

So kann damit der visuelle Sinneseindruck der Farbigkeit, die Qualitätsunterschiede dieses Sinneseindrucks, die Bezeichnungen für Qualität und Quantität dieser Wahrnehmung, die Lichtfarbe einer Leuchtquelle, Körperfarbe eines Körpers oder ein Farbmittel gemeint sein.¹⁰⁰ Darüber hinaus finden sich in vielen Bereichen wie der Musik, Sprachwissenschaften oder Psychologie noch weitere spezielle Definitionen, die weit über die ursprüngliche Bedeutung der Farbe hinaus gehen. Für diese Arbeit bedienen wir uns der physikalischen Definition der Farbe über das elektromagnetische Spektrum: Elektromagnetische Strahlung ist eine Welle aus gekoppelten elektrischen und magnetischen Feldern. Obwohl die grundlegende Physik dieser elektromagnetischen Wellen mittels derselben fundamentalen Gleichungen beschrieben werden kann, werden sie anhand ihrer Wellenlänge und den damit verbunden unterschiedlichen Wechselwirkungen mit zum Beispiel Materie in ein Spektrum mit einzelnen Bereichen unterteilt. Für die Photovoltaik interessant sind vor allem die Bereiche der Infrarotstrahlung von einigen μm bis etwa 700 nm, des sichtbaren Lichtspektrums von etwa 700 nm bis 400 nm und der Ultra-Violett-Strahlung von etwa 400 nm bis 10 nm.¹⁰¹ Vom menschlichen Auge kann nur der Bereich des sichtbaren Lichtspektrums detektiert werden (siehe Abschnitt 2.4.2). Dabei werden einzelne Abschnitte dieses Spektrums als jeweils unterschiedliche Farben wahrgenommen. In der Physik werden Farben also zunächst einmal als Bereich des elektromagnetischen Spektrums definiert (Abbildung 2.15a). Diese sogenannten Spektralfarben bilden jedoch nur einen kleinen Teil dessen ab, was wir im alltäglichen Leben als Farbeindrücke wahrnehmen. Neben den grundlegenden Farbeindrücken, die durch die Spektralfarben entstehen, existieren noch die Farbeindrücke sogenannter Mischfarben, die durch die Überlagerung der elektromagnetischen Strahlung verschiedener einzelner Spektralfarben entstehen. Zur besseren Klassifizierung werden hier häufig zwei

grundlegende Konzepte der Farbmischung unterschieden: Bei der additiven Farbmischung geht man von einem Grundzustand ohne Lichtstrahlung, was einem schwarzen Farbeindruck entspricht, aus und fügt einzelne Spektralfarben hinzu, um Mischfarben zu generieren (Abbildung 2.15b). Bei der subtraktiven Farbmischung geht man von einem Grundzustand eines breiten Lichtspektrums, was einem weißen Farbeindruck entspricht, aus und erhält die Mischfarben durch Subtraktion einzelner Spektralfarben. Aufgrund ihrer Position im Spektrum werden Rot, Grün und Blau als die Grundfarben der additiven Farbmischung bezeichnet. Umgekehrt werden die Farben Cyan (Weiß ohne Rot), Magenta (Weiß ohne Grün) und Gelb (Weiß ohne Blau) als Grundfarben der subtraktiven Farbmischung bezeichnet. Das Rot-Grün-Blau-Modell (RGB-Modell) der additiven Farbmischung ist vor allem bei der Farbgebung über Emission wie zum Beispiel bei Leuchtdioden und Bildschirmen von Relevanz. Das Cyan-Magenta-Gelb-Modell der subtraktiven Farbmischung ist hingegen insbesondere in der Drucktechnik von Relevanz, da der Farbeindruck nicht-emittierender Oberflächen durch das Zusammenspiel aus reflektiertem und absorbierten oder transmittierten Licht entsteht. Hier tragen also beispielweise absorbierende Pigmente zur Subtraktion von Licht bei und bestimmen so den Farbeindruck. Da ein tief schwarzer Farbeindruck nur über cyan, magenta und gelb färbende Farbtinten nicht leicht zu erreichen ist, wird in der Drucktechnik oft zusätzlich eine schwarze Tinte verwendet und das Modell entsprechend zum Cyan-Magenta-Gelb-Schwarz-Modell (CMYK-Modell, da *yellow* für gelb und *key* für schwarz) erweitert. Häufig wird auch vom Vier-Farben-Modell gesprochen. Im CMYKW-Modell oder Fünf-Farben-Modell wird zusätzlich eine weiße Tinte verwendet.

2.4.2. Farbwahrnehmung und Farbräume

Die hier gewählte Definition einer Farbe über einen Bereich des Lichtspektrums respektive über eine Mischung solcher Spektralfarben beschreibt die physikalische Natur einer Farbe. Wie eine Farbe von uns Menschen wahrgenommen wird und wie sie am besten beschrieben werden kann, sind jedoch weitere wichtige Fragestellungen, die zu beantworten sind, um den Begriff der Farbe zu verstehen. Die menschliche Farbwahrnehmung funktioniert über verschiedenen Sinneszellen im Auge. Zu unterscheiden sind zwei grundlegende Arten dieser Sinneszellen: Das skotopische Sehen, also das Sehen bei Dunkelheit, funktioniert über die sogenannten Stäbchen, das photopische Sehen, also das Sehen bei ausreichender Helligkeit, funktioniert über die sogenannten Zapfen. Die Unterscheidung von Farben ist für Menschen nur beim photopischen Sehen möglich und erfolgt hier über drei voneinander unabhängige Zapfenarten. Diese werden anhand des Maximums ihres Absorptionsspektrums im kurz- (*short*), mittel- (*middle*) und langwelligen (*long*) Bereich des sichtbaren Lichts als S-, M- und L-Zapfen bezeichnet. Die Absorptionsmaxima liegen bei 420 nm, 534 nm und 564 nm, was in etwa den Spektralfarben Blau, Grün und Rot entspricht (Abbildung 2.16a).¹⁰² Wird Licht einer bestimmten Wellenlänge vom Auge detektiert, so wird es durch die unterschiedlichen Zapfenarten entsprechend unterschiedlich stark absorbiert. Die durch die Absorption in den Sinneszellen erzeugten elektrischen Signale werden vom Gehirn als Farbeindruck interpretiert. Die Absorption der M-Zapfen interpretiert das Gehirn dabei gleichzeitig als Helligkeit. Da diese elektrischen Signale jedoch nicht ohne weiteres direkt ausgelesen werden können und die Interpretation im Gehirn je nach Mensch individuell

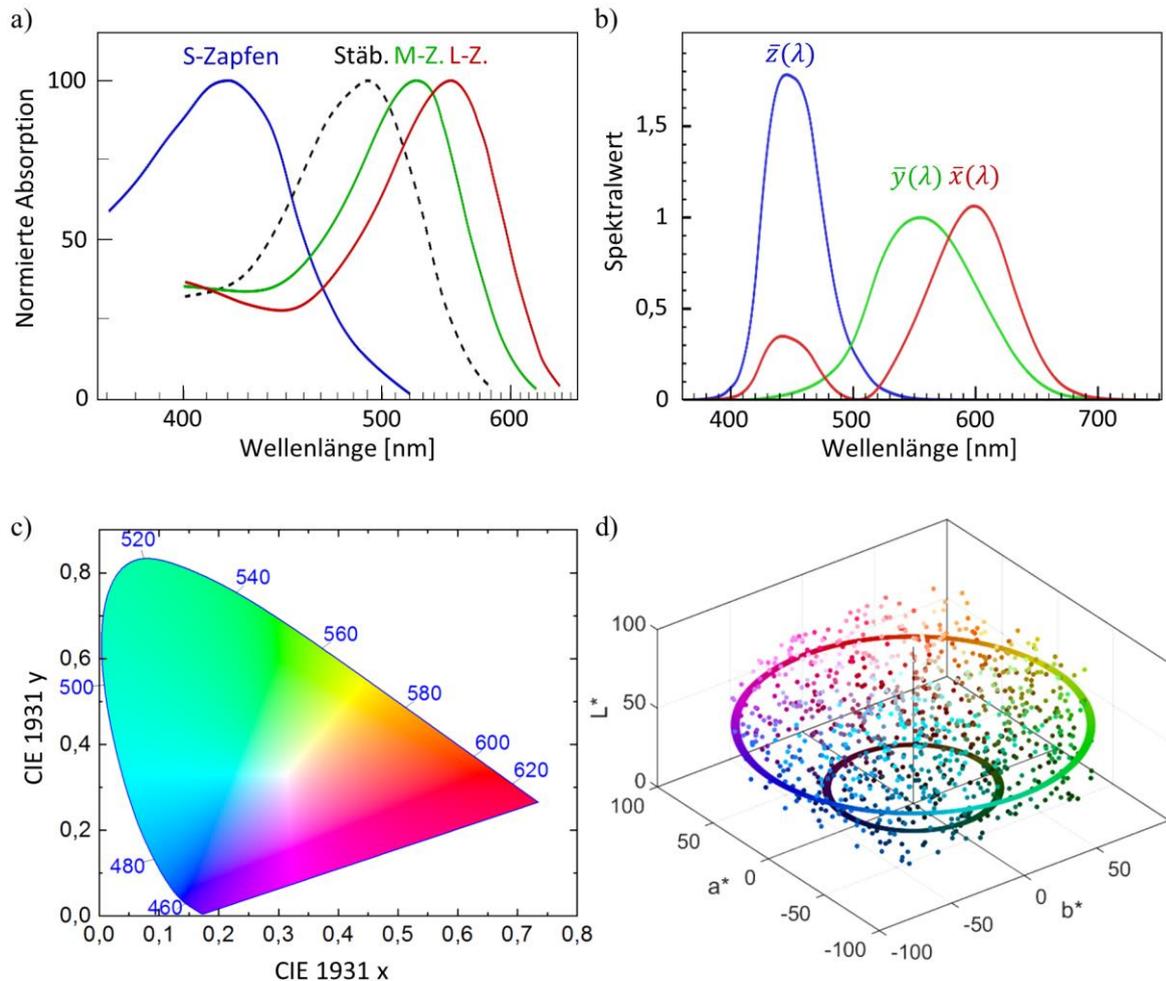


Abbildung 2.16 a) Normierte Absorptionsspektrum der S-, M- und L-Zapfen- sowie Stäbchen-Sinneszellen im menschlichen Auge. b) Farbgleichungsfunktionen $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$ und $\bar{z}(\lambda)$. c) CIE 1931 xy-Diagramm als zweidimensionale Darstellung des CIE 1931 Farbraums. d) Dreidimensionale Darstellung von 1000 zufälligen Tripeln von Farbkoordinaten des CIE Lab Farbraums.

unterschiedlich ausfallen kann, ist die wissenschaftliche Quantifizierung eines Farbeindrucks direkt über das menschliche Auge nicht ohne weiteres möglich. Stattdessen wird sich hier einer indirekten Methode bedient: In Experimenten mit unterschiedlichen Versuchspersonen wurde versucht, ein Triple von Werten zu determinieren, dass die Empfindlichkeit der unterschiedlichen Zapfen für verschieden Spektralfarben möglichst gut und vor allem standardisiert nachstellt. Anhand dieser Experimente formulierte die *Commission Internationale de l'éclairage* (CIE) im Jahr 1931 nicht nur einen sogenannten Standard-Observer, sondern erstmals auch ein Tripel von Funktionen zum Farbgleich. ^{103,104} Diese Funktionen stellen den ersten mathematisch quantifizierbaren und standardisierten Zusammenhang zwischen den Verteilungen der Wellenlängen im elektromagnetischen sichtbaren Spektrum und den physiologisch wahrgenommenen Farben beim menschlichen Farbsehen dar. Während in der ersten Version noch Funktionen angelehnt an die in den Experimenten verwendeten roten, grünen und blauen Lichtquellen formuliert wurden, wurden diese noch im selben Jahr durch lineare Transformationen ersetzt, die einige zusätzliche Anforderungen erfüllen. Eine dieser Anforderungen ist, dass die Funktion, die die mittleren Wellenlängen abbildet, genau mit dem Helligkeitsempfinden des menschlichen Auges übereinstimmt. Die entsprechenden Farbgleichungsfunktionen

werden als $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$ und $\bar{z}(\lambda)$ bezeichnet und finden noch heute Verwendung in der Farbmessung (Abbildung 2.16b).¹⁰³ Durch Integration der spektralen Leistungsverteilung multipliziert mit der entsprechenden Farbgleichfunktion kann ein als Tristimulus bezeichnetes Tripel von Werten X, Y und Z berechnet werden, die einen Farbeindruck eindeutig bestimmen (siehe Abschnitt 3.2.2.3). Der durch diesen Tristimulus aufgespannte Raum wird als CIE 1931 XYZ- oder einfach CIE 1931-Farbraum bezeichnet. Entsprechend können X, Y und Z auch als Farbkoordinaten bezeichnet werden. Da die Farbgleichfunktionen genau so konstruiert sind, dass $\bar{y}(\lambda)$ das Helligkeitsempfinden abbildet, können die drei Koordinaten zu zwei Koordinaten reduziert werden, die unter Kenntnis des Tristimulus-Wertes Y für die Helligkeit ebenfalls einen eindeutig bestimmten Raum aufspannen:

$$x = \frac{X}{X + Y + Z}, y = \frac{Y}{X + Y + Z} \quad (2.38)$$

Ein gemessener Farbeindruck kann somit auf einfache Art und Weise in einem zweidimensionalen Diagramm dargestellt werden (Abbildung 2.16c). Diese CIE 1931 xy-Diagramme finden in vielen auch aktuellen Publikationen, bei denen ein Farbeindruck quantifiziert dargestellt werden soll, Verwendung. In diese Arbeit sollen sie jedoch lediglich als ergänzende Visualisierung verwendet werden, da diese Art der Darstellung nach persönlicher Einschätzung erhebliche Nachteile mit sich führt: Zum einen wurden anhand einer Reihe von neuen Erkenntnissen weitere Farbräume entwickelt. So bilden Abstände zwischen Farbkoordinaten in dem CIE 1931-Farbraum im Allgemeinen beispielsweise nicht die entsprechende Änderung im Farbeindruck ab.^{105,106} Durch eine Transformation des CIE 1931-Farbraums in den CIE 1976 Lab-Farbraums kann eine bessere Korrelation zwischen dem von einem Beobachter wahrgenommenen Farbunterschied und dem Abstand der Farbkoordinaten zu erreicht werden. Zum anderen charakterisiert die zweidimensionale Darstellung einen Farbeindruck wie bereits erwähnt nur unter Kenntnis des Wertes Y als Maß für die Helligkeit vollständig. Wird die Helligkeit des Diagramms nicht entsprechend angepasst, kann die Darstellung über ein CIE 1931 xy-Diagramm sogar irreführend sein. In dieser Arbeit werden gemessene Farbwerte deshalb in einen dreidimensionalen CIE 1976 Lab-Diagramm und dessen zweidimensionalen Projektionen dargestellt (Abbildung 2.16d). Die Koordinate L* des CIE 1976 Lab-Farbraums ist ein Maß für die Helligkeit der Farbe. Die Koordinaten a* und b* beschreiben die Farbwerte auf einer Skala von rot bis grün (a*) und blau bis gelb (b*). Für weiterführende Informationen zur Messung des Farbeindrucks, der Transformation in den CIE 1976 Lab-Farbraum und der Darstellung im CIE 1976 Lab-Diagramm sei an dieser Stelle auf Abschnitt 3.2.2.3 verwiesen.

Kapitel 3

3. Methoden der Fertigung und Charakterisierung

Im folgenden Kapitel werden die experimentellen Grundlagen der Fertigung und Charakterisierung von Perowskit-Solarzellen und den dafür relevanten Schichten vorgestellt. Vorgestellte Aspekte der Fertigung sind die verwendeten Fertigungsmethoden und standardmäßig verwendete Materialien. Zusätzlich wird auch das Layout für in dieser Arbeit präsentierte Perowskit-Solarzellen und -Solarmodule erläutert und einzelne standardisierte Fertigungsschritte beschrieben. Der Charakterisierungsteil dieses Kapitels umfasst eine Erklärung aller wichtiger Methoden, die für die Charakterisierung der Tinte, einzelner Schichten und der kompletten Solarzelle verwendet wurden. Darüber hinaus werden für alle Methoden auch die verwendeten Messaufbauten und damit einhergehenden Parameter beschrieben. Die genaue Beschreibung der Fertigungs- und Charakterisierungsmethoden soll die Reproduktion der in den späteren Kapiteln präsentierten Ergebnisse ermöglichen.

3.1. Fertigung von Perowskit-Photovoltaik

Für die Fertigung von Perowskit-Photovoltaik können eine Vielzahl von Materialien, Methoden zur Materialabscheidung und Layouts verwendet werden. In diesem Abschnitt sollen auf die für diese Arbeit relevanten Fertigungsparameter eingegangen werden. Dabei sollen zunächst grundlegende Fertigungsmethoden erklärt und für deren Durchführung notwendige Geräte spezifiziert werden. Im Anschluss soll speziell auf die Fertigung von Perowskit-Solarzellen eingegangen werden und zunächst das für die experimentellen Grundlagen dieser Arbeit verwendete Layout für Solarzellen und –module beschrieben werden. Die Auflistung von standardmäßig verwendeten Materialien dient der besseren Strukturierung und Übersichtlichkeit der Arbeit. Zuletzt werden standardisierte Fertigungsschritte und Prozessparameter für die Fertigung von Perowskit-Photovoltaik beschrieben. Wird im Verlauf der Arbeit die Fertigung einer Schicht nicht näher beschrieben oder wird nicht auf extern dokumentierte Prozessparameter verwiesen, so folgt sie den hier aufgeführten Fertigungsschritten.

3.1.1. Fertigungsmethoden

Für die Fertigung von Perowskit-Solarzellen und –modulen wie sie in dieser Arbeit präsentiert werden, finden im Wesentlichen drei verschiedene Fertigungsmethoden zur Abscheidung von Material Verwendung. Neben der häufig in der Forschung verwendeten Rotationsbeschichtung sind das der Tintenstrahldruck und verschiedene Verdampfungsprozesse. Im Folgenden soll jede Fertigungsmethode kurz erläutert und die genaue experimentelle Umsetzung sowie damit einhergehende allgemeine Prozessparameter spezifiziert werden.

3.1.1.1. Rotationsbeschichtung

Die Rotationsbeschichtung (englisch *spincoating*) ist eine der grundlegenden Lösungsbasierten Abscheidungsmethoden zur Herstellung dünner Schichten. Für die Rotationbeschichtung werden die zu beschichtenden Substrate auf einem Drehteller platziert. Durch eine passende mechanische oder vakuum-basierte Halterung (englisch *chuck*) wird das Substrat fixiert. Anschließend wird das abzuscheidende Material als Lösung in ausreichender Menge auf das Substrat getropft und der Drehteller mit dem Substrat durch das Rotationsbeschichtungssystem in Rotation versetzt. Aufgrund eines sich einstellenden Gleichgewichts der durch die Rotation hervorgerufenen Zentrifugalkräfte und der Adhäsion zwischen Lösung und Substrat wird die Materiallösung gleichmäßig auf dem Substrat verteilt. Das Gleichgewicht kann dabei durch die Beschleunigung, Enddrehzahl und gesamte Drehzeit verschoben werden, so dass je nach Wahl zusätzlich Lösung vom Substrat geschleudert wird. Dies erlaubt die präzise und reproduzierbare Einstellung der Schichtdicke des auf dem Substrat verbleibenden Flüssigkeitsfilms. In dieser Arbeit sind die Parameter für Rotationsbeschichtungsschritte als Tripel (Enddrehzahl in $U \text{ min}^{-1}$, Zeit in s, Beschleunigung in $U \text{ min}^{-1} \text{ s}^{-1}$) dokumentiert. Für diese Arbeit wurden unterschiedlich Rotationbeschichtungssysteme verwendet, die hier aufgrund der sehr ähnlichen Funktionsweise nicht näher spezifiziert werden. Abschließend ist zu erwähnen, dass die Rotationsbeschichtung überwiegend im Labormaßstab eingesetzt, da der Prozess nur

bedingt skalierbar und durch einen hohen Materialverlust gekennzeichnet ist. Gleichzeitig ist die Rotationsbeschichtung, gemessen an Publikationen denen der Fertigungsmethode zugrunde liegt, immer noch die am meisten verbreitete Fertigungsmethode für Perowskit-Photovoltaik.¹⁹ Fertigungsprozesse die Rotationsbeschichtungsschritte involvieren sind in der Regel nicht ohne weiteres skalierbar und sollen in dieser Arbeit wenn möglich durch skalierbare Methoden ersetzt werden.

3.1.1.2. Tintenstrahldruck

Die Definition der Tintenstrahldrucktechnologie, ihr Funktionsprinzip und die mit dem Tintenstrahldruckprozess einhergehenden Herausforderungen ist bereits ausführlich in Abschnitt 2.3 gegeben. An dieser Stelle soll der Fokus deshalb auf das für den Tintenstrahldruck benötigte Equipment, sprich dem Tintenstrahldrucksystem, liegen. Für alle in dieser Arbeit beschriebenen Druckprozesse wurde ein PixDro LP50 Tintenstrahldrucker der Firma Meyer Burger (inzwischen vertrieben durch Süss Microtec¹⁰⁷) verwendet (Abbildung 3.1a). Dieser Drucker bietet die Möglichkeit für die Verwendung unterschiedlicher Druckköpfe. Standardmäßig fanden in dieser Arbeit DMC-11610 Druckköpfe der Firma Dimatix Verwendung (Abbildung 3.1b).^{79,108} Diese leicht austauschbaren und vergleichsweise günstigen Druckköpfe besitzen 16 individuell über das PixDro-Tintenstrahldrucker ansteuerbare Düsenöffnungen mit einem Durchmesser von etwa 21,5 μm und einem Abstand von 254 μm zwischen den einzelnen Öffnungen. Das nominell abgeschiedene Tropfenvolumen ist 10 pL pro Einzeltropfen. Laut Herstellerangaben lassen sich damit Strukturen bis zu einer Größe von minimal 40 μm bei einer reproduzierbaren Abscheidungsgenauigkeit von $\pm 25 \mu\text{m}$ (bei erneutem Alignment) drucken. Die gewählte Druckauflösung wird über die Winkelausrichtung des Druckkopfes relativ zur Druckrichtung eingestellt und ist maximal 5080 dpi. Die maximale Druckfrequenz ist 80 kHz. Der Druckkopf ist auf 70°C heizbar. Der Drucktisch als Unterlage für das Substrat ist ebenfalls heizbar (bis circa 60°C). Die Ansteuerung des Druckkopfes erfolgt über die Software des PixDro-Druckers. Beim Flächendruck wird der Druckkopf entlang einer Schiene in x-Richtung (parallel zur Druckerfront) und der Drucktisch in y-Richtung (senkrecht zur Druckerfront) verfahren. Das Drucksystem verfügt über zwei mikroskopisch auflösende Kamerasysteme, die einerseits zur Beobachtung des

a)



b)



Abbildung 3.1 a) Fotografie eines Meyer Burger PixDro LP50.¹⁰⁷ b) Fotografie eines Dimatix DMC-11610 Druckkopfes (unten) mit zugehörigem Tintenreservoir (oben).¹⁰⁸

Drucktisches und andererseits durch stroboskopisch Beleuchtung zur Tropfenanalyse genutzt werden können. Ideale Drucktinten haben eine Viskosität im Bereich von 1×10^{-2} bis $1,2 \times 10^{-2}$ Pa·s und eine Oberflächenspannung im Bereich von 0,028 bis 0,033 N/m. Theoretisch sind laut Herstellerangaben jedoch Tinten mit Viskosität beziehungsweise Oberflächenspannung bis maximal 3×10^{-2} Pa·s beziehungsweise 0,07 N/m druckbar.⁸⁰

3.1.1.3. Physikalische Gasabscheidung

Als physikalische Gasphasenabscheidung (auch abgekürzt als PVD von englisch *physical vapour deposition*) bezeichnet die Bildung eines kondensierbaren Dampfes durch physikalische Mechanismen und die anschließende Abscheidung dieses Materials auf einem Substrat als dünne Schicht oder Beschichtung. Die physikalische Gasabscheidung umfasst eine Vielzahl von verschiedenen Verfahren wie thermisches Verdampfen, Laserstrahlverdampfen oder Kathodenerstäubung. Allen gemein ist, dass sie in vakuumbasiert sind, das heißt normalerweise in einer Kammer bei Unterdruck betrieben werden. Für diese Arbeit fanden im Wesentlichen drei verschiedene PVD-Prozesse Verwendung, die im Folgenden kurz erläutert und spezifiziert werden sollen. Für tieferegehende Information sei auf weiterführende Literatur zum Beispiel von Gudmundsson *et al.*¹⁰⁹ verwiesen, die auch als Grundlage für diesen Abschnitt herangezogen wurde.

Thermisches Verdampfen (Widerstandsverdampfen):

Je nach Definition ist der Begriff des thermischen Verdampfens relativ weit gefasst und umfasst neben dem sogenannten Widerstandsverdampfen, wie sie hier gemeint ist, auch andere Verdampfungsprozesse bei denen das Material aufgeschmolzen wird. Beispiele sind das Elektronenstrahlverdampfen oder das Laserstrahlverdampfen. Wird in dieser Arbeit von thermischem Verdampfen gesprochen, so ist stets das Widerstandsverdampfen gemeint. Das Widerstandsverdampfen ist eines der ersten und einfachsten Verfahren zur Abscheidung von Dünnschichten. Bei diesem Verfahren werden die Verdampfungsprodukte in ein Schiffchen oder einen Tiegel aus einem hochschmelzenden Metall wie Tantal oder Wolfram gegeben, und erhitzt, indem ein starker Strom das Schiffchen oder eine den Tiegel umschließende Metallspule durchfließt. Die Verdampfungsrate ist in der Regel proportional zur Verdampfungstemperatur und wird häufig durch in der Verdampfungskammer angebrachte Schwingquarze gemessen. Für diese Arbeit wurde eine Verdampfungsanlage des Modells Vactec Coat 320 von der Firma Vactec B.V. verwendet. Der thermische Aufdampfprozess wird bei einem Hochvakuum von circa 1×10^{-6} mbar gestartet. Der in der Vakuumkammer befindliche Probenhalter wird während des Dampfens rotiert, um eine möglichst gleichmäßige Materialabscheidung zu gewährleisten. Die Strukturierung der aufgedampften Schicht erfolgt standardmäßig über Schattenmasken.

Elektronenstrahlverdampfen:

Das Elektronenstrahlverdampfen wird häufig dem thermischen Verdampfen zugeordnet. Anders als bei dem bereits erwähnten Widerstandsverdampfen wird das zu verdampfende Material beim Elektronenstrahlverdampfen nicht komplett, sondern nur teilweise geschmolzen. Dazu wird Heizenergie in Form der kinetischen Energie eines Hochstrom-Elektronenstrahls auf die Oberseite des Verdampfers aufgebracht. Dieser schmilzt nur einen kleinen Bereich auf der Oberseite des zu verdampfenden Materials, das häufig als Target bezeichnet wird, auf. Dieser kleine Bereich wird weit über den Schmelzpunkt hinaus erhitzt,

während die Temperatur des größten Teils des Ausgangsmaterials viel niedriger ist. Dadurch können einerseits auch hochschmelzende Materialien verdampft, andererseits aber auch durch den fehlenden Grenzflächenkontakt des schmelzenden Materials zu beispielsweise dem Tiegel Verunreinigungen vermieden werden. Für das Elektronenstrahlverdampfen in dieser Arbeit wird ein gloveboxintegriertes System der Firma Angstrom Engineering Inc verwendet. Der Abstand zwischen Probenhalter und Aufdampfquelle beträgt standardmäßig etwa 60 cm. Die zu beschichtenden Substrate können während der Abscheidung aktiv gekühlt werden.

Kathodenzerstäubung (Sputtern):

Die Kathodenzerstäubung, auch Sputterprozess oder einfach Sputtern genannt, ist ein effektives Verfahren für die kontrollierte Abscheidung von dünnen Materialschichten. Der Hauptunterschied zur Verdampfung besteht dabei darin, dass das abzuscheidende Material nicht geschmolzen wird, sondern einzelne Atome aus einem Festkörper, dem Target, durch den Beschuss mit energiereichen Ionen herausgelöst werden und in die Gasphase übergehen. Das ionisierte Arbeitsgas ist in der Regel ein Edelgas wie zum Beispiel Argon. Das Sputtern, also das Abtragen des Materials von der Target-Kathode, entsteht durch Kollisionskaskaden von Ionen. Die Energieverteilung der frei werdenden Atome folgt dabei einer Thompson-Verteilung. Um eine möglichst effiziente Materialabscheidung zu gewährleisten wird, sollte der Abstand zwischen Target und Substrat vergleichsweise klein (unter 30 cm) und der Gasdruck in der Sputterkammer nicht größer als 10^{-4} mbar sein. Für diese Arbeit wurde Sputteranlage des Modells Pro Line PVD 75 der Firma Kurt J. Lesker Company verwendet.

3.1.2. Layout für Solarzellen und -module

Für kommerziell erhältliche Solarzellen und -module findet sich eine Vielzahl von technischen Umsetzungen, die sich zum Beispiel in der Größe der photoaktiven Fläche, der Anordnung der Elektrodenkontaktierungen oder im Fall von Modulen der Verschaltung von einzelnen Solarzellen unterscheiden können. Für diese Arbeit sind die Solarzellen standardmäßig nach einem für die Forschung optimierten Layout gefertigt. Für die Fertigung von Solarzellen werden Glassubstrate mit einer Fläche von $A_{\text{Substrat}} = 16 \times 16 \text{ mm}^2$ verwendet. Das Glassubstrat ist mit zwei 3,5 mm breite Frontelektroden (standardmäßig ITO) beschichtet (Abschnitt 3.1.4). Die aktiven Schichten der Solarzelle, also der Absorber und die selektiven Ladungsträgertransportschichten, werden standardmäßig auf einer Fläche von $A_{\text{Druck}} = 11 \times 11 \text{ mm}^2$ abgeschieden. Zum Abschluss wird eine strukturierte Rückelektrode (standardmäßig Gold) mit 3 mm breiter Streifenstruktur aufgebracht. Durch den gezielten Überlapp der strukturierten Front- und Rückelektrode werden pro Substrat vier voneinander separierte Solarzellen mit einer aktiven Fläche von jeweils $A_{\text{Solarzelle}} = 3,5 \times 3 \text{ mm}^2 = 10,5 \text{ mm}^2$ definiert (Abbildung 3.2a). Die kleine Substrat-, Druck- und Aktivfläche ermöglicht die Fertigung einer für die statistische Aussagekraft von Ergebnissen erforderliche großen Zahl von Solarzellen bei möglichst geringem Materialverbrauch. Die Unterteilung des Substrats in vier separate Solarzellen ermöglicht nicht nur materialeffizienteres Arbeiten, sondern erlaubt es lokale Unterschiede und damit zum Beispiel Inhomogenitäten über den Verlauf der aktiven Fläche zu erkennen. Da sich eine aktive Solarzellenfläche von $10,5 \text{ mm}^2$ nicht zur Demonstration der

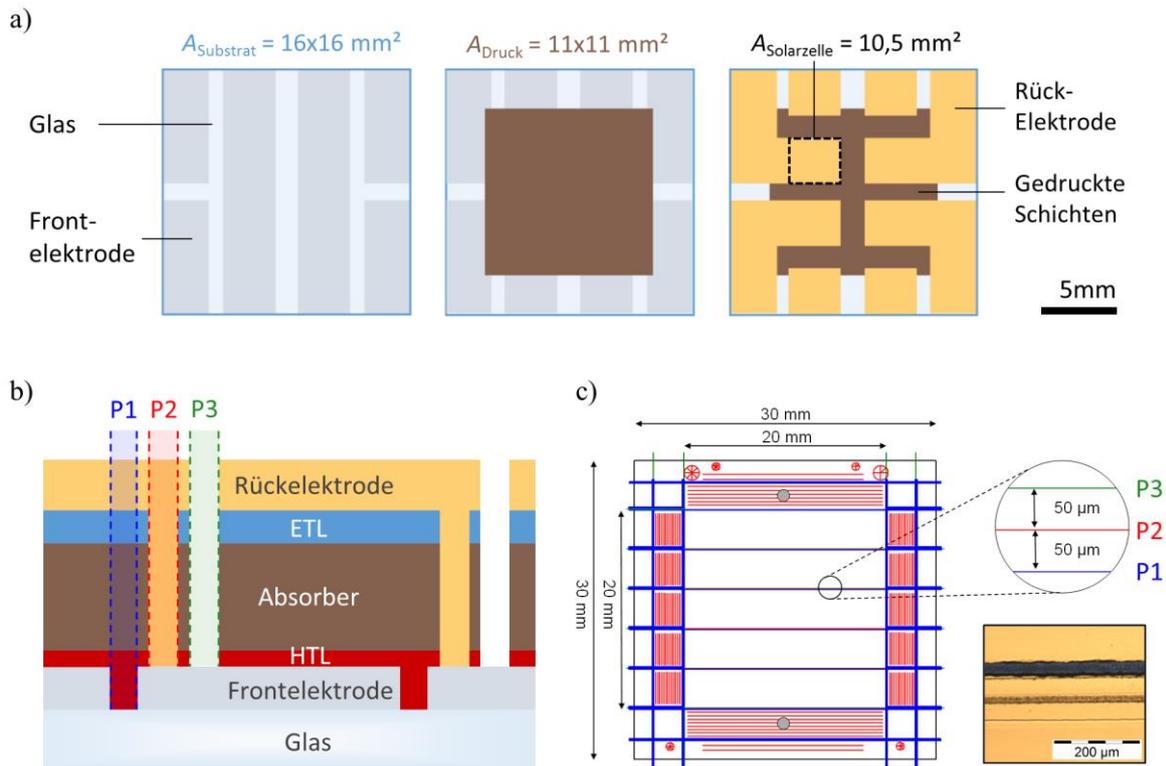


Abbildung 3.2 a) Schematische Darstellung (Draufsicht) des standardmäßig verwendeten Layouts für Solarzellen: Als Substrat wird ein $16 \times 16 \text{ mm}^2$ großes Glassubstrat mit vorstrukturierten Frontelektrode verwendet (links). Darauf werden die aktiven Schichten, selektive Ladungsträgertransportschichten und Absorber, auf einer Fläche von $11 \times 11 \text{ mm}^2$ prozessiert (mittig). Durch eine strukturierte Rückelektrode werden vier aktive Flächen mit jeweils $10,5 \text{ mm}^2$ definiert (rechts). b) Schematische Darstellung (Querschnitt) der Verschaltung von mehreren Solarzellen zu einem Solarmodul durch die P1-, P2- und P3-Strukturierungslinien. c) Plan der Strukturierungslinien des in dieser Arbeit verwendeten Modullayout. Adaptiert von Ritzer *et al.*¹¹⁰

Skalierbarkeit des Fertigungsprozesses eignet, werden in dieser Arbeit zusätzlich Solarmodule präsentiert. Für die Verschaltung mehrerer Solarzellen zu einem Solarmodul benötigt es verschiedene Strukturierungslinien. Standardmäßig werden Layouts mit einer P1-Linie, die die Frontelektrode strukturiert, einer P2-Linie, die die Kontaktierung der Frontelektrode ermöglicht, und eine P3-Linie, die die Rückelektrode strukturiert, verwendet (Abbildung 3.2b). Für die in dieser Arbeit präsentierten Solarmodule wurde ein von David Ritzer entworfenes Modullayout mit Laser-geschriebenen Strukturierungslinien verwendet. Dabei wird eine auf einem $A_{\text{Modul,Substrat}} = 30 \times 30 \text{ mm}^2$ gedruckte Fläche so strukturiert, dass fünf seriell verschaltete Solarzellen mit einer aktiven Fläche von jeweils $A_{\text{Modul,Einzelzelle}} = 4 \times 20 \text{ mm}^2$ definiert werden. Die aktive Fläche des gesamten Moduls ist entsprechend $A_{\text{Solarmodul}} = 20 \times 20 \text{ mm}^2 = 4 \text{ cm}^2$. Die aktive Fläche ist jedoch aufgrund der durch die Strukturierungslinien erzeugten nicht-aktiven Fläche (Breite P1 bis P3) um den sogenannten geometrischen Füllfaktor reduziert. Bei dem hier verwendeten Modullayout kann ein hoher geometrischer Füllfaktor von 96% erreicht werden. Weitere Informationen zum verwendeten Modullayout findet sich in der zugrundeliegenden Publikation von Ritzer *et al.*¹¹⁰

3.1.3. Standardmäßig verwendete Materialien

Für die Fertigung von Perowskit-Solarzellen wird eine Vielzahl von unterschiedlichen Chemikalien benötigt. Um die Übersichtlichkeit dieser Arbeit zu erhöhen, aber auch um die zukünftige Reproduzierbarkeit der präsentierten Ergebnisse, so weit möglich, zu gewährleisten, sollen an dieser Stelle einige dieser Chemikalien mitsamt verwendeter Abkürzung und dem Hersteller aufgelistet werden. Hierbei soll sich an dieser Stelle auf die Chemikalien beschränkt werden, die für diese Arbeit standardmäßig Verwendung gefunden haben. An entsprechenden Stellen der Arbeit werden zusätzlich verwendete Chemikalien gesondert eingeführt.

Tabelle 3.1 Übersicht über in dieser Arbeit für die Fertigung von Perowskit-Solarzellen standardmäßig verwendeten Materialien, in dieser Arbeit verwendeter Abkürzungen für die Materialien, den Hersteller und gegebenenfalls zusätzlichen Anmerkungen zur genaueren Spezifikation. Fanden Materialien unterschiedlicher Hersteller Verwendung, so ist der Hersteller mit dessen Material, die besten Ergebnisse erzielt werden konnten fett markiert. Hersteller sind jedoch nur dann aufgelistet, wenn die Verwendung der entsprechenden Materialien zu vergleichbaren Ergebnissen geführt haben.

| Material | Abkürzung | Hersteller | Spezifikation |
|---|-------------------|------------------------------|---|
| Substrate | | | |
| Indium-Zinn-Oxid beschichtetes Glas | ITO-Glas | Luminescence Technology | CAS: 50926-11-9 |
| Perowskit-Präkursorsalze | | | |
| Bleibromid | PbBr ₂ | TCI ; Alfa Aesar | CAS: 10031-22-8 99,99% Reinheit |
| Bleiodid | PbI ₂ | TCI ; Alfa Aesar | CAS: 10101-63-0 99,99% Reinheit |
| Cäsiumiodid | CsI | Alfa Aesar | CAS: 7789-17-5 99,999% Reinheit |
| Formamidiniumiodid | FAI | Greatcell solar | CAS: 879643-71-7 |
| Methylammoniumbromid | MABr | Greatcell Solar | CAS: 14965-49-2 |
| Materialien für Ladungsträger-transportsschichten und Elektroden | | | |
| Bathocuproin | BCP | Luminescence Technology Corp | CAS: 4733-39-5 99,5% Reinheit |
| C ₆₀ -Fulleren | C ₆₀ | Alfa Aesar | CAS: 99685-96-8 98% C ₆₀ , 2% C ₇₀ |

| | | | |
|--|----------------------|------------------------------|--|
| Gold | Au | Junker Edelmetalle | CAS: 7440-57-5 |
| Lithiumbis-(trifluormethansulfonyl)imid | LiFs | Sigma Aldrich; Merck | CAS: 90076-65-6 |
| Nickelacetattetrahydrat | NiAc | Sigma-Aldrich | CAS: 6018-89-9 99,995% Reinheit |
| [6,6]-Phenyl-C61-buttersäure-methylester | PCBM | Solenne BV | CAS: 160848-22-6 99,5% Reinheit |
| (N2,N2,N2',N2',N7,N7,N7',N7'-octakis(4-Methoxyphenyl)-9,9')-Spirobi[9H-Fluoren]-2,2',7,7'-Tetramin | Spiro-OMeTAD | Luminescence Technology Corp | CAS: 207739-72-8 |
| Zinnoxid (Nanopartikel) | SnO ₂ -np | Alfa Aesar | CAS: 18282-10-5 15% in H ₂ O |
| Lösemittel | | | |
| 1-Butanol | | Sigma Aldrich | 98% Reinheit |
| Chlorbenzol | CB | Sigma Aldrich; Merck | CAS: 108-90-7 99,8% wasserfrei |
| (N,N)-Dimethylformamid | DMF | Merck; Sigma Aldrich | CAS: 68-12-2, 99,8% wasserfrei |
| Dimethylsulfoxid | DMSO | Merck | CAS: 67-68-5 99,7% Reinheit |
| Ethanol | | Bernd Kraft | CAS: 67-17-5 99,8% wasserfrei |
| γ-butyrolacton | GBL | Merck; Sigma Aldrich | CAS: 96-48-0 99% Reinheit |

3.1.4. Standardisierte Fertigungsschritte

Die Entwicklung und Optimierung einzelner Prozesse und die Auswahl der verwendeten Materialien zur Fertigung von tintenstrahlgedruckten Perowskit-Solarzellen sind als grundlegende Ergebnisse dieser Arbeit anzusehen und entsprechend in den nachfolgenden Ergebniskapiteln beschrieben. Einzelne der verwendeten Fertigungsschritte und Materialien sind jedoch standardisiert, teilweise aus anderen Fertigungsprozessen übernommen und wurden im Verlauf der experimentellen Arbeit immer wieder verwendet. Im Folgenden soll eine kurze Auflistung dieser standardisierten Fertigungsschritte und Materialien erfolgen.

Glassubstrate mit transparenter ITO-Elektrode:

Standardmäßig werden für die Perowskit-Solarzellen 16×16 mm² große Glassubstrate mit 140 nm dicker, vorstrukturierter ITO-Beschichtung (siehe Abschnitt 3.1.2) verwendet.

Diese werden als 64×64 mm² große Glassubstrate erworben und auf die entsprechenden Maße zugeschnitten. Der Flächenwiderstand der transparenten ITO-Elektrode ist mit 15 Ω □⁻² angegeben und geprüft. Standardmäßig werden die Glassubstrate direkt vor Beginn der Solarzellenfertigung jeweils für 10 Minuten in Bechergläsern mit Aceton und Isopropanol in einem Ultraschallbad gespült. Anschließend werden sie 3 Minuten lang mit einem Sauerstoffplasma behandelt.

Zinnoxid (rotationsbeschichtet) als frontseitige Elektronentransportschicht:

Für Solarzellen in der *nip*-Architektur wird standardmäßig eine frontseitige ETL aus Zinnoxid (SnOx) auf die gereinigten ITO-Glassubstrate aufgebracht. Diese wird aus einer Präkursorlösung, bestehend aus einer wässrigen kolloidalen Dispersion von SnO₂-Nanopartikeln mit 15 Gew.-% verdünnt in deionisiertem Wasser auf eine Konzentration von 2,5 Gew.-%, prozessiert. Dies geschieht über einen Rotationsbeschichtungsschritt (4000 U min⁻¹, 30 s, 1000 U min⁻¹ s⁻¹). Der Flüssigkeitsfilm wird für 30 Minuten bei 250 °C getempert. Die resultierende SnOx-Schicht ist etwa 20 nm dick.

Spiro-OMeTAD (rotationsbeschichtet) als rückseitige Lochtransportschicht:

Für Solarzellen in der *nip*-Architektur wird standardmäßig Spiro-OMeTAD auf den Perowskit-Absorber prozessiert. Die dafür benötigte Präkursorlösung enthält 80 mg Spiro-OMeTAD gelöst in 1 mL Chlorbenzol, sowie die Zusätze 17,5 µl Lithiumbis-(trifluormethansulfonyl)imid gelöst in Acetonitril mit einer Konzentration von 520 mg ml⁻¹ und 28,5 µl 4-tert-Butylpyridin. Die Präkursorlösung wird in einem Rotationsbeschichtungsschritt (4000 U min⁻¹, 30 s, 1000 U min⁻¹ s⁻¹) aufgebracht. Zum Zwecke der Sauerstoffdotierung werden die mit Spiro-OMeTAD beschichteten Proben für ungefähr 12 Stunden an trockener Luft (Luftfeuchtigkeit circa 25 %) gelagert.

C₆₀ und BCP (aufgedampft) als rückseitige Elektronentransportschicht:

Für Solarzellen in der *pin*-Architektur wird standardmäßig eine Doppelschicht von C₆₀-Fulleren (C₆₀) und Bathocuproin (BCP) auf den Perowskit-Absorber prozessiert. Dabei wird zunächst C₆₀ (Alfa Aesar) thermisch mit einer Schichtdicke von 25 nm aufgedampft. Im Anschluss wird BCP (Luminescence Technology Corp.) mit einer Schichtdicke von 3 nm aufgedampft. Für beide Dampfprozesse wird eine Spectros-Anlage der Firma Kurt J. Lesker Company verwendet. Die Abscheiderate für beide Materialien beträgt etwa 0,03 nm s⁻¹.

Gold (aufgedampft) als rückseitige Elektrode:

In sowohl *nip*- als auch *pin*-Architektur wird standardmäßig Gold als rückseitiges Elektrodenmaterial verwendet. Dafür werden per thermischem Verdampfen 60 beziehungsweise 75 nm dicke Goldschichten aufgebracht. Durch die Verwendung von Schattenmasken entsteht das in Abschnitt 3.1.2 beschriebene Elektroden- beziehungsweise Solarzellenlayout mit vier Solarzellen der Größe 10,5 mm² pro Glassubstrat.

3.2. Charakterisierung von Perowskit-Tinten, -Dünnschichten und -Photovoltaik

In diesem Abschnitt sollen die Methoden aber auch experimentellen Aufbauten, die für die Charakterisierung von Perowskit-Tinten, -Dünnschichten und -Photovoltaik in dieser Arbeit genutzt werden, beschrieben werden. Dabei soll entsprechend auf fluidspezifische, optische, morphologische und chemische, sowie elektrische Charakterisierungsmethoden eingegangen werden. Einige der im Folgenden vorgestellten Methoden können dabei nicht nur einer Art der Charakterisierung zugeordnet werden, sondern mehreren. Hierbei soll versucht werden die Methoden mehr der damit charakterisierten Größe als nur dem grundlegenden Messprinzip zuzuordnen. Zusätzlich werden kurz die in dieser Arbeit verwendeten statistischen Auswertungsmethoden, sowie die entsprechende Darstellung der Ergebnisse erläutert.

3.2.1. Fluidspezifische Charakterisierung

Unter dem Begriff der fluidspezifischen Charakterisierung sind in dieser Arbeit alle Charakterisierungsmethoden zusammengefasst, die das physikalische Verhalten von in dieser Arbeit verwendeten Flüssigkeiten beschreiben. Dies umfasst zum einen alle fluiddynamischen Eigenschaften, die maßgeblich für die Strömungen innerhalb eines Flüssigkeitsfilms verantwortlich sind (vergleiche Abschnitt 2.3.6 und 2.3.7), zum anderen aber auch allgemeine Eigenschaften von Flüssigkeiten wie das Löslichkeitsvermögen (vergleiche Abschnitt 2.3.4). Die hier präsentierten fluidspezifischen Charakterisierungsmethoden werden primär zur Bestimmung der Druckbarkeit, Benetzung und Trocknung der Perowskit-Tinte benötigt.

3.2.1.1. Bestimmung der Löslichkeit

Die Löslichkeit eines Materials in einem Lösemittel oder einem Lösemittelsystem kann nach Abschnitt 2.3.4 durch die Bestimmung der zugehörigen Hansen-Parameter theoretisch vorhergesagt werden. Für viele gängige Lösemittel sind die Hansen-Parameter bereits in der Literatur tabelliert.⁷¹ Zur Ermittlung von bisher unbekanntem Hansen-Parameter muss jedoch zunächst eine Löslichkeitsstudie durchgeführt werden. Bei dieser wird versucht das zu untersuchende Material in einer möglichst großen und, in Hinsicht auf die polaren, dispersen und Wasserstoffbrückenbindung-spezifischen Wechselwirkungen, möglichst vielfältigen Auswahl an Lösemitteln zu lösen. Für jedes Lösemittel wird die Löslichkeit qualitativ festgehalten (0 = löst das Material nicht, 1 = löst das Material). Für die lösenden Lösemittel wird über eine Minimierung der Betragsquadrate der Abweichung der Hansen-Parameter zu einem zunächst unbekanntem gemeinsamen Punkt im Hansen-Parameterraum eben dieser bestimmt. Der so ermittelte Punkt ist der Mittelpunkt der Löslichkeitssphäre des Materials und definiert somit dessen Hansen-Parameter. Der Radius der Löslichkeitssphäre wird dann durch den größten Betrag des Vektors zu den Hansen-Parametern der lösenden Lösemittel bestimmt. Für eine geringe Zahl an Lösemitteln kann diese Rechnung per Hand durchgeführt werden. Zur Überprüfung der Ergebnisse und

Rechnungen für eine große Zahl an Lösemitteln wurden für diese Arbeit die von Hansen, Abbot und Yamamoto entwickelte HSPiP-Software verwendet, die die Löslichkeitssphäre mit einem iterativen Algorithmus berechnet.

3.2.1.2. Viskositätsmessung

Die Druckbarkeit einer Tinte wird nach Abschnitt 2.3.5 maßgeblich durch ihre Viskosität μ mitbestimmt. Dabei ist zu beachten, dass die Viskosität im Allgemeinen keine konstante, sondern dynamisch mit der sogenannten Scherrate veränderliche physikalische Größe ist. Da die Scherrate die Veränderung der Flussgeschwindigkeit beschreibt, ist sie in einem dynamischen Prozess wie dem Tintenstrahlendruck, bei dem je nach Druckfrequenz mehrere 1000-mal pro Sekunde die Flussgeschwindigkeit geändert wird, sehr groß. Ändert sich die Viskosität mit steigender Scherrate nicht, spricht man von einem Newtonschen Fluid, andernfalls von einem pseudoplastischen (μ nimmt ab) oder dilatanten (μ nimmt zu) Fluid. Zur Bestimmung der Druckbarkeit muss also die dynamische Viskosität auch bei hohen Scherraten bestimmt werden.

In dieser Arbeit wurde dazu ein RheoSense Mikrofluid-Rheometer der Firma m-Vroc verwendet. Bei einem solchen Mikrofluidik-Rheometer wird das zu untersuchende Fluid bei unterschiedlichen Geschwindigkeiten, und damit unterschiedlicher Scherrate, automatisiert durch einen Kanal mit definierter Geometrie gepresst. Dabei wird über einen im Kanal befindlichen Drucksensor die auftretende Druckdifferenz Δp zwischen Anfang und Ende des Kanals gemessen. Da durch den automatisierten Prozess das durch den Kanal gepresste Flüssigkeitsvolumen V und die dafür benötigte Zeit t bekannt ist, kann über das Hagen-Poiseuille-Gesetz die dynamische Viskosität des untersuchten Fluids bestimmt werden:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\pi r^4 \Delta p}{8 L \mu} \quad (3.1)$$

Hierbei ist r der Innenradius und L die Länge des Kanals. Ein Vorteil des hier verwendeten Mikrofluid-Rheometers gegenüber anderen Rheometertechnologien ist, dass hier hohe Scherraten bis zu 10^{-6} s^{-1} erreicht werden können. Damit kann die Viskosität auch bei für den tintenstrahlendruck relevanten Scherraten bestimmt werden. Gleichzeitig ermöglicht eine zum Messaufbau gehörende externe Wasserkühlung und -heizung die Messung der Viskosität bei erniedrigten und erhöhten Temperaturen. Dies ermöglicht auch eine Abschätzung der Druckbarkeit beziehungsweise des fluiddynamischen Verhaltens von Tinten bei erniedrigten oder erhöhten Temperatur.

3.2.1.3. Pendant-Drop-Methode zur Bestimmung der Oberflächenspannung

Um die Oberflächenspannung einer unbekanntes Flüssigkeit zu bestimmen, kann die sogenannte Pendant-Drop-Methode verwendet werden.^{111,112} Dabei wird ein einzelner an einer Kanüle hängender Tropfen der Flüssigkeit untersucht. Bedingt durch die Oberflächenspannung sowie des aufgrund der Schwerkraft wirkenden hydrostatischen Drucks verformt sich der Tropfen. Der Zusammenhang zwischen Druckdifferenz und Form des Tropfens kann dabei durch die Young-Laplace Gleichung für eine beliebig gekrümmte Fläche beschrieben werden zu:

$$\Delta p = \sigma_{FG} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (3.2)$$

Dabei entspricht Δp der Druckdifferenz zwischen Tropfen und umgebender Phase und r_1 beziehungsweise r_2 zwei verschiedenen Krümmungsradien des Tropfens. Diese entstehen da die Form des Tropfens aufgrund des hydrostatischen Drucks von der idealen Kugelform abweicht und sich eine charakteristische Birnenform ausbildet. Durch die Höhenabhängigkeit des hydrostatischen Drucks gilt für den sogenannten Laplace-Druck entlang der z-Achse des Tropfens:

$$\Delta p(z) = \Delta p_0 + \Delta \rho g z \quad (3.3)$$

Über den Grad der Abweichung von der Kugelform lässt sich bei bekannter Dichte der Flüssigkeit die Oberflächenspannung des Tropfens ermitteln. Rechnerisch geschieht dies durch Gleichsetzen der Gleichungen (3.2) und (3.3). Durch Transformation in Zylinderkoordinaten, kann ein numerisch lösbares System von drei Differentialgleichungen zur Lösung dieser Gleichung formuliert werden.¹¹²

Für die praktische Durchführung der Pendant-Drop-Methode zur Bestimmung der Oberflächenspannung für diese Arbeit wird ein Krüss DSA 100 Tropfenkonturanalysesystem verwendet. Die numerische Bestimmung der Oberflächenspannung erfolgt dabei direkt durch die systemeigene Software.

3.2.1.4. Kontaktwinkelmessung zur Bestimmung der Oberflächenenergie

Wie in Abschnitt 2.3.6 beschrieben resultiert aus den unterschiedlichen Oberflächenenergien von Substrat und darauf abgeschiedener Flüssigkeit ein spezifischer Kontaktwinkel, der sich bei Kenntnis eben dieser Oberflächenenergien vorhersagen lässt. Umgekehrt ist es aber in der Praxis häufig von größerem Interesse, und vor allem experimentell leichter realisierbar, den Kontaktwinkel einer Flüssigkeit zu messen und daraus Oberflächenenergien zu berechnen. Auch dies ist möglich. Die passende Methode und das zugrundeliegende Modell wurde von Fowkes¹¹³ entwickelt und später von Owens, Wendt,¹¹⁴ Rabel¹¹⁵ und Kaelble¹¹⁶ zum heute standardmäßig verwendeten OWRK-Modell beziehungsweise der OWRK-Methode weiterentwickelt.¹¹¹ Aus der Beobachtung, dass unterschiedliche Flüssigkeiten trotz gleiche Oberflächenspannung völlig unterschiedlich auf dem gleichen Substrat benetzen können, entwickelte Fowkes die Theorie, dass die Oberflächenenergie sich in Wirklichkeit aus zwei Komponenten zusammensetzt. Nach seiner Ansicht unterliegen Flüssigkeit und Substrat dispersen als auch nicht-dispersen Wechselwirkungen. Im OWRK-Modell wird davon ausgegangen, dass sich die zweite Komponente durch polare Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen definiert. Ausgehend davon spaltet sich die Oberflächenenergie in einen dispersen Anteil (D) und einen polaren Anteil (P):

$$\sigma_{SG} = \sigma_{SG}^D + \sigma_{SG}^P \quad (3.4)$$

Wird das Konzept auch auf die Oberflächenspannung der Flüssigkeit erweitert, erklärt sich durch die unterschiedlichen dispersen und polaren Anteile warum zwei verschiedene Flüssigkeiten trotz gleich Gesamt-Oberflächenspannung unter Umständen unterschiedlich

auf dem gleichen Substrat benetzen. Stark polar wechselwirkende Substrate und stark dispers wechselwirkende Substrate wechselwirken insgesamt deutlich weniger als anhand der gesamt Oberflächenenergie und Oberflächenspannung anzunehmen ist. Ausgehend von der dieser Erkenntnis kann die sogenannte Adhäsionsenergie W_{FS} nach Fowkes beziehungsweise im weiterentwickelten OWRK-Modell dann als geometrisches Mittel des dispersen und polaren Parts von Flüssigkeit und Substrat beschrieben werden:

$$W_{FS} = 2 \left(\sqrt{\sigma_{SG}^D \times \sigma_{FG}^D} + \sqrt{\sigma_{SG}^P \times \sigma_{FG}^P} \right) \quad (3.5)$$

Dabei ist die Adhäsionsenergie definiert als der Unterschied zwischen der Summe von Oberflächenspannung und –energie und der Grenzflächenenergie:

$$W_{FS} = \sigma_{SG} + \sigma_{FG} - \sigma_{FS} \quad (3.6)$$

Unter zur Hilfenahme dieser Beziehungen lässt sich die experimentell schwer zu bestimmende Grenzflächenenergie aus der Young'schen Gleichung (2.32) eliminieren, wodurch sich nach Umstellen ergibt:

$$\frac{\sigma_{FG}(1 + \cos \Theta)}{2\sqrt{\sigma_{FG}^D}} = \sqrt{\sigma_{SG}^P} \sqrt{\frac{\sigma_{FG}^P}{\sigma_{FG}^D}} + \sqrt{\sigma_{SG}^D} \quad (3.7)$$

Da diese Beziehung einer Geradengleichung folgt ist es durch polaren und dispersen Anteil der Oberflächenenergie eines unbekanntes Substrats mithilfe der Bestimmung des Kontaktwinkels von mindestens zwei beliebigen Flüssigkeiten mit bekanntem polaren und dispersen Anteil als Geradensteigung und y-Achsenabschnitt zu ermitteln.

Für die Bestimmung des polaren und dispersen Anteils der Oberflächenenergie von Substraten in dieser Arbeit wird der Kontaktwinkel von standardmäßig deionisiertem Wasser, Diiodmethan, DMSO und Ethylenglykol als Lösemittel mit bekannten Oberflächenspannungskomponenten mithilfe eines Krüss DSA 100 Tropfenkonturanalysesystem (Sessile-Drop-Modus) gemessen. Die etwa 1 bis 5 μl großen Tröpfchen werden auf die Oberfläche gesetzt und nach einer kurzen Absetzzeit gemessen. Die polare und disperse Komponente der Oberflächenenergie werden mit Hilfe der OWRK-Theorie unter Verwendung einer Methode der kleinsten absoluten Residuen berechnet.

3.2.1.5. Darstellung der Oberflächenspannung und Oberflächenenergie durch Benetzungseinhüllende

Zur kombinierten Darstellung der gemessenen Oberflächenspannung und –energie beziehungsweise entscheidender ihren dispersen und polaren Anteilen und damit möglichen Abschätzung der Benetzung werden häufig sogenannte Benetzungseinhüllende verwendet.¹¹⁷ Diese ergeben sich aus der grundlegenden Beschreibung der in Abschnitt 3.2.1.4 eingeführten Adhäsionsenergie nach Young durch:

$$W_{FS} = \sigma_{FG}(1 + \cos \Theta) \quad (3.8)$$

Durch die Beschreibung der Adhäsionsarbeit im OWRK-Modell nach Gleichung (3.5) ergibt sich unter Berücksichtigung der dispersen und polaren Komponente der Oberflächenspannung:

$$(\sigma_{FG}^D + \sigma_{FG}^P)(1 + \cos \Theta) = 2 \left(\sqrt{\sigma_{SG}^D \times \sigma_{FG}^D} + \sqrt{\sigma_{SG}^P \times \sigma_{FG}^P} \right) \quad (3.9)$$

Betrachtet man die Komponenten der Oberflächenspannung als freie Variablen $x = \sigma_{FG}^D$ und $y = \sigma_{FG}^P$ so lässt sich die Benetzungseinhüllende eines Substrats bei bekannten Oberflächenenergiekomponenten für verschiedene Kontaktwinkel Θ grafisch darstellen gemäß:

$$x + y = \frac{2}{(1 + \cos \Theta)} \left(\sqrt{\sigma_{SG}^D} \sqrt{x} + \sqrt{\sigma_{SG}^P} \sqrt{y} \right) \quad (3.10)$$

Werden in die selbe grafische Darstellung zusätzlich gemessene Oberflächenspannungen von Flüssigkeiten aufgetragen, lässt sich aufgrund der Definition der Benetzungseinhüllenden direkt Rückschluss über die Benetzung der Flüssigkeiten auf dem gegebenen Substrat ziehen. Liegt die Oberflächenspannung vom Koordinatenursprung aus gesehen außerhalb der für einen spezifischen Kontaktwinkel bestimmten Benetzungseinhüllenden, so ist der tatsächlich Kontaktwinkel der Flüssigkeit kleiner. Je nach Wahl der Benetzungseinhüllenden folgt entsprechend, dass die Flüssigkeit auf dem Substrat entnetzt.

3.2.2. Optische Charakterisierung

Für Solarzellen als optoelektrische Bauteile ist das optische Verhalten einzelner Schichten und der kompletten Solarzelle entscheidend für deren Funktionsweise. Darüber hinaus können die optischen Eigenschaften, insbesondere Farbe und Transmissionsgrad, einer Solarzelle aber auch wichtige Bewertungskriterien für die Eignung in der BIPV sein. In diesem Abschnitt werden die wichtigsten Messmethoden zur optischen Charakterisierung und die entsprechenden Messsysteme vorgestellt.

3.2.2.1. Optische Spektroskopie zur Transmissions- und Reflexionsmessung

Mangelnde Transmission durch Reflexion und Absorption von Glassubstrat, Frontelektrode und frontseitiger Ladungsträgertransportschicht ist ein maßgeblicher Verlustfaktor von Solarzellen. Ein einfacher Weg die Transmission und Reflexion, und damit indirekt auch Absorption, einer Probe zu messen ist die optische Spektroskopie, auch Spektralphotometrie oder aufgrund des Wellenlängenbereichs des verwendeten Lichts auch UV-Vis-Spektroskopie genannt. In der optischen Spektroskopie wird eine quantitative Messung des Transmissions- oder Reflexionsgrads eines Materials in Abhängigkeit von den

Wellenlängen durchgeführt. Dazu wird meist Licht einer polychromatischen Lichtquelle mit Hilfe eines Monochromators, beispielsweise einem optischen Gitter, in seine spektralen Bestandteile zerlegt und zu einem Detektor gebeugt und reflektiert. Die zu messende Probe wird im optischen Strahlengang dieses quasi-monochromatischen Lichts montiert. Je nach Position der Probe kann entweder das transmittierte oder reflektierte Licht gemessen werden. Durch Verwendung einer sogenannten Ulbricht-Kugel kann versucht werden, Messungenauigkeiten durch Streuung und diffuser Reflektion der Probe zu minimieren. Das Innere der Ulbricht-Kugel ist dabei mit einem stark diffus reflektierenden weißen Material beschichtet. Dadurch gelangen Teile des Lichts, die normalerweise nicht den Detektor erreichen würden, durch wiederholte Reflexion innerhalb der Kugel doch noch zum Detektor. Für die spektroskopischen Messungen in dieser Arbeit wird standardmäßig ein Lambda 1050 Messaufbau der Firma PerkinElmer verwendet. Als Lichtquelle wird hier eine Halogenlampe als Quelle für den sichtbaren und teilweise infraroten Teil des Lichtspektrums und eine Deuteriumlampe als Quelle für den ultravioletten Teil des Lichtspektrums verwendet (vergleiche Abschnitt 2.4.1). Als Detektoren fungieren eine Silizium- und eine InGaAs-Photodiode.

3.2.2.2. Absorptionsbestimmung

Über die optische Spektroskopie und die Messung der Transmission und Reflexion kann indirekt auch die Absorption bestimmt werden. Bei der Diskussion der Absorption sind jedoch drei physikalische Kenngrößen zu unterscheiden, die insbesondere durch die sprachlichen Unterschiede zwischen Englisch und Deutschen häufig verwechselt werden und an dieser Stelle deshalb nochmals erklärt werden sollen.¹¹⁸ Der englische Begriff „Absorption“ beschreibt hierbei zunächst lediglich den physikalischen Prozess selbst, nicht aber eine physikalische Kenngröße. Der englische Begriff der „Absorptance“ wird Deutschen ebenfalls meist als Absorption übersetzt. Hiermit ist eine physikalische Kenngröße gemeint, die definiert ist durch das Verhältnis des Intensitätsverlustes der einfallenden Strahlung:

$$A = \frac{I_0 - I_T}{I_0} = 1 - (T + R) \quad (3.11)$$

Dabei ist I_0 die Intensität der auf ein Objekt einfallenden Lichtstrahlung und I_T die Intensität der durch das Objekt transmittierten (und gegebenenfalls reflektierter) Strahlung. Eine zweite physikalische Kenngröße die das Absorptionsverhalten eines Objektes beschreibt, wird im Englischen als „Absorbance“ bezeichnet. Im Deutschen wird dies zumeist ebenfalls als Absorption übersetzt, nur selten als Absorbanz. Sie ist definiert als Logarithmus des Verhältnisses von einfallender zu transmittierter (und gegebenenfalls reflektierter) Strahlungsintensität:

$$A_{10} = \log_{10} \frac{I_0}{I_T} = -\log_{10}(T + R) \quad (3.12)$$

Auch diese Größe wird üblicherweise mit der Abkürzung A beschrieben. Hier wird zur Verdeutlichung des Unterschieds die Abkürzung A_{10} verwendet. Die dritte Größe, die das

Absorptionsverhalten eines Objekts beschreibt ist der Absorptionskoeffizient α . Dieser beschreibt die Absorption in einem infinitesimal kleinen Wegstück Δd des Objekts:

$$\alpha = (1 - \frac{I_r}{I_0})/\Delta d \quad (3.13)$$

In dieser Arbeit wird die Bestimmung der Absorption über die Messung der Transmission und Reflexion unter anderem dazu genutzt die Bandlücke eines Halbleiters zu bestimmen. Eine einfache Möglichkeit dazu ist die graphische Auswertung eines sogenannten Tauc-Plots. Dieses Verfahren wurde erstmals von Jan Tauc beschrieben.¹⁹ Demnach steht die Photonenenergie $h\nu$, die Bandlücke E_g und der eine um den Absorptionskoeffizienten α und einen Faktor r modifizierte Photonenenergie in dem Tauc-Verhältnis:

$$(\alpha h\nu)^{1/r} \sim (h\nu - E_g) \quad (3.14)$$

Der Faktor $1/r$ bestimmt sich aus der Art der an der Bandlücke dominierenden Elektronenübergänge, wobei gilt $1/r = 0,5$ für indirekte erlaubte Übergänge und $1/r = 2$ für direkte erlaubte Übergänge. Nach dem Lambert-Beerschen Gesetz kann der Absorptionskoeffizient auch aus der Absorption A_{10} bestimmt werden zu:

$$\alpha = \log_{10}(e)A_{10} \quad (3.15)$$

Werden Photonenenergie und modifizierte Photonenenergie $(\alpha h\nu)^{1/r}$ gegeneinander aufgetragen, kann die Bandlücke damit bei gemessener Absorption direkt durch Extrapolation und Bestimmung des Schnittpunkts mit der Abszisse bestimmt werden.

3.2.2.3. Kolorimetrie

Wie in Abschnitt 2.4.2 beschrieben, sind Farbeindrücke über die Farbabgleichsfunktionen quantifizierbar. Standardmäßig werden die Farbabgleichsfunktionen $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$ und $\bar{z}(\lambda)$ des CIE 1931-Farbraums zur Bestimmung von Farbeindrücken genutzt. Durch die Messung der spektralen Leistungsverteilung im Bereich von 380 nm bis 780 nm, die von einer Lichtquelle emittiert beziehungsweise einem Objekt transmittiert oder reflektiert wird, können mithilfe dieser Farbabgleichsfunktionen die den Farbeindruck charakterisierenden Farbkoordinaten berechnet werden:

$$\begin{aligned} X &= \int \varphi(\lambda) \bar{x}(\lambda) d\lambda \\ Y &= \int \varphi(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda \\ Z &= \int \varphi(\lambda) \bar{z}(\lambda) d\lambda \end{aligned} \quad (3.16)$$

Da Änderungen der Farbkoordinaten im CIE 1931-Farbraum jedoch nicht linear mit Änderungen im wahrgenommenen Farbeindruck korrelieren, werden die Koordinaten entsprechend in den CIE 1976 Lab-Farbraum transformiert:¹²⁰

$$L^* = 116 \times f(t_Y) - 16 \quad (3.17)$$

$$a^* = 500 \times [f(t_X) - f(t_Y)] \quad (3.18)$$

$$b^* = 200 \times [f(t_Y) - f(t_Z)] \quad (3.19)$$

Dabei gilt für $M = \{X, Y, Z\}$:

$$f(t_M) = \begin{cases} \sqrt[3]{\frac{M}{M_n}} & , \text{für } \frac{M}{M_n} \geq \frac{216}{24389} \\ \frac{1}{116} \left(\frac{24389}{27} \frac{M}{M_n} + 16 \right) & , \text{für } \frac{M}{M_n} < \frac{216}{24389} \end{cases} \quad (3.20)$$

Für die Umrechnung müssen sowohl Blinkwinkel als auch Lichtart bei der Messung berücksichtigt werden. Für den 10°-Standardbeobachter der CIE von 1976 und der Normlichtart D65 gilt $X_n = 94,811$, $Y_n = 100$ und $Z_n = 107,304$.^{120,121}

Um den Farbeindruck von farbigen Solarzellen zu bestimmen, wurde ein x-rite SpectroEye Spektralphotometer für die Messung der spektralen Leistungsverteilung verwendet. Die Berechnung der entsprechenden Farbkoordinaten nach Gleichung (3.16)-(3.20) erfolgt dabei direkt durch die Software des Photometers. Die Proben wurden während durch eine eingebaute Lichtquelle der Lichtart D65 beleuchtet. Für zusätzliche Darstellungen wurden die Ergebnisse rechnerisch zudem gemäß Literatur in den CIE 1931- und RGB-Farbraum transformiert.^{103,120}

Für die Messung des winkelabhängigen Farbeindrucks von Proben wurde eine Konica Minolta Chroma-Meter CS-200 Leuchtdichte- und Farbarmesskamera verwendet. Der Betrachtungswinkel wurde durch Verstellen der Kamera in Winkel, Höhe und Abstand variiert, so dass der Lichtweg von der Probe zur Kamera unverändert ist. Die Proben wurden mit homogenem, aber nicht standardisiertem Raumlicht (Halogenlampe) für alle Winkel beleuchtet. Gemessen wurde im CIE 1931-Farbraum. Die Messwerte wurden gemäß Gleichungen (3.17)-(3.20) zusätzlich in den CIE 1976 Lab-Farbraum umgerechnet. Abweichungen durch die nicht standardisierte Lichtart wurden durch eine Normalisierung aller Farbwerte entsprechend der Verschiebung bei 0° korrigiert.

3.2.3. Morphologische und chemische Charakterisierung

Um die morphologische aber auch chemische Beschaffenheit der Perowskit- und anderer abgeschiedener, getrockneter und gegebenenfalls kristallisierter Schichten zu bestimmen werden in dieser Arbeit verschiedenste Charakterisierungsmethoden eingesetzt. Eigenschaften, die durch diese Methoden bestimmt werden sollen sind beispielsweise die Materialverteilung inklusive Schichtdicke und Schichtraugigkeit, die Kristallstrukturen

parallel und senkrecht zur Schicht und die chemische Zusammensetzung des Materials. In diesem Abschnitt sollen die Grundlagen für die dafür entsprechend benötigten Charakterisierungstechniken geschaffen und die verwendeten Messsysteme vorgestellt werden.

3.2.3.1. Taktile Höhenprofilmessung

Um das Höhenprofil einer gedruckten Schicht oder allgemein eines Substrats zu bestimmen, finden unterschiedliche Charakterisierungsmethoden Verwendung. Unterschieden werden kann hier zum Beispiel zwischen taktilen, also tastenden, und optischen Messungen. Bei der taktilen Höhenprofilmessung wird eine Nadel mit einer vorgegebenen Kraft und Geschwindigkeit über die Substratoberfläche gefahren. Die Nadel befindet sich dabei in direktem Kontakt mit der Oberfläche. Die Auslenkung der Nadel wird als Höhenprofil aufgenommen. Das grundlegende Prinzip ist sehr ähnlich zur Rasterkraftmikroskopie, ist jedoch für die Analyse von größeren Strukturen konzipiert. Durch die Messung an einer Schichtkante oder einer extra dafür eingekratzten, bis zur Substratoberfläche reichenden Kerbe kann über die Höhendifferenz auch leicht auf die absolute Dicke einer Schicht geschlossen werden.

Für in dieser Arbeit präsentierte taktile Höhenprofilmessungen wird standardmäßig ein Bruker Veeco Profilometer des Modells DEKTAK 150 verwendet. In diesem ist eine Diamantnadel mit einem Spitzendurchmesser von 12,5 µm verbaut, die eine zwischen 1 und 15 mg einstellbare Kontakt-Kraft erlaubt. Mit diesem System lassen sich Höhenprofilverläufe bis auf etwa 10 nm auflösen.

3.2.3.2. Optische Höhenprofilmessung über Weißlichtinterferometrie

Ein Beispiel für eine optische Höhenprofilmessung ist die sogenannte Weißlichtinterferometrie, die auch als Kohärenz-Scan-interferometrie bezeichnet wird. Da das zugrundeliegende Messprinzip rein optischer Natur ist, hätte diese Methode auch den optischen Charakterisierungen in Abschnitt 3.2.2 zugeordnet werden können. Stattdessen soll die Methode bewusst an dieser Stelle als Gegenstück zur taktilen Höhenprofilmessung aufgeführt werden, insbesondere da sie in dieser Arbeit lediglich zur Analyse von Höhenprofilen also den morphologischen Eigenschaften der Proben dient.

Ein Weißlichtinterferometer (WLI) ist dabei ein Interferometer, typischerweise ein Michelson-Interferometer, das mit einer Lichtquelle arbeitet, die breit im sichtbaren Licht- und beziehungsweise oder Infrarotspektrum emittiert.¹²² Das emittierte Licht wird dabei wie für ein Interferometer üblich von einem Strahlteiler geteilt. Die eine Hälfte wird von einem Spiegel reflektiert und dient als Referenzstrahl. Die andere Hälfte wird an der zu untersuchenden Probe reflektiert beziehungsweise gestreut. Nachdem beide zurückkehrenden Teilstrahlen dieselbe Weglänge durchlaufen haben, werden sie über den Strahlteiler an einen CCD-Detektor weitergeleitet. Aufgrund der Superposition der Teilstrahlen ist ein Interferenzmuster der Topografie der Testoberfläche detektierbar. Anders als mit einem normalen optischen Mikroskop lassen sich über ein WLI dreidimensionale Informationen abbilden, da das Höhenprofil der Probe entscheidend für die Kohärenz der reflektierten Teilstrahlen und somit für das entstehende Interferenzmuster

ist. Zudem ist die erreichbare Auflösung bei der optischen Mikroskopie durch das Abbe-Limit und Rayleigh-Kriterium beschränkt auf die Größenordnung der zur Untersuchung benutzten Lichtwellenlänge. Bei der Weißlichtinterferometrie ist die Auflösungsgrenze hingegen deutlich unterhalb der Wellenlänge des sichtbaren Lichts, da die Modulation der detektierten Intensität exponentiell von der Probenhöhe abhängt. Die Intensität als Funktion der Höhe lässt sich dabei herleiten zu¹²²:

$$I(z) = I_0 \left(1 + \exp \left(-4 \left(\frac{z - z_0}{L_c} \right) \right) \cos \left(4\pi \frac{z - z_0}{\lambda_0} - \varphi_0 \right) \right) \quad (3.21)$$

Hier ist I_0 die unmodulierte Lichtintensität der beiden Teilstrahlen bei der Höhenposition z_0 , L_c die Kohärenzlänge des Lichts, λ_0 die zentrale Wellenlänge und φ_0 eine konstante Phasenverschiebung.

Für diese Arbeit wurde ein NetGAGE3D-I Weißlichtinterferometer der Firma ISRA Vision verwendet. Mit diesem können Proben auf einer Fläche von maximal $110 \times 110 \text{ mm}^2$ mit einer Genauigkeit von 10 nm vermessen werden. Die aufgenommenen Messdaten wurden anschließend mit der Software Gwyddion korrigiert und in Bilddateien umgewandelt.

3.2.3.3. Rasterelektronenmikroskopie

In vielerlei Hinsicht ähnelt die Funktionsweise von Elektronenmikroskopen der von allseits bekannten optischen Mikroskopen. Da in einem Elektronenmikroskop jedoch, statt sichtbaren Lichtphotonen mit Wellenlänge um die 500 nm, Elektronen mit Wellenlängen von etwa 10^{-11} m als Lichtquelle verwendet werden, können deutlich kleinere Strukturen als mit herkömmlichen optischen Mikroskopverfahren aufgelöst werden. Das Elektronenmikroskop unterscheidet sich jedoch nicht nur in der Wellenlänge der verwendeten Lichtquelle, sondern auch in den dadurch hervorgerufenen Wechselwirkungen mit der Materie. So können Elektronen zum einen direkt zurückgestreut werden, zum anderen aber auch vom Material absorbiert werden und dort aufgrund der hohen kinetischen Energie zur Emission von Sekundär-Elektronen oder Auger-Elektronen sowie charakteristischer Röntgenstrahlung und Röntgenbremsstrahlung beitragen. In der Theorie können all diese Wechselwirkungsprodukte detektiert werden. In der Praxis wird in einem Elektronenmikroskop häufig ein in einem vergleichsweise kleinen Winkel (circa 20°) zum Strahlengang angebrachter Detektor zur Messung von Sekundärelektronen (SE-Detektor) und ein ringförmig um den Strahl angebrachter Detektor zur Messung der Rückstrahlelektronen (In-Lense-Detektor) verwendet. Aufgrund der physikalischen Natur der Wechselwirkung gibt die Messung der Sekundärelektronen in erster Linie Aufschluss über die Topografie der untersuchten Probe, während die Messung der Rückstrahlelektronen zusätzlich die Unterscheidung von verschiedenen Materialien erlaubt. Dies erklärt auch warum, die Elektronenmikroskopie hier trotz der Parallelen zur optischen Mikroskopie als morphologische beziehungsweise chemische Charakterisierungsmethode klassifiziert wird. Bei der sogenannten Rasterelektronenmikroskopie (REM) wird nun der fokussierte Elektronenstrahl des Elektronenmikroskops über magnetische Linsen über eine Probe gerastert, um so ein zweidimensionales Bild der Probenoberfläche zu gewinnen.

In dieser Arbeit präsentierte REM-Aufnahmen wurden mit einem Zeiss Auriga-System aufgenommen. Die Messung findet in einem Hochvakuum bei einer Elektronen-Beschleunigungsspannung von standardmäßig 1 kV statt. Aufnahmen von Probenquerschnitte wurden durch Schneiden der Rückseite der Probe und Brechen des Glases hergestellt.

3.2.3.4. Röntgenbeugung

So wie für sichtbares Licht kann auch für Röntgenstrahlung als elektromagnetische Strahlung das Phänomen der Beugung, also die Ablenkung von Wellen an einem Hindernis, beobachtet werden. Die sogenannte Röntgenbeugung oder auch Röntgendiffraktion (XRD, von englisch *X-ray diffraction*) an Kristallen wurde bereits 1912 von Max von Laue vorhergesagt. Mit der weiterführenden Arbeit von William Henry Bragg und William Lawrence Bragg wurde gezeigt, dass die Röntgenbeugung als Verfahren zur Strukturaufklärung solcher kristallinen Strukturen eingesetzt werden kann.¹²³ Grundlage dafür ist die Erkenntnis, dass für einen an einer Kristallstruktur gebeugten Röntgenstrahl nur für ganz bestimmten Winkel konstruktive Interferenzphänomene auftreten. Diese Winkel können mittels der Bragg-Gleichung ermittelt werden: Stellt man sich die Atome des Kristallgitters als Reflexionszentren vor, so müssen zwei auf unterschiedliche Netzebenen einstrahlende Röntgenstrahlen der Wellenlänge λ genauso an diesen reflektiert werden, dass sie zueinander um ein Vielfaches ihrer Wellenlänge verschoben werden, damit es zur konstruktiven Interferenz kommt. Geometrisch lässt sich dabei die Beziehung zwischen diesem erforderlichen Gangunterschied $\Delta = n\lambda$, dem Netzebenenabstand d und dem Einbeziehungswinkel θ leicht ermitteln (siehe Abbildung 3.3) und zur Bragg-Gleichung zusammengefasst werden¹²³:

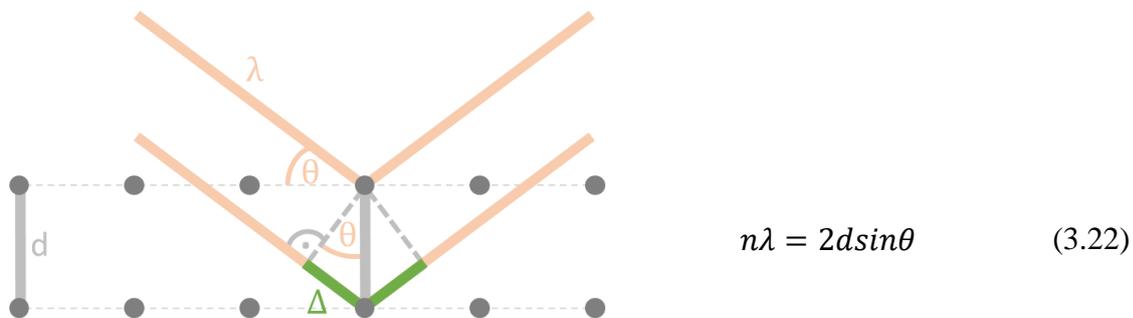


Abbildung 3.3 Schematische Darstellung der Reflexion von Röntgenstrahlung an einer Kristallebene zur Herleitung der Bragg-Gleichung.

Durch winkelabhängige Messung der Intensität des reflektierten Röntgenstrahls kann unter Berücksichtigung der Bragg-Gleichung auf die Kristallstruktur einer Probe rückgeschlossen werden. Während es theoretisch möglich ist aus den ermittelten Ablenkungswinkeln positiver Interferenz die Gitterkonstanten einer Elementarzelle zu bestimmen, soll die Röntgenbeugung in dieser Arbeit lediglich zur Identifikation von einzelnen Kristallebenen verwendet werden. Dies kann direkt durch mit in der Literatur identifizierter Kristallebenen beziehungsweise der zugehörigen Ablenkungswinkel geschehen. Da neben der Perowskit-Struktur beispielsweise auch Bleiodid eine positive interferierende Beugung

unter einem charakteristischen Winkel zeigt, eignet sich die Röntgenbeugung nicht nur zur kristallografischen Charakterisierung einer Probe, sondern in beschränktem Rahmen auch zur chemischen Analyse. Für die Röntgenbeugungsexperimente in dieser Arbeit wurde ein Bruker D2 PHASER mit Cu K- α Strahler genutzt.

3.2.3.5. Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Ähnlich wie bei der Röntgenbeugung wird auch bei der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS, von englisch *X-ray photoelectron spectroscopy*), teilweise auch als Röntgenphotoemissionsspektroskopie bezeichnet, eine Materialprobe durch Bestrahlung mit Röntgenstrahlung charakterisiert. Anders als bei der Röntgenbeugung wird bei der XPS aber nicht die an Kristallebenen reflektierte Röntgenstrahlung detektiert, sondern die Wechselwirkung der Röntgenstrahlung mit einzelnen Atomen der Probe untersucht. Das Messprinzip der XPS basiert dabei auf dem photoelektrischen Effekt: Durch Bestrahlung der Materialprobe mit hochenergetischen Röntgenphotonen werden Elektronen aus den verschiedenen Atomen des Materials emittiert. Über einen Detektor wird dann die kinetische Energie E_{kin} dieser freien Elektronen gemessen. Da die Energie der Röntgenphotonen E_{Photon} bekannt ist, kann bei Kenntnis der zum Spektrometer gehörigen Austrittsarbeit ϕ_{Spek} direkt die ursprüngliche Bindungsenergie der Elektronen im Atom E_{B} bestimmt werden¹²⁴:

$$E_{\text{B}} = E_{\text{Photon}} - E_{\text{kin}} - \phi_{\text{Spek}} \quad (3.23)$$

Dabei ist zu beachten, dass E_{B} mit Bezug auf die Fermi-Energie der Probe und nicht der Vakuumenergie definiert ist, weshalb die Austrittsarbeit des Spektrometers und nicht etwa der Probe berücksichtigt werden muss.¹²⁴ Durch Bestimmung der Bindungsenergien der Elektronen und ihren Verhältnissen im gemessenen Energiespektrum können, wenn richtig zugeordnet, nicht nur die chemischen Elemente der Materialprobe ermittelt werden, sondern über die Orbitalzustände auch ihr Zustand ermittelt werden. Obwohl Röntgenstrahlung zwar selbst mehrere Mikrometer tief in Materialproben eindringen kann, ist die Sensitivität von XPS-Messungen auf die obersten Nanometer der Schicht beschränkt. Grund dafür ist die aufgrund von inelastischen Stößen im Material geringen freien Weglänge der aus dem Material gelösten Elektronen. XPS ist somit eine stark oberflächenempfindliche Analyseverfahren.

Für diese Arbeit wurden zwei Arten von XPS durchgeführt: Zum einen wurde die chemische Zusammensetzung von Probenoberflächen punktuell untersucht. Dazu wurden die Probe in einem PHI 5000 VersaProbe Spektrometer überführt. In dieser werden Messungen im Ultrahochvakuum bei 10^{-9} mbar durchgeführt. Die Spektren wurden mit einer monochromatischen Al-K- α -Röntgenquelle ($E_{\text{Photon}} = 1486,6$ eV) aufgenommen. Zusätzlich wurde eine He-I-Strahlungsquelle ($E_{\text{He}} = 21,22$ eV) aus einer He-Entladungslampe für nach dem gleichen Prinzip funktionierenden Ultraviolet-Photoelektronenspektroskopie-Messungen verwendet. Alle Spektren wurden dabei auf die Fermi-Energiekante eines Silberstandards kalibriert. Zum anderen wurden Probenoberflächen flächig untersucht. In diesen XPS-Mapping-Experimenten wurden die

Proben in ein Thermo Scientific ESCALAB 250Xi Spektrometer und Ultrahochvakuumbedingungen gebracht und in einem Rasterverfahren auf einer Fläche von $8 \times 8 \text{ mm}^2$ vermessen. Die XPS-Messungen wurden ebenfalls mit einer monochromatischen Al-K- α -Röntgenquelle.

3.2.4. Elektrische Charakterisierung

Da der Anwendungszweck einer Solarzelle die Umwandlung von Lichtenergie in elektrischen Strom ist, gibt die elektrische Charakterisierung entsprechend Aufschluss über die Funktionsfähigkeit einer Solarzelle. In diesem Abschnitt werden die wichtigsten elektrische Charakterisierungsmethoden, die in dieser Arbeit Verwendung finden, beschrieben und die zugehörigen Messsysteme vorgestellt.

3.2.4.1. Messung der Strom-Spannungskennlinie und MPP-Tracking

Wie in Abschnitt 2.2.3 erklärt, können über die charakteristische Strom-Spannungskennlinie einer Solarzelle, verschiedene photovoltaische Kenngrößen ermittelt werden. Dazu gehört unter anderem auch der zur Charakterisierung der Effizienz einer Solarzelle häufig herangezogene Wirkungsgrad. Die Strom-Spannungskennlinie wird elektrisch über ein Quell- und Messeinheit (Keithley 2400) gemessen. Während der Messung wird die Solarzelle dabei mit einem sogenannten Solar-Simulator beleuchtet. Dieser soll das Spektrum der Sonne, das auf der Erdoberfläche in Gebieten mittlerer Breite gemessen werden kann (AM1,5G-Sonnenspektrum, 1000 Wm^{-1}), simulieren. Für die Messung der Kennlinien in dieser Arbeit wurde einerseits ein auf Xenon-Bogenlampen-Solarsimulator (Newport Oriel Sol3A) und andererseits ein 21-Kanal-LED-Solarsimulator (Wavelabs Solar Metrology Systems Sinus-70) verwendet. Das Spektrum beider

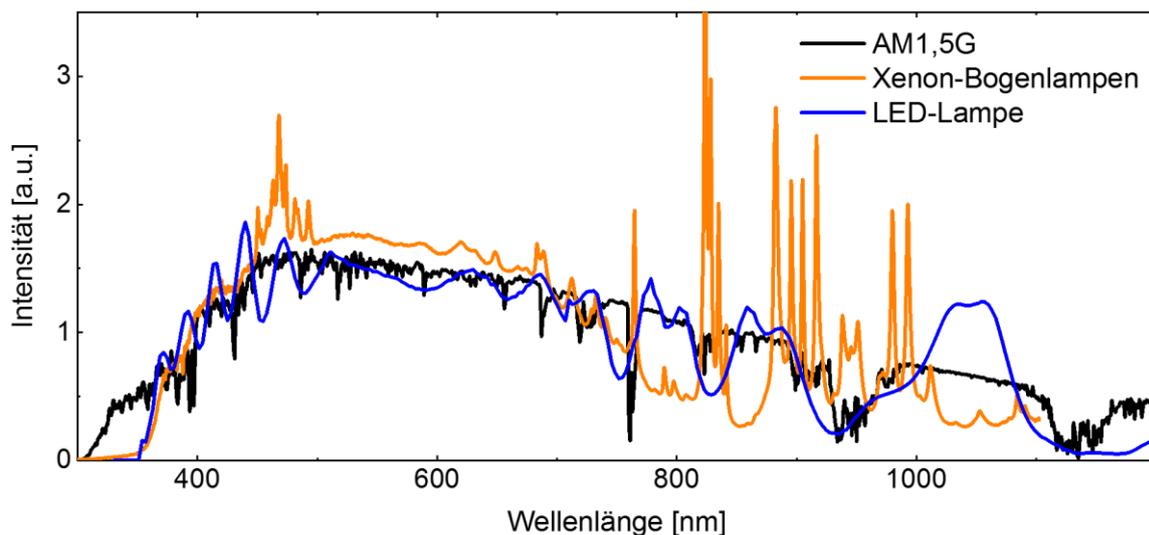


Abbildung 3.4 AM1,5G-Solarspektrum im direkten Vergleich mit den durch die Xenon-Bogenlampe und die LED-Lampe der Solarsimulatoren erzeugten Testspektren. Die Testspektren sind mit einer KG5-gefilterten Silizium-Referenzsolarzelle auf eine integrierte Leistung von 1000 Wm^{-1} kalibriert.

Solarsimulatoren ist mit der Bewertung AAA, also der Bestnote bezüglich der spektralen Übereinstimmung (siehe Abbildung 3.4), der räumliche Gleichmäßigkeit der Bestrahlungsstärke und der zeitlichen Stabilität, zertifiziert. Die Intensität des Spektrums wird vor Beginn jeder Messung mit einer KG5-gefilterten Silizium-Referenzsolarzelle kalibriert, um dem globalen Standardspektrum AM1.5G zu entsprechen. Die Messung der Solarzellen wird in einer mit Stickstoff gefüllten Glovebox durchgeführt. Die Substrate werden während der Messung standardmäßig durch ein Peltier-Element auf eine konstante Temperatur von 25 °C gekühlt. Die Stromwerte werden bei eine Abtastrate von 600 mV s⁻¹ sowohl in Rückwärts- als auch in Vorwärtsrichtung gemessen (vergleiche Abschnitt 2.2.3). Um die Stabilität der Ausgangsleistung einer Solarzelle zu charakterisieren, können zusätzlich zur Messung der Strom-Spannungskennlinie mit dem gleichen Messaufbau auch zeitabhängige Messungen des MPP durchgeführt werden. Dabei wird durch die Ansteuerungssoftware aus einer einzelnen Strom-Spannungsmessung zunächst der MPP ermittelt. Anschließend wird durch leichte Variationen der Spannung um V_{MPP} die möglicherweise zeitliche Änderung des MPP gemessen. Dieser Messvorgang wird als MPP-Tracking bezeichnet.

3.2.4.2. Externe-Quanten-Effizienz-Messung

Als externe Quanteneffizienz (EQE) wird der wellenlängenabhängige Anteil der auf ein photoaktives Material einfallenden Photonen bezeichnet, der nicht nur absorbiert wird, sondern tatsächlich zum extrahierten Strom beiträgt.⁴⁴ Gemessen wird die EQE entsprechend durch Ermittlung der Zahl der extrahierten Elektronen $N_e(\lambda)$ bei bekannter Zahl der zur Beleuchtung verwendeten Photonen $N_\gamma(\lambda)$ gemäß:

$$EQE(\lambda) = \frac{N_e(\lambda)}{N_\gamma(\lambda)} = \frac{J(\lambda)/e}{\phi_\gamma(\lambda)} = \frac{hf J(\lambda)}{e \phi_L(\lambda)} \quad (3.24)$$

Dabei ist $J(\lambda)$ die gemessene Photostromdichte der Solarzelle und $\phi_\gamma(\lambda) = \phi_L(\lambda)/hf$ die Zahl der Photonen mit Frequenz f pro Zeit und Fläche bei einer spektralen Lichtleistung von $\phi_L(\lambda)$. Da zur Messung eines EQE-Spektrums die Photostromdichte für jede Wellenlänge im Messintervall bestimmt wird, stellt die EQE-Messung eine alternative Möglichkeit zur Bestimmung der Kurzschlussstromdichte J_{SC} dar. Dazu muss das EQE-Spektrum, multipliziert mit dem eingestrahlenen Lichtspektrum, entsprechend über den gesamten Bereich der Absorption integriert werden:

$$J_{SC} = ehc \int EQE(\lambda) \phi_L(\lambda) d\lambda \quad (3.25)$$

Für die Messung der EQE wird standardmäßig das im vorherigen Abschnitt vorgestellte AM1,5G-Solarspektrum verwendet. Ist dies der Fall, muss in (3.25) entsprechend das AM1,5G-Solarspektrum zur Berechnung der J_{SC} als $\phi_L(\lambda)$ verwendet werden.

Die in dieser Arbeit präsentierten EQE-Spektren wurden mit einem PVE300 EQE-System der Firma Bentham aufgenommen. In dem Messaufbau werden eine Xenon-Kurzbogen- und eine Quarz-Halogen-Lampe zur Erzeugung eines breiten Spektrum verwendet. Um die

wellenabhängige Quanteneffizienz zu messen, wird das zur Beleuchtung der Solarzelle genutzte Licht ähnlich wie bei der optischen Spektroskopie durch einen Monochromator aufgespalten und kann in 10 nm Schritten durchfahren werden. Die Lichtintensität wird mit Hilfe einer Silizium-Solarzelle kalibriert. Standardmäßig werden die Solarzellen auf einer Fläche von 0,55 mm² bestrahlt. Da die erzeugten Ströme entsprechend vergleichsweise klein sind, wird das Signal über einen Lock-in-Verstärker, der mit einem Referenzsignal zwischen 200 Hz und 800 Hz betrieben wird, verstärkt.

3.2.4.3. Photolumineszenz-Spektroskopie

Die Photolumineszenz-Spektroskopie (PL-Spektroskopie) kann genutzt werden, um sowohl optische als auch elektronische Eigenschaften einer Probe zu untersuchen. So können beispielsweise Materialfehlern und Verunreinigungen detektiert werden, aber auch in der Probe vorherrschende Ladungsträger-Rekombinationsmechanismen und Ladungsträgerlebensdauern ermittelt werden. Bei der PL-Spektroskopie werden dazu Elektronen in dem zu untersuchende Material durch Lichtabsorption in einen elektronisch angeregten also höheren Energiezustand gebracht. Geben die Elektronen ihre Energie wieder ab, kann dies Abstrahlung von Licht in Form von Fluoreszenz oder Phosphoreszenz des Materials geschehen. Dieses emittierte Licht wird bei der PL-Spektroskopie detektiert und liefert Informationen über die elektronische Struktur des Materials. Grundsätzliche zu unterscheiden sind die stationäre und die zeitaufgelöste PL-Spektroskopie. Während bei erster das anregende Licht dauerhaft eingeschaltet bleibt, ist die Anregung bei der zeitaufgelösten oder transienten PL-Spektroskopie nur ein kurzer Impuls. Hier wird der zeitliche Verlauf der abnehmenden Abstrahlungsintensität gemessen. Während Messprinzip und –durchführung von PL-Spektroskopie vergleichsweise simpel sind, ist die Interpretation der aufgenommenen Spektren mitunter komplizierter. Grund dafür ist, dass es für einen Halbleiter, dessen Elektronen teilweise vom Valenz- ins Leitungsband angeregt wurden, verschiedene Rekombinationsmechanismen gibt. So kann die freiwerdende Energie einerseits zwar strahlend als Photon emittiert, andererseits aber auch nicht-strahlend als Phonon an Kristallgitter abgegeben oder als Auger-Elektronen emittiert werden. Zudem können unter anderem auch Störstellen, angrenzenden Schichten, Ionen, Photonrecyclingmechanismen oder nicht-ganzzahlige Idealitätsfaktoren einen erheblichen Einfluss auf die Messung haben und sollten berücksichtigt werden.³⁷ Eine ausführliche Beschreibung der bei der PL-Messung auftretenden Phänomene und die Interpretation von PL-Messergebnissen insbesondere für Messungen an Perowskit-Solarzellen sind in der Literatur beschrieben.^{37,38}

Für die Auswertung der PL-Messungen in dieser Arbeit werden zur Vereinfachung drei auftretende Hauptprozesse angenommen: (i) Rekombination mit Fallenzuständen (Shockley-Read-Hall) auf der Zeitskala von Mikrosekunden, (ii) Band-zu-Band-Rekombination auf kurzen Zeitskalen von weniger als 0,1 μ s und (iii) Abnahme der PL durch Extraktion von Löchern. Ein exponentieller Fit mit zwei Termen wird verwendet, um eine Lebensdauerkonstante τ_2 zu bestimmen, die durch den Prozess (i) dominiert wurde, und eine zweite Zeitkonstante, hier als gemischte Zeitkonstante τ_1 bezeichnet, die durch die Prozesse (ii) und (iii) dominiert wurde:

$$I = A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad (3.26)$$

Dabei ist I die gemessene PL-Intensität, t die Zeit und A_1 und A_2 Vorfaktoren. Da die Prozesse (ii) und (iii) eigentlich nicht wirklich durch eine exponentielle Abklingfunktion beschrieben werden können, ist dies nur eine grobe Schätzung für die kurzen Zeitskalen. In dieser Arbeit wird lediglich zeitaufgelöste PL-Spektroskopie zur Charakterisierung der Perowskit-Schichten verwendet. Für diese wird ein selbst gebauter PL-Aufbau mit einem gepulsten Laser mit einer Wellenlänge von 532 nm, 5 kHz Wiederholrate, 800 ps Pulsbreite und einer standardmäßig eingestellten Pulsenergie von 0,5 bis 2 nJ als Anregungslichtquelle verwendet. Die Detektion des abgestrahlten Lichts erfolgt über ein ACTON-Spektrometer und einer CCD-Kamera (PIMAX512).

3.2.5. Statistische Auswertung und Darstellung

Zuletzt sei an dieser Stelle noch ein Wort zur statistischen Auswertung und Darstellung der Messergebnisse in dieser Arbeit verloren: Auch wenn die statistische Auswertung keine Charakterisierungsmethode *per se* ist, ist ein grundlegendes Verständnis vom Vorgehen bei der Auswertung und von der Darstellung der Ergebnisse unerlässlich zu deren Beurteilung. Statistische Auswertungsmethoden spielen immer dort eine Rolle, wo eine große Zahl von Werten ermittelt werden, um die Aussagekraft gewonnener Erkenntnisse zu erhöhen. Für diese Arbeit wurde versucht alle vorgestellten Charakterisierungsmethoden immer an einer möglichst großen Zahl an Solarzellen, die mit dem gleichen Parametersatz gefertigt wurden, durchzuführen. Als Ergebnis dieser vielen Messung steht einerseits der Mittelwert mit einem statistischen Fehler, der in dieser Arbeit, wenn nicht anders erwähnt, durch die Standardabweichung definiert wird, zur Beurteilung eines „wahren“ Wertes. Andererseits soll häufig auch der maximal (oder minimal) gemessene Wert zur Beurteilung der Ergebnisse herangezogen werden, da dadurch eine Abschätzung des Potentials eines bestimmten Prozesses möglich ist. Grafisch wird die statistische Verteilung von Messergebnissen in dieser Arbeit standardmäßig durch sogenannte Box-Plots dargestellt. Ein solches Diagramm erlaubt die graphische Darstellung wichtiger Grenzwerte der Verteilung wie den Quartilsgrenzen, Mittelwert, Median und Ausreißer. Als Quartile werden dabei Bereiche von jeweils 25% der Messwerte bezeichnet. So ist das erste Quartil beispielsweise definiert als der Bereich in dem die 25% niedrigsten Messwerte liegen, das zweite Quartil der Bereich in dem die nächsten 25% der Messwerte liegen und entsprechend weiter (vergleiche Tabelle 3.2). In dieser Arbeit wird eine Box-Plot-Darstellung gewählt, bei der der Bereich vom Ende des ersten Quartils (Q1) bis Beginn des dritten Quartils (Q3) als eine farbige Box hervorgehoben wird (Abbildung 3.5). Bei normalverteilten Messgrößen entspräche dies dem Bereich von etwa einer 0,675-fachen Standardabweichung vom Mittelwert in beide Richtungen. Werte außerhalb dieses Bereichs werden durch zusätzliche Fehlerbalken oder Punkt gekennzeichnet: Hier wird unterschieden zwischen Werten die innerhalb eines 1,5-fachen Interquartilbereichs (IQR) über beziehungsweise unterhalb dieser Quartilsgrenzen liegen und Werten die außerhalb dieser Grenzen liegen. Der IQR ist definiert als die Hälfte des Abstands von Ende des ersten Quartils bis Ende des dritten Quartils: $IQR = Q3 - Q1$. Die Fehlerbalken reichen dann bis zu dem Wert der die maximale

Tabelle 3.2 Identifikation von Wertebereich, zugehöriger Quartilbezeichnung und dem Äquivalent in einer Normalverteilung.

| Wertebereich | Quartilbezeichnung | Äquivalent d. Normalverteilung |
|--------------|--------------------|--|
| 0% bis 25% | Q1 | $x < \bar{x} - 0,675 \sigma$ |
| 25% bis 50% | Q2 | $\bar{x} - 0,675 \sigma < x < \bar{x}$ |
| 50% bis 75% | Q3 | $\bar{x} < x < \bar{x} + 0,675 \sigma$ |
| 75% bis 100% | Q4 | $x < \bar{x} + 0,675 \sigma$ |
| 25% bis 75% | IQR | $1,349 \sigma$ |

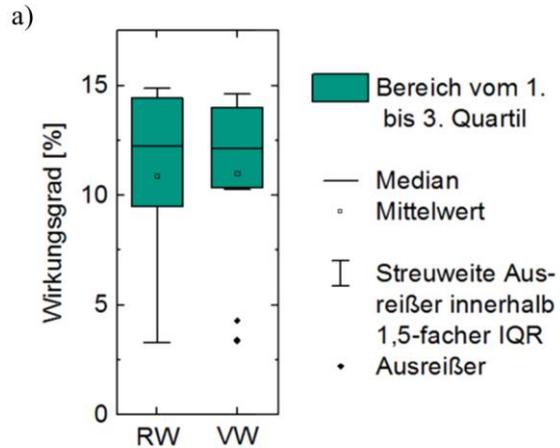


Abbildung 3.5 Erklärung der verschiedenen statistisch signifikanten Grenzwerte eines beispielhaften Box-Plot-Diagramms.

Abweichung innerhalb dieses Bereichs von $Q1 - 1,5 \text{ IQR}$ bis $Q3 + 1,5 \text{ IQR}$. Bei normalverteilten Messgrößen entspräche dies dem Bereich von etwa einer 2,698-fachen Standardabweichung vom Mittelwert in beide Richtungen, in dem 99,3% aller Einzelwerte liegen. Werte, die außerhalb dieses Bereiches liegen, werden als echte Ausreißer lediglich durch einen Messpunkt markiert. Teilweise werden in dieser Arbeit zusätzlich zum Boxplot auch alle Datenpunkte selbst dargestellt. Dies erleichtert die Visualisierung der Verteilung noch weiter, wird aber nur verwendet, wenn es die Übersichtlichkeit der grafischen Darstellung nicht einschränkt. Für die Beurteilung von Messergebnissen wird standardmäßig die statistische Signifikanz bezeichnet. Ein statistisch signifikanter Unterschied zwischen zwei Messgrößen liegt vor, wenn sich ihre Mittelwerte um mehr als die dreifache Standardabweichung voneinander unterscheiden.

Kapitel 4

4. Perowskit-Solarzellen mit tintenstrahlgedrucktem Absorber

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse zur Entwicklung und Optimierung eines Herstellungsprozesses für Perowskit-Solarzellen mit tintenstrahlgedrucktem Absorber vorgestellt. Dabei wird zunächst der ausgehend von einem an die Literatur angelehnten Startpunkt entwickelte Basisprozess vorgestellt. Anschließend werden die vorgenommenen Optimierungsschritte dargelegt, die zu hocheffizienten Solarzellen mit tintenstrahlgedrucktem Absorber führen. Für die besten nach diesem optimierten Prozess entwickelten Solarzellen können Wirkungsgrade von über 21% in einfacher Strom-Spannungsmessung und stabilisierten Wirkungsgrade von über 18% erreicht werden. Die Untersuchungen zur Beschaffenheit des tintenstrahlgedruckten Absorbers, insbesondere der Zusammensetzung und Kristallinität, werden gezeigt und genutzt um die hohe Funktionalität zu erklären.

Ein großer Teil der in diesem Kapitel präsentierten experimentellen Arbeit wurde in enger Kooperation mit Fabian Schackmar erarbeitet. Zusätzliche Kontributionen werden an entsprechender Stelle benannt. Insgesamt sind die Arbeitsanteile an den verschiedenen Ergebnissen durch eine Auflistung im Anhang dokumentiert (Anhang Tabelle 9.1). Teilweise wurden die von mir (mit-)erarbeiteten und in diesem Abschnitt präsentierten Ergebnisse bereits in ähnlicher Form von mir als Erstautor^{20,23} beziehungsweise Koautor^{21,22,125} veröffentlicht.

4.1. Motivation und Zielsetzung

Die Übertragbarkeit der hervorragenden Ergebnisse von Perowskit-Photovoltaik im Labormaßstab von oft wenigen Quadratmillimetern auf industriell relevante Größen von Quadratdezimetern oder –metern ist, wie später in Abschnitt 6 ausgeführt, eine der verbleibenden großen Hürden für diese Technologie. Der Tintenstrahl Druck ist hier sicherlich eine der vielversprechendsten Methoden, stellt aber selbst einige Herausforderungen bei der Prozessentwicklung und –optimierung (vergleiche Abschnitt 2.3). Dies ist sicherlich einer der Gründe warum die erzielten Wirkungsgrade selbst für Perowskit-Solarzellen, bei denen lediglich der Absorber tintenstrahlgedruckt ist, bei Beginn der eigenen Arbeit signifikant hinter den Rekorden für Perowskit-Solarzellen im Allgemeinen und damit auch Silizium-Solarzellen, zurück bleiben (vergleiche Abbildung 4.1).^{16,126–129}

Die ersten Perowskit-Solarzellen mit teilweise tintenstrahlgedruckten Absorber wurden bereits 2014 von Wei *et al.* demonstriert.¹²⁶ Die Forscher verwendeten ein zweistufiges Verfahren bei dem sie nur MAI auf eine bereits per Rotationsbeschichtung aufgetragene PbI_2 -Schicht druckten. Die Solarzellen mit so prozessierten MAPbI_3 -Absorbern zeigten maximale Wirkungsgrade bis zu 11,6% (Abbildung 4.1,i). Noch im selben Jahr präsentierten Li *et al.* die ersten Solarzellen mit in einem Schritt tintenstrahlgedruckten Perowskit-Absorbern.¹²⁷ Dafür formulierten sie eine Tinte aus PbI_2 , MAI und MACl gelöst in GBL und brachten sie per Tintenstrahl Druck auf eine mesoporösen Titanoxid-Schicht auf. Der für die mit diesem Prozess hergestellten Solarzellen erreichte Wirkungsgrad von 12,3% sollte bis zum Beginn der eigenen Arbeit im ersten Quartal 2018 der höchste für tintenstrahlgedruckten Perowskit-Solarzellen bleiben (Abbildung 4.1,ii). Aber auch in der dazwischenliegenden Zeit wurden weitere wissenschaftliche Beiträge zu diesem Thema publiziert: So verwendete die Forschungsgruppe um Bag *et al.* einen Druckkopf mit

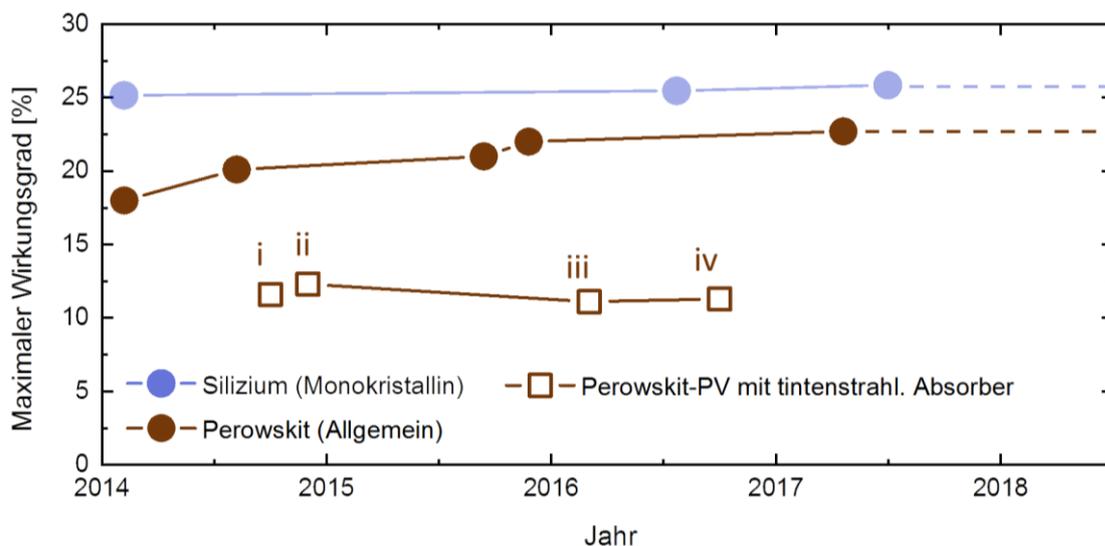


Abbildung 4.1 Zeitliche Entwicklung des maximalen Wirkungsgrads für monokristalline Silizium-Solarzellen,¹⁶ Perowskit-Solarzellen im Allgemeinen¹⁶ und Perowskit-Solarzellen mit tintenstrahlgedrucktem Absorber^{126–129} bis zum ersten Quartal 2018. Für Perowskit-Solarzellen mit tintenstrahlgedrucktem Absorber sind entscheidende wissenschaftliche Beiträge (i-iv) markiert, auch wenn damit teilweise kein neuer Rekordwirkungsgrad erreicht werden konnte.

mehreren Tintenreservoirs mit MAI- und FAI-Tinten um Kationenverhältnisse des Perowskit-Absorbers schnell und einfach anzupassen.¹²⁸ Durch den Druck von verschiedenen Verhältnissen der beiden Tinten auf eine per Rotationsbeschichtung aufgetragene PbI_2 -Schicht prozessierte Absorberschichten führte im besten Fall zu Solarzellen mit guten Wirkungsgraden von 11,1% (Abbildung 4.1,iii), zeigte aber gleichzeitig vor allem auch eine effiziente Möglichkeit das kombinatorische Screening neuer Materialien, und damit auch explizit einen möglichen Nutzen des Tintenstrahldrucks in der Forschung, auf. Ähnliche Wirkungsgrade von 11,3% konnten 2016 auch am KIT erreicht werden (Abbildung 4.1,iv). Bemerkenswert ist dabei jedoch, dass Mathies *et al.* hierbei einen bisher nur für per Rotationsbeschichtung prozessierte Perowskit-Schichten verwendeten Vakuum-basierten Lösungsmittelextraktionsschritt verwendeten.^{129,130}

Diese Übersicht zeigt einerseits, dass bereits in dem Zeitraum vor Beginn der eigenen Arbeit im ersten Quartal 2018 wichtige Forschungsarbeiten zu tintenstrahlgedruckten Perowskit-Solarzellen veröffentlicht und neuartige Konzepte entwickelt wurden. Dennoch konnten andererseits gerade für den Wirkungsgrad der gedruckten Solarzellen keine technologisch überzeugenden Ergebnisse erzielt werden: Diese blieben 2018 verglichen zu den zur damaligen Zeit aktuellen Rekordwirkungsgraden von Perowskit-Solarzellen im Allgemeinen fast 50% zurück. Die Entwicklung und Optimierung von Prozessen zur Herstellung eigener tintenstrahlgedruckter Perowskit-Solarzellen in diesem Kapitel ist entsprechend mit der Zielsetzung erfolgt diese Diskrepanz zu minimieren. Für die Entwicklung von komplett tintenstrahlgedruckten Perowskit-Solarzellen müssten theoretisch alle für die Funktionsweise der Solarzelle benötigten Schichten wie die Elektroden, Ladungsträgertransportschichten und der Absorber gedruckt und individuell, sowie zusammen optimiert werden. Um die Vielzahl der damit einhergehenden Parameter zu beschränken, soll in einem ersten Schritt zunächst lediglich der Perowskit-Absorber selbst tintenstrahlgedruckt werden. Dabei werden konkret die folgenden Teilziele verfolgt:

- 4-I. Entwicklung und Optimierung eines Prozesses zur Herstellung von Perowskit-Solarzellen mit tintenstrahlgedrucktem Absorber deren Wirkungsgrad höher als die Rekordwirkungsgrade von Perowskit-Solarzellen mit ebenfalls tintenstrahlgedruckten Absorber in der Literatur sind
- 4-II. Entwicklung und Optimierung eines Prozesses zur Herstellung von Perowskit-Solarzellen mit tintenstrahlgedrucktem Absorber und relativem Wirkungsgrad von 80% verglichen mit dem Rekordwirkungsgrad für Perowskit-Solarzellen im Allgemeinen
- 4-III. Demonstration der freien Wahl der Druckform als Vorteil des Tintenstrahldrucks

4.2. Formulierung eines Basisprozesses als Startpunkt der Optimierung

Für eine erfolgreiche Optimierung eines Bauteils bedarf es zunächst eines geeigneten Startpunkts. Im ersten Schritt soll deshalb ein Prozess aus der Literatur gewählt, selbst getestet und etabliert werden. Ausgehend von diesem Basisprozess sollen dann die weiteren Optimierungsschritte erfolgen. Wie bereits in der Motivation erwähnt, waren tintenstrahlgedruckte Perowskit-Solarzellen bereits vor Beginn der eigenen Arbeit ein sich entwickelndes Forschungsgebiet am KIT¹²⁹. In dabei durchgeführten Experimenten, an denen ich im Rahmen meiner Masterarbeit beteiligt war, konnte ein Prozess entwickelt werden, der zu sehr guten Ergebnissen für tintenstrahlgedruckte Perowskit-Solarzellen mit TKP führte. Diese Ergebnisse wurden im zweiten Quartal 2018 von Mathies *et al.* publiziert⁹⁹ und stellten den Startpunkt für die eigene Arbeit da. Um die thermische Stabilität und Kristallstruktur des Perowskit-Absorbers zu verbessern (vergleiche Abschnitt 2.1), wurde hier ein TKP verwendet. In einer Architektur mit FTO als durchsichtiger Frontelektrode, Titanoxid aus einer rotationsbeschichteten Präkursorlösung als ETL und Spiro-OMeTAD als HTL mit Gold als rückseitiger Elektrode, konnten ein kurzzeitig stabilisierter Wirkungsgrad von 12,9% gemessen werden. In Einzelrichtung-Strom-Spannung-Messungen konnten sogar maximale Wirkungsgrade bis zu 15,3% bestimmt werden, die aber aufgrund der vergleichsweise hohen Hysterese weniger aussagekräftig sind. Trotz dieser guten Ergebnisse wurde der Prozess bereits zu Beginn der Arbeit leicht abgeändert: Im ursprünglich publizierten Prozess wurde die Titanoxidschicht prozessiert, indem eine Vorläuferlösung aus Titandiisopropoxid-bis-(acetylacetonat) in Ethanol auf FTO-Glassubstrate per Rotationsbeschichtung aufgetragen wurden und diese für eine Stunde bei 500°C ausgeheizt wurde. Dieser Prozess ist damit nicht nur *per se* mit außerordentlich hohen Energiekosten verbunden, sondern erlaubt aufgrund der benötigten hohen Temperaturen auch nicht die Verwendung von bereits zu diesem Zeitpunkt verwendeten flexiblen Substraten^{40,131–134} oder ITO-Elektroden, die schon bereits bei Temperaturen von 250 bis 300°C degradieren.^{135–137} Um diese Beschränkungen aufzuheben und damit auch den Ergebnistransfer innerhalb der Arbeitsgruppe, in der vorzugsweise ITO-Glassubstrate verwendet werden, zu erleichtern, wurde die Titanoxidschicht prozessiert aus Präkursorlösung durch eine Titanoxidschicht prozessiert aus Nanopartikellösung ausgetauscht. Durch die Verwendung einer Titanoxidschicht aus Nanopartikellösung ist auch die Verwendung von ITO-Glassubstraten möglich. Zudem sollte der Prozess schon zu Beginn der Arbeit von dem Dimatix Drucker, für den er optimiert wurde, auf einen schnelleren PixDro-Tintenstrahldrucker transferiert werden. Auch hier waren deshalb einige Änderungen nötig, auf die teilweise schon bei der Etablierung des Basisprozesses eingegangen wurde. Der adaptierte Basisprozess ergibt sich bezüglich Solarzellarchitektur und die für den Druck des Perowskit-Absorbers benötigten Parameter der Tintenformulierung, dem Tintenstrahl Druck selbst, sowie der Trocknung (vergleiche Abbildung 4.2a) dann zu:

Solarzellarchitektur:

Für den Basisprozess wird eine Architektur mit Glas als Substrat, ITO als frontseitiger Elektrode, Titanoxid als frontseitiger ETL, TKP als Absorber, Spiro-OMeTAD als rückseitiger HTL und Gold als rückseitiger Elektrode verwendet (vergleiche Abbildung

4.2b). Die vorstrukturierten ITO-Glassubstrate werden dabei kommerziell erworben. Die Herstellung der Titanoxidnanopartikellösung ist in der Literatur beschrieben¹³⁸ und wurde für diese Arbeit durch Itheaz M. Hossain adaptiert und durchgeführt.^{139,140} Die Ethanol-Lösung wird per Rotationsbeschichtung (7000 U min^{-1} für 1 min) auf die ITO-Substrate aufgebracht und auf einer Heizplatte bei 100°C für 30 min ausgeheizt. Der TKP wird nach der Summenformel $\text{Cs}_{0.1}(\text{FA}_{0.83}\text{MA}_{0.17})_{0.9}\text{Pb}(\text{Br}_{0.17}\text{I}_{0.83})_3$ formuliert. Die Herstellungs- und Prozessparameter sind im nachfolgenden Teilabschnitt gelistet. Die Spiro-OMeTAD-HTL und die Gold-Elektrode werden standardmäßig, wie in Abschnitt 3.1.4 beschrieben, aufgebracht.

Tintenformulierung:

Die Tinte für den Druck des Perowskit-Absorbers wird im Basisprozess zunächst gemäß der publizierten Angaben formuliert. Dazu werden PbI_2 (1,65 M, Alfa Aesar), FAI (1,5 M, Lumtec Inc.), PbBr_2 (0,3 M, Dyesol) und MAI (0,3 M, Dyesol) in einer Mischung aus 80% DMF (Sigma Aldrich) und 20% DMSO (Sigma Aldrich) gelöst. Zusätzlich wird eine Lösung von CsI (1,5 M, Dyesol) in DMSO angesetzt. Beide Lösungen werden für mindestens eine Stunde bei 50°C auf der Heizplatte gerührt. Pro Milliliter Lösemittel der ersten Teillösung werden $100 \mu\text{l}$ der CsI-Lösung zugegeben. Die daraus resultierende 1,5 M TKP-Tinte kann gemäß der ursprünglichen Publikation direkt für den Tintenstrahl Druck des Perowskit-Absorbers genutzt werden. Nachfolgende Experimente haben jedoch gezeigt, dass sowohl durch geringere Materialkonzentrationen in der Tinte, als auch durch Zugabe von GBL eine bessere Trocknung und damit verbunden eine niedrigere Oberflächenrauigkeit erzielt werden kann.¹⁴¹ Im Basisprozess wird die Tinte deshalb unter Hinzugabe von GBL in einem resultierenden Gesamtverhältnis von GBL, DMF und DMSO von 46:28:26 auf eine Konzentration etwa 0,75 M verdünnt.

Druckparameter Tintenstrahl Druck:

Die Parameter für den Tintenstrahl Druck des Perowskit-Absorbers wurden von Mathies *et al.* für den Druck mit einem Fujifilm Dimatix DMP 2831 Tintenstrahl drucker optimiert.⁹⁹ Um die höheren Druckgeschwindigkeiten des zur Verfügung stehenden PixDro LP50 Tintenstrahl Druckers (vergleiche Abschnitt 3.1.1.2) nutzen zu können, wurde der Prozess direkt zu Beginn der Arbeit transferiert. Trotz der Verwendung der baugleichen Druckköpfe (Dimatix DMC 16110, siehe Abschnitt 3.1.1.2) mussten die Druckparameter an den neuen Drucker angepasst werden. Der Transfer des Prozesses auf das neue Druckersystem wurde in Zusammenarbeit mit Fabian Schackmar vorgenommen und die Parameter für den Tintenstrahl Druck des Perowskit-Absorbers im Basisprozess zunächst entsprechend bestimmt. Dabei wird in Anlehnung an den in Mathies *et al.*⁹⁹ gewählten Tropfenabstand von $35 \mu\text{m}$ zunächst eine Druckauflösung von 700 dpi (entspricht einem Tropfenabstand von $36,29 \mu\text{m}$) gewählt. Als Druckfrequenz wird 5000 Hz gewählt. Als elektrisches Signal für die Tropfenerzeugung wird ein Einzelpuls mit 22V Spitzenspannung und $10 \mu\text{s}$ Pulslänge verwendet (vergleiche Abschnitt 4.4.2 für Details).

Trocknung:

Im Basisprozess wird angelehnt an die Literatur^{99,129,130} ein zweistufige Trocknungsverfahren aus Vakuum- und Ausheizschritt angewendet. Dabei soll der Vakuumschritt primär der schnellen Extraktion der Lösemittel dienen, während mit dem anschließenden Ausheizschritt die Nukleation und insbesondere Kristallisation unterstützt werden soll. In ersten Experimentreihen zeigten Perowskit-Solarzellen mit gedrucktem Absorber nur geringe Wirkungsgrade, wenn die in der Literatur vorgeschlagenen Parameter von 15 s bei circa 1 mbar Unterdruck für den Vakuumschritt verwendet wurden. Aus diesem Grund wird der Vakuumtrockenschritt in einer ersten Optimierung (siehe Abschnitt 4.4.4) angepasst. Für den Basisprozess werden die gedruckten Nassfilme in einer Vakuumkammer zunächst bei einem Druck von bis zu 5×10^{-2} mbar für 10 Minuten getrocknet. Im Anschluss werden die bedruckten Substrate auf einer Heizplatte bei 100°C für 60 Minuten unter normalen Umgebungsbedingungen ausgeheizt.

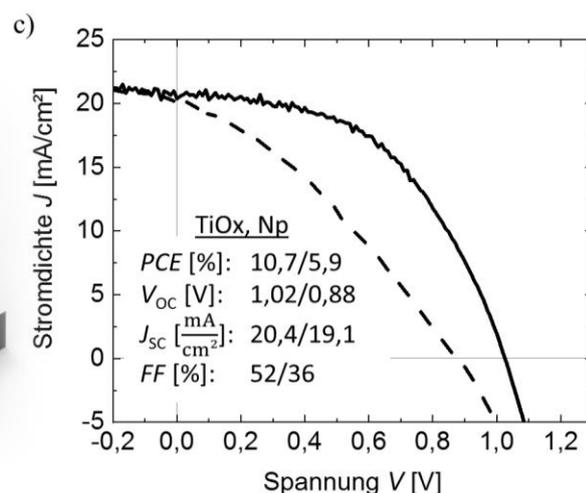
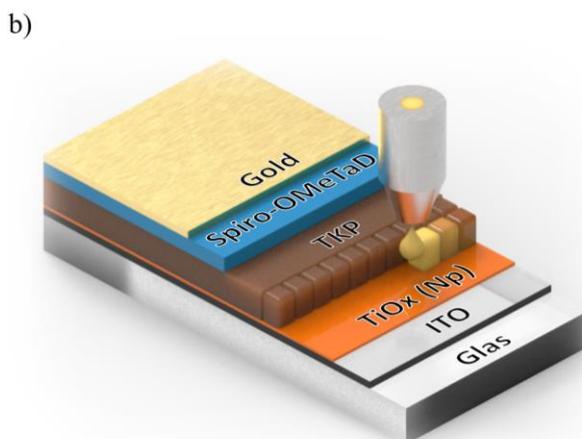
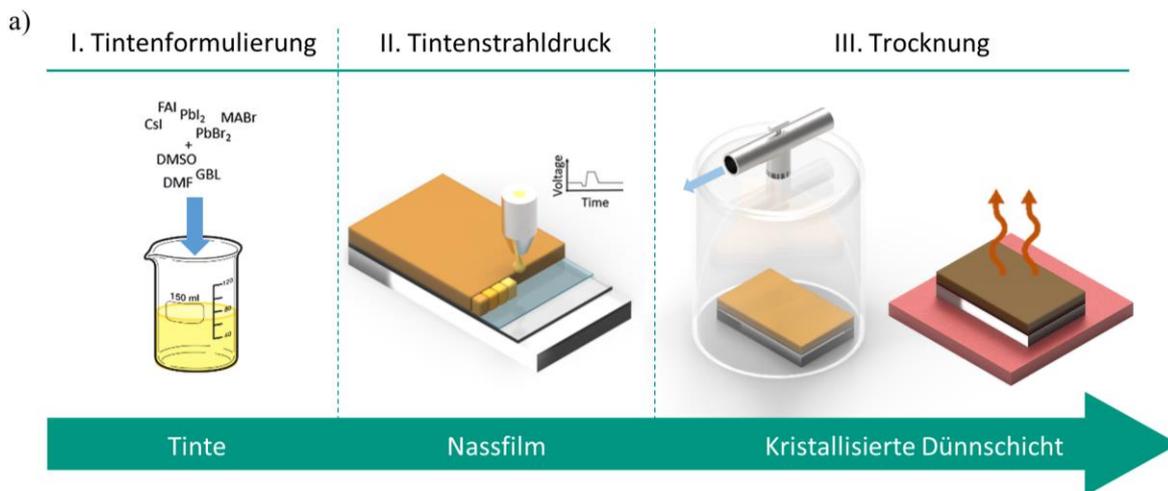


Abbildung 4.2 a) Schema der grundlegenden Teilschritte der Herstellung von tintenstrahlgedruckten Perowskit-Absorbern im Basisprozess. b) Für den Basisprozess verwendete Solarzellarchitektur mit ITO-Glas als Substrat, Titanoxid prozessiert aus Nanopartikeln (Np) als frontseitigem ETL, einem tintenstrahlgedruckten TKP-Absorber, Spiro-OMeTAD als HTL und Gold als rückseitige Elektrode. b) Strom-Spannungskennlinie und photovoltaische Kenngrößen der besten nach den Basisprozessparametern gefertigten Solarzelle.

Trotz einer Vielzahl an Experimentreihen wurden für die eigenen Solarzellen mit tintenstrahlgedrucktem Perowskit-Absorber aber nur Wirkungsgrade von maximal 10,7% in Einzelrichtung-Strom-Spannungsmessung erreicht und dabei ein starkes Hysteresenverhalten mit einem HIF von 45% beobachtet (Abbildung 4.2c). Wie auch in der Literatur lagen die Wirkungsgrade der tintenstrahlgedruckten Perowskit-Solarzellen zu Beginn der Arbeit deutlich hinter dem Stand der Technik ihrer meist rotationsbeschichteten Pendanten zurück. Hier stellt sich die Frage, warum dies trotz Verwendung von gleichen Solarzellarchitekturen, Absorbermaterialien, Lösemittelsystemen, und Ausheizverfahren (vergleiche Abschnitt 4.1) der Fall ist. Als Hypothese für die eigene Arbeit wurde angenommen, dass diese Diskrepanz im Wirkungsgrad nicht trotz der Verwendung der gleichen Materialien und Verfahren, sondern gerade deshalb auftritt. Im Vergleich zu Solarzellen mit rotationsbeschichtetem Perowskit-Absorber stellt der Tintenstrahl Druck grundlegend andere Prozessanforderungen. Bereits zu Beginn der eigenen Arbeit konnten hier drei zentrale Herausforderungen identifiziert werden: Zunächst muss sichergestellt werden, dass die formulierte Perowskit-Lösung anders als bei der Rotationsbeschichtung nicht nur die Ausgangsmaterialien lösen muss, sondern sie als Tinte auch druckbar sein muss.^{77,142,143} Hier spielen vor allem Hansen-Parameter, Viskositäten und Dampfdrücke der Lösemittel eine Rolle (vergleiche Abschnitt 2.3.3). Für den Fall von Perowskit-Tinten kommt erschwerend die Bindung von Lösemitteln an einzelne Materialien und damit verbundene Komplexbildung hinzu.^{144–146} Eng damit verbunden ist die zweite große Herausforderung, die sich an die Ladungsträgertransportschicht, auf die der Perowskit-Absorber prozessiert wird, richtet. Diese muss beim Tintenstrahl Druck nicht nur bezüglich der Ladungsträgerextraktion optimiert werden, sondern zudem während der beim Tintenstrahl Druck normalerweise längeren Kontaktzeit zur Flüssigphase unlöslich sein und eine optimale Benetzung der gedruckten Tintentropfen erlauben. Als drittes wurde die Nukleation und Kristallisation des Perowskiten aus der aufgetragenen Lösung als zentrale Herausforderung identifiziert. Während für per Rotationbeschichtung abgeschiedene Perowskit-Nassfilme oft ein *Anti-Solvent*-Schritt verwendet wird, um einen schnellen Nukleations- und Kristallisationsprozess zu erreichen,^{97,98} ist dies beim großflächigeren Tintenstrahl Druck aufgrund des sehr kurzen Zeitfensters des *Anti-Solvent*-Schritts nach eigener Erfahrung schwerer möglich und aufgrund der großen Mengen an benötigten Lösemitteln für einen skalierbaren Prozess sicherlich auch nicht erwünscht. Hier müssen andere Verfahren zur Kontrolle der Nukleation und Kristallisation gefunden und optimiert werden.^{129,130} Dass auch hier die genaue Formulierung der Perowskit-Tinte von entscheidender Bedeutung ist, zeigt beispielhaft die starke Abhängigkeit einzelner Optimierungsschritte voneinander, die auch in Abschnitt 2.3.3 beschrieben ist. Aus diesem Grund kann die Optimierung des formulierten Basisprozesses nicht als sequentielles, sondern muss als iteratives Verfahren verstanden werden, bei dem einzelne Parameter immer wieder neu optimiert werden müssen. Dies hat nicht nur maßgeblich das Ausmaß der experimentellen Arbeit erhöht, sondern erschwert zusätzlich auch die systematische Darstellung der Ergebnisse in dieser Arbeit. Im Folgenden soll versucht werden die Optimierungsschritte systematisch mit den Änderungen an Solarzellarchitektur, der Tintenformulierung und den Druckparametern, sowie dem Trocknungsverfahren zu verknüpfen und zusammenzufassen.

4.3. Optimierung der Solarzellarchitektur

Ausgehend von dem bereits funktionierenden Basisprozess soll zunächst die Optimierung der Solarzellarchitektur, und dabei insbesondere die Wahl der verwendeten ETL- und HTL-Materialien, im Fokus stehen, da hier das größte Potential für Verbesserung zu sehen ist. Nach Abschnitt 2.2.4 sind in planarer Bauweise grundsätzlich nach *nip*- und *pin*-Architektur zu unterscheiden. Für die Optimierung des Wirkungsgrads der Solarzellen mit tintenstrahlgedrucktem Perowskit-Absorber sind beide Architekturen berücksichtigt und untersucht worden. Die Ergebnisse sind in den folgenden Abschnitten dargestellt.

4.3.1. Solarzellen in *nip*-Architektur

Für den formulierten Basisprozess wird eine *nip*-Architektur verwendet, da diese zum Zeitpunkt des Beginns der eigenen Arbeit nicht nur standardmäßig für Solarzellen mit tintenstrahlgedrucktem Perowskit-Absorber verwendet werden, sondern auch unabhängig von der Abscheidungsmethode des Perowskiten effizientere Solarzellen gebaut werden konnten.¹⁴⁷ Auch immer noch werden Rekordwirkungsgrade für Perowskit-Solarzellen ausschließlich mit Solarzellen in *nip*-Architektur erreicht.^{16,52,53} Eine Optimierung des Wirkungsgrades der gedruckten Solarzellen über die Solarzellarchitektur ist in *nip*-Architektur prinzipiell über die frontseitige ETL, die rückseitige HTL und die entsprechenden Grenzschichten zum Perowskit-Absorber möglich. Aufgrund der Prozessreihenfolge ist die Wahl der frontseitigen ETL den wenigsten Beschränkungen unterlegen. So sind die Lösemittel für aus Lösung abgeschiedenen ETL-Materialien und die Ausheiztemperaturen nur beschränkt durch das ITO-Glassubstrat, nicht jedoch durch andere Schichten. Aus diesem Grund konnten eine Vielzahl an Materialien und Abscheidungsmethoden getestet werden. Aufgrund der guten Ergebnisse für Perowskit-Solarzellen in der Literatur lag der Fokus im Speziellen auf Titanoxid, Zinnoxid und Wolframoxid. Um die Zahl der Parameter klein zu halten, aber auch aus Mangel an guten Alternativen, wird für alle untersuchten Architekturen wie im Basisprozess Spiro-OMeTaD als Material für die rückseitige HTL verwendet.

4.3.1.1. Titanoxid als elektronenleitende Schicht

Für den Basisprozess wird Titanoxid prozessiert aus Nanopartikellösung verwendet. In der Literatur finden sich nicht nur Anleitungen zur Herstellung und Verwendung, sondern auch exzellente Wirkungsgrade von über 21% für Perowskit-basierte Photovoltaik mit Titanoxid aus Nanopartikellösung als ETL.^{138–140,148} In dem selbst formulierten Basisprozess konnten diese Wirkungsgrade wie oben beschrieben nicht erreicht werden. Der mittlere Wirkungsgrad über alle Solarzellen der Charge ist dabei mit 7,1% beziehungsweise 5,8% (Rückwärts- beziehungsweise Vorwärtsrichtung) sogar noch deutlich niedriger als der maximal erreichte Wirkungsgrad von 10,7% (vergleiche Abbildung 4.3). Zu

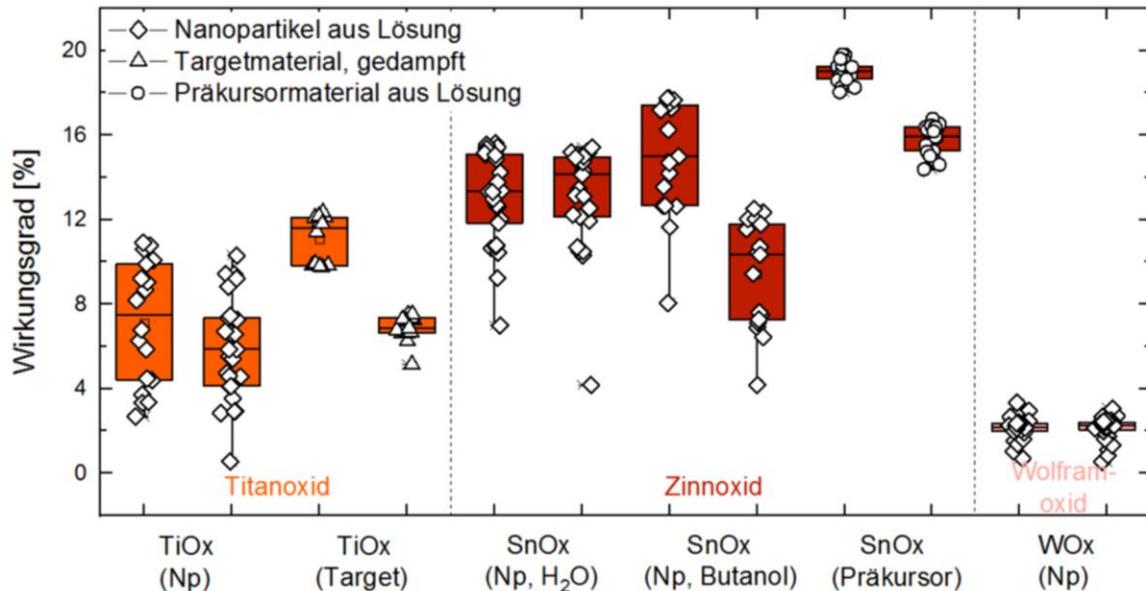


Abbildung 4.3 Übersicht über die Verteilung der erreichten Wirkungsgrade von Perowskit-Solarzellen in *nip*-Architektur mit tintenstrahlgedrucktem Absorber in Abhängigkeit von der Wahl des Material und des Abscheidungsprozesses für die ETL. Zur Abschätzung des Hysteresenverhaltens sind jeweils Daten aus der Vorwärts- (links) und Rückwärtsmessung (rechts) der Strom-Spannungsmessungen gezeigt. Mit Ausnahme des per Elektronenstrahl aufgedampften Titanoxids (TiOx-Target) wurden alle Materialien per Rotationsbeschichtung abgeschieden. Gezeigt ist für jedes Material die Verteilung aus der Charge mit dem insgesamt maximal erzielten Wirkungsgrad.

Vergleichszwecken wurden deshalb als Referenz auch Solarzellen mit Elektronenstrahl-gedampftem Titanoxid als ETL und gedrucktem Perowskit-Absorber gefertigt. In der Literatur zeigt Elektronenstrahl-gedampftes Titanoxid, für die Verwendung als ETL, sehr gute optische und elektrische Eigenschaften^{137,149} und findet deshalb Verwendung bei der Herstellung effizienter Perowskit-Solarzellen.^{137,150} Wird das Titanoxid für die selbst gefertigten Perowskit-Solarzellen mit gedrucktem Absorber per Elektronenstrahl gedampft und nicht aus der Nanopartikellösung abgeschieden, so ist tatsächlich eine Erhöhung des mittleren Wirkungsgrades 11,1% beziehungsweise 6,9% zu beobachten. Damit einher geht jedoch eine Erhöhung des HIF von 18% auf 38%. Dies legt nahe, dass es hier im Vergleich zum Titanoxid aus Nanopartikellösung entweder mehr Ionenbewegung im Perowskit gibt oder sich diese vermehrt an der Grenzschicht von Titanoxid und Perowskit anlagern (vergleiche Abschnitt 2.2.3). Zudem wäre der Schritt von einer Nanopartikellösung zu einer Elektronen-gedampften Schicht ein Rückschritt auf dem Weg zu einer vollständig tintenstrahlgedruckten Perowskit-Solarzelle.

4.3.1.2. Zinnoxid als elektronenleitende Schicht

Obwohl Titanoxid noch immer eines der am häufigsten verwendeten ETL-Materialien für Perowskit-Solarzellen ist, ist Zinnoxid in den letzten Jahren ebenfalls in den Fokus der Forschung gerückt.^{50,151} Gründe dafür sind unter anderem die große optische Bandlücke, hohe Transparenz und leichte Prozessierbarkeit auch bei niedrigen Temperaturen.⁵⁰ Zudem zeigen damit gebaute Perowskit-Solarzellen ein geringes Hysteresenverhalten und eine gute

Skalierbarkeit.⁵⁰ Aufgrund dieser Vielzahl an positiven Eigenschaften sollte auch Zinnoxid für die Fertigung von Perowskit-Solarzellen mit gedrucktem Absorber verwendet werden. Dabei soll das Zinnoxid aus Nanopartikelösung abgeschieden werden. Zur besseren Vergleichbarkeit mit Prozessen, die in der eigene Arbeitsgruppe^{57,152,153} und Literatur^{50,98} Verwendung finden, wird dafür eine kommerziell von der Firma Alfa Aesar erhältliche Lösung in Wasser verwendet. Die 15% Lösung wird durch Zugabe von destilliertem Wasser auf eine Konzentration von 2,04% verdünnt, per Rotationsbeschichtung (4000 U min^{-1} für 1 min) auf die ITO-Substrate aufgebracht und auf einer Heizplatte bei 100°C für 30 min ausgeheizt. Die damit gefertigten Solarzellen mit tintenstrahlgedrucktem Perowskit-Absorber zeigen maximale Wirkungsgrade von 15,6% beziehungsweise 15,4% in Rückwärts- beziehungsweise Vorwärtsrichtung (Abbildung 4.4a,b). Die Charge mit den effizientesten Solarzellen hat einen mittleren Wirkungsgrad von 13,1% in Rückwärts- und Vorwärtsrichtung. Dies spricht einerseits für eine, zumindest innerhalb einer Charge, gute Reproduzierbarkeit, da der Mittelwert immer noch 85% vom maximalen Wirkungsgrad entspricht. Zum anderen zeigt sich hier das angestrebte stark reduzierte Hysteresenverhalten im Vergleich zu den gedruckten Solarzellen mit Titanoxid. Dies entspricht den Erkenntnissen der Literatur.⁵⁰ Die maximalen Wirkungsgrade von rund 15,5% zeigen nicht nur eine deutliche Verbesserung gegenüber den Ergebnissen erhalten durch den Basisprozess, sondern sind auch höher als alle zuvor publizierten Wirkungsgrade für Perowskit-Solarzellen mit tintenstrahlgedrucktem Absorber (vergleiche Abschnitt 4.1). Obwohl dies in sich schon als großer Erfolg anzusehen ist, ist die Zielvorgabe 4-I noch nicht erfüllt. Zusätzlich zur wasserbasierten Nanopartikelösung wurde auch eine kommerziell von der Firma Avantama erhältliche Tintenstrahl-druck-tinte mit Zinnoxidnanopartikeln gelöst in Butanol getestet. Für die ersten Tests wird diese Tinte nicht per Tintenstrahl-druck, sondern per Rotationsbeschleunigung (4000 U min^{-1} für 1 min) aufgebracht und anschließend auf einer Heizplatte bei 100°C für 30 min ausgeheizt. In der besten Charge zeigen die damit gefertigten Solarzellen mit gedrucktem Perowskit-Absorber zwar höhere maximale Wirkungsgrade von bis zu 17,8% gemessen in Rückwärtsrichtung der Strom-Spannungsmessung, dafür aber signifikant niedrigere maximale Wirkungsgrade von 12,5% in Vorwärtsrichtung. Im Mittel über alle Solarzellen der Charge zeigt sich mit 14,9% beziehungsweise 9,4% ein ähnliches Bild und somit ein grundlegend starkes Hysteresenverhalten mit einem mittleren HIF von 37%. Dies spricht für eine andere Beschaffenheit der resultierenden Zinnoxidschicht, was unter anderem daran liegt, dass Rotationsbeschleunigungs- und Ausheizparameter nur übernommen und nicht für die Butanol-Lösung optimiert wurden. Da eine Reduktion des Hysteresenverhaltens meist nicht mit einem Anstieg des aus Rückwärts- und Vorwärtsrichtung gemittelten Wirkungsgrades einhergeht und dieser hier niedriger ist als bei Solarzellen mit der Zinnoxidschicht prozessiert aus wässriger Lösung, soll hier keine weitere Optimierung erfolgen.

Stattdessen soll untersucht werden, ob für Solarzellen mit nicht aus Nanopartikel prozessierter Referenz-Zinnoxidschicht, ähnlich wie beim Titanoxid, eine andere Ladungsträgerextraktion zu erwarten ist. Anders als für die Herstellung von Titanoxid aus einer Vorläuferlösung, kann Zinnoxid bereits bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen von 180°C aus Vorläuferlösung hergestellt werden.^{50,154} Aus der Literatur ist bekannt, dass mit beiden Prozessen, das heißt Abscheidung aus Nanopartikel- und über eine Vorläuferlösung, effiziente Perowskit-Solarzellen hergestellt werden können.⁵⁰ Mit

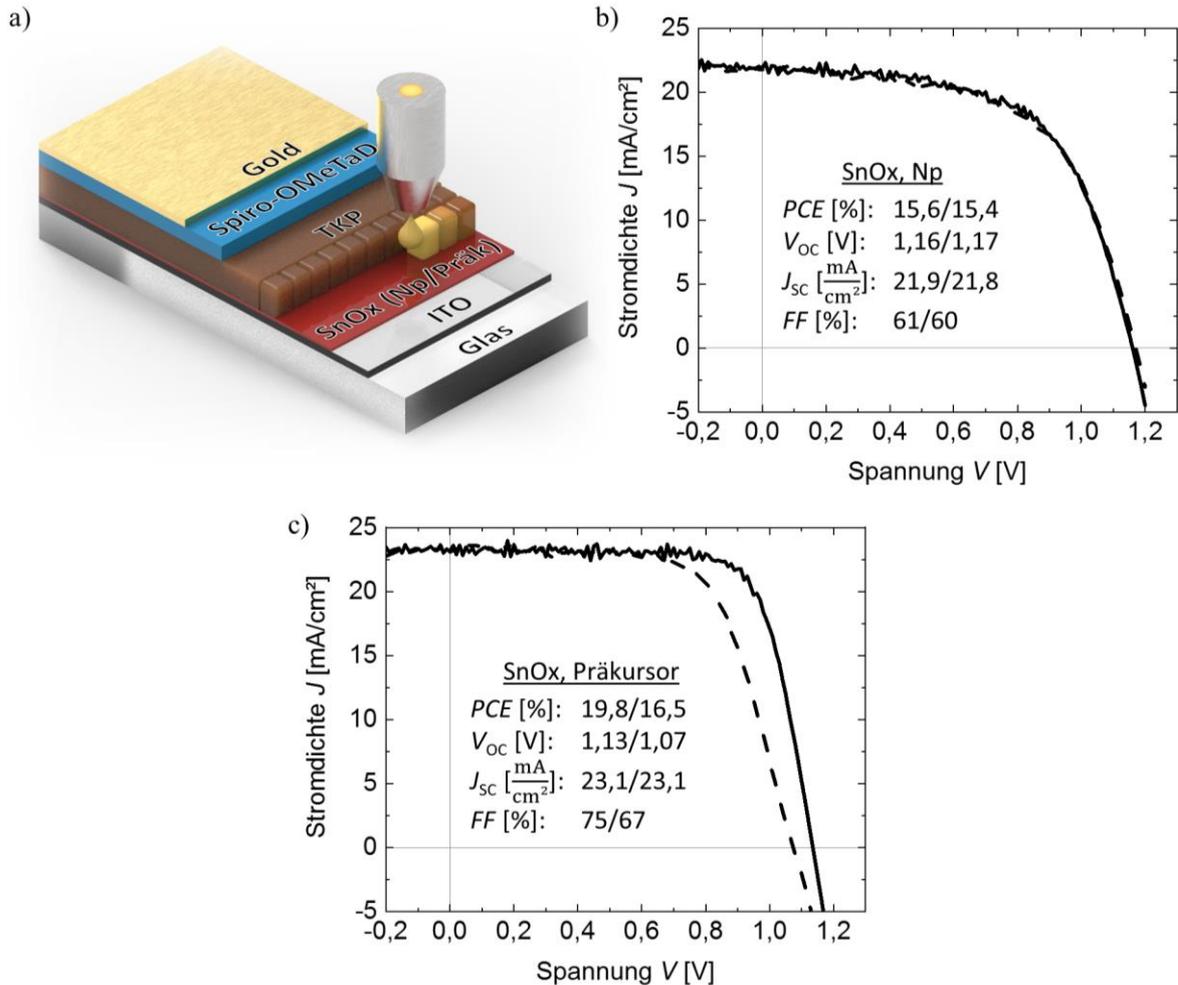


Abbildung 4.4 a) Für die Optimierung der Solarzellarchitektur getestete Architektur mit ITO-Glas als Substrat, Zinnoxid (SnOx) prozessiert aus Nanopartikeln (Np) beziehungsweise aus Präkursorlösung (Präk) als frontseitigem ETL, einem tintenstrahlgedruckten TKP-Absorber, Spiro-OMeTAD als HTL und Gold als rückseitige Elektrode. b,c) Strom-Spannungskennlinie und photovoltaische Kenngrößen der besten Solarzelle mit Zinnoxid prozessiert aus Nanopartikeln (b) und Zinnoxid prozessiert aus Präkursorlösung (c) als ETL.

Hinblick auf das weiterführende Ziel der Entwicklung einer Solarzellenarchitektur mit tintenstrahlgedruckter ETL könnte eine Lösung von Vorläufermaterial eine bessere Basis für die Entwicklung einer druckbaren Tinte sein, da Vorläuferlösungen nach eigener Erfahrung weniger zur Materialagglomerationen im Druckkopf neigt als Nanopartikellösungen. Tatsächlich konnten im Verlaufe verschiedener Experimentreihen ein maximaler Wirkungsgrad von 19,8 beziehungsweise 16,5% für Solarzellen mit aus Präkursorlösung prozessiertem Zinnoxid erreicht werden (Abbildung 4.4c). Die zugrundeliegende Arbeit an Zinnoxidschichten aus Präkursorlösung wurden in Zusammenarbeit mit Valentina Rohnacher (Universität Heidelberg) und Florian Ulrich (TU Darmstadt) durchgeführt. Ziel der Kooperation war es ein besseres Verständnis für den Einfluss der Lösungskonzentration, des verwendeten Lösemittels und der verwendeten Ausheiztemperatur auf die Morphologie und optoelektronischen Eigenschaften der sich formenden Zinnoxidschicht zu gewinnen. Dazu wurden die mit verschiedenen Parametern prozessierten Zinnoxidschichten analytisch per Infrarot-Spektroskopie (Valentina Rohnacher) und Röntgenphotonenspektroskopie (Florian Ulrich) untersucht und die

Ergebnisse mit den Unterschieden in der Funktionsweise damit hergestellter Perowskit-Solarzellen mit tintenstrahlgedrucktem Absorber korreliert. Für die Vorläuferlösung wird eine Formulierung angelehnt an die Literatur gewählt und für die Untersuchung adaptiert.¹⁵⁴ Dabei werden 0.2 M Zinn(II)-chlorid Dihydrat (99.995% Spurmetallbasis, Sigma Aldrich) in Ethanol (VWR) einerseits und 2-Methoxyethanol (Sigma Aldrich) andererseits gelöst. Nachdem die Lösungen für mindestens 15 Stunden bei 50°C gerührt werden, werden sie per Rotationsbeschleunigung (2000 U min^{-1} für 30 s) auf die Glassubstrate aufgebracht. Infrarot-Spektroskopie und Röntgenphotonenspektroskopie zeigen, dass zwei unterschiedliche Temperaturen für den Ausheizprozess von Interesse sind²²: Für die aus der Vorläuferlösung in Methoxyethanol Flüssigkeitsfilme zeigen sich in den Infrarot-Transmissionsspektren bei unterschiedlichen Temperaturen ausgeheizten unterschiedliche Schwingungsmodi, die Zinnoxid aber auch Zinnchlorid zugewiesen werden können. Der direkte Vergleich zeigt, dass der Anteil von Zinnchlorid ab einer Ausheiztemperatur ab 180°C abnimmt, ab 250°C mit Infrarot-Spektroskopie schließlich nicht mehr detektierbar ist. Kristallines Zinnoxid ist erst ab einer Temperatur ab 400°C nachweisbar (Abbildung 4.5a). In der Röntgenelektronenspektroskopie zeichnet sich ein ähnliches Bild ab. Allerdings ist Chlorid hier sogar bis zu Temperaturen von 300°C detektierbar. Gleichzeitig deuten ein im Vergleich zur Messung an bei 300°C ausgeheizten Schichten höheres Valenzbandmaximum und stärkeres $\text{Sn}3d_{5/2}$ -Signal für eine Ausheiztemperatur von 400°C auf eine strukturelle Änderung in den abgeschiedenen Schichten hin (Abbildung 4.5b). Diese Änderung könnte mit einem Übergang von ungeordnetem zu hochkristallinen Zinnoxid erklärt werden. Anhand dieser analytischen Untersuchungen konnte einerseits eine Ausheiztemperatur von 180°C als ausreichend für einen Beginn der Umwandlung von Zinnchlorid in Zinnoxid und andererseits eine Ausheiztemperatur von 300°C als Initiator der Kristallisation von Zinnoxid ausgemacht werden. Da die ITO-Glassubstrate aufgrund der Degradation des ITOs nicht auf 300°C erhitzt werden können, wird neben einer Ausheiztemperatur von 180°C eine Temperatur von 250°C für die Abscheidung von Zinnoxid aus Vorläuferlösung in Ethanol beziehungsweise Methoxyethanol für die Fertigung von Solarzellen verwendet. Für das resultierende Quadrupel an Parameterkombinationen von Lösemittel und Ausheiztemperatur werden Perowskit-Solarzellen mit tintenstrahlgedrucktem Absorber gefertigt. In einer ersten Charge zeigen die Solarzellen mit Zinnoxid aus Zinnchlorid in Ethanol und ausgeheizt bei 180°C mit 19% beziehungsweise 15,8% (HIF 16,8%) die höchsten durchschnittlichen Wirkungsgrade in Rückwärts- beziehungsweise Vorwärtsrichtung. Wird die Zinnoxidschicht aus Zinnchlorid in Methoxyethanol abgeschieden, zeigt sich ein nur geringfügig schlechterer Wirkungsgrad von 16,8% beziehungsweise 13,6% (HIF 19%). Diese Wirkungsgrade sind höher als alle zu diesem Zeitpunkt für Perowskit-Solarzellen mit tintenstrahlgedrucktem Absorber publizierten. Für Solarzellen mit Zinnoxidschichten aus Zinnchloridlösung, die bei 250°C ausgeheizt wird, sind die gemessenen Wirkungsgrade jedoch unabhängig vom verwendeten Lösemittel mit 9,8% beziehungsweise 7,2% für Ethanol (HIF 26,5%) und 12,4% beziehungsweise 8,9% für Methoxyethanol (HIF 28,2%) signifikant schlechter. Dieses Ergebnis ist unerwartet, da aus der analytischen Untersuchung der mit verschiedenen Temperaturen ausgeheizten Zinnoxidschichten hervorgeht, dass sich das Zinnchlorid erst mit steigenden Temperaturen zunehmend in Zinnoxid umwandelt. Zur genaueren Analyse

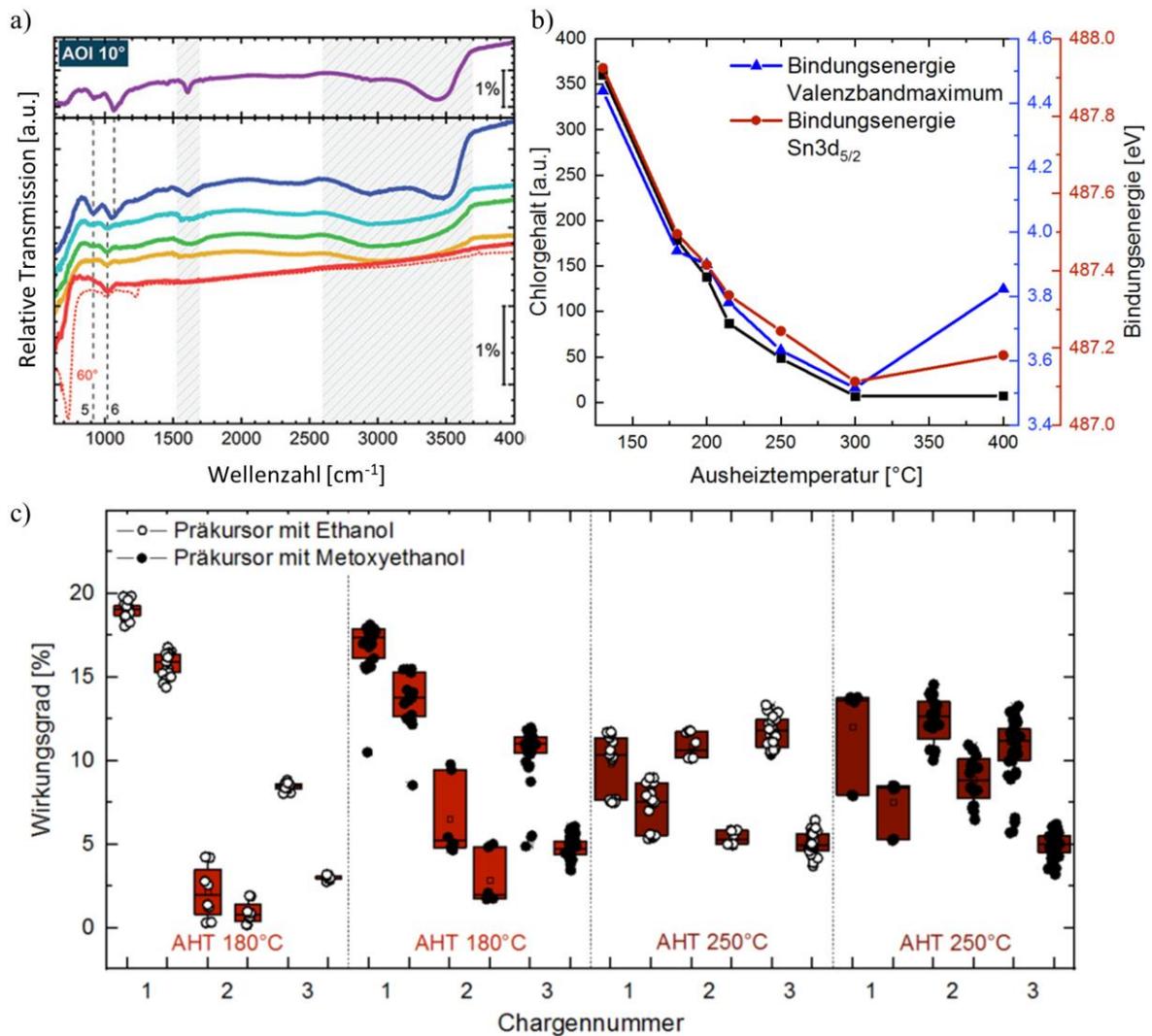


Abbildung 4.5 a) Transmissionspektrum im mittleren Infrarot von Dünnschichten von Zinnchlorid gelöst in Methoxyethanol ohne Ausheizschritt (lila) und bei unterschiedlichen Temperaturen ausgeheizt, gemessen von Valentina Rohnacher (Universität Heidelberg). Charakteristische Schwingungsmoden von $\text{Sn}(\text{OH})_2$ sind bei 1600 cm^{-1} und zwischen 2700 und 3600 cm^{-1} besonders für die nicht ausgeheizte Zinnchloridschicht zu erkennen. Mit steigender Ausheiztemperatur ist eine zunehmende Umwandlung des Präkursors anhand der abnehmenden $\text{Sn}(\text{OH})_2$ -Signale zu erkennen. Wird statt 10° ein Inzidenzwinkel von 60° lässt sich nur für die Schicht, die bei 400°C ausgeheizt wurde, die Berreman-Mode von kristallinem SnO_2 bei 730 cm^{-1} erkennen. Adaptiert mit Erlaubnis von Rohnacher *et al.*²² b) Aus Röntgenphotonenspektroskopischen Untersuchungen, durchgeführt von Florian Ulrich (TU Darmstadt), der gleichen Proben ermittelter Chlorgehalt, Bindungsenergie des Valenzbandmaximums und des $\text{Sn}3d_{5/2}$ -Orbitals. Adaptiert mit Erlaubnis von Rohnacher *et al.*²² c) Übersicht über die Verteilung der erreichten Wirkungsgrade von Perowskit-Solarzellen in *nip*-Architektur mit tintenstrahlgedrucktem Absorber und Zinnoxid aus Vorläuferlösung als ETL. Gezeigt ist die Abhängigkeit vom Lösemittel der Präkursorlösung und der Ausheiztemperatur (AHT) über drei Chargen. Zur Abschätzung des Hysteresenverhaltens sind jeweils Daten aus der Vorwärts- (links) und Rückwärtsmessung (rechts) der Strom-Spannungsmessungen gezeigt.

sollten diese Ergebnisse reproduziert werden. In zwei weiteren Chargen von Perowskit-Solarzellen konnten jedoch weder die insgesamt außerordentlich hohen Wirkungsgrade erreicht, noch die Trends bezüglich Lösemittel oder Ausheiztemperatur bestätigt werden (vergleiche Abbildung 4.5c). Im statistischen Mittel über alle Solarzellen der drei Chargen

sinkt der aus Rückwärts- und Vorwärtsrichtung gemittelte Wirkungsgrad für Solarzellen mit Zinnoxid aus bei 180°C ausgeheiztes Zinnchlorid in Ethanol- beziehungsweise Methoxyethanollösung deutlich auf 11,3%±7,1% beziehungsweise 10,1%±4,4%. Der hohe statistische Fehler, hier definiert durch die Standardabweichung, zeigt die starke Varianz für den Wirkungsgrad der Perowskit-Solarzellen mit bei Zinnoxidschichten. Dies deutet auf eine außerordentlich schlechte Reproduzierbarkeit hin. Im Versuch den Grund der schlechten Reproduzierbarkeit zu ermitteln wird zusätzlich zum Mittel über den Wirkungsgrad aller Solarzellen, das Mittel über die durchschnittlichen Wirkungsgrade der jeweiligen Chargen gebildet. Diese statistischen Größen weichen aufgrund der unterschiedlichen Anzahl an Solarzellen pro Charge voneinander ab. Für den Fall, dass in jeder Charge gleich viele Solarzellen gefertigt und vermessen worden wären, wären diese beiden Mittel identisch. Der mittlere Wirkungsgrad über alle Chargen ist jedoch abermals niedriger, da hier die starke Gewichtung der ersten Charge mit vielen Solarzellen und besonders hohem Wirkungsgrad. Der Vergleich der beiden Mittel und die graphische Darstellung der Verteilung in Abbildung 4.5c verdeutlicht die Natur der schlechten Reproduzierbarkeit: So ist für die Ausheiztemperatur von 180°C die Varianz des Wirkungsgrads innerhalb einer Charge vergleichsweise klein, die Varianz des Wirkungsgrads zwischen den Chargen jedoch sehr groß. Dies deutet darauf hin, dass kleine Variationen zwischen den Chargen im Fertigungsprozess für bei 180°C ausgeheizte Zinnchloridlösungsfilmern einen starken Einfluss auf die entstehende Zinnoxidschicht haben. Beispiele wären eine leicht andere Molarität der Lösung oder eine leicht andere Ausheiztemperatur. Eine genaue Analyse (Tabelle 4.1) der Zinnoxidschicht, deren Verwendung als ETL zu besonders effizienten Perowskit-Solarzellen geführt hat, war aufgrund der nicht gegebenen Reproduzierbarkeit nicht möglich. Für bei 250°C ausgeheizte Schichten ist dieser Effekt nicht so zu beobachten.

Tabelle 4.1 Aus Strom-Spannungsmessung in Rückwärts- und Vorwärtsrichtung gemittelter Wirkungsgrad und HIF für Perowskit-Solarzellen mit tintenstrahlgedrucktem Absorber und Zinnoxid aus Vorläuferlösung als ETL. Für die Herstellung der Zinnoxidschichten werden zwei Lösemittel der Vorläuferlösung und zwei Ausheiztemperaturen unterschieden. Aufgelistet ist das statistische Mittel des Wirkungsgrads über alle Solarzellen von drei Chargen und das Mittel über die durchschnittlichen Wirkungsgrade der Chargen.

| Parameter Zinnoxid | Mittel über alle Solarzellen | | Mittel über alle Chargen | |
|--------------------------|----------------------------------|------------|----------------------------------|------------|
| | Mittlerer Wirkungsgrad [%] | HIF [%] | Mittlerer Wirkungsgrad [%] | HIF [%] |
| Ethanol, 180°C | 11,3±7,1 | 25,6 | 8,3±8,3 | 31,3 |
| Methoxyethanol, 180°C | 10,1±4,4 | 36,2 | 9,2±5,5 | 36,6 |
| Ethanol, 250°C | 8,4±1,4 | 47,7 | 8,2±1,1 | 45,4 |
| Metoxyethanol, 250°C | 8,9±2,1 | 43,2 | 9,4±1,5 | 39,3 |

Hier zeigt sich unabhängig vom Lösemittel kaum ein Unterschied im Mittel über alle Solarzellen und dem Mittel über alle Chargen. Auch der statistische Fehler ist deutlich kleiner, was auf eine deutlich höhere Reproduzierbarkeit des Prozesses hindeutet. Die Solarzellen mit tintenstrahlgedruckten Absorber und mit Zinnoxid aus bei 250°C ausgeheizten Zinnchlorid aus Ethanol- beziehungsweise Metoxyethanollösung zeigen mit $8,4\% \pm 1,4\%$ und $8,9\% \pm 2,1\%$ jedoch einen signifikant niedrigeren Wirkungsgrade als erhofft. Zusätzlich zeigen diese Solarzellen ein außerordentlich starkes Hysteresenverhalten ($HIF > 40\%$).

Insgesamt zeigen die Perowskit-Solarzellen mit tintenstrahlgedrucktem Absorber und Zinnoxid aus Zinnchlorid-Präkursorlösung zwar sehr hohe maximale Wirkungsgrade, aber über eine große Zahl an gefertigten Zellen eine teilweise niedrige Reproduzierbarkeit, starkes Hysteresenverhalten und im Vergleich zu Solarzellen mit Zinnoxid aus Nanopartikellösung einen signifikant geringeren durchschnittlichen Wirkungsgrad. Für die Fertigung von Perowskit-Solarzellen bei denen gemäß Zielvorgabe 4-I nur der Absorber tintenstrahlgedruckt wird, ist Zinnoxid aus Nanopartikellösung klar als ETL zu bevorzugen.

4.3.1.3. Wolframoxid als elektronenleitende Schicht

Ein weiteres Material, das in der Literatur als ETL für Perowskit-Solarzellen sowohl mit per Rotationsbeschichtung abgeschiedenen^{155,156}, als auch mit tintenstrahlgedrucktem Absorber¹⁵⁷ Verwendung findet ist Wolframoxid. Während die für Perowskit-Solarzellen mit Wolframoxid als ETL auf 10%¹⁵⁶ bis 15%¹⁵⁵ beschränkten Wirkungsgrade nicht für die Verwendung des Materials sprechen, sind Eigenschaften wie das geringe Hysteresenverhalten der Solarzellen mit Wolframoxid¹⁵⁵, die Verfügbarkeit von kommerziell erhältlichen Wolframoxid-Tinten und deren gute Druckbarkeit^{156,157} vielversprechend für die in Abschnitt 4.1 formulierten Ziele dieser Arbeit. Für den Test von Wolframoxid als ETL für Perowskit-Solarzellen mit tintenstrahlgedrucktem Absorber wird

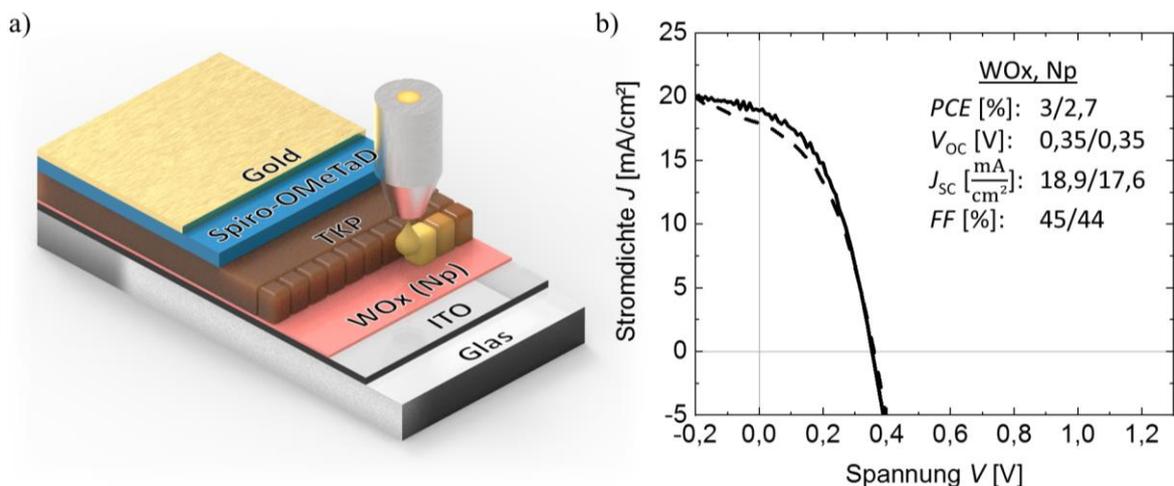


Abbildung 4.6 a) Für die Optimierung der Solarzellarchitektur getestete Architektur mit ITO-Glas als Substrat, Wolframoxid (WOx) prozessiert aus Nanopartikeln (Np) als frontseitigem ETL, einem tintenstrahlgedruckten TKP-Absorber, Spiro-OMeTaD als HTL und Gold als rückseitige Elektrode. **b)** Strom-Spannungskennlinie und photovoltaische Kenngrößen der besten Solarzelle mit Wolframoxid als ETL.

eine kommerziell von der Firma Avantama erhältliche Lösung von WO_3 -Nanopartikeln in Isopropanol verwendet. Die 15% Lösung wird per Rotationsbeschichtung (4000 U min^{-1} für 30 sec) auf die ITO-Substrate aufgebracht und auf einer Heizplatte bei 150°C für 25 min ausgeheizt. Für die ansonsten nach dem Basisprozess fertig gestellten Perowskit-Solarzellen mit tintenstrahlgedrucktem Absorber lässt sich mittels Strom-Spannungsmessung maximal ein Wirkungsgrad von 3% beziehungsweise 2,7% (Abbildung 4.6). Dieser geringe Wirkungsgrad kann zum großen Teil durch einen sehr niedrigen V_{OC} -Wert von 0,35 V erklärt werden. Auch die Beschränkung des Wirkungsgrades der Perowskit-Solarzellen in der Literatur ist, insbesondere für Solarzellen mit tintenstrahlgedrucktem Absorber, teilweise auf niedrige V_{OC} -Werte von 0,58 V bis 0,74 V zurückzuführen.^{156,157} Dies deutet auf eine eingeschränkte Extraktion der generierten Elektronen und damit auf einen nicht idealen Schichtübergang hin. Da Solarzellen mit Wolframoxid als ETL, im Vergleich zu solchen mit Titan- oder Zinnoxid als ETL, deutlich ineffizienter sind, wird das Material nicht weiter für die Optimierung der Solarzellenarchitektur berücksichtigt.

4.3.2. Solarzellen in *pin*-Architektur

Obwohl erreichte Rekordwirkungsgrade nicht nur zu Beginn dieser Arbeit, sondern auch immer noch für Perowskit-Solarzellen in *nip*-Architektur erreicht werden,^{16,52,53} sind Perowskit-Solarzellen in *pin*-Architektur in den letzten Jahren immer mehr in den Fokus der Forschung geraten. Gründe dafür sind, wie in Abschnitt 2.2.4 erläutert, unter anderem die

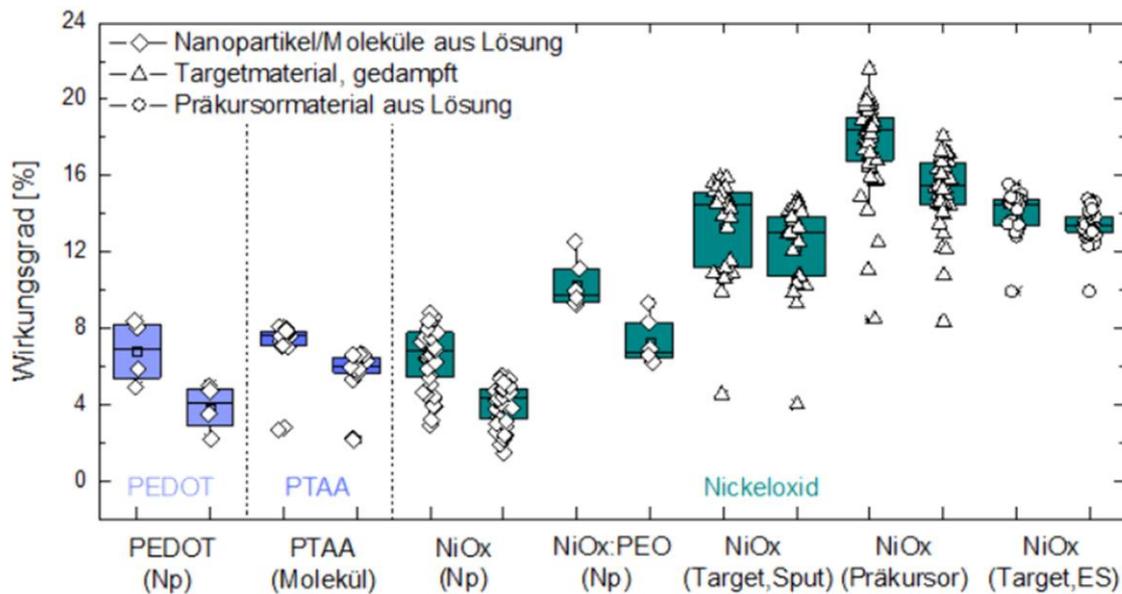


Abbildung 4.7 Übersicht über die Verteilung der erreichten Wirkungsgrade von Perowskit-Solarzellen in *pin*-Architektur mit tintenstrahlgedrucktem Absorber in Abhängigkeit von der Wahl des Material und des Abscheidungsprozesses für die HTL. Zur Abschätzung des Hysteresenverhaltens sind jeweils Daten aus der Vorwärts- (links) und Rückwärtsmessung (rechts) der Strom-Spannungsmessungen gezeigt. Mit Ausnahme des per Elektronenstrahl (ES) und des per Kathodenzerstäubung (Sput) aufgedampften Nickeloxids (NiOx -Target) wurden alle Materialien per Rotationsbeschichtung abgeschieden. Gezeigt ist für jedes Material die Verteilung aus der Charge mit dem insgesamt maximal erzielten Wirkungsgrad.

hohe Stabilität unter Betrieb, ein reduziertes Hysteresenverhalten, die bessere Kombinierbarkeit mit anderen Photovoltaiktechnologien zu Tandemsolarzellen und Vorteile im Fertigungsprozess. Gleichzeitig hat sich im weiteren Verlauf dieser Arbeit mit Hinblick auf die Entwicklung einer vollständig tintenstrahlgedruckten Architektur gezeigt, dass Spiro-MeOTAD als rückseitiges HTL-Material in der *nip*-Architektur nur schwer druckbar ist und in gedruckter Form die Stabilität der Solarzelle verringert. Auf der Suche nach einer Solarzellarchitektur, mit der die anfangs formulierten Ziele erreichbar sind, sollen hier deshalb auch verschiedene *pin*-Architekturen untersucht werden. Dabei liegt der Fokus erneut auf der Wahl der frontseitigen Ladungstransportschicht, hier der frontseitigen HTL, um den hohen Freiheitsgrad in den Prozessparametern der HTL-Materialien auszunutzen. Aufgrund der guten Ergebnisse in der Literatur für organische Solarzellen einerseits und Perowskit-Solarzellen andererseits sollen im Folgenden vor allem Poly-3,4-ethylendioxythiophen-Polystyrolsulfonat (PEDOT:PSS), Poly[bis(4-phenyl)(2,4,6-trimethylphenyl)amin] (PTAA) und Nickeloxid als Materialien für die frontseitige HTL getestet werden. Als rückseitige ETL wurde standardmäßig eine aufgedampfte Doppelschicht aus C₆₀ und BCP verwendet (siehe Abschnitt 3.1.4). Im Folgenden sollen die unterschiedlichen *pin*-Architekturen als Grundlage für die Fertigung von Perowskit-Solarzellen mit tintenstrahlgedrucktem Absorber untersucht werden (vergleiche Abbildung 4.7).

4.3.2.1. PEDOT als lochleitende Schicht

In der ersten hier untersuchten *pin*-Architektur soll die Eignung von PEDOT:PSS als Material für die frontseitige HTL verwendet werden. PEDOT:PSS ist ein Polymerzusammenschluss bestehend aus positiv geladenen Poly-3,4-ethylendioxythiophen (PEDOT) und negativ geladenem Polystyrolsulfat (PSS). Aufgrund seiner hohen Transparenz im sichtbaren Bereich des Lichts, seiner vergleichsweise hohen Austrittsarbeit und der unkomplizierten Abscheidung aus Flüssigphase mit kommerziell erhältlichen Lösungen wurde und wird PEDOT:PSS häufig als HTL in organischen Leuchtdioden, Photodioden und organischen Solarzellen verwendet.^{158,159} Entsprechend wurde auf vielfältige Art und Weise versucht PEDOT:PSS auch für die auf Perowskit basierender Photovoltaik zu verwenden.^{158,160,161} Da die maximal erreichten Wirkungsgrade für Perowskit-Solarzellen mit PEDOT:PSS von rund 20% durchaus vielversprechend sind, soll das Material auch für hier die Optimierung der Architektur getestet werden. Dazu wurden unterschiedliche PEDOT:PSS Varianten, unter anderem PEDOT:PSS VP AI 4083 (Heraeus Clevios) und PEDOT:PSS FHC Solar (Heraeus Clevios) verwendet. Die höchsten Wirkungsgrade sind für Solarzellen mit tintenstrahlgedrucktem Absorber und per Rotationsbeschichtung abgeschiedenem PEDOT:PSS VP AI 4083 messbar. Für die Fertigung der HTL wird zunächst eine Lösung von 20 mg/ml PEDOT:PSS in 1,2-Dichlorbenzol angesetzt. Diese wird per Rotationsbeschichtung (2000 U min⁻¹ für 30 sec) auf ITO-Glassubstrate abgeschieden. Der Druck der Perowskit-Schicht folgt nach den Parametern des Basisprozesses, die Abscheidung der rückseitigen ETL und Elektrode nach den standardisierten Fertigungsschritten (siehe Abschnitt 3.1.4). Für die besten so gefertigten Solarzellen sind maximale Wirkungsgrade von 8% beziehungsweise 5% in Rückwärts- beziehungsweise Vorwärtsrichtung der Strom-Spannungskennlinie ermittelbar. Diese niedrigen Wirkungsgrade sind vor allem in niedrigen offenen Klemmspannungen von

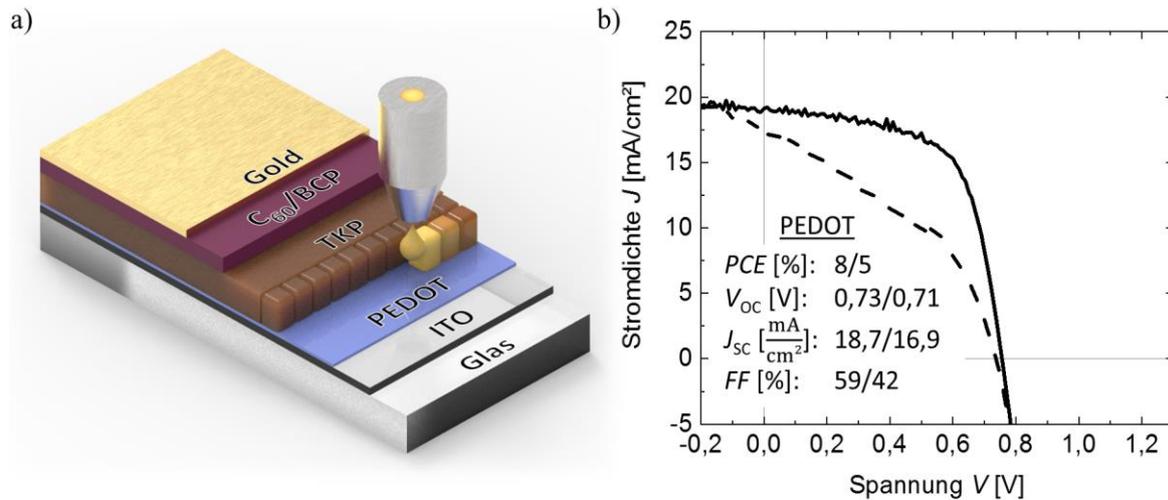


Abbildung 4.8 a) Für die Optimierung der Solarzellarchitektur getestete Architektur mit ITO-Glas als Substrat, PEDOT:PSS als frontseitiger HTL, einem tintenstrahlgedruckten TKP-Absorber, einer Doppelschicht aus C₆₀ und BCP als HTL und Gold als rückseitige Elektrode. b) Strom-Spannungskennlinie und photovoltaische Kenngrößen der besten Solarzelle mit PEDOT:PSS als HTL.

circa 0,7 V und Füllfaktoren von maximal 59% begründet. Die vergleichsweise niedrige offene Klemmspannung ist ein in der Literatur bekanntes Problem für Perowskit-Solarzellen, in denen PEDOT:PSS als HTL Verwendung findet, und wird durch für einen effektiven selektiven Ladungstransport zu niedrige Energieniveaus hervorgerufen.¹⁵⁸ Niedrige Ströme und Füllfaktoren lassen sich durch eine vergleichsweise geringe Leitfähigkeit von PEDOT:PSS erklären.¹⁵⁸ Tatsächlich werden in der Literatur oft spezielle Nach-Behandlungen, Doping von PEDOT:PSS oder Kombinationen mit weiteren Materialien zu Misch- oder Doppelschichten verwendet, um die energetischen und elektrischen Eigenschaften des PEDOT:PSS für die Verwendung in Perowskit-Solarzellen anzupassen.^{158,160} Da diese zusätzlichen Optimierungen benötigen würden und PEDOT:PSS aufgrund seines ionischen Charakters zusätzlich zur Degradation des Perowskiten beitragen könnte, sollen zunächst andere Materialien für die Optimierung der Solarzellen in *pin*-Architektur untersucht werden.

4.3.2.2. PTAA als lochleitende Schicht

Ein Material das aufgrund der dafür vorteilhaften Lage von HOMO und LUMO, der hohen Mobilität und Leitfähigkeit, guten Transmissionseigenschaften und unkomplizierten Abscheidung aus der Flüssigphase in der Literatur häufig als selektiver Lochleiter insbesondere für Perowskit-Solarzellen Verwendung findet ist PTAA.^{162,163} Dabei wird das Material sowohl für die Fertigung von hocheffizienten Perowskit-Solarzellen in *nip*- als auch *pin*-Architektur verwendet. Dabei können maximale Wirkungsgrade von 24,5% erreicht werden.¹⁶⁴ Für diese Arbeit soll untersucht werden, ob sich PTAA auch für die Verwendung als frontseitige HTL in einer tintenstrahlgedruckten *pin*-Architektur eignet. Dazu wird zunächst eine Lösung von 1,5 mg PTAA in einem Milliliter Toluol angesetzt. Diese wird per Rotationsbeschichtung (3000 U min^{-1} für 30 sec) auf ITO-Glassubstrate abgeschieden und für 10 Minuten bei 100°C ausgeheizt. Beim Versuch mit der in den

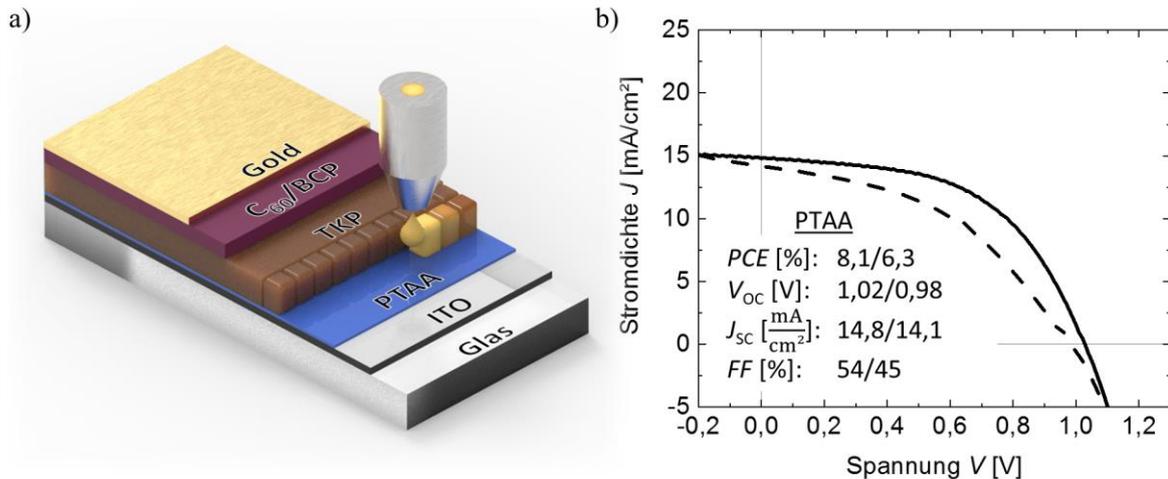


Abbildung 4.9 a) Für die Optimierung der Solarzellarchitektur getestete Architektur mit ITO-Glas als Substrat, PTAA als frontseitiger HTL, einem tintenstrahlgedruckten TKP-Absorber, einer Doppelschicht aus C₆₀ und BCP als HTL und Gold als rückseitige Elektrode. b) Strom-Spannungskennlinie und photovoltaische Kenngrößen der besten Solarzelle mit PTAA als HTL.

Parametern des Basisprozesses formulierten TKP-Tinte auf die so hergestellten PTAA-Schichten zu drucken, ist eine Entnetzung der Perowskit-Tinte zu beobachten. Das beobachtete Benetzungsverhalten war aufgrund des aus der Literatur bekannten hydrophobischen Charakters der PTAA-Oberfläche so zu erwarten.^{163,165} Auch wenn die Benetzungseigenschaften für per Rotationsbeschichtung abgeschiedene Perowskit-Schichten weniger von Bedeutung sind als für tintenstrahlgedruckte, sind aus der Literatur bereits Strategien zur Verbesserung bekannt. Dabei wird häufig auf die Fertigung von Doppelschichten von PTAA und Poly-[(9,9-bis(3'-(N,N-dimethylamino)propyl)-2,7-fluoren)-alt-2,7-(9,9-dioctylfluoren)] (PFN) oder Polymethylmethacrylat (PMMA) als Lösungsansatz zurückgegriffen.¹⁶³ Da die Einführung einer zusätzlichen tintenstrahlgedruckten Schicht zwischen PTAA und Perowskit aufgrund der damit verbundenen zusätzlichen Anforderungen in Bezug auf die Nicht-Löslichkeit der verschiedenen Schichten möglichst vermieden werden soll, wird hier stattdessen eine zusätzliche Sauerstoffplasmabehandlung des PTAA-Oberfläche eingeführt. Durch diese kann die Oberflächenenergie des PTAA so erhöht werden, dass zumindest eine partielle Benetzung erfolgt. Die Abscheidung von C₆₀ und BCP als rückseitigen ETL und Gold als Elektrode erfolgt anschließend nach den standardisierten Fertigungsschritten (siehe Abschnitt 3.1.4). Für die besten so gefertigten Solarzellen ist in mehreren Versuchsreihen ein maximaler Wirkungsgrad von lediglich 8,1% beziehungsweise 6,3% in Rückwärtsbeziehungsweise Vorwärtsrichtung der Strom-Spannungskennlinie ermittelbar. Grund für diesen vergleichsweise geringen maximalen Wirkungsgrad ist die niedrige Stromdichte und der niedrige Füllfaktor der Solarzellen. Beides kann durch die schlechte Benetzung erklärt werden, die zur Bildung von Löchern und damit Kurzschlüssen in der Perowskit-Schicht führt. Die Kombination aus einer unweigerlich polaren TKP-Tinte (siehe Abschnitt 4.4.1) und der hydrophoben Oberfläche des PTAA scheint die Verwendung des Materials in Perowskit-Solarzellen mit tintenstrahlgedruckter *pin*-Architektur zu erschweren. Zwar wäre ein Druck von zusätzlichen Schichten theoretisch möglich, konnte aber in einigen wenigen Versuchsreihen nicht realisiert werden. Gleichzeitig muss bei der Bewertung des PTAA als HTL-Material auch die Wirtschaftlichkeit und die Stabilität des Materials berücksichtigt

werden: So ist PTAA mit etwa 500 US-\$ pro Gramm signifikant teurer als andere gängige HTL-Materialien wie Nickeloxid mit 0,05 US-\$ pro Gramm Nickel.¹⁶² Gleichzeitig könnte sowohl die Langzeitstabilität als auch die reproduzierbare Herstellung von PTAA als ein Problem für die Perowskit-Photovoltaiktechnologie darstellen.^{162,163} Aus diesen Gründen soll zunächst nach weiteren Alternativen für die Optimierung der Solarzellen in tintenstrahlgedruckter *pin*-Architektur gesucht werden.

4.3.2.3. Nickeloxid als lochleitende Schicht

Obwohl organische HTL-Materialien aufgrund ihrer physikalischen und elektronischen Eigenschaften wie Transmissionsgrad und Lage der Energiebänder sehr gut für die Fertigung von hocheffizienten Perowskit-Solarzellen geeignet sind, müssen auch zusätzliche Faktoren wie hohe Kosten, geringe Stabilität und Oberflächeneigenschaften berücksichtigt werden. Da diese den langfristigen Erfolg der Perowskit-Photovoltaiktechnologie ausbremsen könnten, werden in der Literatur auch anorganische HTL-Materialien untersucht, die niedrigere Herstellungs- und Prozessierungskosten und höhere Stabilitäten versprechen.^{166,167} Neben verschiedenen Kupfer- (zum Beispiel Cu_2O , CuSCN , CuI , CuS) und Molybdän-Verbindungen (MoO_x , MoS_2) wurde auch Nickeloxid für die Verwendung als HTL-Material in Perowskit-Solarzellen getestet und gilt als einer der vielversprechendsten Kandidaten. Obwohl stöchiometrisches Nickeloxid (NiO) mit elektrischen Leitfähigkeiten von 10^{-11} S/cm ein Isolator ist, kann in der Realität durch quasi immer existierende Anteile von NiOOH und Ni_2O_3 , ein Überschuss an Sauerstoff und dadurch ein *p*-leitendes Verhalten des nicht stöchiometrischen Nickeloxids (NiO_x) beobachtet werden. Gründe für die Eignung des Materials als HTL in *pin*-Perowskit-Solarzellen sind der hohe Transmissionsgrad des Materials bei einer Bandlücke von 3,5 eV, ein niedrig liegendes Valenzbandmaximum, das einen effizienten selektiven Ladungsträgertransport fördert, sehr hohe chemische, Licht- und thermische Stabilität, sowie eine Vielzahl an möglichen Abscheidungsmöglichkeiten.^{166,167} Nickeloxid-Schichten können beispielsweise über Nanopartikellösungen, Verbrennungsverfahren (Combustion), Elektrophoretische Abscheidung, Atomlagenabscheidung, verschiedene Verdampfungsverfahren oder durch Umwandlung von Präkursorlösung hergestellt werden.¹⁶⁶ Mit all diesen Verfahren können Nickeloxid-Schichten für effiziente Perowskit-Solarzellen mit Wirkungsgraden bis zu nahezu 21% hergestellt werden.^{166,167} Maximale Wirkungsgrade werden dabei häufig durch zusätzliches Doping oder Kombination mit anderen Materialien zu Mehrschichtsysteme erreicht.^{168–170} In dieser Arbeit wurden für die Optimierung der Solarzellarchitektur insgesamt vier unterschiedliche Arten der Nickeloxid-Prozessierung untersucht: Die Abscheidung von Nickeloxid-Nanopartikeln aus Flüssigphase, das Aufdampfen von Nickeloxid mittels Kathodenzerstäubung, das Aufdampfen von Nickeloxid mittels Elektronenstrahlverdampfen und die Umwandlung von flüssigprozessierter Präkursorlösung. Je nach gewähltem Verfahren können sowohl im Mittel als auch für die besten Solarzellen mit tintenstrahlgedrucktem Perowskit-Absorber und Nickeloxid als HTL signifikant unterschiedliche Wirkungsgrade gemessen werden (vergleiche Abbildung 4.7 und Abbildung 4.10). Im Folgenden soll auf die Unterschiede der Verfahren, die besonderen Herausforderungen und die Eignung zur Optimierung der Solarzellarchitektur mit tintenstrahlgedrucktem Absorber beziehungsweise der in Kapitel 5

angestrebten vollständig tintenstrahlgedruckten Architektur eingegangen werden.

Aufgrund der vielversprechenden Ergebnisse, die für Perowskit-Solarzellen mit über Nanopartikellösungen prozessiertem Nickeloxid in der Literatur erzielt wurden,^{166,170} sollte dieses Abscheidungsverfahren zuerst für die Optimierung der Architektur mit tintenstrahlgedrucktem Absorber untersucht werden. Für die Abscheidung der Nickeloxidschicht wird eine kommerziell erhältliche auf Ethanol basierte Nanopartikellösung (Avantama) verwendet. Wird die Lösung per Rotationbeschichtung (3000 U min^{-1} für 30 sec) auf ITO-Glassubstrate abgeschieden und für 10 Minuten bei 100°C ausgeheizt, so ist bereits durch optische Mikroskopie eine inhomogene Materialverteilung auf der Substratoberfläche zu erkennen, die wahrscheinlich auf Agglomerationen der Nanopartikel zurückzuführen sind. Die maximal erreichten Wirkungsgrade von damit gefertigten Perowskit-Solarzellen ist stark durch hohe Serienwiderstände in der Solarzelle begrenzt (Abbildung 4.10b), die wahrscheinlich durch aufgrund dieser inhomogenen Materialverteilung teilweise zu dicken Nickeloxidschicht bedingt sind. Durch Zugabe von Polyethylenoxid (PEO) kann nach Literaturangaben die Filmqualität insbesondere für tintenstrahlgedruckte Nickeloxid-Nanopartikel verbessert werden.¹⁷¹ Auch für die hier per Rotationsbeschichtung abgeschiedenen Schichten kann durch Zugabe von einer Lösung von 1 mg PEO in 1 ml Ethanol eine leicht homogenere Nickeloxidschicht prozessiert werden. Der höchste Wirkungsgrad kann für Solarzellen, deren Nickeloxid mit einer Lösung im Verhältnis von Nickeloxid zu PEO von 3:7 prozessiert wurden, erreicht werden. Im besten Fall können hier Wirkungsgrade bis zu 12,5% beziehungsweise 9,3%, ermittelt aus Rückwärts- und Vorwärtsrichtung der Stromspannungsmessung an den Solarzellen, gemessen werden. Obwohl diese Ergebnisse schon deutlich vielversprechender sind als die in den vorherigen Abschnitten präsentierten Ergebnisse zu *pin*-Architekturen auf Basis von PEDOT:PSS und PTAA, müssen sie dennoch kritisch betrachtet und Alternativen gesucht werden. Neben der im Vergleich zu den in *nip*-Architektur erzielten Ergebnissen signifikant niedrigeren Wirkungsgrade, ist ein weiterer wichtiger Grund hierfür die schlechte Druckbarkeit des Materials. In parallel begonnen Versuchsreihen zum Tintenstrahldruck der Nanopartikeltinten, können immer wieder verstopfte Druckkopfdüsen beobachtet werden. Diese werden wahrscheinlich durch Agglomeration der bis zu 200 nm großen Nanopartikel im Tintenreservoir verursacht und führen entweder zu Löchern in der Materialschicht oder verhindern den Druck der Tinte gänzlich.

Um die Probleme der geringen maximalen Wirkungsgrade und schlechten Reproduzierbarkeit anzugehen und zu lösen, wurden für diese Arbeit auch zwei verschiedene Architekturen mit aufgedampften Nickeloxid untersucht. Zum einen wurde eine Architektur mit per Kathodenzerstäubung aufgedampften Nickeloxid, zum anderen eine Architektur mit per Elektronenstrahl aufgedampftem Nickeloxid getestet. Für beide Aufdampfprozesse wurden die Parameter in der eigenen Arbeitsgruppe von Tobias Abzieher optimiert. Insbesondere für Perowskit-Solarzellen mit per Elektronenstrahl verdampftem Nickeloxid konnten hervorragende Ergebnisse erreicht und publiziert werden.^{125,172} Durch die in den kommenden Abschnitten beschriebenen weiteren Optimierungen für den Druck des Perowskit-Absorbers konnten in der Architektur mit Elektronenstrahl-verdampftem Nickeloxid Rekordwirkungsgrade von rund 20% erreicht werden. Die Nickeloxid-Schichten wurden dabei von Tobias Abzieher nach den publizierten Prozessparametern auf ITO-Glassubstrate aufgedampft.¹²⁵ Die Ergebnisse für damit

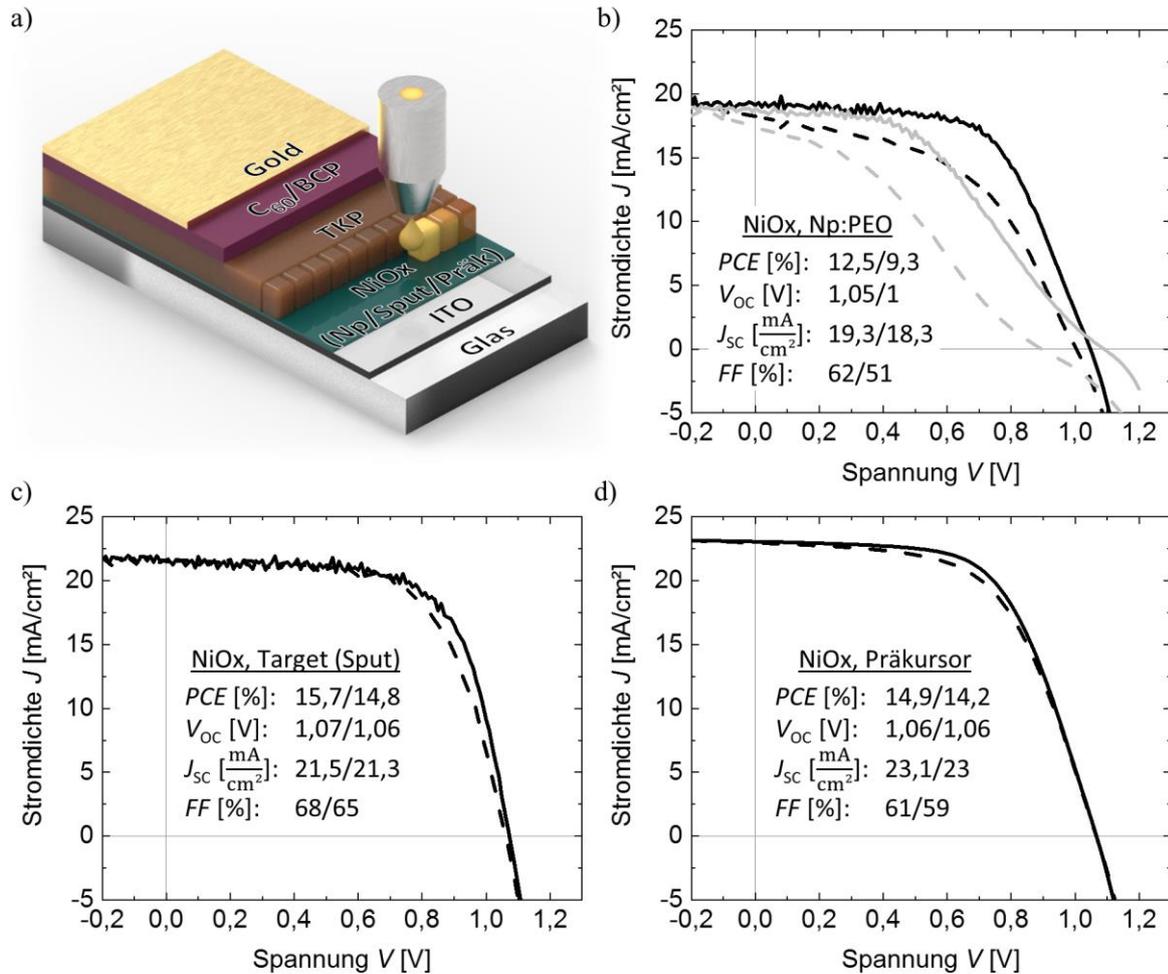


Abbildung 4.10 a) Für die Optimierung der Solarzellarchitektur getestete Architektur mit ITO-Glas als Substrat, Nickeloxid (NiOx) flüssigprozessiert aus Nanopartikellösung (Np) mit PEO, durch Kathodenzerstäubung aufgedampft (Sput) oder flüssigprozessiert aus Präkursorlösung (Präk) als frontseitigem HTL, einem tintenstrahlgedruckten TKP-Absorber, einer aufgedampften Doppelschicht aus C₆₀ und BCP als ETL und Gold als rückseitige Elektrode. b-d) Strom-Spannungskennlinie und photovoltaische Kenngrößen der besten Solarzelle mit Nickeloxid prozessiert aus Nanopartikellösung (b), Nickeloxid durch Kathodenzerstäubung aufgedampft (c) und Nickeloxid prozessiert aus Präkursorlösung (d) als HTL.

gefertigte Solarzellen mit tintenstrahlgedrucktem Absorber sollen an späterer Stelle in Abschnitt 4.6 nach Diskussion der zusätzlichen Optimierungen ausführlich diskutiert werden. Eine Architektur mit per Kathodenzerstäubung aufgedampften Nickeloxid hat sich in mehreren Versuchsreihen als effiziente Alternative zum Elektronenstrahl-verdampften Nickeloxid herausgestellt. Obwohl der maximal erreichbare Wirkungsgrad hier zwar hinter dem von Solarzellen mit tintenstrahlgedrucktem Absorber und Elektronenstrahl-verdampftem Nickeloxid zurückbleibt, hat sich die Architektur aufgrund der hohen Reproduzierbarkeit und besseren Zugänglichkeit des Prozesses (hier konnten die Schichten auch eigenständig mithilfe von zuvor erstellten Prozessanleitungen prozessiert werden) als gute Alternative erwiesen. Mit 15,7% respektive 14,8% (Abbildung 4.10c) konnten auch für Perowskit-Solarzellen mit per Kathodenzerstäubung aufgedampftem Nickeloxid und tintenstrahlgedrucktem Absorber höhere Wirkungsgrade erreicht werden, als für alle publizierten Architekturen mit tintenstrahlgedrucktem Absorber bei Beginn der eigenen

Arbeit. Mit per Kathodenzerstäubung aufgedampftem Nickeloxid können nicht nur effiziente Perowskit-Solarzellen realisiert werden, sondern auch hoch sensitive Röntgenphotodetektoren mit tintenstrahlgedrucktem Perowskit-Absorber. Eine entsprechende Arbeit konnte erfolgreich publiziert werden.²¹ Erwähnenswert hierbei ist, dass die Röntgenphotodetektoren auf flexiblen Polyethylenaphtalat (PEN)-Folien gefertigt wurden. Für die Architektur mit per Kathodenzerstäubung aufgedampften Nickeloxid und tintenstrahlgedrucktem Perowskit, konnte somit bereits die Möglichkeit für die Fertigung von flexiblen optoelektronischen Bauteilen demonstriert werden.

Obwohl die Architekturen mit aufgedampften Nickeloxid zu Perowskit-Solarzellen mit hohen Wirkungsgraden führen, eignen sie sich offensichtlich nicht für die Fertigung von vollständig tintenstrahlgedruckten Solarzellen. Da eine gedruckte HTL wie oben beschrieben auch nur bedingt durch Verwendung von Nanopartikellösungen erreicht werden kann, soll mit Hinblick auf die Entwicklung einer vollständig gedruckten Architektur auch die Möglichkeit der Abscheidung von Nickeloxid durch Flüssigprozessierung und Umwandlung einer Präkursorlösung untersucht werden. Die Prozessparameter hierfür werden auf Grundlage von Literatur zu Anwendungen für Polymer- und organischen Solarzellen gewählt.¹⁷³⁻¹⁷⁶ Davon ausgehend werden die 0,05 M Nickelacetattetrahydrat und 0,05 M Monoethylamin (Sigma-Aldrich) in einem Milliliter Ethanol gelöst. Die Lösung, die für mindestens eine Stunde gerührt wird, wird per Rotationbeschleunigung (2000 U min^{-1} für 60 sec) auf ITO-Glassubstrate abgeschieden. Die Umwandlung der Präkursorlösung zu einer Nickeloxidschicht durch Ausheizen der Probe ist aufgrund verschiedener Umwandlungsstufen, Oxidationsprodukten und der möglichen Degradierung der darunterliegenden ITO-Elektrode nicht trivial. In der Literatur werden Ausheizschritte mit Temperaturen von 230°C bis 400°C beschrieben.^{173,176,177} In thermogravimetrischen Analyse von dünnen Nickelacetattetrahydrat-Flüssigkeitsfilme im Bereich von 0°C bis 600°C konnten Singh *et al.* zwei Massenverlustregime ausmachen.¹⁷⁶ Dabei setzt der erste Massenverlust bei etwa 100°C ein und wird der Verdampfung eingebetteter Wassermoleküle zugeschrieben. Zusätzlich identifizierten sie einen zweiten Massenverlust zwischen 300°C und 350°C , den sie der Abgabe von Wasser durch chemische Umwandlung des Nickelacetattetrahydrats zu nicht stöchiometrischen Nickeloxid zuschreiben. Um eine vollständige Umwandlung des Materials zu gewährleisten, werden in der Literatur häufig hohe Ausheiztemperaturen von 400°C verwendet.^{173,176,177} Da diese Temperaturen bei der Verwendung von ITO-Glassubstraten aufgrund einsetzender Degradierung des ITOs zu vermeiden sind,^{135,136} muss untersucht werden, ab wann eine ausreichende Umwandlung des Präkursormaterials gewährleistet ist. Dazu werden die Schichten bei unterschiedlicher Temperatur in sauerstoffhaltiger Umgebungsatmosphäre mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) charakterisiert (Abbildung 4.11). Als zu untersuchende Temperaturparameter wird 190°C , als Temperatur nach dem ersten Massenverlustregime, 280°C , als Temperatur bei der nach Manders *et al.* bereits eine Umwandlung des Präkursormaterials zu beobachten ist¹⁷³, und 325°C , als hohe Temperatur im zweiten Verlustregime bei der die Degradation des ITOs jedoch noch minimal ist, gewählt. Die Ausheizzeit wird fest auf 45 Minuten gehalten. Die XPS-Messungen sowie die nachfolgend beschriebene Zuordnung der Intensitätsmaxima wurden von Markus Frericks (TU Darmstadt) durchgeführt. In der Analyse der XPS-Messungen an den so ausgeheizten Proben sind signifikante Unterschiede im Bereich der Bindungsenergie von 850 eV bis 870 eV , 528 eV bis 534 eV und 284 eV bis 290 eV zu

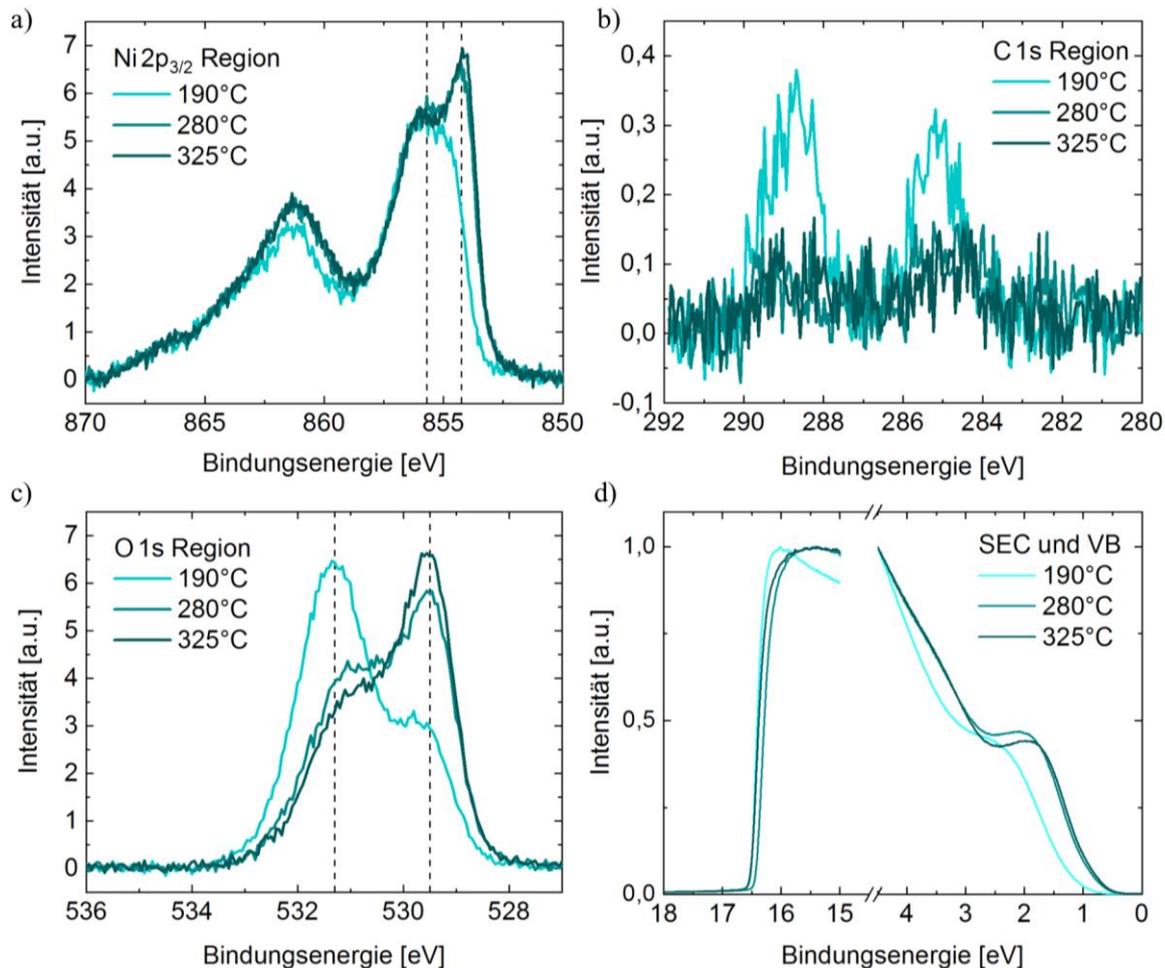


Abbildung 4.11 Photoelektronenspektren der a) Ni2p_{3/2}-, b) O1s- und c) C1s-Bindungszuständen, sowie der Region des Sekundärelektronen-Cut-Offs (SEC) und des Valenzbandmaximums (VB) von dünnen Nickelacetattetrahydrat-Flüssigkeitsfilmen. Die Messungen wurden von Markus Frericks (TU Darmstadt) durchgeführt. Für die hier gezeigten Messungen wurden per Tintenstrahlgedruckte Flüssigkeitsfilme untersucht.

erkennen. Diese Bereiche sind Ni2p_{3/2}-, O1s- und C1s-Bindungszuständen der untersuchten Nickelverbindung zuzuordnen. Im Spektrum des Ni2p_{3/2}-Bindungszustands sind zwei deutliche Maxima für die bei 280°C und 325°C ausgeheizten Proben bei circa 854,3 eV und circa 855,7 eV zu erkennen. Unter Berücksichtigung bereits publizierter XPS-Messungen an Nickelverbindungen kann das erste Maximum klar dem Nickel in NiO und Ni(OH)₂ zugeordnet werden. Das zweite Maximum ergibt sich wahrscheinlich als Überlagerung verschiedener Nickelzustände. Die Zuordnung der Maxima in den diesen und den folgenden Bindungszuständen erfolgte in Diskussion mit Markus Frericks unter Berücksichtigung der in der Originalpublikation angeführten Referenzen.²⁴ Werden die Proben lediglich bei 190°C ausgeheizt so ist das Maximum bei 854,3 eV nicht zu erkennen. Dies ist ein erstes Indiz, dass hier keine Umwandlung des Präkursors zu Nickeloxid geschieht bei Ausheiztemperaturen von 280° bis 325°C jedoch schon. Dieser Trend ist auch bei Analyse des dem O1s- Zustands zugeordneten Spektrum zu erkennen: Hier ist in den bei hohen Temperaturen ausgeheizten Proben ein Intensitätsmaximum bei einer Bindungsenergie von etwa 529,5 eV zu erkennen, dass O²⁻, wie es beispielsweise in NiO vorliegt, zugeordnet werden kann. Dieses Maximum ist bei Proben, die bei 190°C

ausgeheizt wurden nicht zu erkennen. Stattdessen ist ein Maximum bei etwa 531,3 eV zu erkennen, das OH⁻, wie es beispielsweise in Ni(OH)₂ vorliegt, zugeordnet werden kann.²⁴ Ein weiteres Indiz für die unterschiedliche Umwandlung des Präkursors ist bei Bindungsenergien im Bereich des C1s-Zustandes zu finden. Maxima bei etwa 285 eV und 289 eV die nur bei den bei 190° ausgeheizten Proben erkennbar sind, deuten auf verbleibende C-O- und C-C-Bindungen hin.²⁴ All diese Messungen legen zwei Erkenntnisse nahe: Zum einen kann der Präkursor bei 190°C noch nicht vollständig umgewandelt werden. Zum anderen ist zwischen den Ausheiztemperaturen 285°C und 325°C zumindest in XPS-Messungen kein Unterschied in der Umwandlung zuerkennen. Dies bestätigt sich auch in zusätzlichen UV-Photoelektronenspektroskopiemessungen mit denen eine Erhöhung der Energiedifferenz zwischen Fermi-Niveau und Valenzbandmaximum um etwa 300 meV bei Erhöhung der Ausheiztemperatur auf 280°C oder mehr nachgewiesen werden kann. Zwischen den bei 280°C und 325°C ausgeheizten Proben ist jedoch kein Unterschied zu erkennen. Ausgehend von diesen Erkenntnissen wird 280°C als für die Umwandlung des Nickelacetattetrahydrats ausreichend hohe Ausheiztemperatur identifiziert und für die Fertigung von Perowskit-Solarzellen verwendet.

Wichtige Eigenschaften, die eine frontseitige HTL charakterisieren, sind der Transmissionsgrad für einstrahlendes Sonnenlicht und der spezifische Widerstand der Schicht. Beides soll für alle in dieser Arbeit untersuchten Nickeloxidschichten bestimmt werden. In den über optische Spektroskopie bestimmten Transmissionsspektren sind teilweise erhebliche Unterschiede insbesondere für den Bereich zwischen 350 nm und 550 nm zwischen den Nickeloxidschichten zu erkennen (Abbildung 4.12a). Dabei zeigt die per Kathodenzerstäubung aufgedampfte Schicht in diesem Wellenlängenbereich deutlich größere optische Verluste als für per Elektronenstrahl aufgedampfte oder *via* Präkursorlösung prozessierte Nickeloxidschichten. Die Transmission der unterschiedlich ausgeheizten Präkursorsschichten ist temperaturabhängig. Dabei nimmt die Transmission insbesondere im angesprochenen Bereich zwischen 350 nm und 550 nm sowie im Bereich ab 700 nm mit steigender Temperatur ab. Der Vergleich mit dem Transmissionsspektrum einer auf 400°C erhitzten und wieder abgekühlten ITO-Referenz zeigt, dass diese Verluste teilweise auf die Degradation des ITO zurückzuführen sind. Um die Verluste in der Transmission zu quantifizieren, wird für alle Nickeloxidschichten der mittlere Transmissionsgrad im Bereich von 325 nm und 800 nm bestimmt (siehe Abschnitt 3.2.2.1). Im direkten Vergleich hat hier die *via* Präkursorlösung prozessierte und bei 280°C ausgeheizte Nickeloxidschicht mit $T_{\text{Präk}} = 83,5\%$ den höchsten Transmissionsgrad. Die gedampften Schichten sind mit $T_{\text{ES}} = 81\%$ und $T_{\text{Sput}} = 76\%$ jedoch nur geringfügig lichtundurchlässiger. Insgesamt zeigen alle hier untersuchten Nickeloxidschichten im Vergleich zur ITO-Referenz nur eine geringe Mehrabsorption. Dies unterstreicht ihre Eignung als frontseitige HTL und erklärt die hervorragenden erzielten Ergebnisse.

Neben der Transmission ist dafür jedoch unter anderem auch die elektrische Leitfähigkeit von entscheidender Bedeutung. Um diese zu bestimmen wurden Widerstandsmessungen an Proben mit einer Architektur von Glas, ITO, Nickeloxid und Gold mithilfe einer Keithley 2400 Quell- und Messeinheit durchgeführt. Hier zeigt sich nur eine geringe Abhängigkeit von der Wahl der Abscheidungsmethode (Abbildung 4.12b). Für *via* Präkursorlösung abgeschiedene und bei 280°C ausgeheizte Nickeloxidschicht ist mit $74 \pm 15 \text{ k}\Omega \text{ m}$ der kleinste spezifische Widerstand messbar. Die Widerstände für das per Elektronenstrahl beziehungsweise Kathodenzerstäubung abgeschiedene Nickeloxid sind mit $127 \pm 8 \text{ k}\Omega \text{ m}$

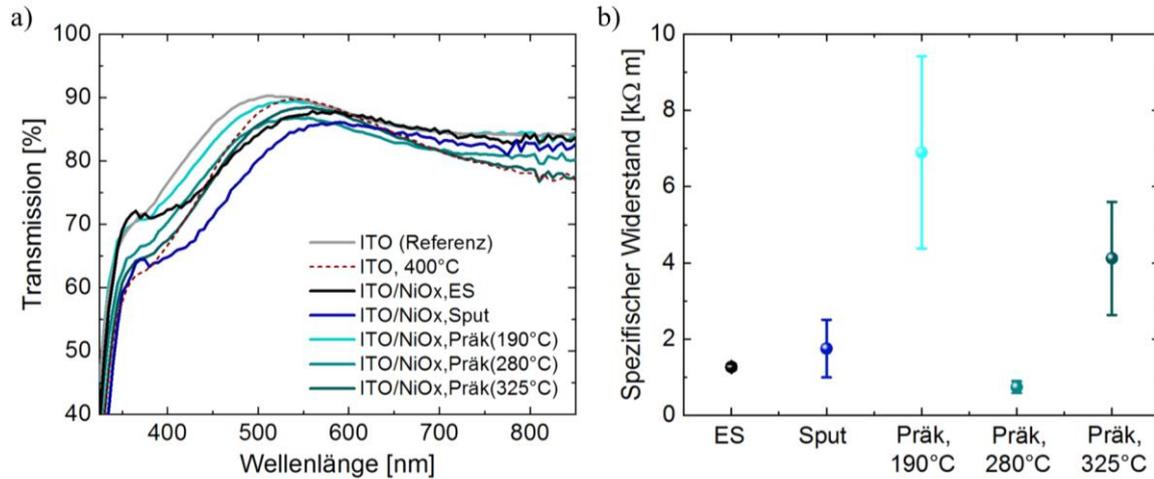


Abbildung 4.12 a) Transmissionsspektren für die nach den verschiedenen Prozessen gefertigten Nickeloxidschichten auf ITO-Glas. Zusätzlich sind die Transmissionsspektren von ITO-Glas und zuvor auf 400°C erhitztem und wieder abgekühltem ITO-Glas als Referenzspektren gezeigt. b) Spezifischer Widerstand der nach den verschiedenen Prozessen gefertigten Nickeloxidschichten. Für die hier gezeigten Messungen an aus Lösung prozessiertem Nickeloxid wurden per Tintenstrahl Druck abgeschiedene Flüssigkeitsfilme untersucht.

beziehungsweise $175 \pm 76 \text{ k}\Omega \text{ m}$ jedoch von vergleichbarer Größenordnung. Deutliche Unterschiede sind hingegen für die Nickeloxidschichten zu erkennen, die aus Lösung prozessiert und anderen Temperaturen ausgeheizt worden sind. Sowohl niedrigere als auch höhere Ausheiztemperaturen führen zu einer signifikanten Erhöhung des spezifischen Widerstands. Ähnliche Beobachtungen werden auch in der Literatur für die Ladungsträgermobilität von aus Nickelacetattetrahydrat-Lösung hergestellten Nickeloxidschichten auf Aluminiumoxid beschrieben.¹⁷⁷ Auch hier sind maximale Mobilitäten für bei 280°C ausgeheizten Proben beschrieben.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sich mit allen hier vorgestellten Fertigungsprozessen hervorragende Nickeloxidschichten für den Einsatz als frontseitige HTL in Perowskit-Solarzellen herstellen lassen. Dies zeigt sich sowohl in den Wirkungsgraden der direkt damit gefertigten Solarzellen als auch in der Charakterisierung der zugrundeliegenden Eigenschaften wie Transmission und Leitfähigkeit. Für aus Nickelacetattetrahydrat-Präkursorlösung prozessiertes Nickeloxid konnte eine Ausheiztemperatur von 280°C als Optimum bezüglich der physikalischen Eigenschaften identifiziert werden.

Zuletzt sei an dieser Stelle noch erwähnt, dass das so prozessierte Nickeloxid über die hier präsentierten Photoelektronen- und Transmissionsspektren auch in seinen Bandeigenschaften bestimmt werden kann. Aus dem Photoelektronenspektrum bei niedrigen Energien (Abbildung 4.11d) kann dabei unter Kenntnis der Austrittsarbeit das Valenzbandmaximum mit Bezug auf die Vakuumenergie bestimmt werden. Ein Tauc-Plot gemäß Abschnitt 3.2.2.2 an das Transmissionsspektrum (Abbildung 4.12a) erlaubt die Bestimmung der Bandlücke. Die ermittelten Bandeigenschaften sind in Abbildung 2.6 in Abschnitt 2.2.4 dargestellt.

4.4. Optimierung der Perowskit-Tintenformulierung, Druck- und Trocknungsparameter

Voraussetzung für einen erfolgreichen Tintenstrahldruck von Materialien ist die Formulierung einer druckbaren, ideal benetzenden und trocknenden Tinte. Wie in Abschnitt 2.3.3 erklärt, unterliegen die Anforderungen an die Tinte dabei nicht nur Material- und Drucker-spezifischen Parametern, sondern sind auch stark von dem zu bedruckenden Substrat abhängig. So ist beispielsweise die Wahl der richtigen Lösemittel einerseits bestimmt durch die zu lösenden Materialien und den verwendeten Drucker, andererseits aber auch beschränkt durch die zu bedruckende Schicht und somit durch die Solarzellenarchitektur. Im Folgenden soll die Bestimmung beziehungsweise Optimierung der Perowskit-Tintenformulierung, Druck- und Trocknungsparametern anhand der in den Abschnitten 2.3.4 bis 2.3.7 beschriebenen Anforderungen der Löslichkeit, Druckbarkeit, Benetzung und Trocknung erfolgen. Auf den Einfluss auf die Kristallisation des Perowskiten wird im nachfolgenden Abschnitt näher eingegangen. Bestimmung und Optimierung der Perowskit-Tintenformulierung, Druck- und Trocknungsparameter sollen, wenn möglich, allgemeingültig beschrieben werden. Die Substrat- und damit Architektur-spezifische Optimierung wird, auch wenn sie für jede in Abschnitt 4.3 vorgestellte Solarzellarchitektur vorgenommen werden musste, lediglich für die als am effizientesten identifizierte Architektur beschrieben.

4.4.1. Optimierung anhand der Löslichkeit

Der grundlegende erste Schritt für die Formulierung einer Drucktinte ist die Identifikation von Lösemitteln, die das abzuscheidende Material, hier den Perowskiten, lösen. Ein Blick in die Literatur zu Beginn dieser Arbeit zeigt, dass sich die Wahl des verwendeten Lösemittels je nach genauer Zusammensetzung des Perowskiten und der Art des Druckprozesses stark unterscheidet: Für Zwei-Schritt-Prozesse, bei denen nur die organischen Salze (MAI oder FAI) gedruckt werden, findet Isopropanol als Lösemittel Verwendung.^{126,128} Für Ein-Schritt-Prozesse, bei denen alle Bestandteile des Perowskit-Absorber gedruckt werden, finden zum Beispiel GBL¹²⁷, Mischungen von GBL und DMSO¹²⁹, sowie Mischungen von GBL, DMSO und DMF⁹⁹ Verwendung. Um zu entscheiden welche Lösemittel darüber hinaus für die Formulierung einer Perowskit-Tinte in Frage kommen, ist die Kenntnis der Hansen-Parameter (vergleiche Abschnitt 2.3.4) und der Löslichkeitssphäre des Perowskiten essentiell. Für die tintenstrahlgedruckten Absorber soll in dieser Arbeit aufgrund der spezifischen Stabilitätsvorteilen (siehe Abschnitt 2.1) ein TKP gewählt werden. Während die Löslichkeit von nur auf MA-Kationen basierenden Perowskiten bereits teilweise in der Literatur untersucht worden ist,^{178,179} finden sich für TKP keine allgemeinen Löslichkeitsstudien. Berechnete Löslichkeitssphäre konnten in der Literatur nur für PbI₂ und PbBr₂ gefunden werden.¹⁷⁹ Aus diesem Grund ist für die hier verwendete Kombination aus Präkursormaterialien des TKP (PbI₂, FAI, PbBr₂, MAI und CsI) eine eigene Löslichkeitsstudie durchgeführt worden. Dafür wurden die Präkursormaterialien in dem im Basisprozess beschriebenen Verhältnis abgewogen und in 1,5-molarer Konzentration mit insgesamt 15 verschiedenen Lösemitteln gemischt. Die Auswahl der Lösemittel ist anhand verschiedener Faktor wie der Variation der Hansen-

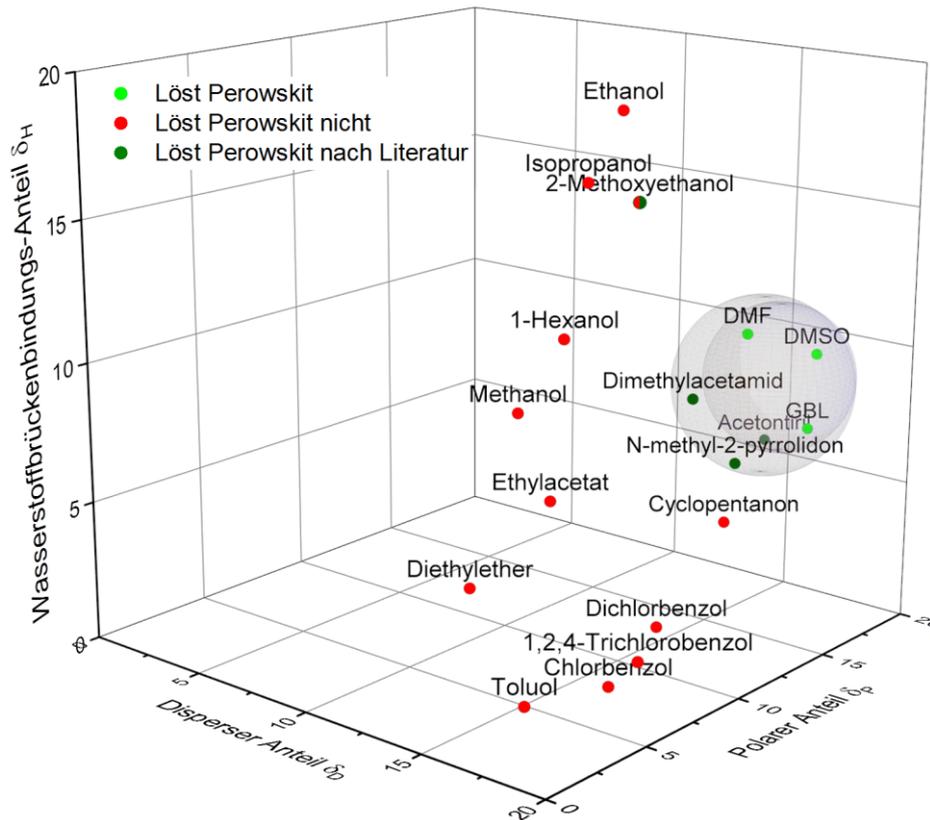


Abbildung 4.13 Darstellung der berechneten Hansen-Parameter und Löslichkeitssphäre mit Interaktionsradius R_0 von TKP sowie der für die der Berechnung zugrunde liegenden Löslichkeitsstudie verwendeten Lösemittel (hellgrün und rot). Ergänzend sind die Hansenparameter von Lösemitteln angegeben die Perowskit-Verbindungen gemäß Literaturangaben^{92,179,180} lösen (dunkelgrün). Unter Berücksichtigung der Daten für Dimethylacetamid, Acetonitril und N-methyl-2-pyrrolidon wurde eine neue größere Löslichkeitssphäre für TKP bestimmt, die die erste einschließt.

Parameter, der Eignung als Basis für Drucktinten, der Giftigkeit und dem Vorhandensein erfolgt. Die Löslichkeit der TKP-Präkursormaterialien für alle Lösemittel wurde nach 12 Stunden Wartezeit, sowie Erhitzen und Schütteln des Gemisches dokumentiert (siehe Tabelle 9.5 Anhang). Anhand der Ergebnisse der Löslichkeitsstudie können die Hansen-Parameter, der Interaktionsradius und damit die Löslichkeitssphäre des TKPs bestimmt (Tabelle 4.2) und graphisch dargestellt werden (Abbildung 4.13). Da von den 15 in der Löslichkeitsstudie verwendeten Lösemitteln mit DMSO, DMF und GBL nur drei die Präkursormaterialien gelöst haben, ist der berechnete Interaktionsradius der Löslichkeitssphäre entsprechend klein. Zusätzlich können noch Lösemittel, die entweder zu giftig oder nicht verfügbar waren, berücksichtigt werden: Dimethylacetamid, Acetonitril und N-methyl-2-pyrrolidon lösen gemäß Literatur nicht nur MA-basierte Perowskitverbindung,^{92,179} sondern aufgrund ihrer insbesondere zu GBL ähnlichen Hansen-Parametern mit großer Wahrscheinlichkeit auch TKP. Im Gegensatz dazu konnte die in der Literatur beschriebene Löslichkeit von Perowskit-Präkursormaterialien in 2-Methoxyethanol in der eigenen Studie für TKP nicht nachgewiesen werden.¹⁸⁰ 2-Methoxyethanol wird entsprechend nicht für Berechnung von modifizierten Hansen-Parametern und Interaktionsradius berücksichtigt. Auch unter Berücksichtigung der

Literaturergebnisse ist der berechnete Interaktionsradius der TKP-Präkursormaterialien vergleichsweise klein und die Löslichkeitssphäre schließt viele für die Formulierung von Drucktinten gängige Lösemittel wie Chlorbenzol, 1-Hexanol oder Ethanol aus. Insgesamt liegen mit DMF, DMSO, GBL, Dimethylacetamid, Acetonitril und N-methyl-2-pyrrolidon nur sechs Lösemittel innerhalb des berechneten Interaktionsradius. DMF, Dimethylacetamid, N-methyl-2-pyrrolidon und Acetonitril haben toxikologische Wirkung auf den menschlichen Körper. DMF, Dimethylacetamid und N-methyl-2-pyrrolidon gelten dabei sogar als besonders besorgniserregend und sind als CMR-Stoffe (krebserzeugende, mutagene oder reproduktionstoxische Stoffe) einzuordnen.¹⁸¹ Da der Tintenstrahl Druck des Perowskit-Absorbers außerhalb einer schützenden Glovebox erfolgen soll, ist die Verwendung dieser Lösemittel falls möglich zu vermeiden. Von den in Bezug auf die Löslichkeit als geeignet identifizierten Lösemittel sollten deshalb bevorzugt DMSO und GBL für die Formulierung einer Tinte verwendet werden. Aus der Literatur ist bekannt, dass DMF stark mit dem zu lösenden PbI_2 und MAI interagiert und MAI- PbI_2 -DMF-Komplexe bildet.^{182,183} Es wird vermutet, dass diese starke Interaktion einen erneuten Lösungs- und Rekristallisations-Prozess während der Trocknung und Kristallisation des Perowskit-Absorbers zur Folge hat, der letztlich eine signifikante Vergrößerung der durchschnittlichen Kristallstrukturgröße bewirkt.⁹⁵ Auch wenn der rein positive Einfluss von DMF auf die Morphologie nicht unumstritten ist,^{92,184} soll das Lösemittel trotz seiner toxikologischen Wirkung auf den menschlichen Körper deshalb neben DMSO und GBL weiter für die Formulierung der Perowskit-Tinte in Betracht gezogen werden.

Tabelle 4.2 Aus den Ergebnissen der Löslichkeitsstudie experimentell ermittelte Hansen-Parameter und Interaktionsradius R_0 . Zusätzlich sind Hansen-Parameter und Interaktionsradius auch unter Berücksichtigung von Literaturangaben zur Löslichkeit beschrieben.

| Bestimmungsart | Hansen-Parameter | | | Interaktionsradius |
|-------------------------------|------------------|------------|------------|--------------------|
| | δ_D | δ_P | δ_H | |
| Experiment | 17.6 | 15.3 | 9.4 | R_0 2.6 |
| Experiment & Literaturangaben | 17.6 | 14.4 | 9.4 | 3.1 |

4.4.2. Optimierung anhand der Druckbarkeit

Nachdem passende Lösemittel für das TKP-Präkursormaterial gefunden werden konnten, muss in einem zweiten Schritt die Druckbarkeit einer damit hergestellten Tinte theoretisch nachgewiesen und vor allem praktisch erreicht werden. Der theoretische Nachweis der Druckbarkeit für die gewählten Lösemittel DMF, DMSO und GBL, das Lösemittelgemisch und die im Basisprozess formulierten Tinte erfolgt wie in Abschnitt 2.3.5 beschrieben nach Derby⁷³. Zur Berechnung der Reynolds- und Webber-Zahl für die Lösemittel und das Lösemittelgemisch werden Literaturwerte für Dichte, Viskosität und Oberflächenspannung (Tabelle 9.6 im Anhang) verwendet. Für die Basisprozess formulierten Tinte werden Dichte, Viskosität und Oberflächenspannung gemessen beziehungsweise abgeschätzt (Tabelle 9.6

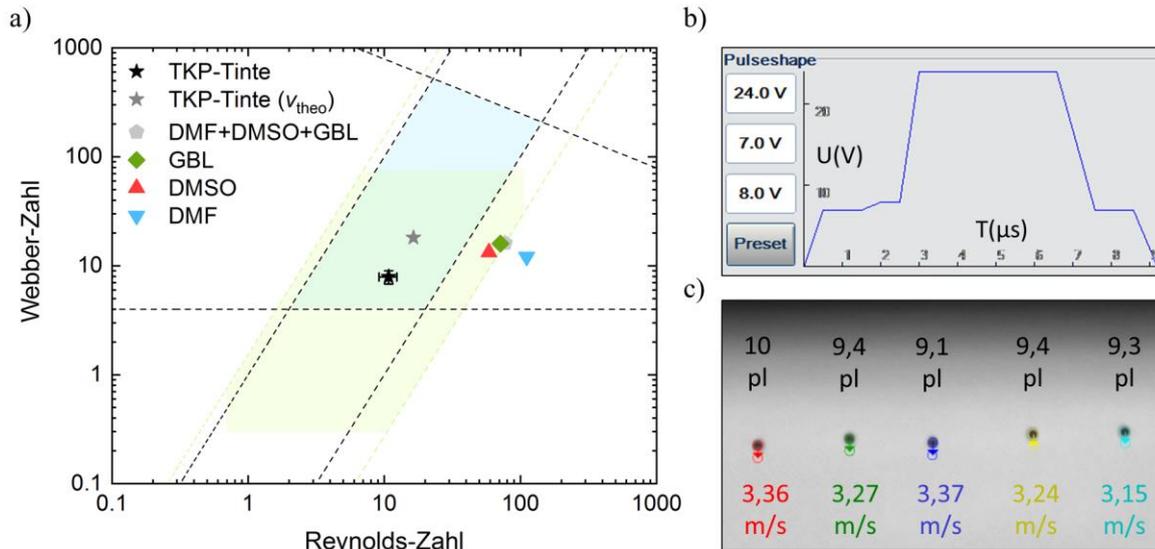


Abbildung 4.14 a) Reynolds- und Webber-Zahlen der verschiedenen Lösemittel, des Lösemittelgemischs (im nach Basisprozess formulierten Verhältnis) und der TKP-Tinte zur Abschätzung der theoretischen Druckbarkeit nach Derby⁷³ (blau) und gemäß der Angaben des Druckkopfherstellers (hellgrün). b) Wellenform des am Druckkopf anliegenden elektrischen Signals zur Erzeugung wohldefinierter TKP-Tintentropfen. c) Stroboskopkammerbild von aus fünf parallel liegenden Druckkopfoffnungen abgeschiedenen Tropfen. Zusätzlich sind mit der integrierten Bildanalyse ermittelte Volumen und Geschwindigkeit der Tropfen gegeben.

im Anhang). Für die Lösemittel, das Lösemittelgemisch und die Tinte wird die Druckkopfdüsenöffnung als charakteristischer Länge verwendet und für die Tropfengeschwindigkeit zunächst ein Wert von 5 m/s als Mittelwert des als druckbaren Bereich definierten Intervalls angenommen. Die Kombination der berechneten Reynolds- und Webber-Zahlen liegen für alle Lösemittel außerhalb des nach der Theorie definierten Bereichs der Druckbarkeit nach Derby. Wird der druckbare Bereich durch die Angaben des Druckkopfherstellers bestimmt (siehe Abschnitt 3.1.1.2), so ist DMF ebenfalls nicht druckbar. DMSO, GBL und das Lösemittelgemisch im Verhältnis der Tintenformulierung liegen knapp innerhalb des Bereichs der Druckbarkeit. Für die wie im Basisprozess formulierte TKP Tinte ergibt sich ein Reynolds-Zahl von 16,5 und eine Webber-Zahl von 18. Damit befindet sich die Tinte sowohl zentral im von Derby definierten druckbaren Bereich, als auch innerhalb des für den Dimatix-Druckkopf bestimmten druckbaren Bereichs (Abbildung 4.14a). In der Theorie ist die formulierte Tinte folglich sehr gut druckbar. Um die Druckbarkeit auch praktisch nachzuweisen muss eine Wellenform des am Druckkopf anliegenden elektrischen Signals gefunden werden, mit der Tintentropfen von wohl definierter Größe und Geschwindigkeit generiert werden können. Für eine hohe Druckfrequenz von 5000 Hz, die schnelle Druckgeschwindigkeiten erlaubt, konnte ein Einzelpuls mit 24 V Spitzenspannung und 10 µs Pulslänge als ideal für die Tropfenerzeugung identifiziert werden. Die genaue Form des Pulses ist in Abbildung 4.14b dargestellt. Beim Anlegen eines elektrischen Signals mit dieser Wellenform können für die wie im Basisprozess formulierte TKP-Tinte Tropfen erzeugt und vom Druckkopf abgeschiedenen werden. Mit der integrierten Stroboskopkamera und Bildanalyse des verwendeten Tintenstrahl Druckers, könne sowohl Größe als auch Geschwindigkeit der abgeschiedenen Tropfen analysiert werden. Im statistischen Mittel über fünf parallel

abgeschiedene Tropfen stimmt die Tropfengröße mit $9,4 \pm 0,3$ pl gut mit dem angestrebten Tropfenvolumen von 10 pl überein. Dies erlaubt unter anderem auch die Berechnung des für eine bestimmte Druckauflösung bei gegebener Druckfläche abgeschiedenen Tintenvolumens. Die Tropfengeschwindigkeit kann im statistischen Mittel reproduzierbar zu $3,3 \pm 0,1$ m/s bestimmt werden. Damit stimmt die tatsächliche Tropfengeschwindigkeit nicht mit dem als Mittelwert des für den verwendeten Druckkopf definierten druckbaren Intervalls angestrebten Wert von 5 m/s überein. Eine Neuberechnung von Reynolds- und Webber-Zahl anhand der experimentell ermittelten Dichte, Viskosität, Oberflächenspannung und nun auch Tropfengeschwindigkeit inklusive Messunsicherheiten führt zu Werten von $Re_{TKP} = 10,8 \pm 1,6$ beziehungsweise $We_{TKP} = 7,8 \pm 1,1$. Damit liegt der neu berechnete Wert näher an der nach Derby definierten Grenze der zur Tropfenerzeugung benötigten minimalen Energie ($We = 4$), aber immer noch zentral innerhalb des für den Dimatix-Druckkopf bestimmten druckbaren Bereichs. Somit ist anzunehmen, dass selbst kleine Schwankungen bei, beziehungsweise Veränderung an der Formulierung der Tinte die Druckbarkeit der Tinte nicht maßgeblich beeinträchtigen. Um das häufig beobachtbare Verstopfen der Druckdüsen durch ungelöste Partikel zu verhindern und so den bestimmten Bereich der Druckbarkeit zu gewährleisten, wird die Lösung vor dem Druck zusätzlich mit einem Polytetrafluoroethylen-Filter (PTFE, Poren-Größe $0,45 \mu\text{m}$) gefiltert. Weitere Optimierung der Druckbarkeit ist an dieser Stelle deshalb nachweislich nicht nötig.

4.4.3. Optimierung anhand der Benetzung

Nach dem eigentlichen Druck muss die Benetzung der Tinte auf dem Substrat bestimmt und gegebenenfalls optimiert werden. Wie in Abschnitt 2.3.6 beschrieben ist die Benetzung beim Tintenstrahldruck aufgrund der minimierten Menge an abgeschiedenem Tintenvolumen und zu gewährleistenden Option des maskenlosen Freiformdrucks wichtiger als bei vielen anderen Abscheidungsverfahren. Die Benetzung soll hier exemplarisch für die in Abschnitt 4.3 als optimal bestimmte Solarzellarchitektur mit *via* Elektronenstrahl aufgedampftem Nickeloxid als HTL bestimmt und optimiert werden. Um die Benetzung zu quantifizieren wird zunächst die Oberflächenenergie der Nickeloxid-Oberfläche und die Oberflächenspannung der verschiedenen Lösemittel, des Lösemittelgemischs und der TKP-Tinte berechnet. Diese Berechnung wird gemäß der in den Abschnitten 3.2.1.3 - 3.2.1.5 beschriebenen OWRK-Methode ausgehend von den Kontaktwinkeln verschiedener Testflüssigkeiten beziehungsweise gemäß der hängenden Tropfen-Methode ermittelt. Mithilfe der dispersen und polaren Komponente der Oberflächenenergie der Nickeloxidschicht lassen sich verschiedene Benetzungseinhüllende konstruieren. Da vor der Gewährleistung des Freiformdrucks zunächst einmal die Funktionalität und damit der Druck einer lochfreien Schicht im Vordergrund stehen, wird die Benetzungseinhüllende für einen Kontaktwinkel von $\theta = 0^\circ$ konstruiert. Betrachtet man den Verlauf der Benetzungseinhüllenden der unbehandelten Nickeloxid-Oberfläche in Kombination mit den gemessenen Werten für dispersen und polaren Anteil der Oberflächenspannung der verschiedenen Flüssigkeiten, so ist ersichtlich, dass nur das Lösemittelgemisch, nicht aber die einzelnen Lösemittel oder die TKP-Tinte vollständig benetzen sollten. Diese sollten stattdessen lediglich partiell benetzen oder sogar entnetzen (Abbildung 4.15a). Für die TKP-Tinte zeigt sich dieses Entnetzungsverhalten direkt, wenn auf die unbehandelte Nickeloxid-

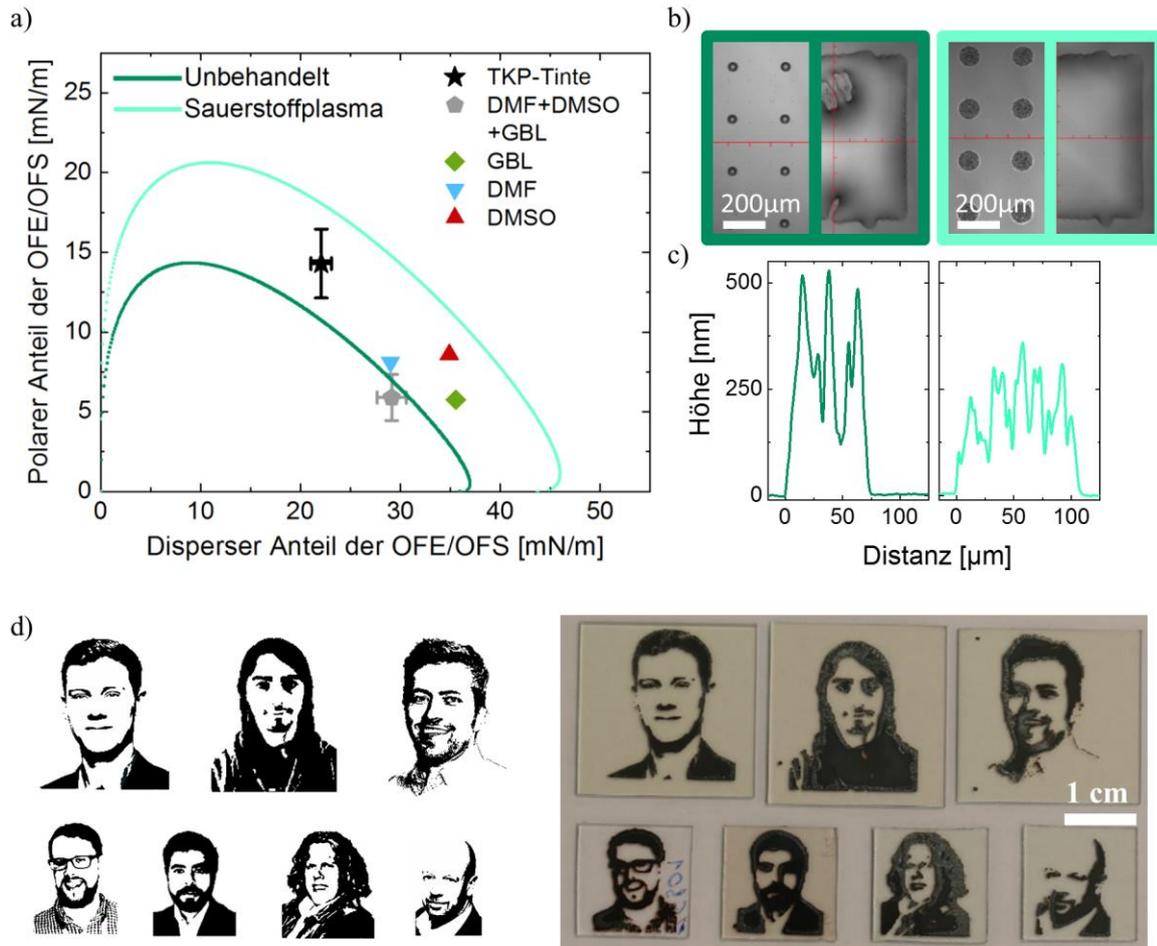


Abbildung 4.15 a) Anhand des polaren und dispersen Teil der Oberflächenenergie (OFE) bestimmte Benetzungseinhüllende der Nickeloxid-Oberfläche mit und ohne Sauerstoffplasmabehandlung für einen Kontaktwinkel von $\theta = 0^\circ$. Zusätzlich dargestellt sind polarer und disperser Teil der Oberflächenspannung (OFS) der im Basisprozess verwendeten Lösungsmittel und Tinte. Oberflächenenergie und –spannung wurden nach der OWRK-Theorie auf der Grundlage gemessener Kontaktwinkel beziehungsweise der hängenden Tropfen-Methode bestimmt. b) Mikroskopische Bilder tintenstrahlgedruckter Einzeltropfen und Quadratflächen von TKP-Tinte auf Nickeloxid ohne (links) und mit (rechts) Sauerstoffplasmabehandlung. c) Entsprechendes Höhenprofil der getrockneten Einzeltropfen auf Nickeloxid ohne (links) und mit (rechts) Sauerstoffplasmabehandlung. d) Auf Sauerstoffplasma behandelte Nickeloxidschicht gedruckte und getrocknete TKP-Schicht (rechts) und digitale Druckvorlage (links).

Oberfläche gedruckt wird: Gedruckte Einzeltropfen ziehen sich aufgrund der vergleichsweise hohen Oberflächenspannung und niedrigen Oberflächenenergie zum Zentrum zusammen. Der gemessene Kontaktwinkel der Einzeltropfen ist $\theta > 25^\circ$. Obwohl es damit theoretisch möglich wäre partiell benetzende Schichten zu drucken, ist in der Praxis beim Druck einer eigentlich geschlossenen Fläche die Bildung von Löchern im Flüssigkeitsfilm zu erkennen (Abbildung 4.15b links). Da für die Benetzung einer Tinte auf einem Substrat weniger die absolute Werte von Oberflächenenergie und –spannung als viel mehr ihr Verhältnis entscheidend sind, kann das Benetzungsverhalten auf zwei Arten optimiert werden: Zum einen kann die Formulierung der Tinte durch zum Beispiel Verwendung anderer Lösemittel so verändert werden, dass Ihre Oberflächenspannung reduziert wird. Zum anderen kann die Substratoberfläche ausgetauscht oder so behandelt

werden, dass die Oberflächenenergie des Substrats erhöht wird. Letzteres kann zum Beispiel erreicht werden, indem die Substratoberfläche einem Sauerstoffplasma ausgesetzt wird. Durch die Sauerstoffplasmabehandlung wird die Oberflächenenergie des Substrats einerseits physikalisch durch Vergrößerung der Oberflächenrauigkeit erhöht,¹⁸⁵ andererseits aber eventuell auch chemisch durch eine in der Literatur bereits nachgewiesene einhergehende Veränderung der chemischen Zusammensetzung der Nickeloxidoberfläche.^{174,175} Bestimmung der Oberflächenenergie vor und nach einer 10 Sekunden kurzen Sauerstoffplasmabehandlung zeigt, dass sowohl polarer als auch disperser Teil der Oberflächenenergie des Nickeloxids bereits so stark erhöht werden, dass die resultierende Benetzungseinhüllende für einen Kontaktwinkel von $\theta = 0^\circ$ die Oberflächenspannung der TKP-Tinte einschließt. Auch wenn der entsprechend zu erwartende Kontaktwinkel der Einzeltröpfchen von $\theta = 0^\circ$ in der Praxis nicht gemessen werden kann, zeigt sich in der Kontaktwinkelmessung eine starke Reduktion auf $\theta \approx 10^\circ$. Damit einher geht eine deutlichere Vergrößerung der Tropfendurchmesser von circa 70 μm auf circa 100 μm und eine insgesamt bessere Benetzung und Reduktion der Lochdichte im Flüssigkeitsfilm (Abbildung 4.15b und c). Obwohl die Tropfendurchmesser mit 100 μm recht groß sind, ist es mit der optimierten Benetzung möglich Muster mit Strukturen im Submillimeterbereich zu drucken (Abbildung 4.15d). Für die gegebene TKP-Tinte und Architektur ist der Freiformdruck damit nachweislich möglich und Zielsetzung 4-III als uneingeschränkt erreicht zu betrachten.

4.4.4. Optimierung anhand der Trocknung und Kristallisation

Eng verbunden mit der Benetzung des Flüssigkeitsfilms auf dem Substrat ist die anschließende Trocknung zu einer Perowskit-Dünnschicht. Dabei kann es, abhängig von der vorherrschenden Fluidodynamik und damit einhergehenden Trocknungseffekten wie dem *Coffee-Ring*-Effekt oder dem Marangoni-Effekt, zu verschiedenen Materialverteilung auf dem Substrat kommen (vergleiche Abschnitt 2.3.7). Wichtige Parameter, die die Fluidodynamik im gedruckten Flüssigkeitsfilm bestimmen, sind die verschiedenen Siedepunkte und Oberflächenspannungen der verwendeten Lösemittel, sowie Temperatur und Druck während des Trocknungsprozesses. Zunächst soll der Einfluss des gewählten Lösemittelsystems untersucht werden: Aufgrund der vorherigen Optimierungsschritte konnten die für den formulierten Basisprozess gewählten Lösemittel DMF, DMSO und GBL als geeignet für den Perowskit-Tintenstrahlprozess identifiziert werden. Von diesen drei Lösemitteln haben DMF mit 153°C und DMSO mit 189°C niedrigere Siedepunkt als GBL mit 205°C (Tabelle 9.6 im Anhang). Insbesondere DMF aber auch DMSO verdampfen deshalb sowohl bei der Trocknung mittels Heizelement auch bei der Vakuum-unterstützten Trocknung vergleichsweise schnell. Für Abscheidungsprozesse per Rotationsbeschichtung stellt dies im Allgemeinen kein Problem dar, da hier häufig orthogonale Lösemittel zur Herbeiführung einer schnellen Nukleation und damit Kristallisation direkt während des Prozesses hinzugegeben werden (*Anti-Solvent-Step*) und die anschließende Trocknung hauptsächlich der Extraktion der verbleibenden Lösemittel und Ausheilung von Defekten dient.^{97,98} Beim Tintenstrahlprozess ist ein solcher *Anti-Solvent-Step* nicht nur unerwünscht, wenn es um den Druck großer Flächen geht, sondern zusätzlich auch nur schwer umsetzbar. Hier dient die Trocknung gleichzeitig auch der

Kristallisation und beide Prozesse müssen in ihrer Geschwindigkeit entsprechend angepasst werden. In der Praxis zeigt sich, dass Perowskit-Tinten, die nur auf DMF und DMSO basieren, nach der Trocknung und Kristallisation zu einer Perowskit-Dünnschicht mit hoher Rauigkeit führen.^{99,129,141} Dies kann durch Hinzugabe eines vergleichsweise hochsiedenden und damit langsamer verdampfenden Lösemittels wie GBL verhindert werden. Dieser Effekt wurde auch in der Literatur bestätigt.^{99,141} Um die Zusammensetzung der Tinte zu optimieren, sollen TKP-Tinten mit verschiedenen GBL-Anteilen untersucht werden. Die anderen beiden Lösemittel DMF und DMSO werden dabei im Basisprozess formulierten Verhältnis gehalten. Aufgrund des Durchführungszeitpunkts wird für diese Optimierung die im Basisprozess beschriebene Architektur verwendet. Bei Vakuum-unterstützter Trocknung

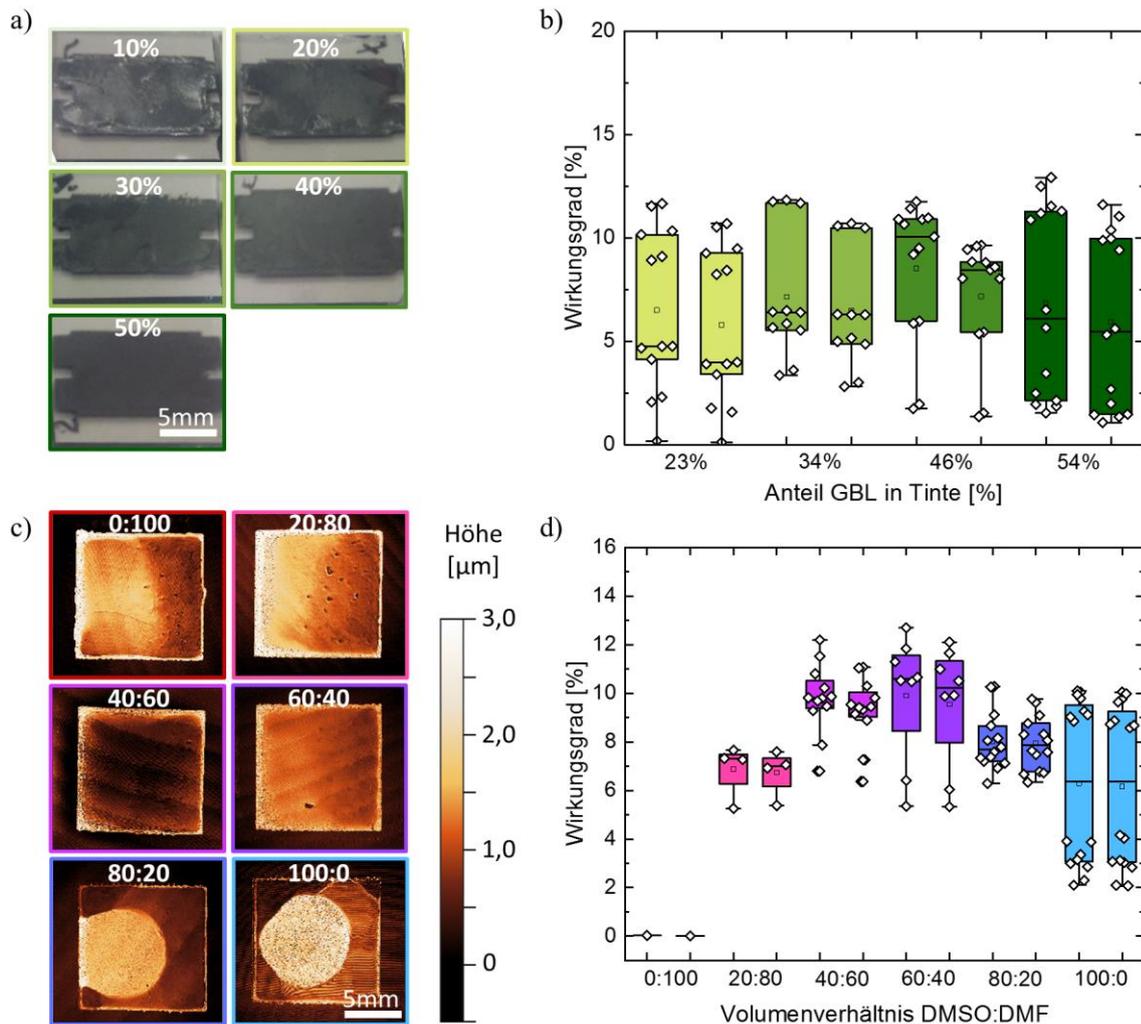


Abbildung 4.16 a) Fotografien von tintenstrahlgedruckten Perowskit-Schichten. Für die Formulierung der Drucktinte wurden unterschiedliche Volumenanteile von GBL als Lösemittel verwendet. b) Abhängigkeit des Wirkungsgrads von Perowskit-Solarzellen mit tintenstrahlgedrucktem Absorber (gefertigt gemäß Basisprozess) vom bei der Formulierung der Perowskit-Tinte verwendeten Lösemittelanteil an GBL. c) Mit dem Weißlichtinterferometer aufgenommene Höhenprofilkarten von tintenstrahlgedruckten Perowskit-Schichten. Für die Formulierung der Tinte wurden unterschiedliche Volumenanteile von DMSO und DMF verwendet, während der GBL-Anteil festgehalten wird. d) Abhängigkeit des Wirkungsgrads von Perowskit-Solarzellen mit tintenstrahlgedrucktem Absorber vom bei der Formulierung der Perowskit-Tinte verwendeten Volumenverhältnis von DMSO und DMF.

mit gleichbleibender Vakuumtrocknungszeit zeigen die gedruckten und getrockneten Perowskit-Schichten in Abhängigkeit vom GBL-Anteil einen deutlichen Unterschied in der Oberflächenrauigkeit der bereits makroskopisch erkennbar ist (Abbildung 4.16a). Erst ab einem GBL-Anteil von circa 40% ist die Oberfläche spiegelnd. Die durchschnittliche Rauigkeit der Oberfläche beträgt dann circa 20 nm (ermittelt als gemittelte Standardabweichung verschiedener Höhenprofilmessung). Die Abnahme der Oberflächenrauigkeit mit steigendem GBL-Anteil korreliert mit einem Anstieg des mittleren Wirkungsgrad für Solarzellen mit tintenstrahlgedrucktem Perowskit-Absorber (Abbildung 4.16b). Obwohl die Oberflächenrauigkeit mit weiter steigendem GBL-Anteil nicht abnimmt, ist eine damit einhergehende Abnahme des mittleren Wirkungsgrades zu beobachten. Grund dafür könnte sein, dass die koordinierende Wirkung von DMF und DMSO mit dem zu lösenden PbI_2 , PbBr_2 beziehungsweise MAI mit dem weiter sinkenden Anteil dieser Lösemittel abnimmt.^{145,182,183} In einem zweiten Schritt soll der Anteil von DMF und DMSO bezüglich der Trocknung der Schicht optimiert werden. Hier sind neben den unterschiedlichen Siedepunkten vor allem auch die Unterschiede in der Oberflächenspannung der Lösemittel interessant: GBL hat hier mit 37,1 mN/m die niedrigste Oberflächenspannung, gefolgt von DMF mit 41,3 mN/m und DMSO mit 43,5 mN/m. Diese vergleichsweise großen Unterschiede in der Oberflächenspannung führen in Kombination mit den aufgrund der unterschiedlichen Siedepunkten verschiedenen Verdampfungsraten der Lösemittel zu einer starken Abhängigkeit der Fluidynamik während der Trocknung vom gewählten Lösemittelsystem (Abbildung 4.16c): Für Tinten, die ohne DMSO in der Ausgangslösung angesetzt werden (54% DMF und 46% GBL) ist ein starker *Coffee-Ring*-Effekt während der Trocknung zu beobachten. Aufgrund des hohen Anteils an DMF und der damit einhergehenden hohen Verdampfungsrate, beginnt die Trocknung zudem teilweise schon während des Druckprozesses, was wiederum zu einem negativen Materialgradienten entlang der Druckrichtung führt. Die ungleiche Materialverteilung bedingt durch *Coffee-Ring*-Effekt und Gradient ist nicht nur *per se* unerwünscht, sondern führt zusätzlich auch zur Bildung von Löcher in Bereichen der Perowskit-Schicht mit geringer Dicke. Wird eine Tinte ohne DMF verwendet (54% DMSO und 46% GBL in der Ausgangslösung), zeigt sich aufgrund der Verwendung eines Niedersieders mit hoher Oberflächenspannung und eines Hochsieders mit geringer Oberflächenspannung erwartungsgemäß umgekehrt ein starker Marangoni-Fluss. Hier fließt ein Großteil des gelösten Material ins Zentrum der Druckfläche, wo es mit der Trocknung abgeschieden wird. Durch Variation der Volumenverhältnisse von DMF und DMSO, bei gleichbleibendem GBL-Anteil und gleicher Vakuumtrockenzeit, können *Coffee-Ring*-Effekt und Marangoni-Fluss so angepasst werden, dass das Material über den Großteil der Druckfläche annähernd gleich verteilt ist. Dies ist der Fall für ein DMSO zu DMF Verhältnis von 40:60 bis 60:40. Werden die gleichen Tinten für die Fertigung von Solarzellen (in Architektur mit gedruckten Ladungsträgertransportschichten, vergleiche Abschnitt 6) verwendet, ist eine hohe Abhängigkeit des mittleren Wirkungsgrads von den Volumenanteilen von DMF und DMSO zu erkennen. Wie ausgehend von der beobachteten Materialverteilung der getrockneten Perowskit-Schichten vermutet, ist das Optimum des mittleren Wirkungsgrades, hauptsächlich bedingt durch Änderungen des Shunt-Widerstands, bei einem DMSO zu DMF Verhältnis von 60:40 zu erkennen. Dies entspricht in etwa dem Verhältnis von DMSO zu DMF von 56,25:43,75 im Basisprozess nach Hinzugeben der CsI-Lösung zur Ausgangslösung.

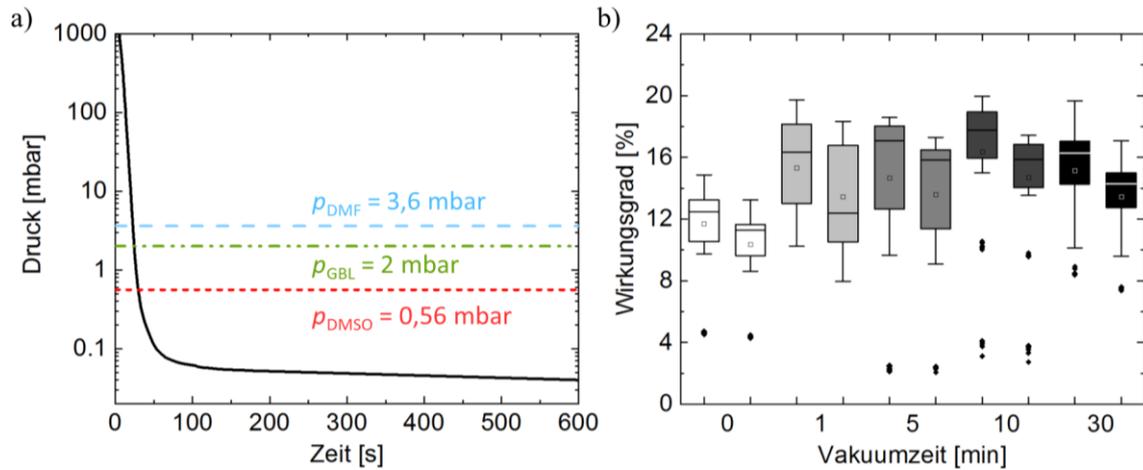


Abbildung 4.17 a) Zeitlicher Verlauf des Drucks in der zur Vakuum-unterstützten Trocknung verwendeten leeren Vakuumkammer. Zur besseren Orientierung sind die Werte für den Dampfdruck der verwendeten Lösemittel bei Raumtemperatur nach Herstellerangabe als Konstanten gegeben (gestrichelte Linien). b) Abhängigkeit des Wirkungsgrads von Perowskit-Solarzellen mit tintenstrahlgedrucktem Absorber von der Zeit des zur Trocknung der Tinte verwendeten Vakuumschritts.

Neben der Zusammensetzung des Lösemittelsystems müssen bei der Trocknung auch die externen Parameter optimiert werden. Bei der Vakuum-unterstützten Trocknung sind diese vor allem der erreichte Enddruck, die Vakuumzeit und die Temperatur. Der zu erreichende Enddruck und der Druckverlauf ist in erster Linie bedingt durch die Abpumpleistung und Abpumprate des gegebenen Aufbaus bestimmt (siehe Abschnitt 3.1.4). Der minimal erreichte Enddruck ist im hier verwendeten Aufbau circa 5×10^{-2} mbar und wird in der leeren Vakuumkammer nach etwa 100 Sekunden erreicht (Abbildung 4.17a). Die zur Trocknung des gedruckten Nassfilms verwendete Vakuumzeit ist stark von der Abpumprate abhängig: Auch wenn es generell möglich ist den Nassfilm ohne einen Vakuumzwischen schritt direkt auf einer Heizplatte zu trocknen, besitzt die entstehende Perowskit-Schicht eine Oberflächenrauigkeit, da die Lösemittel innerhalb kürzester Zeit verdampfen. Solarzellen in optimierter Architektur mit einem so getrockneten Perowskit-Absorber zeigen entsprechend einen vergleichsweise geringen mittleren Wirkungsgrad von 11,1%. Wird ein zusätzlicher Vakuumtrockenschritt vor dem Ausheizen für die Trocknung des Perowskit-Absorbers verwendet, ist der mittlere Wirkungsgrades schon ab einer Vakuumzeit von einer Minute signifikant höher (14,4%). In einer Versuchsreihe mit verschiedenen Vakuumzeiten des Perowskit-Absorbers zeigt sich ein Optimum bezüglich des mittleren Wirkungsgrads der entsprechend gefertigten Perowskit-Solarzellen von 15,6% bei 10 Minuten (Abbildung 4.17b). Dass der Wirkungsgrad dabei zunächst mit steigender Vakuumzeit des Perowskit-Absorbers zunimmt, ist durch den relativ niedrigen Dampfdruck insbesondere des DMSOs von 0,56 mbar zu erklären. Dieser wird auch in einer leeren Kammer erst nach circa 40 Sekunden erreicht, sodass davon auszugehen ist, dass insbesondere nach kurzen Vakuumzeiten noch ein hoher Anteil an Lösemittel in der Perowskit-Schicht enthalten ist. Dass der mittlere Wirkungsgrad für längere Vakuumtrockenzeiten wieder abnimmt, ist hingegen schwerer zu erklären. Ursache könnte sein, dass ein geringer Anteil an Lösemittel ein besseres Ausheilen der Kristallstruktur im nachfolgenden Ausheizschritt fördert. Unabhängig davon ist eine so lange Vakuumtrockenzeit impraktikabel in der praktischen Anwendung, da der

Vakuumtrockenschritt in unserem Prozess der limitierende Faktor für die Gesamtgeschwindigkeit des Prozesses ist. Eine Folgestudie, die die genauen Prozesse während der Vakuumtrocknung mittels *in-situ*-Charakterisierung der Perowskit-Schicht untersucht, wurde federführend durch Fabian Schackmar durchgeführt und publiziert.¹⁸⁶ Ein weiterer Parameter der einen großen Einfluss auf die Trocknung hat ist die Temperatur des Substrats. Der Einfluss der Temperatur auf die Trocknung soll gesondert in Kapitel 6 untersucht werden.

4.5. Morphologische und optoelektronische Charakterisierung des tintenstrahlgedruckten Absorbers in Abhängigkeit von der Druckauflösung

Der Tintenstrahldruck erlaubt es auf einfache Art und Weise Tinte und damit Material nicht nur in beliebiger Form, sondern auch nahezu beliebiger Menge abzuscheiden. Das abgeschiedene Tintenvolumen kann dafür einfach durch die entsprechende Änderung der Druckauflösung angepasst werden (siehe Abschnitt 2.3.2). Dabei korreliert eine höhere Auflösung mit einer Erhöhung des abgeschiedenen Tintenvolumens und damit letztendlich mit einem dickeren Materialfilm. Im Folgenden soll der Einfluss der Druckauflösung auf die Morphologie des mit den anhand der vorherigen Abschnitte optimierten Parametern tintenstrahlgedruckten Perowskit-Absorbers untersucht werden. Dafür soll der Perowskit-Film unter anderem kristallografisch, stöchiometrisch und optoelektronisch charakterisiert werden.

4.5.1. Morphologische und kristallografische Charakterisierung

Eine in der Literatur häufig verwendete Methode, um ein Verständnis von der Morphologie einer Perowskit-Schicht und insbesondere seiner Kristallstruktur zu gewinnen, ist die Rasterelektronenmikroskopie (REM). Über Aufnahmen von Schichtquerschnitten kann die Schichtdicke und die Häufigkeit sowie der Verlauf von insbesondere zur Substratoberfläche vertikalen Einzelkristallgrenzen innerhalb der Perowskit-Schicht ermittelt werden. Aufnahmen der Oberfläche lassen auf die Größe von horizontalen Kristallstrukturen schließen. Um die Abhängigkeit der Morphologie der tintenstrahlgedruckten Perowskit-Schicht von der Druckauflösung und damit Schichtdicke zu untersuchen, wird die formulierte Perowskit-Tinte zunächst in verschiedenen Auflösungen von 600 dpi bis 2000 dpi auf eine Nickeloxid-Oberfläche gedruckt und nach der Trocknung entsprechend REM-Aufnahmen von sowohl Querschnitt als auch Oberfläche von den Perowskit-Schichten gemacht. Die aus den Querschnitten ermittelten Schichtdicken der tintenstrahlgedruckten Perowskit-Schichten (Abbildung 4.18a,b), sind in guter Übereinstimmung mit ergänzenden Höhenprofil-Messungen. Die Schichtdicke reicht dabei von circa 400 nm (600 dpi) bis zu fast 4 μm (2000 dpi). Mit Erhöhung der Druckauflösung steigt die Schichtdicke dabei gemäß der Theorie (Abschnitt 2.3.2) annähernd quadratisch an. Unabhängig der gewählten Druckauflösung und damit Schichtdicke sind für alle Perowskit-Schichten im Querschnitt nur wenig bis teilweise keine horizontal verlaufenden

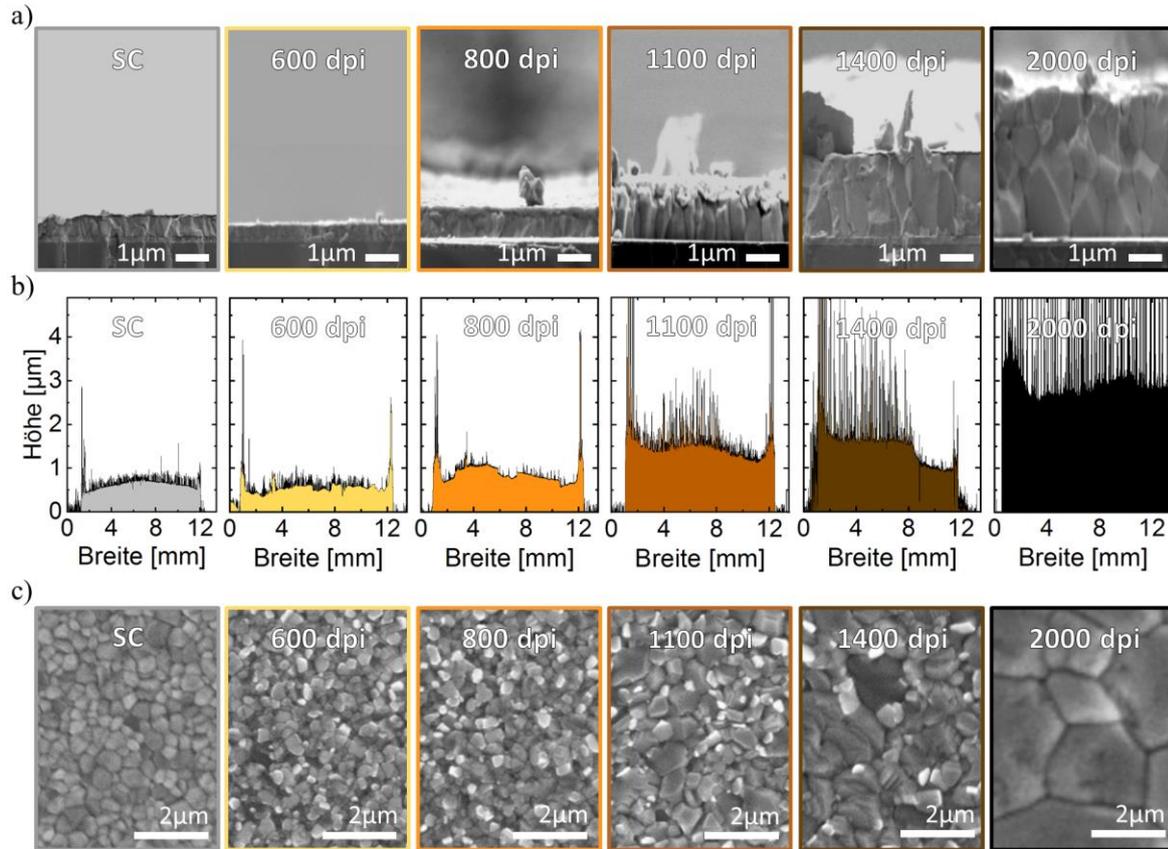


Abbildung 4.18 a) REM-Aufnahmen von Querschnitten von Perowskit-Solarzellen in optimierter Architektur deren Absorber mit verschiedenen Auflösungen von 600 dpi bis 200 dpi tintenstrahlgedruckt wurden. Zusätzlich ist der Querschnitt einer rotationsbeschichteten Referenz (SC) abgebildet. b) Höhenprofil von mit verschiedenen Auflösungen auf Glas/ITO/Nickeloxid-Substrate tintenstrahlgedruckten Perowskit-Schichten und von einer rotationsbeschichteten Referenz. c) REM-Aufnahmen von Oberflächen von mit verschiedenen Auflösungen auf Glas/ITO/Nickeloxid-Substrate tintenstrahlgedruckten Perowskit-Schichten und von einer rotationsbeschichteten Referenz.

Kristallgrenzen zu erkennen. Dies steht im Gegensatz zu Erkenntnissen von REM-Untersuchungen in der Literatur, bei der für tintenstrahlgedruckte Perowskit-Schichten eine Vielzahl solcher horizontalen Kristallgrenzen beobachtet werden können.^{99,141} Da insbesondere horizontale Kristallgrenzen als Rekombinationszentren für generierte Ladungsträger fungieren und damit den Ladungstransport beeinträchtigen, ist ihre Anzahl ein Maß für die Qualität des Perowskiten als Absorbermaterial für Solarzellen. Mit dem hier optimierten Prozess können insbesondere auch für sehr Schichtdicken von 4 μm noch hochqualitative Schichten mit säulenartigen Perowskit-Kristallen hergestellt werden. Typische Schichtdicken von Perowskit-Absorbern die mit anderen Methoden abgeschieden worden sind zum Beispiel 400-500 nm bei der Rotationsbeschichtung¹⁴⁷, etwa 500 nm beim Rakeln^{187,188} und etwa 350 nm bei der thermischen Ko-Verdampfung¹⁸⁹. Es ist anzumerken, dass dicke qualitativ hochwertige Perowskit-Schichten wie sie hier realisiert wurden, durch zum Beispiel Rotationsbeschichtung gar nicht abgeschieden werden können, da Schleudergeschwindigkeit und Materiallöslichkeit die maximale Dicke begrenzen. Ähnlich wie auch am Querschnitt lassen sich mittels REM auch an der Oberfläche mit steigender Druckauflösung größer werdende Kristallstrukturen erkennen (Abbildung 4.18c). Davon

ausgehende sind insgesamt gute Ladungsträgertransporteigenschaften des tintenstrahlgedruckten Perowskit-Schichten und entsprechend hohe Diffusionslängen im Material zu erwarten (siehe Abschnitt 4.5.3). In den ergänzenden Höhenprofilmessungen (Abbildung 4.18b) ist zu erkennen, dass für die tintenstrahlgedruckten Perowskit-Schichten mit steigender Druckauflösung die Oberflächenrauigkeit zunimmt. Da die Vakuumtrockenzeit unabhängig von der gewählten Druckauflösung gewählt wurde, ist dies wahrscheinlich auf eine unzureichende Trocknung (vergleiche Abschnitt 4.4.4) zurückzuführen.

Um Unterschiede in der Kristallisation auch quantitativ zu untersuchen, wurden die auf Nickeloxid mit unterschiedlicher Auflösung tintenstrahlgedruckten Perowskit-Schichten und eine rotationsbeschichtete Referenz zusätzlich per Röntgenbeugung untersucht (vergleiche Abschnitt 3.2.3.4). In den resultierenden Diffraktogrammen können für alle Schichten an für Bleihalogenid-Perowskit-Strukturen Winkeln signifikante konstruktive Interferenz detektiert werden (Abbildung 4.19).¹⁹⁰ Die schließt auch den an der (001)-Ebene der kubischen Perowskit-Phase reflektierten prominenten Peak bei $14,2^\circ$ und des kombinierten Peaks der Reflektion an der (012)- und (102)-Ebene bei etwa 32° ein (Abbildung 4.18c). Dabei ist auffällig, dass sich die relative Intensität der Peaks, die verschiedenen Kristallebenen der Perowskit-Kristallstruktur zugeordnet sind, systematisch mit der zum Druck verwendeten Auflösung und damit mit der Dicke der Perowskit-Schicht ändert. So nimmt beispielsweise der (012)-/(102)-Peak im Vergleich zum (001)-Peak überproportional zu. Während das Intensitätsverhältnis der Peaks für dünne Perowskit-Schichten, die mit 600 dpi gedruckt wurden, etwa 4:1 ist, ist das Verhältnis für dicke Perowskit-Schichten, die mit 2000 dpi gedruckt wurden, auf fast 1:1 angeglichen. Für die rotationsbeschichtete Referenz ist ein Verhältnis von etwa 2,5:1 detektierbar. Dies deutet darauf hin, dass die Kristallisation entweder entlang der (012)- oder der (102)-Ebene mit zunehmender Schichtdicke also zunehmender Druckauflösung immer dominanter wird. Eine mit zunehmender Auflösung bevorzugte Kristallorientierung ist auch in den REM zu erkennen. Aus der XRD ist aber nicht nur ersichtlich, dass sich mit der Druckauflösung die bevorzugte Kristallorientierung ändert, sondern auch die Gesamtzusammensetzung der

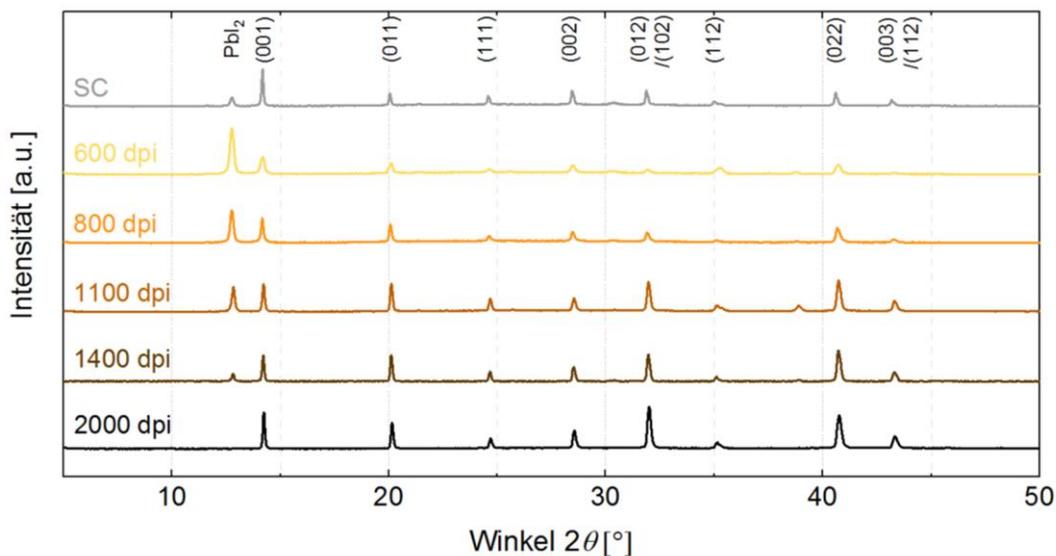


Abbildung 4.19 Röntgenbeugungsdiffraktogramm von mit verschiedenen Auflösungen auf Glas/ITO/Nickeloxid-Substrate tintenstrahlgedruckten Perowskit-Schichten und einer rotationsbeschichteten Referenz.

Perowskit-Schicht. Im direkten Vergleich zeigen per Rotationsbeschichtung abgeschiedene Perowskit-Schichten einen deutlich geringeren relativen Anteil an PbI_2 zu Perowskit als tintenstrahlgedruckte Schichten vergleichbarer Dicke (600-800 dpi). Dies ist erkennbar bei Analyse des dem PbI_2 zugeordneten Beugungspeaks ($12,8^\circ$) und des der (100)-Ebene des Perowskits zugeordneten Beugungspeaks. Der erhöhte PbI_2 -Anteil in den Perowskit-Schichten, könnte auf die Unterschiede im Herstellungsprozess zurückzuführen sein. Der Unterschied in der Kristallisationsgeschwindigkeit zwischen der durch den *Anti-Solvent*-Step bei der Rotationsbeschichtung initiierten plötzlichen Kristallisation und der durch die Vakuumtrocknung deutlich langsameren Kristallisation könnte dabei ebenso wie das modifizierte Lösungsmittelsystem, insbesondere die variierenden Anteile von koordinierenden Lösemitteln, Ursache für die unterschiedlichen PbI_2 -Anteile sein. Darüber hinaus ist festzustellen, dass das Verhältnis von PbI_2 zu Perowskit-Kristall mit zunehmender Druckauflösung abnimmt. Auch dies könnte auf eine langsamere Trocknung der, da mit hoher Auflösung gedruckten, dickeren Nassfilme und damit anderen Kristallisationsdynamik zurückzuführen sein. Gleichzeitig könnte die Änderung des PbI_2 -Anteils aber auch ein Indiz für lokale Unterschiede in der Kristallisation der Perowskit-Schicht sein. Bildet sich eine PbI_2 -reiche Schichten beispielsweise an einer der Perowskit-Grenzflächen (entweder mit dem darunterliegenden Ladungsträgertransportschicht oder mit Luft), so würde ihr Volumenanteil mit steigenden Schichtdicken, bedingt durch die erhöhte Druckauflösung, abnehmen. Der Vergleich mit den REM-Aufnahmen der Oberfläche könnten hier ein erstes Indiz geben: Für Schichten die mit 600, 800 oder 1100 dpi gedruckt wurden sind im REM-Bild weiß erscheinende Strukturen auf der Perowskit-Oberfläche zu erkennen. Diese werden in der Literatur häufig als Bleiodid identifiziert.¹⁹¹ Diese Möglichkeit soll im folgenden Abschnitt durch eine Analyse der Oberflächenstöchiometrie näher untersucht werden.

4.5.2. Oberflächenstöchiometrische Analyse

Die chemische Analyse der Perowskit-Grenzschicht zur Luft kann durch Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) durchgeführt werden. Wird diese nicht nur punktuell, sondern als Rastermessung durchgeführt, ist es möglich die Zusammensetzung an der Oberfläche der Perowskit-Schicht orts aufgelöst zu ermitteln und darzustellen. Für die Untersuchung werden mit unterschiedlichen Druckauflösungen auf Glas/ITO/Nickeloxid-Substraten tintenstrahlgedruckte Perowskit-Schichten auf einer Fläche von $8 \times 8 \text{ mm}^2$ per XPS vermessen. Die XPS Messung wurde von Qing Sun von der Universität Heidelberg durchgeführt. Aus der Analyse der Messungen lassen sich die Atomverhältnisse von Cäsium, aus den MA- und FA-Kationen stammender Stickstoff, Iod und Brom zu Blei ermitteln und lokal als XPS-Karten darstellen (Abbildung 4.20a). Bei den meisten Druckauflösungen, insbesondere bei Schichten die mit 600 bis 1100 dpi gedruckt wurden, sind nur wenige lokale Unterschiede in der Oberflächenzusammensetzung der Perowskit-Schichten zu erkennen, was auf eine insgesamt homogenere Schicht hindeutet. In der grafischen Darstellung erscheinen diese nahezu einfarbig. Dies zeigt sich auch bei einer genaueren statistischen Analyse der Elementverhältnisse an der Oberfläche (Abbildung 4.20b). Die Variation der Elementverhältnisse über die gesamt vermessene Fläche ist für

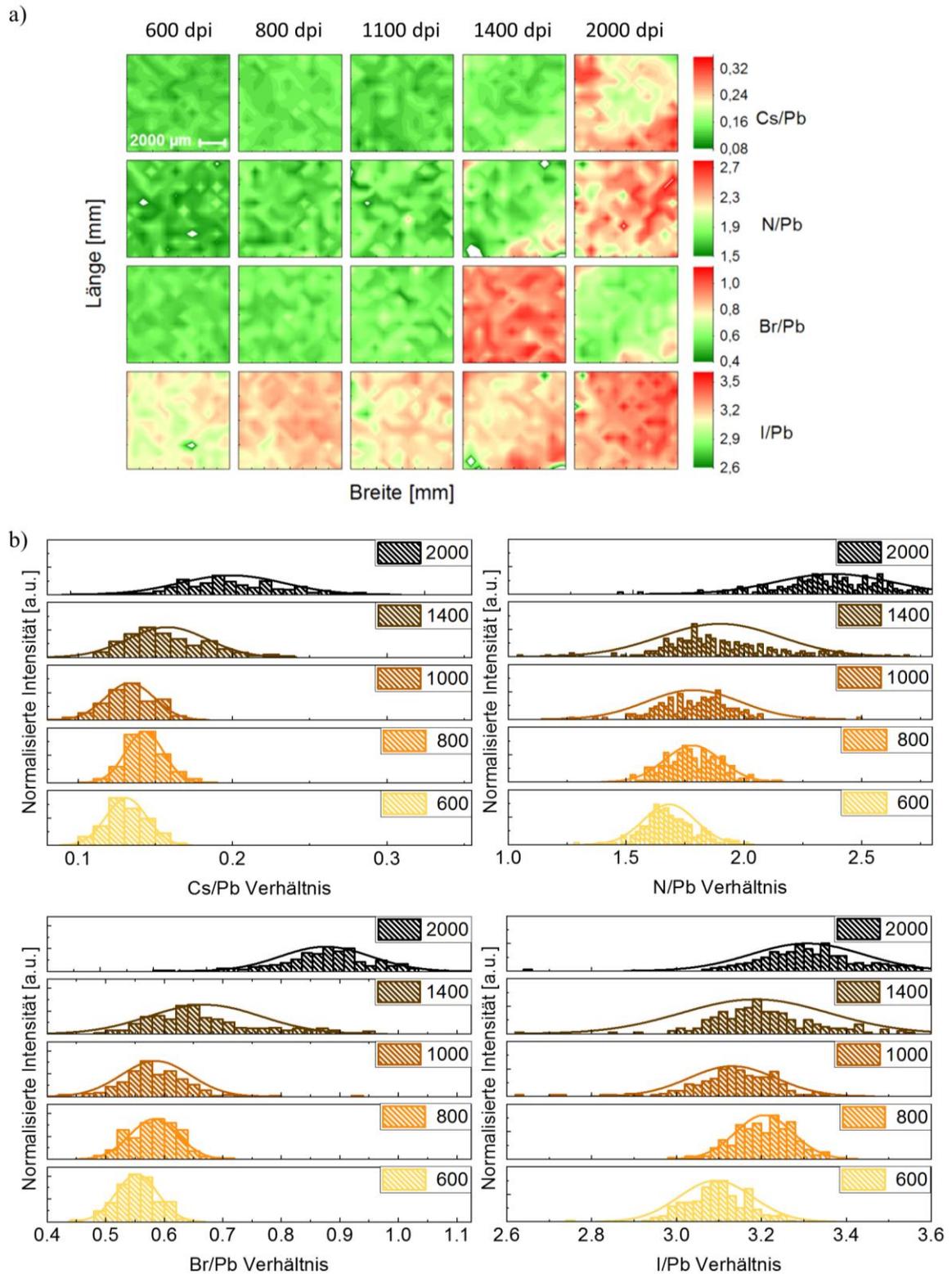


Abbildung 4.20 a) Lokale Verteilung der Elementverhältnisse an einer tintenstrahlgedruckten und getrockneten Perowskit-Dünnschicht in Abhängigkeit von der gewählten Druckauflösung bestimmt durch räumlich aufgelöste Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS), durchgeführt von Qing Sun (Universität Heidelberg). Die Kartierungsfläche beträgt 8×8 mm² für jede Probe. In den Spalten sind die verschiedenen Druckauflösungen für den Tintenstrahl Druck der TKP-Tinte dargestellt. In den Zeilen sind vier Elementverhältnisse (Cs/Pb, N/Pb, Br/Pb und I/Pb) dargestellt. b) Histogramme zu den Elementverhältnissen ermittelt aus statistische Analyse der XPS-Karten.

die Druckauflösungen bis einschließlich 1100 dpi vergleichsweise gering. Interessanterweise zeigt sich für alle Druckauflösungen unabhängig vom betrachteten Elementverhältnis eine Abweichung des am häufigsten detektierten Verhältnisses von der angestrebten Perowskit-Stöchiometrie von $\text{Cs}_{0,1}\text{MA}_{0,15}\text{FA}_{0,75}\text{Pb}(\text{I}_{0,85}\text{Br}_{0,15})_3$. Entsprechend der Stöchiometrie wären die Erwartungswerte $\text{Cs}/\text{Pb}_{\text{theo}} = 0,1$, $\text{N}/\text{Pb}_{\text{theo}} = 1,65$, $\text{Br}/\text{Pb}_{\text{theo}} = 0,45$ und $\text{I}/\text{Pb}_{\text{theo}} = 2,85$. Die gemessenen Verhältnisse sind unabhängig Druckauflösungen systematisch größer. Dieser leichte systematische Bleimangel ist aus anderen XPS-Studien an Perowskit bekannt und scheint sich in der XPS-Messung selbst zu begründen.^{192–195} Bei den mit Auflösung von 600 dpi bis 1100 dpi gedruckten Perowskit-Schichten sind die Abweichungen der Elementverhältnisse von der angestrebten Stöchiometrie am geringsten und wahrscheinlich durch die erwähnte systematische Abweichung zu erklären. Mit weiter zunehmender Druckauflösung, also steigender Schichtdicke, ist nicht nur eine Abnahme der Homogenität der Perowskit-Zusammensetzung an der Oberfläche als Verbreiterung aller Verteilungen der Elementverhältnisse zu erkennen, sondern auch eine größer werdende Abweichung zwischen am häufigsten gemessenen Wert der Elementverhältnisse und dem erwarteten Wert. Die Inhomogenität der Oberfläche ist wahrscheinlich durch die erhöhte Oberflächenrauigkeit der dickeren Schichten zu erklären (vergleiche Abbildung 4.18). Der Überschuss an Halogeniden, Cäsium und organischen Kationen an der Oberfläche für die mit 1400 dpi und 2000 dpi gedruckten Schichten geht über die systematische Abweichung hinaus. Da dieser Effekt des mit der Auflösung zunehmenden Bleimangels ebenfalls für das I/Pb Verhältnis zu erkennen ist, ist dies nicht allein durch das an der Oberfläche der dünneren Schichten vermutete Bleiodid zu erklären (vergleiche Abbildung 4.18b). Für die mit 1400 dpi und 2000 dpi gedruckten Schichten scheint an der Oberfläche also tatsächlich ein Bleimangel vorzuliegen. Da alle Schichten mit der gleichen Tinte gedruckt wurden, das heißt das Verhältnis der Elemente unabhängig der Druckauflösung über die ganze Schicht hinweg das gleiche sein muss, ist ein Bleimangel an der Oberfläche gleichbedeutend mit einem Bleiüberschuss an anderer Stelle. Damit zeigt die XPS-Messung, dass sich nicht nur die chemische Zusammensetzung und die Homogenität der Oberfläche mit der zum Druck der Perowskit-Schicht verwendeten Auflösung unterscheidet, sondern auch, dass sich die chemische Zusammensetzung auch über den Querschnitt des Perowskiten ändern muss. Möglichen Auswirkungen für die Effizienz der Solarzellen mit tintenstrahlgedrucktem Absorber sollen in Abschnitt 4.6 untersucht werden.

4.5.3. Optoelektronische Charakterisierung durch Photolumineszenz

Nach der Untersuchung der stöchiometrischen Zusammensetzung und der Kristallinität soll die daraus resultierende optoelektronische Qualität der tintenstrahlgedruckten Perowskit-Schichten in Abhängigkeit von der gewählten Druckauflösung untersucht werden. Dies kann durch transiente Photolumineszenzmessungen (PL) geschehen (vergleiche Abschnitt 3.2.4.3). Die Messungen werden an den auf Glas/ITO/Nickeloxid gedruckten Perowskit-Schichten durchgeführt. Aus dem zeitlichen Verlauf der gemessenen PL-Intensität können mithilfe eines exponentiellen Fits aus zwei Termen zwei Zerfallskonstanten ermittelt werden¹⁹⁶: Eine gemischte Zeitkonstante τ_1 , die die Ladungsträgerextraktion berücksichtigt, und eine τ_2 , die die Lebensdauer der Ladungsträger beschreibt.^{197–200} Während die Zeitkonstante der Ladungsextraktion τ_1 für alle Schichten ähnlich ist, steigt die

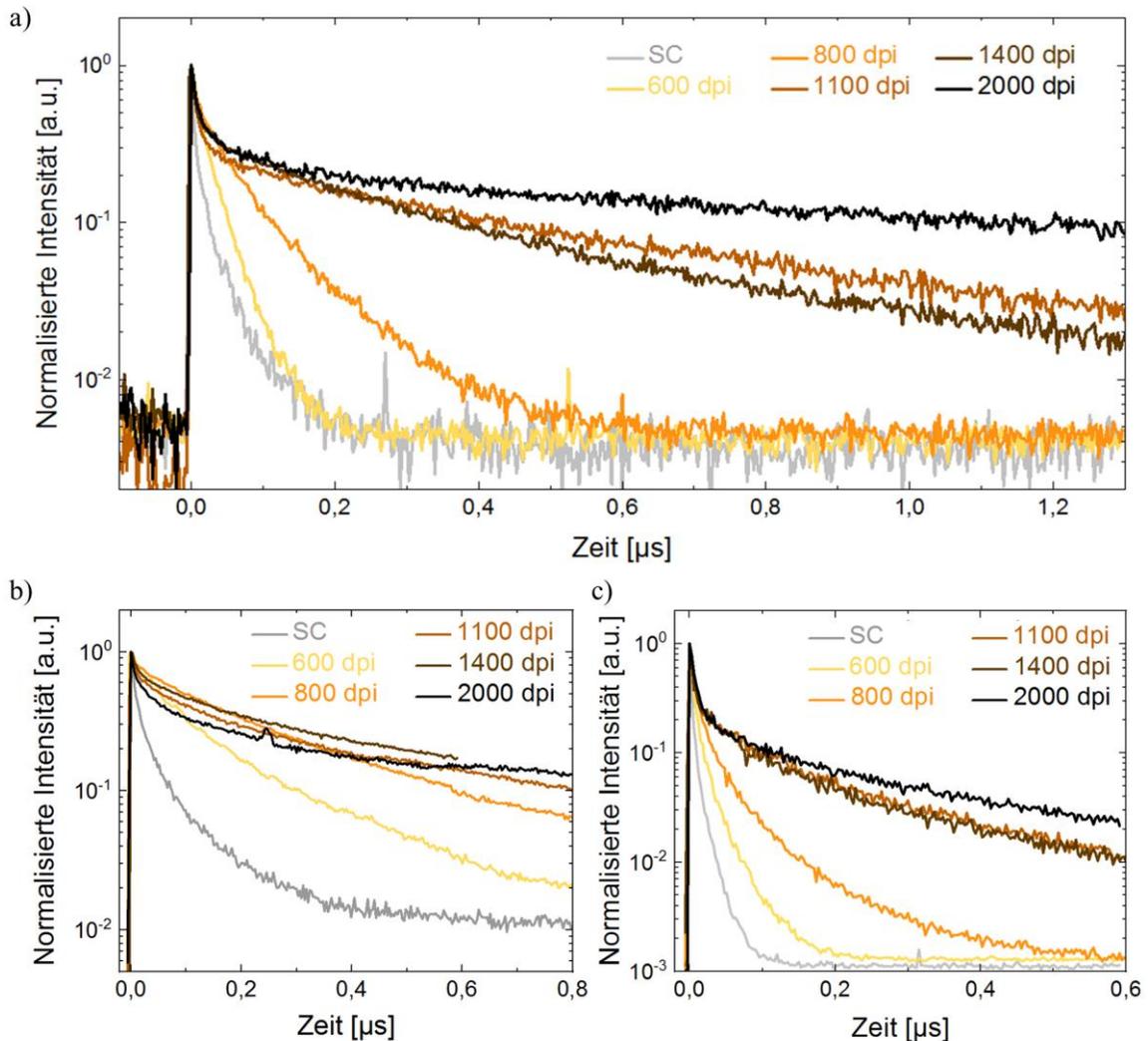


Abbildung 4.21 a) Zeitabhängige PL-Intensität für mit unterschiedlicher Auflösung tintenstrahlgedruckte Perowskit-Schichten auf Glas/ITO/Nickeloxid-Substraten. Als Referenz ist der Verlauf der PL-Intensität für eine per Rotationsbeschichtung (SC) abgeschiedene Perowskit-Schicht gegeben. b) Zeitabhängige PL-Intensität für mit gleichen Parametern abgeschiedenen Perowskit-Schichten auf Glas-Substraten. c) Zeitabhängige PL-Intensität für mit gleichen Parametern abgeschiedenen Perowskit-Schichten auf Glas/ITO/Nickeloxid-Substraten. Für die Messung wird ein höherenergetischer Anregungspuls von circa 100 nJ statt circa 2 nJ verwendet.

Ladungsträger-Lebensdauer-Konstanten τ_2 mit zunehmender Dicke der Schichte (Abbildung 4.21a). Der direkte Vergleich mit dem ähnlichen zeitlichen Verlauf der an lediglich auf Glas gedruckten Perowskit-Schichten gemessenen PL-Intensität, deutet darauf hin, dass die Rekombination von Ladungsträgern an der NiOx-Grenzfläche zwar ein beobachtbarer Effekt, aber nicht der dominante Mechanismus hinter der Änderung der Lebensdauerkonstante τ_2 ist (Abbildung 4.21b). Messungen der PL-Intensität unter Verwendung eines Anregungspulses von circa 100 nJ statt circa 2 nJ zeigen, dass weder die beobachtete Tendenz noch die Größenordnung der ermittelten Zeitkonstanten abhängig von der Anregungsenergie ist (Abbildung 4.21c). Insbesondere für Perowskit-Schichten die mit Auflösungen von 1100 dpi und mehr gedruckt werden, sind die Ladungsträger-Lebensdauer-Konstanten signifikant größer als für die rotationsbeschichteten Referenzen. Die längeren Lebensdauern könnten durch die aus der morphologischen Charakterisierung bekannten säulenartigen Einzelkristalle erklärt werden. Da sich diese mehrheitlich selbst für

mit hoher Auflösung gedruckte dicke Schichten über die gesamte Schichtdicke erstrecken, ist die Zahl der Rekombinationszentren hier vergleichsweise gering. Dies könnte hohe und mit steigender Schichtdicke ebenfalls steigende Diffusionslängen zur Folge haben. Die verlängerten Lebensdauern der Ladungsträger sind gleichbedeutend mit einer Abnahme der nicht-strahlenden Rekombinationen und unterstreichen damit die hohe optoelektronische Qualität der tintenstrahlgedruckten Perowskit-Schichten. Im direkten Vergleich von PL-Messungen an per Rotationsbeschichtung abgeschiedenen und mit ähnlicher Dicke bei 600 dpi tintenstrahlgedruckten Perowskit-Schichten lassen sich ähnliche Ladungsträger-Lebensdauer-Konstanten τ_2 ermitteln. Die zeigt, dass der durch die XRD-Analyse ermittelte deutlich höhere Bleiodidgehalt der dünnen tintenstrahlgedruckten Schichten sich nicht nachteilig auf den Ladungsträgertransport auswirkt. Eine in der Literatur teilweise beobachtete Verlängerung der Ladungsträgerlebensdauern durch einen hohen Bleiodidanteil ist hier hingegen auch nicht erkennbar.¹⁹⁹ In der Bewertung der absoluten Lebensdauer-Konstanten ist hervorzuheben, dass diese insbesondere für die mit 1100 dpi oder höheren Auflösungen gedruckten Schichten mit 0,5 bis 1 μ s bemerkenswert hoch sind. Dies ist höher als in der Literatur zu findende Lebensdauern von Ladungsträgern in multikristalline TKP-Schichten von circa 480 ns.^{196,200} Dies unterstreicht auch im direkten Vergleich zur Literatur die hohe optoelektronische Qualität der in dieser Arbeit vorgestellten tintenstrahlgedruckten Perowskit-Schichten.

4.6. Elektrische Charakterisierung der Perowskit-Solarzellen mit tintenstrahlgedrucktem Absorber

Im letzten Schritt sollen die, mit den in dieser Arbeit optimierten Architektur- und Druckparametern gefertigten, Perowskit-Solarzellen mit tintenstrahlgedrucktem Absorber elektrisch charakterisiert und ihre photovoltaischen Kenngrößen ermittelt werden. Dabei soll zunächst die Abhängigkeit von der Druckauflösung, die zum Tintenstrahldruck des Perowskit-Absorbers verwendet wird, und von den damit einhergehenden in Abschnitt 4.5 ermittelten morphologischen, stöchiometrischen und optoelektrischen Eigenschaften bestimmt werden. Damit soll auch die Druckauflösung letztendlich optimiert werden. Anschließend sollen die vollständig optimierten Perowskit-Solarzellen mit tintenstrahlgedrucktem Absorber elektrisch charakterisiert werden. Dadurch soll insbesondere der maximale Wirkungsgrad, die Stabilität aber auch die Reproduzierbarkeit der Solarzellen bestimmt werden.

4.6.1. Elektrische Charakterisierung unter Variation der Druckauflösung

In den vorhergehenden Abschnitten konnte bereits der große Einfluss der gewählten Druckauflösung für den Tintenstrahldruck des Perowskit-Absorbers auf dessen Morphologie, Stöchiometrie und seine photolumineszenten Verhaltens gezeigt werden. Es ist anzunehmen, dass damit auch die entsprechend gefertigten Solarzellen eine Abhängigkeit ihrer elektrischen Eigenschaften von der für den Absorber gewählten Druckauflösung zeigen. Um dies zu überprüfen werden Solarzellen mit in verschiedenen

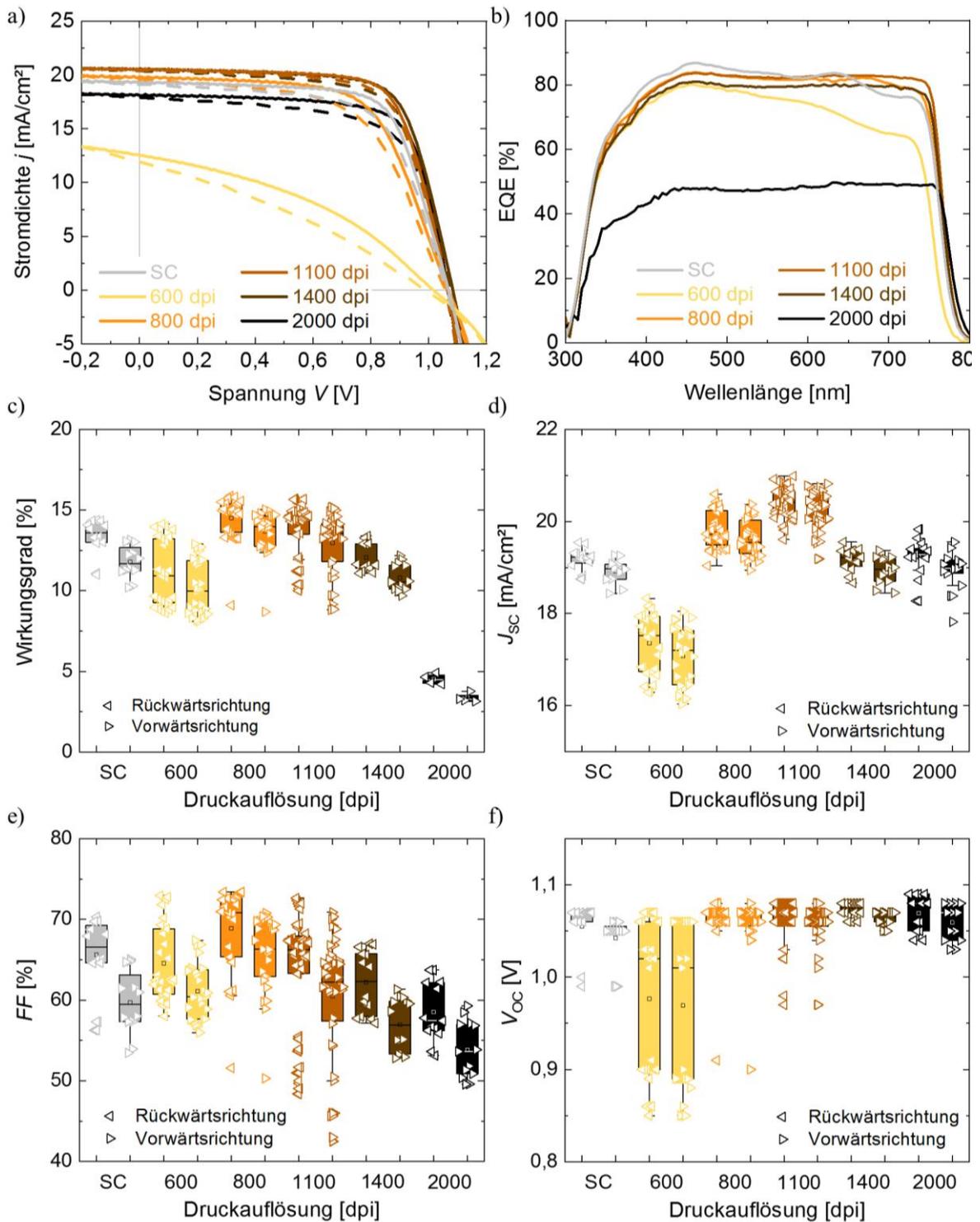


Abbildung 4.22 a) Strom-Spannungskennlinien von Solarzellen mit tintenstrahlgedrucktem Perowskit-Absorber in Abhängigkeit von der gewählten Druckauflösung. Als Referenz ist die Strom-Spannungskennlinie für die beste Solarzelle mit per Rotationsbeschichtung (SC) abgeschlossenem Perowskit-Absorber in gleicher Architektur gegeben. Alle Solarzellen wurden in derselben Charge gefertigt. b) EQE-Spektren der besten Solarzellen der gleichen Charge. c-f) Übersicht über die aus Strom-Spannungsmessungen bestimmte Wirkungsgrade (c), Kurzschlussstromdichte J_{sc} (d), offenen Klemmspannung V_{oc} (e) und des Füllfaktor FF (f) der gleichen Charge.

Auflösungen tintenstrahlgedrucktem Absorber mit den bis hierhin optimierten Parametern gefertigt und per Strom-Spannungs- (Abbildung 4.22a) und EQE-Messungen (Abbildung 4.22b) charakterisiert. Die Strom-Spannungskennlinien der besten Solarzellen in dieser Charge zeigen vergleichsweise wenig Unterschied zwischen Solarzellen deren Perowskit-Absorber mit 800 bis 1400 dpi gedruckt wurden und der mittels Rotationsbeschichtung gefertigten Referenz (Abbildung 4.22a). Im Gegensatz dazu sind in der statistischen Verteilung des aus den Strom-Spannungsmessungen ermittelten Wirkungsgrades und der zugrundeliegenden photovoltaischen Kenngrößen für alle in der Charge hergestellten Solarzellen deutliche Unterschiede zu erkennen: Im Durchschnitt kann für Solarzellen, deren Absorber mit 1100 dpi gedruckte wurde, mit 14,6% der höchste gemittelte Wirkungsgrad der Charge gemessen werden (vergleiche Tabelle 9.7 im Anhang). Dies ist signifikant höher als für Solarzellen deren Absorber mit 600, 1400 oder 2000 dpi gedruckt wurden und auch höher als für die Referenz mit per Rotationsbeschichtung abgeschiedenem Absorber (12,6%) (Abbildung 4.22c). Der Hauptgrund für dieses Optimum ist die mit bis 1100 dpi steigender Auflösung ebenfalls höhere durchschnittliche Kurzschlussstromdichte (Abbildung 4.22d). Auch für den Füllfaktor sind teils große Abhängigkeiten von der gewählten Druckauflösung erkennbar. Im Durchschnitt ist dieser für Solarzellen, deren Absorber mit 800 dpi und 1100 dpi gedruckt wurden, am höchsten und mit im Mittel aus Vorwärts- und Rückwärtsrichtung der Strom-Spannungsmessung 67% sogar höher als für die Referenzen mit 63% (Abbildung 4.22e). Für die offene Klemmspannung sind im Durchschnitt keine signifikanten Trends zu erkennen (Abbildung 4.22f).

Der insgesamt starke Einfluss der Druckauflösung auf die photovoltaischen Parameter lässt sich zum großen Teil mit den bereit in den vorhergehenden Abschnitten gewonnenen Erkenntnissen erklären (vergleiche Übersicht in Abbildung 4.23). So geht die bis zu einer Auflösung von 1100 dpi ansteigende Kurzschlussstromdichte mit einer Erhöhung der Schichtdicke auf bis zu 1,5 μm einher. Dies entspricht theoretisch erwarteten Diffusionslängen von Elektronen und Löchern in Perowskit.^{201,202} Trotz dieser in der Theorie großen Diffusionslängen, hat sich über einen langen Zeitraum bei vielen Solarzellen, deren Perowskit-Absorber per Rotationsbeschichtung abgeschieden wird, eine Absorberschichtdicke von etwa 400 bis 600 nm als effizienteste Lösung erwiesen. Ein ähnliches Schichtdickenoptimum wird auch für zuvor publizierte effiziente Perowskit-Solarzellen mit tintenstrahlgedrucktem Absorber angegeben.⁹⁹ Die Diskrepanz zwischen der theoretisch erreichbaren Diffusionslänge und der oft praktisch gewählten Schichtdicke, lässt sich zum Beispiel durch eine erhöhte Rekombinationsrate erklären.⁹⁹ Mit dem hier optimierten Prozess können hingegen Einzelkristalle erreicht werden, die sich säulenartig über die ganze Schichtdicke erstrecken. Die damit einhergehenden längeren Lebensdauern der Ladungsträger deuten auf eine niedrige Rekombinationsrate hin und lässt lange Diffusionslängen vermuten, auch wenn diese hier nicht direkt nachgewiesen werden. Damit können auch über dicke Schichten von bis zu 1,5 μm effizient die generierten Ladungsträger extrahiert werden, was die hohe Kurzschlussstromdichte bei 1100 dpi erklärt. Für geringere Druckauflösungen, insbesondere 600 dpi, zeigt sich eine reduzierte EQE der entsprechend gedruckten Perowskit-Schicht für Wellenlängen über 500 nm. Dies ist auf die geringe Schichtdicke und damit einhergehende Transparenz für zunächst lange Wellenlängen zu zurückzuführen. Dieser Zusammenhang zwischen Schichtdicke, Absorption und Kurzschlussstromdichte wird unter anderem auch bei der Fertigung von Tandem-Solarzellen in der Konfiguration mit zwei Anschlüssen genutzt.⁶¹ Für Schichten, die mit

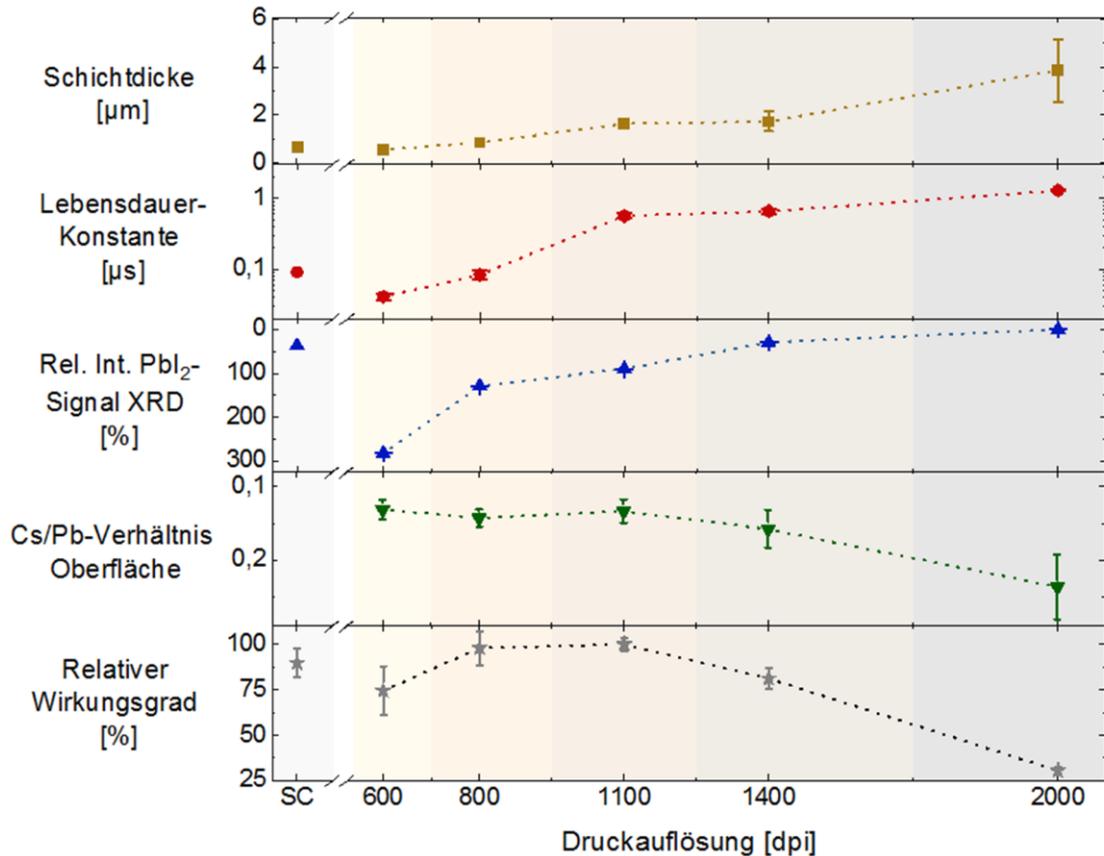


Abbildung 4.23 Übersicht über den Einfluss der gewählten Druckauflösung auf die Eigenschaften des damit gedruckten Perowskit-Absorbers respektive damit gefertigter Perowskit-Solarzellen. Dargestellt sind die Schichtdicke gemessen über REM und Höhenprofilmessung, die Ladungsträger-Lebensdauer-Konstante ermittelt über zeitaufgelöste PL, das Verhältnis von Bleiodid zu kristallinem Perowskit (100-Ebene) ermittelt über XRD, das Verhältnis von Cs zu Blei an der Perowskit-Oberfläche ermittelt durch XPS und der relative Wirkungsgrad (normiert auf den höchsten durchschnittlichen Wirkungsgrad) ermittelt aus Strom-Spannungsmessungen.

höheren Auflösungen von 1400 bis 2000 dpi gedruckt werden, nehmen sowohl die Kurzschlussstromdichte als auch der Füllfaktor deutlich ab. Dies lässt sich zum einen auf die quadratisch mit der Auflösung anwachsende Schichtdicke erklären, denn trotz der außergewöhnlich langen Ladungsträgerlebensdauer ist ein effizienter Ladungstransport über die gesamte Dicke von bis zu 4 µm hier nicht mehr möglich. Zum anderen wird die Perowskit-Dünnschichtoberfläche mit steigender Auflösung weniger homogen und weicht stärker von der gewünschten stöchiometrischen Zusammensetzung ab (in Abbildung 4.23 beispielhaft durch das Cs/Pb-Verhältnis dargestellt), was die Ladungsträgerextraktion zusätzlich beeinflussen könnte. Überraschenderweise scheint es keinen offensichtlichen Zusammenhang zwischen relativem Bleiodidgehalt des Absorbers und dem relativen Wirkungsgrad der entsprechenden Solarzellen zu geben, insbesondere unter Berücksichtigung der mittels Rotationsbeschichtung gefertigten Referenzen. In der Literatur wird ein leichter Bleiodidüberschuss häufig als vorteilhaft für die Funktionsweise der Solarzelle angesehen.^{191,203} Eine der Begründungen dafür ist die Funktion des Bleiodids als Elektronenblocker, womit eine Bleiodid-reiche Grenzschicht zum selektiven Lochleiter den Ladungsträgertransport in der kompletten Solarzelle verbessert.^{204,205} Eine genauere Studie hat jedoch nahegelegt, dass der Bleiodidgehalt per se nicht die Eigenschaften des

Perowskit-Absorbers und damit gefertigter Solarzellen bestimmt. Stattdessen scheint der Bleiodidgehalt in der Lösung einen starken Einfluss auf die Kristallisation und auf damit einhergehende Größen wie der Ladungsträgerlebensdauer oder Ionenmigration zu haben.²⁰⁶ Da die Tinte und damit der Bleiodidgehalt der Lösung für alle Auflösungen gleich ist, sollten entsprechende Effekte hier nicht beobachtbar sein. Dies würde den hier beobachteten geringen Einfluss des gemessenen Bleiodidgehalts auf den relativen Wirkungsgrad erklären. Die positive Auswirkung als Elektronenblocker einer sich eventuell lokal ausbildenden Bleiodidschicht an der Grenze zwischen Nickeloxid und Perowskit ist durch die Überlagerung mit den anderen Änderungen in beispielsweise Morphologie und Oberflächenstöchiometrie nicht auszuschließen.

Insgesamt lässt sich sagen, dass die gewählte Auflösung für den Tintenstrahl Druck des Perowskit-Absorbers einen starken Einfluss auf den Wirkungsgrad der entsprechend gefertigten Solarzellen hat. Dabei hat die Änderung in der Schichtdicke den größten Einfluss, da die aufgrund des optimierten Prozesses erreichte säulenartige Kristallisation lange Ladungsträgerlebensdauern ermöglicht. Das Schichtdickenoptimum in Bezug auf insbesondere die Kurzschlussstromdichte ist bei einer Auflösung von 1100 dpi erreicht. Da die Oberflächenstöchiometrie erst für Schichten, die mit höheren Auflösungen gedruckt wurden signifikant abweicht, ist die nachgewiesene Abhängigkeit von der Druckauflösung hier zu vernachlässigen. Der Bleiodidgehalt in der Kristallstruktur scheint, in Übereinstimmung mit der Literatur, keinen entscheidenden Einfluss auf den Wirkungsgrad zu haben.

4.6.2. Elektrische Charakterisierung der Perowskit-Solarzellen gedruckt mit vollständig optimiertem Druckprozessparametern

Mit den Charakterisierungen des Perowskit-Absorbers und der entsprechend gefertigten Solarzellen der vorhergehenden Abschnitte ist ein eindeutig optimierter Druckprozess identifizierbar. Insbesondere die elektrische Charakterisierung zeigt, dass eine Druckauflösung von 1100 dpi für den gewählten Prozess optimal für die Herstellung von Perowskit-Solarzellen ist. Dies ist durch Änderungen der Schichtdicke und Ladungsträgerlebensdauer, aber auch Bleiodidgehalt und Oberflächenstöchiometrie zu begründen. Aus Strom-Spannungsmessungen lässt sich ein maximaler Wirkungsgrad von 21,6% in Rückwärtsrichtung für die beste Solarzelle messen, die entsprechend des optimierten Prozesses gefertigt wurde (Abbildung 4.24a und b). Auch wenn der Hystereseneffekt für die Solarzellen, deren Absorber mit 1100 dpi gedruckt wurden, am geringsten ist (vergleiche Tabelle 9.7 im Anhang), ist er nicht vernachlässigbar. Im Durchschnitt aus Vorwärts- und Rückwärtsmessrichtung der Strom-Spannungsmessung zeigt die beste Solarzelle eine Effizienz von fast 20% (19,9%). Diese hohen Wirkungsgrade können vor allem durch außergewöhnlich hohe Stromdichten erreicht werden, die durch die hohe Kristallinität der gedruckten Perowskit-Schicht erklärbar sind. Die gemessenen maximalen Kurzschlussstromdichten von 24,5 mA/cm² sind außergewöhnlich und höher als Kurzschlussstromdichten, die für Perowskit-Solarzellen mit aktuellen Rekordwirkungsgraden und vergleichbarer Bandlücke erreicht werden.⁵³ Zusätzlich werden die optimierten Solarzellen mittels MPP-Tracking vermessen. Auch wenn diese Methode zum Zeitpunkt der ursprünglichen Veröffentlichung der Daten noch nicht standardisiert für die

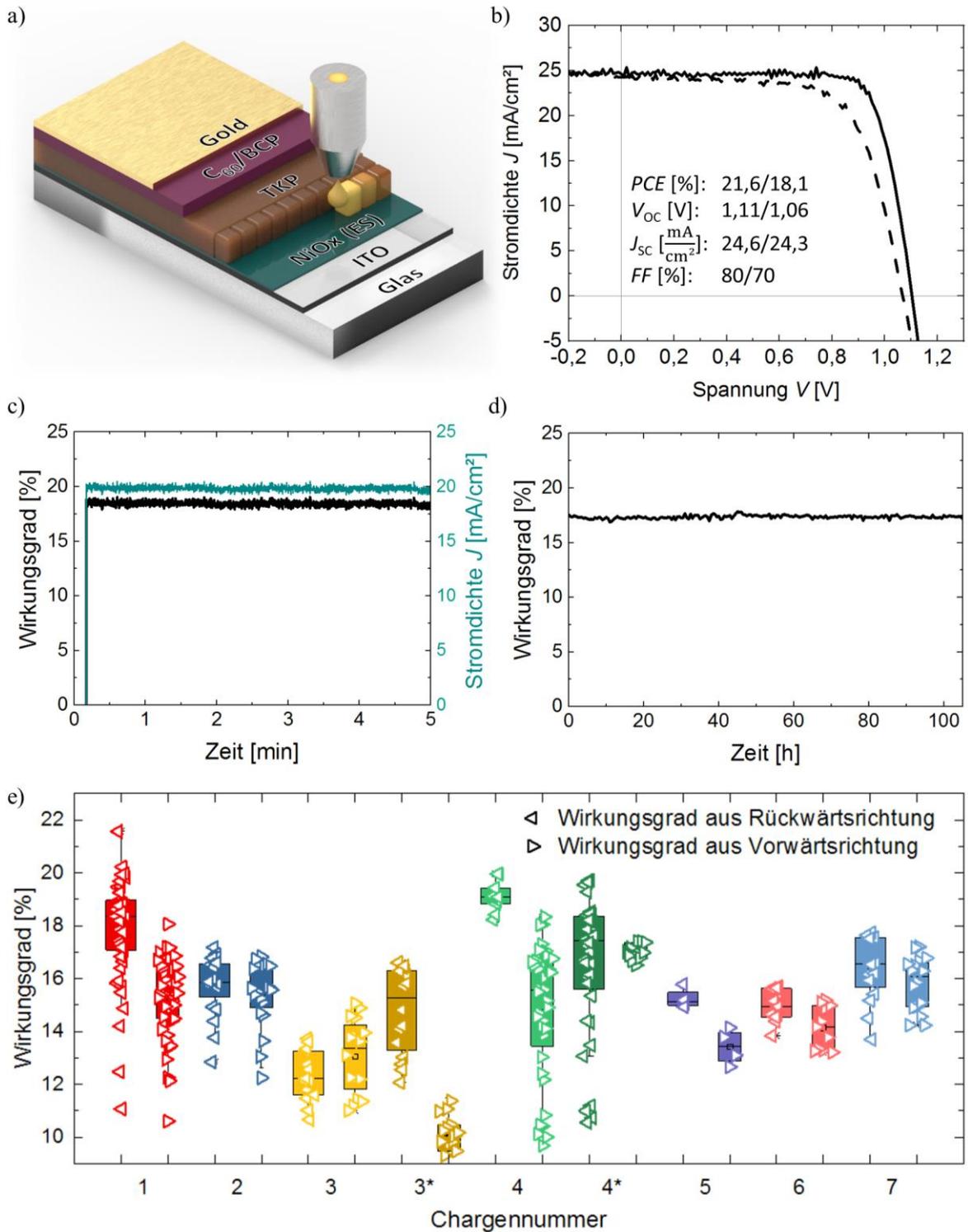


Abbildung 4.24 a) Für den optimierten Druckprozess verwendete Solarzellarchitektur mit ITO-Glas als Substrat, Nickeloxid aufgedampft über Elektronenstrahl-Verdampfung (ES) als frontseitiger HTL, einem tintenstrahlgedruckten TKP-Absorber, einer Doppelschicht aus C₆₀ und BCP als rückseitige ETL, sowie Gold als rückseitige Elektrode. b) Strom-Spannungskennlinie und photovoltaische Kenngrößen der besten nach dem optimierten Prozess gefertigten Solarzelle. c) Zeitlicher Verlauf von mittels MPP-Tracking ermittelten kurzzeitig stabilisierten Wirkungsgrad und Stromdichte. d) Langzeitstabilitätsmessung des Wirkungsgrades mittels MPP-Tracking über einen Zeitraum von über 100 Stunden. e) Vergleich der gemessenen Wirkungsgrade für nach dem optimierten Druckprozess in sieben Chargen hergestellten Solarzellen. Teile der Chargen, bei denen leicht modifizierte Parameter verwendet wurden, sind entsprechend gekennzeichnet (*).

Charakterisierung von Perowskit-Solarzellen verwendet wurde, berücksichtigt sie das Hysteresenverhalten und die Stabilität der Solarzelle und ist somit deutlich aussagekräftiger als reine Strom-Spannungsmessungen (siehe Abschnitt 3.2.4.1). Über einen Zeitraum von fünf Minuten sind hier kurzzeitig stabilisierte Stromdichten von circa 20 mA/cm² und Wirkungsgrade von 18,5% messbar (Abbildung 4.24c). Die Langzeitstabilität der Solarzelle wird über eine Messung des MPPs über mehrere Stunden bestimmt. In einem Zeitraum von über 100 Stunden konnte dabei kein signifikanter Abfall des Wirkungsgrades beobachtet werden (Abbildung 4.24d). In Anbetracht der Tatsache, dass die gemessenen Solarzellen nicht verkapselt sind, ist dies ein bemerkenswert langer Zeitraum. Bei erneuter Messung des Wirkungsgrades nach einer Lagerung in einer Glovebox mit Stickstoffatmosphäre (Sauerstoffgehalt 10 bis 200 ppm) für 8 Monate, zeigen die untersuchten Solarzellen noch circa 94% des initial bestimmten Wirkungsgrades. Erst nach insgesamt 13 Monaten ist eine deutliche Reduktion des relativen Wirkungsgrades auf etwa 55% messbar. Auch hier ist erneut hervorzuheben, dass die Solarzellen nicht verkapselt sind. Zuletzt soll die Reproduzierbarkeit der mit dem hier optimierten Prozess gefertigten Perowskit-Solarzellen bestimmt werden. In insgesamt sieben Chargen, in denen die Solarzellen mit selben Parametern gefertigt wurden, kann ein durchschnittlicher Wirkungsgrad von 16,3±2,5% für insgesamt 178 einzelne Solarzellen gemessen werden (Abbildung 4.24e). Obwohl dieser Durchschnittswert deutlich niedriger als der maximale Wirkungsgrad der besten hier gefertigten Solarzelle ist, ist die Reproduzierbarkeit als sehr gut zu bewerten. Die Ergebnisse in Bezug auf Stabilität und Reproduzierbarkeit sind von ebenso großer Bedeutung wie der Wirkungsgrad, da diese Faktoren für den industriellen und kommerziellen Erfolg von Perowskit-Solarzellen mitentscheidend sind. Ein Grund für die gute Reproduzierbarkeit der Solarzellen könnte die Verwendung von vergleichsweise dicken Absorberschichten sein. Durch diese wird die Wahrscheinlichkeit von Kurzschlüssen aufgrund von durch lokaler Entnetzung verursachten kleinen Löchern deutlich reduziert.

Die mit dem optimierten Druckprozess erzielten Ergebnisse konnten in einem angesehenen Journal publiziert werden.²⁰ Soweit bekannt ist, war dies nicht nur zum Zeitpunkt der ursprünglichen Veröffentlichung der höchste bisher publizierte Wirkungsgrad für Perowskit-Solarzellen mit tintenstrahlgedrucktem Absorber, sondern ist es auch noch zum Zeitpunkt der Veröffentlichung der vorliegenden Arbeit. Eine ausführliche Diskussion und Einordnung der Ergebnisse soll in Abschnitt 4.8 erfolgen.

4.7. Übersicht der optimierten Druckprozessparameter

Zum Abschluss dieses Abschnitts sollen nochmals alle im Verlauf dieser Arbeit optimierten Prozessparameter für den Tintenstrahl Druck von Perowskit-Absorbern für hocheffizienten Perowskit-Solarzellen zusammengefasst werden.

Solarzellarchitektur:

Im optimierten Prozess wird eine Architektur mit Glas als Substrat, ITO als frontseitiger Elektrode, Nickeloxid als frontseitiger HTL, TKP als Absorber, C₆₀ und BCP als rückseitiger ETL und Gold als rückseitiger Elektrode verwendet (vergleiche Abbildung 4.24a). Die vorstrukturierten ITO-Glassubstrate werden dabei kommerziell erworben. Das

Aufdampfen des Nickeloxids auf die ITO-Substrate über Elektronenstrahlverdampfen wird in der Literatur beschrieben¹²⁵ und für diese Arbeit von Tobias Abzieher durchgeführt. Der TKP wird nach der Summenformel $\text{Cs}_{0.1}(\text{FA}_{0.83}\text{MA}_{0.17})_{0.9}\text{Pb}(\text{Br}_{0.17}\text{I}_{0.83})_3$ formuliert. Die Herstellungs- und Prozessparameter sind im nachfolgenden Teilabschnitt gelistet. Die C_{60} - und BCP-Schicht, sowie die Gold-Elektrode werden standardmäßig, wie in Abschnitt 3.1.4 beschrieben, aufgebracht.

Tintenformulierung:

Die Tinte für den Druck des Perowskit-Absorbers wird für den optimierten Prozess, ähnlich wie für den Basisprozess formuliert. Dazu werden PbI_2 (0,66 M, Alfa Aesar, ultra dry), FAI (0,6 M, GreatCell Solar), PbBr_2 (0,12 M, TCI Chemicals) und MABr (0,12 M, GreatCell Solar) in einer Mischung aus DMF (Sigma Aldrich), DMSO (Sigma Aldrich) und GBL (Sigma Aldrich) im Lösemittelvolumenverhältnis 28:26:46 gelöst. Zusätzlich wird eine Lösung von CsI (1,5 M, Dyesol) in DMSO angesetzt. Beide Lösungen werden für mindestens eine Stunde bei 50°C auf der Heizplatte gerührt. Pro Milliliter Lösemittel der ersten Teillösung werden 100 µl der CsI-Lösung zugegeben. Die daraus resultierende 0,75 M TKP-Tinte folgt der Summenformel $\text{Cs}_{0.1}(\text{FA}_{0.83}\text{MA}_{0.17})_{0.9}\text{Pb}(\text{Br}_{0.17}\text{I}_{0.83})_3$.

Druckparameter Tintenstrahldruck:

Für den Tintenstrahldruck der formulierten Tinte wird ein Meyer Burger Pixdro LP50 mit einem Dimatix DMC-16610 Druckköpfen verwendet (vergleiche Abschnitt 3.1.1.2). Um Verstopfen einzelner Druckdüsen zu verhindern, wird die Lösung beim Befüllen des Druckkopfes zusätzlich mit einem PTFE-Filter (Poren-Größe 0,45 µm) gefiltert. Als elektrisches Signal für die Tropfenerzeugung wird ein Einzelpuls mit 24V Spitzenspannung und 10 µs Pulslänge verwendet (vergleiche Abschnitt 4.4.2 für Details). Als Druckfrequenz wird 5000 Hz gewählt. Die gewählte Druckauflösung ist 1100 dpi. Die bedruckte Fläche beträgt standardmäßig 11×11 mm² (siehe Abschnitt 3.1.2). Der Tintenstrahldruck findet unter Umgebungsbedingungen statt (circa 22°C und 45% relative Luftfeuchte).

Trocknung:

Unmittelbar nach Ende des Druckprozesses werden die bedruckten Substrate in eine Vakuumkammer der Firma Pfeiffer Vacuum Technology AG transferiert. Die Substrate werden dort bei einem Druck von bis zu 5×10^{-2} mbar für 10 Minuten getrocknet. Im Anschluss werden die bedruckten Substrate auf einer Heizplatte bei 100°C für 60 Minuten unter normalen Umgebungsbedingungen ausgeheizt.

4.8. Zusammenfassung und Diskussion

In diesem Kapitel wurde die Prozessentwicklung und -optimierung für die Fertigung von Perowskit-Solarzellen mit tintenstrahlgedrucktem Absorber vorgestellt und die fertigen Solarzellen aber auch einzelne Schichten physikalisch und elektrisch charakterisiert. Für Perowskit-Solarzellen, bei den nur der Absorber tintenstrahlgedruckt ist, wurden ausgehend von einem Basisprozess iterativ die Solarzellarchitektur und die zugehörige Tintenformulierung sowie Druck- und Trocknungsparameter optimiert. In einer *nip*-Architektur können insbesondere für Solarzellen mit Zinnoxid als ETL hohe Wirkungsgrade bis zu 15,6% (*HIF* = 1%) für Zinnoxid aus Nanopartikel und bis zu 19,8% (*HIF* = 17%) für Zinnoxid prozessiert aus Präkursorlösung in Strom-Spannungseinzelmessung gemessen

werden. Mit Hinblick auf die Einleitung in Abschnitt 4.1 wäre bereits für diese Architekturen Zielsetzung 4-I, nicht aber 4-II erfüllt. Da sich zusätzlich die Reproduzierbarkeit des Prozesses für Zinnoxid aus Präkursorlösung als äußerst schlecht und der Druck des als rückseitiger HTL verwendeten Spiro-OMeTAD sich für die Entwicklung einer vollständig gedruckten Architektur als problematisch erwiesen hat, wurden weitere Architekturen und Druckprozesse getestet.

Hier konnten insbesondere für Solarzellen in einer *pin*-Architektur mit per Elektronenstrahl aufgedampftem Nickeloxid als frontseitiger HTL und einer Doppelschicht aus C_{60} und BCP als rückseitiger ETL hervorragende Ergebnisse erzielt werden. Die Druck- und Trocknungsparameter für den Druck des Perowskit-Absorbers konnten so optimiert werden, dass für die optimierte Druckauflösung von 1100 dpi eine Perowskit-Schicht mit Mikrometer-großen kolumnare Einzelkristallen gedruckt werden kann. Aufgrund der dadurch reduzierten Zahl an Einzelkristallgrenzen können hohe Ladungsträgerlebensdauern über $0,5 \mu s$ erreicht werden kann. Für die mit diesen Parametern gedruckten Solarzellen können Wirkungsgrade bis zu 21,6% (Rückwärtsrichtung, $HIF = 16\%$) aus der Strom-Spannungsmessung ermittelt und stabilisierte Wirkungsgrade von bis zu 18,5% aus MPP-Tracking ermittelt werden. Die Langzeitstabilität der Solarzellen konnte auf über 100 Stunden unter Beleuchtung bestimmt werden. Die erreichten Wirkungsgrade sind deutlich höher als alle zu Beginn der eigenen Arbeit publizierten Werte.^{99,129}

Parallel zu der eigenen Publikation sind noch weitere Arbeiten zu Perowskit-Solarzellen mit tintenstrahlgedrucktem Absorber veröffentlicht worden. Erwähnenswert ist hier zum einen die Arbeit von Liang *et al.*²⁰⁷ Darin präsentieren die Autoren Perowskit-Solarzellen mit einem Schritt gedruckten $MAPbI_3$ -Schichten, die einen Wirkungsgrad von maximal 18,64% ermittelt aus einfacher Strom-Spannungsmessung und einen kurzzeitig stabilisierten Wirkungsgrad von 16,6% ermittelt durch MPP-tracking zeigen (Abbildung 4.25,v). Hervorzuheben ist, dass hier zur Steuerung der Kristallisation ebenfalls eine Vakuumtrocknung zum Einsatz kommt. Die Autoren berichten von einer dadurch bedingten Bildung von teilweise Mikrometer großen Kristallstrukturen. Dies bestätigt die aus den eigenen Ergebnisse gezogenen Schlüsse bezüglich der Kristallisation. Eine zweite besonders erwähnenswerte Arbeit wurde von Li *et al.* publiziert.²⁰⁸ In dieser Publikation wird ein Zwei-Schritt-Prozess verwendet, bei dem nur das Bleiodid tintenstrahlgedruckt und im Anschluss durch Exposition in einem MAI-Dampf zu $MAPbI_3$ umgeformt wird. Da das Bleiodid zusätzlich auf einer mesoporösen Titanoxidstruktur gedruckt wird und diese infiltriert statt einfach nur benetzt, ist fraglich wie gut der Prozess zur eigenen Arbeit vergleichbar ist. Die hohen Wirkungsgrade von maximal 18,63% (Strom-Spannungsmessung) und 18,33% (150 Sekunden MPP-Tracking) sollen an dieser Stelle dennoch als Referenz für Perowskit-Solarzellen mit tintenstrahlgedrucktem Absorber herangezogen werden (Abbildung 4.25,vi). Die in den beiden erwähnten Publikationen beschriebenen Wirkungsgrade, sind nach bestem Wissen die zum jetzigen Zeitpunkt, abgesehen von der eigenen Arbeit, höchsten Wirkungsgrade für Perowskit-Solarzellen mit tintenstrahlgedrucktem Absorber. Auch der Vergleich mit Reviews^{68,209} und der Datenbank des *Perovskite Database Project*^{210,211}, in der möglichst alle bisher publizierten Daten zu Perowskit-Solarzellen zusammengefasst sind, bestätigt, dass die in der vorliegenden Arbeit publizierten Wirkungsgrade auch zum jetzigen Zeitpunkt die weltweit höchsten für Perowskit-Solarzellen mit tintenstrahlgedrucktem Absorber sind. Somit kann Zielsetzung 4-I, nach der genau dies angestrebt war, uneingeschränkt als erreicht angesehen werden.

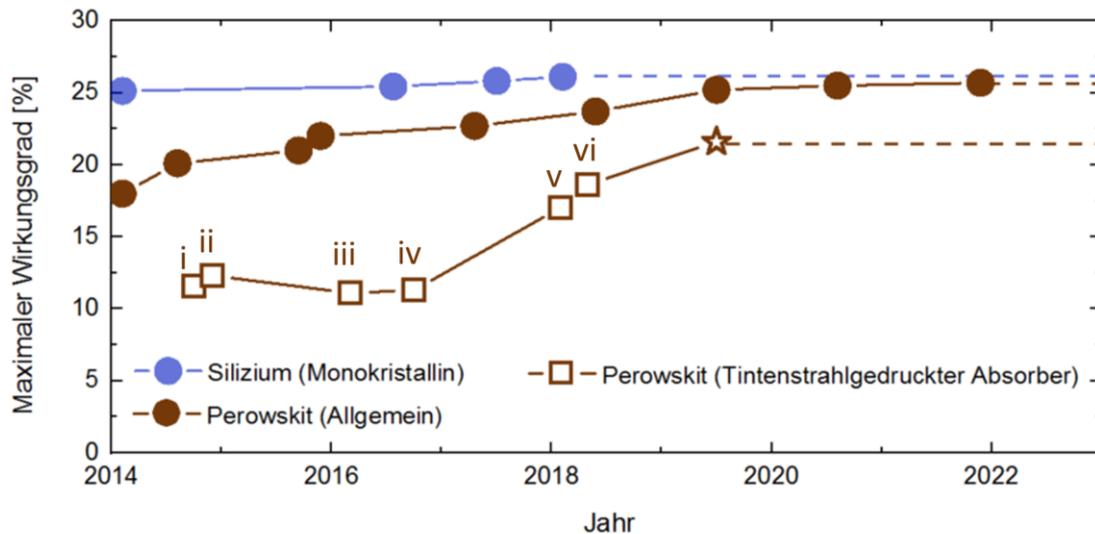


Abbildung 4.25 Zeitliche Entwicklung des maximalen Wirkungsgrads für monokristalline Silizium-Solarzellen,¹⁶ Perowskit-Solarzellen im Allgemeinen¹⁶ und Perowskit-Solarzellen mit tintenstrahlgedrucktem Absorber^{126–129,207,208} bis Ende des Jahres 2022. Für Perowskit-Solarzellen mit tintenstrahlgedrucktem Absorber sind entscheidende wissenschaftliche Beiträge (i-vi) markiert. Der in dieser Arbeit maximal erreichte Wirkungsgrad ist als Stern gekennzeichnet.

Gemäß Zielsetzung 4-II soll der maximal erreichte Wirkungsgrad auch mit Rekordwirkungsgraden für Perowskit-Solarzellen im Allgemeinen verglichen werden. Zieht man den Wirkungsgrad von 21,6%, ermittelt aus einfach Strom-Spannungsmessung, zur Berechnung heran, können in dieser Arbeit über 84% des aktuellen Rekordwirkungsgrads für Perowskit-Solarzellen von 25,7% erreicht werden.^{16,211} Wird jedoch der stabilisierte Wirkungsgrad zur Berechnung verwendet, wird die Zielsetzung 4-II mit 72% knapp verfehlt. Die Möglichkeit zum Druck beliebiger Freiformen wie nach Zielsetzung 4-III wurde eindrucksvoll in Abschnitt 4.4.3 demonstriert.

Die erreichten und veröffentlichten Ergebnisse demonstrieren in besonderem Maße, dass der Tintenstrahl Druck sich als Abscheidungsmethode für Perowskit-Materialien als Absorber für effiziente Solarzellen eignet. Um die inhärenten Vorteile des Tintenstrahl Drucks wie die Materialeffizienz, die Fertigungsgeschwindigkeit und die Möglichkeit zum Freiformdruck bestmöglich auszunutzen, wird eine vollständig tintenstrahlgedruckte Architektur angestrebt. Diese wurde hier noch nicht demonstriert. Die dazugehörigen Ergebnisse werden stattdessen im nächsten Kapitel präsentiert. Ein weiterer Punkt der in diesem Kapitel nicht in ausreichender Weise behandelt wurde, ist die Skalierbarkeit des Prozesses. Zwar ist der Tintenstrahl Druck als Prozess grundsätzlich skalierbar, damit hergestellte aufskalierte Perowskit-Photovoltaik wurde bis zu diesem Punkt der Arbeit jedoch nicht präsentiert. Die Ergebnisse zur nicht-trivialen Aufskalierung der gefertigten Photovoltaik sind in Kapitel 6 zusammengefasst. Entsprechend kann an dieser Stelle noch nicht beurteilt werden, ob der entwickelte und optimierte Fertigungsprozess von Relevanz für die industrielle Produktion ist. Dies soll deshalb erst in einer abschließenden Diskussion am Ende der Arbeit geschehen.

Kapitel 5

5. Vollständig tintenstrahlgedruckte Perowskit-Solarzellen

In diesem Kapitel soll aufbauend auf den Ergebnissen des vorhergehenden Abschnitts ein Herstellungsprozess für vollständig tintenstrahlgedruckte Perowskit-Solarzellen entwickelt und optimiert werden. In diesem Kapitel soll dabei weniger auf die einzelnen Optimierungsschritte und die Charakterisierung der Einzelschichten eingegangen werden als zuvor. Durch den angepassten Prozess können letztendlich effiziente Perowskit-Solarzellen mit tintenstrahlgedrucktem Absorber und Ladungsträgertransportschichten hergestellt werden. Für die so optimierten Solarzellen sind hohe Wirkungsgrade bis zu 17,2% aus Strom-Spannungsmessung und stabilisierte Wirkungsgrade bis zu 16,5% messbar.

Ein großer Teil der in diesem Kapitel präsentierten experimentellen Arbeit wurde in enger Kooperation mit Fabian Schackmar erarbeitet. Zusätzliche Kontributionen anderer Autoren werden an entsprechender Stelle benannt. Insgesamt sind die Arbeitsanteile an den verschiedenen Ergebnissen durch eine Auflistung im Anhang dokumentiert (Tabelle 9.2). Teilweise wurden die von mir (mit-)erarbeiteten und in diesem Abschnitt präsentierten Ergebnisse bereits in ähnlicher Form von mir als geteiltem Erstautor²⁴ veröffentlicht.

5.1. Motivation und Zielsetzung

Im vorhergehenden Kapitel wurden hocheffiziente Perowskit-Solarzellen mit tintenstrahlgedrucktem Absorber präsentiert. Eine effiziente Perowskit-Solarzelle besteht jedoch nicht nur aus dem Perowskit-Absorber, sondern benötigt zusätzlich auch selektive Ladungsträgertransportschichten und Elektroden. Auch diese Schichten müssen für die Skalierbarkeit der Solarzelle selbst skalierbar sein. Da in dieser Arbeit die Möglichkeit des Tintenstrahldrucks zur Aufskalierung von Perowskit-Solarzellen untersucht werden soll, ist es erforderlich auch diese zusätzlichen Schichten tintenstrahldrucken zu können. Die große Herausforderung ist dabei, dass der Druckprozess nicht nur für jede einzelne Materialschicht individuell, sondern immer auch in Hinblick auf den gesamten Solarzellenschichtstapel optimiert werden müssen. Dabei müssen unter anderem die komplexen Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und Material, das Benetzungsverhalten sowie die Grenzen der Ausheiztemperaturen beim Druck auf bereits vorher abgeschiedene Materialschichten berücksichtigt werden.

Aufgrund dieser Vielzahl an Herausforderungen gab es bis zur Publikation der Ergebnisse der eigenen experimentellen Arbeit an vollständig tintenstrahlgedruckten Perowskit-Solarzellen nur wenige Veröffentlichungen mit neben dem Perowskit-Absorber noch mindestens einer tintenstrahlgedruckten Schicht: Solarzellen mit einem tintenstrahlgedruckten ETL (mesoporöses Titanoxid) und tintenstrahlgedrucktem Absorber konnten von Huckaba *et al.* realisiert werden.²¹² Die besten erzielten Wirkungsgrade von 14,1 % (Rückwärtsmessrichtung der Strom-Spannungsmessung) und 12 % (kurzzeitig stabilisierter Wirkungsgrad) bleibt dabei jedoch weit hinter zu der Zeit publizierten Rekordwirkungsgraden zurück. Die, nach bester Kenntnis, einzige Veröffentlichung zum Zeitpunkt der eigenen Publikation, in der Solarzellen präsentiert werden, bei denen sowohl der Perowskit-Absorber, als auch beide Ladungsträgertransportschichten tintenstrahlgedruckt wurden, verdeutlicht die Schwere der Herausforderung: Präsentierte Wirkungsgrade für Solarzellen in der Architektur mit tintenstrahlgedrucktem Wolframoxid, Perowskit und Spiro-OMeTAD zeigen stark unterdurchschnittliche Wirkungsgrade von maximal 10,7% in Rückwärtsrichtung und starkes Hysteresenverhalten (Wirkungsgrad Vorwärtsrichtung 6,4%).¹⁵⁷ Da kein kurzzeitig stabilisierter Wirkungsgrad gezeigt wird, muss zudem davon ausgegangen werden, dass die dort präsentierten Solarzellen nicht stabil sind.

Ausgehend von den sehr vielversprechenden Resultaten für die Optimierung von Solarzellen mit tintenstrahlgedrucktem Absorber, sollte als Antwort auf diese Herausforderung ein Prozess zur Fertigung von möglichst vollständig tintenstrahlgedruckten Perowskit-Solarzellen entwickelt werden. Wie in der ausführlichen Aufschlüsselung der wissenschaftlichen Beiträge beschrieben (vergleiche Abschnitt 9.1), wurden die experimentellen Ergebnisse dieses Abschnitts in enger Zusammenarbeit mit Fabian Schackmar zusammen erarbeitet, der hier die experimentelle Koordinierung übernommen hat. Für die vollständig tintenstrahlgedruckten Solarzellen werden hier, lediglich die Ergebnisse der Optimierung, nicht aber einzelne iterative Optimierungsschritte selbst präsentiert. Für die Arbeit an der vollständig tintenstrahlgedruckten Architektur wurden konkret die folgenden Teilziele verfolgt:

- 5-I. Demonstration einer Perowskit-Solarzell-Architektur, bei der alle Schichten per Tintenstrahl Druck abgeschieden werden
- 5-II. Entwicklung und Optimierung eines Prozesses zur Herstellung von möglichst vollständig tintenstrahlgedruckte Perowskit-Solarzellen, deren Wirkungsgrad höher als die Rekordwirkungsgrade von ebenfalls möglichst vollständig gedruckten Perowskit-Solarzellen in der Literatur sind
- 5-III. Entwicklung und Optimierung eines Prozesses zur Herstellung von möglichst vollständig tintenstrahlgedruckte Perowskit-Solarzellen mit relativem Wirkungsgrad von 60% verglichen mit dem Rekordwirkungsgrad für Perowskit-Solarzellen im Allgemeinen

5.2. Tintenstrahl Druck der frontseitigen Ladungsträgerschicht

Die in Kapitel 3.2.5 optimierten und charakterisierten besten Perowskit-Solarzellen mit tintenstrahlgedruckten Absorber folgen einer *pin*-Architektur mit per Elektronenstrahl verdampften Nickeloxid als frontseitiger HTL. Bereits in Abschnitt 4.3.2 wurden mit Hinblick auf die Entwicklung einer vollständig gedruckten Architektur neben dem aufgedampften Nickeloxid auch lösungsbasierte Strategien zur Abscheidung von Nickeloxid getestet. Aufgrund der vielversprechenden Resultate bei Verwendung einer Präkursorlösung von Nickelacetattetrahydrat, ist der naheliegende nächste Schritt ausgehend davon eine druckbare Tinte zu entwickeln. Eine Analyse der Druckbarkeit nach Abschnitt 2.3.5 zeigt, dass sich Reynolds- und Webber-Zahlen für das für die Lösung verwendete Lösemittel Ethanol nur knapp innerhalb des als druckbar definierten Bereichs befinden (Abbildung 5.1a). Tatsächlich sind, beim Versuch reines Ethanol per Tintenstrahl Druck zu drucken, bereits Satellitentropfen beobachtbar. Durch Zugabe von 1-Butanol kann die Druckbarkeit durch die höhere Viskosität und den höheren Siedepunkt des Butanols deutlich verbessert werden. Gleichzeitig verhindert der höhere Siedepunkt des Butanols, dass die Lösung schon während des Drucks vollständig verdampft und ermöglicht eine homogenere Materialabscheidung ohne Bildung von Druckstreifen. Ein vergleichbarer Effekt kann in der Literatur bei auf 2-Methoxyethanol basierenden Nickelacetat-Tinten beobachtet und durch die die Zugabe von Glycerin unterdrückt werden.^{176,177} Die Tinte hier wird entsprechend formuliert, indem 0,05 M Nickelacetattetrahydrat und 0,05 M Monoethylamin (Sigma-Aldrich) in einem Milliliter eines Gemischs aus Ethanol und 1-Butanol im Volumenverhältnis 3:1 gelöst werden. Die mithilfe der gemessenen Oberflächenspannung berechneten Reynolds- und Webber-Zahlen für die so formulierte Nickelacetattetrahydrat-Tinte (NiAc-Tinte) versprechen eine gute Druckbarkeit. Diese kann auch in der Praxis beobachtet werden: Liegt ein elektrischen Signals mit einem Einzelpuls mit 25 V Spitzenspannung und 8 μ s Länge (Abbildung 5.1b) an den Druckkopf an, können auch bei hohen Druckfrequenzen von 2000 Hz stabile und wohldefinierte Tropfen erzeugt und abgeschieden werden. Die mit der Stroboskopkamera des Druckers bestimmte Größe der abgeschiedenen Tropfen ist mit $12,2 \pm 1,1$ pl leicht größer als das angestrebten Tropfenvolumen von 10 pl (Abbildung 5.1c). Dies ist auf die geringe Viskosität der Tinte zurückzuführen. Die Tropfengeschwindigkeit kann im statistischen Mittel zu $2,8 \pm 0,1$ m/s bestimmt werden und ist damit ausreichend weit von den Grenzen der Druckbarkeit nach Angaben des Druckkopferstellers entfernt. Wird die NiAc-Tinte auf unbehandelten oder durch eine einfache Spülung mit Isopropanol gereinigte ITO-Glassubstraten abgeschieden, so breitet sich der gedruckte Flüssigkeitsfilm nicht homogen aus und weist Löcher auf. Ursache für beides könnten Verunreinigungen wie Fettschichten und Partikel an der Oberfläche sein, die zu den lokalen Benetzungsunterschieden führen. Aus diesem Grund wurde ein mehrstufiger Reinigungsprozess entwickelt, der über den in Abschnitt 3.1.4 standardisierten Reinigungsprozess hinaus geht. Dafür wird die ITO-Glassubstratoberfläche zunächst mit einer Seifenlösung mechanisch gereinigt, bevor die Substrate nacheinander für jeweils 10 Minuten in Bechergläsern mit Wasser, Aceton und Isopropanol in einem Ultraschallbad gespült werden. Anschließend werden sie 5 Minuten lang mit einem Sauerstoffplasma behandelt. Zum Schluss werden die Gläser erneut 5 Minuten in Bechergläsern mit Aceton und Isopropanol in einem Ultraschallbad gespült. Durch die Kombination aus mechanischer Reinigung, Sauerstoffplasma und abschließendem Spülung, kann die Oberflächenenergie

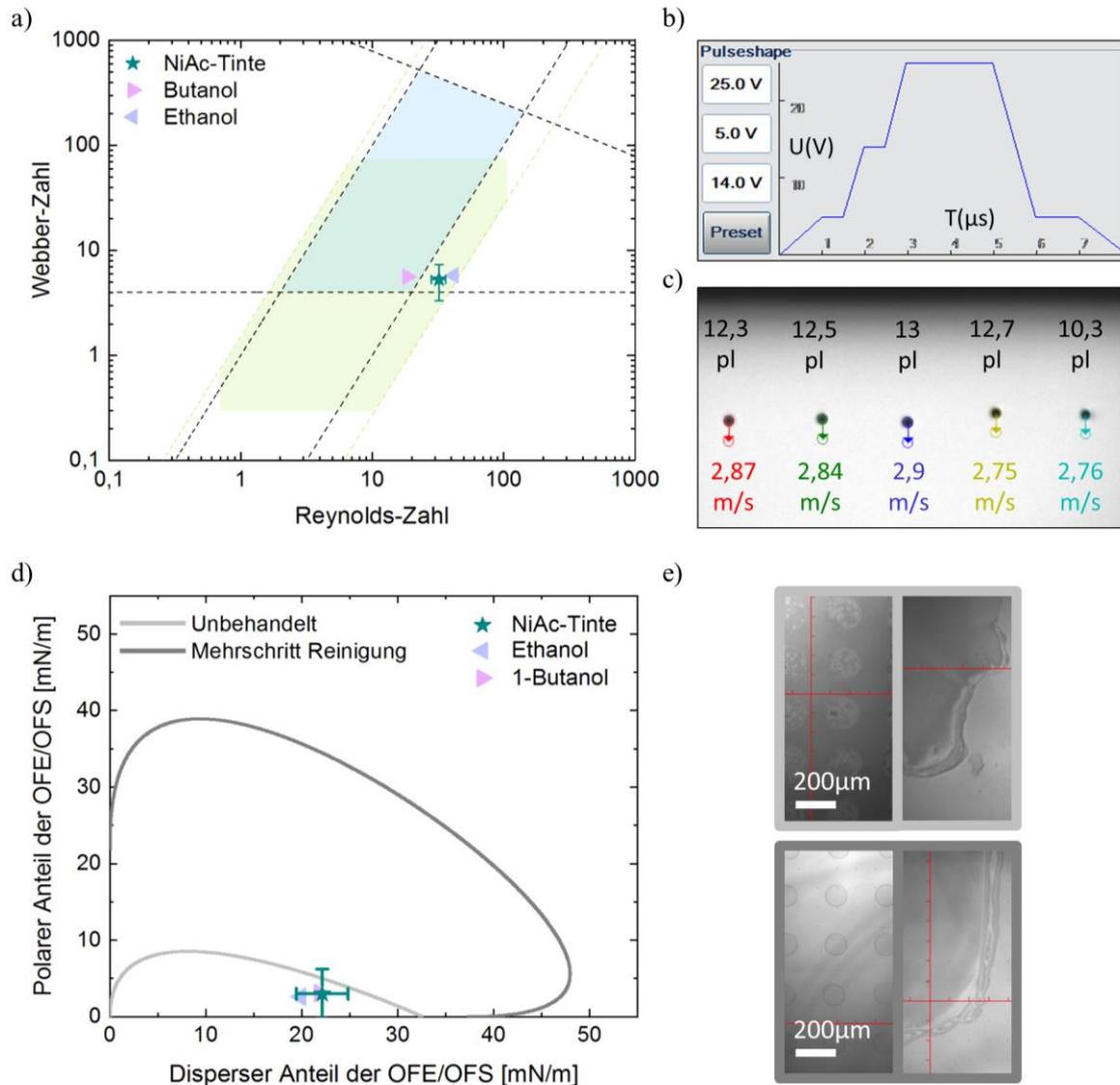


Abbildung 5.1 a) Reynolds- und Weber-Zahlen von 1-Butanol, Ethanol und der Nickelacetat-Tetrahydrat-Tinte (NiAc-Tinte) zur Abschätzung der theoretischen Druckbarkeit nach Derby (blau) und gemäß der Angaben des Druckkopferherstellers (hellgrün). b) Wellenform des am Druckkopf anliegenden elektrischen Signal zur Erzeugung wohldefinierter NiAc-Tintentropfen. c) Stroboskopkamerasbild von aus fünf parallel liegenden Druckkopfföffnungen abgeschiedenen Tropfen. Zusätzlich sind mit der integrierten Bildanalyse ermittelte Volumen und Geschwindigkeit der Tropfen gegeben. d) Anhand des polaren und dispersen Teil der Oberflächenenergie (OFE) bestimmte Benetzungseinhüllende der ITO-Glas-Oberfläche mit und ohne den entwickelten Reinigungsprozess für einen Kontaktwinkel von $\theta = 0^\circ$. Zusätzlich dargestellt sind polarer und disperser Teil der Oberflächenspannung (OFS) der im Basisprozess verwendeten Lösungsmittel und Tinte. Oberflächenenergie und -spannung wurden nach der OWRK-Theorie auf der Grundlage gemessener Kontaktwinkel beziehungsweise der hängenden Tropfen-Methode bestimmt. e) Mikroskopische Bilder tintenstrahlgedruckter Einzeltropfen und Quadratflächen von NiAc-Tinte auf ITO-Glas ohne (oben) und mit (unten) Reinigungsschritt.

des ITO-Glases kurzzeitig kontrolliert und reproduzierbar erhöht werden (Abbildung 5.1d). In der Theorie ist die Benetzung von sowohl Lösemitteln, als auch NiAc-Tinte aufgrund der geringen Oberflächenspannung von für die NiAc-Tinte beispielsweise etwa 24 mN/m bereits auf der unbehandelten Oberfläche wie gewünscht: Die für die unbehandelte

Oberfläche bestimmte Benetzungseinhüllende für einen Kontaktwinkel von $\theta = 0^\circ$ schließt die Oberflächenspannung der Lösemittel und Tinte bereits ein. Dass in der Praxis dennoch Entnetzungeffekte zu beobachten sind, ist unter anderem auf die Unterschiedlichkeit und die lokale Beschränktheit der Verunreinigung der ITO-Glasoberfläche zu erklären, die in der Benetzungseinhüllenden nicht vollständig berücksichtigt werden kann. Durch Homogenisierung der Oberfläche und Erhöhung der Oberflächenenergie kann eine ideale Benetzung garantiert werden. Mit dieser können Einzeltropfen mit etwa $100 \mu\text{m}$ Tropfendurchmesser und bei einer Druckauflösung von 700 dpi auch Flächen mit vollständiger Benetzung und wohldefinierten Kanten gedruckt werden (Abbildung 5.1e). Mit der gewählte Druckauflösung der NiAc-Tinte von 700 dpi können im statistischen Mittel auch die höchsten Wirkungsgrade für entsprechend fertig gestellte Solarzellen mit tintenstrahlgedrucktem Absorber ermittelt werden (Abbildung 5.2a). Eine genauere Analyse der photovoltaischen Kenngrößen zeigt, dass dies primär auf ein zunächst mit bis 700 dpi steigender Auflösung größer werdenden und dann sinkenden Füllfaktor zurückzuführen ist.

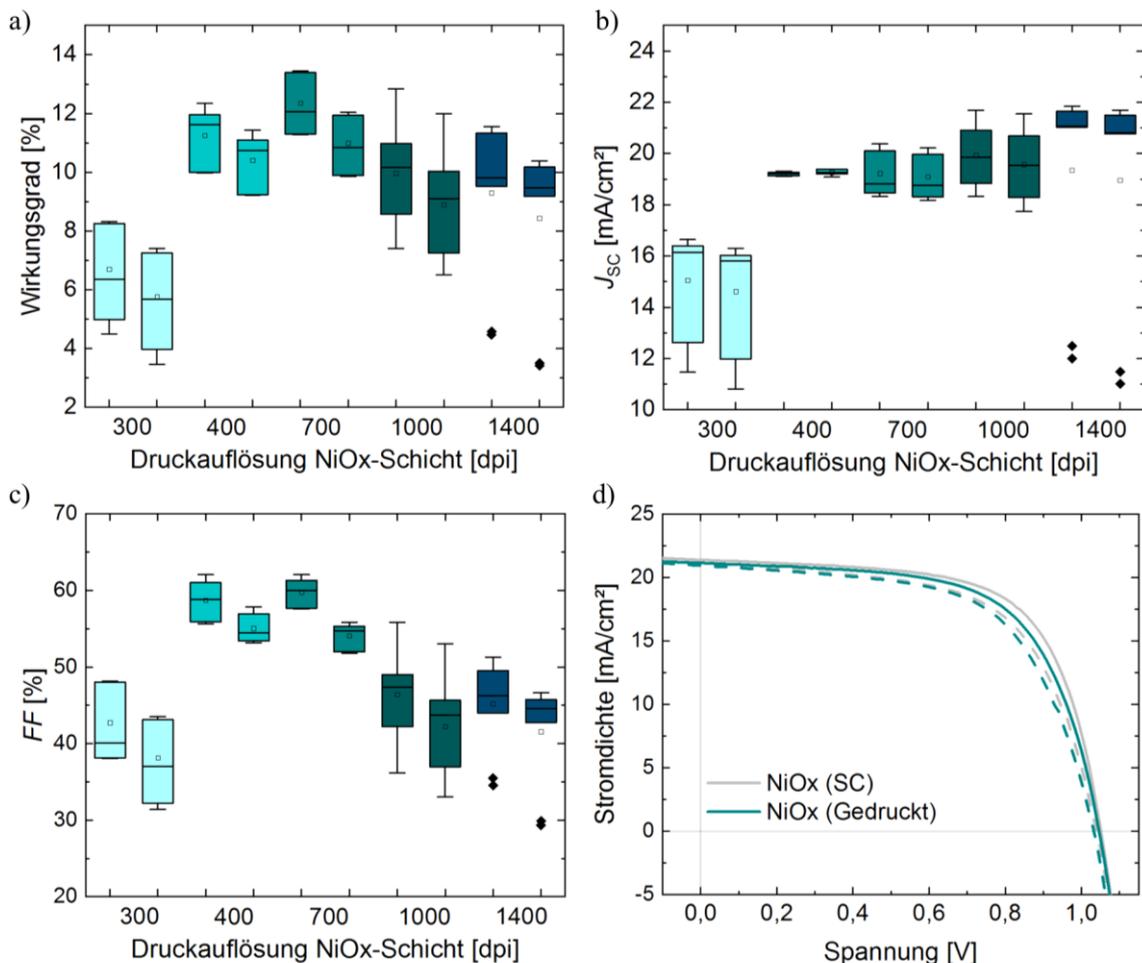


Abbildung 5.2 a-c) Übersicht über die Abhängigkeit des Wirkungsgrads (a), der Kurzschlussstromdichte J_{SC} (b), und des Füllfaktors FF (c) von der gewählten Druckauflösung für den Tintenstrahl Druck der Nickeloxid-Schicht (NiOx-Schicht). Die photovoltaischen Kenngrößen wurden aus Strom-Spannungsmessungen von Perowskit-Solarzellen mit tintenstrahlgedruckter NiOx-Schicht, tintenstrahlgedruckter Perowskit-Schicht und aufgedampfter C60/BCP Doppelschicht ermittelt. Alle Solarzellen wurden in einer Charge gefertigt. d) Vergleich der besten Perowskit-Solarzellen einer Charge mit per Rotationsbeschichtung (SC) und per Tintenstrahl Druck abgeschiedenen Nickeloxid-Schichten.

Die Änderung im Füllfaktor korreliert dabei in erster Linie mit Änderung des Shunt-Widerstandes. Der mittlere messbare Kurzschlussstrom steigt hingegen stetig mit steigender Druckauflösung der NiAc-Tinte (Abbildung 5.2b-c). In diesem Fall ist das elektrische Verhalten der Solarzellen wahrscheinlich durch das Benetzungsverhalten der Tinte zu erklären: Für niedrige Auflösungen von 300 oder 400 dpi sind Löcher im gedruckten NiAc-Film zu erkennen, die später wiederum zu Löchern in der umgewandelten Nickeloxid-Schicht führen und so den Shunt-Widerstand durch Leckströme senken. Höhere Auflösungen als 700 dpi führen zu einer Übernetzung der NiAc-Tinte. Nach Fertigstellung des Bauteils kann dies dazu führen, dass am Rand der gedruckten Perowskit-Schicht direkter elektrischer Kontakt zwischen der als HTL fungierenden Nickeloxid-Schicht und der später aufgedampften ETL entsteht. Auch dadurch kann der Shunt-Widerstand der Solarzelle reduziert werden. Zur Abschätzung des Einflusses des Tintenstrahl Druckprozesses auf die Funktion der prozessierten Nickeloxid-Schicht wurden in der gleichen Charge sowohl Solarzellen mit per Rotationsbeschichtung als auch per Tintenstrahl Druck abgeschiedenen NiAc-Lösung fertig gestellt und vermessen. In den Strom-Spannungskennlinien der jeweils besten Solarzellen ist qualitativ kaum ein Unterschied zu erkennen. Eine genauere quantitative Analyse soll unter Berücksichtigung der weiteren Optimierungen für die vollständig gedruckte Architektur in Abschnitt 5.6 erfolgen.

5.3. Tintenstrahl Druck des Perowskit-Absorbers in vollständig tintenstrahlgedruckter Architektur

In einer vollständig tintenstrahlgedruckten Architektur muss natürlich auch die Perowskit-Absorberschicht gedruckt werden; diesmal jedoch auf einer ebenfalls per Tintenstrahl Druck abgeschiedenen Nickeloxidschicht. Um zu testen wie die TKP-Tinte dafür eventuell angepasst werden muss, wird ihre Benetzung auf der gedruckten Nickeloxidoberfläche ermittelt. Dafür wird die Benetzungseinhüllende für einen Kontaktwinkel von 0° für die unbehandelte Nickeloxidoberfläche durch Messung ihrer Oberflächenenergie bestimmt und zusammen mit den schon in Abschnitt 4.4.3 bestimmten Oberflächenspannungen von Lösemitteln und TKP-Tinte aufgetragen (Abbildung 5.3a). Da die Benetzungseinhüllende die Werte der Oberflächenspannungen einschließt ist eine vollständige Benetzung zu erwarten (siehe Abschnitt 3.2.1.5.). In der Praxis zeigt sich jedoch eine Übernetzung der gedruckten TKP-Tinte: Zwar ist es möglich einen geschlossenen Flüssigkeitsfilm zu drucken, allerdings sind Kanten und damit Form sowie auch Schichtdicke der gedruckten Fläche nicht wohldefiniert. Tatsächlich ist die Oberflächenenergie des Substrats hier also zu hoch für die verwendete Tinte. Um die bisherige Tintenformulierung nicht ändern zu müssen, wurde versucht die Oberflächenenergie des Substrats und nicht die Oberflächenspannung der Tinte anzupassen. Experimentell zeigt sich, dass dies durch ein Bad in Isopropanol für etwa fünf Sekunden zu erreichen ist. Durch dieses kann die Oberflächenenergie kurzzeitig signifikant gesenkt werden. Eine mögliche Erklärung für die sinkende Oberflächenenergie ist, dass durch das Isopropanol-Bad eventuell eine an der Oberfläche kondensierte dünne Wasserschicht entfernt wird. Durch die Anpassung der Oberflächenenergie kann die Übernetzung der Tinte verhindert werden und der Durchmesser von Einzeltropfen von circa $200\ \mu\text{m}$ auf etwa $100\ \mu\text{m}$ reduziert werden

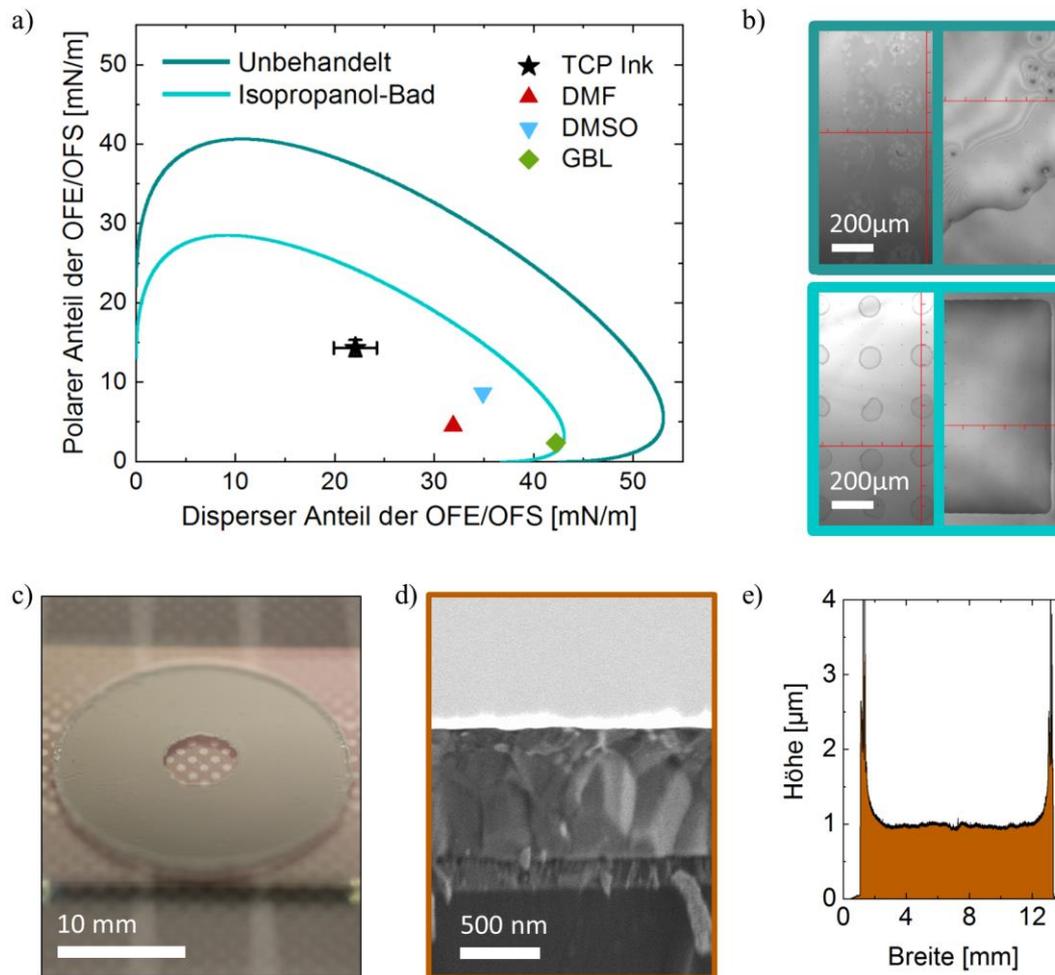


Abbildung 5.3 a) Anhand des polaren und dispersen Teil der Oberflächenenergie (OFE) bestimmte Benetzungseinhüllende der Nickeloxid-Oberfläche mit und ohne Bad in Isopropanol für einen Kontaktwinkel von $\theta = 0^\circ$. Zusätzlich dargestellt sind polarer und disperser Teil der Oberflächenenergie und –spannung (OFS) der im Basisprozess verwendeten Lösungsmittel und Tinte. Oberflächenenergie und –spannung wurden nach der OWRK-Theorie auf der Grundlage gemessener Kontaktwinkel beziehungsweise der hängenden Tropfen-Methode bestimmt. b) Mikroskopische Bilder tintenstrahlgedruckter Einzeltropfen und Quadratflächen von TKP-Tinte auf tintenstrahlgedrucktem Nickeloxid ohne (oben) und mit (unten) Bad in Isopropanol. c) Fotografie einer auf Glas/ITO/tintenstrahlgedrucktem Nickeloxid-Substraten gedruckten Perowskit-Schicht in Donut-Form zur Demonstration der freien Formwahl und Homogenität der Schicht. d) REM-Aufnahme des Querschnitts einer Perowskit-Solarzelle mit per Tintenstrahl Druck abgeschiedenem Nickeloxid und einer mit 1000 dpi tintenstrahlgedruckte Absorberschicht. e) Höhenprofil von auf Glas/ITO/tintenstrahlgedrucktem Nickeloxid-Substrate mit 1000 dpi tintenstrahlgedruckten Perowskit-Schichten.

(Abbildung 5.3b). Wird der TKP-Flüssigfilm wie im optimierten Prozess beschrieben getrocknet und ausgeheizt, können auf vergleichsweise großen Flächen von mehreren Quadratzentimetern homogene Perowskit-Schichten mit frei wählbarer Form gedruckt werden (vergleiche Beispiel in Abbildung 5.3c). Eine Analyse der Morphologie der gedruckten Perowskit-Schicht zeigt, dass hier kaum Unterschiede zu den auf der gedampften Nickeloxidschicht gedruckten Perowskit-Schichten zu erkennen ist. Für eine Auflösung von 1000 dpi ist die Schicht mit etwa 1 μm vergleichbar dick. In der REM-Aufnahme des Querschnitts sind zudem abermals große Einzelkristalle zu erkennen, die

teilweise über die komplette Schichtdicke gewachsen sind (Abbildung 5.3d,e). Für die möglichst vollständig tintenstrahlgedruckte Architektur wird analog zu Abschnitt 4.6.1 eine erneute Optimierung der Druckauflösung auf Basis des elektrischen Verhaltens, der damit gefertigten Solarzellen, durchgeführt. Ausgehend vom vorhergehenden Optimum von 1100 dpi (Abschnitt 4.6.1) wird die Druckauflösung in 100 dpi variiert. Für eine Druckauflösung von 1000 dpi des Perowskit-Absorber können die höchsten Wirkungsgrade, bedingt durch hier maximale Stromdichte und maximalen Füllfaktor, erreicht werden (vergleiche Abbildung 9.1 im Anhang). Die Optimierung wurde für Solarzellen mit tintenstrahlgedrucktem HTL (Abschnitt 5.2) und ETL (Abschnitt 5.4) durchgeführt.

5.4. Tintenstrahldruck der rückseitigen Ladungsträgerschicht

Für die vollständige gedruckte Architektur soll auch die rückseitige Ladungsträgerschicht per Tintenstrahldruck abgeschieden werden. In der *pin*-Architektur wird hier eine ETL benötigt. In der Literatur findet dafür häufig das Kohlenstoff-Fulleren C₆₀ Verwendung.^{51,213,214} Auch für die in Kapitel 3.2.5 optimierte *pin*-Architektur wurde eine aufgedampfte C₆₀ verwendet. Obwohl es in der Literatur neben aufgedampften C₆₀ auch Beispiele für aus Lösung prozessierte C₆₀-Schichten im Allgemeinen^{213–215} und auch tintenstrahlgedruckte C₆₀-Schichten im Besonderen²¹⁶ gibt, konnte für diese Arbeit kein geeigneter Fertigungsprozess für eine tintenstrahlgedruckte C₆₀-Schicht entwickelt werden. So ist es zwar möglich eine druckbare Tinte zu formulieren, die damit gedruckte C₆₀-Schicht trocknet jedoch zu nadelartigen Strukturen, die ungleichmäßig auf der Perowskit-Oberfläche verteilt sind (Abbildung 5.4a). Perowskit-Solarzellen mit solch einer C₆₀-Schicht zeigen insgesamt niedrige Wirkungsgrade. Stattdessen wird in dieser Arbeit [6,6]-Phenyl-C61-buttersäuremethylester (PCBM) verwendet. Die Literatur zeigt, dass mit PCBM als ETL hohe Wirkungsgrade über 23% für Perowskit-Solarzellen erreicht werden.^{217,218} Für den Tintenstrahldruck wird eine PCBM-Tinte formuliert, indem 10 mg PCBM (Solenne BV, Reinheit >99,5%) in einem Milliliter eines Gemisches aus 1,2-Dichlorbenzol (Sigma-Aldrich) und Mesitylen (Sigma-Aldrich) im Volumenverhältnis 3:1 gelöst wird. Das Mesitylen wird beigemischt, um die hohe Oberflächenspannung des Dichlorbenzols zu reduzieren. Vergleichbare Tintenzusammensetzungen finden auch für den Tintenstrahldruck von Polymer-Fulleren-Absorbern in der organischen Photovoltaik Verwendung.^{219,220} Sowohl Dichlorbenzol ($\delta_D = 19,2$, $\delta_P = 6,3$, $\delta_H = 3,3$)⁷¹ als auch Mesitylene ($\delta_D = 18$, $\delta_P = 0$, $\delta_H = 0,6$)⁷¹ sind aufgrund ihres unpolaren Charakters gewählt und können somit auf die Perowskit-Schicht gedruckt werden, ohne den bereits kristallisierten TKP wieder zu lösen (vergleiche Abbildung 4.13). Die so formulierte PCBM-Tinte ist theoretisch knapp an der Grenze der Druckbarkeit für das verwendete Drucksystem (Abbildung 5.4b). Mit einem etwa 9 μ s langen und maximal 22 V starken elektrischem Pulssignal können jedoch auch bei hohen Druckfrequenzen von 2000 Hz stabile und wohldefinierte Tropfen über den Druckkopf erzeugt und abgeschieden werden (Abbildung 5.4c). Die mit der Stroboskopkamera des Druckers bestimmte Größe der abgeschiedenen Tropfen entspricht mit $9,5 \pm 0,7$ pl dem angestrebten Tropfenvolumen von 10 pl (Abbildung 5.4d). Die Benetzungseigenschaften der PCBM-Tinte auf der TKP-Schicht können nicht direkt bestimmt werden, da zur Messung der Oberflächenenergie

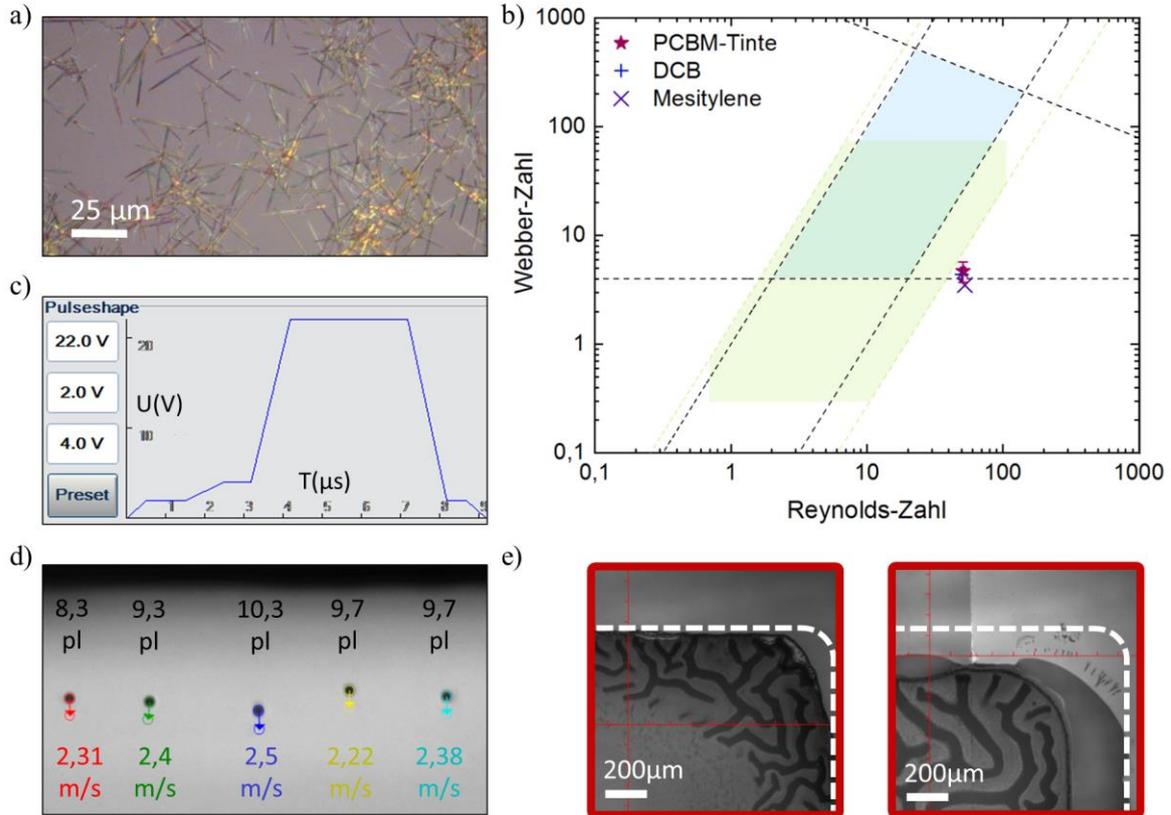


Abbildung 5.4 a) Mikroskopaufnahme einer tintenstrahlgedruckten C₆₀-Schicht. b) Reynolds- und Weber-Zahlen von Dichlorbenzol (DCB), Ethanol und der PCBM-Tinte zur Abschätzung der theoretischen Druckbarkeit nach Derby (blau) und gemäß der Angaben des Druckkopferherstellers (hellgrün). c) Wellenform des am Druckkopf anliegenden elektrischen Signals zur Erzeugung wohldefinierter PCBM-Tintentropfen. d) Stroboskopkammerbild von aus fünf parallel liegenden Druckkopfföffnungen abgeschiedenen Tropfen. Zusätzlich sind mit der integrierten Bildanalyse ermittelte Volumen und Geschwindigkeit der Tropfen gegeben. e) Mikroskopische Bilder tintenstrahlgedruckter Quadratflächen von PCBM-Tinte passend auf die gedruckte Perowskit-Schicht (links) und teilweise aufs ITO-Glassubstrat gedruckt (rechts). Die vorgesehene Druckfläche ist weiß umrandet.

benötigte Referenzlösemittel wie Wasser oder DMSO den TKP auflösen. Beim Druck auf der TKP-Schicht ist eine vollständige Benetzung der PCBM-Tinte zu beobachten. Wird hingegen auf die Nickeloxid-Schicht gedruckt, entnetzt die PCBM-Tinte. Dieser Unterschied, der auf den grundlegend unterschiedlichen Oberflächenenergien aber auch der unterschiedlichen Rauigkeit der TKP- und Nickeloxid-Oberfläche beruht, wird genutzt, um lochfreie Flüssigkeitsfilme mit wohldefinierter Form auf den TKP zu drucken. Der Flüssigkeitsfilm wird nach dem Druck für etwa 5 Minuten in der Vakuumkammer getrocknet.

Für die Herstellung besonders effizienter Perowskit-Solarzellen in *pin*-Architektur wird in Kombination mit sowohl C₆₀ als auch PCBM häufig eine dünne Schicht BCP verwendet.^{51,214,218} Die Literatur zeigt, dass eine dünne Schicht BCP die selektive Elektronenleitfähigkeit der rückseitigen ETL verbessert. Dies liegt zum einen an der durch das niedrige Valenzbandmaximum des BCPs hervorgerufenen lochblockenden Eigenschaft des Materials.²²¹ Zum anderen wird vermutet, dass das BCP bei der Ausbildung eines ohmschen Kontakts zur Metallelektrode beiträgt.²²¹ Für die Formulierung einer BCP-Tinte

wird ein für die Rotationsbeschichtung von BCP entwickelter Ansatz aus der Literatur als Grundlage verwendet.²²² Entsprechend wird 0,375 mg BCP (Luminescence Technology) in einem Milliliter eines Gemisches aus Ethanol und Butanol im Volumenverhältnis 3:1 gelöst. Da PCBM unlöslich in sowohl Ethanol als auch Butanol ist,²²³ kann die so formulierte Tinte für den Druck auf der getrockneten PCBM-Schicht verwendet werden. Butanol wird hier zum einen beigemischt, um die Reynolds-Zahl der Tinte durch die im Vergleich zum Ethanol deutlich höhere Viskosität zu senken. Dadurch liegt die BCP-Tinte deutlich innerhalb der über die Angaben des Druckkopfherstellers bestimmten Grenzen der Druckbarkeit (Abbildung 5.5a). Zum anderen ist der Siedepunkt von Butanol höher als der des schon bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen von 78°C siedenden Ethanols, was die Druckbarkeit, aber auch gleichmäßige Trocknung der Tinte verbessert. Für die so formulierte PCBM-Tinte können mit einem etwa 8 μ s langen elektrischem Pulssignal bei 25 V Maximalspannung auch bei hohen Druckfrequenzen von 2000 Hz stabile und wohldefinierte Tropfen über den Druckkopf erzeugt und abgeschieden werden (Abbildung 5.5b-c). Die mit der Stroboskopkamera des Druckers bestimmte Größe der abgeschiedenen Tropfen entspricht mit $11,1 \pm 0,9$ pl in etwa dem angestrebten Tropfenvolumen von 10 pl.

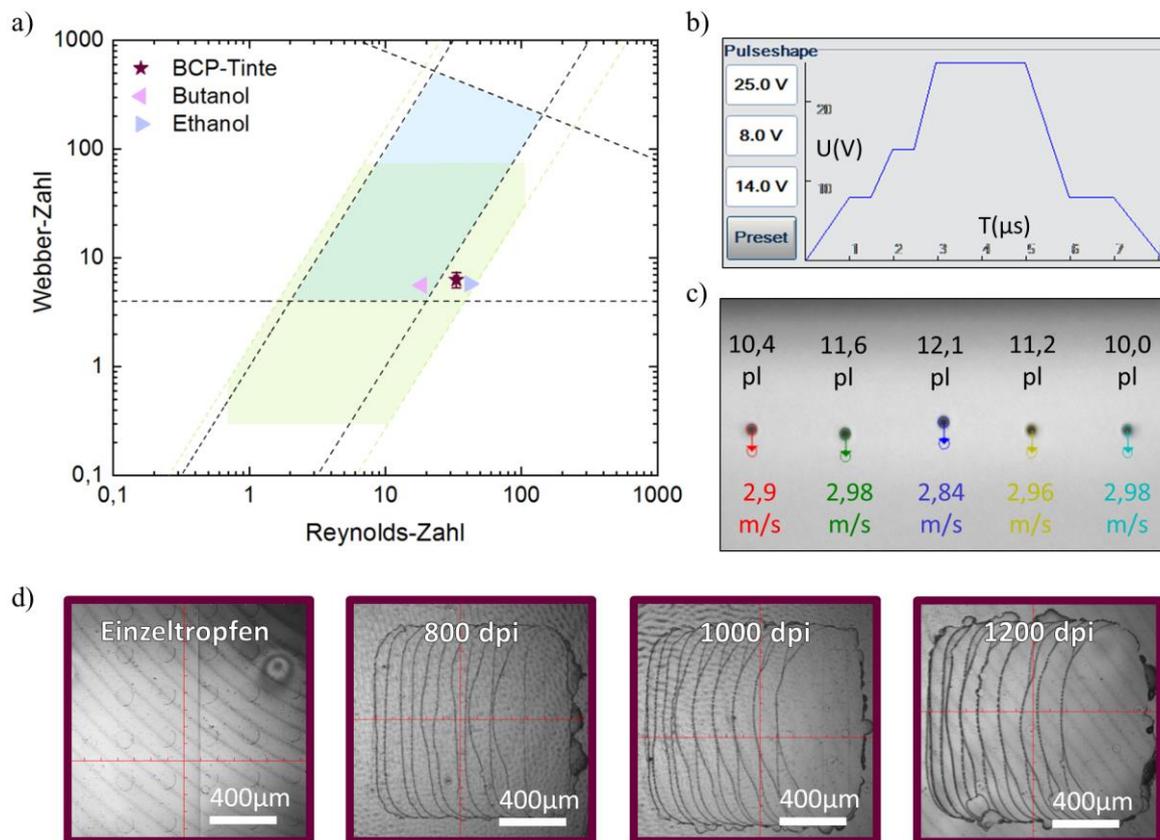


Abbildung 5.5 a) Reynolds-und Weber-Zahlen von 1-Butanol, Ethanol und der BCP-Tinte zur Abschätzung der theoretischen Druckbarkeit nach Derby (blau) und gemäß der Angaben des Druckkopfherstellers (hellgrün). b) Wellenform des am Druckkopf anliegenden elektrischen Signal zur Erzeugung wohldefinierter BCP-Tintentropfen. c) Stroboskopkameranabild von aus fünf parallel liegenden Druckkopfföffnungen abgeschiedenen Tropfen. Zusätzlich sind mit der integrierten Bildanalyse ermittelte Volumene und Geschwindigkeit der Tropfen gegeben. d) Mikroskopische Bilder tintenstrahlgedruckter Einzeltropfen und mit verschiedenen Auflösungen auf die PCBM-Schicht gedruckter Quadratflächen von BCP-Tinte.

Auch für die PCBM-Oberfläche kann die Oberflächenenergie nicht bestimmt werden, da die benötigten Referenzlösemittel die Schicht teilweise erneut lösen. Der Druck von sowohl Einzeltropfen als auch Quadratflächen mit unterschiedlicher Auflösung, zeigt jedoch das die BCP-Tinte wie gewünscht benetzt (Abbildung 5.5d). Für gedruckte Flächen sind dabei schon direkt nach dem Druck Streifenmuster entlang einzelner Druckbahnen (y -Druckrichtung) zu erkennen. Diese entstehen, da die Lösemittel aufgrund des niedrigen Siedepunkts des Ethanol schon während des Druckprozesses antrocknen. Entsprechend wird kein zusätzlicher Trocknungsschritt benötigt.

Nachdem die Druckbarkeit für sowohl PCBM als auch BCP demonstriert wurde, müssen die exakten Druckparameter für beide Tinten noch mit Hinblick auf den Wirkungsgrad der damit gefertigten Perowskit-Solarzellen optimiert werden. Zunächst soll dazu eine Einzelschicht aus PCBM als gedruckte HTL betrachtet werden. Dazu wird die PCBM Tinte mit unterschiedlichen Auflösungen auf die bis dahin nach den vorhergehenden Abschnitten optimierte tintenstrahlgedruckte Architektur gedruckt. Die Druckauflösung wird dabei von 500 dpi bis 1000 dpi variiert. Die entsprechenden Dicken der PCBM-Schicht auf der TKP-Oberfläche sind aufgrund der Rauigkeit der TKP-Schicht nur schwer zu bestimmen. Höhenprofilmessungen auf Glas zeigen Schichtdicken von circa 9 nm (500dpi), 11 nm (600 dpi), 18 nm (800 dpi), 22 nm (900 dpi) und 30 nm (1000 dpi) hin. Für in der gleichen Charge gefertigte Solarzellen zeigt sich ein maximaler Wirkungsgrad für PCBM-Schichten, die durch den Druck der Tinte bei 800 dpi abgeschieden wurden (Abbildung 5.6a). Dieses Maximum kann durch die mit der Änderung der Druckauflösung geänderten Schichtdicke erklärt werden: Ist die PCBM-Schicht zu dick (Druckauflösung größer als 800 dpi), sinkt die Stromdichte und, bedingt durch den steigenden Serienwiderstand, der Füllfaktor. Ist die gedruckte PCBM-Schicht zu dünn (Druckauflösungen kleiner als 800 dpi) sinkt die offene Klemmspannung. Dies deutet darauf hin, dass die PCBM-Schicht löchrig ist und nicht die komplette TKP-Oberfläche bedeckt. Unterstützt wird diese Annahme durch einen mit abnehmender Druckauflösung ebenfalls abnehmenden Shunt-Widerstand. Diese Abnahme erklärt den auch für niedrigere Druckauflösungen als 800 dpi reduzierten Füllfaktor (Abbildung 5.6b-d).

In einem zweiten Schritt soll die eine Doppelschicht aus PCBM und BCP als gedruckte ETL betrachtet werden. Dazu wird die zuvor formulierte BCP Tinte mit unterschiedlichen Auflösungen auf die bis einschließlich zur PCBM-Schicht optimierten tintenstrahlgedruckten Solarzellarchitektur gedruckt. Die Druckauflösung wird dabei von 800 dpi bis 1200 dpi variiert. Die entsprechenden Dicken der BCP-Schicht sind weder auf der rauen PCBM-Oberfläche, noch auf einer Glasoberfläche zu bestimmen, da sie dünner als das Auflösungslimit des Höhenprofilometers sind. Damit ist anzunehmen, dass die entsprechenden BCP-Schichten dünner als 5 nm sind, was in guter Übereinstimmung mit der angestrebten Schichtdicke steht.²²¹ Für alle Perowskit-Solarzellen, in denen statt einer Einzelschicht PCBM eine Doppelschicht von PCBM und BCP als ETL fungiert, ist ein signifikant höherer Wirkungsgrad messbar (Abbildung 5.6a). Dieser höhere Wirkungsgrad resultiert in erster Linie aus einer Erhöhung des Füllfaktors als Ergebnis einer verbesserten Ladungsextraktion. Dieser Effekt war so nach der Literatur zu erwarten. Der Einfluss der BCP-Schichtdicke als Funktion der Druckauflösung ist im Rahmen der statistischen Schwankungen vergleichsweise klein. Für Solarzellen deren PCBM-Schicht bei einer Druckauflösung von 800 dpi und BCP-Schicht bei 1000 dpi gedruckt sind, sind die höchsten Wirkungsgrade zu messen. Auch ohne Kenntnis der genauen Schichtdicke des BCP ist

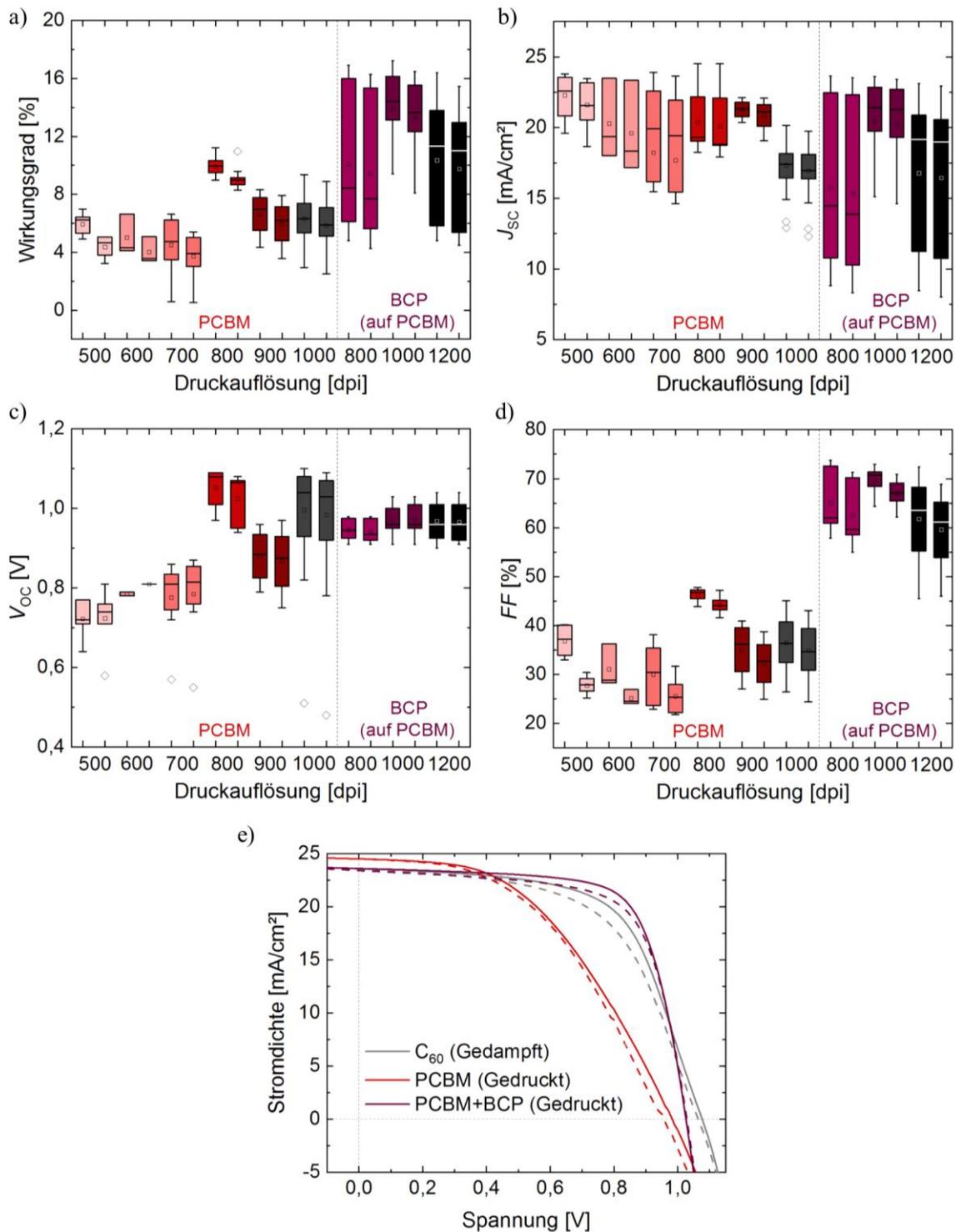


Abbildung 5.6 a-d) Übersicht über die Abhängigkeit des Wirkungsgrads (a), der Kurzschlussstromdichte J_{SC} (b), der offenen Klemmspannung V_{OC} (c) und des Füllfaktor FF (d) von der gewählten Druckauflösung für den Tintenstrahl-Druck von PCBM-Schicht beziehungsweise der BCP-Schicht auf PCBM. Die photovoltaischen Kenngrößen wurden aus Strom-Spannungsmessungen von Perowskit-Solarzellen mit tintenstrahlgedruckter NiO_x -Schicht, tintenstrahlgedruckter Perowskit-Schicht ermittelt. e) Vergleich der Strom-Spannungskennlinien der besten Perowskit-Solarzellen mit unterschiedlichen ETL aus den zur Optimierung gefertigten Chargen.

davon auszugehen, dass die Auflösung von 1000 dpi den besten Kompromiss aus einem niedrigen Serienwiderstand und der geringsten Wahrscheinlichkeit von Löchern darstellt

(vergleiche Abbildung 5.6b-d).

Zum Abschluss soll der maximal erreichbaren Wirkungsgrad der Perowskit-Solarzellen mit per Tintenstrahlgedrucktem Nickeloxid, TKP und den verschiedenen ETL analysiert werden. Verglichen werden hier Solarzellen mit aufgedampfter Doppelschicht aus C60 und BCP, tintenstrahlgedrucktem PCBM und tintenstrahlgedruckter Doppelschicht aus PCBM und BCP (Abbildung 5.6e). Während für die Referenz mit der aufgedampften Doppelschicht ein maximaler Wirkungsgrad von 16,3% und 15,1% aus Rückwärtsbeziehungsweise Vorwärtsrichtung der Strom-Spannungsmessung ist, ist der Wirkungsgrad für Solarzellen mit einer gedruckten Einzelschicht PCBM mit 11,2% und 11,0% signifikant reduziert. Für die tintenstrahlgedruckte Doppelschicht aus PCBM und BCP als ETL kann jedoch sogar ein höherer Wirkungsgrad von 17,2% und 15,6% erreicht werden. Eine tiefergehende elektrische Charakterisierung folgt in Abschnitt 5.6.

5.5. Tintenstrahlgedruckte Elektroden

In einer vollständig gedruckten Solarzellenarchitektur müssten auch die Front- und Rückelektroden per Tintenstrahlgedrucktem abgeschieden werden. Konzepte für tintenstrahlgedruckte Elektroden finden sich bereits in der Literatur. So demonstrierten Wei et al. tintenstrahlgedruckte mesoporöse Carbon-Strukturen, die gleichermaßen als Infiltrationsgitter für die Perowskit-Lösung, HTL und Rückelektrode fungiert.¹²⁶ Mit tintenstrahlgedruckten Schichten von Silbernanodrähten konnten bereits Perowskit-Solarzellen mit gedruckten Rück- aber auch Frontelektroden demonstriert werden.^{224,225} Unabhängig von den für die Perowskit- und Ladungsträgertransportschichten gewählten Fertigungsmethoden, bleibt der Wirkungsgrad solcher Solarzellen mit gedruckten Elektroden jedoch deutlich hinter aktuellen Rekordwirkungsgraden von Perowskit-Solarzellen im Allgemeinen zurück.^{126,224–226} Eine Perowskit-Solarzellarchitektur, in der alle Schichten tintenstrahlgedruckt sind, konnte bisher noch nicht demonstriert werden. Um eine Solarzellarchitektur mit tintenstrahlgedruckten Elektroden für diese Arbeit zu entwickeln und zu optimieren, wurden im Rahmen der von mir betreuten Master-Arbeit von Oliver Fischer verschiedene Konzepte für frontseitige und rückseitige Elektroden getestet. In gemeinsamen Experimentreihen wurden dabei unter anderem Silber-Nanopartikelintinten, PEDOT:PSS und Silber-Nanodrahtintinten untersucht.²²⁷ Obwohl mit Silber-Nanopartikelintinten gut leitfähige Elektroden auf Glas druckbar sind, hat sich der Einsatz in Perowskit-Solarzellen als flächige Rück- oder strukturierte Frontelektrode in Kombination mit PEDOT:PSS (Abbildung 5.7a) als problematisch erwiesen. Grund dafür ist, dass die Nano-Partikel nach dem Druck noch zu gut leitfähigen Silber-Schichten ausgeheilt werden müssen. Für Tinten mit Lösemitteln die die TKP-Schicht nicht erneut lösen, sind dabei jedoch hohe Temperaturen notwendig, die zur thermischen Degradation des TKP beziehungsweise zur chemischen Reaktion zwischen den Halogeniden des TKP und der Silberschicht führen. Durch den Einsatz einer per Atomlagenabscheidung hergestellten kompakten Zinnoxidschicht konnte dieser Effekt zwar reduziert werden, aber im Rahmen dieser Arbeit zunächst noch keine guten Wirkungsgrade für die entsprechend gefertigten Perowskit-Solarzellen erreicht werden. Deutlich vielversprechender ist hier der Druck von Elektroden mit Silbernanodrahttinte: In einer *pin*-Architektur mit per Rotationsbeschichtung abgeschiedenen frontseitigem HTL und Perowskiten, einer gedruckten

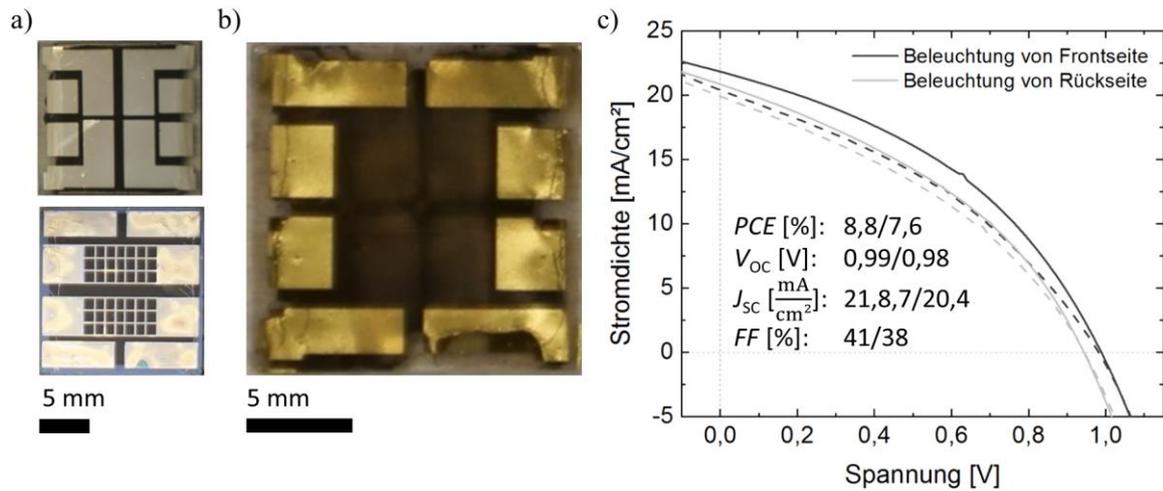


Abbildung 5.7 a) Fotografien von Perowskit-Solarzellen mit aus Silber-Nanopartikel- und Silber-Nanodrahttinte tintenstrahlgedruckten Rück- (oben) und Frontelektroden (unten, in Kombination mit PEDOT:PSS). b) Fotografie einer Perowskit-Solarzelle mit einer kombinierten Rückelektrode aus tintenstrahlgedruckter Silber-Nanodrahttinte und aufgedampften Gold. c) Strom-Spannungskennlinie und daraus ermittelte photovoltaische Kenngrößen der besten Solarzelle mit aus Silber-Nanodrahttinte tintenstrahlgedruckter Rückelektrode. Zusätzlich ist die Strom-Spannungskennlinie derselben Solarzelle bei rückseitiger Beleuchtung gezeigt. Fotografien und Messdaten wurden adaptiert aus der Masterarbeit von Oliver Fischer.²²⁷

Einzelnschicht von PCBM, einer Zwischenschicht aus per Atomlagenabscheidung prozessierten kompakten Zinnoxid und einer entsprechend tintenstrahlgedruckten Rückelektrode aus Silber können Wirkungsgrade bis zu 8,8% beziehungsweise 7,6% gemessen werden (Rückwärts- beziehungsweise Vorwärtsrichtung der Strom-Spannungsmessung). Obwohl für auf Glas gedruckte Elektroden aus Silber-Nanodrähten niedrige Flächenwiderstände von $36 \Omega \square^{-2}$ erreicht werden können, sind zur besseren Kontaktierung zusätzlich Goldflächen außerhalb der aktiven Solarfläche aufgedampft (Abbildung 5.7b). Das Besondere an dem hier untersuchten Konzept für die tintenstrahlgedruckte Rückelektrode ist, dass die Silber-Nanodrahtschicht semi-transparent ist. Bei der Beleuchtung von der Rückseite kann für die beste Solarzelle dabei eine ähnliche Strom-Spannungscharakteristik gemessen werden (Abbildung 5.7c). Der daraus ermittelte zugehörige Wirkungsgrad bei Beleuchtung von der Rückseite ist 7,4% beziehungsweise 6,8%. Im Vergleich zu den bis hierhin optimierten tintenstrahlgedruckten Perowskit-Solarzellen sind bei Verwendung einer tintenstrahlgedruckten Elektrode signifikante Einbußen im Wirkungsgrad zu beobachten. Zusätzlich konnte auch in weiterführenden Arbeiten bisher keine Architektur gefunden werden, die nicht eine per Atomlagenabscheidung prozessierte kompakte Pufferschicht zwischen Elektrode und rückseitigem ETL benötigt, um die thermische und chemische Degradation der Solarzelle während der Fertigung zu umgehen. Aus diesen beiden Gründen - signifikante Effizienzeinbußen und Notwendigkeit von zusätzlichen nicht-tintenstrahlgedruckten Schichten - muss sich mit Hinblick auf die formulierten Ziele einer effizienten und möglichst vollständig gedruckten Perowskit-Solarzelle hier gegen die Verwendung der tintenstrahlgedruckten Elektroden entschieden werden.

5.6. Elektrische Charakterisierung der Perowskit-Solarzellen mit tintenstrahlgedruckten Aktivschichten

Die in den vorhergehenden Abschnitten präsentierten Ergebnisse zeigen, dass durch den sukzessiven Austausch der einzelnen nicht-tintenstrahlgedruckten Schichten der in Kapitel 3.2.5 optimierten Architektur eine tintenstrahlgedruckte Solarzellarchitektur erreicht werden kann. Nach den präsentierten Ergebnissen wird für diese Architektur auf den Tintenstrahl Druck der Elektroden abgesehen und stattdessen aufgedampftes Gold verwendet. Für die entsprechend gefertigten Perowskit-Solarzellen mit tintenstrahlgedruckten Aktivschichten (Abbildung 5.8a), können hervorragende Ergebnisse bei der elektrischen Charakterisierung festgestellt werden: Aus Strom-Spannungsmessungen lässt sich ein maximaler Wirkungsgrad von 17,2% in Rückwärtsrichtung und 16,5% in Vorwärtsrichtung für die beste Solarzelle messen (Abbildung 5.8b). Der Hystereseneffekt ist damit vernachlässigbar klein ($HIF = 4\%$). Im Vergleich zu den in Abschnitt 4.6.2 präsentierten Ergebnissen für die Architektur, in der lediglich der Absorber tintenstrahlgedruckt ist, sind alle photovoltaischen Kenngrößen leicht reduziert. Relativ gesehen ist die Reduktion der offenen Klemmspannung (um etwa 9%) und des Füllfaktor (um etwa 11%) am stärksten. Die gemessene Kurzschlussstromdichte ist mit bis zu $23,5 \text{ mA/cm}^2$ außergewöhnlich hoch und vergleichbar mit Werten, die für Perowskit-Solarzellen mit aktuellen Rekordwirkungsgraden und vergleichbarer Bandlücke erreicht werden.⁵³ Zur Beurteilung der maximal möglichen Leistungsentnahme werden die Solarzellen mittels MPP-Tracking vermessen. Über einen Zeitraum von fünf Minuten sind hier kurzzeitig stabilisierte Stromdichten von circa 22 mA/cm^2 und Wirkungsgrade von 17% messbar (Abbildung 5.8c). Zur Bestimmung der Langzeitstabilität der Solarzelle wird eine Messung des MPPs über mehrere Stunden bei stark erhöhter Temperatur von 85°C durchgeführt. In einem Zeitraum von über 50 Stunden konnte dabei kein signifikanter Abfall des Wirkungsgrades für unverkapselte Solarzellen beobachtet werden (Abbildung 5.8d). Auch für die optimierten Perowskit-Solarzellen mit vollständig tintenstrahlgedruckten Aktivschichten soll die Reproduzierbarkeit durch die statistische Auswertung der Messdaten von unterschiedlichen Fertigungschargen bestimmt werden. In insgesamt zehn Chargen, in denen die Solarzellen mit selben Parametern gefertigt wurden, kann ein durchschnittlicher Wirkungsgrad von $12,5 \pm 2,4\%$ für insgesamt 210 einzelne Solarzellen gemessen werden (Abbildung 5.8e). Dieser Durchschnittswert ist um etwa 28% gegenüber dem maximal erreichten Wirkungsgrad reduziert. Diese Abweichung ist nicht signifikant (kleiner als zweifache Standardabweichung), muss aber für die Beurteilung in Bezug auf die Wirtschaftlichkeit des Prozesses berücksichtigt werden. Diese soll am Ende des Kapitels in Abschnitt 5.7 diskutiert werden.

Die mit dem optimierten Druckprozess erzielten Ergebnisse für Perowskit-Solarzellen mit tintenstrahlgedruckten Aktivschichten konnten ebenfalls in einem angesehenen Journal publiziert werden.²⁴ Zu diesem Zeitpunkt war dies, soweit bekannt, die weltweit zweite Publikation von Ergebnissen zu Perowskit-Solarzellen mit vollständig tintenstrahlgedruckten Aktivschichten. Der in dieser Arbeit präsentierte maximal erreichte Wirkungsgrad ist dabei um 70% (Rückwärtsrichtung) beziehungsweise über 100% (Durchschnitt aus Rückwärts- und Vorwärtsrichtung) höher als die zuvor publizierten Ergebnisse.¹⁵⁷ Eine ausführliche Diskussion und weitergehende Einordnung der Ergebnisse soll im folgenden Abschnitt 5.7 erfolgen.

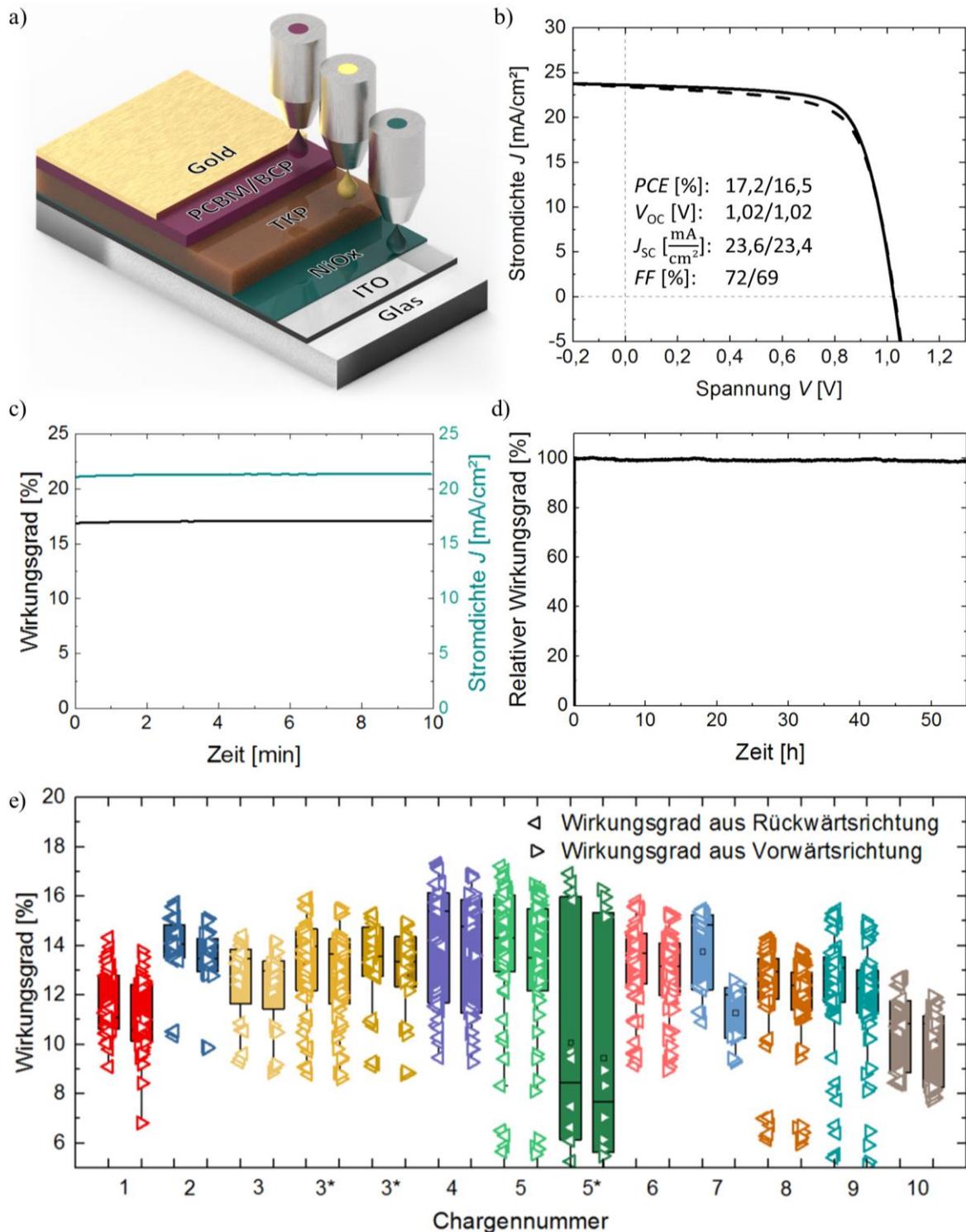


Abbildung 5.8 a) Für den optimierten Druckprozess verwendete Solarzellarchitektur mit ITO-Glas als Substrat, tintenstrahlgedrucktem Nickeloxid, TKP und einer Doppelschicht aus PCBM und BCP als frontseitige HTL, Absorber-Schicht und rückseitige ETL, sowie Gold als rückseitige Elektrode. b) Strom-Spannungskennlinie und photovoltaische Kenngrößen der besten nach dem optimierten Prozess gefertigten Solarzelle. c) Zeitlicher Verlauf von mittels MPP-Tracking ermittelten kurzzeitig stabilisierten Wirkungsgrad und Stromdichte. d) Langzeitstabilitätsmessung des Wirkungsgrades mittels MPP-Tracking bei erhöhten Temperaturen von 85°C über einen Zeitraum von über 50 Stunden. e) Vergleich der gemessenen Wirkungsgrade für nach dem optimierten Druckprozess in zehn Chargen hergestellten Solarzellen. Teile der Chargen, bei denen leicht modifizierte Parameter verwendet wurden, sind entsprechend gekennzeichnet (*).

5.7. Zusammenfassung und Diskussion

In diesem Kapitel wurde die Prozessentwicklung und -optimierung für die Fertigung von Perowskit-Solarzellen mit einer möglichst vollständig tintenstrahlgedruckten Architektur vorgestellt und die fertigen Solarzellen elektrisch charakterisiert. Hierfür wurden nicht tintenstrahlgedruckte Schichten der in Kapitel 3.2.5 vorgestellten *pin*-Architektur schrittweise durch tintenstrahlgedruckte Alternativen ersetzt. Werden nur die hier als Aktivschichten bezeichneten Ladungsträgertransportschichten und der Absorber tintenstrahlgedruckt, können effiziente Solarzellen gefertigt werden. Alle hier untersuchten Ansätze des Tintenstrahldrucks der Elektrode führen hingegen zu erheblichen Verlusten im Wirkungsgrad der Solarzellen. Zudem wurde deutlich, dass der Druck der Elektroden nach den hier untersuchten Ansätzen die Integration von zusätzlichen nicht-tintenstrahlgedruckten Schichten zum Schutz vor thermischer und chemischer Degradation erfordert. Aus diesem Grund kann Zielsetzung 5-I, die die Entwicklung einer Perowskit-Solarzell-Architektur, bei der alle Schichten per Tintenstrahldruck abgeschieden werden, vorsah, nur als teilweise erfüllt angesehen werden. Eine abschließende Evaluation der Zielsetzung soll in der anschließenden Diskussion erfolgen. In einer Architektur mit per Gasabscheidung auf Glas aufgebrachtem ITO (Abschnitt 3.1.4), aus Nickelacetat-tetrahydrat-Präkursor tintenstrahlgedrucktem Nickeloxid als frontseitiger HTL, tintenstrahlgedrucktem Perowskit-Absorber, einer tintenstrahlgedruckter Doppelschicht aus PCBM und BCP als rückseitiger ETL und aufgedampfter Gold-Rückelektrode können hervorragende Ergebnisse erzielt werden. Für die mit diesen Parametern gedruckten Solarzellen können Wirkungsgrade bis zu 17,2% (Rückwärtsrichtung, $HIF = 4\%$) aus der Strom-Spannungsmessung ermittelt und stabilisierte Wirkungsgrade von bis zu 17% aus MPP-Tracking ermittelt werden. Die Langzeitstabilität der Solarzellen kann dabei auf über 50 Stunden unter Beleuchtung und bei erhöhter Temperatur von 85°C bestimmt werden. Die Signifikanz dieser Ergebnisse wird im Vergleich mit den in der Literatur präsentierten Ergebnissen für Perowskit-Solarzellen, bei denen mehr als lediglich der Absorber tintenstrahlgedruckt ist, deutlich: Die erreichten Wirkungsgrade sind signifikant höher als für Solarzellen in *nip*-Architektur mit gedrucktem ETL und Absorber (maximal 14,1% Rückwärtsrichtung, $HIF = 19\%$) und gedrucktem ETL, Absorber und HTL (maximal 10,7% Rückwärtsrichtung, $HIF = 40\%$, Abbildung 5.9,I), die bereits zum Start der eigenen Arbeit publiziert waren und als Referenzpunkte für die Zielsetzung dienten.^{157,212} Ein weiterer Beitrag zur Entwicklung effizienter, möglichst vollständig gedruckter Perowskit-Solarzellen wurde Verma *et al.* im ersten Quartal 2020 publiziert.²²⁸ Hier präsentieren sie Perowskit-Solarzellen in mesoporöser *nip*-Architektur mit tintenstrahlgedrucktem mesoporösem Titanoxid, tintenstrahlgedrucktem ZrO als Pufferschicht, einer per Siebdruck abgeschiedenen Kohlenstoff-Elektrode und tintenstrahlgedrucktem MAPbI₃. Für die so gefertigten Solarzellen können Wirkungsgrade bis zu 9,1% (Rückwärtsrichtung, $HIF = 8\%$) aus Strom-Spannungsmessung ermittelt werden (Abbildung 5.9,II). Diese Ergebnisse sind besonders bemerkenswert, da hier eine gedruckte, wenn auch nicht tintenstrahlgedruckte, Elektrode verwendet wurde. Im direkten Vergleich dazu können mit der in dieser Arbeit präsentierten Architektur mit gedruckter Elektrode sehr ähnliche Ergebnisse erzielt werden. Darüber hinaus findet sich in der Literatur nach eigener Recherche, aber auch bei Abgleich mit Reviews^{68,209} und der Datenbank des *Perovskite Database Project*^{210,211}, keine entscheidenden weiteren Beiträge zur Entwicklung eines vollständig auf Tintenstrahldruck

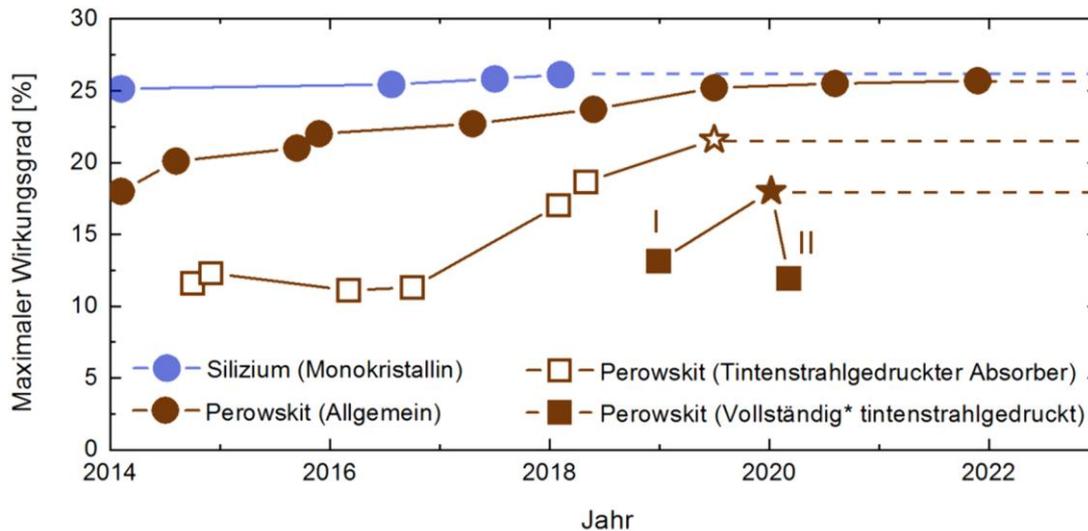


Abbildung 5.9 Zeitliche Entwicklung des maximalen Wirkungsgrads für monokristalline Silizium-Solarzellen,¹⁶ Perowskit-Solarzellen im Allgemeinen¹⁶, Perowskit-Solarzellen mit nur tintenstrahlgedrucktem Absorber^{126–129,207,208} und vollständig* gedruckte Perowskit-Solarzellen^{157,228} bis Ende des Jahres 2022. Für vollständig* gedruckte Perowskit-Solarzellen sind entscheidende wissenschaftliche Beiträge (I,II) markiert. Der in dieser Arbeit maximal erreichte Wirkungsgrad ist als Stern gekennzeichnet. Anmerkung (*): Da bisher keine Ergebnisse zu Perowskit-Solarzellen, bei denen jede Schicht tintenstrahlgedruckt ist, publiziert worden, meint vollständig hier den Druck aller aktiven Schichten (Ladungsträgerstransportschichten, Absorber) mit Ausnahme der Elektroden.

basierenden Fertigungsprozesses für Perowskit-Solarzellen. Dies bestätigt, dass die in der vorliegenden Arbeit gezeigten Wirkungsgrade bis zum jetzigen Zeitpunkt die weltweit höchsten für Perowskit-Solarzellen mit tintenstrahlgedruckten aktiven Schichten sind. Zielsetzung 5-II kann deshalb als vollständig erreicht angesehen werden. Im Vergleich zu Rekordwirkungsgraden für Perowskit-Solarzellen im Allgemeinen von 25,7% können mit dem hier präsentierten Prozess rund 67% (relativ) erreicht werden. Damit ist auch Zielsetzung 5-III, nach der 60% angestrebt waren, als erreicht zu betrachten.

Insgesamt sind die Verluste durch den Wechsel auf eine möglichst vollständig tintenstrahlgedruckte Architektur selbst für die hier präsentierten hervorragenden Ergebnisse mit über 30% sehr hoch. Auch die geringe Zahl an Publikationen mit dem Ziel der Entwicklung einer vollständig tintenstrahlgedruckten Architektur für Perowskit-Solarzellen, verdeutlicht einerseits nochmals die große Zahl der in dieser Arbeit bewältigten damit einhergehenden Herausforderungen, stellt aber andererseits auch die grundsätzliche Zielsetzung der Entwicklung einer solchen Architektur (5-I) in Frage. Obwohl der Tintenstrahl Druck entscheidende Vorteile wie Materialeffizienz und Möglichkeit zum Druck von Freiformen gegenüber anderen skalierbaren Abscheidungsverfahren hat, ist eine vollständig tintenstrahlgedruckte Architektur nicht unbedingt anstrebenswert, wenn damit zu hohe Effizienzverluste einhergehen. Hier ist ein sinnvoller Kompromiss zu finden. Gegebenfalls kann es sinnvoll sein, einzelne Schichten nicht per Tintenstrahl Druck sondern mit anderen Methoden abzuscheiden. Ein Beispiel ist hier die Rückelektrode: Die guten Ergebnisse, die inzwischen hinsichtlich Skalierbarkeit und Kosteneffizienz für per Siebdruck aufgetragene Elektroden-Strukturen erzielt werden können, stellen die Notwendigkeit einer tintenstrahlgedruckten Elektrode in Frage.^{19,68} Auch durch Siebdruck lässt sich die Materialabscheidung in Freiform erreichen, die allerdings durch die Notwendigkeit entsprechender Masken nicht flexibel anpassbar ist. Je nach Anforderungen

an den Prozess, zum Beispiel mit Hinsicht auf Anpassbarkeit, Produktionsmenge und Kosteneffizienz, sind nicht vollständig tintenstrahlgedruckte Prozesse deshalb eventuell zu bevorzugen.

Nichtsdestotrotz sind die in diesem Abschnitt präsentierten Ergebnisse von hoher Signifikanz. Sie zeigen, dass sich Tintenstrahl Druck zur Herstellung effizienter Perowskit-Solarzellen eignet wie keine vorhergehende oder bisher nachfolgende Arbeit. Darüber hinaus konnten verschieden Herausforderungen identifiziert werden, die spezifisch für diesen Prozess sind und bisher nicht explizit in der Literatur beschrieben worden. Obwohl die hier präsentierten Wirkungsgrade bereits die weltweit mit Abstand höchsten für möglichst vollständig tintenstrahlgedruckte Perowskit-Solarzellen sind, kann diese Arbeit deswegen auch als Referenz- und Startpunkt für die weitere Forschung dienen. Ob die mit der Verwendung des Tintenstrahldrucks unter anderem angestrebte Skalierbarkeit der Solarzellen erreicht werden kann, soll im folgenden Kapitel untersucht und in Abschnitt 6.5 diskutiert werden.

Kapitel 6

6. Aufskalierung zu tintenstrahlgedruckten Perowskit-Modulen

In den vorhergehenden Kapiteln wurde die Entwicklung und Optimierung eines Fertigungsprozesses für tintenstrahlgedruckte Perowskit-Solarzellen präsentiert. Obwohl der Tintenstrahl Druck auch und gerade aufgrund seiner Skalierbarkeit als Fertigungsmethode ausgewählt wurde, wurden bisher nur Solarzellen mit aktiver Fläche von wenigen Quadratmillimetern präsentiert. In dem nun folgenden Kapitel steht deshalb die Skalierbarkeit des präsentierten Prozesses im Fokus. Nach einer Analyse der Ursachen für Effizienzverluste der Solarzellen bei der Aufskalierung, wird hier ein neuartiges Druckverfahren präsentiert, bei dem nicht nur Lösemittelzusammensetzung und Molarität der Tinte, sondern auch die Substrattemperatur angepasst wird. Es wird gezeigt, dass durch die Modulation dieser Parameter der Materialfluss entscheidend beeinflusst und damit die Zahl an Druckdefekten reduziert werden kann. Unter Verwendung dieses leicht modifizierten Prozesses können Wirkungsgrade bis zu 13,7% für Perowskit-Solarmodule mit einer aktiven Fläche von 4 cm² erreicht werden. Zusätzliche Kontributionen anderer Autoren werden an entsprechender Stelle benannt. Insgesamt sind die Arbeitsanteile an den verschiedenen Ergebnissen durch eine Auflistung im Anhang dokumentiert (Tabelle 9.3).

6.1. Motivation und Zielsetzung

Soll Photovoltaik für die großflächige Erzeugung von elektrischer Energie, wie zum Beispiel in der BIPV vorgesehen, genutzt werden, so ist klar, dass die aktive Fläche einer einzelnen Solarzelle beziehungsweise eines einzelnen Solarmoduls möglichst groß sein muss, um Kosten für die Verschaltung und Montage möglichst klein zu halten. Ob es eine Wahlmöglichkeit in der Größe gibt, bestimmt für viele Kunden gerade in der BIPV die Entscheidung für oder gegen den Kauf einer Solarzelle (vergleiche Abschnitt 7.1).²²⁹ Für Perowskit-Solarzellen können, wie schon oft erwähnt und auch in dieser Arbeit bereits präsentiert, äußerst hohe Wirkungsgrade auf kleiner Fläche erreicht werden.¹⁶ Die Skalierbarkeit einzelner Solarzellen oder -module stellt aber nach Meinung vieler nach wie vor eine der größten, wenn nicht sogar die größte Herausforderung für diese aufstrebende Photovoltaik-Technologie dar.^{19,40,110,230,231} Betrachtet man den Stand der Wissenschaft und Industrie bei Beginn der eigenen Arbeit zur Aufskalierung Mitte 2019, so wird deutlich dass mit der Vergrößerung der aktiven Fläche unabhängig vom gewählten Fertigungsprozess eine erheblich Reduktion des Wirkungsgrades der Perowskit-Solarzellen und -Solarmodule einhergeht (Abbildung 6.1).⁴⁰ Häufig wird die relative Reduktion des Wirkungsgrades in %_{rel} im Verhältnis zur Zunahme um das 10-fache der Fläche (dec) betrachtet.¹¹⁰ Betrachtet man die Rekordwirkungsgrade für Perowskit-Solarzellen und -Solarmodule in Abhängigkeit von der aktiven Fläche, kann die mit der Aufskalierung einhergehende Reduktion des Wirkungsgrads auf circa 12,5%_{rel/dec} abgeschätzt werden.^{16,40,211,232,233} Dieser Wert wird über die zwei Datenpunkte mit maximalen Wirkungsgrad pro Fläche bestimmt und stellt daher die minimal erreichbare Reduktion des Wirkungsgrades dar. Der Tintenstrahl Druck ist in der Theorie eine quasi frei skalierbare Abscheidemethode für Materialien. Dennoch ist auch bei der Fertigung von (teilweise) tintenstrahlgedruckter Perowskit-Photovoltaik diese Reduktion im Wirkungsgrad zu beobachten. Die nach bestem

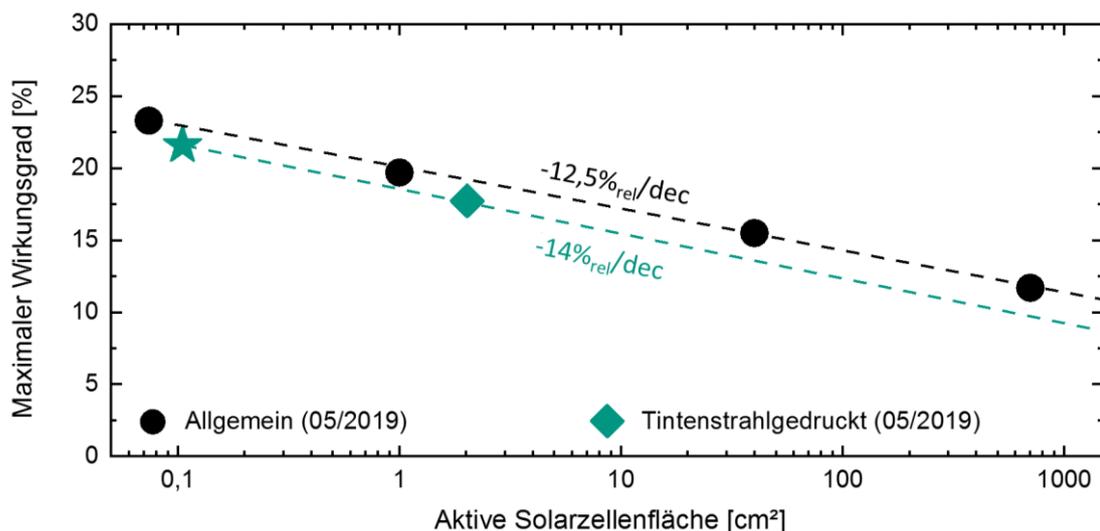


Abbildung 6.1 Übersicht über die für verschiedene Größenskalen erreichten Rekordwirkungsgrade für Perowskit-Solarzellen und -Solarmodule unabhängig von der Fertigungsmethode (Allgemein) zum Stand Mai 2019 (schwarz).^{16,40,211,232,233} Zusätzlich sind die erreichten Rekordwirkungsgrade für tintenstrahlgedruckte Solarzellen und -Solarmodule zum Stand Mai 2019 gezeigt (grün).^{40,208} Das Ergebnis der in Kapitel 3.2.5 präsentierten eigenen Arbeit ist als Stern dargestellt. Für beide Datensätze ist die minimale Reduktion des Wirkungsgrades bestimmt und eingezeichnet.

Wissen bis Mitte 2019 größten Perowskit-Solarzellen mit tintenstrahlgedruckten Absorber wurden von Li *et al.* präsentiert.^{40,208} Dabei konnte eine Wirkungsgrad von 17,74% auf einer Fläche von 2,02 cm² nachgewiesen werden. Im Vergleich zu dem in Kapitel 3.2.5 präsentierten höchstem Wirkungsgrad auf kleiner Fläche (0,105 cm²) entspricht das einer relativen Abnahme von lediglich 18% bei einer Vergrößerung der Fläche um einen Faktor von fast 40. Dies entspricht einer Reduktion von etwa 14%_{rel/dec}. Trotz dieser guten Ergebnisse stellt sich die Frage, wie diese Verluste überhaupt zu begründen sind und warum bis zu diesem Zeitpunkt keine tintenstrahlgedruckten Perowskit-Solarzellen oder -module mit noch größerer aktiver Fläche präsentiert worden sind. In dem folgenden Kapitel soll versucht werden diese Fragen zu beantworten. Da gleichzeitig noch keine Ergebnisse bezüglich der Skalierbarkeit von möglichst vollständig tintenstrahlgedruckter Perowskit-Photovoltaik veröffentlicht wurden, sollen die Skalierbarkeit des in Kapitel 5 vorgestellten Fertigungsprozesses demonstriert und wenn nötig optimiert werden. Die wissenschaftliche Zielsetzung für dieses Kapitel lässt sich deshalb anhand folgender konkreter Teilziele zusammenfassen:

- 6-I. Identifikation der Probleme die bei der Aufskalierung von tintenstrahlgedruckter Perowskit-Photovoltaik auftreten können

- 6-II. Demonstration der Skalierbarkeit des für kleine Flächen optimierten Fertigungsprozesses für Perowskit-Solarzellen mit tintenstrahlgedruckten Aktivschichten (Ladungsträgertransportschichten und Absorber) auf Solarzellen oder -modulen mit einer aktiven Fläche größer als das bisherige Maximum für teilweise tintenstrahlgedruckte Perowskit-Photovoltaik von 2 cm²

- 6-III. Limitierung der Reduktion des Wirkungsgrades bei der Aufskalierung auf das bisherige Optimum von 14%_{rel/dec}

6.2. Aufskalierung ohne Änderung der Prozessparameter

Der in den Kapiteln 3.2.5 und 5 präsentierte optimierte Fertigungsprozess für teilweise beziehungsweise möglichst vollständig tintenstrahlgedruckte Perowskit-Solarzellen ist mit dem Ziel der freien Skalierbarkeit entwickelt worden. Bisher wurden jedoch lediglich Ergebnisse zu Solarzellen nach dem standardisierten Layout mit einer aktiven Fläche von $10,5 \text{ mm}^2$ präsentiert. Zum Nachweis der Skalierbarkeit wurden deshalb zusätzlich Perowskit-Solarzellen mit einer aktiven Fläche von etwa 1 cm^2 gefertigt. Zunächst soll hier die Architektur, bei der lediglich der Absorber tintenstrahlgedruckt ist, betrachtet werden. Der aus Strom-Spannungsmessungen in Vorwärts- und Rückwärtsrichtung gemittelte Wirkungsgrad der besten aufskalierten Solarzelle ist hier auf 10,4% beschränkt. Dies ist weit entfernt von den erreichten Rekordwirkungsgraden (19,9%), der besten in derselben Charge gefertigten kleinflächigen Referenzsolarzelle (17,3%) und dem statistischen Mittel über viel Substrate (16,3%) für diesen Prozess. Der Unterschied im Wirkungsgrad ist dabei hauptsächlich auf eine Reduktion der erreichten Stromdichte und des Füllfaktors zurückzuführen (Abbildung 6.2a). Der Grund dafür sind vermutlich in erster Linie elektrische Verluste aufgrund des verwendeten nicht-optimierten Solarzellen-Layouts mit teilweise gekratzten Elektroden (Abbildung 6.2b). Auch für den in Kapitel 5 präsentierten Prozess wurde die Skalierbarkeit getestet. Hier ergibt sich ein ähnliches Bild, wobei die 1 cm^2 großen Solarzellen aufgrund einer leicht angepassten Elektrodenstruktur hier mit 12,3% einen leicht höheren maximalen Wirkungsgrad haben. Hier ist die Differenz zum Wirkungsgrad der besten in der gleichen Charge gefertigten Referenzsolarzelle mit einer aktiven Fläche von $10,5 \text{ mm}^2$ von 15,3% deutlich kleiner, doch nicht vernachlässigbar. Ein Anhaltspunkt für das Zustandekommen dieser Differenz liefert die Analyse der Morphologie des gedruckten Perowskit-Absorber. In WLI-Messungen (vergleiche Abschnitt 3.2.3.2) sind bei manchen Proben klar drei verschiedene Druckdefektarten zu

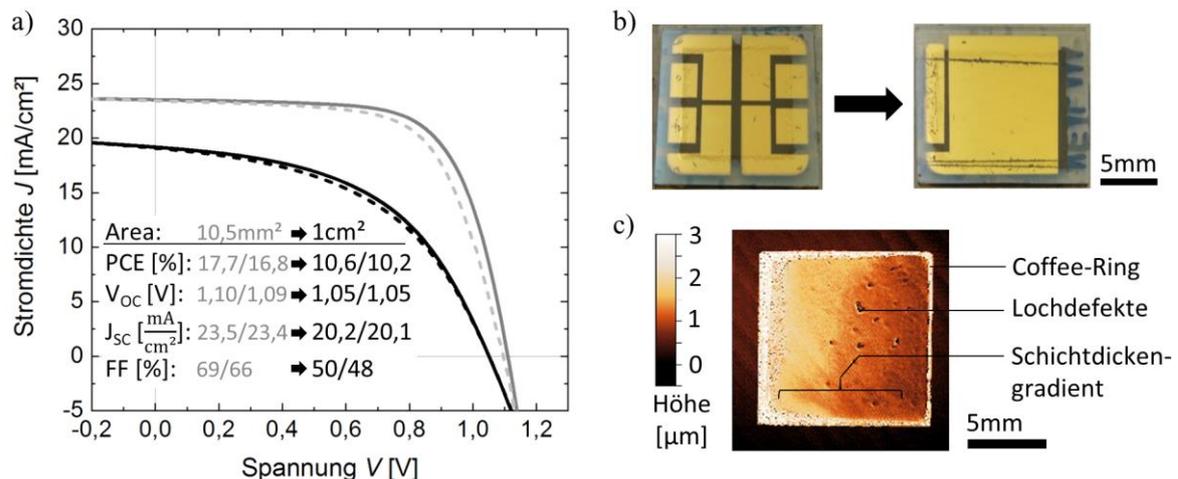


Abbildung 6.2 a) Strom-Spannungskennlinie gemessen in Rückwärts- und Vorwärtsrichtung (gestrichelt) und daraus ermittelte photovoltaische Kenngrößen für die beste Referenzsolarzelle mit $10,5 \text{ mm}^2$ aktiver Fläche (grau) und die beste aufskalierte Solarzelle mit 1 cm^2 aktiver Fläche (schwarz) aus der gleichen Charge. Beide Solarzellen folgen der in Kapitel 3.2.5 vorgestellten Architektur mit tintenstrahlgedrucktem Absorber. b) Fotografie von Referenzsolarzelle (links) und der aufskalierten Solarzelle (rechts) mit den verschiedenen Elektroden-Layouts. c) Mit dem WLI aufgenommene Höhenprofilkarte einer tintenstrahlgedruckten Perowskit-Schichten zur Identifikation von möglichen Druckdefekten.

identifizieren, die Einfluss auf das elektrische Verhalten der Solarzelle haben können (Abbildung 6.2c): Zum einen ist ein *Coffee-Ring*-Effekt zu erkennen. Dessen Auftreten wurde bereits in den Abschnitten 4.5.1 beziehungsweise 5.3 dokumentiert. Ein *Coffee-Ring*-Effekt *per se*, hat im Normalfall keinen Einfluss auf das elektrische Verhalten der Solarzelle, wenn er sich der Rand außerhalb der aktiven Fläche befindet und der Rest der Schicht möglichst homogen ist. Befindet sich dieser *Coffee-Ring* jedoch wie im aufskalierten Layout teilweise in der aktiven Fläche, gibt es entsprechend Bereiche der Solarzelle mit sehr viel dickerem Absorber und entsprechend reduziertem Wirkungsgrad. Ein zweiter beobachtbarer Druckdefekt ist das Auftreten von Lochdefekten im Absorber. Diese entstehen meist aus ein Kombination von leichten lokalen Verunreinigungen des Substrats, zum Beispiel durch Staub, und entsprechender Entnetzung der Tinte. Durch Lochdefekte können Kurzschlüsse in der Solarzelle entstehen, die den Shunt-Widerstand und damit den Füllfaktor der Solarzelle senken. Zuletzt ist auch ein Schichtdickengradient über den Verlauf der gedruckten Fläche erkennbar. Dieser verläuft in x-Druckrichtung, wobei die Schichtdicke mit dem Fortlauf einzelner Druckbahnen (y-Richtung) abnimmt. Der Gradient kann wahrscheinlich durch ein Zusammenspiel des unterschiedlichen Zeitpunkts der Abscheidung, der bereits beginnende Trocknung der ersten Bahnen und dem Zusammenlaufen von abgeschiedenen Tropfen erklärt werden. Durch den Gradienten kommt es wie auch durch den *Coffee-Ring*-Effekt zu Regionen der mit nicht-optimaler Absorberschichtdicke. Gleichzeitig fördert eine durch den Gradienten dünnere Schichtdicke die Bildung von Lochdefekten.

Obwohl all diese Defekte auch bei den Referenzsolarzellen mit kleinerer Fläche auftreten, sind sie jedoch nicht unbedingt relevant für das elektrische Verhalten, da sie entweder generell außerhalb der definierten aktiven Fläche liegen (*Coffee-Ring*) oder zumindest mit höherer Wahrscheinlichkeit nicht darin liegen. Ein Lochdefekt außerhalb der aktiven Fläche trägt so zum Beispiel nicht zur Reduktion des Wirkungsgrades bei. Bei dem hier verwendeten Layout für die aufskalierte Solarzelle liegen alle Defekte jedoch automatisch innerhalb der aktiven Fläche. Diese Theorie wird durch den Vergleich mit dem statistischen Durchschnitt des Wirkungsgrades über die Referenzsolarzellen der gesamten Charge bestätigt. Wird die Position der Lochdefekte als zufällig angenommen, so sollte ihr Einfluss auch im statistischen Durchschnitt für die Referenz-Solarzellen zu erkennen sein. Tatsächlich ist der durchschnittliche Wirkungsgrad der Referenzsolarzellen für die Solarzellen mit der möglichst vollständig tintenstrahlgedruckten Architektur mit 12,9% deutlich näher an dem für die 1 cm² große Solarzelle bestimmten maximalen Wirkungsgrad von 12,3%.

Damit kann die Reduktion des Wirkungsgrades bei der Aufskalierung aller Wahrscheinlichkeit auf eine nicht-optimierte Elektrodenstruktur und das Auftreten von Druckdefekten zurückgeführt werden. In den folgenden Abschnitten soll versucht werden, die Reduktion des Wirkungsgrades durch die Verwendung eines verbesserten Fertigungslayouts und die Minimierung von Druckeffekten zu begrenzen.

6.3. Tintenstrahldruck bei Modulation von Temperatur, Lösemittelzusammensetzung und Molarität

Um die Homogenität einer tintenstrahlgedruckten Schicht zu erhöhen, muss die Trocknung der dafür verdruckten Tinte mitsamt den vorherrschenden Mikroströmungen und dem damit verbundenen Materialfluss im Flüssigkeitsfilm kontrolliert werden. Wie in Abschnitt 2.3.7 eingeführt sind hier zwei grundsätzliche Mikroströmungen zu unterscheiden: Zum einen die Strömung zur Kontaktlinie des Flüssigkeitsfilms die zur Ausbildung des *Coffee-Rings* führt und zum anderen der zirkulare Marangoni-Fluss, der dem entgegen wirkt. Da im vorhergehenden Abschnitt der *Coffee-Ring* als eines der Probleme identifiziert werden konnte, soll versucht werden den Marangoni-Fluss im Flüssigkeitsfilm zu verstärken. Da dadurch mehr Material zum Zentrum der gedruckten Fläche transportiert wird, könnte damit eventuell auch das Problem der Lochdefekte reduziert werden.

Der Marangoni-Fluss wird durch einen Gradienten in der Oberflächenspannung des Flüssigkeitsfilms erzeugt (vergleiche Abschnitt 2.3.7). Eine Möglichkeit eine solchen Gradienten zu erzeugen ist die Kombination unterschiedlicher Lösemittel, wie in der Literatur beschrieben^{90,91} und in Abschnitt 4.4.4 demonstriert. Nach Gleichung (2.36) ist die Temperatur des Flüssigkeitsfilms eine weitere entscheidende Größe, die die Stärke des Marangoni-Flusses bestimmen. Der Einfluss der Temperatur des Flüssigkeitsfilms beziehungsweise des Substrats auf die Morphologie der getrockneten Schicht wurde teilweise bereits in verschiedenen Studien untersucht. Für die Abscheidung von Perowskit-Schichten werden häufig erhöhte Temperaturen um 50°C genutzt, um die die Benetzung der Tinte durch Verringerung der Viskosität zu verbessern und die Kristallisation zu kontrollieren (vergleiche Abschnitt 2.3.8).^{68,127,208,234} Der Einfluss von Temperaturen niedriger der Raumtemperatur wurde hingegen bisher nur für die Herstellung von Perowskit-Einzelkristallen auf einer Silizium-Oberfläche untersucht, nicht aber für die die Fertigung von multikristallinen Schichten.^{68,235} Aus Studien zum Druck organischer Materialien ist jedoch bekannt, dass niedrige Temperaturen zu einer starken Zunahme des Marangoni-Flusses führen können.^{236,237} Gleichzeitig könnten niedrige Temperaturen durch die verlangsamte Trocknung zu einem geringeren Schichtdickengradienten führen und somit einen weiteren Druckdefekt minimieren. Ein dritter Parameter der nach Gleichung (2.36) starken Einfluss auf die Stärke des Marangoni-Flusses hat ist die Dichte der verwendeten Tinte. Bei gegebener Lösemittelzusammensetzung kann die Dichte des gedruckten Flüssigkeitsfilms über die Molarität der Tinte kontrolliert werden. Im Folgenden soll versucht werden durch Variation dieser drei Parameter – Lösemittelzusammensetzung, Temperatur und Molarität – die Homogenität der gedruckten Perowskit-Schicht zu erhöhen, Druckdefekte zu minimieren und damit den Wirkungsgrad von aufskalierten Solarzellen zu verbessern.

Zunächst soll die Abhängigkeit der Schichtmorphologie von der Temperatur und Lösemittelzusammensetzung bei der optimierten Molarität von 0,75 M (siehe Abschnitt 4.8), im zweiten Schritt bei einer erhöhten Molarität von 1,3M betrachtet werden. Da hier wie zuvor motiviert hauptsächlich der Einfluss niedriger Temperatur untersucht werden soll, wird die Temperatur durch ein zusätzliches Peltier-Element auf dem Drucktisch zwischen 28°C, 24°C (normale Drucktischtemperatur), 19°C, 16°C und 13°C variiert. Noch niedrigere Temperaturen sind mit dem gewählten Versuchsaufbau nicht zu erreichen. Um die Substrat- und damit Flüssigkeitsfilmtemperatur auch während der Vakuumtrocknung

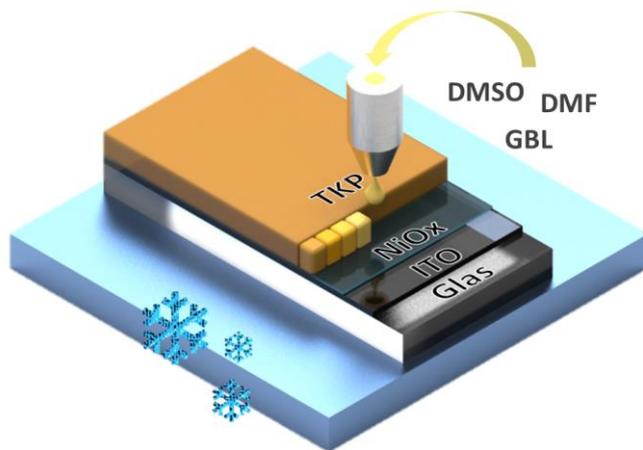


Abbildung 6.3 Schematische Darstellung des Temperatur- und Lösemittel-modulierten Druckprozesses: Über ein Peltier-Element wird die Temperatur einer Aluminiumplatte (blau), die als Substratunterlage dient, angepasst. Das Verhältnis der Lösemittel (DMSO, DMF und GBL) wird bei Formulierung der Tinte angepasst.

Tabelle 6.1 Übersicht über die gewählten Parameter für Substrattemperatur und Lösemittelverhältnis für die Experimentreihe. Getestet werden alle möglichen Kombinationen dieser Parameter bei jeweils fester Molarität.

| Substrattemperatur [°C] | Relatives Verhältnis DMSO:DMF |
|----------------------------|-------------------------------------|
| 28 | 0:100 |
| 24 | 20:80 |
| 19 | 40:60 |
| 16 | 60:40 |
| 13 | 80:20 |
| | 100:0 |

nach dem Druck möglichst konstant zu halten, liegt eine zusätzliche Aluminium-Platte zwischen Substrat und Peltier-Element, mit der das Substrat zusammen in die Vakuumkammer transferiert wird (Abbildung 6.3). Um den Einfluss der Lösemittelzusammensetzung zu testen, werden sechs verschieden TKP-Tinten angesetzt. Die Perowskit-Präkursormaterialien werden im gleichen Verhältnis wie zuvor abgewogen (Abschnitt 4.8). Das Verhältnis der verwendeten Lösemittel wird variiert. Dabei wird zur Begrenzung der Parameter der Anteil an GBL auf 45% (Volumenanteil) fixiert. Die verbleibenden 55% werden mit einer Mischung von DMSO und DMF im Verhältnis 0:100, 20:80, 40:60, 60:40, 80:20, 100:0 aufgefüllt (siehe Tabelle 6.1). Die Wahl dieser Parameter erklärt sich unter anderem durch die Wahl der Temperaturparameter: Aufgrund des hohen Schmelz- beziehungsweise Gefrierpunktes von DMSO von 16°C könnte es beim Druck bei niedrigen Temperaturen entsprechend zu starken Änderungen der Druckbarkeit oder Trocknung kommen. Diese müsste je nach DMSO zu DMF-Verhältnis unterschiedlich ausfallen.

Der Einfluss der gewählten Parameter auf die Materialverteilung während der Trocknung und damit auf die Morphologie der getrockneten Schicht wird über mit dem WLI aufgenommene Höhenprofilkarten (siehe Abschnitt 3.2.3.2) von Referenzschichten gemessen. Gleichzeitig wird der Wirkungsgrad der nach dem in Kapitel 5 vorgestellten optimierten Prozess fertig gestellten Solarzellen bestimmt. Dabei wird ausgenutzt, dass im standardmäßig gewählte Solarzellenlayout durch die Elektrodenstruktur vier unabhängige Solarzellen innerhalb der mit Perowskit bedruckten Fläche definiert werden (siehe Abschnitt 3.1.2). Durch den Vergleich der Ausrichtung des Substrats während des Drucks und während der Messung der einzelnen Strom-Spannungskennlinien, kann der bestimmte Wirkungsgrad mit der Position innerhalb der bedruckten Fläche verknüpft werden. Für die Darstellung der Wirkungsgrade wird an dieser Stelle kein Box-Diagramm, sondern eine Matrix verwendet. Hier werden pro Parametersatz die Wirkungsgrade der vier Solarzellen

einer Probe gezeigt. Dabei wird aus einer Stichprobe von drei Proben pro Parameter jeweils die mit dem höchsten durchschnittlichen Wirkungsgrad der vier individuellen Solarzellen gewählt. In der Matrix wird die Ausrichtung der Messwerte zur besseren Vergleichbarkeit an die Ausrichtung der Höhenprofilkarten angepasst.

Für den Tintenstrahl Druck der Perowskit-Tinte mit Molarität von 0,75 M lassen sich starke Einflüsse von Lösemittelverhältnis DMSO:DMF und der Substrattemperatur auf die Materialverteilung in der Höhenprofilkarte erkennen (Abbildung 6.4a). Dabei sind unterschiedliche Tendenzen zu erkennen: (I.1) Unabhängig vom gewählten Lösemittelverhältnis nimmt der Anteil an Material im Zentrum der Druckfläche mit sinkenden Substrattemperaturen zu. (I.2) Im Umkehrschluss treten *Coffee-Ring*-Effekte nur bei höheren Drucktemperaturen von 28°C und 24°C (vereinzelt auch noch 19°C) auf. (I.3) Entsprechend sind vor allem bei hohen Temperaturen Lochdefekte in der dadurch im Zentrum dünneren gedruckten Schicht zu erkennen. (I.4) Die Effekte (I.1) - (I.3) sind stärker bei niedrigen DMSO-Anteilen von 0% und 20% ausgeprägt. (I.5) Auch mit steigendem DMSO-Anteil nimmt der Anteil an Material im Zentrum der Druckfläche leicht zu. (I.6) Schichtdickengradienten sind für alle Lösemittelverhältnisse zu erkennen, insbesondere bei hohen Temperaturen. (I.7) Der Gradient ist bei hohen und niedrigen Anteilen an DMSO vergleichsweise stark ausgeprägt. (I.8) Bei DMSO-Anteilen von 40% und 60% können die homogensten Materialverteilungen erreicht werden. Alle hier beschriebenen Effekte sind in dieser Tendenz reproduzierbar in unterschiedlichen Chargen zu erkennen. Sie zeigen, dass sich die Stärke des Marangoni-Flusses während des Drucks und während der Trocknung wie beabsichtigt durch Änderung der Lösemittelzusammensetzung und Substrattemperatur regulieren lässt.

Durch die Messung der Wirkungsgrade von fertig gestellten Solarzellen der gleichen Charge soll der Einfluss von Lösemittelzusammensetzung und Substrattemperatur auf das elektrische Verhalten der Solarzelle ermittelt werden. Um den potentiellen Einfluss der WLI-Messung selbst auf die fertige Solarzelle zu berücksichtigen wurden unterschiedliche Proben für die beiden Messungen verwendet. In der Matrix der Wirkungsgrade (Abbildung 6.4b) lässt sich eine starke Abhängigkeit von den gewählten Parametern erkennen: Für niedrige DMSO-Anteile (0%, 20%) sind die Wirkungsgrade aller Solarzellen pro Substrat niedrig. Die begrenzenden Kenngrößen sind dabei die Kurzschlussstromdichte und der Füllfaktor (vergleiche Abbildung 9.2 im Anhang). Dies kann durch hohe Serienwiderstände aufgrund der durch den besonders starken Marangoni-Fluss hohen Schichtdicken bei niedrigen Temperaturen und niedrige Shunt-Widerstände durch Lochdefekte bei hohen Temperaturen erklärt werden (vergleiche Beobachtung (I.1) - (I.4)). Die Zahl der Lochdefekt ist dabei für niedrige DMSO-Anteile und hohe Temperaturen teilweise so hoch, dass über eine Stichprobe von drei Substrate keine funktionierende Solarzelle gefertigt werden konnte. Der Füllfaktor und damit der Wirkungsgrad sinkt auch für hohe DMSO-Anteile wieder. Dies kann durch einen erhöhten Serienwiderstand infolge der hohen Schichtdicke erklärt werden (vergleiche (I.5)). Für DMSO-Anteile von 40% und insbesondere 60% können mit bis zu 14,3% die höchsten Wirkungsgrade erreicht werden. Dies bestätigt die in den Abschnitten 4.4.4 und 5.3 beschriebenen Optimierung der Tintenformulierung mit Hinsicht auf Trocknung und resultierender Schichtdicke. Auf einem einzelnen Substrat sind jedoch teilweise große Variationen zwischen den einzelnen Solarzellen zu erkennen. Dies ist auf die im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Druckdefekte zurückzuführen. Ein Beispiel dafür ist der Einfluss des

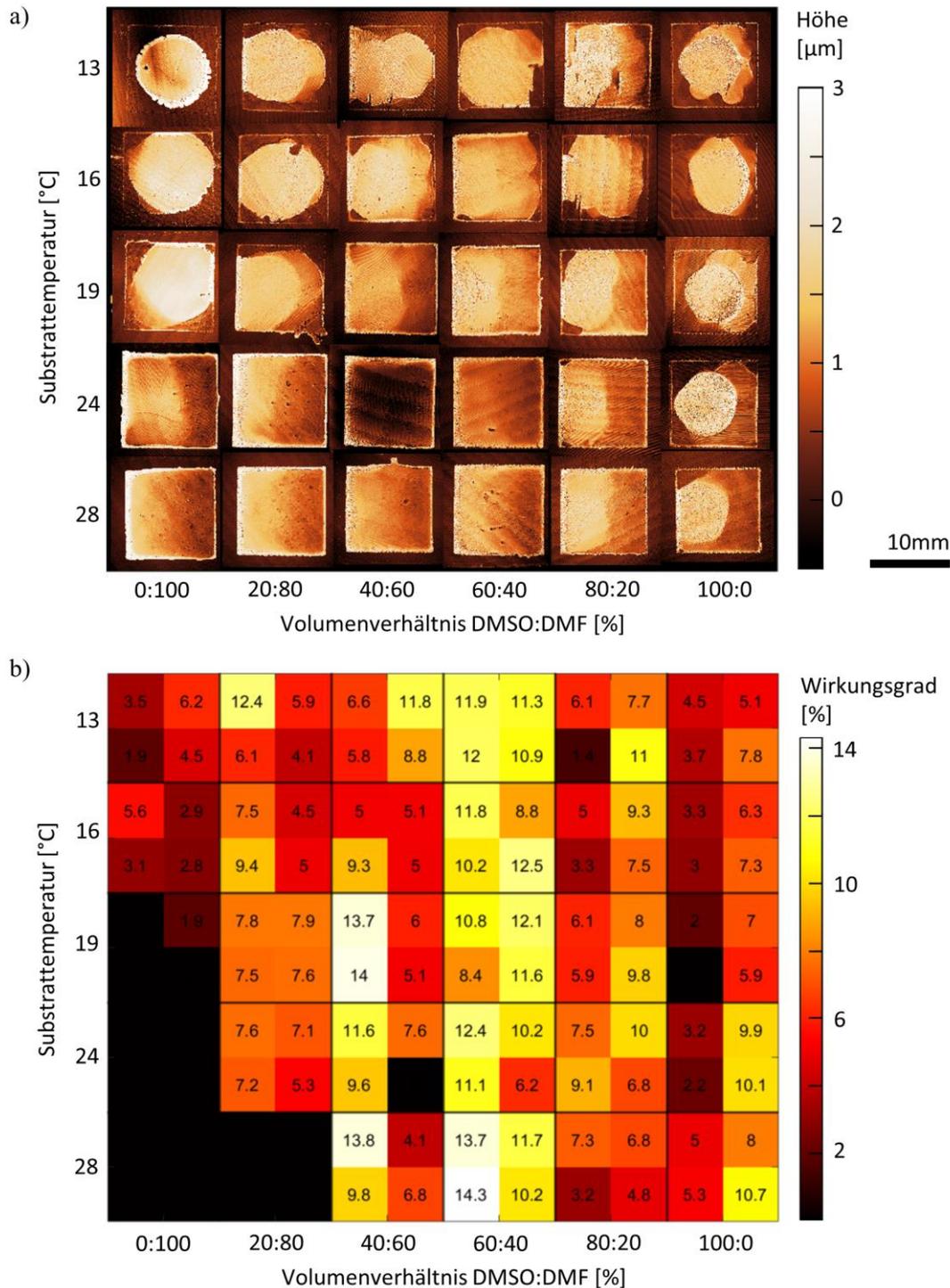


Abbildung 6.4 a) Mit einem WLI aufgenommene Höhenprofilkarte verschiedener tintenstrahlgedruckter Perowskit-Schichten in Abhängigkeit vom Volumenverhältnis DMSO:DMF in der Tinte und der Substrattemperatur während des Drucks und der Trocknung bei eine Molarität der Tinte von 0,75 M. Der Anteil von GBL als zusätzlichem Lösemittel in der Tinte wird auf 45% des Volumenanteils der Lösemittel festgehalten. b) Über Messung der Strom-Spannungskennlinie bestimmte Wirkungsgrade von tintenstrahlgedruckten Perowskit-Solarzellen in Abhängigkeit der oben aufgeführten Parameter. Pro Substrat sind vier Wirkungsgrade entsprechend der vier individuellen Solarzellen gegeben. Angegeben ist jeweils der Wirkungsgrad als Durchschnitt aus Vorwärts- und Rückwärtsmessung. Gemessene Solarzellen wurden in der gleichen Charge und mit gleichem Parametern wie die in (a) gezeigten Schichten gefertigt, es handelt sich jedoch nicht um dieselben Proben.

Schichtdickengradienten, der insbesondere bei einem DMSO-Anteil von 40% durch einen starken Unterschied des Wirkungsgrads von Solarzellen der linken und rechten Seite des Substrats zeigt. Insgesamt lässt sich festhalten, dass mit der Änderung der Lösemittelzusammensetzung und Substrattemperatur der Materialfluss während Druck und Trocknung zwar signifikant beeinflusst werden kann, dies aber nicht ausreicht, um die Druckdefekte zu umgehen. Unter Festsetzung aller anderen Druckparameter sind Lösemittelzusammensetzung und Substrattemperatur hier bereits optimiert.

Wie einleitend erwähnt ist die Molarität eine weitere Größe, die Einfluss auf den Marangoni-Fluss und damit die Materialverteilung während Druck und Trocknung hat. Die oben beschriebene Experimentreihe soll mit einer erhöhten Molarität von 1,3 M wiederholt werden. Die Parameterauswahl für Lösemittelzusammensetzung und Temperatur bleiben unverändert (vergleiche Tabelle 6.1). Auch Messung und Darstellung der Höhenprofile und Wirkungsgrade erfolgt unverändert. In den gemessenen Höhenprofilkarten sind auch beim Druck mit der höher molaren Tinte klare Unterschiede in der Materialverteilung zu erkennen (Abbildung 6.5a). Im Vergleich der Materialverteilung und den zugrundeliegenden Parametern sind erneut Tendenzen zu erkennen: (II.1) Wie zuvor nimmt unabhängig vom gewählten Lösemittelverhältnis der Anteil an Material im Zentrum der Druckfläche mit sinkenden Substrattemperaturen zu. (II.2) Im Umkehrschluss treten *Coffee-Ring*-Effekte erneut bei höheren Drucktemperaturen von 28°C, 24°C und diesmal vermehrt auch 19°C auf. (II.3) Weiterhin sind gerade bei hohen Temperaturen Lochdefekte in der dadurch im Zentrum dünneren gedruckten Schicht zu erkennen. Beim Druck mit der höher molaren Tinte sind die absoluten Schichtdicken dicker. Insgesamt ist die Zahl der Lochdefekte dadurch deutlich reduziert. (II.4) Die Effekte (II.1) - (II.3) sind auch hier stärker bei niedrigen DMSO-Anteilen von 0% und 20% ausgeprägt. (II.5) Bei niedrigem DMSO-Anteilen kommt es teilweise (insbesondere bei hohen Temperaturen) zur Übernetzung der Tinte auf dem Substrat. Für höhere DMSO-Anteile kommt es eher zur beabsichtigten Benetzung und der Anteil an Material im Zentrum der Druckfläche nimmt leicht zu. (II.6) Schichtdickengradienten sind relativ zur absoluten Schichtdicke weniger ausgeprägt. (II.7) Bei hohen DMSO-Anteilen von 80% und 100% können die über eine große Fläche homogensten Materialverteilungen erreicht werden. Dies ist signifikant anders als beim Druck mit der niedrig molaren Tinte. Alle hier beschriebenen Effekte sind in dieser Tendenz reproduzierbar in unterschiedlichen Chargen zu erkennen. Damit wird deutlich, dass sich die Stärke des Marangoni-Flusses während des Drucks und während der Trocknung auch für die Tinte mit höherer Molarität wie beabsichtigt durch Änderung der Lösemittelzusammensetzung und Substrattemperatur regulieren lässt. Obwohl die Tendenzen teilweise vergleichbar zu denen der ersten Versuchsreihe sind, ist ihre Ausprägung unterschiedlich.

Erneut soll versucht werden die durch die Höhenprofilkarten bestimmte Materialverteilung und den Wirkungsgrad der mit gleichen Parametern gefertigten Solarzellen zu korrelieren (Abbildung 6.5b). Wie beim Druck mit der niedriger molaren Tinte sind die Wirkungsgrade aller Solarzellen auch beim Druck mit der höher molaren Tinte bei niedrige DMSO-Anteile (0%, 20%) vergleichsweise gering. Die begrenzenden Kenngrößen sind dabei abermals der Füllfaktor und die Kurzschlussstromdichte (vergleiche Anhang Abbildung 9.3), was auch hier durch hohe Serien- und Shunt-Widerstände erklärt werden kann (vergleiche Beobachtung (II.1) - (II.4)). Durch die geringere Zahl an Lochdefekten (siehe (II.3)) gibt es hier jedoch keine Substrate ohne funktionierende Solarzellen. Der Einfluss des

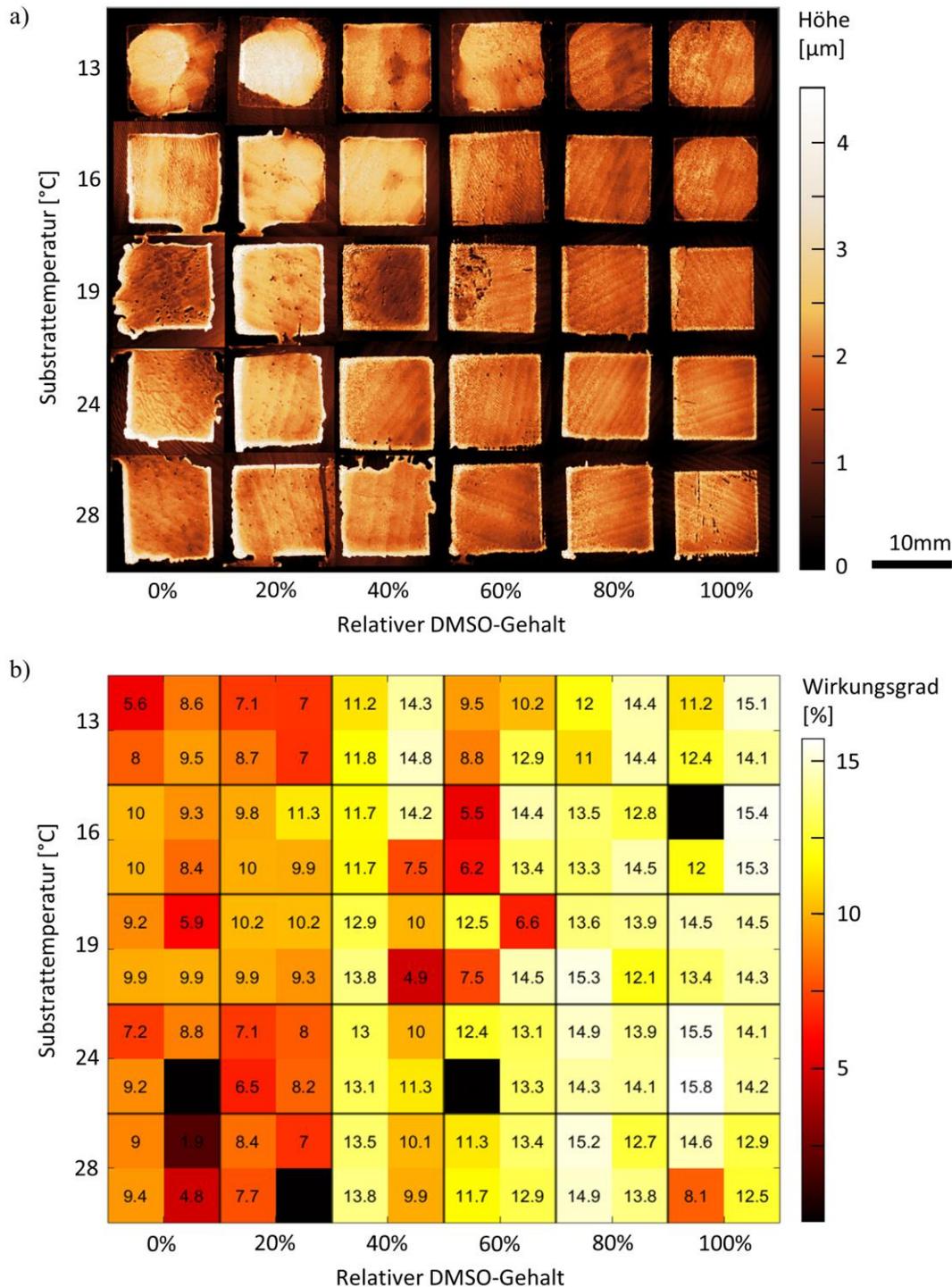


Abbildung 6.5 a) Mit einem WLI aufgenommene Höhenprofilkarte verschiedener tintenstrahlgedruckter Perowskit-Schichten in Abhängigkeit vom Volumenverhältnis DMSO:DMF in der Tinte und der Substrattemperatur während des Drucks und der Trocknung bei eine Molarität der Tinte von 1,3 M. Der Anteil von GBL als zusätzlichem Lösemittel in der Tinte wird auf 45% des Volumenanteils der Lösemittel festgehalten. b) Über Messung der Strom-Spannungskennlinie bestimmte Wirkungsgrade von tintenstrahlgedruckten Perowskit-Solarzellen in Abhängigkeit der oben aufgeführten Parameter. Pro Substrat sind vier Wirkungsgrade entsprechend der vier individuellen Solarzellen gegeben. Angegeben ist jeweils der Wirkungsgrad als Durchschnitt aus Vorwärts- und Rückwärtsmessung. Gemessene Solarzellen wurden in der gleichen Charge und mit gleichem Parametern wie die in (a) gezeigten Schichten gefertigt, es handelt sich jedoch nicht um dieselben Proben.

Schichtdickengradienten auf den Wirkungsgrad der fertiggestellten Solarzellen ist erneut insbesondere bei mit 40%igem und 60%igem DMSO-Anteil zu erkennen. Ein signifikanter Unterschied zur vorherigen Versuchsreihe ist, dass das Optimum des Wirkungsgrades der Solarzellen bei anderen Parametern zu finden ist. Statt bei einem DMSO zu DMF Verhältnis von 60:40 und Temperaturen von 24°C oder 28°C, ist das Optimum zu höheren DMSO-Anteilen verschoben und leicht niedrigeren Temperaturen verschoben. Für DMSO-Anteile von 100% und Temperaturen von 24°C lassen sich maximale Wirkungsgrade von 15,8% erzielen. Dies ist besonders bemerkenswert, da die für den Druck der Perowskit-Schicht benutzte Tinte hier somit kein gesundheitsschädliches DMF enthält, sondern nur aus GBL und DMSO zusammengesetzt sind. Diese beiden Lösemittel sind für den Menschen deutlich weniger giftig. Ein Prozess ohne DMF wäre für die großtechnische Anwendung deshalb unter Umständen von besonderem Interesse. Die homogenste Verteilung der Wirkungsgrade pro Substrat kann für hohe DMSO-Anteile (80% und 100%) und Temperaturen von 19°C und 24°C erzielt werden. Dies korreliert mit der Homogenität der Materialverteilung (vergleiche Beobachtung (II.7)). Anders als die gemessenen Höhenprofile kann die Verteilung der Wirkungsgrade über weitere Chargen entweder nicht in der Ausprägung oder nicht mit den exakt gleichen Tendenzen reproduziert werden. Gründe dafür sollen am Ende des Kapitels in Abschnitt 6.5 diskutiert werden. Dennoch ist festzuhalten, dass neben Änderung der Lösemittelzusammensetzung der Tinte und der Substrattemperatur auch die Änderung der Molarität eine starke Einflussnahme auf die Materialverteilung erlaubt.

Zu Beginn des Abschnitts wurde der niedrige Gefrierpunkt des DMSO angesprochen. Um dessen Einfluss auf den Druck und die Trocknung näher zu bestimmen, wurden zusätzliche Charakterisierungen der Tinte durchgeführt. Aus Viskositätsmessungen geht hervor, dass ein Gemisch von DMSO und GBL im Volumenverhältnis 45:55, also selbst mit 100% relativem DMSO-Anteil, nur eine leichte Änderung der Viskosität im Bereich der gewählten Temperaturparameter zeigt (Abbildung 6.6a). Die Viskosität ist für alle Temperaturen nahezu unabhängig von der Scherrate und verhält sich damit wie eine Newtonsches Fluid.

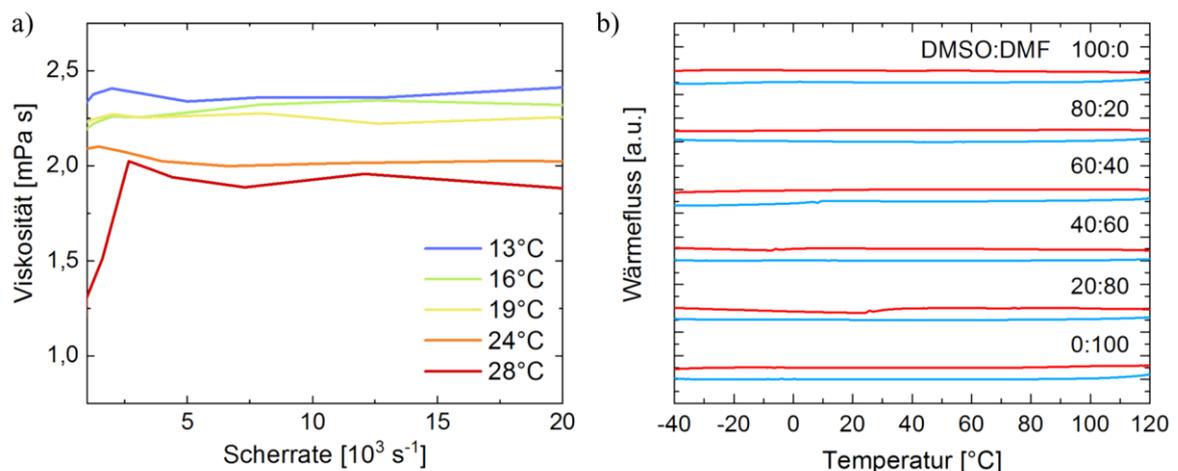


Abbildung 6.6 a) Schematische Darstellung des Temperatur-modulierten Druckprozesses: Über ein Peltier-Element wird die Temperatur einer Aluminiumplatte (blau), die als Substratunterlage dient, angepasst. b) Viskosität eines Gemisches von DMSO und GBL im Volumenverhältnis 55:45 bei verschiedenen Temperaturen. c) Differenzkalorimetriemessungen für TKP-Tinten mit verschiedenen Verhältnissen von DMSO und DMF bei festem Gehalt an GBL (45% Volumenanteil). Durchgeführt wurde die Messung von Aleksandr Perevedentsev.

Selbst bei 13°C ist die Viskosität im Durchschnitt über den Bereich der gemessenen Scherraten mit circa 2,3 mPa·s nur leicht gegenüber dem Durchschnitt bei 24°C von circa 2 mPa·s erhöht. Damit ist davon auszugehen, dass die Zugabe von GBL den Gefrierpunkt des Gemisches absenkt und kein (partielles) Einfrieren der Lösung bei den hier verwendeten Temperaturparametern zu erwarten ist. Diese Vermutung wird durch zusätzliche Differenzkalorimetriemessungen, durchgeführt von Aleksandr Perevedentsev, bestätigt. In diesen wurde der Wärmefluss von TKP-Tinten mit unterschiedlichem DMSO zu DMF Verhältnis bei festem GBL-Volumenanteil von 45% in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen (Abbildung 6.6b). Würde es zu einem Phasenübergang innerhalb der Lösung kommen so wäre dieser als sich ändernder Wärmefluss erkennbar. Anhand dieser Messungen ist davon auszugehen, dass es in dem gewählten Temperaturintervall von -40°C bis 120°C nicht zu einem Phasenübergang kommt. Damit ist ein solcher Phasenübergang auch für das sehr viel kleinere Temperaturintervall von 13°C bis 28°C, das für das Temperatur-modulierte Drucken Verwendung fand, auszuschließen. Die Änderungen des Wirkungsgrades der Solarzellen bei Änderung der Lösemittelzusammensetzung, Substrattemperatur und Molarität sind somit auf die damit verbundenen Änderungen der Mikroströmungen während der Trocknung und der entsprechenden Materialverteilung zurückzuführen.

6.4. Demonstration von effizienten tintenstrahlgedruckten Perowskit-Solarmodulen

Im vorherigen Abschnitt wurde gezeigt, dass eine Änderung der Lösemittelzusammensetzung, Substrattemperatur und Molarität der Tinte genutzt werden kann, um Druckdefekte zu minimieren. Diese Druckdefekte konnten als eines der Probleme bei der Aufskalierung des Fertigungsprozesses identifiziert werden. Als zweites Problem der Aufskalierung wurde in Abschnitt 6.2 die nicht-optimierte Elektrodenstruktur identifiziert. Für die Demonstration der Skalierbarkeit des entwickelten Fertigungsprozesses soll deshalb eine optimierte Elektrodenstruktur für Solarmodule verwendet werden. Das dafür verwendete Layout wird in Abschnitt 3.1.2 gezeigt und damit hergestellte Solarmodule ausgiebig in der Literatur charakterisiert.¹¹⁰ Auf einer Substratfläche von 9 cm² sind hier fünf einzelne Solarzellen mit einer aktiven Fläche von jeweils 0,8 cm² zu einer aktiven Fläche von insgesamt 4 cm² verschaltet.

Die mit der P1-Linie vorstrukturierten ITO-Gläser werden von David Ritzer vorbereitet. Die Fertigung von Solarmodulen nach diesem Layout erfolgt ansonsten prinzipiell wie in Kapitel 5 für Solarzellen beschrieben. Somit sind frontseitige HTL (Nickeloxid) und rückseitige ETL (PCBM und BCP) tintenstrahlgedruckt. Der Tintenstrahldruck des Absorbers erfolgt unter Variation von Lösemittelzusammensetzung, Substrattemperatur und Molarität nahe um die im vorhergehenden Abschnitt bestimmten optimalen Parameter. Die P2- und P3-Strukturierungslinien (siehe Abschnitt 3.1.2) werden vor beziehungsweise nach dem Aufbringen der Rückelektrode durch David Ritzer per Laser ins Modul geschrieben. Der höchste Wirkungsgrad können für Solarmodule, deren Absorber bei einer Molarität der Perowskit-Tinte von 1,3 M, einem DMSO zu DMF Verhältnis von 100:0 und bei einer Temperatur von 19°C gedruckt wurde, gemessen werden. In Strom-Spannungsmessungen kann dabei ein Wirkungsgrad von maximal 13,7% in Rückwärts- beziehungsweise 12,9%

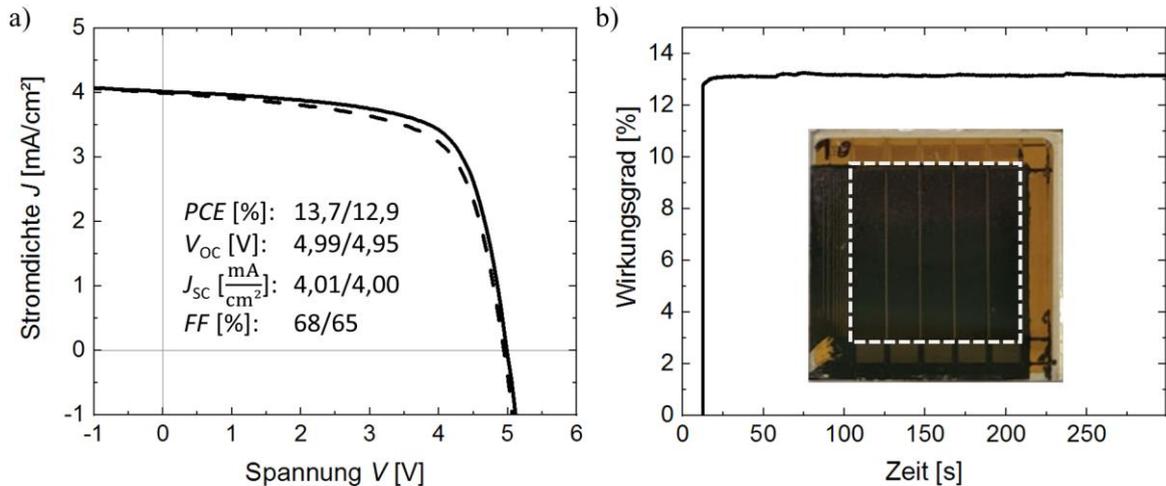


Abbildung 6.7 a) Strom-Spannungskennlinie und photovoltaische Kenngrößen des besten Solarmoduls mit aktiver Fläche von 4 cm^2 und tintenstrahlgedruckten Aktivschichten (Ladungsträgertransportschichten und Perowskit-Absorber). Der Perowskit-Absorber wurde mit einer 1,3 M Tinte, einem DMSO zu DMF Verhältnis von 100:0 und bei einer Temperatur von 19°C gedruckt. b) Zeitlicher Verlauf des mittels MPP-Tracking ermittelten kurzzeitig stabilisierten Wirkungsgrad des besten Solarmoduls. Inset: Fotografie eines gedruckten Solarmoduls mit markierter aktiver Fläche.

in Vorwärtsrichtung gemessen werden (Abbildung 6.7a). Bemerkenswert ist, dass für das Solarmodul eine offene Klemmspannung von $4,99 \text{ V}$ beziehungsweise $4,95 \text{ V}$ gemessen werden kann. Dies entspricht einer durchschnittlichen offenen Klemmspannung von 1 V für jede einzelne Solarzelle. Diese ist damit nur um etwa 2% gegenüber den besten Solarzellen mit aktiver Fläche von $10,5 \text{ mm}^2$ bei gleicher Architektur reduziert (Abschnitt 5.6). Stromdichte (entspricht etwa 20 mA/cm^2 pro einzelner Solarzelle) und Füllfaktoren sind hingegen stärker reduziert. Dies ist wahrscheinlich auf die aufgrund der höheren Molarität der Perowskit-Tinte nicht mehr für die Architektur optimierten Schichtdicke zurückzuführen. Über einen Zeitraum von fünf Minuten sind mittels MPP-Tracking kurzzeitig stabilisierte Wirkungsgrade von $13,2\%$ messbar (Abbildung 6.7b). Zieht man als Vergleich den kurzzeitig stabilisierten Wirkungsgrad für Perowskit-Solarzellen mit gleicher möglichst vollständig tintenstrahlgedruckter Architektur auf kleine Fläche heran, entspricht dies einer Reduktion um etwa 22% (siehe Kapitel 5). Berücksichtigt man den Faktor der Skalierung der Fläche von etwa 38, kann der relative Verlust auf $13\%_{\text{rel}}/\text{dec}$ bestimmt werden. Der gleiche Wert ergibt sich, wenn statt der kurzzeitig stabilisierten Wirkungsgrade Wirkungsgrade ermittelt aus einfach Strom-Spannungsmessung zur Berechnung herangezogen werden. Vergleicht man den für die Solarmodule erreichten Wirkungsgrad mit den besten Wirkungsgrade für teilweise tintenstrahlgedruckte Perowskit-Solarzellen (siehe Kapitel 3.2.5), ist der relative Verlust mit etwa $23\%_{\text{rel}}/\text{dec}$ signifikant erhöht. Eine Bewertung dieser Ergebnisse mit Hinblick auf in der Literatur publizierte Werte und die wissenschaftliche Zielsetzung soll im nachfolgenden Abschnitt erfolgen.

6.5. Zusammenfassung und Diskussion

In diesem Kapitel wurde die Skalierbarkeit der selbst entwickelten Fertigungsprozesse für tintenstrahlgedruckte Perowskit-Photovoltaik untersucht. Zunächst wurde die Aufskalierung der aktiven Fläche der Solarzelle von 10,5 mm² auf etwa 1 cm² ohne Anpassung des Prozesses versucht. Diese führt jedoch unweigerlich zu deutlichen Verlusten im erreichbaren Wirkungsgrad. Als Ursachen dafür können eine nicht-optimierte Elektrodenstruktur und Druckdefekte identifiziert und damit eine der Zielsetzungen für dieses Kapitel erreicht werden (6-I). Es konnte gezeigt werden, dass das Problem der Druckdefekte durch einen veränderten Materialfluss minimiert werden kann. Um diesen zu erreichen, findet ein modifizierter Tintenstrahl Druckprozess des Perowskit-Absorbers mit veränderter Lösemittelzusammensetzung und Molarität der Tinte und veränderter Substrattemperatur Verwendung. Für eine TKP-Tinte mit hoher Molarität von 1,3 M und hohen DMSO zu DMF Volumenverhältnissen von 80:20 oder 100:0, bei jeweils 45% Volumenanteil GBL können bei Substrattemperaturen von 19°C bis 24°C besonders homogene Materialverteilungen erreicht werden. Um die Elektrodenstruktur zu optimieren ein per Laserschreibung strukturiertes Modullayout verwendet. Für Perowskit-Solarmodule mit tintenstrahlgedruckten aktiven Schichten können mit dem modifizierten Druckprozess für den Absorber Wirkungsgrade bis zu 13,7% bei einer aktiven Fläche von 4 cm² erreicht werden. Damit konnte hier eine um etwa 100% größere aktive Fläche präsentiert werden, als zu Beginn der eigenen Arbeit zur Skalierung in der Literatur für tintenstrahlgedruckte Perowskit-Photovoltaik zu finden war. Zielsetzung 6-II, nach der eine aktive Fläche über 2 cm² angestrebt war, kann damit als klar erreicht betrachtet werden. Zieht man zur Bestimmung der Reduktion des Wirkungsgrads als Vergleichswert den besten Wirkungsgrad für teilweise tintenstrahlgedruckte Perowskit-Photovoltaik heran, ist der Verlust beim hier vorgestellten Prozess mit etwa 23%_{rel}/dec sehr hoch. Im Vergleich zum in der Einleitung motivierten bisherigen Optimum von etwa 14%_{rel}/dec ist der hier beobachtete Verlust circa 1,6-mal so groß. Zielsetzung 6-III muss in diesem Fall damit klar als nicht erreicht betrachtet werden. Zieht man als Vergleichswert den besten Wirkungsgrad für die Solarzellen mit gleicher fast vollständig tintenstrahlgedruckter Architektur heran, ist die Reduktion des Wirkungsgrades auf 13%_{rel}/dec begrenzt. In diesem Fall kann somit auch Zielsetzung 6-III erreicht werden,

Gerade im Vergleich mit aktuellen Rekordwirkungsgraden, die für verschiedene Flächen erreicht werden können, bleiben die hier erreichten Ergebnisse aber deutlich hinter dem Stand der Wissenschaft zurück (Abbildung 6.8). So konnten seit Beginn der Arbeit nicht nur neue Rekordwirkungsgrade für Solarzellen mit kleiner aktiver Fläche von 1 cm² oder weniger erreicht werden,^{52,233} sondern auch für Solarmodule mit einer Fläche von 14 cm² der Meilenstein von 20% erreicht werden.²³⁸ Obwohl in der Arbeit von Li, Z. *et al.* dafür ausschließlich Rotationsbeschichtung als Abscheidemethode Verwendung findet und der Prozess somit nicht ohne weiteres für die industrielle Fertigung adaptiert werden kann, ist der Wirkungsgrad bemerkenswert hoch und soll deshalb hier erwähnt werden. Doch nicht nur in der Forschung, sondern auch in der Industrie konnten entscheidende Fortschritte gemacht werden: Im Jahr 2020 haben die Firmen NEDO und Panasonic ein Perowskit-Solarmodul mit einer Fläche von 802 cm² und einem Wirkungsgrad von 17,9% präsentiert.^{16,239} Dies ist der höchste Wirkungsgrad der bisher für Perowskit-Photovoltaik mit einer Fläche >200 cm² erreicht werden konnte.¹⁶ Unter Berücksichtigung dieser Daten

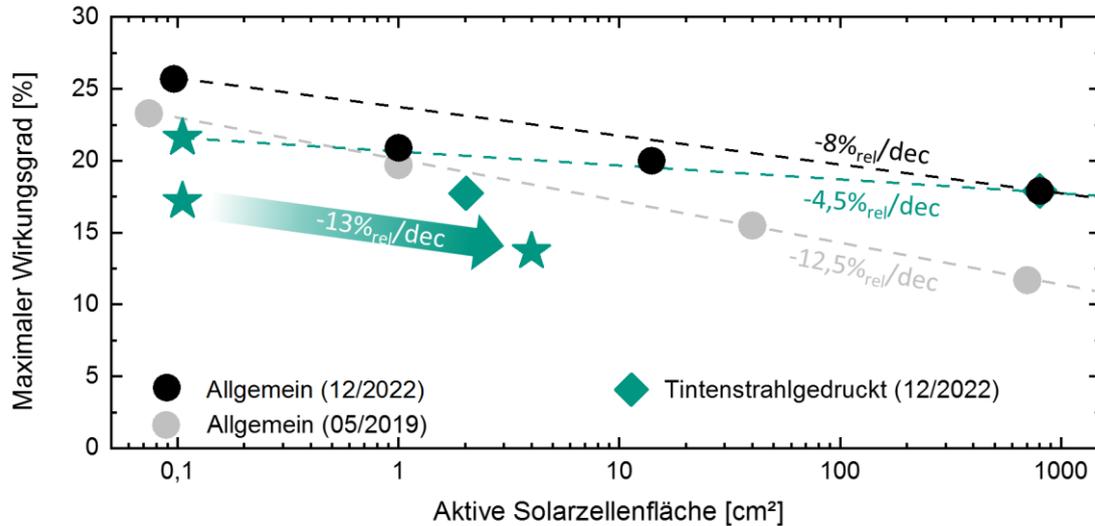


Abbildung 6.8 Übersicht über die für verschiedene Größenskalen erreichten Rekordwirkungsgrade für Perowskit-Solarzellen und -module unabhängig von der Fertigungsmethode (Allgemein) zum Stand Dezember 2022 (schwarz) und bei Beginn der eigenen Arbeit zur Aufskalierung im Mai 2019 (grau). Zusätzlich sind die erreichten Rekordwirkungsgrade für tintenstrahlgedruckte Solarzellen und -module zum Stand Dezember 2022 gezeigt (grün). Ergebnisse der hier präsentierten eigenen Arbeit sind als Sterne dargestellt. Für alle Datensätze ist die minimale Reduktion des Wirkungsgrades bestimmt und eingezeichnet.

kann eine aktualisierte minimale Verlustrate von etwa $8\%_{rel}/dec$ bei der Aufskalierung von Perowskit-Photovoltaik bestimmt werden. Besonders bemerkenswert ist, dass das Solarmodul nach Angaben der Hersteller mittels Tintenstrahl-druck-basierter Fertigungsprozesse hergestellt wurde. Auch wenn über den genauen Fertigungsprozess und die verwendete Architektur bisher keine weiteren Informationen vorliegen, ist dieses Ergebnis als weiterer Referenzpunkt für die eigene Arbeit zu wählen. Damit wurde das bisher effizienteste großflächige Modul der Welt (gegebenenfalls teilweise) *via* Tintenstrahl-druck hergestellt. Betrachtet man nur teilweise tintenstrahlgedruckte Perowskit-Solarzellen und -Solarmodule kann die Reduktion im Wirkungsgrad bei der Aufskalierung zudem auf etwa $4,5\%_{rel}/dec$ limitiert werden. Diese beiden Fakten beweisen, dass sich die Technologie wie anfangs in Abschnitt 2.3 motiviert hervorragend für die Aufskalierung eignet. Gleichzeitig zeigt der direkte Vergleich mit den eigenen Ergebnissen aber auch, dass die eigene Arbeit zur Aufskalierung bisher unzureichend optimiert ist.

Dennoch liefern die in diesem Kapitel präsentierten Ergebnisse, nach eigenem Ermessen, einen wichtigen Beitrag an der Forschung zur Skalierbarkeit der Perowskit-Photovoltaik. Die Ergebnisse dienen weniger als direkter Leitfaden für die eigentlich Aufskalierung, sondern zeigen vielmehr zusätzlich Optionen zur Beeinflussung der Materialverteilung, die oft den limitierenden Faktor der Skalierbarkeit darstellt.^{19,68} Der Einfluss der Molarität von Perowskit-Lösungen auf den Materialfluss während Druck und Trocknung war zum Zeitpunkt der eigenen Arbeit nicht näher erforscht oder Ergebnisse zur entsprechenden Forschung zumindest nicht publiziert. Erst kürzlich veröffentlichten unsere Projektpartner während der Arbeit an skalierbarer tintenstrahlgedruckter Perowskit-Photovoltaik Stathatos *et al.* hierzu eine weiterführende eigene Studie.²⁴⁰ In dieser werden Teile der hier präsentierten Ergebnisse bestätigt. Auch zum Tintenstrahl-druck von Perowskit-Tinte für die Fertigung von homogenen Dünnschichten bei niedrigeren Temperaturen wurden bisher

keine Ergebnisse publiziert. Zum jetzigen Zeitpunkt wurde sich trotz der hier gewonnenen Erkenntnisse bezüglich des Einflusses von Lösemittelzusammensetzung, Molarität und Substrattemperatur jedoch gegen eine Publikation entschieden. Grund dafür ist eine teilweise geringe Reproduzierbarkeit. So konnten die Materialverteilung der Perowskit-Schicht zwar reproduzierbar wiederholt werden, die Trends im elektrischen Verhalten der fertigen Solarzelle waren je nach Fertigungscharge jedoch teilweise leicht verschoben oder weniger stark ausgeprägt (vergleiche Abschnitt 6.4). Ein Grund dafür könnte die Vielzahl der untersuchten Tinten und Parameter sein. Kleine Fehler beim Ansetzen der Lösungen zum Beispiel beim Abwiegen oder Pipettieren, können leicht zu einer unterschiedlichen Zusammensetzung des TKP der unterschiedlichen Tinten führen. Gleichzeitig führt auch die mit der Parameterzahl große Zahl an gefertigten Proben zu Problemen, da so einzelne Schichten für die verschiedenen Substrate unweigerlich nach unterschiedlichen Zeitintervallen abgeschieden werden. Eine Begrenzung der Parameter führt hier zwar zu einem eingeschränkteren Erkenntnisgewinn, könnte aber zu reproduzierbaren Ergebnissen führen.

Kapitel 7

7. Farbige Perowskit-Photovoltaik

Nachdem in den vorangegangenen Kapiteln die Herstellung und Charakterisierung von tintenstrahlgedruckter Perowskit-Photovoltaik im Fokus stand, werden in diesem Kapitel nun farbige Perowskit-Solarzellen und -module für die Integration in zum Beispiel Gebäudefassaden diskutiert. Nachdem kurz mögliche Arten der Farbgebung für Perowskit-Photovoltaik vorgestellt werden soll, wird hierbei zunächst auf gängige, aber teilweise unzureichenden, Methoden der Messung und Darstellung ihrer Farbeindrücke in der Literatur eingegangen. Im Anschluss werden in Kooperation mit dem Projektpartner Sunovation hergestellte mono- und heterochrome farbige Solarzellen und -module optisch und elektrisch charakterisiert. Da die farbgebenden Schichten hier ebenfalls durch einen Tintenstrahlprozess aufgetragen worden sind, wurden als Demonstration der Vorteile des Tintenstrahldrucks Freiformsolarzellen hergestellt, die im letzten Abschnitt des Kapitels präsentiert werden sollen.

Anteile nicht selbstständiger Arbeit an den verschiedenen Ergebnissen werden an entsprechender Stelle benannt und sind zur besseren Übersicht durch eine Auflistung im Anhang dokumentiert (Tabelle 9.4). Teile dieses Kapitels wurden bereits in ähnlicher Form von mir als Erstautor publiziert.²⁵

7.1. Motivation und Zielsetzung

Die in den vorangegangenen Kapiteln vorgestellten tintenstrahlgedruckten Perowskit-Solarzellen und -Module wurden immer mit dem Gedanken einer möglichen Integration in Gebäude entwickelt. Eine Abschätzung unter Berücksichtigung von Faktoren wie unterschiedlicher Bestrahlungsdichte für Wände und Dächer, Invertierungsverluste und einem durchschnittlichen Solarzellenwirkungsgrad von 15% legt nahe, dass das gesamte Stromumwandlungspotentials der Gebäude-integrierten Photovoltaik in Deutschland bei über 2900 TWh liegt.⁵ Dies wäre mehr als fünfmal mehr elektrische Energie als im Jahr 2020 in Deutschland verbraucht wurde.⁴ Gleichzeitig sind die Kosten für Energie aus Solarstrom in den letzten Jahren nahezu exponentiell gefallen.¹¹ Wie kann es da sein, dass in Deutschland nach Stand 2019 nur etwa 63.000 m² BIPV-Anlagen installiert sind, was einer Leistung von maximal 12 MW entspricht?¹³ Eine Antwort darauf wurde bereits in verschiedene Studien und Umfragen gesucht: Diese haben gezeigt, dass die Ästhetik von zentraler Bedeutung für die wirtschaftliche Verbreitung und Marktakzeptanz der Photovoltaik in Gebäuden ist.^{13,229,241,242} Nach Prieto *et al.* wird die Ästhetik zwar nach der Performance, aber noch vor zum Beispiel der Haltbarkeit der Solarzellen, als eine der Hauptbarrieren für den Erfolg von BIPV wahrgenommen (siehe Abbildung 7.1 a). Entscheidend sind hierbei nach der Möglichkeit zur freien Bestimmung der Größe, vor allem die Möglichkeiten zur freien Wahl von Farbe und Form (siehe Abbildung 7.1 b). Die Mehrkosten für in der Ästhetik angepasste, maßgeschneiderten BIPV-Module variieren über einen weiten Bereich, der vom zugrundeliegenden Studienlayout, aber auch von Faktoren wie der anvisierten geografischen Region und ganz entscheidend auch dem Design der Module abhängt.²⁴³ So entstehen Schätzungen zufolge für die Verwendung von BIPV-Modulen anstelle von Betondachziegeln etwa 5000% Mehrkosten,²⁴⁴ während für BIPV als Ersatz von polierten Steinfassaden nur circa 80% der Kosten entstehen.²⁴⁵ Diese Beispiele zeigen, dass dort, wo teure Baumaterialien als Antwort auf hohe Anforderungen an die Ästhetik des Gebäudes verwendet werden, BIPV-Komponenten eine mögliche Alternative sein könnten. Voraussetzung dafür ist aber, dass diese die ästhetischen Anforderungen erfüllen können.

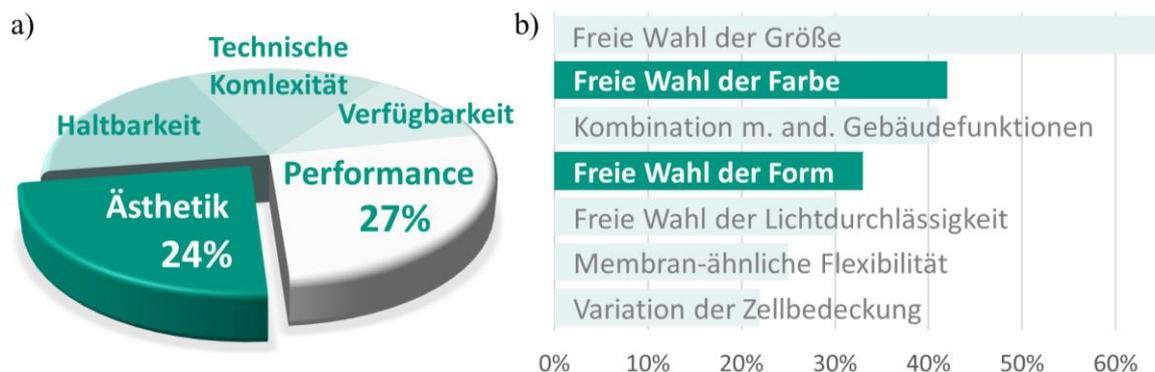


Abbildung 7.1 a) Wahrgenommene Barrieren bezüglich Produktdesign und –entwicklung für BIPV nach Prieto *et al.*²⁴¹. b) Wichtigkeit verschiedener Designoptionen nach einer Umfrage von Erban *et al.*²²⁹.

Für die konventionellen Photovoltaiktechnologien sind bereits vielfältige Methoden der Farbgebung untersucht worden. Für Perowskit, als aus der Flüssigphase prozessierbare Dünnschichtabsorber, eröffnen sich jedoch neue Formen der Farbgebung. Aus diesem Grund soll im folgenden Abschnitt zunächst eine Übersicht über prinzipielle Methoden der Farbgebung für Perowskit-Photovoltaik gegeben werden. Die ausgehend von einer Analyse der Vor- und Nachteile dieser Methoden in dieser Arbeit verwendete Einfärbung von Perowskit-Solarzellen durch farbig bedruckte Glassubstrate wird im Anschluss vorgestellt. Die zunächst grundlegende Untersuchung der Gläser und anschließende Herstellung von farbigen Solarzellen und -modulen soll unter folgender Zielsetzung erfolgen:

- 7-I. Entwicklung einer passend zu den tintenstrahlgedruckten Perowskit-Solarzellen einfach anwendbaren, leicht skalierbaren und in der Form anpassbaren Farbgebungsmethode
- 7-II. Gewährleistung von ästhetisch anspruchsvollen Designoptionen wie zum Beispiel hellem Farbeindruck, Winkelunabhängigkeit im Farbeindruck und die Möglichkeit für hetero-chrome Designoptionen
- 7-III. Minimierung der Wirkungsgradverluste auf maximal 50% relativ zur Referenz

7.2. Auswahl der Farbgebungsmethode und Abschätzung der Eignung

Im Folgenden soll anhand dieser Prozesse eine kurze Klassifizierung der in der Literatur verwendeten Methoden der Farbgebung von Perowskit-Photovoltaik stattfinden. Damit einhergehend werden die unterschiedlichen Methoden bewertet und somit die Wahl für die in dieser Arbeit verwendete Farbgebungsmethode motiviert.

7.2.1. Methoden der Farbgebung für Perowskit-Solarzellen in der Literatur

Damit ein Objekt für einen Betrachter farbig und nicht schwarz erscheint, müssen Teile des sichtbaren Lichtspektrums dessen Auge erreichen. Dies kann geschehen, indem darauf einfallendes Licht zur Position des Betrachters transmittiert oder reflektiert wird, oder indem das Objekt selbst dieses Licht emittiert. Somit können auch nur diese drei grundlegenden Prozesse – Transmission, Reflexion und Emission – für die Farbgebung von Perowskit-Solarzellen genutzt werden. Um die wahrgenommene Farbe für einen Betrachter zu ändern, muss das bei ihm ankommende Lichtspektrum moduliert werden. Abhängig von der Position des Betrachters ist dies entweder das zur lichtzugewandten Solarzellenseite reflektierte oder emittierte Spektrum, oder das lichtabgewandte Seite transmittierte oder emittierte Spektrum. Für lichtundurchlässige Solarzellen ist aufgrund ihrer Natur nur ersteres zu beachten, während für semitransparente Solarzellen theoretisch beide Spektren entscheidend sind, je nachdem welche Seite entsprechend koloriert werden soll. Prinzipiell kann diese Modulation des beobachteten Lichtspektrum bei Perowskit-Solarzellen an drei unterschiedlichen Stellen geschehen:

- (i) Durch Änderung einzelner Materialien beziehungsweise ihrer optischen Eigenschaften insbesondere des Perowskiten,
- (ii) Ausnutzen von kontrollierten Interferenzeffekten einzelner nano- bis mikrometergroßen Schichtstrukturen beziehungsweise zwischen verschiedenen Solarzellenschichten oder
- (iii) Hinzufügen zusätzlicher reflektierender, absorbierender oder emittierender Strukturen.

(i) Wie bereits in Abschnitt 2.1 beschrieben, handelt es sich bei Perowskit vielmehr um eine Gruppe von Materialien als eine einzelne spezifische Verbindung. So können einzelne An- oder Kationen ausgetauscht werden, ohne dass die grundlegende chemische Struktur des Perowskiten geändert wird. Verschiedene Studien haben gezeigt, dass die Wahl der elementaren Zusammensetzung die Atomabstände im Kristall, die Neigung von Kristallen im Gitter und somit die Bandlücke des Perowskiten maßgeblich beeinflusst.^{35,246,247} Durch das so geänderte Absorptionsspektrum, wird entsprechend auch das Reflexions- respektive das Transmissionsspektrum geändert. Für den Betrachter wird entsprechend der Farbeindruck des Absorbers und somit der gesamten Solarzelle zu ändern. Obwohl dies, wie zum Beispiel von Noh *et al.* gezeigt,²⁴⁸ eine einfache Möglichkeit der Farbgebung ist, werden durch Änderung der Bandlücke und Kristallphase auch grundlegende Material- und Bauteileigenschaften wie die Materialstabilität und der Wirkungsgrad maßgeblich

beeinflusst.²⁴⁷ Auch die Tatsache, dass nur ein kleiner Bereich des Farbspektrums über die Änderung der Bandlücke zugänglich ist, macht sie als Farbgebungsmethode unattraktiv.

(ii) Weiter weniger invasiv ist es nicht das Material an sich zu ändern, sondern Interferenzeffekte in der Solarzelle auszunutzen. Prinzipiell ist es dabei möglich die farbgebenden Interferenzen durch Strukturierung einer einzelnen Schicht wie zum Beispiel des Perowskit-Absorbers selbst zu generieren.²⁴⁹ Da eine Perowskit-Solarzelle aber nicht nur aus einer Absorberschicht sondern aus verschiedenen Materialschichten mit unterschiedlichen Dicken und optischen Eigenschaften aufgebaut ist, können auch Interferenzeffekte in oder zwischen diesen genutzt werden. In der Literatur finden sich so auch Beispiele der Farbgebung durch Schichtdickenmodulation oder Implementierung von Bragg-Spiegeln in Ladungsträgertransportschichten²⁵⁰ oder Elektroden^{251–256} für undurchsichtige^{250,251,253} und semitransparente^{252–256} Perowskit-Solarzellen. Ein Beispiel für die Schichtdickenmodulation ist die von Jiang *et al.* veröffentlichte Arbeit zu farbigen Perowskit-Solarzellen mit transfergedruckten PEDOT:PSS als Elektroden. Abhängig von der Dicke der Elektrode konnten damit gute PCEs von 11,6% bis 13,8% für rosa beziehungsweise bläulich gefärbte Solarzellen erreicht werden.²⁵¹ Ein Großteil der hier erwähnten Arbeiten basiert aber auf Implementierung von Bragg-Spiegelsystemen aus mehreren funktionellen Schichten. So konnten Lee *et al.* durch Anpassung des Elektrodensystems aus Silber, Siliziumoxid und Zinksulfid rot, grüne und blaue semitransparente Perowskit-Solarzellen mit PCEs von 10,5%, 10,7% und 11,2% herstellen.²⁵⁴ Der Fokus ihrer Arbeit war es dabei jedoch die starke Winkelabhängigkeit des Farbeindrucks zu reduzieren. Dass dabei eine Reduktion der Verschiebung des Farbspektrums bei Einstrahlwinkeln bis 50° um 20 nm und erst darüber um noch deutlich größere Werte als Erfolg betrachtet wurde, zeigt eine große Schwäche der Farbgebung über Interferenzeffekte: Kleine Änderung im Einfallswinkel des Lichts oder Betrachtungswinkels können große Änderungen im Farbeindruck hervorrufen. Dies kann gerade bei großflächigen Fassaden zu einem inhomogenen Farbeindruck führen. Obwohl dies zwar auch ein vom Kunden angestrebter Effekt sein könnte, ist der Mangel eines winkelunabhängigen Farbeindrucks sicherlich eine Schwäche der Farbgebung über Interferenzeffekte. Des Weiteren ist fraglich wie kosteneffizient einige der hier vorgestellten Methoden umsetzbar sind, da sie auf einer nanometergenaue Abscheidung von zum Teil mehreren Schichten beruhen.

(iii) Prinzipiell am einfachsten ist es absorbierende, reflektierende oder emittierende Strukturen nicht durch aktive Solarzellschichten zu erzeugen, sondern sie zusätzlich zu diesen zu prozessieren. Dies gewährleistet nicht nur die Unabhängigkeit der Funktionalität der einzelnen Schichten, sondern erlaubt auch die Verwendung von Architekturen und somit industriellen Prozessen und Anlagen, die für nicht-eingefärbte Solarzellen verwendet werden. Auch hier finden sich in der Literatur Beispiele für auf Interferenzeffekten beruhende Farbgebungen.^{257,258} So demonstrierten Yoo *et al.* Perowskit-Solarzellen mit auf dem Frontglas aufgedampften Schmal-Band-Filtern aus nicht-periodischen Abfolgen von Titanoxid und Siliziumoxid.²⁵⁸ Durch eine geeignete Wahl von der Schichtdicken und –anzahl, können so hohe Wirkungsgrade über 18% erreicht werden und die Wirkungsgradverluste der Solarzelle auf bis zu 6% reduziert. Damit wird sogar das theoretisch relative Wirkungsgradlimit von farbigen Solarzellen übertroffen.²⁵⁹ Doch auch in dieser Veröffentlichung zeigen sich die Nachteile des stark winkelabhängigen

Farbeindrucks und des insgesamt aufwendigen Farbgebungsprozesses. Ein ganz anderer Ansatz, der diese Nachteile umgehen soll, wird in der Publikation von Schliske *et al.* verfolgt²⁶⁰: Hier werden lumineszierende Farbstoffe in Polymethylmethacrylat (PMMA) gelöst und per Tintenstrahldruck auf das Frontglas aufgetragen. Die lumineszierenden Farbstoffe sind dabei idealerweise so gewählt, dass sie kurzwellige, im Perowskit nicht zur Exitonengeneration beitragende Teile des Lichts absorbieren und langwelliger emittieren. Durch dieses lumineszierende „Down-shifting“ (LDS) kann nicht nur ein leuchtender Farbeindruck erreicht, sondern die Verluste der Solarzelle auf ein Minimum reduziert werden. Obwohl in der Veröffentlichung maximal Wirkungsgrade von 9.4% präsentiert werden, bietet die LDS-Methode sicherlich eines der größten Potentiale für wirkungsgradverlustfreie Farbgebung. Zudem ist der Farbeindruck hier nicht wie bei den vielen Interferenzmethoden winkelabhängig. Im Gegenzug zeigen sich andere Nachteile wie etwa die hohen Kosten und geringe Stabilität der LDS-Materialien.

7.2.2. Tintenstrahlbedruckte Gläser zur Farbgebung von Perowskit-Solarzellen

Wie in Abschnitt 6.2.1 gezeigt, sind für die Farbgebung von Perowskit-Solarzellen und -module bereits eine Vielzahl von Methoden untersucht worden. Abhängig von der gewählten Methode treten jedoch Nachteile wie eine starke Wechselwirkung mit grundlegenden Bauteileigenschaften, der Notwendigkeit von komplizierten und dadurch kosteneffizienten Herstellungsprozesse, eine starke Winkelabhängigkeit des Farbeindrucks oder geringe Stabilität von verwendeten Materialien auf. Für diese Arbeit wurde ein Ansatz verfolgt, der viele dieser Nachteile umgeht: Die Farbgebung der Perowskit-Solarzellen soll durch mit reflektierenden Pigmenttinten bedruckte Gläser erfolgen. Die Methode verspricht winkelunabhängige, einfach herzustellende, kostengünstige und flexibel konfigurierbare Farbgebung. In ähnlicher Form findet dies bereits Anwendung in der Silizium-Photovoltaik.²⁶¹ Die farbigen Gläser wurden im Rahmen der zugrundeliegenden Forschungs Kooperation beim Industriepartner SUNOVATION

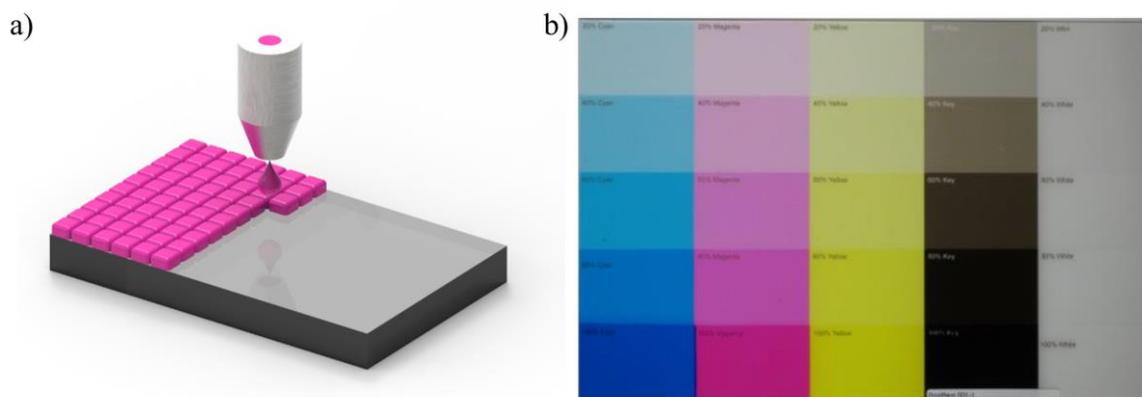


Abbildung 7.2 a) Schematische Darstellung des Druckprozesses zur Herstellung der farbigen Gläser. b) Farbige Gläser in den fünf Farbtönen Cyan, Magenta, Gelb, Schwarz und Weiß (von links nach rechts) und den fünf Sättigungen 20%, 40%, 60%, 80%, 100% (von oben nach unten).

Produktion GmbH in Zusammenarbeit mit den dortigen Angestellten hergestellt. In dieser Arbeit soll die grundlegende Eignung der Methode für den Einsatz bei Perowskit-Solarzellen untersucht werden. Dazu wurden zunächst die farbigen Gläser selbst optisch charakterisiert.

Für den Druck der farbigen Gläser werden grundsätzlich fünf Tinten in den Basisfarben des Vierfarbdrucks Cyan, Magenta, Gelb und Schwarz (CMYK-Modell, siehe Abschnitt 2.4.1) sowie, aufgrund der fehlenden weißen Grundierung, Weiß verwendet. Die verwendeten farbigen Pigment-Tinten sind kommerziell erwerblich, können aber unter Berücksichtigung des kommerziellen Interesses des Industriepartners an dieser Stelle nicht näher spezifiziert werden. Die Tinten wurden in einem modifizierten Roland-Multipass-Tintenstrahldrucker mit fünf parallel montierten und individuell ansteuerbaren Druckköpfen verdruckt. Dies ermöglicht den gleichzeitigen Mehrkanal-Druck der Grundfarben und die Erzeugung von gemischten homogenen Farben sowie von heterogenen Farbmustern. Die maximale theoretische Druckauflösung des verwendeten Druckers beträgt dabei 1480 dpi. Der Drucktisch ist mit einer Größe $1,6 \text{ m} \times 3 \text{ m} = 4,8 \text{ m}^2$ dimensioniert und ermöglicht eine somit großflächige Drücke. Obwohl diese Möglichkeit im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht ausgeschöpft worden ist, wäre damit eine effiziente Skalierung dieser Farbgebungsmethode sichergestellt. Die farbigen Tinten können mit unterschiedlichen Sättigungen gedruckt werden. Diese sind durch spezifische Parameter in der Druckersoftware definiert, was den Druck von Schichten mit kontrollierter aber zunächst unbekannter Dicke ermöglicht. Nach dem Auftragen der Tinte wurden die farbigen Glassubstrate 30 Minuten lang bei $180 \text{ }^\circ\text{C}$ getempert.

Für die optische Charakterisierung wurde ein Prototyp-Glas mit den Basistinten Cyan, Magenta, Gelb, Schwarz und Weiß und mit fünf verschiedenen Sättigungswerte (20%, 40%, 60%, 80% und 100%) bedruckt. Zunächst soll anhand dieses bedruckten Glases eine physikalische Entsprechung der Druckersättigung gefunden und die Druckqualität analysiert werden. Dazu werden die entsprechenden Druckschichten angeritzt und die Dicke der Schicht mit einem Höhenprofilometer bestimmt (siehe Abbildung 7.3). Direkt ersichtlich ist, dass die Dicke der gedruckten Schicht bei gleicher Sättigung nicht identisch ist, sondern stark von der gewählten Farbe abhängt. So beträgt die gemessene Dicke bei Druck mit 100% Sättigung bei Cyan $3,56 \pm 0,05 \text{ } \mu\text{m}$, Magenta $3,02 \pm 0,27 \text{ } \mu\text{m}$, Gelb $2,16 \pm 0,02 \text{ } \mu\text{m}$, Schwarz $1,51 \pm 0,04 \text{ } \mu\text{m}$ und Weiß $1,43 \pm 0,04 \text{ } \mu\text{m}$. Mit geringer werdenden Sättigungen sind die gedruckten Schichten dünner, wobei für Sättigungen von 40% oder weniger die Schichten sehr inhomogen werden und sich keine spezifische Schichtdicke mehr ermitteln lässt. Um zu verstehen wie Schichtdicke und Sättigung zusammenhängen, werden jeweils ein quadratischer und eine exponentieller Fit an die Daten durchgeführt. Dies beruht auf den zwei möglichen Thesen, dass die Sättigung ein Maß für die verwendete Auflösung ist, was eine quadratische Abhängigkeit mit sich führen müsste (siehe Abschnitt sec: Druck), oder sie ein Maß für die von der Drucksoftware bekannte abnehmende Transmission ist, was eine exponentielle Abhängigkeit mit sich führen würde. Für alle fünf Tinte ist dabei zu beobachten, dass das der angepasste R^2 -Wert des exponentiellen Fits jeweils circa eine Größenordnung näher am idealen Wert von 1 ist als der Wert des quadratischen Fits. Exemplarisch ist dies in Abbildung 7.3 a für Cyan dargestellt. Die angepassten R^2 -Werte sind hier 0.997 und 0.988 für den exponentiellen respektive quadratischen Fit. Somit kann anhand der vorliegenden Daten davon ausgegangen werden, dass die Drucksoftware die Menge der verdruckten Drucktinte entsprechend des

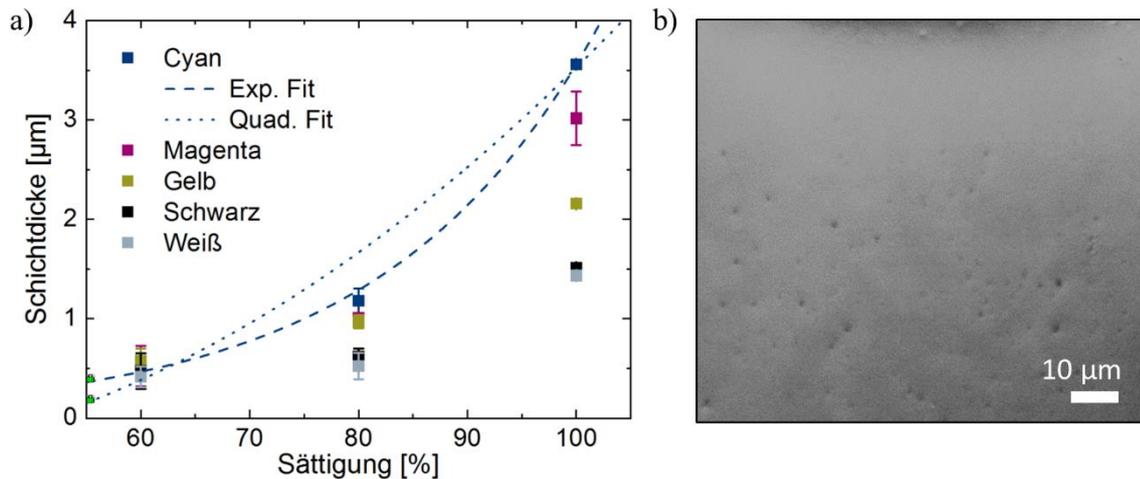


Abbildung 7.3 a) Schichtdicke der gedruckten Farbschicht in Abhängigkeit von der gewählten Farbe und Sättigung. Für Cyan sind zusätzlich ein exponentieller und ein quadratischer Fit der Daten dargestellt. b) Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines mit Cyan bedruckten Glases.

gewünschten Farbeindrucks ausgedrückt durch die Sättigung selbstständig reguliert. Wie bereits erwähnt ist das Druckbild für geringe Sättigungswerte sehr inhomogen. Da der Druck unter Umgebungsbedingungen erfolgt, es unabhängig des gewählten Sättigungswertes zu Verunreinigungen durch Staub kommen. Diese führen selbst bei hohen Sättigungswerten zu mikrometergroßen Löchern, die gut mit dem Rasterelektronenmikroskop (Abbildung 7.3 b), aber bei geringer Distanz auch mit bloßem Auge zu erkennen sind.

Um die Eignung des tintenstrahlbedruckter Gläser zur Farbgebung von Perowskit-Solarzellen abschätzen zu können, wird im Folgenden zunächst der Farbeindruck der Gläser vor hellem und dunklem Hintergrund und ihr Transmissionsverhalten als Anhaltspunkt für die Verluste der Solarzelle durch Verkleinerung des Absorptionsspektrums bestimmt.

7.2.2.1. Farbeindruck einfach bedruckter Gläser in Abhängigkeit der Helligkeit des Hintergrundes

Zunächst wird der Farbeindruck der 25 verschiedenen Kombinationen aus Farbwert und Sättigung des Prototyp-Glases vor weißem Hintergrund (WH) vermessen. Die unter einer CIE Standard D65-Beleuchtung vermessenen und im CIE-Lab-Farbraum berechneten Farbwerte sind in Abbildung 7.4 in einem angepassten dreidimensionalen CIE-Lab-Diagramm und dessen zweidimensionalen Projektionen aufgetragen (siehe Abschnitt 2.4.2). Die zugehörigen Zahlenwerte sind in Tabelle 9.8 im Anhang notiert. Wie schon auf der Fotografie vor weißem Hintergrund ist erkennbar, dass sich für die Farben Cyan, Magenta, Gelb und Schwarz der wahrgenommene Farbwert mit abnehmender Sättigung immer mehr einem Grauton angleicht (betragsmäßig kleinere a^* - und b^* -Werte). Für die weiß bedruckten Gläser sind die gemessenen Farbwerte im Rahmen der hier verwendeten Auflösung nur schwer unterscheidbar. Im Vergleich zum weißen Hintergrund ist jedoch eine geringere Helligkeit (kleinere L^* -Werte) und dadurch ein grauerer Farbeindruck zu messen. Als Referenzpunkt ist im Diagramm zusätzlich der Farbeindruck einer auf ITO-Glas gedruckten Perowskit-Schicht eingetragen. Sowohl in der dreidimensionalen

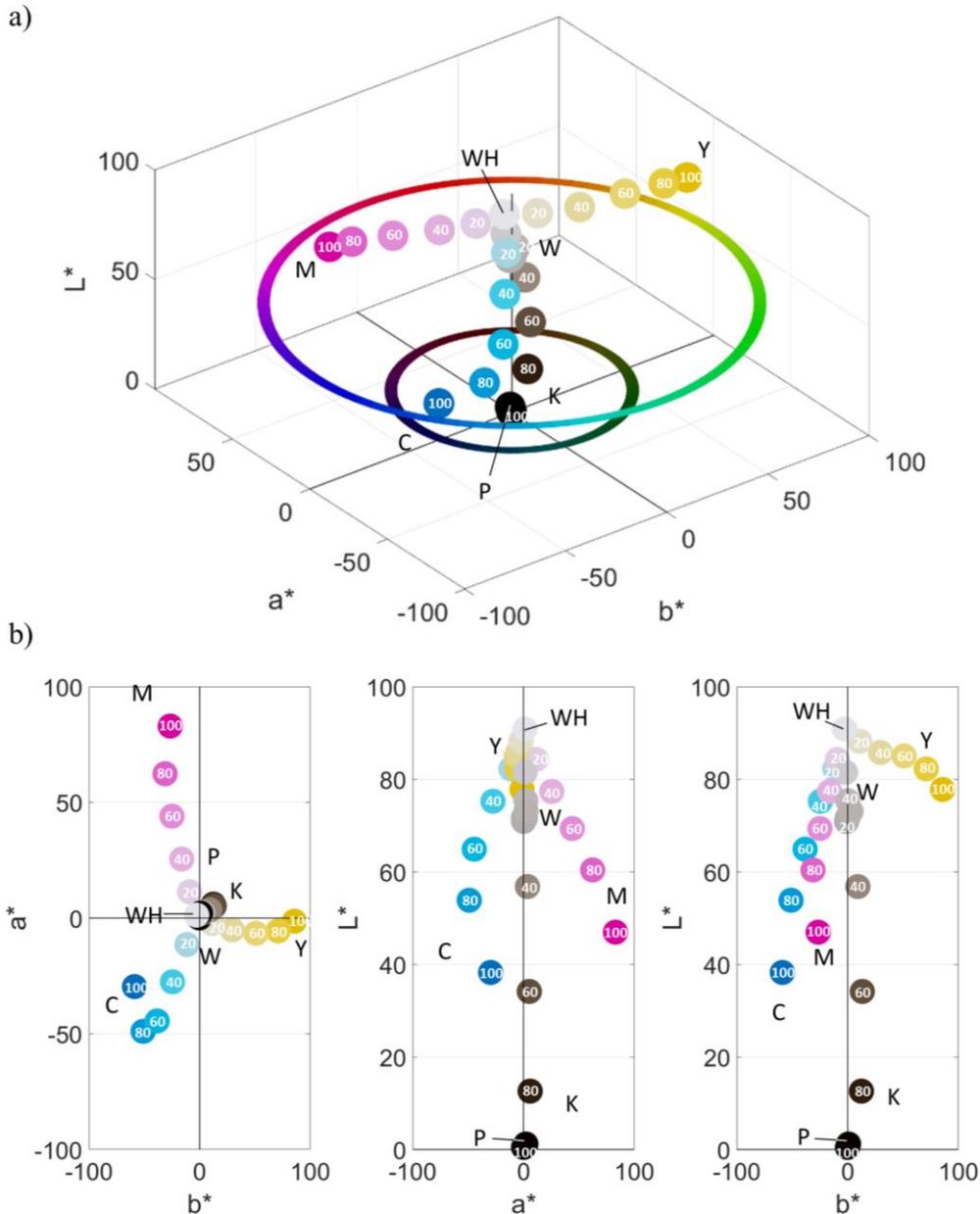


Abbildung 7.4 a) Gemessene Farbeindrücke der Cyan (C), Magenta (M), Gelb (Y), Schwarz (K) und Weiß (W) bedruckten Gläser, sowie des weißen Hintergrundes (WH) und eine Perowskit-Referenz (P) im CIE-Lab-Farbraum in dreidimensionaler Darstellung. Die beim Druck verwendeten Sättigungen sind, sofern in der gegebenen Auflösung darstellbar, als Prozentwerte notiert (20-100). Die Farbe der Marker entspricht dem gemessenen Farbeindruck konvertiert in RGB-Farbwerte. b) Zweidimensionale Projektion der drei orthogonalen Diagrammebenen.

Darstellung als auch in deren Projektionen ist gut erkenntlich, dass der Farbeindruck der Perowskit-Referenz in etwa dem eines mit 100% Sättigung schwarz bedruckten Glases entspricht. Tatsächlich ist vor dem weißen Hintergrund der die Helligkeit bestimmende L^* -Wert bei der Perowskit-Referenz signifikant niedriger als bei dem mit 80% Sättigung bedruckten schwarzen Glases. Der für die Perowskit-Referenz gemessene Farbeindruck ist mit einem L^* -Wert von circa 1 sehr nah an echtem Schwarz. Aus den gemachten Beobachtungen lassen sich schon jetzt einige Schlüsse ziehen, die für das weitere Vorgehen und die weitere Auswertung von entscheidender Bedeutung sind:

- Wirklich „satte“ Farbeindrücke (Farben mit betragsmäßig großem a^* -beziehungsweise b^* -Wert) lassen sich nur für Drucksättigungen von 100% messen. Da diese für die Farbgebung zumindest theoretisch erreichbar sein sollen und die Vielzahl der Parameter ohnehin nicht für statistisch relevante Experimentkonzepte geeignet sind, wurde sich in den in den folgenden Abschnitten beschriebenen Experimenten meist auf mit 100% Sättigung gedruckte Farben beschränkt.
- Der Farbeindruck einer gedruckten Perowskit-Schicht vor weißem Hintergrund bereits sehr ähnlichem echtem Schwarz ist und kaum unterscheidbar zu dem mit 100% Sättigung bedruckten schwarzen Glas. Bei letzterem ist jedoch ein erheblich reduzierter Teil an transmittiertem Licht im Vergleich zu ungedruckten Glas zu erwarten (siehe folgenden Abschnitt). Folglich ist es sinnvoller den schwarzen Farbeindruck durch Nicht-Beducken des Glases und somit durch die darunterliegende Perowskit-Schicht zu erreichen. Die schwarz bedruckten Gläser werden deshalb in den in den folgenden Abschnitten beschriebenen Experimente meist nicht weiter berücksichtigt.

Durch die Messungen des Farbeindrucks der Perowskit-Referenz ist ersichtlich, dass Perowskit-Solarzellen keinen weißen, sondern nahezu schwarzen Hintergrund für die farbig bedruckten Gläser darstellen. Um die Eignung der bedruckten Gläser zur Herstellung von farbigen Perowskit-Solarzellen beurteilen zu können, muss deshalb vor allem der Farbeindruck vor dunklem Hintergrund charakterisiert werden. Dazu werden die Gläser erneut unter einer CIE Standard D65-Beleuchtung vor einem schwarzen Hintergrund (SH) vermessen. Aufgrund der Erkenntnisse der Messung vor hellem Hintergrund wird sich dabei auf die Farben Cyan, Magenta, Gelb und Weiß und nur Drucksättigungen von 100% beschränkt. Die Farbeindrücke sind in Abbildung 7.5 anhand von Fotografie, CIE 1931- sowie drei- und zweidimensionalen CIE Lab-Diagramm dargestellt. Um die Änderungen des Farbeindrucks in Abhängigkeit von der Helligkeit des gewählten Hintergrundes zu verdeutlichen sind zusätzlich nochmals die Farbeindrücke der Gläser vor weißem Hintergrund in gleicher Darstellung und mit gleicher reduzierter Parameterwahl dargestellt. Obwohl Fotografien nicht für eine objektive Beurteilung des Farbeindrucks ausreichend sind, ist durch sie bereits erkennbar, dass sich bei mit Cyan, Magenta und Gelb bedruckten Gläsern eine starke Abhängigkeit vom gewählten Hintergrund vorliegt. Obwohl diese Abhängigkeit auch in den gemessenen Farbwerten (Tabelle 9.9) zu verzeichnen ist, ist in der Darstellung in einem in der Literatur oft verwendeten zweidimensionalen CIE 1931-Diagramm diese nicht gut abgebildet: Die Farbwerte für Cyan, Magenta und Gelb sehen nur leicht verschoben aus. Die Helligkeit und damit Leuchtkraft der Farben scheint jedoch unverändert. Dies zeigt beispielhaft die signifikante Schwäche dieser Darstellung. Aus diesem Grund werden in dieser Arbeit die angepasste Darstellung mittels drei- und zweidimensionalen CIE- Lab-Diagrammen verwendet. Hier ist erkenntlich, dass die Helligkeit der mit Cyan, Magenta und Gelb bedruckten Gläser vor schwarzem Hintergrund signifikant reduziert ist. Dies führt dazu, dass die Gläser trotz Bedruckens mit 100% Sättigung nicht farbig, sondern schwarz erscheinen. Für mit Weiß bedruckte Gläser ist dieser Effekt nicht beobachtbar. Durch Änderung des Hintergrunds von weiß nach schwarz ist Reduktion der Helligkeit gegeben durch den L^* -Wert hier auf circa 10% begrenzt. Der Farbeindruck des weiß bedruckten Glases bleibt somit nahezu unverändert. Eine genauere Betrachtung der mit verschiedenen Sättigung bedruckten weißen Gläser (Tabelle 9.9) zeigt,

dass die Helligkeit des Farbeindrucks selbst bei mit 60% Sättigung weiß bedruckten Glas nur auf rund zwei Drittel des ursprünglichen Wertes absinkt. Für einfach bedruckten Gläsern in den Druckgrundfarben Cyan, Magenta und Gelb lässt sich anhand dieser Beobachtung jedoch sagen, dass sie nicht zur Farbgebung von Perowskit-Solarzellen geeignet ist.

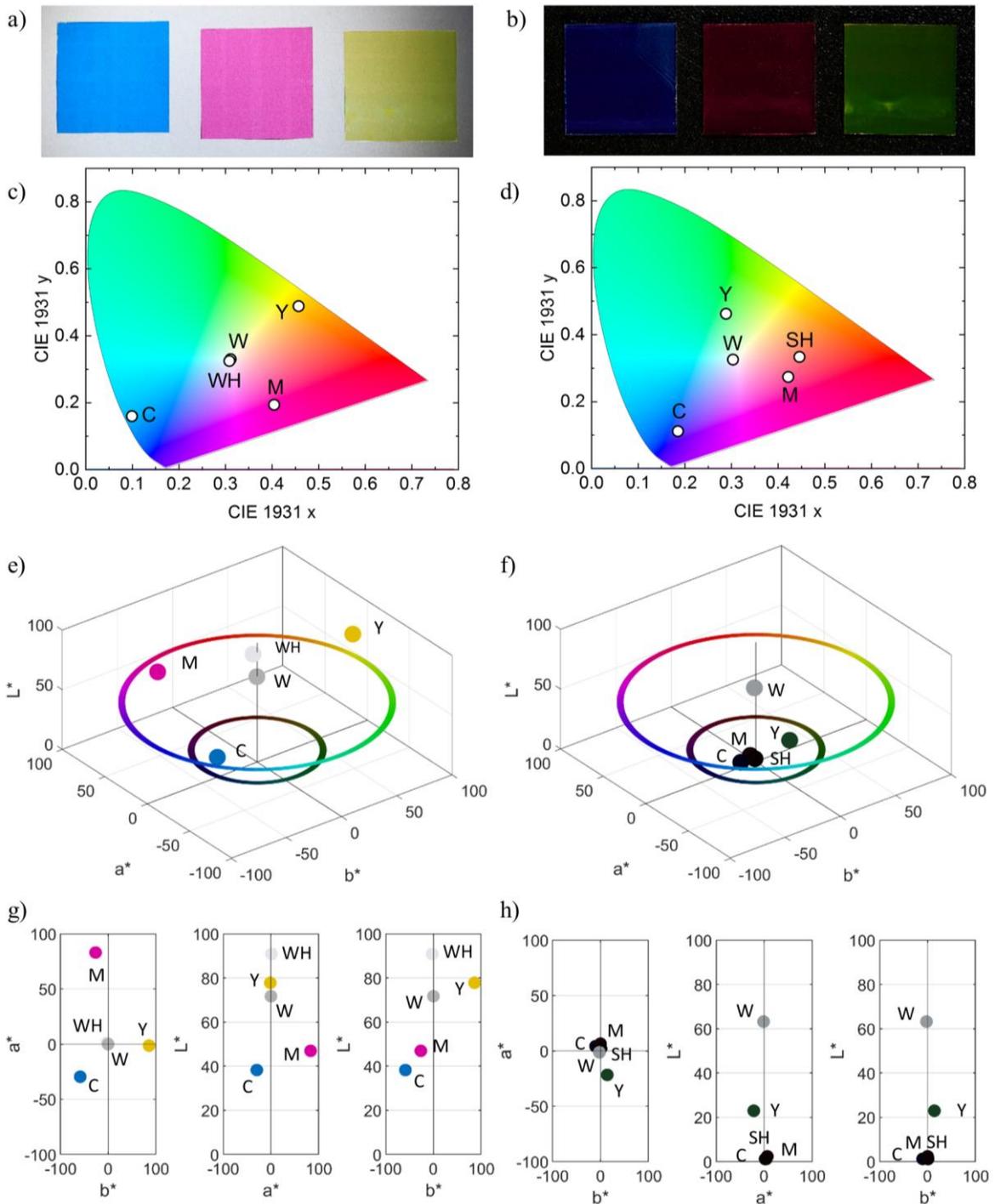


Abbildung 7.5 Farbeindruck bedruckter Gläser vor weißem (a, c, e, g) und vor schwarzem Hintergrund (b, d, f, h). Dargestellt sind mit Cyan (C), Magenta (M), Gelb (Y) und Weiß (W) bedruckten Gläser (Sättigung jeweils bei 100%), sowie der weiße Hintergrund (WH) und schwarze Hintergrund (SH) als Fotografie (a-b, ohne Weiß), CIE 1931-Diagramm (c-d), dreidimensionalen (e-f) und zweidimensionalen (g-h) CIE Lab-Diagrammen. Die Farbe der Marker in den CIE Lab-Diagrammen entspricht dem gemessenen Farbeindruck konvertiert in RGB-Farbwerte.

7.2.2.2. Farbeindruck bedruckter Gläser mit weißer Zwischenschicht

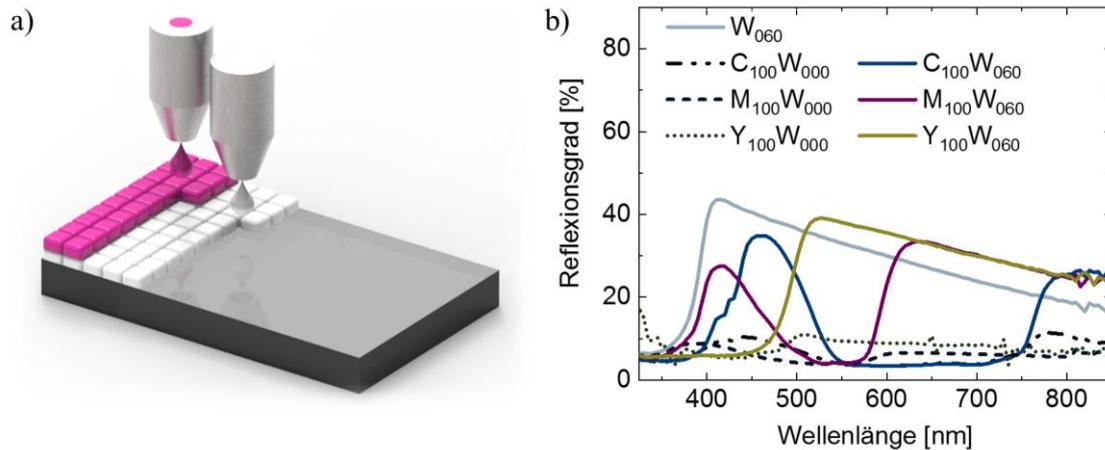


Abbildung 7.6 a) Schematische Darstellung des Druckprozesses zur Herstellung der farbigen Gläser mit weißer Zwischenschicht. b) Reflexionsgrad für mit Cyan (C), Magenta (M), Gelb (Y) und Weiß (W) mit Sättigungen von 60% und 100% (notiert als Subskript) bedruckten Gläsern mit (W_{060}) und ohne weiße Zwischenschicht (W_{000}).

Die Erkenntnis, dass sich der Farbeindruck für mit weißer Farbe bedruckte Gläser unabhängig von der Helligkeit des Hintergrundes kaum ändert, zeigt einen Unterschied zu den sonstigen Farben. Weiß bedruckte Gläser reflektieren einen deutlich höheren Anteil des eingestrahnten Lichtspektrums als die mit den anderen Farben bedruckten Gläser. Dies eröffnet eine neue Methode für die Farbgebung: Weiße Farbtinte könnte zwischen dem Glas und der eigentlichen Farbe gedruckt werden und dort als zusätzlicher Reflektor dienen (siehe Abbildung 7.6 a). Dies würde einen künstlichen weißen Hintergrund für die darauf gedruckten Farben bilden und durch die erhöhte Reflektion die Helligkeit der Farben erhöhen. Gleichzeitig wäre die Vorteile des ursprünglichen Ansatzes wie die einfache Prozessierbarkeit der Tinten, und damit verbundene kosteneffizienten Herstellungsprozesse und hohe Konfigurierbarkeit der farbigen Solarzellen, sowie die vermutete geringe Winkelabhängigkeit des Farbeindrucks gewahrt.

Im Folgenden sollen diese Annahmen überprüft werden. Dazu wird zunächst das Reflexionsverhalten der farbig bedruckten Gläser mit und ohne weiße Zwischenschicht untersucht (Abbildung 7.6 b). Für eine leichtere Diskussion der Ergebnisse wird nachfolgend für zum Beispiel ein mit 60% Sättigung Weiß und anschließend 100% Sättigung Cyan bedrucktes Glas die Notation $C_{100}W_{060}$ verwendet. Das Fehlen der weißen Zwischenschicht wird mit dem Zusatz W_{000} verdeutlicht. Ausgehend von der im vorherigen Abschnitt gewonnenen Erkenntnis, das schon für mit 60% Sättigung weiß bedruckte Gläser ein vergleichsweise hoher L^* -Wert erreicht werden kann, werden zunächst mit 60% Sättigung gedruckte weiße Zwischenschichten verwendet. Damit soll ein hinnehmbarer Kompromiss aus Farbeindruck und Wirkungsgrad der Solarzelle erreicht werden. Wie angenommen ist schon der Reflexionsgrad ρ der mit 60% Sättigung gedruckten weißen Schicht mit bis zu 45% signifikant höher als der Reflexionsgrad bei mit 100% Sättigung gedruckten Farben. Hier ist im sichtbaren Bereich des Spektrums unabhängig der gewählten Farbe ein maximaler Reflexionsgrad von $\rho_{\max} < 15\%$ zu messen. Wird eine weiße Schicht

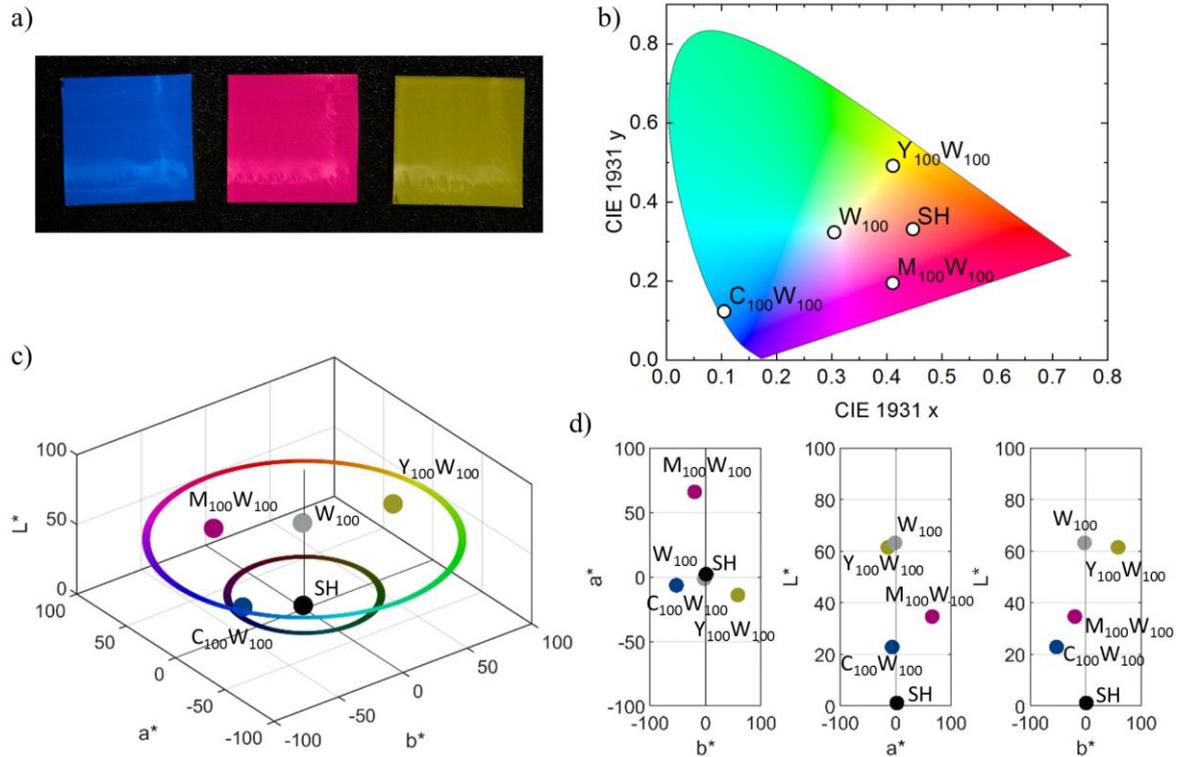


Abbildung 7.7 Farbendruck bedruckter Gläser mit weißer Zwischenschicht vor schwarzem Hintergrund. Dargestellt sind mit einer weißen Zwischenschicht (60% Sättigung) und anschließend mit Cyan (C), Magenta (M), Gelb (Y) und Weiß (W) (ohne Zwischenschicht) bedruckten Gläser (Sättigung jeweils bei 100%), und der schwarze Hintergrund (SH) als Fotografie (a, ohne Weiß), CIE 1931-Diagramm (b), dreidimensionalen (c) und zweidimensionalen (d) CIE Lab-Diagrammen. Die Farbe der Marker in den CIE Lab-Diagrammen entspricht dem gemessenen Farbendruck konvertiert in RGB-Farbwerte.

zwischen Glas und die eigentliche farbige Schicht gedruckt, ändert sich das Reflexionsverhalten der farbigen Gläser erheblich. In einzelnen Wellenlängenbereichen des sichtbaren Spektrums können hier auch für die mit Cyan, Magenta und Gelb bedruckten Gläser Reflexionsgrade von über 30% gemessen werden.

Durch eine Messung der Farbwerte wird der Farbendruck der zweifach bedruckten Gläser vor schwarzem Hintergrund bestimmt. Um abzuschätzen welche Farbendrucke bestenfalls vor schwarzem Hintergrund zu erreichen sind, werden zunächst nur die Gläser mit weißen Zwischenschichten mit 100% Sättigung untersucht. Eine genauere Analyse des Farbendrucks von der Sättigung der weißen Zwischenschicht soll in Abschnitt 7.3.2 an funktionierende farbigen Perowskit-Solarzellen erfolgen. Bereits beim direkten Vergleich der Fotos von Gläsern in Abbildung 7.7 mit und Gläsern ohne weiße Zwischenschicht in Abbildung 7.5 zeigt einen deutlichen Unterschied: Die Gläser mit weißer Zwischenschicht erscheinen vor schwarzem Hintergrund deutlich farbiger als Gläser ohne eine solche Zwischenschicht. Die gemessenen CIE Lab-Werte bestätigen diesen ersten Eindruck: Die Grundfarben gedruckt mit weißer Zwischenschicht erscheinen relativ zu einer maximalen Helligkeit von $L^* = 100$ gesehen circa 20-40% heller als die Farben die ohne eine solche Zwischenschicht erreicht werden konnten (Abbildung 7.5 h). Damit bleibt die Helligkeit der Farben hier zwar noch circa 20% hinter der Helligkeit der Farben vor weißem Hintergrund

(Abbildung 7.5 g) zurück, insgesamt sind aber sehr helle und ästhetisch anspruchsvolle Farbeindrücke möglich.

7.2.2.3. Transmission zur Abschätzung des Wirkungsgrads farbiger Solarzellen

Im vorangehenden Abschnitt wurde auf den Farbeindruck der bedruckten Gläser eingegangen, der bei der dem Betrachter bei lichtundurchlässigen Solarzellen zugewandten Vorderseite auf deren Reflektion beruht. Für den Wirkungsgrad einer farbigen Solarzelle ist hingegen die Transmission von Licht durch die farbigen Gläser ausschlaggebend. Während so bereits festgestellt werden konnte, dass die Farbgebung mit bedruckten Gläsern durchaus möglich ist, soll im Folgenden durch Messung der Transmissionsspektren abgeschätzt werden, wie hoch die Verluste in PCE für so eingefärbte Perowskit-Solarzellen sind. Dazu wurden zunächst wie auch beim Farbeindruck die Prototypgläser mit den 25 Kombinationen aus Farbwert und Drucksättigung untersucht. Aufgrund der Abmessungen der Gläser wurden hierbei zunächst Messungen in einem Aufbau ohne Ulbricht-Kugel durchgeführt. Für eventuell stark streuende Gläser wäre die Transmission hier systematisch unterschätzt. Da wir für unsere Abschätzung jedoch mehr an einer Unter- als Obergrenze für den zu erwartenden Wirkungsgrad der farbigen Solarzelle interessiert sind, wäre eine solche systematische Abweichung an dieser Stelle hinnehmbar. Die Transmissionsspektren der Prototypgläser sind in Abbildung 7.8 a bis e zu sehen. Hier lässt sich zunächst einmal erkennen, dass für die unterschiedlichen Farben wie erwartet unterschiedlich Bereiche des Lichts transmittiert werden. So sind mit Magenta und Gelb bedruckte Gläser für Licht mit Wellenlängen von 600 respektive 550 nm unabhängig von der gewählten Sättigung nahezu transparent. Bei Cyan finden sich solche transparenten Wellenlängenbereiche kaum, womit zu erwarten ist, dass der Wirkungsgrad von cyan-farbenen Perowskit-Solarzellen deutlich kleiner ist, als die von magenta- oder gelb-farbenen. Der stark unterschiedliche Farbeindruck von weißen und schwarzen Gläsern ist in ihrem Transmissionsverhalten interessanterweise nicht zu erkennen, sondern wird lediglich durch die Verhältnisse von Reflektion und Absorption bestimmt. Eine weitere Erkenntnis, die an dieser Stelle gewonnen werden kann, ist, dass die Transmission mit steigender Sättigung für jede Farbe im Bereich minimaler Transmission annähernd linear sinkt. Gut ist das zum Beispiel bei Cyan im Bereich von 580 bis 730 nm oder für Gelb im Bereich von circa 320 bis 450 nm zu erkennen: Die Transmission sinkt hier mit 20% steigender Sättigung um circa 20% bis das Minimum erreicht ist. Dies bestätigt die zuvor getroffene Hypothese, dass die Sättigung in guter Näherung proportional zu einer exponentiell wachsende Schichtdicke ist (Abbildung 7.3 a). Von den Transmissionsspektren T_{Farbe} kann aber nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ auf die Auswirkungen auf den Wirkungsgrad der farbigen Perowskit-Solarzellen abgeschätzt werden. Dazu wird als Vereinfachung angenommen, dass sich durch das farbig bedruckte Glas lediglich der Kurzschlussstrom j_{SC} ändert, die offene Klemmspannung V_{OC} und der Füllfaktor FF aber konstant bleiben. Der sich ändernde $j_{\text{SC, Farbe}}$ kann dabei über Faltung mit dem EQE-Spektrum einer Referenzsolarzelle EQE_{Ref} bestimmt werden:

$$j_{\text{SC, Farbe}} = \int_{300 \text{ nm}}^{800 \text{ nm}} q * T_{\text{Farbe}} * EQE_{\text{Ref}}(\lambda) * \Phi_{\text{AM1.5G}}(\lambda) d\lambda \quad (7.1)$$

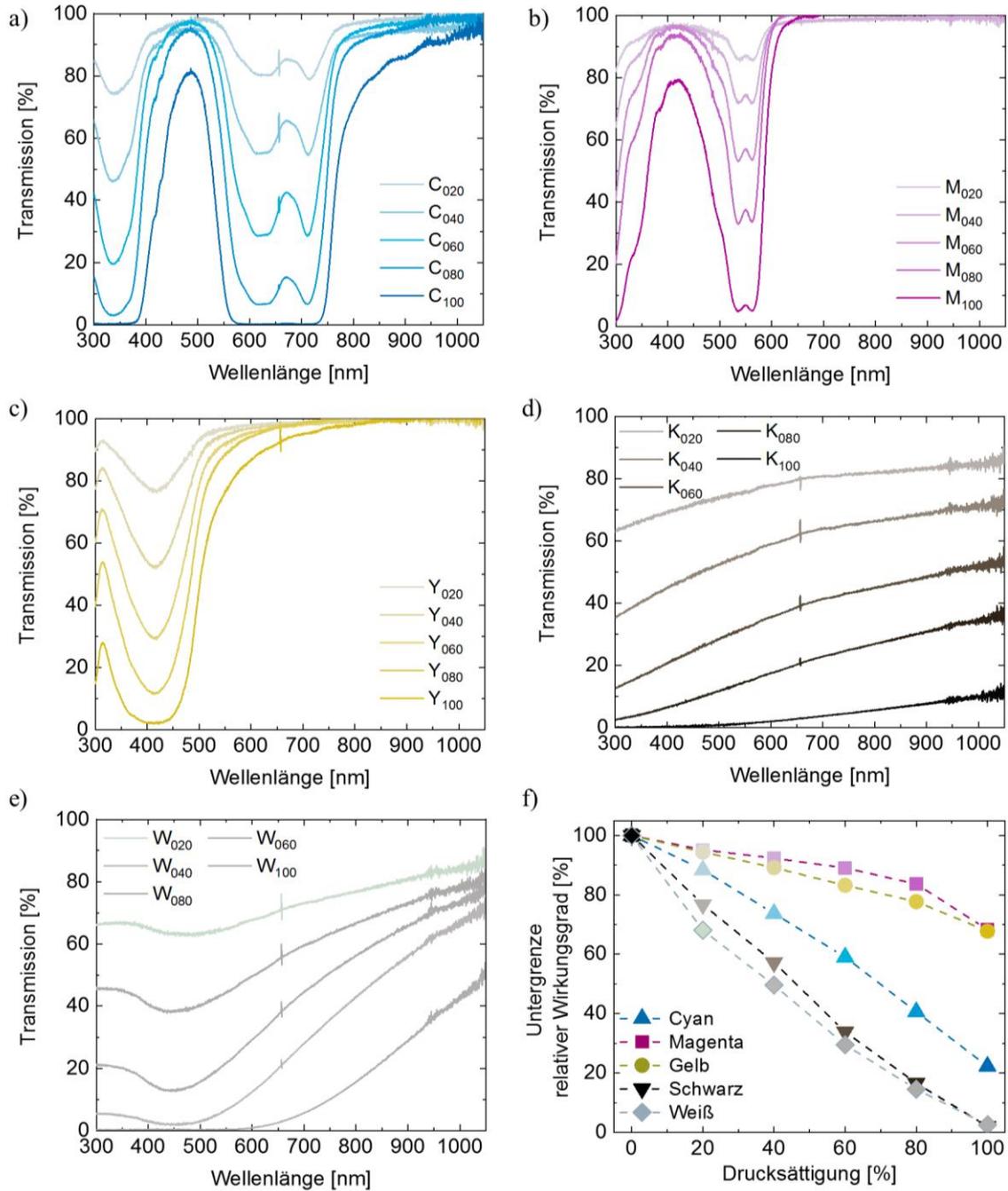


Abbildung 7.8 Transmissionsspektren von mit unterschiedlicher Sättigung (20% bis 100%) einfach mit den Basistinten Cyan (a), Magenta (b), Gelb (c), Schwarz (d) und Weiß (e) gedruckten Farbschichten. Bei circa 660 nm ist der Detektorwechsel zu erkennen. Gemessen wurde ohne Ulbricht-Kugel. f) Durch Transmissionsspektren abgeschätzte Untergrenze für den Wirkungsgrad der entsprechend eingefärbten Perowskit-Solarzellen. Diese Untergrenze ist relativ zum Wirkungsgrad der zur Berechnung verwendeten Referenzsolarzelle angegeben. Die Spektren und Datenpunkte sind der Übersichtlichkeit wegen jeweils in dem vor weißen Hintergrund gemessenen Farbeindruck des jeweiligen Glases gefärbt.

Dabei ist q hier die einfache Elementarladung und $\Phi_{\text{AM1.5G}}$ der Photonenfluss des AM1.5G-Sonnenspektrums. Der durch die Farbgebung modifizierte Wirkungsgrad PCE_{Farbe} ergibt sich somit zu:

$$PCE_{\text{Farbe}} = j_{\text{SC, Farbe}} * \frac{V_{\text{OC, Ref}} * FF_{\text{Ref}}}{P_{\text{Sonne}}} \quad (7.2)$$

Als Referenz-EQE-Spektrum wird hier das Spektrum einer gedruckten TCP-Solarzelle mit $V_{\text{OC, Ref}} = 1,1 \text{ V}$ und $FF_{\text{Ref}} = 75\%$ verwendet. In Abbildung 7.8 f ist die nach dieser einfachen Abschätzung aus den gemessenen Transmissionsspektren berechnete Wirkungsgraduntergrenze normiert auf den Wirkungsgrad der Referenzzelle aufgetragen. Wie schon qualitativ aus den Transmissionsspektren abzulesen, sind hier nun einige wichtige Erkenntnisse quantifizierbar: So sinkt die Untergrenze des Wirkungsgrads unabhängig von der gewählten Farbe mit steigender Drucksättigung nahezu linear, was abermals die Hypothese der mit linear steigender Sättigung exponentiell anwachsenden Schichtdicke bestätigt. Wie vermutet ändert sich die Untergrenze des Wirkungsgrads abhängig von der gewählten Farbe stark und ist zum Beispiel für Magenta und Gelb um ein Vielfaches höher als für Cyan oder Schwarz. Für eine Sättigung von 100% ist die berechnete Wirkungsgraduntergrenze so nur bei gelb und magenta gefärbten Solarzellen höher als die in der Zielsetzung formulierte Grenze von maximal 50% Verlust (6-III). Dies wäre insbesondere bei den weiß bedruckten Gläsern problematisch. Hier ist die Untergrenze selbst bei der für eine farbintensive Farbgebung notwendigen Drucksättigung von 60% nur bei knapp 35%.

Generell sind Verluste im Transmissionsspektrum entweder der Absorption, Reflektion oder Streuung des Lichts an oder in der Probe zuzuordnen. Naturgemäß erwartet man für schwarz erscheinende Proben eine hohe Absorption, für weiß erscheinende Proben ein hohes Maß an Reflektion und Streuung. Hier ist es deshalb wichtig die Abschätzung zu verbessern: Für stark streuende Farbeschichten wäre die bestimmte Wirkungsgraduntergrenze wie bereits erwähnt stark unterschätzt. Hier muss das transmittierte aber gestreute Licht mithilfe einer Ulbricht-Kugel gesammelt und gemessen werden. Aus diesen Gründen sollen in einer zweiten Versuchsreihe farbig bedruckte Glassubstrate, wie sie auch für die Perowskit-Solarzellherstellung verwendete werden, mit einem Aufbau mit Ulbricht-Kugel charakterisiert werden. Aus den Erkenntnissen der vorherigen Messungen beschränken wir uns bei der Parameterauswahl zunächst auf die Farben Cyan, Magenta und Gelb gedruckt mit jeweils 100% Sättigung, Weiß gedruckt mit 60% Sättigung und eine Kombination dieser Parameter mit Weiß als Zwischenschicht um einen hellen Farbeindruck zu erhalten. In einem ersten Versuchsteil soll zunächst die lichtstreuende Wirkung der weißen Druckschicht untersucht werden. Dazu wird die Probe im Messaufbau einmal direkt hinter der Lichtquelle und einmal direkt vor der Ulbricht-Kugel montiert (vergleiche Abschnitt 3.2.2.1). Somit liegt im ersten Fall eine lange Distanz und im zweiten eine kurze Distanz zwischen Probe und Ulbricht-Kugel vor.

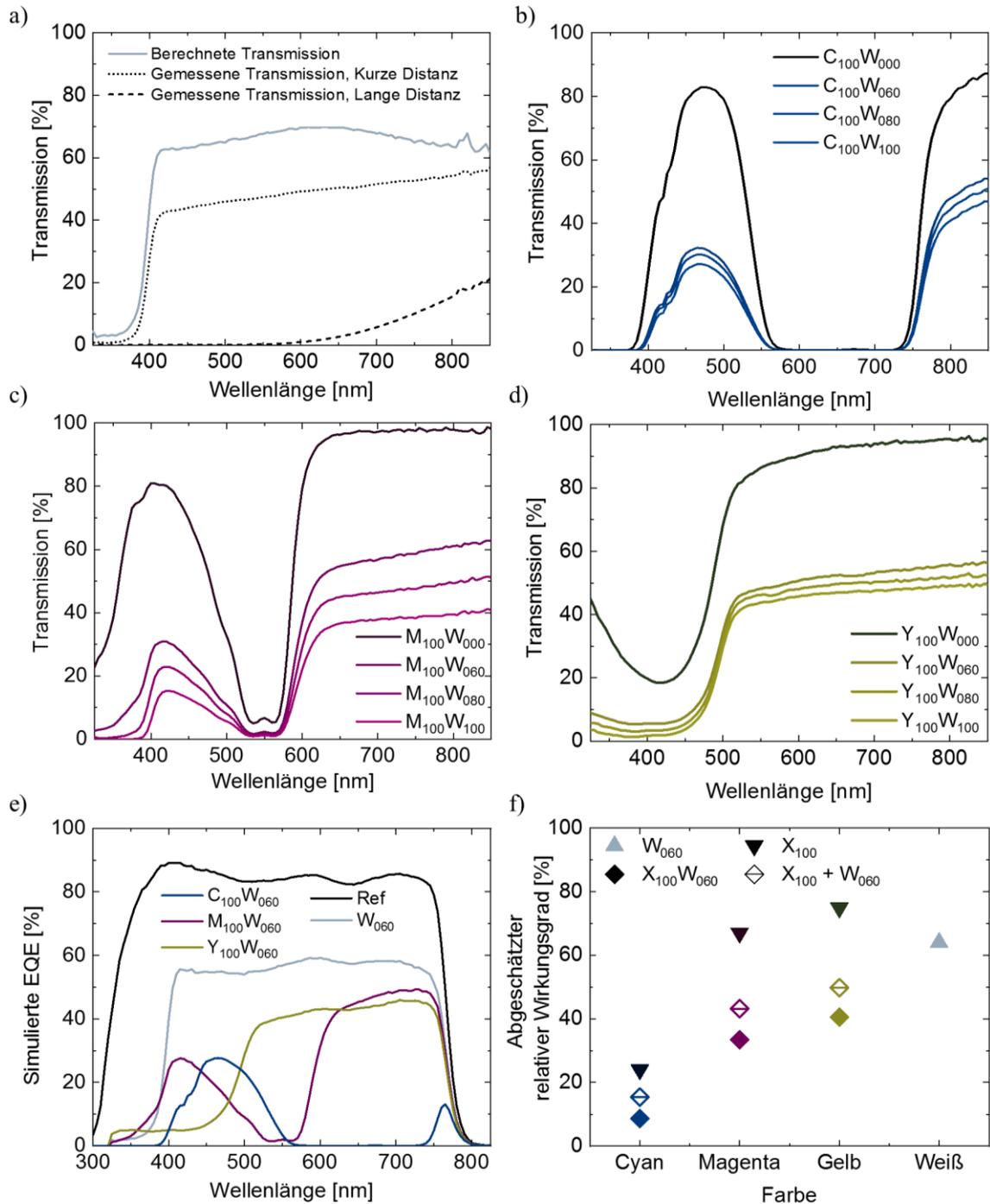


Abbildung 7.9 a) Gemessene und berechnete Transmission eines mit 60% Sättigung weiß bedruckten Glases. Gemessen wurde mit kurzer und langer Distanz des Glases zur Ulbricht-Kugel. Die berechnete Transmission wurde wie in Abschnitt 3.2.2.1 beschrieben indirekt aus der Absorption und Reflektion der Probe bestimmt. b-d) Gemessene Transmission von Gläsern mit 100% Cyan, Magenta und Gelb (X_{100}) und weißer Zwischenschicht mit 0%, 60%, 80% und 100% Sättigung ($X_{100}W_{000}$, $X_{100}W_{060}$, $X_{100}W_{080}$, $X_{100}W_{100}$). e) Durch Faltung der Transmissionsspektren und eines Referenz-EQE-Spektrums erhaltene simulierte EQE-Spektren für farbige Perowskit-Solarzellen. f) Aus den simulierten EQE-Spektren relativ zur Referenzsolarzelle abgeschätzte Wirkungsgrade. Aufgetragen ist hier zusätzlich der abgeschätzte Wirkungsgrad, wenn die einzeln gemessene Transmission von Farbschicht und Zwischenschicht multipliziert werden. Die Spektren und Datenpunkte sind jeweils in dem vor schwarzem Hintergrund gemessenen Farbeindruck des jeweiligen Glases gefärbt.

Die Messungen der Transmission zeigen deutliche Unterschied zwischen den beiden Distanzen (Abbildung 7.9 a). Dies lässt darauf schließen, dass weiß beschichtete Proben das fokussierte Licht des Messaufbaus außerordentlich stark streuen. Sind die Streuwinkel groß ($\approx 40^\circ$) besteht die Möglichkeit, dass Licht im Probenglas total reflektiert wird und noch vor Eintritt in die Ulbricht-Kugel aus dem Glas auskoppelt. Aus diesem Grund wird die Transmission für das weiße Glas zusätzlich indirekt durch Bestimmung der Absorption und Reflexion ermittelt. Da diese in Abschnitt 3.2.2.1 beschriebene Methode die Transmission bei starker Absorption der Probe signifikant unterschätzt, wird sie hier nur für die weiß bedruckten Glasproben verwendet. Für alle anderen Proben wird die Transmission im zweiten Versuchsteil direkt gemessen (Abbildung 7.9 b-d). Im Vergleich zum vereinfachten Messaufbau zeigen sich für die Gläser teilweise Unterschiede im Transmissionsspektrum: Bei den weiß bedruckten Gläsern zeigt sich eine deutlich höhere Transmission im Bereich zwischen 400 und 600 nm. In diesem Bereich scheint die Lichtstreuung durch die weiße Farbschicht besonders ausgeprägt. Im Vergleich zeigen die einfach mit 100% Sättigung cyan und magenta bedruckten Gläser kaum Unterschiede. Somit ist hier die Streuung des Lichts deutlich kleiner. Interessanterweise zeigen die gelb bedruckten Gläser im Bereich um 400 nm beim Aufbau mit Ulbricht-Kugel eine um 20% erhöhte Transmission. Es ist anzunehmen, dass auch hier die Lichtstreuung Glas nicht vernachlässigbar, aber nicht so ausgeprägt wie für die weiß bedruckten Gläser ist. Anhand der verbesserten Transmissionsspektren der einfach mit 100% bedruckten Gläser und insbesondere für die Gläser mit weißer Zwischenschicht soll eine einfache Abschätzung der für die farbigen Perowskit-Solarzellen erwarteten Wirkungsgrade nach (7.1) und (7.2) erfolgen. Der große Unterschied in der Transmission zwischen Proben mit und ohne weißer Zwischenschicht, zeigt sich naturgemäß auch in dem Produkt aus T_{Farbe} und EQE_{Ref} (Abbildung 7.9 e). Werden aus diesen die Wirkungsgrade abgeschätzt so ergibt sich entsprechend eine Reduktion um fast 50% durch Implementierung der weißen Zwischenschicht (Abbildung 7.9 f). Insgesamt kann der erwartete Wirkungsgrad für Cyan, Magenta und Gelb mit bei 60% Sättigung gedruckter weißer Zwischenschicht auf rund 10%, 33% beziehungsweise 40% relativ zur unkolorierten Referenz abgeschätzt werden. Damit könnte die in der Zielsetzung formulierte Grenze von maximal 50% Verlust (6-III) nicht erfüllt werden. Für die weißen Gläser wurde das berechnete Transmissionsspektrum als Grundlage der Abschätzung gewählt. Dadurch ergibt sich eine deutlich höhere Wirkungsgradabschätzung von 64% als durch den vereinfachten Messaufbau angenommen. Da durch Implementierung einer weißen Zwischenschicht auch eine Erhöhung der Lichtstreuung für Cyan, Magenta und Gelb zu erwarten ist, ist zusätzlich eine Abschätzung für die getrennt gemessenen beziehungsweise berechneten und dann multiplizierten Spektren von Farbe und weißer Zwischenschicht gegeben. Ausgehend davon ist der erwartete Wirkungsgrad für hell cyan-, magenta- und gelb-gefärbte Perowskit-Solarzellen mit 15%, 43% beziehungsweise 50% zumindest näher an der Zielsetzung. Anhand dieser einfachen Abschätzung kann angenommen werden, dass für weiße und gelbe Perowskit-Solarzellen mindestens 50% des ursprünglichen Wirkungsgrads beibehalten werden kann, während dies für magenta- und cyan-gefärbte nicht der Fall ist. Im folgenden Abschnitt sollen diese Abschätzungen durch die Fertigung und Charakterisierung farbiger Solarzellen und -module überprüft werden.

7.3. Charakterisierung farbiger Perowskit-Solarzellen und -module

Ausgehend von den Erkenntnissen der vorangegangenen Abschnitte ist eine Farbgebung mit hellem Farbeindruck und nur moderaten Wirkungsgradverlusten von Perowskit-Solarzellen durch farbige bedruckte Gläser theoretisch möglich. Im Folgenden soll nun untersucht werden, ob sich die Farbgebung so auch in der Praxis umsetzen lässt. Dazu wird zunächst die Herstellung der Solarzellen und -module beschrieben. Anschließend werden die über die zunächst nur mit den Basistinten bedruckten Gläser einfarbig gefärbten Perowskit-Solarzellen optisch und elektrisch charakterisiert.

7.3.1. Herstellung farbiger Perowskit-Solarzellen und -module

Die hier untersuchten farbige tintenstrahlbedruckten Gläser werden in ähnlicher Form bereits von dem Industriepartner Sunovation Produktion GmbH für Silizium-Solarmodulen verwendet. Dort werden sie als Deckgläser einer zusätzlichen Silikon-Glas-Verkapselung verwendet. Die farbige bedruckte Seite der Gläser liegt dabei auf der lichtabgewandten Seite. Für unsere Versuchsreihe werden die farbigen Schichten direkt auf die Rückseite des Glassubstrates gedruckt. Dies hat für die Charakterisierung der farbigen Perowskit-Solarzellen einige Vorteile: So war im Rahmen dieser Arbeit keine effiziente Glasverkapselung für Perowskit-Solarzellen verfügbar, sodass die Verwendung eines Deckglases unsinnig wäre und den Arbeitsaufwand bei der Herstellung lediglich künstlich erhöhen würde. Durch den Verzicht auf eine solche, nicht-funktionelle Verkapselung kann so bei gleicher Arbeitszeit die Zahl der hergestellten und elektrisch charakterisierten farbigen Solarzellen und somit die statistische Aussagekraft der Ergebnisse signifikant erhöht werden. Zudem würde eine Glasverkapselung die optische Charakterisierung durch die Erzeugung zusätzlicher optischer Übergänge zwischen Farbe und Verkapselungsmaterial komplizieren. Werden nun also sowohl Farbe als auch Solarzelle auf dasselbe Glassubstrat aufgebracht, muss die Reihenfolge beachtet werden. Der Tintenstrahldruck der Farben kann erst nach langem Transport und nur bei normalen Raumbedingungen ohne genauere Temperatur-, Raumfeuchte- oder Partikelkontrolle in der Fertigungshalle des Industriepartners erfolgen. Zudem müssen die Farben wie in Abschnitt 7.2.2 beschrieben nach dem Druck für 30 Minuten bei 180°C getrocknet werden. Um solche zusätzlichen Parameter und Fertigungsschritte, die Einfluss auf die Funktionsweise der unverkapselten Perowskit-Solarzellen haben oder gar zur kompletten Degradation führen können, zu vermeiden, wird deshalb zuerst die farbige Schicht gedruckt. Dadurch ergeben sich allerdings besondere Anforderungen für die Reinigung der bedruckten Substrate. Außerdem kann die in dieser Arbeit vorgestellte entwickelte Solarzellarchitektur mit tintenstrahlgedruckt Nickeloxid-Vorläufer aufgrund der hohen Ausheiztemperatur von 270°C hier nicht verwendet werden, da diese nach Erkenntnissen von Vorexperimenten zu einer Degradation der Farben führt. Aus diesem Grund und aufgrund der besseren Reproduzierbarkeit erfolgt die optische und elektrische Charakterisierung zunächst an mittels Rotationsbeschichtung und thermischen Aufdampfprozessen gefertigten Perowskit-Solarzellen und -modulen. Dabei finden sowohl eine *nip*- als auch eine *pin*-Architektur Verwendung, um mögliche Architektur-spezifische

Unterschiede in der Funktionsweise der farbigen Solarzellen zu überprüfen. Für die Herstellung und Charakterisierung von Perowskit-Solarmodulen wird eine vollständig gedampfte *pin*-Architektur verwendet, da diese zum Zeitpunkt der Experimentreihe am besten skalierbar war. Im Folgenden soll die Herstellung der verschiedenen Perowskit-Solarzellen und -module für die optische und elektrische Untersuchung beschrieben werden:

Solarzellen (*nip*):

Als Substrate werden wie für die tintenstrahlbedruckten Perowskit-Solarzellen 16×16 mm² große ITO-Glassubstrate mit 140 nm vorstrukturierter dicker ITO-Beschichtung verwendet (Flächenwiderstand 15 Ω □⁻², Luminescence Technology, CAS: 50926-11-9). Die farbigen Schichten werden wie in Abschnitt 7.2.2 beschrieben auf die Rückseite aufgebracht. Für die Reinigung werden die bedruckten Gläser und unbedruckten Referenzgläser nacheinander für jeweils 10 Minuten in einem Ultraschallbad mit deionisiertem Wasser, Aceton und Isopropanol gespült und anschließend 3 Minuten lang mit einem Sauerstoffplasma behandelt. Anschließend werden die Schichten der planaren Bauelementarchitektur aufgetragen: Auf dem ITO-Substrat wird eine dünne (≈20 nm) SnO₂-Schicht als Elektronentransportschicht durch Rotationsbeschichtung (4000 U/min für 30 s) abgeschieden. Die dafür verwendete SnO₂-Vorläuferlösung wird aus einer wässrigen kolloidalen Dispersion von SnO₂-Nanopartikeln mit 15 Gew.-% (Alfa Aesar) mit deionisiertem Wasser auf eine Konzentration von 2,5 Gew.-% verdünnt. Der Flüssigkeitsfilm wird für 30 Minuten bei 250 °C getempert und anschließend für eine Minute mit Sauerstoffplasma behandelt. Als Perowskit wird eine Doppelkation-Perowskit mit der Summenformel FA_{0,83}Cs_{0,17}PbI_{2,75}Br_{0,25} gewählt. Dazu wird eine Perowskit-Vorläuferlösung durch Lösung von 0,83 mmol FAI (Dynamo), 0,17 mmol CsI (abcr), 0,87 mmol PbI₂ (TCI) und 0,13 mmol PbBr₂ (TCI) in einem 1-mL-Lösungsmittelgemisch aus DMF und DMSO im Volumenverhältnis von 4:1 hergestellt. Die Doppelkation-Perowskit-Absorberschicht wird in einem zweistufigen Rotationsbeschichtungsverfahren auf der SnO₂-Schicht aus der Lösung abgeschieden (1. Schritt: 1000 U/min für 10 s, 2. Schritt: 5000 U/min für 30 s). 150 µL Chlorbenzol wird 10 s vor dem Ende des zweiten Schritts auf das Substrat gegeben. Die Proben werden 30 Minuten lang bei 100°C in einer inerten Stickstoffatmosphäre getempert. Als Löcher-selektive Schicht wird Spiro-OMeTAD durch Rotationsbeschichtung (4000 U/min für 30 s) abgeschieden. Die entsprechende Vorläuferlösung enthält 80 mg Spiro-OMeTAD (Luminescence Technology), gelöst in 1 mL Chlorbenzol mit den Zusätzen 17,5 µL Lithiumbis(trifluormethansulfonyl)imid (520 mg mL⁻¹ in Acetonitril) und 4-tert-Butylpyridin (28,5 µL). Die mit Spiro-OMeTAD beschichteten Proben wurden ungefähr 12 Stunden an trockener Luft gelagert, bevor eine 75 nm dicke Au-Elektrode durch thermisches Aufdampfen mithilfe von Schattenmasken so abgeschieden, dass die aktive Fläche auf 0,105 cm² begrenzt ist. Die untersuchten *nip*-Perowskit-Solarzellen folgen somit der planaren Architektur Glas/ITO/SnO₂/FA_{0,83}Cs_{0,17}PbI_{2,75}Br_{0,25}/spiro-OMeTAD/Au.

Solarzellen (*pin*):

Auswahl, Vorbereitung und Reinigung der Glassubstrate erfolgt wie bei der *nip*-Architektur. Auf das ITO-Substrat wird eine dünne 2PACz-Schicht durch Rotationsbeschichtung (3000 U/min für 30 s) abgeschieden. Die 2PACz-Vorläuferlösung wird durch Lösen von 2PACz-Pulver in wasserfreiem Ethanol in der Konzentration 1

mmol/L hergestellt und vor der Verwendung 15 Minuten lang in ein Ultraschallbad geschüttelt. Der Flüssigkeitsfilm wird für 10 Minuten bei 100°C getempert. Als Perowskit wird eine Doppelkation-Perowskit mit der Summenformel $\text{FA}_{0.82}\text{Cs}_{0.18}\text{PbI}_3$ gewählt. Dazu wird eine Perowskit-Vorläuferlösung durch Lösung von 0,82 mmol FAI (Dynamo), 0,18 mmol CsCl (abcr) und 1,1 mmol PbI_2 (TCI) in einem 1-mL-Lösungsmittelgemisch aus DMF (Sigma Aldrich) und DMSO (Sigma Aldrich) im Volumenverhältnis von 4:1 hergestellt. 35 μL einer PbCl_2 :MAI-Lösung mit einem Molverhältnis von 1:1, gelöst in 1 mL DMSO, werden als Zusatz zur Referenz-Perowskit-Vorläuferlösung hinzugefügt. Die Doppelkation-Perowskit-Absorberschicht wird in einem zweistufigen Rotationsbeschichtungsverfahren auf 2PACz aus der Lösung abgeschieden (1. Schritt: 1000 U/min für 10 s, 2. Schritt: 5000 U/min für 30 s). 150 μL Chlorbenzol (Sigma Aldrich) wird 10 s vor dem Ende des zweiten Schritts auf das Substrat gegeben. Die Proben werden 30 Minuten lang bei 150°C in einer inerten Stickstoffatmosphäre getempert. Nach der Perowskit-Temperung werden 1 nm Lithiumfluorid (LiF), 23 nm C_{60} (Sigma) und 8 nm BCP (Luminescence Technology) mit einer Verdampfungsrate von 0,1-2 $\text{\AA}/\text{s}$ bei einem Druck von 10^{-6} mbar thermisch verdampft. Anschließend wird eine 100 nm dicke Ag-Elektrode durch thermisches Aufdampfen mithilfe von Schattenmasken so abgeschieden, dass die aktive Fläche auf 0,105 cm^2 begrenzt ist. Die untersuchten *pin*-Perowskit-Solarzellen folgen somit der planaren Architektur: Glas/ITO/2PACz/ $\text{FA}_{0.82}\text{Cs}_{0.18}\text{PbI}_3$ / C_{60} /BCP/Ag.

Solarmodule (*pin*):

Als Substrate werden 30×30 mm^2 ITO-Glassubstrate mit 140 nm dicker ITO-Beschichtung verwendet (Flächenwiderstand $15 \Omega \square^{-2}$, Luminescence Technology, CAS: 50926-11-9). Für die Strukturierung der transparenten Elektrode wird das ITO teilweise mit einem Laser-Schreibverfahren abgetragen. Die farbigen Schichten werden wie in Abschnitt 1667.2.2 beschrieben auf die Rückseite aufgebracht. Für die Reinigung werden die bedruckten Gläser und unbedruckten Referenzgläser nacheinander für jeweils 5 Minuten in einem Ultraschallbad mit deionisiertem Wasser und Isopropanol gespült und anschließend 3 Minute lang mit einem Sauerstoffplasma behandelt. Diese verkürzten Reinigungsschritte werden verwendet, da für längere Zeiten und bei der Nutzung von Acteon Schäden an der gedruckten Farbschicht zu beobachten sind. Anschließend werden die Schichten der planaren Bauelementarchitektur aufgetragen: Die Substrate werden dazu zunächst in eine mit Stickstoff gefüllte Glovebox überführt und nicht mehr der Luft ausgesetzt. Das < 5 nm dicke 2,2',7,7'-Tetra(N,N-di-p-tolyl)amino-9,9-spirobifluoren (spiro-TTB, Luminescence Technology, CAS: 515834-67-0) wird ohne Dotierung in einer OPTIvap-Aufdampfanlage (CreaPhys GmbH) thermisch aufgedampft. Der Perowskit-Absorber wird durch Co-Verdampfung von PbI_2 (TCI Deutschland GmbH, 99,99% Reinheit, CAS: 10101-63-0) und MAI (Luminescence Technology, > 99,5% Reinheit, CAS: 14965-49-2) in einer PEROvap-Verdampfungsanlage (CreaPhys GmbH) hergestellt. PbI_2 wird für mehrere aufeinanderfolgende Verdampfungsläufe verwendet, während MAI nach jeder Abscheidung ausgetauscht wird. Substrate und Materialien werden vor der Abscheidung über Nacht im Hochvakuum zur Ausgasung gehalten. Um einen starken Anstieg des MAI-Hintergrunddrucks zu verhindern und die Ratenerfassung zu erleichtern, wird das Verdampfungssystem mit Kühlschilden um die auf eine Temperatur von unter -15°C gekühlten Verdampfungsquellen ausgestattet. PbI_2 wird mit einer Verdampfungsrate von 1,5 $\text{\AA} \text{s}^{-1}$ verdampft, MAI mit einer Verdampfungsrate zwischen 2,0 $\text{\AA} \text{s}^{-1}$ und 2,5 $\text{\AA} \text{s}^{-1}$. Die

Substrate werden während der Abscheidung bei einer Temperatur von 25°C gehalten. Nach der Abscheidung des Absorbers werden die Proben in das Verdampfungssystem zurückgebracht, um eine 25 nm dicke C₆₀-Fullerenschicht (Alfa Aesar, 98 %, CAS: 99685-96-8) und eine 6 nm dicke BCP-Schicht abzuscheiden. Schließlich wird ein 100 nm dicke Au-Schicht durch thermisches Aufdampfen abgeschieden. Mit Hilfe eines Laser-Ritzverfahrens wurden fünf miteinander verbundene Solarzellen mit einer aktiven Fläche von jeweils 0,8 cm² hergestellt, was zu einem Solarmodul mit einer Apertur von 4 cm² führte. Die untersuchte pin-Perowskit-Solarmodule folgen somit der planaren Architektur: ITO/spiro-TTB/MAPbI₃/C₆₀/BCP/Au.

7.3.2. Optische Charakterisierung farbiger Perowskit-Solarzellen

Die wie oben beschrieben hergestellten Perowskit-Solarzellen und -module sollen zunächst optisch charakterisiert werden. Dabei soll insbesondere überprüft werden, ob, wie durch die Vorexperimente anzunehmen, ein heller Farbeindruck der Solarzellen durch den Druck einer weißen Zwischenschicht erreicht werden und die Abhängigkeit des Farbeindrucks von der Sättigung der gedruckten weißen Zwischenschicht ermittelt werden. Darauf aufbauend soll überprüft werden, ob der Farbeindruck der Solarzellen wirklich winkelunabhängig ist.

7.3.2.1. Farbeindruck eingefärbter Perowskit-Solarzellen

In einem ersten Schritt wird der Farbeindruck der über die tintenstrahlbedruckten Gläser eingefärbten Perowskit-Solarzellen bestimmt und bewertet. Zu grundlegenden Charakterisierung werden die vier verschiedene pigmentbasierte Tinten Cyan, Magenta, Gelb und Weiß verwendet. Ausgehend von den Erkenntnissen aus der Untersuchung der Gläser werden für Cyan, Magenta und Gelb nur Schichten mit Drucksättigung von 100% und für Weiß Druckschichten mit 60% verwendet. Da sich mit der Sättigung der weißen Zwischenschicht das Reflexionsvermögen der Solarzelle, also die Helligkeit, und damit die Gesamtfarbe des Perowskit-Solarzelle einstellen lässt, werden für diese drei verschiedenen Sättigungen (60%, 80% und 100%) verwendet. Schon über die Fotografie ist gut erkennbar, dass nur mit der weißen Zwischenschicht ein heller Farbeindruck im Bereich der rückseitig mit Perowskit beschichteten Fläche erreicht werden kann (Abbildung 7.10 a). Eine Änderung des Farbeindrucks mit steigender Sättigung der weißen Zwischenschicht kann hier aber nicht gut erkannt werden. Diese Änderung wird besser in der konventionellen Darstellung in einem zweidimensionalen CIE1931 xy-Diagramm (Abbildung 7.10 b) und in der favorisierten Visualisierung des gemessenen Farbeindrucks in einem dreidimensionalen CIELAB-Diagramms und dessen Projektionen deutlich (Abbildung 7.10 c und d). Die gemessene Änderung der Helligkeit, also des L*-Wertes, ist dabei für die unterschiedlichen Farben sowohl absolut als auch relativ gesehen unterschiedlich (vergleiche Tabelle 9.10 im Anhang): Während sich die Helligkeit bei Erhöhung der Drucksättigung der weißen Zwischenschicht von 60% über 80% auf 100% bei Cyan und Gelb nur um circa 10% erhöht (21 über 22 auf 24 beziehungsweise 56 über 59 auf 62), kann bei Magenta eine Erhöhung um fast 50% (24 über 31 auf 35) beobachtet werden. Eine Bewertung dieser Erkenntnisse soll erst nach der elektrischen Charakterisierung der Solarzellen erfolgen. Vergleicht man den Farbeindruck der gefärbten Perowskit-Solarzellen

mit dem Referenzfarbeindruck der einschichtig bedruckten Gläser vor weißem Hintergrund (C_{Ref} , M_{Ref} , Y_{Ref} und W_{Ref} in Abbildung 7.10 b-d) sind gerade für Cyan und Gelb noch signifikante Unterschiede gerade in der Helligkeit zu erkennen. Insgesamt konnte die Helligkeit für alle Farben jedoch durch den Druck der weißen Zwischenschicht stark erhöht und für alle Farben ein leuchtender und farbenfroher Farbeindruck erreicht werden. Somit

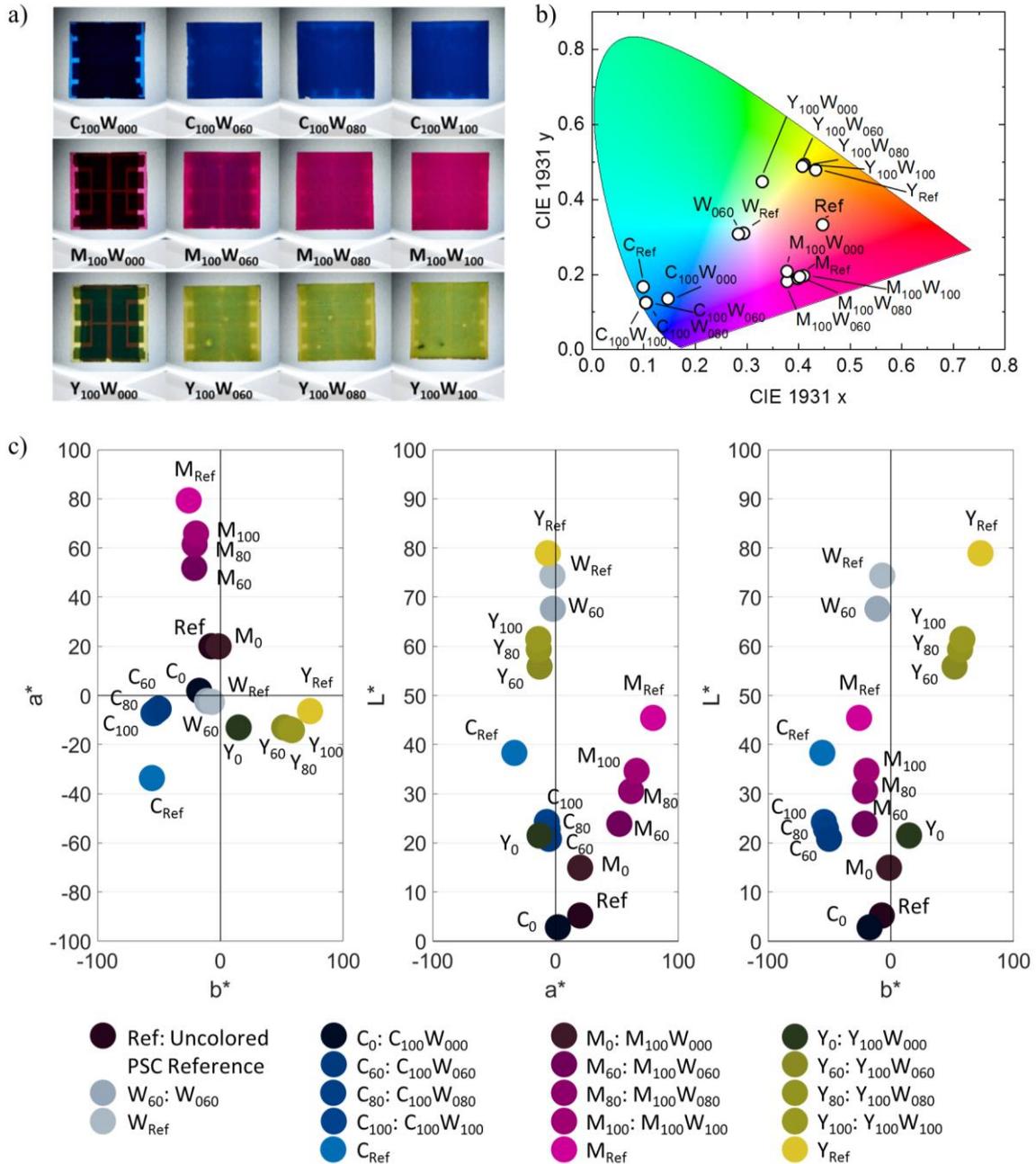


Abbildung 7.10 Farbeindruck bedruckter Perowskit-Solarzellen mit weißer Zwischenschicht. Dargestellt sind ohne und mit einer weißen Zwischenschicht (Sättigung 60%, 80% und 100%) und anschließend mit Cyan (C), Magenta (M), Gelb (Y) (Sättigung jeweils 100%) sowie einfach mit Weiß (W) (Sättigung 60%, ohne Zwischenschicht) bedruckte Gläser als Fotografie (a, ohne Weiß), und der gemessene Farbeindruck in einem CIE 1931-Diagramm (b) und zweidimensionalen Projektionen eines CIE Lab-Diagrammes (c). Die Farbe der Marker in den CIE Lab-Diagrammen entspricht dem gemessenen Farbeindruck vor schwarzem Hintergrund konvertiert in RGB-Farbwerte. Als Referenzpunkte (X_{Ref}) ist für alle Farben der Farbeindruck des einschichtig bedruckten Glases vor weißem Hintergrund gegeben.

die in Zielsetzung 7-II formulierten Forderung von ästhetisch anspruchsvollen Designoptionen schon teilweise erfüllt.

7.3.2.2. Winkelabhängigkeit des Farbeindrucks

Wie bereits in Abschnitt 7.1 beschrieben basieren viele Veröffentlichungen, die sich mit der Farbgebung von Perowskit-Solarzellen beschäftigen auf struktureller Interferenz von Teilen des einfallenden und teilweise reflektierten Lichts in oder zwischen verschiedenen dünnen Schichten des Bauelements. Diese Ansätze führen häufig zu einer starken Winkelabhängigkeit des erzeugten Farbeindrucks. Bisher ist in den meisten Veröffentlichungen die Abhängigkeit des Farbeindrucks sowohl vom Betrachtungswinkel als auch vom Einfallswinkel des Lichts jedoch nur unzureichend beschrieben. In den wenigen Veröffentlichungen die eine Winkelabhängigkeit des Farbeindrucks zeigen, sind signifikante Änderungen bereits bei Betrachtungswinkeln von, je nach Farbe, 20° bis 30° erkennbar.^{250,258} Selbst bei farbigen semitransparenten Perowskit-Solarzellen, die für farbinvariante Anwendungen entwickelt wurden, zeigen sich bei Lichteinfallswinkeln ab 40° bis 60° Verschiebungen im Maximum des Transmissionsspektrums und damit eine Veränderung des Farbeindrucks.²⁵⁴ Auch wenn einige Forschungsgruppen behaupten, dass ein solcher winkelabhängiger Farbeindruck den ästhetischen Wert erhöhen könnte^{255,258}, wäre das Fehlen einer winkelstabilen Farbgebungsoption sicherlich eine mögliche Barriere für den Erfolg von Perowskit-BIPV. Um zu untersuchen, ob die hier verwendete Farbgebungsmethode einen wie in Zielsetzung 7-II geforderten winkelunabhängigen Farbeindruck erzeugt, wird der Beobachtungswinkel während der Farbmessung schrittweise variiert. Da diese Messung nicht mit dem Standardmessaufbau für Farbmessung durchgeführt werden kann, wurde ein modifizierter Aufbau, der ebenfalls in Abschnitt 3.2.2.3 beschrieben ist, verwendet. Mit diesem kann die Kameraposition von 0° bis maximal 70° variiert werden. Die winkelabhängige Messung wurde unter homogenem, aber nicht-standardisiertem Raumlicht (Halogenlampen) durchgeführt. Dies führt zu einer leichten Verschiebung aller Messwerte im Vergleich zur standardisierten Messung, wie schon am Vergleich von Fotografie und CIE Lab-Darstellung in Abbildung 7.11 zu erkennen ist. Zusätzlich müssen die im CIE 1931-Farbraum gemessenen Farbeindrücke aufgrund der nicht standardisierten Helligkeit der Beleuchtung wie in Abschnitt 3.2.2.3 beschrieben auf Referenzmessungen normiert werden. Berücksichtigt man diese Anpassungen im Messverfahren, sind die Farbeindrücke unabhängig vom Beobachtungswinkel zwischen 0° und 70° sehr ähnlich. Tatsächlich können die Messwerte im Bereich der statistischen Abweichung bei Messung an unterschiedlichen Stellen der Probe kaum unterschieden werden, weshalb auf eine noch eindeutigere Beschriftung in Abbildung 7.11 b verzichtet wird. Mit der Unabhängigkeit des Farbeindrucks vom Betrachtungswinkel ist eine weitere in Zielsetzung 7-II formulierten Forderung von ästhetisch anspruchsvollen Designoptionen erfüllt.

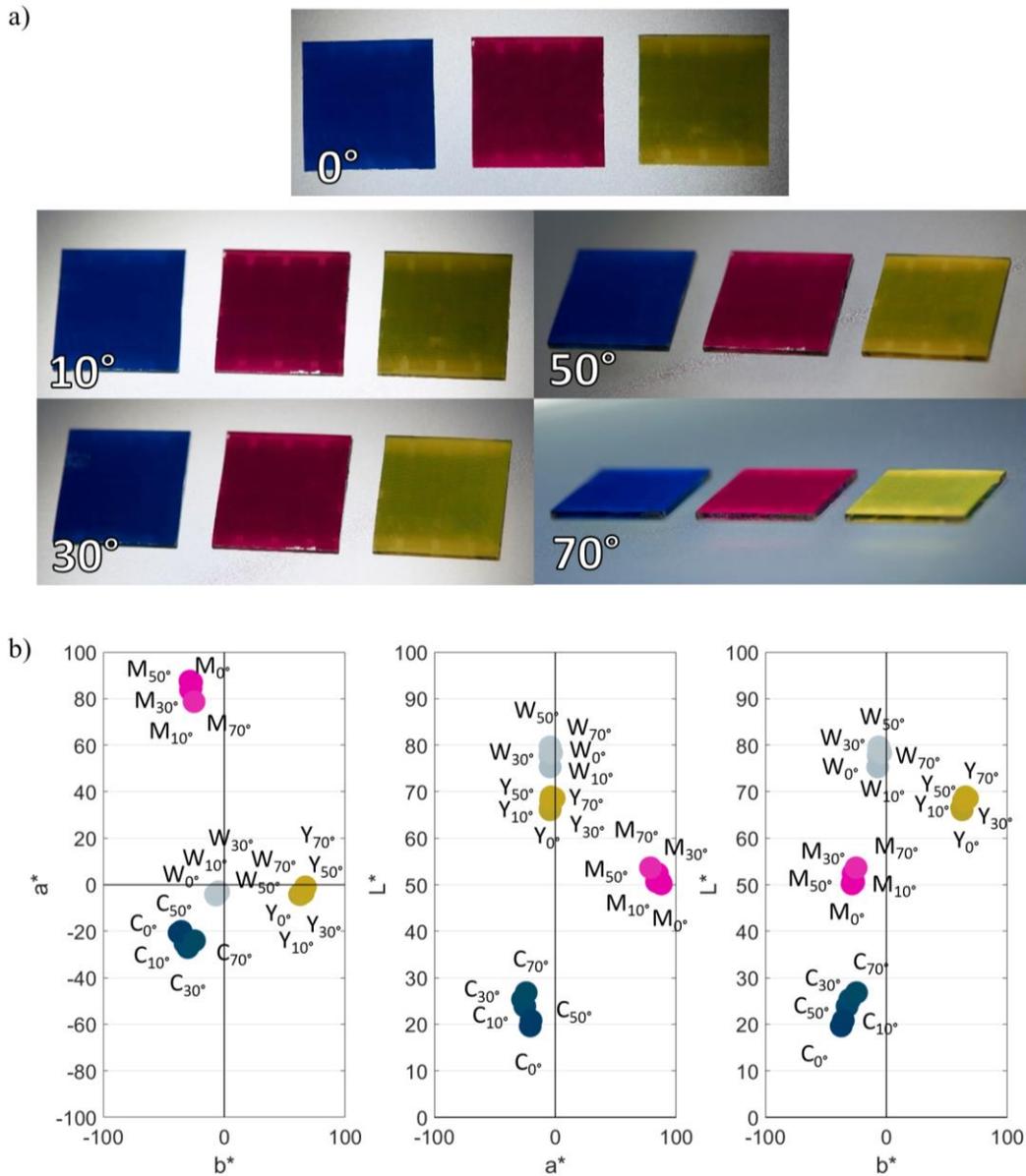


Abbildung 7.11 Winkelabhängiger Farbeindruck farbig bedruckter Perowskit-Solarzellen mit weißer Zwischenschicht. Dargestellt sind mit einer weißen Zwischenschicht (Sättigung 60%) und anschließend mit Cyan (C), Magenta (M), Gelb (Y) (Sättigung jeweils bei 100%) sowie einfach mit Weiß (W) (Sättigung 60%, ohne Zwischenschicht) bedruckte Gläser als Fotografie (a, ohne Weiß), und der gemessene Farbeindruck in den zweidimensionalen Projektionen eines CIE Lab-Diagrammes (b). Für Fotografie und Farbmessung gewählte Kamerawinkel sind 0° , 10° , 30° , 50° und 70° . Farbeindrücke wurden unter Beleuchtung mit nicht-standardisiertem Licht gemessen und nach der Messung auf die Referenzmessung normalisiert (siehe Abschnitt 3.2.2.3). Die Farbe der Marker in den CIE Lab-Diagrammen entspricht somit dem gemessenen und normalisierten Farbeindruck konvertiert in RGB-Farbwerte.

7.3.3. Elektrische Charakterisierung farbiger Perowskit-Solarzellen

Im folgenden Abschnitt sollen die farbigen Perowskit-Solarzellen elektrisch charakterisiert werden, um unter anderem den Einfluss der weißen Zwischenschicht, die Genauigkeit der in Abschnitt 7.2.2.3 gemachten Wirkungsgradabschätzung, die Abhängigkeit der Wirkungsgradverluste von der Solarzellarchitektur und die Winkelabhängigkeit des Wirkungsgrads zu ermitteln.

7.3.3.1. Abhängigkeit des Wirkungsgrads vom Farbeindruck

Dafür wurden zunächst die Strom-Spannungs-Kennlinien der wie in Abschnitt 7.3.1 hergestellten farbigen Perowskit-Solarzellen unter Beleuchtung im Solar-Simulator aufgenommen. Nach den vorangegangenen Erkenntnissen zum Farbeindruck wurden als Parameter der Farbgebung mit Cyan, Magenta, Gelb (Sättigung von jeweils 100%) mit und ohne weiße Zwischenschichten (Sättigungen von 0%, 60%, 80% und 100%) und einfach mit Weiß (Sättigung von 60%) bedruckte Solarzellen untersucht. Um statistisch relevantere Ergebnisse und Erkenntnisse über die Homogenität der Farbe zu erhalten, wurden für jeden Parameter mindestens acht Solarzellen pro Parameter gefertigt und charakterisiert. Der Mittelwert, die Standardabweichung und das Maximum des aus den Strom-Spannungs-Kennlinien ermittelten Wirkungsgrads der Solarzelle ist in Abbildung 7.12 für Solarzellen mit *nip*- und *pin*-Architektur dargestellt. Insgesamt zeigen sich für alle untersuchten Farben für beide Architekturen die gleichen Trends für das Zusammenspiel zwischen Einfärbung und Wirkungsgrad: Für Solarzellen ohne weiße Zwischenschicht mit Magenta und Gelb zeigen sich relativ geringe Leistungsverluste von etwa 10 - 30% im Vergleich zur ungefärbten Referenz, während cyanfarbene Bauelemente 50 - 70% Verlust aufweisen. Für weiß bedruckte Solarzellen bleibt sogar durchschnittlich 70 - 80% des ursprünglichen Wirkungsgrads erhalten, was für eine weißliche Solarzelle ein bemerkenswert hoher Wert ist. Diese deutlichen Unterschiede ergeben sich aus den unterschiedlichen Anteilen des Sonnenspektrums, die absorbiert oder reflektiert werden und somit für die Photoabsorption im Perowskit verloren gehen (vergleiche Abschnitt 7.2.2.3). Wie erwartet sinkt der Wirkungsgrad mit der Implementierung und Erhöhung der Sättigung der weißen Zwischenschicht für alle gedruckten Farben. Für cyan, magenta respektive gelb gefärbte Solarzellen mit einer weißen Zwischenschicht gedruckt mit 60% Sättigung erhöhen sich die Verluste auf circa 80%, 35 - 45% respektive 30%. Obwohl bereits für eine weiße Zwischenschicht gedruckt mit 60% Sättigung ein heller Farbeindruck erreicht werden kann, führt eine Erhöhung der Sättigung der weißen Zwischenschicht auf 100% nach den Erkenntnissen des vorangegangenen Abschnittes zu circa 10% (bei Cyan und Gelb) respektive 50% (bei Magenta) helleren Farben. Für farbige Solarzellen mit *nip*-Architektur verhält sich der Wirkungsgrad dabei annähernd reziprok zur Helligkeit: So ist für cyan respektive gelbe Solarzellen bei Erhöhung der Sättigung der Zwischenschicht von 60% auf 80% beziehungsweise 100% im Mittel eine Reduktion des relativen Wirkungsgrads um 9% beziehungsweise 14% respektive um 7% beziehungsweise 11% zu verzeichnen. Für Magenta nimmt der relative Wirkungsgrad dagegen um 25% beziehungsweise 38% ab. Trotz des annähernd reziproken Verhältnisses ist somit ist nur für Magenta die relative Helligkeitszunahme größer als die damit verbundenen Leistungsverluste. Für Solarzellen

mit *pin*-Architektur ist die Abnahme des relativen Wirkungsgrads für alle Farben reduziert. Bei 100% statt 60% Sättigung der Zwischenschicht nimmt diese um 11% (Cyan), 7% (Gelb) respektive 30% (Magenta) ab. Hier ist die Helligkeitszunahme für alle Basisfarben größer als die damit verbundenen Leistungsverluste. Die farbigen Solarzellen mit *nip*- beziehungsweise *pin*-Solarzellen zeigen noch weitere Unterschiede in der elektrischen Charakterisierung. Auf diese soll in Abschnitt 7.3.3.3 genauer eingegangen werden.

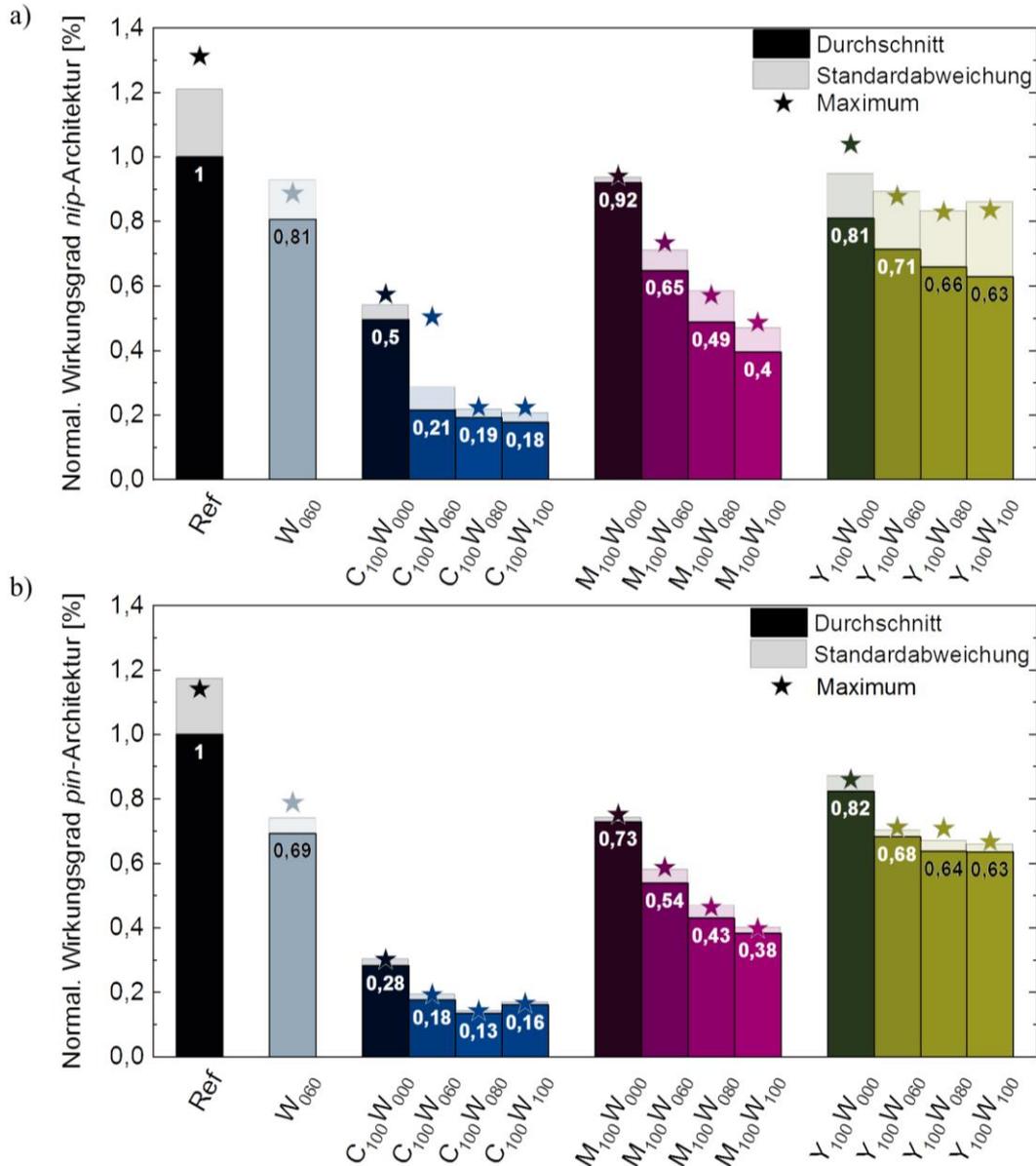


Abbildung 7.12 Mittelwert, Standardabweichung und Maximum des auf den Mittelwert der unkolorierten Referenz normierten gemessenen Wirkungsgrads. Untersucht Dargestellt sind ohne (Sättigung 0%) und mit einer weißen Zwischenschicht (Sättigung 60%, 80% und 100%) und anschließend mit Cyan (C), Magenta (M), Gelb (Y) (Sättigung jeweils 100%) sowie einfach mit Weiß (W) (Sättigung 60%, ohne Zwischenschicht) bedruckte Perowskit-Solarzellen. Die ermittelten Wirkungsgrade sind getrennt für a) *nip*-Solarzellen und b) *pin*-Solarzellen dargestellt. Die Färbung der Säulen entspricht dem gemessenen Farbeindruck der Solarzellen konvertiert in RGB-Farbwerte.

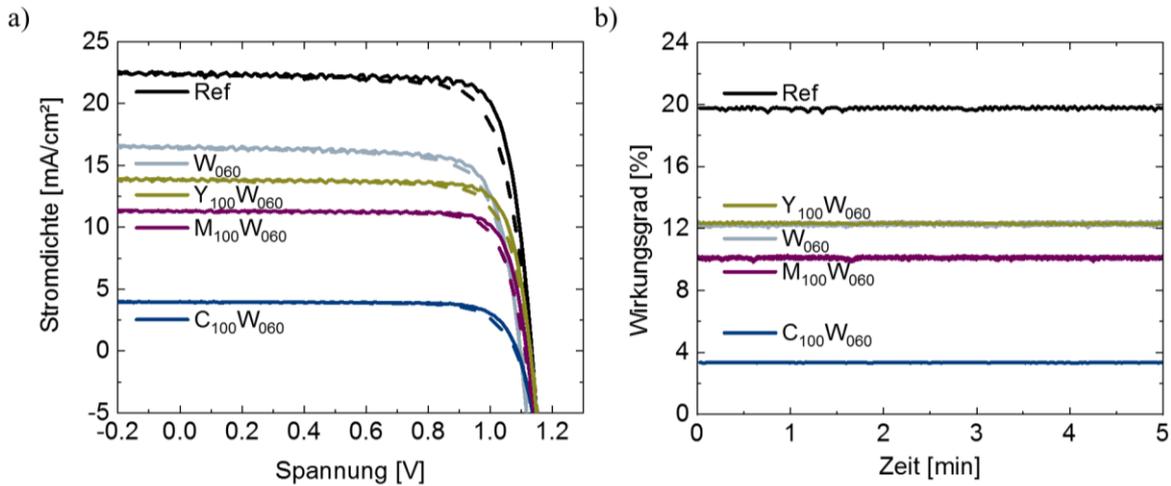


Abbildung 7.13 a) Strom-Spannungskennlinien in Rückwärts- (durchgezogen) und Vorwärtsrichtung (gestrichelt) und b) Maximum-Powerpoint-Tracking für die besten farbige pin-Perowskit-Solarzellen mit weißer Zwischenschicht gedruckt bei 60% und farbiger Schichte in cyan (C), magenta (M) und gelb (Y) gedruckt bei 100%, sowie weiß (ohne weiße Zwischenschicht) gedruckt bei 60% Sättigung.

Tabelle 7.1 Charakteristische photovoltaische Parameter für die besten farbige bedruckten Perowskit-Solarzellen sortiert nach Farbe. Der Wirkungsgrad (*PCE*), Hysteresen-Index-Faktor (*HIF*), Kurzschlussstromdichte ($J_{SC, JV}$), Offene Klemmspannung (V_{OC}) und Füllfaktor (*FF*) wurden als Durchschnitt aus Vorwärts- und Rückwärtsrichtung der Strom-Spannungs-Messung berechnet. Zusätzlich wurde die Kurzschlussstromdichte $J_{SC, EQE}$ durch Integration des gemessenen EQE-Spektrums bestimmt.

| Probe | | | Photovoltaische Parameter | | | | | |
|----------|---------------------------|-------------------------------------|---------------------------|----------------|--|---|--------------|---------------|
| Farbe | Sättigung Farbschicht [%] | Sättigung weiße Zwischenschicht [%] | <i>PCE</i> [%] | <i>HIF</i> [%] | $J_{SC, JV}$ [mA/cm^2] | $J_{SC, EQE}$ [mA/cm^2] | V_{OC} [V] | <i>FF</i> [%] |
| Referenz | - | - | 19,8 | 94 | 22,5 | 21,7 | 1,13 | 78 |
| Weiß | 60 | - | 13,7 | 96 | 16,4 | 13,3 | 1,10 | 76 |
| Cyan | 100 | 60 | 3,3 | 99 | 4,0 | 3,2 | 1,07 | 78 |
| Magenta | 100 | 60 | 10,2 | 95 | 11,2 | 9,5 | 1,11 | 82 |
| Gelb | 100 | 60 | 12,4 | 95 | 13,8 | 12 | 1,12 | 80 |

Um an späterer Stelle Vergleiche mit der Literatur ziehen zu können sind nicht nur die relativen Wirkungsgradverluste von Interesse, sondern auch die erreichbaren absoluten Wirkungsgrade der farbige bedruckten Perowskit-Solarzellen. Insgesamt zeigen die farbigen Solarzellen mit *pin*-Architektur absolut gesehen höhere Wirkungsgrade bedingt durch die effizienteren Ausgangssolarzellen. Aus den vorangegangenen Untersuchungen ist bekannt, dass die Solarzellen mit einer 60%igen weißen Zwischenschicht einen guten Kompromiss aus geringen Wirkungsgradverlusten und hellem Farbeindruck darstellen. Die Strom-Spannungs-Kennlinien der jeweils besten farbigen *pin*-Solarzellen mit diesen Parametern

sind in Abbildung 7.14 a dargestellt, die daraus ermittelten photovoltaischen Parameter in Tabelle 7.1 aufgelistet: Mit dem hier gewählten Ansatz können für Perowskit-Solarzellen mit heller Cyan-, Magenta- und Gelbfärbung absolute Wirkungsgrade von 3,3%, 10,2% beziehungsweise 12,4% erreicht werden. Diese Werte sind dabei sowohl durch einfachen Strom-Spannungs-Messungen, als auch durch Maximum-Powerpoint-Tracking (siehe Abbildung 7.14 b) ermittelbar, entsprechen also einem stabilisierten Wirkungsgrad. Für weiß eingefärbte Perowskit-Solarzellen können Wirkungsgrade bis zu 13,7% erreicht werden. Für die beste der in den selben Durchläufen gefertigte unkolorierten Referenz-Perowskit-Solarzellen kann ein Wirkungsgrad von 19,8% gemessen werden. Damit sind die relativen Leistungsverluste für die besten Solarzellen sehr ähnlich zu den bereits betrachteten durchschnittlichen Leistungsverlusten. Der Vergleich der Strom-Spannungskennlinien und photovoltaischen Parameter der besten Solarzellen bestätigt die für die Abschätzung in 7.2.2.3 gemachte Annahme, dass mit der Färbung hauptsächlich der generierte Strom abnimmt.

Trotz dessen sind die an den Solarzellen gemessenen mittleren Wirkungsgradverluste für alle getesteten Farben mit weißer Zwischenschicht kleiner als anhand der Transmissionsdaten der Gläser abgeschätzt (Abbildung 7.14 a). Dies ist auch bei Wahl der höheren Abschätzung auf Grundlage der getrennt betrachteten Farbschichten der Fall. Dabei fällt die Abweichung zwischen Abschätzung und Messung bei cyan gefärbten Solarzellen eher klein, bei magenta und insbesondere gelb gefärbten Solarzellen deutlich stärker aus. Schon der Vergleich des gemessenen und abgeschätzten Wirkungsgrads für die Solarzellen mit Einzelfarben ohne weiße Zwischenschicht zeigt eine mögliche Ursache der allgemeinen Abweichung sowie der farb-spezifischen Unterschiede: Für die Einzelfarben sind insbesondere im Rahmen der statistisch ermittelten Varianz für die gemessenen Wirkungsgrade (vergleiche Standardabweichung in Abbildung 7.12) keine signifikanten Unterschiede zwischen Messung und Abschätzung festzustellen. Dies ist sowohl für die auf der gemessenen Transmission beruhende Abschätzung für cyan, magenta und gelbe Gläser der Fall, als auch für auf der aus der indirekt bestimmten Transmission beruhenden Abschätzung für weiße Gläser der Fall. Für die Gläser mit Farbe und weißer Zwischenschicht war eine solche indirekte Bestimmung zur Berücksichtigung der starken Streuung nicht möglich. Obwohl durch die Abschätzung auf Grundlage der getrennt betrachteten Farbschichten versucht wurde die Streuung dennoch zu berücksichtigen, gelingt dies nicht in ausreichendem Maße. Die nicht ausreichende Berücksichtigung der Streuung würde auch erklären, warum die Abweichungen zwischen Abschätzung und Messung farbspezifisch sind. Für Gelb, das nach der optischen Charakterisierung selbst als leicht streuend charakterisiert wurde ist die Abweichung so folgerichtig größer, als für Magenta oder Cyan, deren Farbgebung mehr aus Absorption beruht. Die hier aufgestellten Hypothesen bestätigen sich auch durch die gemessenen und anhand der Transmissionsdaten simulierten EQE: Für cyan, magenta und gelbe Solarzellen mit weißer Zwischenschicht ist die gemessene EQE über den gesamten Wellenlängenbereich größer als die entsprechenden simulierten Werte. Diese systematische Unterschätzung der simulierten EQE ist bei gelben Solarzellen mit bis zu 15% Differenz am stärksten ausgeprägt. Aufgrund ihrer starken Streuung und geringen Absorption ist für Weiß als einzige Farbe eine aus Messungen in der Ulbricht-Kugel und der Reflektion berechnete Transmission für die Simulation der EQE verwendet worden. Durch die Berücksichtigung der Streuung ist für die weißen Solarzellen die simulierte EQE vergleichbar mit der tatsächlich gemessenen, im Bereich von 400 bis

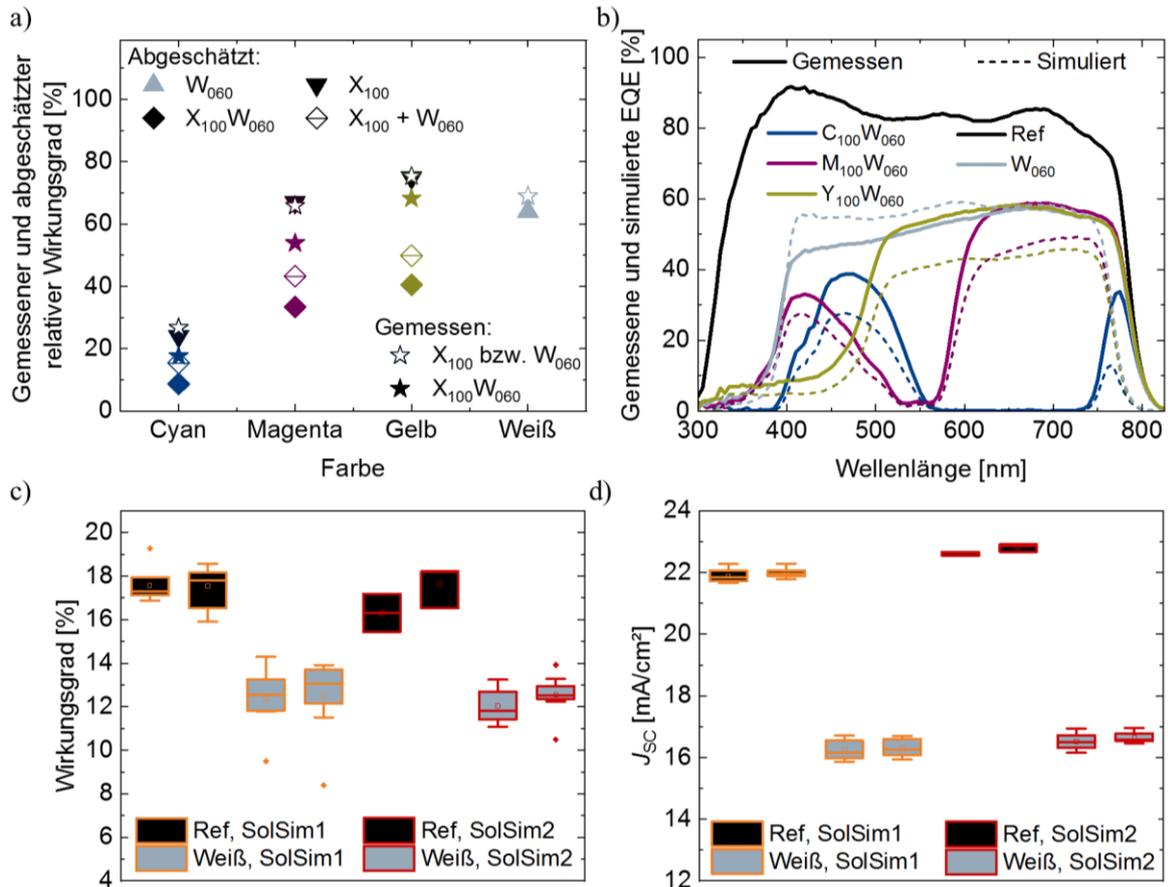


Abbildung 7.14 a) Vergleich der gemittelten gemessenen und abgeschätzten relativen Wirkungsgrade für farbige *pin*-Perowskit-Solarzellen mit weißer Zwischenschicht gedruckt bei 60% und farbiger Schichte in cyan (C), magenta (M) und gelb (Y) gedruckt bei 100%, sowie weiß (ohne weiße Zwischenschicht) gedruckt bei 60% Sättigung. b) Vergleich gemessene und simulierte EQE für die besten Solarzellen mit gleichen Parametern. c) Wirkungsgrad und d) Kurzschlussstromdichte für eine uncolorierte Referenzen und mit 60% Sättigung weiß bedruckte Perowskit-Solarzellen in *pin*-Architektur in Abhängigkeit des verwendeten Solarsimulators (SolSim).

600 nm sogar leicht größer.

Somit liegt der Schluss nahe, dass die in der Transmissionsmessung nicht ausreichend berücksichtigte Streuung, insbesondere der weißen Zwischenschicht, zu einer systematischen Unterschätzung der simulierten EQE führt. Berechnet man aus den gemessenen EQE-Daten die Kurzschlussstromdichte $J_{SC, EQE}$ nach Abschnitt 3.2.4.2, ist diese für alle Farben deutlich niedriger als die aus der Strom-Spannungs-Kennlinie ermittelte Kurzschlussstromdichte $J_{SC, JV}$ (Tabelle 7.1). Hier wäre eine systematische Überschätzung des $J_{SC, JV}$ aufgrund der erhöhten Reflexion der farbigen Solarzellen als möglicher Grund denkbar: Insbesondere bei den stark reflektierenden weißen Solarzellen könnte ein Teil des durch den Solarsimulator eingestrahlt Lichts in das optische System des Solarsimulators zurück reflektiert werden. Durch erneute Reflexion an dem Spiegel beziehungsweise der Linse des Solarsimulators könne so ursprünglich nicht absorbiertes Licht im optischen System aus Solarsimulator und Probe gefangen sein. Folge wäre eine effektiv erhöhte Einstrahlleistung von mehr als einer Sonne, die naturgemäß den $J_{SC, JV}$ erhöhen würde. Durch Verwendung von zwei unterschiedlichen Solarsimulatoren sich die Hypothese überprüfen: Die beiden für die Messung der Strom-Spannungs-Kennlinien unter

Beleuchtung verwendeten Solarsimulatoren weisen durch unterschiedliche Entfernung zwischen Lampe und Probe und durch Verwendung beziehungsweise Nicht-Verwendung von zusätzlichen optischen Elementen wie Spiegeln und Abdeckglas stark unterschiedliche Strahlengänge auf. Insbesondere die unterschiedliche Strahlengänglänge müssten aufgrund der starken Streuung über einen breiten Raumwinkel der weißen Farben bei wiederholter Reflektion zu unterschiedlichen Strömen führen. Vergleicht man aber die aus den Strom-Spannungs-Kennlinien ermittelten Kurzschlussstromdichten und Wirkungsgrade für unkolorierte und weiße Solarzellen (Abbildung 7.14 c und d) so ist keine erhöhte Abhängigkeit von der Wahl des Solarsimulators für die Charakterisierung der weißen Solarzellen erkennbar. Obwohl es theoretisch noch andere Ursachen für die Überschätzung des $J_{SC, JV}$ gäbe, ist eine Unterschätzung des $J_{SC, EQE}$ wahrscheinlicher: Durch die großen breite Raumwinkelstreuung der weißen Farbe wird ein Teil des auf die aktive Fläche der Solarzelle eingestrahlten Lichts an dieser vorbei gestreut. Während diese bei der homogenen großflächigen Beleuchtung bei der Strom-Spannungs-Messung nicht zu einer Reduktion des gemessenen Stroms führt, da der Effekt auch umgekehrt außerhalb der aktiven Fläche auftritt und so gleichermaßen Licht in die aktive Fläche gestreut wird, ist das bei der EQE-Messung nicht der Fall. Hier geht gestreutes Licht durch die punktuelle Beleuchtung für die Photoabsorption verloren, was sich in einer zusätzlichen Reduktion der EQE und damit einer Unterschätzung des $J_{SC, EQE}$ führt.

Insgesamt lässt sich zusammenfassend festhalten, dass die Wirkungsgradverluste für farbige Perowskit-Solarzellen mit hellem Farbeindruck durch weiße Zwischenschicht kleiner sind als zunächst abgeschätzt. Dies liegt mit hoher Wahrscheinlichkeit aber an Fehlern der Abschätzung hervorgerufen durch die nicht ausreichend berücksichtigte Streuung. Die real gemessenen Wirkungsgradverluste beschränken sich auf circa 80%, 40%, 30% und 30% für *pin*-Perowskit-Solarzellen in Cyan, Magenta, Gelb beziehungsweise Weiß mit sattem Farbeindruck. Damit kann die anfangs aufgestellte Forderung 7-III nach maximal 50% Wirkungsgradverlust für alle Basisfarben außer Cyan erfüllt werden.

7.3.3.2. Abhängigkeit des Wirkungsgrads von der Solarzell-Architektur

Interessanterweise zeigt eine tiefergehende Analyse der Auswirkung der Farbgebung auf die Solarzellenleistung Unterschiede in Abhängigkeit von der verwendeten Solarzell-Architektur. Bereits in Abbildung 7.12 konnte für alle Farben ein geringerer Wirkungsgradverlust bei farbig bedruckten Perowskit-Solarzellen in *nip*-Architektur beobachtet werden als für Solarzellen in *pin*-Architektur. Obwohl der Wirkungsgradverlust selbst größtenteils auf die Reduktion des erzeugten Photostroms durch Verminderung der Lichtintensität durch die Farbe zurückzuführen ist (vergleiche Kurzschlussstromdichte in Abbildung 7.15 a und b), zeigen sich hier kaum Unterschiede zwischen den beiden Architekturen. Die gemessenen offenen Klemmspannungen und Füllfaktoren der farbigen Solarzellen könnten dagegen bessere Indizien für möglicherweise unterschiedlichen Verlustmechanismen sein: Für unkolorierte *nip*-Referenzsolarzellen zeigt sich im Mittel ein deutlich geringerer Wert für die offene Klemmspannung und für den Füllfaktor als bei *pin*-Referenzsolarzellen (Abbildung 7.15 c-f). Dies ist insofern überraschend, als dass niedrige offene Klemmspannung und Füllfaktor häufig als begrenzende Faktoren für die Leistung von *pin*-Referenzzellen genannt werden, da dort vermehrt nicht-strahlende

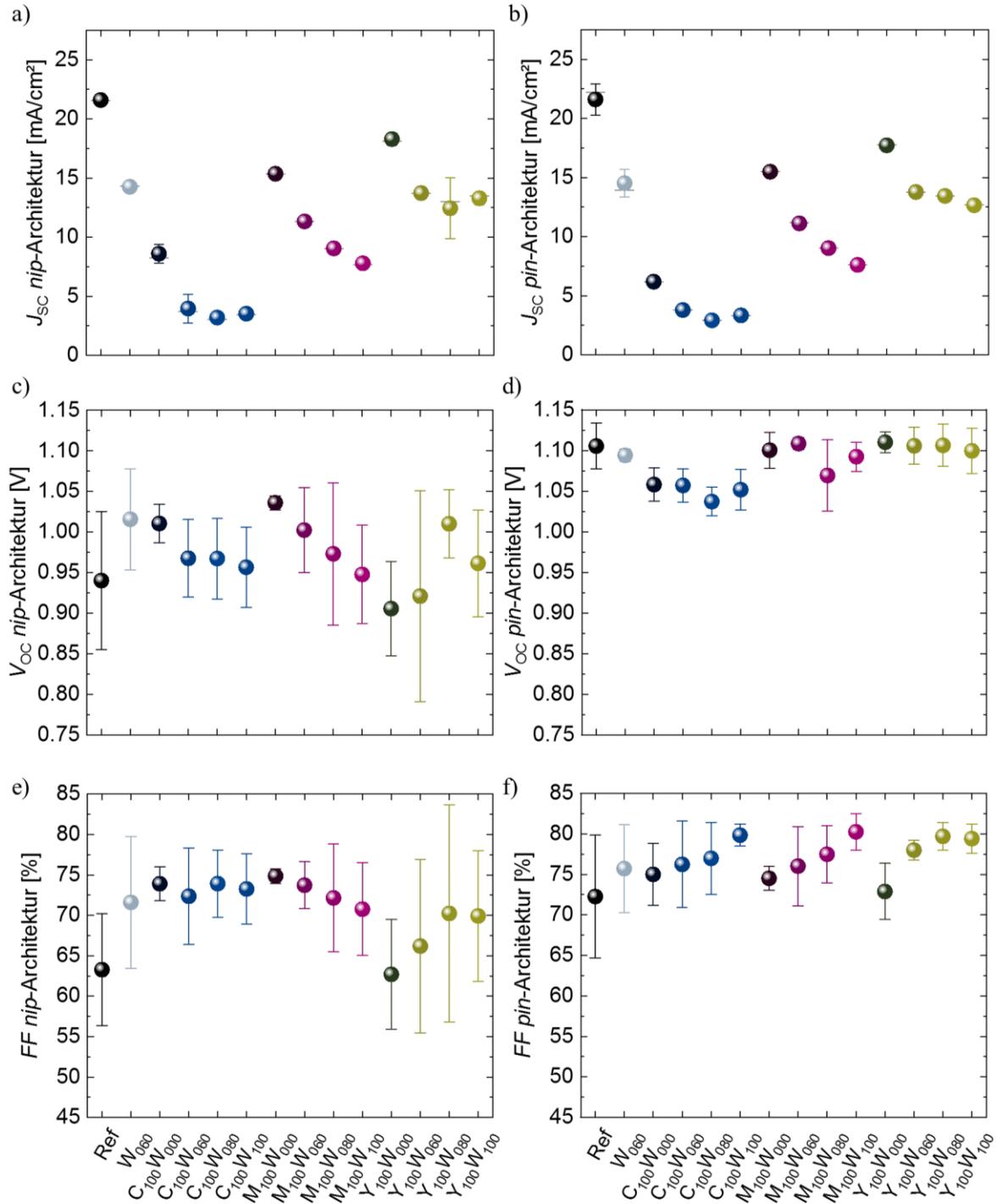


Abbildung 7.15 Mittelwert der Kurzschlussstromdichte J_{sc} (a,b), offenen Klemmspannung V_{oc} (c,d) und des Füllfaktor FF für ohne (Sättigung 0%) beziehungsweise mit einer weißen Zwischenschicht (Sättigung 60%, 80% und 100%) und anschließend mit Cyan (C), Magenta (M), Gelb (Y) (Sättigung jeweils 100%) sowie einfach mit Weiß (W) (Sättigung 60%, ohne Zwischenschicht) bedruckte Perowskit-Solarzellen mit *n-i-p*- (a,c,e) und *p-i-n*-Architektur (b,d,f). Fehlerbalken zeigen die berechnete Standardabweichung.

Rekombinationen aufgrund von Defekten und nicht passenden Energieniveaus am Schichtübergang auftreten können.^{262,263} In der hier verwendeten *p-i-n*-Solarzellarchitektur sollen diese Probleme durch Verwendung von 2PACz als hoch-effiziente Lochtransportschicht⁵⁶ und LiF als leistungssteigernde Zwischenschicht zur

Elektronentransportschicht.^{58,264} Für die *nip*-Architektur wurden solche Optimierungen hier nicht vorgenommen. Dies führt insbesondere auch zu einer größeren Abhängigkeit von der exakten Formation des Perowskiten und der Grenzschichten, was wiederum in großen statistischen Schwankungen bei sowohl der Klemmspannung und des Füllfaktors, als auch des daraus resultierenden Wirkungsgrads (Abbildung 7.12) resultiert. Obwohl die Daten für Solarzellen in *nip*-Architektur aufgrund ihrer großen Varianz keine statistisch signifikanten Schlüsse erlauben, so ermöglichen sie uns dennoch eine Hypothese zur Auswirkung der Farbgebung auf die Funktionsweise von Perowskit-Solarzellen mit verschiedenen Architekturen: Treten in der Solarzelle bei gegebener Architektur nur wenig nicht-strahlende Rekombinationen auf, so bewirkt die Verminderung der Lichtintensität durch die Farbgebung wie bei einer idealen Solarzelle (vergleiche Abschnitt 2.2.3) eine Reduktion der Klemmspannung und eine Erhöhung des Füllfaktors. Das ist am Beispiel der *pin*-Solarzellen gut mit der durch Erhöhung der Sättigung der weißen Zwischenschicht verminderten Lichtintensität zu erkennen. Treten hingegen vermehrt auch strahlende Rekombinationen und ist die Klemmspannung für unkolorierte Referenzsolarzellen dadurch erniedrigt, so sind Wirkungsgradverluste der Solarzelle unter Umständen beschränkt. Die niedrigere Lichtintensität durch die Farbgebung führt bei den *nip*-Solarzellen so zunächst sogar zu einer Erhöhung der offenen Klemmspannung im Vergleich zur ungefärbten Referenz. Da die Farbgebung jedoch langfristig für hoch-effiziente Perowskit-Solarzellen angedacht ist, soll dieses Phänomen an dieser Stelle lediglich erwähnt, nicht aber näher untersucht werden.

7.3.3.3. Winkelabhängigkeit des Wirkungsgrads

Wie bereits in Abschnitt 7.3.2.2 gezeigt ist der Farbeindruck der nach der hier gewählten Methode eingefärbten Solarzellen winkelnunabhängig bis zu Beobachtungswinkeln von mindestens 70°. Natürlich spielt für die praktische Anwendung auch eine Rolle, ob die aufgetragenen Farbschichten eine zusätzliche Winkelabhängigkeit der Leistung mit sich führen. Um dies zu überprüfen werden EQE-Messungen mit einstellbaren Einfallswinkeln verwendet. Während für nahezu ausnahmslos absorbierende Farben keine Winkelabhängigkeit der Leistung zu erwarten ist, ist dies für lichtstreuende Farben nicht ohne weiteres klar, da hier die Kombination aus Lichteinfall und Streuwinkel zur Auskoppelung des Lichts führen könnte. Aus diesem Grund wird die winkelabhängige EQE neben einer ungefärbten Referenz an den stark streuenden weißen Perowskit-Solarzellen durchgeführt. Bei beiden Bauelementen nimmt die EQE wie in leicht ab, wenn der Einfallswinkel des Anregungslichts von 0° auf das einstellbare Maximum von 50° steigt (Abbildung 7.16). Zur Quantifizierung dieser Abnahme wird für beide Proben die Kurzschlussstromdichte $J_{SC, EQE}$ durch Integration des EQE-Spektrums bestimmt. Mit Zunahme des Lichteinstrahlwinkels auf 50° nimmt $J_{SC, EQE}$ um 0,8 beziehungsweise 1 mA/cm² ab für die unkolorierte beziehungsweise weiße Solarzelle. Dies entspricht einer relativen Änderung von circa 4% beziehungsweise 7%. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass das selbst die stark lichtstreuende weiße Farbschicht nur einen geringen Mehrbeitrag zur Winkelabhängigkeit der Solarzellenleistung leistet. Damit kann die hier untersuchte Farbgebungsmethode, nicht nur im resultierenden Farbeindruck, sondern auch in ihrem Effekt auf die Leistung der Solarzelle als winkelnunabhängig betrachtet werden.

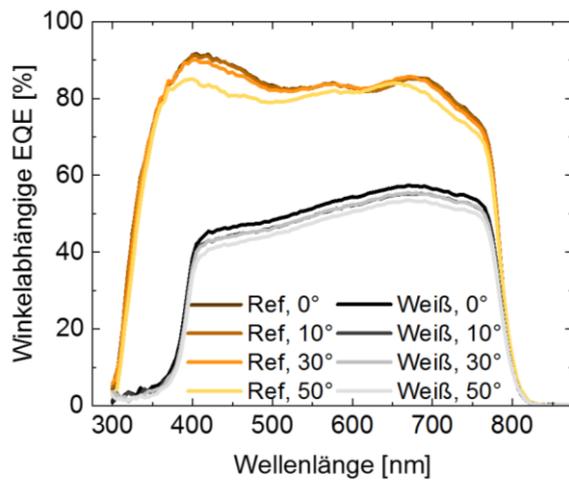


Abbildung 7.16 EQE gemessen in Abhängigkeit vom Lichteinstrahlwinkel variiert von 0° über 10, 30° bis 50° für eine unkolorierte Referenz- und eine weiß gefärbte Perowskit-Solarzelle in *pin*-Architektur.

Tabelle 7.2 Aus winkelabhängigen EQE-Messungen (Abbildung 7.15) berechnete Kurzschlussstromdichten $J_{SC, EQE}$.

| Farbe | Winkel | $J_{SC, EQE}$ |
|----------|--------|-----------------------|
| | [°] | [mA/cm ²] |
| Referenz | 0 | 21,7 |
| | 10 | 21,7 |
| | 30 | 21,6 |
| | 50 | 20,9 |
| | 0 | 13,3 |
| Weiß | 10 | 12,8 |
| | 30 | 12,8 |
| | 50 | 12,3 |

7.4. Perowskit-Photovoltaik mit flexibel anpassbarem Design

Nach der grundlegenden optischen und elektrischen Charakterisierung in den vorherigen Abschnitten, soll im Folgenden nun gezeigt werden, dass sich mit der gewählten Farbgebungsmethode ein flexibel anpassbares und potentiell ästhetisches Design ermöglichen lässt. Dazu werden die Skalierbarkeit der Farbgebung, freie Farbwahl durch Mischfarben, die Möglichkeit für heterochrome Muster und die freie Formwahl mithilfe von Prototypen und einfachen Charakterisierungen demonstriert.

7.4.1. Freie Skalierbarkeit der Färbung

Ob ein Farbgebungsprozess auch für eine industrielle Produktion von farbigen Solarzellen in Frage kommt, entscheidet sich nicht nur aufgrund der Resultate der optischen und elektrischen Charakterisierungen, sondern auch unter Berücksichtigung der Prozessparameter und seiner Einschränkungen. Hier ist die Skalierbarkeit des Prozesses sicherlich einer der entscheidenden Faktoren. Ist die Farbgebung nicht oder nur mit großem Zeit- oder Kostenaufwand in der Fläche skalierbar, ist sie für die industrielle Fertigung kaum anwendbar. Die hier vorgestellte Farbgebungsmethode ist mit dem aktuellen Aufbau prinzipiell bis zur maximalen Größe des Drucktisches von $1,6 \text{ m} \times 3 \text{ m} = 4,8 \text{ m}^2$ skalierbar. Als Tintenstrahldruck-basiertes Herstellungsverfahren ist zu dem eine Integration in Rolle-zu-Rolle Fertigungs-Anlagen möglich. Während die Farbgebungsqualität bei großflächigem Druck der farbigen Gläser kaum in Frage steht, soll hier vor allem die Kompatibilität zu den bisherigen Fertigungsprozessen durch die Herstellung von Perowskit-Solarmodulen überprüft werden. Beschränkt durch die Probleme in der Skalierbarkeit der Solarzellschichten, insbesondere des Perowskit-Absorbers (siehe Abschnitt 6.2), zum Zeitpunkt des Experiments wurde ein Modullayout mit 9 cm^2 Größe und 4 cm^2 aktiver

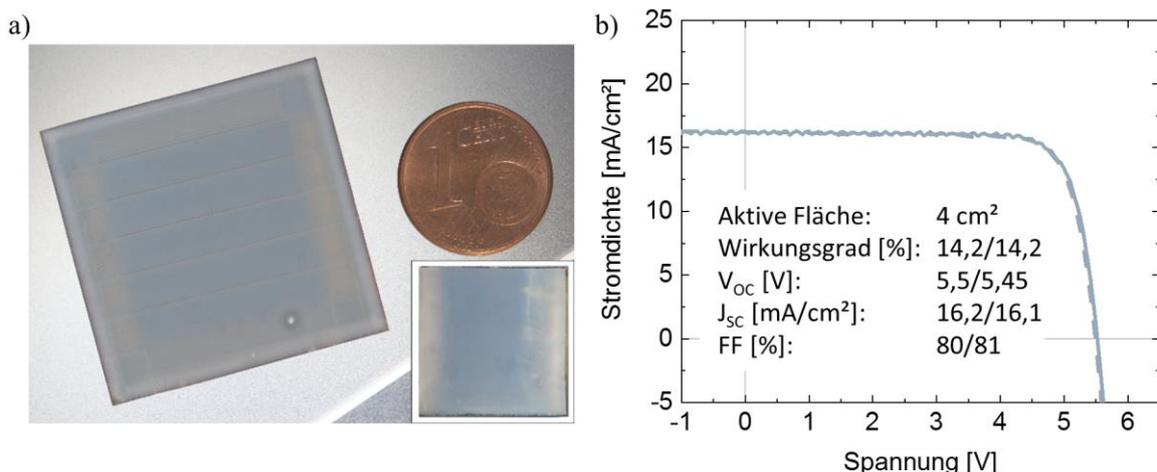


Abbildung 7.17 a) Fotografie eines weißen Perowskit-Solarmoduls ($30 \times 30 \text{ mm}^2$) neben einer Cent-Münze zum Größenvergleich. Einsatz unten rechts: Zum Vergleich Fotografie eines weißen Perowskit-Solarzelle-Substrats ($16 \times 16 \text{ mm}^2$) im gleichen Maßstab. b) Strom-Spannungs-Kennlinien in Rückwärts- (durchgezogen) und Vorwärtsrichtung (gestrichelt) eines weißen Perowskit-Solarmoduls unter Beleuchtung und daraus ermittelte photovoltaische Parameter in Rückwärts-/Vorwärtsrichtung.

Fläche gewählt. Schon bei dieser Größe zeigen sich jedoch Farbgebungsbedingte Unterschiede in der Fertigung der farbigen Perowskit-Solarzellen beziehungsweise -module, die eine Anpassung des Prozesses erfordern: Während für die kleinen farbige bedruckten ITO-Glassubstrate noch eine Reinigung nach dem etablierten Standard möglich ist, ist die für die größeren Modulgläser nicht möglich. Hier muss das Ultraschallbad in Aceton komplett ausgelassen, das Ultraschallbad in Isopropanol auf fünf Minuten verkürzt werden. Ansonsten ist eine teilweise Ablösung der Farben zu beobachten. Wird der Reinigungsprozess entsprechend verkürzt, ergibt sich wie erwartet eine ähnlich homogene Farbgebung wie für die kleinen Solarzellensubstrate (exemplarisch für weiße Färbung in Abbildung 7.17 a dargestellt). Der punktuell an verschiedenen Stellen gemessene Farbeindruck der Module ist identisch zu dem zuvor ermittelten - auf eine Darstellung wird deshalb verzichtet. Mit größerer Fläche steigt jedoch die Wahrscheinlichkeit für Punktdefekt im Druck durch zum Beispiel Staub. Je nach Abstand zu den Solarmodulen sind diese jedoch nicht mit dem Auge erkennbar und könnten zudem durch Anpassung der Prozessbedingungen vermieden werden. Bei der elektrischen Charakterisierung konnten für die Module mit 14,2% ähnliche absolute Wirkungsgrade wie für die kleinflächigeren Solarzellen erreicht werden (Abbildung 7.17 b). Da Referenzsolarmodule des zugrundeliegende vollständig gedampfte Solarmodullayout aber mit maximal 15,7% in derselben Fertigungscharge und maximal 18% insgesamt¹¹⁰ weniger effizient als die zuvor untersuchten Solarzellen sind, ist der relative Wirkungsgradverlust bei den Modulen möglicherweise sogar noch geringer als in Abschnitt 7.3.3.1 ermittelt. Aufgrund der geringen Anzahl der gefertigten Module ergibt sich hier zwar keine statistische Relevanz, die vorliegenden Daten unterstützen aber die Annahme, dass die großflächige Farbgebung keinen Einfluss auf die Funktionsweise der Solarmodule hat.

7.4.2. Freie Farbauswahl durch Kombination der Basistinten

Die grundlegende optische und elektrische Charakterisierung wurde lediglich für die Basistinten Cyan, Magenta, Gelb und Weiß durchgeführt. Der große Vorteil des hier verwendeten Tintenstrahldruckprozesses zur Farbgebung ist, dass sich durch Kombination dieser Basistinten eine riesige Farbauswahl für die Kolorierung erschließt. Dies erfolgt nicht durch Mischung der Tinten, sondern durch Druck unterschiedlicher Pixel in dem der Zielfarbe entsprechenden Verhältnis. In der Theorie (vergleiche Abschnitt 2.4.1) ist ein roter Farbeindruck so beispielsweise durch eine Kombination von magenta und gelben Farbpixeln zu erreichen (Abbildung 7.18 a). Obwohl dieses Grundkonzept des Vierfarbendrucks keiner weiteren Überprüfung Bedarf, soll es hier einmal anhand der Herstellung von Perowskit-Solarzellen in rot, grün und blau (RGB) demonstriert werden. Dabei ist insbesondere von Interesse, ob sich die Erkenntnisse aus der optischen und elektrischen Charakterisierung der Solarzellen in den Basisfarben in cyan, magenta, gelb und weiß hier ohne weitere Anpassungen übertragen lassen. Das Verhältnis der verwendeten Basistintenmengen wird über ein gesondertes Farbmanagementsystem der Druckersoftware automatisch für den gewünschten Farbeindruck eingestellt. Unter Verwendung einer weißen Zwischenschicht lassen sich so wie erwartet Perowskit-Solarzellen mit Rot-, Grün- und Blaufärbung herstellen (Abbildung 7.18 b). Die Wahl der Sättigung der weißen Zwischenschicht fällt dabei auf 60%, da hier bereits Farbeindrücke ähnlich zum

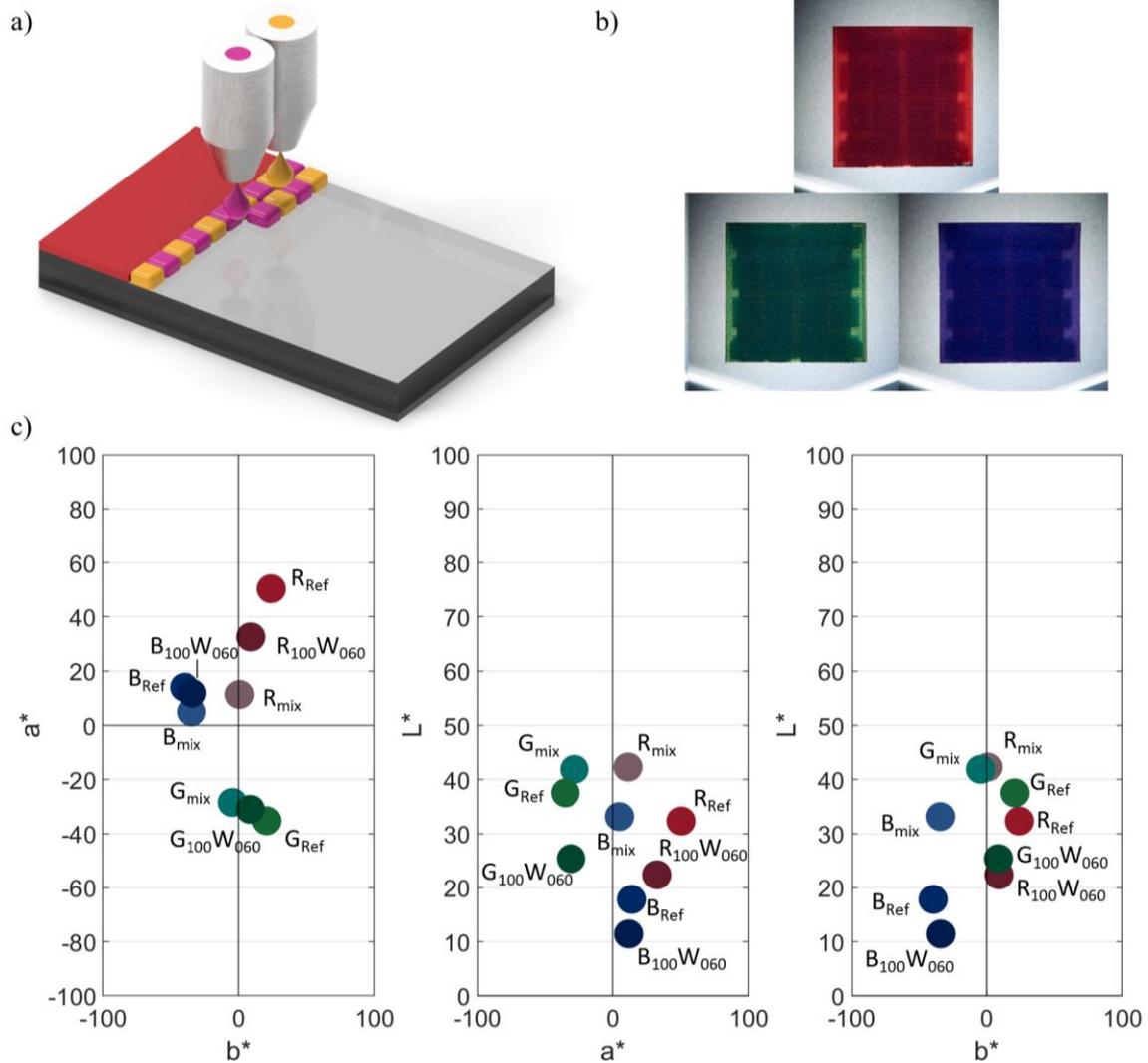


Abbildung 7.18 a) Schematische Darstellung des Drucks einer roten Farbschicht durch Kombination von magenta und gelber Basistinte. b) Fotografie von Perowskit-Solarzellen mit roter (R), grüner (G) und blauer (B) Färbung. Alle Schichten wurden bei 100% Sättigung und unter Verwendung einer weißen Zwischenschicht gedruckt mit 60% Sättigung gedruckt. c) Gemessener Farbeindruck der farbigen Perowskit-Solarzellen ($X_{100}W_{060}$) in den zweidimensionalen Projektionen eines CIE Lab-Diagrammes. Zum Vergleich sind der gewünschte Farbeindruck der mit 100% Sättigung gedruckten Farbschichten vor weißem Hintergrund (X_{Ref}) gegeben. Zusätzlich ist der Farbeindruck von farbigen Gläsern in RGB vor schwarzem Hintergrund bei manueller Einstellung der Farbverhältnisse (X_{mix}) dargestellt. Die Farbe der Marker entspricht dem jeweils gemessenen Farbeindruck konvertiert in RGB-Farbwerte.

gewünschten Farbeindruck vor weißem Hintergrund erreicht werden können (vergleiche Abbildung 7.18 c) und vergleichsweise geringe Wirkungsgradverluste zu erwarten sind. Die Reduktion der Helligkeit L^* zwischen der Farbe vor weißem Hintergrund und der Farbe der Solarzellen beträgt dabei jeweils circa 30%. Insbesondere beim Vergleich der Helligkeitswerte L^* fällt auf, dass sich die Helligkeit der gedruckten Farbe nicht als rechnerisches Mittel aus den Helligkeitswerten der Basistinten ergeben. So ist nach Abschnitt 7.3.2.1 die Helligkeit gelber Solarzellen $L^*_{Y100W060} = 56$ und magenta Solarzellen $L^*_{M100W060} = 24$, der erwartete Wert für eine roten Farbeindruck bei Druck mit gleicher

Sättigung und gleichen Anteilen also ungefähr $L^*_{R100W060}$, erwartet = $(L^*_{Y100W060} + L^*_{M100W060})/2 = 40$. Tatsächlich ist der gemessene Wert $L^*_{R100W060} = 22$ nur etwa halb so groß. Dies legt nahe, dass der rote Farbeindruck nicht durch Druck von gleichen Teilen Magenta- und Gelbtinte erzeugt wird. Um dies zu überprüfen, werden die RGB-Farben zudem bei ausgeschaltetem Farbmanagementsystem durch manuelle Einstellung der Basistintenverhältnisse gedruckt. Dabei wird Rot entsprechend mit 50% Magenta und 50% Gelb, Grün mit 50% Cyan und 50% Gelb und Blau mit 50% Cyan und 50% Magenta gedruckt. Unter Verwendung einer weißen Zwischenschicht ist der Farbeindruck dieser manuell gemischten Farben signifikant von dem mit dem Farbmanagementsystem gedruckten Farben verschieden. Dabei ist die Helligkeit aller manuell gemischten Farben deutlich höher. Für Rot liegt der Wert $L^*_{R_{mix}} = 42$ so beispielsweise deutlich näher am erwarteten Wert. Der gesamte Farbeindruck weicht aber stark vom gewünschten Ergebnis ab: Hier würde man hohe positive a^* Wert erwarten (siehe Abschnitt 2.4.2). Insgesamt soll diese Betrachtung zeigen, dass eine einfache Mischung der Basistinten nicht ohne weiteres möglich ist. Vielmehr muss das genau Verhältnis der Tintenanteile und auch die Sättigung an den gewünschten Farbeindruck angepasst werden. Dies hat zur Folge, dass die Erkenntnisse, der in den vorherigen Abschnitten durchgeführten Charakterisierungen nur unter Kenntnis dieser zusätzlichen Druckparameter auf die Mischfarben übertragbar sind. Dies zeigt sich auch in der Elektrischen Charakterisierung der Farben: Die aus den Strom-Spannungskennlinien (Abbildung 7.19 a) ermittelten Wirkungsgrade der besten roten, grünen und blauen Perowskit-Solarzellen sind nicht identisch mit den entsprechenden Mittelwerten aus den mit gleicher Architektur und gleicher Sättigung der weißen Zwischenschichten gedruckten besten cyan, magenta und gelben Solarzellen. Für rote Solarzelle ist der maximal gemessene Wirkungsgrad in dieser Versuchsreihe 9,7%, für grün 7,8% und für blau 5,5% (siehe Liste der photovoltaischen Parameter in Tabelle 9.11). Verglichen mit der unkolorierten Referenz entspricht dies relativen Wirkungsgraden von 49%, 39% und 28%. Diese absoluten und relativen Wirkungsgrade für Perowskit-

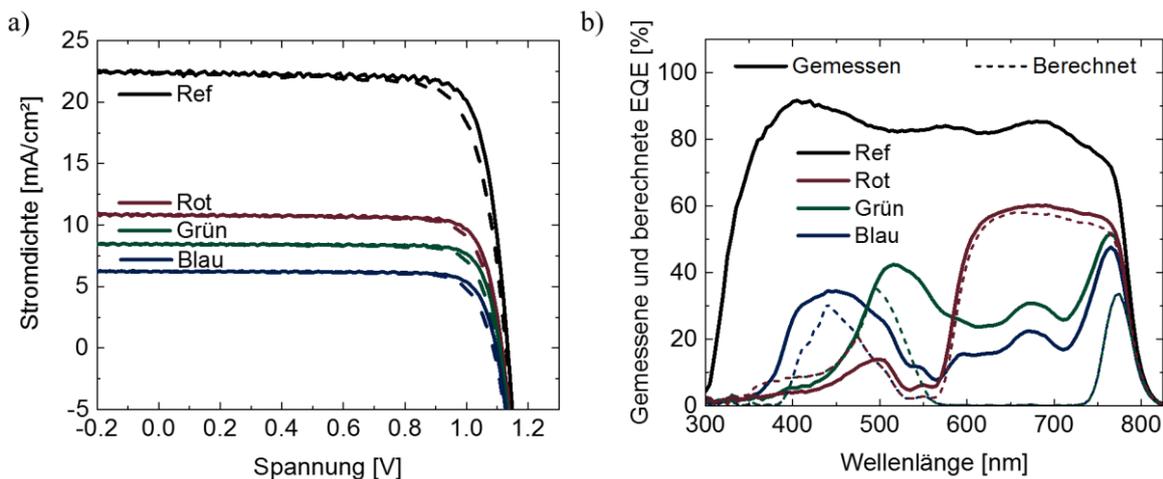


Abbildung 7.19 a) Strom-Spannungskennlinien in Rückwärts- (durchgezogen) und Vorwärtsrichtung (gestrichelt) der besten roten, grünen und blauen *pin*-Perowskit-Solarzelle unter Beleuchtung. Zum Vergleich ist die Kennlinie der besten ungefärbten Referenz-Solarzelle mit gleicher Architektur gegeben. b) Gemessene und berechnete EQE der entsprechenden Solarzellen. Die Berechnung erfolgt als Minimumsfunktion aus den gemessenen EQE-Spektren der cyan, magenta und gelb gefärbten Perowskit-Solarzellen.

Solarzellen in RGB erlauben eine bessere Vergleichbarkeit zur Literatur. Die Diskussion und Einordnung der Ergebnisse soll in Abschnitt 7.5 erfolgen. An dieser Stelle sollen stattdessen die Abweichungen zu den Erwartungswerten aus den Daten der vorherigen Charakterisierung genauer untersucht werden. Dazu wird die gemessene EQE der besten RGB-Solarzellen mit der jeweils aus den zuvor ermittelten EQE-Spektren der cyan, magenta und gelben Solarzellen berechneten EQE verglichen. Da die subtraktive Farbmischung physikalisch über zusätzliches Herausfiltern von Lichtanteilen geschieht, müssten sich die EQE der Mischfarben bei mit unveränderter Sättigung und in gleichem Verhältnis gedruckten Basisfarben entsprechend aus dem Minimumfunktionen der EQE der Basisfarben ergeben. So wäre die EQE für eine rote Solarzelle beispielhaft gegeben durch:

$$EQE_{\text{Rot, berechnet}} = \min(EQE_{\text{Magenta}}, EQE_{\text{Gelb}}) \quad (7.3)$$

Analog erfolgt die Berechnung für Grün aus den Daten von Cyan und Magenta und für Blau aus den Daten von Cyan und Gelb. Diese Minimumfunktion unterschätzt die EQE der RGB-Solarzellen, da hier die Daten von jeweils mit 100% Sättigung gedruckten Cyan, Magenta und Gelb zur Berechnung angenommen werden. Im direkten Vergleich zwischen gemessener und berechneter EQE (Abbildung 7.19 b), zeigen sich deshalb je nach Wellenlängenbereich und Farbe der Solarzelle unterschiedlich starke Abweichungen zwischen Messung und Berechnung. Für rote Solarzellen stimmen die gemessenen und berechneten EQE-Spektren im Bereich zwischen 600 und 800 nm beispielsweise sehr gut überein. Für grüne und blaue Solarzellen sind in diesem Bereich hingegen signifikante Unterschiede zwischen Messung und Berechnung zu erkennen. Hier ist die gemessene EQE deutlich höher, als anhand der cyan- und magenta- beziehungsweise gelb-gefärbten Solarzellen-EQE berechnet. Da nach Abbildung 7.8 eine mit 100% Sättigung gedruckte Cyan-Schicht bereits 100% des einfallenden Lichts absorbiert beziehungsweise streut, ist die gemessene EQE ein indirekter Beweis dafür, dass durch das Farbmanagementsystem für den Druck der grünen und blauen Farbe eine geringere Cyan-Sättigung eingestellt worden ist und damit für die Unterschätzung der Berechnung nach (7.3). Insgesamt lässt sich sagen, dass die Basistinten erfolgreich für die Erzeugung einer Vielzahl an Mischfarben wie zum Beispiel rot, grün oder blau verwendet werden kann. Da die Sättigung beziehungsweise das Verhältnis der Basistinten dabei durch ein zusätzliches Programm auf den jeweils abgezielten Farbabdruck abgestimmt werden. Ohne Kenntnis dieser Parameter lassen sich die Erkenntnisse aus der optischen und elektrischen Charakterisierung nicht ohne weitere auf die Mischfarben übertragen.

7.4.3. Freie Farbmusterwahl durch Multidruck

Da die Farbgebung im hier untersuchten Ansatz über einen Tintenstrahldruckprozess erfolgt, ist sie nicht nur einfach und schnell, sondern erlaubt zudem eine orts aufgelöste Farbwahl. Durch Druck der einzelnen Basistinten an verschiedenen Stellen des Glassubstrats kann so nicht nur wie im vorherigen Abschnitt beschrieben ein gemischter Farbeindruck erzeugt werden, sondern auch farbige Freiformen und Muster. Dabei ist es möglich mit allen Tinten gleichzeitig oder Schichtweise zu drucken, um so unterschiedliche

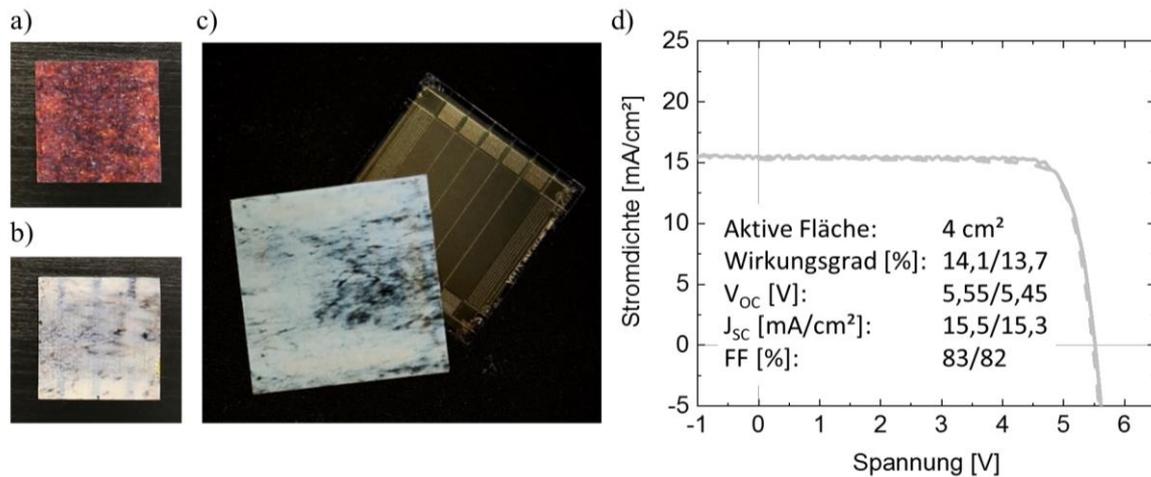


Abbildung 7.20 a) Perowskit-Solarzelle in Cortenstahl-Optik und b) in Marmoroptik. c) Perowskit-Solarmodulen (Größe 30×30 mm²) mit Vorderseite in Marmor-Optik. D) Zu dem besten Modul in Marmoroptik gehörige gemessene Strom-Spannungs-Kennlinie unter Beleuchtung und die daraus ermittelten photovoltaischen Parameter.

optische Effekt zu erzeugen. Diese vielversprechenden Möglichkeiten des Farbgebungsansatzes waren einer der wichtigsten initialen Gründe für die Auswahl dieses Prozesses, da sie kosteneffiziente BIPV erlauben könnten. Die freie Farbmusterwahl soll deshalb an Prototypen mit Optik, die beliebte Baumaterialien imitiert, demonstriert werden. Nach Rücksprache mit dem Industriepartner SUNOVATION Produktion GmbH gehören neben zum Beispiel Cortenstahl (wetterfester Stahl mit Rostoberfläche) auch weißer Marmor. Ersetzen Solarzellen mit einer solchen Optik beispielsweise echten Marmor, so könnte wie in der Einleitung beschrieben mit BIPV im Vergleich zum herkömmliche Gebäudebau sogar Kosten eingespart werden²⁴⁵. Zur Demonstration der praktischen Anwendbarkeit werden zunächst Solarzellen in der Optik der beiden beliebten Baumaterialdesigns hergestellt (Abbildung 7.20 a und b). Die resultierenden Solarzellen sind nicht nur nahe der gewünschten Optik, sondern mit 7,1% beziehungsweise 14% auch sehr effizient in der Licht-Strom-Konvertierung (vergleiche photovoltaische Parameter in Tabelle 9.11). Der äußerst hohe Wirkungsgrad der Solarzelle in Marmoroptik kann durch ein modifiziertes Druckverfahren erreicht werden: Hier werden im Multidruck zwar zunächst die cyan-farbenen und dann weißen Anteile des Farbmusters gedruckt, die schwarzen Anteile aber nicht. Durch die an diesen Stellen entstehende Transparenz ist für den Beobachter der schwarze Farbeindruck des rückseitig abgeschiedenen Perowskiten zu sehen. Für das einfallende Licht ist das Glassubstrat aber an diesen Stellen weiterhin transparent. Gerade für Solarzellen mit auf unterschiedlichen Strukturen beruhender Optik wie beispielsweise Marmor ist die Standardgröße von 16×16 mm² nur unzureichend geeignet um die Ästhetik des Farbmusters zu beurteilen: Entweder wird das Muster selbst auf diese kleine Größe skaliert und Details sind kaum erkennbar (wie hier die dunkle Marmorierung) oder Muster werden in Originalgröße gedruckt und das Farbmuster kann eventuell nicht als Ganzes wahrgenommen werden. Aus diesem Grund wurden zusätzlich Solarmodule mit Gesamtgröße von 30×30 mm² in Marmoroptik gefertigt. Das beste Perowskit-Modul in Optik von weißem Marmor ist in Abbildung 7.20 c zu sehen. In Kombination mit der zugehörigen gemessenen Strom-Spannungs-Kennlinie und den daraus ermittelten photovoltaischen Parametern zeigen, dass die Module nicht nur ästhetisch ansprechend, sondern auch hoch effizient sind: Für Perowskit-Solarmodule in Marmor-

Optik lassen sich noch Wirkungsgrade bis zu 13,9% messen. Dies entspricht mehr als 88% des Wirkungsgrads der besten Referenz in derselben Fertigungscharge beziehungsweise mehr als 77% des Wirkungsgrads des besten unkoloreierten Perowskit-Solarmoduls mit gleicher Architektur. Mit diesem Ergebnis mehrt sich die Hoffnung, dass maßgeschneiderte Perowskit-Photovoltaik eine öffentlich akzeptierte und wirtschaftlich tragfähige Alternative für konventionelle Baumaterialien mit hohem ästhetischem Anspruch sein kann.

7.4.4. Farbige Perowskit-Photovoltaik mit Frei-Form-Design

Wie bereits im vorhergehenden Abschnitt beschrieben, kann die Farbgebung durch den zugrundeliegenden Tintenstrahlprozess orts aufgelöst erfolgen. In Kombination mit dem in Kapitel 3.2.5 und 5 demonstrierten tintenstrahlgedruckten Perowskit-Solarzellschichten ergibt sich somit die Möglichkeit für farbige Perowskit-Photovoltaik mit Frei-Form-Design. Dies erlaubt den Druck von unterschiedlich farbigen Solarzellenformen oder sogar Logos. Nach der optischen Charakterisierung der letzten Abschnitte ist die Farbauswahl beim gewählten Farbgebungsansatz sehr groß, der Farbeindruck sehr ähnlich dem gewünschten Wert und zudem winkelunabhängig. All das wäre insbesondere beim Druck von großflächigen Firmenlogos mit oftmals sehr spezifischen Farbschemata wichtig und würde ein zusätzliches Anwendungsgebiet für die hier untersuchte farbige Perowskit-Photovoltaik eröffnen, das anderes kolorierter farbiger Photovoltaik oftmals verwehrt bleibt.

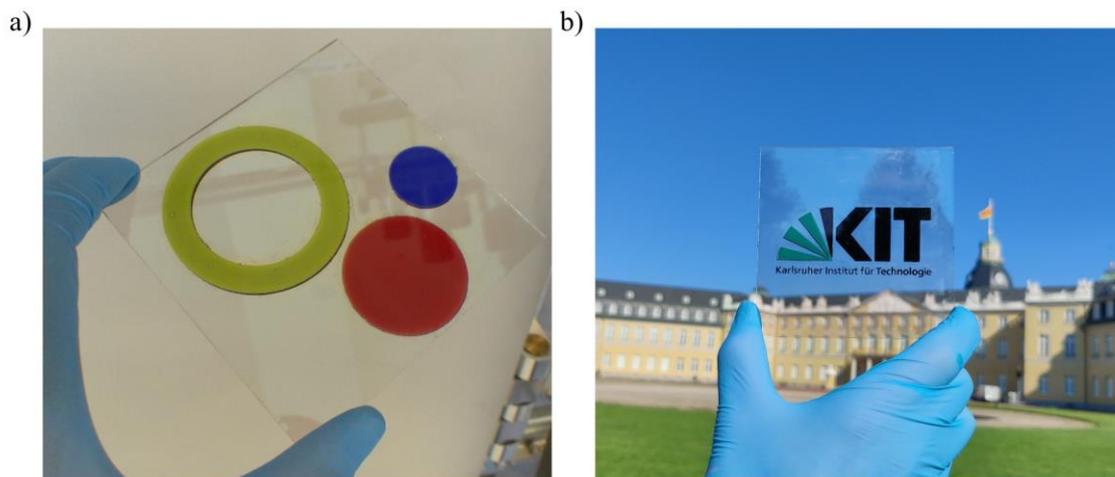


Abbildung 7.21 Fotografien beispielhafter farbige Perowskit-Solarzellen in Frei-Form-Design. Hier dargestellt sind a) Kreise und Ring in unterschiedlicher Größe und unterschiedlichen Farben und b) Logo des Karlsruher Instituts für Technologie.

7.5. Zusammenfassung und Diskussion

In diesem Kapitel wurde ein Ansatz für die Einfärbung von Perowskit-Photovoltaik vorgestellt und untersucht, bei dem absorbierende, reflektierende beziehungsweise streuende Pigmenttinten per Tintenstrahldruck auf die Vorderseite der Glassubstrate aufgetragen werden. Zunächst wurden die vier Basistinten Cyan, Magenta, Gelb und Weiß für einen modifizierten Vierfarbendruck vor dunklem Hintergrund charakterisiert. Messungen des Farbeindrucks zeigen, dass eine reflektierende weiße Zwischenschicht benötigt wird um helles und farbenfrohes Cyan, Magenta und Gelb zu erhalten. Über die Sättigung dieser Zwischenschicht können dabei Farbton und die Helligkeit des Bauelements variiert werden. Der Farbeindruck ist dabei für alle getesteten Farben auch für große Beobachtungswinkel von mindestens 70° winkelunabhängig. Durch Kombination der Basistinten können auch Perowskit-Solarzellen in Mischfarben wie Rot, Grün oder Blau hergestellt werden. Die elektrische Charakterisierung der farbigen Solarzellen hat gezeigt, dass die Wirkungsgradverluste im Vergleich zur unkolorierten Referenz stark von der verwendeten Farbe und der weißen Zwischenschicht, aber im Bereich der statistischen Ungenauigkeit nicht von der Architektur oder der Abscheidungsmethode der rückseitig aufgetragenen Perowskit-Solarzelle abhängig ist. Solarzellen mit einer mit 60% Sättigung gedruckten Zwischenschicht bilden einen guten Kompromiss aus hellem Farbeindruck und möglichst geringem Wirkungsgradverlust. Ausgehend von den grundlegenden optischen Charakterisierungen wurde versucht anhand von einfachen Abschätzungen die Wirkungsgradverluste für eine farbige Perowskit-Solarzelle vorherzusagen. Kann die Streuung der Farbschicht, insbesondere der weißen Schicht, ausreichend berücksichtigt werden, so kann anhand der Transmissionsdaten und der EQE einer Referenzsolarzelle sehr gut auf den Wirkungsgrad für farbige Solarzellen geschlossen werden. Eine nicht ausreichende Berücksichtigung der Streuung führt leicht zu Differenzen von bis zu 15% zwischen Abschätzung und Messung. Für die besten Perowskit-Solarzellen in den Basisfarben lassen sich Wirkungsgrade von 3,3% (Cyan), 10,2% (Magenta), 12,4% (Gelb) und 13,7% (Weiß) messen. Damit kann für alle Basisfarben außer Cyan der relative Wirkungsgradverlust im Vergleich zur unkolorierten Referenz (19,8%) auf weniger als 50% beschränkt werden. Durch Kombination der Basistinten erschließt sich ein außerordentlich großer Farbraum, der für die Farbgebung zur Verfügung steht. Für zum Beispiel rote, grüne und blaue Solarzellen können hier maximale Wirkungsgrade von 9,7%, 7,8% und 5,5% gemessen werden. Sowohl optische als auch elektrische Charakterisierung zeigen, dass die Parameter, die von der verwendeten Farbmanagementsoftware des Druckers eingestellt wurden, nicht den Erwartungswerten aus der Farbtheorie für perfekte Farben entsprechen. Ohne genaue Kenntnisse dieser Parameter ist eine Vorhersage von zum Beispiel der Wirkungsgradverluste einer beliebig wählbaren Mischfarbe nur schwer möglich. Zuletzt wurden zur Demonstration von Skalierbarkeit, freien Wahl von Farbmustern und der Möglichkeit zum Frei-Form-Design noch entsprechende Prototypen präsentiert. Highlight hier sind Solarmodule in Optik von weißem Marmor mit Wirkungsgraden bis 13,9%. Gerade die präsentierten Prototypen zeigen, dass die gewählte Farbgebungsmethode wie nach (7-I) gefordert skalierbar und in der Form anpassbar sind. Die einfache Anwendung ist zudem durch den unkomplizierten Tintenstrahldruckprozess gegeben. Auch die als Zielsetzung (7-II) formulierte Forderung nach einem ästhetisch anspruchsvollen Ergebnis kann ohne Einschränkung als erfüllt betrachtet werden. Zwar ist die genaue Definition von

Ästhetik schwierig und je nach Einsatzgebiet und Kunde unterschiedlich, aber die optische Charakterisierung und die Prototyp-Solarzellen demonstrieren eindrucksvoll die individuelle Anpassbarkeit der Farbgebung. Unter anderem sind hier auch leuchtend helle Farben und Farbmuster, die konventionelle Baumaterialien imitieren, möglich. Das zuletzt gesetzte Ziel (7-III) der Minimierung der Wirkungsgradverluste auf maximal 50% kann nur als teilweise erreicht betrachtet werden. So ist das für Perowskit-Solarzellen in hellem Magenta, Gelb und Weiß möglich, cyan-gefärbte Solarzellen zeigen jedoch Wirkungsgradverluste von circa 80%. Damit ist je nach Wahl der Mischfarbe auch nicht für jede Kombination dieser Basistinten eine Garantie der Begrenzung der Wirkungsgradverluste möglich.

Ein Vergleich der hier präsentierten Ergebnisse mit denen der Literatur ist schwierig, da sich unter anderem der Farbeindruck in den einzelnen Veröffentlichungen stark voneinander unterscheiden. Zur Einordnung der Ergebnisse soll ein solcher Vergleich an dieser Stelle dennoch versucht werden: Vergleicht man farbspezifisch, so ist der hier erreichte Wirkungsgrad der rot gefärbte Perowskit-Solarzellen nahe an den meisten Bestwerten in der Literatur von 10% bis 11,6% (rosa).^{251,253,254,260} Nur Yoo *et al.* erreichen hier mit sehr schmalbandigen Reflexionsfiltern Wirkungsgrade bis zu 18%.²⁵⁸ Ein anderes Bild zeigt sich für blauen Perowskit-Solarzellen: Hier bleibt der in dieser Arbeit erreichte Wirkungsgrad deutlich hinter absoluten Rekordwerten in der Literatur von 13,3% bis 13,8% (hellblau), beziehungsweise 18,9% (Yoo *et al.*), zurück.^{251,256} Während bei vielen auf Interferenz beruhenden Farbgebungsmethoden die blau gefärbte Solarzellen effizienter sind als rote, ist das bei dem hier gewählten Ansatz genau anders herum. Auch diesem Grund soll noch ein zweiter Vergleich angestellt werden: Hier soll zum einen das Potential verschiedener Ansätze durch Vergleich der jeweils effizientesten Farben miteinander abgeschätzt werden. Zum anderen soll anhand einiger wichtiger Beispiele nochmals auf die signifikanten Unterschiede der Methoden und ihrer Ergebnisse und damit auch auf die schwere Vergleichbarkeit hingewiesen werden. Noh *et al.* zeigen zum Beispiel gute Wirkungsgrade bis zu 12,3% für durch verschiedene Bandlücken unterschiedlich gefärbte Perowskit-Solarzellen (Abbildung 7.22 a).²⁴⁸ Im Gegenzug ist hier jedoch die mögliche Farbwahl auf Braun- und Gelbtöne beschränkt und die Solarzellen zeigen je nach verwendetem Perowskit-Absorber stark unterschiedliche Wirkungsgrade und Stabilitäten. Eine größere Farbauswahl und Wirkungsgrade bis zu 13,8% kann zum Beispiel durch Modulation der Dicke eine als Elektrode verwendeten PEDOT-Schicht erreicht werden (Abbildung 7.22 b).²⁵¹ Ein bestimmter Farbton kann aber auch hier nur schwer eingestellt werden. Auch wenn in der Veröffentlichung darauf nicht eingegangen wird, so muss man hier zudem aufgrund des PEDOTs von einer verminderten Langzeitstabilität der Solarzelle und aufgrund der Nutzung eines Interferenzeffektes von einer starken Winkelabhängigkeit des Farbeindrucks ausgehen. Die Winkelabhängigkeit der Farbe wird nur in wenigen Veröffentlichungen diskutiert. Ein positives Beispiel liefern hier Lee *et al.*, die diese nicht nur diskutieren, sondern durch Verwendung von Phasen-kompensierenden mikroskopischen Hohlräumen sogar versuchen sie zu vermeiden.²⁵⁴ Die präsentierten semitransparenten Perowskit-Solarzellen in rot, grün und blau zeigen Wirkungsgrade bis zu 11% (Abbildung 7.22 c) und trotz der Nutzung von Interferenzeffekten zur Farbgebung nur eine geringe Verschiebung der Peak-Wellenlänge bis zu 40° bis 60° (je nach Farbe). Damit ist der Farbeindruck zwar sicherlich nicht winkelunabhängig, aber zumindest weniger variabel als bei vielen anderen Veröffentlichungen anzunehmen ist. Einen komplett anderen

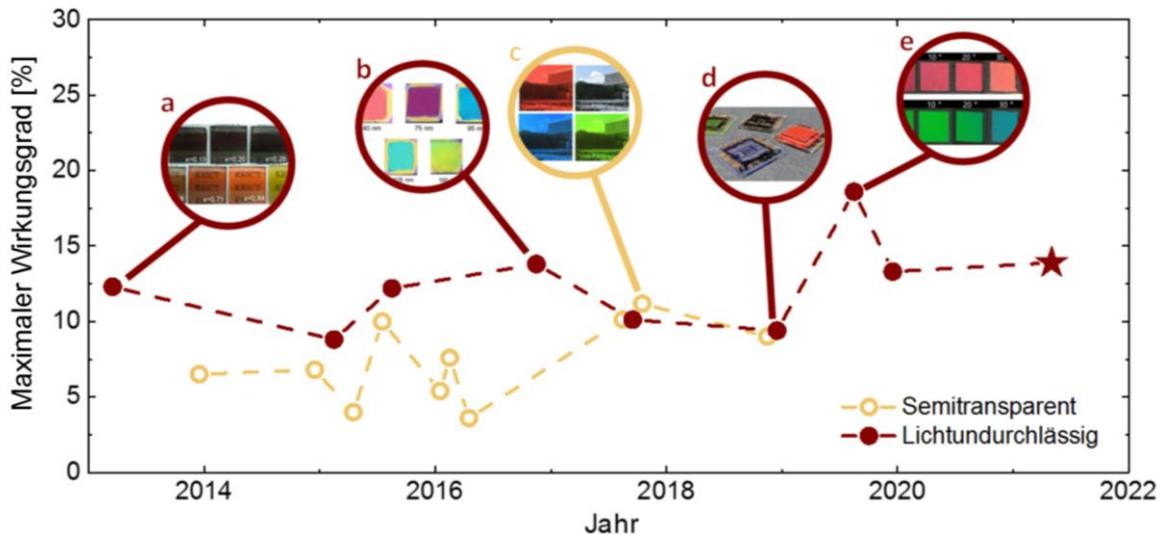


Abbildung 7.22 Zeitliche Entwicklung des maximalen Wirkungsgrads von farbigen semitransparenten und lichtundurchlässigen Perowskit-Solarzellen in der Literatur.^{25,248–258,260,272–278} Dargestellt ist der beste für beliebig farbigen Solarzellen bestimmte Wirkungsgrad einiger wichtiger Veröffentlichungen. Zur Verdeutlichung der Unterschiede in der Farbgebung sind für einige Veröffentlichungen Fotografien der farbigen Solarzellen gezeigt (a-e).^{248,251,254,258,260} Der Wirkungsgrad der besten farbigen Solarzellen der hier vorliegenden Arbeit ist als Stern gekennzeichnet.

Ansatz der Farbgebung demonstrieren Schliske *et al.*, indem sie die Farbe durch Lichtemission erzeugen.²⁶⁰ Dazu bringen sie lumineszierende Licht-Konvertierungsschichten auf die Frontseite des Lichts auf. Diese absorbieren kurzwelliges, teilweise nicht vom Perowskiten absorbierbares, Licht und emittieren langwelligeres farbiges Licht, dass zum einen vom Perowskiten absorbiert wird, zum anderen aber auch einen entsprechenden Farbeindruck erzeugt. Obwohl somit theoretisch sogar eine Steigerung des Wirkungsgrads durch die Farbgebung denkbar wäre, werden hier nur maximale Wirkungsgrade von 9,4% präsentiert (Abbildung 7.22 d). Zudem sind viele der gängigen Materialien zur Licht-Konvertierung teuer und degradieren nach relativ kurzer Zeit unter dem Einfluss von UV-Strahlung. Die mit großem Abstand effizientesten farbigen Perowskit-Solarzellen wurden von Yoo *et al.* präsentiert.²⁵⁸ Hier werden sehr schmalbandige Interferenz-basierte Reflexionsfilter aus Titanoxid- und Siliziumoxid-Multischichtstapeln auf die Vorderseite des Solarzellenglases prozessiert. Obwohl die Herstellung sehr aufwendig und der Farbeindruck stark winkelabhängig ist (Abbildung 7.22 e), ist die Begrenzung der Wirkungsgradverluste auf 10% sehr eindrucksvoll. Hierbei ist jedoch hervorzuheben, dass die gezeigten Ergebnisse das theoretische relative Wirkungsgradlimit übertreffen.²⁵⁹ Unter der Annahme, dass dieses Limit richtig berechnet ist, muss man hier also zumindest von einer statistisch unzureichenden Datenerhebung ausgehen. Anhand dieser wenigen Beispiele wird deutlich wie schwer einzelne Ergebnisse zu farbiger Perowskit-Photovoltaik miteinander vergleichbar sind. Der Versuch, für diese Arbeit quantitative vergleichbare Parameter wie Abweichung von idealem Farbeindruck oder absolute Winkelabhängigkeit aufzulisten, scheitert vor allem an den fehlenden beziehungsweise missachteten Standards der Charakterisierung von farbiger Perowskit-Photovoltaik und der Darstellung der Messung.

Betrachtet man das Potential in Form des absolut erreichten Wirkungsgrads, so gehört die hier vorgeschlagene Farbgebungsmethode sicherlich zu den vielversprechendsten in der Literatur (in Abbildung 7.22 als Stern markiert). Gleichzeitig ist die Farbgebung einfach, leicht skalierbar und ermöglicht eine breitgefächerte Farbauswahl sowie einen winkelunabhängigen Farbeindruck. Insbesondere die Demonstration der Module in Marmor-Optik zeigen in meinen Augen die Vorteile des gewählten Ansatzes: Die lebendige, winkelinvariante und anpassbare Methode kann dort eingesetzt werden, wo hohe Anforderungen an die Ästhetik der Solarzelle gestellt werden, und eröffnet damit zukünftige Anwendungsfelder für farbige Perowskit-Photovoltaik in der BIPV.

Kapitel 8

8. Zusammenfassung, Diskussion und Ausblick

Als Abschluss dieser Arbeit sollen im folgenden Abschnitt nochmal die wichtigsten erarbeiteten Ergebnisse und Erkenntnisse in Kürze zusammengefasst und diskutiert werden. Diese Diskussion soll genutzt werden, um im Anschluss einen kurzen persönlichen Ausblick zu geben, wie hier präsentierte Ergebnisse für die weitere Forschung aber auch für Anwendungen in der Industrie genutzt werden könnten. Hierbei wird insbesondere auf Verbesserungsmöglichkeiten der eigenen Arbeit sowie auf mögliche, und nach eigener Meinung sinnvolle, Folgeprojekte eingegangen.

8.1. Zusammenfassung und Diskussion

In dieser Arbeit wurden Ergebnisse präsentiert, die mit der generellen Zielsetzung der Entwicklung von tintenstrahlgedruckter Perowskit-Photovoltaik für den Einsatz als BIPV, erarbeitet wurden. Dabei stand die Entwicklung eines entsprechenden auf der Tintenstrahl Drucktechnologie basierenden Fertigungsprozesses im Vordergrund, bei dem anders als bei vorhergehenden Arbeiten hohe Wirkungsgrade, die mit bisher üblicher Fertigungsprozessen auf Labormaßstab erreicht werden können, bestmöglich beibehalten werden können. Gleichzeitig sollte nachgewiesen werden, dass durch die Tintenstrahl Drucktechnologie wichtige Anforderungen für den Einsatz als BIPV erfüllt werden können. Dazu gehört die Skalierbarkeit der Solarzellengröße, die freie Wahl der Druckform und insbesondere auch die Möglichkeit zur farbigen Gestaltung der Solarzellen. Für die Entwicklung eines tintenstrahl Druck-basierten Fertigungsprozesses wurde eine Vielzahl an Optimierungen an der Solarzellarchitektur und der zum Druck der einzelnen Schichten verwendeten Tinten mit Hinblick auf Löslichkeit, Druckbarkeit, Benetzung, Trocknung und Kristallisation vorgenommen. Als Ergebnis dieser Optimierungen konnte ein Prozess zur Fertigung von Perowskit-Solarzellen mit tintenstrahlgedrucktem Absorber entwickelt werden, mit dem hohe Wirkungsgrade bis zu 21,6% aus einfacher Strom-Spannungsmessung (Rückwärtsrichtung, $HIF = 16\%$) und 18,5% mittels *MPP*-Tracking erreicht werden können. Dies sind die höchsten Wirkungsgrade, die bisher weltweit für teilweise tintenstrahlgedruckte Perowskit-Photovoltaik erreicht werden konnten. Gleichzeitig demonstrieren diese Ergebnisse die Eignung des Tintenstrahldrucks zur Herstellung von Perowskit-Photovoltaik, da die erreichten Wirkungsgrade nur $16\%_{rel}$ hinter den Rekordwerten für Perowskit-Photovoltaik im Allgemeinen zurückbleiben. Durch sukzessives Ersetzen anderer Solarzellschichten durch tintenstrahlgedruckte Alternativen konnte ein Fertigungsprozess für Perowskit-Solarzellen mit tintenstrahlgedruckten Absorber und Ladungsträgertransportschichten entwickelt werden. Hier können Wirkungsgrade bis zu 17,2% aus einfacher Strom-Spannungsmessung (Rückwärtsrichtung, $HIF = 4\%$) und 17% mittels *MPP*-Tracking erreicht werden. Dies sind die höchsten Wirkungsgrade, die bisher weltweit für Perowskit-Photovoltaik mit vergleichbarem Fertigungsprozess erreicht werden konnten. Für die Perowskit-Solarzellen mit tintenstrahlgedruckten Absorber und Ladungsträgertransportschichten konnte die Skalierbarkeit durch die Herstellung von Perowskit-Solarmodulen mit aktiver Fläche von 4 cm^2 und einem Wirkungsgrad von bis zu 13,7% erreicht werden. Die Verluste im Wirkungsgrad bei der Aufskalierung konnten dabei durch Variation der Tintenformulierung und der Substrattemperatur auf $13\%_{rel}/dec$ begrenzt werden. Obwohl dies zu Beginn der Arbeit zu den weltweiten besten Ergebnissen gezählt hätte, bleiben die Ergebnisse hinter den inzwischen gemachten Fortschritten in Forschung und Industrie zurück. Hier konnten Verluste auf bis zu $4,5\%_{rel}/dec$ limitiert werden. Während der Optimierung der Aufskalierung gewonnene Erkenntnisse bezüglich der Abhängigkeit der Materialverteilung von der Wahl verschiedenen Druckparameter, könnten jedoch trotzdem einen entscheidenden Beitrag für die Forschungs- und Industriegemeinschaft liefern. Für alle hier präsentierten Druckprozesse wurde stets die Substrat-Tinte-Interaktion mit Hinblick auf die Möglichkeit zum Druck von Freiformen optimiert. Für den Druck von Perowskit-Absorbern wurde die Möglichkeit zum Druck von Freiformen auf einer Skala von wenigen Millimetern demonstriert. Zuletzt wurde eine systematische Studie zur Farbgebung von Perowskit-

Photovoltaik über einen einfachen Tintenstrahldruck-basierten Prozess durchgeführt. Als Ergebnis dieser Studie konnten Perowskit-Solarzellen mit leuchtend hellen und winkelunabhängigen Farbeindrücken in Cyan, Magenta, Gelb, Weiß und verschiedenen Mischfarben bei gleichzeitig immer noch hohen relativen Wirkungsgraden bis zu 70% präsentiert werden. Als weiteres Highlight wurden Perowskit-Solarmodule in Optik von weißem Marmor mit Wirkungsgrade bis zu 14,1% (77% relativ zu ungefärbter Referenz) als Anwendungsbeispiele für die BIPV gezeigt.

Es bleibt zusammenfassend festzuhalten, dass die vorliegende Arbeit entscheidende Beiträge zur Entwicklung von tintenstrahlgedruckter Perowskit-Photovoltaik für die BIPV geleistet hat. Zum einen durch Entwicklung von Prozessen mit denen neue Rekordwirkungsgrade erreicht werden können. Zum anderen durch die Demonstration, dass durch den Tintenstrahldruck wichtige Anforderungen für die BIPV erreicht werden können. Und zuletzt auch durch wichtige Erkenntnisse, die in der Vielzahl der angestellten Experimente gesammelt und hier dokumentiert wurden. Nach meiner eigenen Meinung demonstriert diese Arbeit, dass sich tintenstrahlgedruckte Perowskit-Photovoltaik für die Anwendung in der BIPV eignet. Die niedrigen Materialkosten und insbesondere die große Materialeffizienz der tintenstrahldruck-basierten Fertigungsprozesse bei gleichzeitig hohem Wirkungsgrad könnte die Herstellung besonders günstiger BIPV erlauben.^{18,19,41,99} Die mit dem Tintenstrahldruck erreichten zusätzlichen Designoptionen könnten weitere Barrieren für den Markteintritt überwinden.^{229,241} Vorausgesetzt, dass die verbleibenden Herausforderungen, insbesondere die Langzeitstabilität, in naher Zukunft bewältigt werden können, stellt die Technologie in meinen Augen deshalb eine potente Möglichkeit zur Lösung des globalen Energie-Trilemmas und den damit einhergehenden Problemen dar. Ein Ausblick auf die weiteren Schritte, die nach eigener Meinung zur Bewältigung der verbleibenden Herausforderungen erfolgen sollten, wird im folgenden Abschnitt gegeben.

8.2. Ausblick

Trotz der teilweise hervorragenden präsentierten Ergebnisse bietet die vorliegende Arbeit viele Möglichkeiten zur Verbesserung und ist in ihrer Zielsetzung der Entwicklung von tintenstrahlgedruckter Perowskit-Photovoltaik keinesfalls als vollständig anzusehen. Ein erster Punkt, an dem angesetzt werden sollte, ist die weitere Optimierung der tintenstrahlgedruckten Solarzellarchitektur. Zwar konnte hier eine funktionierende Architektur präsentiert werden, allerdings sind einzelne Fertigungsschritte noch nicht für die industrielle Produktion und den Einsatz als BIPV optimiert. So wird in Kapitel 5 eine Architektur mit aus Nickelacetattetrahydratlösung tintenstrahlgedrucktem Nickeloxid als frontseitiger HTL präsentiert. Obwohl unter Verwendung dieses Materials hohe Wirkungsgrade erreicht werden können, ist die hohe Toxizität der Nickelverbindungen unattraktiv für großtechnische Fertigungsprozesse. Zudem wird das Nickelacetattetrahydrat bei vergleichsweise hohen Temperaturen von 280°C ausgeheizt. Dieser Fertigungsschritt ist damit zum einen energie- und damit kostenintensiv, limitiert zum anderen aber auch die Verwendbarkeit von verschiedenen Substraten wie zum Beispiel Polyethylenterephthalat-Folien mit niedrigerem Schmelzpunkt. Hier sind andere Alternativen zu testen. Vielversprechende Alternativen sind die erst seit Mitte 2019 als Material für die HTL bekannten Verbindungen 2PACz ([2-(9H-Carbazol-9-yl)ethyl]phosphorsäure) und MeO-

2PACz ([2-(3,6-Dimethoxy-9H-carbazol-9-yl)ethyl]phosphorsäure).²⁶⁵ Erste eigene Versuche zum Tintenstrahldruck dieser Materialien sind fehlgeschlagen, da sich die Materialien bei der in dieser Arbeit gewählten Perowskit-Tintenformulierung teilweise erneut lösen und so keine geschlossene HTL erreicht werden kann. Eine erneute iterative Optimierung des Fertigungsprozesses wäre deshalb von großem Interesse und ein mögliches Anschlussprojekt dieser Arbeit. Auch für die rückseitige Elektrode können noch weitere Verbesserungen vorgenommen werden. Klar ist, dass Gold für die kommerzielle Nutzung aufgrund der hohen Kosten ungeeignet ist.^{18,19,41} Auch Silberelektroden verursachen vergleichsweise hohe Kosten und können gleichzeitig zur Degradation der Solarzelle beitragen.²⁶⁶ Eine Alternative die Skalierbarkeit und Kosteneffizienz verspricht, ist eine per Siebdruck aufgetragene Elektroden-Struktur aus Kohlenstoff.^{19,68} Solche Strukturen wurden in dieser Arbeit nicht untersucht und sind ein weiteres vielversprechendes mögliches Folgeprojekt. Aus der Untersuchung der Skalierbarkeit in Kapitel 6 ist ersichtlich, dass auch in dieser Hinsicht noch weitere Arbeit geleistet werden muss. Die gewonnenen Erkenntnisse zum Einfluss der Lösemittelzusammensetzung, Tintenmolarität und Substrattemperatur auf die Materialverteilung können entscheidend für die effiziente Aufskalierung sein, reichen jedoch nicht alleine aus, um dies zu erreichen. Ein wichtiger Schritt kann und muss hier der Transfer zu größeren Drucksystemen sein. Durch mehr Druckkopfföffnungen kann die Perowskit-Tinte in anderen Zeitskalen pro Fläche abgeschieden werden. Damit könnten eventuell einige Problemstellungen gelöst oder zumindest neu definiert werden. Als ein direktes Folgeprojekt würde sich hier der Transfer auf ein Fujifilm Q-Class-Druckkopf-basiertes Setup mit bis zu 1024 Druckkopfföffnungen anbieten, da dieses Setup dem bisher verwendeten sehr ähnlich ist und dennoch eine 64-fach größere gleichzeitig bedruckbare Fläche erlaubt. Zuletzt seien noch zwei mögliche Folgeprojekte erwähnt, die nach eigenem Ermessen entscheidend zum Erfolg der tintenstrahlgedruckten Perowskit-Photovoltaik beitragen könnten, aber in dieser Arbeit wenig oder gar keine Beachtung gefunden haben: Hier ist zum einen die Entwicklung und Optimierung eines Fertigungsprozesses für teilweise tintenstrahlgedruckten Tandemsolarzellen zu nennen. In Kombination mit zum Beispiel Silizium-Solarzellen können noch höhere Wirkungsgrade erreicht werden als für eine einzelne Solarzelle (vergleiche Abschnitt 2.2.4). Für Silizium-Solarzellen werden häufig pyramidenartige Strukturen verwendet, die eine bessere Absorption des einstrahlenden Lichts erlauben, gleichzeitig aber auch zu Problemen bei der Abscheidung von Materialien auf der strukturierten Oberfläche führen können.²⁶⁷⁻²⁶⁹ Der Tintenstrahldruck könnte hier eine möglicherweise besonders gute geeignete Art der Materialabscheidung darstellen. Dies ist insbesondere der Fall, da für die Fertigung der Tandemsolarzellen eventuell Perowskit-Schichten von Dicken bis zu einem Mikrometer, wie sie in dieser Arbeit präsentiert wurden, angestrebt werden.²⁶⁸ Zum anderen könnte auch der Übergang zu einem sogenannten Zwei-Schritt-Prozess ein mögliches Folgeprojekt sein. Beim Zwei-Schritt-Prozess wird der Perowskit anders als in dieser Arbeit nicht in einem Schritt abgeschieden. Stattdessen wird zunächst eine Bleiodidschicht abgeschieden, die anschließend über die Abscheidung einer Kationenlösung zu Perowskit umgewandelt wird. Der Zwei-Schritt-Prozess erlaubt die Kombination von unterschiedlichen Technologien bei der Materialabscheidung. So können in der Theorie die Vorteile unterschiedliche Technologien wie gewünscht kombiniert werden. Der Zwei-Schritt-Prozess mit Tintenstrahldruck-Schritt konnte bereits erfolgreich in der Literatur demonstriert werden.^{126,208} Durch die in der vorliegenden Arbeit präsentierten neuen Erkenntnisse könnte

der Zwei-Schritt-Prozess jedoch unter Umständen weiter verbessert werden. Insgesamt zeigt sich, dass trotz der Vielzahl an bereits hervorragenden Ergebnissen in Bezug auf die Entwicklung von tintenstrahlgedruckter Perowskit-Photovoltaik für die mögliche Anwendung als BIPV noch ein erhebliches Potential für Optimierung und Erweiterung besteht.

9. Anhang

9.1. Auflistung der wissenschaftlichen Kontributionen zu dieser Arbeit nach dem Credit-System

Insgesamt haben bei den in dieser Arbeit präsentierten wissenschaftlichen Ergebnissen und den zugrundeliegenden Veröffentlichungen verschiedene Personen direkt mitgewirkt, indem sie entscheidende wissenschaftliche Kontributionen beigetragen haben. Diese sind (alphabetisch sortiert): Aleksandr Perevedentsev (AP), Bryce Sydney Richards (BSR), Christof Erban (CE), David Benedikt Ritzer (DBR), Fabian Schackmar (FS), Florian Ullrich (FU), Gerardo Hernandez-Sosa (GH), Helge Eggers (HE), Itheaz Hossain (IH), Qing Sun (QS), Marie Burger (MB), Markus Frericks (MF), Oliver Fischer (OF), Saba Gharibzadeh (SG), Stefan Koch (SK), Tobias Abzieher (TA), Uli Lemmer (UL), Ulrich Wilhelm Paetzold (UWP), Valentina Rohnacher (VR), Yana Vaynzof (YV). Im Folgenden sind die wissenschaftlichen Kontributionen in der jeweiligen Kategorie für die Ergebniskapitel dieser Arbeit (Abschnitte 4, 5, 6 und 7) gelistet. Dabei soll versucht werden die Anzahl respektive die Wichtigkeiten der Kontribution für die Entstehung dieser Arbeit durch die Reihenfolge der Nennung der Urheber darzustellen. Externe durchgeführte Messungen sollen zusätzlich auch an entsprechender Stelle im Text gekennzeichnet werden. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sollen die wissenschaftlichen Kontributionen nicht gesammelt gelistet, sondern separat für die in Abschnitt 1.2 benannten Kapitel erfolgen.

Tabelle 9.1 Übersicht über die Urheber der wissenschaftlichen Kontributionen zu den in Abschnitt 4 präsentierten Ergebnissen. Die in diesem Abschnitt präsentierten Ergebnisse wurde in enger Zusammenarbeit mit Fabian Schackmar erarbeitet. Gleich zu gewichtende Beiträge zu einer Kategorie sind gesondert gekennzeichnet (*).

| Kategorie | Beiträge durch | Details und Anmerkungen |
|--|------------------------------|--|
| Konzeptualisierung | HE*, FS*, UWP* | |
| Methodik | HE, FS, UWP | Planung von Experimenten zur Verbesserung von Perowskit-Solarzellen mit tintenstrahlgedrucktem Absorber durch HE (leitend) und FS; begleitende Evaluation durch UWP |
| Experimentelle Durchführung | HE*, FS*, TA, QS, VR, IH, FU | Fertigung und allgemeine Charakterisierung von Perowskit-Solarzellen sowie allen zugehörigen Schichten durch HE und FS; Fertigung einzelner Ladungsträgertransport-schichten und Entwicklung der zugehörigen Prozesse durch TA, VR und IH; zusätzliche Charakterisierung durch QS (XPS, betreut durch YV), VR (Infrarotspektroskopie) und FU (XPS) |
| Validierung | HE*, FS* | |
| Formale Analyse (& Software) | HE, FS | |
| Datenkuration | HE, FS | |
| Visualisierung | HE, FS | |
| Veröffentlichung – Originalentwurf | HE, FS | |
| Veröffentlichung - Review & Editing | UWP, GH, BSR, UL, YV | |
| Wissenschaftliche und experimentelle Supervision | UWP, GH, BSR, UL | |

Tabelle 9.2 Übersicht über die Urheber der wissenschaftlichen Kontributionen zu den in Abschnitt 5 präsentierten Ergebnissen. Die in diesem Abschnitt präsentierten Ergebnisse wurde in enger Zusammenarbeit mit Fabian Schackmar erarbeitet. Gleich zu gewichtende Beiträge zu einer Kategorie sind gesondert gekennzeichnet (*).

| Kategorie | Beiträge durch | Details und Anmerkungen |
|--|------------------|---|
| Konzeptualisierung | FS*, HE*, UWP* | |
| Methodik | FS, HE, UWP | Planung von Experimenten zur Verbesserung von Perowskit-Solarzellen mit tintenstrahlgedrucktem Absorber durch FS (leitend) und HE; begleitende Evaluation durch UWP |
| Experimentelle Durchführung | FS*, HE*, MF, OF | Fertigung und allgemeine Charakterisierung von Perowskit-Solarzellen sowie der zugehörigen Schichten durch HE und FS; zusätzliche Charakterisierung durch MF (XPS); Fertigung und Charakterisierung der tintenstrahlgedruckten Elektroden durch OF (nach Konzeptualisierung und unter Betreuung von HE) |
| Validierung | FS*, HE* | |
| Formale Analyse (& Software) | HE, FS | |
| Datenkuration | HE, FS | |
| Visualisierung | HE, FS | |
| Veröffentlichung - Originalentwurf | FS, HE | |
| Veröffentlichung - Review & Editing | UWP, GH, UL, BSR | |
| Wissenschaftliche und experimentelle Supervision | UWP, GH, UL, BSR | |

Tabelle 9.3 Übersicht über die Urheber der wissenschaftlichen Kontributionen zu den in Abschnitt 6 präsentierten Ergebnissen. Gleich zu gewichtende Beiträge zu einer Kategorie sind gesondert gekennzeichnet (*).

| Kategorie | Beiträge durch | Details und Anmerkungen |
|-------------------------------------|----------------|---|
| Konzeptualisierung | HE*, UWP* | |
| Methodik | HE, UWP | Planung von Experimenten zur Aufskalierung von Perowskit-Solarzellen und temperaturmodulierten Drucken durch HE; begleitende Evaluation durch UWP |
| Experimentelle Durchführung | HE, AP | Fertigung und allgemeine Charakterisierung von Perowskit-Schichten und Solarzellen durch HE; zusätzliche Charakterisierung durch AP (Differenzkalometrie) |
| Validierung | HE | |
| Formale Analyse (& Software) | HE | |
| Datenkuration | HE | |
| Visualisierung | HE | |
| Veröffentlichung - Originalentwurf | - | |
| Veröffentlichung - Review & Editing | - | |
| Ressourcen | UWP, GH | |
| Beaufsichtigung | UWP, GH | |
| Projektverwaltung | UWP | |
| Akquisition der Finanzierung | UWP | |

Tabelle 9.4 Übersicht über die Urheber der wissenschaftlichen Kontributionen zu den in Abschnitt 7 präsentierten Ergebnissen. Gleich zu gewichtende Beiträge zu einer Kategorie sind gesondert gekennzeichnet (*).

| Kategorie | Beiträge durch | Details und Anmerkungen |
|-------------------------------------|------------------------|--|
| Konzeptualisierung | HE*, UWP* | |
| Methodik | HE, UWP | Entwurf von Ideen zur Farbgebung und Planung der Experimentreihen durch HE; begleitende Evaluation durch UWP |
| Experimentelle Durchführung | HE, SG, SK, FS, DR, TA | Fertigung von flüssig-prozessierten Perowskit-Solarzellen durch SG und HE; Einfärbung der Gläser durch SK und HE (zusätzlich betreut durch CE); allgemeine Charakterisierung durch HE, unterstützende EQE-Messungen durch FS; Fertigung (durch Aufdampfprozesse) und Strukturierung der Module durch TA und DR |
| Validierung | HE | |
| Formale Analyse (& Software) | HE | |
| Datenkuration | HE | |
| Visualisierung | HE | |
| Veröffentlichung - Originalentwurf | HE | |
| Veröffentlichung - Review & Editing | UWP, BSR, TA, SG | |
| Ressourcen | UWP, CE, GH, BSR | |
| Beaufsichtigung | UWP, BSR | |
| Projektverwaltung | UWP, BSR | |
| Akquisition der Finanzierung | BSR, UWP | |

9.2. Ergänzende Information zu Kapitel 4

Tabelle 9.5 Übersicht über Löslichkeitsstudie der für TKP ($\text{Cs}_{0.1}(\text{FA}_{0.83}\text{MA}_{0.17})_{0.9}\text{Pb}(\text{Br}_{0.17}\text{I}_{0.83})_3$) verwendeten Präkursormaterialien (PbI_2 , FAI, PbBr_2 , MAI und CsI, 1,5M). Angegeben ist das experimentell untersuchte Lösemittel, das Ergebnis des Löslichkeitsexperiments, die Hansen Parameter und Quellen für die Hansen-Parameter (HP).

*Aufgrund von Giftigkeit oder mangelnder Verfügbarkeit nicht untersuchte Lösemittel, die den TKP gemäß Literatur (L) lösen sollten.

** 2-Methoxyethanol löst laut Literatur (L) verschiedenen Perowskit-Verbindungen. Dies konnte für die Parameter der eigenen Löslichkeitsstudie nicht nachgewiesen werden.

| Lösemittel | Löst TKP | Hansen-Parameter | | | Quelle |
|------------------------|----------------|------------------|------------|------------|--|
| | | δ_D | δ_P | δ_H | |
| | $Ja=1, Nein=0$ | | | | |
| Chlorbenzol | 0 | 19 | 4.3 | 2 | HP ⁷² |
| Cyclopentanon | 0 | 17.9 | 11.9 | 5.2 | HP ⁷² |
| Dichlorbenzol | 0 | 18.3 | 7.7 | 2.8 | HP ⁷² |
| Diethylether | 0 | 14.5 | 2.9 | 4.6 | HP ⁷² |
| DMF | 1 | 17.4 | 13.7 | 11.3 | HP ⁷² |
| DMSO | 1 | 18.4 | 16.4 | 10.2 | HP ⁷² |
| Ethanol | 0 | 15.8 | 8.8 | 19.4 | HP ⁷² |
| Ethylacetat | 0 | 15.8 | 5.3 | 7.2 | HP ⁷² |
| GBL | 1 | 18 | 16.6 | 7.4 | HP ⁷² |
| 1-Hexanol | 0 | 15.9 | 5.8 | 12.5 | HP ⁷² |
| Isopropanol | 0 | 16 | 6.8 | 17.4 | HP ⁷² |
| Methanol | 0 | 14.7 | 5 | 10 | HP ⁷² |
| 2-Methoxyethanol** | 0/1** | 16.2 | 9.2 | 16.4 | HP ⁷¹ , L ¹⁸⁰ |
| Toluol | 0 | 18 | 1.4 | 2 | HP ⁷² |
| 1,2,4-Trichlorbenzol | 0 | 20.2 | 4.2 | 3.2 | HP ⁷² |
| | | | | | |
| Acetonitril* | 1* | 15.3 | 18 | 6.1 | HP ⁷² , L ⁹² |
| Dimethylacetamid* | 1* | 16.8 | 11.5 | 9.4 | HP ⁷² , L ^{92,179} |
| N-methyl-2-pyrrolidon* | 1* | 18 | 12.3 | 7.2 | HP ⁷² , L ^{92,179} |

Tabelle 9.6 Für die Bestimmung von Reynolds- und Weber-Zahl sowie zum Verständnis der Fluidodynamik benötigte Dichte, Schmelzpunkt, Siedepunkt, Oberflächenspannung und Viskosität von DMF, DMSO, GBL, einem Gemisch von DMF, DMSO und GBL (im Verhältnis 28:26:46) und der wie im Basisprozess (Abschnitt 4.2) formulierten TKP-Tinte. Dichte, Schmelzpunkt und Siedepunkt der einzelnen Lösemittel sind den Herstellerangaben und der Literatur²⁷⁰ entnommen. Der Wert und die dynamische Änderung der Viskosität wurde gemäß Abschnitt 3.2.1.2 bei hohen Scherraten gemessen. Für das Lösemittelgemisch werden Dichte und Viskosität entsprechend dem Mischungsverhältnis der Lösemittel berechnet. Dies stimmt gut mit der gemessenen Viskosität des Lösemittelgemisches überein (Abschnitt 3.2.1.2). Die Dichte der TKP-Tinte ist gemessen. Da eine Messung der Viskosität der bleihaltigen Tinte nicht möglich ist, wird die Viskosität hier mittels Angaben für vergleichbare Tinten in der Literatur abgeschätzt.²⁷¹ Zur Darstellung der damit verbundenen Unsicherheit wird der Fehler auf $\pm 25\%$ abgeschätzt. Werte für die Oberflächenspannung sind für alle Lösemittel, das Gemisch und die Tinte entsprechend Abschnitt 3.2.1.3 gemessen.

| Lösemittel/ Tinte | Dichte | Schmelzpunkt | Siedepunkt | Oberflächenspannung | | | Viskosität |
|----------------------|----------------------|--------------|------------|---------------------|-------------------|-------------------|--------------|
| | | | | <i>dispers</i> | <i>polar</i> | <i>total</i> | |
| | [g/cm ³] | [°C] | [°C] | [mN/m] | [mN/m] | [mN/m] | [mPa s] |
| DMF | 1,1 | -61 | 153 | 35,5 | 5,8 | 41,3 | 0,9 |
| DMSO | 0,948 | 16-19 | 189 | 34,9 | 8,6 | 43,5 | 2 |
| GBL | 1,129 | -45 | 205 | 29 | 8,1 | 37,1 | 1,7 |
| DMF+DMSO +GBL | 1,071 | - | - | 29,1 | 5,9 | 35 | 1,56 |
| TKP-Tinte | 1,256 $\pm 0,025$ | - | - | 22,1 ± 1 | 14,3 $\pm 2,2$ | 36,4 $\pm 2,4$ | 8 ± 2 |

Tabelle 9.7 Abhängigkeit der charakteristischen photovoltaische Parameter für Solarzellen mit tintenstrahlgedrucktem Absorber von der gewählten Druckauflösung. Zusätzlich sind die Parameter für eine Referenz mit per Rotationsbeschichtung abgeschiedenem Absorber (SC) gegeben. Alle Solarzellen wurden in der gleichen Charge gefertigt und vermessen. Gelistet sind jeweils der Durchschnitt sowie die Standardabweichung für alle Solarzellen der Charge von Wirkungsgrad (PCE), Kurzschlussstromdichte (J_{sc}), offener Klemmspannung (V_{oc}) und Füllfaktor (FF). Dabei sind Werte, die aus Vorwärts- (VW) und Rückwärtsrichtung (RW) der Strom-Spannungsmessung bestimmt wurden, sowie das Mittel aus VW- und RW-Richtung gegeben. Zusätzlich ist der aus VW- und RW-Richtung bestimmte Hysteresen-Index-Faktor (HIF) gegeben.

| Probe | Art der Messung | Photovoltaische Parameter | | | | |
|-----------------|-----------------|---------------------------|--------------|-----------------------------------|-----------------|-------------|
| | | PCE [%] | HIF [%] | J_{sc} [mA/cm ²] | V_{oc} [V] | FF [%] |
| 600 dpi | <i>RW</i> | 11±2 | - | 17,4±0,7 | 0,98±0,09 | 65±5 |
| | <i>VW</i> | 10,2±1,6 | - | 17,1±0,6 | 0,97±0,09 | 61±3 |
| | <i>Mittel</i> | 10,6±1,8 | 7 | 17,3±0,7 | 0,98±0,09 | 63±4 |
| 800 dpi | <i>RW</i> | 14,5±1,4 | - | 19,8±0,4 | 1,06±0,03 | 69±5 |
| | <i>VW</i> | 13,7±1,3 | - | 19,6±0,4 | 1,06±0,03 | 66±5 |
| | <i>Mittel</i> | 14,1±1,4 | 5 | 19,7±0,4 | 1,06±0,03 | 68±5 |
| 1100 dpi | <i>RW</i> | 15±0,6 | - | 20,4±0,2 | 1,07±0,01 | 68±3 |
| | <i>VW</i> | 14,2±0,8 | - | 20,3±0,3 | 1,07±0,01 | 66±4 |
| | <i>Mittel</i> | 14,6±0,7 | 5 | 20,4±0,3 | 1,07±0,01 | 67±4 |
| 1400 dpi | <i>RW</i> | 12±0,9 | - | 19,2±0,4 | 1,07±0,02 | 59±4 |
| | <i>VW</i> | 10,8±0,9 | - | 18,9±0,5 | 1,06±0,02 | 54±4 |
| | <i>Mittel</i> | 11,4±0,9 | 10 | 19,1±0,5 | 1,07±0,02 | 57±4 |
| 2000 dpi | <i>RW</i> | 4,5±0,3 | - | 11,7±0,6 | 1±0,01 | 38±1 |
| | <i>VW</i> | 3,4±0,3 | - | 11,1±0,6 | 0,97±0,02 | 31±1 |
| | <i>Mittel</i> | 4±0,3 | 24 | 11,4±0,6 | 0,99±0,02 | 35±1 |
| SC | <i>RW</i> | 13,3±1,2 | - | 19,2±0,2 | 1,06±0,01 | 65±5 |
| | <i>VW</i> | 11,8±1,0 | - | 18,9±0,3 | 1,04±0,02 | 60±4 |
| | <i>Mittel</i> | 12,6±1,1 | 11 | 19,1±0,3 | 1,05±0,02 | 63±5 |

9.3. Ergänzende Information zu Kapitel 5

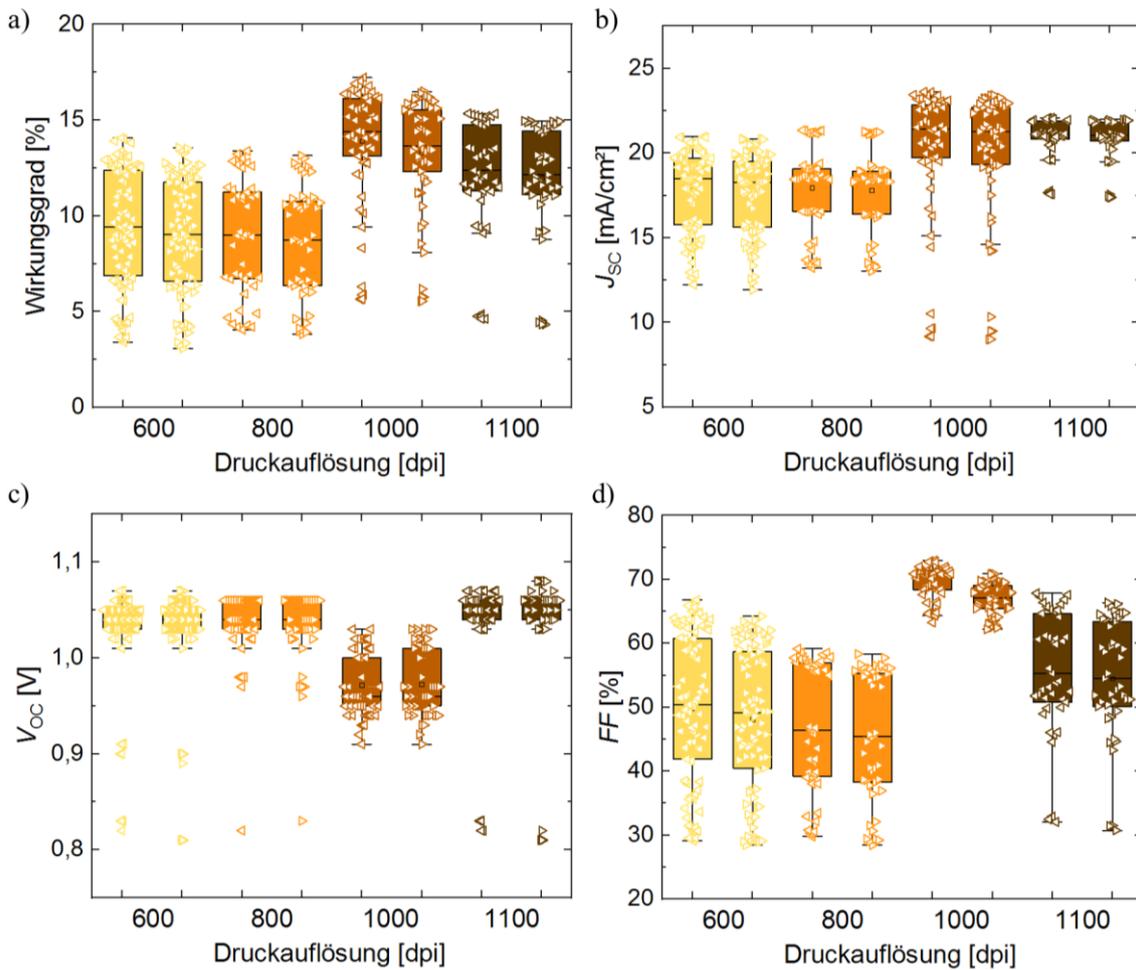


Abbildung 9.1 a-d) Übersicht über die Abhängigkeit des Wirkungsgrads (a), der Kurzschlussstromdichte J_{SC} (b), der offenen Klemmspannung V_{OC} (c) und des Füllfaktor FF (d) von der gewählten Druckauflösung für den Tintenstrahlgedruckten TKP-Tinte in der möglichst vollständig tintenstrahlgedruckten Architektur. Die photovoltaischen Kenngrößen wurden aus Strom-Spannungsmessungen von Perowskit-Solarzellen mit tintenstrahlgedruckter NiOx-Schicht und tintenstrahlgedruckter PCBM- und BCP-Schicht ermittelt.

9.4. Ergänzende Information zu Kapitel 6

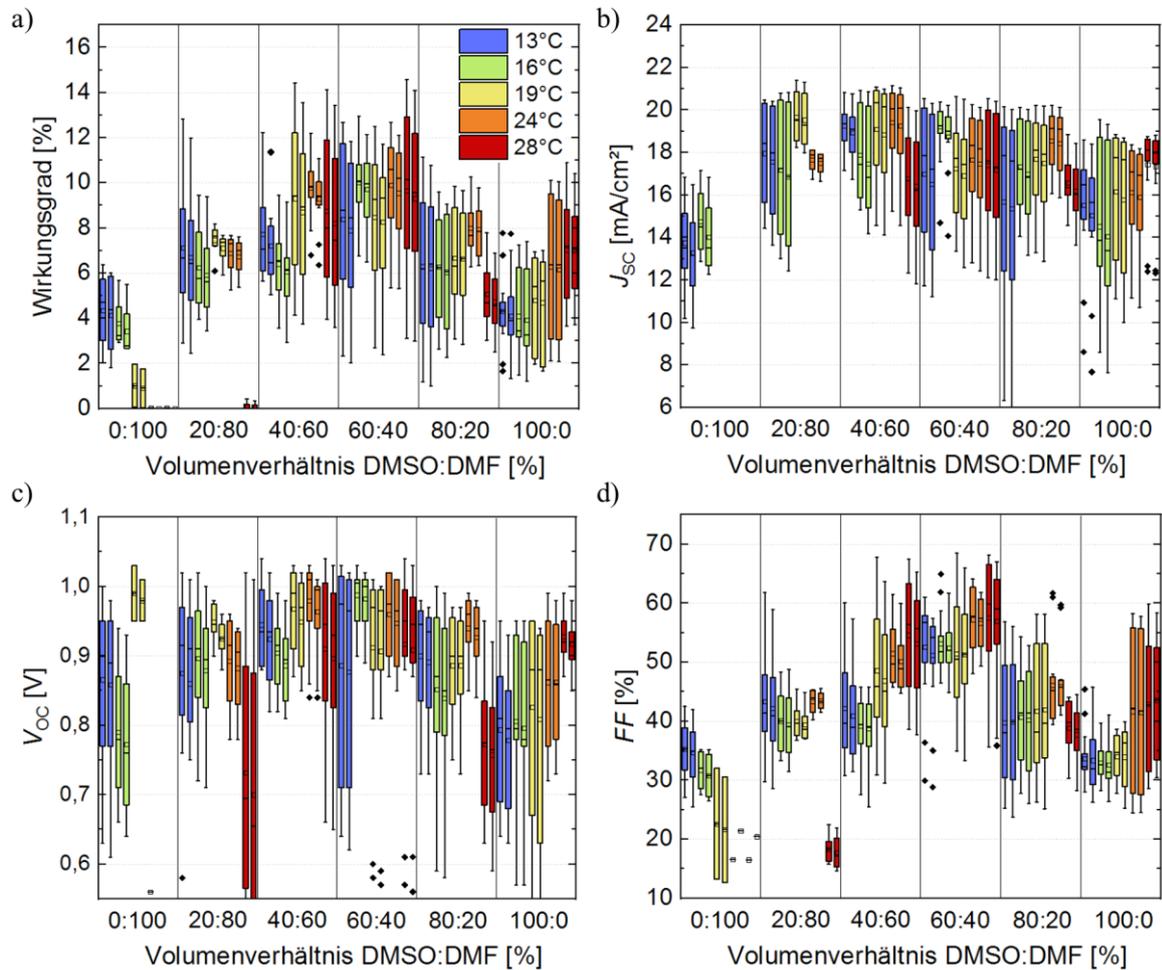


Abbildung 9.2 Übersicht der photovoltaischen Kenngrößen von Solarzellen deren Perowskit-Absorber mit unterschiedlicher Lösemittelzusammensetzung der Tinte und unterschiedlicher Substrattemperatur gedruckt und getrocknet wurde. Die Molarität der Tinte wird fest auf 0,75 M gehalten. Gezeigt sind Wirkungsgrad (a), offene Klemmspannung (b), Kurzschlussstromdichte (c) und Füllfaktor (d). Alle Kenngrößen wurden aus Strom-Spannungsmessung in Rückwärts- (jeweils linke Box) und Vorwärtsrichtung (jeweils rechte Box) ermittelt.

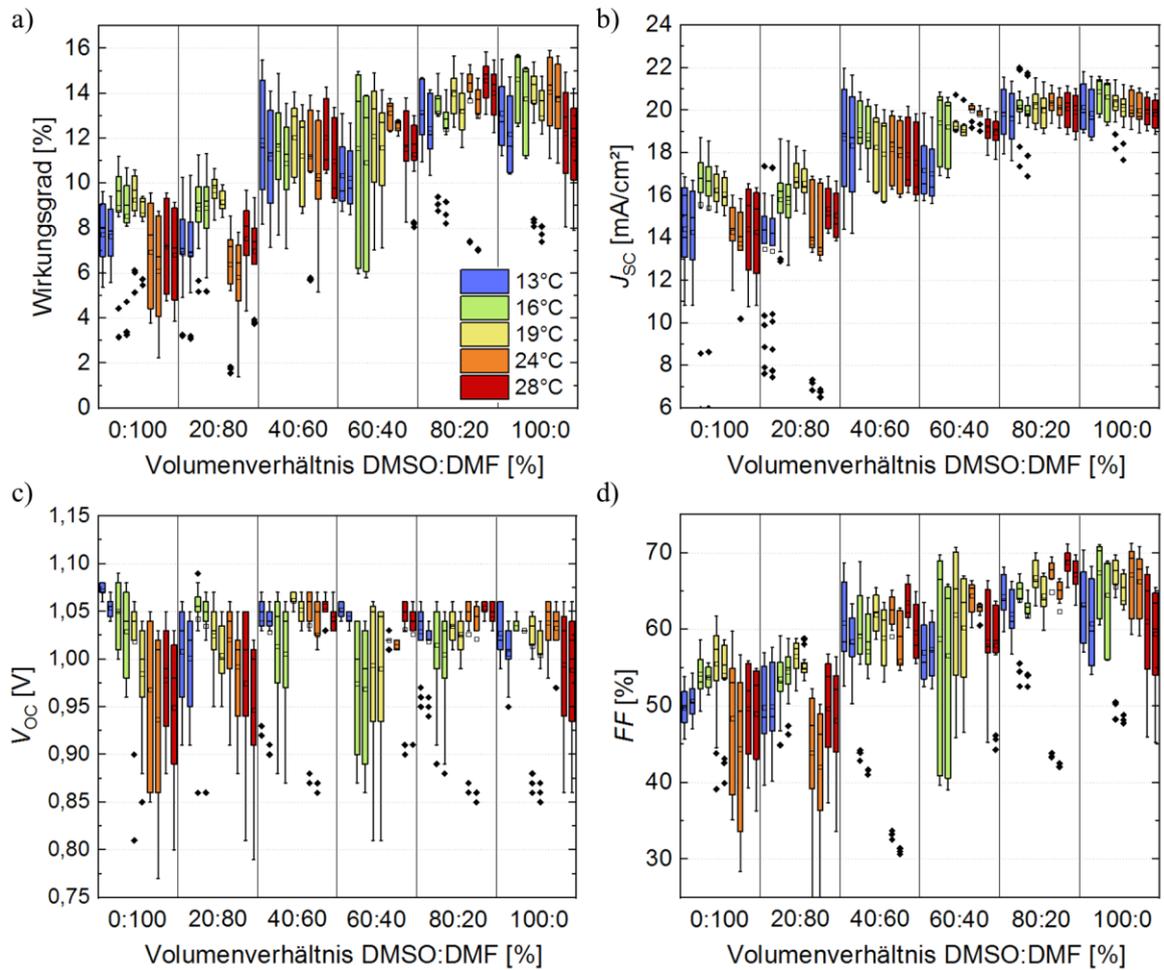


Abbildung 9.3 Übersicht der photovoltaischen Kenngrößen von Solarzellen deren Perowskit-Absorber mit unterschiedlicher Lösemittelzusammensetzung der Tinte und unterschiedlicher Substrattemperatur gedruckt und getrocknet wurde. Die Molarität der Tinte wird fest auf 1,3 M gehalten. Gezeigt sind Wirkungsgrad (a), offene Klemmspannung (b), Kurzschlussstromdichte (c) und Füllfaktor (d). Alle Kenngrößen wurden aus Strom-Spannungsmessung in Rückwärts- (jeweils linke Box) und Vorwärtsrichtung (jeweils rechte Box) ermittelt.

9.5. Ergänzende Information zu Kapitel 7

Tabelle 9.8 Für farbige Gläser vor weißem Hintergrund, dem weißen Hintergrund selbst und einer Perowskit-Schicht gemessene Farbeindrücke. Die Farbeindrücke sind im CIE-Lab-Farbraum berechnet. Zusätzlich ist der gemessene Farbeindruck, konvertiert in den RGB-Raum, in der letzten Spalte dargestellt.

*Mit der gedruckten Farbe ist die Bezeichnung der Tinte und damit der gewünschte Farbeindruck gemeint.

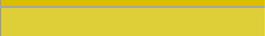
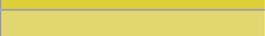
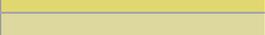
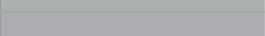
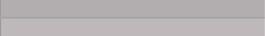
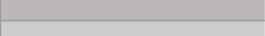
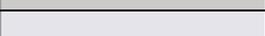
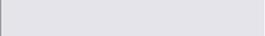
| Probe | | Gemessener Farbeindruck | | | |
|--------------------|-----------|-------------------------|----------|----------|---|
| Gedruckte Farbe* | Sättigung | <i>L</i> | <i>a</i> | <i>b</i> | Farbeindruck in RGB |
| Cyan | 100% | 38,25 | -29,6 | -58,84 |  |
| | 80% | 53,85 | -48,94 | -51,07 |  |
| | 60% | 64,88 | -44,46 | -38,4 |  |
| | 40% | 75,24 | -27,54 | -24,57 |  |
| | 20% | 82,2 | -11,45 | -11,5 |  |
| Magenta | 100% | 46,95 | 82,96 | -26,58 |  |
| | 80% | 60,39 | 62,35 | -31,25 |  |
| | 60% | 69,34 | 44,03 | -25,05 |  |
| | 40% | 77,36 | 25,5 | -16,2 |  |
| | 20% | 84,27 | 11,35 | -9,1 |  |
| Gelb | 100% | 77,78 | -1,36 | 85,72 |  |
| | 80% | 82,23 | -5,54 | 70,95 |  |
| | 60% | 85,02 | -6,59 | 50,94 |  |
| | 40% | 85,77 | -5,15 | 29,65 |  |
| | 20% | 88,2 | -2,3 | 10,98 |  |
| Schwarz | 100% | 0,46 | 0,12 | -0,13 |  |
| | 80% | 12,61 | 6,01 | 12,46 |  |
| | 60% | 34,15 | 5,25 | 13,25 |  |
| | 40% | 56,81 | 3,56 | 9,19 |  |
| | 20% | 73,05 | 2,29 | 3,06 |  |
| Weiß | 100% | 71,7 | -0,02 | -0,28 |  |
| | 80% | 70,88 | 0,1 | -0,95 |  |
| | 60% | 71,56 | 1,63 | 0,02 |  |
| | 40% | 75,37 | 2,15 | 0,09 |  |
| | 20% | 81,49 | 1,52 | -1,84 |  |
| Weißer Hintergrund | | 90,85 | 1,26 | -2,73 |  |
| Perowskit | | 1,18 | 2,12 | 0,79 |  |

Tabelle 9.9 Für farbige Gläser vor schwarzem Hintergrund und dem schwarzen Hintergrund selbst gemessene Farbeindrücke. Die Farbeindrücke sind im CIE-Lab-Farbraum berechnet. Zusätzlich ist der gemessene Farbeindruck, konvertiert in den RGB-Raum, in der letzten Spalte dargestellt.

*Mit der gedruckten Farbe ist die Bezeichnung der Tinte und damit der gewünschte Farbeindruck gemeint.

| Probe | | Gemessener Farbeindruck | | | |
|-------------------------|------------------|-------------------------|----------|----------|----------------------------|
| <i>Gedruckte Farbe*</i> | <i>Sättigung</i> | <i>L</i> | <i>a</i> | <i>b</i> | <i>Farbeindruck in RGB</i> |
| Cyan | 100% | 1,23 | 4,19 | -10,43 | |
| | 80% | 1,47 | 1,15 | -3,44 | |
| | 60% | 1,77 | 0,6 | -0,98 | |
| | 40% | 2,18 | 0,88 | -0,09 | |
| | 20% | 1,99 | 1,47 | 0,36 | |
| Magenta | 100% | 2,34 | 6,41 | -0,12 | |
| | 80% | 1,92 | 3,34 | 0,63 | |
| | 60% | 1,68 | 2,21 | 0,76 | |
| | 40% | 2,37 | 3,39 | 1,75 | |
| | 20% | 2,61 | 3,31 | 2,01 | |
| Gelb | 100% | 22,94 | -21,68 | 13,94 | |
| | 80% | 14,78 | -14,52 | 1,88 | |
| | 60% | 10,46 | -7,65 | -3,14 | |
| | 40% | 6,36 | -2,37 | 6,41 | |
| | 20% | 4,11 | 2,04 | -3,05 | |
| Schwarz | 100% | 0,43 | 0,17 | -0,11 | |
| | 80% | 0,27 | 0,11 | -0,12 | |
| | 60% | 0,51 | 0,31 | 0,2 | |
| | 40% | 1,06 | 1,47 | 0,77 | |
| | 20% | 1,24 | 1,51 | 1,08 | |
| Weiß | 100% | 63,2 | -1,35 | -2,42 | |
| | 80% | 56,88 | -4,1 | -5,4 | |
| | 60% | 46,37 | -4,89 | -8,91 | |
| | 40% | 32,15 | -3,33 | -9,16 | |
| | 20% | 22,61 | -1,65 | -5,37 | |
| Schwarzer Hintergrund | | 1,18 | 2,12 | 0,79 | |

Tabelle 9.10 Für farbig bedruckte Perowskit-Solarzellen gemessene Farbeindrücke. Die Farbeindrücke sind im CIE-Lab-Farbraum berechnet. Zusätzlich ist der gemessene Farbeindruck, konvertiert in den RGB-Raum, in der letzten Spalte dargestellt.

*Mit der gedruckten Farbe ist die Bezeichnung der Tinte und damit der gewünschte Farbeindruck gemeint.

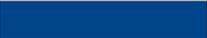
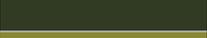
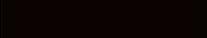
| Probe | | | Gemessener Farbeindruck | | | |
|-------------------------|------------------|--|-------------------------|----------|----------|---|
| <i>Gedruckte Farbe*</i> | <i>Sättigung</i> | <i>Sättigung weiße Zwischenschicht</i> | <i>L</i> | <i>a</i> | <i>b</i> | <i>Farbeindruck in RGB</i> |
| Cyan | 100% | 0% | 2,83 | 1,86 | -17,26 |  |
| | 100% | 60% | 20,85 | -5,43 | -50,3 |  |
| | 100% | 80% | 24,25 | -7,17 | -54,49 |  |
| | 100% | 100% | 22,85 | -6,48 | -52,79 |  |
| Magenta | 100% | 0% | 5,23 | 20,03 | -7,36 |  |
| | 100% | 60% | 23,9 | 51,88 | -21,3 |  |
| | 100% | 80% | 30,57 | 61,44 | -21 |  |
| | 100% | 100% | 34,65 | 65,89 | -19,84 |  |
| Gelb | 100% | 0% | 21,51 | -13,04 | 14,81 |  |
| | 100% | 60% | 55,88 | -13,02 | 51,88 |  |
| | 100% | 80% | 59,38 | -13,72 | 56,39 |  |
| | 100% | 100% | 61,46 | -14,09 | 58,21 |  |
| Weiß | 60% | - | 67,64 | -2,25 | -10,84 |  |
| Perowskit Referenz | | | 1,18 | 2,12 | 0,79 |  |

Tabelle 9.11 Charakteristische photovoltaische Parameter für die besten farbig bedruckten Perowskit-Solarzellen sortiert nach Farbe. Der Wirkungsgrad (PCE), Kurzschlussstromdichte (J_{SC}), Offene Klemmspannung (V_{OC}) und Füllfaktor (FF) wurden als Durchschnitt aus vorwärts (VW) und rückwärts (RW) Strom-Spannungs-Messrichtung berechnet. Der Hysteresen-Index-Faktor (HIF) wurde berechnet als: $HIF = \frac{PCE_{RW} - PCE_{VW}}{PCE_{RW}}$.

| Probe | | | Photovoltaische Parameter | | | | | |
|----------|---------------------------|-------------------------------------|---------------------------|-----------|--------------------------------|-------------------------------------|--------------|----------|
| Farbe | Sättigung Farbschicht [%] | Sättigung weiße Zwischenschicht [%] | PCE [%] | HIF [%] | J_{SC} [mA/cm ²] | $J_{SC, EQE}$ [mA/cm ²] | V_{OC} [V] | FF [%] |
| Referenz | - | - | 19,8 | 6 | 22,5 | 21,7 | 1,13 | 78 |
| Weiß | 60 | - | 13,7 | 4 | 16,4 | 13,3 | 1,10 | 76 |
| Cyan | 100 | 60 | 3,3 | 1 | 4,0 | 3,2 | 1,07 | 78 |
| Magenta | 100 | 60 | 10,2 | 5 | 11,2 | 9,5 | 1,11 | 82 |
| Gelb | 100 | 60 | 12,4 | 5 | 13,8 | 12 | 1,12 | 80 |
| Rot | 100 | 60 | 9,7 | 3 | 10,8 | 9 | 1,11 | 80 |
| Grün | 100 | 60 | 7,8 | 3 | 8,4 | 7,6 | 1,1 | 83 |
| Blau | 100 | 60 | 5,5 | 3 | 6,2 | 6,0 | 1,09 | 81 |
| Corten | 100 | 60 | 7,1 | 4 | 7,9 | - | 1,11 | 81 |
| Marmor | 100 | - | 14,0 | 4 | 14,7 | - | 1,12 | 81 |

Quellenverzeichnis

1. World Energy Council. *World Energy Trilemma Index Summary 2021.*; 2021. www.worldenergy.org. Accessed December 1, 2022.
2. bp. *Bp Energy Outlook 2022.*; 2022. <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/energy-outlook/bp-energy-outlook-2022.pdf>. Accessed December 1, 2022.
3. bp. *Statistical Review of World Energy 2022.*; 2022. <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2022-full-report.pdf>. Accessed December 1, 2022.
4. BDEW. Entwicklung des Nettostromverbrauchs in Deutschland | BDEW. <https://www.bdew.de/service/daten-und-grafiken/entwicklung-nettostromverbrauch-deutschland/>. Accessed December 1, 2022.
5. Fath K. Technical and economic potential for photovoltaic systems on buildings. 2018;25.
6. IPCC. *Climate Change 2022: Impacts, Adaption and Vulnerability.*; 2022. <https://www.ipcc.ch/report/ar6/wg2/>.
7. Ades M, Adler R, Allan R, et al. Global Climate. *Bull Am Meteorol Soc.* 2020;101(8):S9-S128. doi:10.1175/BAMS-D-20-0104.1
8. Cook J, Oreskes N, Doran PT, et al. Consensus on consensus: A synthesis of consensus estimates on human-caused global warming. *Environ Res Lett.* 2016;11(4):048002. doi:10.1088/1748-9326/11/4/048002
9. Fraunhofer ISE. *Photovoltaics Report - Fraunhofer ISE.*; 2022. <https://www.ise.fraunhofer.de/de/veroeffentlichungen/studien/photovoltaics-report.html>. Accessed December 1, 2022.
10. SEIA. Solar Industry Research Data | SEIA. 2022. <https://www.seia.org/solar-industry-research-data>. Accessed December 1, 2022.
11. Ray, Douglas. *Lazard's Levelized Cost of Energy Analysis—Version 15.0.*; 2021. <https://www.lazard.com/media/451905/lazards-levelized-cost-of-energy-version-150-vf.pdf>. Accessed December 1, 2022.
12. Ballif C, Perret-Aebi LE, Lufkin S, Rey E. Integrated thinking for photovoltaics in buildings. *Nat Energy.* 2018;3(6):438-442. doi:10.1038/s41560-018-0176-2
13. Kuhn TE, Erban C, Heinrich M, Eisenlohr J, Ensslen F, Neuhaus DH. Review of technological design options for building integrated photovoltaics (BIPV). *Energy Build.* 2021;231:110381. doi:10.1016/j.enbuild.2020.110381
14. Photovoltaik-Pflicht für alle neuen Wohngebäude ab 1. Mai: Baden-Württemberg.de. <https://www.baden-wuerttemberg.de/de/service/presse/pressemitteilung/pid/photovoltaik-pflicht-fuer-alle-neuen-wohnbaeude-ab-1-mai-1/>. Accessed December 1, 2022.
15. Research GV. Building-integrated Photovoltaics Market Size Report, 2020 - 2030.

- <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/building-integrated-photovoltaics-bipv-market>. Published 2021. Accessed December 1, 2022.
16. NREL. Best Research-Cell Efficiency Chart. Best Research-Cell Efficiency Chart. <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>. Published 2022.
 17. Chang NL, Zheng J, Wu Y, et al. A bottom-up cost analysis of silicon–perovskite tandem photovoltaics. *Prog Photovoltaics Res Appl*. 2021;29(3):401-413. doi:10.1002/PIP.3354
 18. Sofia SE, Wang H, Bruno A, Cruz-Campa JL, Buonassisi T, Peters IM. Roadmap for cost-effective, commercially-viable perovskite silicon tandems for the current and future PV market. *Sustain Energy Fuels*. 2020;4(2):852-862. doi:10.1039/C9SE00948E
 19. Yang F, Jang D, Dong L, et al. Upscaling Solution-Processed Perovskite Photovoltaics. *Adv Energy Mater*. 2021;11(42):2101973. doi:10.1002/AENM.202101973
 20. Eggers H, Schackmar F, Abzieher T, et al. Inkjet-Printed Micrometer-Thick Perovskite Solar Cells with Large Columnar Grains. *Adv Energy Mater*. December 2019:1903184. doi:10.1002/aenm.201903184
 21. Mescher H, Schackmar F, Eggers H, et al. Flexible Inkjet-Printed Triple Cation Perovskite X-ray Detectors. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2020;12(13):15774-15784. doi:10.1021/acsami.9b14649
 22. Rohnacher V, Ullrich F, Eggers H, et al. Analytical Study of Solution-Processed Tin Oxide as Electron Transport Layer in Printed Perovskite Solar Cells. *Adv Mater Technol*. 2021;6(2):2000282. doi:10.1002/admt.202000282
 23. Eggers H, Schackmar F, Abzieher T, et al. Progress on Perovskite Solar Cells with All-Inkjet-Printed Absorber and Extraction Layers. In: *OSA Advanced Photonics Congress (AP) 2020 (IPR, NP, NOMA, Networks, PVLED, PSC, SPPCom, SOF) (2020), Paper PvW2G.5*. The Optical Society; 2020:PvW2G.5. doi:10.1364/pvled.2020.pvw2g.5
 24. Schackmar F, Eggers H, Frericks M, et al. Perovskite Solar Cells with All-Inkjet-Printed Absorber and Charge Transport Layers. *Adv Mater Technol*. July 2020:2000271. doi:10.1002/admt.202000271
 25. Eggers H, Gharibzadeh S, Koch S, et al. Perovskite Solar Cells with Vivid, Angle-Invariant, and Customizable Inkjet-Printed Colorization for Building-Integrated Photovoltaics. *Sol RRL*. January 2022:2100897. doi:10.1002/SOLR.202100897
 26. Brand A, Allen L, Altman M, Hlava M, Scott J. Beyond authorship: Attribution, contribution, collaboration, and credit. *Learn Publ*. 2015;28(2):151-155. doi:10.1087/20150211
 27. Allen L, O'connell A, Kiermer V, Allen L, O'connell A, Kiermer V. How can we ensure visibility and diversity in research contributions? How the Contributor Role Taxonomy (CRediT) is helping the shift from authorship to contributorship. *Learn Publ*. 2019;32(1):71-74. doi:10.1002/LEAP.1210
 28. Cheng Z, Lin J. Layered organic–inorganic hybrid perovskites: structure, optical properties, film preparation, patterning and templating engineering. *CrystEngComm*. 2010;12(10):2646-2662. doi:10.1039/C001929A
 29. Jacobsson TJ, Pazoki M, Hagfeldt A, Edvinsson T. Goldschmidt Rules and Strontium

- Replacement in Lead Halogen Perovskite Solar Cells: Theory and Preliminary Experiments on $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SrI}_3$. *J Phys Chem C*. 2015;119(46):25673-25683. doi:10.1021/acs.jpcc.5b06436
30. Jacobsson TJ, Hultqvist A, García-Fernández A, et al. An open-access database and analysis tool for perovskite solar cells based on the FAIR data principles. *Nat Energy* 2021 71. 2021;7(1):107-115. doi:10.1038/s41560-021-00941-3
 31. Kojima A, Teshima K, Shirai Y, Miyasaka T. Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. *J Am Chem Soc*. 2009;131(17):6050-6051. doi:10.1021/ja809598r
 32. Saliba M, Matsui T, Seo J-Y, et al. Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: improved stability, reproducibility and high efficiency. *Energy Environ Sci*. 2016;9(6):1989-1997. doi:10.1039/C5EE03874J
 33. Kulkarni SA, Baikie T, Boix PP, Yantara N, Mathews N, Mhaisalkar S. Band-gap tuning of lead halide perovskites using a sequential deposition process. *J Mater Chem A*. 2014;2(24):9221-9225. doi:10.1039/C4TA00435C
 34. Park NG. Perovskite solar cells: an emerging photovoltaic technology. *Mater Today*. 2015;18(2):65-72. doi:10.1016/J.MATTOD.2014.07.007
 35. Amat A, Mosconi E, Ronca E, et al. Cation-induced band-gap tuning in organohalide perovskites: Interplay of spin-orbit coupling and octahedra tilting. *Nano Lett*. 2014;14(6):3608-3616. doi:10.1021/nl5012992
 36. D'Innocenzo V, Grancini G, Alcocer MJ, et al. Excitons versus free charges in organo-lead tri-halide perovskites. *Nat Commun*. 2014;5(1):3586. doi:10.1038/ncomms4586
 37. Krückemeier L, Liu Z, Krogmeier B, et al. Consistent Interpretation of Electrical and Optical Transients in Halide Perovskite Layers and Solar Cells. *Adv Energy Mater*. 2021;11(46):2102290. doi:10.1002/AENM.202102290
 38. Krückemeier L, Krogmeier B, Liu Z, Rau U, Kirchartz T. Understanding Transient Photoluminescence in Halide Perovskite Layer Stacks and Solar Cells. 2021. doi:10.1002/aenm.202003489
 39. Chen Y, Yi HT, Wu X, et al. Extended carrier lifetimes and diffusion in hybrid perovskites revealed by Hall effect and photoconductivity measurements. *Nat Commun* 2016 71. 2016;7(1):1-9. doi:10.1038/ncomms12253
 40. Howard IA, Abzieher T, Hossain IM, et al. Coated and Printed Perovskites for Photovoltaic Applications. *Adv Mater*. April 2019:1806702. doi:10.1002/adma.201806702
 41. Cai M, Wu Y, Chen H, et al. Cost-Performance Analysis of Perovskite Solar Modules. *Adv Sci*. 2017;4(1):1600269. doi:10.1002/ADVS.201600269
 42. Kittel C. *Einführung in Die Festkörperphysik*. 14th ed. (Hunklinger S, ed.). München: Oldenbourg Verlag; 2006.
 43. Würfel U, Cuevas A, Würfel P. Charge Carrier Separation in Solar Cells. *IEEE J PHOTOVOLTAICS*. 2015;5(1):461. doi:10.1109/JPHOTOV.2014.2363550
 44. Würfel P, Würfel U. *Physics of Solar Cells*. 3rd ed. Weinheim: Wiley-VCH Verlag; 2016.

45. Habisreutinger SN, Noel NK, Snaith HJ. Hysteresis Index: A Figure without Merit for Quantifying Hysteresis in Perovskite Solar Cells. *ACS Energy Lett.* 2018;3(10):2472-2476. doi:10.1021/acsenerylett.8b01627
46. Mei A, Li X, Liu L, et al. A hole-conductor-free, fully printable mesoscopic perovskite solar cell with high stability. *Science.* 2014;345(6194):295-298. doi:10.1126/science.1254763
47. Correa-Baena JP, Abate A, Saliba M, et al. The rapid evolution of highly efficient perovskite solar cells. *Energy Environ Sci.* 2017;10(3). doi:10.1039/c6ee03397k
48. Kung PK, Li MH, Lin PY, et al. A Review of Inorganic Hole Transport Materials for Perovskite Solar Cells. *Adv Mater Interfaces.* 2018;5(22):1800882. doi:10.1002/ADMI.201800882
49. Mahmood K, Sarwar S, Mehran MT. Current status of electron transport layers in perovskite solar cells: materials and properties. *RSC Adv.* 2017;7(28):17044-17062. doi:10.1039/C7RA00002B
50. Altinkaya C, Aydin E, Ugur E, et al. Tin Oxide Electron-Selective Layers for Efficient, Stable, and Scalable Perovskite Solar Cells. *Adv Mater.* 2021;33(15):2005504. doi:10.1002/ADMA.202005504
51. Warby J, Zu F, Zeiske S, et al. Understanding Performance Limiting Interfacial Recombination in pin Perovskite Solar Cells. *Adv Energy Mater.* 2022;12(12):2103567. doi:10.1002/AENM.202103567
52. Min H, Lee DY, Kim J, et al. Perovskite solar cells with atomically coherent interlayers on SnO₂ electrodes. *Nat 2021 5987881.* 2021;598(7881):444-450. doi:10.1038/s41586-021-03964-8
53. Yoo JJ, Seo G, Chua MR, et al. Efficient perovskite solar cells via improved carrier management. *Nat 2021 5907847.* 2021;590(7847):587-593. doi:10.1038/s41586-021-03285-w
54. Zhu R. Inverted devices are catching up. *Nat Energy 2020 52.* 2020;5(2):123-124. doi:10.1038/s41560-020-0559-z
55. Luo D, Su R, Zhang W, Gong Q, Zhu R. Minimizing non-radiative recombination losses in perovskite solar cells. *Nat Rev Mater 2019 51.* 2019;5(1):44-60. doi:10.1038/s41578-019-0151-y
56. Al-Ashouri A, Köhnen E, Li B, et al. Monolithic perovskite/silicon tandem solar cell with >29% efficiency by enhanced hole extraction. *Science (80-).* 2020;370(6522):1300-1309. doi:10.1126/science.abd4016
57. Gharibzadeh S, Hossain IM, Fassel P, et al. 2D/3D Heterostructure for Semitransparent Perovskite Solar Cells with Engineered Bandgap Enables Efficiencies Exceeding 25% in Four-Terminal Tandems with Silicon and CIGS. *Adv Funct Mater.* 2020;30(19):1909919. doi:10.1002/ADFM.201909919
58. Gharibzadeh S, Fassel P, Hossain IM, et al. Two birds with one stone: dual grain-boundary and interface passivation enables >22% efficient inverted methylammonium-free perovskite solar cells. *Energy Environ Sci.* 2021;14(11):5875-5893. doi:10.1039/D1EE01508G

59. Shockley W, Queisser HJ. Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells ARTICLES YOU MAY BE INTERESTED IN. *J Appl Phys.* 1961;32:510. doi:10.1063/1.1736034
60. Rühle S. Tabulated values of the Shockley–Queisser limit for single junction solar cells. *Sol Energy.* 2016;130:139-147. doi:10.1016/J.SOLENER.2016.02.015
61. Köhnen E, Jošt M, Morales-Vilches AB, et al. Highly efficient monolithic perovskite silicon tandem solar cells: analyzing the influence of current mismatch on device performance. *Sustain Energy Fuels.* 2019;3(8):1995-2005. doi:10.1039/C9SE00120D
62. Hoath SD. *Fundamentals of Inkjet Printing.* (Hoath SD, ed.). Weinheim: Wiley-VCH Verlag; 2016.
63. DIN Deutsches Institut für Normung e.V. DIN 16500:2017-07 Drucktechnik – Grundbegriff. 2017:8.
64. Morita N, Khalate AA, van Buul AM, Wijshoff H. Inkjet Printheads. In: Hoath SD, ed. *Fundamentals of Inkjet Printing.* Weinheim: Wiley-VCH Verlag; 2016:57-92.
65. Daly R, Harrington TS, Martin GD, Hutchings IM. Inkjet printing for pharmaceuticals – A review of research and manufacturing. *Int J Pharm.* 2015;494(2):554-567. doi:10.1016/J.IJPHARM.2015.03.017
66. Reis N, Ainsley C, Derby B. Ink-jet delivery of particle suspensions by piezoelectric droplet ejectors. *J Appl Phys.* 2005;97(9):094903. doi:10.1063/1.1888026
67. Kwon KS, Kim W. A waveform design method for high-speed inkjet printing based on self-sensing measurement. *Sensors Actuators A Phys.* 2007;140(1):75-83. doi:10.1016/J.SNA.2007.06.010
68. Mathies F, List-Kratochvil EJW, Unger EL. Advances in Inkjet-Printed Metal Halide Perovskite Photovoltaic and Optoelectronic Devices. *Energy Technol.* 2020;8(4):1900991. doi:10.1002/ENTE.201900991
69. Hildebrand JH, Scott RL. *The Solubility of Nonelectrolytes.* New York: Reinhold Pub. Corp, New York; 1950.
70. Hildebrand JH, Scott RL. *Regular Solutions.* Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J.; 1962.
71. Hansen CM. *Hansen Solubility Parameters - A User's Handbook.* Second. (Charles Hansen, ed.). Taylor & Francis Group; 2007.
72. Abbott S. Practical Solubility - HSP. <https://www.stevenabbott.co.uk/practical-solubility/hsp-basics.php>. Accessed December 1, 2022.
73. Derby B. Inkjet Printing of Functional and Structural Materials: Fluid Property Requirements, Feature Stability, and Resolution. *Annu Rev.* 2010;40:395-414. doi:10.1146/ANNUREV-MATSCI-070909-104502
74. Duineveld PC, Kok MM de, Buechel M, et al. Ink-jet printing of polymer light-emitting devices. *SPIE.* 2002;4464:59-67. doi:10.1117/12.457460
75. Stow CD, Hadfield MG. An experimental investigation of fluid flow resulting from the impact of a water drop with an unyielding dry surface. *Proc R Soc London A Math Phys*

- Sci.* 1981;373(1755):419-441. doi:10.1098/rspa.1981.0002
76. Bhola R, Chandra S. Parameters controlling solidification of molten wax droplets falling on a solid surface. *J Mater Sci* 1999 3419. 1999;34(19):4883-4894. doi:10.1023/A:1004680315199
77. Fromm JE. Numerical Calculation of the Fluid Dynamics of Drop-on-Demand Jets. *IBM J Res Dev.* 1984;28(3):322-333. doi:10.1147/rd.283.0322
78. Reis N, Derby B. Ink Jet Deposition of Ceramic Suspensions: Modeling and Experiments of Droplet Formation. *MRS Proc.* 2000;625:117. doi:10.1557/PROC-625-117
79. Fujifilm Dimatix. Materials Printer & Cartridge DMP-2800 Series Printer & DMC-11600 Series Cartridge - FAQ. https://www.cnfusers.cornell.edu/sites/default/files/Equipment-Resources/printer_faqs.pdf. Published 2008. Accessed December 1, 2022.
80. Fujifilm Dimatix. Jettable Fluid Formulation Guidelines. https://asset.fujifilm.com/www/de/files/2020-03/f87cf334c234bd7fe1a7f682a9b75cb3/Dimatix_Materials_Printer_Jettable_Fluid_Formulation_Guidelines_05-13.pdf. Published 2013. Accessed December 1, 2022.
81. Gennes PG de, Brochard-Wyart F, Quéré D. *Capillarity and Wetting Phenomena*. New York: Springer; 2004.
82. Krüss. Know-How - Kontaktwinkel. <https://www.kruss-scientific.com/de-DE/know-how/glossar/kontaktwinkel>. Accessed December 1, 2022.
83. Thomas Young B, For Sec MD. III. An essay on the cohesion of fluids. *Philos Trans R Soc London.* 1805;95:65-87. doi:10.1098/RSTL.1805.0005
84. Li D, Neumann AW. Equation of state for interfacial tensions of solid-liquid systems. *Adv Colloid Interface Sci.* 1992;39(C):299-345. doi:10.1016/0001-8686(92)80064-5
85. Talbot E, Bain C, De Dier R, Sempels W, Vermant J. Droplets Drying on Surfaces. In: Hoath SD, ed. *Fundamentals of Inkjet Printing*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag; 2016:251-279.
86. Hu H, Larson RG. Analysis of the microfluid flow in an evaporating sessile droplet. *Langmuir.* 2005;21(9):3963-3971. doi:10.1021/la047528s
87. Thomson J. XLII. On certain curious motions observable at the surfaces of wine and other alcoholic liquors (1855). *J Sci.* 2009;10:330-333. doi:10.1080/14786445508641982
88. Eötvös R. Ueber den Zusammenhang der Oberflächenspannung der Flüssigkeiten mit ihrem Molecularvolumen. *Ann Phys.* 1886;263(3):448-459. doi:10.1002/ANDP.18862630309
89. Hu H, Larson RG. Analysis of the effects of marangoni stresses on the microflow in an evaporating sessile droplet. *Langmuir.* 2005;21(9):3972-3980. doi:10.1021/la0475270
90. Hu H, Larson RG. Marangoni Effect Reverses Coffee-Ring Depositions. 2006. doi:10.1021/JP0609232
91. de Gans B-J, Schubert US. Inkjet Printing of Well-Defined Polymer Dots and Arrays. 2004. doi:10.1021/LA049469O
92. Jung M, Ji SG, Kim G, Seok S Il. Perovskite precursor solution chemistry: from

- fundamentals to photovoltaic applications. *Chem Soc Rev.* 2019;48(7):2011-2038. doi:10.1039/C8CS00656C
93. Gao Q, Qi J, Chen K, et al. Halide Perovskite Crystallization Processes and Methods in Nanocrystals, Single Crystals, and Thin Films. *Adv Mater.* 2022:2200720. doi:10.1002/ADMA.202200720
94. Strey R, Wagner PE, Viisanen Y. The problem of measuring homogeneous nucleation rates and the molecular contents of nuclei: Progress in the form of nucleation pulse measurements. *J Phys Chem.* 1994;98(32):7748-7758. doi:10.1021/J100083A003/ASSET/J100083A003.FP.PNG_V03
95. Cao X, Zhi L, Li Y, et al. Fabrication of Perovskite Films with Large Columnar Grains via Solvent-Mediated Ostwald Ripening for Efficient Inverted Perovskite Solar Cells. *ACS Appl Energy Mater.* 2018;1(2):868-875. doi:10.1021/acsaem.7b00300
96. Lamer VK, Dinegar RH. Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols. <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>. Accessed December 1, 2022.
97. Jeon NJ, Noh JH, Kim YC, Yang WS, Ryu S, Seok S II. Solvent engineering for high-performance inorganic-organic hybrid perovskite solar cells. *Nat Mater* 2014 139. 2014;13(9):897-903. doi:10.1038/nmat4014
98. Saliba M, Correa-Baena J-P, Wolff CM, et al. How to Make over 20% Efficient Perovskite Solar Cells in Regular ($n-i-p$) and Inverted ($p-i-n$) Architectures. *Chem Mater.* 2018;30(13):4193-4201. doi:10.1021/acs.chemmater.8b00136
99. Mathies F, Eggers H, Richards BS, Hernandez-Sosa G, Lemmer U, Paetzold UW. Inkjet-Printed Triple Cation Perovskite Solar Cells. *ACS Appl Energy Mater.* 2018;1(5):1834-1839. doi:10.1021/acsaem.8b00222
100. Wikipedia. Farbe. <https://de.wikipedia.org/wiki/Farbe>. Accessed December 1, 2022.
101. Demtröder W. *Experimentalphysik 2 - Elektrizität Und Optik.* 7th ed. Berlin: Springer Spektrum Berlin, Heidelberg; 2017. doi:10.1007/978-3-662-55790-7
102. Bowmaker JK, Dartnall HJ. Visual pigments of rods and cones in a human retina. *J Physiol.* 1980;298(1):501-511. doi:10.1113/JPHYSIOL.1980.SP013097
103. Fairman HS, Brill MH, Hemmendinger H. How the CIE 1931 color-matching functions were derived from Wright-Guild data. *Color Res Appl.* 1997;22(1):11-23. doi:10.1002/(SICI)1520-6378(199702)22:1<11::AID-COL4>3.0.CO;2-7
104. CIE. *Colorimetry. Publication CIE No. 15.2.* Wien; 1986.
105. MacAdam DL. Specification of small chromaticity differences. *J Opt Soc Am.* 1943;33(1):18-26. <https://www.osapublishing.org/viewmedia.cfm?uri=josa-33-1-18>. Accessed December 3, 2020.
106. MacAdam DL. Visual Sensitivities to Color Differences in Daylight*. *J Opt Soc Am.* 1942;32(5):247. doi:10.1364/josa.32.000247
107. IT-Times. Süss MicroTec will Drucker-Spezialist Pixdro aus den Niederlanden übernehmen - IT-Times. <https://www.it-times.de/news/suess-microtec-will-drucker->

- spezialist-pixdro-aus-den-niederlanden-uebernehmen-134044/. Accessed December 1, 2022.
108. Fujifilm. Dimatix Material-Kartusche | Fujifilm [Deutschland]. <https://www.fujifilm.com/de/de/business/inkjet-solutions/inkjet-technology-integration/materials-cartridge>. Accessed December 1, 2022.
109. Gudmundsson JT, Anders A, Keudell A von. Foundations of physical vapor deposition with plasma assistance. *Plasma Sources Sci Technol*. 2022;31(8):083001. doi:10.1088/1361-6595/AC7F53
110. Ritzer DB, Abzieher T, Basibüyük A, et al. Upscaling of perovskite solar modules: The synergy of fully evaporated layer fabrication and all-laser-scribed interconnections. *Prog Photovoltaics Res Appl*. November 2021. doi:10.1002/pip.3489
111. Krüss. Kruss-Scientific Know How. <https://www.kruss-scientific.com/de-DE/know-how/glossar>. Accessed December 1, 2022.
112. Berry JD, Neeson MJ, Dagastine RR, Chan DYC, Tabor RF. Measurement of surface and interfacial tension using pendant drop tensiometry. *J Colloid Interface Sci*. 2015;454:226-237. doi:10.1016/J.JCIS.2015.05.012
113. Fowkes FM. THE INTERFACE SYMPOSIUMS Attractive Forces at Interfaces Calculation of a new property unifies several previously unrelated fields of surface chemistry and permits rapid determination of several design variables. Most noteworthy of these are the heats. 1964;10:40. <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>. Accessed December 1, 2022.
114. Owens DK, Wendt RC. Estimation of the surface free energy of polymers. *J Appl Polym Sci*. 1969;13(8):1741-1747. doi:10.1002/app.1969.070130815
115. W. Rabel. Einige Aspekte der Benetzungstheorie und ihre Anwendung auf die Untersuchung und Veränderung der Oberflächeneigenschaften von Polymeren. *Farbe und Lack*. 1971;10(77):S. 997-1005.
116. Kaelble DH. Dispersion-Polar Surface Tension Properties of Organic Solids. *J Adhes*. 1970;2(2):66-81. doi:10.1080/0021846708544582
117. DataPhysics. Anwendung Wetting Enevelope. https://www.dataphysics-instruments.com/Downloads/13_Anwendung_Wetting_Envelope.pdf. Accessed December 1, 2022.
118. Hu C, Muller-Karger FE, Zepp RG. Absorbance, absorption coefficient, and apparent quantum yield: A comment on common ambiguity in the use of these optical concepts. *Limnol Oceanogr*. 2002;47(4):1261-1267. doi:10.4319/LO.2002.47.4.1261
119. Tauc J. Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si. *Mater Res Bull*. 1968;3(1):37-46. doi:10.1016/0025-5408(68)90023-8
120. CIE. ISO/CIE 11664-4:2019 Colorimetry - Part 4: CIE 1976 L*a*b* colour space. 2019:8. https://www.techstreet.com/cie/standards/iso-cie-11664-4-2019?product_id=2078733.
121. CIE. CIE ISO DIS 11664-2:2020 Colorimetry - Part 2: CIE standard illuminants. 2020:37. https://www.techstreet.com/cie/standards/cie-iso-dis-11664-2-2020?product_id=2103147.

122. Bauer W, Weber M, Chanbai S. White Light Interferometry. *Encycl Tribol*. 2013;4115-4127. doi:10.1007/978-0-387-92897-5_320
123. Bragg WH, Bragg Apr WL, H Bragg BW, Professor of Physics C. The reflection of X-rays by crystals. *Proc R Soc London Ser A, Contain Pap a Math Phys Character*. 1913;88(605):428-438. doi:10.1098/RSPA.1913.0040
124. Stevie FA, Donley CL. Introduction to x-ray photoelectron spectroscopy. *J Vac Sci Technol A Vacuum, Surfaces, Film*. 2020;38(6):063204. doi:10.1116/6.0000412
125. Abzieher T, Moghadamzadeh S, Schackmar F, et al. Electron-Beam-Evaporated Nickel Oxide Hole Transport Layers for Perovskite-Based Photovoltaics. *Adv Energy Mater*. 2019;9(12):1802995. doi:10.1002/aenm.201802995
126. Wei Z, Chen H, Yan K, Yang S. Inkjet printing and instant chemical transformation of a CH₃NH₃PbI₃/nanocarbon electrode and interface for planar perovskite solar cells. *Angew Chemie - Int Ed*. 2014;53(48):13239-13243. doi:10.1002/anie.201408638
127. Li S-G, Jiang K-J, Su M-J, et al. Inkjet printing of CH₃NH₃PbI₃ on a mesoscopic TiO₂ film for highly efficient perovskite solar cells. *J Mater Chem A*. 2015;3(17):9092-9097. doi:10.1039/C4TA05675B
128. Bag M, Jiang Z, Renna LA, Jeong SP, Rotello VM, Venkataraman D. Rapid combinatorial screening of inkjet-printed alkyl-ammonium cations in perovskite solar cells. *Mater Lett*. 2016;164:472-475. doi:10.1016/j.matlet.2015.11.058
129. Mathies F, Abzieher T, Hochstuhl A, et al. Multipass inkjet printed planar methylammonium lead iodide perovskite solar cells. *J Mater Chem A*. 2016;4(48):19207-19213. doi:10.1039/C6TA07972E
130. Li X, Bi D, Yi C, et al. A vacuum flash-assisted solution process for high-efficiency large-area perovskite solar cells. *Science*. 2016;353(6294):58-62. doi:10.1126/science.aaf8060
131. Yoon H, Kang SM, Lee JK, Choi M. Hysteresis-free low-temperature-processed planar perovskite solar cells with 19.1% efficiency. *Energy Environ Sci*. 2016;9(7):2262-2266. doi:10.1039/C6EE01037G
132. Roldán-Carmona C, Malinkiewicz O, Soriano A, et al. Flexible high efficiency perovskite solar cells. *Energy Environ Sci*. 2014;7(3):994-997. doi:10.1039/C3EE43619E
133. Razza S, Castro-Hermosa S, Di Carlo A, Brown TM. Research Update: Large-area deposition, coating, printing, and processing techniques for the upscaling of perovskite solar cell technology. *APL Mater*. 2016;4(9):091508. doi:10.1063/1.4962478
134. Troughton J, Bryant D, Wojciechowski K, et al. Highly efficient, flexible, indium-free perovskite solar cells employing metallic substrates. *J Mater Chem A*. 2015;3(17):9141-9145. doi:10.1039/c5ta01755f
135. Nishimoto N, Yamada Y, Ohnishi Y, Imawaka N, Yoshino K. Effect of temperature on the electrical properties of ITO in a TiO₂/ITO film. *Phys status solidi*. 2013;210(3):589-593. doi:10.1002/PSSA.201228325
136. Kim YN, Shin HG, Song JK, Cho DH, Lee HS, Jung YG. Thermal degradation behavior of indium tin oxide thin films deposited by radio frequency magnetron sputtering. *J Mater Res* 2005 206. 2005;20(6):1574-1579. doi:10.1557/JMR.2005.0199

137. Hossain MF, Naka S, Okada H. Annealing effect of E-beam evaporated TiO₂ films and their performance in perovskite solar cells. *J Photochem Photobiol A Chem.* 2018;360:109-116. doi:10.1016/J.JPHOTOCHEM.2018.04.025
138. Niederberger M, Bartl MH, Stucky GD. Benzyl alcohol and titanium tetrachloride - A versatile reaction system for the nonaqueous and low-temperature preparation of crystalline and luminescent titania nanoparticles. *Chem Mater.* 2002;14(10):4364-4370. doi:10.1021/cm021203k
139. Hossain IM. Semitransparent perovskite solar cells for perovskite-based tandem photovoltaics. 2020.
140. Hossain IM, Hudry D, Mathies F, et al. Scalable processing of low-temperature TiO₂ nanoparticles for high-efficiency perovskite solar cells. *ACS Appl Energy Mater.* 2019;2(1):47-58. doi:10.1021/acsaem.8b01567
141. Mathies F. Inkjet-gedruckte Metallhalogenid-Perowskite für optoelektronische Bauelemente. 2018;(April).
142. Calvert P. Inkjet Printing for Materials and Devices. *Chem Mater.* 2001;13(10):3299-3305. doi:10.1021/cm0101632
143. Giuri A, Saleh E, Listorti A, et al. Rheological Tunability of Perovskite Precursor Solutions: From Spin Coating to Inkjet Printing Process. *Nanomaterials.* 2019;9(4):582. doi:10.3390/nano9040582
144. Seo YH, Kim EC, Cho SP, Kim SS, Na SI. High-performance planar perovskite solar cells: Influence of solvent upon performance. *Appl Mater Today.* 2017;9:598-604. doi:10.1016/J.APMT.2017.11.003
145. Deng Y, van Brackle CH, Dai X, Zhao J, Chen B, Huang J. Tailoring solvent coordination for high-speed, room-temperature blading of perovskite photovoltaic films. *Sci Adv.* 2019;5(12). doi:10.1126/sciadv.aax7537
146. Shargaieva O, Näsström H, Smith JA, Töbrens D, Munir R, Unger E. Hybrid perovskite crystallization from binary solvent mixtures: interplay of evaporation rate and binding strength of solvents. *Mater Adv.* 2020;1(9):3314-3321. doi:10.1039/D0MA00815J
147. Ansari MIH, Qurashi A, Nazeeruddin MK. Frontiers, opportunities, and challenges in perovskite solar cells: A critical review. *J Photochem Photobiol C Photochem Rev.* 2018;35:1-24. doi:10.1016/J.JPHOTOCHEMREV.2017.11.002
148. Hu W, Zhou W, Lei X, et al. Low-Temperature In Situ Amino Functionalization of TiO₂ Nanoparticles Sharpens Electron Management Achieving over 21% Efficient Planar Perovskite Solar Cells. *Adv Mater.* 2019;31(8):1806095. doi:10.1002/ADMA.201806095
149. Oh SH, Kim DJ, Hahn SH, Kim EJ. Comparison of optical and photocatalytic properties of TiO₂ thin films prepared by electron-beam evaporation and sol-gel dip-coating. *Mater Lett.* 2003;57(26-27):4151-4155. doi:10.1016/S0167-577X(03)00281-7
150. Qiu W, Paetzold UW, Gehlhaar R, et al. An electron beam evaporated TiO₂ layer for high efficiency planar perovskite solar cells on flexible polyethylene terephthalate substrates. *J Mater Chem A.* 2015;3(45):22824-22829. doi:10.1039/C5TA07515G
151. Song J, Zheng E, Bian J, et al. Low-temperature SnO₂ -based electron selective contact for

- efficient and stable perovskite solar cells. *J Mater Chem A*. 2015;3(20):10837-10844. doi:10.1039/C5TA01207D
152. Gharibzadeh S, Abdollahi Nejad B, Jakoby M, et al. Record Open-Circuit Voltage Wide-Bandgap Perovskite Solar Cells Utilizing 2D/3D Perovskite Heterostructure. *Adv Energy Mater*. 2019;9(21):1803699. doi:10.1002/AENM.201803699
153. Moghadamzadeh S, Hossain IM, Jakoby M, et al. Spontaneous enhancement of the stable power conversion efficiency in perovskite solar cells. *J Mater Chem A*. 2020;8(2):670-682. doi:10.1039/C9TA09584E
154. Duan J, Xiong Q, Feng B, Xu Y, Zhang J, Wang H. Low-temperature processed SnO₂ compact layer for efficient mesostructure perovskite solar cells. *Appl Surf Sci*. 2017;391:677-683. doi:10.1016/J.APSUSC.2016.06.187
155. Hou Y, Omar Ramirez Quiroz C, Scheiner S, et al. Low-Temperature and Hysteresis-Free Electron-Transporting Layers for Efficient, Regular, and Planar Structure Perovskite Solar Cells. *Adv Energy Mater*. 2015;5(20):1501056. doi:10.1002/AENM.201501056
156. Gheno A, Thu Pham TT, Di Bin C, Bouclé J, Ratier B, Vedraïne S. Printable WO₃ electron transporting layer for perovskite solar cells: Influence on device performance and stability. *Sol Energy Mater Sol Cells*. 2017;161:347-354. doi:10.1016/J.SOLMAT.2016.10.002
157. Gheno A, Huang Y, Bouclé J, et al. Toward Highly Efficient Inkjet-Printed Perovskite Solar Cells Fully Processed Under Ambient Conditions and at Low Temperature. *Sol RRL*. 2018;2(11):1800191. doi:10.1002/solr.201800191
158. Xia Y, Dai S. Review on applications of PEDOTs and PEDOT:PSS in perovskite solar cells. *J Mater Sci Mater Electron*. 2021;32(10):12746-12757. doi:10.1007/s10854-020-03473-w
159. Strobel N, Seiberlich M, Eckstein R, Lemmer U, Hernandez-Sosa G. Organic photodiodes: printing, coating, benchmarks, and applications. *Flex Print Electron*. 2019;4(4):043001. doi:10.1088/2058-8585/AB56DD
160. Wang Y, Hu Y, Han D, et al. Ammonia-treated graphene oxide and PEDOT:PSS as hole transport layer for high-performance perovskite solar cells with enhanced stability. *Org Electron*. 2019;70:63-70. doi:10.1016/J.ORGEL.2019.03.048
161. Docampo P, Ball JM, Darwich M, Eperon GE, Snaith HJ. Efficient organometal trihalide perovskite planar-heterojunction solar cells on flexible polymer substrates. *Nat Commun* 2013 41. 2013;4(1):1-6. doi:10.1038/ncomms3761
162. Rombach FM, Haque SA, Macdonald TJ. Lessons learned from spiro-OMeTAD and PTAA in perovskite solar cells. *Energy Environ Sci*. 2021;14(10):5161-5190. doi:10.1039/D1EE02095A
163. Wang Y, Duan L, Zhang M, et al. PTAA as Efficient Hole Transport Materials in Perovskite Solar Cells: A Review. *Sol RRL*. 2022;6(8):2200234. doi:10.1002/SOLR.202200234
164. Sidhik S, Wang Y, Siena M De, et al. Deterministic fabrication of 3D/2D perovskite bilayer stacks for durable and efficient solar cells. *Science (80-)*. September 2022. doi:10.1126/SCIENCE.ABQ7652

165. Xu J, Dai J, Dong H, et al. Surface-tension release in PTAA-based inverted perovskite solar cells. *Org Electron*. 2022;100:106378. doi:10.1016/J.ORGEL.2021.106378
166. Park H, Chaurasiya R, Jeong BH, Sakthivel P, Park HJ. Nickel Oxide for Perovskite Photovoltaic Cells. *Adv Photonics Res*. 2021;2(8):2000178. doi:10.1002/ADPR.202000178
167. Yin X, Guo Y, Xie H, Que W, Kong LB. Nickel Oxide as Efficient Hole Transport Materials for Perovskite Solar Cells. *Sol RRL*. 2019;3(5):1900001. doi:10.1002/SOLR.201900001
168. Chen W, Zhou Y, Chen G, et al. Alkali Chlorides for the Suppression of the Interfacial Recombination in Inverted Planar Perovskite Solar Cells. *Adv Energy Mater*. 2019;9(19):1803872. doi:10.1002/AENM.201803872
169. Ma F, Zhao Y, Li J, Zhang X, Gu H, You J. Nickel oxide for inverted structure perovskite solar cells. *J Energy Chem*. 2021;52:393-411. doi:10.1016/J.JECHEM.2020.04.027
170. Chen W, Zhou Y, Wang L, et al. Molecule-Doped Nickel Oxide: Verified Charge Transfer and Planar Inverted Mixed Cation Perovskite Solar Cell. *Adv Mater*. 2018;30(20):1800515. doi:10.1002/ADMA.201800515
171. Ruscello M, Sarkar T, Levitsky A, et al. Nanocomposite of nickel oxide nanoparticles and polyethylene oxide as printable hole transport layer for organic solar cells. *Sustain Energy Fuels*. 2019;3(6):1418-1426. doi:10.1039/C9SE00216B
172. Abzieher T. Thermische Koverdampfung von hybriden Perowskit-Halbleitern für den Einsatz in Solarzellen. 2019.
173. Manders JR, Tsang SW, Hartel MJ, et al. Solution-Processed Nickel Oxide Hole Transport Layers in High Efficiency Polymer Photovoltaic Cells. *Adv Funct Mater*. 2013;23(23):2993-3001. doi:10.1002/ADFM.201202269
174. Hietzschold S, Hillebrandt S, Ullrich F, et al. Functionalized Nickel Oxide Hole Contact Layers: Work Function versus Conductivity. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2017;9(45):39821-39829. doi:10.1021/acsami.7b12784
175. Ullrich F, Hillebrandt S, Hietzschold S, et al. Correlation between Chemical and Electronic Properties of Solution-Processed Nickel Oxide. *ACS Appl Energy Mater*. 2018;1(7):3113-3122. doi:10.1021/acsaem.8b00284
176. Singh A, Gupta SK, Garg A. Inkjet printing of NiO films and integration as hole transporting layers in polymer solar cells. *Sci Reports 2017 71*. 2017;7(1):1-12. doi:10.1038/s41598-017-01897-9
177. Hu H, Zhu J, Chen M, Guo T, Li F. Inkjet-printed p-type nickel oxide thin-film transistor. *Appl Surf Sci*. 2018;441:295-302. doi:10.1016/J.APSUSC.2018.02.049
178. Gardner KL, Tait JG, Merckx T, et al. Nonhazardous Solvent Systems for Processing Perovskite Photovoltaics. *Adv Energy Mater*. 2016;6(14). doi:10.1002/aenm.201600386
179. Babaei A, Albero-Blanquer L, Igual-Muñoz AM, et al. Hansen theory applied to the identification of nonhazardous solvents for hybrid perovskite thin-films processing. *Polyhedron*. 2018;147:9-14. doi:10.1016/J.POLY.2018.03.003
180. Hendriks KH, Van Franeker JJ, Bruijnaers BJ, Anta JA, Wienk MM, Janssen RAJ. 2-

- Methoxyethanol as a new solvent for processing methylammonium lead halide perovskite solar cells. *J Mater Chem A*. 2017;5(5):2346-2354. doi:10.1039/C6TA09125C
181. ECHA. ECHA – Candidate List of Substances of Very High Concern for Authorisation. <https://echa.europa.eu/de/candidate-list-table>. Accessed December 1, 2022.
182. Wakamiya A, Endo M, Sasamori T, et al. Reproducible Fabrication of Efficient Perovskite-based Solar Cells: X-ray Crystallographic Studies on the Formation of CH₃NH₃PbI₃ Layers. *Chem Lett*. 2014;43(5):711-713. doi:10.1246/CL.140074
183. Guo X, McCleese C, Kolodziej C, Samia ACS, Zhao Y, Burda C. Identification and characterization of the intermediate phase in hybrid organic–inorganic MAPbI₃ perovskite. *Dalt Trans*. 2016;45(9):3806-3813. doi:10.1039/C5DT04420K
184. Jeon YJ, Lee S, Kang R, et al. Planar heterojunction perovskite solar cells with superior reproducibility. *Sci Reports 2014 41*. 2014;4(1):1-7. doi:10.1038/srep06953
185. Hemasiri BWNH, Kim JK, Lee JM. Fabrication of highly conductive graphene/ITO transparent bi-film through CVD and organic additives-free sol-gel techniques. *Sci Reports 2017 71*. 2017;7(1):1-12. doi:10.1038/s41598-017-18063-w
186. Schackmar F, Laufer F, Singh R, et al. In Situ Process Monitoring and Multichannel Imaging for Vacuum-Assisted Growth Control of Inkjet-Printed and Blade-Coated Perovskite Thin-Films. *Adv Mater Technol*. November 2022:2201331. doi:10.1002/ADMT.202201331
187. Wu R, Wang C, Jiang M, et al. Progress in blade-coating method for perovskite solar cells toward commercialization. *J Renew Sustain Energy*. 2021;13(1):012701. doi:10.1063/5.0037307
188. Ternes S, Börnhorst T, Schwenzer JA, et al. Drying Dynamics of Solution-Processed Perovskite Thin-Film Photovoltaics: In Situ Characterization, Modeling, and Process Control. *Adv Energy Mater*. 2019;9(39):1901581. doi:10.1002/AENM.201901581
189. Abzieher T, Schwenzer JA, Moghadamzadeh S, et al. Efficient All-Evaporated pin-Perovskite Solar Cells: A Promising Approach Toward Industrial Large-Scale Fabrication. *IEEE J Photovoltaics*. 2019;9(5):1249-1257. doi:10.1109/JPHOTOV.2019.2920727
190. Jacobsson TJ, Schwan LJ, Ottosson M, Hagfeldt A, Edvinsson T. Determination of Thermal Expansion Coefficients and Locating the Temperature-Induced Phase Transition in Methylammonium Lead Perovskites Using X-ray Diffraction. *Inorg Chem*. 2015;54(22):10678-10685. doi:10.1021/acs.inorgchem.5b01481
191. Chen Q, Zhou H, Song T Bin, et al. Controllable self-induced passivation of hybrid lead iodide perovskites toward high performance solar cells. *Nano Lett*. 2014;14(7):4158-4163. doi:10.1021/nl501838y
192. Fassel P, Lami V, Bausch A, et al. Fractional deviations in precursor stoichiometry dictate the properties, performance and stability of perovskite photovoltaic devices. *Energy Environ Sci*. 2018;11(12):3380-3391. doi:10.1039/C8EE01136B
193. Jacobsson TJ, Correa-Baena J-P, Halvani Anaraki E, et al. Unreacted PbI₂ as a Double-Edged Sword for Enhancing the Performance of Perovskite Solar Cells. *J Am Chem Soc*. 2016;138(32):10331-10343. doi:10.1021/jacs.6b06320

194. Philippe B, Saliba M, Correa-Baena J-P, et al. Chemical Distribution of Multiple Cation (Rb^+ , Cs^+ , MA^+ , and FA^+) Perovskite Materials by Photoelectron Spectroscopy. *Chem Mater*. 2017;29(8):3589-3596. doi:10.1021/acs.chemmater.7b00126
195. Sun Q, Fassel P, Vaynzof Y. Large-Scale Compositional and Electronic Inhomogeneities in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Perovskites and Their Effect on Device Performance. *ACS Appl Energy Mater*. 2018;1(6):2410-2416. doi:10.1021/acsaem.8b00509
196. Stolterfoht M, Wolff CM, Amir Y, et al. Approaching the fill factor Shockley–Queisser limit in stable, dopant-free triple cation perovskite solar cells. *Energy Environ Sci*. 2017;10(6):1530-1539. doi:10.1039/C7EE00899F
197. Liang P-W, Liao C-Y, Chueh C-C, et al. Additive Enhanced Crystallization of Solution-Processed Perovskite for Highly Efficient Planar-Heterojunction Solar Cells. *Adv Mater*. 2014;26(22):3748-3754. doi:10.1002/adma.201400231
198. Chen Q, Zhou H, Song T-B, et al. Controllable Self-Induced Passivation of Hybrid Lead Iodide Perovskites toward High Performance Solar Cells. *Nano Lett*. 2014;14(7):4158-4163. doi:10.1021/nl501838y
199. Wang L, McCleese C, Kovalsky A, Zhao Y, Burda C. Femtosecond Time-Resolved Transient Absorption Spectroscopy of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Perovskite Films: Evidence for Passivation Effect of PbI_2 . *J Am Chem Soc*. 2014;136(35):12205-12208. doi:10.1021/ja504632z
200. Liu S, Huang W, Liao P, et al. 17% efficient printable mesoscopic PIN metal oxide framework perovskite solar cells using cesium-containing triple cation perovskite. *J Mater Chem A*. 2017;5(44):22952-22958. doi:10.1039/C7TA07660F
201. Stranks SD, Eperon GE, Grancini G, et al. Electron-hole diffusion lengths exceeding 1 micrometer in an organometal trihalide perovskite absorber. *Science*. 2013;342(6156):341-344. doi:10.1126/science.1243982
202. Baloch AAB, Hossain MI, Tabet N, Alharbi FH. Practical Efficiency Limit of Methylammonium Lead Iodide Perovskite ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) Solar Cells. *J Phys Chem Lett*. 2018;9(2):426-434. doi:10.1021/acs.jpcclett.7b03343
203. Bi D, Tress W, Dar MI, et al. Efficient luminescent solar cells based on tailored mixed-cation perovskites. *Sci Adv*. 2016;2(1). doi:10.1126/sciadv.1501170
204. Chan Kim Y, Joong Jeon N, Hong Noh J, et al. Beneficial Effects of PbI_2 Incorporated in Organo-Lead Halide Perovskite Solar Cells. *Adv Energy Mater*. 2016;6(4):1502104. doi:10.1002/AENM.201502104
205. Calloni A, Abate A, Bussetti G, et al. Stability of Organic Cations in Solution-Processed $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Perovskites: Formation of Modified Surface Layers. *J Phys Chem C*. 2015;119(37):21329-21335. doi:10.1021/acs.jpcc.5b05422
206. Jacobsson TJ, Correa-Baena JP, Halvani Anaraki E, et al. Unreacted PbI_2 as a Double-Edged Sword for Enhancing the Performance of Perovskite Solar Cells. *J Am Chem Soc*. 2016;138(32):10331-10343. doi:10.1021/JACS.6B06320/ASSET/IMAGES/JA-2016-06320W_M001.GIF
207. Liang C, Li P, Gu H, et al. One-Step Inkjet Printed Perovskite in Air for Efficient Light Harvesting. *Sol RRL*. 2018;2(2):1700217. doi:10.1002/solr.201700217

208. Li P, Liang C, Bao B, et al. Inkjet manipulated homogeneous large size perovskite grains for efficient and large-area perovskite solar cells. *Nano Energy*. 2018;46:203-211. doi:10.1016/J.NANOEN.2018.01.049
209. Wang Y, Duan C, Lv P, et al. Printing strategies for scaling-up perovskite solar cells. *Nat Sci Rev*. 2021;8(8):2021. doi:10.1093/NSR/NWAB075
210. Jesper Jacobsson T, Hultqvist A, García-Fernández A, et al. An open-access database and analysis tool for perovskite solar cells based on the FAIR data principles. doi:10.1038/s41560-021-00941-3
211. The Perovskite Database. <https://www.perovskitedatabase.com/>. Accessed December 1, 2022.
212. Huckaba, Aron; Lee, Yonghui; Xia, Rui; Paek, Sanghyun; Costa Bassetto, Victor; Oveisi E et al. Inkjet-Printed Mesoporous TiO₂ and Perovskite Layers for High Efficiency Perovskite Solar Cells. *ChemRxiv Prepr*. 2018. doi:10.26434
213. Wojciechowski K, Leijtens T, Siprova S, et al. C60 as an efficient n-type compact layer in perovskite solar cells. *J Phys Chem Lett*. 2015;6(12):2399-2405. doi:10.1021/ACS.JPCLETT.5B00902/SUPPL_FILE/JZ5B00902_SI_001.PDF
214. Rueda-Delgado D, Hossain IM, Jakoby M, et al. Solution-processed and evaporated C60 interlayers for improved charge transport in perovskite photovoltaics. *Org Electron*. October 2019;105526. doi:10.1016/j.orgel.2019.105526
215. Liu C, Yang Y, Ding Y, et al. High-Efficiency and UV-Stable Planar Perovskite Solar Cells Using a Low-Temperature, Solution-Processed Electron-Transport Layer. *ChemSusChem*. 2018;11(7):1232-1237. doi:10.1002/CSSC.201702248
216. Kang W, Kitamura M, Arakawa Y. High performance inkjet-printed C60 fullerene thin-film transistors: Toward a low-cost and reproducible solution process. *Org Electron*. 2013;14(2):644-648. doi:10.1016/J.ORGEL.2012.11.009
217. Ru P, Bi E, Zhang Y, et al. High Electron Affinity Enables Fast Hole Extraction for Efficient Flexible Inverted Perovskite Solar Cells. *Adv Energy Mater*. 2020;10(12):1903487. doi:10.1002/AENM.201903487
218. Degani M, An Q, Albaladejo-Siguan M, et al. 23.7% Efficient inverted perovskite solar cells by dual interfacial modification. *Sci Adv*. 2021;7(49):7930. doi:10.1126/SCIADV.ABJ7930/SUPPL_FILE/SCIADV.ABJ7930_SM.PDF
219. Aernouts T, Aleksandrov T, Girotto C, Genoe J, Poortmans J. Polymer based organic solar cells using ink-jet printed active layers. *Appl Phys Lett*. 2008;92(3):033306. doi:10.1063/1.2833185
220. Hoth CN, Schilinsky P, Choulis SA, Brabec CJ. Printing highly efficient organic solar cells. *Nano*. 2008.
221. Chen C, Zhang S, Wu S, et al. Effect of BCP buffer layer on eliminating charge accumulation for high performance of inverted perovskite solar cells. *RSC Adv*. 2017;7(57):35819-35826. doi:10.1039/C7RA06365B
222. Yuan DX, Yuan XD, Xu QY, et al. A solution-processed bathocuproine cathode interfacial layer for high-performance bromine–iodine perovskite solar cells. *Phys Chem Chem Phys*.

- 2015;17(40):26653-26658. doi:10.1039/C5CP03995A
223. Boucher D, Howell J. Solubility Characteristics of PCBM and C60. *J Phys Chem B*. 2016;120(44):11556-11566. doi:10.1021/ACS.JPCB.6B09273/ASSET/IMAGES/LARGE/JP-2016-092733_0004.JPEG
224. Xie M, Lu H, Zhang L, et al. Fully Solution-Processed Semi-Transparent Perovskite Solar Cells With Ink-Jet Printed Silver Nanowires Top Electrode. *Sol RRL*. 2018;2(2):1700184. doi:10.1002/SOLR.201700184
225. Xie M, Wang J, Kang J, et al. Super-flexible perovskite solar cells with high power-per-weight on 17 μm thick PET substrate utilizing printed Ag nanowires bottom and top electrodes. *Flex Print Electron*. 2019;4(3):034002. doi:10.1088/2058-8585/AB2F37
226. Yang Y, Xiao J, Wei H, et al. An all-carbon counter electrode for highly efficient hole-conductor-free organo-metal perovskite solar cells. *RSC Adv*. 2014;4(95):52825-52830. doi:10.1039/c4ra09519g
227. Fischer O. Inkjet-Printed Electrodes for Perovskite Solar Cells. 2021.
228. Verma A, Martineau D, Abdolhosseinzadeh S, Heier J, Nüesch F. Inkjet printed mesoscopic perovskite solar cells with custom design capability. *Mater Adv*. 2020;1(2):153-160. doi:10.1039/D0MA00077A
229. Erban C, Ley H. Results from the Worldwide Performed Questionnaire: BIPV Market, Technology and Preferences. In: *EUPVSEC Conference Proceedings 2020*. Lisbon; 2020:2063-2067. doi:10.4229/EUPVSEC20202020-7DV.1.7
230. Peng X, Yuan J, Shen S, et al. Perovskite and Organic Solar Cells Fabricated by Inkjet Printing: Progress and Prospects. *Adv Funct Mater*. 2017;27(41):1703704. doi:10.1002/adfm.201703704
231. Rong Y, Hu Y, Mei A, et al. Challenges for commercializing perovskite solar cells. *Science (80-)*. 2018;361(6408):eaat8235. doi:10.1126/science.aat8235
232. Heo JH, Lee MH, Jang MH, Im SH. Highly efficient $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ mixed halide perovskite solar cells prepared by re-dissolution and crystal grain growth via spray coating. *J Mater Chem A*. 2016;4(45):17636-17642. doi:10.1039/C6TA06718B
233. Yang WS, Park BW, Jung EH, et al. Iodide management in formamidinium-lead-halide-based perovskite layers for efficient solar cells. *Science (80-)*. 2017;356(6345):1376-1379. doi:10.1126/SCIENCE.AAN2301/SUPPL_FILE/AAN2301_YANG.SM.PDF
234. Zhang L, Chen S, Wang X, et al. Ambient Inkjet-Printed High-Efficiency Perovskite Solar Cells: Manipulating the Spreading and Crystallization Behaviors of Picoliter Perovskite Droplets. *Sol RRL*. 2021;5(5):2100106. doi:10.1002/SOLR.202100106
235. Gu Z, Wang K, Li H, et al. Direct-Writing Multifunctional Perovskite Single Crystal Arrays by Inkjet Printing. *Small*. 2017;13(8):1603217. doi:10.1002/SMLL.201603217
236. Chandramohan A, Dash S, Weibel JA, Chen X, Garimella S V. Marangoni Convection in Evaporating Organic Liquid Droplets on a Nonwetting Substrate. *Langmuir*. 2016;32(19):4729-4735. doi:10.1021/ACS.LANGMUIR.6B00307/SUPPL_FILE/LA6B00307_SI_004.AVI

237. Soltman D, Subramanian V. Inkjet-printed line morphologies and temperature control of the coffee ring effect. *Langmuir*. 2008;24(5):2224-2231. doi:10.1021/LA7026847/SUPPL_FILE/LA7026847-FILE006.AVI
238. Li Z, Wang X, Wang Z, et al. Ammonia for post-healing of formamidinium-based Perovskite films. *Nat Commun* 2022 131. 2022;13(1):1-10. doi:10.1038/s41467-022-32047-z
239. Japan's NEDO and Panasonic Achieve the World's Highest Conversion Efficiency of 16.09% for Largest-area Perovskite Solar Cell Module | Innovations/Technologies | Company | Press Release | Panasonic Newsroom Global. <https://news.panasonic.com/global/press/en200207-2>. Accessed December 1, 2022.
240. Chalkias DA, Mourtzikou A, Katsagounos G, Karavioti A, Kalarakis AN, Stathatos E. Suppression of Coffee-Ring Effect in Air-Processed Inkjet-Printed Perovskite Layer toward the Fabrication of Efficient Large-Sized All-Printed Photovoltaics: A Perovskite Precursor Ink Concentration Regulation Strategy. *Sol RRL*. 2022;6(8):2200196. doi:10.1002/SOLR.202200196
241. Prieto A, Knaack U, Auer T, Klein T. Solar façades - Main barriers for widespread façade integration of solar technologies. *J Facade Des Eng*. 2017;5(1):51-62. doi:10.7480/jfde.2017.1.1398
242. Attoye DE, Aoul KAT, Hassan A. A Review on Building Integrated Photovoltaic Façade Customization Potentials. *Sustainability*. 2017;9(12):2287. doi:10.3390/su9122287
243. Yang RJ, Zou PXW. Building integrated photovoltaics (BIPV): costs, benefits, risks, barriers and improvement strategy. *Int J Constr Manag*. 2016;16(1):39-53. doi:10.1080/15623599.2015.1117709
244. Hammond GP, Harajli HA, Jones CI, Winnett AB. Whole systems appraisal of a UK Building Integrated Photovoltaic (BIPV) system: Energy, environmental, and economic evaluations. *Energy Policy*. 2012;40(1):219-230. doi:10.1016/j.enpol.2011.09.048
245. Koinegg J, Brudermann T, Posch A, Mrotzek M. "It would be a shame if we did not take advantage of the spirit of the times ...": An analysis of prospects and barriers of Building integrated photovoltaics. *GAIA*. 2013;22(1):39-45. doi:10.14512/gaia.22.1.11
246. Prasanna R, Gold-Parker A, Leijtens T, et al. Band Gap Tuning via Lattice Contraction and Octahedral Tilting in Perovskite Materials for Photovoltaics. *J Am Chem Soc*. 2017;139(32):11117-11124. doi:10.1021/jacs.7b04981
247. Jang DM, Park K, Kim DH, et al. Reversible Halide Exchange Reaction of Organometal Trihalide Perovskite Colloidal Nanocrystals for Full-Range Band Gap Tuning. *Nano Lett*. 2015;15(8):5191-5199. doi:10.1021/acs.nanolett.5b01430
248. Noh JH, Im SH, Heo JH, Mandal TN, Seok S II. Chemical management for colorful, efficient, and stable inorganic-organic hybrid nanostructured solar cells. *Nano Lett*. 2013;13(4):1764-1769. doi:10.1021/nl400349b
249. Deng Y, Wang Q, Yuan Y, Huang J. Vividly colorful hybrid perovskite solar cells by doctor-blade coating with perovskite photonic nanostructures. *Mater Horizons*. 2015;2(6):578-583. doi:10.1039/c5mh00126a
250. Zhang W, Anaya M, Lozano G, et al. Highly Efficient Perovskite Solar Cells with Tunable

- Structural Color. *Nano Lett.* 2015;15(3):1698-1702. doi:10.1021/nl504349z
251. Jiang Y, Luo B, Jiang F, et al. Efficient Colorful Perovskite Solar Cells Using a Top Polymer Electrode Simultaneously as Spectrally Selective Antireflection Coating. *Nano Lett.* 2016;16(12):7829-7835. doi:10.1021/acs.nanolett.6b04019
252. Lu JH, Yu YL, Chuang SR, Yeh CH, Chen CP. High-Performance, Semitransparent, Easily Tunable Vivid Colorful Perovskite Photovoltaics Featuring Ag/ITO/Ag Microcavity Structures. *J Phys Chem C.* 2016;120(8):4233-4239. doi:10.1021/acs.jpcc.5b11144
253. Lee KT, Jang JY, Zhang J, Yang SM, Park S, Park HJ. Highly Efficient Colored Perovskite Solar Cells Integrated with Ultrathin Subwavelength Plasmonic Nanoresonators. *Sci Rep.* 2017;7(1):1-10. doi:10.1038/s41598-017-10937-3
254. Lee KT, Jang JY, Ha NY, Lee S, Park HJ. High-performance colorful semitransparent perovskite solar cells with phase-compensated microcavities. *Nano Res.* 2018;11(5):2553-2561. doi:10.1007/s12274-017-1880-0
255. Lee KT, Jang JY, Park SJ, Ok SA, Park HJ. Incident-angle-controlled semitransparent colored perovskite solar cells with improved efficiency exploiting a multilayer dielectric mirror. *Nanoscale.* 2017;9(37):13983-13989. doi:10.1039/c7nr04069e
256. Wang H, Dewi HA, Koh TM, Bruno A, Mhaisalkar S, Mathews N. Bifacial, Color-Tunable Semitransparent Perovskite Solar Cells for Building-Integrated Photovoltaics. *ACS Appl Mater Interfaces.* 2020;12(1):484-493. doi:10.1021/acsami.9b15488
257. Ramírez Quiroz CO, Bronnbauer C, Levchuk I, Hou Y, Brabec CJ, Forberich K. Coloring Semitransparent Perovskite Solar Cells via Dielectric Mirrors. *ACS Nano.* 2016;10(5):5104-5112. doi:10.1021/acsnano.6b00225
258. Yoo GY, Azmi R, Kim C, et al. Stable and Colorful Perovskite Solar Cells Using a Nonperiodic SiO₂/TiO₂ Multi-Nanolayer Filter. *ACS Nano.* 2019;13(9):10129-10139. doi:10.1021/acsnano.9b03098
259. Halme J, Mäkinen P. Theoretical efficiency limits of ideal coloured opaque photovoltaics. *Energy Environ Sci.* 2019;12(4):1274-1285. doi:10.1039/c8ee03161d
260. Schliske S, Mathies F, Busko D, et al. Design and Color Flexibility for Inkjet-Printed Perovskite Photovoltaics. *ACS Appl Energy Mater.* 2019;2(1):764-769. doi:10.1021/acsaem.8b01829
261. BIPV Hersteller - SUNOVATION | Building Integrated Photovoltaics. <https://sunovation.de/de/>. Accessed December 1, 2022.
262. Lin X, Cui D, Luo X, et al. Efficiency progress of inverted perovskite solar cells. *Energy Environ Sci.* 2020;13(11):3823-3847. doi:10.1039/D0EE02017F
263. Stolterfoht M, Grischek M, Caprioglio P, et al. How To Quantify the Efficiency Potential of Neat Perovskite Films: Perovskite Semiconductors with an Implied Efficiency Exceeding 28%. *Adv Mater.* 2020;32(17):2000080. doi:10.1002/ADMA.202000080
264. Stolterfoht M, Caprioglio P, Wolff CM, et al. The impact of energy alignment and interfacial recombination on the internal and external open-circuit voltage of perovskite solar cells. *Energy Environ Sci.* 2019;12(9):2778-2788. doi:10.1039/C9EE02020A

265. Al-Ashouri A, Magomedov A, Roß M, et al. Conformal monolayer contacts with lossless interfaces for perovskite single junction and monolithic tandem solar cells. *Energy Environ Sci.* 2019;12(11):3356-3369. doi:10.1039/C9EE02268F
266. Wang R, Mujahid M, Duan Y, Wang ZK, Xue J, Yang Y. A Review of Perovskites Solar Cell Stability. *Adv Funct Mater.* 2019;29(47):1808843. doi:10.1002/ADFM.201808843
267. Lehr J, Langenhorst M, Schmager R, et al. Energy yield modelling of perovskite/silicon two-terminal tandem PV modules with flat and textured interfaces. *Sustain Energy Fuels.* 2018;2(12):2754-2761. doi:10.1039/c8se00465j
268. Gota F, Gota F, Schmager R, et al. Energy yield modelling of textured perovskite/silicon tandem photovoltaics with thick perovskite top cells. *Opt Express, Vol 30, Issue 9, pp 14172-14188.* 2022;30(9):14172-14188. doi:10.1364/OE.447069
269. Lehr J, Langenhorst M, Schmager R, et al. Energy yield of bifacial textured perovskite/silicon tandem photovoltaic modules. *Sol Energy Mater Sol Cells.* 2020;208:110367. doi:10.1016/J.SOLMAT.2019.110367
270. Yang M, Li Z, Reese MO, et al. Perovskite ink with wide processing window for scalable high-efficiency solar cells. *Nat Energy 2017 25.* 2017;2(5):1-9. doi:10.1038/nenergy.2017.38
271. Ahmadian-Yazdi MR, Rahimzadeh A, Chouqi Z, Miao Y, Eslamian M. Viscosity, surface tension, density and contact angle of selected PbI₂, PbCl₂ and methylammonium lead halide perovskite solutions used in perovskite solar cells. *AIP Adv.* 2018;8(2):025109. doi:10.1063/1.5019784
272. Eperon GE, Burlakov VM, Goriely A, Snaith HJ. Neutral color semitransparent microstructured perovskite solar cells. *ACS Nano.* 2014;8(1):591-598. doi:10.1021/nn4052309
273. Eperon GE, Bryant D, Troughton J, et al. Efficient, Semitransparent Neutral-Colored Solar Cells Based on Microstructured Formamidinium Lead Trihalide Perovskite. *J Phys Chem Lett.* 2015;6(1):129-138. doi:10.1021/jz502367k
274. Lee KT, Fukuda M, Joglekar S, Guo LJ. Colored, see-through perovskite solar cells employing an optical cavity. *J Mater Chem C.* 2015;3(21):5377-5382. doi:10.1039/c5tc00622h
275. Jung JW, Chueh C-C, Jen AK-Y. High-Performance Semitransparent Perovskite Solar Cells with 10% Power Conversion Efficiency and 25% Average Visible Transmittance Based on Transparent CuSCN as the Hole-Transporting Material. *Adv Energy Mater.* 2015;5(17):1500486. doi:10.1002/aenm.201500486
276. Cui D, Yang Z, Yang D, et al. Color-Tuned Perovskite Films Prepared for Efficient Solar Cell Applications. *J Phys Chem C.* 2016;120(1):42-47. doi:10.1021/acs.jpcc.5b09393
277. Guo Y, Shoyama K, Sato W, Nakamura E. Polymer Stabilization of Lead(II) Perovskite Cubic Nanocrystals for Semitransparent Solar Cells. *Adv Energy Mater.* 2016;6(6). doi:10.1002/aenm.201502317
278. Upama MB, Mahmud MA, Yi H, et al. Low-temperature processed efficient and colourful semitransparent perovskite solar cells for building integration and tandem applications. *Org Electron.* 2019;65:401-411. doi:10.1016/j.orgel.2018.11.037

Liste der Publikationen, Konferenzbeiträge und Auszeichnungen

Publikationen in Peer-Reviewed Journals auf Basis von in dieser Arbeit präsentierten Ergebnissen

*Erstautor und geteilter Erstautor**:

Eggers H*, Schackmar F*, Abzieher T, et al. Inkjet-Printed Micrometer-Thick Perovskite Solar Cells with Large Columnar Grains. *Adv Energy Mater.* December 2019:1903184. doi:10.1002/aenm.201903184.

Schackmar F*, **Eggers H***, Frericks M, et al. Perovskite Solar Cells with All-Inkjet-Printed Absorber and Charge Transport Layers. *Adv Mater Technol.* July 2020:2000271. doi:10.1002/admt.202000271.

Eggers H, Gharibzadeh S, Koch S, et al. Perovskite Solar Cells with Vivid, Angle-Invariant, and Customizable Inkjet-Printed Colorization for Building-Integrated Photovoltaics. *Sol RRL.* January 2022:2100897. doi:10.1002/SOLR.202100897.

Koautor:

Howard IA, Abzieher T, Hossain IM, **Eggers H**, et al. Coated and Printed Perovskites for Photovoltaic Applications. *Adv Mater.* April 2019:1806702. doi:10.1002/adma.201806702.

Abzieher T, Moghadamzadeh S, Schackmar F, **Eggers H**, et al. Electron-Beam-Evaporated Nickel Oxide Hole Transport Layers for Perovskite-Based Photovoltaics. *Adv Energy Mater.* 2019;9(12):1802995. doi:10.1002/aenm.201802995.

Rohnacher V, Ullrich F, **Eggers H**, et al. Analytical Study of Solution-Processed Tin Oxide as Electron Transport Layer in Printed Perovskite Solar Cells. *Adv Mater Technol.* 2021;6(2):2000282. doi:10.1002/admt.202000282.

Mescher H, Schackmar F, **Eggers H**, et al. Flexible Inkjet-Printed Triple Cation Perovskite X-ray Detectors. *ACS Appl Mater Interfaces.* 2020;12(13):15774-15784. doi: 10.1021/acsami.9b14649.

Schackmar F, Laufer F, Farag A, Singh R, **Eggers H**, et al. In Situ Process Monitoring and Multichannel Imaging for Vacuum-Assisted Growth Control of Inkjet-Printed and Blade-Coated Perovskite Thin-Films. *Adv Mater Technol.* November 2022:2201331. doi:10.1002/ADMT.202201331

Beiträge zu wissenschaftlichen Konferenzen auf Basis von in dieser Arbeit präsentierten Ergebnissen

Poster - E-MRS Spring 2019

Eggers H, Schackmar F, Abzieher T, Hernandez-Sosa G, Lemmer U, Richards BS, Paetzold UW. Large columnar perovskite crystals lead to thick inkjet-printed perovskite solar cells with stable power conversion efficiency. E-MRS 2019 Spring Meeting, Nice Acropolis - Nice, France, 27 -31 May 2019

Talk - OSA Advanced Photonics Congress 2020

Eggers H, Schackmar F, Abzieher T, Sun Q, Vaynzof Y, Lemmer U, Richards BS, Hernandez-Sosa G, Paetzold UW. Progress on Perovskite Solar Cells with All-Inkjet-Printed Absorber and Extraction Layers, OSA Advanced Photonics Congress Optical Devices and Materials for Solar Energy and Solid-state Lighting 2020, Washington, DC United States, 13–16 July 2020

Konferenz-Paper - OSA Advanced Photonics Congress 2020

Eggers H, Schackmar F, Abzieher T, Sun Q, Vaynzof Y, Lemmer U, Richards BS, Hernandez-Sosa G, Paetzold UW. Progress on Perovskite Solar Cells with All-Inkjet-Printed Absorber and Extraction Layers, in OSA Advanced Photonics Congress (AP) 2020 (IPR, NP, NOMA, Networks, PVLED, PSC, SPPCom, SOF), L. Caspani, A. Tauke-Pedretti, F. Leo, and B. Yang, eds., OSA Technical Digest (Optica Publishing Group, 2020), paper PwW2G.5.

Invited Talk - SPIE Organic Photonics + Electronics 2021

Eggers H, Schackmar F, Schliiske S, Strobel N, Gerardo Hernandez-Sosa, Richards BS, Paetzold UW. Comparison of concepts for inkjet-printed semi-transparent perovskite solar cells for building-integrated photovoltaics. SPIE Organic Photonics + Electronics, San Diego, California United States, 1 - 5 August 2021.

Talk - EUPVSEC 2021

Eggers H, Schackmar F, Gharibzadeh S, Abzieher T, Ritzer DB, Richards BS, Paetzold UW. Customizable Color- and Shape-Design of Inkjet-Printed Perovskite Solar Cells for Building-Integrated Photovoltaics. 38th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Online, 6 September – 10 September 2021.

Talk – MRS Spring 2022

Eggers H, Schackmar F, Perevedentsev A, Hernandez-Sosa G, Lemmer U, Paetzold UW. Efficient Upscaling of Perovskite Photovoltaics through Temperature-modulated Inkjet Printing. 2022 MRS Spring Meeting, Honolulu, Hawai'i, May 8-13, 2022.

Auszeichnungen für wissenschaftliche Beiträgen auf Basis von in dieser Arbeit präsentierten Ergebnissen

Best Poster Award - E-MRS Spring 2019

Eggers H, Schackmar F, Abzieher T, Hernandez-Sosa G, Lemmer U, Richards BS, Paetzold UW. Large columnar perovskite crystals lead to thick inkjet-printed perovskite solar cells with stable power conversion efficiency. E-MRS 2019 Spring Meeting, Nice Acropolis - Nice, France

Best Student Paper 1st Prize - OSA Advanced Photonics Congress Optical Devices and Materials for Solar Energy and Solid-state Lighting 2020

Eggers H, Schackmar F, Abzieher T, Sun Q, Vaynzof Y, Lemmer U, Richards BS, Hernandez-Sosa G, Paetzold UW. Progress on Perovskite Solar Cells with All-Inkjet-Printed Absorber and Extraction Layers, in OSA Advanced Photonics Congress (AP) 2020 (IPR, NP, NOMA, Networks, PVLED, PSC, SPPCom, SOF), L. Caspani, A. Tauke-Pedretti, F. Leo, and B. Yang, eds., OSA Technical Digest (Optica Publishing Group, 2020), paper PvW2G.5.

Invited Talk (determined by Conference Chairs) - SPIE Organic Photonics + Electronics 2021

Eggers H, Schackmar F, Schliske S, Strobel N, Gerardo Hernandez-Sosa, Richards BS, Paetzold UW. Comparison of concepts for inkjet-printed semi-transparent perovskite solar cells for building-integrated photovoltaics. SPIE Organic Photonics + Electronics, San Diego, California United States, 1 - 5 August 2021.

Student Award im Bereich “PV Applications, Integration and Storage” - EU PVSEC 2021

Eggers H, Schackmar F, Gharibzadeh S, Abzieher T, Ritzer DB, Richards BS, Paetzold UW. Customizable Color- and Shape-Design of Inkjet-Printed Perovskite Solar Cells for Building-Integrated Photovoltaics. 38th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Online, 6 September – 10 September 2021.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all denjenigen meinen Dank aussprechen, die mich auf dem langen und oftmals harten Weg hin zur Promotion begleitet und unterstützt haben.

Besonderer Dank gebührt hier zu allererst meinem Doktorvater Tenure-Track Prof. Ulrich W. Paetzold. Einerseits bin ich natürlich dankbar für die Möglichkeit zur Promotion auf einem spannenden und stets herausfordernden Thema und die kontinuierliche fachliche und methodische Unterstützung bei meiner Forschungsarbeit, der Publikation der Ergebnisse und dem Verfassen dieser Arbeit. Andererseits bin ich aber auch dankbar für das immer offene Ohr und die Unterstützung, auch bei Problemen und Anliegen, die über den fachlichen Rahmen hinausgehen.

Ebenso möchte ich mich an dieser Stelle herzlichst bei Frau Prof. Jasmin Aghassi-Hagmann für die freundliche Übernahme des Korreferats bedanken.

Auch ohne die Initiative von Prof. Bryce S. Richards, die zu meiner Einstellung geführt hat, wäre eine Promotion für mich nicht möglich gewesen. Vielen Dank dafür, aber auch für die fachliche Unterstützung gerade in der ersten Phase meiner Promotion.

Ich danke all meinen aktuellen und ehemaligen Kollegen am LTI und IMT am KIT und hier insbesondere den Kollegen der Perovskite-Taskforce für das tolle und freundschaftliche Arbeitsumfeld und die wissenschaftliche Unterstützung bei meiner Arbeit. Besonders dankbar bin ich Fabian Schackmar. Ohne die enge und überaus produktive Zusammenarbeit über all die Zeit wäre ein großer Teil der in dieser Arbeit präsentierten Ergebnisse wahrscheinlich nie so zustande gekommen. Außerdem hat es sehr geholfen einen Leidensgenossen bei den etlichen und vor allem viel zu langen Drucktagen zu haben. Auch Dr. Tobias Abzieher, David Ritzer und Dr. Saba Gharibzadeh sei nochmals explizit für die entscheidende Unterstützung bei verschiedenen Kapiteln dieser Arbeit gedankt.

Genauso dankbar wie meinen Kollegen am KIT bin ich natürlich auch all meinen Kollegen am Standort InnovationLab in Heidelberg, an dem ich einen Großteil meiner Arbeitszeit verbringen durfte. Mein herzlichster Dank gebührt hier vor allem Dr. Gerardo Hernandez-Sosa dafür, dass ich all die Jahre ein vollwertiges Mitglied in seiner Arbeitsgruppe sein durfte. Damit verbunden gilt der Dank auch der ganzen Arbeitsgruppe Printed Electronics und allen ehemaligen Mitgliedern für das fast schon familiäre Arbeitsklima, tolle Zusammenarbeit und die langjährige Unterstützung. Explizit möchte ich hier nochmals Dr. Stefan Schliske, Dr. Manu Pietsch und Dr. Noah Strobel für die Hilfestellung, insbesondere wenn es um die Feinheiten des Tintenstrahldrucks geht, danken.

Dank gebührt auch den griechischen und deutschen Partnern im Forschungsprojekt PRINTPERO für die bereichernden Projekttreffen in Person und die gute Zusammenarbeit. Dabei möchte ich vor allem Christof Erban und Stefan Koch von der Sunovation Produktion GmbH danken, die maßgeblich zur erfolgreichen Herstellung der farbigen Perovskit-Solarzellen und -Solarmodule beigetragen haben.

Zuletzt ist es mir außerordentlich wichtig meinen tiefsten Dank all jenen gegenüber auszudrücken, die mich in der langen Zeit der Promotion emotional unterstützt, mein Leben außerhalb der Arbeit bereichert und mich damit stets motiviert haben. Dazu gehören zum einen auf jeden Fall meine Eltern Wenke und Dirk und meine Schwester Vivien. Zum anderen gehören dazu aber auch all meine Freunde und mir nahestehenden Menschen. Da es an dieser Stelle unmöglich ist allen Leuten namentlich gerecht zu werden, möchte ich mich hier stellvertretend bei Stefan Dorsch, Arrun Nesarajah, Thomas Marx, Stephanie Bünemann, David Kuhlbrodt und Annabelle Neuhäusler bedanken. Ich weiß eure bedingungslose Bemühungen, Unterstützung und Liebe sehr zu schätzen, insbesondere da ich in Zeiten des Stresses sicherlich nicht immer der beste Sohn, Bruder, Freund oder Partner war. Vielen Dank!!!