



Schlussbericht

zum Verbundvorhaben *CISOVSKIT: Entwicklung von hocheffizienten Hybrid-Solarzellen aus CIGS- und Perowskit-Materialien*

Teilvorhaben KIT:

Fortgeschrittene spektroskopische Analyse von Materialien und Bauelementen

Förderkennzeichen: 03SF0516C
Laufzeit: 01.09.2015–28.02.2019
Berichtzeitpunkt: 16.07.2019
Projektleiter KIT: Priv.-Doz. Dr. Michael Hetterich
Autor: Priv.-Doz. Dr. Michael Hetterich
Zuwendungsempfänger: Karlsruher Institut für Technologie (KIT) –
Lichttechnisches Institut (LTI),
76128 Karlsruhe

Verbundpartner:

ZSW: Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-
Württemberg, Dr. E. Ahlswede,
Koordinator des Verbundvorhabens

MDO: Ludwig-Maximilians-Universität München (LMU),
Physikalische Chemie (AK Bein), Dr. P. Docampo
(jetzt Senior Lecturer Newcastle University, Großbritannien)

MHA: Ludwig-Maximilians-Universität München (LMU),
Department Chemie und CeNS, Prof. Dr. A. Hartschuh

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.

Inhaltsverzeichnis

1	Kurzdarstellung.....	3
1.1	Aufgabenstellung	3
1.2	Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde.....	3
1.3	Planung und Ablauf des Vorhabens	4
1.4	Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde	6
1.5	Zusammenarbeit mit anderen Stellen	7
2	Eingehende Darstellung.....	7
2.1	Erzielte Ergebnisse und Gegenüberstellung mit den vorgegebenen Zielen	7
2.2	Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises	37
2.3	Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit	38
2.4	Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschrittenen Verwertungsplans	38
2.5	Dem Zuwendungsempfänger bekannt gewordener Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen	39
2.6	Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen des Ergebnisses.....	40
2.7	Literaturangaben.....	43

1 Kurzdarstellung

1.1 Aufgabenstellung

Gesamtziel des Vorhabens war es, das Potential Perowskit-basierter Solarzellen sowohl in Einzelzellen als auch deren Anwendbarkeit in Tandems in Kombination mit Cu(In,Ga)Se₂- (CIGS-) Zellen zu untersuchen und optimieren, um die Wirkungsgrade im Bereich der Dünnschicht-Photovoltaik weiter zu steigern.

Hierbei befasste sich das Teilvorhaben des KIT im Rahmen des Arbeitspakets AP4 mit der Charakterisierung und fortgeschrittenen spektroskopischen Analyse der beteiligten Materialien sowie daraus realisierter Bauelemente. Durch Rückkopplung der Resultate an die Herstellungspartner MDO und ZSW sollte so eine Optimierung der Strukturen ermöglicht werden.

Einen besonderen Schwerpunkt der Arbeiten am KIT bildete die vergleichende Analyse der verschiedenen von den Projektpartnern entwickelten Perowskit-Varianten in Bezug auf deren grundlegende elektronische und optische Eigenschaften in Teilpaket T4.3, um zur Identifikation der vielversprechendsten Modifikation beizutragen. Bauelement-spezifische Fragestellungen zu Perowskit-Solarzellen wurden in T4.4 verfolgt. Der Schwerpunkt lag dabei auf der spektroskopischen und elektro-optischen Untersuchung von Stabilitätsaspekten (speziell transienten / Hysterese-Effekten sowie Segregations-Phänomenen in Zusammenhang mit Ionenmigration), die sich negativ auf die Leistungsfähigkeit der Strukturen auswirken können. Die Resultate sollten in T4.2 mit strukturellen und chemischen Tiefenprofil-Analysen des Projektpartners ZSW korreliert werden. Ziel war es hierbei insgesamt, basierend auf einem besseren Verständnis der grundlegenden Mechanismen zu einer Minimierung der Effekte durch ein geeignetes Bauelement-Design bei den Partnern beizutragen. Da zur Realisierung effizienter Tandem-Strukturen auch eine Optimierung der CIGS-Subzellen erforderlich war, wurde in T4.5 die Auswirkung des Einflusses von Kompositionsänderungen zur Durchstimmung der Absorber-Bandlücke auf die optoelektronischen Eigenschaften der Strukturen (Ladungstrennung, Rekombinationsverluste) untersucht, weiterhin der Einfluss des Einsatzes alternativer Puffer-Materialien zur Vermeidung von Kadmium und parasitären Absorptionsverlusten in den Solarzellen.

1.2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Das Projekt nahm direkten Bezug auf die Ausschreibung des BMBF zum Themenfeld „Materialforschung für die Energiewende“, bei der die Förderung von Grundlagenforschung für die Entwicklung und den Einsatz neuer oder verbesserter Materialien im Bereich der Energieproduktion aus erneuerbaren Energiequellen im Vordergrund stand. Der Einsatz von Perowskiten stellt hierbei einen der vielversprechendsten Ansätze dar und wurde im Rahmen des Projekts sowohl in Hinblick auf Einzelzellen als auch die Realisierung von Tandem-Konfigurationen mit CIGS zur Optimierung des Wirkungsgrads von Dünnschicht-Solarzellen verfolgt.

Von den beteiligten Projektpartnern konnten dabei komplementäre Expertisen in das Vorhaben eingebracht werden: Das ZSW gehört zu den weltweit führenden Forschergruppen im Bereich der CIGS-Technologie und konnte im Vorfeld des Projekts 2014 einen Wirkungsgrad-Weltrekord von 21,7 % aufstellen¹, während bei MDO bereits umfangreiche Erfahrungen in Bezug auf die Entwicklung von Perowskit-Solarzellen vorlagen. Im Bereich der Analytik wurde durch MHA eine starke Kompetenz im Bereich der Spektroskopie unter hoher räumlicher und zeitlicher Auflösung zur rein optischen Analyse der Ladungsträger-Transport-Eigenschaften von Perowskit-Strukturen in das Konsortium eingebracht.

Komplementär dazu war es Aufgabe des KIT, mittels fortgeschrittener spektroskopischer Methoden die optoelektronischen Eigenschaften verschiedener Perowskit-Modifikationen sowie CIGS-Strukturen vergleichend zu untersuchen sowie Instabilitäten und wirkungsgradbegrenzende Mechanismen in entsprechenden Bauelementen zu evaluieren, um zur Optimierung der entwickelten Solarzellen beizutragen. Im Bereich der CIGS-Forschung konnte hierbei bereits auf eine etablierte Kollaboration mit dem ZSW zurückgegriffen werden, insbesondere auch auf gemeinsame Vorarbeiten im Rahmen des BMBF-Projekts GRACIS. Darüber hinaus lagen bereits langjährige Erfahrungen auf dem Gebiet der Halbleiter-Spektroskopie und Materialforschung (u. a. an CIGS und Kesteriten) vor, die schon im Vorfeld des Projekts im Rahmen von Kollaborationen mit MDO und dem ZSW auf Perowskite ausgedehnt wurden. Die meisten erforderlichen experimentellen Methoden zur Durchführung des Vorhabens (Elektroreflektanz (ER), temperaturabhängige Absorption / Photolumineszenz (PL), zeitaufgelöste Spektroskopie etc.) standen entsprechend schon in der Anfangsphase des Projekts grundsätzlich zur Verfügung. Sie mussten allerdings im Rahmen von T4.1 gemäß den Erfordernissen der zu bearbeitenden Fragestellungen entsprechend adaptiert werden. In Erweiterung des Projektplans wurden darüber hinaus zusätzliche Techniken etabliert bzw. entwickelt (temperaturabhängige simultane Absorptions- und Fotostrom- bzw. ER- / Elektroabsorptions-Messungen, $\omega-2\omega$ -ER, ER-Methoden zur Unterdrückung von Interferenzeffekten), die gewinnbringend in das Projekt eingebracht werden konnten.

1.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Das Gesamtprojekt beschäftigte sich mit der Entwicklung von Tandem-Solarzellen aus einer unteren CIGS- und einer darüber liegenden Perowskit-Struktur, mit dem Ziel, die Konversionseffizienz über die der Einzelzellen zu steigern. Um die entsprechenden Bauelemente realisieren und auf Grundlage der Resultate fortgeschrittener Analysemethoden optimieren zu können, war das Vorhaben in vier Arbeitspakete (AP) unterteilt, die sich der Entwicklung von CIGS- (AP1) bzw. Perowskit- (AP2) Einzelzellen und deren Zusammenführung zu Tandem-Solarzellen (AP3) sowie Standard- und fortgeschrittenen Charakterisierungstechniken (AP4) widmeten (siehe Abb. 1).

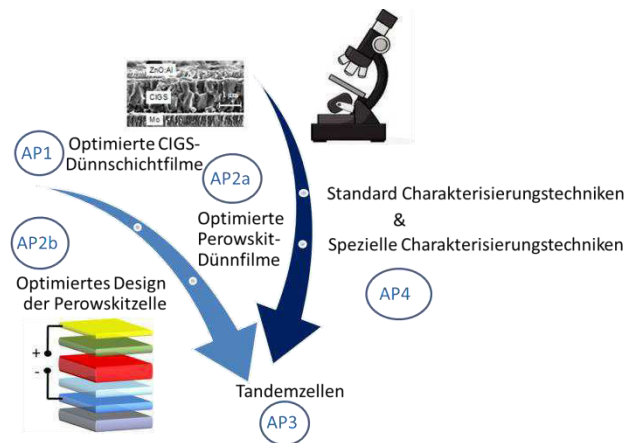


Abb. 1: Aufteilung der Projektaktivitäten auf die vier Arbeitspakete.

Die Aktivitäten des KIT waren hierbei in AP4 angesiedelt und umfassten die spektroskopische Charakterisierung der Perowskit-Strukturen von MDO und ZSW als auch der CIGS-Bauelemente des ZSW über die gesamte Projektlaufzeit. Mittels fortgeschrittener Analyse-Methoden wurden die von den Herstellungspartnern bereitgestellten Proben kontinuierlich vergleichend untersucht, um im regelmäßigen Austausch durch Rückkopplung der Ergebnisse an die Partner zur Optimierung der Solarzellen beizutragen.

Im Einzelnen wurden folgende Teilpakete bearbeitet:

T4.1: Allgemeine Charakterisierungstechniken: Kontinuierliche Charakterisierung mittels etablierten und Entwicklung weiterführender Analysemethoden.

T4.2: Fortgeschrittene Tiefenprofilanalyse / Grenzflächeneigenschaften: Korrelation der strukturellen / chemischen Tiefenprofil-Analysen von Solarzellen am ZSW mit den spektroskopischen Untersuchungen zu Materialeigenschaften und Verlustmechanismen in T4.4 und T4.5 am KIT.

T4.3: Elektronische Zustände in Perowskit-Absorbern: Vergleichende spektroskopische Untersuchungen verschiedener Perowskit-Modifikationen, Einfluss von Komposition / exzitonischen / Lokalisierungs-Effekten auf die optoelektronischen Eigenschaften, Identifikation des geeignetsten Materials für Tandem-Anwendungen.

T4.4: Perowskit- und Tandem-Solarzellen: Bauelement-Eigenschaften & dominante Verlustmechanismen: Bauelement-spezifische Fragestellungen zu effizienzbegrenzenden Mechanismen, insbesondere in Bezug auf die Stabilität der Perowskit-Strukturen (transiente und Hysterese-Effekte, Ionenmigration, Phasensegregation).

T4.5: Beurteilung von CIGS-Solarzellen für Tandem-Bauelemente: Analyse des Einflusses von Absorber- und Puffer-Variationen in CIGS-Solarzellen auf die Absorber-Bandlücke und Verlustmechanismen, Identifikation der geeignetsten Struktur für Tandem-Anwendungen.

Durch den Umzug des Projektpartners ZSW in ein neues Gebäude kam es bei der Durchführung des Vorhabens generell und insbesondere auch am KIT zu Verzögerungen, da die erforderlichen Proben für die spektroskopische Analyse teilweise nicht wie ursprünglich

geplant verfügbar waren. Dies betraf insbesondere die Teilpakete T4.2, T4.4 und T4.5. Zusätzlich kam es durch die erforderliche Akquirierung von Personal in der Anfangsphase des Projekts zu leichten Verzögerungen. Für das Vorhaben wurde deshalb eine kostenneutrale Verlängerung um 6 Monate bewilligt.

Die Projektverlängerung ermöglichte es dem KIT, die aufgetretenen Verzögerungen aufzuholen und zusätzliche Arbeiten durchzuführen. So wurde in Erweiterung des Arbeitsplans die Entwicklung einer neuen Elektroreflektanz- (ER-) Technik vorangetrieben, die künftig eine zerstörungsfreie Bestimmung des eingebauten elektrischen Feldes in den Bauelementen ermöglichen soll (T4.1, T4.4, T4.5). Im Rahmen von T4.2 und T4.4 konnten zusätzliche detaillierte Untersuchungen zur Stabilität von Perowskit-Solarzellen mittels ER in Kollaboration mit den Projektpartnern durchgeführt werden. In T4.3 wurde die Projektverlängerung für vertiefte Untersuchungen zur Rolle exzitonischer Effekte bei der Ladungsträger-Separation in Perowskit-Solarzellen sowie eine Analyse des Einflusses von Cs auf die Exziton-Bindungsenergie bzw. die auftretenden Phasenübergänge im Absorbermaterial genutzt. Schließlich wurden in T4.5 auch die Arbeiten zum Einfluss verschiedener Absorber-Puffer-Kombinationen in CIGS-Solarzellen für Tandems auf die Ladungsträger-Trennung und Effizienz erfolgreich abgeschlossen.

Zusammenfassend wurden damit die (teilweise erweiterten) Ziele aller Teilpakete und deren Meilensteine i. W. erreicht (siehe detaillierte Diskussion in Abschnitt 2.1). Lediglich systematische vergleichende Untersuchungen an Tandem-Architekturen mittels zeitaufgelöster Spektroskopie, die in Zusammenhang mit T4.2/T4.4 geplant waren, konnten aus Zeitgründen nicht mehr sinnvoll durchgeführt werden, da sich letztere auch in der Endphase der kostenneutralen Verlängerung noch in der Optimierung befanden.

1.4 Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

CIGS-Solarzellen werden bereits seit über 30 Jahren aufgrund ihrer hohen Effizienzen, ihrer Langzeitstabilität und kostengünstigen Produktion erforscht. Sie stellen damit eine sehr ausgereifte Technologie dar.² Bereits vor Projektbeginn konnten seitens des ZSW Wirkungsgrade bis zu 21,7 % demonstriert werden,¹ der zu diesem Zeitpunkt höchste Wert aller Dünnschicht-Solarzellen, welcher zudem die Rekord-Effizienz polykristalliner Si-Solarzellen (20,4 %³) übertraf. Damit war die CIGS-Technologie als vielversprechendster Ansatz in diesem Bereich anzusehen. Um den Wirkungsgrad dieser Bauelemente weiter zu steigern, wurden schon seit längerer Zeit Tandem-Konzepte erprobt, bei denen die CIGS-Zellen mit darüber liegenden Solarzellen kombiniert werden, deren Absorber eine größere Bandlücke aufweisen,² u. a. unter Verwendung von CuGaSe₂ oder organischen Materialien. In diesem Zusammenhang erschien das neuartige Perowskit-System besonders attraktiv, da es bereits nach wenigen Jahren Entwicklungszeit ähnlich hohe Effizienzen wie die etablierten Technologien Si, CIGS und CdTe liefern konnte.² Auch erste Experimente zu Tandem-Konfigurationen existierten bereits. So konnten z. B. Bailie *et al.* semitransparente Perowskit-Solarzellen mit einer Silber-Nanodraht-Top-Elektrode entwickeln, die in Kombination mit einer CIGS-Zelle zu einem höheren Wirkungsgrad führten als die CIGS-Einzelzelle⁴. In Anknüpfung an diese vielversprechenden Vorarbeiten war es das Ziel des vorliegenden Projekts, das Potential des CIGS-Perowskit-Tandem-Ansatzes in Hinblick auf eine Wirkungs-

gradsteigerung der Solarzellen zu evaluieren. Hierzu wurde die große Erfahrung des ZSW in Bezug auf die CIGS-Technologie mit der Expertise von MDO im Bereich der Perowskit-Herstellung kombiniert. Für die erforderliche Optimierung insbesondere der Perowskit-Strukturen, aber auch die Anpassung der CIGS-Basiszellen an den Einsatz im Tandem, war es zudem erforderlich, die Material- und Bauelement-Eigenschaften der hergestellten Proben mit fortgeschrittenen spektroskopischen Methoden vergleichend zu analysieren. Hierbei konnten MHA und KIT bereits auf langjährige Erfahrungen mit den benötigten Techniken und entsprechend auf eine etablierte experimentelle Ausstattung zurückgreifen, wie in Abschnitt 1.2 näher erläutert wird.

1.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Wie bereits in den vorangegangenen Abschnitten dargestellt, wurde das Vorhaben in enger Kooperation mit den folgenden Projektpartnern durchgeführt:

ZSW: Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg
Dr. E. Ahlswede (Koordinator des Verbundvorhabens)

MDO: Ludwig-Maximilians-Universität München (LMU), Physikalische Chemie (AK Bein)
Dr. P. Docampo (jetzt Senior Lecturer Newcastle University, Großbritannien)

MHA: Ludwig-Maximilians-Universität München (LMU), Department Chemie und CeNS
Prof. Dr. A. Hartschuh

Das KIT trug hierbei einerseits durch eine kontinuierliche Charakterisierung von Proben der Herstellungspartner zur Optimierung der Perowskit- (MDO, ZSW) bzw. CIGS-Solarzellen (ZSW) bei. Andererseits wurden von diesen Partnern auch gezielt spezielle Strukturen und Probenserien für das KIT hergestellt, um die Bearbeitung der dort verfolgten Fragestellungen im Hinblick auf die vergleichende Analyse von Materialeigenschaften und Verlustmechanismen in Solarzellen zu ermöglichen. Für die durchzuführenden Messungen selbst konnte die experimentelle Infrastruktur in den Laboren von Prof. H. Kalt am KIT genutzt werden, mit dessen Gruppe eine langjährige Zusammenarbeit besteht. Die Ergebnisse der Untersuchungen wurden im Rahmen regelmäßiger Telefonkonferenzen, bilateraler Treffen und den halbjährlichen Projekt-Meetings an alle Partner zurückgekoppelt.

2 Eingehende Darstellung

2.1 Erzielte Ergebnisse und Gegenüberstellung mit den vorgegebenen Zielen

AP4: Charakterisierung und fortgeschrittene Analyse von Materialien und Bauelementen

Teilpaket T4.1 (M1–M42): Allgemeine Charakterisierungsmethoden

Das Teilpaket widmete sich der Entwicklung von Messmethoden und ihrem Einsatz zur fortlaufenden Charakterisierung von Perowskit- bzw. CIGS-Schichten und -Solarzellen aus AP1–3 über die gesamte Projektlaufzeit, um die Bauelement-Optimierung bei den Partnern zu unterstützen. Die Ergebnisse der durchgeführten Analysen wurden im regelmäßigen

bilateralen Austausch sowie Diskussionen im Gesamtkonsortium an die Projektpartner zurückgekoppelt.

Zunächst wurden die für die Charakterisierung der Proben erforderlichen Standard-Techniken etabliert bzw. anhand von Testproben von MDO (Perowskite) bzw. ZSW (CIGS) verifiziert, insbesondere die temperaturabhängige und zeitaufgelöste Photolumineszenz (PL), die temperaturabhängige Absorption, die Messung temperaturabhängiger Solarzellenkennlinien (T–I–V) und die Elektroreflektanz (ER)⁵ an CIGS-Solarzellen. **Damit konnte der Meilenstein M4.1 (Etablierte Charakterisierungstechniken) planmäßig erfüllt werden.** Die im Projektplan als optional vorgesehene Technik der Magneto-PL wurde zurückgestellt. Sie war als mögliche Ergänzung zur temperaturabhängigen Absorption gedacht, um eine Bestimmung der Exziton-Bindungsenergien für die untersuchten Perowskite zu ermöglichen. Die deutlich unaufwändigeren konventionellen Absorptions- und ER-Messungen haben sich aber als ausreichend genau erwiesen, um vergleichende Analysen an verschiedenen Perowskit-Modifikationen durchzuführen. Die Ergebnisse hierzu werden in T4.3 diskutiert.

Im weiteren Projektverlauf konnten (teilweise über den ursprünglichen Projektplan hinaus) noch weitere Methoden zur Charakterisierung der Proben etabliert und gewinnbringend in das Projekt eingebracht werden. So wurde der T–I–V-Kennlinienmessplatz um die Möglichkeit ergänzt, die Fotostrom-Antwort bei Variation der angelegten Spannung zeitaufgelöst aufzuzeichnen (Fotostrom-Transienten), um ein tieferes Verständnis der Hysterese-Effekte zu gewinnen. Die Resultate hierzu sind unter T4.4 dargestellt.

Die Elektroreflektanz konnte um spezielle Techniken zur Unterdrückung von Interferenzeffekten erweitert werden (insbesondere durch Messungen im Brewster-Winkel bzw. winkelaufgelöste Messungen mit nachfolgender Mittelung der daraus resultierenden Modulus-Spektren²), um eine zuverlässige quantitative Analyse der Bandlücken von Absorbieren und Pufferschichten zu ermöglichen [9, 14, 15, 18, 22]. Darüber hinaus konnte die ER durch geeignete Modifikationen des Messaufbaus bzw. der Messparameter (u. a. die Detektion der Reflexionsänderung durch Anlegen einer periodischen Modulationsspannung bei der 2. Harmonischen der Modulation) auch erfolgreich von CIGS- auf Perowskit-Strukturen übertragen und in T4.3 bzw. T4.4 eingesetzt werden. Zusätzlich wurde für die Analyse semitransparenter Perowskit-Solarzellen die Möglichkeit simultaner ER- und Elektroabsorptionsmessungen (EA) geschaffen, um aus einer Korrelation der erhaltenen Daten Rückschlüsse auf die Natur der elektronischen Übergänge (exzitonische oder Band–Band-Übergänge) ziehen zu können (siehe T4.3).

Semitransparente Strukturen bieten auch die einzigartige Möglichkeit, optische Absorptionsmessungen mit einer simultanen elektrischen Charakterisierung zu verbinden. Zu diesem Zweck wurde unser optischer Aufbau für Absorptionsmessungen um die Möglichkeit erweitert, bei Einstrahlung von Licht variabler Wellenlänge (erzeugt durch eine Halogen-/Xe-Lampe mit nachfolgendem Monochromator) simultan neben der Absorption auch den Fotostrom mittels einer Lock-In-Technik aufzunehmen. Damit konnte u. a. nachgewiesen werden, dass exzitonische Effekte (also die Bildung gebundener Elektron–Loch-Paare bei der Absorption) insbesondere bei Verwendung von Perowskit-Absorbieren auf Grundlage des gemischten Kation-Systems mit Cs die Ladungsträger-Trennung in den Solarzellen aufgrund

ausreichend geringer Exziton-Bindungsenergien nicht substantiell hemmen und deshalb auch die Leistungsfähigkeit der Bauelemente nicht wesentlich negativ beeinflussen, was teilweise die guten Leistungsdaten der Perowskit-Solarzellen erklärt. Gleichzeitig erhöhen exzitonische Effekte die Absorption des Materials, so dass bereits geringe Absorberschichtdicken in den Bauelementen ausreichend sind. Die entsprechenden Ergebnisse werden in T4.3 diskutiert.

In der Endphase des Vorhabens wurde im Rahmen von T4.1 die Entwicklung einer neuen ER-Technik vorangetrieben, die künftig u. a. eine zerstörungsfreie Bestimmung des eingebauten elektrischen Feldes sowohl in Perowskit- als auch CIGS-Solarzellen ermöglichen soll. Das Verfahren beruht auf einer simultanen Detektion des ER-Signals bei der einfachen und doppelten Modulationsfrequenz, kombiniert mit einer entsprechenden theoretischen Modellierung [20]. Details hierzu sind in den Abschnitten T4.4 und T4.5 zu finden. Innerhalb des Vorhabens konnten bereits der Messaufbau realisiert und die grundsätzliche Anwendbarkeit der Methode demonstriert werden, die Weiterentwicklung wird auch nach Projektende fortgesetzt.

Die in T4.1 etablierten Charakterisierungsmethoden wurden über die gesamte Projektlaufzeit eingesetzt, um durch kontinuierliche Analyse der Proben von ZSW und MDO zur weiteren Optimierung der Bauelemente beizutragen.

Bei den CIGS-Strukturen des ZSW erfolgten einerseits vergleichende Untersuchungen an Solarzellen mit unterschiedlichem Ga-Gehalt im Absorber zur Durchstimmung der Bandlücke, um die geeignetste Komposition für den Einsatz in Tandem-Bauelementen zu ermitteln. Andererseits wurden auch Zellen mit verschiedenen Puffermaterialien (CdS, Zn(O,S) und In_xS_y) analysiert, um das Potential alternativer Puffer im Vergleich zum Standard-Material CdS zu evaluieren. In beiden Fällen kamen zeitaufgelöste PL-Messungen zum Einsatz, um die Ladungstrennungs- und -rekombinationseigenschaften zu untersuchen. Zur Bandlücken- bzw. zerstörungsfreien Kompositionsanalyse wurde Elektroreflektanz (ER) eingesetzt [9, 15]. Die Ergebnisse hierzu sind in Abschnitt T4.5 zusammengefasst.

Einen Hauptschwerpunkt bei den durchgeführten spektroskopischen Untersuchungen an den Perowskit-Strukturen von MDO und ZSW bildete die Analyse deren elektronischer Struktur. Dabei wurden verschiedene Perowskit-Varianten vergleichend untersucht, um die geeignetste Modifikation für den Einsatz in Tandem-Solarzellen zu identifizieren (siehe T4.3). Dies betraf insbesondere den Einfluss von Cs und Rb sowie des I-Br-Verhältnisses auf die elektronischen Eigenschaften. Als wesentlicher Faktor stellte sich in diesem Zusammenhang der bereits erwähnte Einfluss exzitonischer Eigenschaften auf die Absorptions- und Ladungstrennungseigenschaften heraus (siehe T4.3), die die Leistungsfähigkeit der Solarzellen direkt mitbestimmen.

Einen weiteren Schwerpunkt bildete die Bearbeitung bauelementspezifischer Fragestellungen. Zur Untersuchung von Hysterese-Phänomenen in den Kennlinien von Perowskit-Solarzellen wurde zunächst erfolgreich der bereits oben erwähnte T-I-V-Transienten-Messplatz eingesetzt (siehe T4.4). Als besonders fruchtbar erwiesen sich dann detaillierte Untersuchungen zu Stabilitätsaspekten der Perowskit-Zellen, die teilweise in Erweiterung

des ursprünglichen Arbeitsplans gemeinsam mit ZSW und MDO im Rahmen von T4.2 und T4.4 durchgeführt wurden. Dies betraf insbesondere die Analyse des Einflusses externer Faktoren (angelegte Spannung, Beleuchtung, Feuchtigkeit, Umgebungsatmosphäre) auf Ionenmigrationseffekte im I–Br-Mischsystemen und die daraus resultierenden Kompositionsprofile im Absorber bzw. den Grenzflächen zu den Ladungstransportschichten. Um den Einfluss der Umgebungsbedingungen auf die Proben gezielt kontrollieren und die geänderten optoelektronischen Eigenschaften direkt in situ spektroskopisch analysieren zu können, wurde unser ER-Aufbau um die Möglichkeit erweitert, Messungen unter definierter Atmosphäre (Luft, Stickstoff) bzw. relativer Feuchtigkeit durchzuführen. Die entsprechende Anordnung zeigt Abb. 2.

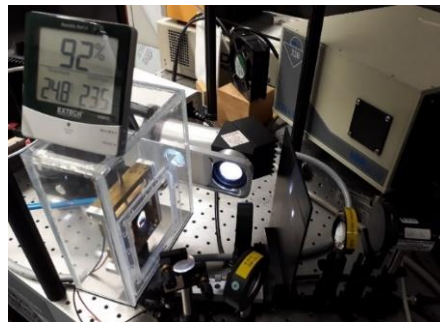


Abb. 2: ER-Messaufbau zur Untersuchung des Einflusses der Umgebungsbedingungen auf die optoelektronischen Eigenschaften von Perowskit-Solarzellen.

Anhand der hiermit im Rahmen von T4.2 und T4.4 durchgeführten Messungen wurde nachgewiesen, dass sich die Absorber-Bandlücke im Fall eines I–Br-Mischsystems bei Anlegen einer Spannung deutlich verändert, wobei die Stärke dieses Effekts stark von der Beleuchtung, dem Sauerstoff-Gehalt und der relativen Feuchtigkeit der Umgebung abhängt [2]. Durch Korrelation unserer Ergebnisse mit Röntgenbeugungsuntersuchungen (XRD) beim Projektpartner MDO sowie Flugzeit-Sekundärionenmassenspektroskopie-Analysen (ToF-SIMS) am ZSW konnte bestätigt werden, dass die Bandlückenänderungen auf Instabilitäten aufgrund von Ionenmigrationseffekten zurückzuführen sind. Da letztere von den Umgebungsbedingungen beeinflusst werden, lassen sie sich durch Verkapselung der Solarzellen minimieren, aber nicht ganz eliminieren, da insbesondere das Vorliegen von Spannung und Beleuchtung intrinsisch mit dem Betrieb der Bauelemente verbunden sind.

Teilpaket T4.2 (M9–M42):

Fortgeschrittene Tiefenprofilanalyse / Grenzflächeneigenschaften

Ziel dieses Teilpakets waren spektroskopische Analysen von Solarzellen, die mit Untersuchungen zu Kompositionsprofilen bzw. Grenzflächeneigenschaften beim Projektpartner ZSW korreliert werden sollten, um ein besseres Verständnis ihres Einflusses auf die Bauelementeigenschaften zu erreichen.

Ein Teil der Arbeiten fokussierte sich dabei auf Untersuchungen an CIGS-Solarzellen in Zusammenhang mit T4.5. Insbesondere wurden Proben mit Standard-CdS-Puffer und variablem Ga-Gehalt zur Abstimmung der Absorber-Bandlücke mittels zeitaufgelöster

Photolumineszenz im Hinblick auf die Effizienz der Ladungsträger-Separation bzw. auftretende Lokalisierungseffekte und Rekombinationsverluste analysiert. Diese Arbeiten wurden anschließend auf vergleichende Untersuchungen von Bauelementen mit unterschiedlichen Pufferschichten (CdS, Zn(O,S), In_xS_y) ausgeweitet. Die Ergebnisse dieser erfolgreich abgeschlossenen Arbeiten sind in Abschnitt T4.5 dargestellt.

Den Hauptschwerpunkt der Untersuchungen im Rahmen von T4.2 bildeten jedoch die bereits in T4.1 erwähnten ER-Messungen zur **Stabilität von Perowskit-Solarzellen**. Wie dort und insbesondere in Abschnitt T4.4 detailliert erläutert, konnte nachgewiesen werden, dass es **in Bauelementen, in denen ein I-Br-Mischsystem im Absorber verwendet wird, unter dem Einfluss von Beleuchtung und Vorspannung (die im Betrieb unvermeidlich sind) durch Ionenmigration zu einer Segregation in I-reichere bzw. ärmere Bereiche kommt**, die sich in verschiedenen Bandlücken äußern. Dieser Effekt tritt **selbst bei den als relativ stabil angesehenen Cs- und Formamidinium- (FA-) haltigen Perowskiten** auf (ist aber interessanterweise im Wesentlichen *reversibel*). Im Rahmen von T4.2 wurde deshalb untersucht, wie sich anwendungsrelevante Bedingungen (Beleuchtung und DC-Vorspannung in Vorwärts- bzw. Rückwärtsrichtung) auf die Eigenschaften solcher Absorber auswirken. Hierzu wurden optische ER-Untersuchungen am KIT mit Kompositionsprofilmessungen (ToF-SIMS) am ZSW korreliert.

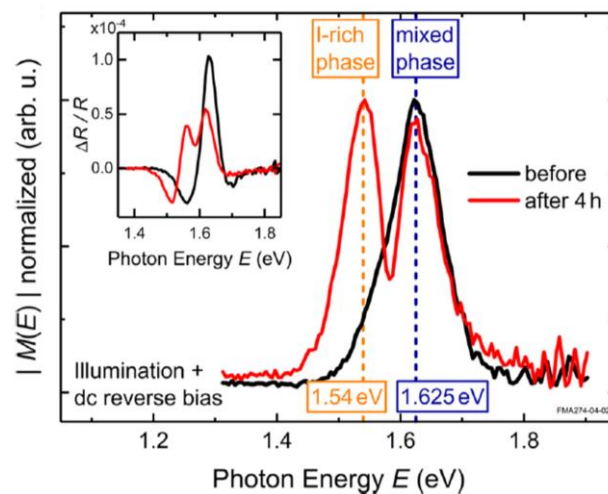


Abb. 3: ER-Messungen zu I-Br-Segregationseffekten in einer (Cs,FA,MA)Pb(I,Br)₃-Solarzelle (MDO) unter Beleuchtung (~1 Sonne) und DC-Vorspannung von 0,5 V in Rückwärtsrichtung. Zur Extraktion der Bandlückenwerte wurden die ER-Spektren im Nebenbild zu sogenannten Modulus-Spektren konvertiert. Aus [2].

Als Beispiel der durchgeführten Untersuchungen zeigt Abb. 3 den Effekt einer DC-Vorspannung von 0,5 V in Rückwärtsrichtung in Kombination mit einer vierstündigen Beleuchtung (~ 1 Sonne) auf die Eigenschaften einer (Cs,FA,MA)Pb(I,Br)₃-Solarzelle (MA = CH₃NH₃) des Projektpartners MDO. Sowohl im ER-Spektrum selbst (Nebenbild) als auch in dem daraus zur Auswertung berechneten Modulus-Spektrum⁶ kommt es zu starken Veränderungen. Insbesondere tritt deutlich die Koexistenz von zwei Bandlückenwerten im Absorber zutage. Sie können einer I-Br-Mischphase (1,63 eV) bzw. einer I-reichen Phase (1,55 eV) zugeordnet werden. Es tritt somit eine starke Segregation auf. Letztere ist deutlich ausgeprägter als bei den Messungen unter AC-Vorspannung, die in T4.4 beschrieben werden. Dies ist darauf zurückzuführen, dass sich im Fall einer Wechselfspannung lediglich eine zunehmende Zahl kleiner I-Br-Domänen in der Mischphase ausbilden, während die Unidirektionalität der Gleichspannung zur Bildung / Anreicherung makroskopischerer Domänen im Bereich der Transportschichten führt (aufgrund verschiedener Beweglichkeiten von Iod und Brom).

Um die spektroskopisch detektierten Ionenmigrations- und Phasensegregationseffekte direkt zu verifizieren, wurden beim Projektpartner ZSW vergleichende ToF-SIMS-Messungen zu den Kompositionsprofilen durchgeführt und mit den Resultaten des KIT korreliert. Exemplarisch zeigt Abb. 4 Messungen an einer Probe vor und nach Beleuchtung mit ~ 1 Sonne unter 0,5 V DC-Vorspannung in Rückwärtsrichtung.

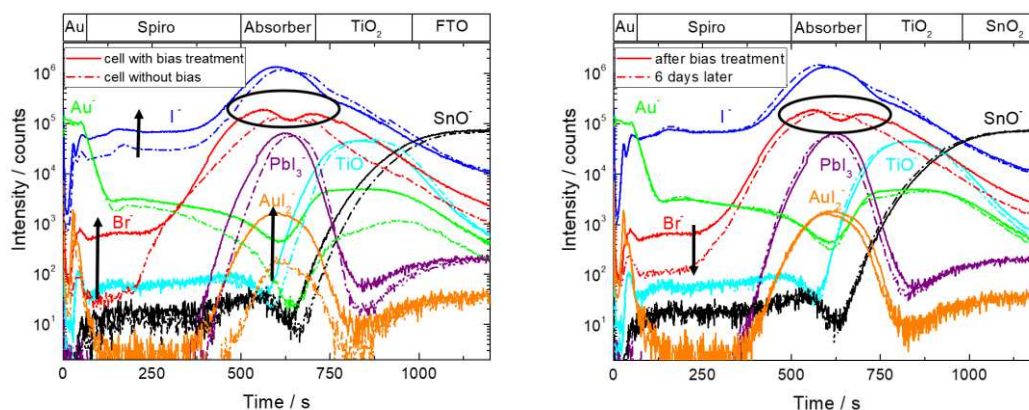


Abb. 4: ToF-SIMS-Messungen zu I-Br-Segregationseffekten in einer (Cs,FA,MA)Pb(I,Br)₃-Solarzelle (MDO) unter Beleuchtung (~ 1 Sonne) und DC-Vorspannung von 0,5 V in Rückwärtsrichtung, durchgeführt beim Projektpartner ZSW. Links: Vergleich der Kompositionsprofile vor und nach der Behandlung. Rechts: Vergleich der Profile direkt nach der Behandlung und 6 Tage später.

Wie im linken Bild zu erkennen, ergibt sich durch die Behandlung tatsächlich eine Anreicherung von Br nahe den Transportschichten, während sich in der Mitte des Absorbers ein Minimum ausbildet, was die ER-Ergebnisse einer Phasenseparation bestätigt. Interessant ist darüber hinaus die beobachtete starke Zunahme von I und Br im Lochleiter Spiro-MeOTAD (Pfeile in Abb. 4, links) durch eine Migration aus dem Absorber. Es kann erwartet werden, dass dieser Effekt die optoelektronischen Eigenschaften der Zellen deutlich beeinflusst, ebenso wie der durch die Behandlung erhöhte Au-Gehalt im Absorber.

Vergleicht man die ToF-SIMS-Profile unmittelbar nach der kombinierten Beleuchtungs- und Spannungsbehandlung mit den Profilen einige Tage später (sechs Tage in Abb. 4, rechts), stellt man fest, dass sich die Br-Verteilung im Absorber wieder homogenisiert und auch der Br-Gehalt im Spiro-MeOTAD zurückgeht, d. h. die Segregationseffekte sind mindestens teilweise reversibel. (Die I-Verteilung zeigt kaum eine Veränderung.) Dies bestätigt die bei den Untersuchungen in T4.4 gefundene weitgehende Reversibilität der Prozesse. Trotz dieser teilweisen Selbstregenerationseigenschaft des I–Br-Mischsystems erscheint es aber sinnvoll, künftig die Entwicklung alternativer Ansätze zur Bandlücken-Abstimmung voranzutreiben, um die Stabilität der Solarzellen weiter zu verbessern. Des Weiteren ließe sich die Eindiffusion in den Lochleiter durch die Verwendung anderer (insbesondere anorganischer) Materialien (z. B. NiO) minimieren. Dies gilt insbesondere für monolithische 2-Terminal-Tandemzellen. Entsprechende vergleichende spektroskopische Messungen zu Interdiffusionseffekten und Ladungsträger-Rekombination in solchen Strukturen konnten jedoch im Rahmen des Projekts nicht mehr sinnvoll durchgeführt werden, da sich letztere auch in der Endphase des Vorhabens noch in der Optimierung befanden. Die Untersuchungen zu den Einzelzellen (Perowskit bzw. CIGS) wurden erfolgreich abgeschlossen.

Meilenstein M4.2:

Begleitende spektroskopische Analysen zum Meilenstein M4.2 am ZSW (Vergl. Studie zu Kompositionen und Tiefenprofilen versch. Perowskit-Materialien und Strukturen)

Der Meilenstein wurde bezüglich der Untersuchung von Einzelzellen (Perowskit, CIGS) erfüllt. Vergleichende Messungen zu Tandems waren im Rahmen des Projekts nicht mehr möglich, da sich die Strukturen auch in der Endphase des Vorhabens noch in der Optimierung befanden.

Teilpaket T4.3 (M1–M18): Elektronische Zustände in Perowskit-Absorbern

Ziel dieses Teilpakets war es, anhand vergleichender spektroskopischer Analysen verschiedener Perowskit-Modifikationen der Projektpartner MDO und ZSW ein verbessertes Verständnis der grundlegenden Materialeigenschaften zu erreichen sowie zur Identifikation der geeignetsten Variante für den Einsatz in Einzel- und Tandemzellen beizutragen.

Zunächst wurde nach Etablierung der Messtechniken (T4.1) das Referenzsystem $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ ($\text{MAPb}(\text{I},\text{Br})_3$) mittels temperatur- und anregungsabhängiger Photolumineszenz (PL) sowie Absorptionsspektroskopie untersucht, um Einblicke in auftretende Phasenübergänge (siehe unten), Ladungsträger-Lokalisierungs- und exzitonische Effekte zu gewinnen.

PL-Untersuchungen zur Ladungsträger-Lokalisierung

Beispielhafte PL-Spektren der tetragonalen Raumtemperaturphase von MAPbI_3 zeigt Abb. 5 als Funktion der Anregungsleistung (links) bzw. Temperatur (rechts). Aus der großen Halbwertsbreite der Lumineszenz und der zunehmenden hochenergetischen Flanke bei höheren Anregungsleistungen durch ein Auffüllen elektronischer Zustände kann direkt

geschlossen werden, dass die PL von lokalisierten Zuständen herrührt, mit einer Lokalisierungstiefe von ca. 100 meV (in der Größenordnung der Halbwertsbreite der Lumineszenz). Dies wird durch eine entsprechende Stokes-Verschiebung zwischen PL und Absorptionskante bestätigt. **Damit liegt in diesem Materialsystem eine relative starke Lokalisierungstiefe (größer als thermische Energien bei Raumtemperatur) vor**, die den Ladungsträgertransport prinzipiell hemmen und damit die Leistungsfähigkeit der Perowskit-Solarzellen reduzieren könnte.

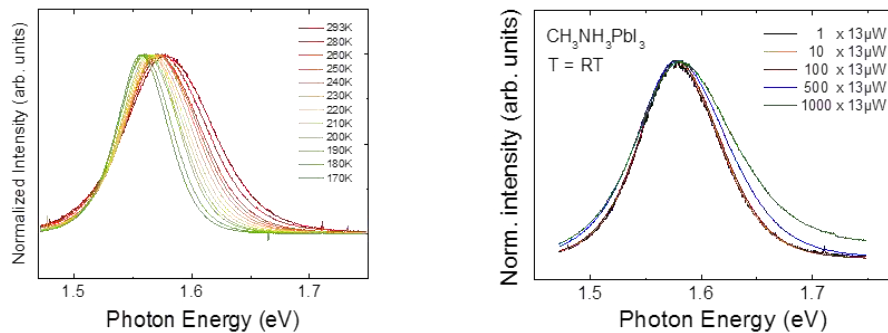


Abb. 5: PL einer MAPbI₃-Schicht (auf Glas, mit PMMA-Schutzschicht) des Projektpartners MDO. Links: Anregungsabhängigkeit des PL-Spektrums. Rechts: Temperaturabhängigkeit bei schwacher Anregung.

Allerdings zeigen spektroskopische Transportmessungen des Projektpartners MHA, dass trotzdem hohe Ladungsträger-Beweglichkeiten erreicht werden, so dass offenbar eine ausreichende Kopplung der lokalisierten Zustände für einen effizienten Transport vorhanden ist.

Physikalische Natur der optischen Übergänge im Perowskit-Absorber

Um die physikalische Natur der optischen Übergänge in Emission bzw. Absorption aufzuklären, wurden an Perowskit-Schichten bzw. semitransparenten Solarzellen von ZSW und MDO temperaturabhängige Absorptionsspektren vermessen und analysiert. Des Weiteren wurde die bereits für CIGS-Absorber vorhandene Elektroreflektanz (ER) auf Perowskite übertragen und zusätzlich die Möglichkeit simultaner konventioneller und Elektroabsorptions-(EA-) Messungen geschaffen (siehe T4.1), um diese direkt korrelieren zu können [1].

Exemplarisch zeigt Abb. 6 Absorptions- und dazu simultan aufgenommene EA-Spektren einer MAPbI₃-Solarzelle des ZSW, die mit einer Kramers–Kronig-basierten Transformation in peakförmige Modulus-Spektren⁶ konvertiert wurden. Nahe der Bandkante erkennt man insbesondere für den hier dargestellten Fall von MAPbI₃, aber auch für Mischsysteme, in die Cs und Formamidinium (FA) eingebracht wurde (siehe unten), eine deutliche Überhöhung der Absorption. Sie tritt besonders bei niedrigen T stark hervor, bleibt jedoch selbst bis Raumtemperatur erkennbar. Dies weist auf die wichtige Rolle exzitonischer Effekte im Perowskit-Materialsystem hin, d. h. die Bildung gebundener Elektron–Loch-Paare, deren Bindungsenergie im Vergleich zu thermischen Energien bei Raumtemperatur nicht vernachlässigbar ist.

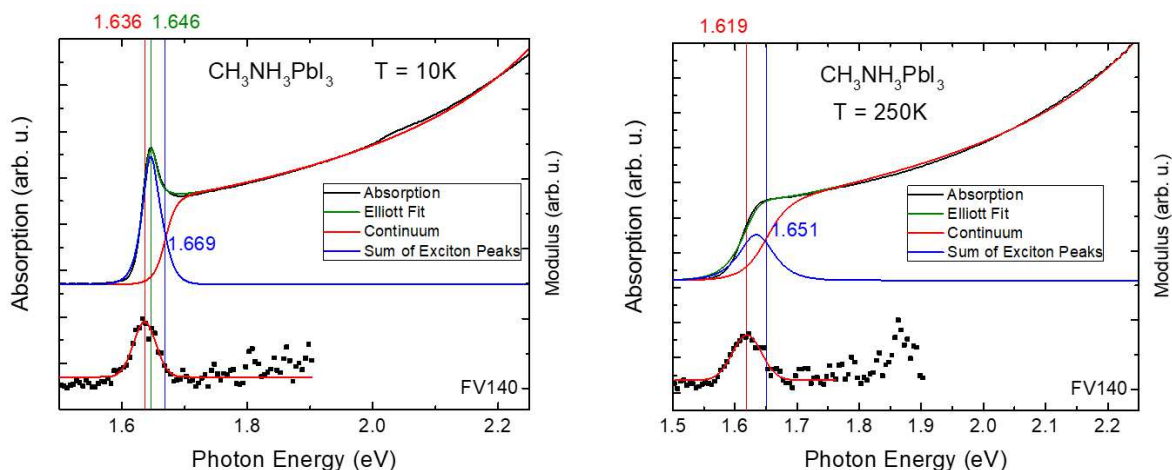


Abb. 6: Vergleich zwischen Absorptions- und EA-Messungen für eine semitransparente MAPbI₃-Solarzelle des Projektpartners ZSW bei T = 10 K (links) und T = 250 K (rechts). Oben sind jeweils das gemessene Absorptionsspektrum (schwarz) und der zugehörige Elliott-Fit (grün) gezeigt (bzw. dessen exzitoner (blau) und Kontinuumanteil (rot)). Unten sind vergleichend die EA-Spektren gegenübergestellt, die zu peakförmigen Modulus-Spektren konvertiert wurden.

In Abb. 6 ist gut zu erkennen, dass sowohl bei tiefen Temperaturen (T = 10 K, links) als auch nahe Raumtemperatur (T = 250 K, rechts) die mittels EA gemessene Resonanz mit dem exzitonen Übergang im Absorptionsspektrum übereinstimmt. Daraus kann gefolgert werden, dass EA (und analog ER) im Wesentlichen den *exzitonen* Übergang detektiert, während Band-Band-Übergänge stark unterdrückt werden (u. a. aufgrund einer kleineren Oszillatorstärke und Unterschieden in der Elektromodulation für gebundene und freie Zustände). Dies wird auch durch Linienformanalysen der Absorptions-, EA- und ER-Spektren bestätigt. **Somit ist der fundamentale Übergang in den Perowskit-Absorbern eindeutig exzitoner Natur.** Aufgrund dieser Tatsache wurde der Einfluss exzitoner Effekte auf die optischen Eigenschaften des Perowskit-Absorbers bzw. die daraus resultierende Leistungsfähigkeit entsprechender Solarzellen im Rahmen des Projekts intensiv untersucht.

Exzitonen Effekte im Perowskit-Absorber

Zunächst ergibt sich ein deutlicher Einfluss auf die Lichtabsorption in der Perowskitschicht selbst, wie in Abb. 7 am Beispiel einer MAPbI₃-Probe des Projektpartners ZSW (schwarze Datenpunkte) dargestellt [12]. Letztere lässt sich sowohl bei niedrigen als auch hohen Temperaturen hervorragend mit einem verallgemeinerten Elliott-Modell⁷ beschreiben (rote Kurven), das um Verbreiterungseffekte und den Einfluss nichtparabolischer Band-Dispersion erweitert wurde.⁵

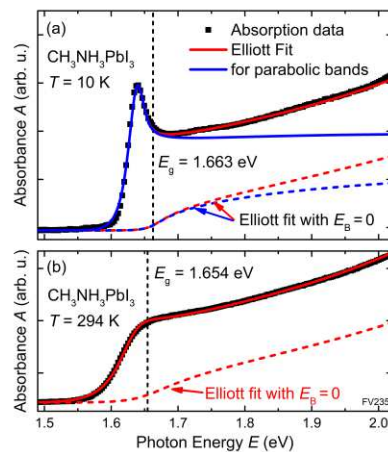


Abb. 7: Absorptionsspektren bei (a) $T = 10\text{ K}$ und (b) Raumtemperatur einer semitransparenten MAPbI_3 -Solarzelle des Projektpartners ZSW. Die roten durchgezogenen Linien sind Elliott-Fits der Messdaten zur Bestimmung der Bandlücke E_g und Exziton-Bindungsenergie E_B . Bei den gestrichelten Kurven wurde die Exziton-Bindungsenergie künstlich auf null gesetzt. Bei Vernachlässigung von Band-Nichtparabolizitäten ergeben sich die blauen Kurven.

Wie bereits erwähnt, ist besonders bei tiefen Temperaturen (a) eine deutliche exzitonische Resonanz an der Bandkante zu erkennen. Diese verschwindet zwar bei Raumtemperatur (b) fast vollständig durch thermische Dissoziation der Exzitonen, trotzdem ergibt sich aber aufgrund der anziehenden Wechselwirkung zwischen Elektronen und Löchern eine deutliche Erhöhung der Absorption (Sommerfeld-Enhancement) im Vergleich zu einem hypothetischen Material mit verschwindender Exziton-Bindungsenergie (rote gestrichelte Elliott-Kurven), die durch die Nichtparabolizität der Bänder noch weiter verstärkt wird. Somit wird die erforderliche Schichtdicke des Absorbers reduziert, was vorteilhaft für das Design der Solarzellen ist.

Aus der Anpassung der experimentellen Absorptionsspektren mithilfe des verallgemeinerten Elliott-Modells konnten direkt die Beiträge gebundener Exzitonen (blau in Abb. 6) bzw. freier Kontinuumszustände (rot) aus den Messdaten extrahiert und so insbesondere die Exziton-Bindungsenergien E_B für verschiedene Perowskit-Modifikationen bestimmt werden. E_B ist von großer Bedeutung für die Anwendung des Materials als Solarzellenabsorber, da eine zu starke Bindung die Ladungsträgertrennung und damit die Funktion der Bauelemente beeinträchtigen kann. Für erste Abschätzungen der Exziton-Bindungsenergien wurden die Temperaturabhängigkeit der PL-Halbwertsbreite bei niedriger Anregungsleistung (Abb. 5, rechts) bzw. die T-abhängige PL-Intensität analysiert. Es zeigte sich jedoch, dass eine Bestimmung der Bindungsenergien über Elliott-Fits an die gemessenen Absorptionsspektren zu deutlich genaueren Werten führt. Aufgrund der hohen Zuverlässigkeit dieser Methode konnte auch auf die im Projektplan optional vorgesehenen aber sehr aufwändigen Magneto-Absorptionsmessungen verzichtet werden (siehe T4.1).

Zunächst wurde der Ansatz erfolgreich zur Bestimmung der temperaturabhängigen Exziton-Bindungsenergien für das Referenz-System $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ im gesamten Zusammensetzungsbereich $x = 0-1$ eingesetzt. Die Ergebnisse zeigt Abb. 8. (Genauere Analysen für das reine Iodid bzw. Bromid sind in Abb. 9 dargestellt.)

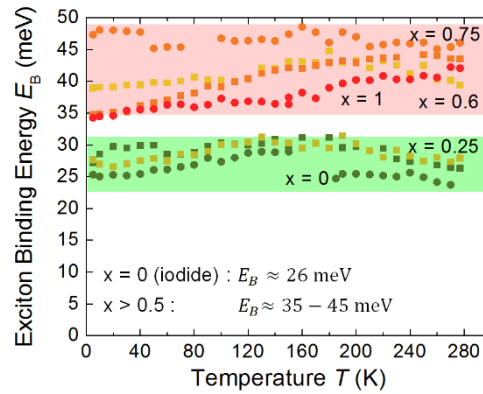


Abb. 8: Temperaturabhängige Exziton-Bindungsenergie in $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ im gesamten Kompositionsbereich $x = 0-1$, bestimmt aus theoretischen Anpassungen an Absorptionsspektren mithilfe des verallgemeinerten Elliott-Modells.

Man erkennt, dass sich bei festgelegter Komposition über den gesamten Temperaturbereich konsistente Werte für E_B ergeben, trotz starker Variation der Absorptionsspektren selbst. Dies belegt noch einmal die hohe Zuverlässigkeit des Verfahrens. Wie Abb. 8 erkennen lässt, nimmt die Exziton-Bindungsenergie mit steigendem Brom-Gehalt zu. Hierbei werden thermische Energien bei Raumtemperatur (ca. 25 meV) teilweise deutlich überschritten. **Im Hinblick auf eine effektive Ladungsträger-Trennung ist somit ein geringer Br-Gehalt vorteilhaft zur Realisierung effizienter Bauelemente.** Da dies auch in Bezug auf die Stabilität der Solarzellen gilt (siehe T4.4), könnte es deshalb künftig vorteilhaft sein, nach alternativen Möglichkeiten zum I-Br-System zu suchen, um eine Bandlücken-Abstimmung des Perowskit-Absorbers bei Tandem-Strukturen zu realisieren.

Einfluss von Cs und FA auf die Absorber-Eigenschaften

Im weiteren Projektverlauf erfolgte eine Ausweitung der spektroskopischen Untersuchungen auf andere Perowskit-Varianten, um durch vergleichende Studien zur Auswahl der vielversprechendsten Modifikation für den Einsatz in Einzel- und Tandemzellen beizutragen. Von besonderem Interesse war hierbei die Frage, wie sich der aktuell intensiv untersuchte Einbau von Formamidinium (FA) und Cs auf die elektronischen und exzitonischen Eigenschaften sowie die Phaseneigenschaften der Perowskit-Absorber auswirkt [3]. Zur Analyse der Exziton-Bindungsenergien wurden analog zum $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ -System Elliott-Fits an gemessene Absorbanz-Spektren eingesetzt. Die entsprechenden Ergebnisse sind in Abb. 9 dargestellt.

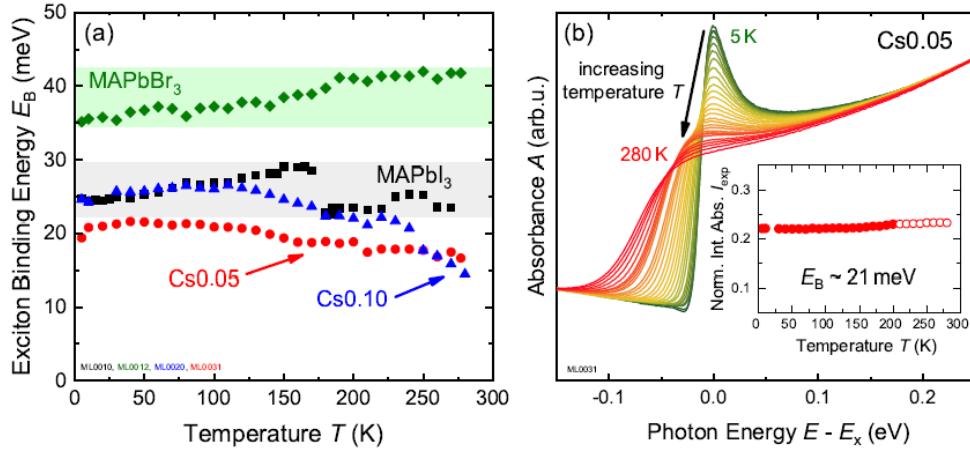


Abb. 9: (a) Aus Absorbanz-Spektren mittels Elliott-Fits bestimmte temperaturabhängige Exziton-Bindungsenergien E_B für MAPbI₃, MAPbBr₃ sowie Cs_{0.05}(FA_{0.83}MA_{0.17})_{0.95}Pb(I_{0.83}Br_{0.17})₃ (Cs0.05) und Cs_{0.1}FA_{0.765}MA_{0.135}Pb(I_{0.765}Br_{0.235})₃ (Cs0.10). Die Proben wurden vom Projektpartner MDO zur Verfügung gestellt. (b) Normierte Absorbanz-Spektren der Cs0.05-Probe, verschoben entsprechend der energetischen Position des exzitonischen Peaks E_x . Die Spektren wurden über den ganzen sichtbaren Energiebereich integriert, um E_B über die „f-Summen-Regel“ zu bestimmen. Nebenbild: Integrierte normierte Absorbanz I_{exp} . Sie ist entsprechend der theoretischen Erwartung i. W. konstant. (Bei den offenen Datenpunkten wurde E_x linear extrapoliert.) Aus [3].

Trotz der beträchtlichen chemischen Komplexität des Materials ergeben sich Tieftemperatur-Spektren mit scharfer, wohldefinierter Absorptionskante und deutlich erkennbarer exzitonischer Resonanz, woraus auf eine gute Kristall- bzw. elektronische Qualität geschlossen werden kann, die der des Referenz-Materials MAPb(I_{1-x}Br_x)₃ entspricht. Durch verallgemeinerte Elliott-Anpassungen der Spektren konnten entsprechend sowohl die Bandlücken (siehe z. B. Abb. 11, links) als auch die Exziton-Bindungsenergien als Funktion der Temperatur bestimmt und mit den Werten für Cs- bzw. FA-freie Materialien verglichen werden. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengefasst.

Tab. 1: Exziton-Bindungsenergien E_B für MAPbI₃, MAPbBr₃ sowie Cs_{0.05}(FA_{0.83}MA_{0.17})_{0.95}Pb(I_{0.83}Br_{0.17})₃ (Cs0.05) und Cs_{0.1}FA_{0.765}MA_{0.135}Pb(I_{0.765}Br_{0.235})₃ (Cs0.10). Die Werte bei $T = 10$ K und 150 K wurden mittels Elliott-Fits der Absorbanz-Spektren ermittelt, für Temperaturen > 150 K kam die „f-Summen-Regel“ zur Anwendung. Aus [3].

Temp.	Cs0.05	Cs0.10	MAPbI ₃	MAPbBr ₃
10 K	21 meV	24 meV	24 meV	36 meV
150 K	19 meV	25 meV	29 meV	38 meV
> 150 K	24 meV	20 meV	32 meV	41 meV

Wie man erkennt, lässt sich die Exziton-Bindungsenergie bei tiefen Temperaturen durch Einbringen von Cs und FA in den Absorber weiter absenken. Dabei ist allerdings zu bemerken, dass die Bindungsenergien teilweise eine signifikante Temperaturabhängigkeit aufweisen. So ergibt sich z. B. bei reinem MAPbI₃ eine sprunghafte Änderung beim Übergang von der orthorhombischen zur tetragonalen Kristallphase. Es stellt sich deshalb die Frage, wie groß die Exziton-Bindungsenergien für den technologisch interessanten Fall nahe Raumtemperatur sind. Die Anwendung des Elliott-Fit-Verfahrens liefert hier nur äußerst

ungenauere Werte, da in den Absorptionsspektren keine explizite exzitonische Resonanz mehr sichtbar ist (siehe rote Kurven in Abb. 9 (b)). Zur Analyse der Spektren wurde deshalb für $T > 150 \text{ °C}$ die so genannte „f-Summen-Regel“ verwendet.⁹ Sie beruht darauf, dass die Oszillator-Stärke eines optischen Übergangs und die Steigung des Kontinuumsbeitrags unabhängig von der temperaturabhängigen Verbreiterung sind. Die integrierte normierte Absorbance I_{exp} des exzitonischen Peaks (und eines Teils des Kontinuums) ist deshalb eine Funktion, die nur von der Exziton-Bindungsenergie und der näherungsweise konstanten Nichtparabolizität der Bänder abhängt (siehe Nebenbild in Abb. 9 (b)). Die auf diese Weise ermittelten Bindungsenergien sind gemeinsam mit den Tieftemperaturwerten aus der Elliott-Fit-Methode in Tab. 1 zusammengefasst. Wie festgestellt werden kann, ist auch bei Raumtemperatur die Exziton-Bindungsenergie der Cs- und FA-haltigen Proben eindeutig erniedrigt und kleiner als die aller anderen untersuchten Materialien.

Die Tatsache, dass sich die gefundenen Exziton-Bindungsenergien im Idealfall im Bereich thermischer Energien bei Raumtemperatur bewegen, lässt erwarten, dass eine ausreichende Dissoziation / Ladungsträger-Separation in den Solarzellen trotz der teilweisen Bildung gebundener Elektron–Loch-Paare möglich sein sollte. Trotzdem stellt sich die Frage, inwieweit die Entstehung von Exzitonen sich negativ auf die Leistungsfähigkeit der Solarzellen auswirken kann, auch wenn durch die Absorption des Sonnenlichts zunächst vorrangig freie Elektron–Loch-Paare erzeugt werden.

Um diesen Aspekt genauer zu untersuchen, wurden **in Erweiterung des ursprünglichen Projektplans vergleichende simultane Absorbanz- und Fotostrom-Messungen** an semitransparenten MAPbI_3 - und $(\text{Cs,FA,MA})\text{Pb}(\text{Br,I})_3$ -Proben im Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und $T = 10 \text{ K}$ durchgeführt. Im ersteren Fall bestätigten die Fotostrom- / externen Quanteneffizienz- (EQE-) Messungen wie erwartet, dass eine ausreichende Ladungsträger-Separation stattfindet, um einen effizienten Betrieb der Solarzellen zu gewährleisten. Bei tiefen Temperaturen wäre dagegen ein potentiell negativer Einfluss exzitonischer Effekte besonders ausgeprägt zu erwarten, da eine thermische Dissoziation der Exzitonen unterbunden wird. Beispiele entsprechender Spektren für semitransparente MAPbI_3 - und $(\text{Cs,FA,MA})\text{Pb}(\text{Br,I})_3$ -Solarzellen bei $T = 10 \text{ K}$ zeigt Abb. 10.

Wie man erkennt, entsteht in beiden Fällen selbst für Photonenenergien resonant zu *gebundenen* Elektron–Loch-Zuständen (im Bereich der exzitonischen Überhöhung der Absorption an der Bandkante) ein signifikanter Fotostrom. Daraus lässt sich schließen, dass auch bei tiefen Temperaturen eine (nichtthermische) Dissoziation der Exzitonen stattfinden kann (evt. durch Ladungsträger-Separation an Materialgrenzflächen). Allerdings spiegelt sich die peakförmig gesteigerte exzitonische Absorption an der Bandkante nicht oder kaum im Fotostrom wider. Bei gleich hoher Absorption (gepunktete Linien in Abb. 10) ist entsprechend der Beitrag von Kontinuumszuständen (also ungebundenen Elektron–Loch-Paaren) zum Fotostrom deutlich größer als der der gebundenen Zustände.

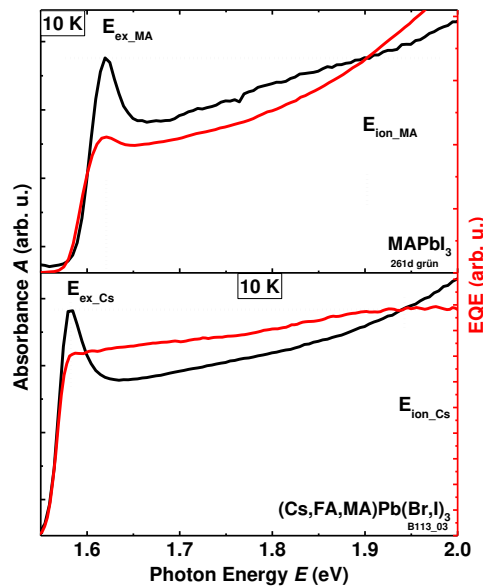


Abb. 10: Vergleichende Absorbanz- (schwarz) und Fotostrom- / Externe-Quanteneffizienz- (EQE-) Messungen (rot) an einer semitransparenten MAPbI₃- bzw. (Cs,FA,MA)Pb(Br,I)₃-Solarzelle bei T = 10 K.

Zusammenfassend kann hieraus geschlossen werden, dass die Bildung von Exzitonen bei tiefen Temperaturen die Ladungsträger-Separation teilweise, allerdings nur in sehr begrenztem Umfang und auch vorrangig im Bereich der resonanten Anregung gebundener Elektron-Loch-Paare, hemmt. Bei Raumtemperatur sind die Exziton-Bindungsenergien bei geeigneten Perowskit-Varianten ausreichend gering, um eine effiziente Trennung der Ladungsträger zu ermöglichen. Hierbei hat sich (Cs,FA,MA)Pb(Br,I)₃ mit Bindungsenergien noch kleiner als bei MAPbI₃ als vielversprechendste Modifikation herausgestellt.

Als weiteren Aspekt des Cs-Einbaus wurde auch dessen Auswirkung auf das Auftreten von Phasenübergängen mittels Absorptionsspektroskopie untersucht. Wie Abb. 11 (links) zeigt, treten für reines MAPbI₃ und MAPbBr₃ ein Sprung bzw. eine Schulter in der temperaturabhängigen Bandlücke auf, die mit einem Phasenübergang des Materials von orthorhombisch zu tetragonal korreliert sind.

Interessanterweise tritt bei Proben, in die Cs und FA eingebracht wurden, dieser Effekt nicht auf (Abb. 11 (b), blaue und rote Datenpunkte). Es war daher naheliegend zu vermuten, dass der Phasenübergang in diesen Materialien unterdrückt wird. Zur Bestätigung dieser Hypothese wurden temperaturabhängige Röntgenbeugungsmessungen in Kollaboration mit dem Projektpartner MDO durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abb. 11 (rechts) dargestellt. Abgesehen von der erwarteten Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstanten tritt keine phasenübergangsbezogene Änderung der beobachteten Reflexe auf, im Gegensatz zu vergleichenden Untersuchungen an MAPbI₃ und MAPbBr₃ (nicht gezeigt). Daraus folgt eindeutig und direkt, dass der Phasenübergang durch den Einbau von Cs und FA tatsächlich unterdrückt und die Kristallstruktur stabilisiert wird.

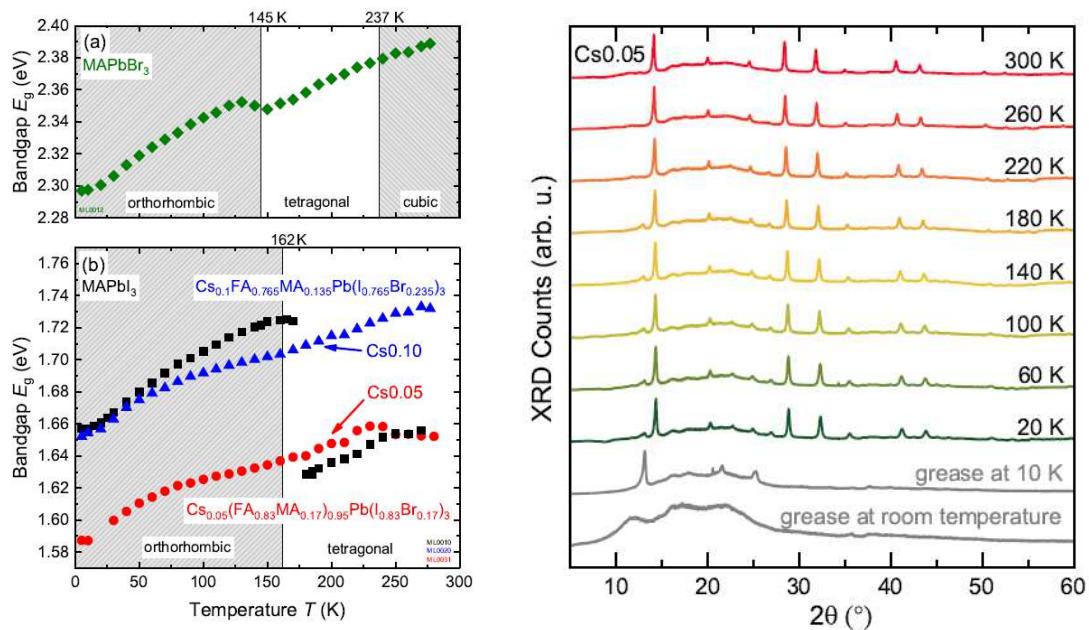


Abb. 11: Links: Temperaturabhängigkeit der Bandlücken von (a) MAPbBr_3 sowie (b) MAPbI_3 , $\text{Cs}_{0.05}(\text{FA}_{0.83}\text{MA}_{0.17})_{0.95}\text{Pb}(\text{I}_{0.83}\text{Br}_{0.17})_3$ ($\text{Cs}_{0.05}$) und $\text{Cs}_{0.1}\text{FA}_{0.765}\text{MA}_{0.135}\text{Pb}(\text{I}_{0.765}\text{Br}_{0.235})_3$ ($\text{Cs}_{0.10}$), bestimmt aus Elliott-Fits von Absorbanz-Spektren. Rechts: Temperaturabhängige Röntgenbeugungsmessungen der Probe $\text{Cs}_{0.05}$. Modifiziert aus [3].

Zusammenfassend bleibt festzustellen, dass das Einbringen von Cs und FA in den Absorber nicht nur zu einer Verringerung der Exziton-Bindungsenergie und damit zu einer effizienten Ladungsträger-Trennung in den Solarzellen führt, sondern auch die Stabilität des Materials verbessert. Damit konnte dieses Mischsystem als vielversprechendste Modifikation identifiziert und somit der Meilenstein M4.3 (*Vergleichende Studie zu verschiedenen Perowskit-Modifikationen: Bandstruktur, optische Rekombinationskanäle, Unordnungs- & exzitonische Effekte.*) erfolgreich erfüllt werden.

Die zentralen Ergebnisse von T4.3 wurden u. a. als *Featured Article* bei *Applied Physics Letters* [1] und in *APL Materials* [3] publiziert, außerdem auf diversen Tagungen dargestellt [4–7,10–13,21]. Zusätzlich wurden sie im Rahmen von Pressemitteilungen [P2–P4] der Öffentlichkeit zugänglich gemacht und zur Präsentation auf der Scilight-Website des American Institute of Physics (AIP) ausgewählt [P1]. Damit wurde das Teilpaket erfolgreich abgeschlossen.

Teilpaket T4.4 (M6–M42):

Perowskit- und Tandem-Solarzellen: Bauelement-Eigenschaften & dominante Verlustmechanismen

Dieses Teilpaket widmete sich der Untersuchung der Bauelement-Eigenschaften von Perowskit-Solarzellen und hierbei insbesondere der Analyse von transienten, Hysterese- und Stabilitätseffekten, die die Leistungsfähigkeit der Zellen reduzieren können. (Die Resultate zu den Bauelement-Eigenschaften von CIGS-Solarzellen werden in T4.5 dargestellt.)

Hysteresis-Effekte und Fotostrom-Transienten

In der Anfangsphase des Vorhabens wurden zunächst konventionelle temperaturabhängige Strom–Spannungs- (T–I–V-) Kennlinien von verschiedenen Perowskit-Solarzellen des Projektpartners MDO mit variablen Scanparametern (Spannungs- / Strombereich, Geschwindigkeit, Richtung) aufgenommen und analysiert. Ein Beispiel hierzu zeigt Abb. 12.

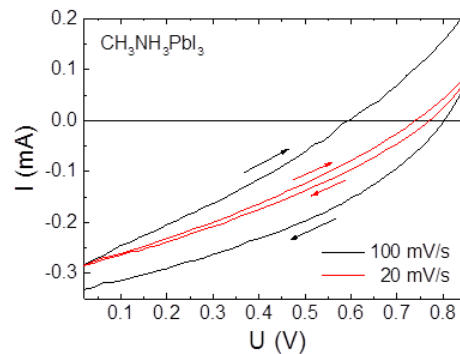


Abb. 12: Strom–Spannungskennlinien einer MAPbI_3 -Solarzelle bei Raumtemperatur. Abhängig von der Scan-Geschwindigkeit zeigt sich ein mehr oder weniger stark ausgeprägtes Hysterese-Verhalten.

Für viele Proben (aber in deutlich geringerem Maß für Solarzellen mit invertierter Struktur) konnte hierbei ein ausgeprägtes Hysterese-Verhalten beobachtet werden. Aus der tendenziellen Abnahme des Effekts mit steigender Temperatur sowie seiner Abhängigkeit von der Scan-Rate ergab sich die Annahme, dass die Hysterese auf Prozesse mit langen Zeitkonstanten zurückzuführen ist, die thermisch aktiviert sind.

Um ein detaillierteres Verständnis dieser Vorgänge zu erlangen, wurden im nächsten Schritt Fotostrom-Transienten bei stufenweiser Variation der Spannung während der Aufnahme der Kennlinie analysiert. Abb. 13 (links) zeigt als Beispiel hierfür die Messung einer $(\text{Rb,Cs,FA,MA})\text{Pb}(\text{I,Br})_3$ -Solarzelle des Projektpartners MDO. Bei jeder Spannungsänderung kommt es zu einer komplexen Dynamik mit einem „Überschießen“ des Stroms, und es ergeben sich Transienten, die ein multi- bzw. gestreckt exponentielles Verhalten aufweisen. Zur vereinfachenden Beschreibung des Verlaufs kann dieser in eine schnelle und eine langsame exponentielle Komponente zerlegt werden (Abb. 13, rechts).

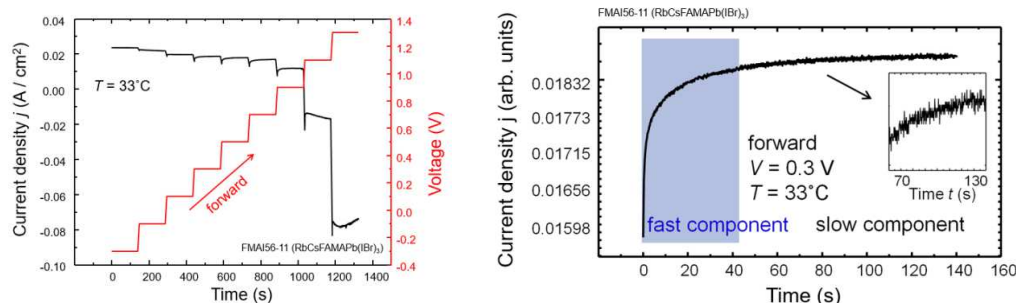


Abb. 13: Links: Fotostrom-Transienten für eine $(\text{Rb,Cs,FA,MA})\text{Pb}(\text{I,Br})_3$ -Solarzelle des Projektpartners MDO bei stufenweiser Variation der angelegten Spannung. Rechts: Ausschnitt in logarithmischer Auftragung. Der sich ergebende multi- / gestreckt exponentielle Verlauf kann vereinfachend durch eine schnelle und eine langsame Komponente beschrieben werden.

Die Temperaturabhängigkeit der Transienten zeigt beispielhaft Abb. 14 (links).

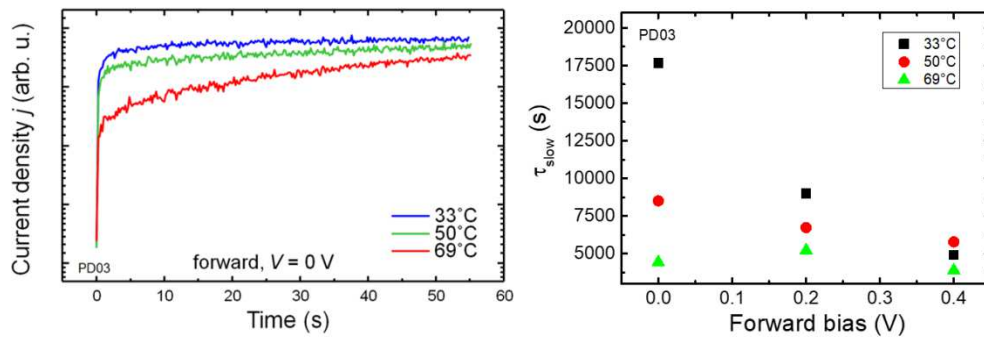


Abb. 14: Links: Temperaturabhängigkeit der Fotostrom-Transienten für eine Perowskit-Solarzelle des Projektpartners MDO mit invertierter Struktur (siehe Abb. 15). Rechts: Abhängigkeit der langsamen Komponente der Transienten von einer angelegten Vorwärtsspannung bei verschiedenen Temperaturen.

Die Zeitkonstanten der langsamen Komponente sind generell sehr hoch, sinken aber mit steigender Temperatur, was die abnehmende Hysterese erklärt. Mit zunehmender Vorwärtsspannung nimmt die Zerfallszeit ebenfalls ab. **Insgesamt bestätigen diese Ergebnisse, dass der Hysterese ein thermisch aktivierter Prozess zugrunde liegt. Dieser wird aufgrund der langen Zeitkonstanten sowie des Einflusses des Feldes in der Solarzelle der Ionenmigration zugeschrieben.** Hierbei zeigt sich, dass den verwendeten Kontakten bzw. der eingesetzten Solarzellenarchitektur erwartungsgemäß große Bedeutung zukommt. Dies wird exemplarisch anhand vergleichender Messungen an zwei Solarzellen des Projektpartners MDO mit Standard- und invertierter Struktur (Abb. 15) deutlich.

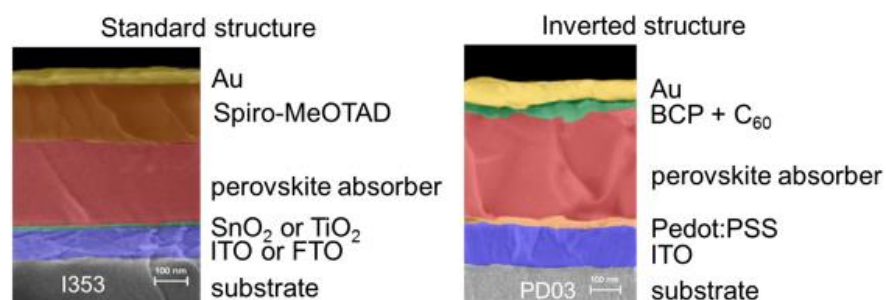


Abb. 15: Solarzellen-Architekturen des Projektpartners MDO mit Standard- (links) und invertierter Struktur (rechts).

Wie Abb. 16 (links) zeigt, führt die Verwendung eines invertierten Solarzellen-Aufbaus zu deutlich kleineren Zeitkonstanten in den Fotostrom-Transienten, die eine geringere Hysterese implizieren.

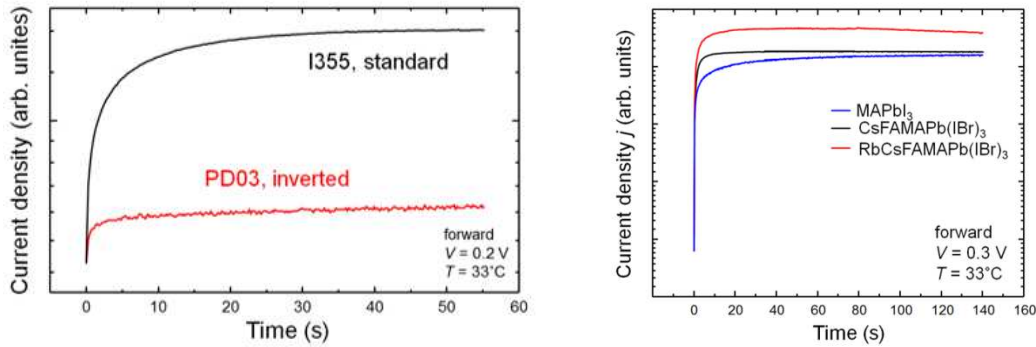


Abb. 16: Auswirkung verschiedener Struktur-Parameter von Perowskit-Solarzellen des Projektpartners MDO auf die Fotostrom-Transienten. Links: Einfluss der Solarzellenarchitektur (schwarz: Standard, rot, invertiert, siehe Abb. 15). Die invertierte Struktur zeigt schnellere Transienten und daher auch eine verringerte Hysterese. Rechts: Vergleich der Transienten von Solarzellen mit einfachen MAPbI₃-Absorbieren und Zellen, in die Cs und FA bzw. zusätzlich Rb eingebracht wurde.

Entsprechend konnten im Verlauf des Projekts durch die Verwendung optimierter Transportschichten bzw. Zellarchitekturen Hysterese-Effekte deutlich reduziert werden.

Entscheidenden Einfluss auf das Verhalten der Solarzellen hat aber auch die chemische Zusammensetzung des Absorbers, wie vergleichende Messungen ergaben. Dies ist der Tatsache geschuldet, dass die Hysterese-Effekte in engem Zusammenhang mit Ionenmigrationseffekten stehen. Abb. 16 (rechts) zeigt Fotostrom-Transienten von Bauelementen mit MAPbI₃-Absorber sowie Zellen, in deren Absorber zusätzlich FA, Cs und Rb eingebracht wurde. Wie man deutlich erkennt, ergibt sich bei Solarzellen mit FA und Cs ein deutlich schnellerer Abfall der Transienten, der sich entsprechend auch in einem verringerten Hysterese-Verhalten manifestiert. Eine weitere Verbesserung lässt sich durch Zugabe von Rb erreichen. In beiden Fällen wird zusätzlich eine Erhöhung der Leerlaufspannung und des Kurzschluss-Stroms der Bauelemente erzielt (nicht gezeigt).

Zusammenfassend ergibt sich aus den durchgeführten Untersuchungen, dass sowohl die Architektur der Perowskit-Solarzellen (Standard / invertiert, verwendete Transportschichten) als auch die Wahl des Absorber-Materials selbst das Auftreten von transienten und Hysterese-Effekten stark beeinflussen. Durch die Verwendung invertierter Strukturen lassen sich letztere deutlich reduzieren. Kombiniert mit dem Einsatz von stabileren Absorbieren aus Cs- und FA- (sowie evt. Rb-) haltigen Perowskiten lässt sich das Problem sogar nahezu vollständig eliminieren, wie die Ergebnisse der Projektpartner MDO und ZSW eindrucksvoll demonstrieren. Damit konnte dieses gemischte Kation-System auch im Hinblick auf die Minimierung von Hysterese-Effekten als die geeignetste Perowskit-Variante bestätigt werden.

Elektroreflektanz-Messungen (ER) an Perowskit-Solarzellen

Wie bereits in T4.1 erwähnt, wurde in Erweiterung des Projektplans die bereits erfolgreich für CIGS-Absorber verwendete Elektroreflektanz (ER)⁵ auf Perowskit-Solarzellen übertragen. Bei dieser Technik wird durch Anlegen einer periodischen Spannung an die Solarzelle der Brechungsindex des Absorbers moduliert, was zu einer scharfen Resonanz in der relativen

Änderung der gemessenen Reflektivität $\Delta R / R$ an der Bandkante führt. Auf diese Weise können u. a. selbst kleinste Bandlückenvariationen durch reversible oder irreversible strukturelle Änderungen in den Zellen detektiert werden, was insbesondere für die unten dargestellten Stabilitätsuntersuchungen ausgenutzt wird.

Bei den ersten Untersuchungen zeigte sich, dass zur **Messung der ER-Spektren in Perowskiten oftmals eine Detektion von $\Delta R / R$ bei der zweiten Harmonischen 2ω** (d. h. der doppelten Modulationsfrequenz ω) vorteilhaft ist, da dies zu besseren und stabileren Ergebnissen führt. Das Auftauchen eines 2ω -Signals erklärt sich aus der Tatsache, dass das Mess-Signal proportional zum Quadrat des elektrischen Feldes $F_0 + F_{AC} \cos \omega t$ ist, das sich aus einem bereits in der Struktur vorhandenen eingebauten Feld F_0 (durch Bandverbiegungen) und dem extern angelegten modulierenden Feld $F_{AC} \cos \omega t$ zusammensetzt. Damit folgt:

$$\frac{\Delta R}{R} \sim \left\{ \frac{1}{2} F_{AC}^2 [1 + \cos 2\omega t] + 2F_{AC}F_0 \cos \omega t + F_0^2 \right\} \quad (1)$$

Interessanterweise wird das 2ω -Signal ausschließlich vom externen modulierenden Feld F_{AC} bestimmt, während das ω -Signal zusätzlich vom eingebauten Feld F_0 abhängt, das sich u. U. durch äußere Einwirkungen (angelegte Spannung, Beleuchtung, chemische Reaktionen) ändern kann. **Dies erklärt einerseits die oft bessere Stabilität der 2ω -Spektren, die deshalb meistens analysiert werden.** Gleichzeitig ergibt sich aus obiger Gleichung aber auch die grundsätzliche **Möglichkeit, durch simultane Messung des ω - und 2ω -Signals das eingebaute Feld in der Solarzelle zerstörungsfrei mittels ER zu bestimmen.** Die Entwicklung dieses neuartigen Ansatzes und seine Anwendung sowohl auf Perowskit- als auch CIGS-Solarzellen wurden vorrangig in der Endphase des Vorhabens betrieben und sollen auch in künftigen Projekten weiter fortgesetzt werden. Innerhalb des aktuellen Vorhabens konnten mithilfe eines entsprechend modifizierten ER-Aufbaus bereits erste Testmessungen und Analysen zur Verifikation des Verfahrens durchgeführt werden.

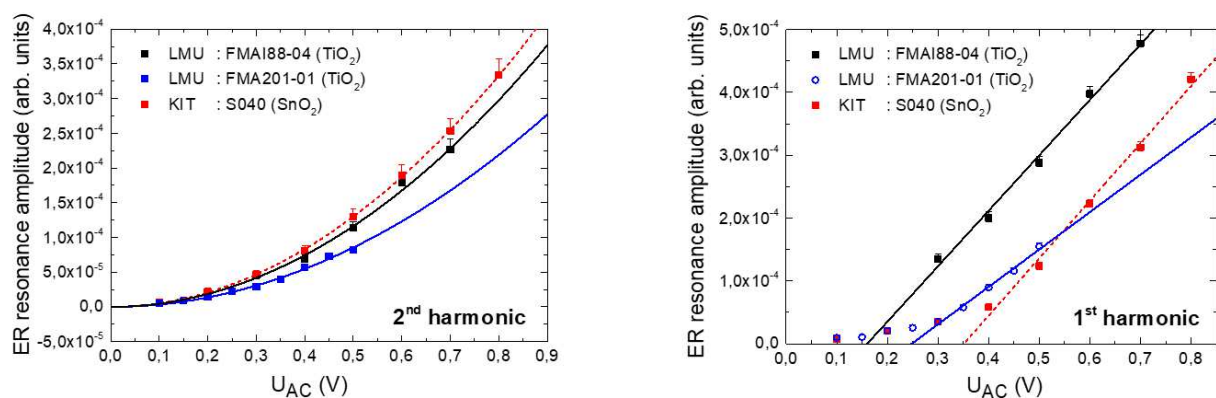


Abb. 17: Amplitude der ER-Resonanz an der Absorber-Bandkante von drei verschiedenen MAPbI₃-Solarzellen des Projektpartners MDO bzw. des KIT als Funktion der angelegten Modulationsspannung. Die 1. (rechts) und 2. Harmonische (links) des $\Delta R/R$ -Signals wurden simultan mit zwei Lock-In-Verstärkern gemessen.

Abb. 17 zeigt beispielhaft Resultate zu MAPbI₃-Zellen von MDO sowie einer KIT-intern hergestellten Probe. Wie theoretisch erwartet, skaliert die Amplitude des ER-Signals bei Detektion der 2. Harmonischen (links) mit dem Quadrat der angelegten Spannung (d. h. des modulierenden Feldes). Für die 1. Harmonische (rechts) wird ebenfalls erwartungsgemäß ein linearer Zusammenhang beobachtet, wobei allerdings ein Versatz auftritt, der offenbar in Zusammenhang mit einer Potential-Barriere an einer der Grenzflächen steht.

Vergleichende Untersuchungen an Cs- und Rb-haltigen Zellen des Projektpartners MDO legen nahe, dass der beobachtete Versatz von der Qualität und Zusammensetzung des Absorbers abhängt, was konsistent mit der Annahme einer Potentialbarriere wäre. Jedoch ist für eine quantitative Analyse die Anpassung der Messdaten mit einem theoretischen numerischen Modell erforderlich. Letzteres konnte für CIGS-Solarzellen bereits weitestgehend realisiert und mindestens qualitativ verifiziert werden (siehe T4.5). Bei Perowskit-Zellen ist eine entsprechende Simulation zwar grundsätzlich ebenfalls möglich, es steht in der Literatur aber leider derzeit noch keine ausreichend zuverlässige Datenbasis der benötigten Materialparameter für die numerische Modellierung der Strukturen zur Verfügung. Darüber hinaus treten bei den angelegten Spannungen Instabilitäten in den Zellen auf (siehe nächster Abschnitt), die eine zuverlässige Analyse erschweren. Das dargestellte Verfahren soll deshalb im Rahmen künftiger Projekte zunächst für das technologisch reifere CIGS-Materialsystem weiterentwickelt und anschließend auf Perowskit-Solarzellen übertragen werden.

Elektroreflektanz-Messungen (ER) zur Stabilität von Perowskit-Solarzellen

Wie bereits im letzten Abschnitt erwähnt, ermöglicht ER eine exakte Bestimmung der Absorber-Bandlücke von Perowskit-Solarzellen und damit auch die Detektion kleinster Bandlückenvariationen durch auftretende strukturelle Änderungen in den Bauelementen. Bei entsprechenden Untersuchungen zeigte sich, dass solche **Instabilitäten durch externe Einflüsse wie Lichtbestrahlung und angelegte Spannung ausgelöst und damit unter Betriebsbedingungen oder sogar bei der ER-Messung selbst in Abhängigkeit vom verwendeten Absorber-Material mehr oder weniger stark auftreten können.**

Abb. 18 (links) gibt eine beispielhafte Übersicht der beobachteten Bandlückenverschiebungen für verschiedene Absorber-Materialien im (Cs,FA,MA)Pb(I,Br)₃-System bei über einen längeren Zeitraum wiederholten ER-Untersuchungen an Luft. **Eine Änderung der Bandlücke tritt genau dann auf, wenn im Absorber ein I-Br-Mischsystem vorliegt, interessanterweise selbst bei den als relativ stabil angesehenen Cs- und FA-haltigen Perowskiten.** Es kommt zu einer Absenkung der Bandlücke, die auch mit einer Verbreiterung der ER-Resonanz (Abb. 18, rechts) einhergeht. Beides legt nahe, dass es durch die äußeren Bedingungen aufgrund von Ionenmigration zu einer **Umverteilung und teilweisen Trennung von I und Br im Absorber** kommt.

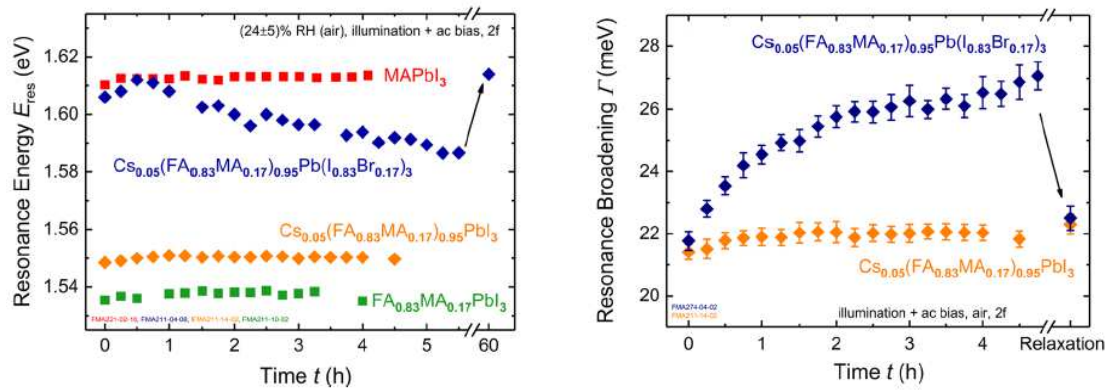


Abb. 18: Reversible Bandlückenverschiebungen (links) und Resonanzverbreiterungen (rechts) unter dem Einfluss von Beleuchtung und AC-Vorspannung während der ER-Messung für verschiedene (Cs,FA,MA)Pb(I,Br)₃-Solarzellen-Absorber. Die Proben wurden von MDO zur Verfügung gestellt. Aus [2].

Tatsächlich konnte dieser Phasensegregations-Effekt gemeinsam mit dem Projektpartner MDO in Röntgenbeugungsmessungen (XRD), bei denen der Einfluss einer AC-Vorspannung und Beleuchtung auf die Proben *in situ* analysiert wurde, direkt verifiziert werden [2]. Überraschend ist hierbei, dass es sich **weitestgehend um einen reversiblen Effekt** handelt, d. h. bei ausreichend langer Lagerung in Dunkelheit und ohne angelegte Spannung stellen sich die ursprüngliche Bandlücke und Halbwertsbreite der ER-Resonanz wieder ein (letzte Datenpunkte in Abb. 18). Auch die XRD-Analysen bestätigen diese teilweise Reversibilität der Prozesse.

Um die aus den Ionenmigrationseffekten resultierenden Änderungen im Kompositionsprofil der Solarzellen-Absorber genauer quantifizieren zu können, wurden gemeinsam mit dem ZSW Untersuchungen mittels Flugzeitmassenspektroskopie (ToF-SIMS) durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abschnitt T4.2 dargestellt und untermauern die diskutierten Resultate aus ER bzw. XRD.

Obwohl die beobachteten strukturellen Instabilitäten i. W. reversibel sind, stellt sich im Hinblick auf einen praktischen Einsatz der Bauelemente die Frage, welche Faktoren für ihr Auftreten entscheidend sind, bzw. welche Rolle die Umgebungsbedingungen dabei spielen. Es wurden hierzu zunächst ER-Messungen an (Cs,FA,MA)Pb(I,Br)₃-Solarzellen durchgeführt, bei denen die Probe unter Luft mit ca. 50 % relativer Feuchtigkeit jeweils für 4 h unterschiedlichen Kombinationen aus Beleuchtung und AC-Vorspannung ausgesetzt wurde (mit nachfolgender Relaxationszeit ohne externe Einflüsse). Die Ergebnisse sind in Abb. 19 dargestellt.

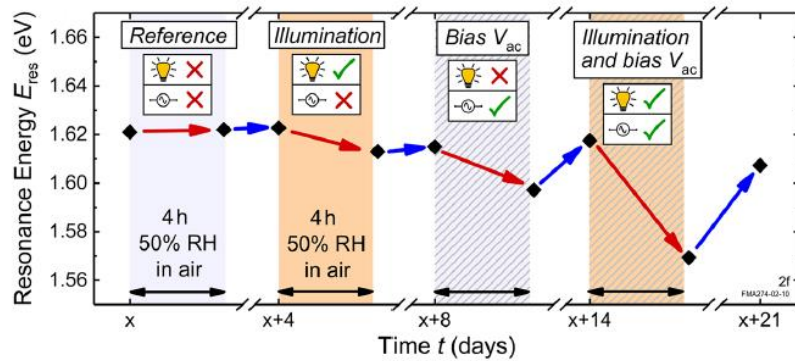


Abb. 19: ER-Messungen zum Einfluss verschiedener Kombinationen aus einer AC-Vorspannung ($\pm 0,5$ V Sinus, $f = 990$ Hz) bzw. einer Beleuchtung mit ca. einer Sonne auf die Bandlückenenergie einer $(\text{Cs,FA,MA})\text{Pb}(\text{I,Br})_3$ -Solarzelle von MDO. Aus [2].

Wie man erkennt, ist die Bandlücke ohne externe Einflüsse konstant (Referenz). Auch bei bloßer Beleuchtung treten nur kleine Effekte auf, worin die erwartete **verbesserte Stabilität von $(\text{Cs,FA,MA})\text{Pb}(\text{I,Br})_3$ gegenüber photoinduzierter Halogen-Segregation** zum Ausdruck kommt. **Für das Auftreten signifikanter Effekte ist das Anliegen einer Spannung erforderlich, die sich bei zusätzlicher Beleuchtung am stärksten auswirkt.** Dies ist konsistent mit der zugrundeliegenden Interpretation einer **(beleuchtungsunterstützten) Ionenmigration**. Alle Bandlückenänderungen sind auch in diesem Experiment i. W. reversibel.

Um den Einfluss der Umgebungsbedingungen zu analysieren, wurden vergleichende Untersuchungen an Luft mit variiert relativer Feuchtigkeit sowie unter Stickstoff- (oder He) und Sauerstoff-Atmosphäre durchgeführt. Die wesentlichen Ergebnisse sind in Abb. 20 zusammengefasst.

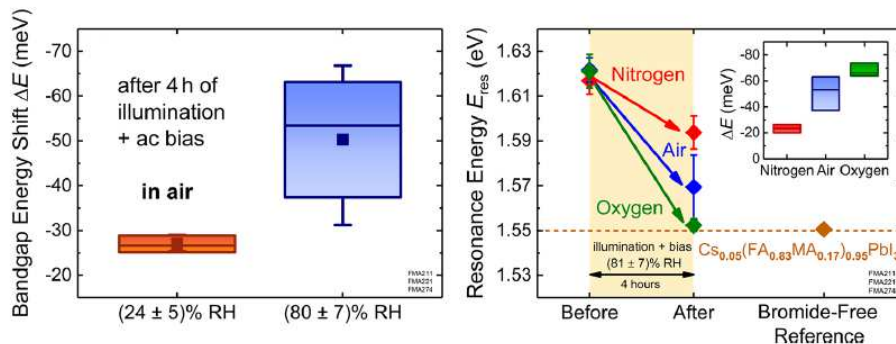


Abb. 20: Effekt verschiedener atmosphärischer Einfluss-Faktoren auf die Bandlückenänderung in $(\text{Cs,FA,MA})\text{Pb}(\text{I,Br})_3$ (Proben: MDO). Links: Messungen an Luft, Einfluss der relativen Feuchtigkeit. Rechts: Einfluss verschiedener Umgebungsgase (Luft, Stickstoff, Sauerstoff) bei einer relativen Feuchtigkeit von ca. 80 %. Aus [2].

Sie zeigen u. a., dass eine höhere Luftfeuchtigkeit (80 % im Vergleich zu 24 %) die Bandlückenverschiebung verstärkt, wobei sich bei gleicher Feuchtigkeit aber in Stickstoff- (oder analog He-) Atmosphäre ein geringerer Effekt ergibt, was auf einen kombinierten Einfluss beider Faktoren hinweist. In reiner Sauerstoff-Atmosphäre treten die größten Verschiebungen auf. Hier werden Bandlückenwerte erreicht, die nur noch leicht über denen von $(\text{Cs,FA,MA})\text{PbI}_3$ ohne jeden Br-Gehalt liegen (orangefarbiger Datenpunkt in Abb. 20, rechts),

d. h. es liegt der Extremfall fast vollständiger Segregation vor. Der beobachtete Einfluss der Umgebungsatmosphäre lässt sich vermutlich auf eine veränderte Mobilität der Ionen durch defektassistierte Segregation zurückführen, bzw. eine verspannungsinduzierte Segregation in Zusammenhang mit Inhomogenitäten in der Schicht durch die Bildung von Perowskit-Monohydraten. Sauerstoff in der Atmosphäre führt wahrscheinlich auch zur Bildung von Superoxiden. Die teilweise Reversibilität dieser Vorgänge überrascht jedoch und kann nicht ohne weiteres erklärt werden. **Generell eröffnet die festgestellte starke Reduktion der Bandlückenverschiebung unter Stickstoff und geringer Feuchtigkeit aber die Möglichkeit, den Effekt durch eine ausreichende Verkapselung zu minimieren.** Trotzdem muss festgestellt werden, dass dies die I–Br-Segregation unter Beleuchtung und Spannung nicht völlig unterbinden kann, da diese Faktoren intrinsisch mit dem Betrieb der Solarzelle verbunden sind. (Die hierfür relevanten Messungen unter DC-Vorspannung und deren Korrelation mit ToF-SIMS-Messungen des ZSW werden in Abschnitt T4.2 diskutiert.)

Die dargestellten Ergebnisse wurden in einer Publikation gemeinsam mit dem Projektpartner MDO [2] sowie entsprechenden Tagungsbeiträgen [6, 8, 10, 16, 17, 19] veröffentlicht. Damit konnten die Arbeiten zu diesem Themenkomplex erfolgreich abgeschlossen werden.

Zusammenfassend lässt sich in Bezug auf Instabilitäten bei Perowskit-Solarzellen folgendes feststellen:

- **Der Hysterese liegt ein thermisch aktivierter Prozess zugrunde, der wesentlich der Ionenmigration zugeschrieben werden kann.**
- **Durch Wahl einer geeigneten Zellarchitektur (invertiert, optimierte Transportschichten) lassen sich die Hysterese-Effekte deutlich reduzieren.**
- **Solarzellen mit FA und Cs (sowie evt. Rb) weisen ein deutlich verringertes Hysterese-Verhalten, kürzere Fotostrom-Transienten und verbesserte elektrische Kenndaten auf. Konsistent mit den Untersuchungen zur Exziton-Bindungsenergie / Effizienz der Ladungsträger-Separation in T4.3 ergibt sich deshalb, dass dieses Gemischte-Kation-System derzeit die geeignetste Perowskit-Variante für hocheffiziente Bauelemente darstellt.**
- **Trotz einer verbesserten Stabilität gegenüber photoinduzierter Halogen-Segregation tritt letztere dennoch auch im (Cs,FA,MA)Pb(I,Br)₃-System auf. Aufgrund des Einflusses von Sauerstoff und Feuchtigkeit lässt sie sich durch eine geeignete Verkapselung minimieren, aber nicht völlig eliminieren, da die wesentlichen Faktoren Beleuchtung und elektrische Spannung intrinsisch mit dem Betrieb der Solarzellen verbunden sind. Es erscheint daher sinnvoll, künftig die Entwicklung alternativer Ansätze zum I–Br-System voranzutreiben, um die erforderliche Bandlücken-Abstimmung in Tandem-Zellen zu erzielen.**

Meilenstein M4.4:

Evaluation der Mechanismen, die den Solarzellenwirkungsgrad begrenzen

Mit Abschluss der in diesem Abschnitt dargestellten Untersuchungen wurde der Meilenstein M4.4 für Perowskit-Zellen erfüllt. Die Arbeiten zu den Verlustmechanismen in CIGS-Bauelementen (insbesondere zum Einfluss verschiedener Absorber-Puffer-Kombinationen auf die Ladungsträger-Separation) sind in T4.5 zusammengefasst und konnten ebenfalls erfolgreich abgeschlossen werden. Lediglich systematische vergleichende Untersuchungen an Tandem-Architekturen mittels zeitaufgelöster Spektroskopie in Zusammenhang mit T4.2 waren aus Zeitgründen nicht mehr sinnvoll möglich, da sich letztere trotz der gewährten kostenneutralen Verlängerung auch in der Endphase des Vorhabens noch in der Optimierung befanden. In Erweiterung des Arbeitsprogramms wurden jedoch stattdessen vertiefende ER-Studien zur Stabilität von Perowskit-Solarzellen durchgeführt, die sich als besonders fruchtbar für das Projekt erwiesen.

Teilpaket T4.5 (M1–M36): Beurteilung von CIGS-Solarzellen für Tandem-Bauelemente

Dieses Teilpaket beschäftigte sich mit der spektroskopischen Analyse von Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS-) Solarzellen des ZSW (AP1), um zu einer Optimierung für den Einsatz in Tandem-Bauelementen beizutragen. Dabei wurde sowohl der Einfluss von Absorber-Variationen (insbesondere eines veränderten Ga-Gehalts zur Abstimmung der Bandlücke) als auch der Einsatz alternativer Puffer-Materialien vergleichend untersucht.

Elektroreflektanz-Untersuchungen an CIGS-Solarzellen

Einen der Schwerpunkte von T4.5 bildeten Elektroreflektanz⁵- (ER-) Messungen an CIGS-Zellen, die eine direkte und zerstörungsfreie Messung aller relevanten Bandlücken bzw. kritischen Punkte in der Bandstruktur von Absorber und Puffer ermöglichen.

Die Anwendung dieser Messmethode auf CIGS-Absorber-Schichten konnte bereits in Vorarbeiten zum Projekt etabliert werden. Allerdings führte die Schichtstapel-Struktur der Solarzellen zu ausgeprägten Interferenzeffekten im Messsignal, die eine Auswertung stark erschwerten oder gar unmöglich machen. Für Absorber-Messungen kam daher meistens ein spezielles in der Arbeitsgruppe entwickeltes Verfahren¹⁰ zum Einsatz, bei dem statt der üblicherweise gemessenen spekularen Reflexion das diffus gestreute Licht der Probe detektiert wurde.

Auf diese Weise konnte die Absorber-Bandlücke mittels Standard-Anpassungen (wie hier der sogenannten Third-Derivative Functional Form TDFF⁵) exakt ermittelt werden. Das Verfahren kam im Rahmen des Projekts dann u. a. zum Einsatz, um CIGS-Solarzellen des ZSW zu charakterisieren, bei denen in Zusammenhang mit der geplanten Tandem-Anwendung zur Abstimmung der Bandlücke das [Ga] / ([Ga] + [In])-Verhältnis (GGI) in der Absorber-Schicht variiert wurde. Als Beispiel zeigt Abb. 21 die ER-Spektren zweier Bauelemente mit verschiedenem Ga-Gehalt. Im Bereich der Absorber-Bandlücke E_g ist jeweils eine ausgeprägte Resonanz erkennbar, aus der durch einen geeigneten TDFF-Fit die Bandlücke selbst und

damit auch der GGI exakt bestimmt werden kann. Wie erwartet, verschiebt sich E_g mit steigendem Ga-Gehalt zu höheren Energien.

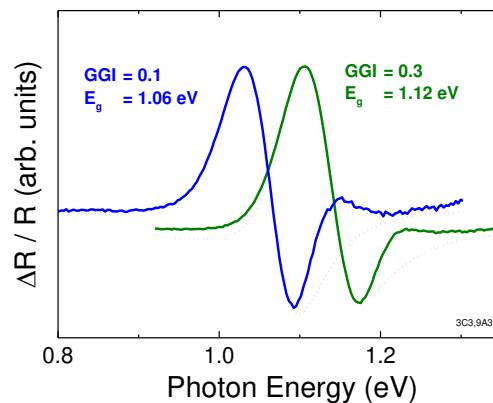


Abb. 21: Diffuse ER-Spektren zweier CIGS-Solarzellen des Projektpartners ZSW mit unterschiedlichem GGI. Man erkennt jeweils eine deutliche Resonanz an der Absorber-Bandlücke. Letztere kann aus einem TDF-Fit (gepunktet) exakt und zerstörungsfrei bestimmt werden. Mit steigendem Ga-Gehalt zeigt sich die erwartete Verschiebung der Bandlücke zu höheren Werten.

Von besonderem Interesse innerhalb des Projekts war die Anwendung der ER auch auf Pufferschichten in CIGS-Solarzellen, u. a. im Hinblick auf eine mögliche zerstörungsfreie Kompositionsanalyse alternativer Zn(O,S)-Puffer. Tatsächlich konnte im Spektralbereich der Pufferschichten trotz deren geringer Dicke (20–50 nm) ein ER-Signal detektiert werden. Allerdings zeigte sich, dass die selbst in diffuser Reflexion noch auftretenden Interferenz-Effekte zu ausgeprägt waren, um eine zuverlässige Analyse zu ermöglichen. Da der Absorber in diesem Spektralbereich nicht transparent ist, rühren sie im Wesentlichen von der ZnO-Fensterschicht her (Interferenz der Beiträge, die in an der Zellenoberfläche bzw. an der Grenzfläche zum Puffer reflektiert werden, siehe Abb. 22 (links)).

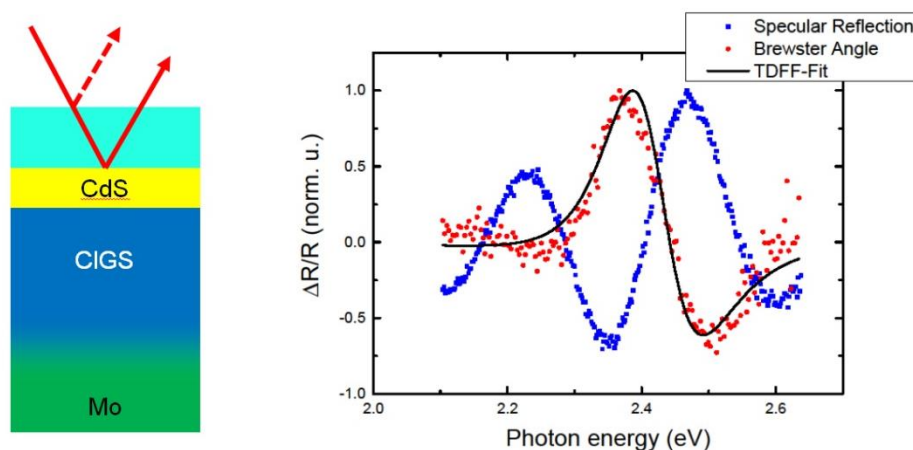


Abb. 22: Links: Illustration der Interferenzeffekte an der oberliegenden ZnO-Fensterschicht einer CIGS-Solarzelle. Rechts: ER-Spektren einer Standard-CIGS-Solarzelle des ZSW mit CdS-Puffer. Durch eine Messung mit p-polarisiertem Licht im Brewster-Winkel lassen sich die Interferenzen auch für die Pufferschicht wirkungsvoll unterdrücken, so dass eine Auswertung mittels TDF-Fit möglich wird.

Im Rahmen des Projekts wurden deshalb in *Erweiterung der ursprünglich geplanten Aktivitäten* neue Techniken zur Unterdrückung von Interferenzeffekten entwickelt [9, 14, 15, 18]. Einer dieser Ansätze basiert auf der Messung mit p-polarisiertem Licht. Findet letztere zusätzlich im Brewster-Winkel statt, wird die Reflexion an der Solarzellenoberfläche unterdrückt, so dass keine Interferenz mehr auftreten kann. Abb. 22 (rechts) demonstriert dies eindrucksvoll für den Fall einer Standard-CIGS-Zelle mit CdS-Puffer. Das Verfahren hat sich jedoch für alternative Puffer und auch bei zu rauen Grenzflächen als nur bedingt anwendbar herausgestellt, ebenso wie die naheliegende (aber nicht zerstörungsfreie) Möglichkeit, die ZnO-Fensterschichten teilweise abzuätzen. In der Endphase des Vorhabens wurde deshalb eine neue Methode entwickelt, um Pufferschichten zuverlässig zu analysieren. Sie beruht auf der Aufnahme einer Serie konventioneller ER-Messungen in spekularer Reflexionsgeometrie, wobei der Einfall- bzw. Reflexionswinkel über einen breiten Bereich variiert wird. Im Anschluss werden die erhaltenen Daten numerisch zu peakförmigen Modulus-Spektren⁶ konvertiert und zum Endspektrum gemittelt. Dies führt einerseits zu einem verbesserten Signal-Rausch-Verhältnis, andererseits werden durch den Mittelungsprozess auch Interferenz-Effekte wirkungsvoll eliminiert. Als Beispiel zeigt Abb. 23 das gemittelte Modulus-Spektrum einer CIGS-Solarzelle des ZSW im Spektralbereich der Zn(O,S)-Pufferschicht.

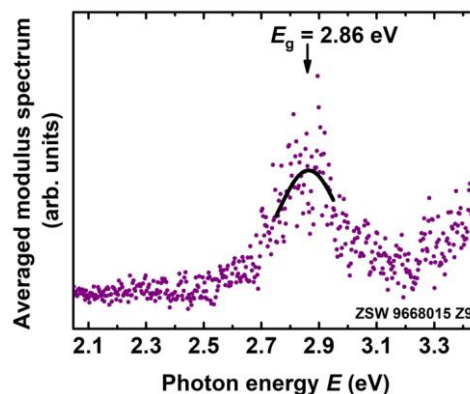


Abb. 23: Gemitteltes Modulus-Spektrum einer CIGS-Solarzelle (GGI = 0,3) des ZSW mit lösungsprozessiertem Zn(O,S)-Puffer. Im Spektralbereich der Pufferschicht ist eine klare Resonanz bei ca. 2,8 eV sichtbar, die Zn(O,S) zugeordnet werden kann. Die Bandlücke des Puffers wird aus einem Gauß-Fit an die Daten bestimmt.

Aus der Lage des Resonanz-Peaks kann einerseits auf die Bandlücke und damit auf die Zusammensetzung des Puffers geschlossen werden, die ansonsten nur mit nicht zerstörungsfreien Methoden zugänglich und auch dann nur schwer zuverlässig messbar ist. Daneben wurden auch Hinweise auf Cu-haltige Nebenphasen im Zn(O,S) durch Eindiffusion aus dem Absorber gefunden. Dies erfordert aber noch weitere Untersuchungen, die auch nach Abschluss des Projekts fortgesetzt werden sollen. Das Auftreten dieser Nebenphasen scheint abhängig davon zu sein, inwieweit die Proben nach der Herstellung einer thermischen Nachbehandlung ausgesetzt wurden, was u. U. erklären könnte, warum sich die Leistungsdaten von Bauelementen mit Zn(O,S)-Puffer durch den Ausheizprozess oft deutlich verbessern.

Wie bereits in T4.4 dargestellt, wurde in *Erweiterung des ursprünglichen Projektplans* auch mit der Entwicklung eines ER-Verfahrens begonnen, das künftig eine Bestimmung der eingebauten Felder an den Materialgrenzflächen innerhalb von CIGS- und Perowskit-Solarzellen ermöglichen soll, um zerstörungsfrei einen tieferen Einblick in den Bandverlauf innerhalb der Strukturen zu gewinnen [13, 20]. Wesentlich ist dabei die kombinierte Analyse von ER-Spektren sowohl bei der Modulationsfrequenz ω als auch deren zweiten Harmonischen 2ω . Ein entsprechender Messaufbau hierfür konnte im Rahmen des Vorhabens realisiert und damit der Ansatz anhand von Testmessungen an Perowskit- (siehe T4.4) und CIGS-Zellen verifiziert werden. Um künftig eine quantitativere Analyse zu ermöglichen, müssen die Messdaten jedoch mit numerisch simulierten ER-Spektren verglichen werden. Zu diesem Zweck wurde ein entsprechender MATLAB-Code entwickelt, der sowohl ω - als auch 2ω -Spektren auf Grundlage des Transfer-Matrix-Ansatzes berechnen kann [20]. Im Anschluss wurden erste Test-Simulationen unter Verwendung einer *vereinfachten* Bauelement-Architektur (CIGS–Luft-Halbraum) durchgeführt, um geeignete Modell-Parameter zu ermitteln. Als Beispiel zeigt Abb. 24 berechnete ω -ER-Spektren für verschiedene sinusförmige Modulationsspannungen U_{AC} mit überlagerter DC-Vorspannung $U_{DC} = 1,2$ V. Erwartungsgemäß resultiert eine Erhöhung der Modulationsspannung in einer steigenden ER-Signalamplitude.

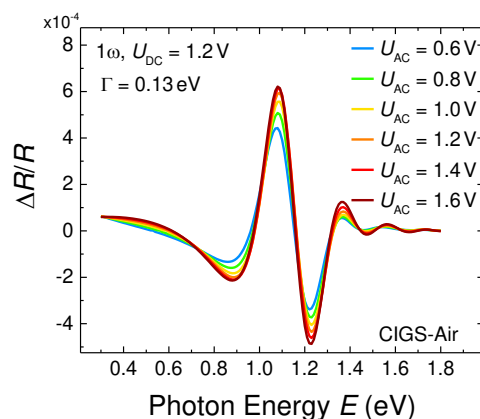


Abb. 24: Berechnete ω -ER-Spektren einer vereinfachten CIGS-Solarzellen-Architektur (CIGS–Luft-Halbraum) für verschiedene sinusförmige Modulationsspannungen U_{AC} mit überlagerter DC-Vorspannung $U_{DC} = 1,2$ V. Als Dämpfungsfaktor für die Resonanz wurde aufgrund experimenteller Ergebnisse $\Gamma = 0,13$ eV gewählt.

Abb. 25 zeigt die U_{AC} -Abhängigkeit der simulierten Resonanz-Amplituden für ω - (links) bzw. 2ω - (rechts) Spektren als schwarze Datenpunkte. Wie gut zu erkennen ist, kann die experimentell an Standard-CIGS-Zellen des ZSW beobachtete lineare bzw. quadratische Abhängigkeit der Signalamplitude von der Modulationsspannung (blau) gut reproduziert werden. Diese Verläufe entsprechen auch dem nach Gleichung (1) in T4.4 erwarteten Verhalten.

Aus der Steigung der ω - und der Krümmung der 2ω -Kurve kann mithilfe von (1) der mit dem eingebauten Feld F_0 zusammenhängende effektive Spannungsabfall U_0 in der Solarzelle berechnet werden. Abb. 26 zeigt die Abhängigkeit dieses Spannungsabfalls von der extern angelegten DC-Vorspannung U_{DC} . Auch hier kann das entwickelte numerische Modell den

theoretisch erwarteten und experimentell beobachteten linearen Anstieg des Spannungsabfalls mit der Vorspannung qualitativ reproduzieren, was die grundsätzliche praktische Anwendbarkeit des Simulationsverfahrens bestätigt.

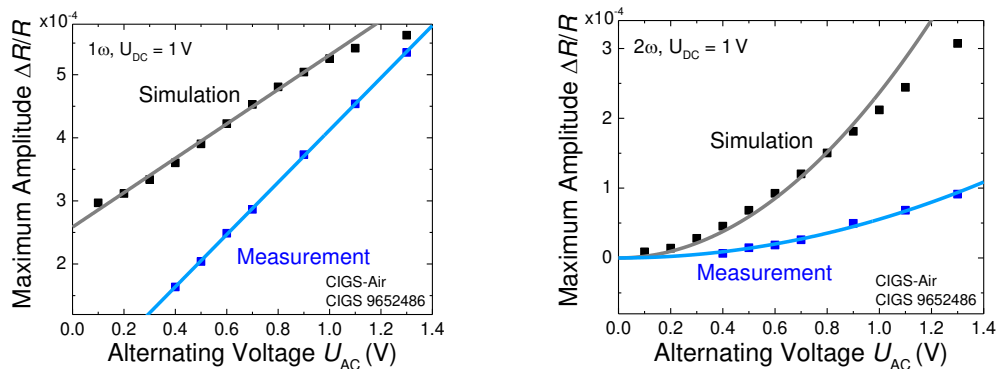


Abb. 25: ω (links) bzw. 2ω (rechts) ER-Signal-Amplitude der CIGS-Bandlücken-Resonanz als Funktion der Modulationsspannung U_{AC} (schwarz: Simulation für CIGS–Luft-Halbraum, blau: gemessene Abhängigkeit für eine Standard-CIGS-Solarzelle des ZSW). Die Linien sind entsprechende Anpassungen.

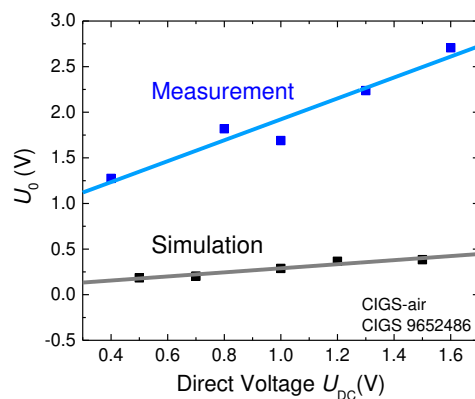


Abb. 26: Effektiver Spannungsabfall U_0 am p–n–Übergang einer CIGS-Solarzelle als Funktion der angelegten DC-Vorspannung U_{DC} . Blau: Experimentelle Daten aus ER-Messungen an einer Standard-Zelle des ZSW. Schwarz: Numerische Simulation für eine vereinfachte Bauelement-Struktur (CIGS–Luft-Halbraum). Die Linien sind lineare Anpassungen der Daten.

Um künftig eine *quantitative* Übereinstimmung zu erreichen, muss die *vollständige* Solarzellen-Architektur in der Simulation berücksichtigt werden. Entsprechende Arbeiten wurden bereits begonnen und sollen auch über das Projektende hinaus weiter fortgesetzt werden. Das Ziel wird hierbei sein, durch eine Anpassung des Modells an die ER-Messdaten eine zerstörungsfreie Analyse des Bandverlaufs in CIGS- und längerfristig Perowskit-Solarzellen zu ermöglichen.

Rekombinationsverluste und Effizienz der Ladungsträger-Trennung in CIGS-Solarzellen

Um die Ladungsträger-Dynamik, Verlustmechanismen und deren Einfluss auf die Leistungsfähigkeit von CIGS-Solarzellen verschiedener Zusammensetzung für den Einsatz in Tandem-Strukturen beurteilen zu können, bildeten zeitaufgelöste spektral integrierte Photolumi-

neszenz-Messungen (TRPL) bei Raumtemperatur einen zentralen Schwerpunkt der Aktivitäten in T4.5.

Bei der vergleichenden Analyse der TRPL-Transienten spielte eine wesentliche Rolle, dass bei vollständigen Bauelementen das eingebaute elektrische Feld am p–n-Übergang zu einer Trennung der Ladungsträger führt, die die Zerfallszeit der Photolumineszenz (PL) unabhängig von deren Rekombination deutlich reduziert. Um diesen Beitrag zur Zerfallszeit von eigentlichen Rekombinationsverlusten trennen zu können, wurde der vorhandene Messplatz für zeitaufgelöste Spektroskopie zunächst projektgemäß um die Möglichkeit erweitert, PL-Transienten an Solarzellen unter variabler Vorspannung zu messen. Ein Beispiel hierzu zeigt Abb. 27.

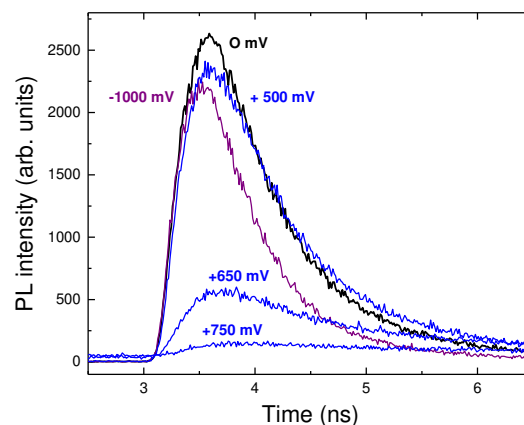


Abb. 27: TRPL-Spektren einer Standard-CIGS-Solarzelle des ZSW mit CdS-Puffer, gemessen bei Raumtemperatur. Zur Anregung wurden ps-Pulse eines Titan–Saphir-Lasers ($\lambda = 800$ nm) verwendet. Abhängig von der angelegten Vorspannung ergeben sich unterschiedliche Zerfallszeiten. Bei Anlegen einer (negativen) Sperrspannung führt das verstärkte Feld in der Raumladungszone zu einer schnelleren Ladungsträger-Separation und verkürzt so die Zerfallszeit, während eine (positive) Vorwärtsspannung durch Feldabbau den Separationseffekt mindert und damit in längeren Zerfallszeiten resultiert. Bei höheren Vorwärtsspannungen ergibt sich zusätzlich ein erhöhter Untergrund durch Elektrolumineszenz.

Wie deutlich zu erkennen, ergeben sich abhängig von der angelegten Vorspannung unterschiedliche Zerfallszeiten. Während eine (negative) Sperrspannung das eingebaute Feld weiter erhöht und damit zu einer noch schnelleren Trennung der Ladungsträger führt, resultieren Spannungen in Vorwärtsrichtung in einem Abbau des Feldes, so dass der Beitrag der Ladungsträger-Separation im Vergleich zur langsameren Rekombinationszeit weniger dominant wird.

Generell weisen die PL-Transienten ein komplexes Zeitverhalten auf, zu dessen Modellierung (mindestens) eine doppelt-exponentielle Anpassung benötigt wird. Dies ist u. a. auf das Vorhandensein unterschiedlicher Rekombinationskanäle (z. B. Absorber, Oberfläche), aber auch auf ein energieabhängiges Rekombinationsverhalten durch Ladungsträger-Lokalisierung zurückzuführen. Bei der Analyse kann jedoch ausgenutzt werden, dass die anfängliche Zerfallszeit τ_1 der PL-Transienten beim Anlegen einer Sperrspannung im Wesentlichen durch die Separation der Elektronen und Löcher in der Raumladungszone bestimmt wird, die deren Rekombination unterbindet. Bei Anlegen einer Vorwärtsspannung wird dagegen

das vorhandene trennende elektrische Feld abgeschwächt und der Zerfall bei längeren Zeiten τ_2 vorrangig durch Ladungsträger-Rekombination im Absorber bestimmt, wodurch sich die beiden Beiträge separieren lassen.

Beruhend auf diesem Ansatz wurden im Rahmen des Teilpakets zunächst CIGS-Solarzellen mit Standard-CdS-Puffer, aber **unterschiedlichem Ga-Gehalt (GGI) des Absorbers** (zur Durchstimmung der Bandlücke) in Bezug auf die anfänglichen Zerfallszeiten τ_1 unter Sperrspannung bzw. späteren Zerfallszeiten τ_2 bei Anlegen einer Spannung in Vorwärtsrichtung (jeweils ca. 1 V) vergleichend analysiert.

Bei einem Standard-GGI von $\sim 0,30$ ergaben sich sehr kurze Zerfallszeiten $\tau_1 \sim 1$ ns, was auf eine hohe Qualität der Absorber-Puffer-Grenzfläche und damit verbunden eine effiziente Ladungsträger-Trennung hinwies. Gleichzeitig war τ_2 mit ~ 30 ns recht groß, d. h. es traten nur geringe Rekombinationsverluste im Absorbervolumen auf. Bei einer Steigerung des GGI zur Erhöhung der Bandlücke wuchs τ_1 dagegen zunehmend an und erreichte für einen GGI von $\sim 0,95$ schließlich ~ 9 ns. Zusätzlich wurde die Zerfallszeit nahezu unabhängig von der angelegten Spannung. Dies wies auf eine zunehmende Ladungsträger-Lokalisierung durch Defekte oder Bandfluktuationen hin, so dass der Zerfall nicht mehr vorrangig durch die Trennung der Elektronen und Löcher dominiert wurde. Die spätere Zerfallszeit τ_2 unter positiver Vorspannung fiel dagegen mit zunehmendem GGI merklich ab. Daraus konnte gefolgert werden, dass in Ga-reicheren Absorbern aufgrund einer schlechteren Materialqualität die Rekombinationsverluste steigen. **Insgesamt bleibt deshalb festzustellen, dass eine Erhöhung des GGI in CIGS-Solarzellen über den Standard-Wert hinaus sowohl die Grenzflächen-Eigenschaften / Ladungsträger-Separation an der CdS-Puffer-Grenzfläche des Absorbers als auch die defektbedingte Rekombination im Absorber-Volumen negativ beeinflusst. Standard-CIGS-Absorber stellen daher derzeit trotz nicht-idealer Bandlücke die beste Wahl zur Realisierung von Tandem-Zellen dar.**

In weiterführenden Messungen wurde nachfolgend untersucht, wie sich der Einsatz alternativer Puffer auf die Ladungsträger-Dynamik in den Bauelementen auswirkt. Zu diesem Zweck erfolgten vergleichende TRPL-Analysen an Solarzellen mit CdS-, Zn(O,S)- bzw. In_xS_y -Puffern in Kombination mit verschiedenen GGI-Werten des Absorbers. Dabei bestätigte sich zunächst auch für alternative Puffer, dass die anfängliche Zerfallszeit τ_1 für Bauelemente mit hohem Ga-Gehalt grundsätzlich größer ist als für Zellen mit Standard-Absorber, da zunehmende Lokalisierungseffekte die Ladungstrennung hemmen (sowie evt. auch die defektbezogene Ladungsträger-Rekombination). Die kürzesten τ_1 -Zeiten wurden bei Verwendung von CdS als Puffermaterial erreicht, selbst ohne Anlegen einer äußeren Spannung. Entsprechende Zerfallszeiten ließen sich beim Einsatz alternativer Puffer nur in Kombination mit Standard-Absorbern (GGI $\sim 0,3$) und bei Anlegen einer Sperrspannung zur Unterstützung der Ladungsträger-Separation erreichen. **Damit wiesen Strukturen mit CdS-Puffer in Konsistenz mit den erzielten Wirkungsgraden die besten Ladungstrennungseigenschaften auf, gefolgt von Zn(O,S) und In_xS_y als dem Material mit den schlechtesten Resultaten.**

Zusammenfassend ließ sich aus den gewonnenen Ergebnissen schließen, dass die untersuchten alternativen Puffer-Materialien aufgrund weiteren Optimierungsbedarfs noch nicht die bevorzugte Wahl für Tandem-Anwendungen darstellten. Zudem zeigten die Untersuchungen, dass zur Optimierung der Ladungsträger-Separation trotz nicht-idealer Bandlücke Absorber mit einem Standard-Ga-Gehalt von ca. 30 % zum Einsatz kommen sollten, um einen möglichst hohen Wirkungsgrad zu erzielen. Konsistent mit diesen Resultaten wurden entsprechende Solarzellen zur Realisierung von Tandem-Strukturen im Vorhaben eingesetzt. Damit konnten die Arbeiten im Rahmen von T4.5 erfolgreich abgeschlossen werden.

Meilenstein M4.5:

Bewertung des Einflusses von Absorber- und Puffer-Variationen auf Bandlücken, Ladungsträger-Rekombination und Solarzeleigenschaften

Der Meilenstein konnte erfüllt und das Teilpaket erfolgreich abgeschlossen werden. Zudem ermöglichte die gewährte kostenneutrale Verlängerung des Vorhabens die Fortführung zusätzlicher Arbeiten zur Entwicklung eines ER-Verfahrens zur Bestimmung eingebauter Felder in CIGS- und Perowskit-Solarzellen. Diese Aktivitäten sollen auch nach Projektende weiterverfolgt werden.

2.2 Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Die entsprechend dem Gesamtfinanzierungsplan bewilligten und tatsächlich abgerechneten Ausgaben im Rahmen des Projekts sind in Tab. 2 gegenübergestellt.

Tab. 2:

Position	Beschreibung	Abgerechnete Ausgaben	Gesamtfinanzierungsplan
0812	Personalausgaben	146.630,21 €	135.613,00 €
0843	Verbrauchsmittel	10.361,26 €	13.400,00 €
0846	Dienstreisen	11.203,40 €	19.500,00 €
	Summe	168.194,87 €	168.513,00 €

Aufgrund der kostenneutralen Verlängerung des Vorhabens und zusätzlich bearbeiteter Fragestellungen (insbesondere zur Stabilität von Perowskit-Solarzellen in AP4.4) waren Mehrausgaben im Bereich des Personals erforderlich, die jedoch durch Einsparungen bei den Reise- und Verbrauchsmitteln kompensiert werden konnten.

Die Einzelposten zu den Verbrauchsmitteln sind der Belegliste zu entnehmen, die als Anlage dem Schlussverwendungsnachweis beigelegt ist. In der Anfangsphase des Projekts kam es leider zu zwei unerwarteten Geräteausfällen, so dass einige Verbrauchsmittel für Reparaturkosten ausgegeben werden mussten. Dies betrifft u. a. eine Agilent-Turbopumpe (2427,78 €). Sie ist Teil einer Aufdampfanlage, die besonders in der Anfangsphase des Projekts eingesetzt wurde, um die für die Elektroreflektanz- (ER-) Messungen erforderlichen

Bauelement-Strukturen mit spezieller Kontakt-Konfiguration zu realisieren. Des Weiteren musste ein Tektronix-Oszilloskop repariert werden (1486,91 €), das im ER-Aufbau selbst eingesetzt wurde. Zur Lagerung der feuchtigkeits- und sauerstoff-empfindlichen Perowskit-Proben in inerter Atmosphäre war außerdem die Beschaffung eines geeigneten Exikkators (1.180,54 €) erforderlich.

Der Zweck der durchgeführten Dienstreisen ist tabellarisch in der Belegliste des Schlussverwendungsnachweises aufgeführt. Darüber hinaus wurden Einzelberichte zu den teuren Auslandsreisen erstellt und bereits gemeinsam mit den Zwischenberichten eingereicht.

Insgesamt konnten die im Vorhaben angefallenen Kosten durch die bewilligten Mittel gedeckt werden.

2.3 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Wie bereits in Abschnitt 1.4 erläutert, stellen CIGS-basierte Solarzellen einen der vielversprechendsten Ansätze im Bereich der Dünnschicht-Photovoltaik da. Aufgrund des Shockley–Queisser-Limits ergibt sich aber bei dem Einsatz von Strukturen mit nur einem Absorber-Material eine theoretische Obergrenze für den maximal erreichbaren Wirkungsgrad von ca. 33 %.¹¹ Eine Steigerung der Solarzellen-Effizienz über diesen Wert hinaus lässt sich deshalb nur mittels Tandem-Konzepten erreichen. Aufgrund ihrer rasanten Entwicklung sowie kostengünstigen Herstellung und Prozess-Kompatibilität mit CIGS war die Verwendung von Perowskiten als Partner-Material hierbei der vielversprechendste Ansatz. Jedoch gab es zu Projektbeginn nur wenige Publikationen, die die grundsätzliche Machbarkeit entsprechender Tandem-Strukturen demonstrierten (siehe Abschnitt 1.4). Es war deshalb von herausragendem Interesse, das technologische Potential dieses Ansatzes im Rahmen des Vorhabens zu evaluieren. Hierzu musste insbesondere die geeignetste Perowskit-Modifikation für den Einsatz im Tandem identifiziert werden. Neben der Abstimmung der Absorber-Bandlücke waren dabei unter anderem detaillierte vergleichende Studien zur Stabilität der Strukturen (transiente und Hysterese-Effekte, Ionenmigration) und fundamentalen wirkungsgradbegrenzenden Mechanismen (exzitonische Effekte, Ladungsträger-Lokalisierung) erforderlich, um die Perowskit-Subzellen zu optimieren. Darüber hinaus musste für den Einsatz der CIGS-Zellen im Tandem auch evaluiert werden, wie sich Variationen der Absorber-Komposition zur Abstimmung der Bandlücke und der aus Umweltschutzaspekten wünschenswerte Einsatz alternativer Puffermaterialien auf die optoelektronischen Eigenschaften bzw. Effizienz der Bauelemente auswirken. In beiden Bereichen konnte das KIT im Rahmen des Projekts wesentlich zum wissenschaftlichen Fortschritt beitragen. Die bewilligten Mittel wurden hierzu in angemessener Weise zur Bearbeitung der einzelnen Arbeitspakete eingesetzt, wie in Abschnitt 2.1 detailliert erläutert.

2.4 Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschrittenen Verwertungsplans

Die erzielten Projektergebnisse können als direkte Grundlage für die Entwicklung CIGS-basierter Tandem-Strukturen mit Perowskiten als Partnermaterial in der deutschen Industrie dienen, um langfristig die Wirkungsgrade von Dünnschicht-Solarzellen-Modulen weiter signifikant zu steigern. Mit dieser Zielrichtung wurde kürzlich vom Bundesministerium für

Wirtschaft und Energie das von ZSW und KIT gemeinsam mit dem Industriepartner NICE Solar Energy beantragte Verbundvorhaben CAPITANO bewilligt, das sich neben einer weiteren Wirkungsgrad-Steigerung vor allem auch dem Aspekt der Aufskalierung von CIGS-Perowskit-Tandem-Solarmodulen widmet.

2.5 Dem Zuwendungsempfänger bekannt gewordener Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Über die Ergebnisse unseres eigenen Projekts hinaus wurden auch in anderen Gruppen deutliche Fortschritte sowohl im Bereich der Einzelzellen als auch der CIGS-Perowskit-Tandems erzielt, die das Potential des gewählten Ansatzes unterstreichen.

Der Rekord-Wirkungsgrad reiner CIGS-Einzelzellen konnte von Solar Frontier auf 22,9 % gesteigert werden,¹² der Wirkungsgrad von Perowskit-Einzelzellen sogar auf 24,2 %¹² (Korea Research Institute of Chemical Technology / Massachusetts Institute of Technology). Damit stehen die erforderlichen hocheffizienten Basistechnologien zur Realisierung von Tandem-Architekturen mit Wirkungsgraden jenseits des Shockley-Queisser-Limits¹¹ zur Verfügung.

Die Entwicklung von Modulen basierend auf Perowskiten sowie deren Kommerzialisierung wird bereits durch erste Firmen vorangetrieben, insbesondere Oxford PV (Großbritannien, mit Modulproduktion in Deutschland, Fokus auf Tandemzellen mit Si), Saule Technologies (Polen), Solar-Tectic (USA) und Microquanta Semiconductor (China). Dabei ermöglichen die moderaten Prozess-Temperaturen bei der Herstellung auch die Verwendung flexibler Substrate und damit verbunden eine Rolle-zu-Rolle-Beschichtung. So wurde z. B. auf PET/ITO-Substrat ein Wirkungsgrad von 18,1 % erreicht.¹³ Die Kommerzialisierung flexibler Bauelemente wird u. a. von Saule Technologies verfolgt.

Einen aktuellen Überblick zur Entwicklung von Perowskit-Tandemzellen geben M. Powalla *et al.*² Mechanisch gestapelte 4-Terminal- (4T-) Strukturen weisen derzeit tendenziell die höchsten Wirkungsgrade auf. Bei CIGS-basierten Zellen ist dies unter anderem darauf zurückzuführen, dass die direkte Abscheidung der Perowskit-Zelle auf der nicht-ebenen CIGS-Oberfläche problematisch ist und es zu Wechselwirkungen mit benachbarten Schichten kommen kann.² Trotzdem konnten Todorov *et al.* bereits 2015 ein komplett lösungsbasiertes monolithisches 2-Terminal- (2T-) CIGS-Perowskit-Tandem mit einer Effizienz von 10,9 % demonstrieren.¹⁴ Eine etwas höhere Effizienz von 11,0 % konnte 2017 unter Verwendung von CuInSe_2 aus Elektroabscheidung erzielt werden.¹⁵ Als Durchbruch muss schließlich die Arbeit der Forschungsgruppe von Y. Yang an der UCLA angesehen werden, die kürzlich in 2T-Konfiguration einen Wirkungsgrad von 22,4 % erreichen konnte, was das enorme Entwicklungspotential dieses Ansatzes verdeutlicht.¹⁶

Im Bereich der technologisch einfacheren 4T-Perowskit-CIGS-Tandems wurden Wirkungsgrade > 22 % bereits mehrfach berichtet.^{17,18,19} So konnten Fu *et al.* unter Einsatz einer invertierten semitransparenten Perowskit-Zelle mit gradiertem Br-Gehalt und 16,8 % Konversionseffizienz eine Stapelzelle mit gleichen Größen beider Subzellen demonstrieren, die einen Wirkungsgrad von 22,7 % aufwies. Von H. Shen *et al.* wurde sogar eine stabilisierte Effizienz von 23,9 % auf einer Fläche von $0,3 \text{ cm}^2$ erreicht.¹⁸ Gemeinsam mit unseren

eigenen Projekt-Ergebnissen belegen diese Resultate eindrucksvoll das technologische Potential der Perowskit-CIGS-Tandem-Solarzellen.

2.6 Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen des Ergebnisses

Veröffentlichungen in referierten wissenschaftlichen Zeitschriften

- [1] F. Ruf, A. Magin, M. Schultes, E. Ahlswede, H. Kalt, M. Hetterich, *Excitonic Nature of Optical Transitions in Electroabsorption Spectra of Perovskite Solar Cells*, Appl. Phys. Lett. **112**, 083902 (2018) – **Featured Article**.
- [2] F. Ruf, P. Rietz, M.F. Aygüler, I. Kelz, P. Docampo, H. Kalt, M. Hetterich, *The Bandgap as a Moving Target: Reversible Bandgap Instabilities in Multiple-Cation Mixed-Halide Perovskite Solar Cells*, ACS Energy Letters **3** (12), 2995 (2018).
- [3] F. Ruf, M.F. Aygüler, N. Giesbrecht, B. Rendenbach, A. Magin, P. Docampo, H. Kalt, M. Hetterich, *Temperature-Dependent Studies of Exciton Binding Energy and Phase-Transition Suppression in (Cs,FA,MA)Pb(I,Br)₃ Perovskites*, APL Materials **7**, 031113 (2019).

Tagungsbeiträge

- [4] A. Schulz, F. Ruf, N. Giesbrecht, M. Handloser, P. Docampo, H. Kalt, M. Hetterich, *Temperature-Dependent Absorption Measurements and Photoluminescence Spectroscopy of Mixed Organic-Inorganic Halide Perovskite Films*, DPG-Frühjahrstagung, Regensburg (2016).
- [5] F. Ruf, N. Giesbrecht, P. Angloher, P. Docampo, H. Kalt, M. Hetterich, *Temperature-Dependent Spectroscopy and Exciton Binding Energy of Mixed-Cation Lead Mixed-Halide Perovskite Absorber Materials*, 2nd International Conference on Perovskite Solar Cells and Optoelectronics (PSCO), Genua, Italien (2016).
- [6] F. Ruf, N. Giesbrecht, N. Weber, P. Angloher, T. Abzieher, P. Docampo, H. Kalt, M. Hetterich, *Temperature-Dependent Exciton Binding Energy and Transient Photocurrent in Perovskite Absorber Layers and Solar Cells*, BMBF Workshop Perovskites, Würzburg (2016).
- [7] F. Ruf, N. Giesbrecht, P. Angloher, P. Docampo, H. Kalt, M. Hetterich, *Temperature-Dependent Optical Spectroscopy and Determination of Exciton Binding Energy of Mixed-Cation Lead Mixed-Halide Perovskite Absorber Materials for Tandem Solar Cells*, MRS Fall Meeting and Exhibit, Boston, MA, USA (2016).
- [8] I. Kelz, N. Weber, F. Ruf, T. Abzieher, N. Giesbrecht, M.F. Aygüler, P. Docampo, H. Kalt, M. Hetterich, *Temperature-Dependent Transient Photocurrent Measurements on Organic-Inorganic Halide Perovskite Solar Cells*, DPG-Frühjahrstagung, Dresden (2017).
- [9] J. Seeger, O. Kiowski, M. Powalla, H. Kalt, M. Hetterich, *Electroreflectance studies of Cu(In,Ga)(S,Se)₂ solar cell absorber and buffer layers*, DPG-Frühjahrstagung, Dresden (2017).
- [10] F. Ruf, I. Kelz, A. Magin, J. Schwenzer, T. Abzieher, S. Moghadamzadeh, M.F. Aygüler, P. Docampo, H. Kalt, M. Hetterich, *Electroreflectance Spectroscopy on Organic-*

- Inorganic Halide Perovskite Solar Cells*, 3rd International Conference on Perovskite Solar Cells and Optoelectronics (PSCO), Oxford, Vereinigtes Königreich (2017).
- [11] F. Ruf, A. Magin, M. Schultes, E. Ahlswede, H. Kalt, M. Hetterich, *Temperature-Dependent Electroabsorption Spectroscopy on Organic–Inorganic Perovskite Solar Cells*, DPG-Frühjahrstagung, Berlin (2018).
- [12] F. Ruf, A. Magin, M. Schultes, M.F. Aygüler, P. Docampo, E. Ahlswede, H. Kalt, M. Hetterich, *Temperature-Dependent Electromodulation Spectroscopy of Excitons in Perovskite Solar Cells*, World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (WCPEC-7), Waikoloa, HI, USA (2018) – mit Veröffentlichung.
- [13] A. Magin, F. Ruf, M. Schultes, E. Ahlswede, J. Schwenzer, H. Kalt, M. Hetterich, *Electromodulation Spectroscopy on Organic–Inorganic Perovskite Solar Cells*, DPG-Frühjahrstagung, Berlin (2018).
- [14] J. Seeger, U. Piesch, O. Kiowski, D. Hariskos, W. Witte, M. Powalla, P. Eraerds, R. Lechner, T. Dalibor, H. Kalt, M. Hetterich, *Suppression of interference effects in electroreflectance spectroscopy on Cu(In,Ga)(S,Se)₂ solar cell buffer layers*, DPG-Frühjahrstagung, Berlin (2018).
- [15] J. Seeger, U. Piesch, W. Witte, D. Hariskos, O. Kiowski, H. Kalt, M. Hetterich, *Electroreflectance spectroscopy on CdS and Zn(O,S) buffer layers in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells: Suppression of interference effects*, World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (WCPEC-7), Waikoloa, HI, USA (2018) – mit Veröffentlichung.
- [16] F. Ruf, P. Rietz, M.F. Aygüler, P. Docampo, H. Kalt, M. Hetterich, *Reversible Bandgap Instabilities in Multiple-Cation Mixed-Halide Perovskite Solar Cells*, International Conference on Perovskite Solar Cells, Photonics and Optoelectronics (NIPHO19), Jerusalem, Israel (2019) – mit Veröffentlichung.
- [17] F. Ruf, P. Rietz, M.F. Aygüler, P. Docampo, H. Kalt, M. Hetterich, *Reversible Bandgap Instabilities in Multiple-Cation Mixed-Halide Perovskite Solar Cells*, DPG-Frühjahrstagung, Regensburg (2019).
- [18] J. Seeger, J. Grutke, W. Witte, D. Hariskos, O. Kiowski, H. Kalt, M. Hetterich, *Angle-resolved electroreflectance spectroscopy on CIGS solar cell absorber and buffer layers*, DPG-Frühjahrstagung, Regensburg (2019).
- [19] E. Wirth, F. Ruf, M.F. Aygüler, J. Hanisch, P. Docampo, E. Ahlswede, H. Kalt, M. Hetterich, *Reversible Changes of the Bandgap Energy in Multiple-Cation Mixed-Halide Perovskite Solar Cells Under Illumination and Bias Investigated by Optical Spectroscopy*, DPG-Frühjahrstagung, Regensburg (2019).
- [20] E. Förstner, A. Magin, F. Ruf, C. Huber, W. Witte, D. Hariskos, O. Kiowski, H. Kalt, M. Hetterich, *Simulation of Electroreflectance Spectra of CIGS Solar Cells*, DPG-Frühjahrstagung, Regensburg (2019).
- [21] P. Lange, F. Ruf, I.M. Hossain, U.W. Paetzold, M. Schultes, E. Ahlswede, H. Kalt, M. Hetterich, *Influence of Excitonic Effects on Charge-Carrier Extraction in Organic–Inorganic Perovskite Solar Cells*, DPG Frühjahrstagung, Regensburg (2019).
- [22] N. Weber, J. Seeger, J. Grutke, W. Witte, D. Hariskos, O. Kiowski, H. Kalt, M. Hetterich, *Electroreflectance studies of CdS buffers in CIGS solar cells: Influence of Ga content and thermal annealing on the CdS bandgap*, DPG Frühjahrstagung, Regensburg (2019).

Pressemitteilungen

- [P1] AIP Scilight, *Perovskite Solar Cells Reveal Excitonic Optical Transitions*, <https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.5026230> (19.02.2018).
- [P2] KIT-Pressemitteilung 035/2018, *Was Perowskit-Solarzellen so effizient macht*, https://www.kit.edu/kit/pi_2018_035_was-perowskit-solarzellen-so-effizient-macht.php (04.04.2018).
- [P3] pv magazine, *KIT und Oxford PV machen Fortschritte in der Perowskit-Forschung*, <https://www.pv-magazine.de/2018/04/04/kit-und-oxford-pv-machen-fortschritte-in-der-perowskit-forschung/> (04.04.2018).
- [P4] Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF), *Was Perowskit-Solarzellen so effizient macht*, <https://www.fona.de/de/was-perowskit-solarzellen-so-effizient-macht-23347.html> (15.05.2018).

Dissertation

- Fabian Ruf, *Optoelectronic and Structural Characterization of Organic–Inorganic Perovskite Solar Cells Using Absorption and Electromodulation Spectroscopy*, voraussichtlicher Abschluss: 19.07.2019.

Master-Arbeiten

- Angelika Schulz, *Optische Spektroskopie an organisch–anorganischen Halogenid-Perowskit-Materialien für Dünnschichtsolarzellen*, 19.01.2016.
- Nicolas Schäfer, *Elektroreflektanzspektroskopie an Pufferschichten in $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ - und $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ -Dünnschichtsolarzellen*, 15.06.2016.
- Ina Kelz, *Elektroreflektanzspektroskopie an organisch-anorganischen Halogenid-Perowskit-Solarzellen*, 04.10.2017.
- André Schendel, *Zeitaufgelöste Photolumineszenz-Spektroskopie an $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ - und $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ -Absorberschichten in Dünnschichtsolarzellen*, 24.10.2017.
- Alice Magin, *Temperaturabhängige Elektromodulationsspektroskopie an organisch–anorganischen Halogenid-Perowskit-Solarzellen*, 27.04.2018.
- Philip Lange, *Temperaturabhängige Spektroskopie zu optoelektronischen Eigenschaften von Perowskit-Solarzellen*, 05.02.2019.
- Ellen Förstner, voraussichtlicher Abschluss 10/2019.
- Eva Wirth, voraussichtlicher Abschluss 10/2019.

Bachelor-Arbeiten

- Nico Weber, *Konstruktion und Inbetriebnahme eines Messaufbaus für temperaturabhängige elektrooptische Untersuchungen von Perowskit-Solarzellen*, 26.10.2016.
- Ulrich Piesch, *Unterdrückung von Interferenzeffekten bei der Elektroreflektanzspektroskopie an Pufferschichten von $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ -Solarzellen*, 08.01.2018.
- Jonas Grutke, *Winkelaufgelöste Elektroreflektanzspektroskopie an unterschiedlichen Pufferschichten von $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Solarzellen*, 05.06.2018.
- Pascal Rietz, *Charakterisierung reversibler Veränderungen der Bandlückenenergie mittels Elektroreflektanzspektroskopie an Perowskit-Solarzellen*, 23.07.2018.

- Benedikt Zerulla, *Untersuchung der Zn(O,S)-Pufferschicht von Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen mithilfe der winkelaufgelösten Elektroflektanzspektroskopie*, 17.09.2018.

2.7 Literaturangaben

- ¹ P. Jackson *et al.*, *Properties of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with new record efficiencies up to 21.7%*, Phys. Status Solidi RRL **9**, 28 (2015).
- ² M. Powalla *et al.*, *Thin-film solar cells exceeding 22% solar cell efficiency: An overview on CdTe-, Cu(In,Ga)Se₂-, and perovskite-based materials*, Appl. Phys. Rev. **5**, 041602 (2018).
- ³ M.A. Green *et al.*, *Solar cell efficiency tables (version 41)*, Prog. Photovolt. Res. Appl. **21**, 1 (2013).
- ⁴ C.D. Bailie *et al.*, *Semi-transparent perovskite solar cells for tandems with silicon and CIGS*, Energy Environ. Sci. **8**, 956 (2015).
- ⁵ F.H. Pollak in: *Handbook on Semiconductors*, Vol. 2 (ed. M. Balkanski), p. 527, North-Holland (1994).
- ⁶ T.J.C. Hosea, *Estimating critical-point parameters from Kramers-Kronig transformations of modulated reflectance spectra*, Phys. Status Solidi B **182**, K43 (1994).
- ⁷ R.J. Elliott, *Intensity of optical absorption by excitons*, Phys. Rev. **108**, 1384 (1957).
- ⁸ M. Saba *et al.*, *Correlated electron-hole plasma in organometal perovskites*, Nature Commun. **5**, 5049 (2014).
- ⁹ N. Sestu *et al.*, *Absorption f-sum rule for the exciton binding energy in methylammonium lead halide perovskites*, J. Phys. Chem. Lett. **6**, 4566 (2015).
- ¹⁰ C. Krämmer *et al.*, *Diffuse electroreflectance of thin-film solar cells: Suppression of interference-related lineshape distortions*, Appl. Phys. Lett. **107**, 222104 (2015).
- ¹¹ W. Shockley, H.J. Queisser, *Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells*, J. Appl. Phys. **32**, 510 (1961).
- ¹² National Renewable Energy Laboratory (NREL), *Best research-cell efficiency chart*, <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html> (abgerufen am 19.06.2019).
- ¹³ C. Bi *et al.*, *Efficient flexible solar cell based on composition-tailored hybrid perovskite*, Adv. Mater. **29**, 1605900 (2017).
- ¹⁴ T. Todorov *et al.*, *Monolithic perovskite-CIGS tandem solar cells via in situ band gap engineering*, Adv. Energy Mater. **5**, 1500799 (2015).
- ¹⁵ Y.H. Jang *et al.*, *Monolithic tandem solar cells comprising electrodeposited CuInSe₂ and perovskite solar cells with a nanoparticulate ZnO buffer layer*, J. Mater. Chem. A **5**, 19439 (2017).
- ¹⁶ M.A. Green *et al.*, *Solar cell efficiency tables (version 52)*, Prog. Photovoltaics **26**, 427 (2018).
- ¹⁷ F. Fu *et al.*, *High-efficiency inverted semi-transparent planar perovskite solar cells in substrate configuration*, Nature Energy **2**, 16190 (2016).
- ¹⁸ H. Shen *et al.*, *Mechanically-stacked perovskite/CIGS tandem solar cells with efficiency of 23.9% and reduced oxygen sensitivity*, Energy Environ. Sci. **11**, 394 (2018).
- ¹⁹ F. Fu *et al.*, *Compositionally graded absorber for efficient and stable near-infrared-transparent perovskite solar cells*, Adv. Sci. **5**, 1700675 (2018).

Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) Schlussbericht
3. Titel Schlussbericht zum Verbundvorhaben CISOVSKIT: Entwicklung von hocheffizienten Hybrid-Solarzellen aus CIGS- und Perowskit-Materialien – Teilvorhaben KIT: Fortgeschrittene spektroskopische Analyse von Materialien und Bauelementen	
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)] Hetterich, Michael	5. Abschlussdatum des Vorhabens 28.02.2019
	6. Veröffentlichungsdatum
	7. Form der Publikation Schlussbericht
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) Karlsruher Institut für Technologie (KIT) - Lichttechnisches Institut (LTI) Engesserstraße 13 76131 Karlsruhe	9. Ber.-Nr. Durchführende Institution
	10. Förderkennzeichen 03SF0516C
	11. Seitenzahl 43
12. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn	13. Literaturangaben 19
	14. Tabellen 2
	15. Abbildungen 27
16. Zusätzliche Angaben	
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum)	
18. Kurzfassung Tandem-Solarzellen stellen den vielversprechendsten Ansatz für eine weitere Wirkungsgradsteigerung in der Dünnschicht-Photovoltaik dar. Ziel des Gesamtvorhabens war es, das Potential Perowskit-basierter Einzelzellen und Tandems mit Cu(In,Ga)Se ₂ (CIGS) zu untersuchen. Hierbei befasste sich das KIT mit der spektroskopischen Analyse der Materialien / Bauelemente. Zunächst wurde der Lichtabsorptionsprozess in den Perowskiten mittels Modulations- bzw. Absorptionsspektroskopie analysiert und nachgewiesen, dass dieser exzitoner Natur ist. Jedoch ist die Exziton-Bindungsenergie vor allem bei (Cs,FA,MA)Pb(Br,I) ₃ niedrig genug für eine effiziente Ladungsseparation. Außerdem führt der Einbau von Cs und FA zu einer verbesserten Stabilität (u.a. Unterdrückung von Phasenübergängen). Damit ist dieses Material besonders vielversprechend. Hysterese-Phänomene in Perowskit-Zellen wurden mittels T-abhängiger I-U-Kennlinien sowie Fotostrom-Transienten analysiert. Dabei zeigte sich, dass diesen i.W. Ionenmigrationsprozesse zugrunde liegen, die unter Vorspannung / Beleuchtung auch zu einer I-Br-Segregation führen. Durch Minimierung von Feuchtigkeit und Sauerstoff (Verkapselung) lässt sich die Segregation reduzieren, aber nicht völlig vermeiden, da Beleuchtung und Spannung intrinsisch mit dem Solarzellenbetrieb verbunden sind. Die Realisierung effizienter Tandems erfordert auch eine Anpassung der CIGS-Subzellen. Es wurde deshalb u.a. mittels zeitaufgelöster Photolumineszenz untersucht, wie sich die Variation des Ga-Gehalts im Absorber sowie der Einsatz verschiedener Puffer (CdS, Zn(O,S), In _x S _y) auf die Zellen-Eigenschaften auswirken. Es konnte gezeigt werden, dass trotz nicht-idealer Bandlücke derzeit Standard-Absorber mit ca. 30% Ga-Gehalt sowie der Einsatz von CdS-Puffern die besten Ergebnisse liefern. Die Ziele des Teilvorhabens wurden i.W. erreicht. Der Ansatz der CIGS-Perowskit-Tandems wird in einem gerade begonnenen BMWi-Projekt weiter an die Industriereife herangeführt.	
19. Schlagwörter Perowskit-Solarzellen, CIGS-Solarzellen, Perowskit-CIGS-Tandem-Solarzellen, Stabilität, Ionen-Migration, Segregationseffekte, Exzitonische Effekte, Elektreflektanz, zeitaufgelöste Spektroskopie	
20. Verlag	21. Preis

Nicht änderbare Endfassung mit der Kennung 885908-20

Document Control Sheet

1. ISBN or ISSN	2. type of document (e.g. report, publication) Final report
3. title Final report on the joint research project CISOVSKIT: Development of highly efficient hybrid solar cells based on CIGS and perovskite materials – Subproject KIT: Advanced spectroscopic analysis of materials and devices	
4. author(s) (family name, first name(s)) Hetterich, Michael	5. end of project 28.02.2019
	6. publication date
	7. form of publication Final report
8. performing organization(s) (name, address) Karlsruhe Institute of Technology (KIT) – Light Technology Institute (LTI) Engesserstr. 13 76131 Karlsruhe	9. originator's report no.
	10. reference no. 03SF0516C
	11. no. of pages 43
12. sponsoring agency (name, address) Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn	13. no. of references 19
	14. no. of tables 2
	15. no. of figures 27
16. supplementary notes	
17. presented at (title, place, date)	
18. abstract Tandem solar cells are the most promising approach for a further efficiency improvement in thin-film photovoltaics. The project goal was to investigate the potential of perovskite-based cells as well as tandems with Cu(In,Ga)Se ₂ (CIGS). In this context, KIT was concerned with spectroscopic analyses of the corresponding materials and devices. First of all the light absorption process itself in perovskites was investigated utilizing modulation & absorption spectroscopy. It could be shown that the latter is of excitonic nature. However, the exciton binding energy is low enough for an efficient charge separation, especially for the case of (Cs,FA,MA)Pb(Br,I) ₃ . Furthermore, the incorporation of Cs & FA leads to an improved stability (e.g., to a suppression of phase transitions). Therefore, this material appears to be particularly promising. Hysteresis phenomena in perovskite cells were analyzed utilizing T-dependent I–V characteristics as well as photocurrent transients. The results showed that these effects are essentially caused by ion migration that also leads to I–Br segregation under bias and illumination. By minimizing the impact of moisture & oxygen (i.e., encapsulation), segregation can be reduced but not completely avoided, since illumination and bias are intrinsically connected to solar cell operation. The realization of efficient tandems also requires an adaption of the CIGS subcells. Therefore, time-resolved photoluminescence spectroscopy was employed in order to analyze the impact of Ga concentration variations in the absorber as well as the use of different buffer layers (CdS, Zn(O,S), In _x S _y) on the device properties. It could be shown that despite their non-ideal bandgap, standard absorbers with a Ga content of 30% combined with CdS buffers lead to the best results. The objectives of the subproject were essentially achieved. The approach of CIGS–perovskite tandems will be further developed towards industrial maturity in a recently started BMWi project.	
19. keywords Perovskite solar cells, CIGS solar cells, perovskite-CIGS tandem solar cells, stability, ion migration, segregation effects, excitonic effects, electroreflectance, time-resolved spectroscopy	
20. publisher	21. price