Versuch: Organisch-anorganisch hybride

Perowskitsolarzellen

- Präparation und Charakterisierung einer Perowskitsolarzelle -

1 Einleitung

1.1 Aufgabenstellung

In diesem Versuch wird eine Perowskitsolarzelle hergestellt. Hierzu wird auf einem transparenten leitfähigen Oxid (TCO) zunächst eine Schicht aus Titandioxid präpariert. Auf diese wird die lichtabsorbierende Methylammoniumbleiiodid-Schicht, gefolgt von einem Lochtransportmaterial, aufgebracht. Die optischen Eigenschaften der Perowskitschicht werden im UV-Vis-Spektrometer untersucht und das Verhalten von Strom und Spannung der gesamten Solarzelle unter Bestrahlung mit Weißlicht unterschiedlicher Intensitäten gemessen.

2 Grundlagen

2.1 Perowskitsolarzellen

2.1.1 Bleibasierte organisch-anorganische hybride Perowskite

Ein elementarer Bestandteil der zu untersuchenden Solarzelle ist die lichtabsorbierende Schicht aus Methylammoniumbleiiodid (CH₃NH₃PbI₃). Diese besteht bei dem zu untersuchenden organischanorganischen Perowskiten aus einem organischen Kation (A), einem bivalenten Blei-Anion (B) und einem Halogen-Ion (X) in der Zusammensetzung ABX₃. Diese kristallisieren in einer ähnlichen Struktur wie das namensgebende Mineral CaTiO₃, nach welchem die vorliegende Perowskit-Struktur benannt ist. CH₃NH₃PbI₃, im folgenden lediglich Perowskit genannt, kristallisiert bei Temperaturen über 60°C in der tetragonalen α-Phase [6]. Die in Abbildung 1 dargestellte Perowskiteinheitszelle kann durch an den Ecken des verzerrten Würfels sitzende PbX₆ Oktaeder beschrieben werden, die das organische Kation einschließen. Hierbei ist von großer Bedeutung, dass das eingeschlossene organische Kation die richtige Größe aufweist um die dreidimensionale Struktur nicht zu zerstören. Durch eine Änderung der stofflichen Zusammensetzung, beispielsweise durch Austausch von Iod durch Brom, ändert sich die Kristallstruktur und damit einige fundamentale physikalische Eigenschaften.

Das in diesem Versuch untersuchte Perowskitmaterial eignet sich insbesondere als Absorptionsschicht in Solarzellen aufgrund seiner halbleitenden Eigenschaften mit einer direkten Bandlücke von 1,55 eV, sowie eines hohen Absorptionskoeffizienten (s. Abbildung 1), geringen Exzitonenbindungsenergien und großen Diffusionslängen für Elektronen und Löcher.[1]

2.1.2 Aufbau und Funktionsweise

Der gängige Aufbau einer Perowskitsolarzelle besteht aus einem leitfähigen Substrat, einer transparenten n-leitenden Halbleiterschicht, der absorbierenden Perowskitschicht, einem Lochtransportmaterial und einer Gegenelektrode (s. Abbildung 2). Das leitfähige Substrat und die Gegenelektrode sind über einen externen Stromkreis miteinander verbunden.

Die besten bisher zertifizierten Perowskitzellen erreichen einen Wirkungsgrad von > 23 % [4]. Als transparentes Substrat wird Glas, das mit einem transparenten, leitfähigen Oxid (transparent conductive oxide, TCO) beschichtet ist, eingesetzt. Bei der TCO-Schicht handelt es sich beispielsweise um Fluordotiertes Zinnoxid (fluorine-doped tin oxide, FTO). Als transparente, n-leitende Schicht wird meist Titandioxid (TiO₂) verwendet. Darauf folgt die mittels Spin-Coating aufgebrachte, dünne Perowskitschicht, das p-leitendes Material und schließlich die in der Regel metallische Gegenelektrode.

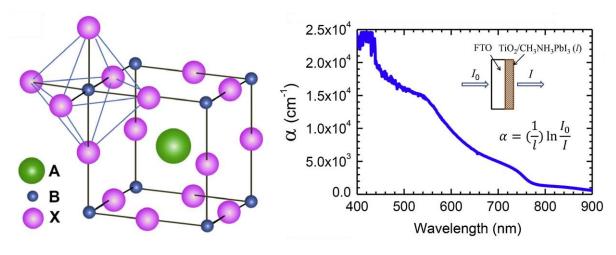


Abbildung 1: Einheitszelle von CH₃NH₃PbX₃ (links) und Absorptionsspektrum einer CH₃NH₃PbI₃ Schicht (rechts) [5].

Durch Absorption eines Photons in der Perowskitschicht wird ein Elektron vom Valenzband ins Leitungsband angeregt. Hierbei muss die Energie des eingestrahlten Photons mindestens der Energie der Bandlücke des Perowskits entsprechen. Diese liegt bei 1,55 eV. Überschüssige Energie wird in Form von Wärme abgegeben, während das Elektron in unbesetzte Zustände nahe der Leitungsbandkante relaxiert. Gleichzeitig entsteht ein Loch im Valenzband. Aufgrund der großen Diffusionslänge im Perowskiten erreichen die Ladungsträger die jeweilige elektronen- bzw. lochleitende Schicht und schließlich die entsprechenden Elektroden. Durch diese vollzogene Ladungsträgertrennung kann die umgewandelte Energie von einem externen Verbraucher genutzt werden. Die tatsächlich messbare Spannung der Zelle wird durch Verluste aufgrund von Rekombinationsprozessen innerhalb des Perowskiten und an den Grenzflächen, sowie die energetische Lage der Valenz- und Leitungsbandkanten der Kontaktmaterialien, verringert. Die maximal erreichbare Leerlaufspannung liegt so trotz der Bandlücke von 1,55 eV bei etwa 1,1 V für optimierte Zellen (vgl. Abbildung 2).

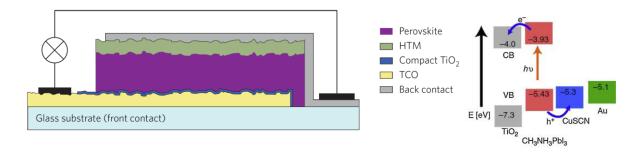


Abbildung 2: Schematische Darstellung (links) [2] und vereinfachtes Bändermodell einer Perowskit-Solarzelle (rechts) [5]

2.1.3 Strom-Spannungs-Charakteristik unter Belichtung

Die ideale Strom-Spannungskurve (j-V-Kurve) einer Solarzelle ist in Abbildung 3 gezeigt. Der Kurvenverlauf entspricht einer Diodenkennlinie, welche um den spannungsunabhängigen Betrag des Photostroms j_{ph} verschoben ist. [6]

Ein einfaches theoretisches Modell zur Beschreibung der *j-V*-Charakteristik, welches ursprünglich für farbstoffsensibilisierte Solarzellen entwickelt wurde, kann auch für Perowskitsolarzellen angewendet werden (s. Gleichung (1)). Es liefert eine ähnliche Formulierung für die Stromdichte, wie man sie auch für konventionelle p-n-Solarzellen kennt: (nach [6])

$$j(V) = j_s \left(\exp\left(\frac{eV}{mk_BT}\right) - 1 \right) - eI_0 \eta_{\text{CC}} \eta_{\text{inj}} (1 - \exp\left(-\alpha d\right)) = j_s \left(\exp\left(\frac{eV}{mk_BT}\right) - 1 \right) - j_{ph}$$
 (1)

Hierbei ist e die Elementarladung, I_0 die Intensität des eingestrahlten Lichts, η_{CC} die Effizienz für photogenerierte Löcher und Elektronen die angrenzenden HTM und ETM zu erreichen ohne zu Rekombinieren (charge-collection efficiency), η_{inj} die Effizienz der Ladungsträgerinjektion vom Perowskiten in die jeweiligen Schichten, α der Absorptionskoeffizient der Perowskitschicht, d die Filmdicke, V die Spannung, m der Idealitätsfaktor, k_B die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur. Die vereinfachte Formulierung der Funktion j(V) (rechter Teil von Gleichung (1)) soll die Ähnlichkeit zur j(V)-Funktion einer konventionellen p-n-Solarzelle mit einer Photostromdichte j_{ph} und einer Sättigungsstromdichte j_S verdeutlichen (s. Ersatzschaltbild "Shockley Model" in Abbildung 3). Hierbei wird allerdings von einer idealen Solarzelle ausgegangen, die einerseits für V=0 V vollständig sperrendes Verhalten ohne Belichtung (j_{ph} =0 mA/cm^2), und andererseits einen exponentiellen Stromverlauf für positive Spannungen zeigt. Aufgrund von parasitären Widerständen weicht die Kennlinie einer realen Solarzelle von diesem idealen Verhalten ab. Um der Abweichung gerecht zu werden, ist es in den meisten Fällen ausreichend, das Ersatzschaltbild um einen Serienwiderstand (R_S) und Shuntwiderstand (R_S) zu ergänzen und Gleichung (1) entsprechend anzupassen (s. Ersatzschaltbild "Generalized Shockley Model" in Abbildung). [6]

$$j(V) = j_s \left(\exp\left(\frac{e(V - j(V)R_S)}{mk_B T} \right) - 1 \right) - j_{ph} - \frac{V - j(V)R_S}{R_{Sh}}$$
 (2)

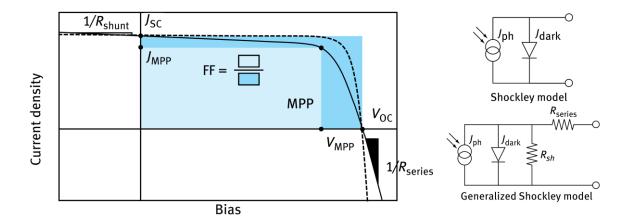


Abbildung 3: Schematische Stromdichte-Spannungskennlinie einer idealen (gestrichelt) und realen Solarzelle (durchgezogen) unter Belichtung mit einigen wichtigen Kenngrößen (links) und Ersatzschaltbilder einer idealisierten (Shockley model) und realen Solarzelle (generalized Shockley model). Entnommen aus [6]

Eine detaillierte Herleitung der Gleichungen (1) und (2) soll an dieser Stelle nicht erfolgen, kann aber Quelle [6] entnommen werden. Stattdessen sollen einige Punkte der j(V)-Kurve, die wichtige Kenngrößen der Solarzelle liefern, etwas genauer betrachtet werden. Wie auch bei konventionellen Solarzellentypen, bestimmt man in der Regel die Kurzschlussphotostromdichte und die Leerlaufphotospannung sowie den Wirkungsgrad und den Füllfaktor als wichtige Parameter. Die Kurzschlussphotostromdichte j_{SC} ist die Stromdichte unter Belichtung im Kurzschluss, d.h. bei einer Spannung von 0 V.

$$j_{SC} = j(V = 0) = j_{ph} = eI_0 \eta_{CC} \eta_{inj} (1 - \exp(-\alpha d))$$
 (3)

Für den Fall, dass die Effizienzen der Ladungsträgerinjektion und der Ladungsträgerkollektion unabhängig von der Lichtintensität sind und der Strom durch die Solarzelle nicht durch andere Faktoren (z.B. den Ladungstransport im HTM) begrenzt wird, sollte die Kurzschlussphotostromdichte also proportional zur Lichtintensität sein.

Die Leerlaufphotospannung V_{OC} ist die Spannung, die bei Belichtung im Leerlauf, d.h. bei einem Nettostromfluss von 0 A durch die Solarzelle, erreicht wird. Für V_{OC} ergibt sich unter der Annahme $\exp\left(\frac{eV_{OC}}{mk_BT}\right) \gg 1$ aus Gleichung (1) und $j_{photo}=j_{SC}$:

$$V_{OC} = \frac{mk_BT}{e} \ln\left(\frac{j_{SC}}{j_S}\right) = \frac{mk_BT}{e} \cdot \ln(10) \cdot \log_{10}\left(\frac{j_{SC}}{j_S}\right)$$
(4)

Berücksichtigt man, dass j_{SC} erwartungsgemäß proportional zur Lichtintensität I_0 ist (vgl. Gleichung (2)), sollte die Leerlaufspannung also logarithmisch mit I_0 zunehmen. Für eine ideale Solarzelle (Idealitätsfaktor m=1), ergäbe eine Auftragung von V_{OC} gegen $\log_{10}(I_0)$ bei Raumtemperatur daher eine Gerade mit der Steigung 59 mV/Dekade. Tatsächlich ist dies allerdings so gut wie nie der Fall. Das bedeutet, dass die V_{OC} mit abnehmender Lichtintensität stärker sinkt, als im Idealfall zu erwarten wäre. Der Idealitätsfaktor m ist dementsprechend größer als 1.

Der Wirkungsgrad η und der Füllfaktor FF werden über die folgenden Beziehungen bestimmt:

$$\eta = \frac{p_{\text{max}}}{p_0} \tag{5}$$

$$\eta = \frac{p_{\text{max}}}{p_0} \tag{5}$$

$$FF = \frac{V_{MPP} \cdot j_{MPP}}{V_{OC} \cdot j_{SC}} \tag{6}$$

wobei p_0 die Leistungsdichte des eingestrahlten Lichtes ist.

Die Leistungsdichte (Leistung pro Fläche) p der Solarzelle ergibt sich aus dem Produkt aus Stromdichte und Spannung. Der Punkt auf der j-V-Kennlinie, an welchem das Produkt aus j und V maximal ist, wird Maximum Power Point (MPP) genannt. Die zugehörige Leistungsdichte p_{max} kann als rechteckige Fläche im j(V)-Diagramm dargestellt werden (vgl. Abbildung 3). Stromdichte und Spannung im MPP werden mit j_{MPP} und V_{MPP} bezeichnet. Der Füllfaktor gibt das Verhältnis von der Maximalleistung zum Produkt von Leerlaufphotospannung und Kurzschlussphotostrom an und wird in % angegeben.

2.1.4 Externe Quanteneffizienz

Eine weitere Kenngröße von Solarzellen ist die externe Quanteneffizienz. Diese spektrale Größe gibt das Verhältnis von eingestrahlten Photonen zu nutzbaren, in der Solarzelle generierten Ladungen an

$$Q_{ext} = \frac{\text{\# photogenerierte Elektronen}}{\text{\# eingestrahlte Photonen}}$$
(7)

und ist dementsprechend zwischen 0 und 1 definiert, da jedes einfallende Photon nur ein Ladungsträgerpaar erzeugen kann. Um maximale Ladungsträgerkollektion zu erreichen, wird die Solarzelle unter Kurschlussbedingungen betrieben. Die spektral aufgelöste Quanteneffizienz

$$Q_{ext}(\lambda) = \frac{hc}{e\lambda} \frac{|j_{SC}(\lambda)|}{E(\lambda)} \tag{8}$$

ist definiert durch die spektrale Kurzschlusstromdichte $j_{SC}(\lambda)$ und der einfallenden spektralen Strahlungsleistungsdichte $E(\lambda)$ geteilt durch die Energie eines Lichtquants der entsprechenden Wellenlänge hc/λ .

2.2 UV-Vis Spektroskopie

Mithilfe von optischer Absorptionsspektroskopie kann die Fähigkeit einer Probe, Licht zu absorbieren, untersucht werden. Die Probe wird dazu zwischen einer Lichtquelle und einem Detektor platziert und wird nacheinander mit Photonen verschiedener Wellenlängen bestrahlt. Beim Auftreffen auf die Probe werden Photonen entweder reflektiert, absorbiert oder transmittiert. Transmittierte Photonen werden von dem Detektor registriert. Dessen Intensität wird mithilfe des Lambert-Beer-Gesetzes beschrieben

$$I = I_0 e^{-\alpha(\lambda) \cdot d} \tag{9}$$

mit der Intensität des eingestrahlten Lichts I_0 , dem Absorptionskoeffizienten α und der Dicke d. Der Absorptionskoeffizient ist dabei abhängig von der Wellenlänge des eingestrahlten Lichts. Der Einfluss der Lichtstreuung kann bei Messung in Transmission anhand des Konzepts der Ulbricht-Kugel minimiert werden. Um zu verhindern, dass vorwärtsgestreutes Licht nicht detektiert wird, kann die Probe vor einer Ulbricht-Kugel platziert werden. Das eingestrahlte Licht wird durch die Probe ins Innere der reflektierenden Hohlkugel gestreut und durch eine Lichtaustrittsöffnung mit einer Linse und einem Lichtleiter entnommen und in den Detektor geleitet.

Anhand des Absorptionsspektrums kann die Bandlücke eines Halbleiters mithilfe des Tauc-Plots bestimmt werden. Nach Tauc gilt mit dem Planck'schen Wirkungsquantum h, der Frequenz ν , dem Absorptionskoeffizienten α , und der Bandlücke E_{g} .

$$(h\nu\alpha)^n = (h\nu - E_{\sigma}). \tag{10}$$

Der Exponent gibt die Art der Bandlücke an und ist für direkte Halbleiter wie Methylammoniumbleiiodid n=2. Wird $(h\nu\alpha)^2$ gegen $h\nu$ aufgetragen und der erste lineare Anstieg im Graphen mit einer linearen Funktion angepasst, kann die Bandlücke als Schnittpunkt der Fitgerade mit der Abszisse abgelesen werden. Da im Versuch die Absorbanz, nicht jedoch die Schichtdicke gemessen wird, muss diese anstatt des Absorptionskoeffizienten im Tauc-Plot genutzt werden. Die Absorbanz ist gegeben durch:

$$E_{\lambda} = -\log_{10} \frac{I}{I_0} = \alpha \cdot d \cdot \frac{1}{\ln(10)}$$
(11)

Die Analyse nach Tauc zeigt Abbildung 4 beispielhaft anhand von Daten einer Methylammoniumbleiiodid-Schicht aus dem Praktikumsversuch. Es ist wichtig, tatsächlich den <u>ersten</u> linearen Anstieg der Kurve anzupassen (Abb. 4b). In der Übersichtsdarstellung (Abb. 4a) ist dieser schlecht erkennbar.

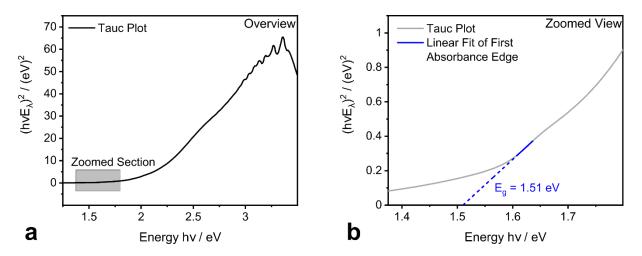


Abbildung 4: Tauc-Plot erstellt aus Absorptionsmessungen an Methylammoniumbleiiod-Dünnfilmen im Praktikum. a: Übersicht des gesamten Plots. b: Detailansicht des in a markierten Bereichs mit linearer Anpassung des ersten linearen Anstiegs im Tauc-Plot. Die Anpassungsgerade wurde verlängert um den Schnittpunkt mit der Abszisse zu verdeutlichen.

2.3 Rotationsbeschichtung

Das Spin-Coating Verfahren wird für die Beschichtung von Substraten mit löslichen oder dispergierbaren Materialien eingesetzt. Die aufzubringende Substanz muss dabei als Lösung oder Suspension vorliegen. Das Substrat wird auf einem rotierenden Teller befestigt, auf den in der Mitte des Substrates ein Tropfen der aufzubringenden Lösung aufgebracht wird. Anschließend wird der Teller in Rotation versetzt. Durch die nun auftretenden Zentrifugalkräfte wird der Tropfen auf dem Substrat verteilt. Dabei spielt die Beschleunigung des Tellers und die darauffolgende konstante Umdrehungsgeschwindigkeit eine wichtige Rolle zur Einstellung der gewünschten Schichtdicke.

Die Fixierung des Substrates wird im Praktikum durch Unterdruck, welcher mit einer Pumpe erzeugt wird, realisiert. Die Umdrehungsgeschwindigkeit und Dauer des Vorgangs können am Controller eingestellt werden.

2.4 Sol-Gel-Prozess zur Herstellung einer kompakten Titandioxid-Schicht

Die Sol-Gel Synthese ist ein einfaches, kostengünstiges und leistungsfähiges Verfahren zur Herstellung von anorganischen, nanostrukturierten Materialien. Mithilfe dieses Verfahrens können nm bis μ m dicke transparente Schichten abgeschieden werden, wodurch es sich optimal zur Herstellung der TiO₂-Schicht qualifiziert.

Als Prekursoren werden Metallalkoxide $(M(RO)_n)$, in diesem Versuch Titanisopropoxid $(C_{12}H_{28}O_4Ti)$ verwendet, die in einem Lösungsmittel gelöst sind. Durch Zugabe von Wasser findet eine Hydrolysereaktion statt in welcher die Alkoxid-Gruppen am Titan teilweise durch OH-Gruppen ersetzt werden.

$$\mathrm{M}(\mathrm{OR})_{\mathrm{n}} + \mathrm{H}_{2}\mathrm{O} \longrightarrow \mathrm{M}(\mathrm{OR})_{\mathrm{n}\text{--}1}\mathrm{OH} + \mathrm{ROH}$$

Im nächsten Reaktionsschritt kondensieren die gebildeten $M(OR)_{n-1}OH$ -Gruppen unter Wasserabspaltung.

$$(\mathrm{RO})_m\mathrm{M}-\mathrm{OH}+\mathrm{HO}-\mathrm{M}(\mathrm{OR})_m \xrightarrow{} (\mathrm{RO})_m\mathrm{M}-\mathrm{O}-\mathrm{M}(\mathrm{OR})_m+\mathrm{H}_2\mathrm{O}$$

Der pH-Wert steuert die Geschwindigkeit beider Reaktionen und beeinflusst damit die Größe der gebildeten Kolloide. Dies führt letztendlich zur Vernetzung. Durch Verdampfen des Lösungsmittels wird der Gelierprozess eingeleitet, was letztendlich einen dichten dünnen Film zur Folge hat [3].

3 Versuchsdurchführung

Vorbemerkung: Machen Sie sich mit den im Versuch eingesetzten Chemikalien und deren Gefahrenpotentialen durch Prüfung der Sicherheitsdatenblätter (im Internet verfügbar) eingehend vertraut. Nur so kann ein sicheres Arbeiten im Labor gewährleistet werden.

3.1 Vorbehandlung der Substrate und des Spin-Coaters

Zunächst wird mit Klebeband ein ca. 0,5 cm breiter Streifen an beiden zu bearbeitenden FTO-Substraten abgeklebt. In diesem Bereich werden die Proben später elektrisch kontaktiert. Mit einem Multimeter muss vor dem Abkleben überprüft werden, welche Seite des Substrats mit FTO beschichtet ist. Vor dem Aufbringen der ersten und zweiten Schicht muss das Substrat für 5 Minuten im UV/Ozon-Reiniger behandelt werden. Hierdurch wird eine wesentlich bessere Benetzung der Oberfläche bei der lösungsbasierten Schichtpräparation erzielt.

Während der Wartezeit kann das Innere des Spin-Coaters bereits abgedeckt werden, um eine Verunreinigung des Geräts durch die verwendeten Prekursoren zu vermeiden.

3.2 Herstellen der Titandioxid-Schicht

Als erster Schritt wird das FTO-beschichtete Glassubstrat per Spin-Coating mit der Prekursorlösung beschichtet. Diese besteht aus einer Mischung von 0,18 M Titanisopropoxid in Ethanol sowie Salzsäure (HCl). Hierzu wird das Substrat mittig auf dem Spin-Coater platziert und mit Hilfe der Pumpe fixiert. Mit der Eppendorf-Pipette werden 100 µL der vom Betreuer bereitgestellten Prekursorlösung auf das Substrat aufgebracht. Dann wird der Spin-Coater gestartet und auf 2000 rpm beschleunigt. Nach einer Minute stoppt der Vorgang und das Substrat kann, nach Abschalten der Pumpe, mit einer Pinzette vom Spin-Coater genommen werden. Anschließend wird das Klebeband entfernt und das Substrat in den Röhrenofen gelegt. Die verwendeten Geräte zeigt Abbildung 5.



Abbildung 5: Links: Röhrenofen, mitte: UV-Ozon-Reiniger, rechts: Spin-Coater

Wenn beide Substrate beschichtet sind, werden diese im Röhrenofen oder auf der Heizplatte auf 450 °C erhitzt. Nach 20 Minuten (Ofen) oder 60 min (Heizplatte) wird die Wärmequelle abgeschaltet. Um die

noch heißen Substrate aus dem Ofen zu nehmen, wird die Spitze einer Pinzette im Ofen aufgeheizt, bevor sie mit den Substraten in Kontakt gebracht wird.

3.3 Präparation der Perowskit-Schicht

Im nächsten Schritt wird die Perowskit-Prekursor-Lösung aufgeschleudert. Dazu wird der unbeschichtete Teil des Substrats (FTO) erneut mit Klebeband geschützt. Anschließend werden 100 μL der Prekursor-Lösung aus 0,8 M Bleiiodid (PbI₂) in wasserfreiem Dimethylformamid (DMF) mit einer Pipette gleichmäßig auf der gesamten Probe aufgebracht. Die Lösung wurde zur verbesserten Kristallisation der PbI₂-Schicht vor dem Versuch mit 2 wt% H₂O versetzt und unter Rühren erhitzt. Der Spin-Coater wird für 60 s auf 2000 rpm beschleunigt. Nach 30 s werden 150 μL einer Lösung, bestehend aus 0,3 M Methylammoniumiodid (CH₃NH₃I) in wasserfreiem Isopropanol, in die Mitte der sich drehenden Probe pipettiert. Nach Ablauf der Zeit werden die Substrate für 10 min auf die bereits auf 100°C vorgeheizte Heizplatte gelegt.

3.4 Aufnahme der Absorptionsspektren

Im Folgenden wird das Absorptionsverhalten der Perowskitschicht bestimmt. Hierzu wird eine Dunkelmessung, eine Referenzmessung eines mit FTO und TiO2 beschichteten Substrats, sowie die jeweilige Absorptionsmessung der zusätzlich mit Perowskit beschichteten Proben durchgeführt. Wichtig: Während der gesamten Messungen muss darauf geachtet werden, dass die optischen Kabel des Absorptionsspektrometers nicht geknickt werden. Man sollte es außerdem vermeiden, unnötig an den Kabeln zu wackeln, da dies zu einer Verfälschung des Messergebnisses führen kann. Zunächst startet man das Programm "MultiSpec Pro" und baut die vom Betreuer bereitgestellte, mit TiO₂ beschichtete Referenzprobe in den Strahlengang ein. Auf die Verwendung der Ulbricht-Kugel wird hier verzichtet. Zu Beginn der Messung wird über die Schaltfläche über "Setup" → "Measurement Setup" die Integrationszeit so weit erhöht, dass bei der Referenzmessung zwischen 95 % und 100 % Intensität erfasst werden. Nach dem Bestätigen der Einstellungen wird automatisch der Dunkelstrom gemessen; Shutter und Messaufbau müssen dafür geschlossen sein. Danach stellt man den Shutter auf "open" und startet mit dem Button "Ref" die Referenzmessung. Ist die Intensität zu gering, wird die Integrationszeit über den Einstellungsdialog erhöht und das obige Vorgehen wiederholt. Nach Referenzmessung mit ausreichender Intensität kann die Perowskit-Probe eingebaut werden und über die Schaltfläche "Sample" die Messung gestartet werden. Über die Schaltfläche "Display" kann man sich nun die Messergebnisse (Dunkelstrom, Referenzspektrum, Absorptionsspektrum...) angezeigt werden. Speichern Sie das Absorptionsspektrum über den Button "Save to ASCII". Danach kann man die Probe wechseln und mit "Sample" weitere Messkurven aufnehmen.

3.5 Aufbringen der Kupferthiocyanat-Schicht

Zum Aufbringen des p-leitendenden Lochtransportmaterials Kupferthiocyanat (CuSCN) wird die Probe wiederum in den Spin-Coater gelegt. Dieser wird auf 35 s und 4000 rpm eingestellt.

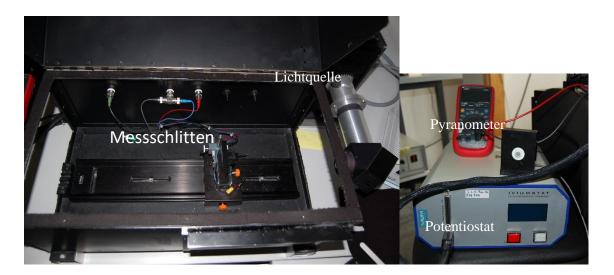
Anschließend werden 100 μL der vorbereiteten 0,05 M CuSCN-Lösung in Propylsulfid pipettiert, die Rotation des Spin-Coaters gestartet und die Prekursorlösung nach 5 s auf das rotierende Substrat gegeben. Schließlich wird die Schicht bei 100 °C für 5 min auf der Heizplatte ausgeheizt. Nach dem Abkühlen der Substrate kann das Klebeband entfernt und gemeinsam mit den kontaminierten Materialien (Pipettenspitzen, Tissues, Handschuhe, etc.) im Gefahrstoffabfall entsorgt werden.

3.6 Herstellen der Rückelektrode und Zusammenbau der Solarzelle

Zur elektrischen Kontaktierung des HTM wird ein mit Kohlenstoff beschichtetes FTO-Substrat verwendet. Dieses wird mit Hilfe von Kerzenruß hergestellt. Die leitfähige Seite des Substrats wird über die Flamme eines Feuerzeugs gehalten bis sich eine gleichmäßig schwarze Schicht ausbildet. Sowohl Rückelektrode als auch die Probe aus TiO₂, Perowskit und CuSCN wird mithilfe von Kupferklebeband und Leitsilber kontaktiert. Auf die Rückseite des Substrats mit der Perowskitschicht wird zusätzlich eine Maske geklebt, welche die belichtete Fläche definiert. Notieren Sie sich deren Abmessungen. Mit zwei Klammern wird die Rückelektrode mit der leitfähigen Schicht so auf dem Schichtaufbau aus TiO₂, Perowskit und CuSCN befestigt, dass das abgeklebte FTO nicht bedeckt ist und somit kein Kurzschluss vorliegt. Um die dünne Rußschicht nicht zu zerstören, dürfen die Schichten, sobald sie sich berühren, nicht mehr gegeneinander verschoben werden.

3.7 Messung von Photoströmen und -spannungen

Um Photoströme und -spannungen sowie Effizienz und Füllfaktor zu bestimmen, werden I-V-Kennlinien gemessen. Hierzu wird die Spannung schrittweise erhöht und gleichzeitig der fließende Strom gemessen. Während der Messung wird die Solarzelle mit einer Lichtintensität von 100 mW cm⁻² belichtet. Die Intensität wird durch die Entfernung des Messaufbaus zur Lampe mithilfe eines Pyranometers eingestellt. Hierzu wird mit einem Multimeter die Ausgangsspannung des Pyranometers abgegriffen. Jetzt wird die Entfernung zur Lampe so eingestellt, dass die Ausgangsspannung 7,2 mV beträgt. In dieser Position wird die Solarzelle eingebaut. Dann werden Anode und Kathode mit Krokodilklemmen elektrisch kontaktiert und der Potentiostat (Iviumstat) und der Messrechner angeschaltet. Hierbei ist darauf zu achten, dass das Vorzeichen der Leerlaufspannung negativ ist. Das Programm IviumSoft wird geöffnet und die Messmethode "IV_Curve" geladen. Nun wird zunächst in 5 mV Schritten bei einer Scanrate von 0,05 V/s die j-V-Kennlinie im Dunkeln (bei geschlossener Box) gemessen. Dies sollte über einen Spannungsbereich geschehen, der Ruhepotential und "Ruhepotential + Photospannung" beinhaltet. Diese beiden Werte können in den jeweiligen Belichtungszuständen am Potentiostaten abgelesen werden. Die gleiche Aufnahme der j-V-Kennlinie geschieht dann unter Belichtung. Nach der Messung der Kennlinie bei einer Weißlichtintensität von 100 mW cm⁻² werden noch mindestens vier weitere j-V-Kennlinien bei verschiedenen geringeren Lichtintensitäten durchgeführt. Dazu werden vom Betreuer bereitgestellte optische Filter verwendet, die in die entsprechende Halterung an der Lampe eingelegt werden (bitte Handschuhe tragen). Nach der Messung der jeweiligen *j-V-*Kennlinien werden noch die entsprechenden Lichtintensitäten mithilfe des Pyranometers bestimmt.



3.8 Auswertung

- Vergleichen Sie anhand der aufgenommenen Absorptionsspektren die wellenlängenabhängige Absorption der Filme.
- Bestimmen Sie mithilfe eines Tauc-Plots die Bandlücke des absorbierenden Materials.
- j-V-Kennlinien: Abhängig von der Polarität der Zelle bzgl. der Messanschlüsse des Aufbaus, definieren Sie ggfs. zunächst die Photospannungen und -ströme als positiv (Vorzeichenwechsel). Tragen Sie in einem Diagramm die Dunkelstromdichte und die Stromdichten, die bei Belichtung mit den verschiedenen Lichtintensitäten gemessen wurden, gegen die Spannung auf und lesen Sie jsc und Voc ab.
- Charakteristika der Solarzelle: Tragen Sie das Produkt aus Stromdichte im belichteten Zustand und Spannung (also die Leistung) gegen die Spannung oder die Stromdichte auf und suchen Sie das Maximum (Maximum Power Point) (ebenfalls für alle verschiedenen Lichtintensitäten). Berechnen Sie aus V_{MPP} und j_{MPP} sowie V_{OC} und j_{SC} die Füllfaktoren. Berechnen Sie weiterhin die Wirkungsgrade der von Ihnen präparierten Solarzellen bei verschiedenen Lichtintensitäten. Geben Sie j_{SC} , V_{OC} , Wirkungsgrad und Füllfaktoren für die verschiedenen Lichtintensitäten in einer Tabelle an.
- Tragen Sie außerdem die Kurzschlussstromdichten gegen die Lichtintensität und die Leerlaufspannungen gegen den dekadischen Logarithmus der Lichtintensität auf. Beschreiben Sie das Verhalten der beiden Parameter als Funktion der Lichtintensität (bzw. des dekadischen Logarithmus der Intensität). Bestimmen Sie den Idealitätsfaktor *m*.

4 Literatur

- 1. Boix, P. P., Nonomura, K., Mathews, N., & Mhaisalkar, S. G. (2014). Current progress and future perspectives for organic/inorganic perovskite solar cells. *Materials Today*, *17*(1), 16–23. doi:10.1016/j.mattod.2013.12.002.
- 2. Grätzel, M. (2014). The light and shade of perovskite solar cells. *Nature Materials*, *13*(9), 838–842. doi:10.1038/nmat4065.
- 3. Krüger, H. *Niedertemperatur Sol-Gel Verfahren für optische Schichtsysteme auf Basis von Magnesiumfluorid und Titandioxid*: Humboldt-Universität zu Berlin, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät I.
- 4. National Renewable Energy Laboratory. Best Research-Cell Efficiencies. http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg.
- 5. Park, N.-G. (2015). Perovskite solar cells: An emerging photovoltaic technology. *Materials Today*, 18(2), 65–72. doi:10.1016/j.mattod.2014.07.007.
- 6. Schmidt-Mende, L., & Weickert, J. (2016). *Organic and hybrid solar cells: An introduction* (De Gruyter graduate). Berlin: de Gruyter.