

Schlussbericht

Förderkennzeichen: 03EE1092

Bezeichnung des Verbundprojektes:

Hochdurchsatzscreening von bleifreien Perowskiten für Photovoltaik
Anwendungen

- Pero4PV -

Bezeichnung der Teilvorhaben:

Materialscreening und Bewertung – 03EE1092A – HI ERN

Entwicklung und Erweiterung einer automatisierten Spincoating Anlage zur
Abscheidung und Charakterisierung von Perowskit-Halbleiterschichten –
03EE1092B – SCIPRIOS GmbH

Materialauswahl und Stabilitätsuntersuchungen– 03EE1092C – Oxford PV
Germany GmbH

Im Rahmen des BMWK-Förderprogramms:

7. Energieforschungsprogramm der Bundesregierung

Laufzeit des Vorhabens: 1. März 2021 – 31. August 2024

Berichtszeitraum: 1. März 2021 – 31. August 2024

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Klimaschutz

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Autoren:

Dr. Jens Hauch, HI ERN, FZ Jülich GmbH

Dr. Oleksandr Stroyuk, HI ERN, FZ Jülich GmbH

Dr. Tobias Stubhan, SCIPRIOS GmbH

Simon Kirner, Oxford PV Germany GmbH

Inhalt

1	Kurzdarstellung.....	3
1.1	Aufgabenstellung	3
1.2	Voraussetzungen des Vorhabens.....	3
1.3	Planung und Ablauf des Vorhabens	3
1.4	Wissenschaftlicher und technischer Stand an den angeknüpft wurde	4
1.5	Zusammenarbeit mit anderen Stellen	4
2	Eingehende Darstellung der erzielten Ergebnisse der Partner	5
2.1	AP1 – Data Mining	5
2.1.1	Ausführliche Beschreibung der Arbeitsergebnisse zum Teilprojekt <i>OxfordPV</i>	5
2.1.2	Ausführliche Beschreibung der Arbeitsergebnisse zum Teilprojekt <i>HI ERN</i>	7
2.2	AP2 – Setup Development	9
2.2.1	Ausführliche Beschreibung der Arbeitsergebnisse zum Teilprojekt <i>SCIPRIOS</i>	9
2.2.2	Ausführliche Beschreibung der Arbeitsergebnisse zum Teilprojekt <i>HI ERN</i>	13
2.3	AP3 – Flüssigsynthese Screening	15
2.3.1	Ausführliche Beschreibung der Arbeitsergebnisse zum Teilprojekt <i>HI ERN</i>	16
2.3.2	Ausführliche Beschreibung der Arbeitsergebnisse zum Teilprojekt <i>Oxford PV</i>	24
2.4	AP4 – Film Screening.....	25
2.4.1	Ausführliche Beschreibung der Arbeitsergebnisse zum Teilprojekt <i>HI ERN</i>	25
2.4.2	Ausführliche Beschreibung der Arbeitsergebnisse zum Teilprojekt <i>Oxford PV</i>	33
2.5	AP5- Device Screening	37
2.5.1	Ausführliche Beschreibung der Arbeitsergebnisse zum Teilprojekt <i>SCIPRIOS</i>	37
2.5.2	Ausführliche Beschreibung der Arbeitsergebnisse zum Teilprojekt <i>HI ERN</i>	39
2.6	AP6 – Stability Testing.....	42
2.6.1	Ausführliche Beschreibung der Arbeitsergebnisse zum Teilprojekt <i>HI ERN</i>	42
2.6.2	Ausführliche Beschreibung der Arbeitsergebnisse zum Teilprojekt <i>Oxford PV</i>	43
3	Ablauf des Vorhabens im Vergleich zum Antrag (Arbeits-, Zeit- und Kostenplanung)	43
4	Veröffentlichungen.....	44
5	Schlussbemerkung.....	45

1 Kurzdarstellung

1.1 Aufgabenstellung

Die Perowskite sind eine Materialklasse, die in nur ca. 10 Jahren Entwicklungszeit bereits ihr Potenzial gezeigt haben, die kommerzielle Photovoltaik grundlegend zu verändern. Perowskite versprechen für die Photovoltaik eine einfachere Herstellung, günstigere Kosten, weniger Energieeinsatz und eine bessere Umweltbilanz bei gleicher oder besserer Performance als klassische Halbleiter. Die am häufigsten verwendeten Perowskit-Halbleiter enthalten die schweren Ionen Pb_{2+} und/oder Sn_{2+} . Da Solaranlagen der Richtlinie über Elektro- und Elektronik-Altgeräte (WEEE) unterliegen, ist eine Reduzierung solcher Schwermetalle wünschenswert, um die Gesamtlebenszykluskosten von Produkten potenziell zu senken. Die systematische Untersuchung von Perowskiten auf ihre Eignung für den Einsatz in Solarzellen ist eine riesige Herausforderung, da aufgrund der vielen Möglichkeiten die Komposition und Zusammensetzung der Kationen und Anionen bereits ein sehr großer Kompositionsraum entsteht. Darüber hinaus werden die Eigenschaften der fertigen halbleitenden Schichten jedoch auch stark durch die Prozessierung bzw. die verwendeten Grenzsichten beeinflusst. In Pero4PV wurde daher ein systematischer Ansatz der Hochdurchsatzforschung entwickelt, um in einem derart komplexen Parameterraum effizient geeignete Materialien für den kommerziellen Einsatz in der Photovoltaik zu identifizieren.

1.2 Voraussetzungen des Vorhabens

Die Startbedingungen für das Projekt Pero4PV waren im Jahr 2021 grundlegend sehr gut. Das Konsortium, bestehend aus Oxford PV - "The Perovskite Company" als Pionier und Technologieführer auf dem Gebiet der Perowskit-Solarzellen, der SCIPRIOS GmbH, einem sehr schnell wachsenden Startup in der Laborautomatisierung und der Abteilung „High Throughput Methods in Photovoltaics“ des Helmholtz Instituts Erlangen-Nürnberg, eine der weltweit führenden Forschungsgruppen im Bereich der Hochdurchsatzmaterialentwicklung, war von den Kompetenzprofilen sehr gut für die Durchführung dieses anspruchsvollen Projekts aufgestellt.

In der Forschung zu bleifreien Perovskiten gab es bereits relevante Vorarbeiten an unterschiedlichen Stellen, jedoch war das Thema noch bei weitem nicht ausgeschöpft. Darüber hinaus war insbesondere die Materialklasse der Doppelperowskite, welche den Kern der später untersuchten Materialien darstellte, weitgehend unbekannt.

Nach Bewilligung konnte mit den Projektarbeiten zügig begonnen werden. Jedoch gab es leichte Verzögerungen zum Projektstart, da am HI ERN erst die notwendigen personellen Kapazitäten aufgebaut werden mussten.

1.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Planung und Ablauf des Projekts mit den AP-Verantwortlichen wird in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1: Arbeitspakete mit Verantwortlichen und vorgesehener Laufzeit.

		Koordination	Jahr 1				Jahr 2				Jahr 3			
			Q1	Q2	Q3	Q4	Q1	Q2	Q3	Q4	Q1	Q2	Q3	Q4
AP1	Data Mining	HI ERN			M1									
AP2	Setup Development	SCIPRIOS				M2								
AP3	Flüssigsynthese Screening	HI ERN				M3		M4						
AP4	Film Screening	HI ERN					M5					M6		
AP5	Device Screening	HI ERN									M7			
AP6	Stability Testing	Oxford PV												M8

AP1 bis AP4 konnten im Rahmen des Projekts erfolgreich beendet werden. Im Projekt wurden sehr viele neue Materialien mit herausragenden Eigenschaften entdeckt. Jedoch waren diese nur bedingt

für tatsächliche Solarzellen geeignet. Somit wurden mehr Ressourcen in AP3 und AP4 eingesetzt, und dafür AP5 und AP6 nicht in dem ursprünglich geplanten Umfang bearbeitet.

1.4 Wissenschaftlicher und technischer Stand an den angeknüpft wurde

Der Begriff Perowskit stammt aus der Mineralogie und bezeichnet ursprünglich Calciumtitanat (CaTiO_3). Zu Beginn des Vorhabens wurde er hauptsächlich verwendet um alle Materialien mit der charakteristischen ABX_3 -Kristallstruktur, wobei A und B unterschiedlich große Kationen und X ein bindendes Anion darstellen. Insbesondere Methylammonium-Blei-Halid-Perowskite wurden aufgrund ihrer damals schon hohen Effizienz in Solarzellen (bis zu 25 %) sowie in Perowskit-Silizium-Tandem-Solarzellen (in 2021 bis zu 29,1 %) wissenschaftlich sehr breit untersucht. Bleifreie Alternativen erreichten jedoch bisher nur etwa 10 % Effizienz aber wurden nur von wenigen Gruppen weltweit überhaupt untersucht.

Die Substitution von Blei war dabei bereits ein aktives Forschungsfeld, welches sich vor allem Elemente der vierten Hauptgruppe (z. B. Zinn, Germanium) sowie Bismut, Antimon, Silber und Titan als Ersatz für Blei widmete. Chemische Variationen ermöglichen jedoch zahlreiche andere Zusammensetzungen durch den Austausch von Kationen (z. B. Methylammonium durch Formamidinium, Cäsium) und/oder Anionen (z. B. Jod durch Brom, Chlor). Mischungen verschiedener Ionen ermöglichen darüber hinaus die Optimierung von Eigenschaften wie Bandlücke, Wirkungsgrad und Stabilität. Trotz dieser Vielseitigkeit waren bleifreie Perowskite experimentell nur begrenzt untersucht. Systeme wie FASnI_3 erreichten zwar bis zu 10 % Effizienz, sind jedoch instabil. Vollständig anorganische Varianten, etwa auf Basis von Cäsium und Zinn, zeigten zu diesem Zeitpunkt sehr geringe Effizienzen.

Die Suche nach neuen Perowskit-Kompositionen wurde zunehmend durch numerische Methoden unterstützt. Dichtefunktionaltheorie (DFT) ermöglicht die Vorhersage von Halbleitereigenschaften wie Bandlücke und Gitterkonstanten. Erste Ansätze kombinieren DFT mit maschinellem Lernen, um Korrelationen zwischen Materialeigenschaften zu identifizieren. Beispielsweise berechneten Xu et al. mithilfe von Algorithmen die Herstellbarkeit tausender Materialien in Datenbanken wie der Materials Projects Database. Dennoch fehlten experimentelle Kapazitäten, um vielversprechende bleifreie Perowskite systematisch zu validieren.

Im Rahmen des Projekts „Pero4PV“ haben Oxford PV, SCIPRIOS und HI ERN daher ihre Expertise gebündelt, um bleifreie Perowskit-Materialien für kommerziell relevante Photovoltaik-Anwendungen zu entwickeln. Der Fokus lag auf der Entwicklung von experimenteller Hochdurchsatzforschung zur Identifikation stabiler, effizienter bleifreier Perowskit-Materialien.

1.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Im Rahmen des Pero4PV-Projekts hat HI ERN mit mehreren Forschungsgruppen aus Deutschland, Spanien und Kanada zusammengearbeitet, die ihr Fachwissen einbrachten. Insbesondere wurden Messungen der absoluten Photolumineszenz (PL) Quantenausbeute (QY) teilweise in der Gruppe von Dr. Ute Resch-Genger (BAM Berlin) durchgeführt; ausgewählte spektrale Messungen (Multi-Wellenlängen Raman- und Röntgen-Photoelektronenspektroskopie) wurden zusammen mit Prof. Dietrich R.T. Zahn (Technische Universität Chemnitz, Arbeitsgruppe Halbleiterphysik); Experimente zur thermischen Verdampfung/Abscheidung von Perowskit-Dünnschichten wurden mit der Gruppe von Prof. Henk Bolink (Universität Valencia, Spanien) durchgeführt; Experimente zur Festkörper-NMR-Spektroskopie an Cs-, Bi- und Sb-Kernen wurden mit der Gruppe von Prof. Vladimir Michaelis (University of Alberta, Kanada) durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Zusammenarbeit wurden in vier gemeinsamen Publikationen veröffentlicht (10.1039/d2tc02055f; 10.1039/D2MA00737A; 10.1039/D3TC04004F; 10.1021/acsmaterialslett.3c00034). Einige Messungen (Niedertemperatur-PL, zeitaufgelöstes PL, SEM/EDX, Kathodolumineszenz) wurden in Zusammenarbeit mit dem Lehrstuhl i-

MEET der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (Dr. Andres Osvet, Dr. Miroslaw Batentschuk, Dr. Anastasia Barabash) durchgeführt.

2 Eingehende Darstellung der erzielten Ergebnisse der Partner

Im Folgenden werden die Arbeiten und Ergebnisse der Partner in den Arbeitspaketen dargestellt.

2.1 AP1 – Data Mining

2.1.1 Ausführliche Beschreibung der Arbeitsergebnisse zum Teilprojekt *OxfordPV*

STAGE-GATE PROZESS

In AP1 wurde von OxfordPV ein Stage-Gate-Prozesses konzipiert, der über AP3 bis AP6 auf das Materialscreening angewendet wurde. Das Ziel war es dabei die wünschenswerten Materialien und Produkteigenschaften, einschließlich Kosten, Nachhaltigkeit und Leistung, im Kontext von Perowskit-Photovoltaik-Produktanwendungen zu definieren. Oxford PV und HI-ERN arbeiteten dann zusammen, um sicherzustellen, dass die den physikalischen Eigenschaften entsprechenden Gates so definiert wurden, dass sie für Hochdurchsatzmessungen praktisch umsetzbar sind. Nachdem die Kategorien und Bewertungsmethoden für die Gates definiert waren, hat Oxford PV das System mit den in der Literatur vorhandenen Perowskiten auf Bleibasis verglichen. Das Scoring wurde auf diese Materialien angewandt, um geeignete Gate-Cut-Off-Werte zu bestimmen. Dadurch wird sichergestellt, dass die neuen Materialien in Pero4PV praktikable Eigenschaften aufweisen, um mit den auf dem Markt vorhandenen Materialien zu konkurrieren, und dass sie wahrscheinlich in der Lage sind, marktfähige Energiekosten in einem Produkt zu erzielen.

Während des Prozesses wurde festgestellt, dass eine einfache Auswahl von Eigenschaften das Risiko birgt: (a) das Projekt zu gefährden, wenn die Gates zu streng sind, d. h. zu wenige Kandidaten die Gates passieren, vielversprechende Materialien fehlen oder die Produkthanwendungen zu sehr eingeschränkt werden. (b) Zu viele Materialien werden zugelassen, wenn die Gates gelockert werden. Daher wurde eine kombinierte Gating- und Ranking-Strategie entwickelt, so dass eine breite Palette von Materialien in Betracht gezogen werden kann, wobei jedoch nur die vielversprechendsten Materialien iterativ in die nächsten Arbeitspakete aufgenommen werden sollen.

Die Screening-Parameter für die Materialien im Projekt können grob in drei Kategorien eingeteilt werden (Tabelle 2), und sind für die aufgelisteten Arbeitspakete relevant, da sie sich sowohl auf Intrinsische als auch auf extrinsische Materialbetrachtungen und Optimierung der Produkteigenschaften beziehen.

Tabelle 2: Zusammenfassung der Stage-Gate-Eigenschaften und der anwendbaren Arbeitspakete.

Category	Stages to be applied	Areas to cover
Intrinsic Materials Considerations	AP1 – M1	Oxidation State
		Ionic Radius
		Known crystal structure
Extrinsic Materials Considerations	AP1, AP4	Cost
		Social, Ethical, Environmental
		Operational
Product properties Optimisation	AP3, AP4, AP5	Phase Formation
		Optoelectronic Properties
		Stability
		Device Metrics

Nach AP1 waren die beiden letztgenannten Kategorien die relevanten Gates, da die Überlegungen zu den intrinsischen Materialien für die Liste der bleifreien Ionen für Perowskite (siehe Berichtsteil HI ERN) - berücksichtigt wurden. Die extrinsischen Materialeigenschaften sind in Abbildung 1 zusammen mit den Gate- und Ranking-Parametern zusammengefasst. Die Bewertung erfolgt anhand der in Abbildung 2 dargestellten Scorecards.



Abbildung 1: Ranking und Gate Scoring für extrinsische Materialeigenschaften.

Risk factor category	Risk factor title	Criteria for scoring	Score 0 = Not known 1 = High risk/Bad 2 = Moderate risk/Average 3 = Low risk/Good
Costs	Cost of precursor	Is it a high cost material? (1-500/g scores 3, 150-500/g scores 2, > 1500/g scores 1)	
	Cost of elements	Is it a high cost material? (1-500/g scores 3, 150-500/g scores 2, > 1500/g scores 1)	
	Complexity of precursor synthesis	How easy/expensive will mass scaling of the precursors be – how many synthesis steps?	
			TOTAL: GATE VALUE: 6
Risk factor category	Risk factor title	Criteria for scoring	Score 0 = Not known 1 = High risk/Bad 2 = Moderate risk/Average 3 = Low risk/Good
Social, Ethical, Environmental	Health and safety of precursors	What are the hazard codes of materials from Safety Data Sheet (SDS)?	
	Health and safety of manufacturing	Waste stream - ease of waste disposal. Worker safety for likely processes.	
	Environmental impact of product	Does this material have any known impact on the environment or human health?	
	Sustainability of raw materials	Are there reserves of the single raw materials? Where?	
			TOTAL: GATE VALUE: 10
Risk factor category	Risk factor title	Criteria for scoring	Score 0 = Not known 1 = High risk/Bad 2 = Moderate risk/Average 3 = Low risk/Good
Operational	Upscale capabilities	Can the precursor material be upscaled – is there a known production process? Does this material have a known/likely risk of changing physical and chemical properties when upscaled?	
	Storage conditions	Does material have to be stored in inert atmosphere, if yes then score 1. Score 3 if no storage conditions.	
	Handling	Are there strict limitations for handling the material during processes?	
	Transport	Does this material have strict transport restrictions? Check SDS for transport regulations and transport hazard codes.	
			TOTAL: GATE VALUE: 9 OVERALL TOTAL FOR RANKING:

Abbildung 2: Scorecard für extrinsische Materialeigenschaften.

DEFINITION DER GATES FÜR WEITERFÜHRENDE STAGES

Die Optimierung der Produkteigenschaften muss dann unter Bezugnahme auf die jeweiligen Arbeitspakete und Belastungsbedingungen definiert werden. Die Beanspruchungsbedingungen werden unter Berücksichtigung des Standards gewählt, den die Materialien erfüllen müssen, um 1) als gleichwertig mit den Materialien in der Literatur zu gelten und b) wahrscheinlich die IEC-Tests zu erfüllen, sobald sie in einer laminierten Zelle in AP6 implementiert sind. Für AP3 und AP4 werden Materialeigenschaften ohne Zuverlässigkeitsprüfung berücksichtigt, die in Tabelle 3 zusammengefasst sind.

Tabelle 3: Kriterien für das Ranking in AP3 und AP4.

Category	Property	Measurement	Condition
Phase formation	Phase Purity	Raman	Pass/fail based on family of material.
Optoelectronic properties	Band Gap (E_g)	UV-Vis Absorbance	Gate: $1 < E_g < 2$ eV
	Photoluminescence quantum yield (PLQY)	Photoluminescence	Rank not gate.
	Carrier Lifetimes	Time-Resolved Photoluminescence	Gate: measurable signal. Also part of rank.

Für AP4 sind die zugehörigen Stresstests in Tabelle 4 und Tabelle 5 zusammengefasst..

Tabelle 4: Alterungsbedingungen für AP4.

Stress	Condition	Time
Air/Moisture	38C, 30% < RH < 40%	20 hours
Light	UV Stress	20 hours
Light/Temperature	1 sun, 85C	20 hours

Tabelle 5: Alterungsbedingungen für AP5.

Stress	Condition	Time
Light	UV Stress	100 hours
Light/Temperature	1 sun, 85C	100 hours

2.1.2 Ausführliche Beschreibung der Arbeitsergebnisse zum Teilprojekt HI ERN

SCREENING NACH GEEIGNETEN MATERIALKOMBINATIONEN

Das Arbeitspaket AP1 wurde begonnen mit dem Ziel die richtigen Präkursor-Materialien und Kompositionen für bleifreie Perowskite (LFP = Lead Free Perovskites)) zu identifizieren. Dafür wurde eine extensive Literatursuche zu LFPs durchgeführt. Darüber hinaus wurde eine Übersicht über existierende Datenbanken zu Perowskit Materialien erstellt.

In einem ersten Schritt wurde im Rahmen von AP1 eine Literaturrecherche zu referierten Forschungsarbeiten im Zusammenhang mit bleifreien Perowskiten (LFPs) im Zeitraum 2011-2021 durchgeführt. Dabei wurden Suchmaschinen von Google Scholar und Scopus sowie die wichtigsten Verlage (ACS, RSC, Elsevier, Springer, MDPI, AIP, IOP) genutzt. Die Suche ergab insgesamt 820

Veröffentlichungen, wobei die meisten LFPs unter den Sn-basierten Analoga der bleibasierten Perowskite gefunden wurden, gefolgt von Bi-, Sb- und Cu-basierten LFPs. Der zweite große Schwerpunkt bei LFP-Studien sind die Doppelmetall-Perowskite wie $A_2M^I M^{III} X_6$ ($A = Cs, MA$; $M^I = Ag, Na$; $M^{III} = Bi, Sb, In$; $X = Cl, Br, I$), wobei die $M^I + M^{III}$ -Kombinationen aus Ag+Bi, Ag+Sb und Ag+In diesem Bereich dominieren. In Anbetracht der geringen Umweltstabilität von LFPs auf Zinnbasis konzentrierte sich das Projekt auf LFPs auf Bi-Basis, insbesondere auf Doppel-LFPs, die eine enorme Variabilität in der Zusammensetzung aufweisen, welche durch HTP-Experimente abgedeckt werden kann. Die Analyse der Literaturlatenbank ermöglichte es, eine Liste möglicher Kandidaten zu erstellen, die nach den kristallographischen Positionen im Doppel-LFP-Gitter, $A^I M_1 M_2 X$, geordnet sind, wobei A^I ein einwertiges Kation ist, das sich zwischen den Oktaedern befindet, M_1 und M_2 Metallkationen sind, die sich in den Zentren der Oktaeder befinden, und X Halogenidanionen und andere Spezies sind, die die Oktaeder um die zentralen Metallkationen M_1 und M_2 bilden.

ENTWICKLUNG EINER LISTE VON IONEN MIT BEKANNTEN EIGENSCHAFTEN ALS GRUNDMATERIALIEN

Tabelle 6 zeigt, dass jede kristallographische Position von LFP ein hohes Potenzial für mögliche Variationen aufweist. Die Position A^I kann entweder von Alkali-Kationen oder von Ammoniak und einer Reihe von organischen Ammoniak-Derivaten (MA, FA, GA) besetzt werden. Die Position M_2 weist eine große Variation im Valenzzustand des Metalls auf, von M^+ bis M^{4+} , während Kationen M_1 doppelte LFP mit M_2 -Spezies bilden können, meist (aber nicht ausschließlich) als $M_1 + M_2^{3+}$ Kombinationen. Die X -Position wird in der Regel durch Halogenidanionen sowie andere anionische und sogar neutrale Spezies wie SCN^- , NCO^- oder Wasser besetzt.

Tabelle 6: Ionische/molekulare Kandidaten, die in bleifreie 3D-Perowskite mit der Struktur AIM_1M_2X eingebettet werden können.

Position A^I	Position M_1	Position M_2	Position X
Inorganic: Cs^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ NH_4^+ Organic: $CH_3NH_3^+$ (MA), $HC(NH_2)_2^+$ (FA), $C(NH_2)_3^+$ (GA)	Na^+ , K^+ , Ag^+ , Cu^+ In^+ , Tl^+ , Au^+ Mn^{2+} , Cd^{2+} Ge^{2+}	Sn^{2+} , Sn^{4+} Cu^+ , Cu^{2+} Cd^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} In^{3+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} , Au^{3+} , Fe^{3+} , Eu^{3+} Ce^{3+} , Ce^{4+} Ti^{4+} , Zr^{4+} Pd^{4+} , Pt^{4+} Se^{4+} , Te^{4+}	Halides: Cl^- , Br^- , I^- Pseudo-halides: CN^- , NC^- , OCN^- , NCO^- , SCN^- , NCS^- , NO_2^- , N_3^- Chalcogenides: S^{2-} , Se^{2-} Neutral ligands: H_2O , NH_3 , NO

In Anbetracht des drastisch wachsenden Interesses an lumineszierenden LFHP-Verbindungen sowie unserer Fortschritte bei der HTP-Synthese von hochemittierenden $Cs_2Ag_xNa_{1-x}Bi_yIn_{1-y}Cl_6$ (CANBIC)-Perowskiten haben wir in AP1 (2022) eine gezieltere Analyse des aktuellen Stands der Technik auf dem Gebiet der photolumineszierenden LFHP durchgeführt und festgestellt, dass ca. 50% aller Berichte über hochemittierende dotierte LFHPs mit PL QYs größer als 50% im Jahr 2022 veröffentlicht wurden (Abbildung 3), was auf ein starkes aktuelles Interesse an solchen Materialien hinweist. Die Analyse des Fortschritts bei lumineszierenden LFHP-Verbindungen wurde in Form eines Minireviews formalisiert, der in Angew. Chem. Int. Ed. (O. Stroyuk, O. Raievska, J. Hauch, C.J. Brabec, Doping/Alloying Pathways to Lead-Free Halide Perovskites with Ultimate Photoluminescence Quantum Yields, Angew. Chem. Int. Ed. 2023, 62, e202212668. doi: 10.1002/anie.202212668) veröffentlicht wurde. Aufgrund des Umfangs wird auf die eingehende Darstellung dazu an dieser Stelle verzichtet und auf die Publikation verwiesen.

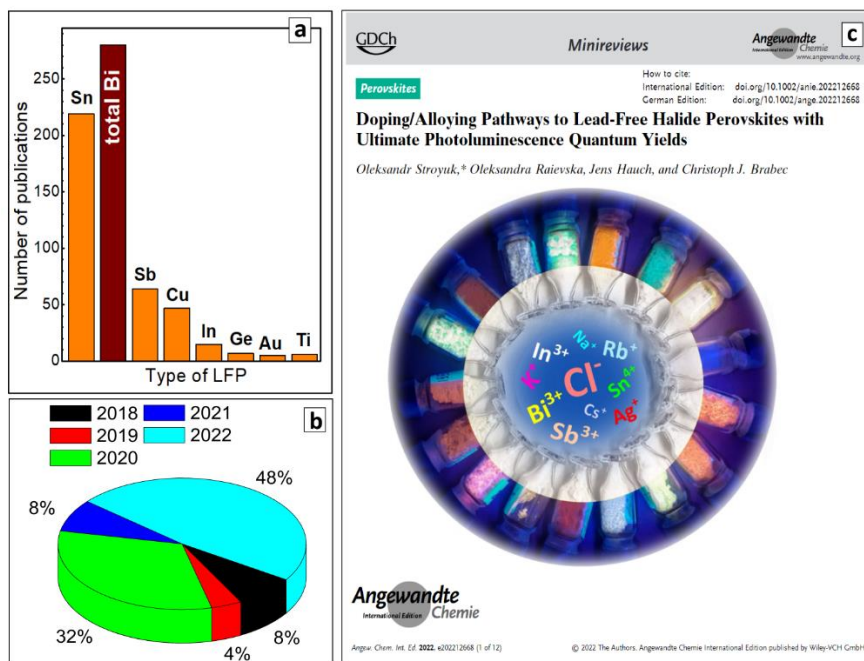


Abbildung 3 (a) Ergebnisse einer Literaturrecherche nach referierten Artikeln über bleifreie Perowskite (LFP) in Abhängigkeit von der Art des zentralen Metallions. (b) Jährliche Verteilung der Berichte über dotierte LFP-Materialien mit einer PL-QY von über 50 % in den letzten 5 Jahren. Die Daten wurden vom Web of Science-Dienst gesammelt. (c) Aufmacher-Bild des Minireviews, veröffentlicht in Angew. Chem. Int. Ed.

2.2 AP2 – Setup Development

2.2.1 Ausführliche Beschreibung der Arbeitsergebnisse zum Teilprojekt SCIPRIOS

ERSTELLUNG ANFORDERUNGSPROFIL FÜR EIN AUTOMATISIERTES LABORSYSTEM ZUR HERSTELLUNG VON PEROWSKIT-SOLARZELLEN

Nach Vorversuchen am HI ERN mit existierenden Geräten konnte das automatisierte Laborsystem welches für Pero4PV, für die Synthese und Device Herstellung, genutzt werden sollte spezifiziert werden. Anfangs waren auch noch Zinn basierte Perowskite mögliche Materialien im Rahmen des Projekts. Für diese Perowskite war schnell klar, dass hierfür eine Prozessierung in einer inerten Atmosphäre notwendig sein würde. Daher wurde das System wie in Abbildung 4 geplant. Das System besteht aus zwei miteinander über eine Schleuse verbundenen Gloveboxen für die Prozessierung in Inert-Atmosphäre. Die Glovebox teilen sich auf in eine „Solvent Glovebox“ für das Ansetzen von Lösungen, die Durchführung der Synthesen auf SBS-Format Positionen, sowie einem Scanning-Spektrometer welches gekoppelt an Fasern mit unterschiedlichen Spektrometern genutzt werden kann um sowohl Lösungen, als auch Filme zu untersuchen. In einer kleineren Glovebox wurde dann ein Spinbot für die Durchführung der Beschichtungsexperimente und die Herstellung der Zellen geplant. Der Pipettierroboter war am HI ERN bereits vorhanden. Die Gloveboxen wurden aus den Projektmitteln bestellt, das Spektrometer und der SpinBot wurden speziell für das Projekt durch SCIPRIOS geplant.

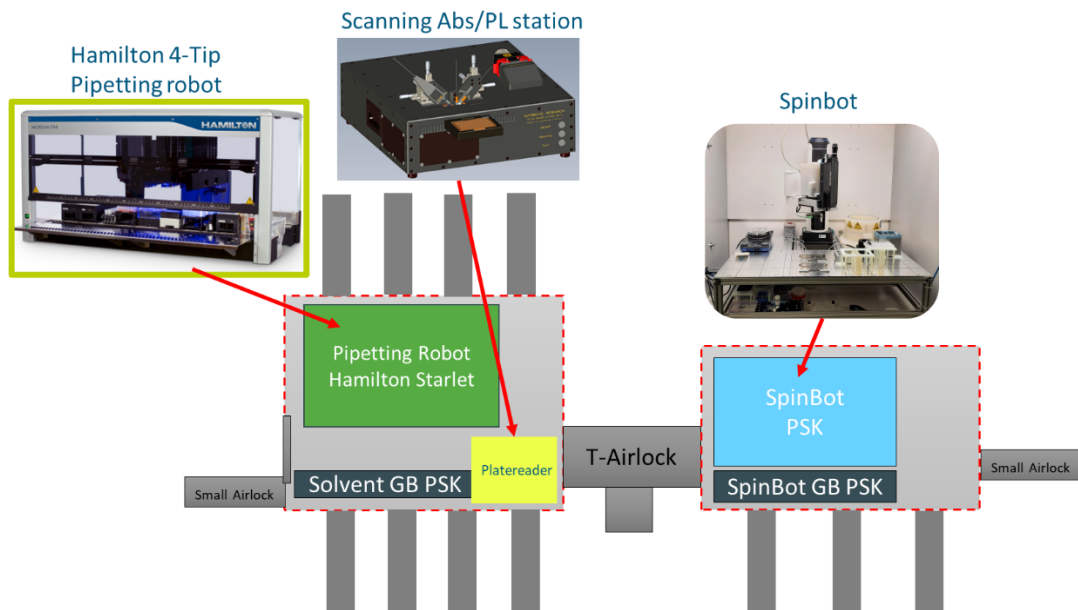


Abbildung 4: Plan für ein System mit dem in inerten Atmosphäre sowohl die Synthese der bleifreien Perowskite, als auch die Herstellung der Devices durchgeführt werden konnte.

Als erstes wurde das Anforderungsprofil an die Komponenten erstellt. Hierbei waren neben der Funktionalität auch die Einbindung in die existierende Automatisierungssoftware, sowie der dauerhafte Betrieb in Inertgas wichtige Anforderungen. Alle Geräte sollten so aufgebaut werden, dass sie mit Trägern und Komponenten im SBS-Format arbeiten können um dieses Format als Hardware-Schnittstelle in der experimentellen Durchführung zu nutzen.

Tabelle 7: Anforderungen an die Hardware für das Pero4PV Projekt

Gloveboxen

- Stickstoffatmosphäre
- O_2 und H_2O < 1ppm
- Umwälzung mit Lösungsmittelfilter
- Atmosphärische Trennung der beiden Systeme möglich
- Vereinfachter Zugang zum Spinbot System durch klappbare Scheibe
- Verstärkte Böden für die Aufstellung schwerer Geräte in der Glovebox
- Kleine und große Schleusen
- Beidseitiger Zugang für die Solvent-Glovebox

Platereader Station

- Charakterisierung von Haltern im SBS-Format
- Alle Positionen im SBS-Format frei anfahrbar (+/-0,1mm)
- Kopplung von unterschiedlichen Mess- und Anregungsfasern möglich (für Absorption, Photolumineszenz und Raman Spektroskopie)
- Charakterisierung von Filmen und Lösungen möglich
- Unempfindlich gegenüber Lösungsmitteldämpfen
- Treiber für die Einbindung in die AMANDA-Software Plattform
- Betrieb in Inert-Atmosphäre möglich

Spinbot System

- Greifer für das Handling von Substraten
- Präzisions Pipettierkopf von Hamilton
- 2 Spincoater
- 2 Heizstationen
- 2 Hilfspositionen
- Realtime Solvent-Quenching (Zeitauflösung < 50msek)

- Realtime Gas-Quenching (Zeitauflösung < 50msek)
- Treiber für die Einbindung in die AMANDA-Software Plattform
- Betrieb in Inert-Atmosphäre möglich

HARDWARE DESIGN & TESTING

Da das Platerreader-Spektrometersystem einer inerten Atmosphäre betrieben werden muss und in der Glovebox Lösungsmitteldämpfen ausgesetzt ist, kamen klassische Platerreader aus dem Bereich der Biologie dafür nicht in Frage. Außerdem eignen sich diese Systeme nur bedingt zur Charakterisierung der optischen Eigenschaften, insbesondere der Photolumineszenz, der im Projekt zu untersuchenden Schichten. Daher wurde von SCIPRIOS ein robusteres System entwickelt, das speziell auf die Anforderungen von Photovoltaik-Schichten zugeschnitten ist. Das System verfügt über ein hohes Maß an Flexibilität für mögliche Messungen, indem es einen „Bewegungstisch“ für SBS-Mikrotiterplattenformate mit faserbasierten Spektrometern kombiniert, die extern angebracht werden. Neben Absorption und Photolumineszenz wurde ebenso die Möglichkeit der faserbasierten Raman-Spektroskopie gewünscht. Um diese Charakterisierungsmöglichkeit standardmäßig zur Verfügung zu haben, wurde das „Motion Stage“-System so konzipiert, dass es mit einem faserbasierten Raman-Spektrometer gekoppelt werden kann. Abbildung 5 zeigt das von SCIPRIOS für Pero4PV entworfene System, das mit der AMANDA-Softwareplattform am HI ERN integriert wurde und somit alle erfassten Daten mit den Verarbeitungsdaten integriert.

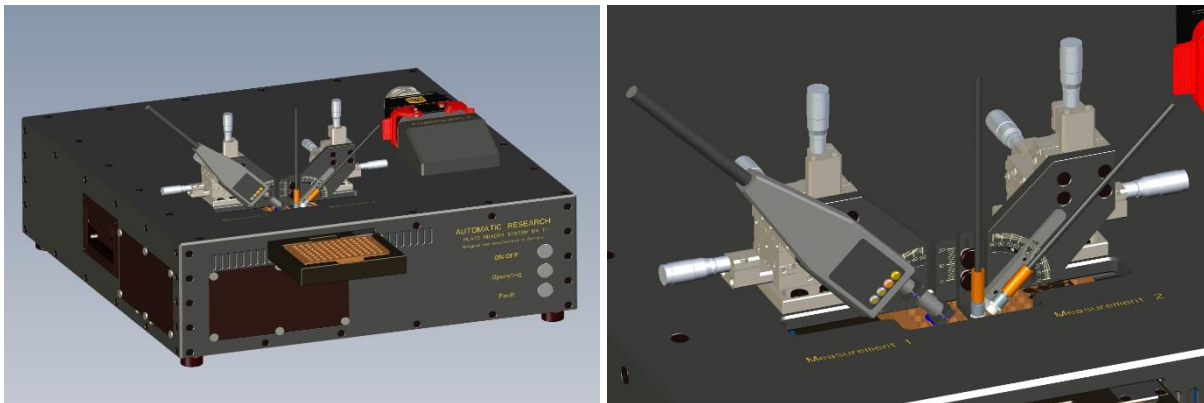


Abbildung 5: Ansicht des speziell entwickelten faserbasierten Scanning-Aufbaus für Absorptions-, PL- und Raman-Messungen von Komponenten der Größe SBS. Links: Blick auf den gesamten Aufbau. Rechts: Detail der reflektionsbasierten Raman-Messung.

Für das SpinBot System wurde von SCIPRIOS hat auf der Grundlage der Anforderungen zuerst eine Testplattform in einem Abzug aufgebaut. Auf dieser Plattform wurden die Steuerungen für die einzelnen Komponenten mit in der Software implementiert. Bei den Arbeiten wurden die grundlegenden Befehle für das Pipettieren ("neue Pipettenspitze aufnehmen", "zum Fläschchen fahren", "Oberfläche des Lösungsmittels erkennen", "Lösungsmittel ansaugen", "zur nächsten Position fahren", "Lösungsmittel abgeben", "benutzte Pipettenspitze entfernen") und den Spincoating-Schritt ("Glassubstrat aufnehmen", "zum Spincoater fahren", "Glassubstrat auf den Spincoater-Spannkopf setzen", "Lösung auf das Substrat pipettieren", "Spincoating-Schritt", "Substrat entfernen", "Substrat in den Substrathalter setzen") als erstes implementiert. Abbildung 6 zeigt den Testaufbau.



Abbildung 6: Testaufbau für das Testen der Grundfunktionen und der Einbindung in die Software.

Im nächsten Schritt wurde dann die Software Oberfläche für gesamte Spincoating Vorgänge entwickelt und getestet. Die Oberfläche ist in Abbildung 7 dargestellt.

START pipette quenching procedure for ONE carrier and Multi layer		Layer #1								Layer #2								Pipette		Layer #4															
Use simple Settings:		#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7	#8	#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7	#8	Syringe	Gas	#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7	#8	#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7	#8
Spincoater number (1 to 4)	☒	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	☒	☒	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Spin times (s)	☒	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	☒	☒	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Spin velocities (rpm)	☒	3000	3000	3000	3000	3000	3000	3000	3000	3000	3000	3000	3000	3000	3000	3000	3000	☒	☒	3000	3000	3000	3000	3000	3000	3000	3000	3000	3000	3000	3000	3000	3000	3000	3000
Spin accelerations (rpm/s)	☒	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	☒	☒	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000
dispense -> spin time delays (s)	☒	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	☒	☒	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
Pipette height above Spin (mm)	☒	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	☒	☒	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Liquid class index dispensing	☒	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98	☒	☒	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98
Bioshake number (1 to 3)	☒	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	☒	☒	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Solution number (1 to 22)	☒	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	☒	☒	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
Solution volumes (uL)	☒	50.1	50.1	50.1	50.1	50.1	50.1	50.1	50.1	50.1	50.1	50.1	50.1	50.1	50.1	50.1	50.1	☒	☒	50.1	50.1	50.1	50.1	50.1	50.1	50.1	50.1	50.1	50.1	50.1	50.1	50.1	50.1	50.1	50.1
Tip type (e.g. 300 uL)	☒	300uL	300uL	300uL	300uL	300uL	300uL	300uL	300uL	300uL	300uL	300uL	300uL	300uL	300uL	300uL	300uL	☒	☒	300uL	300uL	300uL	300uL	300uL	300uL	300uL	300uL	300uL	300uL	300uL	300uL	300uL	300uL	300uL	300uL
Liquid class index aspiration	☒	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98	☒	☒	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98
Mixing cycles aspiration (0 to 9)	☒	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	☒	☒	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Put on hotplate?	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒		
Annealing times (s)	☒	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	☒	☒	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300
2 Number of layers	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒		
8 Number of substrates	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒		
Put all substrates on hotplate number (1 to 3)	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒		
Set and start hotplate and wait heat up time?	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒		
Switch off hotplate after annealing of all substrates?	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒		
Temp hotplate (°C)	☒	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	☒	☒	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
Heat up time (s)	☒	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	☒	☒	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Shaking stop and start during spincoating?	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒		
Second spin times (s)	☒	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	☒	☒	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Second spin speeds (rpm)	☒	3000	3000	3000	3000	3000	3000	3000	3000	3000	3000	3000	3000	3000	3000	3000	3000	☒	☒	3000	3000	3000	3000	3000	3000	3000	3000	3000	3000	3000	3000	3000	3000	3000	3000
Second accelerations (rpm/s)	☒	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	☒	☒	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000
Spin -> quench delay time (s)	☒	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	☒	☒	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
Decap and Recap vial?	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒		
Bioshake number (1 to 3)	☒	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	☒	☒	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Solution number (1 to 22)	☒	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	☒	☒	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
Solution volumes (uL)	☒	50.1	50.1	50.1	50.1	50.1	50.1	50.1	50.1	50.1	50.1	50.1	50.1	50.1	50.1	50.1	50.1	☒	☒	50.1	50.1	50.1	50.1	50.1	50.1	50.1	50.1	50.1	50.1	50.1	50.1	50.1	50.1	50.1	50.1
Tip type (e.g. 300 uL)	☒	300uL	300uL	300uL	300uL	300uL	300uL	300uL	300uL	300uL	300uL	300uL	300uL	300uL	300uL	300uL	300uL	☒	☒	300uL	300uL	300uL	300uL	300uL	300uL	300uL	300uL	300uL	300uL	300uL	300uL	300uL	300uL	300uL	300uL
Liquid level detection ON?	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒		
Liquid class index aspiration	☒	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98	☒	☒	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98
Liquid class index dispensing	☒	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98	☒	☒	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98

Abbildung 7: Oberfläche für Spincoating Vorgänge mit der Möglichkeit unterschiedlicher Quenching Schritte. Konfigurationsfenster, das die Durchführung von Quenchexperimenten mit Gas- und Lösungsmittel-Quenching-Verfahren (entweder mit Spritzenpumpe oder Pipette) ermöglicht. Die Schicht mit dem Quenching-Verfahren kann in einen Mehrschichtstapel eingebettet werden. Die Anzahl der Schichten vor und nach der Quenchschicht kann frei gewählt werden.

Anhand dessen konnten dann die Quenching-Vorgänge und die Realtime-Fähigkeit des Systems untersucht werden. In dem in Abbildung 8a gezeigten Beispiel beginnt der Prozess mit dem ersten Spincoating-Vorgang bei $t = 0$ s. Nach einer Verzögerungszeit von ($t = 15$ s) wird der zweite Dosierschritt gestartet. Der Gesamtprozess hat eine Dauer von 15.000 s + 2.819 s Sekunden (Abbildung 8b). In Abbildung 8

Aufbau erreichen kann. Die Zeitgenauigkeit entspricht den Anforderungen und wurde im Rahmen der späteren Prozessentwicklungen auch weiter validiert.



Abbildung 8: (a,b) Konfigurationsfenster für den Quenching-Prozess (a) mit Zeitmessfenster (b). (c) Genauigkeit der Dosierzeit - der langsamste und der schnellste Prozess liegen innerhalb von 15 µs.

2.2.2 Ausführliche Beschreibung der Arbeitsergebnisse zum Teilprojekt HI ERN

In AP2 fiel dem HI ERN die Aufgabe der Beschaffung der Geräte und finale Integration in die Labor- und Softwareumgebung rund um das AMANDA Labor zu.



Abbildung 9: Links: Entwurf des Gloveboxsystems. Rechts: Einbindung in die AMANDA Software. Im Vordergrund ein Testsubstrat mit Solarzellen. Im Hintergrund sind Datenbankeinträge von Probeläufen zu sehen.

Die erste Herausforderung nach der Spezifikation der Anforderungsprofile (Tabelle 7) war die Auslegung der entsprechenden Glovebox für die Systeme. Aufbauend auf den Testaufbauten (Abbildung 6) die gemeinsam mit SCIPRIOS am HI ERN realisiert wurden und dem Design des

Platereader-Spektrometers (Abbildung 5) wurde dann ein Gloveboxsystem detailliert spezifiziert und bestellt. Der Entwurf ist in Abbildung 9 auf der linken Seite dargestellt. Hier wurde auf ein zwei Boxen Design gegangen. Die linke Box ist beidseitig zugänglich um dort einen Arbeitsbereich zu schaffen. In dem Lösungen angesetzt werden können, während auf der anderen Seite Platz für den Hamilton Pipettierroboter und das Spektrometer zur Verfügung steht. Zu diesem Zweck wurde eine extrabreite Glovebox bestellt, da diese Geräte relativ viel Platz in Anspruch nehmen. Ein Blick in die Lösungsmittel Glovebox mit Hamilton-Pipettierroboter ist in Abbildung 10 auf der linken Seite zu sehen. Rechts wird in Abbildung 10 der Platereader in der Glovebox gezeigt.

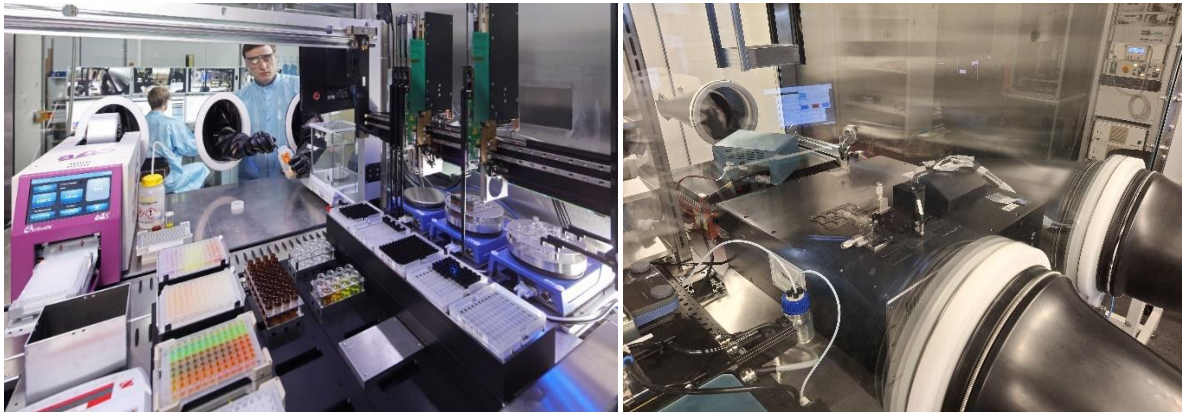


Abbildung 10: Links: Hamilton-Pipettiersystem integriert in Glovebox mit Operator. Rechts: In die Glovebox integrierter Platereader.

Für den Spinbot wurde eine Glovebox mit normaler Grundfläche genutzt, die aber in der Breite zusätzlichen Aufbewahrungsraum bietet. Da die automatisierten Einheiten des Spinbots regelmäßigen Service benötigen wurde hier eine Glovebox mit einem schnell öffnenden Zugang über die Frontscheibe gewählt (Abbildung 11, links). Um auch nach oben ausreichend Platz zu bieten wurde eine Glovebox mit Sonderhöhe benötigt. Ein Blick auf den Spinbot im Innenraum ist in Abbildung 11 auf der rechten Seite zu sehen.

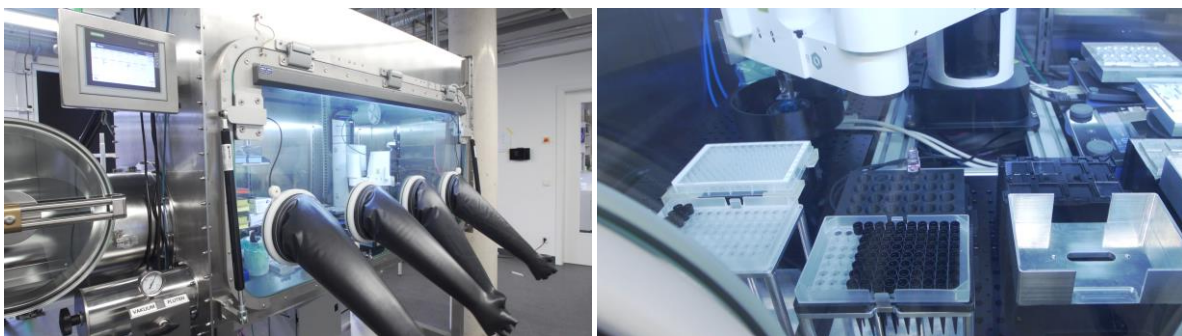


Abbildung 11: Integration SpinBot in die Prozess-Glovebox.

Die Integration in die Software-Umgebung und das gesamte Kontrollsystem (Abbildung 10, Hintergrund) wurde schon anhand der Testaufbauten vorgenommen. Abbildung 9 zeigt ein auf dem Testaufbau in Abbildung 6 beschichtetes Substrat. Im Hintergrund auf dem Bildschirm sind die zugehörigen Datenbankeinträge, welche die erfassten Metadaten enthalten, zu sehen.

2.3 AP3 – Flüssigsynthese Screening

Dieses Arbeitspaket konzentrierte sich ursprünglich auf die Entwicklung von Flüssigphasensynthesen von Perowskiten als verarbeitbare Tinten für die Herstellung optisch transparenter Filme und deren spektroskopische und strukturelle Charakterisierung durch geeignete Techniken wie Flüssigphasenabsorption und PL-Spektroskopie, dynamische Lichtstreuung usw. Dieses Konzept wurde im Projektvorschlag auf der Grundlage der Chemie von Bleihalogenid-Perowskiten entwickelt, die typischerweise aus flüssigen Vorläufern als transparente Filme durch Antisolvent-unterstützte In-situ-Ausfällung auf den Substraten hergestellt werden. Die im Rahmen dieses Projekts gesammelten Erfahrungen mit der Synthese von bleifreien Halogenidperowskiten erforderten jedoch eine Änderung des Konzepts, da die Chemie solcher Verbindungen aufgrund der unterschiedlichen Reaktivität mehrerer Metallkationen, welche schließlich das Perowskit-Gitter bilden, wesentlich komplexer ist.

Eine Reihe von Versuchen zur Direktsynthese bleifreier Perowskite durch Antisolvent-induzierte Ausfällung als dünne Filme hat gezeigt, dass starke Unterschiede in den Reaktivitäten der konstituierenden Metallkationen typischerweise zur Bildung mehrphasiger Produkte führen und nicht zur Bildung der Zielperowskite als einphasige Produkte, selbst für relativ einfache Einmetallverbindungen wie Cs_2SnCl_6 oder $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$. Die Kontrolle über die Ausfällung wird besonders schwierig bei komplexeren Doppelperowskiten, die aus 4-6 und mehr Metallkationen bestehen, welche dann unterschiedliche hydrolytische Stabilität und unterschiedliche Reaktivität gegenüber Halogenidanionen aufweisen.

Aus diesem Grund wurde das Konzept der Flüssigsynthese von bleifreien Perowskiten in offener Umgebung modifiziert und schließlich zu einem dreistufigen Verfahren weiterentwickelt, das sich erheblich von der herkömmlichen Direktsynthese von Bleihalogenid-Perowskit-Dünnschichten unterscheidet. Bei diesem Verfahren besteht die erste Stufe in der technischen Ausfällung eines Zielperowskites als mikrokristallines einphasiges Produkt. Die Technik in dieser Phase besteht aus einem ligandengestützten Ausgleich der Reaktivitäten der verschiedenen Metalle, der die Ausfällung zur Bildung einer Perowskitphase ohne Nebenreaktionen führt. Die zweite Stufe ist die Umwandlung reiner mikrokristalliner bleifreier Perowskite in verarbeitbare flüssige Tinten, welche für die Bildung optisch transparenter Filme in der dritten Stufe des Prozesses bereit sind.

In diesem dreistufigen Konzept erfolgt das Screening neuer Perowskit-Materialien durch kombinatorische robotergestützte Flüssigphasensynthese, die zu Arrays von Suspensionen mikrokristalliner Zielperowskite in Alkoholen führt. Diese Produkte können nicht direkt charakterisiert werden, sondern müssen durch Dropcasting und Lösungsmittelverdampfung in mikrokristalline Filme umgewandelt werden, wobei relativ dicke mikrokristalline Filme entstehen, die sich für morphologische, strukturelle und spektrale Charakterisierungen eignen. Die im folgenden Abschnitt beschriebenen Ergebnisse des Screenings beziehen sich auf solche im Dropcasting-Verfahren hergestellten Filme, die aus locker aggregierten Perowskit-Mikrokristallen bestehen und sich nicht direkt für PV-Anwendungen eignen, obwohl sie in diesem Abschnitt als „Perowskit-Filme“ bezeichnet werden.

Es wurde festgestellt, dass die direkte Umwandlung von mikrokristallinen bleifreien Perowskiten in flüssige Tinten durch spontane Auflösung nur für eine sehr begrenzte Anzahl von Verbindungen möglich ist, da es zu zahlreichen Nebenreaktionen und hydrolytischen Umwandlungen verschiedener Metallbestandteile kommt. Andererseits erfordert die direkte Synthese von kolloidalen nanokristallinen bleifreien Perowskiten als verarbeitbare Tinten die Einführung zusätzlicher Liganden, die sehr spezifisch für die Chemie der Metallkationen sind und nicht verallgemeinert werden können. Aus diesen Gründen haben wir im vorliegenden Projekt alternative, hochskalierbare und verallgemeinerbare Ansätze für nanokristalline bleifreie Perowskite ausgehend von ihren mikrokristallinen „Eltern“ entwickelt, insbesondere die mechanochemische Zerkleinerung und die Vakuumverdampfung/-abscheidung aus einer einzigen Quelle. All diese Ansätze werden in diesem

Bericht in Abschnitt 2.4.1 zusammengefasst, der sich mit der Optimierung dünner transparenter Schichten befasst.

2.3.1 Ausführliche Beschreibung der Arbeitsergebnisse zum Teilprojekt *HI ERN*

ENTWICKLUNG DES KONZEPTS DES HTP-SCREENING-WORKFLOWS - DER FALL DES CANBIC-PEROWSKITS.

Wie die in AP1 beschriebene Literaturrecherche gezeigt hat, vereinen kubische Perowskite auf Bi/In-Basis mit der allgemeinen Formel $\text{Cs}_2\text{Ag}_x\text{Na}_{1-x}\text{Bi}_y\text{In}_{1-y}\text{Cl}_6$ (CANBIC) Stabilität, Variabilität in der Zusammensetzung sowie herausragende Photolumineszenzeigenschaften (PL). Vor diesem Hintergrund wurde die CANBIC-Familie als vielversprechende Plattform für die Entwicklung einer verallgemeinerten Synthese in offener Atmosphäre betrachtet, die bis zum robotergestützten Hochdurchsatzverfahren (HTP) hochskaliert werden kann, wobei die Stabilität, die Phasenreinheit und die PL-Intensität die wichtigsten Leistungsindikatoren für die Syntheseoptimierung darstellen.

In der ersten Stufe wurde ein manuelles Verfahren für die Synthese entwickelt, das auf der Trennung von $\text{Bi}^{3+}/\text{In}^{3+}$ and $\text{Cs}^+/\text{Ag}^+/\text{Na}^+$ -Verbindungen in zwei getrennten Vorläufern und ihrer Stabilisierung gegen Nebenreaktionen beruht, insbesondere durch Bindung von Bi^{3+} und In^{3+} in hydrolytisch stabile Chloridkomplexe und Schutz von Ag^+ vor der Hydrolyse durch Ammoniakkomplexierung. Das Lösungsmittel wurde so konzipiert, dass es eine minimale Menge an Wasser für den Ionenaustausch/die Wechselwirkungen bereitstellt und beim Mischen der beiden Ausgangsstoffe ein Antisolvens bildet, was zu einer schnellen und homogenen Keimbildung und Kristallisation führt. Auf diese Weise wurden optimale Bedingungen gefunden, die hochkristalline mikrokristalline einphasige kubische CANBIC-Perowskite mit variablen x- und y-Werten und hervorragender PL-Effizienz ergeben. In der zweiten Stufe wurde die manuelle Synthese zu einem automatisierten Verfahren auf der Grundlage eines Tecan-Pipettierroboters hochskaliert, das 8x6 Arrays von Fläschchen mit CANBIC-Suspensionen ergab, wobei x und y entlang der X- bzw. Y-Achse von 0 bis 1,0 variiert wurden (das sogenannte "Master"-Array, Abbildung 12a).

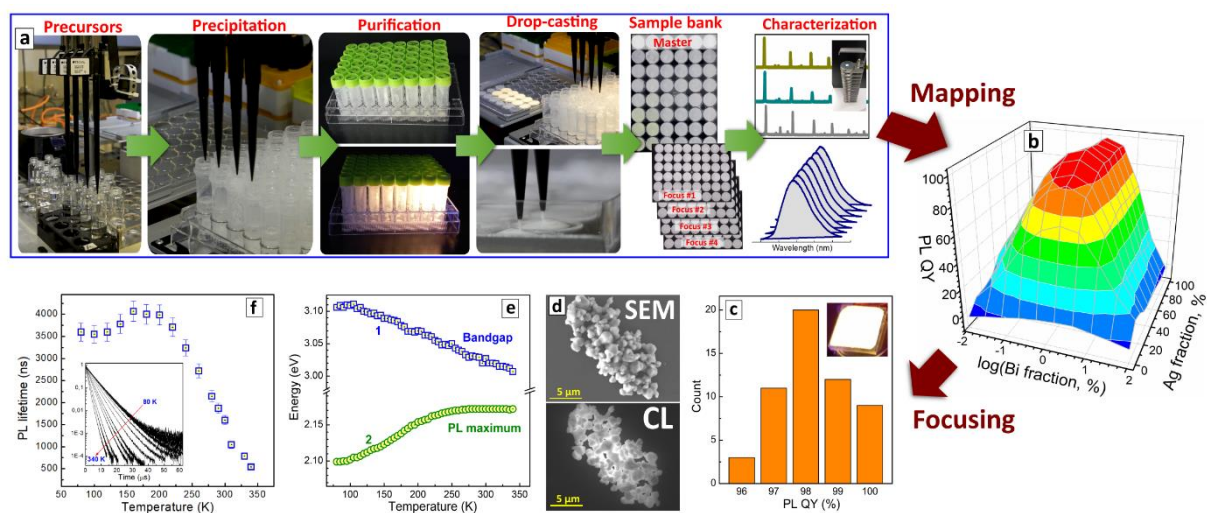


Abbildung 12: (a) Illustration des HTP-Arbeitsablaufs für das Zusammensetzungs-Screening von CANBIC-Perowskiten; (b) Zusammensetzungs-Mapping von PL QY; (c-f) Fokussierung auf die Probe mit der höchsten Emission: (c) Statistik von PL QY; (d) Kathodolumineszenz (CL); (e, f) Temperaturabhängigkeit von E_g , PL-Maximum und PL-Lebensdauer.

Der Pipettierroboter wurde auch zur Unterstützung bei der Reinigung der Proben (Eliminierung von überschüssigen Vorläufern und Nebenproduktsalzen) und beim Abgießen von mikrokristallinen Filmen für die spektrale und strukturelle Charakterisierung eingesetzt. Dieses Verfahren wurde für ausgewählte Zusammensetzungsbereiche mit kleineren Variationsschritten (z. B. $x = 0..0.1$, $y = 0..1.0$; $x = 0..0.1$, $y = 0.3..0.6$; usw.) wiederholt, was eine Reihe von fünf "Fokus"-Probenarrays ergab. Die strukturelle Charakterisierung mittels Pulverröntgendiffraktometrie (XRD), Rasterelektronen-

mikroskopie (SEM) und energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) zeigte, dass alle Proben einphasige, locker aggregierte mikrokristalline Perowskite mit einer Korngröße von 0,5-5,0 μm und tatsächlichen Bi/In- und Ag/Na-Verhältnissen sind, die eng mit den nominalen Verhältnissen übereinstimmen, die durch die Vorläuferzusammensetzungen festgelegt (und erwartet) wurden. In der dritten Stufe wurde eine Kartierung der relativen PL-Quantenausbeute (QY) als Funktion von x und y (Abbildung 12b) durchgeführt, die einen Bereich der Zusammensetzung aufzeigte, in dem die PL-QY über 90 % liegt. Dadurch konnten wir uns auf die Zusammensetzung mit der höchsten PL-Effizienz konzentrieren, die $x = 0,01-0,02$ und $y = 0,3-0,4$ entspricht. Für diesen Bereich wurde eine Reihe von detaillierten Charakterisierungen durchgeführt. Insbesondere wurde eine statistisch signifikante Anzahl von absoluten PL-QY-Messungen durchgeführt, die einen Wert von 98 ± 2 % für die optimale Zusammensetzung ergaben (Abbildung 12c). Es wurde auch festgestellt, dass die Probe unter einem Elektronenstrahl im REM eine relativ starke Kathodolumineszenz emittiert (Abbildung 12d), was das Potenzial von CANBIC als Szintillatormaterial, z. B. für die Röntgendetektion, zeigt. Temperaturabhängige spektrale Messungen der Bandlücke, des PL (Abb. 12e) und der PL-Lebensdauer (Abbildung 12f) wurden für die optimale Probe im Bereich von 80-340 K durchgeführt und zeigten spezifische Merkmale, die typisch für die strahlende Rekombination von selbstgefangenen exzitonischen Zuständen sind.

AUSWEITUNG DER CANBIC-ORIENTIERTEN SYNTHESE AUF ANDERE DOPPELPEROWSKITE.

Die Erfahrungen mit der Flüssigphasensynthese von CANBIC-Perowskiten in offener Umgebung durch technische Ausfällung aus zwei Präkursoren wurden anschließend auf andere Perowskit-Familien ausgedehnt, einschließlich antimonhaltiger $\text{Cs}_2\text{AgBi}_y\text{Sb}_{1-y}\text{Cl}_6$ (CABSC)-Perowskite und Produkte ihres Anionenaustauschs, eisenhaltiger $\text{Cs}_2\text{Ag}_x\text{Na}_{1-x}\text{Fe}_y\text{In}_{1-y}\text{Cl}_6$ (CANFIC)-Perowskite und bromhaltiger $\text{Cs}_2\text{AgBi}_x\text{Sb}_{1-x}\text{Br}_6$ (CABSB)-Perowskite.

CABSC-PEROWSKITE UND IHRE DURCH ANIONENAUSTAUSCH ANGETRIEBENEN UMWANDLUNGEN.

XRD-Muster von CABSC-Perowskiten, die ähnlich wie CANBICs hergestellt wurden, zeigen charakteristische kubische Fm $\bar{3}m$ -Muster im gesamten Bereich der Bi-zu-Sb-Verhältnisse (Abbildung 13a) ohne nachweisbare Beimischungen anderer Phasen. Der Gitterparameter der CABSCs steigt linear mit dem tatsächlichen Bi-Anteil x_a (Abbildung 13b), was zeigt, dass es sich bei den Doppelperowskiten um eine Familie idealer fester Lösungen handelt. Die REM-Untersuchung ergab, dass es sich bei CABSB um zufällig aggregierte mikrokristalline Pulver mit einer breiten Verteilung der Korngrößen von ca. 0,5 bis 5 μm handelt, ohne dass die Morphologie signifikant von der Zusammensetzung abhängt.

Das Absorptionsspektrum von antimonreinem (CASC) Doppelperowskit zeigt eine kontinuierliche Bande mit einer ausgedehnten niederenergetischen Kante bei ca. 2,8-3,0 eV (Abbildung 13c, Kurve 1). Die Absorptionskante von wismutreinem (CABC) Doppelperowskit ist im Vergleich zu CASC zu niedrigerer Energie verschoben und zeigt einen zusätzlichen hochenergetischen Peak bei ca. 3,5 eV (Abbildung 13c, Kurve 4). Überraschenderweise zeigen die intermediären gemischten CABSC-Verbindungen im Vergleich zu den reinen Verbindungen eine Verschiebung der Absorptionskante zu niedrigeren Energien (siehe Beispielkurven 2 und 3 in Abbildung 13c), was durch eine viel tiefere Gelbfärbung dieser Verbindungen im Vergleich zu den Sb- und Bi-reinen Phasen sichtbar wird. Die indirekte Bandlücke der CABSC-Perowskite sinkt mit der Substitution von Sb durch Bi von $E_g = 2,82$ eV für die reine Sb-Verbindung auf 2,59 eV für CABSC mit $x_a = 0,26$ (Abbildung 13d). Bei höheren Bi-Gehalten beginnt die Bandlücke anzusteigen und erreicht 2,77 eV für den reinen Bi-Perowskit CABC. In Anbetracht des oben beschriebenen einphasigen Charakters von CABSC-Doppelperowskiten kann dieses Verhalten auf den Effekt der Bandverbiegung zurückgeführt werden, von dem man annimmt, dass er durch eine Unordnung des Gitters aufgrund der Vermischung von zwei unterschiedlich großen Kationen entsteht.

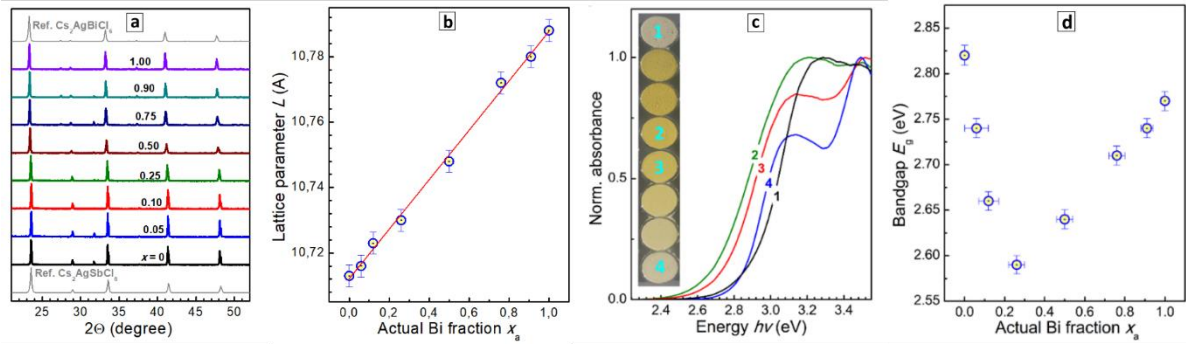


Abbildung 13: (a) XRD-Muster von CABSC-Perowskiten. (b) Gitterparameter L von CABSC-Perowskiten als Funktion des tatsächlichen Bi-Anteils x_a ; die durchgezogene Linie in (b) stellt die lineare Anpassung mit dem Ausdruck $L = 10,712 + 0,076x_a$ dar. (c) Normalisierte Absorptionsspektren von CABSC-Doppelperowskiten mit variiertem nominalen Bi-Anteil $x = 0$ (Kurve 1), 0,25 (2), 0,50 (3) und 1,00 (4), Inset: Fotos von CABSC-Doppelperowskiten mit variiertem x (Zahlen entsprechen den Absorptionsspektren). (d) Indirekte Bandlücke E_g von CABSC-Doppelperowskiten als Funktion des tatsächlichen Bi-Anteils.

Es wurde festgestellt, dass CABSC-Perowskite bei RT mit in Ethanol gelöstem NaBr und NaI interagieren können, was zur Bildung von farbigen Anionenaustauschprodukten führt. Die Rietveld-Analyse der XRD-Muster von Br-ausgetauschten CABSC-Perowskiten ergab ein Phasengemisch für alle x -Werte, außer für die CABSC-Verbindung (Abbildung 13a). Für den Bereich von $x = 0$ -0,10 wurden die XRD-Muster zufriedenstellend als Mischungen aus Doppelsalz $\text{Cs}_3\text{Bi}_{2x}\text{Sb}_{2(1-x)}\text{Cl}_3\text{Br}_6$ (CBSCB) und AgBr angepasst (Abbildung 13b). Bei höheren Bi-Gehalten ($x > 0,10$) wurde die $\text{Cs}_2\text{AgBi}_x\text{Sb}_{1-x}\text{Cl}_2\text{Br}_4$ Perowskitphase (CABSCB) nachgewiesen. Der relative Gehalt dieser Phase nahm mit x zu, bis bei $x = 1,00$ eine einzige Phase beobachtet wurde. Die XRD-Ergebnisse deuten darauf hin, dass gemischte Bi/Sb-Doppelbr/Cl-Perowskite unter den vorliegenden Bedingungen im Allgemeinen instabil sind und sich teilweise oder vollständig unter Bildung eines CBSCB-Doppelsalzes zersetzen, wobei Silber in Form von AgBr ausgeschlossen wird.

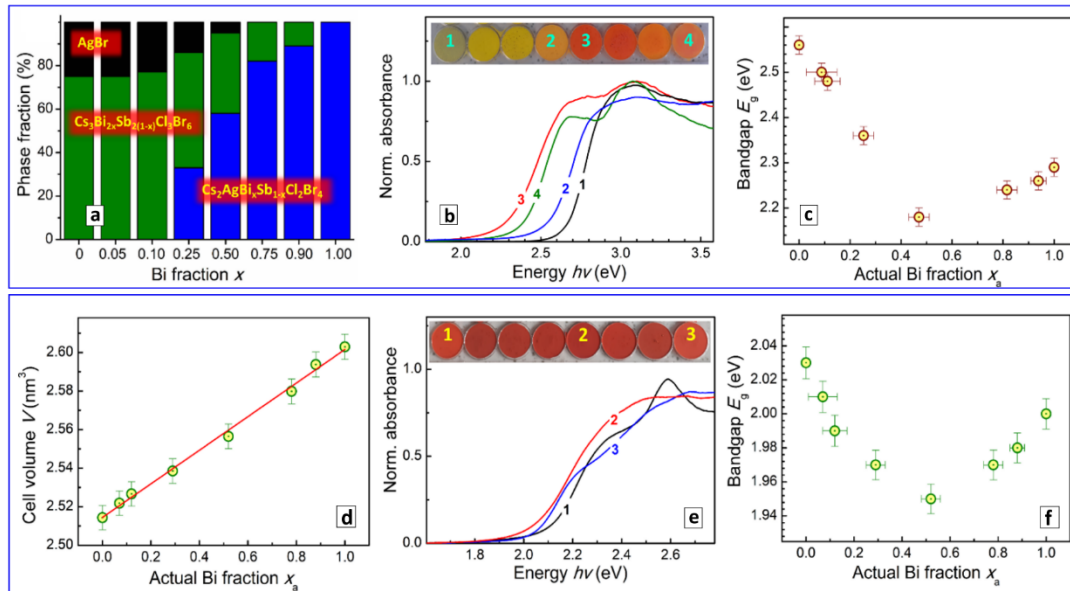


Abbildung 14 (a) Verteilung der durch Rietveld-Verfeinerung gefundenen Phasen für die Proben mit unterschiedlichem x . (b) Absorptionsspektren der Produkte des Cl-zu-Br-Anionenaustauschs in CABSC-Doppelperowskiten mit einem nominalen Bi-Anteil $x = 0$ (Kurve 1), 0,25 (2), 0,50 (3) und 1,00 (4). (c) Indirekte Bandlücke E_g der anionenausgetauschten Produkte als Funktion von x_a . (d,f) Elementarzellenvolumen V (d) und indirekte Bandlücke (f) von CBSI-Perowskiten in Abhängigkeit von x_a ; die durchgezogene Linie in (b) stellt die lineare Anpassung mit dem Ausdruck $V = 2,514 + 0,087x_a$ dar. (e) Absorptionsspektren von CBSI-Perowskiten mit $x = 0$ (Kurve 1), 0,50 (2) und 1,00 (3).

Ähnlich wie bei den CABSC-Perowskiten zeigen die Produkte des Cl/Br-Austauschs bei mittlerer Zusammensetzung eine tiefere Färbung, wobei sich die Absorptionskante der gemischten Verbindungen zu niedrigeren Energien verschiebt und für die Verbindung mit $x_a = 0,47$ ca. 2,3 eV

erreicht (Abbildung 14b). Die indirekte Bandlücke der gemischten Bi/Sb-Produkte des Anionenaustauschs nimmt von $E_g = 2,56$ eV für das reine Sb-Produkt auf 2,18 eV für $x_a = 0,47$ ab und steigt bei höheren tatsächlichen Bi-Anteilen auf 2,29 eV für den reinen Bi-Doppelperowskit (Abbildung 14c).

Die Rietveld-Analyse der XRD-Muster der NaI-Behandlungsprodukte ergab das Vorhandensein einer einkristallinen Phase, die isostrukturell zu $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ mit einem unterschiedlichen Bi/Sb-Verhältnis ist. Das Elementarzellvolumen steigt linear mit der Erhöhung des Bi-Anteils (Abbildung 14d), was auf die Bildung von $\text{Cs}_3\text{Bi}_{2x}\text{Sb}_{2(1-x)}\text{I}_9$ -Verbindungen in fester Lösung (CBSI) hinweist. Andere Phasen wurden nicht nachgewiesen, wobei Silberkationen höchstwahrscheinlich in Form von AgI ausgeschlossen und während der Reinigung entfernt wurden.

Ähnlich wie die ursprünglichen und Br-substituierten CABSC-Perowskite zeigen die I-Austauschprodukte eine tiefere Färbung für die mittlere Zusammensetzung (Abbildung 14e). Die indirekte Bandlücke der CBSI-Verbindungen nimmt von $E_g = 2,03$ eV für die reine Sb-Verbindung auf 1,95 eV für $x_a = 0,52$ ab und steigt bei höherem Bi-Gehalt wieder bis auf 2,00 eV für CBI an (Abbildung 14f). In Anbetracht der Tatsache, dass es sich um eine einzige Phase handelt, kann diese Bandlückenvariation auf den durch Unordnung aktivierten Effekt der Bandverbiegung zurückgeführt werden.

CANFIC-Perowskite: Um die Ausfällung in Richtung der Bildung von CANFIC-Perowskit als einer einzigen Phase zu lenken, wurden die konstituierenden M^{3+} -Kationen (Fe, In) und M^+ -Kationen (Cs, Ag und Na) in zwei Vorstufen aufgeteilt und ihre Zusammensetzung so abgestimmt, dass hydrolytische Nebenprozesse vermieden wurden. Insbesondere wurde der M^{3+} -Vorläufer in konzentrierter (12 M) HCl hergestellt, während die Hydrolyse von Ag^+ im alkalischen Medium, das durch Cs- und Na-Acetate im wässrigen M^+ -Vorläufer entsteht, durch Bindung von Ag^+ in einem Ammoniakkomplex mit NH_4OH unterdrückt wurde.

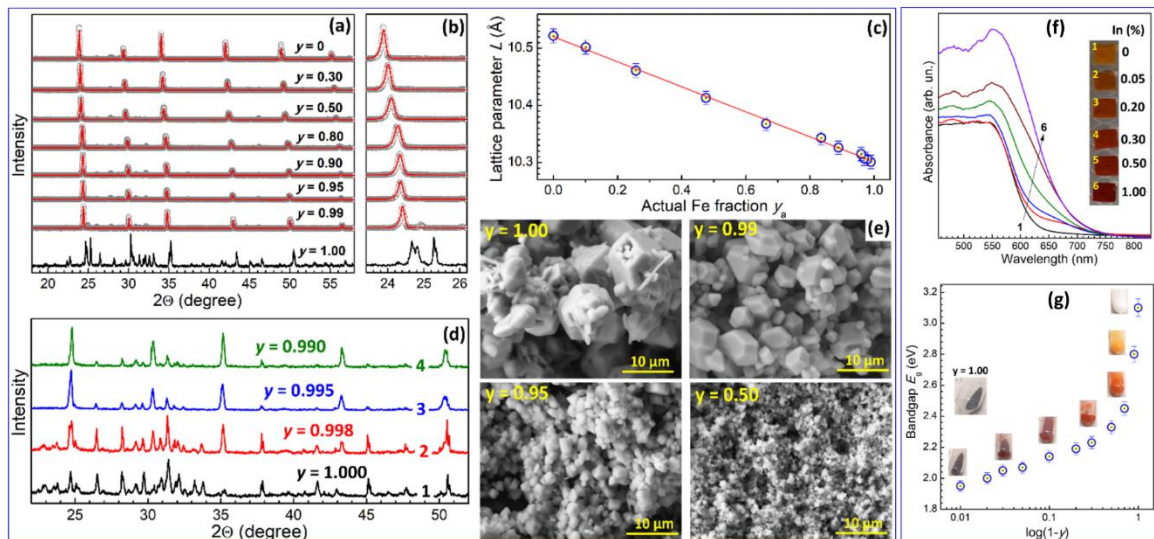


Abbildung 15(a,b,d) XRD-Muster von CANFICs, die bei verschiedenen nominalen Fe/(Fe+In)-Verhältnissen y synthetisiert wurden. Abbildung (b) ist eine Nahaufnahme von (a) bei niedrigeren Winkeln. In (a,b) graue Streuung - experimentelle Daten, durchgezogene Linie - Rietveld-Verfeinerung. (c) Gitterparameter L der CANFICs als Funktion des tatsächlichen Fe-Anteils y_a (Streuung), die durchgezogene Linie stellt eine lineare Anpassung $L = 10,522 - 0,219y_a$ dar. (e) REM-Bilder von CANFIC-Produkten, die bei verschiedenen y synthetisiert wurden. (f) Absorptionsspektren von CANFICs, die bei einem nominalen Fe-Gehalt von 100% (Kurve 1), 99,95% (2), 99,8% (3), 99,7% (4), 99,5% (5) und 99,0% (6) hergestellt wurden. (g) Bandgap E_g von CANFICs als Funktion des In-Anteils $(1-y)$.

Die bei $x = 0,50$ hergestellte eisenfreie $\text{Cs}_2\text{Ag}_x\text{Na}_{1-x}\text{InCl}_6$ (CANIC)-Verbindung zeigt ein typisches Perowskit-XRD-Muster (Abbildung 15a, Streuung 1), wobei die Rietveld-Verfeinerung des Musters (durchgezogene Linie 1) keine zusätzlichen Phasen zeigt und einen Gitterparameter $L = 10,522$ Å ergibt

(Abbildung 15d). Die allmähliche Substitution von In(III) durch Fe(III) führt zu einer Verschiebung der XRD-Peaks zu höheren Graden (Abbildung 15a,b), was auf eine Gitterkontraktion ohne Änderung der Gitterstruktur und die Bildung neuer Phasen fast im gesamten Bereich der molaren Fe-zu-In-Verhältnisse ($y = 0-0,99$) hinweist. Wurde jedoch nur Fe(III) in die Vorstufen eingebracht, konnte kein Perowskit mittels XRD nachgewiesen werden, und die Produkte zeigten ein anderes XRD-Muster (Abbildung 15a,b, $y = 1,00$). Der auffällige Unterschied zwischen den Strukturen des reinen Cs-Ag-Na-Fe-Cl (CANFC)-Produkts und des CANFIC-Perowskits mit nur 1 % In (Abbildung 15a,b, $y = 0,99$) zeigt, dass diese winzige In(III)-Beimischung als strukturleitender Faktor wirkt, der das gesamte System ausschließlich auf die Bildung der reinen CANFIC-Perowskitphase ausrichtet. Dieser Effekt von In(III) wurde verfolgt, indem der nominale Fe-Anteil y zwischen 1,00 und 0,99 variiert wurde (Abbildung 15d). Die Bildung von CANFIC-Perowskit neben anderen Phasen wurde in den XRD-Mustern sogar bei 0,2 % In nachgewiesen (Kurve 2 in Abbildung 15d).

Die Morphologie der CANFIC-Verbindungen zeigte ebenfalls eine tiefgreifende Veränderung, als eine Beimischung von 1 % In in das CANFC-System eingeführt wurde. Die REM-Untersuchung zeigte, dass die CANFC-Mikrokristalle sowohl in ihrer Form polydispers sind als auch in ihrer Größe von unter 1 μm bis ca. 10 μm variieren (Abbildung 15e, $y = 1,00$). Die Einführung von 1 % In lenkt das System auf die Bildung von gut facettierten Polygonen mit Größen von 2 bis ca. 7-8 μm (Abbildung 15e, $y = 0,99$). Eine weitere Erhöhung des In-Gehalts führt zu einer allmählichen Abnahme der Polygongröße bis auf 1-2 μm bei $y = 0,50$ (Abbildung 15e, $y = 0,50$).

Das indiumfreie CANFC-Pulver zeigt eine kontinuierliche Absorptionsbande mit einer Kante bei ca. 620 nm (Abbildung 15f, Kurve 1). Die Zugabe von 0,05-0,2 % In(III) führt bereits zum Anstieg einer "Schulter" bei längeren Wellenlängen (Kurven 2,3), was auf die Bildung einer zusätzlichen CANFIC-Phase hinweist. Bei höheren In-Gehalten, 0,5-1,0 %, entwickelt sich diese Schulter zu einem kontinuierlichen Band mit einer Kante bei ca. 700 nm (Abbildung 15f, Kurven 5,6), was auf die neue CANFIC-Phase hinweist, die das Absorptionsspektrum dominiert. Die Abhängigkeit der Bandlücke von CANFIC-Perowskiten vom Fe-zu-In-Verhältnis zeigt zwei unterschiedliche Bereiche (Abbildung 15g). Bei relativ niedrigen In-Gehalten, die $y = 0,99-0,50$ entsprechen, steigt die Bandlücke mit zunehmendem y langsam von 1,95 eV für $y = 0,99$ auf 2,33 eV für $y = 0,50$. Bei höheren In-Gehalten steigt die Bandlücke steil an und erreicht 2,80 eV für $y = 0,10$ und 3,10 eV für CANIC-Perowskit ($y = 0$).

CABSB-Perowskite: Um die Bildung des Cs_2AgBr_3 -Zwischenprodukts zu vermeiden, wurde ein modifizierter Ansatz entwickelt, der auf der Trennung der Metalle in zwei verschiedenen Vorläufern beruht. Die erste Vorstufe, die durch Auflösen von Cs-Acetat (Ac) und Silbernitrat in 2-Propanol-Wasser-Gemischen hergestellt wird, ist photochemisch stabil und zeigt keine Nebenreaktionen. Das Mischen der ersten Vorstufe mit der zweiten Vorstufe, die durch Lösen von BiBr_3 in einem 2-Propanol-Wasser-Gemisch mit 8 % HBr hergestellt wird, führt zur Ausfällung des CABB-Endprodukts bei Raumtemperatur (Abbildung 16a). Dabei werden keine thermischen Behandlungen durchgeführt, und die HBr-Konzentration ist 5-6 Mal niedriger als bei den früher berichteten Protokollen. Es hat sich gezeigt, dass die vorliegende Synthese sehr reproduzierbare Produkte (in Bezug auf Struktur und spektrale Eigenschaften) liefert und für die Herstellung von Gramm-Mengen des CABB-Perowskits hochskaliert werden kann (Abb. Abbildung 16b zeigt ein Foto einer beispielhaften Charge von ca. 11 g CABB-Pulver).

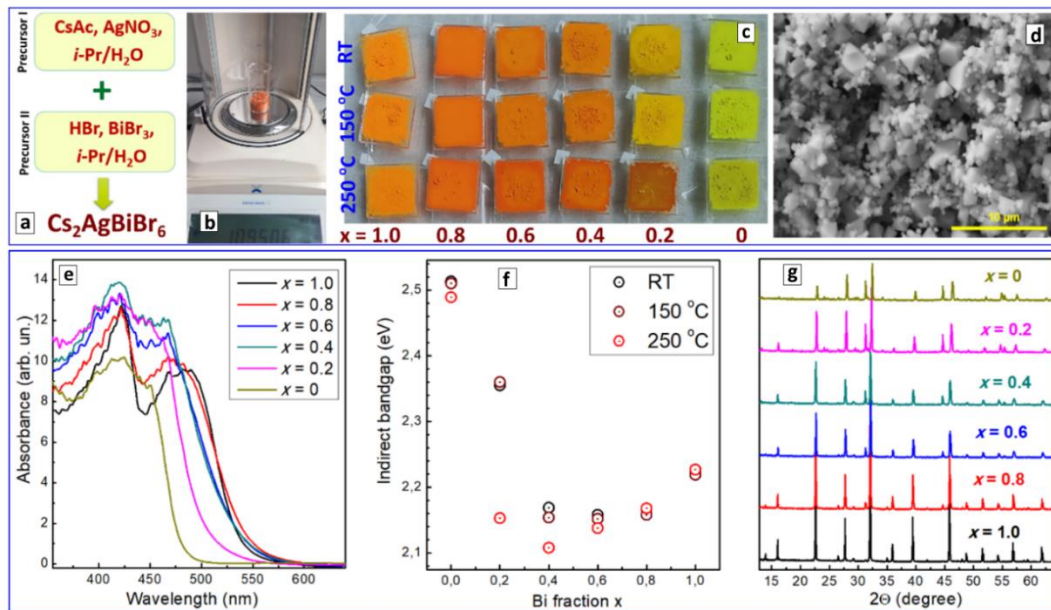


Abbildung 16: (a) Schema der RT-Synthese von CABB-Perowskit auf der Basis von zwei Vorläufern. (b,c) Fotos einer Charge von ca. 11 g CABB-Perowskit (b) und einer Reihe von Cs₂AgBi_{1-x}Sb_xBr₆-Perowskiten mit unterschiedlichem x ohne thermische Behandlung (RT) und nach Glühen bei 150 und 250 °C (c). (d) REM-Aufnahme von CABB-Perowskiten. (e,g) Absorptionsspektren (e) und Pulverröntgenbeugungsmuster (g) von CABS-Perowskiten mit unterschiedlichem x. (f) Die indirekte Bandlücke von CABS-Perowskiten als Funktion von x für Proben, die bei RT hergestellt und bei 150 und 250 °C getempert wurden.

Im Vergleich zu früheren Protokollen ist der vorliegende Ansatz wesentlich flexibler und erlaubt die Einführung von zwei (und mehr) dreiwertigen Kationen auf der M^{III}-Stelle des Doppelperowskites. Diese Flexibilität wurde anhand einer Reihe von Cs₂AgBi_{1-x}Sb_xBr₆-Perowskiten veranschaulicht, die mit unterschiedlichen x = 1,0, 0,8, 0,6, 0,4, 0,2 und 0 nach demselben Protokoll hergestellt wurden und einphasige feste Lösungen ergaben (siehe Einzelheiten unten). Die CABS-Pulver wiesen eine beträchtliche thermische Stabilität auf und behielten ihren einphasigen Charakter nach einer thermischen Behandlung bei 150-250 °C (10 min) an der Luft bei (siehe Fotos in Abb. Abbildung 16c). Die REM-Untersuchung ergab, dass es sich bei den CABS-Perowskiten um locker aggregierte mikrokristalline Proben mit einer Korngröße von 0,2-0,3 bis 3-4 Mikrometer handelt (siehe Beispielbild in Abbildung 16d).

CABS-Perowskite zeigen kontinuierliche Absorptionsbanden mit langwelligen Kanten, die vom Bi/Sb-Verhältnis abhängen und sich von ca. 540 nm für CABB bis ca. 480 nm für CASB verschieben (Abbildung 16e). Dabei zeigten die Proben ein bandenförmiges Verhalten, wobei die Bandlücken der gemischten CABS-Verbindungen niedriger waren als die der reinen Bi- und Sb-Gegenstücke (Abbildung 16f). Für die Proben im Ausgangszustand (RT) wurden die niedrigsten indirekten Bandlücken, 2,16-2,17 eV, für x = 0,4-0,6 beobachtet (Abbildung 16f, schwarze Kreise).

Die thermische Behandlung der CABS-Proben führt bei den meisten Proben nur zu geringfügigen Veränderungen, insbesondere zu einer Verschiebung der niedrigsten Bandlücken auf ca. 2,15 eV (Behandlung bei 150 °C) und 2,11-2,14 eV (Behandlung bei 250 °C) für x = 0,4-0,6. Die CABS-Probe mit x = 0,2 wies nach dem Tempern bei 250 °C eine anomal hohe Verschiebung auf, die weitere Untersuchungen erfordert. Alle Proben zeigten vor und nach dem Glühen einen einphasigen Charakter, wie er für kubische Fm3m-Doppelperowskite typisch ist (Abbildung 16g).

UMFASSENDES HTP-SCREENING VON BLEIFREIEN DOPPELCHLORID-PEROWSKITEN.

Das für die CANBIC-Perowskit-Familie entwickelte Syntheseprotokoll ist recht universell, da es auf Verbindungen mit anderen Kombinationen von Metallen an der M³⁺-Stelle, z. B. Bi+Sb, In+Sb oder Fe+In, sowie auf Verbindungen mit drei Metallen an M³⁺, wie Bi+Sb+In (Abbildung 17a) oder Fe+Bi+In, ausgeweitet werden kann. Unter Ausnutzung dieser Universalität wurde der für CANBICs entwickelte

HTP-Screening-Workflow erweitert, um mehrere Familien von einphasigen kubischen Doppelperowskiten mit 2-3 Substitutionen an der M^{3+} -Position zu erzeugen. Um der unterschiedlichen Chemie der M^{3+} -Anionen Rechnung zu tragen, wurde die HTP-Synthese modifiziert, indem ein Array von 14 Vorstufen verwendet wurde, 8 für M^{3+} und 6 für M^+ , die vom Tecan-Roboter kombinatorisch gemischt wurden, wie in Abb. a5b gezeigt. Auf diese Weise wurde zunächst das CANBIC-"Master"-Array reproduziert, um die Durchführbarkeit des 14-Precursor-Schemas zu beweisen, gefolgt von der Herstellung von "Master"-8x6-Arrays aus $\text{Cs}_2\text{Ag}_x\text{Na}_{1-x}\text{Bi}_y\text{Sb}_{1-y}\text{Cl}_6$ (CANBSC), $\text{Cs}_2\text{Ag}_x\text{Na}_{1-x}\text{In}_y\text{Sb}_{1-y}\text{Cl}_6$ (CANISC), $\text{Cs}_2\text{Ag}_x\text{Na}_{1-x}\text{Fe}_y\text{In}_{1-y}\text{Cl}_6$ (CANFIC), $\text{Cs}_2\text{Ag}_x\text{Na}_{1-x}\text{Bi}_y\text{Sb}_{1-y}\text{In}_{1-y-z}\text{Cl}_6$ (CANBSIC), und $\text{Cs}_2\text{Ag}_x\text{Na}_{1-x}\text{Fe}_y\text{Bi}_z\text{In}_{1-y-z}\text{Cl}_6$ (CANFBIC) Perowskiten, von denen einige in Abbildung 17c.

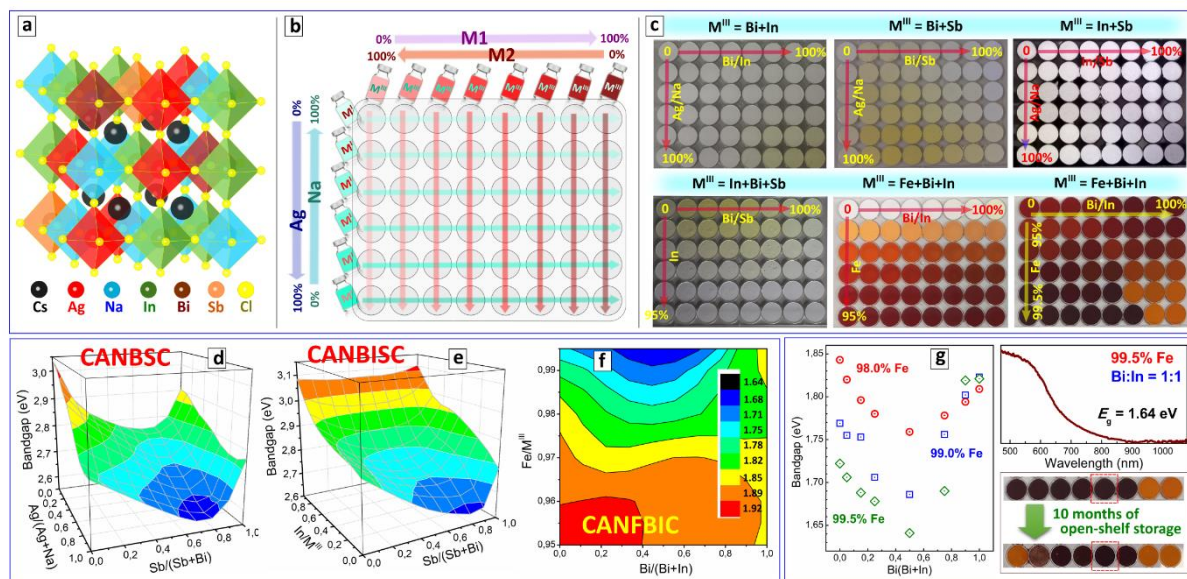


Abbildung 17 (a) Schematische Struktur des komplexen Doppelperowskites; (b) Schema der kombinatorischen robotergestützten Synthese; (c) Fotos von Probenarrays, die während des HTP-Screenings hergestellt wurden; (d-f) Abhängigkeiten der Bandlücke von der Zusammensetzung für CANBSC (d), CANBSIC (e) und CANFBIC-Perowskite (f); (g) Bandbiegeeffekt in CANFBIC-Perowskiten, Absorptionsspektrum und Fotos von frischen und gealterten "Champion"-Proben.

Jede der Proben wurde durch eine Kombination von XRD-, SEM-, EDX-, Absorptions-, Raman- und PL-Spektroskopie charakterisiert. In allen Fällen wurde eine gute Übereinstimmung zwischen den tatsächlichen und den nominellen Verhältnissen von Ag/Na, Bi(Fe)/Sb(In), Cl/ M^{3+} , Cs/ M^3 usw. beobachtet, was auf eine zuverlässige Kontrolle der Zusammensetzung der Produkte im entwickelten HTP-Arbeitsablauf hinweist. Ähnlich wie bei der CANBIC-Familie erwiesen sich alle Proben in den CANBSC- und CANISC-Arrays als einphasige kubische $Fm3m$ -Doppelperowskite mit Gitterparametern, die sich bei unterschiedlichen Zusammensetzungen gleichmäßig entwickeln.

Die Probenarrays mit einer Kombination aus Bi und Sb an der M^{3+} -Stelle, d. h. CANBSC und CANBSIC, wiesen einen „Bandbending“-Effekt auf, wobei die Bandlücken der gemischten Bi/Sb-Verbindungen geringer waren als die der reinen Sb- oder Bi-Perowskite (Abbildung 17d,e). Die nichtlinearen Änderungen der Bandlücke werden zusammen mit linearen Variationen der Gitterparameter beobachtet, was auf spezifische Effekte der Orbitalmischung hinweist, die aufgrund der zufälligen Vermischung von Bi^{3+} und Sb^{3+} in der Perowskitstruktur auftreten. Diese Effekte zeigen, dass nichtlineare Variationen der Eigenschaften komplexer Doppelperowskite möglich sind. Sie eröffnen neue Möglichkeiten für die Gestaltung der Bandlücke und sprechen für die Vorteile des experimentellen HTP-Screenings zur Entdeckung solcher nichtadditiven Eigenschaften, die nicht offensichtlich sind und durch DFT-Berechnungen nicht direkt vorhergesagt werden können.

Die eisenbasierten Doppelperowskite stellen einen Sonderfall dar, da sich $\text{Cs}_2\text{Ag}(\text{Na})\text{FeCl}_6$ - Verbindungen, die nur aus Fe bestehen, unter den Bedingungen der vorliegenden HTP-Experimente nicht als einphasige Produkte bilden können. Die Einführung selbst winziger (0,5-1,0 %) Mengen an In^{3+}

oder Bi^{3+} oder deren Mischungen führt jedoch zu perfekt kristallinen einphasigen kubischen CANFIC-, CANFBC- oder CANFBIC-Perowskiten, die eine gleichmäßige Entwicklung der Gitterparameter und eine hohe Umweltstabilität aufweisen. Neben dem "Master"-CANFBIC-Array wurde ein "Fokus"-Array hergestellt, bei dem die Bi+In-Zugabe zwischen 0,5 und 5,0 % variiert und das Bi/In-Verhältnis zwischen 0 und 1 liegt (Abbildung 17c). Ähnlich wie bei den Bi/Sb-basierten Verbindungen zeigte sich bei diesem Array ein Band-Bowing-Effekt (Abbildung 17f), wobei die niedrigsten Bandlücken für einen engen Zusammensetzungsbereich, 0,5-1,0 % Bi+In und ein Bi/Sb-Verhältnis von 0,3-0,7 beobachtet wurden (Abbildung 17g). Die "Champion"-Probe mit der niedrigsten indirekten Bandlücke von 1,64 eV wurde mit 0,5 % Bi+In und einem Bi/Sb-Verhältnis von 1/1 hergestellt (Abbildung 17g), was der Absorptionsbandkante bei ca. 700 nm und einem Schwanz, der sich bis zu ca. 900 nm erstreckt. Neben der niedrigen Bandlücke, die für Chlorid-Doppelperowskite untypisch ist, zeigte die "Champion"-Probe eine perfekte Umweltstabilität und behielt ihre spektralen Eigenschaften während der 10-monatigen Lagerung im offenen Regal unverändert bei. Die Perspektiven von CANFBIC-Perowskiten für PV-Anwendungen werden derzeit weiter untersucht.

HTP-Screening von Anionenaustauschumwandlungen von Doppelchlorid-Perowskiten: Die herkömmliche Synthese von Doppelbromid- und Iodid-Perowskiten basiert auf der Verwendung von flüchtigem und reizendem HBr/HI und ist da. Diese Einschränkung erfordert die Entwicklung alternativer, milderer Ansätze mit nicht flüchtigen und stabilen Bromid/Iodid-Vorläufern. Um dieser Herausforderung zu begegnen, haben wir Anionenaustauschverfahren entwickelt, die es ermöglichen, stabile Chlorid-Doppelperowskite, die im vorherigen Schritt hergestellt wurden, in Bromid- und Iodidderivate umzuwandeln, wobei stabiles NaBr und/oder NaI, gelöst in aliphatischen Alkoholen, als Anionenaustauscher verwendet werden.

Auf der Grundlage dieses Ansatzes führten wir ein HTP-Screening der Produkte des Anionenaustauschs aller im vorherigen Abschnitt beschriebenen Probenarrays mit NaBr, NaBr/NaI-Gemischen und einzeltem NaI durch. Bei diesem HTP-Screening konzentrierten wir uns auf einphasige Produkte sowie auf unerwartete (nicht lineare) Zusammensetzungseffekte, wie z. B. Bandenverbiegung. Es zeigte sich, dass ein Großteil der im vorherigen Schritt hergestellten Chlorid-Probenarrays komplexe Mischungen verschiedener Phasen ergab, wenn sie mit NaBr oder NaI in Kontakt kamen. Insbesondere wurde festgestellt, dass CANBIC-Perowskite im Kontakt mit NaBr zweiphasige Mischungen aus $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ -Doppelperowskit und $\text{Cs}_2(\text{Ag,Na})(\text{In,Bi})\text{Cl}_6$ -Perowskit bilden, wobei letzterer Restmengen an Bi (1-2 % In) enthält. Der Kontakt mit NaI führt zu Dreiphasenmischungen aus AgI, $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ und $\text{Cs}_2(\text{Ag,Na})(\text{In,Bi})\text{Cl}_6$ mit Restmengen an Ag und Bi. Der komplexere $\text{Cs}_2(\text{Ag,Na})(\text{Bi,Sb,In})\text{Cl}_6$ -Perowskit zersetzt sich bei Kontakt mit NaBr oder NaI ebenfalls in mehrere Phasen. Die eisenhaltigen Doppelperowskite CANFIC und CANFBIC gehen Redoxreaktionen mit Bromid- und Iodid-Ionen ein, die zur Zersetzung des Perowskits führen. Nur im Fall des $\text{Cs}_2(\text{Ag,Na})\text{Bi}(\text{Sb})\text{Cl}_6$ -Perowskits wurden vielversprechende Ergebnisse und eine leicht interpretierbare Phasenzusammensetzung gefunden.

Die Wechselwirkung von $\text{Cs}_2\text{NaBi}_y\text{Sb}_{1-y}\text{Cl}_6$ -Perowskiten (CNBSC) mit NaBr und NaI führt zu $\text{Cs}_3(\text{Bi}_y\text{Sb}_{1-y})_2(\text{Br}_{0,8}\text{Cl}_{0,2})_9$ bzw. $\text{Cs}_3(\text{Bi}_y\text{Sb}_{1-y})_2(\text{I}_{0,8}\text{Cl}_{0,2})_9$ -Doppelsalzen in fester Lösung, wobei das Bi/Sb-Verhältnis dem Wert der ursprünglichen Perowskite gut entspricht (Abbildung 18a). In beiden Fällen ist der Anionenaustausch selbst bei einem hohen Br/I-Überschuss (120-150 %) nicht vollständig bei Kontakt mit NaBr.

$\text{Cs}_2\text{Ag}_x\text{Na}_{1-x}\text{Bi}_y\text{Sb}_{1-y}\text{Cl}_6$ -Perowskite verwandeln sich bei Kontakt mit NaBr in zweiphasige Mischungen von $\text{Cs}_3(\text{Bi}_y\text{Sb}_{1-y})_2(\text{Br}_{0,8}\text{Cl}_{0,2})_9$ -Doppelsalzen und $\text{Cs}_2\text{AgBi}_y\text{Sb}_{1-y}(\text{Br}_{0,8}\text{Cl}_{0,2})_6$ -Doppelperowskiten, beide mit variablem Bi/Sb-Verhältnis. Beide Verbindungen zeigen eine nichtlineare Abhängigkeit der Bandlücken vom Bi/Sb-Verhältnis mit minimalen Werten bei ca. 0,5-0,6 (Abbildung 18b). Dieser Effekt der Bandverbiegung wurde auch bei den entsprechenden Chloriden beobachtet und veranschaulicht zusätzlich das Potenzial für die Entwicklung von Doppelperowskiten mit geringerer Bandlücke durch

die gezielte Mischung verschiedener Spezies auf der M^{III} -Stelle. Im Falle von NaI ist $Cs_3(Bi_ySb_{1-y})_2(I_{0.8}Cl_{0.2})_9$ das einzige Produkt, unabhängig vom Silbergehalt.

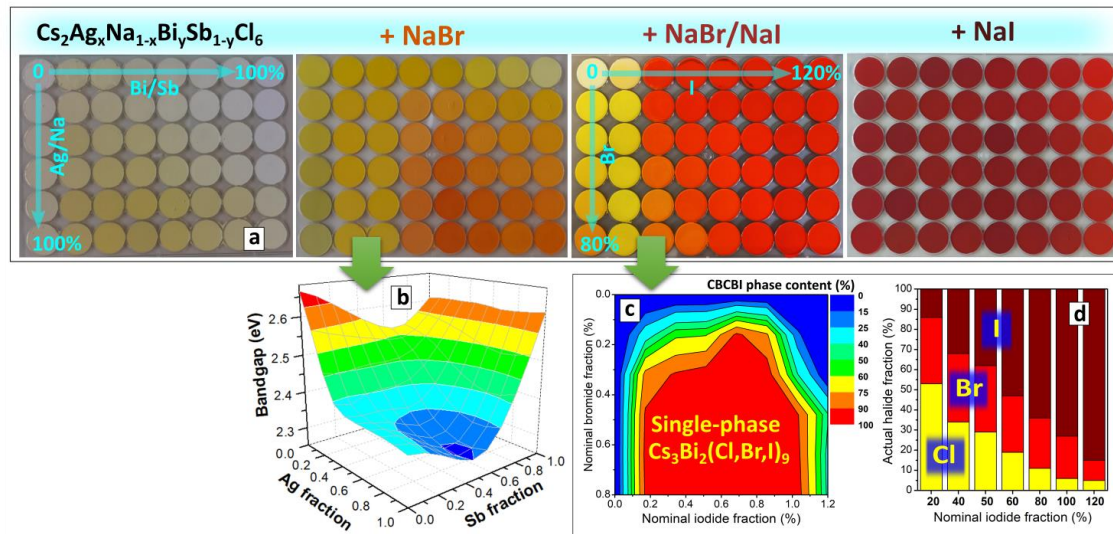


Abbildung 18 (a) Foto von Arrays ursprünglicher CANBSC-Perowskite und Produkte ihrer Umwandlungen durch Anionenaustausch mit NaBr, NaBr+NaI und NaI; (b) Variation der Zusammensetzung der Bandlücke für Materialien, die durch Anionenaustausch von CANBSC mit NaBr hergestellt wurden; (c) Zusammensetzungsbereich der Existenz von einphasigen $Cs_3Bi_2(Cl,Br,I)_9$ -Doppelsalzen, die durch Anionenaustausch von CANBSC-Perowskit mit NaBr/NaI-Gemischen hergestellt wurden; (d) Tatsächliche Halogenidanteile in $Cs_3Bi_2(Cl,Br,I)_9$, die bei 80 % NaBr und verschiedenen nominalen NaI-Gehalten hergestellt wurden.

Der Ansatz des Anionenaustauschs wurde am Beispiel des $Cs_2AgBiCl_6$ (CABC)-Perowskits weiterentwickelt, der sowohl mit NaBr als auch mit NaI in Kontakt gebracht wurde (Abbildung 18a). In einem weiten Bereich von Bromid- und Iodidgehalten führt diese Reaktion zu einphasigen $Cs_3Bi_2(Cl,Br,I)_9$ -Doppelsalzen, die gleichzeitig alle drei Halogenide enthalten (Abbildung 18c). Dabei kann der Gehalt an jedem der Halogenide durch Anpassung der Anionenaustauschbedingungen variiert werden (Abbildung 18d), was zu einer Fülle von möglichen Bandlückenwerten führt. Die niedrigsten Bandlücken wurden beim HTP-Screening der Anionenaustauscher für $Cs_3(Bi_ySb_{1-y})_2(I_{0.8}Cl_{0.2})_9$ mit $y = 0,4-0,6$ im Bereich von 1,90-1,95 eV erreicht.

2.3.2 Ausführliche Beschreibung der Arbeitsergebnisse zum Teilprojekt Oxford PV

Die Entwicklung der Syntheseprozesse und die Charakterisierung der Materialien in der Lösung waren hauptsächlich teil des Arbeitsprogramms von HI ERN. Oxford PV hat in AP3 unterstützt bei der Bewertung der Materialsysteme im Rahmen des in AP1 entwickelten Stage Gate Prozesses. Dabei hat Oxford PV die Materialsysteme aus dem Flüssigsynthese-Screening nach den Schlüsselkriterien

- 1) Kosten
- 2) Soziale/ Ethische und Umweltfaktoren
- 3) 3) Operative Faktoren

bewertet. Dabei zeigte sich, dass die CANBIC und CANSBIC Systeme, welche auch hohe Bandlücken aufweisen, und damit für die Anwendung in Solarzellen eher ungeeignet sind, insbesondere in den Bereichen der Sozialen, Ethischen und Umweltfreundlichkeit schlecht abschneiden. Dies liegt zum einen am Indium in den Systemen, aber insbesondere am Element Antimon, das sehr umweltschädlich ist.

Die CANFIC-Systeme, welche auch vielversprechende Bandlücken aufweisen erfüllen jedoch die Gate-Kriterien. Nur $Cs_2Sn_xBi_{(1-x)}Cl_6$ und $Cs_2Sn_xSb_{(1-x)}Cl_6$ schneiden bei dieser Bewertung noch besser ab.

Tabelle 8 gibt einen Überblick über die einzelnen Kriterien für die meisten im Projekt untersuchten Materialklassen und die erreichten Gesamtpunktzahlen.

Tabelle 8: Ergebnisse der Materialanalyse für den Stage-Gate-Prozess. Grün bedeutet, dass die Gate Kriterien übertroffen wurden, gelb bedeutet, dass nur die Mindestpunktzahl erreicht wurde, rot bedeutet, dass das System den Anforderungen nicht genügt..

Material	Scores			Total/Ranking
	Cost	Social, Ethical, Environmental	Operational	
$\text{Cs}_2\text{Sn}_x\text{Bi}_{(1-x)}\text{Cl}_6$	9	12	14	35
$\text{Cs}_2\text{Sn}_x\text{Sb}_{(1-x)}\text{Cl}_6$	9	11	12	32
$\text{Cs}_2\text{Ag}_x\text{Na}_{(1-x)}\text{Fe}_y\text{In}_{(1-y)}\text{Cl}_6$	8	12	11	31
$\text{Cs}_2\text{Ag}_x\text{Na}_{(1-x)}\text{Bi}_y\text{In}_{(1-y)}\text{Cl}_6$	8	10	12	30
$\text{Cs}_2\text{Ag}_x\text{Na}_{(1-x)}\text{Sb}_y\text{Bi}_{(1-y)}\text{Cl}_6$	8	9	10	27
$\text{Cs}_2\text{Ag}_x\text{Na}_{(1-x)}\text{Sb}_y\text{Bi}_{(1-y)}\text{Br}_6$	8	9	10	27
$\text{Cs}_2\text{Ag}_x\text{Na}_{(1-x)}\text{Sb}_y\text{Bi}_{(1-y)}\text{I}_6$	8	9	8	25

2.4 AP4 – Film Screening

2.4.1 Ausführliche Beschreibung der Arbeitsergebnisse zum Teilprojekt *HI ERN*

Die in 2.3 beschriebenen Protokolle für die kombinatorische Synthese von bleifreien Doppelperowskiten unter offener Atmosphäre ergeben mikrokristalline Pulver mit einer Korngröße von 1-5 μm , die in transparente nanokristalline Filme für PV-Anwendungen umgewandelt werden müssen, sowohl als PV-Absorber als auch als Photonen-Downshifting-Komponenten. In AP4 wurden mehrere perspektivische Ansätze für die Umwandlung des Pulvers in einen Film erprobt, darunter (a) direkte Auflösung in einem geeigneten Lösungsmittel mit Abscheidung des Films durch Schleuderbeschichtung; (b) mechanochemische Behandlung der Pulver zur Verringerung der Korngröße auf einige zehn nm; (c) thermische Verdampfung und Wiederabscheidung als nanokristalliner Film. Zusätzlich wurden die Perowskit-Synthesen modifiziert, um die Ausfällung bei der Nanokristallbildung durch die Einführung von Liganden zu stoppen.

Das Spin-Coating von transparenten Filmen aus bleifreien Perowskiten wurde für Chloridverbindungen am Beispiel der stark lumineszierenden CANBIC-Verbindungen und für Bromide im Fall von $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ (CABB) und $\text{Cs}_2\text{AgBi}_x\text{Sb}_{1-x}\text{Br}_6$ (CABSB) Perowskiten getestet, wobei letztere als PV-Absorber mit abstimmbaren Bandlücken in Frage kommen.

Im Falle der CANBICs wurde ein molekularer Vorläufer für die direkte Spin-Coating-Beschichtung entwickelt, ähnlich dem, der für die lösungsmittelfreie Abscheidung von bleihaltigen Perowskit-Filmen verwendet wird. Die Bi(III)- und In(III)-Salze wurden in einer Mischung aus 2-Propanol, Wasser, HCl und Dimethylsulfoxid (DMSO) aufgelöst. Der Präkursor wurde auf ITO- und Glassubstrate geschleudert, gefolgt von der Schleuderbeschichtung des zweiten Präkursor aus Ag(I)- und Na(I)-Salzen. Der fertige Film wurde dann mit Acetonitril als Antilösungsmittel behandelt, um die Kristallisation zu erzwingen und die Salzreste auszuwaschen. Abbildung 19 zeigt REM-Aufnahmen der so hergestellten Filme, aus denen hervorgeht, dass die Filme nicht einheitlich sind und aus einzelnen CANBIC-Kristallen mit einer Größe von 50-200 nm bestehen. Zusammen mit der Ungleichmäßigkeit wiesen die Filme eine recht niedrige PLQY von unter 5 % auf.

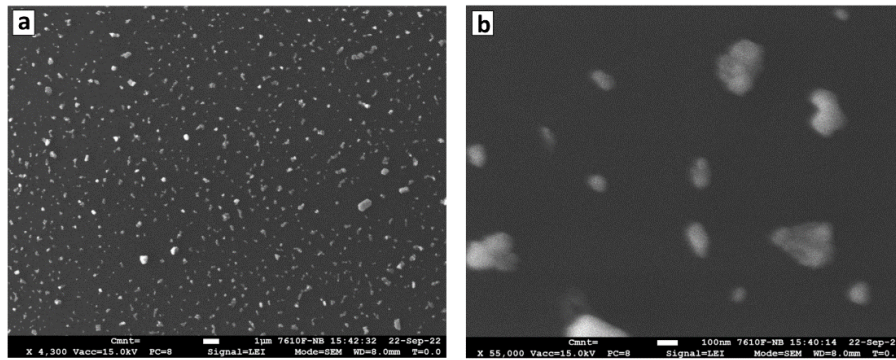


Abbildung 19: REM-Bilder von CANBIC-Filmen, die durch direkte Schleuderbeschichtung von Metallsalzvorfürern hergestellt wurden.

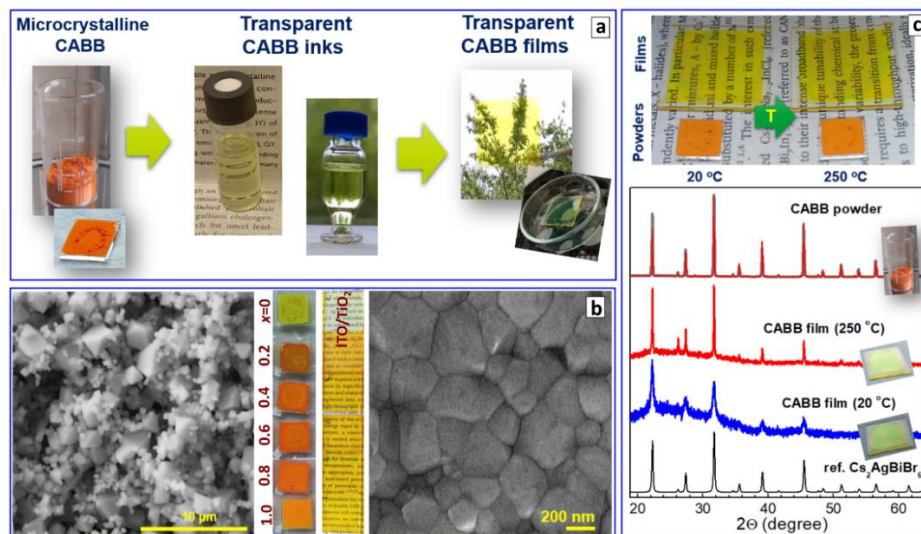


Abbildung 20: (a) CABB-Perowskit als mikrokristallines Pulver, stabile Tinte in DMSO und schleuderbeschichtete Filme; (b) Fotografien und REM-Aufnahmen von mikro- und nanokristallinen $\text{Cs}_2\text{AgBi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Br}_6$ -Filmen. Die REM-Bilder sind für $x = 1,0$ angegeben; (c) Fotografien und XRD-Muster von CABB-Filmen, wie sie hergestellt und getempert wurden.

Diese Versuche deuten darauf hin, dass die zweistufige Spin-Coating-Abscheidung mit anschließendem Quenchen in Anti-Lösungsmitteln für Doppelchlorid-Perowskite nicht optimal ist, im Gegensatz zu weniger komplexen Bleihalogeniden. Die Komplexität der fertigen Doppelperowskite führt zu Nebenreaktionen und zur Bildung verschiedener Sekundärphasen, z. B. AgCl , Cs_2AgCl_3 und $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$ im Fall der CANBIC-Filme.

Die Bromid-Doppelperowskite, insbesondere CABB und CABSb, können als reine einphasige mikrokristalline Produkte hergestellt werden und lösen sich dann spontan bei Raumtemperatur in DMSO auf, wodurch stabile Tinten entstehen, welche für die Schleuderbeschichtung transparenter nanokristalliner Filme verwendet werden können. Abbildung 20a zeigt repräsentative Fotos des ursprünglichen mikrokristallinen CABB-Perowskites, der stabilen CABB-Tinte in DMSO und der fertigen, optisch transparenten CABB-Filme auf ITO.

Dieser Ansatz wurde dann von CABB auf komplexere CABSb-Perowskite für jedes beliebige Bi/Sb-Verhältnis (x) von 0 bis 1,0 erweitert. Diese Perowskite können sich auch spontan in DMSO auflösen und stabile Tinten mit einer molaren Konzentration von ca. 0,5 M bilden, die in trockener Atmosphäre (relative Luftfeuchtigkeit unter 40 %) auf Glas-, ITO- oder ITO/ TiO_2 -Substrate geschleudert werden können, wobei umweltstabile und transparente Filme entstehen (Abbildung 20a). Die REM-Untersuchung zeigte, dass die Korngröße der CABSb-Perowskite von 0,5-3 μm in den ursprünglichen Pulvern auf 200-400 nm in den Filmen abnimmt.

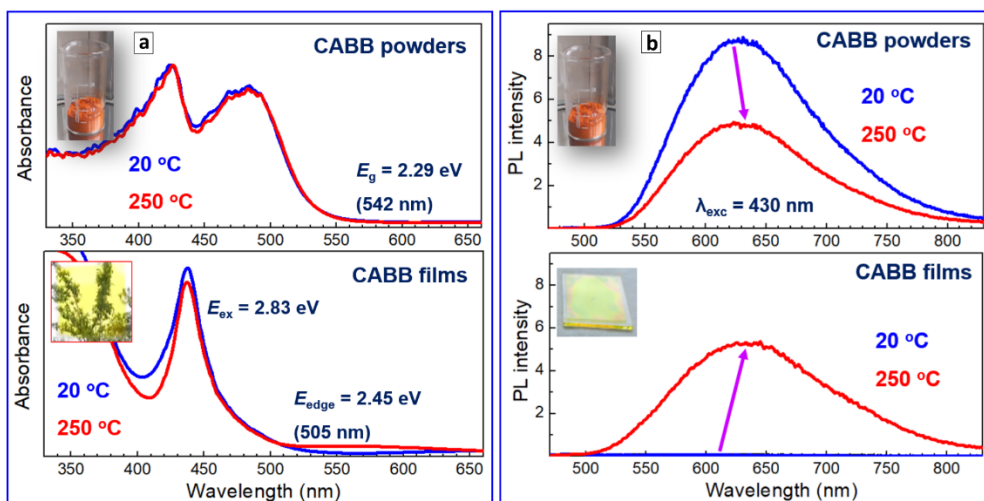


Abbildung 21: Fotografien (a,b), Absorptionsspektren (a) und PL-Spektren (b) von CABB-Pulvern (obere Felder) und nanokristallinen Filmen (untere Felder) vor und nach dem Tempern bei 250 °C.

Die CABB- und CABSB-Verbindungen wiesen sowohl als mikrokristalline Pulver als auch als nanokristalline Filme eine bemerkenswerte thermische Stabilität auf (Abbildung 20c, oberes Feld) und zeigten keine Veränderungen der Absorptionsspektren beim Ausglühen an der Luft bis 250-300 °C (Abbildung 21a). Eine XRD-Untersuchung der ursprünglichen und der geglühten Filme zeigte, dass sie dieselbe kubische Perowskit-Kristallstruktur wie die ursprünglichen CABB/CABSb-Pulver aufwiesen (Abbildung 20c, unteres Feld). Im Gegensatz zu den Absorptionsspektren wurde die PL-Effizienz von schleuderbeschichtetem CABB durch das Tempern drastisch verbessert (Abbildung 21b), was auf eine erhebliche Verringerung der Population von Defektzuständen hinweist, die für die nicht-strahlende Rekombination verantwortlich sind.

Die Single-Source-Vakuumabscheidung (SSVD) wurde in Zusammenarbeit mit der Gruppe von Prof. Henk Bolink von der Universität Valencia getestet. In einem typischen Verfahren wurden die mikrokristallinen Pulver im Vakuum (ca. 10^{-6} mbar) bei 670-675°C aufgedampft und auf Glassubstraten wieder abgeschieden, wobei nanokristalline Filme mit einer Dicke von 300-350 nm entstanden. Eine Reihe von CANBIC-Pulvern wurde als Ausgangsmaterial für die Filme getestet, darunter die Proben mit 1 %, 50 %, 90 % und 100 % Bi. Die Methode ist reproduzierbar und lässt sich für die Herstellung vieler cm^2 großer Proben auf verschiedenen Substraten wie Glas, Glas/ITO oder Siliziumwafern hochskalieren.

Die PL-QY von CANBIC-Filmen mit 1 % Bi erreichte Rekordwerte von 80-85 % (Tabelle b1), was darauf hindeutet, dass SSVD eine der vielversprechendsten Methoden für die hochskalierbare Herstellung von transparenten Perowskitfilmen ist. Aus diesem Grund wurde eine detaillierte Untersuchung der Filme durchgeführt, die auf die Charakterisierung ihrer Struktur und ihrer spektralen Eigenschaften abzielte.

Tabelle 9: Gitterparameter L , PL QY, LO-Phononenfrequenz ν_{LO} und FWHM w_{LO} , durchschnittliche PL-Lebensdauer (τ) für CANBIC-Pulver (P) und dünne Schichten (TF), die bei verschiedenen y hergestellt wurden.

y	L (Å)		PL QY (%)		ν_{LO} (cm^{-1})		w_{LO} (cm^{-1})		τ (ns)	
	P	TF	P	TF	P	TF	P	TF	P	TF
0.01	10.523	10.522	98	85	299.0	299.1	14	17	2350	445
0.50	10.671	10.683	14	11	290.2	289.9	20	25	330	140
0.90	10.788	10.784	7	4	283.6	283.6	20	26	160	90
1.00	10.823	10.816	5	3	282.7	282.8	20	24	135	85

Hinweis: die Messgenauigkeit ist 0.005 Å (L), 2% (PL QY), 0.1 und 1 cm^{-1} (ν_{LO} und w_{LO}), 5 ns (τ), und 0.01 (h).

Abbildung 22 zeigt eine Reihe von Fotos der mikrokristallinen CANBIC-Pulver und der entsprechenden thermisch abgeschiedenen dünnen Schichten mit vier verschiedenen Bi-Anteilen y . Die Filme sind im Durchlicht transparent, erscheinen aber unter UV-Beleuchtung aufgrund der starken Emission von gelbem bis braunem PL in Abhängigkeit vom Wismut-Gehalt als halbtransparent. Die Filme zeigten eine lange Stabilität und behielten konstante spektrale Eigenschaften bei, wenn sie ohne Verkapselung über zwei Monate lang bei Umgebungsbedingungen gelagert wurden.

Die ursprünglichen CANBIC-Pulver und die entsprechenden Filme zeigten fast identische XRD-Muster (Abbildung 22) und Gitterparameter (Tabelle 9), die keine zusätzlichen Phasen oder andere Anzeichen einer CANBIC-Zersetzung während der Abscheidung erkennen lassen. Die CANBIC-Filme, die aus Pulvern mit 50 und 100 % Bi gezüchtet wurden, zeigten eine Veränderung der Intensität der Beugungspeaks im Vergleich zu denen aus den ursprünglichen Pulvern. Insbesondere zeigten die Filme eine viel höhere Intensität der (111)- und (220)-Beugung bei 2θ von ca. 15° und 24° , was für die entsprechenden Bulk-Phasen nicht typisch ist. Diese Unterschiede können als Hinweis auf das orientierte Wachstum der CANBIC-NCs in den dünnen Filmen betrachtet werden.

Raman-Spektren von Bulk- und thermisch verdampften CANBIC-Proben (Abbildung 22c) zeigten, dass die Pulver und die Filme hinsichtlich der Phase und der Zusammensetzung identisch sind und die gleichen Frequenzen der LO-Phonon-Peaks aufweisen (Abbildung 22c, ν_{LO} in Tabelle 9). Im Vergleich zu den Pulverproben zeigten die entsprechenden Filme höhere FWHMs des LO-Peaks (w_{LO} in Tabelle b1), was höchstwahrscheinlich auf eine Dehnung in den Filmen aufgrund der seitlichen Begrenzung des Kristallwachstums während der Filmbildung hinweist.

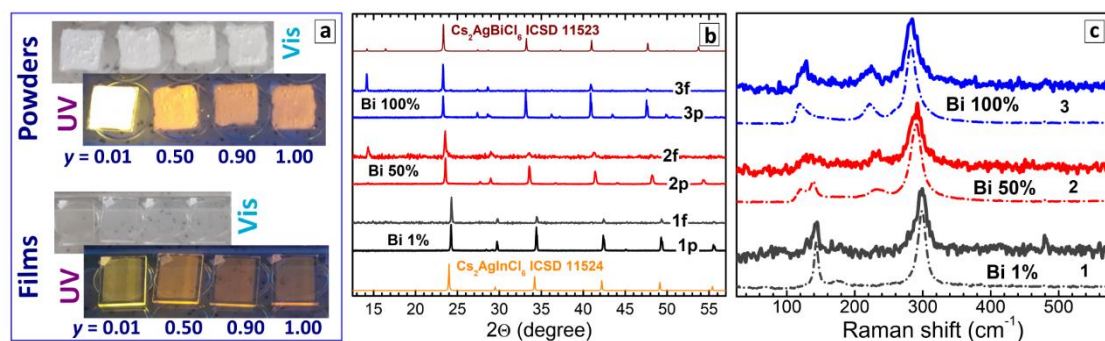


Abbildung 22: (a) Fotos von CANBIC-Pulvern und CANBIC-Filmen, aufgenommen unter Umgebungs- und UV-Beleuchtung (360-370 nm). (b) XRD-Muster von CANBIC-Pulvern (Kurven 1p-3p) und dünnen Schichten (1f-3f), die bei $y = 0,01$ (1), 0,50 (2) und 1,00 (3) hergestellt wurden; die XRD-Muster sind zur besseren Sichtbarkeit entlang der Y-Achse verschoben. (c) Raman-Spektren von CANBIC-Pulvern (gestrichelte Linien) und -Filmen (durchgezogene Linien) mit $y = 0,01$ (schwarze Kurven 1), 0,50 (rote Kurven 2) und 1,00 (blaue Kurven 3).

Die für die SSVD verwendeten CANBIC-Pulver bestehen aus zufällig aggregierten Mikrokristallen mit einer Korngröße im Bereich von 1-3 μm für $y = 0,01$ (Abbildung 23a) und abnehmend für Bi-reichere Zusammensetzungen (Abbildung 23c,e). Die REM-Untersuchung der Oberfläche der thermisch abgeschiedenen Filme zeigte eine andere Morphologie, die aus dicht gepackten Körnern mit einer Größe von 100-200 nm bestand (Abbildung 23b,d,f). In Anbetracht der Tatsache, dass die Dicke der Filme im Bereich von 250-300 nm variierte, kann davon ausgegangen werden, dass die Filme aus einer einzigen Schicht dicht gepackter einzelner CANBIC-Nanokristalle bestehen, die aufgrund der seitlichen Wachstumsbeschränkung während der SSVD in der Richtung senkrecht zur Substratoberfläche gestreckt sind.

Ähnlich wie bei mikrokristallinen CANBICs zeigten die thermisch abgeschiedenen Schichten eine starke Kathodolumineszenz (CL), wenn sie während der REM-Messungen mit einem Elektronenstrahl untersucht wurden. Durch die Verwendung von CL als kontrastbildendes Signal kann die Morphologie der Schichten auf die gleiche Weise wie durch die Verwendung von Sekundärelektronenkontrast sichtbar gemacht werden (Abbildung 23h,g), was eine angemessene Einheitlichkeit der thermisch abgeschiedenen Schichten in Bezug auf die Zusammensetzung und Dicke zeigt.

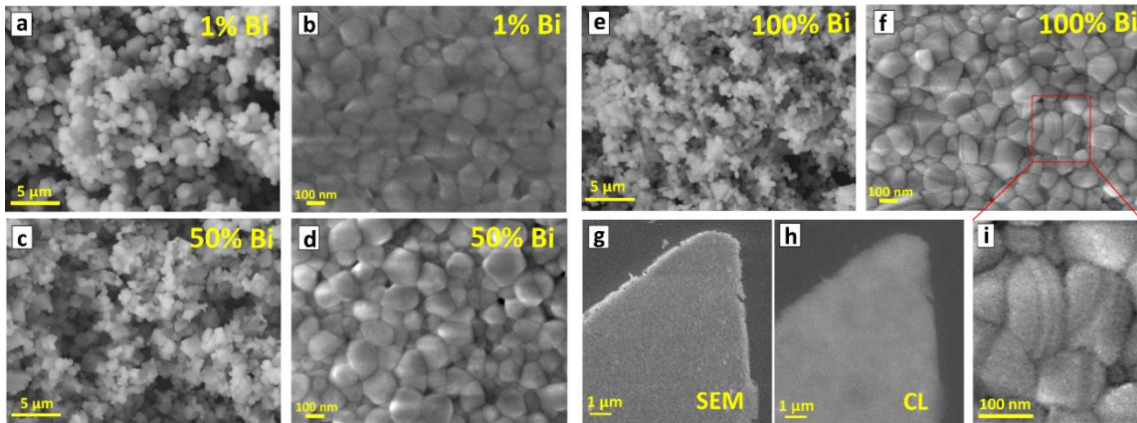


Abbildung 23: (a-f) REM-Aufnahmen von CANBIC-Pulvern (a,c,e) und dünnen Filmen (b,d,f), hergestellt bei $y = 0,01$ (a,b), $0,50$ (c,d) und $1,00$ (e,f). (g,h) Mikroskopische Bilder des CANBIC-Films mit $y = 0,01$, registriert mit SEM-Kontrast (g) und CL-Kontrast (h). (i) zeigt einen vergrößerten Ausschnitt aus dem SEM-Bild (f), der durch einen roten Rahmen gekennzeichnet ist.

Die CANBIC-Nanokristalle in den Filmen mit 1-50% Bi (Abbildung 23b,d) zeigten keine spezifischen Trends in der Kornmorphologie. Gleichzeitig zeigten die Filme, die aus Pulvern mit 100 % Bi abgeschieden wurden (Abbildung 23f), eine geschichtete Kornstruktur, wobei die Kristalle "Sandwiches" ähneln, die aus flachen Nanoplaten bestehen (Abbildung 23i). Dieses bevorzugte Wachstum von CANBIC-Kristallen ($y = 1,00$) in Form von Nanoplaten kann die wesentlich ausgeprägteren (111)- und (220)-Reflexe erklären, die für die Filme mit $y = 0,05$ und $1,00$ im Vergleich zu den entsprechenden Pulvern beobachtet wurden.

Die Absorptions- und PL-Spektren der thermisch abgeschiedenen CANBIC-Filme zeigten, dass die spektralen Eigenschaften der CANBIC-Perowskite ohne größere Veränderungen vom mikro- zum nanokristallinen Zustand übergehen. Sowohl die Pulver als auch die Filme wiesen identische Positionen der Absorptionsbandkanten auf, was auf dieselbe Bandlücke für die verschiedenen CANBIC-Zusammensetzungen hindeutet (Abbildung 24a,b), wobei Form und Position des PL-Bandes größtenteils unbeeinflusst blieben. Die PL-Anregungsspektren (PLE) der Filme stimmen mit den entsprechenden Absorptionsspektren überein, was darauf hindeutet, dass während der SSVD keine Zersetzung des Perowskits in eine Mischung aus lumineszierenden und nicht-lumineszierenden Produkten stattfand.

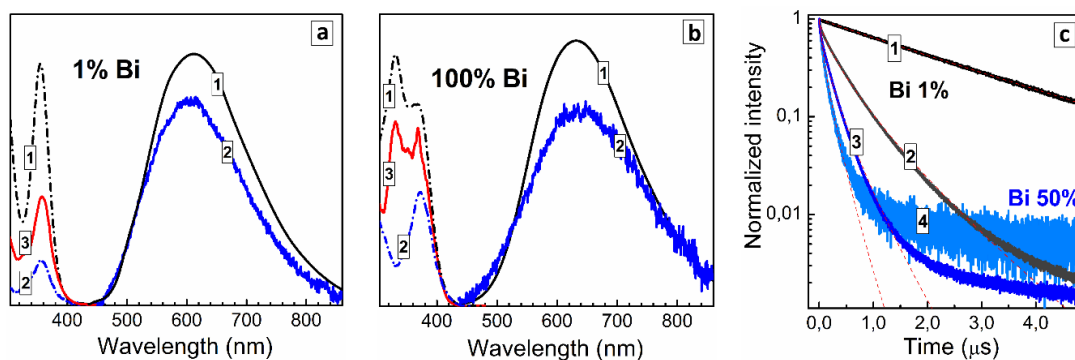


Abbildung 24: (a,b) Absorptions- (gestrichelte Linien) und PL-Spektren (durchgezogene Linien) von CANBIC-Pulvern (schwarze Kurven 1) und -Filmen (blaue Kurven 2); PL-Anregungsspektren (rote Linie) von dünnen Filmen sind enthalten; $y = 0,01$ (a) und $1,00$ (b). (c) Normalisierte kinetische Kurven des PL-Zerfalls von CANBIC-Pulvern (Linien 1, 3) und -Filmen (durchgezogene Linien 2, 4) mit $y = 0,01$ (schwarze Kurven 1, 2) und $0,50$ (blaue Kurven 3, 4). Rote gestrichelte Linien zeigen die Anpassung der PL-Zerfallskurven mit einer gestreckten Exponentialfunktion.

Der PLQY des aus der am stärksten lumineszierenden CANBIC-Probe ($x = 0,40$, $y = 0,01$) hergestellten Films, der bei Raumtemperatur durch Anregung mit einer 365-nm-Lichtquelle gemessen wurde, beträgt 85 % (Tabelle 9), was auf einen nur geringen Verlust der PL-Effizienz während des Perowskit-Transfers vom mikrokristallinen Pulver zu einem nanokristallinen Dünnsfilm hinweist. Diese PLQY ist eine der höchsten, die für einen halbtransparenten nanokristallinen Film eines bleifreien Doppelperowskits bisher in der Literatur berichtet wurde. Die Filme mit einem höheren Bi-Gehalt wiesen erwartungsgemäß niedrigere PLQYs auf, aber in allen Fällen ist nur ein geringer Verlust der Emissionsleistung der Filme im Vergleich zu den ursprünglichen mikrokristallinen Pulvern zu beobachten.

Der PL-Abfall von mikro- und nanokristallinen Proben ist recht unterschiedlich (Tabelle 9). Während die emittierendste 1 %ige Bi-CANBIC-Probe ein nahezu einfach-exponentielles PL-Abklingprofil (Kurve 1 in Abbildung 24c) mit einer durchschnittlichen PL-Lebensdauer von 2,35 μ s zeigte, wies der nanokristalline Film eine starke Verringerung der PL-Lebensdauer auf ca. 450 ns und eine starke Abweichung vom einfach-exponentiellen Charakter der Abklingkurve auf (Abbildung 24c, Kurve 2), was auf zusätzliche nicht-strahlende Rekombinationswege hindeutet, die im Bulk-Material inaktiv sind. Sowohl die Verringerung der PL-Lebensdauer als auch die Änderung der Abklingform sind allgemeine Trends, die für alle getesteten Zusammensetzungen beobachtet wurden (Tabelle 9, Abbildung 24c, Kurven 3,4).

Eine separate Serie von CANBIC-Filmen mit $y = 0,01$ und unterschiedlichen Dicken wurde auf Quarz- und Glassubstraten sowie direkt auf Siliziumwafern hergestellt, um die Machbarkeit der Verwendung thermisch aufgedampfter CANBIC-Filme für das Lichtmanagement zu testen. Die Dicke der CANBIC-Schichten wurde durch Erhöhung der SSVD-Dauer von 170 nm über 470 nm und 550 nm auf 720 nm erhöht (Abbildung 25a). Es wurde festgestellt, dass die Erhöhung der Dicke zu einer Erhöhung der Absorption und des PL der Filme führte, jedoch auch zu einer erhöhten Opazität und einer geringeren mechanischen Stabilität bei größeren Dicken.

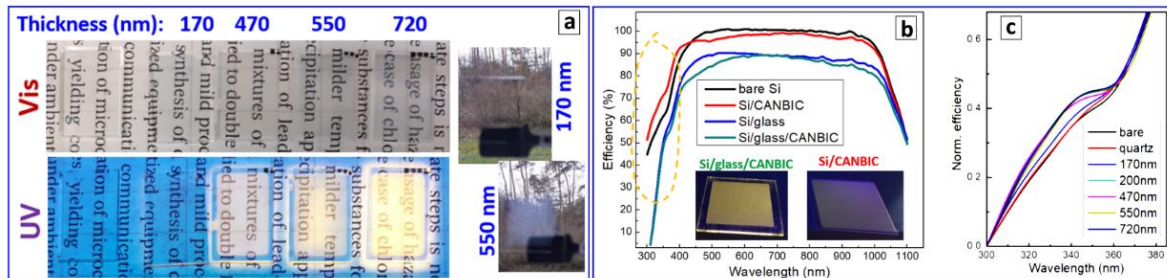


Abbildung 25: (a) Fotografien von CANBIC-Filmen auf Quarz, die unter Umgebungs- (Vis) und UV-Beleuchtung aufgenommen wurden. (b,c) ursprüngliche (b) und normalisierte (c) EQE-Spektren von Si-Wafern allein und von Si-Wafern in Kombination mit CANBIC/Glas-Schichten mit unterschiedlicher Dicke der Perowskit-Schicht

Die PV-Eigenschaften von Silizium-Wafern, die mit CANBIC/Glas-Filmen kombiniert sind, wurden dann mit denen von nackten Wafern verglichen, um die Eignung der Materialien für den Einsatz als Downconverter zu untersuchen. Für die leistungsstärkste Probe wurde der CANBIC-Film direkt auf einen Si-Wafer thermisch aufgedampft. Abbildung 25b zeigt exemplarische Spektren der externen Quanteneffizienz (EQE) des Si-Wafers allein und in Kombination mit blankem Glas und Glas/CANBIC-Filmen sowie des Wafers mit direkt abgeschiedenem CANBIC-Film. Es wurde festgestellt, dass die direkt abgeschiedene Si/CANBIC-Probe minimale Verluste im sichtbaren Bereich aufwies, während beide Fälle mit Glasschichten einen erheblichen Verlust an PV-Effizienz im sichtbaren und NIR-Bereich zeigten (Abbildung 25b). Die Kombination von CANBIC-Filmen mit einem Si-Wafer führt zu einem Anstieg der Licht-Strom-Effizienz im UV-Bereich von 300-370 nm, d. h. an der Position der Absorptionsbande des CANBIC-Perowskits (Abbildung 25c). Der Zuwachs nahm mit zunehmender Dicke der CANBIC-Schicht zu, bis bei Dicken über 200 nm eine Sättigung erreicht wurde. Unter Berücksichtigung der verstärkten Lichtstreuung bei Schichten, die dicker als 550 nm sind, und ihrer geringeren mechanischen Stabilität wurde festgestellt, dass die optimale Dicke der CANBIC-Schicht für die UV-zu-Vis-Umwandlung zwischen 200 und 500 nm liegt.

Die mechanisch-chemische Behandlung von mikrokristallinen Perowskiten in einer Planeten-Kugelmühle und die anschließende Dispersion der resultierenden Nanokristalle (NCs) in einem geeigneten Lösungsmittel zur Bildung einer Tinte ist ein universeller Ansatz, der auf jeden mikrokristallinen bleifreien Perowskit angewendet werden kann. Dieser Ansatz wurde am Beispiel des am stärksten lumineszierenden CANBIC-Perowskits ($y = 0,01$) getestet. Die Pulver wurden in 2-Propanol suspendiert, es wurden 1 mm große Zirkoniumdioxidkugeln verwendet, die Mühlengeschwindigkeit betrug 500 U/min und die Behandlungsdauer 2 h. Es zeigte sich, dass dieser Ansatz viskose, konzentrierte kolloidale CANBIC-Tinten mit einer Korngröße von ca. 100 nm ergibt (Abbildung 26a). Die Synthese ist auf Gramm-Mengen hochskalierbar. Die Stabilität und Verarbeitbarkeit der Tinten kann durch Zugabe eines polymeren Bindemittels, das die Agglomeration der NCs verhindert und die Bildung gleichmäßiger und transparenter Filme unterstützt, deutlich erhöht werden. Ein Screening potenzieller polymerer Bindemittel ergab Polyvinylbutyral (PVB) als das effizienteste Bindemittel.

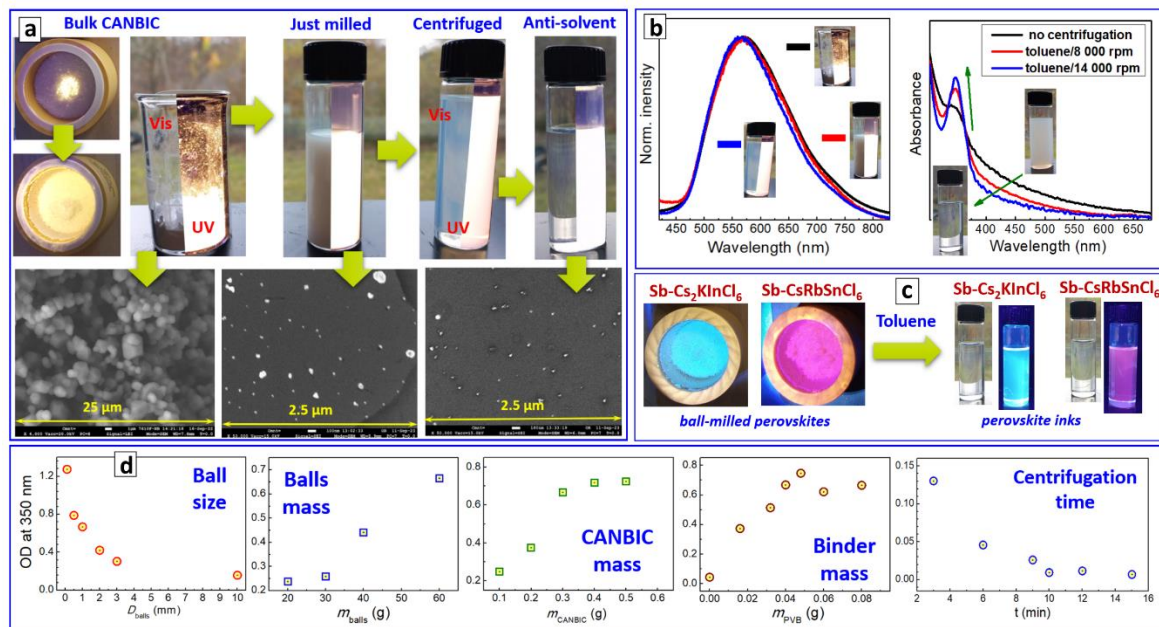


Abbildung 26: (a) Oberes Feld: kombinierte UV-Vis-Fotos von CANBIC-Pulvern vor und nach der mechanisch-chemischen Behandlung sowie von CANBIC-Tinten, die durch Zentrifugation und lösungsmittelbasierte Zerkleinerung hergestellt wurden; unteres Feld: beispielhafte REM-Aufnahmen der entsprechenden Proben. (b) PL- und Extinktionsspektren von CANBIC-Tinten; (c) Beispiele für die Anwendbarkeit des Kugelmahlens auf andere Perowskit-Klassen; (d) Optimierungskampagne für die Parameter der auf dem Kugelmahlen basierenden Herstellung von hoch lumineszierenden CANBIC-Tinten.

Die flüssigen Tinten behalten das für die ursprünglichen CANBIC-Pulver typische hocheffiziente PL bei, wobei die grundlegenden PL-Parameter (PL-Bandform, Maximum und FWHM) beim Übergang vom mikro- zum nanokristallinen Zustand unverändert bleiben (Abbildung 26b).

Die Lichtstreuung durch die resultierenden Produkte kann durch die Anwendung von Antisolvent-getriebener Abscheidung und zusätzlicher Zentrifugation erheblich reduziert werden, wodurch transparente, stabile CANBIC-Tinten mit NC-Größen von einigen zehn Nanometern entstehen (Abbildung 26b). Die Tinte kann durch Spincoating auf ITO oder Silizium aufgebracht werden, wodurch stabile und hochemittierende Schichten entstehen.

Der Ansatz des Kugelmahlens ist vielversprechend, da er mit mikrokristallinen LFHP-Vorläufern arbeitet, die durch HTP-Synthese auf sehr kontrollierte Weise hergestellt werden können. Das Protokoll hat einen allgemeinen Charakter und kann auf jedes LFHP-Material angewendet werden. Die Übertragbarkeit auf andere Perowskit-Klassen wurde an den Beispielen der stark lumineszierenden antimondotierten $\text{Cs}_2\text{KInCl}_6$ und $\text{Cs}(\text{Rb})\text{SnCl}_6$ -Perowskite getestet, wobei lumineszierende "blaue" und "violette" Perowskit-Tinten ohne Änderung des Syntheseprotokolls erzeugt wurden (Abbildung 26c). Am Beispiel von CANBIC wurde die auf Kugelmahlen basierende Synthese kolloidaler NCs anhand von vier Optimierungskriterien optimiert: (i) die höchste Stabilität; (ii) die höchste PL-Ausbeute; (iii) die geringste Lichtstreuung; (iv) die höchste Intensität des Absorptionspeaks. Abbildung 26d zeigt die Ergebnisse der Optimierungskampagne, bei der eine Reihe optimaler Basisparameter für die Herstellung der transparentesten und am stärksten lumineszierenden Tinten ermittelt wurden, darunter die Kugelgröße, die Masse der Kugeln und des Perowskits in der Mühle, Art und Masse des Bindemittels und die Zentrifugationszeit.

Die direkte kolloidale Synthese von lumineszierenden CANBIC-Perowskit-Nanokristallen (NC) wurde entwickelt, indem die Ausfällung in der Phase der NC-Bildung mit zusätzlichen Liganden gestoppt wurde. Ein Screening potenzieller Liganden zeigte, dass Polyvinylbutyral (PVB) die beste Kombination aus Kontrolle über die Größe der CANBIC-NCs, Transparenz im UV-Bereich und Löslichkeit aufweist. Die hergestellten kolloidalen CANBIC-PVB-Lösungen sind stark lumineszierend, zeigen aber eine starke Lichtstreuung (Abbildung 27a). Um transparente lumineszierende Tinten herzustellen, wurde ein auf Antilösungsmitteln basierendes Verfahren zur Größenauswahl angewandt, ähnlich wie im oben beschriebenen Fall von CANBIC-NCs, die durch mechanochemische Behandlung hergestellt wurden. Ein Screening potenzieller Antilösungsmittel ergab, dass Toluol der effizienteste Zusatz ist, der es ermöglicht, die Größe der CANBIC-NCs in den Tinten auf unter 100 nm zu reduzieren (Abbildung 27b) und die Lichtstreuung zu minimieren, während gleichzeitig die Intensität des CANBIC-Absorptionspeaks maximiert wird (Abbildung 27c).

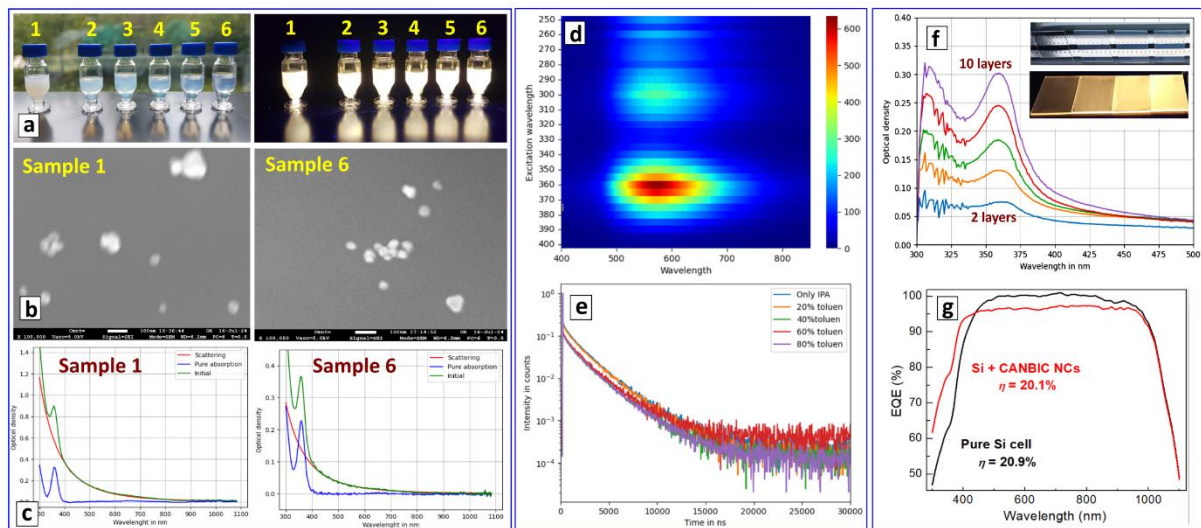


Abbildung 27: (a) Fotos von CANBIC-Tinten, die durch direkte kolloidale Synthese hergestellt wurden, aufgenommen unter natürlicher (links) und UV-Beleuchtung (rechts). Indizes: 1 - kolloidale Tinte im Originalzustand, 2-6 - Tinten nach der Zerkleinerung mit Hilfe von Antisolventien und einer zunehmenden Menge an Toluol (20-80% des Tintenvolumens); (b,c) REM-Bilder (b) und Absorptionsspektren (c) der Proben 1 und 6; (d) PL-PL-Anregungskarte für Probe 6; (e) Normalisierte PL-Abklingkurven für ausgewählte CANBIC-Tinten; (f) Absorptionsspektren von CANBIC-Filmen auf Glas, die durch aufeinanderfolgende Schleuderbeschichtung mehrerer Schichten kolloidaler Tinten hergestellt wurden (die Beilage zeigt Fotos der Filme unter natürlicher (oberes Feld) und UV-Beleuchtung (unteres Feld)); (g) EQE-Spektren einer reinen Si-Zelle und einer Si-Zelle mit einem schleuderbeschichteten CANBIC-Film (10 Schichten).

Die transparenten kolloidalen CANBIC-Tinten, die durch Zerkleinerung mit Hilfe von Antilösungsmitteln hergestellt wurden, zeigen ein intensives PL mit spektralen PL-Parametern, die mit denen von mikrokristallinen CANBIC-Pulvern identisch sind, wie ein beispielhaftes "PL-PL-Anregungs"-Mapping zeigt (Abbildung 27d). Die Dynamik des PL-Abfalls von kolloidalen CANBIC-Tinten ist nicht von den Synthesebedingungen (d. h. von der Kristallgröße) abhängig und ähnelt der von CANBIC-Masse der gleichen Zusammensetzung (Abbildung 27e).

Die optimierten kolloidalen CANBIC-PVB-Tinten wurden dann für die Abscheidung lumineszierender transparenter Filme auf Glas-, ITO- und Siliziumsubstraten durch Schleuderbeschichtung verwendet. Das Vorhandensein eines PVB-Bindemittels, das beim Trocknen einen schwerlöslichen Film bildet, ermöglicht es, die Abscheidung viele Male durchzuführen und die Dicke der Filme schrittweise zu erhöhen, ohne ihre Transparenz zu beeinträchtigen, wodurch eine höhere Absorption durch CANBIC und eine höhere PL-Leistung erreicht wird (Abbildung 27f).

Die CANBIC-PVB-Filme, die direkt auf Siliziumwafern abgeschieden wurden, wurden als Light-Down-Shifting-Materialien für PV getestet. Ein Vergleich der EQE-Spektren von reinem Si und Si/CANBIC-Verbundwerkstoffen zeigt eine erhöhte PV-Effizienz im UV-Bereich für die letztgenannte Probe, was darauf hindeutet, dass der Si-Wafer das von der durch UV-Beleuchtung angeregten CANBIC-Schicht emittierte PL wieder absorbieren kann (Abbildung 27g). Der Si/CANBIC zeigt jedoch niedrigere EQE-Werte im sichtbaren Bereich, was höchstwahrscheinlich auf die Restlichtstreuung durch den Perowskitfilm und die nicht optimale optische Kopplung zwischen dem Wafer und dem CANBIC-Film zurückzuführen ist, was darauf hindeutet, dass eine weitere Optimierung der kolloidalen CANBIC-basierten Downshifting-Tinten erforderlich ist.

2.4.2 Ausführliche Beschreibung der Arbeitsergebnisse zum Teilprojekt *Oxford PV*

Die Aufgabe von Oxford PV im Rahmen von AP4 war insbesondere die Untersuchung der Stabilität der Filme mit den Charakterisierungs- und Belastungsgeräten von Oxford PV.

HI-ERN hat Oxford PV dafür im Laufe des Projekts repräsentative Proben von bleifreien Perowskit-Filmen, aber auch hoch performante bleihaltige Perowskit-Filme zum Vergleich zur Verfügung gestellt. Bei Oxford PV wurden diese Filme mit Photolumineszenz-, UV-Vis-Spektroskopie- und Röntgenbeugungstechniken analysiert und die Filme dann mit dem von Oxford PV für das Projekt eingerichteten Alterungs-System in einer inerten Umgebung gestresst.

Eine erste Aufgabe dabei war die Entwicklung eines Versandprotokolls, das nicht zu einer ungewollten Degradation der Proben auf dem Versandweg führt. Dafür wurden Absorption und Photolumineszenz der Proben bei Oxford PV gemessen (Abbildung 28) und mit bei HI-ERN gemessenen Werten verglichen. Dadurch konnte nachgewiesen werden, dass das zwischen HI-ERN und Oxford PV verwendete Versandprotokoll nicht zu einer vorzeitigen Degradierung der Proben führt, bevor weitere Tests durchgeführt wurden.

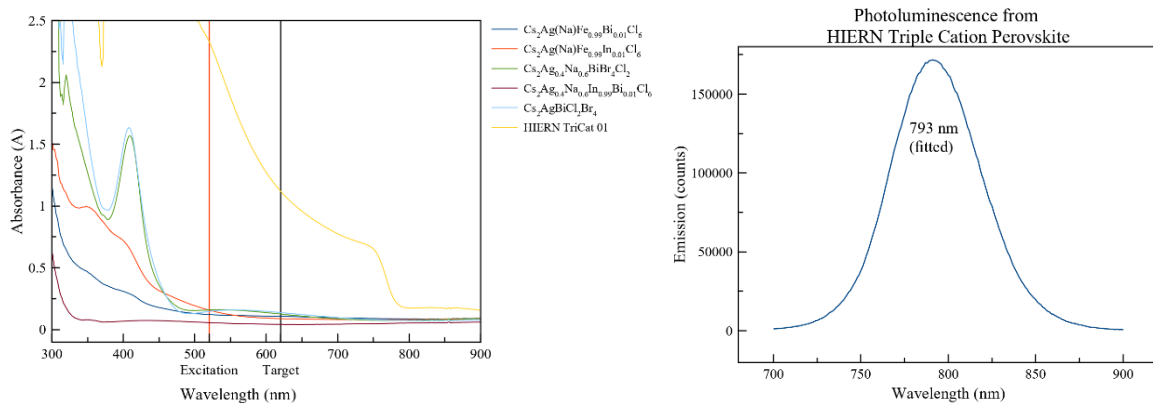


Abbildung 28 Optische Messungen von Perowskit-Probenschichten, die von HI-ERN in Oxford PV zur Verfügung gestellt wurden

Bei diesen Messungen wurde festgestellt, dass eine Anpassung des Photolumineszenz-Messgeräts für durchsichtige Proben notwendig war. Durch die Entwicklung und Herstellung eines neuen Probenhalters konnte dieses Problem behoben werden. Darüber hinaus gab es auch Probleme mit der PL-Charakterisierung der Materialien mit einer Bandlücke $>2\text{eV}$, da diese aufgrund der Wellenlänge des Lasers im Messgerät von Oxford PV nicht angeregt werden konnten. Daher wurden nur Proben mit Bandlücken unterhalb dieses Wertes (die schwarze Linie im linken Diagramm in Abbildung 28) entsprechend charakterisiert.

Im Rahmen von AP4 hat Oxford PV dann von HI ERN hergestellte Proben weiter auf ihre Stabilität hin untersucht. Besonders vielversprechend für Anwendungen im PV-Bereich erschienen dabei die CABS-Perowskit-Filme, beliefert von Oxford PV. Diese Filme wurden mit UV-Vis-Spektroskopie, Röntgenbeugungstechniken und I-U-Messungen analysiert und sie dann mit dem „Inert Environment Stressing System“ bei Oxford PV gestresst. Dieses bietet eine 1-Sonnen-Äquivalent-Vollspektrum-Lichtquelle bei erhöhter Temperatur unter sauerstoff- und wasserfreien Bedingungen, um die Stabilität einer Schicht unter Betriebsbedingungen zu testen. Die von HI-ERN bereitgestellten Proben repräsentierten eine Reihe von Zusammensetzungen von $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ und $\text{Cs}_2\text{AgSbBr}_6$.

Diese Proben wurden bei $150\text{ }^\circ\text{C}$ und $250\text{ }^\circ\text{C}$ sowohl auf Glas als auch auf einem Glas/ITO/ TiO_2 -Substrat hergestellt, um die Umgebung des Perowskits in einer möglichen Solarzelle nachzubilden und die Einflüsse auf das Perowskit zu untersuchen.

Zusammensetzung

Dabei waren die Materialien mit der Zusammensetzung $\text{Cs}_2\text{AgBi}_{0.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Br}_6$ und $\text{Cs}_2\text{AgBi}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}\text{Br}_6$, die vielversprechendste Verhalten in den Stabilitätsuntersuchungen. Sowohl in der UV-Vis-Absorption als auch in den Röntgenbeugungsmustern konnten nur geringfügige Änderungen beobachtet werden. Der reine Wismut-Perowskit zeigte signifikante Veränderungen in der UV-Vis-Absorption, die mit Veränderungen der Peakposition und -intensität im Röntgenbeugungsmuster korrespondierten, wie auch in Abbildung 29 links gut zu erkennen ist. Durch den Ersatz von Teilen des Wismuts mit Antimon konnten diese Materialien soweit stabilisiert werden, dass in Abbildung 29 rechts im Absorptionsspektrum keinerlei Veränderung mehr sichtbar ist. Dies bestätigt auch die tiefgreifendere Analyse durch die XRD-Messungen. Wie in Abbildung 30 leicht zu erkennen sind, vor und nach der Alterung keinerlei Veränderungen des Materials zu erkennen. Dies belegt die herausragende Stabilität dieser Materialien.

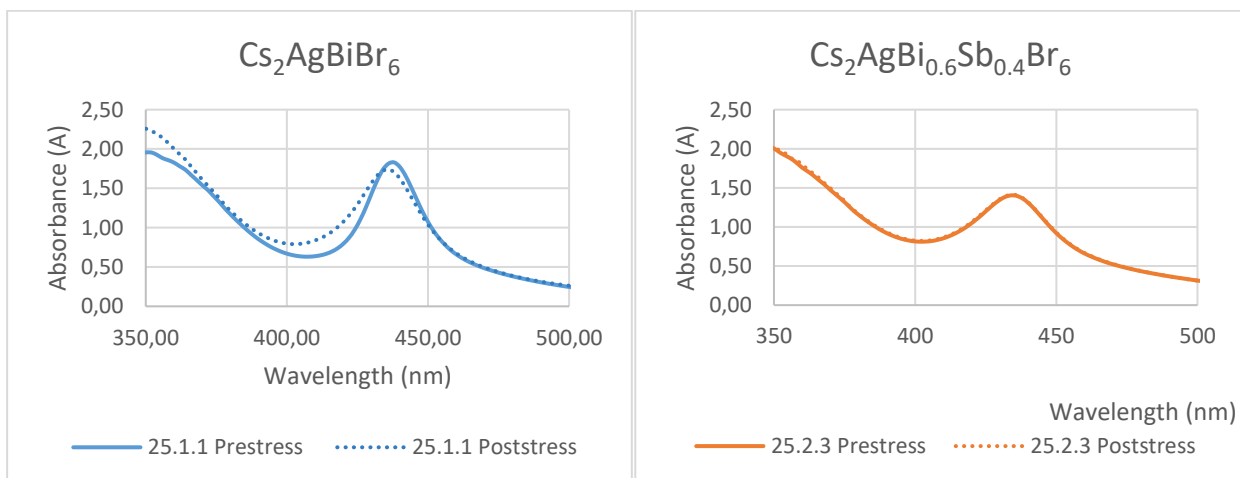


Abbildung 29: UV-Vis-Extinktionsspektren von $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ (Links) und $\text{Cs}_2\text{AgBi}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}\text{Br}_6$ (Rechts) vor und nach dem Belastungsprotokoll

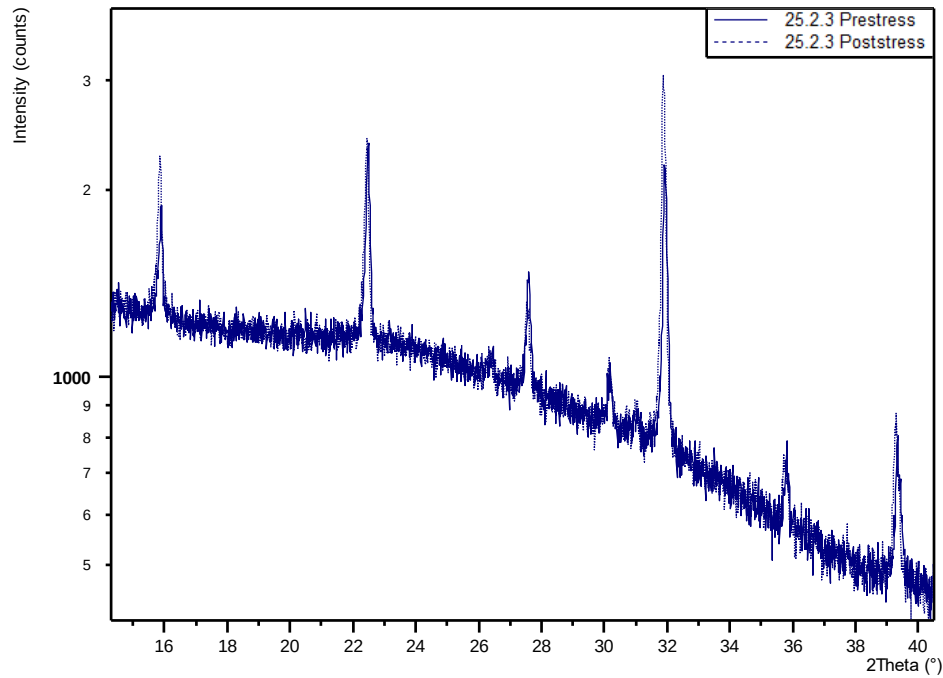


Abbildung 30: Röntgen.Diffraktogramm von $\text{Cs}_2\text{AgBi}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}\text{Br}_6$ vor und nach dem Belastungsprotokoll

Synthese Temperatur

Als nächstes wurde daher der Einfluss der Synthesetemperatur auf die Materialien untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass die Synthesetemperatur des Perowskits die anfänglichen Eigenschaften des Perowskits vor dem Stressing-Prozess erheblich beeinflusst. Für die wismutreichen Mitglieder des Zusammensetzungsbereichs wurde festgestellt, dass 250 °C die intensivsten Absorptionsspektren und XRD-Muster ergibt, und damit die günstigste Mikrostruktur aufweist. Darüber hinaus wiesen die unter heißeren Bedingungen hergestellten Perowskite auch das stabilste Verhalten unter Belastung auf. Die antimonreichen Mitglieder der Gruppe zeigten jedoch ein anderes Verhalten. Für $\text{Cs}_2\text{AgSbBr}_6$ ergab die Synthese bei 150 °C den stabilsten Perowskit mit den intensivsten Absorptionsspektren.

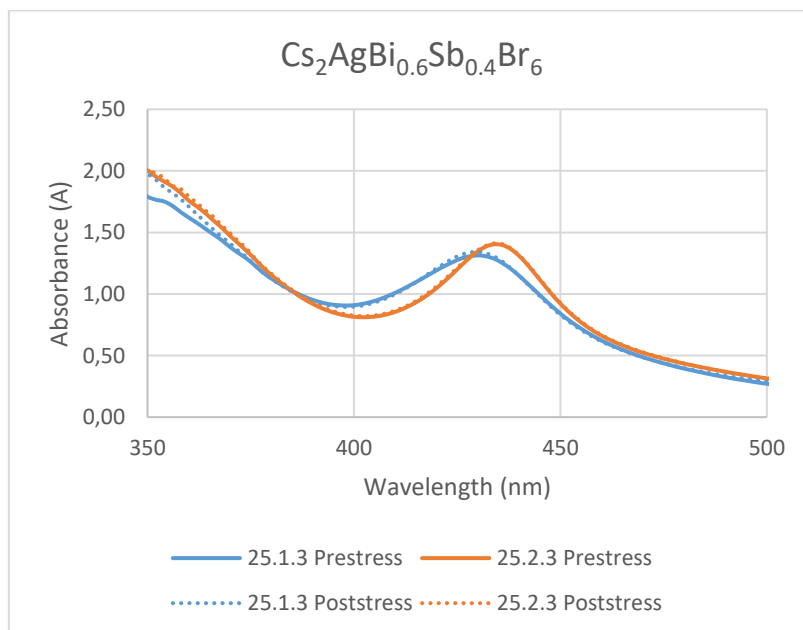


Abbildung 31: UV-Vis Absorptionsspektrum von $\text{Cs}_2\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}\text{Br}_6$ synthetisiert bei 150 °C (Blau) und 250 °C (Orange) vor und nach der Belastung

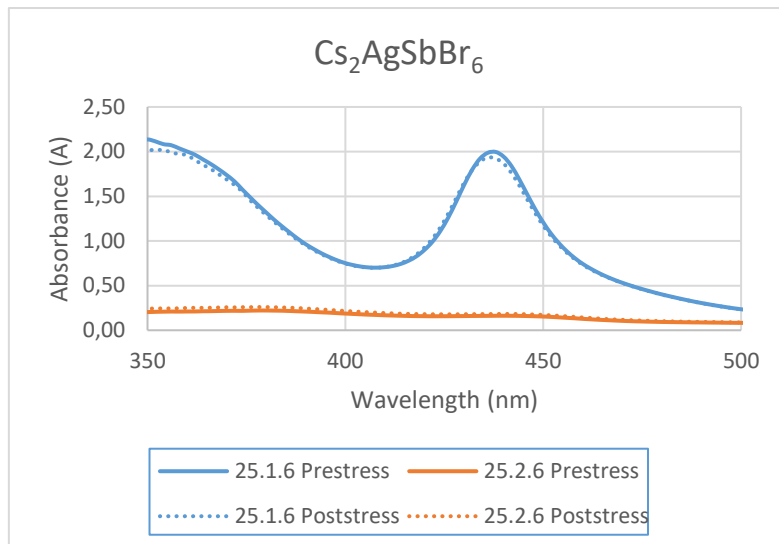


Abbildung 32 UV-Vis Absorptionsspektrum von $\text{Cs}_2\text{AgSbBr}_6$ synthetisiert bei 150 °C (Blau) und 250 °C (Orange) vor und nach der Belastung.

Einfluss des Substrats

Es ist bekannt, dass sich das Substrat, bzw. die Beschaffenheit der Oberfläche, auf welcher der Film abgeschieden wird, auf die Eigenschaften des Perowskits auswirken kann. Daher wurde die Stabilität der Materialien auch auf unterschiedlichen Oberflächen untersucht. Für die im Rahmen von Pero4PV hergestellten Perowskitfilme, schien die Stabilität des Perowskits unter dem Belastungsprotokoll nicht von dem Substrat abzuhängen. Das beste Material aus diesen Tests, $\text{Cs}_2\text{AgBi}_{0,6}\text{Sb}_{0,4}\text{Br}_6$, zeigte sowohl auf einem Glassubstrat als auch auf ITO/ TiO_2 das gleiche Stabilitätsverhalten (siehe Abbildung 33 und Abbildung 34). Es wurde jedoch festgestellt, dass sich die Kristallstruktur und die Phasenreinheit des Perowskits ändert, wenn er auf TiO_2 abgeschieden wird. Dabei ist jedoch unklar ob sich dies nachteilig auf die photovoltaische Leistung auswirkt.

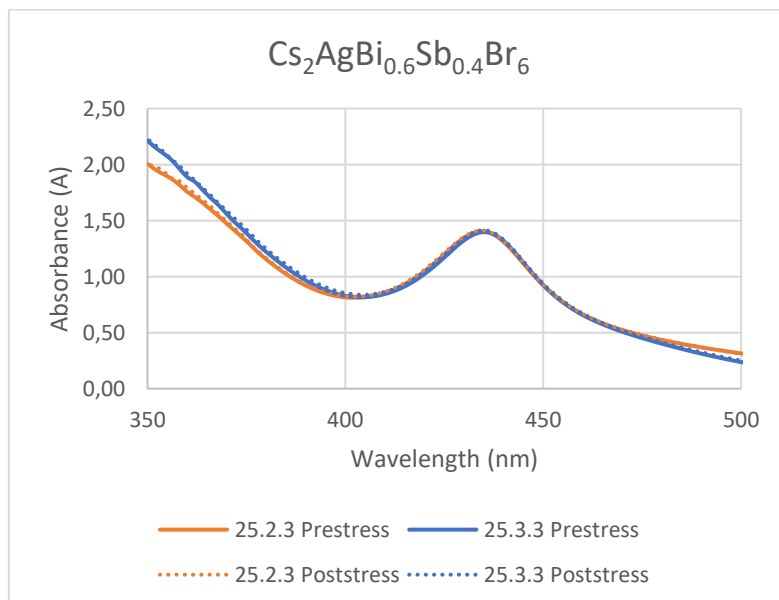


Abbildung 33: UV-Vis Absorptionsspektra von $\text{Cs}_2\text{AgBi}_{0,6}\text{Sb}_{0,4}\text{Br}_6$ auf Glas (Orange) und ITO/ TiO_2 vor und nach der Belastung.

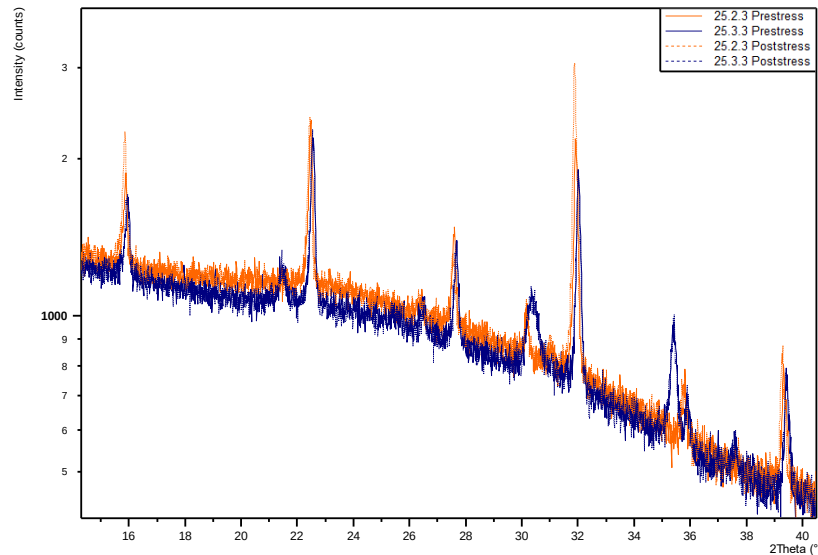


Abbildung 34: XRD Muster von $\text{Cs}_2\text{AgBi}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}\text{Br}_6$ auf Glas (Orange) und ITO/ TiO_2 vor und nach der Belastung.

Diese Untersuchungen wurden auch an weiteren der bleifreien Perowskite aus Pero4PV durchgeführt. Insgesamt sind alle Materialien im Vergleich zu klassischen bleibasierten Perowskiten herausragend stabil. Jedoch sind die Bandlücken vergleichsweise hoch und erfüllen die Kriterien des Stage-Gate Prozesses nicht, was sich auch für die weiteren Arbeitspakete immer wieder als limitierender Faktor zeigte, und kein Material das Gate zur Übergabe in das Device Screening wirklich erfüllt hat.

2.5 AP5- Device Screening

2.5.1 Ausführliche Beschreibung der Arbeitsergebnisse zum Teilprojekt *SCIPRIOS*

METHODENENTWICKLUNG FÜR DAS AUTOMATISIERTE SCREENING VON SOLARZELLEN

In AP2 wurde von SCIPRIOS ein automatisierter Aufbau für die Herstellung von Perowskit-Solarzellen mit Echtzeitfähigkeit entwickelt und zusammen mit HI ERN aufgebaut. Anschließend wurde die Anlage in die existierende AMANDA-Softwareplattform am HI ERN integriert. In AP5 wurde aufbauend auf diesem Setup ein Referenzprozess für die automatisierte Herstellung von Perowskit-Solarzellen entwickelt. Da noch keine Materialien für bleifreie Solarzellen verfügbar waren wurde erst einmal auf bleihaltige Perowskite für die Prozessentwicklung zurückgegriffen. Für die Prozessentwicklung wurde die Anlage nach wie vor unter atmosphärischen Bedingungen betrieben, da die Gloveboxen ebenfalls noch nicht einsatzbereit waren. Daher wurde für diese Referenz gemeinsam mit HI ERN ein Formamidinium-Bleijodid-Perowskit ausgewählt welches für die Herstellung an Luft geeignet ist. Abbildung 35 zeigt die Produktionsschritte für diesen Referenzprozess. Für die Auskristallisierung der Perowskite wurde ein Standardschritt zum Quenchen mit Antilösungsmitteln genutzt. Die Bildung der Perowskit-Mikrostruktur wird dann mit einem Annealing-Schritt abgeschlossen, der zur Bildung der gewünschten schwarzen Phase dieser Perowskit-Klasse führt. Abbildung 36 zeigt die in diesen Versuchen verwendeten Precursor-Lösungen. Diese Lösungen wurden mit dem automatischen Synthesystem von HI ERN hergestellt. Auf der rechten Seite von Abbildung 36 sind dann die endgültigen Perowskitfilme zu sehen.

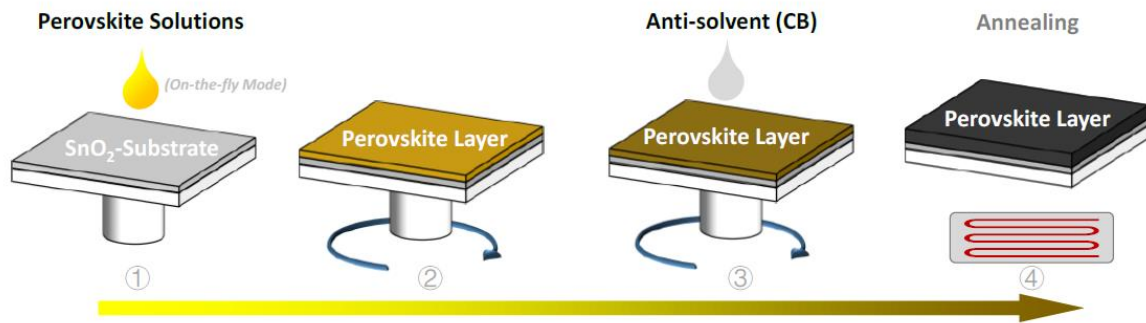


Abbildung 35 Überblick über den Prozess der für die Herstellung von Perowskit-Solarzellen mit dem SpinBot entwickelt wurde.

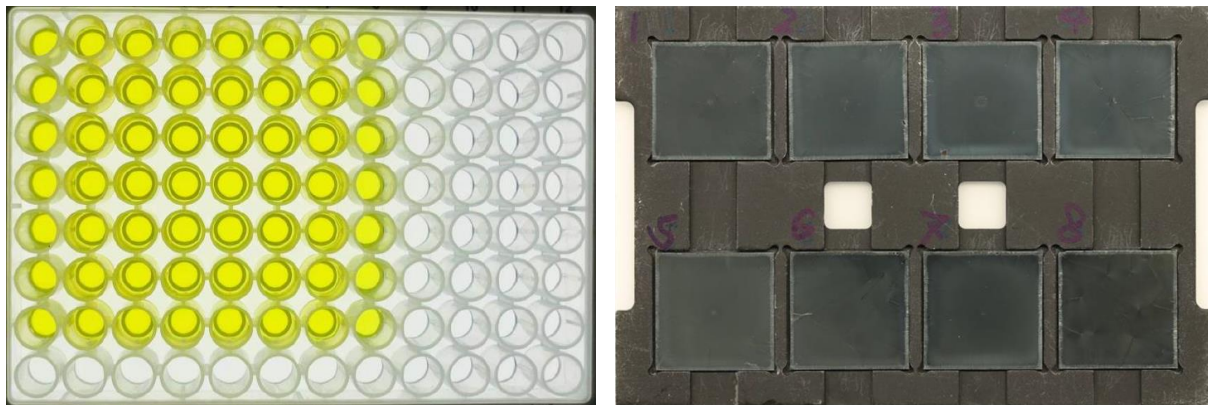


Abbildung 36 Links: Automatisch hergestellte Precursor-Lösungen in einer typischen Well-Plate wie sie für die automatisierte Synthese genutzt wird. Rechts: 8 Substrate in einem Substratträger. Die Substrate wurden mit den Precursor-Lösungen auf der linken Seite beschichtet und dann durch Einbringen eines geeigneten Antisolvents und Annealing in Perowskit umgewandelt.

Die Zellen wurden mit einer geeigneten Lochtransportschicht und einer aufgedampften Goldelektrode versehen, ein Prozess, der nur teilweise automatisiert ist. Anschließend wurden die Zellen mit einer Standard-JV-Charakterisierung charakterisiert. Eine Übersicht der Daten ist in Abbildung 37 dargestellt. Während der Produktion wurde die Verzögerung für die Anwendung des Antisolvent-Quenching-Schrittes zwischen 3s und 9s geändert. Der Prozess ist erstaunlich robust gegenüber der Änderung dieser Verzögerung, und in allen Fällen werden Zellen mit mehr als 19 % PCE hergestellt. Die Reproduzierbarkeit der Zellen ist jedoch bei einer Verzögerung von 5s optimal. Der mit diesem Standardverfahren erzielte maximale Wirkungsgrad betrug 19,5 %. Mit diesem Nachweis wurde die grundlegende geplante Methodenentwicklung abgeschlossen.

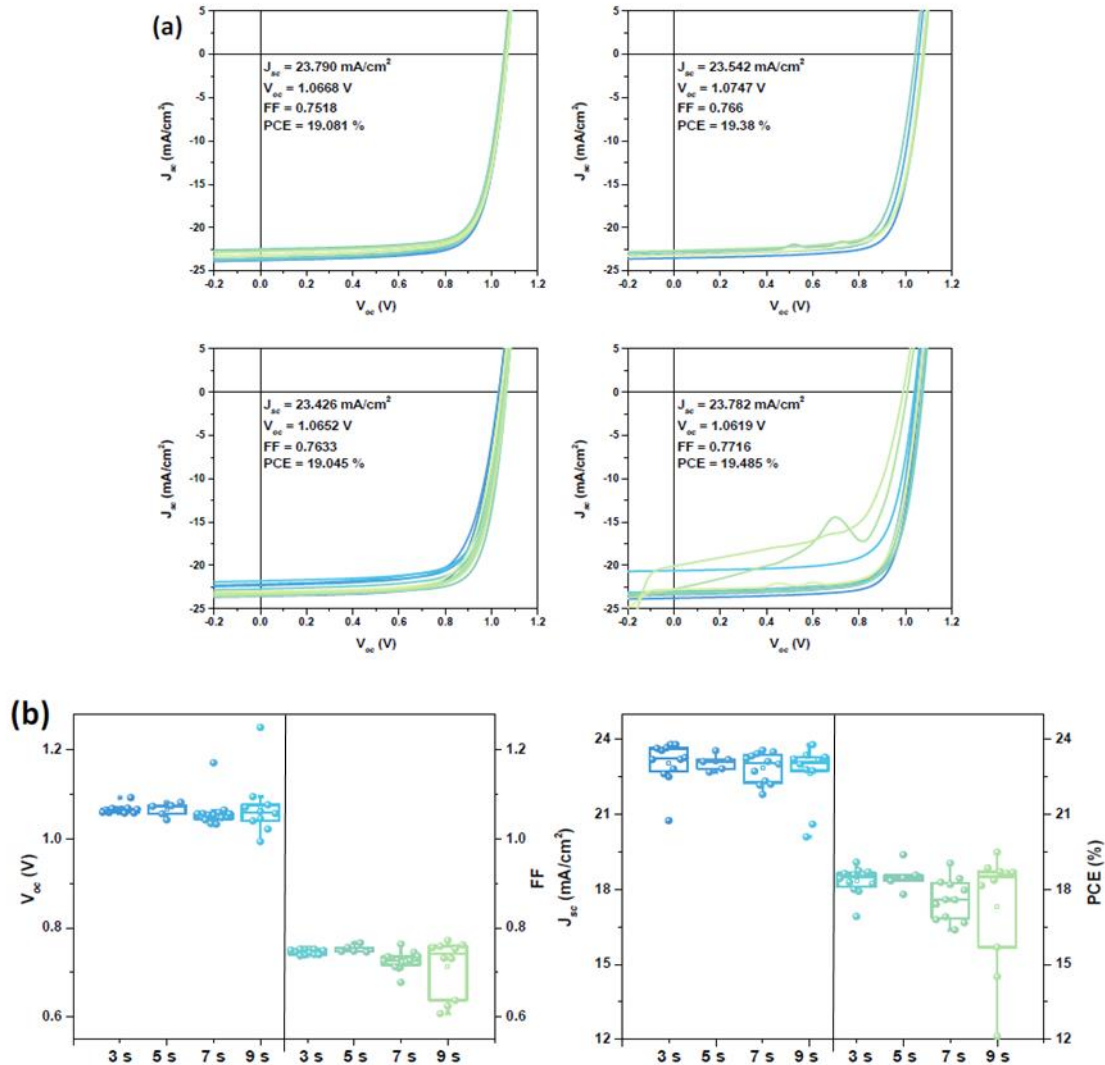


Abbildung 37: a) jV-Kurven von Formamidinium-Bleijodid-Perowskit-Zellen, die als Referenz für die automatisierte Perowskit-Zellenproduktion hergestellt wurden. Bei der Produktion an Luft werden Wirkungsgrade von bis zu 19,5 % erreicht. Die Zeiten für die Anwendung des Antisolvent-Quenching-Schrittes wurden zwischen 3s und 9s variiert. b) Zusammenfassung der wichtigsten Leistungsparameter der Zellen in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit für das Antisolvent-Quenching.

2.5.2 Ausführliche Beschreibung der Arbeitsergebnisse zum Teilprojekt HI ERN

Im AP5 konzentrierte sich HI ERN auf die Optimierung der Architektur und Verarbeitung von bleifreien Solarzellen auf Perowskit-Basis unter Verwendung von Cs₂AgBiBr₆ (CABB) Doppelperowskit als PV-Absorbermodell. Obwohl es sich bei CABB um ein Material mit relativ großer Bandlücke handelt, ist es nachweislich PV-aktiv, mit PCEs von 2-3%. CABB wurde in einem optimierten Verfahren unter offener Atmosphäre als mikrokristallines Pulver hergestellt und in flüssige DMSO-basierte Tinten umgewandelt, die durch konventionelle Spin-Coating-Beschichtung transparenter Filme mit einer Korngröße von 100-300 nm, wie in Abschnitt 2.4.1 beschrieben, abgeschieden werden können.

Die CAB-basierten Zellen wurden unter Verwendung von kompaktem Titandioxid als Material für die Elektronentransportschicht (ETL) hergestellt. Der beschriebene Ansatz für die Abscheidung von kompakten TiO₂-Schichten wurde für die Abscheidung von mehrschichtigen ETLs angepasst. Zu diesem Zweck wurde die abgeschiedene Schicht aus amorphem Titandioxid vor der Abscheidung der nächsten Schicht bei 120 °C leicht getempert. Nach der Abscheidung von 2-3 Schichten wurde die ITO/TiO₂-Schicht bei 460 °C getempert. Auf diese Weise wurden ETL-Schichten mit 1, 2 und 3 TiO₂-Schichten

hergestellt (Abbildung 38a), die als Zellsubstrate getestet wurden. Anschließend wurde ein CABB-Film direkt auf TiO_2 abgeschieden, wobei drei verschiedene Verfahren angewandt wurden: (i) natürliche Trocknung von schleuderbeschichteter CABB-Tinte auf Basis von DMSO in einer Glovebox, (ii) Schleuderbeschichtung mit Antisolvent-Quenchen zur Beseitigung des Lösungsmittels und (iii) Vakuumtrocknung eines schleuderbeschichteten CABB-Films. In allen Fällen wurden die CABB-Filme mittels XRD untersucht, was zeigt, dass die Filme die kubische Perowskitstruktur des ursprünglich mikrokristallinen CABB beibehalten (Abbildung 38b) wurde. Die Morphologie der Beispielfilme wurde dann mittels REM untersucht (Abbildung 38c), um die beste Abscheidungs-methode zu ermitteln.

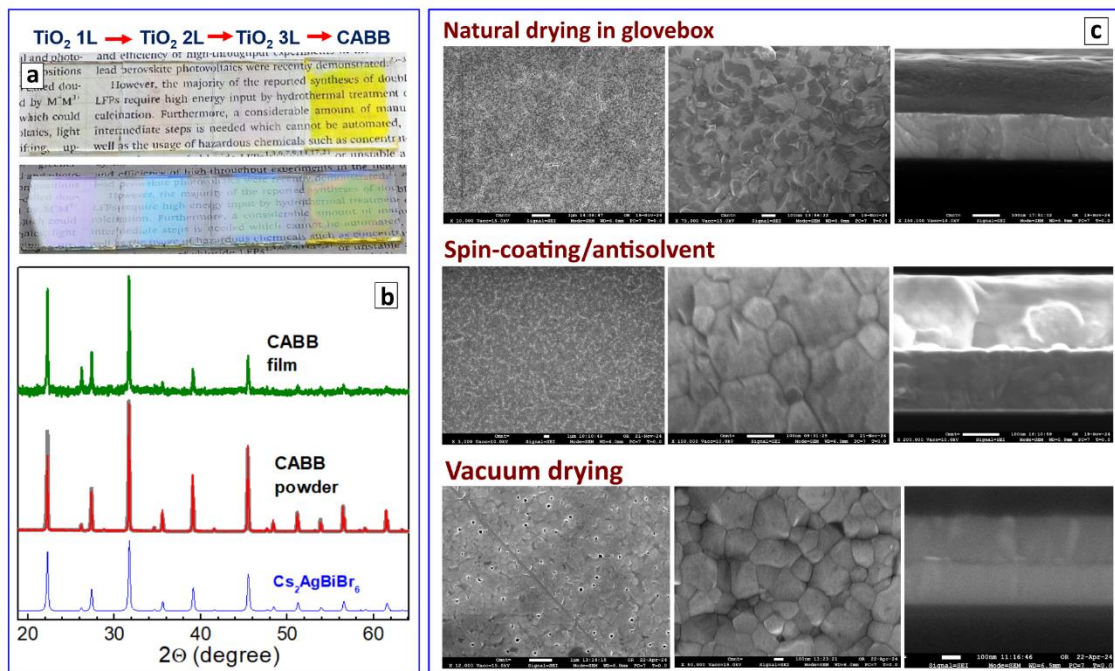


Abbildung 38: (a-f) REM-Aufnahmen von CANBIC-Pulvern (a,c,e) und dünnen Filmen (b,d,f), hergestellt bei $y = 0,01$ (a,b), $0,50$ (c,d) und $1,00$ (e,f). (g,h) Mikroskopische Bilder des CANBIC-Films mit $y = 0,01$, registriert mit REM-Kontrast (g) und CL-Kontrast (h). (i) zeigt einen vergrößerten Ausschnitt aus dem SEM-Bild (f), der durch einen roten Rahmen gekennzeichnet ist.

Die durch natürliche Trocknung erzeugten Filme haben eine Dicke von ca. 220 nm, eine Korngröße von 100-300 nm und zeigen einige dunkel kontrastierende Flecken auf der Oberfläche, bei denen es sich vermutlich um Lösungsmittelreste handelt. Die Produkte der Antisolvent-unterstützten Trocknung weisen eine Korngröße von 50-200 nm und eine Dicke von ca. 200 nm auf. Die durch Vakuumtrocknung hergestellten CABB-Filme weisen die größte Dicke von 230 nm und die größte Korngröße von 100-500 nm auf. Daher wurde dieser Ansatz für die Herstellung von Testsolarzellen mit der n-i-p-Konfiguration weiterverfolgt. Es wurden mehrere HTL-Materialien (HTL = hole transport layer) getestet, darunter Spiro-OMeTAD, P3HT, MoOx und PEDOT:PSS. Die organischen HTLs wurden durch Spin-Coating abgeschieden, während MoOx thermisch auf die CABB-Oberfläche aufgedampft wurde. Anschließend wurden die Goldelektroden durch eine Maske durch thermisches Aufdampfen abgeschieden.

Die Zellen mit Spiro-OMeTAD und P3HT zeigten nachweisbare PV-Aktivität, während die Proben mit PEDOT:PSS und MoOx-HTLs keine PV-Aktivität zeigten. Sehr geringe Aktivitäten wurden auch bei der Zelle mit SnO_2 anstelle von TiO_2 als ETL-Komponente festgestellt.

Eine REM-Querschnittsuntersuchung der Arbeitszellen ermöglichte die Visualisierung der Zellstruktur und der Schichtdicken (Abbildung 39, linkes Feld). Die aktiven Zellen zeigen das Vorhandensein einer ITO-Schicht mit einer Dicke von 160 nm, gefolgt von einer kompakten TiO_2 -Schicht (30 nm), einer CABB-Schicht von 180 nm, einer HTL-Schicht mit einer Dicke von 180 nm für P3HT und 30 nm für Spiro-OMeTAD und einer rückseitigen Au-Schicht von ca. 60 nm.

Tabelle 10 fasst die PV-Parameter der aktiven Zellen zusammen und zeigt die höchste Aktivität für die Proben mit dreischichtigem TiO₂ ETL und P3HT HTL mit einem PCE von 2,89 %, gefolgt von der Probe mit einschichtigem TiO₂ ETL und Spiro-OMeTAD HTL mit einem PCE von 2,21 %. Diese Werte liegen in dem Bereich, der typischerweise für CABB-basierte Solarzellen mit ähnlichen Konfigurationen von ETL- und HTL-Schichten berichtet wird. Die besten Proben weisen relativ hohe V_{oc}-Werte von über 1 V auf, zeigen aber relativ niedrige Füllfaktoren von 40-50 % (Tabelle 10, Abbildung 39, rechtes Feld), was darauf hindeutet, dass die Dicken der HTL-Komponenten und die Grenzfläche zwischen dem Absorber und den organischen HTLs weiter optimiert werden müssen.

Tabelle 10: PV-Aktivität von frisch hergestellten Solarzellen auf CABB-Basis.

	ETL	HTL	J_{sc} , mA/cm ²	V_{oc} , mV	FF, %	PCE, %
1	TiO ₂ , 1 layer	Spiro-OMeTAD	5.61	1045	37.8	2.21
2	TiO ₂ , 2 layers		4.67	912	46.7	1.99
3	TiO ₂ , 3 layers		2.24	899	43.0	0.87
4	TiO ₂ , 1 layer	P3HT	2.68	852	47.5	1.09
5	TiO ₂ , 2 layers		4.59	982	37.8	1.71
6	TiO ₂ , 3 layers		5.73	1035	48.7	2.89

Es ist bemerkenswert, dass die Proben mit P3HT und Spiro-OMeTAD einen unterschiedlichen Trend der PV-Aktivität mit der Anzahl der TiO₂-Schichten zeigten, wobei P3HT einen Anstieg der PCE von 1,09% auf 2,89% mit zunehmender ETL-Dicke zeigte, während Spiro-OMeTAD einen entgegengesetzten Trend eines PCE-Rückgangs von 2,21% auf 0,87% mit zunehmender ETL-Dicke zeigte (Tabelle 10). Diese Beobachtungen zeigen, dass die Optimierung der CABB-basierten Zellen eine gleichzeitige Abstimmung der ETL- und HTL-Komponenten erfordert.

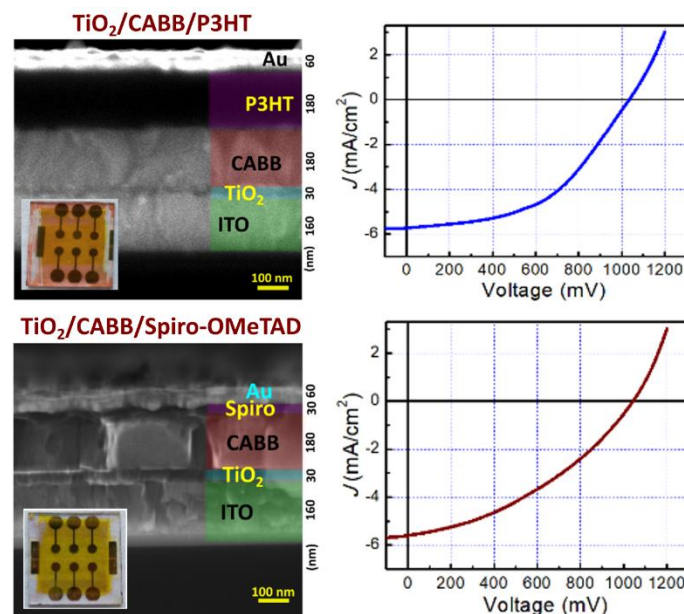


Abbildung 39: (a-f) REM-Aufnahmen von CANBIC-Pulvern (a,c,e) und dünnen Filmen (b,d,f), hergestellt bei y = 0,01 (a,b), 0,50 (c,d) und 1,00 (e,f). (g,h) Mikroskopische Bilder des CANBIC-Films mit y = 0,01, registriert mit SEM-Kontrast (g) und CL-Kontrast (h). (i) zeigt einen vergrößerten Ausschnitt aus dem SEM-Bild (f), der durch einen roten Rahmen gekennzeichnet ist.

Die Zellen, die acht Tage in der Glovebox gelagert wurden, zeigen eine starke Verschlechterung der PV-Aktivitäten, wobei die PCEs der Champion-Geräte mit P3HT und Spiro-OMeTAD auf 0,89 % bzw. 0,21 % sinken (Tabelle 11).

Tabelle 11: PV-Aktivität der vorbereiteten Solarzellen auf CABB-Basis, getestet nach 8 Tagen Lagerung in einer Glovebox.

	ETL	HTL	J_{sc} , mA/cm ²	V_{oc} , mV	FF, %	PCE, %
1	TiO ₂ , 1 layer	Spiro-OMeTAD	1.24	548	30.8	0.21
2	TiO ₂ , 2 layers		1.10	926	40.8	0.44
3	TiO ₂ , 3 layers		1.53	316	34.5	0.17
4	TiO ₂ , 1 layer	P3HT	1.58	563	34.4	0.31
5	TiO ₂ , 2 layers		1.22	1112	59.8	0.81
6	TiO ₂ , 3 layers		1.33	1006	66.2	0.89

Die geringere Stabilität der Proben mit Spiro-OMeTAD HTL steht im Einklang mit den Beobachtungen, die üblicherweise für Bleihalogenid-Perowskit-Zellen gemacht werden, was auf eine hohe Anfälligkeit dieses Materials für Wasserrückstände hinweist, die möglicherweise in der Perowskit-Schicht vorhanden sind. Die Verschlechterung der Zelleistung kann auch mit der Golddiffusion von der Rückelektrode in die HTL-Schicht zusammenhängen. Diese Annahme wird durch die Tatsache gestützt, dass ähnliche Zellen mit thermisch aufgedampften Silberelektroden aufgrund des bekannten Phänomens der Silberdiffusion in die HTL- und Perowskit-Schichten direkt während der Messungen an Aktivität verlieren. Daher ist eine weitere Optimierung des Zellstapels erforderlich, insbesondere durch Ersetzen der ultradünnen aufgedampften Metallelektrode durch robustere und inerte Materialien, z. B. Kohlenstoffpastenelektroden. Um diesen Aufwand zu rechtfertigen sollten jedoch erst Perowskite mit höherer PV-Aktivität gefunden werden.

2.6 AP6 – Stability Testing

2.6.1 Ausführliche Beschreibung der Arbeitsergebnisse zum Teilprojekt *HI ERN*

AP6 konnte in der Projektlaufzeit nicht begonnen werden. Obwohl in Pero4PV sehr viele Materialien synthetisiert und charakterisiert wurden konnten letztendlich keine Materialsysteme gefunden werden die alle Gate-Anforderungen des Stage-Gate Prozesses erfüllen. In Pero4PV wurde frühzeitig beschlossen nicht die Route der klassischen Zinn-basierten bleifreien Perowskite zu verfolgen, da diese weder in der Umweltfreundlichkeit, noch in der Stabilität einen wirklichen Vorteil gegenüber den bleibasierten Perowskit Solarzellen bieten.

Daher wurde die Klasse der Doppelperowskite verfolgt, da diese eine extreme Vielfalt in Hinsicht auf die Variation der Materialien bieten, und da diese zum Projektstart weitgehend unerforscht waren. Somit wurde eine „High-Risk/High Gain“ Strategie verfolgt, welche wissenschaftlich extrem erfolgreich war und auch eine hohe Zahl an neuen Materialien ergeben hat, welche für verschiedene Anwendungen (Sensorik, Medizintechnik, Down-Conversion..... etc.) ein hohes Potenzial aufweisen. Für die ursprünglich in Pero4PV verfolgte Anwendung als Lichtkonversionsschicht in Solarzellen wurde jedoch noch kein Material identifiziert, welches eine ausreichende Performance aufweist um die in AP6 angedachten Arbeiten zu rechtfertigen.

Die Effizienz der mit den aus Pero4PV stammenden Materialien hergestellten Solarzellen ist nicht ausreichend um damit umfassende Stabilitätsuntersuchungen oder auch ein Upscaling der Solarzellen auf Flächen von 1cm² – 4cm² sinnvoll zu betreiben. Anstatt Ressourcen in diese Arbeiten zu investieren wurde daher weiter nach geeigneten Materialien gescreent. Diese Suche bleibt vielversprechend, und wird bei HI ERN auch nach Projektende weiter verfolgt.

2.6.2 Ausführliche Beschreibung der Arbeitsergebnisse zum Teilprojekt *Oxford PV*

Während der Projektlaufzeit hat sich Oxford PV auf die Arbeiten in AP6 umfangreich vorbereitet. Es wurden die beschleunigten Alterungs-Prozesse sowohl für Perowskit-Schichten als auch für Bauelemente bei Oxford PV verbessert. Dafür wurde eine spektral einstellbare Lichtquelle für das Inertatmosphären-Alterungs-System entwickelt und die Substrathalterung und die Einhausungen optimiert, um Kapazität und Durchsatz zu maximieren. Für die Systeme zur Belastung gekapselter Bauelemente wurde ein Protokoll entwickelt, mit dem sowohl die Beleuchtungsintensität als auch der Mismatch in unserer gesamten Kammer in Echtzeit abgebildet werden kann. Damit kann die Beleuchtungsintensität so variiert werden, dass es die Bedingungen abbildet denen ein Bauteil in der Realität ausgesetzt ist. Oxford PV hofft, aus diesen Systemen ein Lebensdauermodell für Perowskit-Bauelemente entwickeln zu können.

Die Kernarbeiten von AP6 konnten jedoch aus den gleichen Gründen wie bei HI ERN nicht durchgeführt werden. Daher hat Oxford PV ebenso wie HI ERN seine Kapazitäten in der Projektlaufzeit stärker auf die früheren Arbeitspakete fokussiert und dort HI ERN bei der Auswahl, Entwicklung und Charakterisierung der bleifreien Perowskit Materialien unterstützt.

3 Ablauf des Vorhabens im Vergleich zum Antrag (Arbeits-, Zeit- und Kostenplanung)

Die Kostenplanung in Pero4PV wurde weitestgehend eingehalten. Die tatsächlichen Kosten des Vorhabens lagen unter den ursprünglich veranschlagten Kosten, auch da nicht alle Arbeiten wie geplant durchgeführt werden konnten.

Die Meilensteine M1-M4 wurden im Projekt planmäßig erreicht. Meilenstein M1 – „Liste bleifreier Ionen für Perowskite“ (Verantwortung HI ERN), ebenso wie M2 – „Stage-Gate Prozess für die Qualifizierung von bleifreien Perowskiten“ (Verantwortung Oxford PV), M3 – „Automatisiertes Setup für das Spin-Coaten von Perowskiten fertig“ (Verantwortung SCIPRIOS) und M4 – „Übergabe erster Materialsysteme in das Filmscreening“ wurden bereits in früheren Berichten dokumentiert.

Meilenstein M5 – „Finalisierung der Materialsysteme in der Flüssigsynthese“ wurde nicht zufriedenstellend erreicht. Meilenstein M6 – „Übergabe erster Materialsysteme in das Device Screening“ wurde erreicht. Jedoch konnte in der Projektlaufzeit die Entwicklung von Solarzellen basierend auf diesen Materialien nicht abgeschlossen werden kann. Somit wurde auch Meilenstein M7 – „Finalisierung der Materialsysteme für die Zellentwicklung“ nicht erreicht. Der Meilenstein M8 – „Übergabe erste Zellarchitekturen in die Stabilitätsuntersuchung“ wiederum wurde erreicht, wenn auch mit Verzögerung. Meilenstein 9 – „Qualifizierung Materialsysteme für die Produktentwicklung“ machte mit dem Stand der Materialien keinen Sinn in der Projektlaufzeit. Daher wurden die dafür geplanten Kapazitäten für die weitere Materialentwicklung und Device-Optimierung genutzt.

Trotz einer Verlängerung der Projektlaufzeit um 6 Monate konnten die anspruchsvollen im ursprünglichen Antrag formulierten Ziele nicht im vollen Umfang erreicht werden. Dies zeigt sich auch dadurch, dass mehrere Meilensteine (M5, M7 & M9) in der Projektlaufzeit nicht erreicht werden konnten. Dennoch wurden die meisten der Projektziele (M1, M2, M3, M4, M6, M8) erreicht. Darüber hinaus wurde mit den Doppel-Perowskiten eine breite Materialklasse erschlossen, die viele hochstabile Materialien mit vielversprechenden Eigenschaften hervorgebracht hat, welche sich in vielfältigen Anwendungen einsetzen lassen. Der Einsatz in Solarzellen sowohl als Absorber in Single-Junction Zellen, als auch als Top-Zelle in Silizium-Perowskit Tandem-Solarzellen, wird weiter verfolgt. Jedoch ist dieses Ziel vorerst zu ambitioniert für die in Pero4PV geplanten Ressourcen.

4 Veröffentlichungen

1. O. Stroyuk, O. Raievska, A. Barabash, M. Batentschuk, A. Osvet, S. Fiedler, U. Resch-Genger, J. Hauch, C. J. Brabec, ““Green” synthesis of highly luminescent lead-free $\text{Cs}_2\text{Ag}_x\text{Na}_{1-x}\text{Bi}_y\text{In}_{1-y}\text{Cl}_6$ perovskites”, *Journal of Materials Chemistry C*, 2022, 10.1039/d2tc02055f
2. O. Stroyuk, O. Raievska, A. Barabash, C. Kupfer, A. Osvet, V. Dzhagan, D.R.T. Zahn, J. Hauch, C. J. Brabec, “ $\text{Cs}_2\text{Ag}_x\text{Na}_{1-x}\text{Bi}_y\text{In}_{1-y}\text{Cl}_6$ Perovskites Approaching Photoluminescence Quantum Yields of 100 %”, *Materials Advances*, 2022, 10.1039/D2MA00737A
3. O. Stroyuk, O. Raievska, A. Osvet, J. Hauch, C. J. Brabec, “An Insight into Temperature Dependence of Photoluminescence of a Highly-Emissive $\text{Cs-Ag(Na)Bi(In)Cl}_6$ Perovskite”, *Journal of Materials Chemistry C*, 2023, 10.1039/D2TC04659H
4. O. Stroyuk, O. Raievska, A. Barabash, J. Hauch, C. J. Brabec, “In(III)-Dictated Formation of Double $\text{Cs}_2\text{Ag}_x\text{Na}_{1-x}\text{Fe}_y\text{In}_{1-y}\text{Cl}_6$ Perovskites”, *Journal of Materials Chemistry C*, 2023, 10.1039/D3TC01138K
5. O. Stroyuk, O. Raievska, A. Barabash, R. W. Hooper, V. K. Michaelis, J. Hauch, C. J. Brabec, “Band-Bowing Effects in Lead-Free Double $\text{Cs}_2\text{AgBi}_x\text{Sb}_{1-x}\text{Cl}_6$ Perovskites and Their Anion-Exchanged Derivatives”, *Journal of Materials Chemistry C*, 2023, 10.1039/D3TC04004F
6. O. Stroyuk, O. Raievska, D. R. T. Zahn, C. J. Brabec, “Exploring Highly Efficient Broadband Self-Trapped-Exciton Luminophors: from 0D to 3D Materials”, *The chemical record*, 2023, 10.1002/tcr.202300241
7. O. Stroyuk, O. Raievska, J. Hauch, C. J. Brabec, “Doping/Alloying Pathways to Lead-Free Halide Perovskites with Ultimate Photoluminescence Quantum Yields”, *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 10.1002/anie.202212668
8. O. Stroyuk, O. Raievska, P. Sebastia-Luna, B. Huisman, C. Kupfer, A. Barabash, J. Hauch, H. Bolink, C. J. Brabec, “Highly Luminescent Transparent $\text{Cs}_2\text{Ag}_x\text{Na}_{1-x}\text{Bi}_y\text{In}_{1-y}\text{Cl}_6$ Perovskite Films Produced by Single-Source Vacuum Deposition”, *ACS Materials Letters*, 2023, 10.1021/acsmaterialslett.3c00034
9. M. Hu, A. M. Risqi, J. Wu, L. Chen, J. Park, S.-U. Lee, H.-S. Yun, B.-W. Park, C. J. Brabec, S. I. Seok, “Highly Stable n-i-p Structured Formamidinium Tin Triiodide Solar Cells through the Stabilization of Surface Sn^{2+} Cations”, *Advanced Functional Materials*, 2023, 10.1002/adfm.202300693
10. O. Stroyuk, O. Raievska, A. Barabash, J. Hauch, C. J. Brabec, “Correction: In(III)-Dictated Formation of Double $\text{Cs}_2\text{Ag}_x\text{Na}_{1-x}\text{Fe}_y\text{In}_{1-y}\text{Cl}_6$ Perovskites”, *Journal of Materials Chemistry C*, 2023, 10.1039/D3TC90118A
11. O. Stroyuk, O. Raievska, M. Daum, J. Hauch, C. J. Brabec, “Six Metal Cations in One Double Perovskite: Exploring Complexity of Chloride Elpasolites by High-Throughput Experimentation”, *Journal of Materials Chemistry C*, 2024, 10.1039/D4TC01693A
12. J. Zhang, J. Wu, O. Stroyuk, O. Raievska, L. Luer, J. A. Hauch, C. J. Brabec, “Self-driving AMADAP laboratory: Accelerating the discovery and optimization of emerging perovskite photovoltaics”, *Energy quarterly*, 2024, 10.1557/s43577-024-00816-4
13. Saboor, O. Stroyuk, O. Raievska, C. Liu, J. Hauch, C. J. Brabec, “Single-Layer Carbon Nitride as an Efficient Metal-Free Organic Electron-Transport Material with a Tunable Work Function”, *Advanced Functional Materials*, 2024, 10.1002/adfm.202400453
14. Z. Wu, M. Sytnyk, J. Zhang, G. Babayeva, C. Kupfer, J. Hua, S. Arnold, J. Hauch, C. Brabec, I. M. Peters, “Closing the loop: recycling of MAPbI_3 perovskite solar cells”, *Energy Environ. Sci.*, 2024, 10.1039/D4EE01071J
15. O. Stroyuk, O. Raievska, M. Daum, C. Kupfer, A. Osvet, J. Hauch, C. J. Brabec, “Experimental design of $(\text{Cs,Rb})_2\text{Sn(Bi)Cl}_6$ blue phosphors by cation-substitution-induced lattice strain”, *Journal of Materials Chemistry C*, 2025, 10.1039/D4TC03749A

5 Schlussbemerkung

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.