

Abschlussbericht MOISTURE

(Teil II – Eingehende Darstellung)

Bergische Universität Wuppertal

Lehrstuhl für Elektronische Bauelemente

Prof. Dr. Thomas Riedl

Autor:

Dr. Kai Oliver Brinkmann

Berichtszeitraum: 01.10.2020-30.09.2024

INHALTSVERZEICHNIS

1	Aufgabenstellung	1
2	Ergebnisse	2
2.1	Vorteile und Eigenschaften Hybrider Barrieren	2
2.2	Perowskitsolarzellen mit Hybriden Barrieren	6
2.3	Hybride Barrieren mit Indium Oxid als Tandem Interconnect	7
2.4	Tandem-Solarzellen mit Hybriden Barrieren.....	9
2.4.1	Perowskit-Organik Tandem Solarzellen	9
2.4.2	Perowskit-Perowskit Tandem Solarzellen.....	10
2.5	Hybride Barrieren mit Indium Oxid als Transparente Topelektrode.....	11
2.6	Literatur	12
3	Wichtigste Positionen des Zahlenmäßigen Nachweises	13
4	Angemessenheit und Verwertbarkeit der Geleisteten Projektarbeiten.....	13
5	Fortschritt auf dem Gebiet bei Anderen Stellen	14
6	Publikationen im Rahmen von MOISTURE (seit Projektbeginn)	14

1 AUFGABENSTELLUNG

Das Ziel des MOISTURE Projektverbunds war es, in enger transnationaler Zusammenarbeit das Wechselspiel zwischen den Eigenschaften von Nanopartikeln und einer darauf erfolgenden Atomlagenabscheidung (ALD) aufzuklären und nutzbar zu machen. Durch Diffusion der Präkursormoleküle und ein Auffüllen der Nanopartikel-Zwischenräume sollte bei gleicher

Präkursorlösung eine signifikante Verbesserung der Barriere-Eigenschaften der resultierenden Hybridschicht im Vergleich zu beiden Einzelschichten erzielt werden. Entsprechend der essentiellen Wichtigkeit solcher internen Barrieren in der Energiespeicherung und -wandlung sollten die optimierten Nanopartikel(NP)/ALD-Schichten sowohl in Perowskitsolarzellen (Teilprojekt Universität Wuppertal), als auch Zink-Ionen Batterien (Teilprojekte der Projektpartner) erprobt und bezüglich ihrer Langzeitstabilität untersucht werden.

2 ERGEBNISSE

2.1 VORTEILE UND EIGENSCHAFTEN HYBRIDER BARRIEREN

In einem ersten Schritt, wurde das Wachstum von ALD Schichten auf Nanopartikeln (NP) untersucht, um festzustellen, ob die Bildung der hybriden Schicht (ALD Schicht in Poren der Nanopartikelschicht) direkten Einfluss auf das nachfolgende ALD Wachstum hat. Wie in Abbildung 1 zu sehen, konnten wir hierbei unabhängig von der Temperatur eine lineare Zunahme der Schichtdicke mit der Zahl der ALD-Zyklen und vergleichbare Wachstumsraten auf der nanoporösen Schicht, wie auf einem reinen Silizium Substrat, beobachten. Es wird daher geschlossen, dass oberhalb der hybriden NP/ALD Schicht typisches ALD Wachstum, wie auf planaren Unterlagen, vorliegt.

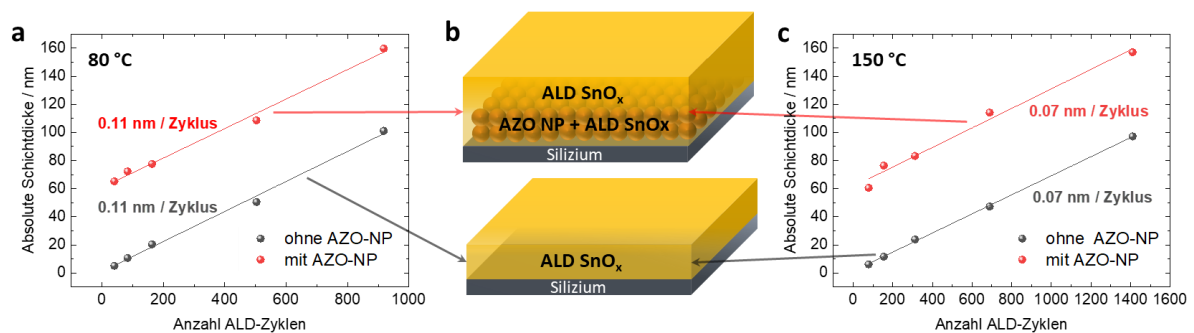


Abbildung 1: ALD Wachstum auf Al:ZnO-Nanopartikel (AZO)-NP Schichten. a, Absolute Dicke einer hybriden (Wachstum in den NP Poren + ALD Wachstum darauf bei gleicher ALD Zyklenzahl) oder einer reinen ALD Metalloxid Schicht aufgetragen gegenüber der Anzahl von ALD Zyklen bei 80 °C Reaktortemperatur. Der Vergleich zeigt eine SnO_x ALD Schicht auf reinem Silizium (vgl. b, unten) oder auf Silizium / 60 nm AZO-NP (vgl. b, oben). c, Der entsprechende Verlauf der Schichtdicke gegenüber der Anzahl von ALD Zyklen bei 150 °C Reaktortemperatur.

Nachdem zunächst das ALD-Wachstum auf der Oberfläche der Nanopartikelschicht untersucht worden war, wurde im nächsten Schritt das ALD-Wachstum innerhalb der Nanopartikelschicht – also die Bildung der hybriden Schicht – mittels Rutherford-Rückstreu-Experimenten analysiert. Der Vergleich hybrider mit reinen ALD-SnO_x-Schichten (Abbildung 2a) bestätigt, dass bei den hybriden Schichten generell mehr Sn-Atome abgeschieden werden als bei ALD-Wachstum auf planaren (nicht-porösen) Unterlagen. Interessanterweise zeigte sich bei nominell geringen Schichtdicken (< 20 nm) ein kontinuierlicher Anstieg der zusätzlich abgeschiedenen Sn-Atome, wobei dieser Effekt bei etwa 20 nm eine Sättigung zu erreichen scheint. Bemerkenswert ist dies vor dem Hintergrund, dass die verwendeten Nanopartikel lediglich einen Durchmesser von 12 nm aufweisen. Bei idealer Packung und vollständig in den Zwischenräumen der porösen Schicht stattfindendem ALD-Wachstum wäre daher bereits ab ca. 5 nm nomineller Schichtdicke eine Füllung der Poren zu erwarten gewesen (vgl. Abbildung

2b). Aus diesem Verhalten wird geschlossen, dass die Nanopartikelschicht Inhomogenitäten und größere Hohlräume aufweist, in denen zusätzliches SnO_x-Wachstum stattfinden kann. Die Messung bei 100 nm nomineller SnO_x-Schichtdicke fällt hier deutlich aus dem Trend und wird auf eine mögliche Beschädigung der Probe während des Transports zurückgeführt. Aus diesem Grund muss diese Messung vor einer Veröffentlichung der Ergebnisse nochmals wiederholt werden.

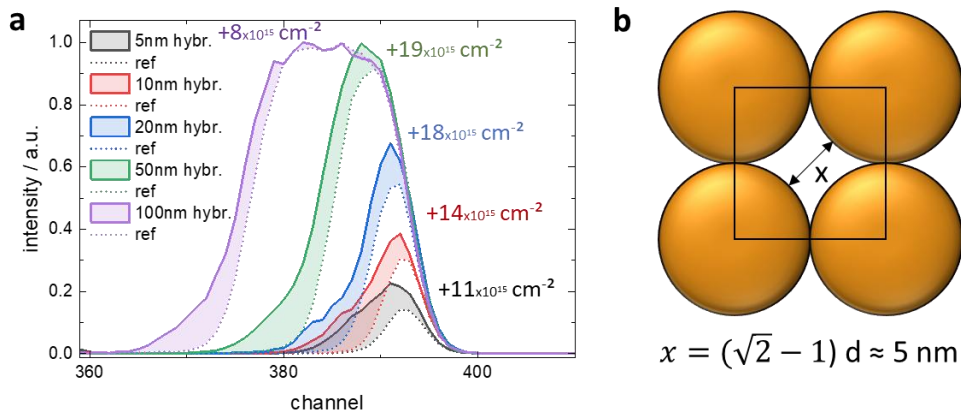


Abbildung 2: ALD Wachstum in den Poren: a, Rutherford-Rückstreu Experimente an reinen, sowie hybriden ALD SnO_x Schichten und b, Skizze zur erwarteten Sättigungsschichtdicke bei idealer Nanopartikel-Packung

Um die Barriereigenschaften beider Schichten messtechnisch, mittels des optischen Calcium-Test, zugänglich zu machen, musste zunächst die Messmethode modifiziert werden, da die Nanopartikel aus einer Dispersion in Isopropanol abgeschieden werden, welche korrosiv auf Calcium wirkt. Zum Schutz der Calcium Sensor-Pads wurde daher zunächst eine 10 nm dicke Al₂O₃ Schicht als „Vorverkapselung“ mittels ALD abgeschieden, bevor die zu untersuchende hybride Barrierschicht aufgebracht wurde (siehe Abbildung 3a). Dies ermöglichte die Vermessung der Proben, legt jedoch gleichzeitig ein oberes Limit für die Messempfindlichkeit auf $2 \times 10^{-1} \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ fest, da Barrieren, welche eine ähnliche oder höhere Wasserdampf Transmissionsrate (WVTRs) als die Al₂O₃ Schicht haben, nicht verlässlich charakterisiert werden können (vergleiche Abbildung 3c, d). Dies betrifft insbesondere nominelle SnO_x Schichtdicken von $\sim 5 \text{ nm}$ (auf 10 nm Al₂O₃). Für Schichtdicken $\geq 10 \text{ nm}$ ergibt sich allerdings ein sehr eindeutiges und aussagekräftiges Bild: Es zeigt sich eine deutliche Verringerung der WVTR (d.h. bessere Barriere Wirkung) im Fall der hybriden Barriere, wobei insbesondere bei SnO_x Schichtdicken im Bereich zwischen 10-50 nm eine Verbesserung der Barriereigenschaften (WVTR) von teilweise mehr als einer Größenordnung beobachtet werden konnte.

Dies belegt sehr eindrücklich den vor Projektbeginn erhofften vorteilhaften Einfluss des ALD Wachstums innerhalb der Poren der AZO-NP auf die Eigenschaften der hybriden Barrieren. Bei höheren nominellen SnO_x Schichtdicken nähern sich die Eigenschaften der Hybridschicht und der reinen ALD Schicht einander an. Diese Annäherung lässt sich insbesondere über einen Abschluss der Bildung der Hybridschicht und das anschließend weiterhin fortschreitende Wachstum der reinen ALD Schicht, wie bereits in Abbildung 1 beschrieben, erklären. Sobald die NP Schicht vollständig aufgefüllt ist, steigt mit zunehmender Schichtdicke lediglich der Einfluss der darauf wachsenden SnO_x Schicht, sodass der absolute Unterschied der WVTR beider Barrieretypen abnimmt. Eine Erhöhung der Wachstumstemperatur wie in Abbildung 3d gezeigt, begründet wiederum zwei gleichzeitig auftretende Effekte: Zum einen steigt die

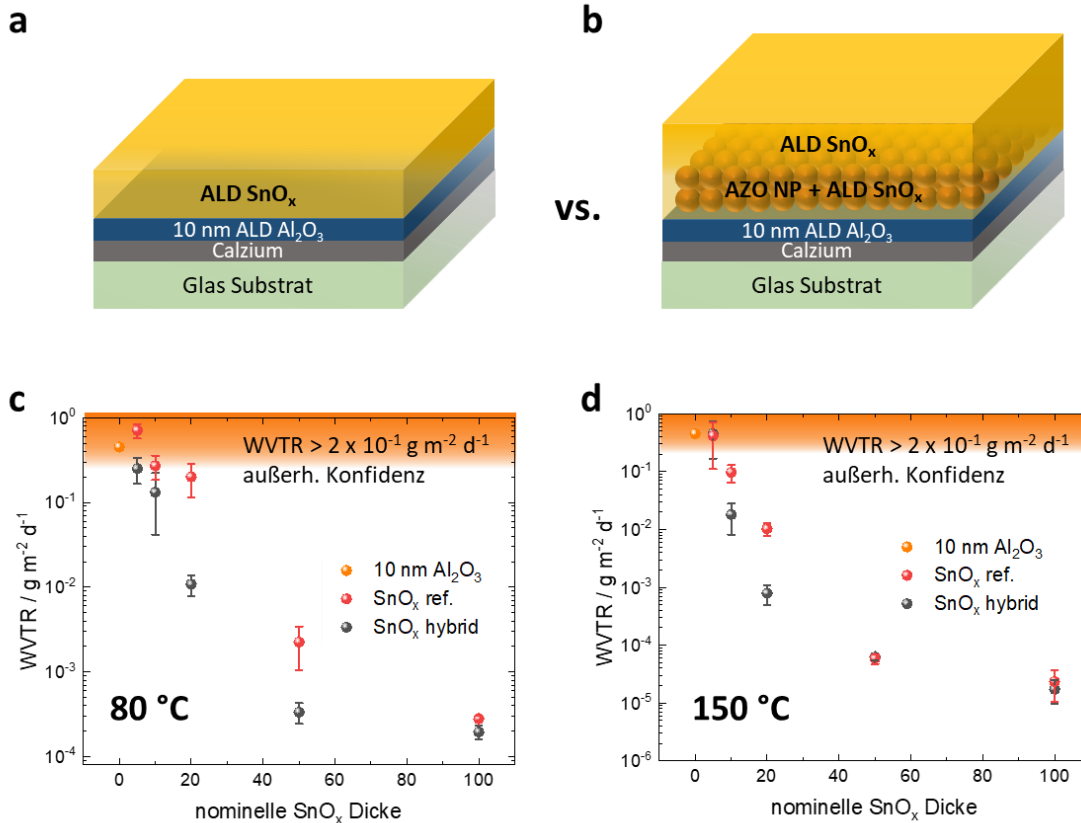


Abbildung 3: Vorteile in den Barriereigenschaften von hybriden Barrieren. a, Schichtstruktur, welche zur Bestimmung der Wasserdampf-Transmissionsrate (WVTR) der einfachen oder b, der hybriden Metalloxid-Barrierestrukturen verwendet wurde. c, d, Ermittelte Wasserdampf-Transmissionsraten (WVTR) bei 40 % relativer Feuchte aufgetragen gegenüber der nominellen Schichtdicke der ALD SnO_x Schicht. Verglichen werden reine ALD-SnO_x Schichten mit ihren hybriden AZO/SnO_x Konterparts. Die ALD SnO_x Schichten wurden bei Reaktortemperaturen von c, 80 °C und d, 150 °C abgeschieden. Orange hinterlegt: Die WVTR von 10 nm ALD-Al₂O₃.

Dichte des abgeschiedenen SnO_x, [1] zum anderen kann die thermisch zugeführte Energie die Diffusion der ALD-Präkursoren in die NP Schicht unterstützen. [2] Entsprechend ergeben sich für 150 °C Reaktortemperatur generell bessere Barriereigenschaften. Es ist jedoch bemerkenswert, dass die signifikante Verbesserung der WVTR von etwa einer Größenordnung durch die NP-Unterlage bei niedrigen SnO_x Schichtdicken (~ 20 nm) erhalten bleibt. Zu höheren Schichtdicken hin findet man erneut eine Angleichung der WVTR beider Barrieren. Durch diese Messungen konnte somit zum ersten Mal der Vorteil der hybriden Schichtstruktur gegenüber der reinen ALD Schicht insbesondere bei geringen Schichtdicken gezeigt werden.

Als zweiter relevanter Test zur Bewertung der Barrierewirkung wurde der Einsatz der hybriden Schichtsysteme als Lösemittelbarriere für Perowskitmaterialien untersucht. In Zusammenarbeit mit den Projektpartnern von der Chulalongkorn Universität Bangkok wurde hierzu ein elektrochemischer Impedanzspektroskopie-Messaufbau entwickelt. Wie in Abbildung 4a dargestellt, wurde eine Barrierschicht auf ein mit Perowskit beschichtetes Substrat aufgebracht. Zum Schutz der Perowskitschicht wurde zuvor eine ca. 100 nm dicke Fullerschicht (Phenyl-C61-butyric acid methyl ester (PCBM)) aufgetragen. Da die Nukleation des ALD-SnO_x-Prozesses auf PCBM typischerweise zur Bildung von Pinholes führt, wurde bei Proben ohne Nanopartikelschicht zusätzlich eine Schicht aus polyethylenimine ethoxylated

(PEIE) als Nukleationshilfe aufgebracht. Dies ermöglichte einen gezielten Vergleich zwischen gut nukleierten ALD-Barrieren mit und ohne Nanopartikelschicht. Anschließend wurden die Proben in Dimethylformamid (DMF) eingetaucht – einem der am häufigsten verwendeten Lösungsmittel in der Perowskitverarbeitung. Mittels zweier Kohlenstoffelektroden und einem angelegten Wechselfeld (1 kHz) wurde die Leitfähigkeit des Lösungsmittels über die Zeit erfasst. Kommt das DMF mit dem Perowskitmaterial in Kontakt, beginnt dessen Auflösung in die ionischen Ausgangsbestandteile. Die daraus resultierende Zunahme der Leitfähigkeit ist proportional zur Konzentration der gelösten ionischen Perowskit-Komponenten. [MOISTURE 1] Abbildung 4b zeigt die Messergebnisse verschiedener Barrierekonfigurationen im direkten Vergleich. Als Referenz diente eine Perowskitprobe mit lediglich einer Fullerschicht, jedoch ohne zusätzliche Barriere („keine Barriere“). Es zeigte sich deutlich, dass die Fullerschicht alleine keine nennenswerte Schutzwirkung gegen DMF aufweist, da der Auflösungsprozess des Perowskits unmittelbar einsetzt, was zu einem abrupten Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit im DMF führt.

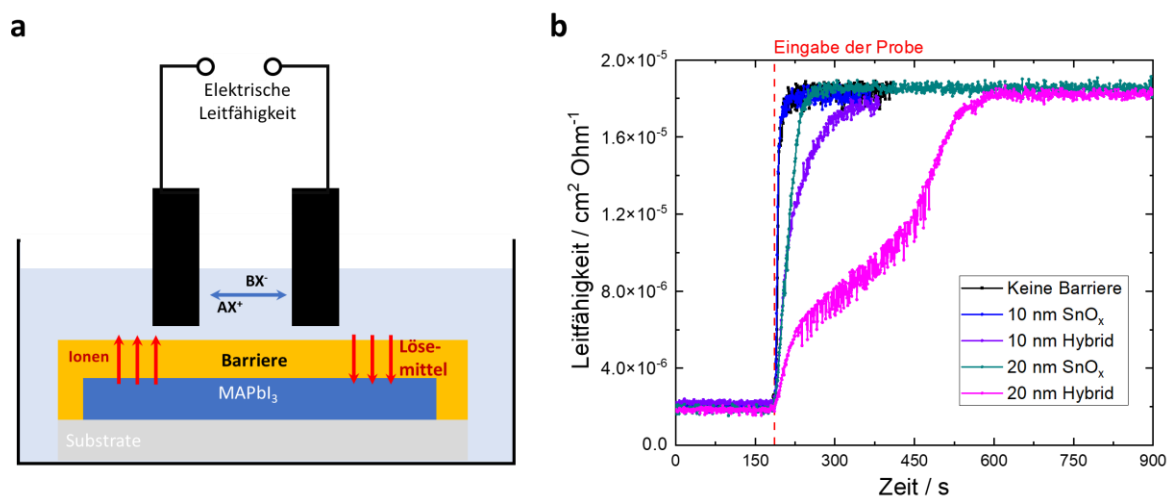


Abbildung 4: Lösemittel-Barriereigenschaften mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie. a, Schematische Skizze des Messprinzips und b, Messergebnisse von MAPbI₃ mit verschiedenen Barrieren in DMF, Leitfähigkeit der Lösung normiert auf das Lösemittelvolumen, um Vergleichbarkeit herzustellen.

Die in Abbildung 4 dargestellten Ergebnisse verdeutlichen eindrucksvoll die Vorteile der hybriden NP-ALD-Barriere im Vergleich zu einer reinen ALD-Barriere. Reine ALD-Schichten mit nominellen Schichtdicken von 10 nm oder 20 nm zeigen keine bzw. nur eine geringe Verzögerung im Anstieg der Leitfähigkeit des Lösungsmittels – d. h. der Auflösungsprozess des Perowskits beginnt nahezu unmittelbar. Konkret verzögerte sich das Erreichen des Leitfähigkeitsmaximums bei einer 10 nm dicken reinen ALD-Schicht nicht signifikant, während bei einer 20 nm Schicht lediglich eine Verzögerung von etwa 40 s beobachtet wurde. Im deutlichen Gegensatz dazu führte bereits eine hybride Barriere mit 10 nm nomineller ALD-Schicht zu einer Verzögerung des Auflösungsprozesses (d.h. Zeitraum bis zum Erreichen des Leitfähigkeitsmaximums) um ca. 200 s; bei 20 nm lag die Verzögerung bei rund 400 s. Interessanterweise zeigt sich hier, analog zur bereits beobachteten Reduktion der WVTR, eine Erhöhung der resultierenden Verzögerung um etwa eine Größenordnung bei gleichem Materialeinsatz an ALD-Präkursor. Dies unterstreicht den effizienten und materialschonenden Aufbau der hybriden Schichten. Es wird angenommen, dass der Auflösungsprozess maßgeblich durch Pinholedefekte in der Barrierschicht erfolgt. Vor einer Veröffentlichung der Ergebnisse sind daher ergänzende Versuchsreihen mit höheren nominellen Schichtdicken

geplant, um die Hypothese zu prüfen, dass bei etwa 50 nm zusätzliche Pinholes geschlossen werden und die Lösemittelresistenz weiter gesteigert werden kann. Der in Abbildung 2a gezeigter Verlauf des Sn-Atom-Zuwachses der hybride Schichtstruktur (im Vergleich zu einer reinen ALD Schicht) zeigt ab ca. 20 nm tatsächlich auch keine vollständige Sättigung. Auch darüber ergibt eine höhere nominelle SnO_x Schichtdicke immer noch ein gewisses zusätzliche SnO_x Wachstum. Dies legt nahe, dass selbst bei nominell gesättigten Strukturen noch Inhomogenitäten bestehen, die durch weiteres ALD-Wachstum geschlossen werden können.

2.2 PEROWSKITSOLARZELLEN MIT HYBRIDEN BARRIEREN

Parallel wurden auch Fortschritte in der Solarzellentechnologie auf Grundlage von Perowskitmaterialien erreicht. Eine unmittelbare Anwendung hybrider, interner Barrieren ist der Aufbau von flüssigprozessierten Mehrschichtsystemen (bspw. Tandem-Solarzellen), da hier Lösemittel- und Permeationsbarrieren von entscheidender Wichtigkeit sind. Daher wurde im Rahmen von MOISTURE eine Perowskitsolarzelle entwickelt, welche die Anforderungen als untere Sub-Zelle (Bandlücke von ~ 1.85 eV) für die Integration in eine Tandem-Solarzelle erfüllt. [MOISTURE 2] Der entsprechende Zellenaufbau ist in Abbildung 5a dargestellt. Die zugehörigen J-V Charakteristika finden sich in Abbildung 5b. In Stabilitätsmessungen mit und ohne hybrider Metalloxid-Barriere wurde festgestellt, dass neben der offensichtlich positiven Wirkung der Barriere auf die Langzeitstabilität (Abbildung 5c) auch die gewählte Strategie zur Passivierung von Defekten in der Perowskitschicht bzw. an der Grenzfläche Perowskit/Ladungstransportschicht einen entscheidenden Einfluss auf die Stabilität der Solarzelle hat. Wird anstelle eines Bleiüberschuss (bisher verwendete Passivierungsstrategie) ein 2D Perowskit zur Passivierung verwendet, dann erhöht sich die Betriebsstabilität der Solarzelle von etwa 10 auf über 100 Stunden. Dies ist insbesondere bemerkenswert, da Perowskitsolarzellen mit großen Bandlücken (und damit einhergehenden hohen Bromidanteilen) typischerweise eine geringe Betriebsstabilität aufgrund von Halid-segregation aufweisen. [3] Durch die Kombination mit der Hybridbarriere konnten wir die nach unserem Kenntnisstand bis dato stabilste Solarzelle mit einem Bromidanteil von ≥ 50 % zeigen.

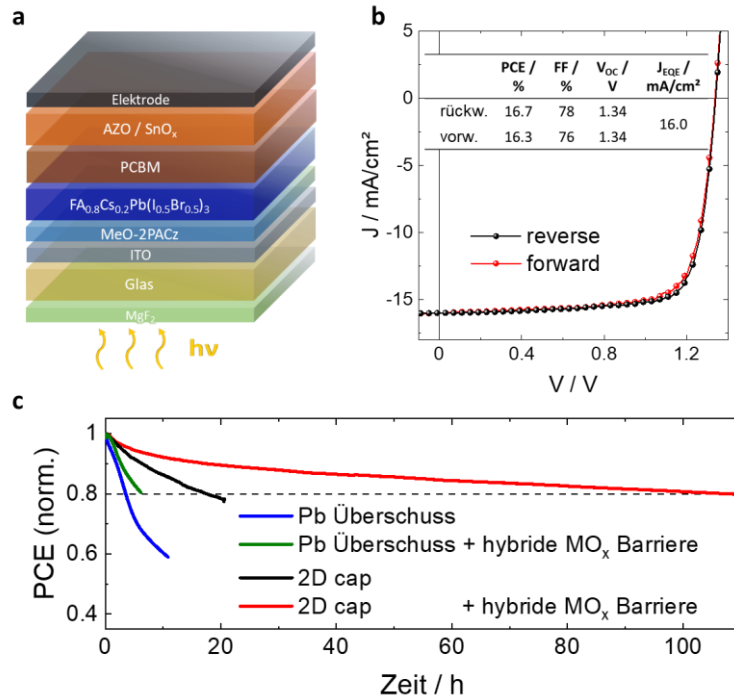


Abbildung 5: Solarzellen mit hybriden Metalloxid-Barrieren. a, Schichtstruktur der für Tandemanwendungen optimierten Perovskitsolarzelle mit einer Bandlücke von 1.85 eV. b, Solarzellencharakteristika der optimierten Solarzelle sowie c, Vergleich des Einflusses der hybriden Barriere auf die Betriebsstabilität (kontinuierliche Beleuchtung und Betrieb im Maximum Power Point) von Solarzellen mit verschiedenen Passivierungs-Strategien (Bleiüberschuss vs. Oberflächenpassivierung durch einen wenige Nanometer dünnen 2D-Perovskit).

2.3 HYBRIDE BARRIEREN MIT INDIUM OXID ALS TANDEM INTERCONNECT

Nachdem die hybride Barriere erfolgreich zur Stabilisierung von Perovskitsolarzellen mit hohen Bandlücken eingesetzt wurde, sollten die besagten Solarzellen auch in einer Tandemstruktur erprobt werden. Da sich diese in Bezug auf Stabilität als vielversprechend erwiesen, wurde eine organische Zelle als Partner für die Perovskitsolarzelle ausgewählt. Eine schematische Schichtstruktur ist in Abbildung 6a dargestellt. Eine der wichtigsten Herausforderungen einer solchen Tandemstruktur ist der Interconnect zwischen den Ladungsträgerextraktionsschichten der Subzellen, was in Abbildung 1b hervorgehoben wird. Bei direkter Kombination der Elektronen- und Lochextraktionsschichten (SnO_x und MoO_3) zeigten die resultierenden Tandemzellen unvorteilhaftes Verhalten, das als "S-Shape" bezeichnet wird. Ein solches Verhalten wird typischerweise durch eine parasitäre, invers gepolte Diode verursacht, die eine Barriere für den Ladungstransport darstellt. Über eine Teststruktur wie in Abbildung 6c und mittels Fotoelektronenspektroskopie (Abbildung 6d) konnten wir dies bestätigen und eine Barrierenhöhe von 0.6 eV für den Fall eines Interconnects aus $\text{SnO}_x / \text{MoO}_3$ bestimmen. Um eine solche Transportbarriere zu vermeiden wird typischerweise ein Material mit sehr hoher Ladungsträgerdichte, oder eine Tunnelstruktur verwendet. Wir entschieden uns an dieser Stelle die hybride AZO / SnO_x um eine ultra-dünne Schicht Indiumoxid (InO_x), die ebenfalls mittels Atomlagenabscheidung hergestellt wurde, zu erweitern. Dabei konnten wir zeigen, dass bereits eine sehr geringe Schichtdicke von nur etwa 1,5 nm InO_x ausreicht, um in der Tandemstruktur, der Teststruktur und der Fotoelektronenspektroskopie keine Transportbarriere zwischen SnO_x und MoO_3 mehr feststellen zu können (Abbildung 6b-d). Mittels Vierpunktmessung konnten wir zudem

nachweisen, dass bereits bei nur 1,5 nm InO_x eine Ladungsträgerdichte von über 10^{20} cm^{-3} vorliegt (Abbildung 6e). Mit Ultraviolett-Fotoelektronenspektroskopie konnten wir den metallischen Charakter des InO_x nach Abschluss der Nukleationsphase von 32 Zyklen noch einmal bestätigen (Abbildung 6f). Neben Materialeinsparungen bietet die Kombination aus sehr geringer Schichtdicke und hoher Ladungsträgerkonzentration mehrere Vorteile für die Anwendung als Interconnect. Zunächst weisen die $\text{AZO}/\text{SnO}_x/\text{InO}_x$ -Schichten trotz hoher Ladungsträgerdichte eine sehr geringe Querleitfähigkeit auf, was Kurzschlüssen in einer Tandemzelle vorbeugt (Abbildung 6e). Hinzu kommen optische Vorteile, da eine nur 1,5 nm Dicke InO_x -Schicht nahezu keine optischen Verluste verursacht (Abbildung 6g), was im Vergleich zu den üblicherweise verwendeten dünnen Metallschichten (typischerweise 1 nm dickes Ag) einen entscheidenden Vorteil darstellt. Bei Betrachtung beider Interconnects in ansonsten identischen Bauelementen konnten wir durch die selektive Messung der organischen Subzelle aufgrund verringerter optischer Verluste einen Zuwachs von $1,5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ in der Stromdichte bei Verwendung des ultra-dünnen InO_x feststellen.

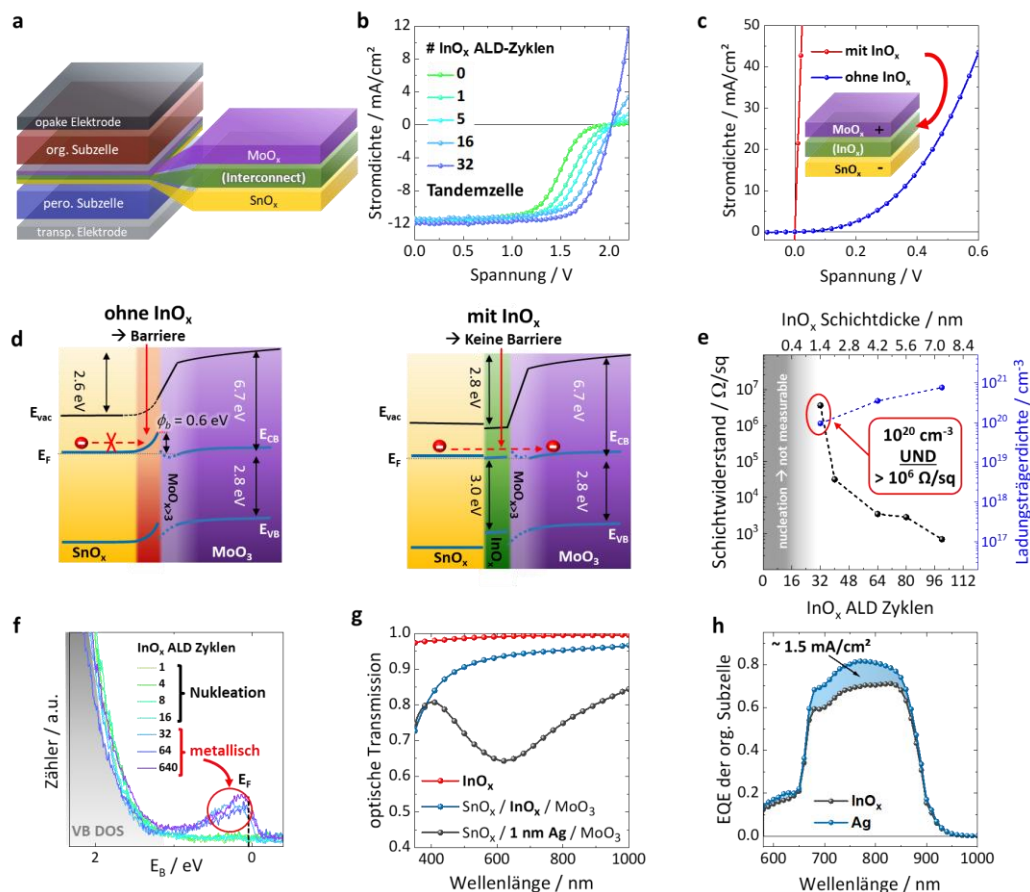


Abbildung 6: Indiumoxid (InO_x) aus Atomlagenabscheidung als Interconnect. a, Schichtstruktur einer Perowskit-Organik-Tandemzelle. b, Repräsentative Solarzellenkennlinien von Perowskit-Organik-Tandemsolarzellen mit zunehmender Zahl von InO_x ALD-Zyklen. c, J/V Kennlinien von $\text{SnO}_x/(\text{InO}_x)/\text{MoO}_3$ Dioden. d, Energetisches Line-up des Interconnects mit und ohne 32 Zyklen InO_x . e, Schichtwiderstand und Ladungsträgerdichte abhängig von der InO_x -Dicke bzw. der Anzahl der ALD-Zyklen. f, Ultraviolett-Fotoelektronenspektroskopie der Zustandsdichte im Valenzband von InO_x . g, Optische Transmission des InO_x Interconnects mit und ohne Extraktionsschichten ($\text{SnO}_x / \text{MoO}_3$) im Vergleich zu einer 1 nm dicken Ag-Schicht. h, EQE Spektrum der organischen Subzelle einer Perowskit-Organik-Tandemsolarzelle mit InO_x -Interconnect im Vergleich zu einer Tandemzelle mit 1 nm Ag-Interconnect.

2.4 TANDEM-SOLARZELLEN MIT HYBRIDEN BARRIEREN

2.4.1 Perowskit-Organik Tandem Solarzellen

Kombiniert mit einer PM6 / Y6 / PC₆₁BM ternären organischen Solarzelle (PCE ca. 17%) war es durch die Verwendung des AZO / SnO_x / InO_x Interconnects möglich, Tandemsolarzellen mit Rekorderffizienzen herzustellen. Wie in Abbildung 7a-d zu erkennen ist, konnten wir durch eine sehr gute Stromabstimmung der Subzellen stabilisierte Wirkungsgrade von bis zu 24% erreichen. Eine Zertifizierungsmessung im Fraunhofer ISE, welche die Solarzelle vor der eigentlichen Messung asymmetrischem Stress aussetzte, ergab 23,1% - eine Bestätigungsmessung an einer Zelle welche diesem Stress nicht ausgesetzt war, ergab sogar 23,7%. Dies war zu dieser Zeit der höchste berichtete Wirkungsgrad für diesen Zellentyp. Die Betriebsstabilität der Tandemsolarzelle wird überwiegend durch die Perowskitsolarzelle definiert, die im Zwischenbericht von 2021 behandelt wurde. Die Lagerstabilität erwies sich als ausgezeichnet, sodass keine Veränderung nach über 1000 h Lagerung festgestellt werden konnte. Damit konnten wir bestätigen, dass die von uns optimierte hybride Barrierschicht

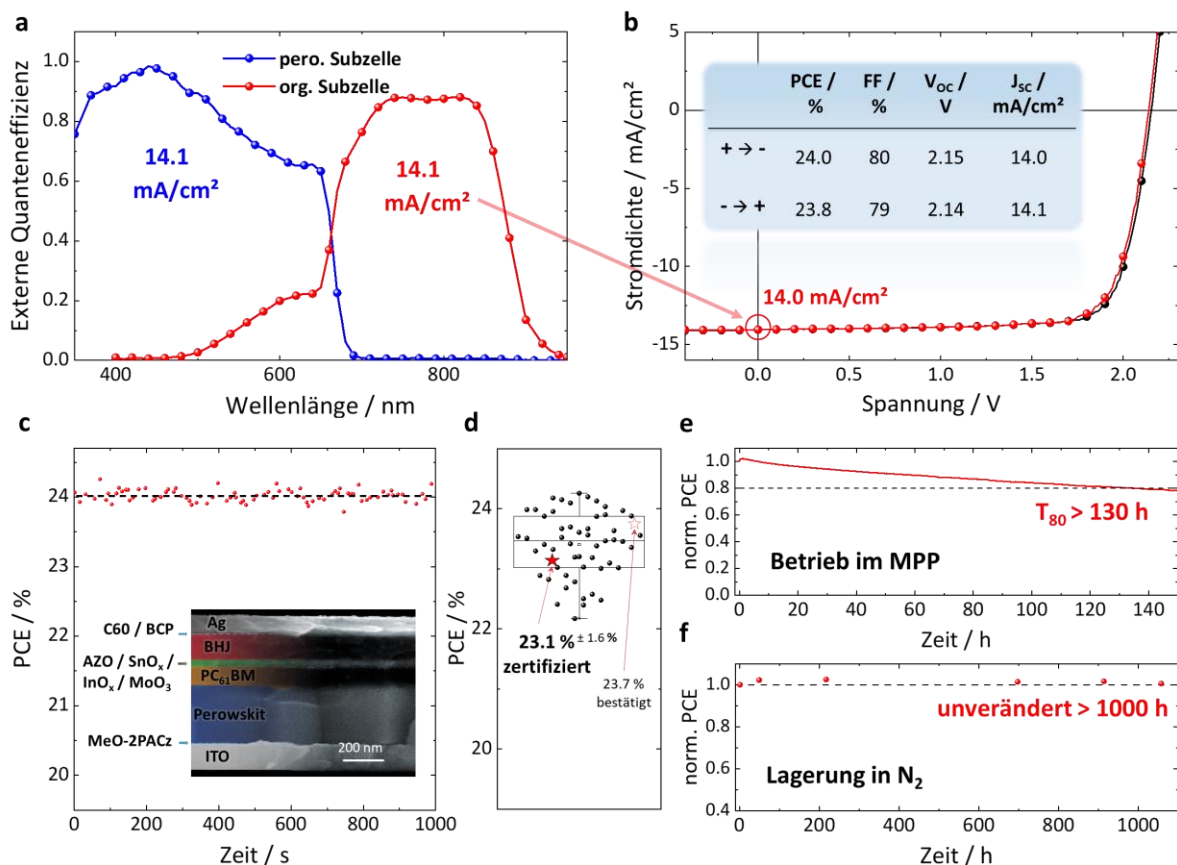


Abbildung 7: Perowskit-Organik Tandem Solarzellen mit hybrider AZO / SnO_x / InO_x Schicht als Interconnect. a, Externe Quanteneffizienz b, J/V Kennlinie sowie Kenngrößen und c, stabilisierte Effizienz (PCE) der Tandemsolarzelle im Betrieb. Die REM Aufnahme zeigt die Schichtstruktur. d, Statistische Verteilung der gemessenen Effizienzen aller gemessenen Tandemzellen inklusive des vom Fraunhofer Institut zertifizierten und des bestätigten Werts (selbe Lichtquelle, ohne Nachkalibration durch die Quanteneffizienz). e, Stabilität der Tandemsolarzelle im kontinuierlichen Betrieb f, Lagerstabilität in Schutzatmosphäre (N₂)

die Herstellung von Tandemsolarzellen ermöglicht, ohne die Perowskitsolarzelle durch die Prozessierung der darüberliegenden organischen Solarzelle zu beeinträchtigen. Die entsprechende Publikation ist unter [MOISTURE 3] zu finden.

2.4.2 Perowskit-Perowskit Tandem Solarzellen

Nachdem sich die hybride Barriere, wie im vorangegangenen Bericht beschrieben, als ausgezeichneter Interconnect für eine Perowskit-Organik-Tandemsolarzelle erwiesen hat [MOISTURE 3,4], folgte im Anschluss eine Erprobung im Kontext einer Perowskit-Perowskit-Tandemsolarzelle (Abbildung 7 a) Da eine Perowskit-Solarzelle mit niedrigerer Bandlücke in unserem Labor nicht verfügbar war und wir mit der Perowskit-Perowskit-Tandemzelle über eine Subzellenanalyse Informationen über die Güte des Interconnects gewinnen wollten, kooperierten wir hierzu mit den Universitäten Oxford und Potsdam. Da nachfolgende Schichten aus Wasser (PEDOT:PSS) sowie DMF und Dimethylsulfoxid (DMSO, Perowskitschicht) abgeschieden werden müssen, steigt in diesem Fall noch einmal die Bedeutung der Barrierefunktion. Tatsächlich zeigte sich in einer weiteren Tandemarbeit mit dem Helmholtz-Zentrum Berlin, an der wir beteiligt waren, [Sonst. 1] dass prozesstechnisch extrem genaues Timing benötigt und hoher Optimierungsbedarf bestanden, um eine sequenzielle Abscheidung ohne Schädigung, nur mit SnO_x als Barriere, zu ermöglichen. Solarzellen mit hybridem $\text{AZO}/\text{SnO}_x/\text{InO}_x$ -Interconnect hingegen können minutenlang potenziell schädlichen Lösemitteln ausgesetzt werden, ohne Schaden zu nehmen (siehe hierzu

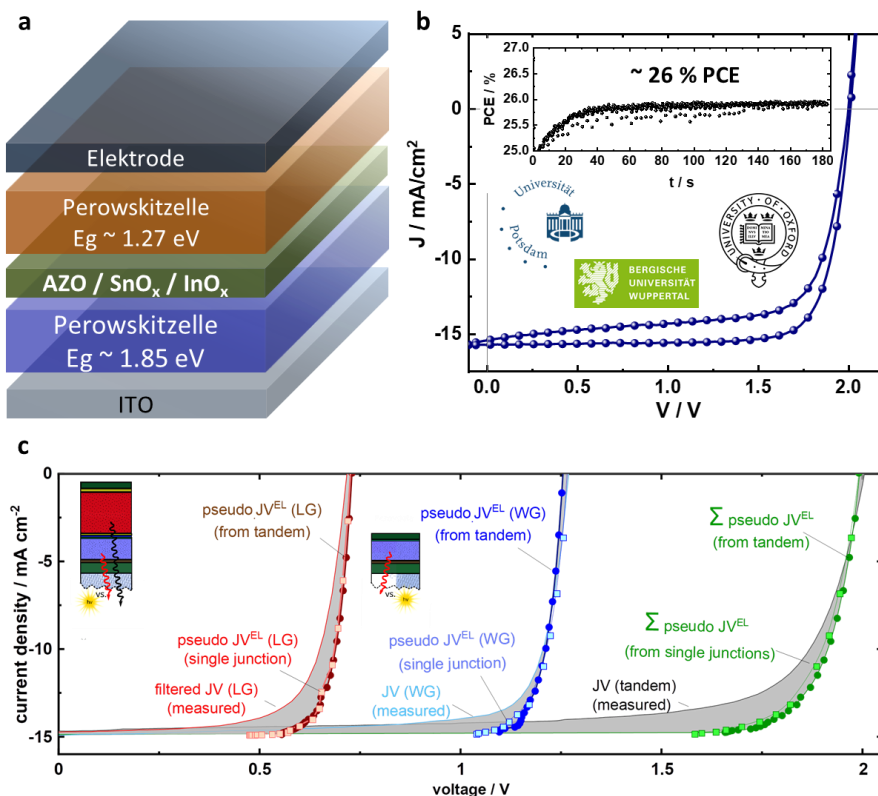


Abbildung 8: a, Stack der Perowskit-Perowskit Tandemsolarzelle. b, J/V Kennlinie (gemessen sowohl von $+ \rightarrow -$ als auch $- \rightarrow +$), sowie stabilisierte Effizienz (PCE) der Tandemzelle. c, Subzellenanalyse der Tandemsolarzelle; Gegenüberstellung der realen (durchgezogen) sowie der potentiellen (pseudo-) Kennlinienverläufe der einzelnen Subzellen (mit Kreisen). Im Vergleich dazu sind die Pseudo-Kennlinien der einzelnen Zellen dargestellt (rot & blau mit Quadraten), sowie eine serielle Addition der Einzelzellen (grün mit Quadraten). [MOISTURE 3]

auch Abschnitt 4 dieses Berichts). Diese Robustheit der unteren Subzelle ermöglichte Tandemsolarzellen mit hohen Effizienzen von $\sim 26\%$, wie in Abbildung 8b zu sehen ist.

In einem weiten Schritt ermöglichte die Integration in eine Perowskit-Perowskit-Tandemsolarzelle eine Charakterisierung mit Subzellenanalyse (pseudo-J/V-Messungen für organische Subzellen befinden sich aktuell noch in der Entwicklungsphase) [MOISTURE 5]. Die Ergebnisse dieser Charakterisierung sind in Abbildung 8c dargestellt. Während die durchgezogenen Kennlinien die tatsächliche J/V-Messung der Tandemzelle zeigen, zeigen die anderen Kennlinien sogenannte pseudo-J/Vs, welche durch Variation der Beleuchtungsintensität zustande kommen [Sonst. 2]. Diese Messung gibt zunächst eine Aussage über das Verbesserungspotenzial einer Zelle durch Transport (grauer Bereich in Abbildung 8c), kann darüber hinaus auch sowohl an separaten einzelnen Zellen (Kennlinien mit Kreisen) als auch an den Subzellen der Tandemzelle (Kennlinien mit Quadraten) durchgeführt werden. Vergleicht man nun beides miteinander, so kann der Verlust beziffert werden, dem die jeweiligen Subzellen durch die Integration in die Tandemzelle unterworfen sind, was im Umkehrschluss eine Aussage über die Qualität des Interconnects ermöglicht. Wie in Abbildung 8c klar zu sehen ist, ergibt dieser Vergleich nahezu deckungsgleiche Kennlinien, was bedeutet, dass durch die Verwendung des hybriden Metalloxid-Interconnects ein nahezu verlustfreier Kontakt der beiden Subzellen realisiert werden konnte.

2.5 HYBRIDE BARRIEREN MIT INDIUM OXID ALS TRANSPARENTE TOPELEKTRODE

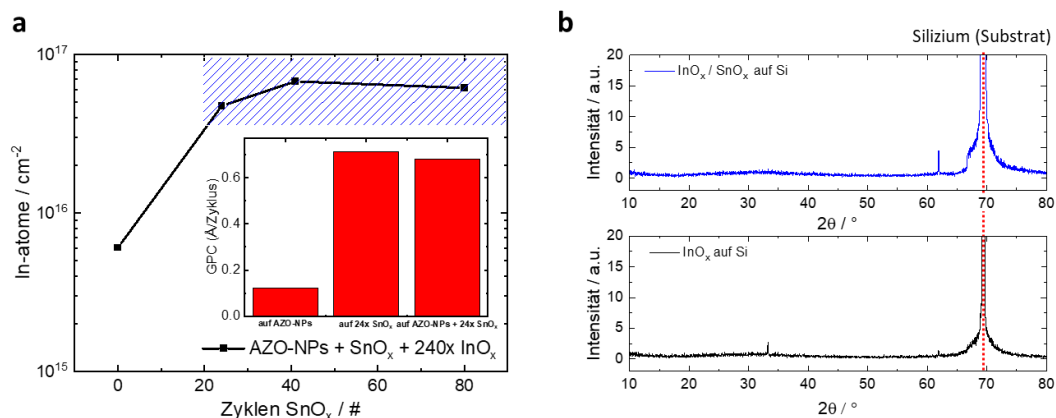


Abbildung 9 a, InO_x Atomdichte (abgeleitet aus Rutherford Backscattering) bei einer Abscheidung von 240 InO_x -Zyklen auf der Hybriden AZO/ SnO_x Schicht in Abhängigkeit von der Anzahl der SnO_x ALD-Zyklen. Einschub zeigt das Wachstum im direkten Vergleich auf AZO-NP, reinem SnO_x (24 ALD-Zyklen) und der Hybridschicht. b, Röntgen-Diffraktogramm von InO_x mit und ohne SnO_x ALD-Schicht darunter.

Während das Indiumoxid sich als vielseitiger Tandem-Interconnect erwies, wird in dieser Anwendung eine Eigenheit einer Typischen ALD-Schicht nicht betrachtet – die Barriereigenschaften. Hierzu wurde zunächst das Wachstum von InO_x genauer betrachtet, um bestmögliche Barriereigenschaften zu gewährleisten. Wie in Abbildung 9a zu erkennen stellte sich heraus, dass für ein optimales Wachstum von InO_x eine im selben Reaktor gewachsene SnO_x Schicht zur verbesserten Nukleation des InO_x notwendig ist. Dies führen wir auf die verhältnismäßig niedrige Reaktivität von CP-In zurück, wodurch vermutlich die

Nukleation verzögert wird, weshalb ein bereits durch SnO_x funktionalisierter Untergrund mit einer hohen dichte an Hydroxylgruppen das InO_x Wachstum deutlich begünstigt. In beiden Fällen (mit und ohne SnO_x als Nukleationssubstrat) konnte mittels Röntgendiffraktometrie (Abbildung 9) keine kristalline Struktur des InO_x nachgewiesen werden, was vorteilhaft für die Barriereigenschaften ist, da Korngrenzen die Diffusion entlang von Korngrenzen begünstigt wird. Eine InO_x Schicht mit 100 nm Dicke zeigte schließlich eine Wasserdampftransmissionsrate von $\sim 5 \times 10^{-4} \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ (70°C , 70% RH), was den Werten von SnO_x gleicher Schichtdicke entspricht. Mit einer Ladungsträgerdichte von $\sim 10^{20} \text{ 1/cm}^3$ und einer Schichtleitfähigkeit von $10^3 \text{ } \Omega/\text{cm}$ ist es hingegen wie Indiumzinnoxid (ITO) als semitransparente Toplektrode geeignet, wobei ITO aber deutlich schlechtere Barriereigenschaften aufweist (z.B. $10^{-1} - 10^{-2} \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ bei RT und 500 nm Schichtdicke [Sonst. 3]). Somit kann ALD- InO_x für eine Solarzelle sowohl als transparente Elektrode, als auch als sehr gute Permeationsbarriere fungieren, was eine externe Verkapselung unnötig macht. In Abbildung 10 ist ein direkter Vergleich von Solarzellen mit ITO und mit ALD- InO_x Elektroden gezeigt, was die exzellenten elektrischen Eigenschaften der InO_x im direkten Vergleich bestätigt.

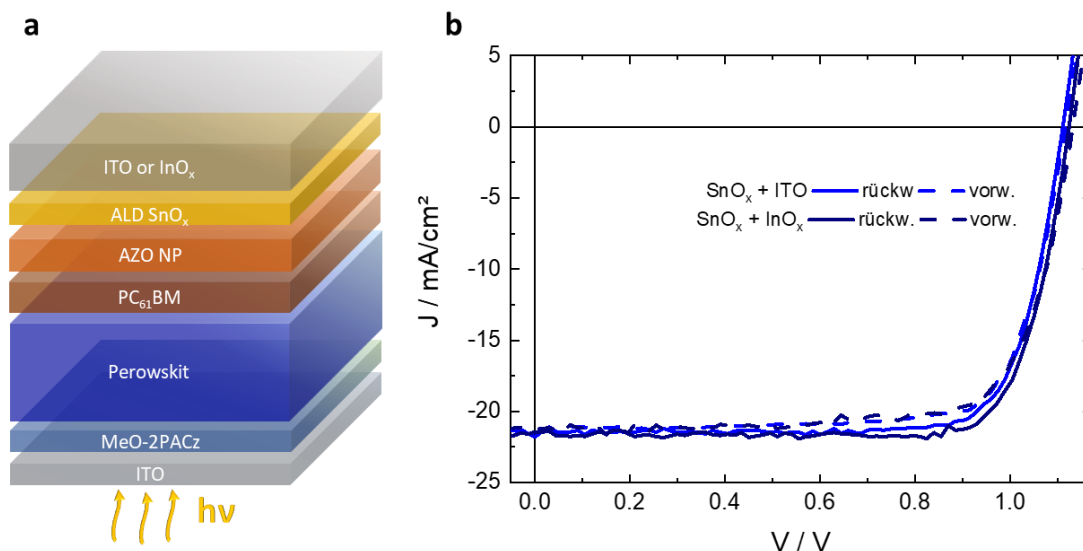


Abbildung 10 a, Stack der semitransparenten Perovskitsolarzelle mit Toplektrode aus ALD- InO_x oder gesputtertem ITO. b, Entsprechende Solarzellenkennlinien gemessen in Vorwärts- ($- \rightarrow +$) und Rückwärtsrichtung ($+ \rightarrow -$).

2.6 LITERATUR

- [Sonst 1] Yang et al. *Minimizing Interfacial Recombination in 1.8 eV Triple-Halide Perovskites for 27.5% Efficient All-Perovskite Tandems*. Adv. Mater. 2024, 36 2307743
- [Sonst 2] Stolterfoht et al. *How To Quantify the Efficiency Potential of Neat Perovskite Films: Perovskite Semiconductors with an Implied Efficiency Exceeding 28%* Adv. Mater. 2020, 32, 2000080
- [Sonst 3] Lee et al. *Thin-film barriers using transparent conducting oxides for organic light-emitting diodes* Journal of the SID, 2009, 9, 739

3 WICHTIGSTE POSITIONEN DES ZAHLENMÄßIGEN NACHWEISES

Die detaillierten Zahlen zu allen Positionen können dem "zahlenmäßigen Nachweis" in der Anlage zu diesem Bericht entnommen werden.

Aufgrund der Reisebeschränkungen während der Corona-Zeit sowie der finanziellen Schwierigkeiten der Projektpartner infolge von Mittelkürzungen fanden die meisten Projekttreffen online statt. Statt der ursprünglich geplanten zwei Projekttreffen und Personalaustausch konnte daher lediglich eine Reise zu einem Projekttreffen in Thailand realisiert werden. Dieses Treffen wurde unmittelbar an eine (überwiegend aus anderen Mitteln finanzierte, aber ebenfalls projektbezogene) Reise nach China angeschlossen. Durch die Kombination beider Reisen konnten sowohl Kosten als auch Emissionen eingespart werden, da eine deutlich kürzere Flugstrecke zurückgelegt wurde. Der Projektbezug der Chinareise ergibt sich aus der Notwendigkeit, bei Perowskit-Organik-Tandemsolarzellen (siehe [MOISTURE 3]) mit hybridem Interconnect nicht nur eine stabile Perowskitzelle, sondern auch eine ebenso stabile organische Solarzelle zu kombinieren (siehe [MOISTURE 4]). Das durch MOISTURE finanzierte Projekttreffen in Thailand zum einen dem wissenschaftlichen Austausch zum Projekt, ermöglichte es zum anderen aber auch, gemeinsam die elektrochemische Barrieremesstechnik zu finalisieren. Dies wiederum bildete die Grundlage für die in Abbildung 4 dargestellten Messungen.

Darüber hinaus wurden vier Konferenzreisen direkt aus MOISTURE finanziert, um die gewonnenen Erkenntnisse der Fachöffentlichkeit zu präsentieren. Neben den im Antrag bereits aufgeführten Konferenzen PSCO und dem MRS Fall Meeting wurde 2022 zusätzlich die Gelegenheit genutzt, die Ergebnisse zu Tandems mit hybridem Interconnect auf der hochkompetitiven „Tandem PV“ in einem Vortrag vorzustellen. Da der große Erfolg der hybriden Barrieretechnologie zum Zeitpunkt der Antragstellung noch nicht absehbar war, war die Teilnahme an der Tandem PV – auf der traditionell die neuesten und innovativsten Entwicklungen im Bereich der Tandem-Solarzellentechnologien präsentiert werden – dort ursprünglich noch nicht eingeplant.

4 ANGEMESSENHEIT UND VERWERTBARKEIT DER GELEISTETEN PROJEKTARBEITEN

Die im Rahmen des MOISTURE-Projekts durchgeführten Arbeiten erwiesen sich als notwendig und angemessen zur Erreichung der angestrebten Ziele. Die Entwicklung und systematische Analyse hybrider Barrieren – bestehend aus Nanopartikelschichten in Kombination mit ALD-Beschichtungen – ermöglichte substantielle Fortschritte bei internen Barrieren in Perowskitsolarzellen.

Durch die gezielte Infiltration der ALD-Schichten in die Poren der Unterlage konnte bereits bei geringen nominellen Schichtdicken eine deutliche Verbesserung der Barriereigenschaften erzielt werden. Dies führte zu einer Materialersparnis beim Einsatz teurer ALD-Präkursoren, ohne die Schutzwirkung zu beeinträchtigen. Der Einsatz und die Erforschung dieser ressourceneffizienten Barrierschichten stellt somit nicht nur einen wissenschaftlichen, sondern auch einen wirtschaftlich-technologischen Fortschritt dar.

Der erfolgreiche Einsatz der entwickelten hybriden Schichten in Perowskit-Einzelzellen sowie in Tandemarchitekturen mit organischen oder weiteren Perowskit-Zellen bestätigt die technologische Relevanz der Arbeiten.

Daher ist eine der entscheidenden Verwertungen der Ergebnisse die Vorbereitung weiterer gemeinsamer Projekte, insbesondere zwischen der Universität Wuppertal und der Chulalongkorn University of Bangkok.

5 FORTSCHRITT AUF DEM GEBIET BEI ANDEREN STELLEN

Obwohl das Forschungsfeld der Perowskitsolarzellen eine hohe Dynamik aufweist, wurden – soweit ersichtlich – außerhalb des MOISTURE-Projekts bislang keine nennenswerten Fortschritte im Bereich hybrider interner Barrieren erzielt. Eine Veröffentlichung aus dem Jahr 2022 (DOI: 10.1002/adma.202202447) beschreibt zwar die Verwendung von AZO-Nanopartikeln als Nukleationsschicht für ALD-Wachstum, bewegt sich jedoch weitgehend auf dem Erkenntnisstand vor Beginn des vorliegenden Projekts und liefert keine substantiellen Beiträge zur gezielten Entwicklung hybrider Barrierschichten. Diese Beobachtung unterstreicht die Alleinstellung der im Rahmen von MOISTURE erzielten Ergebnisse und verdeutlicht zugleich die Notwendigkeit, die begonnene Forschung in einem Folgeprojekt systematisch weiterzuführen. Die Projektpartner verfolgen daher mit Nachdruck das Ziel, die entwickelten Konzepte weiterzuentwickeln und in künftigen Verbundvorhaben auszubauen.

6 PUBLIKATIONEN IM RAHMEN VON MOISTURE (SEIT PROJEKTBEGINN)

Journalartikel:

- [MOISTURE 1] Maschwitz, T. et al. *How Crystallization Additives Govern Perovskite Grain Growth.*, 09 January 2025, **PREPRINT** (Version 1) available at Research Square [<https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-5599622/v1>]
- [MOISTURE 2] Brinkmann, K.O. et al., *The Optical Origin of Near-Unity External Quantum Efficiencies in Perovskite Solar Cells.* **Solar RRL** 2021, 5, 2100371.
- [MOISTURE 3] Brinkmann, K.O. et al., *Perovskite-Organic Tandem Solar Cells with Indium Oxide Interconnect.* **Nature** 2022, 604: 280
- [MOISTURE 4] Brinkmann, K.O. et al., *Perovskite-Organic Tandem Solar Cells.* **Nature Reviews Materials**, 2024, 9, 202
- [MOISTURE 5] Thiesbrummel, J. et al., *Understanding and Minimizing Voc Losses in All-Perovskite Tandem Photovoltaics.* **Adv. Energ. Mater.** 2023, 13, 2202674.

[MOISTURE 6] Thiesbrummel, J. et al., *Ion-induced field screening as a dominant factor in perovskite solar cell operational stability*, **Nature Energy** 2024, 9, 664.

Konferenzbeiträge:

[K_MOISTURE 1] Brinkmann, K.O. et al. *Optical Origin of External Quantum Efficiencies near Unity in Perovskite Solar Cells* best poster awarded at the MRS Fall Meeting, Boston (USA), on-site, EN05.09.16 (2021).

[K_MOISTURE 2] Zimmermann et al. *Indium Oxide Grown by Atomic Layer Deposition as Impermeable Top Electrode in Semi-Transparent Perovskite Solar Cells* (oral) MRS Fall Meeting, Boston (USA), on-site, EQ17.02.02 (2021).

[K_MOISTURE 3] Brinkmann, K.O. et al. *Perovskit-Multi-Junction-Solarzellen – Photovoltaik der nächsten Generation* (oral) Ret.Con (Germany), online (2022).

[K_MOISTURE 4] Brinkmann, K.O. *Towards stable perovskite(-organic) multi junction solar cells* (invited), ISOS '22, Sonderborg (Denmark), on-site (2022).

[K_MOISTURE 5] Brinkmann, K.O. et al. *Perovskite/Organic Tandem Solar Cells reaching 24% - Circumventing Tin Perovskites* (oral) TandemPV International Workshop, Freiburg (Germany), on-site (2022)

[K_MOISTURE 6] Brinkmann, K.O. et al. *Universal Lossless Interconnect for Perovskite-Organic and All-Perovskite Tandem Solar Cells.* (oral) MRS Fall Meeting, Boston (USA), on-site, EN02.09.07 (2022).

[K_MOISTURE 7] Brinkmann, K.O. et al.: *Perovskite-Organic Tandems – The Stable Alternative?* (invited) ACS Fall Meeting, San Francisco (USA), on-site (2023)

[K_MOISTURE 8] Brinkmann, K.O. et al.: *Processing of Perovskite Materials for Optoelectronic Devices* (invited) ECS Fall meeting, Gothenburg (Sweden), on-site, H03-1634 (2023)

[K_MOISTURE 9] Brinkmann, K.O. et al.: *The Stable Alternative – Organic Sub-Cells for Perovskite Tandems* (oral) PSCO2023, Oxford (United Kindom), on-site (2023)

[K_MOISTURE 10] Brinkmann, K.O. et al.: *Rationalizing perovskite processing – from lead complexes to perovskite formation.* (oral), MATSUS24 Spring Meeting, Barcelona (Spain), on-site, 2.1-O2 (2024)

[K_MOISTURE 11] Brinkmann, K.O. et al.: *Perovskite-Organic Tandems vs. Integrated Perovskite-Organic Solar Cells* (poster), ISOS-15, Berlin, on-site (2024)

- [K_MOISTURE 12] Brinkmann , K.O. et al.: *How Crystallization Agents Govern Perovskite Grain Morphology* (oral), ISOS-15, Berlin, on-site (2024)
- [K_MOISTURE 13] Brinkmann , K.O. et al.: *Universal Photostability of Non-Fullerene Organic Solar Cells in Tandem Cells* (oral), MRS Fall Meeting, Boston (USA), EN07.11.02 (2024)
- [K_MOISTURE 14] Brinkmann , K.O. *Dispelling a Myth: The Impact of Crystallization Additives on Grain Growth Beyond Nucleation Theory* (invited), NATO conference on advanced functional materials for next generation thin film photovoltaics, Samarkand (Usbekistan), on-site (2024)