

Nico Leupold

**Aerosolbasierte Kaltabscheidung
von Halogenidperowskiten:
vom Pulver zur Solarzelle**

Aerosolbasierte Kaltabscheidung von Halogenidperowskiten: vom Pulver zur Solarzelle

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften

der Universität Bayreuth

zur Erlangung der Würde eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

von

Nico Leupold, M.Sc.

aus

Münchberg

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Ralf Moos

Zweitgutachter: Prof. Dr. Anna Köhler

Tag der mündlichen Prüfung: 07.02.2024

Lehrstuhl für Funktionsmaterialien

Universität Bayreuth

2024

Bayreuther Beiträge zu Materialien und Prozessen

Band 22

Nico Leupold

**Aerosolbasierte Kaltabscheidung von
Halogenidperowskiten: vom Pulver zur Solarzelle**

Shaker Verlag
Düren 2024

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Zugl.: Bayreuth, Univ., Diss., 2024

Copyright Shaker Verlag 2024

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-9480-0

ISSN 1866-5047

Shaker Verlag GmbH • Am Langen Graben 15a • 52353 Düren

Telefon: 02421 / 99 0 11 - 0 • Telefax: 02421 / 99 0 11 - 9

Internet: www.shaker.de • E-Mail: info@shaker.de

Vorwort der Herausgeber

In den letzten zehn Jahren haben sich Halogenidperowskite als Lichtabsorber in Solarzellen bemerkenswert entwickelt. Ein typischer Vertreter dieser Materialklasse ist Methylammonium-Bleiiodid (MAPbI_3). Wirkungsgrade von bis zu 26 % und eine Stabilität von mehreren tausend Stunden lassen für Perowskit-Solarzellen eine Kommerzialisierung möglich erscheinen. Für hohe Wirkungsgrade sind jedoch hochwertige Schichten erforderlich. Derzeit werden die meisten Halogenidperowskit-Schichten entweder durch lösungsmittelbasierte Verfahren oder durch Aufdampfen hergestellt. In beiden Verfahren sind aber die Perowskit-Synthese und die Filmbildung inhärent miteinander gekoppelt, wodurch die Morphologie und die optoelektronische Funktionalität von Perowskit-Filmen empfindlich gegenüber den genauen Verarbeitungsbedingungen wird. Ein weiterer Nachteil der lösungsmittelbasierten Verfahren ist der Bedarf an häufig toxischen Lösungsmitteln.

In den letzten Jahren hat das Verfahren der Pulveraerosoldepositions- (PAD) große Aufmerksamkeit erlangt. Es erlaubt, dichte keramische Schichten auf fast beliebige Substratmaterialien aufzubringen. Die Abscheidung erfolgt direkt aus dem Pulver. Es handelt sich dabei um ein kaltes Verfahren, bei dem weder Trägergas noch Pulver oder Substrat beheizt werden müssen. Die funktionellen Materialeigenschaften der erzeugten Schicht sind dabei prinzipiell ähnlich dem Ausgangsmaterial.

Übergeordnetes Ziel der Arbeit war es zu untersuchen, ob mit Hilfe der PAD Halogenidperowskit-Schichten dargestellt werden können, aus denen Solarzellen gebaut werden können. Hierzu wurde eine neuartige mechanochemische Raumtemperatur-Pulversynthese für Halogenidperowskite erarbeitet und die PAD zur Abscheidung lediglich μm -dicker Schichten aus Halogenidperowskiten weiterentwickelt. Die damit hergestellten Schichten wurden in einem extra dafür entwickelten Aufbau vermessen, so dass ein defektchemisches Modell für den Halogenidperowskiten MAPbI_3 , der oft als Modellsubstanz angesehen wird, aufgestellt werden konnte. Aus diesen Schichten wurden auch erstmals Solarzellen mit Hilfe der Pulveraerosoldepositions- (PAD) Methode erzeugt.

Bayreuth im Februar 2024

Prof. Dr.-Ing. Ralf Moos, Prof. Dr.-Ing. Gerhard Fischerauer

Zusammenfassung

Solarzellen auf der Basis von Halogenidperowskiten sind womöglich die derzeit vielversprechendste Alternative zu Siliziumsolarzellen. Bisher etablierte Methoden zur Herstellung der Perowskitschichten eignen sich zwar hervorragend für den Einsatz im Labor, sind aber nur schwer großtechnisch umsetzbar. Zudem ist die Materialsynthese mit der Schichtbildung gekoppelt, was die Kontrolle erschwert und eine getrennte Optimierung unmöglich macht. Die aerosolbasierte Kaltabscheidung hingegen ermöglicht die lösungsmittelfreie Herstellung dichter keramischer Schichten direkt aus Pulver bei Raumtemperatur und ist für die industrielle Umsetzung geeignet. Das übergeordnete Ziel der vorliegenden Arbeit war es daher herauszufinden, wie mit Hilfe der aerosolbasierten Kaltabscheidung Halogenidperowskit-Schichten hergestellt werden können, die für den Einsatz in Solarzellen geeignet sind.

Zur Synthese der benötigten Halogenidperowskitpulver wurde ein mechanochemischer Ansatz mit einer Planetenkugelmühle gewählt. Die so synthetisierten Perowskit-Pulver wiesen sowohl die typischen elektrischen und optischen Eigenschaften als auch die gewünschte Partikelgröße auf, allerdings waren sie in hohem Maße agglomeriert. In inerter Atmosphäre waren die Pulver langzeitstabil und an Luft ausreichend thermisch beständig. Die Vielseitigkeit der mechanochemischen Synthese zeigte sich anhand einer Reihe weiterer Untersuchungen. So konnte unvollständig synthetisiertes Perowskitpulver oder degradiertes Pulver wieder regeneriert, die Partikelgröße durch Variation der Mahldauer variiert und Pulver passiviert werden. Die Partikelgröße der Edukte erwies sich als wichtiger Parameter für die Reproduzierbarkeit der mechanochemischen Synthese, wobei die Versuche zugleich das Verständnis über den Synthesemechanismus erweiterten.

Für die aerosolbasierte Kaltabscheidung der mechanochemisch synthetisierten Pulver wurden aufgrund der negativen Auswirkungen der Agglomerate im Pulver Versuche zur Modifikation der Aerosolherstellung durchgeführt. Durch die Reduktion der Aerosolkonzentration, den Einsatz einer Venturidüse und der Verwendung eines Trägheitsabscheiders konnten so dichte, kompakte Schichten mit einer Schichtdicke im Bereich von 1 μm hergestellt werden, wie sie für den Einsatz in Solarzellen notwendig sind. Bezüglich der optischen Eigenschaften, der Haftfestigkeit und der Phasenreinheit erwiesen sich die Schichten als geeignet für optoelektronische Bauteile.

Ein ausführlicher Abschnitt der vorliegenden Arbeit behandelt die zuverlässige und reproduzierbare Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit von kaltabgeschiedenen MAPbI₃-Schichten. Unmittelbar nach dem Einbau der Proben in eine trockene Atmosphäre zeigte sich eine starke zeitliche Drift der gemessenen Impedanzspektren, die auf eingelagerten Sauerstoff und/oder Wasser zurückzuführen war, die langsam aus den Schichten diffundierten. Vor der Vermessung der Proben mussten die eingelagerten Stoffe daher bei erhöhten Temperaturen entfernt werden, wobei zugleich Kornwachstum und eine Orientierung der Schichten erfolgten. Somit konnte die elektrische Leitfähigkeit einer kaltabgeschiedenen MAPbI₃-Schicht als Funktion der Temperatur bestimmt werden. Die daraus ermittelte Aktivierungsenergie deutete stark auf einen überwiegenden ionischen Anteil an der elektrischen Leitfähigkeit hin.

Die Erkenntnisse aus der Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit bildeten die Basis für defektchemische Untersuchungen an kaltabgeschiedenen MAPbI₃-Schichten. Hierfür wurde zunächst ein Aufbau entwickelt, mit dem der Iodpartialdruck über einen weiten Bereich eingestellt und zeitgleich die elektrische Leitfähigkeit der kaltabgeschiedenen MAPbI₃-Schicht bestimmt werden konnte. Die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit vom Iodpartialdruck konnte mit Hilfe eines ersten defektchemischen Modells erklärt werden, wonach Iodleerstellen einen wichtigen Anteil an der ionischen Leitfähigkeit hatten. Mit dem entwickelten Versuchsaufbau und den ersten gezeigten Versuchen wurde somit der Grundstein für tiefere defektchemische Untersuchungen gelegt.

Zuletzt wurde der Einsatz der kaltabgeschiedenen MAPbI₃-Schichten als Absorbermaterial in Solarzellen demonstriert. Anhand von Stromdichte-Spannungs-Kennlinien wurde die Leistungsfähigkeit der Solarzellen beurteilt. Bei der Rückwärtsmessung ergab sich ein mittlerer Wirkungsgrad von $(3,5 \pm 1,8) \%$ mit einem maximalen Wirkungsgrad von 6,6 %, wobei vergleichbare Solarzellen in der Literatur einen Wirkungsgrad im Bereich von 15 % zeigen. Bei der Vorwärtsmessung zeigte sich eine starke Hysterese, so dass der Wirkungsgrad deutlich geringer ausfiel. Es wurden mehrere mögliche Ursachen für den geringen Wirkungsgrad der Solarzellen mit kaltabgeschiedener MAPbI₃-Schicht diskutiert. Mögliche Ursachen sind die Oberflächenrauheit, noch nicht optimale Schichtdicken sowie eine Veränderung der Eigenschaften der Elektronentransportschicht durch den Aufprall der Partikel. Die starke Hysterese zwischen Rückwärts- und Vorwärtsmessung war ein klares Zeichen für Ionenmigration in den Schichten.

Insgesamt beinhaltet diese Arbeit damit Beiträge sowohl zum technischen Fortschritt als auch zum besseren Verständnis nicht nur der aerosolbasierten Kaltabscheidung, sondern auch der mechanochemischen Synthese und der Defektchemie der Halogenidperowskite. Als besonders hervorzuhebendes Ergebnis entstanden die ersten Perowskitsolarzellen mit kaltabgeschiedener Absorberschicht.

Summary

Halide perovskite solar cells are the most promising alternative to silicon solar cells. Established methods for the production of the required perovskite films are well suited for the laboratory, but are difficult to scale up. Furthermore, the material synthesis and the film formation are inevitably coupled, which makes process control difficult and separate optimization of the two processes impossible. The powder aerosol deposition method, however, allows to deposit dense ceramic films directly from a powder at room temperature without the use of solvents and is suitable for industrial production. Therefore, the main objective of this thesis was to investigate how halide perovskite films suitable for solar cells can be produced using the powder aerosol deposition method.

A mechanochemical approach using a planetary ball mill was chosen to synthesize the halide perovskite powders. The synthesized halide perovskite powders had both the typical electrical and optical properties and the desired particle size, but they were highly agglomerated. In an inert atmosphere, the powders were long-term stable and sufficiently thermally stable in air. Further investigations revealed the high versatility of the mechanochemical synthesis. Hence, it was possible to regenerate incompletely synthesized or degraded perovskite powders, to vary the particle size by changing the grinding time, and to passivate the powders. The particle size of the educts proved to be an important parameter for the reproducibility of the mechanochemical synthesis, whereby the experiments also expanded the understanding of the synthesis mechanism.

Regarding the powder aerosol deposition of the mechanochemically synthesized powders, experiments were carried out to modify the aerosol generation. This was necessary due to the agglomerate formation in the powder. As a result, compact films with a thickness in the range of 1 μm , as required for solar cells, could be deposited by reducing the aerosol concentration, by using an ejector and by employing an inertial separator. The films were found to be suitable for optoelectronic devices in terms of optical properties, adhesion strength, and phase purity.

A detailed section of the present work deals with the reliable and reproducible determination of the electrical conductivity of MAPbI_3 films prepared by the powder aerosol deposition method. Immediately after mounting the samples in a dry atmosphere, a strong temporal drift of the measured impedance spectra was observed, which was

attributed to intercalated oxygen and/or water slowly diffusing out of the MAPbI₃ films. Therefore, prior to measuring the samples, the intercalated species had to be removed at elevated temperatures. At the same time, also grain growth and orientation of the films occurred. Finally, the electrical conductivity of a MAPbI₃ film was precisely determined as a function of temperature. The resulting activation energy strongly indicated a predominant ionic contribution to the electrical conductivity.

The insights gained from the determination of the electrical conductivity were the basis for defect chemical investigations on the MAPbI₃ films prepared by powder aerosol deposition method. For this purpose, a setup was developed to adjust the iodine partial pressure over a wide range while simultaneously determining the electrical conductivity of the MAPbI₃ film. The dependence of the electrical conductivity on the iodine partial pressure could be explained by a first defect chemical model where iodine vacancies contribute largely to the ionic conductivity. Thus, the development of the experimental setup and the first experiments laid the foundation for more in-depth defect chemical studies.

Finally, the application of the MAPbI₃ films produced via powder aerosol deposition method as an absorber layer in solar cells was demonstrated. The performance of the solar cells was evaluated based on current density-voltage characteristics. The backward measurement showed an average efficiency of $(3.5 \pm 1.8) \%$ with a maximum efficiency of 6.6 %, while comparable solar cells in the literature show an efficiency in the range of 15 %. The forward measurement showed strong hysteresis, resulting in a significantly lower efficiency. Several possible causes for the low efficiency of solar cells with MAPbI₃ films produced by powder aerosol deposition method have been discussed. Possible causes include the surface roughness, the yet not optimal film thicknesses, and a change in the properties of the electron transport layer due to particle impact. The strong hysteresis between backward and forward measurements was a clear sign of ion migration in the films.

Overall, this work contributes to both technical progress and a better understanding not only of the powder aerosol deposition method, but also of the mechanochemical synthesis and defect chemistry of halide perovskites. As a particularly noteworthy result, the first perovskite solar cells with an absorber layer prepared by the powder aerosol deposition method have been obtained.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	i
Summary	iii
Inhaltsverzeichnis	v
1 Einleitung	1
2 Grundlagen	5
2.1 Halogenidperowskite als Halbleitermaterial	5
2.1.1 Zusammensetzung, Kristall- und Bandstruktur	5
2.1.2 Eigenschaften und Anwendungsbereiche	7
2.1.3 Perowskitsolarzellen	8
2.1.4 Halogenidperowskit-Schichten für den Einsatz in Solarzellen	11
2.1.5 Synthese von Halogenidperowskitpulvern	14
2.2 Aerosolbasierte Kaltabscheidung	17
2.2.1 Anlagenaufbau	18
2.2.2 Abscheidemechanismus	19
2.2.3 Aerosolbasierte Kaltabscheidung von Halogenidperowskiten	20
3 Zielsetzung und Aufbau der Arbeit	23
4 Charakterisierungsmethoden für Pulver und Beschichtungen	25
4.1 Profilometrie und 3D-Laser-Scanning-Mikroskopie	25
4.2 Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenspektroskopie	26
4.3 Röntgendiffraktometrie	26
4.4 Kernspinresonanzspektroskopie und Kernquadrupolresonanz-Spektroskopie	27
4.5 Absorption	28
4.6 Photolumineszenz	29
4.7 Impedanzspektroskopie	32
5 Mechanochemische Synthese von Halogenidperowskitpulvern	35
5.1 Mechanochemische Synthese	35
5.2 Eigenschaften von mechanochemisch synthetisiertem Perowskitpulver	36
5.2.1 Mikrostruktur, elektrische und optische Eigenschaften	37
5.2.2 Stabilität von MAPbI ₃ -Pulver	41

5.3 Vielseitigkeit der mechanochemischen Synthese von Halogenidperowskiten	43
5.3.1 Beeinflussung der Pulvermorphologie durch Variation der Mahldauer	43
5.3.2 Regeneration von nichtphasenreinem Pulver	44
5.3.3 Passivierung von Halogenidperowskitpulvern	46
5.4 Einfluss der Eduktpartikelgröße auf die Pulvereigenschaften	49
6 Aerosolbasierte Kaltabscheidung von mechanochemisch synthetisiertem MAPbI₃	59
6.1 Anlage zur aerosolbasierten Kaltabscheidung und Abscheideparameter	60
6.2 Apparative Anpassungen der Aerosolherzeugung	63
6.3 Charakterisierung von kaltabgeschiedenen MAPbI ₃ -Schichten	69
6.4 Entwicklung einer Strategie zur verlässlichen Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit kaltabgeschiedener MAPbI ₃ -Schichten	72
6.4.1 Probenpräparation und Versuchsaufbau	73
6.4.2 Drift der Impedanzspektren	76
6.4.3 Auswirkung der Wärmebehandlung auf die Morphologie	82
6.4.4 Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit	86
7 Defektchemische Untersuchungen an PAD-Schichten	91
7.1 Aufbau zum Einstellen eines definierten Iodpartialdrucks	92
7.2 Validierung des Iodpartialdruckaufbaus	95
7.3 Einfluss des Iodpartialdrucks auf die elektrische Leitfähigkeit	97
7.4 Defektchemische Modellbildung	98
8 Perowskitsolarzellen mit kaltabgeschiedener Absorberschicht	107
8.1 Aufbau und Herstellung der Solarzellen	107
8.2 Kennwerte der Solarzellen	110
8.3 Verbesserungspotentiale	113
9 Fazit und Ausblick	117
Anhang	123
A Einwaagen und Mahlparameter für die mechanochemische Synthese	123
B Zusätzliche Abbildungen	125
C MAI-Synthese	129
Abkürzungen und Symbole	131
Urheberrechtshinweise	135
Literaturverzeichnis	137
Verzeichnis eigener Publikationen	161
Danksagung	167