

Optische und elektrische Charakterisierung von Perowskiten

R. Ebner¹, G. Újvári¹, A. Mittal¹, M. Hadjipanayi², V. Paraskeva², G. E. Georghiou²,
A. Hadipour³, A. Aguirre³, T. Aeronouts³

¹AIT Austrian Institute of Technology, Center for Energy, Wien, Österreich,
rita.ebner@ait.ac.at, www.ait.ac.at

²University of Cyprus, Nicosia, Zypern, www.foss.ucy.ac.cy

³imec, imo-imomec, Thor Park, Genk, Belgien, www.imec.be

1. Einleitung

Mit ihren außergewöhnlichen optoelektronischen Eigenschaften, die mit kostengünstigen und großtechnischen Herstellungsmethoden kompatibel sind, sind organisch-anorganische Hybrid-Metallhalogenid-Perowskite bereit, die nächste Generation der Photovoltaik zu revolutionieren. Der sprunghafte Anstieg der Energieumwandlungseffizienz (PCE), der durch Bleihalogenid-Perowskite ermöglicht wird, ist beispiellos: Die PCEs stiegen von 3,8% in der ersten Studie auf einen derzeit zertifizierten Wert von 25,5% in „Single-Junction“ und 29,52% in Perowskit-Silizium Tandemzellen an [1-3].

Die größte Herausforderung für die erfolgreiche Kommerzialisierung von Perowskit-Solarzellen besteht darin, eine hohe Stabilität auf Modulebene zu erreichen. Die im Handel erhältlichen Solarmodule werden einer Reihe von Charakterisierungsverfahren unterzogen, um ihre Eigenschaften zu analysieren und ihre Qualität zu gewährleisten. Diese Verfahren lassen sich jedoch nicht einfach auf Perowskit-Solarmodule (PSM) anwenden. Daher werden fortschrittlichere Charakterisierungsverfahren benötigt, um die Degradationsmechanismen in PSM zu verstehen.

In der folgenden Arbeit werden optische und elektrische Charakterisierungsmethoden eingesetzt, um die Degradation von Perowskit-Minimodulen zu verstehen.

2. Ziele

Optische Techniken, wie Elektrolumineszenz (EL), Photolumineszenz (PL) und Dark-Lock-In-Thermografie (DLIT) sind zerstörungsfreie Messverfahren und liefern hochauflösende Bilder, die eine zweidimensionale Verteilung der charakteristischen Merkmale von PV-Zellen zeigen und die Untersuchung von Rissen, Defekten, Shunts und Stapelfehlern in den Zellen ermöglichen [4]. Darüber hinaus können elektrische Messungen, wie Strom-Spannungs-Charakterisierung (IV) und externe Quanteneffizienz (EQE) Informationen über die Leistungsabgabe und andere Geräteparameter liefern, die zur Identifizierung möglicher Degradationen genutzt werden können.

3. Experimente

Es wurde eine aktive A-Doppelkation-Doppelhalogenid-Perowskit-Aktivschicht mit der Zusammensetzung $\text{Cs}_{0.18}\text{FA}_{0.82}\text{PbI}_{2.82}\text{Br}_{0.18}$ verwendet (siehe Abb.1 Struktur Subzelle und Abb.2 Querschnitt des Minimoduls). Um großflächigere Samples herzustellen, wurden so genannte Minimodule durch Laserritzen erzeugt, bestehend aus 7 in Reihe geschalteten Subzellen. Um das Eindringen von Metallpartikeln aus der Top-Elektrode in die Perowskit-Schicht zu verhindern, wurde ITO verwendet. ITO wurde auch als Top-Elektrode gewählt, um semi-transparente Module zu erhalten. Der Modulstapel war wie folgt:

Glas/ITO/Lochtransportschicht/560nm 2K-Perowskit mit einer Bandlücke von 1,6 eV/Elektronentransportschicht/ITO/Glas. Abb.3 zeigt zwei Bilder der Vorder- und Rückseite eines Perowskit-Minimoduls (Größe: 3cm x 3cm). Die sieben Subzellen des Perowskit-Minimoduls wurden durch Anwendung von DLIT-, EL- und PL-Methoden sowie IV- und EQE-Messungen charakterisiert.

Vier Perowskit-Minimodule (S9, S10, S11 und S12) wurden Indoor bei Raumtemperatur gelagert und von Juli 2021 bis Dezember 2022 hinweg monatlich gemessen mittels DLIT-, EL- und PL-Methoden sowie IV- und EQE-Messungen. Unter Punkt 4. sind die IV-, EL- und EQE-Ergebnisse der Minimodule dargestellt.

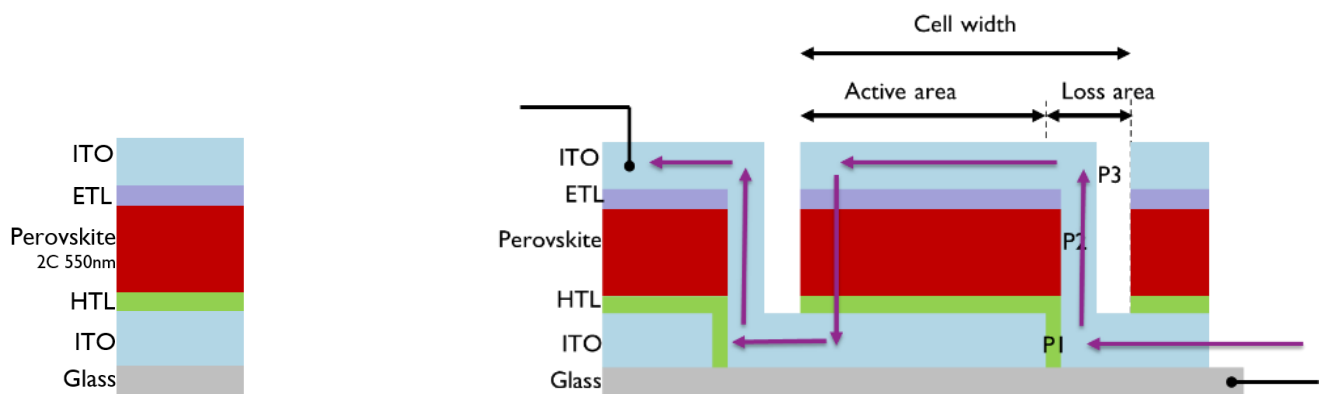


Abb.1: PIN-Struktur Subzelle

Abb.2: Querschnitt des Minimoduls.

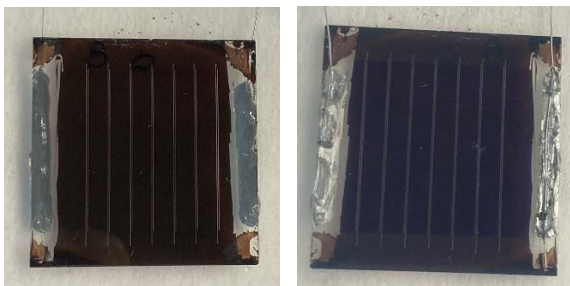


Abb.3 Perowskit-Minimodul: Vorderseite (links), Rückseite (rechts).

4. Ergebnisse

4.1 Mini Modul „S9“

Abb.4 zeigt die EL-Aufnahmen des Minimoduls "S9"(Vorderseite und Rückseite). Es sind alle Zellen aktiv. Die IV-Messergebnisse des Minimoduls "S9" sind in Tabelle 1 aufgeführt. Die EQE-Messergebnisse sind in Abb.5 dargestellt.

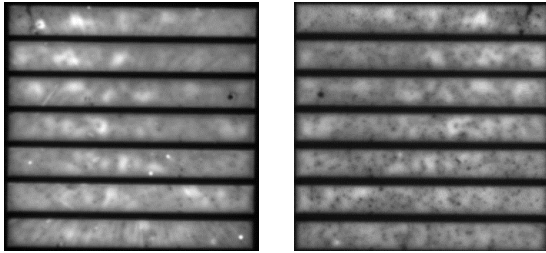


Abb.4 EL Perowskit-Minimodul "S9": Vorderseite (links) und Rückseite (rechts)

Tabelle 1: IV-Messergebnisse, Perowskit-Minimodul "S9"

Minimodul	I_{SC} [mA]	V_{OC} [V]	FF [%]	P_{MPP} [mW]	J_{sc} [mA/cm ²]
	10,26	7,789	42,91	34,29	13,10

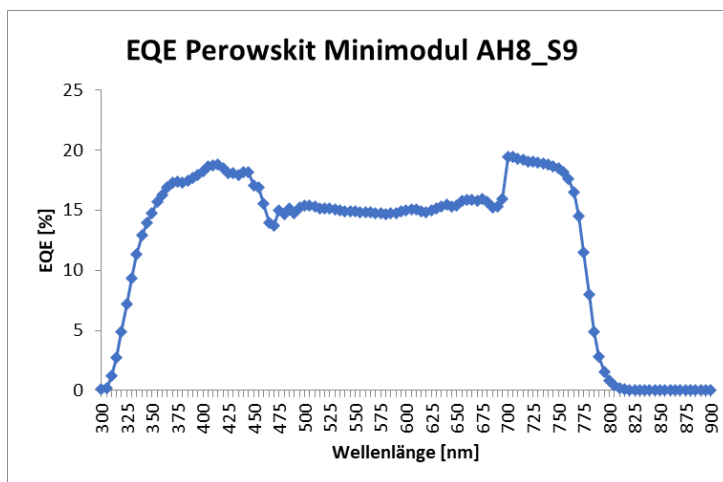


Abb.5 EQE Perowskit-Minimodul "S9"

4.2 Mini Modul "S10"

Abb.6 zeigt die EL-Aufnahmen des Minimoduls "S10 mit zwei inaktiven Zellen. Die IV-Messergebnisse des Minimoduls "S10" sind in Tabelle 2 aufgeführt. Die EQE-Messergebnisse sind in Abb.7 dargestellt.

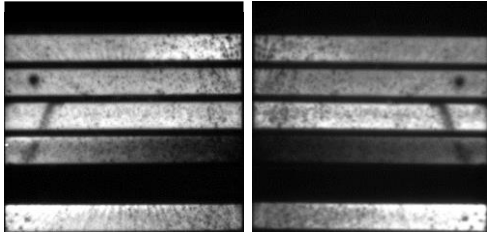


Abb.6 EL Perowskit-Minimodul "S10": Vorderseite (links) und Rückseite (rechts)

Tabelle 2: IV-Messergebnisse, Perowskit-Minimodul "S10"

Minimodul	I _{sc} [mA]	V _{oc} [V]	FF [%]	P _{MPP} [mW]	J _{sc} [mA/cm ²]
	10,56	6,106	39,70	25,59	13,48

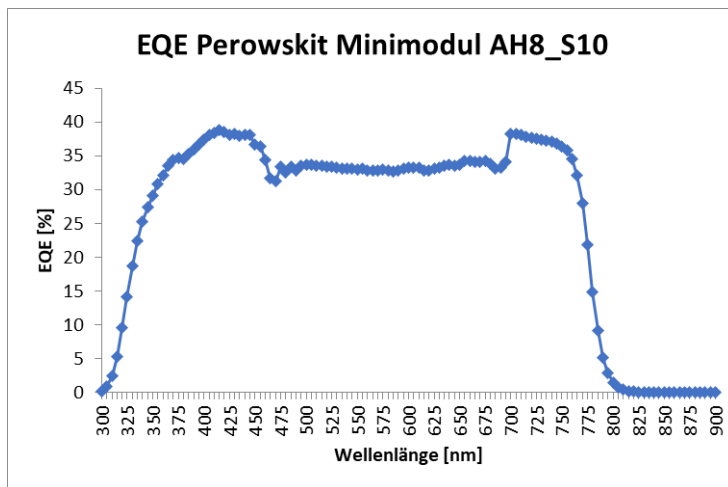


Abb.7 EQE Perowskit-Minimodul "S10"

DLIT-Messungen:

Bei den Mini-Modulen wurden auch DLIT-Messungen durchgeführt. Es hat sich aber in kürzester Zeit herausgestellt, dass diese Messungen eine große Belastung für die Module darstellen und es teilweise zu Degradationen kam oder unterbrochene Kontakte sogar wieder hergestellt wurden.

Bei dem Mini-Module "S10" ist im EL-Bild (siehe Abb.8) deutlich zu sehen, dass nach durchgeführter DLIT-Messung (Okt. 2021) ein unterbrochener Kontakt wieder hergestellt wurde und es statt zwei, nur mehr eine inaktive Subzelle gab.

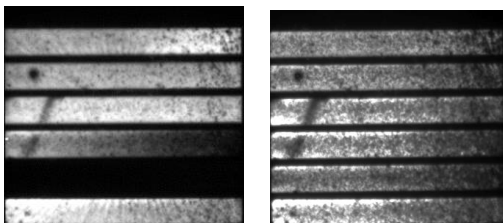


Abb.8 EL Perowskit-Minimodul "S10", vor (links) und nach (rechts) DLIT-Messung

Die IV-Messergebnisse zeigten ebenfalls einen deutlichen Anstieg der Leistung nach der durchgeführten DLIT-Messung (siehe Tabelle 3).

Tabelle 3: IV-Messergebnisse vor und nach DLIT, Perowskit-Minimodul „S10“

Minimodul	I_{SC} [mA]	V_{OC} [V]	FF [%]	P_{MPP} [mW]	J_{SC} [mA/cm ²]
S10	10,56	6,106	39,70	25,59	13,48
S10 DLIT	10,39	6,756	39,81	27,94	13,27

Ab Nov. 2021 kam es wieder zu einem Leistungsabfall und Rückkehr zum Anfangswert. Nur die Leerlaufspannung (V_{oc}) blieb konstant höher (siehe Tabelle 4).

Tabelle 4: IV-Messergebnisse vor und nach DLIT, Perowskit-Minimodul „S10“

Minimodul	I_{SC} [mA]	V_{OC} [V]	FF [%]	P_{MPP} [mW]	J_{SC} [mA/cm ²]
S10 (Anfangswert)	10,56	6,106	39,70	25,59	13,48
S10 DLIT Okt. 21)	10,39	6,756	39,81	27,94	13,27
S10 (Nov. 21)	10,48	6,748	38,18	26,99	13,38
S10 (Dez. 21)	10,41	6,737	37,31	26,18	13,30
S10 (Jän. 22)	10,43	6,764	36,95	25,78	13,17

4.3 Mini Modul „S11“

Abb.9 zeigt die EL-Aufnahmen des Minimoduls "S11" mit drei inaktiven Zellen. Die IV-Messergebnisse des Minimoduls "S11" sind in Tabelle 5 aufgeführt. Die EQE-Messergebnisse sind in Abb.10 dargestellt.

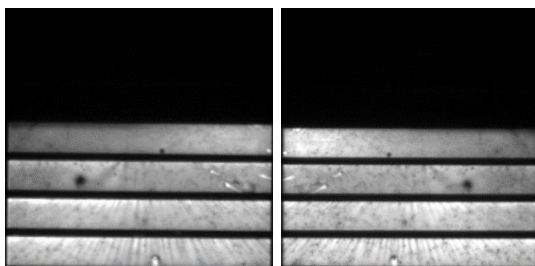


Abb.9 EL Perowskit-Minimodul "S11": Vorderseite (links) und Rückseite (rechts)

Tabelle 5: IV-Messergebnisse, Perowskit-Minimodul „S11“

Minimodul	I_{SC} [mA]	V_{OC} [V]	FF [%]	P_{MPP} [mW]	J_{SC} [mA/cm ²]
S11	10,37	5,260	37,60	20,50	13,24

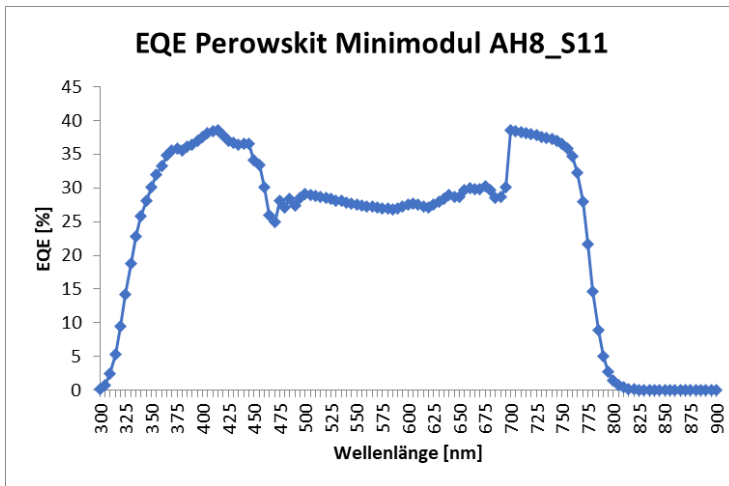


Abb.10 EQE Perowskit-Minimodul "S11"

Bei dem Minimodul „S11“ wurden im März einige optische Messungen bei einem Projektpartner durchgeführt. Nach der Rückkehr des Minimoduls wurde ebenfalls ein Leistungsanstieg ermittelt, der immer noch vorhanden ist (siehe Abb.11).

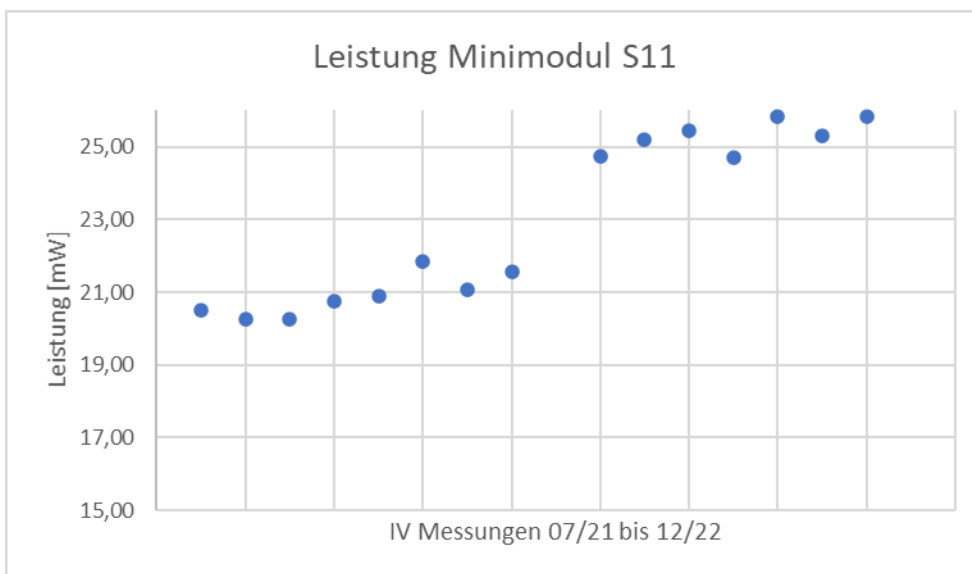


Abb.11 Leistungsmessung, Minimodul "S11"

4.4 Mini Modul "S12"

Abb.12 zeigt die EL-Aufnahmen des Minimoduls "S12" mit zwei inaktiven Zellen. Die IV-Messergebnisse des Minimoduls "S12" sind in Tabelle 6 aufgeführt. Die EQE-Messergebnisse sind in Abb.13 dargestellt.

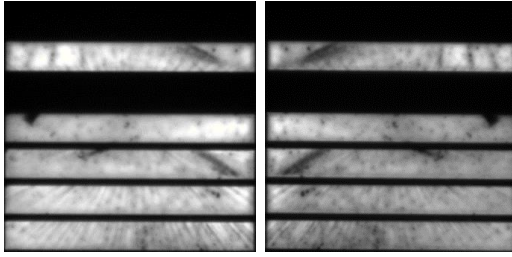


Abb.12 EL Perowskit-Minimodul "S12": Vorderseite (links) und Rückseite (rechts)

Tabelle 6: IV-Messergebnisse, Perowskit-Minimodul "S12"

Minimodul	I_{sc} [A]	V_{oc} [V]	FF [%]	P_{MPP} [W]	J_{sc} [mA/cm ²]
S12	10,44	6,993	40,60	29,64	13,33

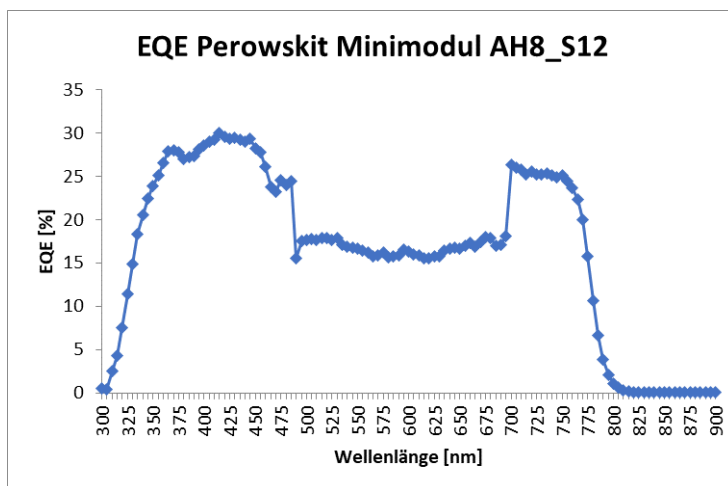


Abb.13 EQE Perowskit-Minimodul "S12"

4.5 Alterungsverhalten der Perowskit-Minimodule S9, S10, S11 und S12

Bei den Perowskit-Minimodulen wurden von Juli 2021 bis Dezember 2022 regelmäßig IV-Messungen sowie EL-Messungen durchgeführt, um das Alterungsverhalten der Minimodule zu ermitteln. Die Module wurden zwischen den Messungen im Dunkeln gelagert.

Wie in der Abb.14 ersichtlich, verhalten sich die Minimodule über diesen Zeitraum relativ stabil.

Nur nach bestimmten Messungen (z.B. DLIT, Raman) kommt es manchmal zu einer deutlichen Leistungserhöhung oder einem Leistungsabfall, teilweise reversibel und auch irreversibel.

Bei dem Minimodul „S10“ war im Oktober 2021, nach einer durchgeführten DLIT-Messung, ein deutlicher Leistungsanstieg erkennbar. Es kam aber bereits ab

November 2021 wieder zu einem Leistungsabfall und im Jänner 2022 zu einer Rückkehr zum Anfangswert. Im April 2022 führte ein Projektpartner wieder optische Messungen am Minimodul „S10“ durch. Nach Messung des Moduls „S10“ im September 2022, war das Modul komplett degradiert.

Bei dem Minimodul „S12“ wurde im Februar 2022 eine deutliche Leistungserhöhung gemessen. Es kam aber bereits im März 2022 wieder zu einem Leistungsrückgang. Der Grund für den Anstieg im Februar 2022 und dem Rückgang im März 2022 ist unklar. Seit März 2022 ist bei dem Minimodul „S12“ ein leichter Leistungsabfall erkennbar.

Bei dem Minimodul „S11“ kam es nach einigen Messungen zu einem sprunghaften Anstieg, der immer noch vorhanden ist.

Die Leistung von dem Minimodul „S9“ schwankt seit April 2022.

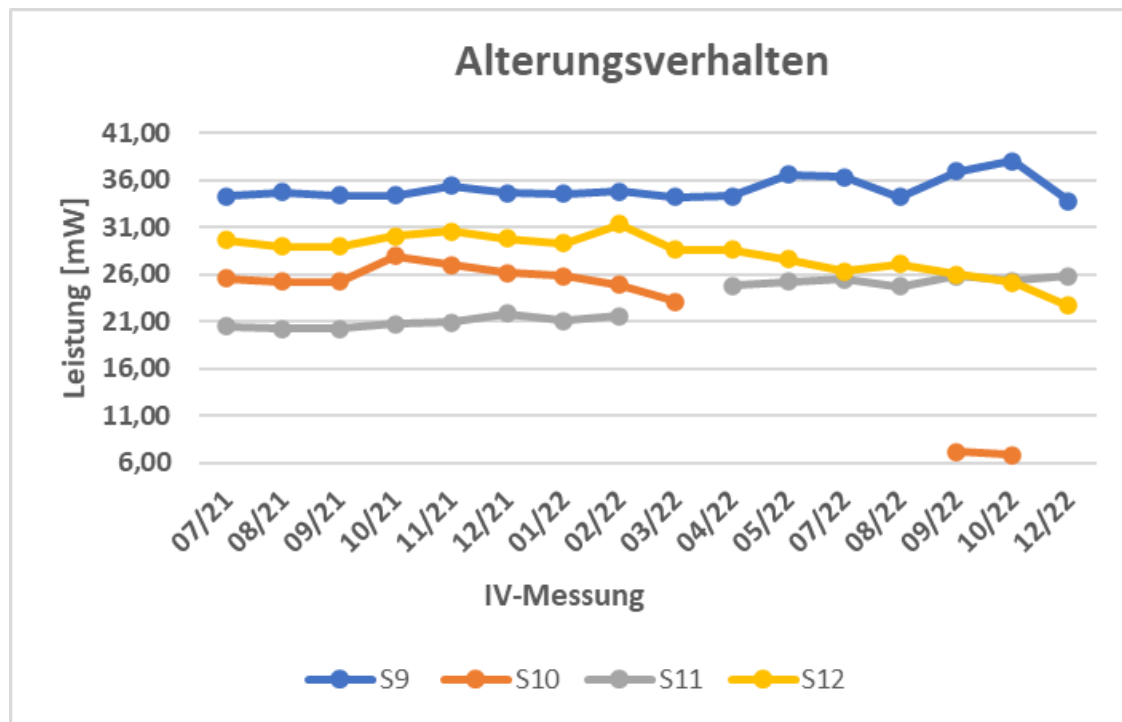


Abb.14 Alterungsverhalten der Perowskit-Minimodule

5. Zusammenfassung und Ausblick

Erste Defekte und Shunts wurden durch EL-, PL- und DLIT-Messungen identifiziert. Zu beachten ist, dass manche Messungen (DLIT, Raman) zu einem Leistungsanstieg bzw. -rückgang geführt haben, teils reversibel aber auch irreversibel.

Die EQE-Messung ergab noch niedrigere Werte für die Perowskit-Minimodule als bei vorangegangenen Perowskit-Zell-Messungen (z.B. ca. 90%, Zellgröße: 0,13cm² siehe Abb.15).

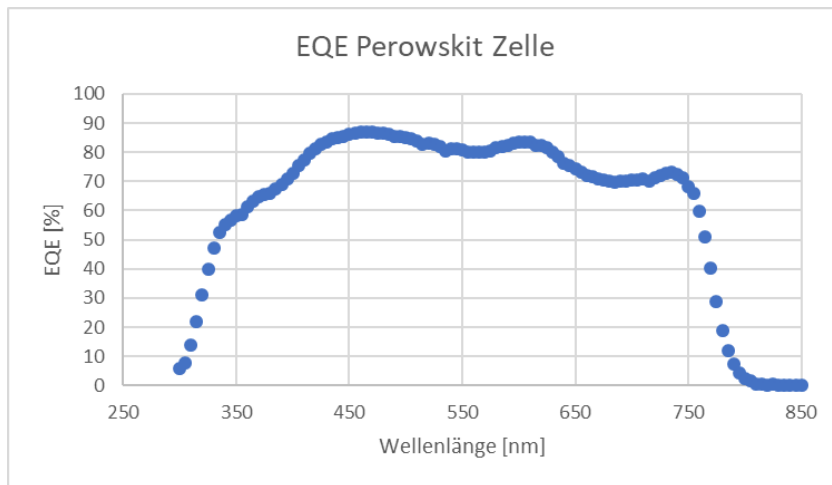


Abb.15 EQE Perowskit-Zelle

Weitere Indoor- und Outdoor-Tests von unterschiedlich strukturierten Perowskit-Proben und auch Perowskit-Tandemzellen müssen durchgeführt werden, um weitere Defekte zu identifizieren und damit die Perowskit-Zell- und Modulstruktur verbessern zu können. Das Alterungsverhalten der Perowskit-Minimodule (bisher von Juli 2021 bis Dezember 2022) wird ebenfalls weiter analysiert.

Referenzen:

- [1] Antonio Urbina 2020 J. Phys. Energy 2 022001
- [2] "Oxford PV retakes tandem cell efficiency record", <https://www.pv-magazine.com/2020/12/21/oxford-pv-retakes-tandem-cell-efficiency-record/>
- [3] Enzheng Shi et al., "Two-dimensional halide perovskite lateral epitaxial heterostructures", *Nature*, 2020; 580 (7805): 614
- [4] R. Ebner et al., "Non-destructive techniques for quality control of PV modules", 39th Annual Conference of the IEEE Industrial Electronics Society, 2013

Danksagung:

Diese Arbeit wurde durch den Europäischen Fonds für regionale Entwicklung und die Republik Zypern im Rahmen des Projekts "DegradationLab" mit der Förderungsnummer INFRASTRUCTURES/1216/0043 finanziert. <http://www.foss.ucy.ac.cy/degradationlab/>