

Charakterisierung und Degradation von Perowskiten

R. Ebner¹, A. Mittal¹, G. Újvári¹, M. Hadjipanayi², V. Paraskeva², G. E. Georghiou²,
A. Hadipour³, A. Aguirre^{4,5,6}, T. Aeronouts^{4,5,6}, S. Pechmann⁷, S. Christiansen^{7,8},
V. Zardetto⁹

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

²University of Cyprus, Nicosia, Zypern,

³Kuwait University, Department of Physics, Condensed Matter Physics Group, University City
Shadadiya Campus, Kuwait

⁴Imec, imo-imomec, Thin Film PV Technology – partner in Solliance, Thor Park,
Genk, Belgien

⁵EnergyVille, imo-imomec, Thor Park, Genk, Belgien

⁶Hasselt University, imo-imomec, Hasselt, Belgien

⁷Fraunhofer Institute for Ceramic Technologies and Systems IKTS, Forchheim, Deutschland

⁸Max Planck Institute for the Science of Light, Erlangen, Deutschland

⁹TNO Energy Transition, High Tech Campus, Eindhoven, Niederlande

1. Einleitung

Organisch-anorganische Hybrid-Metallhalogenid-Perowskite sind dank ihrer außergewöhnlichen optoelektronischen Eigenschaften, die mit kostengünstigen und großtechnischen Herstellungsverfahren kompatibel sind, in der Lage, 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 % bei Single-Junction-Zellen und 33,7 % bei Perowskit-Silizium-Tandemzellen [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 und Protokolle lassen sich jedoch aufgrund der unvorhersehbaren Degradationsmechanismen nicht eindeutig auf Perowskit-Solarmodule (PSM) anwenden. Daher werden fortschrittlichere Charakterisierungsmethoden benötigt, um die Degradationsmechanismen in PSM zu verstehen. In diesem Zusammenhang werden optische und elektrische Messmethoden effektiv in der Qualitätskontrolle und Entwicklungsunterstützung eingesetzt und sind wesentliche Charakterisierungswerkzeuge in Industrie und Forschung.

2. Ziele

In der vorgeschlagenen Arbeit werden optische und elektrische Charakterisierungsmethoden eingesetzt, um die Degradation von Perowskit-Minimodulen zu verstehen. Optische Verfahren 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 die Strom-Spannungs-Charakterisierung (IV) und die externe Quanteneffizienz (EQE) Informationen über die Leistungsabgabe und andere Parameter liefern, die zur Identifizierung möglicher Degradationen genutzt werden können.

3. Experimente

3.1 Perowskite Mini-Module

Verwendet wurde eine - Doppelkation-Doppelhalogenid-Perowskit-Aktivschicht mit der Zusammensetzung $\text{Cs}_{0.18}\text{FA}_{0.82}\text{PbI}_{2.82}\text{Br}_{0.18}$. Um großflächige Samples herzustellen, wurden sogenannte Mini-Module durch Laserritzen gefertigt, um 7 in Reihe geschaltete Subzellen zu erzeugen. Um das Eindringen von Metallpartikeln der oberen Elektrode in die weiche Perowskitschicht zu verhindern, wurde ITO (Indium-Zinn-Oxid) verwendet. ITO wurde auch als Top-Elektrode gewählt, um halbtransparente Module zu erhalten. Der Modulstapel sah wie folgt aus: Glas/ITO/Lochtransportschicht (HTL)/560nm 2K-Perowskit mit einer Bandlücke von 1,6 eV/Elektronentransportschicht (ETL)/ITO/Glas.

Abb.1 zeigt die Struktur der Perowskit-Subzelle und Abb.2 den Querschnitt des Mini-Moduls. In Abb.3 sind zwei Bilder der Vorder- und Rückseite eines Perowskit-Minimoduls (Substratgröße: 3 cm x 3 cm und Modulgröße: 2 cm x 2 cm) und in Abb.4 die EL-Bilder (Vorder- und Rückseite) eines Perowskit-Minimoduls zu sehen.

Vier Perowskit-Minimodule ("S9", "S10", "S11" und "S12") wurden hergestellt und durch Anwendung von DLIT-, EL- und PL-Methoden sowie IV- und EQE-Messungen charakterisiert.

Von Juli 2021 (21.07.) bis Dez. 2023 (26.11) wurden regelmäßig sowohl IV- als auch EL-Messungen durchgeführt, um das Alterungsverhalten der Mini-Module zu bestimmen.

Der IV-Messaufbau am AIT sah wie folgt aus:

TRI-SOL Sonnensimulator 1-1,6 KW:

Klasse AAA (IEC 060904-9), Steady State Continuous (STC), Air Mass Filter: 1,5 Global, Typische Ausgangsleistung: 100 mW/cm² (1 Sun) ± 20%, Intensität variiert von 0 – 1,2 Sun, Lampentyp und Leistung: Xe Arc Lamp (Lampenleistung: 1600 W), Kontaktierung mit Krokodilklemmen.

Die Ergebnisse werden in Abschnitt 4.1 vorgestellt.

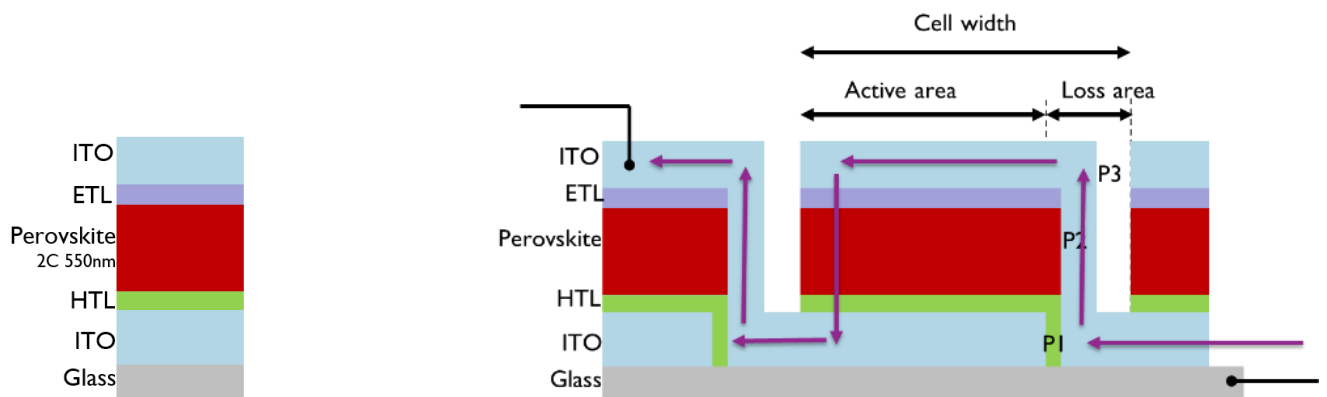


Abb.1: PIN-Struktur Subzelle

Abb.2: Querschnitt des Minimoduls.

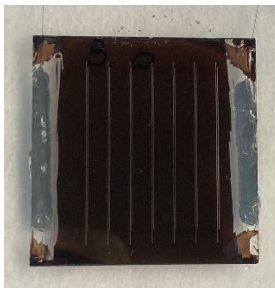


Abb.3 Perowskit-Minimodul: Vorderseite (links), Rückseite (rechts).

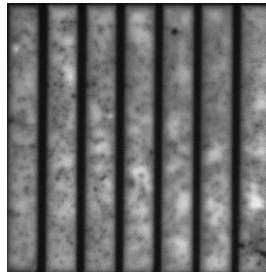
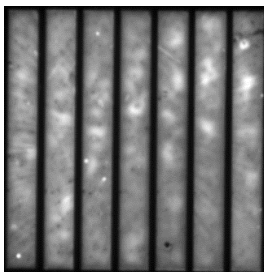


Abb.4 EL von Perowskit-Minimodul: Vorderseite (links), Rückseite (rechts).

3.2 Perowskit-Zellen

Der Perowskit-Solarzellenstapel besteht aus einem:

Glas/ITO/HTL/Perowskit/Passivierungsschicht/C60/SnOx/ITO/Ag-Finger in p-i-n-Konfiguration. Untersucht wurden verkapselte halbtransparente Perowskit-Solarzellen (ohne Randversiegelung) mit einer Maske, die zur Definition des Zellbereichs auf das Frontglas geklebt wurde (Substratgröße: 2,5 cm x 2,5 cm und Zellgröße: 0,5 mm x 0,5 mm). Siehe das Bild von Sample 2 in Abb.5 und die Struktur aller Samples in Abb.6.

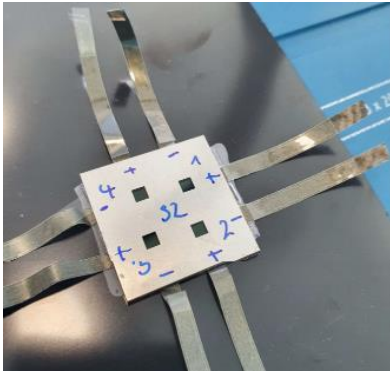


Abb.5 Vier Perowskit-Zellen auf Sample 2

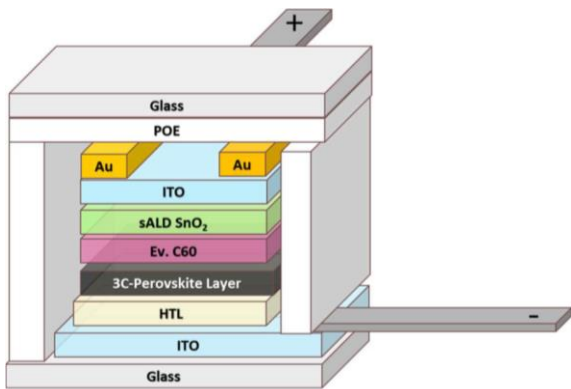


Abb.6 Struktur eines Perowskit-Samples

Vier Samples mit jeweils 4 Perowskit-Zellen wurden hergestellt und durch Anwendung von EL- und PL-Verfahren sowie IV- und EQE-Messungen charakterisiert.

Die Ergebnisse werden in Abschnitt 4.2 vorgestellt.

4. Ergebnisse

4.1 Perowskit Mini-Module

Die Perowskit-Minimodule wurden Indoor bei Raumtemperatur aufbewahrt und jeden Monat vermessen. Zwischen den Messungen wurden die Module im Dunkeln gelagert. Wie in Abb.7 zu sehen ist, verhielten sich die Minimodule über diesen Zeitraum sehr stabil. Lediglich nach einigen Messungen (z. B. DLIT, Raman) ist manchmal ein deutlicher Leistungsanstieg oder -abfall zu verzeichnen, der teilweise reversibel aber auch irreversibel ist.

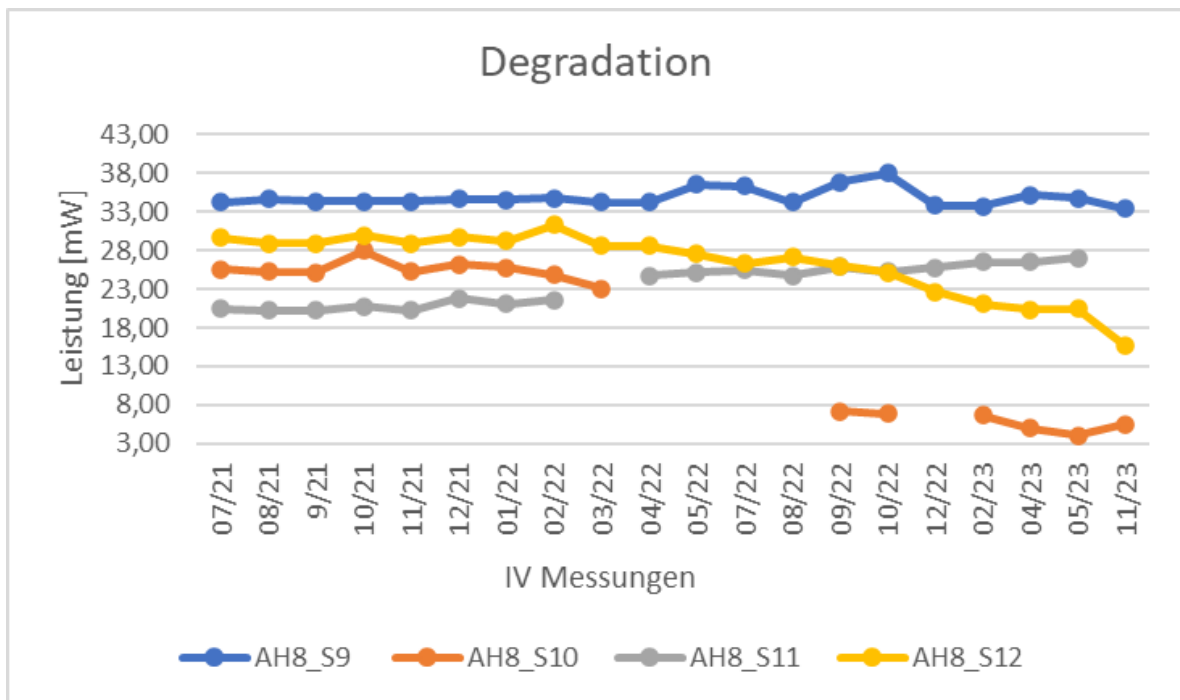


Abb.7 Degradationsverhalten von Perovskit-Mini-Modulen

4.1.1 Mini-Modul "S10"

Abb. 8 zeigt die EL-Aufnahme von dem Mini-Modul "S10" mit zwei inaktiven Zellen.

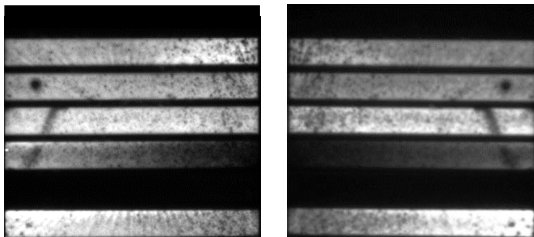


Abb.8 Perovskit Mini-Modul "S10": Vorderseite (links), Rückseite (rechts).

DLIT-Messungen wurden beim Mini-Modul „S10“ durchgeführt.

4.1.1.1 DLIT-Messungen

An den Mini-Modulen wurden DLIT-Messungen durchgeführt. Es zeigte sich jedoch schnell, dass diese Messungen die Module stark beanspruchen und die Möglichkeit besteht, eine Degradation zu induzieren, den elektrischen Kontakt zu unterbrechen oder sogar unterbrochene Kontakte wiederherzustellen.

Im Falle des Mini-Moduls "S10" ist auf dem EL-Bild (siehe Abb.9) deutlich zu erkennen, dass ein unterbrochener Kontakt nach der DLIT-Messung am 20.10.21 wieder aktiviert wurde. Nach der DLIT-Messung gab es nur noch eine, statt zwei inaktive Subzellen.

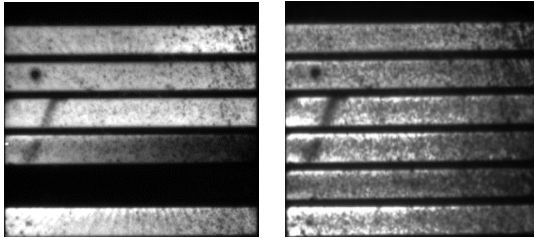


Abb.9 Mini-Modul "S10" vor (links) und nach (rechts) DLIT-Messungen.

Auch die Ergebnisse der IV-Messung zeigten eine deutliche Leistungssteigerung nach der DLIT-Messung (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1: Ergebnisse der IV-Messung des Mini-Moduls "S10", vor und nach der DLIT-Messung (10/21).

Mini-Modul	Isc [mA]	Voc [V]	FF [%]	P _{MPP} [mW]	Jsc [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

Allerdings erfolgte bereits bei der Messung am 20.11.2021 wieder ein Leistungsrückgang und schließlich eine Rückkehr zu den Ausgangswerten (siehe Tabelle 2).

Tabelle 2: IV-Messungen von "S10"

Mini-Modul	Isc [mA]	Voc [V]	FF [%]	P _{MPP} [mW]	Jsc [mA/cm ²]
S10 (initial value)	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 (Jan. 22)	10,43	6,764	36,95	25,78	13,17
S10 (Feb. 22)	10,45	6,843	34,80	24,89	13,35
S10 (March 22)	10,38	6,397	34,73	23,07	13,26

Nach der Durchführung einiger optischer Messungen im April 2022 degradierte das Minimodul "S10" vollständig (siehe Abb.7).

4.1.2 Mini-Modul "S11"

Abb.10 zeigt die EL-Aufnahmen des Mini-Moduls "S11" mit drei inaktiven Zellen. Die Ergebnisse der IV-Messungen des Minimoduls "S11" sind in Tabelle 3 aufgeführt.

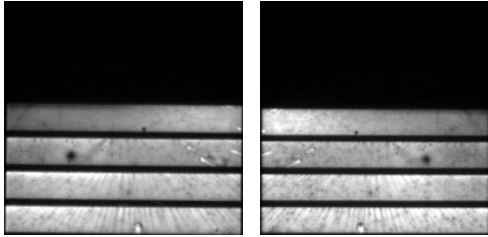


Abb.10 Perowskit Mini-Modul "S11": Vorderseite (links), Rückseite (rechts).

Tabelle 3: Ergebnisse der IV-Messung des Mini-Moduls „S11“

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

Im Falle des Minimoduls "S11" wurden im März einige optische Messungen bei Projektpartnern durchgeführt. Nach der Rückkehr des Minimoduls wurde ein Leistungsanstieg (roter Pfeil) festgestellt, der immer noch vorhanden ist und weiter steigt (siehe Abb.11).

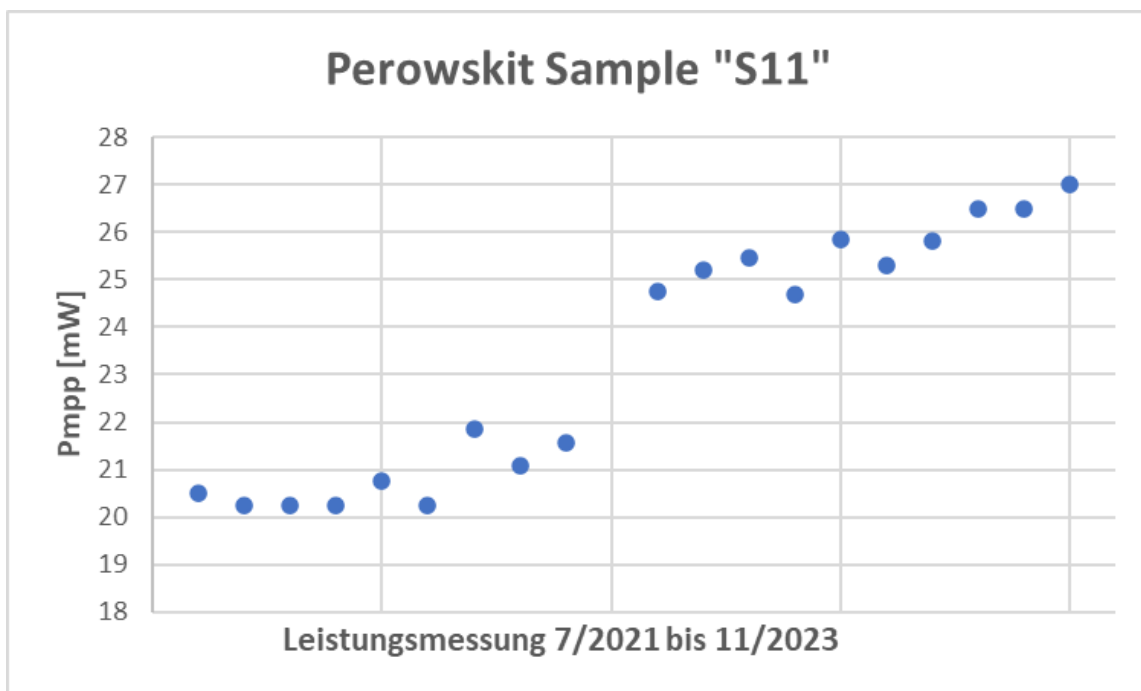


Abb.11 Leistungsmessungen von Mini-Modul "S11".

4.1.3 Mini-Modul "S12"

Abb.12 zeigt die EL-Aufnahme von dem Mini-Module „S12“

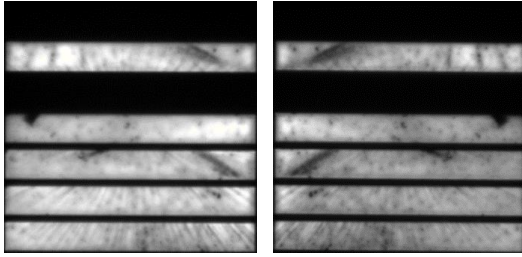


Abb.12 Perovskite Mini-Modul "S12": Vorderseite (links), Rückseite (rechts).

Die Ergebnisse der IV-Messungen des Minimoduls "S12" sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 4: Ergebnisse der IV-Messung des Mini-Moduls "S12"

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

Für das Minimodul "S12" wurde im Februar 2022 ein deutlicher Anstieg der Leistung gemessen. Im März 2022 war jedoch bereits ein Rückgang der Leistung zu verzeichnen. Der Grund für den Anstieg im Februar 2022 und den Rückgang im März 2022 ist unklar. Seit März 2022 nimmt die Leistung von dem Minimodul "S12" ständig ab.

4.2 Perowskit Zellen

Die Perowskit-Zellen wurden zwischen den Messungen in einer Glove-Box aufbewahrt.

Abb. 13 zeigt die EL-Bilder von vier Perowskit-Zellen (Vorderseite) der Probe 2. Das Erscheinungsbild der Zellen ist sehr homogen. Nur auf Zelle 3 ist ein Defekt, ein dunkler Fleck, sichtbar.

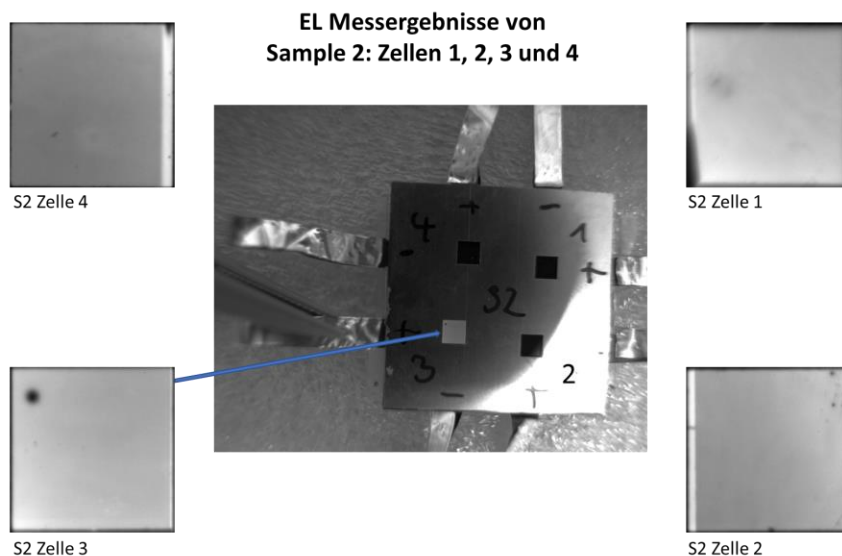


Abb.13 EL Aufnahmen der Perowskit-Zellen von Sample 2

4.2.1 Das IV-Messprotokoll

Das IV-Messprotokoll für die Perowskit-Zellen sah wie folgt aus:

1. Erster IV-Scan von 1,2 V bis -0,2 V und von -0,2 V bis 1,2 V mit einer Scanrate von 175 mV/s; 20 mV-Inkrement.
2. Zweiter IV-Scan von 1,2 V bis -0,2 V und von -0,2 V bis 1,2 V mit einer Scanrate von 175 mV/s; 20 mV-Inkrement.
3. MPPT des (besten) Pixels für 180 s.
4. Dritter IV-Scan von 1,2 V bis -0,2 V und von -0,2 V bis 1,2 V mit einer Scanrate von 175 mV/s; 20 mV-Inkrement.

Tabelle 2 zeigt die **Ergebnisse der IV-Messung** von Zelle 1 auf Sample 2.

Tabelle 2: Ergebnisse der IV-Messung von Zelle 1, Sample 2

V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm ²]	P_{MPP} [mW]	FF [%]
1,117	19,94	16,8	72,65

Abb.14 und Abb.15 zeigen die IV-Kurven der Vorwärts- und Rückwärtsmessungen von Zelle 3 auf Probe 2, entsprechend dem IV-Messprotokoll (siehe Kapitel 4.2.1, Anfangsmessung 1 und Endmessung 3 nach MPP-Tracking).

Vergleicht man die beiden IV-Kurven der Anfangs- und Endmessung in Abb.14 und 15, so zeigt sich eine Verbesserung des J_{sc} und der Gesamtleistung der Zelle nach dem MPP-Tracking für 180 s. Die Hysterese von der Vorwärts-IV-Kurve (FW) zur Rückwärts-IV-Kurve (RV) verringerte sich von -1,9 % auf 0,23 % beim MPP.

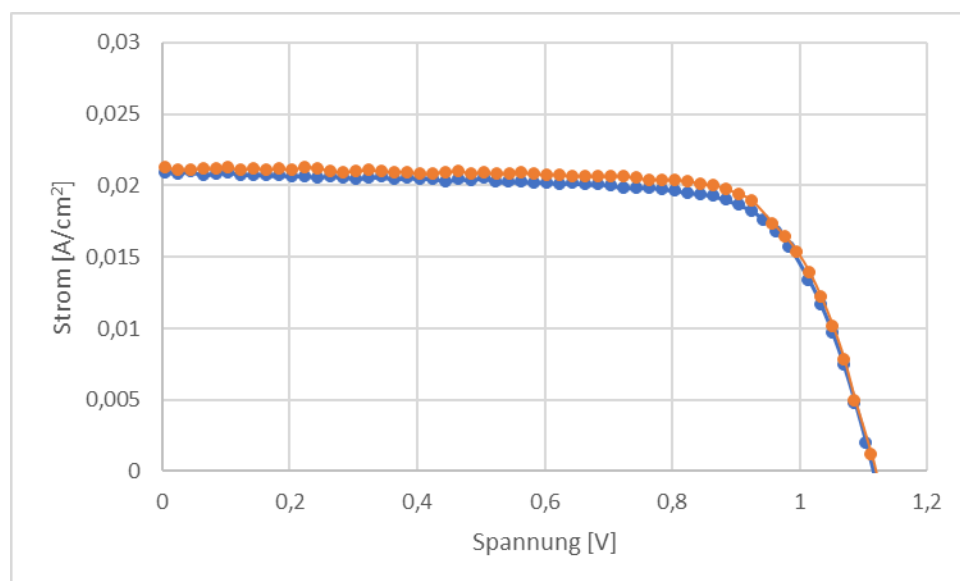


Abb.14 IV-Messung der Vorwärts (blau)- und Rückwärtskurven (orange) von Zelle 3 auf Sample 2, Erstmessung.

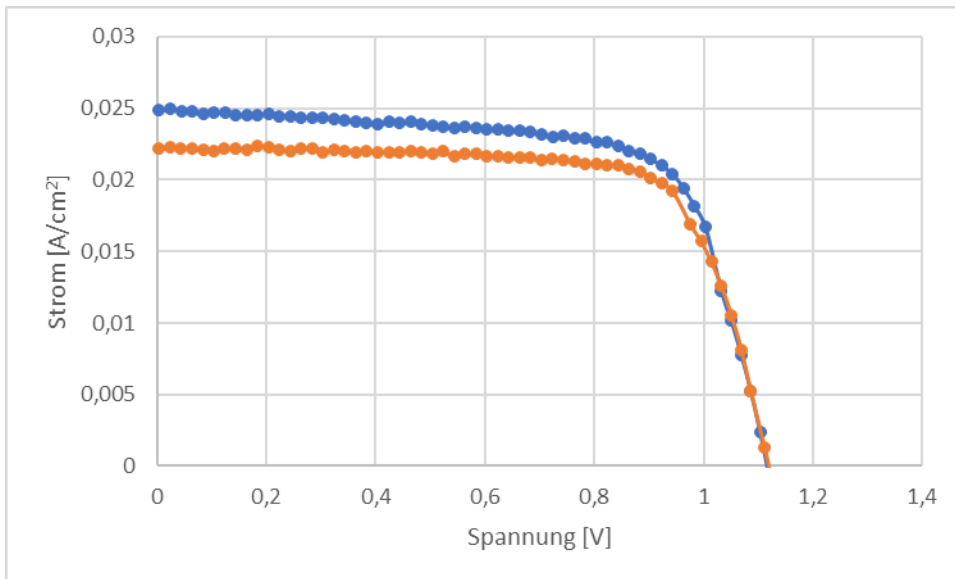


FIG.15 IV-Messung der Vorwärts (blau)- und Rückwärtskurve (orange) von Zelle 3 an Probe 2, abschließende Messung nach dem MPP-Tracking.

Abb. 16 zeigt die **EQE**-Messergebnisse von mehreren Zellen auf verschiedenen Samples.

Es ist deutlich zu sehen, dass sich die EQE-Messkurven der Zellen gut überlagern.

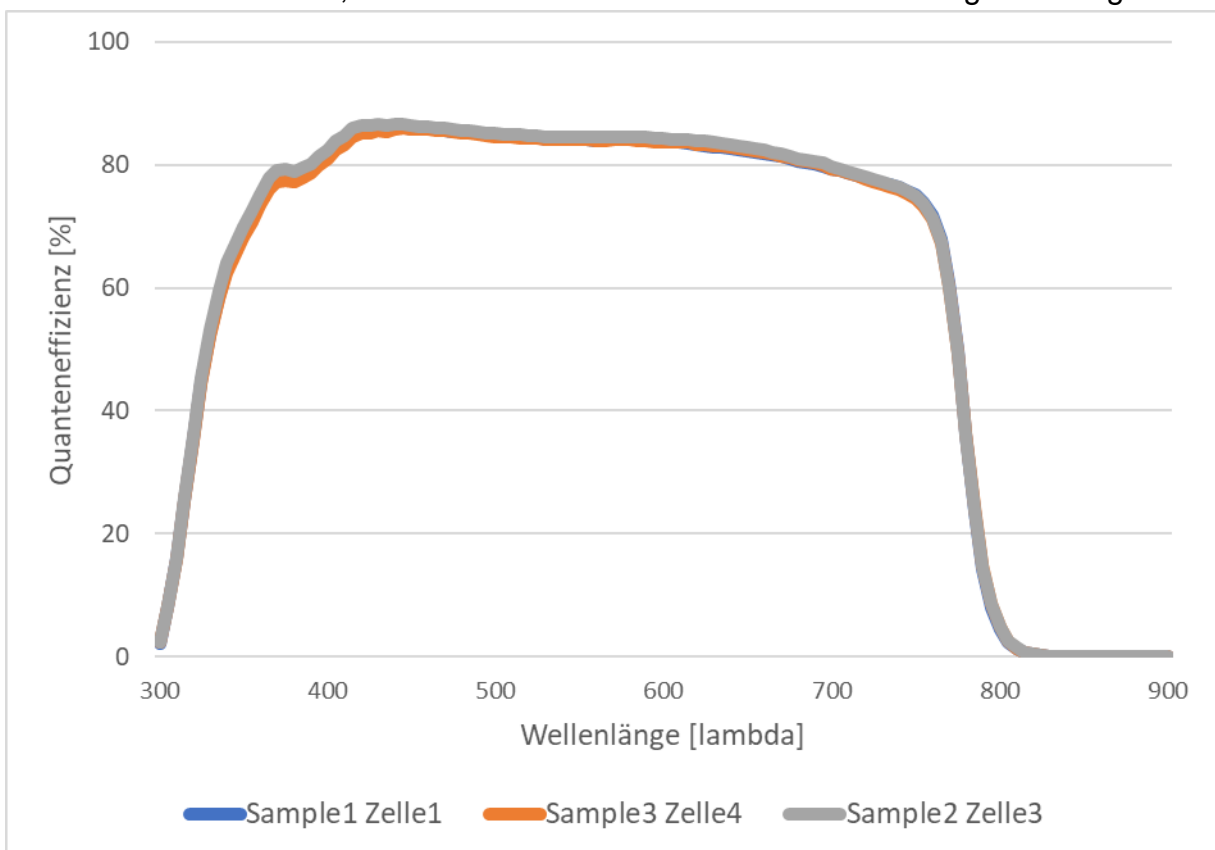


Abb.16 EQE-Messergebnisse von 3 Perowskit-Zellen

5. Zusammenfassung und Ausblick

Erste Defekte und Shunts wurden durch EL-, PL- und IV-Messungen identifiziert.

Zu beachten ist, dass manche Messungen (DLIT, Raman) zu einem Leistungsanstieg bzw. -rückgang geführt haben, teils reversibel aber auch irreversibel. Die Perowskite reagieren sehr empfindlich auf einige optische Messungen.

Weitere Tests (Indoor und Outdoor) an unterschiedlich strukturierten Perowskit-Proben und Perowskit-Tandemzellen müssen durchgeführt werden, um weitere Defekte identifizieren und damit die Perowskit-Zell- und Modulstruktur verbessern zu können.

Auch das Alterungsverhalten der Perowskit-Minimodule soll weiter analysiert werden.

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/>

"VIPERLAB" wurde durch das Forschungs- und Innovationsprogramm "Horizont 2020" der Europäischen Union unter der Fördervereinbarung Nr. 101006715 gefördert.