

Hochschule Merseburg  
Fakultät Ingenieur- und Naturwissenschaften  
Bachelor Studiengang: Green Engineering

# Bachelorarbeit: Vergleich von Zinn(IV)-oxid und Titan(IV)-oxid als ETL in der Perowskit Solarzelle

Von:

Fionn Becker

Erster Betreuer an der Hochschule Merseburg:

Prof. Bernhard Neumann

Zweiter Betreuer an der Hochschule Merseburg:

Prof. Dietmar Bendix

Betreuerin an der NOVA Universität Portugal:

Dr. U. Deneb Menda

Betreuer an der NOVA Universität Portugal:

Prof. Manuel João Mendes



## Danksagung

Für die gute Unterstützung bedanke ich mich bei meiner Familie und den Lehrenden. Es wurde mir bei vielen Fragen sehr gut geholfen und dafür bin ich sehr dankbar. Ich bedanke mich bei meinem Dozenten Herrn Prof. Neumann für die gute Betreuung und Unterstützung bei der Arbeit.

A special thanks goes to the CENIMAT laboratory in Lisbon. They made me feel very comfortable and gave me a good working atmosphere and a very good area for my research. As well as a direct thank you to Deneb, Manuel and Guilherme who supported me very well in my research.



## Kurzzusammenfassung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Elektronen Transportschicht (ETL) in einer Perowskit-Solarzelle. Dabei wurde der Fokus auf das Material Zinn(IV)-oxid ( $\text{SnO}_2$ ) gelegt, um einen Ersatz zu Titan(IV)-oxid ( $\text{TiO}_2$ ) in einer Perowskit-Solarzelle als ETL zu finden. Aus den erstellten Zellen hat sich gezeigt, dass die Titan(IV)-oxid ( $\text{TiO}_2$ ) Schicht die höchste Effizienz hat. Diese wurden mit dem Wert von 13,8% als effizienteste Zelle erstellt und gemessen. Dennoch ist der hohe Produktionsaufwand mit zwei Schichtauftragungen, die jeweils bei 400°C erhitzt werden müssen, recht hoch. Auch der Transmissionswert der  $\text{TiO}_2$  Schichten ist geringer als bei der Zinn(IV)-Oxid ( $\text{SnO}_2$ ) Schicht. Die Herstellung der  $\text{SnO}_2$  und der Produktionsaufwand der  $\text{SnO}_2$  Lösung sind mit 180°C geringer als bei  $\text{TiO}_2$ . Da aber die reine Schicht  $\text{SnO}_2$  nur eine Effizienz von 11,3% hat, wurde versucht über Dotierung diese Werte zu verbessern. Es wurden Versuche mit EDTA und Graphen (rGO) als Dotierzusatz durchgeführt. Dabei ist der Effizienzwert auf 12,2% gestiegen und damit schon fast auf dem  $\text{TiO}_2$  Niveau. Alle Solarzellen wurden auf weitere wichtige Vergleichswerte analysiert. Das Ergebnis der Forschung war, dass die  $\text{SnO}_2$  Schicht von den Solarzellen Parameter noch nicht an die Zellen mit eine  $\text{TiO}_2$  Schicht als ETL herankommt aber dass sie sich schon sehr gut an diese annähert und weitere Forschungen sich lohnen.



## Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Die Arbeit wurde bisher in gleicher oder ähnlicher Form keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt und auch nicht veröffentlicht

Merseburg, am \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_  
Fionn Becker

## Inhaltsverzeichnis

Danksagung .....	III
Kurzzusammenfassung.....	V
Eidesstattliche Erklärung.....	VII
Inhaltsverzeichnis.....	VIII
Abbildungsverzeichnis.....	2
Tabellenverzeichnis.....	5
1. Einleitung.....	7
2. Theoretische Aspekte zu Solarzellen.....	8
2.1 Funktionsweise einer Solarzelle .....	8
2.2.1 Wichtige Solarzellen Parameter .....	10
2.2.2 Weitere Solarzellenarten.....	11
2.3 Perowskit-Solarzellen .....	12
2.3.1 Geschichte und allgemeine Einführung .....	12
2.3.2 Die Perowskit-Zelle im Deteil .....	13
2.3.3 Überblick zum typischen Solarzellenaufbau .....	14
2.3.3.1 Theorie Perowskit-Solarzellen.....	14
2.3.3.2 Die Elektronen leitende Schicht (ETL) und deren Dotierung.....	16
2.3.3.3 Strukturelle Beschreibung der Perowskit-Absorber-Schicht.....	17
2.3.3.4 Theorie der Defektelektronen Transportschicht (HTL) .....	17
2.4 Struktureigenschaft der ETLs.....	18
2.4.1 Die Kristallstruktur von $\text{TiO}_2$ .....	18
2.4.2 $\text{SnO}_2$ Kristallstruktur .....	20
3. Praktische Durchführungen und Analysen.....	21
3.1 Mess- und Analyse Geräte.....	21
3.1.1 Funktion des UV-Vis Spektrometer .....	21
3.1.2 Funktion des Rasterelektronenmikroskop (REM oder im englischen SEM).....	23
3.1.3 Funktion des Raster-Kraftmikroskop (AFM oder SFM) .....	24
3.1.4 Funktion des Sonnensimulator.....	25
3.2 Verwendete Abscheide- und Prozessierungsmethoden .....	26
3.2.1 Funktion eines Schichtabscheiders/Rotationsabscheider.....	26
3.2.2 Funktion des Elektronenstrahl-Verdampfer.....	26
3.3 Experimentelle Durchführung .....	27
3.3.1 Herstellung der $\text{TiO}_2$ und $\text{SnO}_2$ ETL sowie die Dotierung der $\text{SnO}_2$ Schicht.....	27
3.3.2 Herstellung der Perowskit Schicht .....	28
3.3.3 Herstellung der HTL.....	29



4.	Auswertung und Diskussion .....	30
4.1	Transmission und Bandlückengrößen Analyse.....	30
4.2	Analyse der Oberfläche auf die Zusammensetzung.....	38
4.3	Analyse der Schichtdicken.....	43
4.4	Analyse der Oberflächen Beschaffenheit.....	44
4.5	Elektrischen Solarzellen Eigenschaften und Parameter.....	45
5.	Zusammenfassung und Ausblick in die Zukunft.....	50
	Literaturverzeichnis.....	51



## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Aufbau einer klassischen Silicium Solarzelle .....	9
Abbildung 2: Der p-n Übergang in einer Solarzelle .....	9
Abbildung 3: Strom-Spannungs-Kennlinien einer Solarzelle .....	10
Abbildung 4: Labor Effizienzen von Solarzellen.....	11
Abbildung 5: Kubische Perowskit Struktur am Beispiel $\text{SrTiO}_3$ .....	12
Abbildung 6: Beispielhafter Aufbau einer Perowskit Solarzelle .....	15
Abbildung 7: Bänderlücken in der Perowskit-Solarzelle .....	16
Abbildung 8: Kristallstruktur von $\text{TiO}_2$ .....	18
Abbildung 9: Wellenlängenabhängigkeit der Brechzahlen von Rutil und Anatas .....	19
Abbildung 10: Kristallgitter von $\text{SnO}_2$ .....	20
Abbildung 11: Schema UV/Vis Spektrometer.....	21
Abbildung 12: Transmissions Diagramm von Glas.....	22
Abbildung 13: Aufbau eines Rasterelektronenmikroskop .....	23
Abbildung 14: Darstellung des Kantilever-Sensor und des AFM .....	24
Abbildung 15: Schematische Abbildung eines Sonnensimulators.....	25
Abbildung 16: Verwendung eines Rotationsbeschichter .....	26
Abbildung 17: Darstellung der Beschichtungsmethode Elektronenstrahl-Verdampfer .....	27
Abbildung 18: Transmissionsspektrum von $\text{SnO}_2$ bei $160^\circ\text{C}$ Kristallisationstemperatur .....	30
Abbildung 19: Transmissionsspektrum von $\text{SnO}_2$ bei $180^\circ\text{C}$ Kristallisationstemperatur .....	30
Abbildung 20: Transmissionsspektrum von $\text{SnO}_2$ bei $200^\circ\text{C}$ Kristallisationstemperatur .....	30
Abbildung 21: Taucplot und Bandlücke von 1:3,67 gemischtes $\text{SnO}_2$ bei $160^\circ\text{C}$ Kristallisationstemperatur .....	31
Abbildung 22: Taucplot und Bandlücke von 1:5,67 gemischtes $\text{SnO}_2$ bei $160^\circ\text{C}$ Kristallisationstemperatur .....	31
Abbildung 23: Taucplot und Bandlücke von 1:7,67 gemischtes $\text{SnO}_2$ bei $160^\circ\text{C}$ Kristallisationstemperatur .....	31
Abbildung 24: Taucplot und Bandlücke von 1:3,67 gemischtes $\text{SnO}_2$ bei $180^\circ\text{C}$ Kristallisationstemperatur .....	32
Abbildung 25: Taucplot und Bandlücke von 1:5,67 gemischtes $\text{SnO}_2$ bei $180^\circ\text{C}$ Kristallisationstemperatur .....	32
Abbildung 26: Taucplot und Bandlücke von 1:7,67 gemischtes $\text{SnO}_2$ bei $180^\circ\text{C}$ Kristallisationstemperatur .....	32

Abbildung 27: Taucplot und Bandlücke von 1:3,67 gemischtes SnO <sub>2</sub> bei 200°C Kristallisationstemperatur .....	32
Abbildung 28: Taucplot und Bandlücke von 1:5,67 gemischtes SnO <sub>2</sub> bei 200°C Kristallisationstemperatur .....	32
Abbildung 29: Taucplot und Bandlücke von 1:7,67 gemischtes SnO <sub>2</sub> bei 200°C Kristallisationstemperatur .....	32
Abbildung 30: Taucplot von kompakten TiO <sub>2</sub> Schicht .....	33
Abbildung 31: Taucplot der kompakt + mesoporösen TiO <sub>2</sub> Schichten.....	33
Abbildung 32: UV-Vis Spektrum von komp. TiO <sub>2</sub> , Komp. +meso. TiO <sub>2</sub> und SnO <sub>2</sub> .....	33
Abbildung 33: Transmissionsspektrum der verschiedenen EDTA Konzentrationen.....	34
Abbildung 34: Taucplot der EDTA-SnO <sub>2</sub> mit 0,1mg/ml EDTA.....	35
Abbildung 35: Taucplot der EDTA-SnO <sub>2</sub> mit 0,2mg/ml EDTA.....	35
Abbildung 36: Taucplot der EDTA-SnO <sub>2</sub> mit 0,3mg/ml EDTA.....	35
Abbildung 37: Transmissionsspektrum der verschiedenen rGO Anteile im SnO <sub>2</sub> und SnO <sub>2</sub> .....	36
Abbildung 38: Taucplot des 1v% von rGO in SnO <sub>2</sub> .....	36
Abbildung 39: Taucplot des 3v% von rGO in SnO <sub>2</sub> .....	36
Abbildung 40: Taucplot des 5v% von rGO in SnO <sub>2</sub> .....	37
Abbildung 41 Bandlückengrößen der Messreihen mit Standartabweichung .....	38
Abbildung 42: Aufgenommene Oberfläche der 1:3,67 gemischten SnO <sub>2</sub> bei 160°C Kristallisationstemperatur.....	38
Abbildung 43: SEM Peaks der SnO <sub>2</sub> Schicht .....	39
Abbildung 44: Oberflächenelemente der SnO <sub>2</sub> farblich hervorgehoben per EDX Simulation.....	40
Abbildung 45: Sauerstoff Atome und die Zinnatome farbig hervorgehoben per EDX Simulation in der SnO <sub>2</sub> Schicht.....	40
Abbildung 46: SEM Peaks der 3v% rGO-SnO <sub>2</sub> Schicht .....	41
Abbildung 47: Oberflächenelemente der 3v%rGO-SnO <sub>2</sub> farblich hervorgehoben per EDX Simulation .....	42
Abbildung 48: Sauerstoff Atome, Zinnatome und Kohlenstoffatome farbig hervorgehoben per EDX Simulation in der rGO-SnO <sub>2</sub> Schicht.....	42
Abbildung 49: SEM-fib Aufnahme einer Perowskit-Solarzelle.....	43
Abbildung 50: Schichtdicken der Perowskit Solarzelle.....	43
Abbildung 51: Oberfläche von SnO <sub>2</sub> .....	44
Abbildung 52: Oberfläche von e-SnO <sub>2</sub> .....	44
Abbildung 53: Oberfläche von rGO-SnO <sub>2</sub> .....	44

Abbildung 54: Vergleich der verschiedenen rGO Konzentrationen.....	45
Abbildung 55: Vergleich der verschiedenen EDTA Konzentrationen.....	46
Abbildung 56: Beste Perowskit-Solarzellen im Vergleich.....	48

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Wichtige Kennwerte und Parameter einer Perowskit Solarzelle .....	14
Tabelle 2: Kristallstruktur Daten von $\text{TiO}_2$ .....	18
Tabelle 3: Kristallstruktur Daten von $\text{SnO}_2$ .....	21
Tabelle 4: Vergleich der Bandlückengrößen .....	37
Tabelle 5: Gewichtsprozent der Atome der unterschiedlichen $\text{SnO}_2$ Konzentrationen.....	39
Tabelle 6: Gewichtsprozent der Atome der 3v% rGO- $\text{SnO}_2$ Schicht .....	41
Tabelle 7: Strom-Spannungskurvenwerte der 1v% der rGO- $\text{SnO}_2$ Perowskit-Solarzellen .....	45
Tabelle 8: Strom-Spannungskurvenwerte der 3v% der rGO- $\text{SnO}_2$ Perowskit-Solarzellen .....	46
Tabelle 9: Strom-Spannungskurvenwerte der 5v% der rGO- $\text{SnO}_2$ Perowskit-Solarzellen.....	46
Tabelle 10: Strom-Spannungskurvenwerte der 0,1mg/ml EDTA $\text{SnO}_2$ Perowskit-Solarzelle.....	47
Tabelle 11: Strom-Spannungskurvenwerte der 0,2mg/ml EDTA $\text{SnO}_2$ Perowskit-Solarzelle.....	47
Tabelle 12: Strom-Spannungskurvenwerte der 0,3mg/ml EDTA $\text{SnO}_2$ Perowskit-Solarzelle.....	47
Tabelle 13: Tabellarische Übersicht der besten rGO- $\text{SnO}_2$ Perowskit- Solarzelle.....	48
Tabelle 14: Tabellarische Übersicht der besten $\text{SnO}_2$ Perowskit-Solarzelle.....	48
Tabelle 15: Tabellarische Übersicht der besten e- $\text{SnO}_2$ Perowskit-Solarzelle.....	48
Tabelle 16: Tabellarische Übersicht der beste $\text{TiO}_2$ Perowskit-Solarzelle.....	49



## 1. Einleitung

**Motivation:** Die Energieversorgung der Menschheit ist eine wichtige Aufgabe der Forschung und der Politik. Durch den Ausstieg aus der fossilen Energieerzeugung ist natürlich die regenerative Energieerzeugung in den Vordergrund gerückt. Hierbei spielen die Photovoltaikanlagen eine große Rolle, da die Energie, die von der Sonne auf die Erde gestrahlt wird, noch viel zu oft ungenutzt bleibt. Die letzten Jahre wurde sehr stark im Bereich Solarzellen geforscht.

**Aufbau der Arbeit:** Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Suche nach Alternativen für  $\text{TiO}_2$  als Elektronen Transport Schicht in einer Perowskit-Solarzelle. Zinn(IV)-oxid wurde wegen seiner ähnlichen Struktur für diese Arbeit ausgesucht und Experimente mit diesem Material durchgeführt. Zur Verbesserung wurde die Schicht mit Graphen und EDTA dotiert. Die Experimente haben versucht, die Frage zu beantworten, ob es möglich ist, eine energieärmere Alternative zu Titan(IV)-oxid zu finden. Es wurde untersucht inwieweit die Zinn(IV)-oxid Schicht noch verbessert werden kann?

Physikalische Eigenschaften zeigen, dass die Umsetzung von der elektromagnetischen Strahlung der Sonne in die elektrische Energie begrenzt ist. Dies gilt für jede Solarzellen Art und ist bei jeder anders. Infolgedessen wurden verschiedene andere Arten von Solarzellen erforscht, die in Abbildung 4 gezeigt sind. In den letzten Jahren hat sich die Perowskit-Solarzelle hervorgetan und rückt durch den schnellen Anstieg in der Effizienz in den Vordergrund der Forschung rücken. Die effizientesten Zellen werden mit Titan(IV)-Oxid als Material für die Elektronentransport Schicht verwendet, so dass sich diese als Standard etabliert hat. Jedoch ist die thermische Energie, die zur Herstellung der Schicht benötigt wird, hoch und mit dem Ziel die Zellen günstig herstellen zu wollen, wird eine Alternative benötigt. Um den Übergang von der Elektronentransportschicht zur Perowskit-Schicht idealer zu gestalten, werden mehrere Schichten von Titan(IV)-Oxid benötigt. Das erfordert einen höheren Energie- und Arbeitsaufwand und eine erhebliche Problemanfälligkeit, weil die verschiedenen Schichten durch die mehreren Energieniveaus eingebracht werden. Ideal ist das noch nicht. Das ideale Material wäre einfach herzustellen, günstig und benötigt keine Seltene Erden. Es gibt gute Ergebnisse mit organischen Stoffen, die jedoch komplex in der Herstellung sind. Metalloxide wie Zinn(IV)-oxid sind aber sehr einfach herzustellen. Dieses Material ist sehr häufig auf der Erde zu finden und benötigt bei der Auftragung geringe thermische Energie. Das Material ist sehr einfach zu Dotieren und kann daher angepasst werden. Es muss aufgezeigt werden ob Zinn(IV)-oxid die gleichen Effizienzen wie Titan(IV)-oxid haben und deswegen als niedrigere Temperatur alternative für die Elektronentransportschicht in der Perowskit-Solarzelle in Verwendung kommen kann.

Zu Beginn der Arbeit in Kapitel zwei wird die Theorie der Solarzelle beschrieben. Die Theorie und Funktionsweise einer Perowskit-Solarzelle wird dargestellt. Jede einzelne Schicht wird genauer beleuchtet, sowie eine Erklärung der Unterschiede der Strukturen von Titan(IV)-oxid und Zinn(IV)-oxid gegeben. In Kapitel 3 'Praktische Durchführungen und Analysen' wird die Herstellung jeder Schicht Perowskit-Solarzelle beschrieben. Hauptsächlich wird auf die Herstellung der Elektronentransportierenden Schichten eingegangen und die weiteren Schichten konstant gehalten. In diesem Kapitel werden auch die Verfahren der Auftragung der Schichten und die verwendeten Analysemethoden beschrieben. In Kapitel 4 'Auswertung und Diskussion' werden die gewonnenen Ergebnisse verwendet und diskutiert. In Kapitel 5 'Zusammenfassung und Ausblick in die Zukunft' werden die Ergebnisse zusammengefasst und weitere Forschungs- und Verbesserungsmöglichkeiten dargestellt.



## 2. Theoretische Aspekte zu Solarzellen

### 2.1 Funktionsweise einer Solarzelle

Zurzeit werden hauptsächlich Solarzellen, die auf Silicium basieren, verwendet. Die Funktionsweise der Solarzellenarten unterscheidet sich nur im Aufbau aber nicht in der Funktion, daher lässt sie sich an der Silicium basierten Solarzelle erklären. Die Funktion einer Solarzelle beruht auf Halbleitern. Silicium ist ein vierwertiges Element und ein Halbleiter. Dabei werden die Valenzelektroden des Elementes betrachtet, die von dem Valenzband in das leitende Energieniveau gehoben werden müssen. Für die Solarzelle werden zwei Halbleiter benötigt, die eine unterschiedliche Anzahl an freien Elektronen haben. Der sogenannte n-Typ, der einen freien Elektronenüberschuss im Leiterband besitzt und daher die Elektronen im Leiterband gut bewegen kann und der p-Typ, der einen Überschuss an positiver Ladung im Valenzband besitzt und daher scheint es so, als leitet dieser Typ die positiven Ladungen. Deswegen wird dieser Typ auch Loch-Leiter genannt, da durch den Mangel an Elektronen im Valenzband diese Löcher im Valenzband beweglich sind und Ladungen transportiert werden können. Durch Dotierung, oder Kristallstrukturdefekte, bilden sich Zwischenniveaus in der Bandlücke auf, die bei dem n-Halbleiter Donator Zwischenzustand und bei den p-Halbleiter Akzeptor Zwischenzustand genannt werden und Ursache für den Ladungsunterschied sind. Dies wird in Abbildung 2a) dargestellt.

Silicium zum Beispiel kristallisiert in der kubischen Diamantstruktur, daher bildet ein Silicium-Atom vier kovalente Bindungen in tetraedrischer Anordnung. Jedoch wenn zum Beispiel ein Phosphoratom in die Struktur eingebracht wird, das fünfwertig ist, nimmt dieses die Position in der vierwertigen Kristallstruktur ein. Da es aber ein weiteres Valenzelektron besitzt, nimmt dieses Elektron ein lokales Zusatzniveau in der Bandlücke, bei der unteren Leiterbandkante, ein. Dadurch ist dann ein Donator Zwischenzustand entstanden, der neutral ist, wenn er mit Elektronen besetzt und positiv geladen, wenn er unbesetzt ist. Durch das Dotieren wird ein weiteres Energieniveau in der Nähe der Leiterbandkante hinzugefügt, bei der eine feste positive Ladung positioniert ist.

Um einen Akzeptor zu erzeugen wird in die Siliciumstruktur zum Beispiel ein Boratom eingebracht. Dabei wird auch ein weiteres Energieniveau in die Bänderlücke eingefügt, aber diesmal in der Nähe der oberen Valenzbandkante. Dieses ist nur dreiwertig und es entsteht ein sogenannter „Kristallisation Defekt“, weil eine Elektronenlücke im Kristallgitter entsteht. Dieser Akzeptorzustand ist negativ geladen, wenn er mit Elektronen besetzt und neutral, wenn er unbesetzt ist. Diese Schicht hat ein stationäres Elektron, das auf diesem Niveau bleibt. Werden solche p- und n-dotierten Halbleiter zusammengebracht, entsteht der sogenannte p-n-Übergang. Dabei bildet sich eine Raumladungszone. Diese gleicht im Grenzbereich die freien Ladungsträger des Donators und des Akzeptors aus. Die jeweiligen Zwischenzustände werden bereits ohne Zufuhr von Photonen mit festen Ladungsträgern besetzt. Wenn jedoch Energie in Form von Photonen auf diesen Bereich einfällt, entsteht durch das unterschiedliche Energieniveau der Valenzelektroden in den Halbleitern eine Verschiebung der Elektronen. Dabei wird ein Elektron von der oberen Valenzbandkante auf das Niveau der unteren Leiterbandkante erhöht. Diese Energieniveau Erhöhung auf das leitende Niveau findet nur statt, wenn die Energie ausreichend ist, um die Lücke zwischen der oberen Valenzbandkante und der unteren Leiterbandkante zu überwinden. Dieser Bereich wird Bandlücke genannt und bei Silicium ist die Lücke zwischen  $E_G=1$  bis  $1,5\text{eV}$  groß.<sup>(1)</sup> Die Elektronen werden über den p-n-Übergang in das n-Gebiet geleitet und die positive Ladung, die Löcher, fließt die umgekehrte Richtung. Da die beiden Halbleiter Typen über Kontakte mit einander verbunden sind, entsteht ein Stromkreislauf, der für die elektrische Energiebereitstellung verwendet werden kann.<sup>(2) (3) (4)</sup>

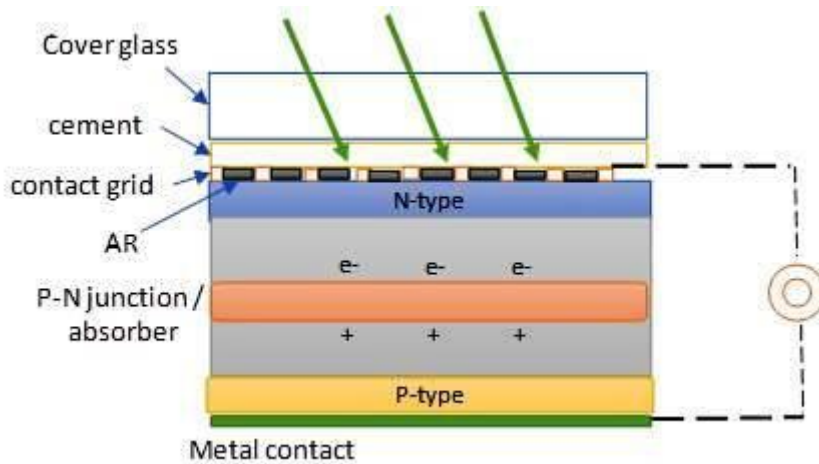


Abbildung 1: Aufbau einer klassischen Silicium Solarzelle <sup>(5)</sup>.

Wie in Abbildung 1 zu erkennen ist, wird das Sonnenlicht durch das Glas und die Kontakte aufgenommen. Daher müssen speziell die oberen Kontakte und Schichten die elektromagnetische Strahlung der Sonne sehr gut durchlassen und so wenig reflektieren und absorbieren wie nur möglich. Die beiden dotierten Halbleiter sind über die Kontakte miteinander verbunden. Über diese Kontakte können die Elektronen abgegriffen werden. Um höhere Leistungen für die Verwendung zu erreichen, können diese Zellen in Solar – Power Modulen zusammen gefasst werden.

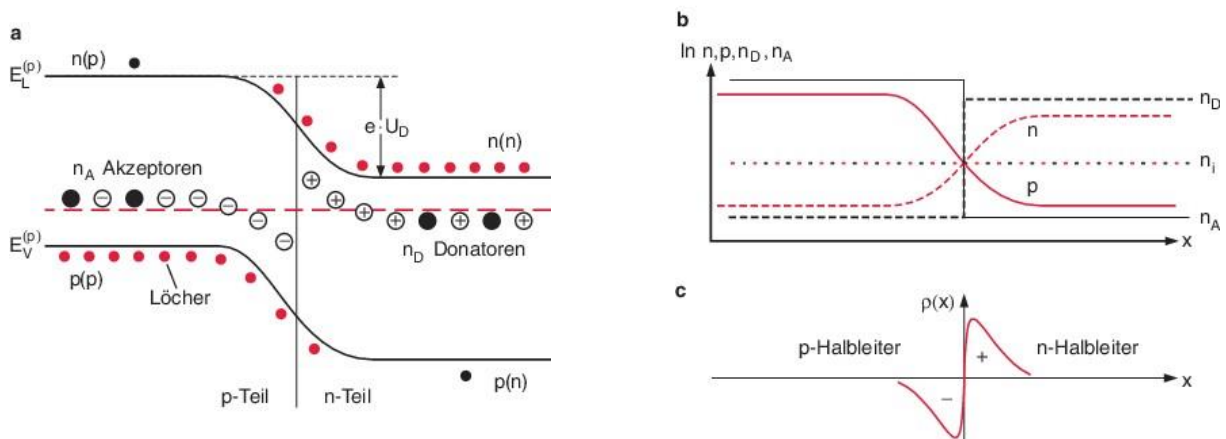


Abbildung 2: Der p-n Übergang in einer Solarzelle <sup>(6)</sup>.

In Abbildung 2 a) ist der Energieunterschied der Bandlücke der verschiedenen Typen zu erkennen. Da der p-Typ ein höheres Energieniveau des Leiterbandes besitzt als der n-Typ, bewegen sich die negativen Ladungsteilchen bei Kontakt auf einem Energieniveau, das geringer ist und wandern daher in Richtung des n-Typ Halbleiters. Dies passiert aber nur, wenn Energie hinzugegeben wird, was in der Zelle über die elektromagnetischer Strahlung der Sonne erzeugt wird. Der lokale Verlauf der Ladungsträger Konzentration wird in Abb. 2b) beschrieben. Herauszulesen sind hier die Konzentrationsänderungen der Akzeptoren  $n_A$  und der ionischen Donatoren  $n_D$ , die Löcher  $p$  und die Ladungen  $n$ , sowie die intrinsische Ladungsträgerkonzentration  $n_i$ . Meistens sind die Donatoren und Akzeptoren fast vollständig ionisiert. In Abb. 2c) ist die Raumladung am p-n-Übergang dargestellt. Sie zeigt die Ladungsdifferenz der beiden dotierten Halbleiter bei der Verbindung an.

## 2.2.1 Wichtige Solarzellen Parameter

Um eine Solarzelle zu beschreiben, werden bestimmte Parameter verwendet. Jeder Parameter wird einzeln gemessen, um die Solarzellen vergleichen zu können und um die Leistung der Zellen anzugeben. Parameter sind die Leerlaufspannung  $U_{OC}$  ( $O_C$ = Open Circuit), der Kurzschlussstrom  $I_{SC}$  ( $S_C$ = Short Circuit), die Spannung beim Punkt der bestmöglichen Leistung  $U_{MPP}$  ( $M_{MP}$ = Maximum Power Point), der Strom am bestmöglichen Punkt  $I_{MPP}$ , die maximale Leistung  $P_{MPP}$ , der Füllfaktor  $FF$ , der Koeffizient für die Leistungsänderung bei der unterschiedlicher Zelltemperatur  $T_K$   $P_{MPP}$  und der Wirkungsgrad der Zelle  $\mu$ .



Abbildung 3: Strom-Spannungs-Kennlinien einer Solarzelle<sup>(7)</sup>.

In Abbildung 3 sind die Strom- Spannungskennlinien mit und ohne Beleuchtung sowie die erzeugte Leistungslinie zum Bestimmen der Parameter einer Solarzelle aufgetragen. Dabei ist der Kurzschlussstrom  $I_{OC}$  der Schnittpunkt der beleuchteten Geraden mit der Stromstärken  $I$  Achse (hier die  $Y$  Achse) und die Leerlaufspannung  $U_{OC}$  der Schnittpunkt der beleuchteten Geraden mit der Spannungsachse  $U$  (hier die  $X$  Achse). Der Punkt, an dem die ideale Spannung bei der Betriebsweise erreicht wird, ist der  $U_{MPP}$ . Dieser ergibt sich aus der bestmöglichen Leistung der  $P_{MPP}$  der Zelle. Von dem Punkt  $P_{MPP}$  können dann die Werte für  $U_{MPP}$  und  $I_{MPP}$  abgelesen werden.

Der Füllfaktor  $FF$  kann über die Formel (1) bestimmt werden. Dieser ist einheitenlos und wird aus dem Verhältnis der maximalen Leistung  $P$  und dem Produkt aus der Leerlaufspannung  $U_{OC}$  und dem Kurzschluss Strom  $I_{OC}$  gebildet. Der Füllfaktor beschreibt den inneren elektrischen Verlust. Je näher der Wert an der 1 oder 100% ist desto besser ist die Solarzelle und hat einen geringeren inneren Widerstand. Der Kurvenabfall am Ende der  $U$  und  $I$  Gerade ist im Idealfall steil, wenn er bei 1 liegt. Jedoch ist dieses Szenario nur theoretisch und wird praktisch nicht erreicht, da immer ein innerer Widerstand vorhanden ist. Je flacher die Kurve wird, desto geringer wird der Füllfaktor. Der Zellwirkungsgrad  $\mu$ , der auch Effektivität oder Wirkungsgrad  $\eta$  genannt wird, wird über die Formel (2) berechnet. Diese ist auch einheitslos und wird meistens als % angegeben. Sie wird aus dem Verhältnis der maximalen Leistung  $P_{MPP}$  und der Leistung des Lichtes, das auf die Zelle auftrifft, bestimmt. Diese Leistung des Lichtes kann über das Produkt der bestrahlten Fläche  $A$  und der Bestrahlungsstärke  $E_E$  dargestellt werden. Genauer beschrieben ist es die reelle Lichtausbeute. Unter idealen Bedingungen liegt dieser Wert auch bei 1 oder in % ausgedrückt bei 100%.

$$FF = \frac{P_{MPP}}{U_{OC} \cdot I_{SC}} \quad (1)$$

$$\eta = \frac{P_{MPP}}{A \cdot E_E} \quad (2)$$

## 2.2.2 Weitere Solarzellenarten

Solarzellen sind seit den 1954er Jahren bekannt und werden seitdem in unterschiedlichen Technologien erforscht. Als Ergebnis dieser Erforschungen haben sich noch weitere Solarzellenarten herauskristallisiert. Alle haben das Ziel die Effizienz zu erhöhen und die elektrische Strahlung der Sonne optimal zu nutzen. Ein Schaubild, welches die verschiedenen Solarzellenentwicklung in ihrer Laborbestwert-Effizienz gegenübergestellt sind, ist in der Abbildung 4 dargestellt. Es werden ein paar wichtige Solarzellentypen erklärt:

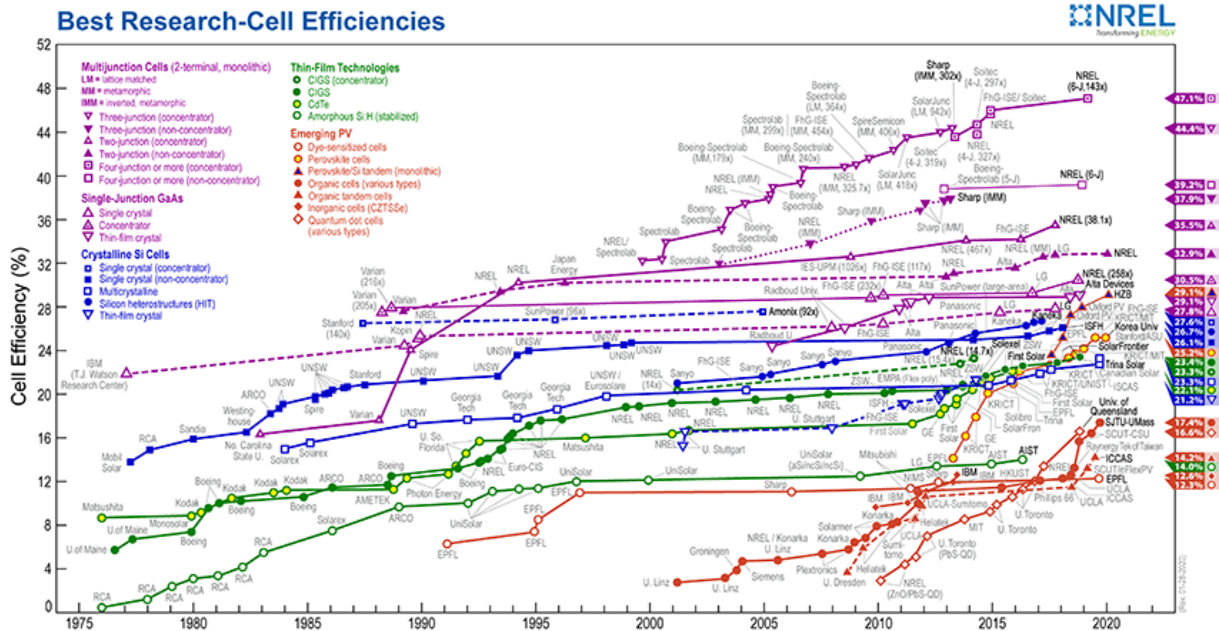


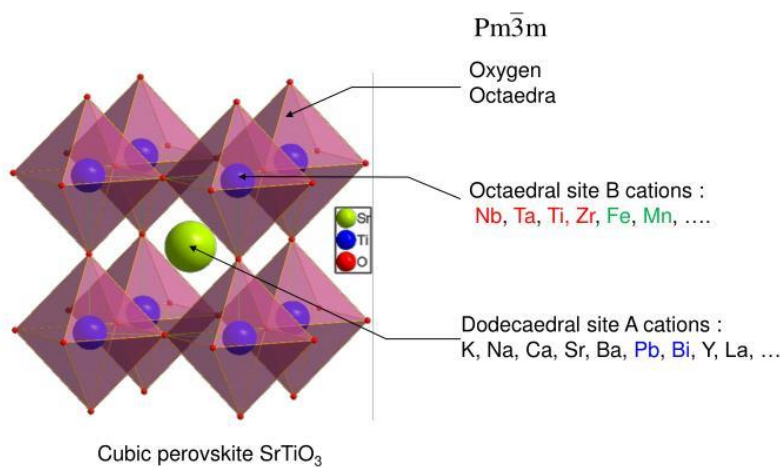
Abbildung 4: Labor Effizienzen von Solarzellen (8).

Abbildung 4 zeigt die Entwicklung der Labor- und Rekordwirkungsgrade einzelner Solarzellen-Technologien seit Mitte der 70er Jahre. Schon sehr früh wurde an Dünnschicht-Solarzellen geforscht. Dabei wurde aber bei der Kupfer-Indium-Gallium-Diselenid (CiGS) Zelle zwischen 1997 und 2016 wenig Fortschritte gemacht. Sie ist von ca. 12 % auf nur 14 % Effizienz gestiegen. Jedoch hat die Cadmiumtellurid (CdTe) Dünnschicht Zelle zwischen 2013 bis 2016 einen neuen Sprung in der Effizienz gemacht. Mittels der Forschungen ist sie von ca. 17 % auf etwa 22 % angestiegen. Allein mit Blick auf die Effizienz, scheint die Forschung mit Galliumarsenid (GaAs) vielversprechender. Diese Zellen gibt es schon seit 1977 und sie hatten da schon eine Effizienz von ca. 21 %, jedoch haben sie sich nicht so stark weiterentwickelt. Die letzte Solarzelle wurde 2017 erschaffen mit einer Effizienz von 27,8 %. Relativ aktuelle Solarzellen sind Zellen auf organischer Basis, die erste wurde 2001 erschaffen mit 3 % Effizienz. Die Forschung wurde stark in diesen Bereich fokussiert und hat sich von Jahr zu Jahr weiterentwickelt. Daher gab es im Jahr 2018\19 einen recht großen Effizienz-Sprung, von ca. 12 % auf 16 %. Dennoch liegt die Effizienz aktuell nur bei 17,4 %. Eine der neusten und vielversprechendsten Solarzellen ist aktuell die Perowskit-Solarzelle. Die erste Perowskit-Solarzelle wurde 2009 mit 3,8 % erstellt (9) und ist schon bis zum Jahr 2014 auf ca. 14 % gestiegen. Da dieser Sprung sehr vielversprechend ist, wurde die Forschung weltweit erweitert, die Effizienz in dem letzten Jahr auf 25,2 % erhöht und ist damit bereits jetzt schon in der Nähe der Silicium-basierten Solarzelle. Die Perowskit-Solarzelle hat in den letzten Jahren einen Sprung von ca. 14 % auf 25,2 % gemacht. Aus diesem Grund sind die Forschungen intensiviert worden, um jede der Schichten zu perfektionieren. Mit dieser Art von Solarzellen beschäftigt sich auch die weitere Arbeit.

## 2.3 Perowskit-Solarzellen

### 2.3.1 Geschichte und allgemeine Einführung

Die Strukturform von Perowskit ist schon länger bekannt. Sie kristallisiert in der  $ABX_3$  Form aus, wobei es einen Größenunterschied zwischen den Atomen gibt. Das A Atom ist größer als das B Atom und X ist ein Anion welches beide verbindet <sup>(10)</sup>. Die Perowskit-Struktur hat neun Atome in der kubischen Struktur. Das Kation A befindet sich in der Mitte der Elementarzelle und ist von acht B Atomen auf den Eckern der Elementarzelle umgeben. Wobei das Kation A zwölf nahe gebundene Anionen X hat und das Kation B mit sechs Anionen X umgeben ist. Zudem ist der Toleranzfaktor  $t$  nahe an 1 (ca. zwischen 0,89 und 1). Dieser Faktor beschreibt die Verzerrung der kubischen Struktur durch die unterschiedlichen Größen der verschiedenen Atome. Die ideale kubische Struktur, die Strontiumtitanat Struktur hat einen Toleranzfaktor von  $t=1$ . <sup>(11)</sup>



3

Abbildung 5: Kubische Perowskit Struktur am Beispiel SrTiO<sub>3</sub> <sup>(12)</sup>.

In Abbildung 5 ist die typische Struktur einer Perowskit-Einheitszelle dargestellt. Dabei ist das zentrale Kation, das in der  $ABX_3$  Struktur dargestellt ist, hier ein Strontium. An der Seite sind die anderen Arten an Kationen dargestellt, die dafür verwendet werden können. Auch ein organisches Kation, zum Beispiel eines Methyl-Ammonium-Kation, kann diese Position übernehmen. Als Eckkation B ist hier das Beispiel Titanium angegeben. In der Legende sind andere Elemente angegeben, die zu diesem Zweck verwendet werden können z.B. Niob (Nb), Tantal (Ta), Titanium (Ti), Zirconium (Zr), Eisen (Fe) oder Mangan (Mn) und noch andere Elemente. Hierbei ist noch für aktuelle Perowskit-Solarzellen Blei zu ergänzen als verwendetes Material. Um die Kanten Kationen A sind die Anionen  $X_3$  aufgetragen, in der Abbildung 5 ist das Beispiel Sauerstoff, für aktuelle Solarzellen des Perowskit -Typen sind Iod und Brom zu nennen.

Das Mineral CaTiO<sub>3</sub>, welches als Perowskit bekannt ist und mit der Kristallstruktur  $ABX_3$  vorkommt, wurde schon im Jahre 1893 von Gustav Rove entdeckt und nach einem russischen Mineralogen benannt <sup>(13)</sup>. Dabei hat das entdeckte Mineral die Zusammensetzung CaTiO<sub>3</sub> und wurde für die weitere Verwendung verändert. 1952 wurden die ersten Forschungen an den katalytischen Eigenschaften von der Perowskit-Struktur durchgeführt und bei der Verbindung Lanthan Magnesiumoxid mit Zusätzen von Kalzium, Strontium und Barium (La<sub>1-x</sub>(Ca,Sr,Ba)<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>) diese Eigenschaften festgestellt. Im Jahre 1986 wurden die supraleitenden Eigenschaften in Perowskit-Keramiken bei hohen Temperaturen an der Verbindung Lanthan Magnesiumoxid (LaCuO<sub>3</sub>) erforscht. In den 1990er Jahren wurde an den Organik-

Anorganik-Perowskit-Strukturen geforscht und deren Elektronenleitende und lichtimitierende Dioden erforscht, da sie auch eine hervorragendes Lösungsverhalten haben. <sup>(14-19)</sup> Im Jahr 2009 sind Herr Akihiro Kojima und Team auf die Idee gekommen, die Kristallstruktur in Form von Methylammonium Bleibromid ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ ) und Methylammonium Bleiiodid ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ) in eine Solarzelle einzufügen. <sup>(20)</sup> Für das Methylammonium Bleiiodid ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ) im Speziellen gilt, dass es sich bei unter 100K in der stabilen orthorhombischen Struktur befindet. Erst ab einer Temperatur um 160K gibt es einen Übergang von der tetragonalen Phase in die orthorhombische Phase. <sup>(20)</sup> Die Zelle hatte aber nur eine Effizienz von 3,8 % <sup>(9)</sup>, jedoch hat diese sich in den ersten drei Jahren schon auf eine Rekorderffizienz von 10 % gesteigert. Daher haben sich die Forschungen in dem Bereich erhöht. Stand heute ist die Rekorderffizienz einer Perowskit-Solarzelle schon bei 25,2 % <sup>(21)</sup> und ist damit vergleichbar mit der Rekorderffizienz einer Silicium basierten Zelle die bei 27,6 % <sup>(21)</sup> liegt. Auch die maximale Effizienz, die die Silicium-Solarzelle erreichen kann, ist nicht so weit entfernt, denn diese kann durch die Struktureigenschaften des Siliciums genau bestimmt werden und liegt bei 29,2%.

### 2.3.2 Die Perowskit-Zelle im Detail

Ein Vorteil von Perowskit Solarzellen ist die einfache und günstige Herstellung und es ist möglich eine flexiblere <sup>(22)</sup> und besser verbiegbare Solarzelle aus Perowskit anzufertigen. Die Forschung ist international sehr intensiv in diesem Bereich, weil noch Verbesserungsmöglichkeiten in allen Bereichen der Perowskit Solarzelle möglich sind. Schon heute gibt es unterschiedliche Ansätze eine effiziente Perowskit-Solarzelle zu produzieren. Der allgemeine Ansatz ist zuerst die Elektronen transportierende Schicht die ETL aufzutragen, dann die Perowskit und zum Schluss die sogenannte Loch (Hole) leitende Schicht die HTL. Da es um günstige und umweltfreundliche Energiegewinnung geht, ist auch auf die Kosten zu achten, die durch die Herstellung der Zelle verursacht werden. Ein großes Problem der Perowskit-Schicht ist ihre Instabilität, weil die Perowskit-Struktur anfällig für Wärme, Feuchtigkeit und UV-Strahlung ist. <sup>(23)</sup> Demzufolge werden Schichten auf das Perowskit aufgetragen, um diese vor äußeren Einflüssen zu schützen. Die ETL und HTL Schichten reichen noch nicht aus die Perowskit-Schicht zu schützen und daher die Solarzelle für längere Zeit auf ihrer Effizienz zu halten. Es fehlen Langzeitstudien, weil die Perowskit-Solarzelle erst seit 2009 hergestellt wird. Eine andere Art die Solarzellen zu schützen und effizienter zu machen, ergibt sich aus der Idee der sogenannten „Tandem-Zelle“. Die Perowskit-Solarzelle besitzt eine Bandlücke von  $E_G=1,5$  bis  $1,9\text{eV}$ , die Energie bis  $830\text{nm}$  aufnimmt, während die Silicium Zelle mit einer Bandlücke von  $E_G=1$  bis  $1,5\text{eV}$  bis eine Wellenlänge von ca.  $1000\text{nm}$  aufnehmen kann. Auch ein wichtiger Wert ist die Fermie-Energie. Die Fermie-Energie gibt an welche das höchste energetische Niveau eines Vielelektronenmodells in seinem Grundzustand ist. Für das Perowskit hat sich mittels Experimenten gezeigt, dass diese immer unter der Bandlücke ist <sup>(24)</sup> Aus diesem Grund werden die Solarzellen nacheinander geschaltet, um das Sonnenlicht am besten auszunutzen. <sup>(25)</sup> Mit dieser Methode wurde eine Effizienz von 29,1 % erreicht <sup>(8)</sup>. Es ist auch möglich die Reihenfolge der Schichten, durch die das Licht strömt, zu verändern. Dies hängt aber sehr von den Eigenschaften der verschiedenen Materialien ab, zum Beispiel ob sie sehr schnell oxidieren, wenn sie mit der Luft in Verbindung kommen. Aus diesen Gründen ist es immer wichtig zu wissen in welcher Reihenfolge die Solarzellen hergestellt wurden. Wenn diese Solarzellen nicht in der üblichen Reihenfolge, sondern genau umgekehrt aufgetragen werden, nennt man sie „umgedreht Zelle (inverted Cell)“. <sup>(25)</sup> Also sind die Schichten anstatt n-i-p Schicht Reihenfolge in der p-i-n Reihenfolge aufgebaut.

Einer der aktuell am häufigsten verwendeten Schichten für die n-Type elektronenleitende Schicht (ETL) ist Titan(IV)-oxid ( $\text{TiO}_2$ ). Da diese Schicht sehr einfach herzustellen ist und ein sehr hoher Wirkungsgrad von über 25 % mit  $\text{TiO}_2$  als ETL erreicht werden kann, wird diese Schicht sehr oft als ETL in Perowskit-Solarzellen verwendet. Allerdings ist diese Schicht noch nicht optimal und weitere Probleme, die im Verlauf der Arbeit besprochen werden, müssen behoben werden, um einen effizienteren Ladungstransport zu erhalten. Obwohl die Bandlücke recht groß ist, gibt es noch andere Kristalle, die eine größere Bandlücke haben und eine idealere Position des Leiterbandes haben und damit das Zurückspringen der Elektronen besser verhindern, beziehungsweise das Abtransportieren unterstützen können.

Die wichtigste Bewertung der Transport-Schicht ist, dass sie funktioniert und für die Perowskit-Solarzellen Herstellung, dass sie günstig in der Herstellung ist und die wenigsten Schadstoffe bei der Herstellung ausstößt. Daher ist die Auswahl auch sehr begrenzt, weil viele Forschungsarbeiten beschreiben, dass organische Moleküle eine sehr gute ELT-Schicht abgeben, die aber sehr aufwändig und teuer in der Herstellung sind. Die Metalloxide haben sich als vielversprechende Alternativen herauskristallisiert. Nur durch die Punktdefekte in der oxiden Kristallstruktur sind diese als Halbleiter zu verwenden. Vor allem Zinn(IV)-oxid ( $\text{SnO}_2$ ) hat sich als gute Alternative herausgestellt, aktuell wird besonders daran viel geforscht. Bei den durchgeführten Experimenten wurde sich auf  $\text{SnO}_2$  fokussiert, weil durch dieses Material nicht nur die Stabilität von Perowskit verbessert, sondern auch annähernd die Effizienz von  $\text{TiO}_2$  Solarzellen erreicht wird, hierfür wurde die Schicht auf ihre Eigenschaften geprüft und verändert.

In Tabelle 1 werden exemplarisch für eine Perowskit Solarzelle die wichtigsten Daten am Beispiel einer Zelle von dem Herausgeber KRICT/MIT Ende 2019 gezeigt.

Tabelle 1: Wichtige Kennwerte und Parameter einer Perowskit Solarzelle <sup>(8)</sup>.

Zellen Art	Effizienz [%]	Fläche [ $\text{cm}^2$ ]	$V_{oc}$ [V]	$I_{sc}$ [ $\text{mA}/\text{cm}^2$ ]	Fill Factor [%]	Test Datum [Ausgabe. Jahr]	Herausgeber
Perowskit (dünn Schicht)	25,2±0,8	0,0937(da)	1,1805	24,14	84,8	Newport (7.19)	KRICT, MIT

## 2.3.3 Überblick zum typischen Solarzellenaufbau

### 2.3.3.1 Theorie Perowskit-Solarzellen

Für diese Art von Solarzellen werden keine komplexen organischen Verbindungen verwendet, es werden meistens die Verbindungen Methylammonium Bleiiodid  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  ( $\text{MAPbI}_3$ ) oder Methylammonium Bleibromid  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  ( $\text{MAPbBr}_3$ ) verwendet. Diese Verbindungen sind ideal, weil ihre Bandlücken eine ideale Größe haben, um die elektrische Strahlung der Sonne zu absorbieren. Bei  $\text{MAPbI}_3$  ist die Bandlücke 1,66eV groß und bei  $\text{MAPbBr}_3$  ist sie 2,35eV bei 300K groß. Dies entspricht für  $\text{MAPbI}_3$  dem Wellenlängenbereich bei AM1,5 von 746nm und für  $\text{MAPbBr}_3$  von 527nm. Als Basis der Zellenkonstruktion werden meistens Glasplättchen verwendet. Das Glas gilt als Grundlage und ist meistens auch die erste Schicht, durch die das Licht dringt. Das Glas kann aber auch durch andere durchsichtige Materialien ersetzt werden. Da die anderen Schichten auf dem Glas, oder ähnlichen Arten von Material, aufgetragen werden, benötigt man als erstes eine leitende Schicht, um einen Stromkreislauf zu bilden. Diese Schichten müssen durchsichtig sein, damit sie so wenig Licht wie möglich absorbieren. Daher werden meistens Fluoride Tin Oxide (FTO) oder Indium Tin Oxide (ITO) verwendet. <sup>(26)</sup> Welche der beiden Schichten verwendet wird, ist abhängig von den Temperaturen, die verwendet werden, um die anderen Schichten herzustellen da die schon aufgetragenen Schichten diese Temperaturen auch aushalten müssen.

Die Solarzelle besteht aus drei Schichten, einer Elektronen Transportschicht (ETL), der Perowskit-Schicht und der sogenannten Loch leitenden Schicht (HTL). Allgemein funktioniert die Perowskit-Solarzelle genauso wie eine auf Silicium basierte Solarzelle. Zwei Halbleiter, einer p-dotiert und einer n-dotiert, werden in Verbindung gebracht. Bei der Perowskit-Solarzelle werden verschiedene Oxide oder Organische Verbindungen als ETL verwendet und auch als HTL werden verschiedene organische Strukturen und andere Kristallstrukturen mit der idealen Bandlücke verwendet. Beispiele für diese Schichten sind bei Abbildung 6 zu finden. Das Valenzband der ETL muss energieärmer sein als die Perowskit-Schicht. Die Löcher fließen in die Richtung des Materials mit dem höheren Energieniveau des

Valenzbandes, deshalb muss das Valenzband der HTL eine höhere Position im Energiediagramm besitzen als das Valenzband der Perowskit-Schicht, damit die Elektronen eine geringere Energieänderung bewältigen, um das Valenzband wieder auf den ursprünglichen Zustand zu bringen.

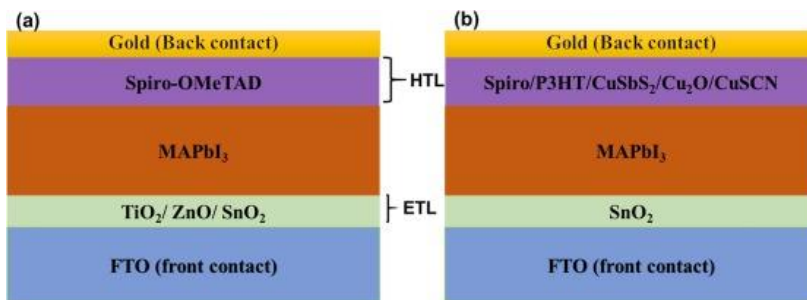


Abbildung 6: Beispielhafter Aufbau einer Perowskit Solarzelle <sup>(27)</sup>.

Aus Abbildung 6 ist der Aufbau einer Perowskit Solarzelle abzulesen. Die elektrische Strahlung der Sonne kommt von der FTO Seite. Dieser Kontakt muss durchsichtig sein. Dieser Frontkontakt ist Fluoride Tin Oxide (FTO) und wird direkt auf Glas aufgetragen. Damit zum Schluss der Stromkreislauf geschlossen werden kann, muss vor dem Auftragen der anderen Schichten ein Teil der FTO Schicht freigelassen werden. Bei den klassischen Zellen wird dann die ETL aufgetragen, die in dem Bildteil a) aus  $\text{TiO}_2$ , Zinkoxid ( $\text{ZnO}$ ) oder  $\text{SnO}_2$  besteht. Auf dieser Schicht ist die Perowskit-Schicht, die als Energieabsorber dient und die Funktion der Zelle erst möglich macht. Die Zusammensetzung kann sich auch unterscheiden, je nach Größe der benötigten Bandlücke. Als HTL wird zum Schluss im Teil a) 2,2',7,7'-Tetrakis[N,N-di(4-methoxyphenyl)amino]-9,9'-spirobifluorene (Spiro-OMeTAD) und im Teil b) entweder eine Spiroverbindung (organischer Verbindung, deren Ringe nur mit einem Atom verbunden sind), Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) (P3HT), Chalkostibit ( $\text{CuSbS}_2$ ), Kupfer(I)-oxid ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) oder Kupfer(I)-thiocyanat ( $\text{CuSCN}$ ) genommen. Dies hängt auch sehr davon ab, ob die Bandlücke des Perowskits sich ändert und wie gut diese Schicht das Perowskit vor dem Zerfall schützt. Zum Schutz der Perowskit-Schicht gegen den Einfluss der Umgebung ist nicht nur die HTL, sondern auch die ETL verantwortlich. Diese Schichten entscheiden, wie stabil die Zelle ist. Zum Schluss werden die Goldkontakte aufgetragen, die dann mit dem FTO in Verbindung gebracht werden, um den Kreislauf zu schließen und eine Zelle herzustellen.

Die Bewegung der Elektronen und der Löcher sind in Abbildung 7 graphisch dargestellt. Bei einer Perowskit-Solarzelle wird der p-i-n-Übergang mit einer Perowskit-Struktur ersetzt. Diese Struktur ist das Herzstück dieser Zellenart und dient zum Transport der positiven und negativen Ladung zwischen ETL und HTL. Die anderen Schichten orientieren sich an der Größe und Lage dieser Bandlücke. Und genau deswegen werden neue Arten von ETL und HTL benötigt, die auch ohne Dotierung diese Eigenschaften haben. Diese Eigenschaften können jedoch durch Dotierung verstärkt werden und den Übergang der Elektronen beziehungsweise der positiven Ladung von Perowskit-Schicht zur HTL oder zur ETL verbessern. Das Energieniveau der unteren Leiterbandkante und das der obere Valenzbandkante unterscheiden sich derartig, dass die Elektronen nur in Richtung der ETL und die Löcher in Richtung HTL fließen. Daraus ergeben sich für die verschiedenen Bandlücken eine bestimmte Größe und für die untere Leiterbandkante, beziehungsweise für die obere Valenzbandkante, ein bestimmtes Energieniveau. Dies wird in der Abbildung 7 gezeigt. Der Unterschied der Lücken darf nicht zu groß sein, weil sonst eine Blockade der Schichten entsteht und das führt zur Ineffizienz der Zelle. Diese Schichten können in verschiedenen Reihenfolgen auf einen Untergrund aufgetragen werden. Daher ist es auch möglich mit dieser Methode flexible Solarzellen herzustellen, die auch einen sehr hohen Wirkungsgrad haben. Eines bleibt bei allen Zellen gleich; dass zum Schluss Kontakte auf die Zelle gebracht werden. Meistens wird Gold verwendet, da es einen sehr geringen Widerstand hat. Aluminium oder Silber können alternativ verwendet werden, haben aber einen geringeren Leitwert und bei Aluminium oxidiert die Schicht. Es gibt auch Möglichkeiten eine Perowskit-Solarzelle ohne ETL oder ohne HTL herzustellen, diese sind nicht so stabil und haben keine so gute Effizienz.



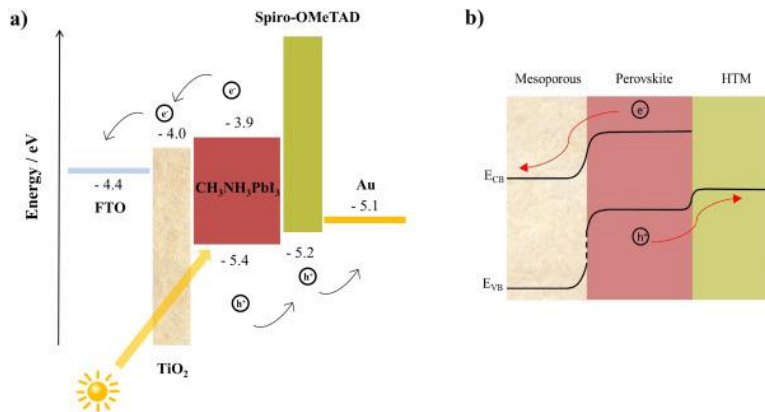


Abbildung 7: Bänderlücken in der Perowskit-Solarzelle <sup>(28)</sup>.

Im Abbildung 7 ist zu erkennen, dass die Unterschiede der oberen Valenzbandkante und unteren Leiterbandkante in der Perowskit-Solarzelle sehr wichtig sind. Die Position der jeweiligen Bandkanten ist entscheidend, damit die Solarzelle funktioniert, müssen die Elektronen, die durch die Photonen der Sonne angeregt wurden, über die ETL zum Kontakt abgeführt werden. Die untere Leiterbandkante muss immer ein geringeres Energieniveau haben, als die vorherige Schicht, damit die Elektronen sich auf das geringere Niveau begeben. Um einen Stromkreislauf zu erschaffen, benötigt man immer einen Fluss der positiven Ladungen. Dieser passiert an der oberen Valenzbandkante. Hier entstehen durch den Mangel an Elektronen die sogenannten Löcher, die durch den Ausgleich so aussehen, als würden sie über die HTL zu dem anderen Kontakt fließen. In Teil a) ist die klassische Variante, von links nach rechts, FTO als durchsichtiger Kontakt, TiO<sub>2</sub> als ETL um die Elektronen ab zu transportieren, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> als Perowskit für die Absorption, Spiro-OMeTAD als HTL um die positive Ladung abzuleiten und diese ist mit den Goldkontakten verbunden. Im Teil b) ist der Verlauf der Ladungen noch mal von den unterschiedlichen Schichten grafisch dargestellt.

### 2.3.3.2 Die Elektronen leitende Schicht (ETL) und deren Dotierung

Durch Defekte in der ETL oder n-dotierten Schicht werden Donator Zustände geschaffen oder sind vorhanden und können somit für die Verbesserung der Donator Zustände verwendet werden.<sup>(29)</sup> Daher werden sie auch Majoritätsladungsträger genannt. Dieses Verhalten wird mit unterschiedlichen Stoffen erzeugt oder über die Einbindung von anderen Elementen in eine vorhandene Kristallstruktur künstlich hervorgebracht. Das Energieniveau des Leiterbandes der ETL Schicht sollte geringer sein, als das der Perowskit-Struktur, damit die Elektronen es bevorzugen, sich auf dieses Niveau einzustellen und nicht auf dem Perowskit verweilen oder in die Richtung des HTL gehen. Damit auch die positive Ladung oder Elektronenlöcher sich nicht in Richtung ETL bewegen, muss das Valenzband der Schicht viel geringer sein, als die Perowskit-Schicht. Es gibt unterschiedliche Materialien, die diese Eigenschaften haben. Eines der meist verwendeten Materialien in der Perowskit Solarzellen Technik als ETL ist TiO<sub>2</sub>.<sup>(30)</sup> Jedoch können auch SnO<sub>2</sub>,<sup>(31)</sup> ZnO<sup>(32)</sup> oder andere Oxide<sup>(33)</sup> und Sulfide<sup>(34)</sup> verwendet werden. Diese Eigenschaften haben auch größere organische Moleküle.<sup>(29)</sup> Jedoch sind die organischen Moleküle aufwändig in der Herstellung. TiO<sub>2</sub> wird sehr oft verwendet, da es sehr einfach in der Herstellung ist und eine ausreichend große Bandlücke hat. Jedoch ist es mittlerweile etwas veraltet, da die Perowskit-Strukturen sich verändert haben und dadurch auch die Bandlücke<sup>(35)</sup> und die Energie kosten sind hoch daher ist die Herstellung flexibler Zellen erschwert. Der Unterschied der Bandlücken verhindert jetzt ein wenig den Elektronentransport. Ein weiteres Problem ist der große Energieaufwand bei der Produktion. Die Temperatur zur Herstellung dieser Schicht liegt bei um die 400°C und diese wird gleich zweimal benötigt. Um einen guten Elektronenübergang der Perowskit-Schicht zur ETL zu gewährleisten, werden eine kompakte und eine mesoporöse Schicht benötigt. Es wird versucht, die Materialien ganz einfach auf die Zellen zu bringen und dennoch ihre Eigenschaften zu behalten. Diese Schicht kann aber auch als letztes aufgetragen werden, um eine Revers-Perowskit-Solarzelle herzustellen. Hierbei muss aber auf

die Temperaturen geachtet werden, da die Perowskit-Schicht und die HTL keine so hohe Temperatur aushalten wie die ETL.

Dotierung wird auch verwendet, um die Übergänge von Perowskit zu den ETL oder HTL zu erleichtern. Ein großes Problem stellt der Übergang von Perowskit zur HTL und ETL dar der vereinfacht werden muss. Dennoch ist der Übergang zur ETL am aufwändigsten und wird über die Dotierung verbessert. Die Kristallstruktur wird verändert, um einen besseren Elektronentransport zu erzeugen und die Bandlücke zu verändern. Jedoch können sich bei zu hoher Konzentration des Elements, das dotiert wird, andere Eigenschaften der vorhandenen ETL verändern und damit nicht die gewünschte Verbesserung erreichen. <sup>(36) (37)</sup>

### 2.3.3.3 Strukturelle Beschreibung der Perowskit-Absorber-Schicht

Die Perowskit-Absorber Schicht ist nicht das Material, das in der Natur vorkommt, sondern verwendet nur den gleiche Strukturtyp. Daher kommt die Zelle zu ihrem Namen. <sup>(13)</sup> Das wichtigste an der Verbindung ist, dass sie sehr gute elektronenleitende Eigenschaft hat. Diese Eigenschaft wurde bei mehreren unterschiedlichen Verbindungen verwendet, zum Beispiel bei Materialien, die fluoreszieren sollen <sup>(38)</sup>, in der Katalyse oder Elektroanalyse <sup>(39)</sup> und in der Biochemie <sup>(12)</sup>. Wenn Energie auf die Schicht gegeben wird, „entreißt“ diese ein Elektron und kann die Elektronen sehr schnell weiterleiten. <sup>(25)</sup> In den Solarzellen werden aktuell recht häufig Verbindungen verwendet mit folgender Struktur  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  (mit  $\text{X}=\text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$ ) für die Schicht. Es ist eine organische-anorganische Methyl-Ammonium-Blei-Halogenid-Verbindung, die mit der natürlich vorkommenden Verbindung nur die Struktur gemeinsam hat. Sie hat dennoch die nützliche Eigenschaft und kann gut als Absorptions Schicht verwendet werden. Auch die Bandlücke ist ideal im Energie Diagramm positioniert, um das Sonnenlicht zu absorbieren. Sie hat eine Größe von  $E_G= 1,5$  bis  $1,9\text{eV}$ . <sup>(40)</sup> Ab einer Wellenlänge von  $830\text{nm}$  kann die Lücke nicht mehr überwunden werden und das Material kann energieärmere Strahlung nicht mehr weiterverwenden. Im momentan laufenden Forschungsprozess ändert sich die Verbindung mit der Konzentration und der Zusammensetzung von Forschungsarbeit zu Forschungsarbeit. Die Konzentration der unterschiedlichen Materialien hat eine Auswirkung auf die Bandlücke des Perowskit, infolgedessen muss sie abhängig von der ETL und HTL angepasst werden, um keine Blockade zu erzeugen. <sup>(41)</sup> Die Energieänderungen müssen so stattfinden, dass sich das Energieniveau für die jeweiligen Ladungen ändert. Aktuelle Forschungen fokussieren sich auf diesen Bereich, um die Bandlücke ideal an die ETL und HTL anzupassen und den Widerstand des Ladungstransportes so gering wie nur möglich zu halten.

### 2.3.3.4 Theorie der Defektelektronen Transportschicht (HTL)

Die Defektelektronen-Transportschicht wird auch Loch-Transportschicht genannt (also Hole Transport Layer (HTL)). Das beschreibt die p-dotierte Schicht in einer Perowskit-Solarzelle. Es handelt sich um eine Schicht, die eine erhöhte Anzahl an positiver Ladung im Valenzband hat. Dieser Effekt wird durch Defekte im Kristallgitter ausgelöst oder durch Dotierung eines Elementes. Es entsteht zusätzliche Energiezustand in der Bandlücke in der Nähe des Valenzbandes und dieses Niveau wird dann von Elektronen besetzt, die permanent in diesem Energiezustand bleiben. Zurück bleibt ein sogenanntes Loch eines Elektrons. Und wenn ein weiteres Elektron durch Hinzugabe von Energie in das Leiterband angehoben wird, entsteht noch ein weiteres Loch. Da der Elektronenmangel ausgeglichen wird, sieht es so aus, als würde diese Schicht die Löcher transportieren. <sup>(42)</sup> Da die Schicht nicht gebundene Elektronen hat, gibt sie diese an eine Schicht ab, die durch den Defekt einen Elektronenmangel hat. Folglich fließen die Elektroden von der HTL über die Perowskit-Schicht zur ETL und die positive Ladung den umgekehrten Weg. Dies passiert aber nur, wenn die Perowskit-Schicht angeregt wird, weil sie als transportierende Schicht zwischen ETL und HTL fungiert

## 2.4 Struktureigenschaft der ETLs

Die theoretischen Eigenschaften, die eine ETL haben muss, wurde bereits im Kapitel 2.3.3.2 erklärt. Hierbei wurde allgemein auf diese eingegangen. Dieses Kapitel beschäftigt sich speziell mit den Struktureigenschaften der beiden untersuchten ETLs, die  $\text{TiO}_2$  und  $\text{SnO}_2$  Struktur und vergleicht sie. Diese Schichten werden sehr oft als einfach herzustellende und günstige ETL in der Perowskit-Solarzellen Forschung verwendet.

### 2.4.1 Die Kristallstruktur von $\text{TiO}_2$

Titandioxid kristallisiert in der Rutil-Form. Jedoch gibt es auch zwei anderen Formen, in denen es kristallisieren kann, der Anatas und der Brookit Typ. Bei der Rutil-Form haben die Oktaeder zwei gemeinsamen Kanten. Bei der Brookit-Form sind es 3 (Stapelfolge ABAC der O-Atome) und die Anatas-Form basiert auf der fcc-Packung, bei dem die Hälfte der Oktaeder gefüllt ist. Die Rutil Form ist die hexagonal dichteste Kugelpackung der Sauerstoffatome, bei der die Hälfte der oktaedrischen Lücken von Titanatomen ausgefüllt sind. Diese Struktur ist in der folgenden Abbildung dargestellt. <sup>(43)</sup>

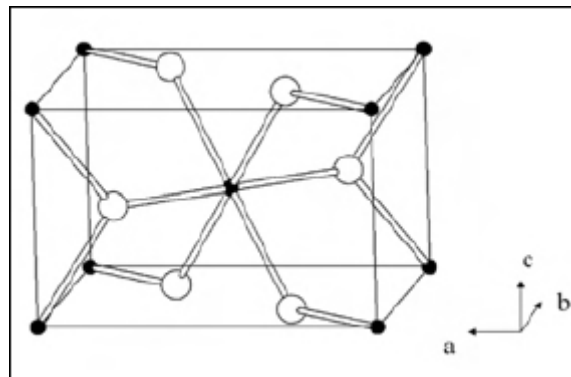


Abbildung 8: Kristallstruktur von  $\text{TiO}_2$  <sup>(43)</sup>.

In Abbildung 8 ist der Mono Kristall der  $\text{TiO}_2$  Struktur dargestellt. Dabei ist die Schwarzen Atome die Titan Atome dargestellt und in Weiß die Oxide Atome.

Da die Rutil-Form, die thermisch stabilste ist, wandelt sich die Brookit Form bei ca.  $750^\circ\text{C}$  und die Anatas Form bei ca.  $915^\circ\text{C}$  in die monotrope Rutil Form um. Die Form ist bis zu ihrem Schmelzpunkt, der bei  $1830$  bis  $1850^\circ\text{C}$  liegt, stabil. Die freigegebene Wärme, die bei der Umwandlung von den zwei technisch bedeutendsten Formen, von der Anatas in die Rutil-Form entsteht ist  $12,6$  kJ/Mol.

	Rutil	Anatas	Brookit
<b>Chemische Formel</b>	$\text{TiO}_2$	$\text{TiO}_2$	$\text{TiO}_2$
<b>Kristall-system</b>	tetragonal	tetragonal	orthorhombisch
<b>Punktgruppe nach Schönflies</b>	$D_{4h}$	$D_{4h}$	$D_{2h}$
<b>Punktgruppe nach Hermann-Mauguin</b>	4 mmm	4 mmm	2/m 2/m 2/m
<b>a [nm]</b>	0,4594	0,3785	0,9184
<b>b [nm]</b>	0,4594	0,3785	0,5447
<b>c [nm]</b>	0,2958	0,9514	0,5245
<b>Volumen der Elementarzelle [nm<sup>3</sup>]</b>	62,07	136,25	257,38
<b>Molvolumen [cm<sup>3</sup>/mol]</b>	18,693	20,156	19,377
<b>Härte nach Mohs</b>	6,5–7	5,5–6	5,5–6
<b>Dichte [g/cm<sup>3</sup>]</b>	4,2–4,3	3,9–4,1	3,9–4,1
<b>Schmelzpunkt [ °C]</b>	1830–1850	Umwandlung zu Rutil	Umwandlung zu Rutil

Tabelle 2: Kristallstruktur Daten von  $\text{TiO}_2$  <sup>(43)</sup>.

Titandioxid ist ein ungiftiges in Wasser unlösliches Pulver. Geglühtes Titandioxid kann auch schwer in konzentrierten Säuren gelöst werden. Diese können nur durch saures oder basisches Schmelzen aufgeschlossen werden, dies gilt auch für die Rutil Form.

Die Schicht hat eine hohe Brechzahl mit fehlender Absorption im sichtbaren Spektrum zwischen 380 nm und 700 nm. Daher wird diese sehr oft als Weiße Pigmente verwendet. Sowohl Rutil als auch Anatas bilden doppelbrechende Kristalle bei denen der Brechungsstrahl des ordentlichen ( $n_o$ ) und des außerordentlichen Strahls ( $n_a$ ) abhängig von der Wellenlänge ist.

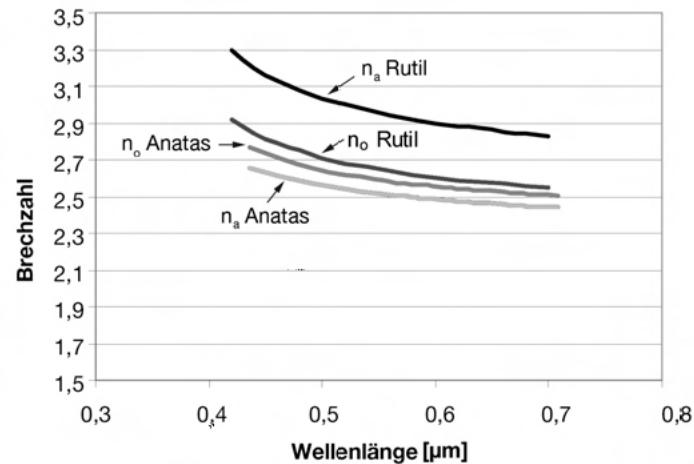


Abbildung 9: Wellenlängenabhängigkeit der Brechzahlen von Rutil und Anatas <sup>(43)</sup>.

In Abbildung 9 wird der Brechzahl der verschiedenen Kristalltypen über die Wellenlänge aufgetragen. Es ist zu sehen das die Rutil Struktur höhere Brechungszahlen hat, als die der Anatas Struktur.

In der Praxis wird meistens eine Brechungszahl von 2,75 für Rutil und 2,55 für Anatas zugrundegelegt.

Im Nahen UV Bereich fällt auf, dass es eine Absorptionskante bei beiden Formen gibt. Diese Kante entspricht der genauen Lage des Absorptionsbandes. Die liegt für die Rutil Form bei einer Wellenlänge von  $\lambda=397\text{nm}$  und für die Anatas Form  $\lambda=377\text{ nm}$ . Mit Hilfe folgender Gleichung:

$$E = h * \frac{c}{\lambda} \quad (3)$$

$h$  = Planck'sches Wirkungsquantum ( $6,626 \cdot 10^{-34}$  Js)

$c$  = Lichtgeschwindigkeit ( $2,99793 \cdot 10^8$  ms<sup>-1</sup>)

kann die Energie  $E$  bestimmt werden, die für die Absorption gilt. Sie ist bei Rutil  $50 \cdot 10^{-20}$  J und bei Anatas  $52,7 \cdot 10^{-20}$  J. Da die Bandlücke meistens in Elektronenvolt (eV) angegeben wird, ( $1\text{eV}=1,602 \cdot 10^{-19}$  J) kann sie umgerechnet werden, damit hat die Rutil Form eine Bandlücke von 3,127 eV und die Anatas Form einen Wert von 3,289eV.

Nicht alle  $\text{TiO}_2$  Werkstoffe sind durch Umwelteinflüsse veränderbar. Wenn sie photonenbeständig sind, erkennt man das daran, dass die Reaktion nur bis Teilschritt 3 abläuft also die Umwandlung zu  $\text{Ti}^{3+}$ . Das zusätzliche Elektron nimmt eine neue Lage zwischen Leiterband und Valenzband an. Dies liegt nahe des Leiterbandes und macht die Schicht zu einem ETL. Da sich die Anregungsenergie in dem Leiterband von  $\text{Ti}^{3+}$  einer Absorption entspricht, die sich gerade noch im sichtbaren Spektrum befindet, erscheint die Schicht etwas Violett.

Durch die unterschiedlichen Absorptionskanten der Rutil (415nm) und Anatas (385nm) ist auch die Entstehungen von Exzitonen bei beiden unterschiedlich. Die Anatas Struktur bildet weniger Exzitins Paare aus als die Rutil Struktur, da weniger Photonen im Licht vorhanden sind, die die benötigte Energie haben. Zwar wird vermutet, dass dieser Unterschied eine Abhängigkeit mit den OH-Gruppen an den Oberflächen hat, denn bei der Rutil-Struktur gibt es 6 Hydroxylgruppen pro nm<sup>2</sup> und bei der Anatas-Struktur 7 bis 8 Hydroxylgruppen pro nm<sup>2</sup>. Jedoch hat sich in Versuchen gezeigt, dass obwohl die OH-

Gruppen-Zahl bei der Anatas-Form auf der Oberfläche erhöht wurde, die photokatalytische Aktivität gesunken ist, während es bei der Rutil-Form umgekehrt war.  
Die perfekte wetterbeständige TiO<sub>2</sub> Schicht existiert nicht, da sie stark von der Witterungsbedingung vor Ort abhängig sind. <sup>(43)</sup>

## 2.4.2 SnO<sub>2</sub> Kristallstruktur

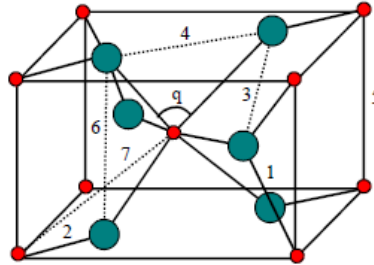


Abbildung 10: Kristallgitter von SnO<sub>2</sub> <sup>(44)</sup>.

Zinn(IV)-oxid kristallisiert in dem Rutil-Typ genauso wie TiO<sub>2</sub>. Dabei sind alle Sn-Atome mit 6 O-Atomen in einer verzerrten Oktaeder Struktur umgeben. Das O-Atom ist mit drei Sn-Atomen in der Form eines drei-schenktischen Dreiecks angeordnet. Diese SnO<sub>6</sub> Oktaeder haben jeweils zwei gegenüberliegende Kanten mit zwei weiteren Oktaedern. Sie kristallisieren in einer Kette und wenn man die Ketten wieder betrachtet ergibt sich die Dreidimensionale Kristallstruktur.

In der Abbildung 10 ist der Aufbau der SnO<sub>2</sub> Einheitszelle dargestellt. Dabei sind in Rot die Zinn Atome und in Blau die Sauerstoff Atome markiert. <sup>(44)</sup>

Die Gitter Koordinaten der Atome sind:

Sn: (0|0|0); (1/2 | 1/2 | 1/2)

O:  $\pm (x|x|0)$ ;  $\pm (1/2 - x | 1/2 + x | 1/2)$  wobei  $x = 0,307$

mit den Gitterkonstanten  $a = 0,474\text{nm}$  und  $c = 0,319\text{nm}$ ,  $c/a = 0,673$

Der Abstand von Zinn und Sauerstoff Teilchen ist  $d(\text{Sn} - \text{O}) = 0,206\text{nm}$  und damit sehr ähnlich der Summe der beiden Ionenradien  $r_{\text{Sn}^{4+}} + r_{\text{O}^{2-}} = 0,071 + 0,140 = 0,211\text{nm}$ .

Die direkte Bandlücke ist richtungsabhängig von der Anisotropie des Kristallgitters. Die Bandlücke ist bei senkrechter Strahlung 3,6eV groß und bei parallel zur c-Achse 3,9eV. Berechnungen haben ergeben, dass die Struktur ein breites Leiterbandminimum besitzt, das hauptsächlich an dem Sn-Zustand gebildet wird. Die Bandlücken verkleinerten sich Linear im Bereich 100K bis 600K. <sup>(44)</sup>

Weitere physikalische Eigenschaften von SnO<sub>2</sub>:

Molmasse: 150.7g/mol

Schmelzpunkt: über 1730°C unter erhöhtem Sauerstoffdruck

Sublimationspunkt: 1660°C in 1 bar N<sub>2</sub>

1730°C in 1 bar O<sub>2</sub>

Gitterenergie: 11.87MJ/mol

Dichte: 7g/cm<sup>3</sup>

thermischer Ausdehnungskoeffizient:  $5.71 \cdot 10^{-6}\text{K}^{-1}$  || c-Achse

(zwischen 20°C und 800°C)  $5.06 \cdot 10^{-6}\text{K}^{-1}$   $\perp$  c-Achse

statische Dielektrizitätskonstante: 10 || c-Achse

(bei Raumtemperatur) 14  $\perp$  c-Achse

Struktur	Direkte/indirekte opt. Bandlücke [eV]	Ladungsträgerkonz. [10 <sup>20</sup> cm <sup>-3</sup> ]	Beweglichkeit [cm <sup>2</sup> /Vs]	Leitfähigkeit [Ω <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]
Einkristall	3.6/3.5(2.6) ⊥c 3.9/3.6(2.5)    c	≤1	150 – 260 bei 270 K 8800 bei 77 K	≤100
polykrist. Schichten	4.2/2.7 4.3(Moss-Berst.)	≤7	≤36	≤3000
amorphe Schichten (gesprüht)	schlechter transp. als polykrist.	≤3	≤2.5	≤130

Tabelle 3: Kristallstruktur Daten von SnO<sub>2</sub><sup>(44)</sup>.

### 3. Praktische Durchführungen und Analysen

#### 3.1 Mess- und Analyse Geräte

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit den Geräten, die verwendet wurden, um die Analyse der Solarzellen oder Schichten durchzuführen. Dabei wird auf die Theorie und auf die aussagekräftigen Messdaten, die bestimmt wurden, eingegangen. Sowohl werden die Funktionsweise und Durchführung der Auswertung besprochen.

##### 3.1.1 Funktion des UV-Vis Spektrometers

Speziell bei der ETL ist die Transmission der Lichtstrahlen wichtig. Diese wird über das UV-Vis Spektrometer ermittelt. Das UV-Vis Spektrometer misst Wellenlängen im Bereich von Ultraviolett bis Infrarot. Der genau benötigte Wellenlängenbereich kann über die Veränderung des Monochromators oder Austausch der Lampen eingestellt werden. Es kann dabei nicht nur die Transmission, sondern auch die Absorption bestimmt werden. Für die Absorption gibt es einen Blind-Detektor, der die Strahlung erkennt, die von der Lampe abgestrahlt wird. Aus der Differenz der Strahlung, die durch die Blindprobe und durch die Probe gegangen ist, kann die Absorption sowie die Transmission der Probe bestimmt werden.<sup>(45)</sup> Bei den Messungen wurde ein UV/Vis Spektrometer Perkin Elmer Lambda 950 mit ISR – 200 verwendet. Die Messungen wurden im Wellenlängenbereich von 200 – 2500 gemessen, jedoch wurde für die Auswertung der Bereich 250 – 1500 verwendet da hierbei die größten Unterschiede zu finden sind.

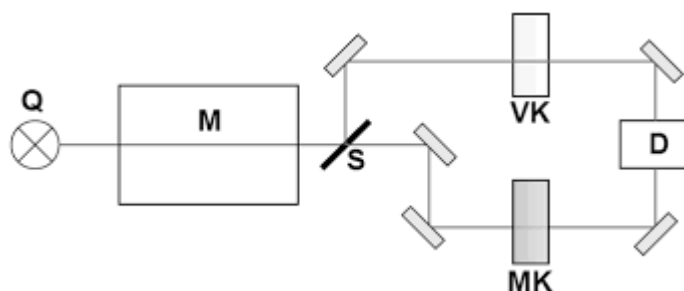


Abbildung 11: Schema UV/Vis Spektrometer<sup>(45)</sup>.

In Abbildung 11 ist ein allgemeines Schema eines UV/Vis Spektrometers dargestellt. Hierbei ist Q die Lichtquelle und M der Monochromator, der die genaue Wellenlänge einstellt. S ist der Strahlteiler, der den Strahl einmal zum Messobjekt und einmal zum Vergleichsobjekt aufteilt. Bei der Abbildung wurden Flüssigkeiten analysiert, die in Messküvetten gefüllt worden sind. Dabei ist MK der zu analysierende Stoff und VK die Vergleichsküvette mit dem reinen Lösungsmittel. Bei den ETL Versuchen wurden Plättchen verwendet, auf die die Schicht aufgetragen wurde. Als Vergleichsobjekt wurde die Luft genommen. Beide Strahlen wurden dann zum Detektor D geleitet und dort analysiert.

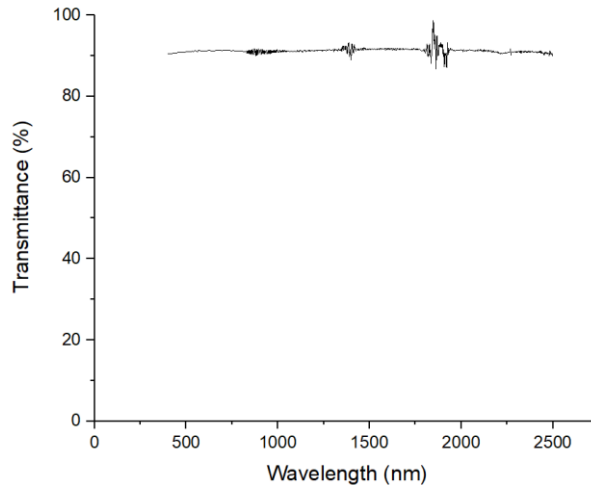


Abbildung 12: Transmissions Diagramm von Glas.

Bei Abbildung 12 ist das Transmissionspektrum von Glas dargestellt. Dieses hat idealerweise eine hohe Durchlässigkeit und damit einen hohen Transmission Faktor. Ideal ist eine gerade Linie, Schwankungen ergeben sich durch das Wechseln der Lampen oder Umschalten des Monochromators, um die Wellenlänge zu variieren.

Über die Absorption des Lichts an der Schicht kann die Bandlücke der jeweiligen Proben bestimmt werden. Die Absorption kann über das Lambert Beer's Gesetz und mit der Formel (4) in die Transmission umgerechnet werden. Da die Bandlücken über ihre Energie definiert werden, muss diese auch ausgerechnet werden. Dies erfolgt über die Wellenlänge und wird über das Planck'sches Wirkungsquantum berechnet (5). Die Gleichung kann vereinfacht werden über die Frequenz der Photonenabfalls (6). Aus der Gleichung (7) kann dann über die Wellenlänge deren Energie ausgerechnet werden, wobei die Y-Achse durch die Tauc oder Davis-Mott Relation angegeben ist (8). Das  $\alpha$  kann über das Lambert Beer's Gesetz bestimmt werden (9)

Absorption Bestimmung:  $A = 2 - \log(T)$  (4)

A= Absorption      T= Transmission [%]

Wellenlängen Energie:  $E = h * f$  (5)

E=Energie [eV]      h=Planck'sche Konstante      f= Frequenz [Hz]

Frequenz aus Wellenlänge:  $f = \frac{c}{\lambda}$  (6)

c=Lichtgeschwindigkeit [m/s]       $\lambda$ =Wellenlänge [nm]

Zur Vereinfachung kann die Gleichung (5) in (6) eingesetzt und durch die Planck'sche Konstante  $h=6,62 \cdot 10^{-34}$  js und der Lichtgeschwindigkeit  $c=2,999 \cdot 10^8$  m/s und die Umrechnung von Joule in Elektronen Volt ( $1 \text{ eV}=1,602 \cdot 10^{-19}$ j) und die Umrechnung von Meter in Nanometer ( $1 \text{ m}=10^{-9}$  nm) entsteht die Gleichung (7)

$$E = \frac{1240 \text{ eV nm}}{\lambda} \quad (7)$$

Aus der Gleichung (7) kann dann die Energie über die Wellenlänge berechnet werden, wenn diese in nm eingesetzt wird.

Tauc oder Davis-Mott Relation <sup>(46)</sup>:  $(\alpha * h * \nu)^n = K * (h\nu - E_g)$  (8)

$\alpha$ =Absorption Koeffizient       $h*\nu$ =Energie eines Photons      K=Energie unabhängige Konstante

$E_g$ = Bandlücke [eV]  $n$  beschreibt den Natürlichen Übergang und ist bei Materialien mit einer indirekten Bandlücke  $n= \frac{1}{2}$  und bei einer direkten Bandlücke  $n=2$

Beer Lambert Gesetz: 
$$\frac{I}{I_0} = e^{-\alpha l} \quad (9)$$

$I$ =Intensität des Eintreffenden Lichtes  $I_0$ =Intensität des Austretenden Lichtes  $l$ =Dicke des Objekts

Durch umstellen und durch die Definition das  $A=\log(I_0/I)$  ist und das  $\log(e)=0,4343$  ist und durch die Umstellung nach  $\alpha$  kommt Gleichung (10) heraus

$$\alpha = 2303 * \frac{A}{L} \quad (10)$$

Da die Dicke der Schicht nur eine Verschiebung auf der y-Achse erzeugt und daher für die Auswertung nicht wichtig ist kann diese vernachlässigt werden und Gleichung (4) und (10) in Gleichung (8) eingesetzt werden und die Energie  $E_g=h*v$  ist um die  $y$ -Werte zu bestimmen und man Gleichung (11) erhält.

$$(\alpha * h * v)^n = (2303 * (2 - \log(T)) * h * v)^n \quad (11)$$

### 3.1.2 Funktion des Rasterelektronenmikroskop (REM oder im englischen SEM)

Bei dem Rasterelektronenmikroskop (REM) wird die trockene Probe mit einem Primärelektronenstrahl abgetastet, der durch eine Glühkathode erzeugt wird. Hierbei ist die Probe in einem Vakuum platziert. Sekundärelektronen werden durch die Abtastung des Primärelektronenstrahls an der Stelle der Probe herausgetrieben. Diese sind energieärmer und können von einer Netzanode (der Detektor) erkannt werden und über ein Verstärkersystem dargestellt werden. Damit die Primärstrahlung nicht zu tief in das Objekt eindringt und dort die Sekundärstrahlung herauslöst, wird mit einer Strahlspannung von um die 10kV gearbeitet. Dabei kann an diese variiert werden, je nachdem wie dick die Schicht ist. Um die Auflösung des Objektes zu verändern. wird die Dicke des Primärelektronenstrahls und der Zeilenzahl verändert, dabei liegt die Dicke im Durchschnitt bei 5-10nm und im Extremfall bei 0,5nm. <sup>(47)</sup>Zur Analyse der Zusammensetzung wird eine energiedispersive Röntgenspektroskopie Analyse (EDX) verwendet. Diese Messart gehört zur Röntgenmikroanalyse. Dabei werden die Elemente angeregt und geben spezifische Strahlung ab, die analysiert wird. Diese kann zur Analyse der Oberflächenzusammensetzung verwendet werden.

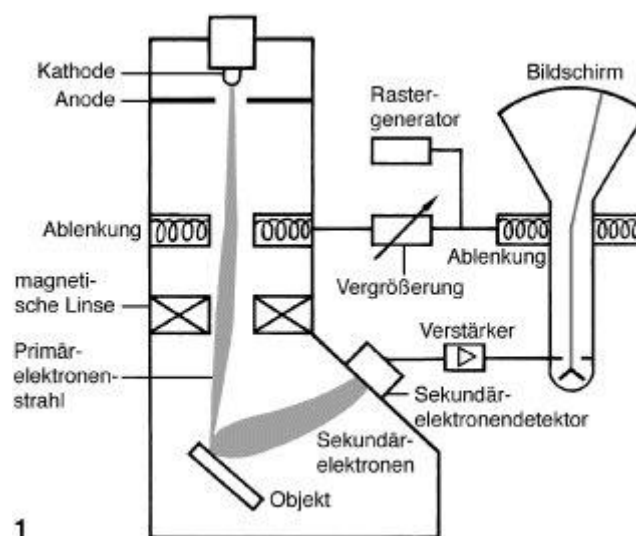


Abbildung 13: Aufbau eines Rasterelektronenmikroskop <sup>(47)</sup>.

In Abbildung 13 ist schematisch dargestellt wie ein Rasterelektronenmikroskop aussieht. Es ist der Verlauf der Primärelektronenstrahlung von der Kathode an der Ablenkung vorbei zum Objekt gezeigt. Die

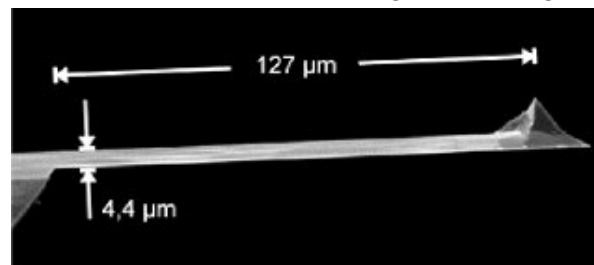


von dem Objekt gelöste Sekundärstrahlung wird von dem Detektor aufgenommen. Diese Daten werden dann über den Verstärker auf einen Bildschirm übertragen und gezeigt. Der Bildschirm ist mit dem Zeilenbild verbunden womit der Abtaststrahl gesteuert wird damit der die richtige Position anzeigt.

Über ein REM kann nicht nur die Oberflächenbeschaffenheit der Probe dargestellt werden, sondern auch die Zusammensetzung mit einem installierten EDX-Detektor. Dieser kann über die entstandene Röntgenstrahlung der Elemente, die spezifische Energie detektieren. Diese Messungen wurden mit einem Tabletop microscope TM3030 Plus Hitachi durchgeführt und die Tiefenmessungen der Schichtdicken wurde mit einem Scanning Electron Microscopy Focused Ion Beam (SEM-FIB) arbeitsstation durchgeführt.

### 3.1.3 Funktion des Raster-Kraftmikroskop (AFM oder SFM)

Diese Art von Mikroskop ist ein hochauflösendes Rastersondenmikroskop das auch nichtleitende Proben untersuchen kann. Dabei basiert die Messung auf den Kräften zwischen Messspitze (Sonde) und der Probe. Dabei resultieren die Kräfte zwischen Spitze und Probe auf unterschiedlichen physikalischen Wechselwirkungen wie zum Beispiel Oberflächenspannung, Adhäsion und bei dipolaren Proben die auftreten Wechselwirkungen der van-der-Waals-Kräfte. Wenn sich die Spitze nur wenige Nanometer über die Probe bewegt, kommt es zu einem Überlappen des Elektronenaufenthaltsbereichs und aufgrund des Paulis-Prinzip, bei der keine zwei Elektronen den identischen Quantenzustand besitzen darf, führt dies zu Abstoßungskräften. Diese Wechselwirkungen, die Dipolwechselwirkung und die Pauli Abstoßung, halten die Spitze in einem Gleichgewichtsabstand. Die Messspitze besteht meistens aus Silicium beziehungsweise einer Siliciumnitrid-Pyramide. Zur Messung der Auslenkung wird ein Laser auf die vergoldete Oberseite der Pyramide gelenkt und die Reflektion wird auf ein Photodetektor geleitet. Durch die Abstoßungskräfte der sich biegender Spitze wird die Intensität des reflektierten Lasers unterschieden. Der Photodetektor analysiert die Veränderung der Intensität des reflektierten Lasers und durch einen Piezoaktuator über wenige Ångström verschobene Probe wird ein dreidimensionales Bild der Oberfläche analysiert. Die Oberfläche kann über zwei verschiedenen Methoden analysiert werden. Die häufigste ist der Contact-Force-Mode-Methode. Dabei befindet sich die Spitze so nah an der Oberfläche der Probe, so dass der abstoßende Bereich der Wechselwirkung im Vordergrund ist. Es wird dann die



1a

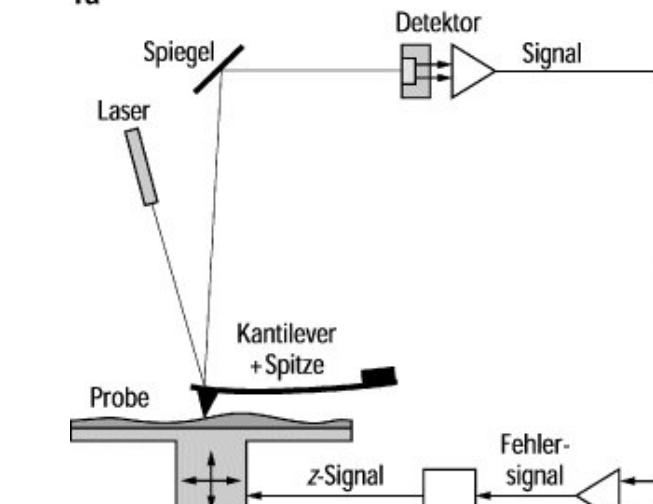


Abbildung 14: Darstellung des Kantilever-Sensor und des AFM <sup>(48)</sup>.

Auslenkung der Kantilever (die Messspitze) gemessen. Bei der Non-Contact- oder Attractiv-Mode bzw. Tapping-Mode-Methode ist die Spitze soweit von der Probenoberfläche entfernt, dass der anziehende Teil der Wechselwirkungen dominiert. Die Oberfläche wird durch die Resonanzfrequenzänderung der Schwingung (Tapping) der Spitze untersucht. <sup>(48)</sup> Dabei wurden die Messungen mit einem AFM – Asylum MFP3D durchgeführt.

In Abbildung 14 ist bei 1a die Kantilever mit ihrer Spitze dargestellt, die zur Messung der Oberfläche verwendet wird. In Teil 1b ist die Analyse Methode der Probe dargestellt, der Laser trifft auf die Spitze der Kantilever und dieses Reflektiert diesen Strahl zum Detektor. Über diesen Detektor wird ein Signal an ein PID Element weitergegeben, das die Probe bewegt, dabei entsteht eine dreidimensionale Oberfläche der Probe.

### 3.1.4 Funktion des Sonnensimulator

Diese Apparatur wird verwendet, um die fertigen Zellen zu untersuchen. Es wird eine definierte Strahlungsmenge auf die Solarzelle gesendet. Diese Zelle ist so verkabelt, dass analysiert wird, welche Energie diese Zelle erzeugt. Weiterhin analysiert das Gerät die U-I Kurve. Aus dieser Kurve können dann alle spezifischen Daten zur Bewertung der Zelle herausgerechnet und analysiert werden, dies wurde in Kapitel 2.2.1 'Wichtige Solarzellen Parameter' beschrieben. Dabei ist es wichtig genau zu wissen, wie weit die Lampe von der Zelle entfernt ist, um die ankommenden Photonen zu ermitteln. Diese Einstrahlung der Photonen wird umgerechnet in die Energie, die die Solarzelle erzeugt. Aus der Fläche der Zelle und das darauf fallende Licht wird die Effizienz der Zelle berechnet. Die Messungen der Zellen wurden mit einem LED-Solar Simulator des Modells VeraSol LSH-7520 durchgeführt.

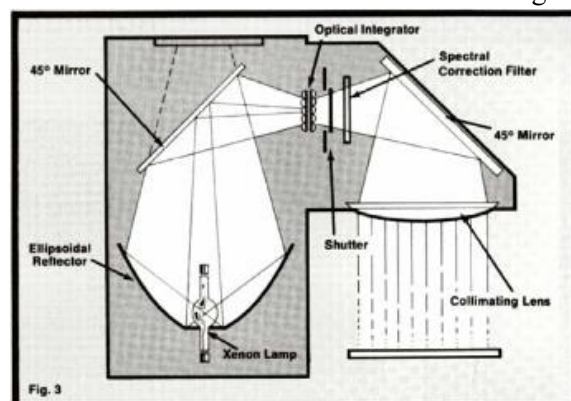


Abbildung 15: Schematische Abbildung eines Sonnensimulators <sup>(49)</sup>.

In Abbildung 15 ist der Aufbau des Sonnensimulator dargestellt. Hierbei kann der Aufbau etwas abweichen, weil auch in modernen Sonnensimulatoren die Lampe aus LEDs besteht und damit auch verschiedene Farben darstellbar sind, um die unterschiedliche Absorption der Zelle zu untersuchen.

### 3.2 Verwendete Abscheide- und Prozessierungsmethoden

Im folgenden Teil Kapitel werden die Methoden besprochen, die verwendet wurden um die Zellen Herzustellen. Dabei wurde auf die Funktion und Durchführung der Methoden besprochen.

#### 3.2.1 Funktion eines Schichtabscheiders/Rotationsabscheider

Diese Methode wird verwendet um dünne Schichten auf ein Plättchen auftragen. Dafür ist es wichtig, dass die Probe flüssig ist, damit sie aufgetragen werden kann. Dabei wird das zu beschichtete Plättchen mit Vakuum auf einer rotierenden Fläche befestigt. Die Umdrehungen der Platte sind variable einstellbar. Die Geschwindigkeit hat eine Auswirkung auf die Dicke der Schicht. Die Anlaufgeschwindigkeit kann variiert werden, damit bei schwacher Kristallisation die Rotation langsam anfährt, so dass eine stabile Schicht entsteht. Mit der eingestellten Zeit in der das Plättchen beschichtet wird, wird die Dicke verändert.<sup>(50; 51)</sup> Die Beschichtung der Zellen wurde mit einem Laurell WS-400-6NP-LITE Rotationsbeschichter durchgeführt.

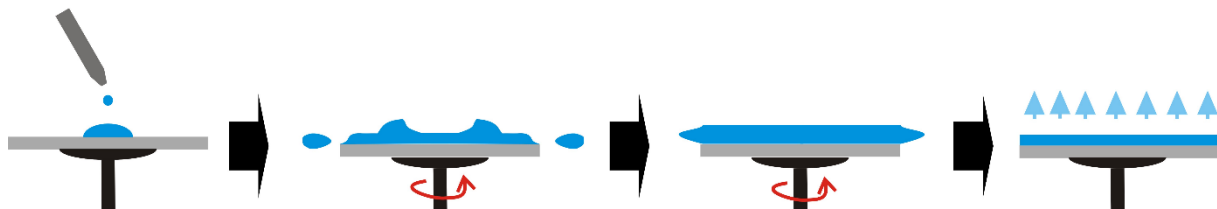


Abbildung 16: Verwendung eines Rotationsbeschichters<sup>(50)</sup>.

Die Abbildung 16 beschreibt die Durchführung der Rotationsbeschichtung. Hierbei ist in Grau das Plättchen, das beschichtet wird, dargestellt. In Blau ist die Flüssigkeit dargestellt, mit der das Plättchen beschichtet werden soll. Im ersten Schritt wird die bekannte Substanz auf das Plättchen aufgetragen und die Zeit, Rotationsgeschwindigkeit und die Anfahrgeschwindigkeit eingestellt. Im zweiten Schritt wird durch die Rotation die Flüssigkeit nach außen gedrückt und auf dem Plättchen verteilt. Nach dem die Zeit abgelaufen ist, stoppt die Rotation und das Plättchen kann abgenommen werden.

#### 3.2.2 Funktion des Elektronenstrahl-Verdampfer

Bei dieser Beschichtungsmethode wird ein hochenergetischer Elektronenstrahl erzeugt. Mit einem elektrischen und einem magnetischen Feld werden die Elektronen auf das Material gelenkt, das für die Beschichtung benötigt wird. Als Beispiel für Kontakte auf Solarzellen werden die Materialien Gold oder Aluminium verwendet. Die Elektronen, die auf das Material gelenkt werden, erwärmen die Oberfläche wobei der Dampfdruck der Probe erhöht wird. Durch die Erhöhung des Dampfdruckes verdampfen die Oberflächenatome des Materials und der Dampf wandert auf die darüber hängenden Proben und bildet eine dünne Schicht darauf. Die Proben werden vorher mit einer Maske aufgebracht, um nur die bestimmten Bereiche mit dem Substrat zu beschichten. In den meisten Apparaturen sind Schaulöcher eingebaut, um kontrollieren zu können, dass der Elektronenstrom genau richtig positioniert ist, um die Oberfläche zu erwärmen.<sup>(52)</sup> Die Kontakte wurden über einen „Eigenbau“ e-beam evaporator aufgetragen. Dabei wird die Goldschicht bei einer Dicke zwischen 60-80 nm und einer aktiven Fläche von 0,07 cm<sup>2</sup>. [Ansprechpartnerin: Elvira Maria Correia Fortunato, Full Professor, FCTUNL]

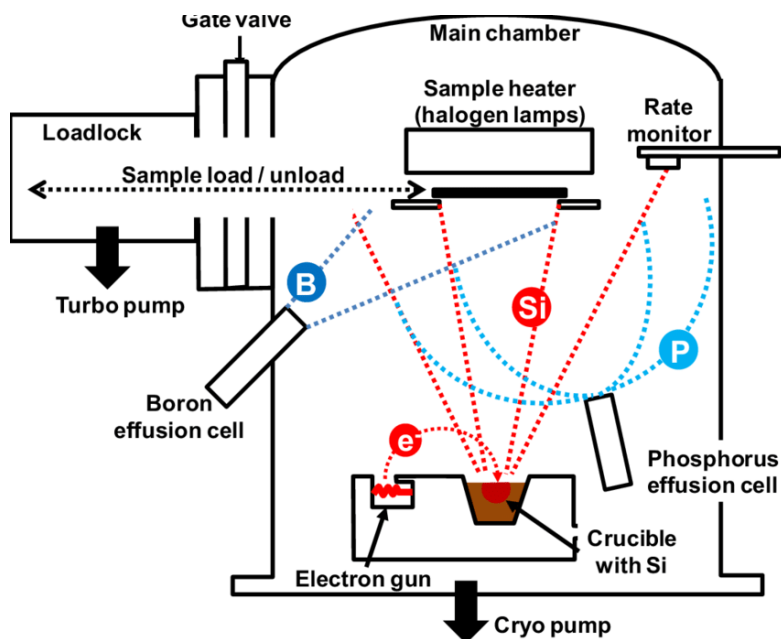


Abbildung 17: Darstellung der Beschichtungsmethode Elektronenstrahl-Verdampfer<sup>(53)</sup>.

In Abbildung 17 ist die Beschichtung an einem Beispiel von Silicium dargestellt. Der hochenergetischer Elektronenstrom erwärmt das Silicium. Diese sendet den Silicium Dampf durch die Erhöhung des Druckes aus und lagert sich an die Probenplatten an. Durch ein Rate monitor kann die Dicke der aufgetragenen Schicht überprüft werden.

### 3.3 Experimentelle Durchführung

Die Primärfrage der Arbeit ist, ob  $\text{SnO}_2$  so gut gestaltet werden kann, dass  $\text{SnO}_2$  als ETL in einer Perowskit-Solarzelle mit einer  $\text{TiO}_2$  als ETL in der Effizienz herankommt. Da das Labor CENIMAT in Lissabon sich nicht mit  $\text{SnO}_2$  als ETL beschäftigt hat, mussten Vorexperimente absolviert werden. Orientiert wurde sich im Labor CENIMAT in der NOVA Universität Lissabon an Alfa Aesar Zinn(IV)oxid, 15%  $\text{H}_2\text{O}$  das auch in der Arbeit von Yang Zhou et. All (2018)<sup>(54)</sup> verwendet wurde.

#### 3.3.1 Herstellung der $\text{TiO}_2$ und $\text{SnO}_2$ ETL sowie die Dotierung der $\text{SnO}_2$ Schicht

Für die  $\text{TiO}_2$  ETL werden zwei verschiedene Schichten benötigt, eine kompakte  $\text{TiO}_2$  Schicht und eine mesoporöse. Zuerst wird eine kompakte  $\text{TiO}_2$  Schicht aufgetragen, diese besteht aus zwei Lösungen. Für die erste Lösung werden 180  $\mu\text{l}$  Titanium(IV)isopropoxid (TIIP) in 1,25 ml absoluten Ethanol gemischt. Die zweite Lösung besteht aus 18  $\mu\text{l}$  von Salzsäure (HCl) in 1,25 ml absoluten Ethanol. Beide Lösungen werden getrennt verrührt und dann die zweite Lösung langsam in die erste Lösung gerührt. Vor dem Aufbringen auf der Glasprobe werden die beschichteten Platten für 15min unter einer UV-Lampe getrocknet. Dann wird die gemischte Lösung über einen Rotationsbeschichter bei 4000rpm für 35s auf die beschichteten Glasproben gebracht. Danach werden die Proben bei 110°C für 10 min getrocknet bevor sie dann bei 500°C für 30min in einen Muffelofen gebrannt werden. Vor dem Auftragen der mesoporösen Schicht wird sie abgekühlt und wieder für 15min unter eine UV-Lampe getrocknet. Für die mesoporöse  $\text{TiO}_2$  Lösung werden 240mg einer  $\text{TiO}_2$  Paste, die aus 22nm großen  $\text{TiO}_2$  besteht und eine kolloidale Paste ist, in 2 ml absolutem Ethanol gelöst. Die Lösung wird dann auf die kompakte Schicht aufgetragen, bei 4000rpm für 20s beschichtet und bei 100°C für 10min getrocknet. Zum Schluss werden die beschichteten Glasplatten bei 450°C für 30min in einem Muffelofen gebrannt.

Die Werte an dieser Universität mit der  $\text{SnO}_2$  Schicht waren noch am Anfang der Forschung, daher musste zu Beginn die bestmögliche Konzentration herausgefunden werden. Hierbei wurden anfangs das Verhältnis von Wasser und Alfa Aesar Zinn(IV)-Oxid, 15%  $\text{H}_2\text{O}$  bestimmt. Sie wurden im Volumenanteil von 1:3,67, 1:5,67 und 1:7,67 verändert. Diese Lösungen werden auf einer Rotationsplatte gut vermischt und vor der Verwendung mit einem 0,20  $\mu\text{m}$  CHROMAFIL<sup>®</sup> Xtra Filter gefiltert. Dabei ist

der Erste Teil das Zinn(IV)-Oxid und der zweite Anteil das Wasser. Dann wurden 90µl auf die 2x2cm mit FTO beschichteten Glasplatten aufgetragen. Der Rotationsbeschichter, in dem die Blättchen befestigt sind, wird auf die Umdrehung 3000rpm und eine Rotationslänge von 30s eingestellt. Die Beschleunigung liegt bei 1500 m/s<sup>2</sup>. Nach der Beschichtung werden die Plättchen bei 120°C auf einer Heizplatte für 10min getrocknet. Für die Kristallisation wurden dann auch verschiedene Temperaturen ausprobiert. Dabei wurde die Temperatur bei der zweiten Heizplatte auf 160°C, 180°C und 200°C verändert. Die Temperatur wurde jeweils für 30min hinzugeführt. Da die Oxid-Schicht anfällig auf die Luft ist und weiter oxidieren kann, müssen entweder die anderen Schichten so schnell wie möglich auf die ETL aufgetragen werden oder die beschichteten Blättchen sollten unter Luftausschluss gelagert werden. Um die SnO<sub>2</sub> Schicht zu optimieren, wurde ein weiteres Energieniveau über die Dotierung eingebracht. Für die Dotierung wurden bei den Experimenten zwei verschiedene Komponenten genommen, EDTA und Graphen Oxid, das in Wasser gelöst ist. Für die EDTA-Dotierung wurde unterschiedliche Konzentrationen untersucht. Die EDTA Lösungen hatten die Zusammensetzungen von 0,1, 0,2 und 0,3 mg/ml Wasser. Die e-SnO<sub>2</sub> Lösung wurde dann so erstellt, dass sie im Verhältnis von 1:1 mit der SnO<sub>2</sub> Lösung gemischt wurde. Diese Lösung wurde dann für fünf Stunden bei 80°C auf einer Rührplatte gelagert. Für das Aufbringen auf die FTO beschichteten Glasblättchen werden die gleichen Parameter wie bei der SnO<sub>2</sub> Substanz verwendet. Das heißt, dass der Rotationsbeschichter auf 3000rpm für 30s und einer Beschleunigung von 1500 m/s<sup>2</sup> eingestellt wurde. Nach dem Auftragen werden die Proben bei 60°C für 30min in einem Exsikkator bei mindestens 5mPa gelagert. <sup>(37)</sup> Für die Graphenoxid Lösung werden 250µl der Graphenoxid Wasser Lösung mit 1ml γ-Butyrolactone (GBL) gemischt und auf einer Rührplatte zur guten Vermischung gelagert. Für die Versuche wurde die Konzentrationen verändert und zwar 1,3 und 5 vol% der GO/GBL Lösung in die SnO<sub>2</sub> Lösung gebracht und wieder gut vermischt, um die rGO-SnO<sub>2</sub> Lösung zu erhalten. Danach verläuft das Auftragen der Schicht genau wie bei der SnO<sub>2</sub> Schicht. Die Rotationsbeschichtungsparameter sind 3000rpm für 30s mit einer Beschleunigung von 1500 m/s<sup>2</sup>. <sup>(36)</sup> Nach dem Auftragen werden die Proben auch für 10min bei 120°C auf einer Heizplatte getrocknet und anschließend bei 180°C auskristallisieren gelassen. Jedoch ist es nicht möglich die Lösung zu lagern, da sie schon nach einer Nacht sehr schleimig wird und nicht mehr zu verwenden ist. Hier werden auch die beiden Endlösungen mit einem 0,20 µm CHROMAFIL® Xtra Filter gefiltert.

### 3.3.2 Herstellung der Perowskit Schicht

In dem Labor CEENIMAT an der NOVA Universität in Lissabon wurde verstärkt an der Perowskit-Struktur geforscht und weniger an den anderen Schichten. Als konstanter Wert für die Versuche wurden in den Experimenten mit einem Perowskit geforscht, deren Bandlücke groß genug ist. Hierfür wurden 0,0883g Caesiumiodid (CsI), 0,2854g Formamidinium Iodide (FAI), 0,553g Blei(II)-iodid (PbI<sub>2</sub>) und 0,293g Blei(II)-bromid (PbBr<sub>2</sub>) mit 1,8ml Dimethylformamid DMF und 0,2ml Dimethyl Sulfoxide (DMSO) vermischt. Wichtig für die Lösung ist die Lagerung, es hat sich herausgestellt, wenn sie in einer Glove Box gelagert wird, ist sie viel stabiler. Bei einer Glove Box handelt es sich um eine Box, bei der unter definierten Bedingungen gearbeitet werden kann. Die Glove Box kann nur mit festinstallierten Handschuhen bedient werden. Die Proben werden nur über eine Schleuse eingebracht. Vor dem Auftragen wird die Lösung mit einem PTFE Filter gefiltert. Danach wird für das Auftragen eine Doppelseinstellung verwendet. Im ersten Schritt wird 90µl der Perowskit-Substanz auf die Blättchen gegeben die bereits mit der ETL beschichtet wurden. Dabei wird der Parameter des Rotationsbeschichters im ersten Schritt auf 1000rpm, auf eine Zeit von 10s und einer Beschleunigung von 1000 m/s<sup>2</sup> eingestellt. Darauf folgen die Werte von 5000rpm und eine Länge von 25s und einer Beschleunigung von 4000 m/s<sup>2</sup>. Die Reaktion wird mit Chlorobenzol abgebrochen, da sie erst dann stabil bleibt und gewollt auskristallisiert. Dies geschieht beim Erreichen der 5000rpm was ungefähr nach Ablauf von 5s beim zweiten Schritt der Fall ist, dann wird 100µl Chlorobenzol auf die Rotierende Perowskit- Schicht aufgegeben. Danach wird die Lösung auf einer Heizplatte bei 120°C für 45min bis zu ihrem Ende ausreagiert.

### 3.3.3 Herstellung der HTL

Im CEIMAT Labor in Lissabon wurde bei den Versuchen die gleichen Substanzen und Konzentrationen genommen, eine in Diethylsulfid gelöste Mischung von CuSCN und Ethanol, die vor der Verwendung mit einem 0,20µm Filter gefiltert. Der Rotationsbeschichter wird auf die Parameter 4000rpm für 24s und einer Beschleunigung von 2000 m/s<sup>2</sup> eingestellt. Weil die Verbindung sehr aggressiv für die Perowskit Schicht ist, wird diese Lösung unter Rotation auf die Perowskit-Schicht aufgebracht. Sie wird erst auf die Perowskit-Schicht aufgegeben nach dem die Probenplatte mit allen Schichten ca. 4000rpm erreicht hat und dies ist nach ungefähr 4s erreicht. Weiterhin wird die Schicht bei 80°C für 10min auf einer Heizplatte zu Ende reagiert gelassen.

## 4. Auswertung und Diskussion

In diesem Kapitel werden die gewonnenen Erkenntnisse aus den Versuchen zusammengetragen und diskutiert. Dabei werden die unterschiedlichen Ergebnisse resultierend aus den verschiedenen Messgeräten aufgearbeitet und die verschiedenen Ergebnisse in Bezug auf Konzentration oder der verschiedenen Stoffe verglichen. Zum Ende des Kapitels wird die besten Zellen besprochen und die beste Form der verwendeten Materialien.

### 4.1 Transmission und Bandlückengrößen Analyse

Einer der wichtigsten Eigenschaften der ETL ist, dass sie so wenig Licht absorbiert wie nur möglich. Diese Schicht ist die erste Schicht, die Kontakt mit dem Sonnenlicht hat, daher muss diese die ideale Wellenlängengröße für die Absorberschicht durchlassen. Über das UV-Vis Spektrometer wird die Transmission oder auch Absorption der Schichten auf ihre bestimmten Wellenlängen analysiert. Über definierte Lampen oder eines veränderbaren Monochromators wird ein Lichtstrahl auf die Probe geschickt und auf der Rückseite der Probe über einen Detektor analysiert, wie viel welcher Wellenlänge durch das Material gedrungen ist. Zuerst wird die Glasprobe mit dem FTO bestimmt, um eine Referenz zu haben und diese wird zu Beginn mit der unterschiedlichen Zusammensetzung der verschiedenen  $\text{SnO}_2$  Schichten verglichen und zwar 1:3,67, 1:5,67 und 1:7,67 von der  $\text{SnO}_2$  Lösung und Wasser.. Die verschiedenen Konzentrationen wurden dann noch bei unterschiedlichen Kristallisierungstemperaturen analysiert und zwar bei  $160^\circ\text{C}$  (Abbildung 18),  $180^\circ\text{C}$  (Abbildung 19) und bei  $200^\circ\text{C}$  (Abbildung 20).

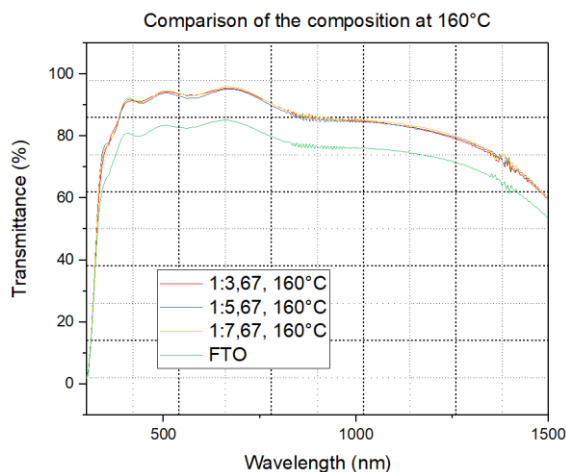


Abbildung 18: Transmissionsspektrum von  $\text{SnO}_2$  bei  $160^\circ\text{C}$  Kristallisationstemperatur.

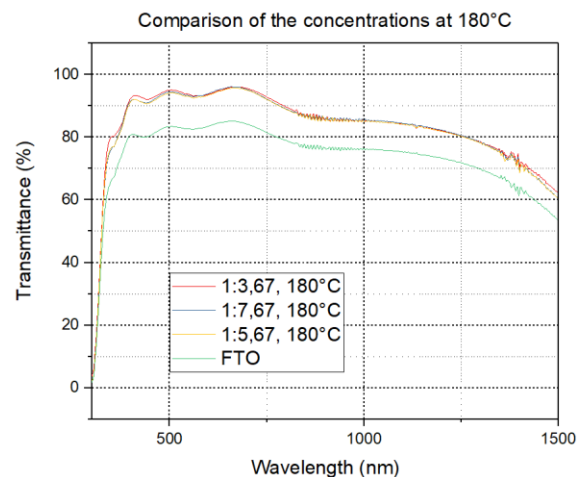


Abbildung 19: Transmissionsspektrum von  $\text{SnO}_2$  bei  $180^\circ\text{C}$  Kristallisationstemperatur.

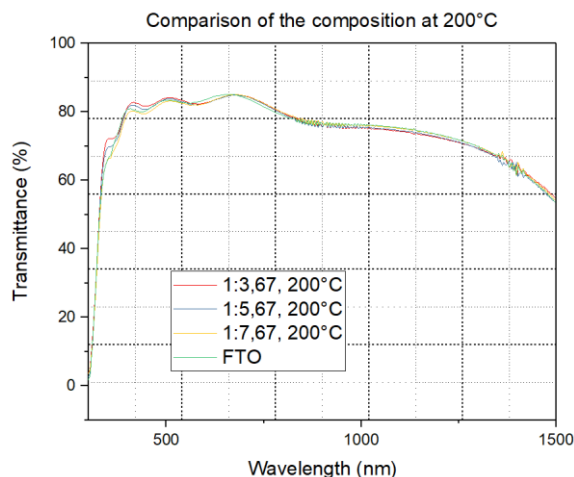


Abbildung 20: Transmissionsspektrum von  $\text{SnO}_2$  bei  $200^\circ\text{C}$  Kristallisationstemperatur.

Bei den Transmissionsdiagrammen werden die unterschiedlichen Zusammensetzungen bei der gegebenen Temperatur mit der rein FTO beschichteten Gläsern verglichen. Dabei sind alle verschiedenen Konzentrationen auf Glas Plättchen aufgetragen, die mit FTO beschichtet sind. Am Idealsten ist es, wenn die Transmission näher an 100% ist. Aus den Diagrammen erkennt man, dass die verschiedenen Konzentrationen keine große Auswirkung auf die Transmission des Stoffes haben, jedoch hat die Kristallisationstemperatur Auswirkungen auf den Wert der Transmission. Die Transmissionswerte von den Plättchen, die nur mit FTO beschichtet sind, werden als Vergleich herangezogen. Durch diesen Vergleich ist zu sehen, dass ab einer Temperatur von 200°C die Transmission auf den Transmissionswert der FTO Linie fällt. Bei den Temperaturen von 160°C beziehungsweise von 180°C sind die Transmissionswerte höher als die der FTO Schicht und lässt mehr Licht in dem Bereich der wichtig für die Perowskit-Schicht ist durch.

Aus der herausgerechnete Energie und aus den Tauc Werten können dann die folgenden Graphen bestimmt werden. Durch die maximale Steigung der Gerade in und durch deren Verlängerung auf der Energieachse kann die Größe der Bandlücke des Materials bestimmt werden. In den folgenden Abbildungen 21, 22, 23 sind die Taucplots und deren Bandlücke von den verschiedenen Konzentrationen an SnO<sub>2</sub> bei einer Kristallisationstemperatur von 160°C sind.

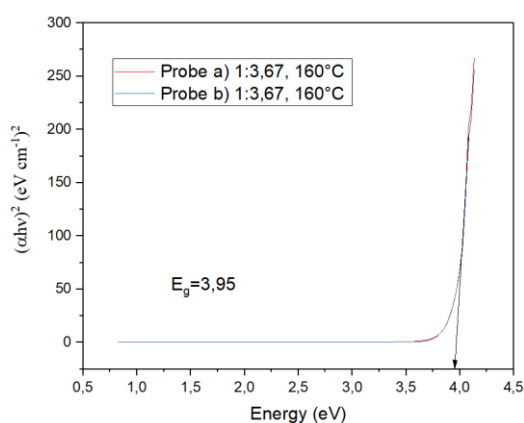


Abbildung 21: Taucplot und Bandlücke von 1:3,67 gemischtes SnO<sub>2</sub> bei 160°C Kristallisationstemperatur.

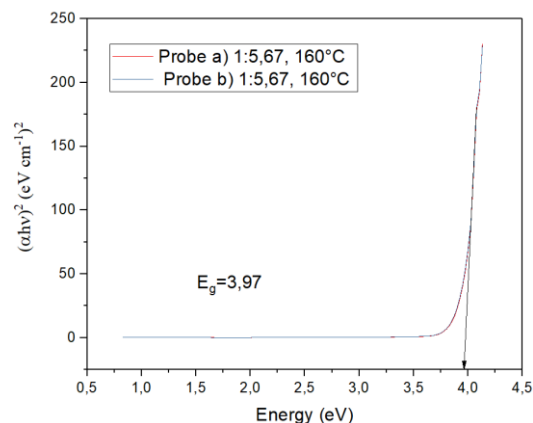


Abbildung 22: Taucplot und Bandlücke von 1:5,67 gemischtes SnO<sub>2</sub> bei 160°C Kristallisationstemperatur.

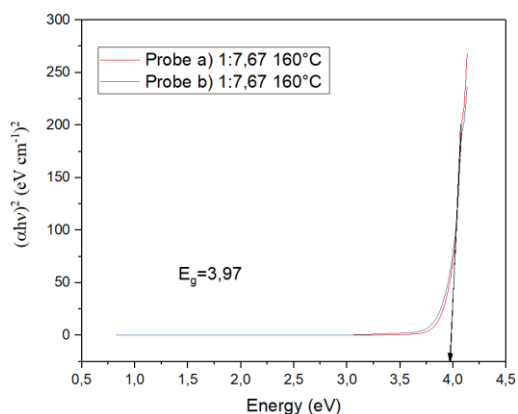


Abbildung 23: Taucplot und Bandlücke von 1:7,67 gemischtes SnO<sub>2</sub> bei 160°C Kristallisationstemperatur.

Die Bandlücke verändert sich gering. Der Unterschied der einzelnen Bandlücken befindet sich in der Toleranzgrenze und befindet sich in dem Messfehler der Steigung. Denn die Steigung wurde mit dem



Pfeil händisch bestimmt. Aus dem Schnittpunkt der X-Achse und des Pfeiles wurde dann die Bandlückengröße ermittelt. Die Bandlückengröße von den Mischverhältnis 1:3,67 ist 3,95eV von 1:5,67 und 1:7,67 sind 3,97eV. Daher sind diese Werte als Konstant zu betrachten.

Jeweils bei jeder der Abbildungen ist in der Mitte als abzulesender Wert die Größe der Bandlücken angegeben. In den folgenden Abbildungen 24 – 29 werden die Taucplots der verschiedenen Konzentrationen bei den jeweiligen Kristallisationstemperaturen in Vergleich gesetzt zu der Bandlückengröße des Stoffes SnO<sub>2</sub> bei der Kristallisationstemperatur und deren Konzentration.

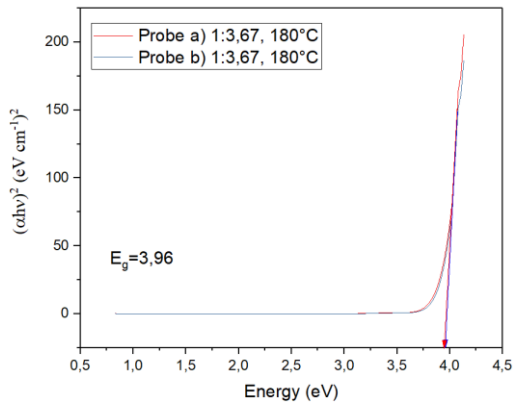


Abbildung 24: Taucplot und Bandlücke von 1:3,67 gemischtes SnO<sub>2</sub> bei 180°C Kristallisationstemperatur.

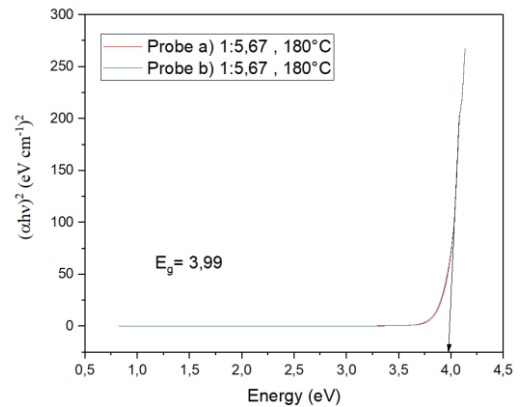


Abbildung 25: Taucplot und Bandlücke von 1:5,67 gemischtes SnO<sub>2</sub> bei 180°C Kristallisationstemperatur.

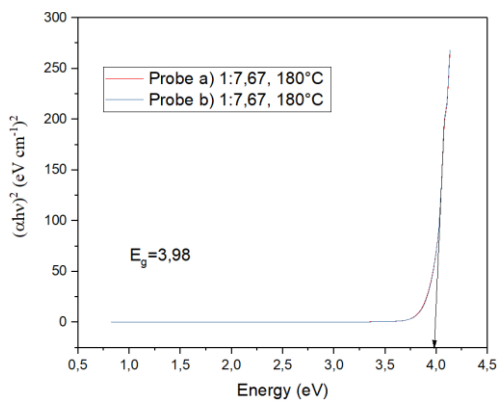


Abbildung 26: Taucplot und Bandlücke von 1:7,67 gemischtes SnO<sub>2</sub> bei 180°C Kristallisationstemperatur.

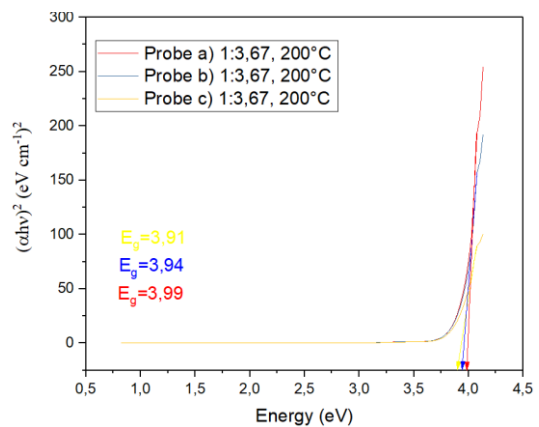


Abbildung 27: Taucplot und Bandlücke von 1:3,67 gemischtes SnO<sub>2</sub> bei 200°C Kristallisationstemperatur.

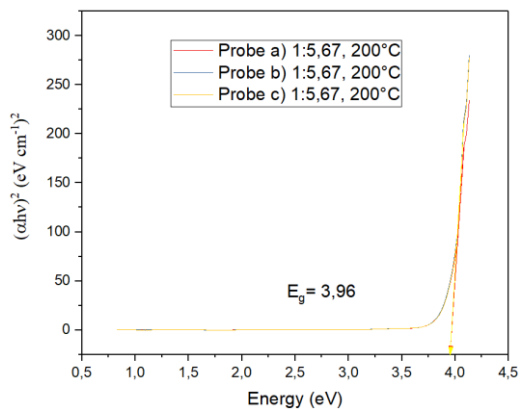


Abbildung 28: Taucplot und Bandlücke von 1:5,67 gemischtes SnO<sub>2</sub> bei 200°C Kristallisationstemperatur.

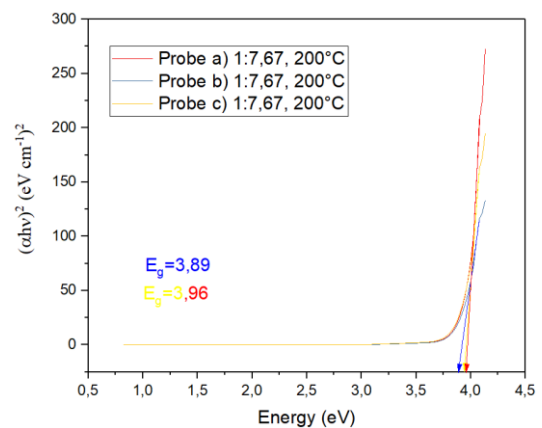


Abbildung 29: Taucplot und Bandlücke von 1:7,67 gemischtes SnO<sub>2</sub> bei 200°C Kristallisationstemperatur.

Über die Tauc Plots der verschiedenen Konzentrationen stellt sich heraus, dass die Schwankungen der Bandlückengrößen nicht groß sind. Sie befinden sich immer im Toleranzbereich und daher ist die Messung und Auswertung der Steigung im Messfehler. Sowohl bei 180°C und bei 200°C ist der Unterschied der Bandlückengröße nicht weit auseinander. Daher wurde die Bandlücke nicht verändert durch die unterschiedlichen Kristallisationstemperaturen.

Es wurde auch die Bandlücken der TiO<sub>2</sub> Schicht gemessen. Es wurde einmal nur mit der kompakten TiO<sub>2</sub> und einmal mit den beiden Schichten aus kompakte und mesoporösen TiO<sub>2</sub> Schicht gemessen. Die Messungen aus der UV-Vis Spektrometer sind in Abbildung 26 gezeigt.

In den Abbildungen 30 und 31 sind die Taucplots der kompakten und der kompakten und mesoporösen TiO<sub>2</sub> Schicht und deren Bandlückengröße im Diagramm angegeben.

Abbildung 32 führt die unterschiedlichen Kurven von der Kompakten TiO<sub>2</sub> Schicht und der kompakten und mesoporösen TiO<sub>2</sub> Schicht auf. Für die SnO<sub>2</sub> Schicht wurden ein Mischverhältnis von 1:5,67 angenommen und alles bei einer Kristallisationstemperatur von 180°C verwendet.

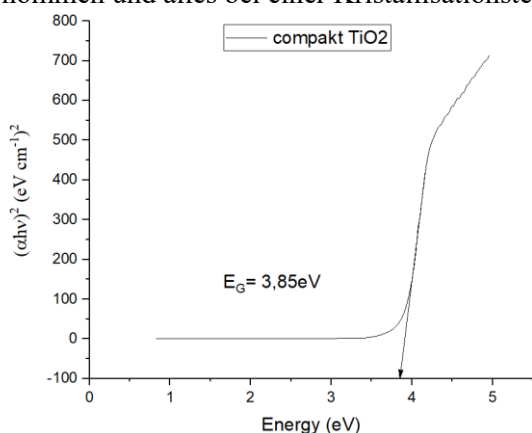


Abbildung 30: Taucplot von kompakten TiO<sub>2</sub> Schicht.

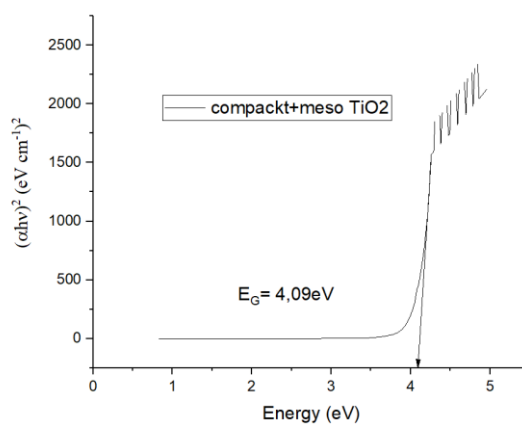


Abbildung 31: Taucplot der kompakt + mesoporösen TiO<sub>2</sub> Schichten.

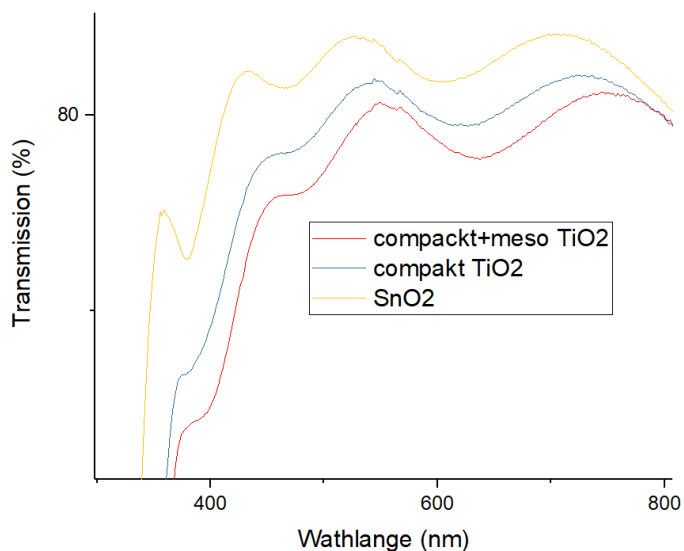


Abbildung 32: UV-Vis Spektrum von komp. TiO<sub>2</sub>, Komp. +meso. TiO<sub>2</sub> und SnO<sub>2</sub>.

Die Transmissionsdaten der unterschiedlichen TiO<sub>2</sub> Schichten zeigen, dass sie einen geringeren Wert haben als die SnO<sub>2</sub> Schicht. Die Bandlückengröße wurden auf die Wellenlängen fokussiert, die für die Perowskit-Schicht wichtig sind. Für die SnO<sub>2</sub> Schicht wurde der Mischungsanteil 1:5,67 und die Kristallisationstemperatur von 180°C gewählt. Dabei ist zu sehen, dass nur die kompakte Schicht einen etwas höheren Transmission Wert, hat wenn die zweite mesoporöse TiO<sub>2</sub> Schicht hinzugefügt wurde. Der die Unterschiedliche Transmissionswerte können auch an der Schichtdicke liegen da diese nicht

exakt bekannt ist. Jedoch wurde dauerhaft bei einer Dicke von ca. 100nm gearbeitet. Die Bandlücke der Schicht ist etwas größer als bei SnO<sub>2</sub> da für die Zellen die kompakte und mesoporöse TiO<sub>2</sub> Schichten verwendet werden, wurden die Bandlücken Daten zum Vergleich mit der SnO<sub>2</sub> Schicht genommen. Durch die Experimente wurde für TiO<sub>2</sub> der Wert von E<sub>G</sub>=4,09eV und SnO<sub>2</sub> einen Wert von E<sub>G</sub>=3,99eV ermittelt. Diese Werte liegen sehr nah beieinander und beinhalten Messfehlern und Analyse Fehlern. Deswegen benötigt man mehr Messreihen, um eine Exaktere Aussage zu treffen. Daher kann TiO<sub>2</sub> und SnO<sub>2</sub> durch die Messfehler und die geringe Anzahl an Auswertungen, bei TiO<sub>2</sub>, als so gut wie gleich angesehen werden.

Da mehrere Auswertungen gezeigt haben, dass die SnO<sub>2</sub> Zellen schlechter sind, wie noch im weiteren Verlauf besprochen wird und bei der Durchführung beschrieben, wurden die SnO<sub>2</sub> Lösung dotiert. Es wurde mit EDTA und Graphen gearbeitet. Der Ansatz für das Graphen stammt aus den Arbeiten von Liu et. al. von 2019 und für die EDTA Dotierung von Yang et. al. von 2018. Für die Graphen Dotierung waren keine Graphen Plättchen sondern eine Graphen Lösung vorhanden, daher sind nicht die gleichen Partikelgrößen wie in der Arbeit von Liu et. al. dargestellt. In Abbildung 33 sind die unterschiedlichen Konzentrationen von EDTA, die alle im Verhältnis von 1:1 mit SnO<sub>2</sub> gemischt werden dargestellt. Ferner ist hier auch die SnO<sub>2</sub> aufgeführt mit dem Mischungsverhältnis von 1:5,36 und einer Kristallisationstemperatur von 180°C.

In Abbildung 33 sind die Transmission Spektren der verschiedenen Konzentrationen an EDTA dargestellt und in Abbildung 34, 35 und 36 die verschiedenen Taucplots der einzelnen Konzentrationen.

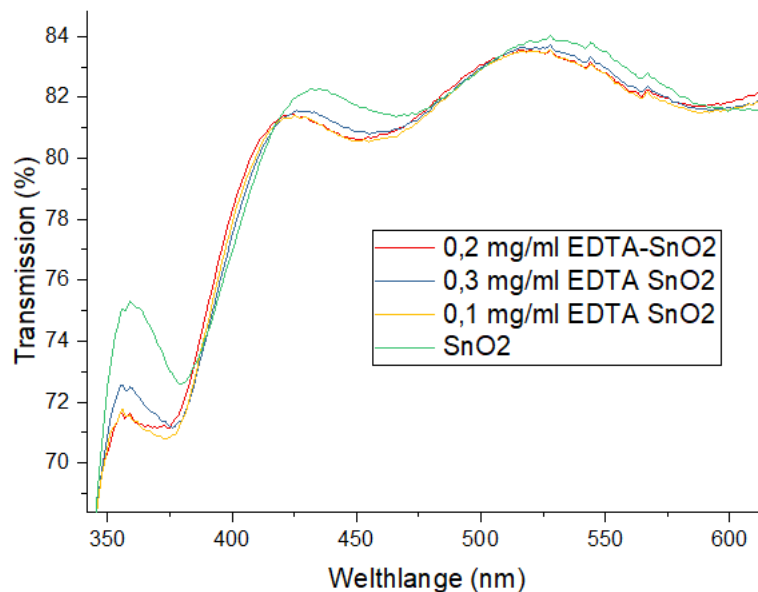


Abbildung 33: Transmissionsspektrum der verschiedenen EDTA Konzentrationen.

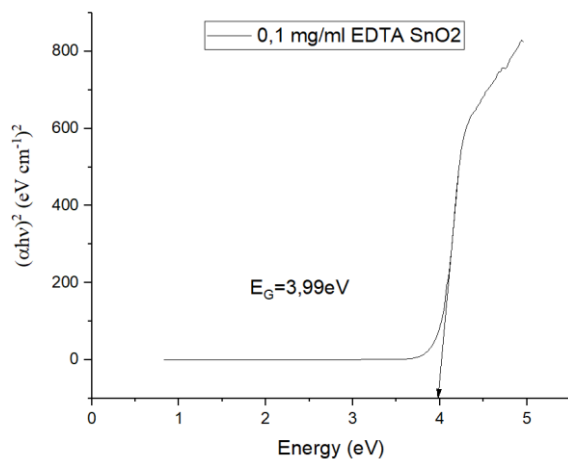


Abbildung 34: Taucplot der EDTA-SnO<sub>2</sub> mit 0,1mg/ml EDTA.

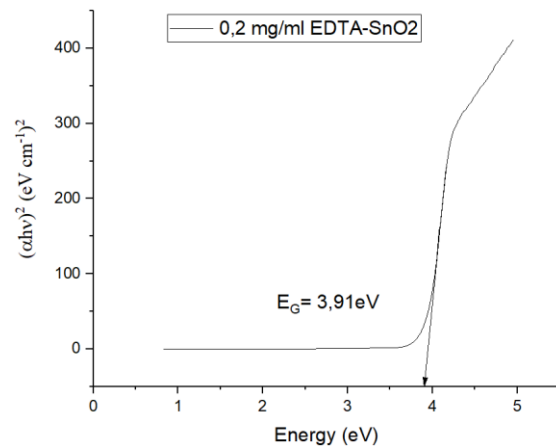


Abbildung 35: Taucplot der EDTA-SnO<sub>2</sub> mit 0,2mg/ml EDTA.

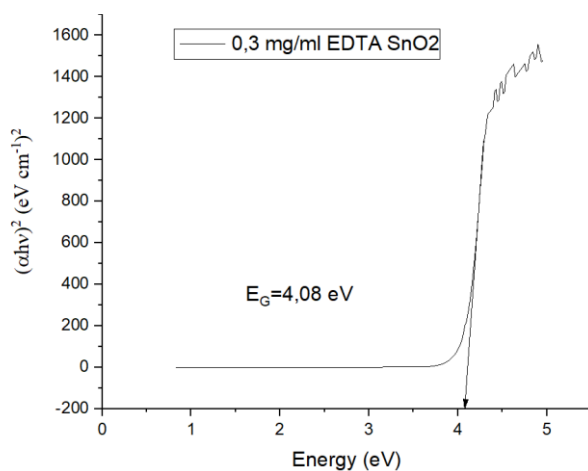


Abbildung 36: Taucplot der EDTA-SnO<sub>2</sub> mit 0,3mg/ml EDTA.

Durch das Einbringen der verschiedenen EDTA Konzentrationen in die SnO<sub>2</sub> Lösung wurde der Transmissionswert reduziert. Das passiert, wenn Fremdmaterialien eingebracht werden. Es zeigt sich, dass eine höhere Konzentration von EDTA gerade bei niedrigen Wellenlängen einen höheren Transmissionswert haben als die geringeren Konzentrationen der EDTA Lösungen. Der Unterschied ist aber nicht groß und immer noch geringer als die SnO<sub>2</sub> Schicht. Bei den niedrigen Konzentrationen der EDTA Lösung gibt es keinen Unterschied beim Transmissionswert.

In den Abbildungen 34, 35 und 36 sind jeweils die Taucplots mit den unterschiedlich konzentrierten EDTA Lösungen gezeigt. Ebenso ist die Bandlückengröße in das Bild geschrieben. Die Bandlücke ist weiterhin im Messfehler und wird daher durch das Dotieren nicht verändert.

Das Dotieren mit reduced graphene oxide (rGO) durchgeführt. Die genaue Durchführung wird in Kapitel 3.3.1 erklärt. Verändert wurden die Volumenprozent des rGO, die in die SnO<sub>2</sub> Lösung gegeben wurde. Die verschiedenen Anteile an rGO im SnO<sub>2</sub> werden dann in Abbildung 37 mit reinem SnO<sub>2</sub> in der Transmission verglichen und bei den Abbildungen 38, 39 und 40 die jeweiligen Taucplots mit dessen Bandlückengröße dargestellt.

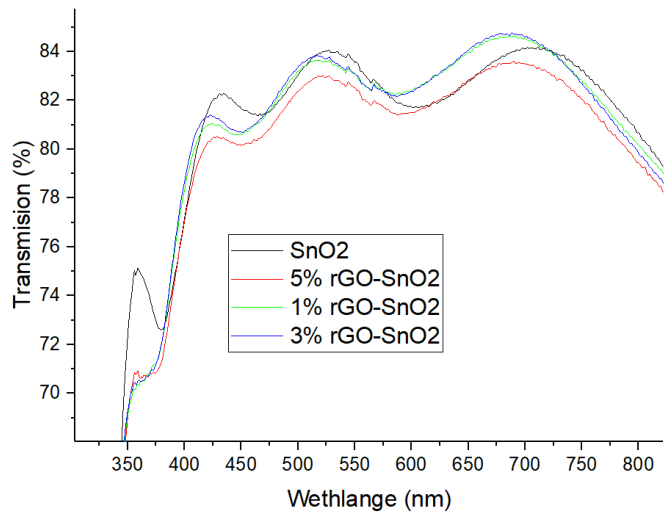


Abbildung 37: Transmissionsspektrum der verschiedenen rGO Anteile im SnO<sub>2</sub> und SnO<sub>2</sub>.

In Abbildung 37 sind die unterschiedlichen Anteile von rGO im SnO<sub>2</sub> dargestellt. Diese werden mit SnO<sub>2</sub> in der Zusammensetzung von 1:5,67 und der Kristallisation Temperatur von 180°C verglichen. Das Einbringen der Materialien, die dotiert werden, haben eine Auswirkung auf die Transmissionswerte. Die verschiedenen Konzentrationen des Graphen haben bei geringer Wellenlänge eine geringe Auswirkung und sind daher in dem Bereich viel kleiner als die SnO<sub>2</sub> Schicht. Ab einer Wellenlänge von 450nm spielen die Konzentrationen eine Rolle, wobei die hohe Konzentration von 5v% rGO ein geringerer Wert hat als die anderen Konzentrationen. Dabei haben die Konzentrationen von 1v% und 3v% zwischen 600nm und 700nm einen höheren Transmissionswert als die der SnO<sub>2</sub> Schicht. Die beiden Konzentrationen 1v% und 3v% unterscheiden sich fast nicht, nur wenige Procente höher liegt die 3v% Linie als die 1v%.

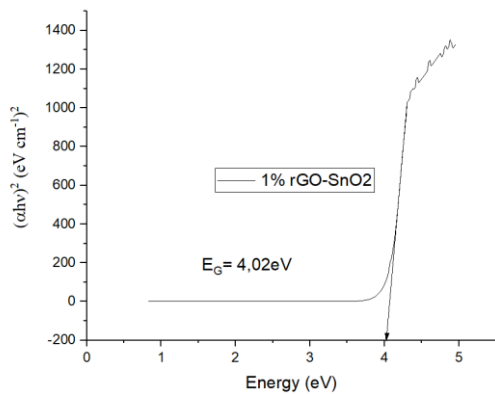


Abbildung 38: Taucplot des 1v% von rGO in SnO<sub>2</sub>.

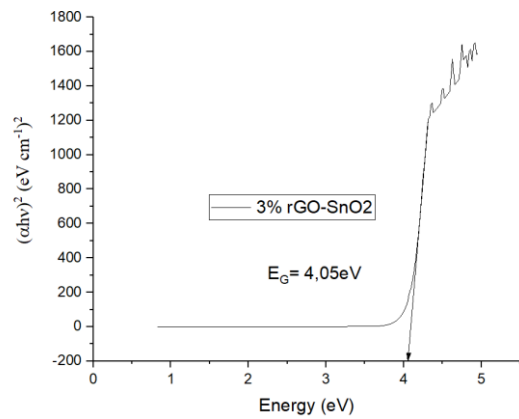


Abbildung 39: Taucplot des 3v% von rGO in SnO<sub>2</sub>.

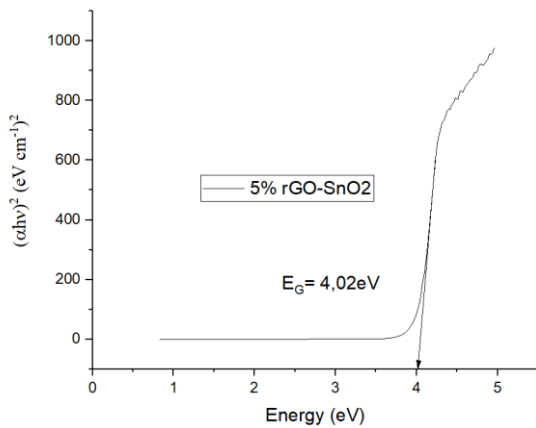


Abbildung 40: Taucplot des 5v% von rGO in SnO<sub>2</sub>.

In Abbildung 38, 39 und 40 sind die jeweiligen Taucplots und deren Volumen Prozenten in der SnO<sub>2</sub> Lösung da gestellt und deren Größe der Bänderlücke aufgetragen. Hierbei haben sich die Bandlücken nicht verändert und sind konstant zur SnO<sub>2</sub> Schicht anzusehen.

Tabelle 4: Vergleich der Bandlückengrößen.

Substanz	Bandlückengröße [eV]		
	1:3,67	1:5,67	1:7,67
SnO <sub>2</sub> 160°C	3,955 ± 0,022	3,972 ± 0,008	3,973 ± 0,027
SnO <sub>2</sub> 180°C	3,962 ± 0,008	3,988 ± 0,033	3,983 ± 0,016
SnO <sub>2</sub> 200°C	3,962 ± 0,044	3,951 ± 0,120	3,948 ± 0,043
	Kompakt	Kompakt+ Mesoporös	
TiO <sub>2</sub>	3,85	4,09	
	1mg/ml EDTA	2mg/ml EDTA	3mg/ml EDTA
e-SnO <sub>2</sub>	3,99	3,988 ± 0,091	4,08
	1v% rGO	3v% rGO	5v% rGO
rGO-SnO <sub>2</sub>	3,98 ± 0,10	4,082 ± 0,067	4,084 ± 0,080

In der Tabelle 4 sind die verschiedenen Bandlückengrößen noch mal aufgetragen. Die Daten der Bandlücken wurden über den jeweiligen Taucplot analysiert. Durch die Varianz an Analysedaten ist eine gute aussage über die SnO<sub>2</sub> Schicht zu Treffen. Da bei dieser 6-9 Werte stecken. Bei der Dotierung gibt es leider geringe Unterschiede in der Anzahl an Messergebnissen. Dabei sind bei rGO eine Erhöhung der Bandlücke zu erkennen, da zwischen 5 und 6 Messergebnisse in die Auswertung mit eingehen. Dies ist leider nicht bei E-SnO<sub>2</sub> der Fall. Hierfür kommen leider nur 1-5 Messergebnisse in die Auswertung mit aufgenommen werden. Jedoch ist wie Schon erwähnt die Werte Händisch von aus einem Taucplot bestimmt worden und dies ist fehlerbehaftet. Deshalb können diese als vergleichbar angesehen werden.

In der folgenden Abbildung 41 sind die verschiedenen Bandlücken der unterschiedlichen Dotierungsvarianten oder der unterschiedlichen Temperaturen aufgetragen dabei ist der Standardfehler der einzelnen Mittelwerte eigetragen.

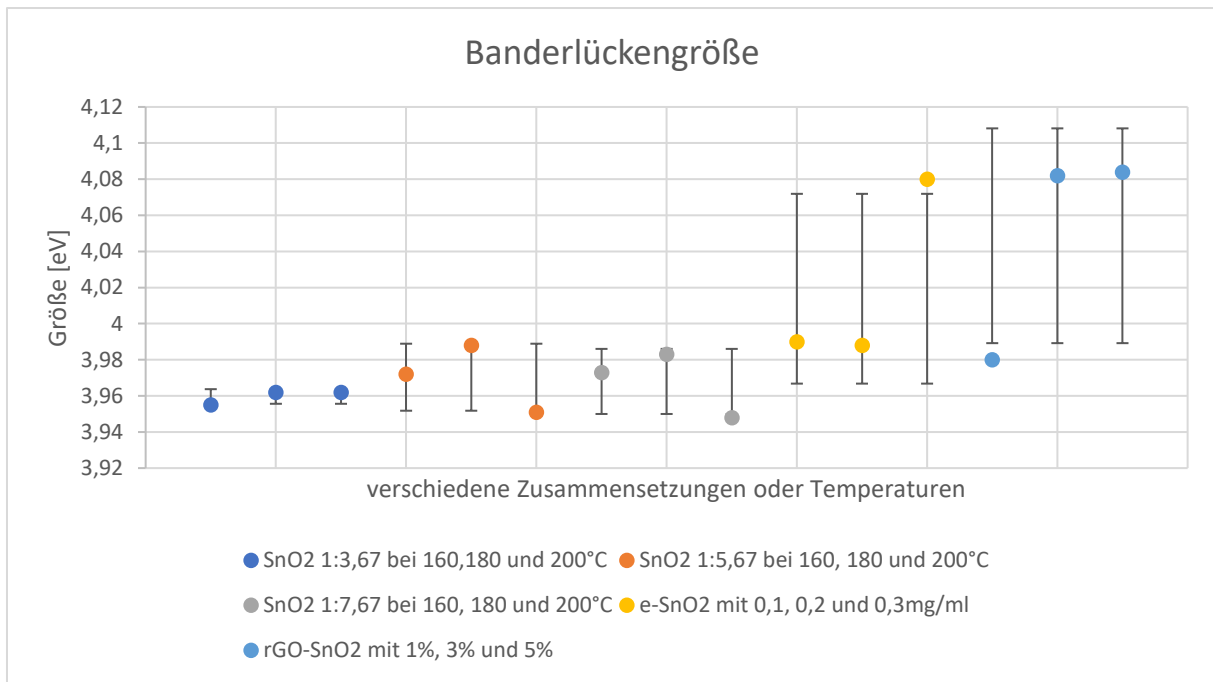


Abbildung 41 Bandlückengrößen der Messreihen mit Standardabweichung

In Abbildung 41 sind die Bandlückengröße nach den unterschiedlichen Messreihen aufgeteilt. Aus den Standardabweichungen der Mittelwerte ist zu erkennen, dass bei reinem SnO<sub>2</sub> die Werte sehr ähnlich sind. Hierfür wurden aber auch Messwerte von 6-9 verwendet. Die Bandlücken der Dotierten SnO<sub>2</sub> sind größer. Die Werte von 1v% rGO-SnO<sub>2</sub> und 0,3 mg/ml EDTA SnO<sub>2</sub> liegen nicht in der Standardabweichung. Für die rGO und EDTA Messreihen werden jedoch nicht viele Ergebnisse aufgenommen. Hier liegen die Anzahl an Ergebnissen zwischen 1-6 Messwerten. Es muss an der Stelle noch mal angesetzt und mehrere Ergebnisse ermittelt werden. Im Ganzen wurde die Bandlückengröße über den Tauc-Plot nachgewiesen und dann mit der Hand die Steigung bestimmt, was zu einer Ungenauigkeit führt.

#### 4.2 Analyse der Oberfläche auf die Zusammensetzung

Um die Zusammensetzung der Oberfläche analysieren zu können werden die verschiedenen Konzentrationen unter das SEM gelegt. Ein Bereich wird fokussiert und dient als Orientierung. In Abbildung 42 ist die Durchführung der Messung am Beispiel der Zusammensetzung von 1:3,67 dargestellt. Sie wurde bei 160°C kristallisiert.

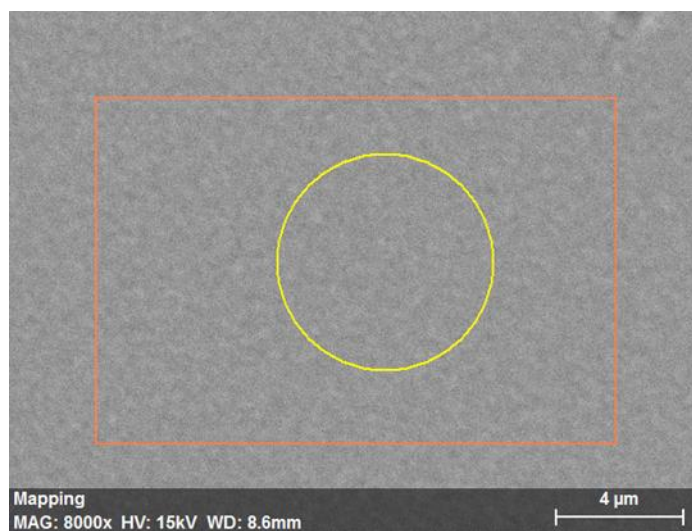


Abbildung 42: Aufgenommene Oberfläche der 1:3,67 gemischten SnO<sub>2</sub> bei 160°C Kristallisationstemperatur.

In der Abbildung 42 ist die Analysemethode gezeigt. In dem gesamten orangenen Bereich wurde die Zusammensetzung gemessen. Genauere Bestimmungen werden im gelben Bereich gemacht und in der Tabelle 4 dargestellt. In der Abbildung 43 sind die SEM Peaks dargestellt, die die Schicht gezeigt hat, die türkisfarbenen für Zinn und die orangenen für Sauerstoff werden hervorgehoben, weil es die wichtigsten Peaks, für die Auswertung, sind.

In Abbildung 42 ist mit dem gelben Kreis der Bereich gekennzeichnet, in dem die Oberfläche Auf ihre Zusammensetzung untersucht wurde. Diese Peaks sind in Abbildung 43 dargestellt. Hierbei sind die Peaks für die verschiedenen Schichten farblich hervorgehoben an den Positionen, an denen diese erscheinen sollten. Der Zinn Peak ist der Größte und deutlich zu erkennen neben dem Sauerstoff Peak.

In der folgenden Tabelle 5 sind die Zusammensetzungen der verschiedenen Konzentrationen dargestellt

Tabelle 5: Gewichtsprozente der Atome der unterschiedlichen SnO<sub>2</sub> Konzentrationen.

Mischungsanteil	Element	AN	Atom. C [at. %]
1:3,67	Oxygen	8	75,67
	Tin	50	24,33
		Total:	100
1:5,67	Oxygen	8	76,02
	Tin	50	23,98
		Total:	100
1:7,67	Oxygen	8	76,12
	Tin	50	23,88
		Total:	100

Wichtig an der Tabelle ist der atomaren Gewichtsprozent Atom. C. Da diese eine Angabe macht welche Atome mit welcher Konzentration sich auf der Oberfläche befinden. Es ist nicht zu sehen, dass es große Unterschiede von den prozentualen Anteilen der Elemente auf der Oberfläche gibt, obwohl die Schichten verschiedene Mischungsanteile haben.

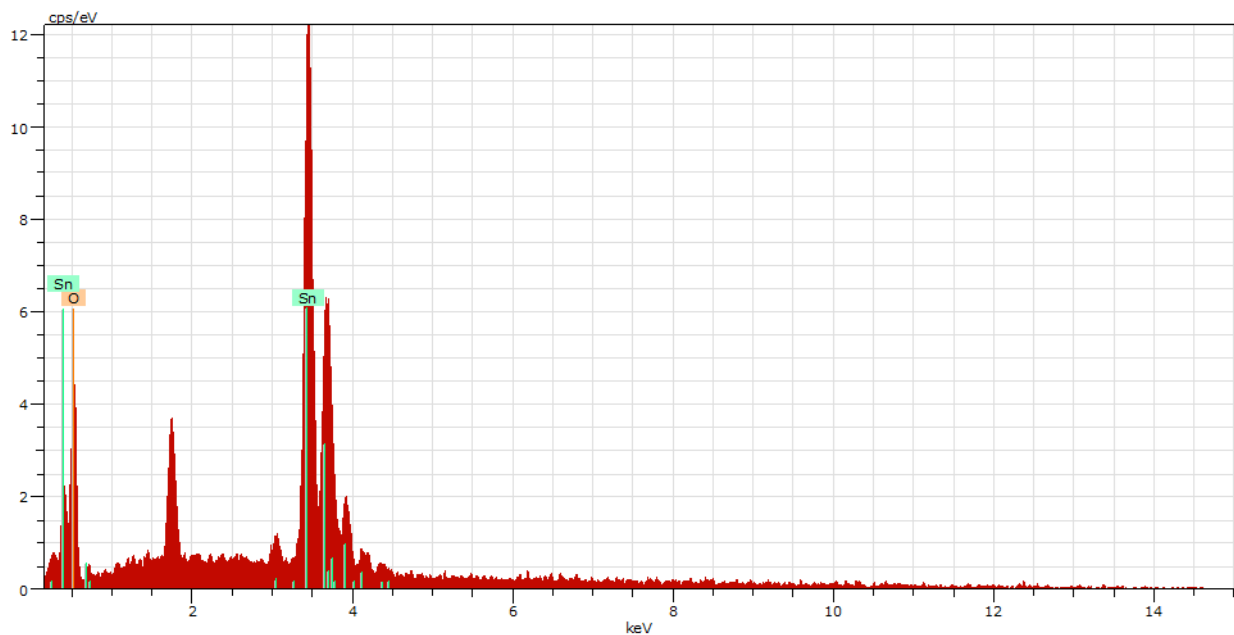


Abbildung 43: SEM Peaks der SnO<sub>2</sub> Schicht.

In den Abbildung 44 wurden die verschiedenen Elemente im Gesamten farblich markiert und in der Abbildung 45 werden Sauerstoff und Zinn getrennt voneinander dargestellt.



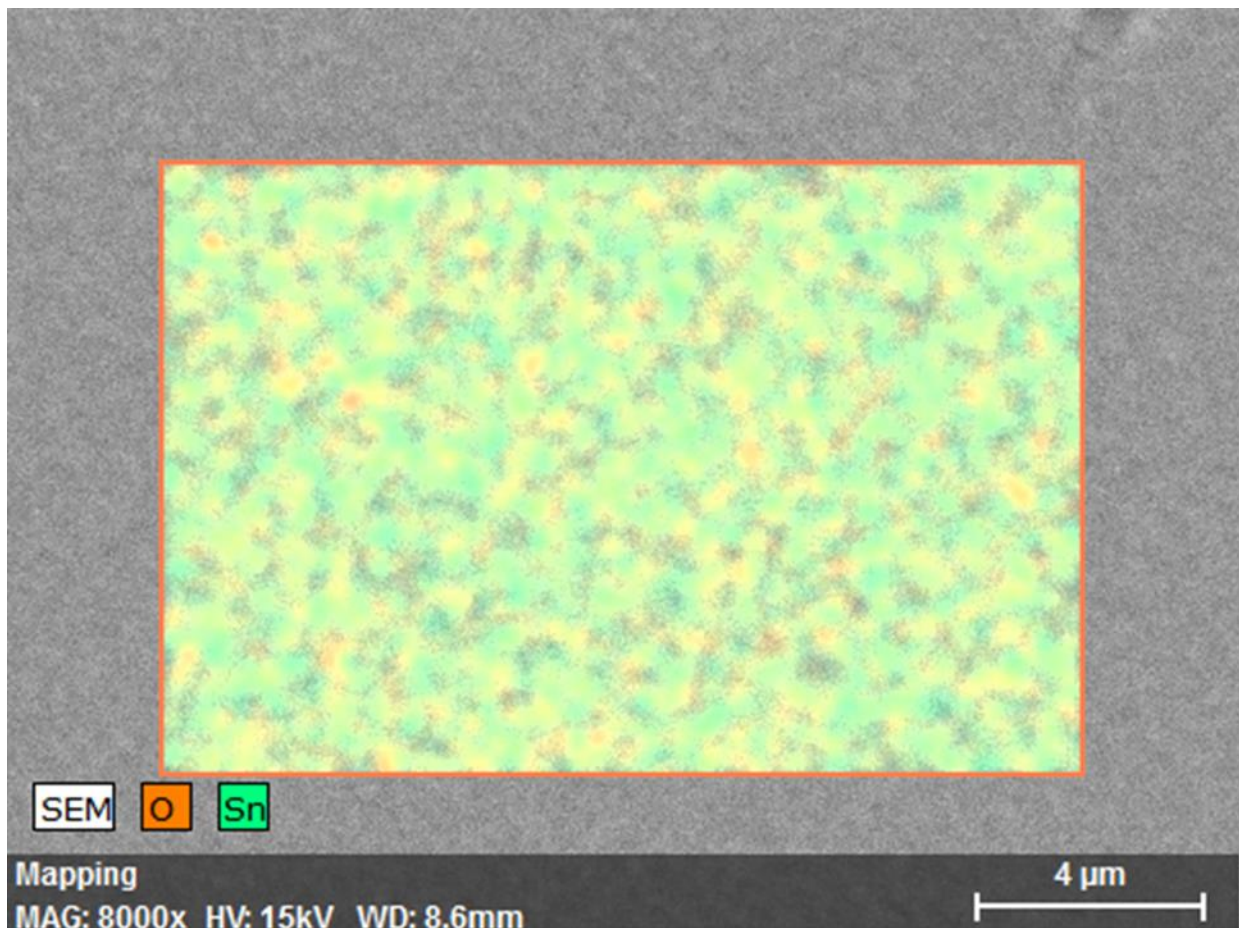


Abbildung 44: Oberflächenelemente der  $\text{SnO}_2$  farblich hervorgehoben per EDX Simulation.

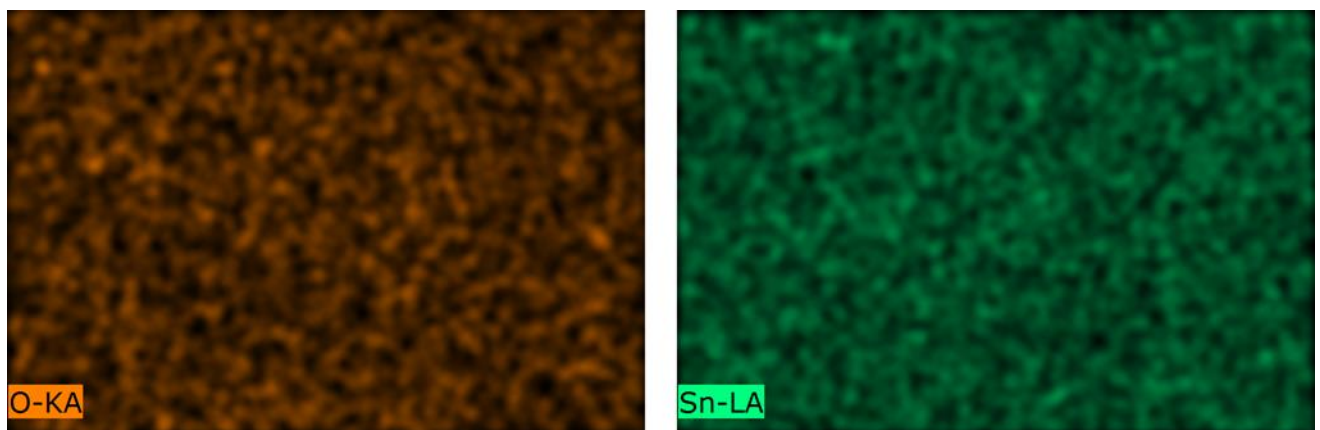


Abbildung 45: Sauerstoff Atome und die Zinnatome farblich hervorgehoben per EDX Simulation in der  $\text{SnO}_2$  Schicht.

Aus den Abbildung 44 und 45 ist farblich zu erkennen das es eine gleichmäßige Verteilung über die Oberfläche gibt. Dabei ist die ist die Verteilung sehr gleichmäßig. In Abbildung 45 ist links die Sauerstoffatome orange markiert und rechts die Zinnatome grün markiert.

Die gleiche Bestimmung wurde mit rGO dotierten Schichten durchgeführt. In Abbildung 46 sind die Peaks dargestellt. Und in Tabelle 5 die einzelnen Werte.

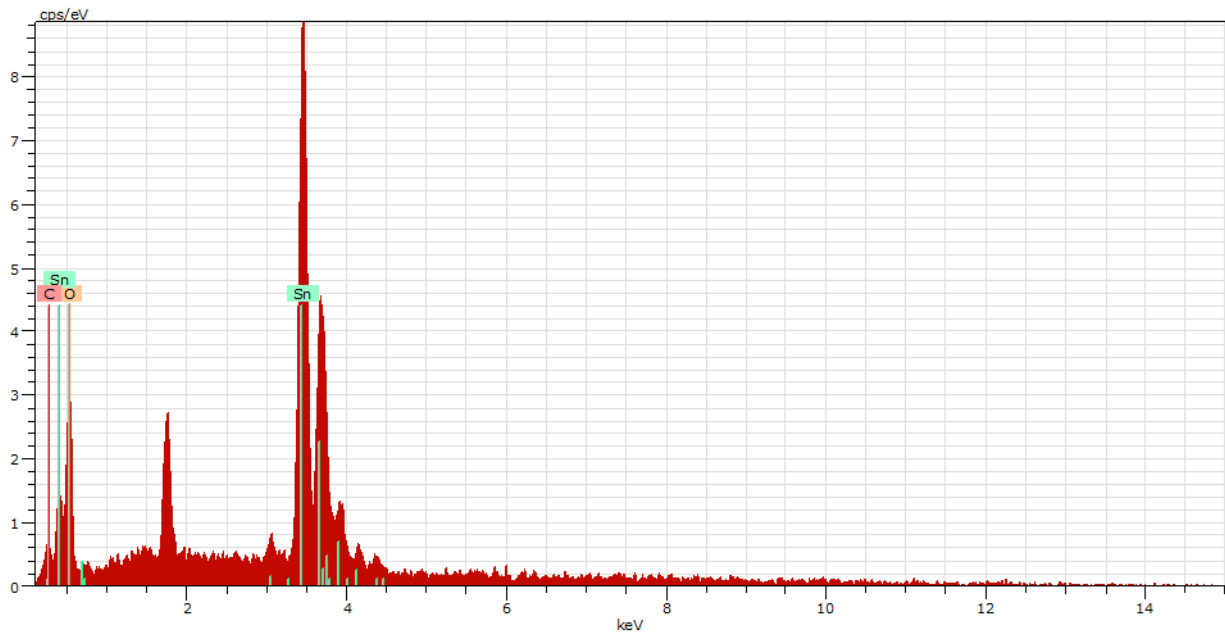


Abbildung 46: SEM Peaks der 3v% rGO-SnO<sub>2</sub> Schicht.

Bei dem rGO-SnO<sub>2</sub> Peaks Diagramm der Schicht wurden wieder die analysierten Elemente aufgetragen. Mit Zugabe von Graphen wurde der Kohlenstoff Peak noch mal farblich in pink hervorgehoben. Dabei stellt sich heraus, dass sich der Peak im Vergleich zu Abbildung 43 nicht verändert

Tabelle 6: Gewichtsprozente der Atome der 3v% rGO-SnO<sub>2</sub> Schicht.

Mischungsanteil	Element	AN	Atom. C [at. %]
3v% rGO	Oxygen	8	68,30
	Tin	50	22,12
	Carbon	6	9,58
	Total:		100

Aus Tabelle 6 ist zu erkennen, dass der Anteil der Sauerstoffatomen im Vergleich zur SnO<sub>2</sub> sich mehr reduziert hat als der Zinn Anteil. Durch die geringe Menge an Graphen ist der Kohlenstoff Anteil nur gering.

In Abbildung 47 sind die verschiedenen Elemente farblich dargestellt und in Abbildung 48 sind die verschiedenen Elemente noch mal getrennt betrachtet.

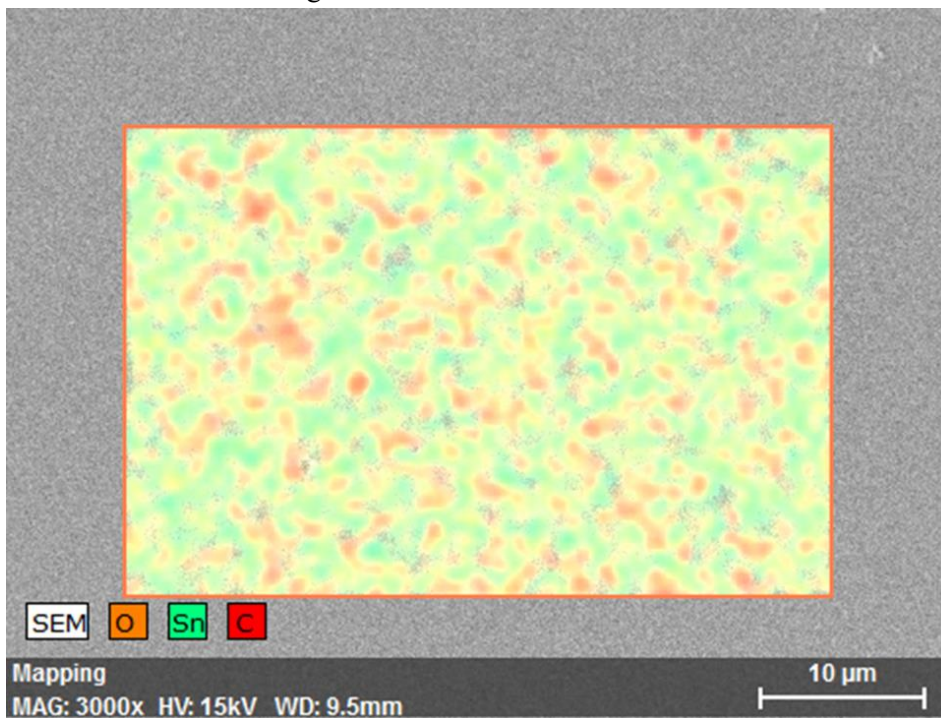


Abbildung 47: Oberflächenelemente der 3v%rGO-SnO<sub>2</sub> farblich hervorgehoben per EDX Simulation.

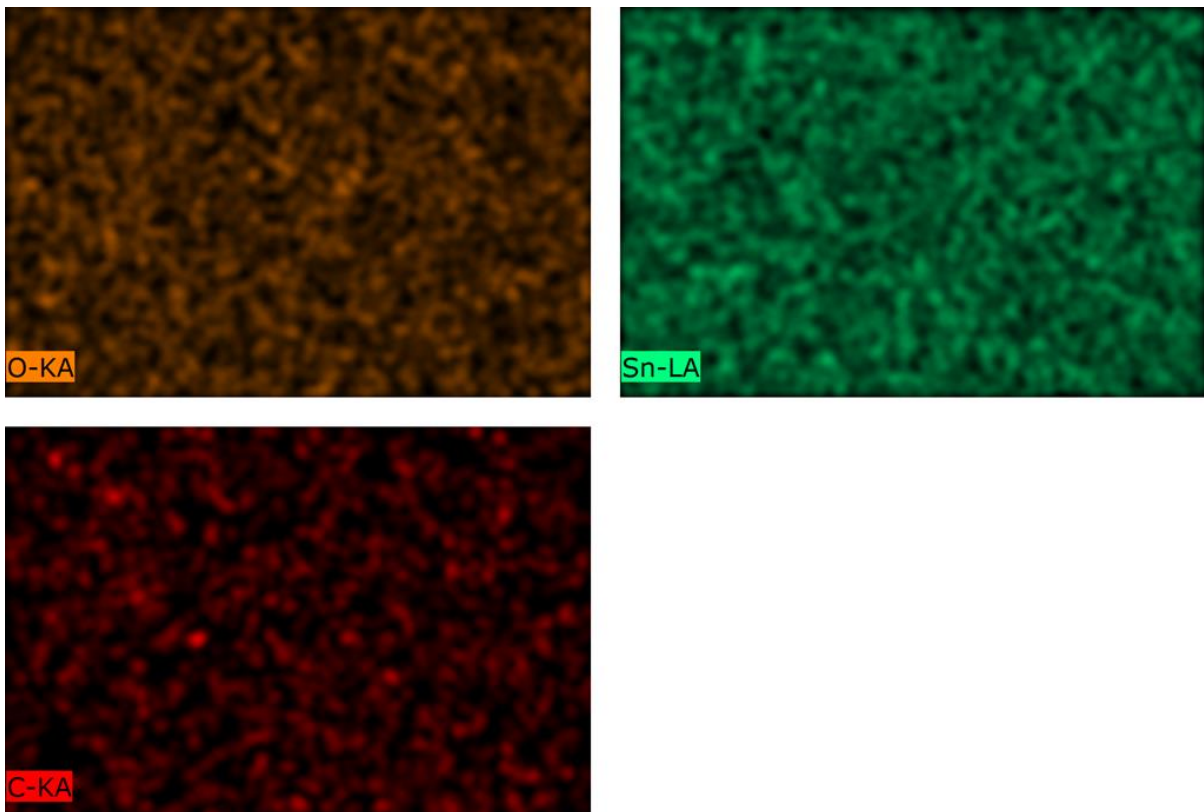


Abbildung 48: Sauerstoff Atome, Zinnatome und Kohlenstoffatome farblich hervorgehoben per EDX Simulation in der rGO-SnO<sub>2</sub> Schicht.

Durch das Einbringen des rGOs ist in Abbildung 48 deutlich zu sehen das die Kohlenstoff Atome auch sehr gleichmäßig verteilt sind. Es gibt keine punktuelle Verteilung, sondern die roten Punkte sind gleichmäßig über die gemessene Fläche verteilt.

### 4.3 Analyse der Schichtdicken

Über das SEM-fib kann man die Struktur genauer analysieren. Dabei wurde die Zelle aufgeschnitten und die Schichten einzeln analysiert. In Abbildung 49 sind die Schichten aufgezeigt.

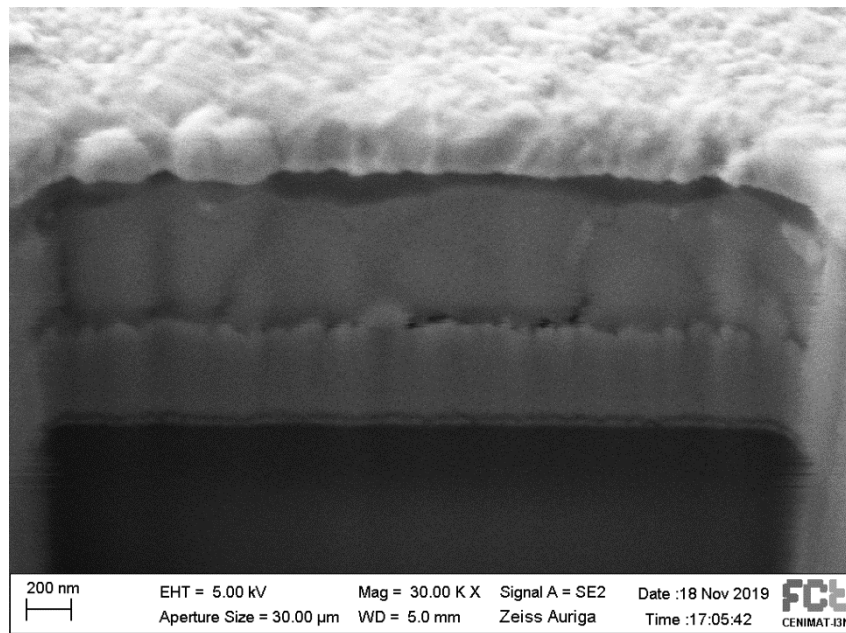


Abbildung 49: SEM-fib Aufnahme einer Perowskit-Solarzelle.

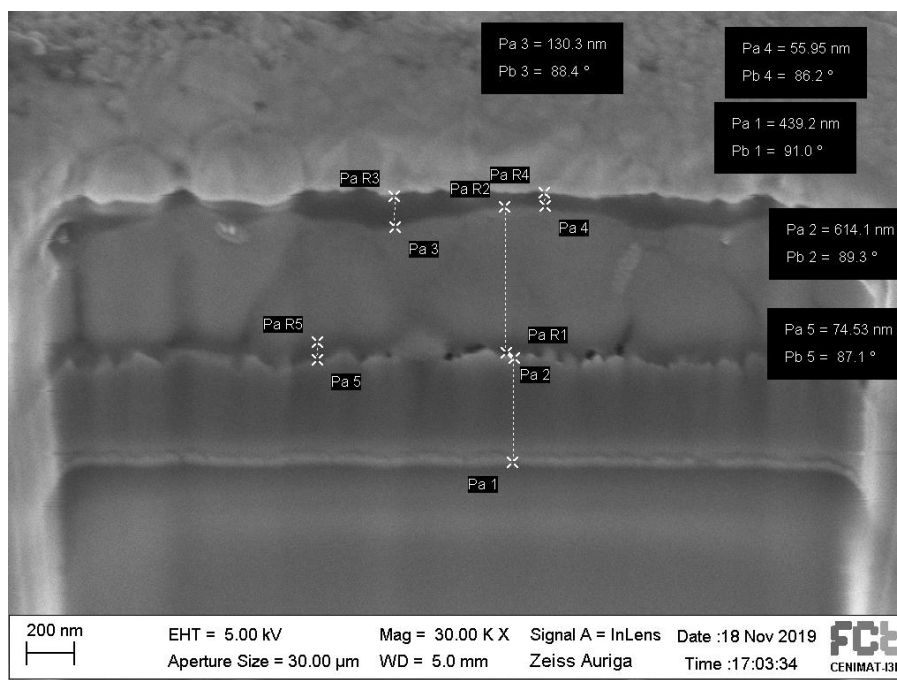


Abbildung 50: Schichtdicken der Perowskit Solarzelle.

In Abbildung 50 werden Schichtdicken gezeigt. Hierbei ist die Unterste Schicht (Pa1-Pa2) das Glas, Pa5-PaR5 die ETL Schicht, PaR1-PaR2 die Perowskit-Schicht und Pa3-PaR3 bzw. Pa4-PaR4 die HTL Schicht. Daraus ist zu erkennen das die Perowskit-Schicht der größte Teil der Zelle einnimmt. Er bewegt sich bei einer Dicke von 614,1nm. Die ETL Schicht ist mit 74,53nm an der vermuteten 100nm dran und die HTL ist an der dicksten Stelle 130.3nm. Diese ändert sich aber an manchen Stellen da sie an der Oberfläche ungeschützt ist und deswegen verschieden kristallisiert.

#### 4.4 Analyse der Oberflächen Beschaffenheit

Bei dieser Analyse wurde die Oberfläche der verschiedenen Schichten abgetastet, und auf Unebenheiten gemessen. Dabei kann die Dicke genauer bestimmt werden. Wegen der großen Rauheit der Oberfläche kann der Übergang von den verschiedenen Schichten ineinander verbessert werden.

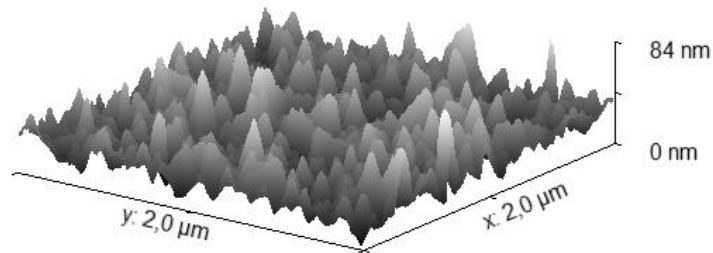


Abbildung 51: Oberfläche von SnO<sub>2</sub>.

In Abbildung 51 ist die Oberfläche von SnO<sub>2</sub> dargestellt. Die y-Achse gibt die Größe der einzelnen Berge der Schicht an. In Abbildung 52 ist die Oberfläche von der e-SnO<sub>2</sub> Schicht dargestellt und Abbildung 53 zeigt die Schicht von rGO-SnO<sub>2</sub>.

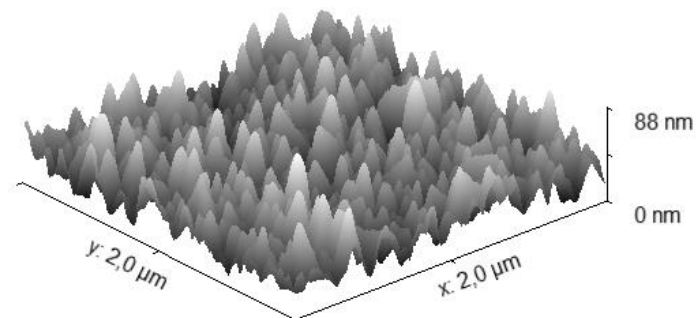


Abbildung 52: Oberfläche von e-SnO<sub>2</sub>.

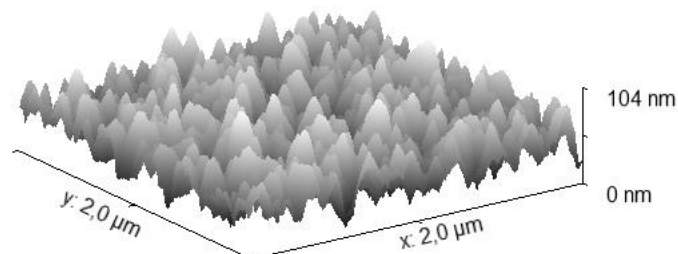


Abbildung 53: Oberfläche von rGO-SnO<sub>2</sub>.

Aus den Abbildungen sieht man das alle Strukturen uneben sind. Dabei hat die rGO Schicht die größten Berge in der Oberflächenbeschaffenheit. Die e-SnO<sub>2</sub> und SnO<sub>2</sub> Schichten sind vergleichbar.

#### 4.5 Elektrischen Solarzellen Eigenschaften und Parameter

Die Zellen definieren sich über ihre Effizienz. Der Lichtsimulator bestimmt die U-I-Kurve. Die ideale Form der Kurve ist eine lineare gerade, die dann direkt abfällt. Aus den ermittelten Kurven können dann die Daten ausgerechnet werden, mit denen die verschiedenen Zellen verglichen werden können.

Die folgenden Abbildung 54 zeigt die Kurve der Spannung über der Stromstärke. Die Stromstärke wird auf die Fläche der Kontakte bezogen, da diese die Fläche der Zelle ist, auf der der Elektronen Übergang stattfindet. Abbildung 54 vergleicht die Kurve, die über den Solarsimulator ermittelt worden sind, der verschiedenen Konzentrationen der rGO Lösung.

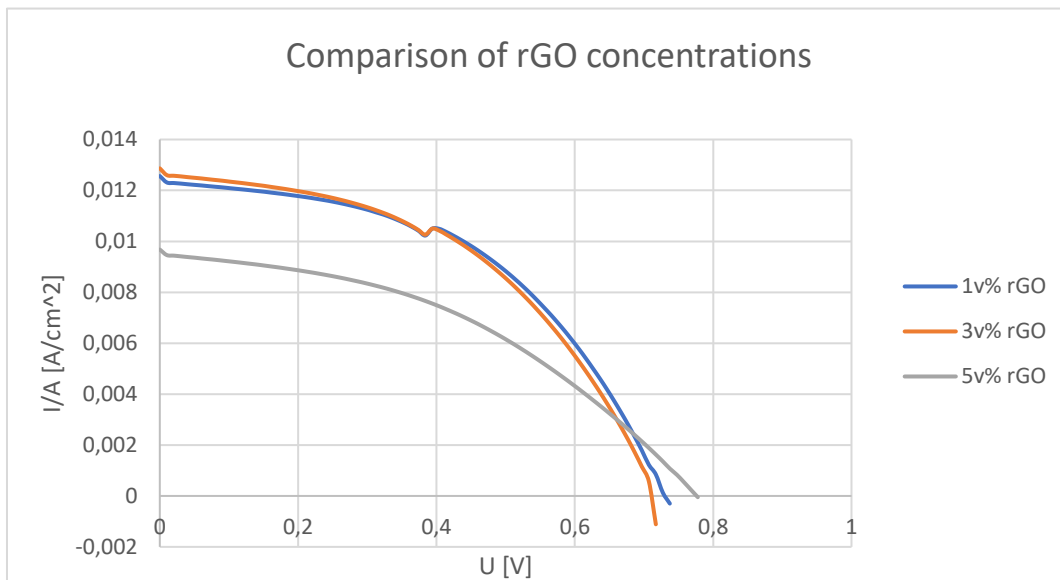


Abbildung 54: Vergleich der verschiedenen rGO Konzentrationen.

Aus den Kurven ist abzusehen, dass eine Konzentration ab 5% zu hoch ist und die Kurve schnell abflacht. Auch Ihre  $I_{max}$  Wert ist niedriger. Jedoch ist der  $V_{oc}$  erhöht worden, aber durch die flache Kurve und den niedrigen  $I_{max}$  Wert ist die Effizienz geringer als bei den niedrigeren Konzentrationen. Die 1v% und 3v% Kurven und Werte sind beide sehr ähnlich und haben dadurch auch eine ähnliche Effizienz. Dennoch sind beide Werte nicht so gut, da alle Kurven, durch das flache Abfallen der Kurve am Ende, einen sehr niedrigen Füllfaktor besitzen. Demzufolge sind auch ihre Effizienzen nicht hoch. Die kurvenspezifischen Werten werden in den folgenden Tabellen dargestellt, bei denen die wichtigsten Daten abgelesen werden können, um die Zellen zu vergleichen.

Tabelle 7: Strom-Spannungskurvenwerte der 1v% der rGO-SnO<sub>2</sub> Perowskit-Solarzellen.

Type	Area [cm <sup>2</sup> ]	Voc [V]	Isc [A]	Jsc [mA/cm <sup>2</sup> ]	I <sub>max</sub> [A]	V <sub>max</sub> [V]
1v% rGO- SnO <sub>2</sub>	0,1	0,796 ± 0,061	1,034*10 <sup>-3</sup> ±	10,339 ±	7,474*10 <sup>-4</sup> ±	0,522 ±
			1,92*10 <sup>-4</sup>	1,924	1,731*10 <sup>-4</sup>	0,078
	P <sub>max</sub> [mW]	Fill Factor [%]	Efficiency [%]	R at Voc	R at Isc	Power [W]
	0,389 ± 0,094	47,637 ± 4,997	3,888 ± 0,935	276,61 ± 163,75	3098,72 ± 163,76	5,961*10 <sup>-4</sup> ± 1,237*10 <sup>-4</sup>

Tabelle 8: Strom-Spannungskurvenwerte der 3v% rGO-SnO<sub>2</sub> Perowskit-Solarzellen.

Type	Area [cm <sup>2</sup> ]	Voc [V]	Isc [A]	Jsc [mA/cm <sup>2</sup> ]	I <sub>max</sub> [A]	V <sub>max</sub> [V]
3v% rGO- SnO <sub>2</sub>	0,1	0,791 ± 0,003	1,13*10 <sup>-3</sup> ± 0,14*10 <sup>-3</sup>	11,314 ± 1,408	7,965*10 <sup>-4</sup> ± 1,036*10 <sup>-4</sup>	0,510 ± 0,020
	P <sub>max</sub> [mW]	Fill Factor [%]	Efficiency [%]	R at Voc	R at I <sub>sc</sub>	Power [W]
	0,405 ± 0,027	45,32 ± 1,76	4,05 ± 0,37	245,42 ± 19,66	2429,01 ± 198,52	6,736*10 <sup>-4</sup> ± 6,730 *10 <sup>-5</sup>

Tabelle 9: Strom-Spannungskurvenwerte der 5v% rGO-SnO<sub>2</sub> Perowskit-Solarzellen.

Type	Area [cm <sup>2</sup> ]	Voc [V]	Isc [A]	Jsc [mA/cm <sup>2</sup> ]	I <sub>max</sub> [A]	V <sub>max</sub> [V]
5v% rGO- SnO <sub>2</sub>	0,1	0,794 ± 0,010	1,042*10 <sup>-3</sup> ± 9,127*10 <sup>-5</sup>	10,419 ± 0,913	7,161*10 <sup>-4</sup> ± 5,996*10 <sup>-5</sup>	0,456 ± 0,029
	P <sub>max</sub> [mW]	Fill Factor [%]	Efficiency [%]	R at Voc	R at I <sub>sc</sub>	Power [W]
	0,327 ± 0,047	39,48 ± 3,24	3,27 ± 0,47	611,48 ± 283,80	2435,91 ± 1078,66	5,418*10 <sup>-4</sup> ± 5,29*10 <sup>-5</sup>

Aus den Tabellen kann abgelesen werden, dass die Leistung, die durch die Fläche erzeugt wird, sehr gering ist. Die Leistung ist bei den Konzentrationen von 1v% und 3v% noch sehr vergleichbar aber bei den 5v% schon sehr viel geringer. Hinter den Mittelwerten stehen zwischen 6 und 13 Einzelmessungen.

Die folgende Abbildung 55 zeigt die verschiedenen Kurven der e-SnO<sub>2</sub> Schichten. Dabei wurden die e-SnO<sub>2</sub> Lösungen mit unterschiedlichen Konzentrationen der EDTA Lösung hergestellt. Diese Zellen unterscheiden sich nur in den Konzentrationen der EDTA Lösungen.

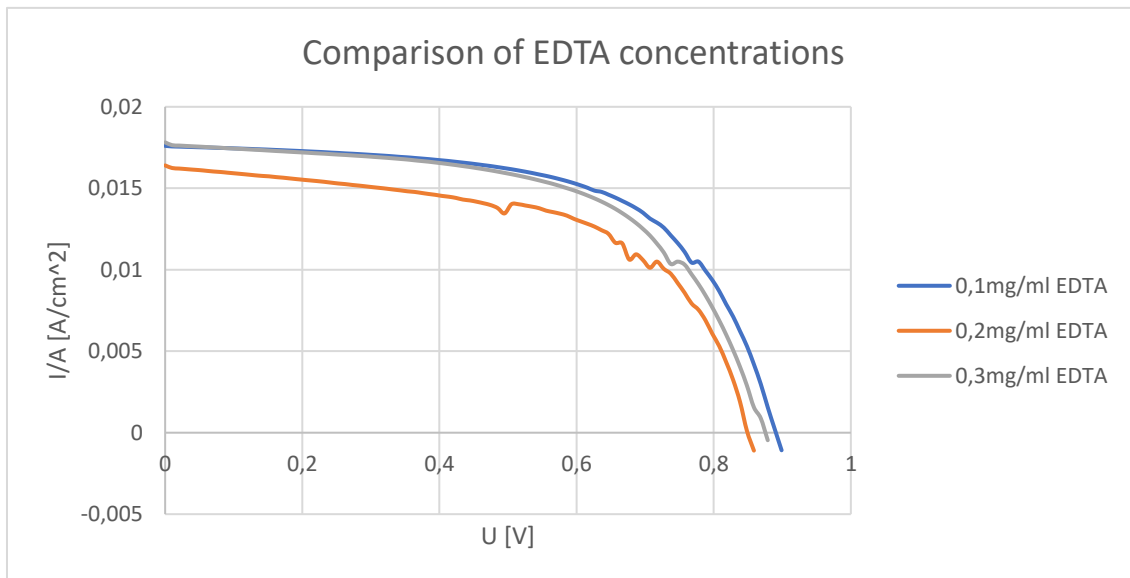


Abbildung 55: Vergleich der verschiedenen EDTA Konzentrationen.

In der Abbildung 55 sind die verschiedenen E-SnO<sub>2</sub> aufgetragen. Die verschiedenen Konzentrationen der EDTA Lösungen unterscheiden sich gering. Durch das Fallen der 0,2mg/ml EDTA ist eine geringe Abhängigkeit zu sehen. Durch die Erhöhung der Konzentration auf 0,3 mg/ml die gerade wieder an die der 0,1mg/ml. Deswegen muss diese noch weiter untersucht werden.

Type	Area [cm <sup>2</sup> ]	Voc [V]	Isc [A]	Jsc [mA/cm <sup>2</sup> ]	I <sub>max</sub> [A]	V <sub>max</sub> [V]
0,1mg/ml EDTA	0,1	0,898 ± 0,0218	1,761*10 <sup>-3</sup> ± 7,008 *10 <sup>-6</sup>	17,615 ± 0,070	13,786*10 <sup>-4</sup> ± 0,312*10 <sup>-4</sup>	0,669 ± 0,022
	P <sub>max</sub> [mW]	Fill Factor [%]	Efficiency [%]	R at Voc	R at I <sub>sc</sub>	Power [W]
	0,923 ± 0,043	58,35 ± 2,05	9,23 ± 0,43	81,33 ± 6,45	5406,54 ± 781,82	13,09*10 <sup>-4</sup> ± 0,46 *10 <sup>-4</sup>

Tabelle 10: Strom-Spannungskurvenwerte der 0,1mg/ml EDTA SnO<sub>2</sub> Perowskit-Solarzelle.

Type	Area [cm <sup>2</sup> ]	Voc [V]	Isc [A]	Jsc [mA/cm <sup>2</sup> ]	I <sub>max</sub> [A]	V <sub>max</sub> [V]
0,2mg/ml EDTA	0,1	0,820 ± 0,057	1,537*10 <sup>-3</sup> ± 0,140*10 <sup>-3</sup>	15,366 ± 1,40	11,82*10 <sup>-4</sup> ± 1,64*10 <sup>-4</sup>	0,595 ± 0,025
	P <sub>max</sub> [mW]	Fill Factor [%]	Efficiency [%]	R at Voc	R at I <sub>sc</sub>	Power [W]
	0,706 ± 0,124	55,68 ± 1,19	7,06 ± 1,24	113,99 ± 22,38	2637,97 ± 363,97	10,07*10 <sup>-4</sup> ± 1,73*10 <sup>-4</sup>

Tabelle 11: Strom-Spannungskurvenwerte der 0,2 mg/ml EDTA SnO<sub>2</sub> Perowskit-Solarzelle.

Type	Area [cm <sup>2</sup> ]	Voc [V]	Isc [A]	Jsc [mA/cm <sup>2</sup> ]	I <sub>max</sub> [A]	V <sub>max</sub> [V]
0,3mg/ml EDTA	0,1	0,933 ± 0,029	1,799*10 <sup>-3</sup> ± 2,65*10 <sup>-5</sup>	17,99 ± 0,27	13,84*10 <sup>-4</sup> * 0,68*10 <sup>-4</sup>	0,692 ± 0,029
	P <sub>max</sub> [mW]	Fill Factor [%]	Efficiency [%]	R at Voc	R at I <sub>sc</sub>	Power [W]
	0,959 ± 0,085	57,04 ± 3,84	9,59 ± 0,85	103,24 ± 17,49	3875,2 ± 1912,7	13,59*10 <sup>-4</sup> ± 0,84*10 <sup>-4</sup>

Tabelle 12: Strom-Spannungskurvenwerte der 0,3 mg/ml EDTA SnO<sub>2</sub> Perowskit-Solarzellen.

Aus den Tabellen ist zu erkennen das die 0,3mg/ml EDTA Lösung die beste Effizienz der drei Lösungen mit 9,59± 0,85% hat. Alle anderen Werte sind vergleichbar und es kann kein großer Unterschied erkannt werden. Außer das die 0,2 mg/ml EDTA Schicht geringe Werte in der Effizienz und dem Füll Faktor zeigt. Leider Sind hierbei nicht so viele versuche gemacht worden und hinter den Mittelwerten stehen nur zwischen 3 und 6 Proben.

In der Abbildung 56 sind die jeweils besten gemessenen Zellen, die erstellt wurden, dargestellt. Diese Kurven unterscheiden sich in der jeweiligen Zusammensetzung der oder dem Material der ETL, dabei gab bei der rGO die 3v% das beste Ergebnis und bei dem e-SnO<sub>2</sub> wurde die 0,2 mg/ml EDTA verwendet.



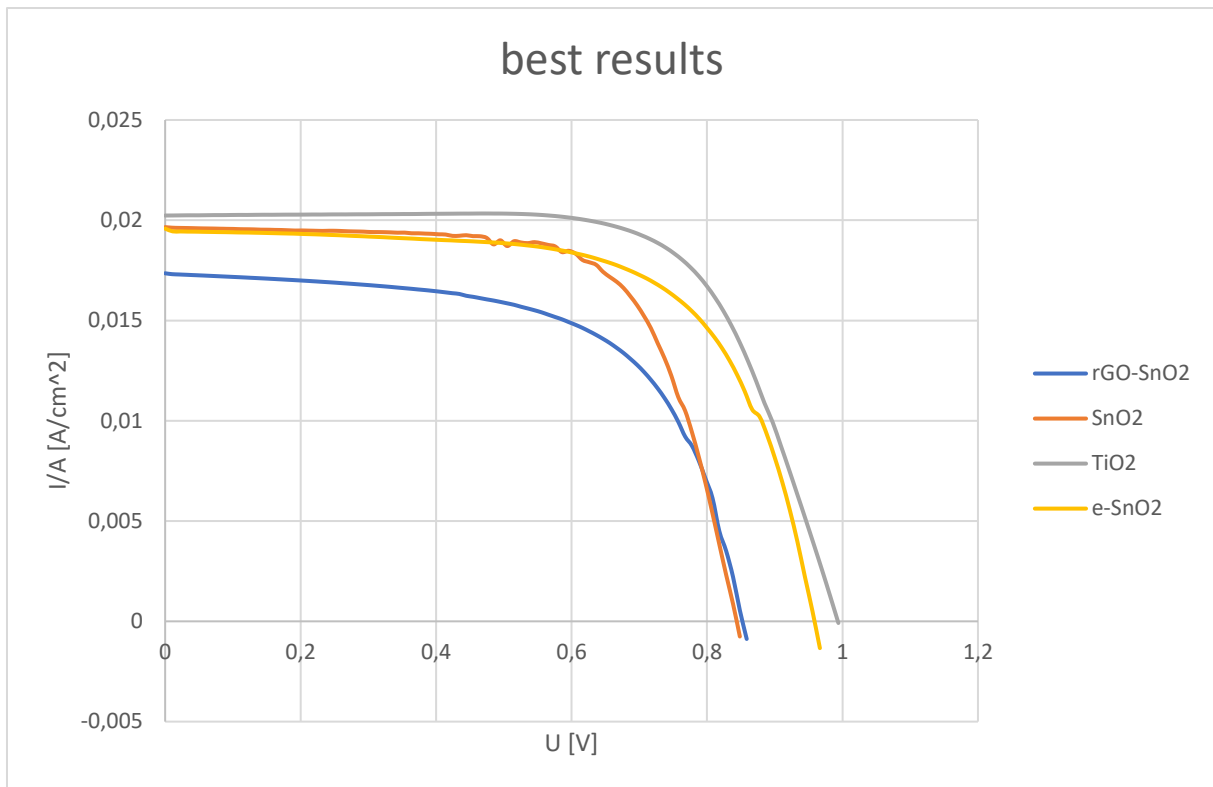


Abbildung 56: Beste Perowskit-Solarzellen im Vergleich.

In der Abbildung 56 sieht man, dass weiterhin die beste Kurve durch TiO<sub>2</sub> als ETL entsteht. Jedoch hat sich das Dotieren der SnO<sub>2</sub> Lösung durch EDTA gelohnt hat denn deren Voc hat sich deutlich der des TiO<sub>2</sub> Schicht angenähert. Sie unterscheidet sich deutlich von der SnO<sub>2</sub> Schicht. Das kann nicht von der Kohlenstoff Dotierung bestätigt werden. Es wurde die I<sub>max</sub> deutlich von der SnO<sub>2</sub> Schicht reduziert, jedoch ist dabei der Voc wert vergleichbar mit der SnO<sub>2</sub> Schicht. Dennoch ist durch die TiO<sub>2</sub> Schicht als ETL immer noch die beste Solarzelle entstanden. In den folgenden Tabellen sind die wichtigsten Daten zu den unterschiedlichen Kurven zu finden.

Tabelle 13: Tabellarische Übersicht der besten rGO-SnO<sub>2</sub> Perowskit- Solarzelle.

Type	Area [cm <sup>2</sup> ]	Voc [V]	Isc [A]	Jsc [mA/cm <sup>2</sup> ]	I <sub>max</sub> [A]	V <sub>max</sub> [V]
rGO-SnO <sub>2</sub>	0,12	0,85	$2,081 \cdot 10^{-3}$	17,35	$16,75 \cdot 10^{-4}$	0,653
	P <sub>max</sub> [mW]	Fill Factor [%]	Efficiency [%]	R at Voc	R at Isc	Power [W]
	1,093	61,62	9,11	57,45	4746,9	$15,07 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 14: Tabellarische Übersicht der besten SnO<sub>2</sub> Perowskit-Solarzelle.

Type	Area [cm <sup>2</sup> ]	Voc [V]	Isc [A]	Jsc [mA/cm <sup>2</sup> ]	I <sub>max</sub> [A]	V <sub>max</sub> [V]
SnO <sub>2</sub>	0,1	0,84	$1,964 \cdot 10^{-3}$	19,66	$17,298 \cdot 10^{-4}$	0,653
	P <sub>max</sub> [mW]	Fill Factor [%]	Efficiency [%]	R at Voc	R at Isc	Power [W]
	1,13	68,25	11,30	65,18	13994,04	$14,63 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 15: Tabellarische Übersicht der besten e-SnO<sub>2</sub> Perowskit-Solarzelle.

Type	Area [cm <sup>2</sup> ]	Voc [V]	Isc [A]	Jsc [mA/cm <sup>2</sup> ]	I <sub>max</sub> [A]	V <sub>max</sub> [V]
e-SnO <sub>2</sub>	0,1	0,96	$1,949 \cdot 10^{-3}$	19,49	$16,564 \cdot 10^{-4}$	0,737
	P <sub>max</sub> [mW]	Fill Factor [%]	Efficiency [%]	R at Voc	R at Isc	Power [W]
	1,22	65,44	12,21	60,28	11160,9	$16,32 \cdot 10^{-4}$

Type	Area [cm <sup>2</sup> ]	Voc [V]	Isc [A]	Jsc [mA/cm <sup>2</sup> ]	I <sub>max</sub> [A]	V <sub>max</sub> [V]
TiO <sub>2</sub>	0,1	0,99	2,024*10 <sup>-3</sup>	20,24	18,378*10 <sup>-4</sup>	0,75
	P <sub>max</sub> [mW]	Fill Factor [%]	Efficiency [%]	R at Voc	R at Isc	Power [W]
	1,38	68,61	13,79	91,03	48230,3	17,79*10 <sup>-4</sup>

Tabelle 16: Tabellarische Übersicht der beste TiO<sub>2</sub> Perowskit-Solarzelle.

Die Werte in den Tabellen zeigen das die TiO<sub>2</sub> Schicht bei allen Werten überlegen ist. Die Dotierung der SnO<sub>2</sub> Schicht hat positive Auswirkung auf die Effizienz der Zelle. Die Effizienz ist durch die Dotierung mit EDTA gestiegen, auch die e-SnO<sub>2</sub> Zelle hat ein höheren Voc Wert. Dennoch hat sich der Füllfaktor-Wert verschlechtert und reduziert. Die Dotierung mit Kohlenstoff hat alle Werte von SnO<sub>2</sub> verschlechtert und ist nicht zu Empfehlen.

## 5. Zusammenfassung und Ausblick in die Zukunft

Momentan sind für effiziente Perowskit-Solarzellen die  $\text{TiO}_2$  Schicht als ETL am besten zu verwenden am besten. Sie wurden mit einer Effizienz von 13,79% analysiert und haben dadurch den höchsten Effizienzwert der erstellten Solarzellen. Mit dem Wert von  $F_F=68,61\%$  hat sie den höchsten Füllfaktor. Aus diesem Grund werden sich die meisten weiteren Forschungen mit  $\text{TiO}_2$  als ETL beschäftigen. Jedoch gibt es auch Anzeichen, dass diese Schicht nicht die idealste Wahl ist, um eine ETL zu produzieren. Der größte Nachteil sind die hohen Energiekosten zur Herstellung der Schicht. Es werden  $400^\circ\text{C}$  für 30min benötigt und es können nur n-i-p Zellen erzeugt werden, da bei den hohen Temperaturen bei den p-i-n Zellen die anderen Materialien beschädigt werden. Sobald die Effizienz erreicht ist, müssen zwei Schichten eine kompakte und eine mesoporöse  $\text{TiO}_2$  Schicht verwendet werden, was auch wieder hohe Temperaturen von  $400^\circ\text{C}$  benötigt. Demzufolge wird noch mal viel Energie verwendet, um diese Effektive ETL herzustellen. Ein weiterer Grund weswegen  $\text{TiO}_2$  nicht ideal als ETL in einer Perowskit-Solarzelle zu verwenden ist, ist ihr Transmissionswert. Dieser Transmissionswert ist durch die beiden Schichten geringer als vergleichbare Schichten und absorbiert im Bereich von 300-800nm nicht mehr des natürlichen Lichtes. Die Perowskit-Schicht kann nicht so viel der Lichtphotonen verarbeiten. Aber auch trotz der schlechteren Transmissionswerten ist die Bandlücke mit einem Wert von  $E_G=4,09\text{eV}$  sehr hoch. Es ist natürlich die Frage ob dieser Wert verbessert werden kann. Aus diesem Grund wurden die  $\text{SnO}_2$  Kristalle betrachtet. Deren Transmissionswerte sehen besser aus als bei der  $\text{TiO}_2$  Schicht. Der Wert der Transmission wurde im Bereich von 300-800nm gemessen, da in diesem Bereich die Perowskit-Solarzelle arbeitet. Die Transmissionswerte in dem genannten Bereich sind bei der  $\text{SnO}_2$  Schicht bei einer Kristallisationstemperatur von  $160^\circ\text{C}$  und  $180^\circ\text{C}$  am besten. Dennoch sind die Bandlückengrößen vergleichbar mit der  $\text{TiO}_2$  Schicht. Um die Effizienz der  $\text{SnO}_2$  Schicht zu verbessern werden über die Dotierung andere Stoffe in die Kristallstruktur eingebracht. Aus anderen Forschungsarbeiten wurden sich für EDTA und rGO entschieden. Diese wurden in unterschiedlichen Konzentrationen eingebracht. Die Messungen zeigen, dass hierbei die Bandlückengröße sich durch die Dotierung etwas verändert. Im Wellenlängenbereich von 600 bis 700nm ist der Transmissionswert der Schicht besser als der der reinen  $\text{SnO}_2$  Schicht. Bei allen Dotierungen wurde die Kristallisationstemperatur von  $180^\circ\text{C}$  verwendet und das  $\text{SnO}_2$  Mischungsverhältnis von 1:5,67. Die Verbesserungen haben sich nur teilweise bei den fertigen Zellen gezeigt, die rGO dotierte  $\text{SnO}_2$  Schicht hat einen Wert mit der geringsten Effizienz, dieser liegt bei nur 9,11%. Der Füllfaktor mit einem Wert von  $F_F=61\%$  ist deutlich geringer. Aus diesem Grund ist diese Dotierung in dieser Weise nicht zu empfehlen. Die reine  $\text{SnO}_2$  Schicht hat bereits einen vielversprechenden Wert hervorgebracht, deren Effizienz bei 11,3% gemessen wurde. Nur die e- $\text{SnO}_2$  Schicht kann dies überbieten. Bei ihr wurde eine Effizienz von 12,2% ermittelt, dies liegt speziell an dem höheren  $V_{oc}$  mit 0,96 V. Im Gegenzug hat die  $\text{SnO}_2$  Schicht nur einen  $V_{oc}$  Wert von 0,84V. Dennoch hat die  $\text{SnO}_2$  Schicht einen idealeren Abfall gegen Ende der Gerade und daher einen besseren Füllfaktor von  $F_F=68,25\%$  der bereits vergleichbar ist mit dem der  $\text{TiO}_2$  Schicht. Die e- $\text{SnO}_2$  Schicht hat einen Füllfaktor Wert von  $F_F=65,44\%$  und daher ein flacheres Abfallen der Gerade gegen Ende. Sie hat einen vergleichbaren  $V_{oc}$  Wert wie die  $\text{TiO}_2$  Schicht, daher ist das Weiterarbeiten mit der e- $\text{SnO}_2$  Schicht am vielversprechendsten.

Aus diesem Grund sollte in weiteren Untersuchungen der Fokus auf die e- $\text{SnO}_2$  Schicht gelegt werden. Da sich bei den Veränderungen der Konzentration der EDTA Lösung keine direkte Abhängigkeit der Zelleneffizienz herausgestellt hat, müssten weitere Versuche durchgeführt werden. Bei der rGO Dotierung hat sich gezeigt, dass die Konzentration von 5v% einen deutlichen Abfall der Effizienz zeigt.

Es sollte nach einer Kombination der beiden Dotierungen geforscht werden, da speziell das Transmissionsspektrum vielversprechend aussieht und in bestimmten Wellenlängen es verbessert werden könnte. Weiterhin haben die Experimente Anhaltspunkte gegeben, dass die Lagerung und Zubereitung an verschiedenen Orten einen Unterschied gemacht haben, dies müsste man nochmal spezieller untersuchen.

## Literaturverzeichnis

- (1) Revolv, L. L.C. (2020): "Wide-bandgap semiconductor" on Revolv.com. Online verfügbar unter <https://www.revolv.com/page/Wide%252Dbandgap-semiconductor>, zuletzt aktualisiert am 21.03.2020, zuletzt geprüft am 21.03.2020.
- (2) Lewerenz, H.-J.; Jungblut, H. (1995): Photovoltaik. Grundlagen und Anwendungen. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- (3) Goetzberger, Adolf; Voß, Bernhard; Knobloch, Joachim (1997): Sonnenenergie: Photovoltaik. Physik und Technologie der Solarzelle ; mit 2 Tabellen. 2., überarb. und erw. Aufl. Stuttgart: Teubner (Teubner-Studienbücher Physik).
- (4) Wagner, Andreas (1999): Photovoltaik Engineering. Die Methode der effektiven Solarzellen-Kennlinie. Berlin: Springer (VDI-Buch).
- (5) Samuel Pellicori: Evolution of Photo-Voltaic Solar Cell Tech. In: *Materion Coating Materials News*. <https://materion.com/resource-center/newsletters/coating-materials-news/the-evolution-of-photo-voltaic-solar-cell-technology>, zuletzt geprüft am 16.08.2020
- (6) Demtröder, Wolfgang (2016): Experimentalphysik 3, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg
- (7) solarzellen.txt (2009): solarzellen [elweb]. 2009. Online verfügbar unter <http://www.elweb.info/dokuwiki/doku.php?id=solarzellen>, zuletzt aktualisiert am 16.03.2020, zuletzt geprüft am 16.03.2020.
- (8) Green, Martin A.; Dunlop, Ewan D.; Hohl-Ebinger, Jochen; Yoshita, Masahiro; Kopidakis, Nikos; Ho-Baillie, Anita W.Y. (2020): Solar cell efficiency tables (Version 55). In: *Prog Photovolt Res Appl* 28 (1), S. 3–15. DOI: 10.1002/pip.3228.
- (9) Kojima, Akihiro; Teshima, Kenjiro; Shirai, Yasuo; Miyasaka, Tsutomu (2009): Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. In: *Journal of the American Chemical Society* 131 (17), S. 6050–6051. DOI: 10.1021/ja809598r.
- (10) Yang, Liyan; Barrows, Alexander T.; Lidzey, David G.; Wang, Tao (2016): Recent progress and challenges of organometal halide perovskite solar cells. In: *Reports on progress in physics. Physical Society (Great Britain)* 79 (2), S. 26501. DOI: 10.1088/0034-4885/79/2/026501.
- (11) Goldschmidt, V. M. (1926): Die Gesetze der Krystallochemie. In: *Naturwissenschaften* 14 (21), S. 477–485. DOI: 10.1007/BF01507527.
- (12) Assirey, Eman Abdul Rahman (2019): Perovskite synthesis, properties and their related biochemical and industrial application. In: *Saudi pharmaceutical journal : SPJ : the official publication of the Saudi Pharmaceutical Society* 27 (6), S. 817–829. DOI: 10.1016/j.jsps.2019.05.003.
- (13) Chakhmouradian, Anton R.; Woodward, Patrick M. (2014): Celebrating 175 years of perovskite research: a tribute to Roger H. Mitchell. In: *Phys Chem Minerals* 41 (6), S. 387–391. DOI: 10.1007/s00269-014-0678-9.
- (14) D. B. Mitzi,\* S. Wang, C. A. Feild, C. A. Chess, A. M. Guloy (1995): Conducting Layered Organic-Inorganic Halides Containing <110>-Oriented Perovskite Sheets. DOI: 10.1126/science.267.5203.1473.

- (15) C. R. Kagan, D. B. Mitzi, C. D. Dimitrakopoulos (1999): Organic-Inorganic Hybrid Materials as Semiconducting Channels in Thin-Film Field-Effect Transistors. DOI: 10.1126/science.286.5441.945.
- (16) D.B. Mitzi\*, C. A. Feild\*, W. T. A. Harrison & A. M. Guloyt (1994): Conducting tin halides with a layered organic-based perovskite structure. DOI: 10.1038/369467a0
- (17) Chondroudis, Konstantinos; Mitzi, David B. (1999): Electroluminescence from an Organic-Inorganic Perovskite Incorporating a Quaterthiophene Dye within Lead Halide Perovskite Layers. In: *Chem. Mater.* 11 (11), S. 3028–3030. DOI: 10.1021/cm990561t.
- (18) Mitzi, D. B.; Prikas, M. T.; Chondroudis, K. (1999): Thin Film Deposition of Organic-Inorganic Hybrid Materials Using a Single Source Thermal Ablation Technique. In: *Chem. Mater.* 11 (3), S. 542–544. DOI: 10.1021/cm9811139.
- (19) Mitzi, David B.; Dimitrakopoulos, Christos D.; Kosbar, Laura L. (2001): Structurally Tailored Organic-Inorganic Perovskites: Optical Properties and Solution-Processed Channel Materials for Thin-Film Transistors. In: *Chem. Mater.* 13 (10), S. 3728–3740. DOI: 10.1021/cm010105g.
- (20) Naveen Kumar Elumalai; Md Arafat Mahmud; Dian Wang and Ashraf Uddin (2016): Perovskite Solar Cells: Progress and Advancements. DOI:10.3390/en9110861.
- (21) MacQueen, Rowan W.; Liebhaber, Martin; Niederhausen, Jens; Mews, Mathias; Gersmann, Clemens; Jäckle, Sara et al. (2018): Crystalline silicon solar cells with tetracene interlayers: the path to silicon-singlet fission heterojunction devices. In: *Mater. Horiz.* 5 (6), S. 1065–1075. DOI: 10.1039/C8MH00853A.
- (22) Gao, Lei; Chao, Lingfeng; Hou, Meihui; Liang, Jin; Chen, Yonghua; Yu, Hai-Dong; Huang, Wei (2019): Flexible, transparent nanocellulose paper-based perovskite solar cells. In: *npj Flex Electron* 3 (1), S. 1. DOI: 10.1038/s41528-019-0048-2.
- (23) Juan-Pablo Correa-Baena, Michael Saliba, Tonio Buonassisi, Michael Grätzel (2017): Promises and challenges of perovskite solar cells 2017. DOI: 10.1126/science.aam6323
- (24) Dachauer, Ralph (2019): Fabrication of methylammonium lead iodide thin films via sequential closed space sublimation. DOI: 10.25534/tuprints-00009492.
- (25) Mohd Yusoff, Abd Rashid Bin; Gao, Peng; Nazeeruddin, Mohammad Khaja (2018): Recent progress in organohalide lead perovskites for photovoltaic and optoelectronic applications. In: *Coordination Chemistry Reviews* 373, S. 258–294. DOI: 10.1016/j.ccr.2017.10.021.
- (26) Takuya Kawashima\*, Hiroshi Matsui, Nobuo Tanabe (2003): New transparent conductive films: FTO coated ITO. DOI: 10.1016/S0040-6090(03)01169-6.
- (27) Raoui, Yassine; Ez-Zahraouy, Hamid; Tahiri, Najim; El Bounagui, Omar; Ahmad, Shahzada; Kazim, Samrana (2019): Performance analysis of MAPbI<sub>3</sub> based perovskite solar cells employing diverse charge selective contacts: Simulation study. In: *Solar Energy* 193, S. 948–955. DOI: 10.1016/j.solener.2019.10.009.
- (28) Mesquita, Isabel; Andrade, Luísa; Mendes, Adélio (2018): Perovskite solar cells: Materials, configurations and stability. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 82, S. 2471–2489. DOI: 10.1016/j.rser.2017.09.011.

- (29) Shizhao Zheng, Gaopeng Wang, Tongfa Liu, Lingyun Lou, Shuang Xiao & Shihe Yang\* (2019): Materials and structures for the electron transport layer of efficient and stable perovskite solar cells. <https://doi.org/10.1007/s11426-019-9469-1>.
- (30) Mohammad Mahdi Tavakoli,\* Pankaj Yadav, Rouhollah Tavakoli, and Jing Kong\* (2018): Surface Engineering of TiO<sub>2</sub> ETL for Highly Efficient and Hysteresis-Less Planar Perovskite Solar Cell (21.4%) with Enhanced Open-Circuit Voltage and Stability. <https://doi.org/10.1002/aenm.201800794>
- (31) Alan Jiwan Yun, Jinhyun Kim, Taehyun Hwang, and Byungwoo Park (2019): Origins of Efficient Perovskite Solar Cells with Low-Temperature Processed SnO<sub>2</sub> Electron Transport Layer 2019. <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b00293>
- (32) Ding Zheng, Gang Wang, Wei Huang, Binghao Wang, Weijun Ke, Jenna Leigh Logsdon, Hanyu Wang, Zhi Wang, Weigang Zhu, Junsheng Yu,\* Michael R. Wasielewski,\* Mercurio G. Kanatzidis,\* Tobin J. Marks,\* and Antonio Facchetti\* (2019): Combustion Synthesized Zinc Oxide Electron-Transport Layers for Efficient and Stable Perovskite Solar Cells. <https://doi.org/10.1002/adfm.201900265>
- (33) Seong Sik Shin, Seon Joo Lee, and Sang Il Seok\* (2019): Metal Oxide Charge Transport Layers for Efficient and Stable Perovskite Solar Cells. <https://doi.org/10.1002/adfm.201900455>
- (34) Erling Zhao, Liguang Gao (\*), Shuzhang Yang, Likun Wang, Junmei Cao, and Tingli Ma (\*) (2018): In situ fabrication of 2D SnS<sub>2</sub> nanosheets as a new electron transport layer for perovskite solar cells. <https://doi.org/10.1007/s12274-018-2103-z>
- (35) Jiang, Qi; Zhang, Xingwang; You, Jingbi (2018): SnO<sub>2</sub> : A Wonderful Electron Transport Layer for Perovskite Solar Cells. In: *Small (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)*, e1801154. DOI: 10.1002/smll.201801154.
- (36) Rong Liu; Renzheng Qiu; Taoyu Zou; Chuan Liu; Jun Chen; Qing Dai et al. (2019): SnO<sub>2</sub>-rGO nanocomposite as an efficient electron transport layer for stable perovskite solar cells on AZO substrate. DOI: 10.1088/1361-6528/aaf2ad
- (37) Dong Yang; Ruixia Yang; Kai Wang; Congcong Wu; Xuejie Zhu; Jiangshan Feng et al.(2018): High efficiency planar-type perovskite solar cells with negligible hysteresis using EDTA-complexed SnO<sub>2</sub>. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-05760-x>
- (38) Maksym V. Kovalenko\*, Loredana Protesescu, Maryna I. Bodnarchuk\* (2017): Properties and potential optoelectronic applications of lead halide perovskite nanocrystals. DOI: 10.1126/science.aam7093
- (39) Jonathan Hwang, Reshma R. Rao, Livia Giordano, Yu Katayama, Yang Yu, Yang Shao-Horn (2017): Perovskites in catalysis and electrocatalysis. DOI: 10.1126/science.aam7092
- (40) Zhifa Liu; Lisa Krückemeier; Benedikt Krogmeier; Benjamin Klingebiel; José A. Márquez; Sergiu Levchenko et al.(2018): Open-Circuit Voltages Exceeding 1.26 V in Planar Methylammonium Lead Iodide Perovskite Solar Cells. <https://doi.org/10.1021/acscenergylett.8b01906>
- (41) Martin Stolterfoht, Pietro Caprioglio, Christian M. Wolff, Jose A. Marquez, Joleik Nordmann et al.(2018): The perovskite transport layer interfaces dominate non-radiative recombination in efficient perovskite solar cells. DOI: 10.1039/c9ee02020a.

- (42) K. Zhao; R. Munir; B. Yan; Y. Yang; T. Kim; A. Amassian (2015): Solution-processed inorganic copper(i) thiocyanate (CuSCN) hole transporting layers for efficient p–i–n perovskite solar cells. <https://doi.org/10.1039/C5TA04028K>.
- (43) Dr. Jochen Winkler (2013): Titandioxid. Produktion, Eigenschaften und effektiver Einsatz. 2., überarbeitete Auflage. Hannover: Vincentz Network, 2013. ISBN 978-3-86630-837-4.
- (44) Günter Wind (1990): Charakterisierung der Eigenschaften dünner elektrisch leitender und transparenter Schichten aus ZINNOXID. im Hinblick auf ihre Anwendbarkeit in Solarzellen und optoelektronischen Bauelementen. Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades an der Formal- und Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Wien. <https://docplayer.org/1260184-Charakterisierung-der-eigenschaften-duenner-elektrisch-leitender-und-transparenter-schichten-aus-zinnoxid.html>. zuletzt geprüft am 16.08.2020
- (45) Topp, Katja (2011): Kolloidale Goldnanopartikel - Synthese, Charakterisierung und Wirkung in Polymer/Fulleren-Solarzellen. Online verfügbar unter <http://oops.uni-oldenburg.de/1161/1/topkol11.pdf>, zuletzt geprüft am 11.05.2020.
- (46) Li, Xinming; Zhu, Hongwei; Wei, Jinqun; Wang, Kunlin; Xu, Eryang; Li, Zhen; Wu, Dehai (2009): Determination of band gaps of self-assembled carbon nanotube films using Tauc/Davis–Mott model. In: *Appl. Phys. A* 97 (2), S. 341–344. DOI: 10.1007/s00339-009-5330-z.
- (47) Rolf Sauermost (2018): LEXIKON DER BIOLOGIE. Rasterelektronenmikroskop. Unter Mitarbeit von Doris Freudig, Dr. Michael Bonk, Dr. Andreas Sendtko, Dr. Helmut Genoust, Dr. Claudia Gack. Hg. v. Spektrum.de. Online verfügbar unter <https://www.spektrum.de/lexikon/biologie/rasterelektronenmikroskop/55711>, zuletzt aktualisiert am 04.09.2018, zuletzt geprüft am 11.05.2020.
- (48) Rolf Sauermost (2018): LEXIKON DER BIOLOGIE. Raster-Kraftmikroskop. Unter Mitarbeit von Doris Freudig, Dr. Michael Bonk, Dr. Andreas Sendtko, Dr. Helmut Genoust, Dr. Claudia Gack. Hg. v. Spektrum.de. Online verfügbar unter <https://www.spektrum.de/lexikon/biologie/raster-kraftmikroskop/55712>, zuletzt aktualisiert am 04.09.2018, zuletzt geprüft am 11.05.2020.
- (49) Prof. Dr. H.W. Schock (2012): Herstellung einer Solarzelle. Herstellung eines Dünnschicht- Solarzellenmoduls. Online verfügbar unter <https://docplayer.org/83574521-Herstellung-einer-solarzelle.html>, zuletzt aktualisiert am 11.05.2020, zuletzt geprüft am 11.05.2020
- (50) Schubert, Dirk W.; Dunkel, Thomas (2003): Spin coating from a molecular point of view: its concentration regimes, influence of molar mass and distribution. In: *Materials Research Innovations* 7 (5), S. 314–321. DOI: 10.1007/s10019-003-0270-2.
- (51) Norrman, K.; Ghanbari-Siahkali, A.; Larsen, N. B. (2005): 6 Studies of spin-coated polymer films. In: *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C* 101, S. 174. DOI: 10.1039/b408857n.
- (52) AdNaNoTek Corporation (2014): What is E-beam Evaporator technology? UHV Electron Beam Evaporator (EBE). Introductory Principle. Online verfügbar unter <https://www.adnanotek.com/electron-beam-evaporator-ebe.html#>, zuletzt aktualisiert am 12.05.2020, zuletzt geprüft am 12.05.2020.
- (53) Ouyang, Zi (2011). Electron-Beam Evaporated Polycrystalline Silicon Thin-film Solar Cells: Paths to Better, A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF DOCTOR OF PHILOSOPHY, School of Photovoltaic and Renewable Energy Engineering, The University of New South Wales, Australia, January 2011. <https://www.researchgate.net/publication/267367701>.

- (54) Zhou, Yang; Jia, Yong-Heng; Fang, Hong-Hua; Loi, Maria Antonietta; Xie, Fang-Yan; Gong, Li et al. (2018): Composition-Tuned Wide Bandgap Perovskites: From Grain Engineering to Stability and Performance Improvement. In: *Adv. Funct. Mater.* 28 (35), S. 1803130. DOI: 10.1002/adfm.201803130.



