

Abstract

Providing sufficient electricity from photovoltaics for humanity's growing demand motivates research on solar cell concepts and advanced absorber materials. Metal halide perovskites are among these new materials, as they promise high power conversion efficiencies, thin absorber layers that minimize material consumption, and low-cost fabrication. This thesis focuses on the development and analysis of perovskite solar cells (PSCs) prepared by co-evaporation and contributes to an enhanced reproducibility and applicability of this scalable and industry-relevant deposition technique. Currently, the following limitations are frequently described in literature for this deposition method: methylammonium iodide (MAI) evaporates omnidirectional and a difficult rate control with quartz crystal microbalances (QCMs) reduces the reproducibility of the co-evaporation process. Therefore, sublimation, decomposition, and condensation dynamics of MAI in dependence of the chemical purity are studied in detail in this work. The analysis of commercially available MAI powders reveals that impurities decisively determine whether MAI decomposes or sublimates when heated in high vacuum. Furthermore it is demonstrated, that the decomposition products of MAI can form perovskite when reacting with lead iodide (PbI_2) under high vacuum conditions, which is highly relevant for all co-evaporation processes involving MAI. By using MAI with a high water and methylammonium phosphite content, the decomposition can be suppressed to a large extent, enabling a successful rate control by QCMs and a reproducible deposition. Using rather impure MAI that shows suppressed decomposition allows to study the influence of substrate temperature and adjacent hole transport layers (HTLs) on the formation of methylammonium lead iodide (MAPbI_3). It is shown that the optimal substrate temperature is close to 20 °C as at elevated temperatures insufficient amounts of MAI are incorporated and below -25 °C the conversion of MAI and PbI_2 to the final perovskite phase is inhibited. By comparing perovskites prepared on two different HTLs, their impact on the morphology, phase composition, and PSC performance is demonstrated. The best MAPbI_3 solar cells achieve a stabilized power conversion efficiency (PCE) of up to 20.6%. The associated publication in July 2020, was the first reported PCE above 20% for co-evaporated perovskite solar cells in p-i-n architecture. By combining these evaporated p-i-n perovskite top cells with silicon heterojunction bottom cells, first monolithic perovskite/silicon tandem solar cells with a maximum efficiency of 26.15% are realized. To enable fully textured monolithic perovskite/silicon tandem solar cells, the preparation of stable formamidinium lead iodide based perovskites by co-evaporation is studied. Two approaches to stabilize the black FAPbI_3 -phase are introduced. First it is shown, that an excess of formamidinium iodide (FAI) in combination with free phosphonic acid groups from the hole-selective layer can stabilize the black phase at room temperature. Then, MAI is added to further increase the phase stability and improve the morphology of the resulting perovskite. These formamidinium/methylammonium lead iodide perovskites (MAFAPbI_3) solar cells with a band gap of 1.53 eV reach maximum PCEs of 20.4% and maintain up to 100% of their initial efficiency under 1000 hours of operation. Finally, it is demonstrated that the atomic layer deposition of tin oxide with water as oxygen source degrades MAPbI_3 perovskites on textured substrates. By replacing it with the chemically more stable MAFAPbI_3 , the first fully textured monolithic perovskite/silicon tandem solar cells with co-evaporated perovskite are realized. These tandem cells exhibit minimal reflection losses and achieve an efficiency of 24.6%.

Zusammenfassung

Diese Arbeit befasst sich mit der Entwicklung und Analyse von koverdampften Perowskit-Solarzellen (PSCs) und trägt zu einer verbesserten Reproduzierbarkeit und Anwendbarkeit dieses skalierbaren und industrierelevanten Beschichtungsverfahrens bei. Derzeit limitieren das ungerichtete Verdampfungsverhalten von Methylammoniumiodid (MAI) sowie die fehlende Kontrolle der Aufdampfrate mittels Quarzkristall-Mikrowaagen (QCMs) die Reproduzierbarkeit der Koverdampfung. Im ersten Teil dieser Arbeit wird daher das Sublimations- und Zersetzungsverhalten von MAI im Zusammenhang mit der chemischen Reinheit untersucht. Die Analyse von kommerziell erhältlichen MAI-Pulvern zeigt, dass Verunreinigungen maßgeblich bestimmen, ob MAI sich beim Erhitzen im Hochvakuum zersetzt oder sublimiert. Zudem wird nachgewiesen, dass die bei der Zersetzung entstehenden Gase mit Blei(II)-iodid (PbI_2) zu Perowskiten reagieren können, dies ist von besonderer Relevanz für alle Verdampfungsprozesse in denen MAI involviert ist. Wird MAI mit einem hohen Wasser- und Methylammoniumphosphitgehalt verwendet, kann die Zersetzungsreaktion in hohem Maße unterdrückt werden, was eine erfolgreiche Ratenkontrolle durch QCMs und eine reproduzierbare Abscheidung ermöglicht. Mittels kontrollierbarer Verdampfung werden im zweiten Teil dieser Arbeit der Einfluss der Substrattemperatur und der darunterliegenden Lochtransport-Schichten (HTLs) auf die Bildung von Methylammoniumbleiiodid (MAPbI_3) untersucht. Dabei zeigt sich, dass die optimale Substrattemperatur bei circa 20 °C liegt, da bei hohen Temperaturen unzureichende Mengen an MAI eingelagert werden und für Temperaturen unter -25 °C die Umwandlung von MAI und PbI_2 in Perowskit gehemmt ist. Ein Vergleich von Perowskiten, die im gleichen Prozess auf zwei verschiedenen HTLs abgeschieden wurden, zeigt deren Einfluss auf die Morphologie, Phasenzusammensetzung und PSC-Performance. Die besten MAPbI_3 -Solarzellen erreichen einen stabilisierten Wirkungsgrad von 20,6 %, was im Juli 2020 die erste publizierte Effizienz von über 20 % für koverdampfte Perowskit-Solarzellen in p-i-n Architektur war. Weiterhin werden mithilfe von aufgedampftem MAPbI_3 erste monolithische Perowskit/Silizium-Tandemsolarzellen mit einem maximalen Wirkungsgrad von 26,15 % realisiert. Um volltexturierte, monolithische Perowskit/Silizium-Tandemsolarzellen zu ermöglichen, wird die Herstellung von stabilen Formamidiniumbleiiodid (FAPbI_3)-basierten Perowskiten durch Co-Verdampfung untersucht. Es werden zwei Ansätze zur Stabilisierung der schwarzen Perowskit-Phase vorgestellt. Zunächst wird gezeigt, dass ein Überschuss an Formamidiniumiodid (FAI) in Kombination mit freien Phosphonsäuregruppen der lochselektiven Schicht die schwarze FAPbI_3 -Phase bei Raumtemperatur stabilisieren kann. Anschließend wird MAI hinzugefügt, um die Phasenstabilität weiter zu erhöhen und die Morphologie des resultierenden Perowskits zu verbessern. Diese Formamidinium/Methylammonium Perowskite (MAFAPbI_3) weisen eine Bandlücke von 1,53 eV auf und erreichen maximale Solarzelleffizienzen von 20,4 %. Zudem sind diese durch eine exzellente Stabilität ausgezeichnet und behalten bis zu 100 % ihrer ursprünglichen Effizienz unter 1000 Stunden Dauerbetrieb bei. Schließlich wird gezeigt, dass die Atomlagenabscheidung von Zinnoxid mit Wasser als Sauerstoffquelle zur Degradation von auf texturierten Substraten abgeschiedenen MAPbI_3 Perowskiten führt. Durch den Ersatz mit dem chemisch stabileren MAFAPbI_3 werden die ersten voll texturierten monolithischen Perowskit/Silizium-Tandemsolarzellen mit koverdampftem Perowskit realisiert. Diese Tandemzellen weisen minimale Reflexionsverluste auf und erreichen einen Wirkungsgrad von bis zu 24,6 %.