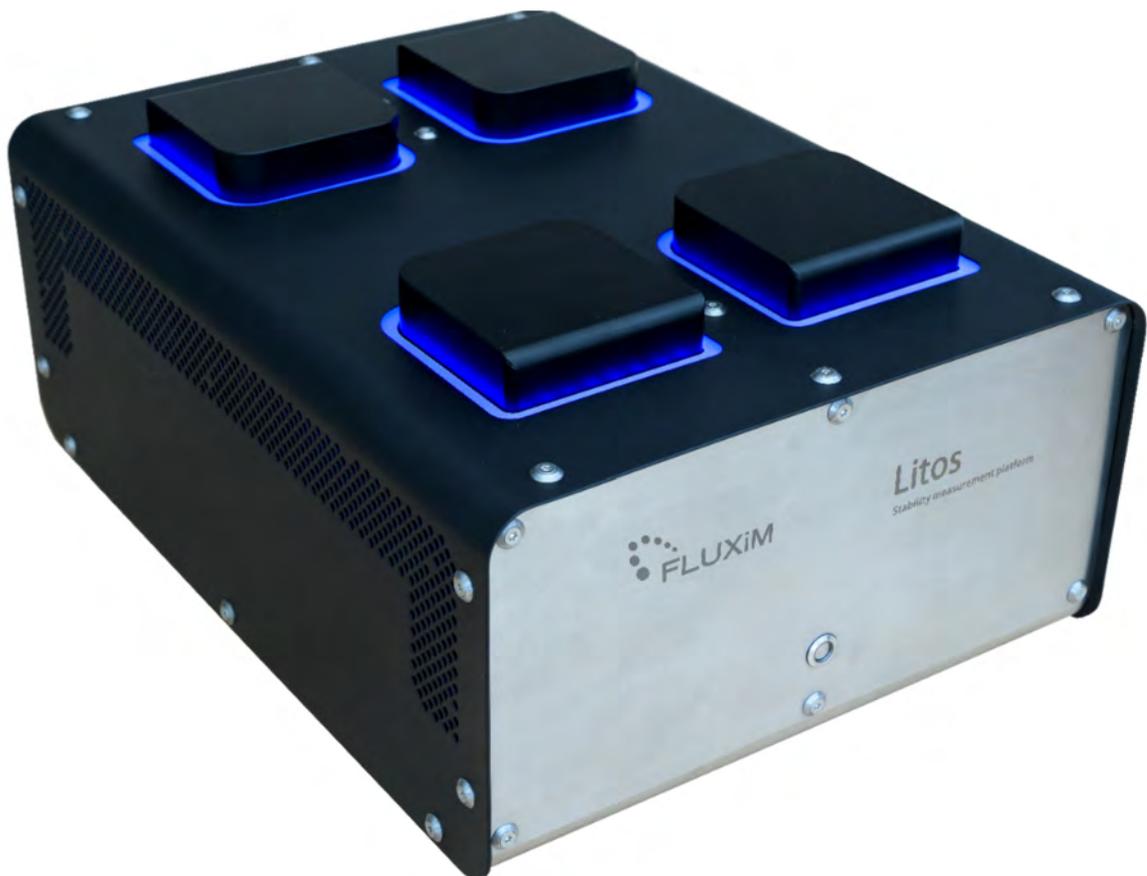




Schlussbericht

SCALEUP

Plattform für Modellvalidierung und Stabilitätsuntersuchung mit Klimakontrolle an Perowskit-Solarzellen





Datum: 31.1.2023

Ort: Bern

Subventionsgeberin:

Bundesamt für Energie BFE
Sektion Energieforschung und Cleantech
CH-3003 Bern
www.bfe.admin.ch

Subventionsempfänger/innen:

Fluxim AG
Katharina-Sulzer-Platz 2, CH-8400 Winterthur
www.fluxim.com

Autor/in:

Sandra Jenatsch, Fluxim AG, sandra.jenatsch@fluxim.com
Arno Gadola, Fluxim AG, arno.gadola@fluxim.com
Beat Ruhstaller, Fluxim AG, beat.ruhstaller@fluxim.com

BFE-Projektbegleitung:

Karin Söderström, karin.soederstroem@bfe.admin.ch
Stefan Oberholzer, stefan.oberholzer@bfe.admin.ch

BFE-Vertragsnummer: SI/5019858-01

Für den Inhalt und die Schlussfolgerungen sind ausschliesslich die Autoren dieses Berichts verantwortlich.



Zusammenfassung

Fluxim AG hat in diesem dreijährigen Forschungsprojekt mit internationalen PV Forschungsgruppen eine Messplattform für simultane Messung von mehreren Perowskit-Solarzellen auf Laborskala und Software für deren Modellierung weiterentwickelt. Diese im Projekt demonstrierten Forschungswerkzeuge helfen künftig den Forschungsgruppen, ihren Erkenntnisgewinn zu beschleunigen und sich auf die Verbesserung der Solarzellen anstatt auf die Charakterisierungs-Methoden zu fokussieren. Ein spezielles Augenmerk galt in diesem Projekt der Langzeitstabilität der Solarzellen, welche durch beschleunigtes Stressen, kombiniert mit periodischen Unterbrüchen für Charakterisierungs-Messungen, untersucht wurde. Auch wurde die Simulationssoftware «Setfos» verbessert, indem neue physikalische Modelle und Lösungsmethoden (engl. Solver) entwickelt wurden.

Eine interessante Erweiterung der Messplattform «Litos» betrifft die spektrale Messung von Photo- und Elektrolumineszenz-Spektren an Perowskit-Filmen bzw. Zellen. Der zulässige Bereich bzgl. Spannungs- und Strommessung wurde signifikant erweitert. Es wurden aber auch Herausforderungen identifiziert für die weitere kommerzielle Verwertung der Messplattform Litos für PV Anwendungen, insbesondere betreffend der Robustheit des Geräts in Bezug auf hohe Lichtintensitäten und auf Klimakontrolle d.h. die Kombination von hoher Luftfeuchtigkeit & hoher Temperatur. Das letztere „Atmosphäre Module“ wird deshalb überarbeitet. Dafür konnte mit der Entwicklung der verwandten Messplattform «Litos Lite» ein kommerziell sehr erfolgreiches, verwandtes Produkt lanciert werden, das zwar vom Funktionsumfang gegenüber «Litos» etwas eingeschränkt ist, aber auf ein grosses Kundeninteresse gestossen ist.

Die oben beschriebenen Punkte wurden alle im Rahmen des vom Bundesamt für Energie getragenen Anteil des Projektes bearbeitet.

Die Verbesserungen in der Simulationssoftware trugen bei zum Erfolg der neuen Setfos Version 5.3, welche im Januar 2023 fertiggestellt wurde. Um die Modellierung von Perowskitsolarzellen zu beschleunigen oder zu verbessern, wurden in Setfos für Solarzellensimulation während diesem Projekt Ionen-transport im Frequenzraum-Löser, ein neuer Transient-Löser, Intensitäts-modulierte Photospannungsspektroskopie (engl. IMVS) als auch Fehlstellenrekombination an Grenzflächen implementiert. Letzteres kann die Spannung und Effizienz in Perowskit-Solarzellen limitieren.

Die Zusammenarbeit mit den nationalen Partnern (EPFL PVLab, EMPA Dübendorf) und internationalen Partnern Universität Pablo de Olavide (Sevilla, Spanien), Universität Köln (Deutschland), und dem Holst Centre (Niederlande) wurden intensiviert. Eine Reihe von Experimenten mit der weiterentwickelten Messplattform wurden ausgeführt an Proben, welche von nationalen und internationalen Forschungsgruppen zur Verfügung gestellt wurden. Dies führte, unter anderem, zu zwei gemeinsamen wissenschaftlichen Publikationen, die Fluxim helfen, die Forschungswerkzeuge «Litos» und «Setfos» künftig noch besser zu vermarkten. Zudem haben erste Litos und Litos Lite Kunden vier wissenschaftliche Publikationen veröffentlicht, die durch diese Instrumente ermöglicht wurden. Das Projekt war somit mehrheitlich sehr erfolgreich.



Résumé

Dans le cadre de ce projet de recherche de trois ans, Fluxim AG a développé, en collaboration avec des groupes de recherche PV internationaux, une plateforme de mesure pour la mesure simultanée de plusieurs cellules solaires en pérovskite à l'échelle du laboratoire et un logiciel pour leur modélisation. Ces outils de recherche, démontrés dans le cadre du projet, aideront à l'avenir les groupes de recherche à accélérer l'acquisition de connaissances et à se concentrer sur l'amélioration des cellules solaires plutôt que sur les méthodes de caractérisation. Dans ce projet, une attention particulière a été accordée à la stabilité à long terme des cellules solaires, qui a été étudiée par un stress accéléré combiné à des interruptions périodiques pour les mesures de caractérisation. Le logiciel de simulation Setfos a également été amélioré par le développement de nouveaux modèles physiques et de nouvelles méthodes de résolution (solveurs).

Une extension intéressante de la plateforme de mesure Litos concerne la mesure spectrale des spectres de photoluminescence et d'électroluminescence sur les films et les cellules de pérovskite. La plage autorisée pour la mesure de la tension et du courant a été considérablement élargie. Cependant, des défis ont été identifiés pour la poursuite de l'exploitation commerciale de la plateforme de mesure Litos pour les applications PV, notamment en ce qui concerne la robustesse de l'appareil par rapport aux intensités lumineuses élevées et le contrôle climatique, c'est-à-dire la combinaison d'une humidité élevée et d'une température élevée. Ce dernier "Atmosphere Module" sera donc remanié. En revanche, le développement de la plateforme de mesure apparentée Litos Lite a permis de lancer un produit apparenté très réussi sur le plan commercial, qui est certes un peu plus limité que Litos en termes de fonctionnalités, mais qui a suscité un grand intérêt de la part des clients.

Les points décrits ci-dessus ont tous été traités dans le cadre de la partie du projet soutenue par l'office fédéral de l'énergie.

Les améliorations apportées au logiciel de simulation ont contribué au succès de la nouvelle version 5.3 de Setfos, qui a été achevée en janvier 2023. Afin d'accélérer ou d'améliorer la modélisation des cellules solaires pérovskites, le transport d'ions dans le solvant de l'espace des fréquences, un nouveau solvant transitoire, la spectroscopie de phototension à modulation d'intensité (IMVS) et la recombinaison des défauts aux interfaces ont été implémentés dans Setfos pour la simulation des cellules solaires au cours de ce projet. Cette dernière peut limiter la tension et l'efficacité des cellules solaires en pérovskite.

La collaboration avec les partenaires nationaux (EPFL PVLab, EMPA Dübendorf) et internationaux, l'Université Pablo de Olavide (Séville, Espagne), l'Université de Cologne (Allemagne) et le Holst Centre (Pays-Bas), s'est intensifiée. Une série d'expériences avec la plate-forme de mesure perfectionnée a été réalisée sur des échantillons fournis par des groupes de recherche nationaux et internationaux. Cela a débouché, entre autres, sur deux publications scientifiques communes qui aideront Fluxim à mieux commercialiser les outils de recherche Litos et Setfos à l'avenir. De plus, les premiers clients Litos et Litos Lite ont publié quatre publications scientifiques rendues possibles grâce à ces instruments. Le projet a donc été majoritairement très fructueux.



Summary

In this three-year research project with international PV research groups, Fluxim AG has further developed a measurement platform for simultaneous measurement of multiple laboratory-scale perovskite solar cells and software for their modeling. These research tools demonstrated in the project will help research groups in the future to accelerate their knowledge gain and focus on solar cell improvement rather than characterization methods. In this project, special attention was paid to the long-term stability of the solar cells, which was investigated by accelerated stressing combined with periodic interruptions for characterization measurements. The Setfos simulation software was also improved by developing new physics models and solvers.

An interesting extension of the Litos measurement platform concerns the spectral measurement of photo- and electroluminescence spectra on perovskite films and cells, respectively. The permissible range of voltage and current measurements has been significantly extended. However, challenges have been identified for the further commercial exploitation of the Litos measurement platform for PV applications, in particular concerning the robustness of the device with respect to high light intensities and to climate control i.e. the combination of high humidity & high temperature. The latter "Atmosphere Module" is therefore being revised. In return, a commercially very successful related product could be launched with the development of the related measurement platform Litos Lite, which is somewhat limited in functionality compared to Litos, but has met with great customer interest.

The issues described above were all addressed as part of the portion of the project supported by the Swiss Federal Office of Energy.

The improvements in the simulation software contributed to the success of the new Setfos version 5.3, which was completed in January 2023. To accelerate or improve the modeling of perovskite solar cells, ion transport in the frequency domain solver, a new transient solver, intensity-modulated photovoltage spectroscopy (IMVS) as well as defect recombination at interfaces were implemented in Setfos for solar cell simulation during this project. The latter can limit the voltage and efficiency in perovskite solar cells.

Collaborations with national partners (EPFL PVLab, EMPA Dübendorf) and international partners University Pablo de Olavide (Seville, Spain), University of Cologne (Germany), and the Holst Centre (Netherlands) have been intensified. A number of experiments with the enhanced measurement platform were performed on samples provided by national and international research groups. This resulted, among other things, in two joint scientific publications, which will help Fluxim to better market the research tools Litos and Setfos in the future. Furthermore, first Litos and Litos Lite customers have written four scientific publications enabled by these instruments. The majority of the project was thus very successful.



Take-home messages

- *Erkenntnis 1:* Die Messplattform (Litos) für beschleunigtes Altern von Solarzellen in Laborskala liefert spannende, systematische Daten, welche in Kombination mit periodischen Charakterisierungs-Messungen wertvolle Informationen zu Alterungsphänomenen liefert.
- *Erkenntnis 2:* Die verwandte Messplattform (Litos Lite) konnte während des Projekts lanciert werden und stösst auf grosses Kundeninteresse, d.h. auf einen hohen Bestelleingang.
- *Erkenntnis 3:* Die Simulationssoftware erfuhr signifikante Modellerweiterungen für Perowskit-solarzellen, die im Januar 2023 in die Version Setfos 5.3 mündeten.
- *Mehrwert für CH Energie-Politik:* In Fallstudien zusammen mit Schweizer Forschungsgruppen (EPFL, EMPA), die an Perowskit-Tandemsolarzellen forschen, konnte der Mehrwert der weiterentwickelten Forschungswerkzeuge aufgezeigt werden. Auch international finden die Forschungsmethoden Anklang, was in 2 resultierenden wissenschaftlichen Publikationen bezeugt wird.



Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	3
Résumé	4
Summary	5
Take-home messages	6
Inhaltsverzeichnis	7
Abkürzungsverzeichnis	9
1 Einleitung	10
1.1 Ausgangslage und Hintergrund	10
1.2 Motivation des Projektes	10
1.3 Projektziele	11
2 Anlagenbeschrieb	12
3 Vorgehen und Methode	14
4 Ergebnisse und Diskussion	15
4.1 Entwicklung und Tests des Atmosphärenmoduls.....	15
4.1.1 Aufbau und Softwareintegration der Klimakontrolle	16
4.1.2 Tests und Spezifikationen Atmosphärenmodul	18
4.2 Integration des Spektrometers für Transmissions- und PL-Messungen	19
4.2.1 Aufbau und Softwareintegration	19
4.2.2 Durchgeführte Tests mit dem Spektrometermodul.....	22
4.3 Allgemeine Verbesserungen der Litos Elektronik.....	26
4.3.1 Erweiterung der Spannungs- und Strombereiche für das Stressen.....	26
4.3.2 Messunsicherheiten bei Proben mit gemeinsamer Elektrode	26
4.4 Erweiterungen der Simulationssoftware Setfos.....	27
4.4.1 Impedanz-Simulationen von Perowskitsolarzellen in SETFOS.....	27
4.4.2 Neuer, schnellerer transienter Solver in Setfos 5.3.....	30
4.5 Wissenschaftliche Anwendungsbeispiele.....	30
4.5.1 Degradationskurven bei verschiedenen Temperaturen	30
4.5.2 Simulation von Perowskitsolarzellen mit nicht-stoichiometrischer Zusammensetzung	34
4.5.3 Spektrale Evolution von Perowskitfilmen auf unterschiedlich behandelten Lochtransportschichten	34
4.5.4 Degradation von Solarzellen mit unterschiedlichen Lochtransportschichten	37
5 Schlussfolgerungen und Fazit	41
6 Ausblick und zukünftige Umsetzung	41
7 Nationale und internationale Zusammenarbeit	42
8 Kommunikation	42



9	Publikationen	43
10	Literaturverzeichnis	44



Abkürzungsverzeichnis

CS	Characterization Suite (Software)
EL	Elektrolumineszenz
MPP	Maximum Power Point / maximale Leistung
PL	Photolumineszenz
ISOS	International Summit on Organic Photovoltaic Stability



1 Einleitung

1.1 Ausgangslage und Hintergrund

Weltweit brechen Forscher mit Perowskitsolarzellen, sowohl als einzelne Zellen wie auch in Kombination mit Silizium als sogenannte Tandemzellen, laufend neue Effizienzrekorde.[1] Das Interesse von Firmen für die kommerzielle Anwendung zur Erzeugung von erneuerbaren Energien mithilfe dieser 3. Generation von Solarzellen wurde längst geweckt. Trotz vielversprechenden Ergebnissen sind weitere Schritte nötig, bis diese Technologie den Markteintritt schaffen und mit den etablierten Technologien konkurrieren kann. Allen voran bedarf es noch weiterer Analyse und Verbesserung der Lebensdauer solcher Perowskitzellen unter realen Messbedingungen. Dies bedingt die Realisierung von verschiedenen Messbedingungen (Spannung, Beleuchtung, Temperatur), aber auch allfällige Zyklen von z.B. Hell-/Dunkelbetrieb, welche näher an der Realität sind und Lebensdauerermessungen substantiell beeinflussen können.[2],[3] Vor kurzem wurden die möglichen standardisierten Stressbedingungen für Perowskitsolarzellen angepasst und präsentiert.[4] Diese ISOS (International Summit on Organic Photovoltaic Stability) Protokolle sind die wichtigsten Anhaltspunkte, wenn es um die Lebensdauercharakterisierung von neuartigen Solarzellen im Forschungsumfeld geht. Trotz der grossen Relevanz gibt es nicht sehr viele Anbieter von Messtechnik, die sich auf diesem Gebiet etabliert haben (z.B. InfinityPV, Denmark). Viele der akademischen Gruppen arbeiten noch immer mit Eigenentwicklungen.

Ein vertieftes Verständnis der Degradationsprozesse bildet die Grundlage für weitere Entwicklungsschritte. Um das Verständnis zu fördern, ist es wichtig, die Charakterisierung der Zellen in verschiedenen Stadien der Degradation zu ermöglichen. Nicht-destruktive elektrische, sowie optische Messmethoden die regelmässig durchgeführt werden, sind besonders interessant. Um weitere Erkenntnisse zu gewinnen, kann die opto-elektrische Simulation der Bauteile hilfreich sein, wie es bereits für organisch Leuchtdioden demonstriert wurde.[5]

1.2 Motivation des Projektes

Innerhalb des Vorprojektes konnten wir eine erste Version des mittlerweile kommerzialisierten Messgeräts «Litos» entwickeln. Dieses ermöglicht es Forschern mehrere Solarzellen unter verschiedenen Stressbedingungen (Spannung, Beleuchtung, Temperatur) parallel zu stressen und so die Lebensdauer zu ermitteln (siehe auch Anlagenbeschreibung). Um die Bedingungen sowie die Analyse noch weiter zu verfeinern, erarbeiten wir in diesem Projekt verschiedene Erweiterungen für Litos. In Bezug auf die Stabilitätsanalyse sind dies die Möglichkeit, das Gasgemisch in den einzelnen Kammern zu regeln um den Effekt von Sauerstoff bzw. Wasser auf die Lebensdauer der Solarzellen unterscheiden zu können. Des Weiteren sollen mögliche Stressbedingungen noch weiter an den realen Betrieb angepasst werden, so dass z.B. Tag/Nacht Zyklen bereits im Labor nachgeahmt werden können. Durch die langsamen ioni-schen Prozesse in Perowskitmaterialien kann durch Relaxation im Dunkeln die Lebensdauer deutlich länger sein als im konstanten Betrieb unter Beleuchtung.

Ein vertieftes Verständnis der Degradationsprozesse in Perowskitsolarzellen ist das Ziel des internationalen ScaleUp Projekts. Fluxim trägt mit eigenen Messungen mithilfe des Litos Systems essentiell dazu bei. Um die Degradation der aktiven Materialien gezielt zu analysieren, haben wir das Litos System mit Spektrometern erweitert, die regelmässige Transmissions-, Photo- und Elektrolumineszenzmessungen von Filmen und ganzen Solarzellen während verschiedener Stressbedingungen erlauben. In Eigenleistung benutzt und erweitert Fluxim auch die Simulationssoftware Setfos für die Simulation von ganzen Perowskitsolarzellen. Diese opto-elektrische Simulation von ganzen Bauteilen bildet den Abschluss mehrstufiger Multiskalen Simulationen welche Ziel des internationalen Projektes sind (siehe Abbildung 1).

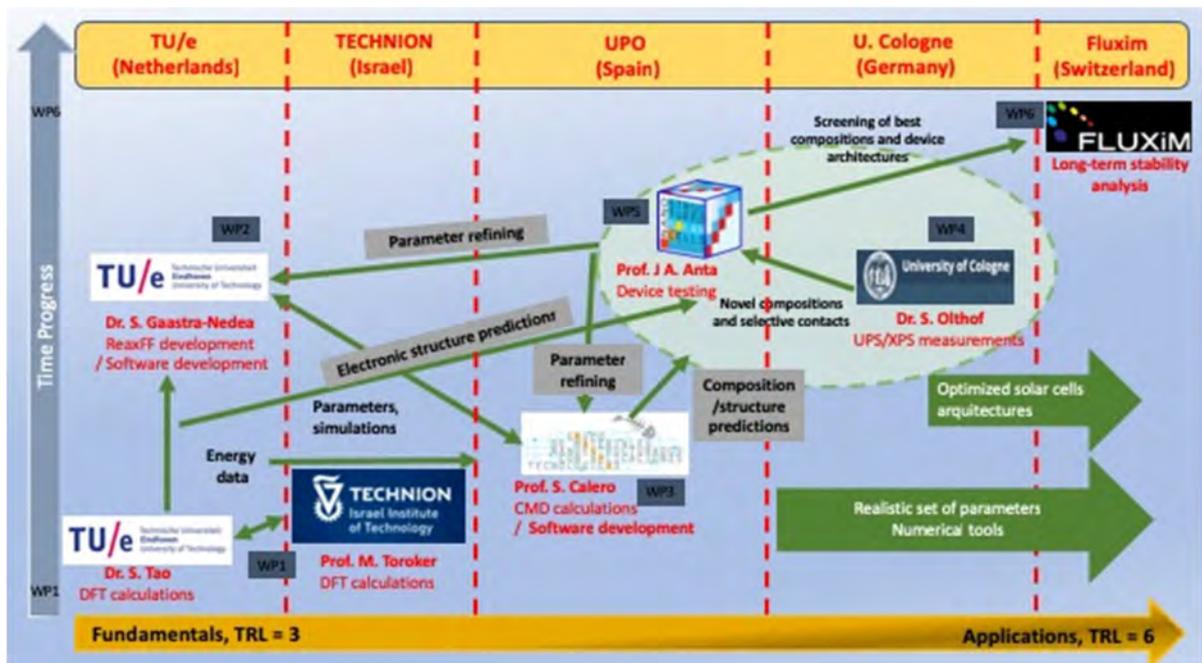


Abbildung 1. Zusammenarbeit und Beitrag der verschiedenen Partner im internationalen Solar-Era.NET Projekt SCALEUP.

1.3 Projektziele

In einem Vorprojekt wurde die erste Version einer Stabilitätsplattform für Solarzellen demonstriert. Unter dem Namen *Litos* - und dem verwandten Gerät *Litos Lite* - wird es seit 2019/2020 von Fluxim kommerziell vertrieben.

In diesem Projekt geht es einerseits darum, spezifische Erweiterungen zu implementieren, die (a) zum Verständnis des Degradationsprozesses beitragen (in-situ Photo- und Elektrolumineszenzmessungen) und (b) die Stressbedingungen um den Parameter «Gasgemisch» zu erweitern. Andererseits wurden die Kernfunktionen des Messsystems aus dem Vorprojekt auch intensiv getestet und gezielt verbessert. Sogenannte Anwendungsstudien – die die wissenschaftlichen Erkenntnisgewinne aufzeigen – sind wichtiger Bestandteil der Verkaufsstrategie von Fluxim. So sind auch diese Bestandteil dieses Projektes.

Komplementär zu den verschiedenen Charakterisierungsmethoden erlaubt die Verwendung von optoelektrischer Simulation von Solarzellen die genauere Analyse von Degradationsprozessen. Die Erweiterung und Verbesserung der kommerziellen Simulationssoftware Setfos wurde von Fluxim als Eigenleistung im internationalen Projekt angegangen. Auch hier ging es spezifisch um die Modelle zum verbesserten Verständnis von Effizienzlimitierungen und Degradationsmechanismen in Perowskitesolarzellen.



2 Anlagenbeschrieb

Im Zentrum des vorliegenden Projektes lag das Stresstestmesssystem Litos, welches im Vorprojekt demonstriert wurde. Litos ist ein Charakterisierungstool für parallele Degradationsstudien von bis zu 32 Forschungssolarzellen. Die Zellen sind typischerweise in Gruppen von 4 – 8 auf einem gemeinsamen Substrat, in diesem Bericht auch Probe genannt, aufgebracht. Für jedes Substrat gibt es in Litos eine unabhängige Messkammer, in der Temperatur, Lichtintensität und Atmosphäre* kontrolliert werden können. Diese Unabhängigkeit ermöglicht es auch, dass einzelne Kammern weiterlaufen können während die Probe in einer anderen Kammer ersetzt und/oder die Routine verändert wird. Für jede Probe können wiederum die einzelnen Zellen elektrisch unabhängig betrieben und gemessen werden. Dies ermöglicht es z.B. verschiedene Stressbedingungen (Leerlaufspannung, Kurzschlussstrom, maximale Ausgangsleistung, etc.) parallel auf dem gleichen Substrat zu messen. Die Solarzellen werden von unten mit je einer weissen und einer UV LED beleuchtet. LEDs haben den Vorteil, dass die Intensität einfach über mehrere Grössenordnungen variiert werden kann. Dies ist sowohl für die Charakterisierung der Zellen wie auch für flexiblere Stressbedingungen (nachbilden von Tageszyklen*) interessant. Ausserdem können mit erhöhten Stressbedingungen (Licht, Temperatur, Gasgemisch) auch beschleunigte Alterungsprozesse untersucht werden und mithilfe von Skalierungsgesetzen auf reale Testkonditionen extrapoliert werden.

Die zusätzliche automatisierte Charakterisierung (sowohl elektrisch als auch optisch*) der Zelle oder Probe (z.B. Perowskitfilme) während verschiedener Stadien der Degradation ermöglicht ein tieferes Verständnis der Degradationsprozesse im Material und/oder der Probe. Sequentielle Messungen einzelner Zellen mit «Paios» (für transiente und Impedanzmessungen) waren bereits mit dem Litos aus dem Vorprojekt möglich. In diesem Projekt bauten wir ein Spektrometer* ein, das EL-Messungen von Zellen und in Kombination mit den LEDs auch Transmissions- und PL-Messungen von Filmen ermöglicht.

Die mit * gekennzeichneten Merkmale sind Erweiterungen, die in diesem Projekt entwickelt werden sollen.

Die nachfolgende Abbildung 2 zeigt eine Übersicht über die Messgeräte von Fluxim, welche für die Bestimmung der Langzeitstabilität von Solarzellen im Forschungslabor eingesetzt werden können. Während das Instrument Litos bis zu 32 Solarzellenkanäle mit unterschiedlichen Stressbedingungen ansteuern und mit intermediären Paios Messungen kombiniert werden kann, bietet das Instrument Litos Lite keine Anbindung an Paios, dafür können bis zu 56 Solarzellenkanäle kontrolliert werden und ein Sonnensimulator beleuchtet alle Zellen simultan. Am linken Ende der horizontalen Achse befindet sich ein herkömmliches Source-Measure-Unit (Spannungsquelle mit Strommessung) zur Messung von Strom-Spannungskennlinien, aber auch das Instrument Paios, welches eine grosse Zahl von Charakterisierungsmessungen anbietet. Mit Paios kann gleichzeitig nur 1 Zelle vermessen werden, dafür stehen über ein Dutzend Messmethoden zur Verfügung. Die Kombination von Paios mit dem Stress-Test Instrument Litos bietet sehr reichhaltige Datensätze, die es erlauben, die Alterung von Solarzellen nicht nur festzustellen, sondern diese auch zu verstehen. Somit wird eine gute Statistik mit vergleichbaren Zellen und eine gute Auswahl an Charakterisierungsexperimenten angeboten.

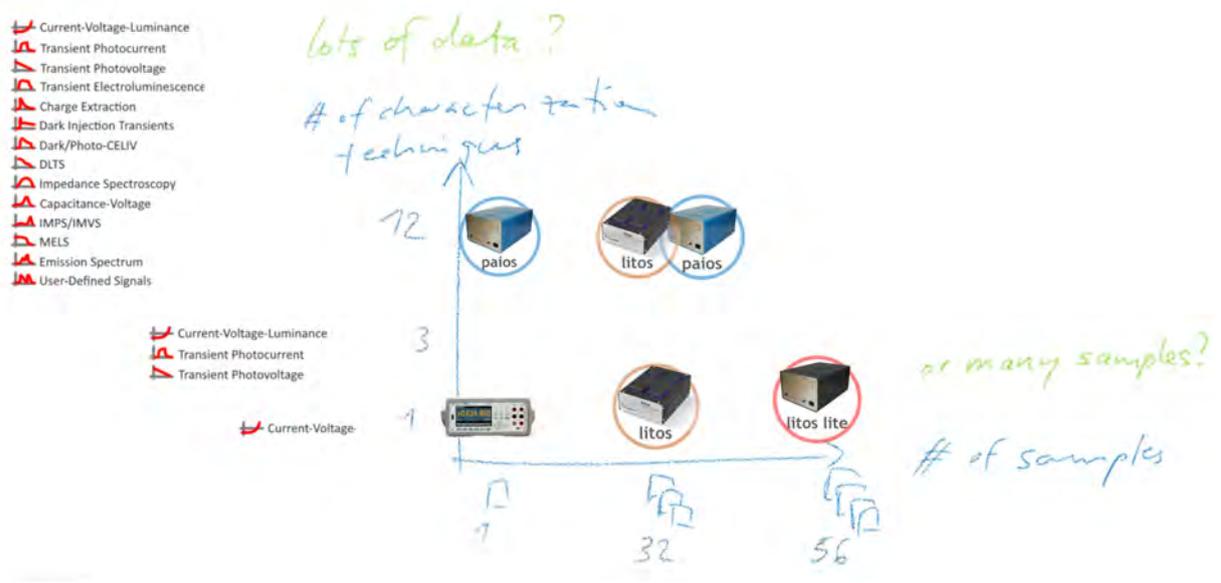


Abbildung 2. Übersicht über die Messgeräte von Fluxim für Solarzellencharakterisierung, deren Messroutinen und die zulässigen maximalen Anzahl Zellen («Samples»).



3 Vorgehen und Methode

Basierend auf den Ergebnissen des Vorprojektes ging es in diesem P+D Projekt darum das Prototypgerät Litos ausgiebig zu testen und zu spezifizieren, sowie gezielte Erweiterungen einzubauen. In Tabelle 1 sind die geplanten Arbeiten sowie die dazugehörigen Meilensteine aufgelistet.

Tabelle 1. Auflistung der geplanten Arbeiten mit Zeithorizont sowie die zu erreichenden Meilensteine.

Aktivität	Anfangsdatum *	Enddatum*	Meilenstein(e)
Vorstudie	Jan 2020	Feb 2020	Messreihen mit LITOS ausgeführt an Solarzellen der CH PV Forschungsgruppen. Stand LITOS von Ende des P+D Vorprojekts.
Planung / Konstruktion	Mär 2020	Sept 2020	Klima-Kontrolle für LITOS Messkammer - Gasfluss bereitgestellt - Gassensoreinheit realisiert, getestet - Schnittstelle zur „Characterization Suite“ (CS) Software (Ansteuerung, Datenerfassung)
Bau / Durchführung	Okt 2020	Jan 2022	Konstruktion von Spektrometer-Einbau in der LITOS Messkammer für Messung von spektraler Transmission, PL und EL. Funktionskontrolle der 3 spektralen Messmethoden Implementation der Tr, PL, EL Messroutine in der CS Software.
Messungen / Erfolgskontrolle	Feb 2022	Jun 2022	Funktionstests mit Solarzellen (mehrtägige Messreihe) und Dokumentation, Verbesserung des Prototyp-Aufbaus
Technologie-transfer und Anwendung	Nov 2022	Jan 2023	Messkampagne mit Photovoltaik-Forschungsgruppen in der Schweiz (EMPA-FP, EMPA-TFPV, EFPL-PVLab, Solaronix, ZHAW ICP, CSEM,...)

Das durch das BFE finanzierte P+D Projekt ist in einem internationalen Solar-Era.Net Projekt eingebettet. In diesem liegt der Fokus auf Multiskalenmodellierung von Perowskitesolarzellen. Im durch Eigenmittel finanzierten Projektteil arbeitet Fluxim deshalb unter anderem auch an der Verbesserung der Zellsimulationssoftware Setfos.



4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Entwicklung und Tests des Atmosphärenmoduls

Das Atmosphärenmodul soll es ermöglichen, Litos zu erweitern und damit Solarzellen mit verschiedenen Gasgemischen und Feuchtigkeitsbedingungen zu stressen. Oft werden nicht eingekapselte Zellen unter Stickstoffatmosphäre getestet, um eine Alterung durch Sauerstoff und Feuchtigkeit zu verhindern. Das Fluten der Kammern mit Stickstoff war bereits mit den Prototypen möglich. Mit der neuen Erweiterung können verschiedene Umweltbedingungen simuliert werden, um die Alterung der Zellen in Abhängigkeit unterschiedlicher Faktoren zu bestimmen. Das Atmosphärenmodul ist als externes Gerät konzipiert, das von der CS Software gesteuert werden kann.

Im ersten Projektjahr bestand der Fokus in der Entwicklung des Prototypen, sowie der Integration in der Ansteuerungssoftware «Characterization Suite (CS)». Im zweiten Jahr wurden dann ausführliche Tests durchgeführt. Aus verschiedenen Gründen wurden keine Langzeitmessungen mit richtigen Solarzellen durchgeführt. Diskussion mit Kunden und Forschungspartnern zeigen, dass das Bedürfnis nach solchen Tests mit kontrollierter Atmosphäre immer noch präsent ist. Nach einer überarbeiteten Konzeptualisierung wären deshalb eigene Messreihen sicher ein nächster Schritt in Richtung Kommerzialisierung.



4.1.1 Aufbau und Softwareintegration der Klimakontrolle

Das Modul besteht im Wesentlichen aus Massendurchflussventilen, die vordefinierte Gasarten genau nach Vorgabe durchlassen, ein Sauerstoffmessgerät sowie einem Bubbler zum Befeuchten der Gase. Die häufigsten verwendeten Gase sind Stickstoff, trockene und angefeuchtete Luft, sowie Sauerstoff (wegen seiner Reaktionsfreudigkeit nur als Beigas erlaubt). Abbildung 3 zeigt den Aufbau des Moduls ohne Bubbler.

Das Software Fenster zur Kontrolle des Gasgemisches ist in Abbildung 4 dargestellt. Die gewählten Ausgangsgase an den einzelnen Ventilen müssen durch Klicken auf die Symbole neben den Ventilen spezifiziert werden. Der Benutzer kann entweder direkt den Fluss der Ausgangsgase kontrollieren (links). Rechts oben sieht er dann, welche relative Luftfeuchtigkeit in den einzelnen Kammern entsteht (unterschiedlich aufgrund von möglichen Temperaturunterschieden). Die Sauerstoffkonzentration wird vom Rapidox O₂ Sensor gemessen und im Fenster unten ebenfalls angezeigt. Alternativ zur Einstellung der Flussraten kann auch die eingebaute PID-Regelung (Proportional-Integral-Differential-Regelung) aktiviert werden, die dann automatisch die Flussraten der angeschlossenen Gase auf die gewünschten Sollwerte von Sauerstoff und relativer Luftfeuchtigkeit regeln.

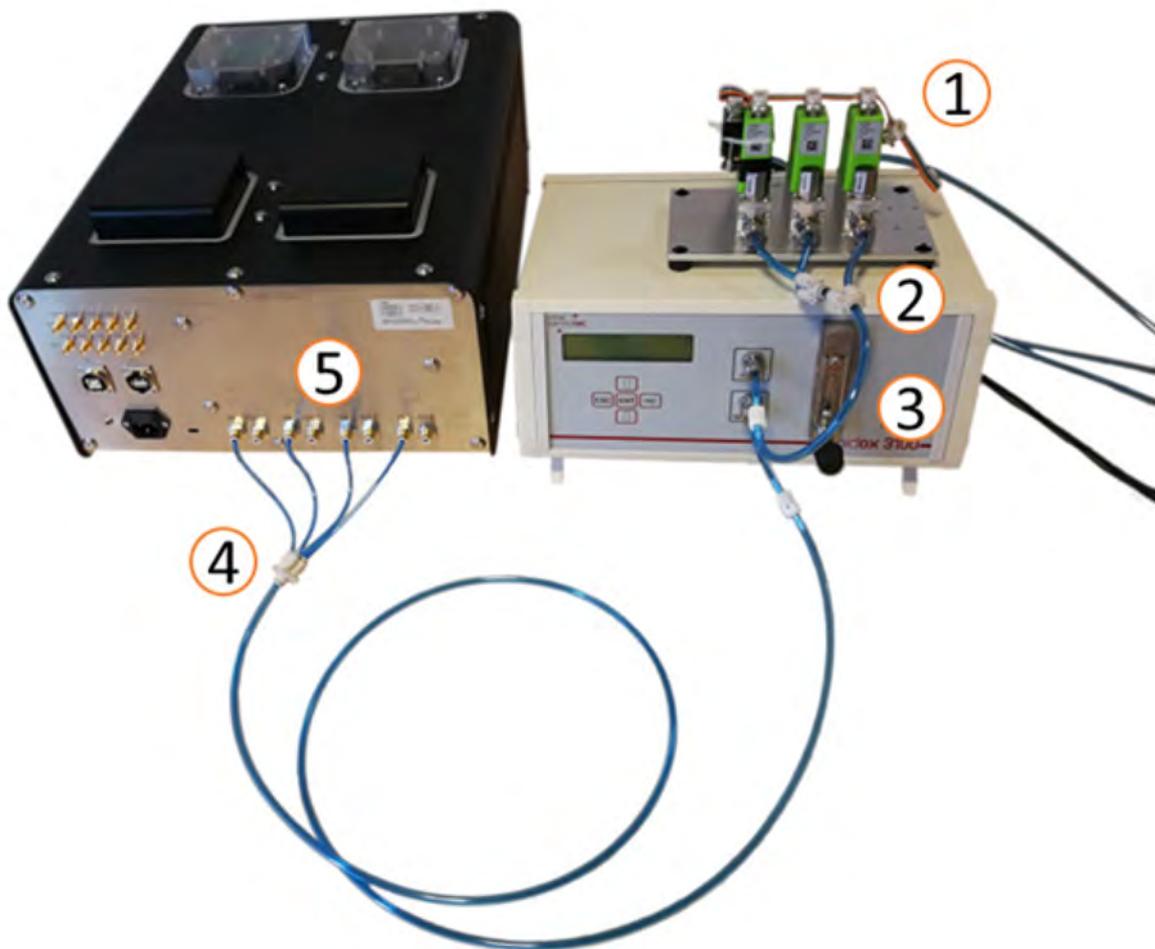


Abbildung 3. Atmosphärenmodul mit: (1) Gasventile zur Durchflusssteuerung der angeschlossenen Gase, (2) Gasmischer, (3) Sauerstoffmessgerät, (4) Verteilung des Gasgemisches auf die vier Kammern und (5) Litos Gasanschlüsse.

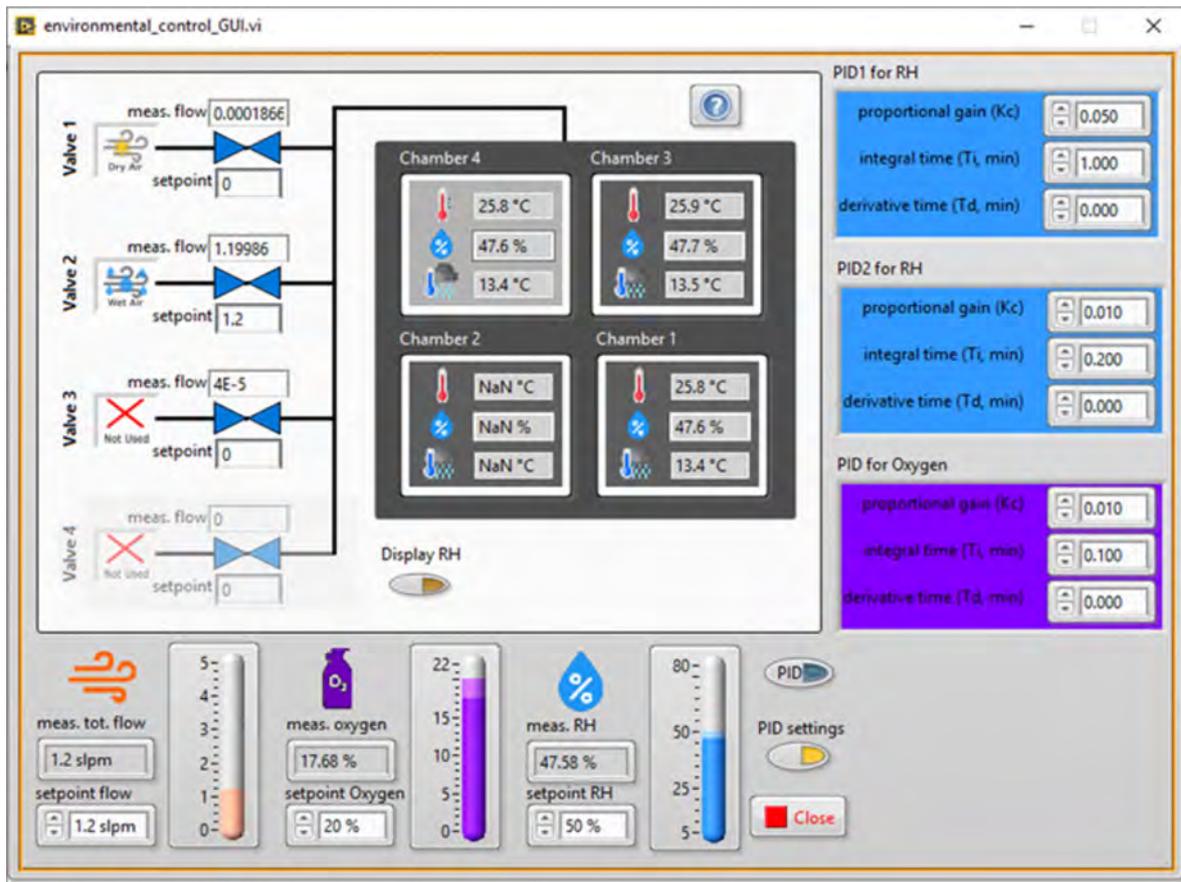


Abbildung 4. Benutzeroberfläche zur Steuerung des Atmosphärenmoduls. Links: Auswahl der angeschlossenen Gasart und deren Durchflussraten. Mitte: Temperatur, relative Feuchtigkeit und berechneter Taupunkt der Messkammern. Die Werte der hellgrau hinterlegten Kammer werden für den PID Regler benutzt. Rechts: Anfangswerte für den PID Regler. Unten: gemessene und gewünschte Werte für Gesamtdurchfluss, Sauerstoffgehalt und relative Feuchte.

Sobald eine Alterungsmessung mit LITOS gestartet wurde, werden die aktuellen Konzentrationen von Wasserdampf und Sauerstoff, sowie die relative Luftfeuchtigkeit in jeder Kammer geloggt. Das rote Quadrat in Abbildung 5 zeigt alle Messgrößen der Kammern an, die während der Messung aufgezeichnet werden. Spezifisch für das Klima-Kontroll-Modul sind das die Temperatur, H₂O und O₂ Gehalt, sowie relative Feuchte des Gasgemisches. Alle diese neuen Messgrößen können genauso wie die elektrischen Pixeldaten auch exportiert werden.

Als zusätzliche Anzeige für den Benutzer sind rund um die 4 Kammern LEDs verbaut, welche durch 8 verschiedene Farben verschiedene Zustände in den Kammern sichtbar machen. So zeigt ein rot blinkender Ring einen Fehler oder Warnung in der entsprechenden Kammer an. Solch eine Warnung wird beispielsweise ausgelöst, wenn durch die Temperatur in der Kammer und dem Zufluss von feuchter Luft die Gefahr von Kondensation (relative Luftfeuchtigkeit = 100%) besteht. Dies erlaubt dem Benutzer zu reagieren, indem er entweder das zugeführte Gasgemisch ändert oder die Temperatur erhöht. Da so

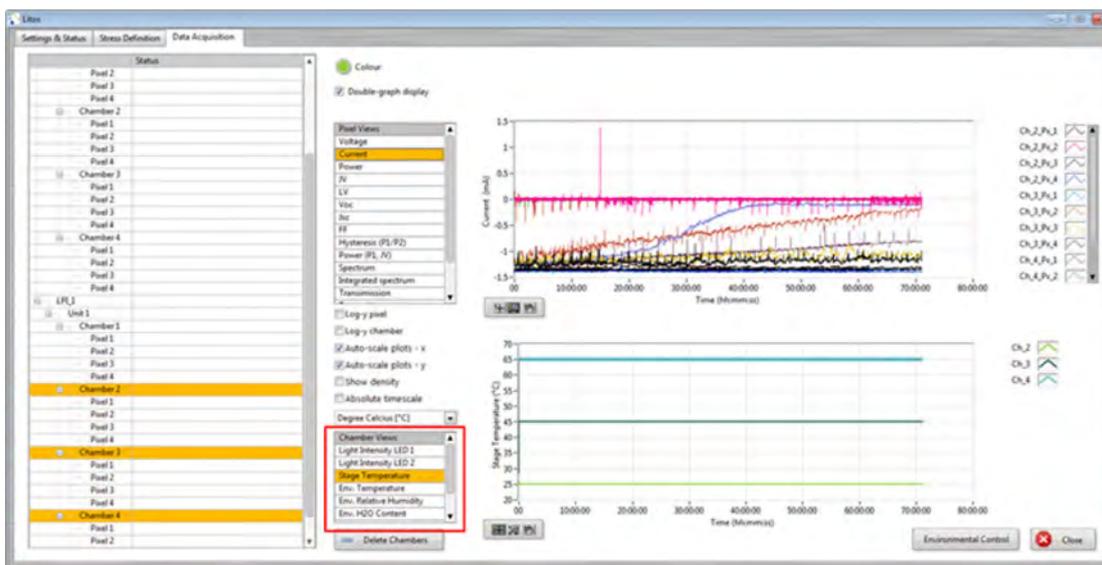


Abbildung 5. Litos Software Schnittstelle während einer Alterungsstudie. Im unteren Graph werden – gemäss Auswahl im roten Quadrat - die Sauerstoff- und Wasserkonzentration des Gasmisches sowie die relative Luftfeuchtigkeit in allen Kammern live dargestellt.

eine Kondensation zu Schäden an der LITOS-Elektronik führen kann, gibt es neben der einfachen Warnung auch eine automatische Einstellung, welche bei drohender Kondensation eine automatische Temperaturanpassung zur Folge hat. So wird auch bei längeren, unbeaufsichtigten Alterungsmessungen sichergestellt, dass die Hardware keinen Schaden nimmt.

4.1.2 Tests und Spezifikationen Atmosphärenmodul

Verschiedene Tests mit dem Atmosphärenmodul haben gezeigt, dass die Regelung gut funktioniert und das resultierende Gasmisch die gewünschten Eigenschaften hat, sofern nur niedrige relative Feuchtigkeitswerte gewählt werden. Die aktuelle Ausführung von Litos ist nicht für hohe relative Feuchtigkeit konzipiert und Kondensation in der Kammer kann zu Schäden an Elektronik und Mechanik führen. Um das Atmosphärenkonzept trotzdem zu prüfen, wurde angefeuchtete Raumluft mit einer relativen Feuchtigkeit von 85% bei 85°C der Messplattform in eine Kammer geblasen. Es zeigte sich, dass dies mit dem bestehenden Aufbau nicht möglich ist. Nebst dem Schutz der Elektronik und Mechanik vor Feuchtigkeit muss in einer zukünftigen Version auch die Zu- und Ableitung der Gase neu überdacht werden. Die gemachten Erfahrungen sind dabei von höchstem Wert. Künftig müsste der zulässige Bereich zur Regelung der Luftfeuchte genauer spezifiziert werden als Funktion der Temperatur des Gasmisches, um Kondensation ausschliessen zu können.

Ein weiteres Problem das bei den Untersuchungen erkannt wurde, ist die Befestigung des Kammerdeckels und dessen Dichtung. Der Deckel wird durch vier starke Magnete auf die Messstation gezogen. Dabei sollte genügend Kraft aufkommen um ein O-Ring, der sich zwischen Deckel und Station befindet, zu komprimieren und damit die Kammer abzudichten. Bereits ein kleiner Überdruck in der Kammer führt jedoch dazu, dass der Deckel leicht angehoben wird und das Gas nicht durch den vorgesehenen Gasausgang, sondern durch die entstandene Deckelöffnung ins Freie entweichen kann. Dies führt zu einem grossen Verbrauch an Gas. Für künftige Versionen wird daher ein mechanischer Verschluss des Deckels vorgesehen, um den Gasweg zu kontrollieren.



4.2 Integration des Spektrometers für Transmissions- und PL-Messungen

Die Integration des Spektrometers und die gleichzeitige Ansteuerung der beiden LEDs erlaubt es sowohl Transmission-, als auch Photolumineszenz-Messungen an Filmen oder auch ganzen Solarzellen zu machen. Mit den normalen Stressmethoden in Litos können die Proben zwischendurch systematisch mit Temperatur oder Licht gestresst werden. Vier Kammern sind dabei unabhängig steuerbar.

Es konnte gezeigt werden, dass Veränderungen im PL Signal direkt mit der Leerlaufspannung der Solarzelle korreliert werden können.[6] Ebenso kann die Peakwellenlänge bzw. deren Veränderung Anhaltspunkte für eine Phasenseparation sein.[6] Auch der Einfluss von speziellen Additiven in der Perowskitherstellung kann die Evolution von Transmission und PL signifikant verändern.[7] Das langsamere Bleichen der Filme mit dem Additiv konnte direkt mit einer verlängerten Lebensdauer der Solarzellen korreliert werden.[7] Solche Messungen sind also durchaus interessant um die intrinsische Stabilität von (Perowskit-)Filmen zu untersuchen, bedürfen jedoch oft zusätzlicher, komplementärer Analysen und/oder der Messung der entsprechenden Solarzellen.

In den folgenden Abschnitten sind der Aufbau, die Integration in die CS Software, Testmessungen, sowie erste, längere Messreihen beschrieben. Die wissenschaftlich interessanteste Anwendungsstudien – in Zusammenarbeit mit der Universität Köln und anderen internationalen Projektpartnern – wird im Abschnitt 4.5.3 gezeigt.

4.2.1 Aufbau und Softwareintegration

Um die gemessenen Spektren sowie Vor- und Nachteile des Aufbaus besser beurteilen zu können, ist es wichtig, sich noch einmal den Aufbau einer Litos Messkammer anzusehen. In

Abbildung 6 ist eine einzelne Messkammer von Litos schematisch dargestellt. Die Probe liegt auf einem Peltierelement, welches die Temperatur reguliert. In dessen Mitte befindet sich eine runde Aussparung welche mit einem Saphirglas überdeckt ist. Für passive spektrale Messungen wird die Probe von unten mit weissem und/oder UV LED-Licht beleuchtet. Das transmittierte und allfällig emittierte Signal der Probe wird durch ein Spektrometer (in rot, siehe

Abbildung 6) im Deckel detektiert. Für Elektrolumineszenzsignale wird die Probe elektrisch (von oben) kontaktiert und angeregt, um so «top-emitting» Signale zu messen. Das Spektrometer ist wellenlängenkalibriert und es kann in CS ein «Blank» Spektrum – z.B. die Transmission durch das Substrat – hinterlegt werden. Dieses Blank-Spektrum wird jeweils vom gemessenen Spektrum subtrahiert um in CS die zeitliche Änderung der Probe zu verfolgen.

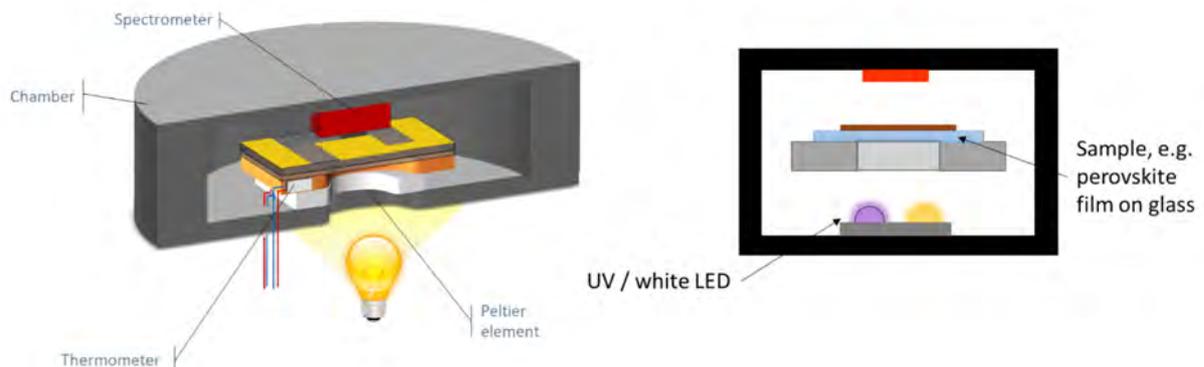


Abbildung 6. Schematische Darstellung einer Messkammer in Litos mit weissen und UV LEDs, der Probe auf dem Peltierelement sowie dem Spektrometer im Deckel der Kammer.



Der gewählte Aufbau ist kompakt und kann vielseitig eingesetzt werden. Durch das relativ breite Anregungsspektrum der weissen LED ist diese sehr gut für Transmissionmessungen geeignet. Ein möglicher spektraler Überlapp mit dem Photolumineszenz (PL) Signal der Probe ist hingegen ein Nachteil. Hier bietet die UV LED eine gute Alternative. Es gilt jedoch zu beachten, dass das kurzwellige Licht auch bereits im Substrat oder anderen Schichten absorbiert werden kann, so dass Spektren allenfalls verschiedene Peaks aufweisen. Durch den mechanischen Aufbau kann die Intensität des PL-Signals im Transmissionsmodus unter Umständen relativ klein und die Interpretation der Daten komplex sein. Dies kann folgendermassen verstanden werden: Die Absorption der LED fällt in erster Näherung exponentiell nach oben ab (Beer-Lambert Gesetz). Dadurch kann – bei einem dichten Medium – der obere Teil des Films optisch nicht angeregt werden und somit das PL-Signal schwer detektierbar sein. Es kann ausserdem zu Selbstabsorption kommen – speziell bei Perowskitfilmen bei denen Absorption und Emission einen relativ grossen spektralen Überlapp aufweisen. Wenn sich die Transmission des Films über die Zeit ändert, z.B. durch sogenannte Bleichungseffekte, kann die PL-Intensität kurzzeitig sogar zunehmen, was aber rein durch die veränderte Anregung erklärt werden kann. Bei solchen Effekten wird es wichtig sein, die Resultate sorgfältig auszuwerten und allenfalls mit optischen Simulationen zu kombinieren.

Die spektralen Messbedingungen während der Langzeitmessung sind in Abbildung 7 dargestellt. Der Benutzer wählt die gewünschte Frequenz der Messungen, hier alle 30 Minuten, sowie die Integrationszeit der Spektrometermessung. Optional kann (a) die Intensität der weissen (LED 1) und UV (LED 2) LED, (b) die Temperatur und (c) die elektrische Spannung gegenüber der allgemeinen Stressbedingung verändert werden.

Obwohl hier mehrere Pixel einzeln eingestellt werden können, misst das Spektrometer immer das ganze Signal und ist nicht pixelspezifisch. Die verschiedenen Pixel können aber dazu benutzt werden, mehrere unterschiedliche Messungen während der Degradation zu programmieren, z.B. alle 30 Minuten eine Messung mit der weissen LED und alle 5 Stunden eine Messung mit der UV LED. Neben diesen regelmässigen Messungen kann eine Spektrometermessung auch jederzeit durch eine entsprechende Taste manuell ausgelöst werden (nicht gezeigt).

Die CS Software zeigt jede Messung zusammen mit dem Zeitpunkt der Messung und den aktuellen Bedingungen in der Kammer an (siehe Abbildung 8). Neben dem Spektrum kann der Benutzer auch direkt das Integral über die Zeit oder eines der prozessierten spektralen Daten (Transmission, Transmittance, Absorption, Absorptance) anzeigen lassen. Alle Daten können in verschiedenen Formaten exportiert werden.

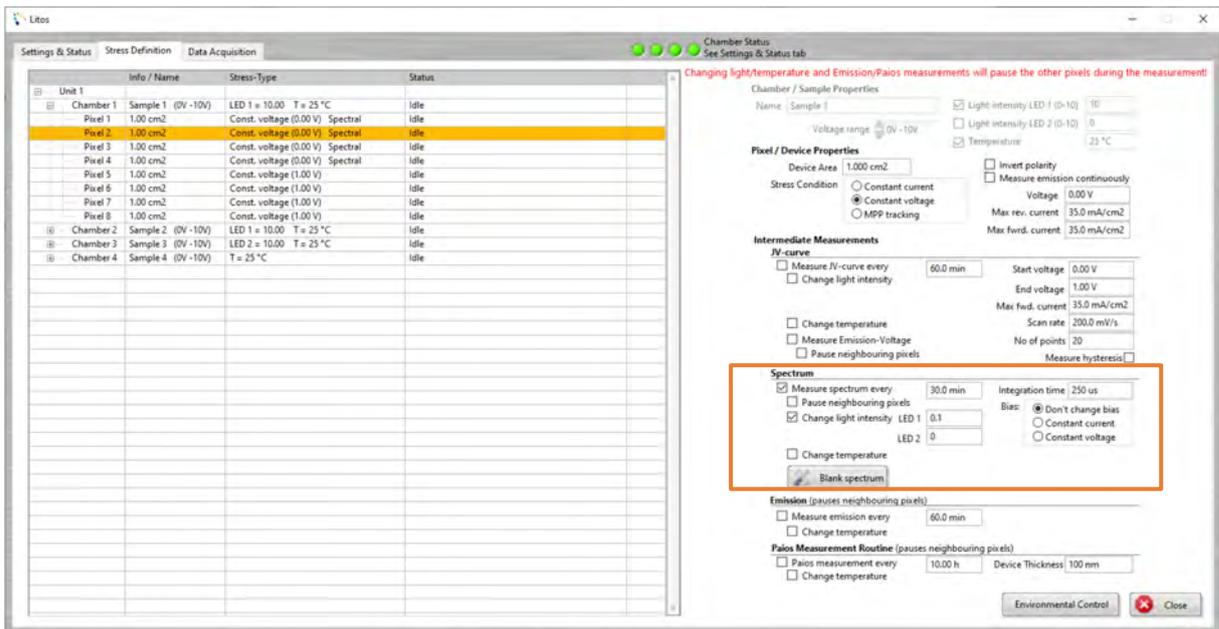


Abbildung 7. CS Interface zur Kontrolle der Stress- und Messbedingungen. Die Einstellungen zu den spektralen Messungen sind in einem orangen Rahmen erfasst.

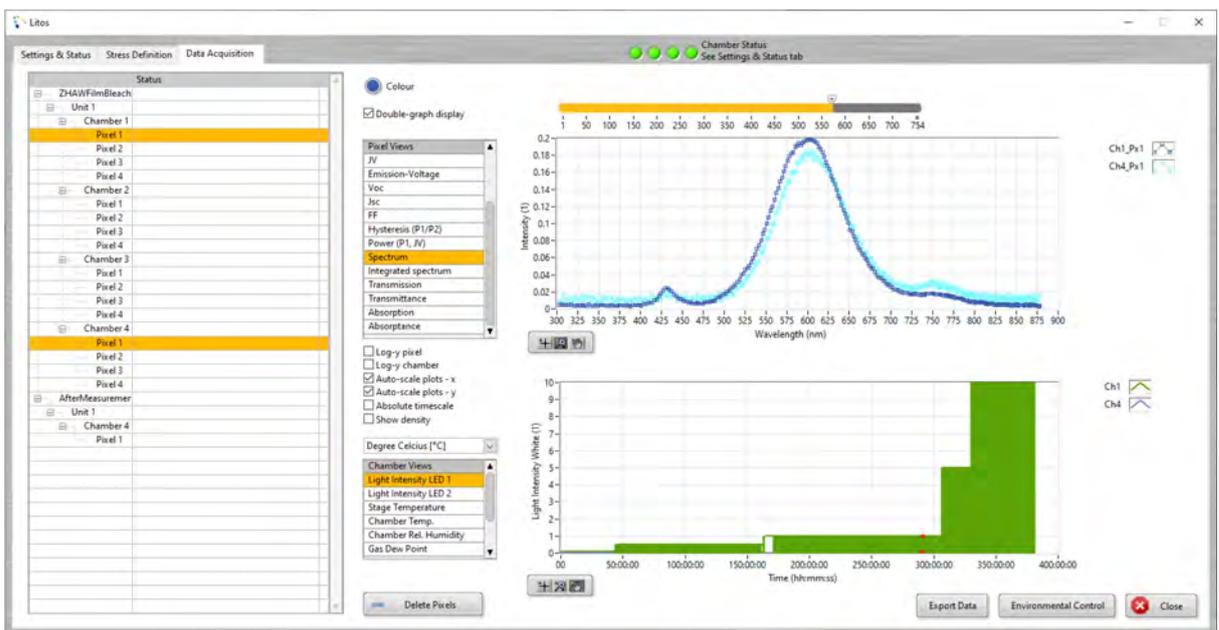


Abbildung 8. Beispiel der spektralen Messung an zwei Perowskitfilmpben.

Die hier beschriebenen Funktionen sind alle in der kommerziell erhältlichen Version von Litos verfügbar.



4.2.2 Durchgeführte Tests mit dem Spektrometermodul

Die Transmission und Photolumineszenz (PL) Messfunktion wurde mit verschiedenen Proben getestet. Erste Tests führten wir mit kompletten, nicht-verkapselten Solarzellen durch. Die Kombination aus Beleuchtung und Umgebungsluft führte zu einem sehr schnellen Ausbleichen der Zellen, speziell der Perowskitschicht. In Abbildung 10 ist dies sowohl auf den Fotos wie auch im schnellen Anstieg des Spektrometersignals (rote und blaue Kurve) ersichtlich. Die Referenzzelle, die nur für die Spektrumsmessung alle Stunde beleuchtet wurde (grün), zeigt hingegen keinen starken Anstieg des Signals. Trotzdem war klar, dass wir für eine wissenschaftlich interessante Studie gerne verkapselte, einfache Proben haben wollten.

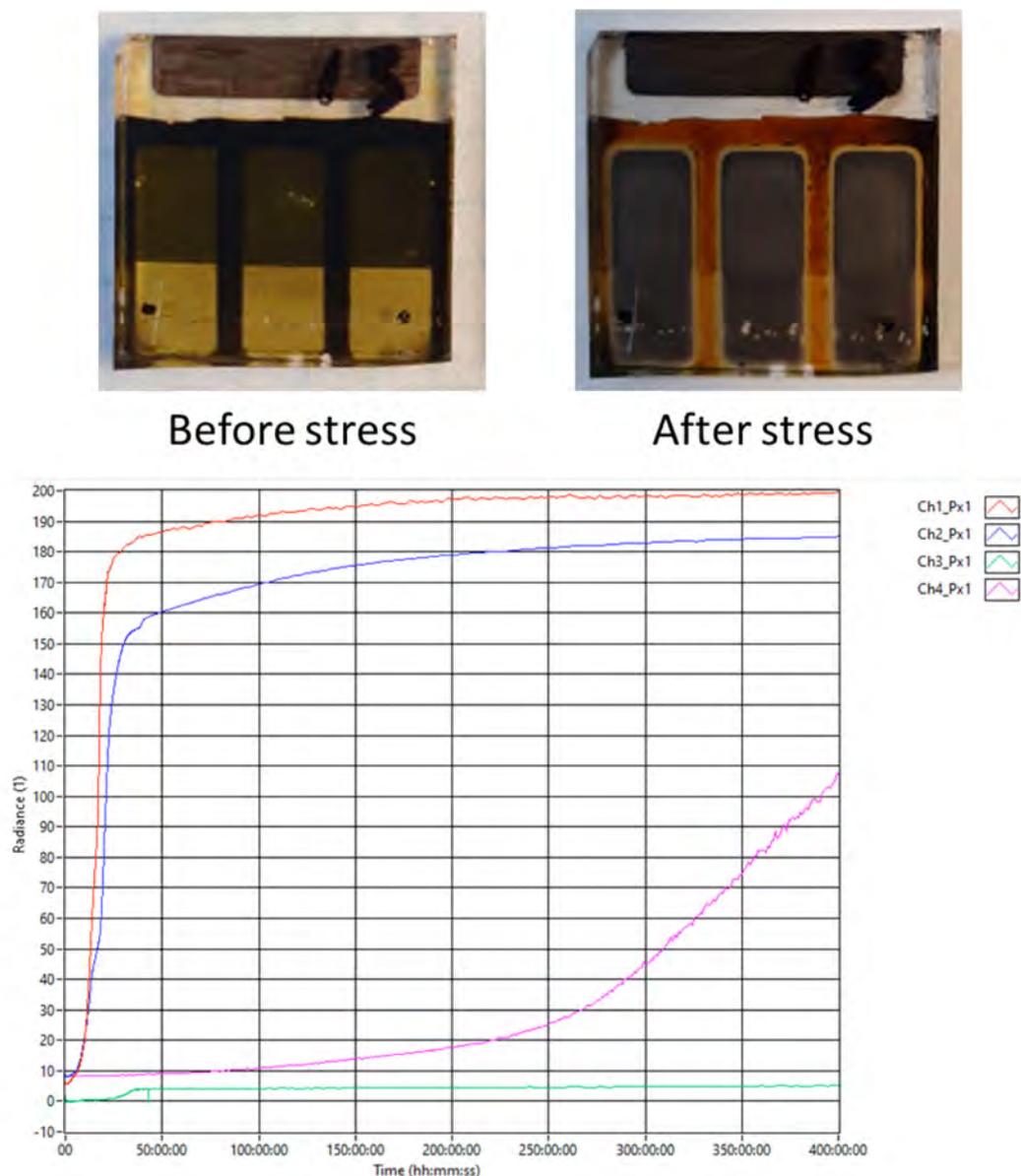


Abbildung 9. Oben: Bilder von Perowskitsolarzellen vor und nach der Stresstestmessung unter Beleuchtung. Unten: Integral des Spektrums in den vier Kammern.



Wir konnten eine erste Serie verkapselter Perowskitfilme (triple cation mixed halide) von Wolfgang Tress' Gruppe an der ZHAW erhalten. Da es sich um 4 nominell identische Proben handelte, variierten wir in einem ersten Schritt die Stress- und Messbedingungen folgendermassen:

- Kammer 1: stressen mit weisser LED, Spektrum messen mit weisser LED
- Kammer 2: stressen mit weisser LED, Spektrum messen mit UV LED
- Kammer 3: stressen mit UV LED, Spektrum messen mit UV LED
- Kammer 4: stressen mit UV LED, Spektrum messen mit weisser LED

Die typischen Messungen mit weisser bzw. UV LED sind in Abbildung 10 gezeigt. Bei der weissen LED sieht man zwei klare Transmissionspeaks bei ~435 nm und ~600 nm. Das PL Signal überlappt mit der Schulter des Transmissionsignals, zeigt aber einen klaren Peak bei ~760 nm. Bei der Messung mit der UV LED sieht man einen klaren Transmissionspeak bei ~400 nm und einen kleinen Ausschlag bei ~600 nm. Letzterer wird derzeit noch weiter untersucht, scheint aber real und von der LED selbst zu kommen, wie im Inset auf einer logarithmischen Skala ersichtlich ist. Das PL-Signal ist ebenfalls vorhanden, jedoch ist es nur sehr schwach zu sehen. Wir führen dies auf die oben beschriebene Problematik mit dem Absorptionsprofil in diesen Filmen sowie Re-absorption zurück.

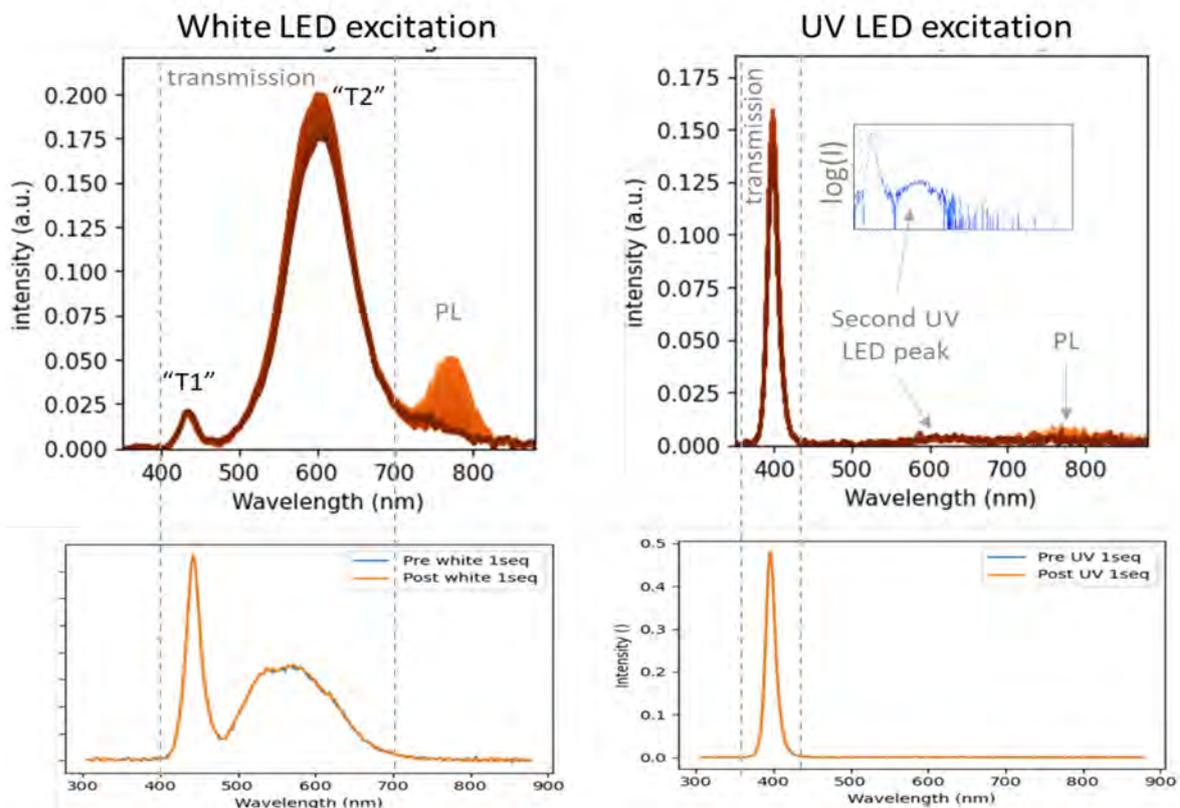


Abbildung 10. Oben: Typische Spektren des Perowskitfilms wenn diese mit weisser (links) oder UV (rechts) LED angeregt werden. Unten sind die jeweiligen LED Spektren zu sehen (seq = sun equivalent intensity).



Mithilfe eines kleinen Skripts in Python werteten wir den zeitlichen Verlauf der einzelnen Peaks aus. Abbildung 12 zeigt den zeitlichen Verlauf der drei Peaks in Kammer 1. Da wir zuerst keine Veränderung in der Transmission beobachten konnten, erhöhten wir nach und nach die Lichtintensität während des Stresses, als grau gestrichelte Linien dargestellt. Wir vermuten, dass der damit zusammenhängende Temperaturanstieg die relativ plötzlichen Änderungen im PL Signal erklärt. Beide Transmissionspeaks verändern sich über fast 400 Stunden nur minimal. Kleinere Anstiege und Abfälle um 600 nm könnten direkt oder indirekt durch eine erhöhte Temperatur (bei Intensität 5 – 10 massen wir einen Anstieg von mehr als 5 °C, ausserdem schmolz der Verkapselungsleim) erklärt werden und sind nicht dem Perowskitfilm zuzuordnen. Entgegen den ersten Tests an kompletten Zellen stellten wir überhaupt kein Ausbleichen der Filme fest.

Das PL Signal dieses Films zeigte während den ersten ~200 Stunden einen interessanten Anstieg der Intensität und der Wellenlänge. Dieser Effekt wurde in Perowskitmaterialien mit gemischten Halogeniden bereits beschrieben und deutet auf eine Phasenseparierung von Iod- und Bromreichen Regionen hin.[6] Der Abfall der Intensität nach ~230 h könnte mit einer Degradation des Iodreichen Perowskits zusammenhängen. Einen ähnlichen PL Verlauf konnten wir auch in Kammer 2 beobachten. Allerdings war da der initiale Anstieg der Intensität deutlich weniger ausgeprägt, was allenfalls auch an der nicht zuverlässigen Extrahierung des Peaks liegen könnte.

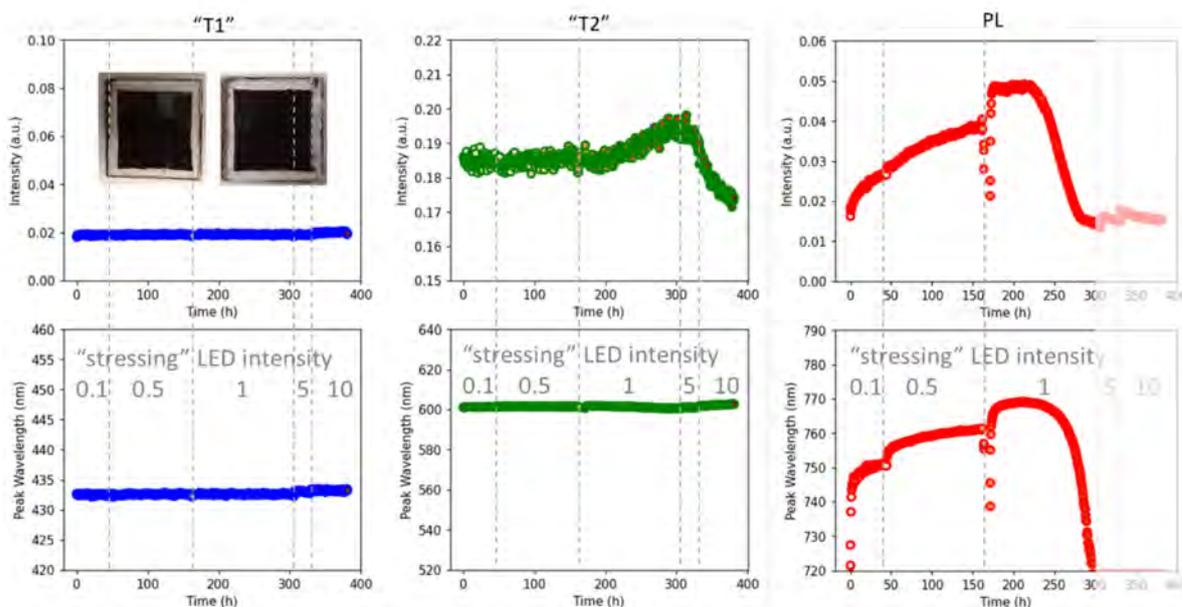


Abbildung 11. Zeitlicher Verlauf von Transmissions- und PL-Peaks in Kammer 1 (Serie 1). In der oberen Reihe ist die Peakintensität, in der unteren die Wellenlänge des Peaks dargestellt. Die gestrichelten Linien zeigen an, wann die Intensität der dauerhaften Beleuchtung verändert wurde.

Motiviert durch die Resultate in den Kammern 1 + 2 besprochen wir eine neue Serie von Proben. Wir beschlossen alle Proben mit der gleichen Routine zu messen, jedoch zwei verschiedene Perowskit Kompositionen («alt» und «neu») zu testen, wobei die «neue» stabiler gegenüber Phasensegregation sein sollte. Wie in der ersten Serie wurde auch bei diesen Proben kein Ausbleichen festgestellt (siehe T2 in Abbildung 12). Die «alten» Proben zeigen wie in der vorherigen Serie eine Rotverschiebung des PL Signals über die Zeit, jedoch nimmt die Intensität stetig ab. Das Verhalten ist also ein deutlich anderes als noch im ersten Versuch und es müsste mindestens noch ein drittes, klärendes Experiment gestartet werden um zu verstehen, wodurch diese Diskrepanz erklärt werden kann. Immerhin zeigen die



«neuen» Proben ein, im Gegensatz zu den «alten», stabileres PL Signal, was eventuell auch mit stabileren Filmen verknüpft werden könnte. Weitere Versuchsreihen wurden andiskutiert, jedoch waren die zeitlichen Ressourcen beschränkt und es wurde auf eine Fortsetzung verzichtet. Die Daten zeigen jedoch klar, dass eine Untersuchung der Transmission- und Photolumineszenzveränderung während längerer Beleuchtung mit dem Litos Messgerät möglich ist und wissenschaftlich komplementäre Daten liefern kann. Weitere Daten mit dieser Litos-Erweiterung wurden an Proben von der Universität Köln gesammelt. Da zu dieser Probenserie auch weitere Daten existieren, konnten die Transmissions- und PL-Daten einfacher interpretiert/korreliert werden. Die Messungen und Resultate sind in Abschnitt 4.5.3 diskutiert.

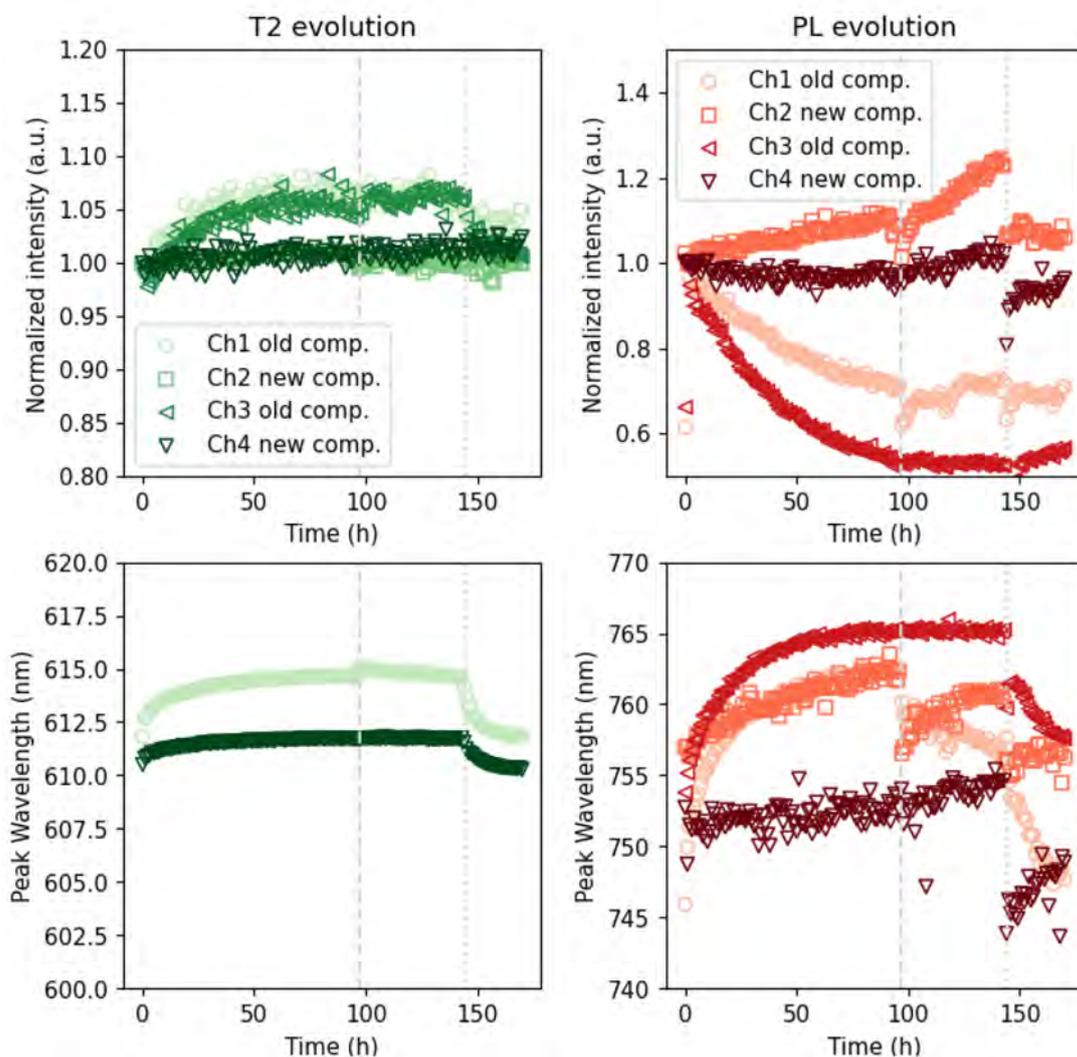


Abbildung 12. Zeitlicher Verlauf von Transmissions- und PL-Peaks der zweiten Serie an Proben. Alle Proben zeigen wiederum praktisch keine Veränderung der Transmission. Die PL Intensität der «alten» Proben nimmt ab, während diejenigen der «neuen» praktisch unverändert bleibt.



4.3 Allgemeine Verbesserungen der Litos Elektronik

Die Elektronik wurde mit Hinblick auf einen grösseren Spannungs- und Stromstressbereich, sowie auf Optimierung einzelner Baugruppen revidiert.

Ausserdem wurde im letzten Projektjahr eine Schwierigkeit mit der Messung von Proben mit mehreren Zellen, die eine gemeinsame Elektrode teilen, sogenannte «common electrode», herausgearbeitet. Da diverse Forschungsgruppen solch ein Probenlayout benutzen, ist es wichtig, diese Kunden auf die komplexen Konsequenzen der gemeinsamen Elektrode aufmerksam zu machen. Es wurde deshalb ein «white paper» erarbeitet, das dieses Thema erläutert. Eine Auswahl der Erkenntnisse wird im letzten nachfolgenden Abschnitt präsentiert.

4.3.1 Erweiterung der Spannungs- und Strombereiche für das Stressen

Der Spannungsbereich für Solar- und OLED-Zellen wurde ursprüngliche mit $0\div 10\text{V}$ und $-5\div 5\text{V}$ konzipiert. Da die interne Spannungsquelle von Litos nur $0\div 10\text{V}$ liefert, wird der zweite Bereich durch Verschieben des Massenpotenzials der Spannungsquelle durch einen Festspannungsregler erreicht. Die Umschaltung erfolgt über ein Relais und kann nicht während einer laufenden Messung erfolgen. Auch wird die Impedanzmessung mit unserem Hochpräzisionsinstrument Paios durch die Verschaltung beeinflusst. Um diese Schwachstellen zu beheben, wurde eine Baugruppe entwickelt, die sowohl einen erweiterten Spannungsbereich von $-10\div 10\text{V}$ ohne Verschiebung der Masse, sowie einen grösseren Strombereich von $60\text{mA}/\text{Pixel}$ bzw. bis zu 80mA im Ein-Pixel Betrieb im Vergleich zu den ursprünglichen 20mA liefert. Der volle Spannungsbereich kann nun neu ohne Unterbrechung der Messung für die Bereichumschaltung genutzt werden. Auch die Impedanzmessung mit Paios im höheren Frequenzbereich wird nun nicht mehr durch die Schaltung beeinflusst. Die neue Baugruppe lässt sich mit minimalen Anpassungen der bestehenden Baugruppen integrieren.

4.3.2 Messunsicherheiten bei Proben mit gemeinsamer Elektrode

In der Forschung an neuartigen Solarzellen und LEDs werden häufig handelsübliche Glassubstrate mit einer vorab aufgetragenen transparenten Elektrodenschicht verwendet. Die Kontaktpads dieser vorab aufgetragenen Schicht werden während des Produktionsprozesses häufig nicht metallisiert und erzeugen daher bei der Kontaktierung einen grossen elektrischen Widerstand. Darüber hinaus teilen sich Proben mit mehreren Solarzellen häufig diese Elektrode (sog. „gemeinsame Elektrode“) und erhöhen daher den Gesamtstrom, der durch diesen einen Kontakt fließt. Die Situation ist in der Abbildung skizziert. Der Kontaktwiderstand R_c ist nicht vernachlässigbar, wenn viel Strom durch ihn fließt. Damit verändert sich nämlich die Potentialdifferenz an den Zellen D1 bis D6. Insbesondere wenn eine Zelle aufgrund eines Defekts (engl. Shunt) viel Strom zieht, ist implizit bei dieser Zelle ein kleiner Parallelwiderstand R_s vorhanden, durch den viel Strom fließt und sich in der Folge die Potentialdifferenz an den anderen Zellen (D1 bis D5) ändert.

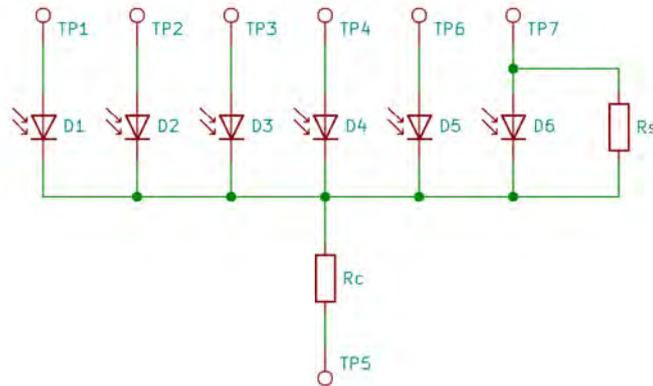


Abbildung 13. Skizze der Probenkonfiguration mit 6 Solarzellen (Dioden D1...D6) und gemeinsamer Elektrode. Ein allfälliger kleiner Parallelwiderstand für einen Kurzschluss (engl. Shunt (R_s)) in Diode D6 sowie ein Kontaktwiderstand R_c bei der gemeinsamen Elektrode ist eingezeichnet.

Dies kann zu einer Messunsicherheit und Fehlinterpretation der Daten führen und sollte vermieden werden. Eine Abhilfe ist die Metallisierung der gemeinsamen Elektrode, um R_c zu reduzieren. Eine andere Methode ist die Vermeidung der gemeinsamen Elektrode, da das Messsystem an sich genügend elektrische Kanäle anbietet. Um die potentiell resultierende Messunsicherheit quantifizieren zu können, wurden einerseits mit obigem Ersatzschaltbild Schaltkreissimulationen und andererseits Messungen mit Litos an einer künstlichen PCB-basierten Probe mit 6 stabilen, anorganischen Dioden und einer Variation von R_c und R_s durchgeführt. Beides bestätigte die vermuteten Ursachen und Auswirkungen. Die Ergebnisse dieser Untersuchung wurden in einem White Paper zusammengefasst, das den Kunden zur Verfügung gestellt werden kann. Das erlaubt uns, Kunden auf mögliche Messunsicherheiten hinzuweisen und zu beraten.

4.4 Erweiterungen der Simulationssoftware Setfos

4.4.1 Impedanz-Simulationen von Perowskitsolarzellen in SETFOS

Im Task 6.2 „Software Entwicklung“ des internationalen Projekts entwickelt Fluxim die Simulationssoftware SETFOS weiter für elektrische Simulation von Perowskitsolarzellen, welche über mobile ionische Ladungen verfügen. Die Simulation von Bauteilen mit ionischen Ladungsträgern war in SETFOS bisher beschränkt auf Gleichgewichts (DC) und transiente Charakterisierungsmethoden. Die dritte Gruppe von Techniken, diejenigen im Frequenzbereich, waren bis letztes Jahr nur mit einem „work-around“ mithilfe transienter Signale realisierbar, welche den Nachteil haben, dass sie deutlich rechenintensiver sind. Seit Juli 2020 sind solche Kleinsignal Impedanzcharakterisierungen nun direkt in der kommerziellen Softwareversion 5.1 in SETFOS möglich (siehe Abbildung 14). Die erfolgreiche Validierung der neuen Implementierung erfolgte durch den Vergleich mit transienten Simulationen (analog der Messung) und anschließender Fouriertransformation.

Impedanzspektroskopie erlaubt es, zusätzliche Informationen über die Leitfähigkeit von Ladungsträgern und deren Verteilung im Bauteil zu gewinnen. Dies ist besonders hilfreich, wenn neben mobilen elektronischen Ladungsträgern noch andere, z.B. Fehlstellen oder Ionen, vorhanden sind. Durch die deutlich unterschiedlichen Leitfähigkeiten lassen sich die entsprechenden RC-Zeiten gut separieren.[8], [9]

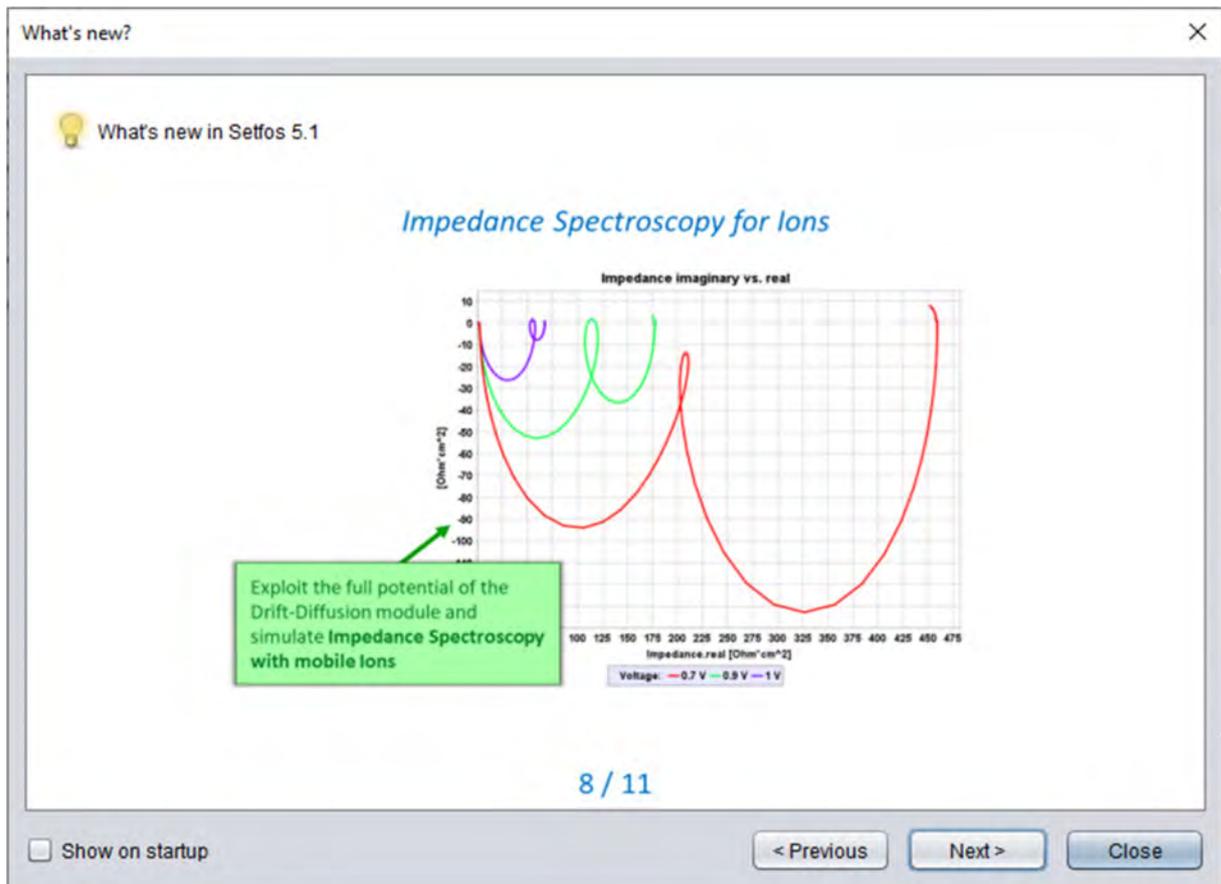


Abbildung 14. Ausschnitt aus dem Neuigkeiten Fenster zu SETFOS 5.1 in welchem erstmals Impedanzsimulationen mit mobilen Ionen möglich sind.

Die zwei wichtigsten (Simulations-Input) Parameter von mobilen ionischen Ladungsträgern sind deren Mobilität und die Volumendichte. Deren Produkt – die Leitfähigkeit – kann z.B. relativ einfach aus Impedanzdaten ermittelt werden, wenn diese ein charakteristisches RC-Element zeigen, welches mit den Ionen verknüpft werden kann.[10] Im Hinblick auf Degradationsanalysen oder auch weiterführende Simulationen, wäre es jedoch auch sehr hilfreich die Parameter einzeln bestimmen zu können. Die Problematik einer typischen Impedanzanalyse ist in Abbildung 15 dargestellt. Sowohl Mobilität als auch Dichte haben einen klaren, jedoch sehr ähnlichen Einfluss auf den Verlauf von Realteil der Impedanz und Kapazität gegen Frequenz (Verschiebung der charakteristischen Frequenz um 1 Hz). Anhand einer einzelnen Impedanzmessung kann somit fast nicht zwischen Mobilität und Dichte unterschieden werden.

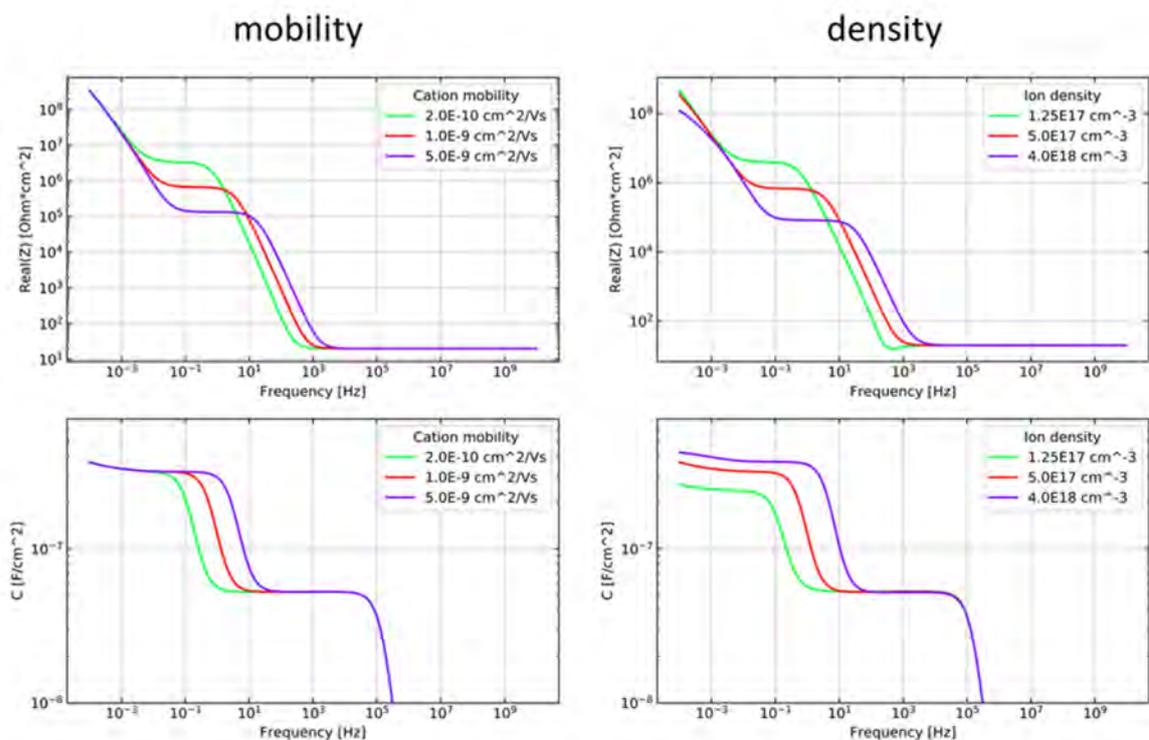


Abbildung 15. Simulierter Real- (obere Reihe) und Imaginärteil der Impedanz bzw. Kapazität (untere Reihe) von Bauteilen mit mobilen Ionen bei denen entweder die Mobilität (links) oder die Dichte (rechts) variiert wurde. Beide Parameter haben einen sehr ähnlichen Einfluss auf die Impedanzdaten.

Eine Methode, die ursprünglich für anorganische Halbleiter entwickelt wurde und unter anderem die Bestimmung der Diffusionskonstanten (proportional zur Mobilität) zulässt, ist die sogenannte «transient ion drift» Messung.[11], [12] Bei dieser Methode wird zuerst eine Spannung über dem Bauteil angelegt. Durch das angelegte Feld verschieben sich die mobilen Ionen bis zu einem Gleichgewichtszustand. Nach Abschalten der externen Spannung relaxieren die Ionen zurück zu ihrer Ausgangsposition. Diese Relaxation kann als Veränderung der Kapazität gemessen werden.

Vor Kurzem wurde die Methode zur Charakterisierung der Ionen in Perowskitsolarzellen benutzt.[13] Die analytische Formel zur Bestimmung der Ionenparameter weist sehr starke und für typische Perowskitzellen nicht gerechtfertigte Annahmen auf (keine Diffusion von Ionen, Ionen verändern das elektrische Feld nicht, das elektrische Feld im Bauteil ist linear). Anstatt die analytische Formel zu verwenden, bietet es sich deshalb an, den Verlauf der Kapazität mit SETFOS zu modellieren und so den Effekt von verschiedenen Ionenparametern zu untersuchen. Eine typische Simulation eines solchen Experiments an einer Perowskitsolarzelle ist in **Error! Reference source not found.** dargestellt. Wenn man ausgehend von der «Basissimulation» in schwarz die Ionenmobilität verändert, verschiebt sich der Kapazitätsanstieg zu kürzeren (faster) bzw. längeren (slower) Zeiten. Im Vergleich dazu zeigt die Veränderung der Ionenanzahl keine Verschiebung der Anstiegszeit, sondern modifiziert die Endkapazität. Diese Simulationen zeigen schön, dass sich diese Methode sehr gut zur Bestimmung von Perowskitparametern eignet, besonders um Mobilität und Ionendichte zu unterscheiden. Eine solche Charakterisierung könnte auch für kommende Alterungsstudien interessant sein.

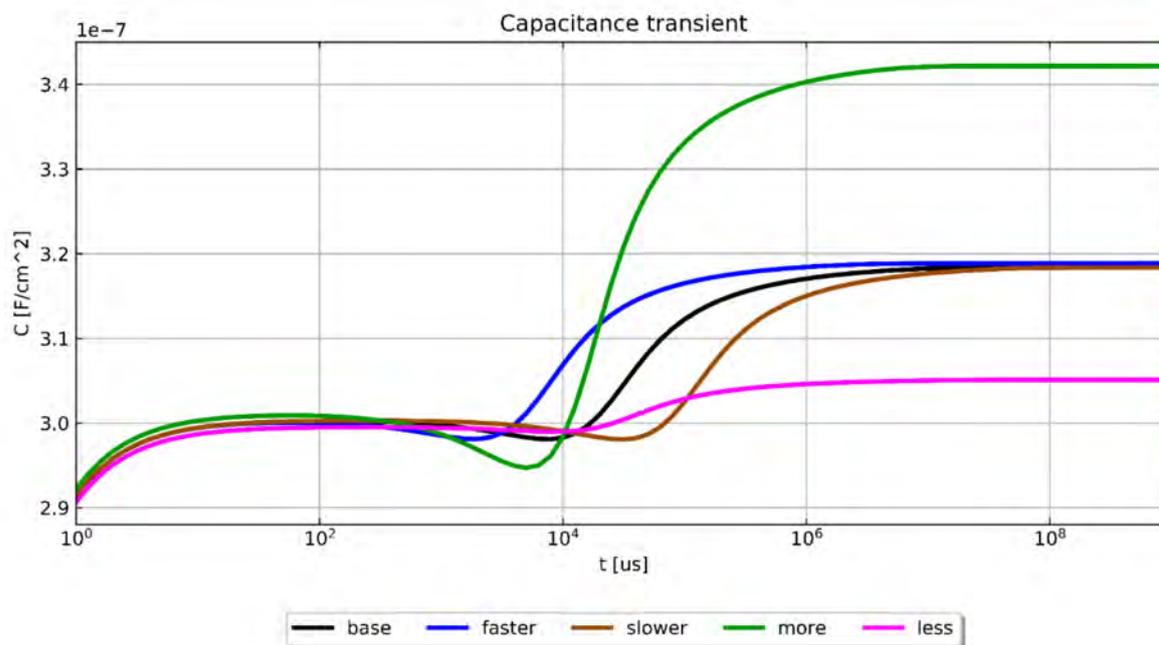


Abbildung 16. Simulierte transiente Kapazitätsverläufe von Perovskitsolarzellen mit unterschiedlichen Ionenmobilitäten (faster, slower) und -dichten (more, less).

4.4.2 Neuer, schnellerer transienter Solver in Setfos 5.3

Weitreichende Verbesserungen in der Simulationssoftware Setfos wurden in Version 5.3 im Januar 2023 fertiggestellt und den Kunden von Fluxim zur Verfügung gestellt. Dazu gehört ein neuer, schnellerer transienter Drift-Diffusion Solver in Setfos mit adaptiver Schrittweitensteuerung und flexiblem Datenexport. Der Drift-diffusion Solver wurde umfänglich überarbeitet und bietet neu automatisch gewählte Solver Settings, womit die Simulationen stabiler und effizienter konvergieren. Auch der Small-signal AC Solver hat bei dieser Version mehrere Verbesserungen erfahren: IMPS berücksichtigt elektrische Schaltkreiselemente, Exzitonen können mit simuliert werden und IMVS (intensity modulated photovoltage spectroscopy) ist neu im Funktionsumfang. Diese Erweiterungen sind alle bedeutsam für die kombinierte Verwendung von Litos und Paios. Das letztere Messgerät Paios führt denn auch die schnellen, transienten sowie auch die frequenzmodulierten Kleinsignal-Experimente durch, während die Proben in Litos montiert sind.

4.5 Wissenschaftliche Anwendungsbeispiele

4.5.1 Degradationskurven bei verschiedenen Temperaturen

Es stellte sich als relativ schwierig heraus, geeignete Perovskitsolarzellen für richtige Litos Studien zu bekommen. Um wirklich von den Möglichkeiten von Litos zu profitieren, müssen die einzelnen Zellen relativ reproduzierbar sein. Ausserdem sollten die Zellen in einem ersten Test verkapselt sein, um nicht zu schnell zu degradieren. Nach einigen Fehlversuchen, die hier nicht weiter beschrieben werden, konnten wir Proben der Empa Forschungsgruppe für Dünnschicht-Solarzellen bekommen.

Drei identische, verkapselte Substrate wurden hierzu in Litos platziert. Die initialen IV Messungen zeigen, dass die Zellen qualitativ gleich aussehen (siehe Abbildung 17) egal ob sie mit dem Setup an der Empa oder mit Litos bei Fluxim gemessen wurden. Ein quantitativer Vergleich der beiden Messungen (Empa vs. Fluxim) ist schwierig, da die Lichtintensität und auch die spektrale Verteilung unterschiedlich ist (Solarsimulator vs. LED).

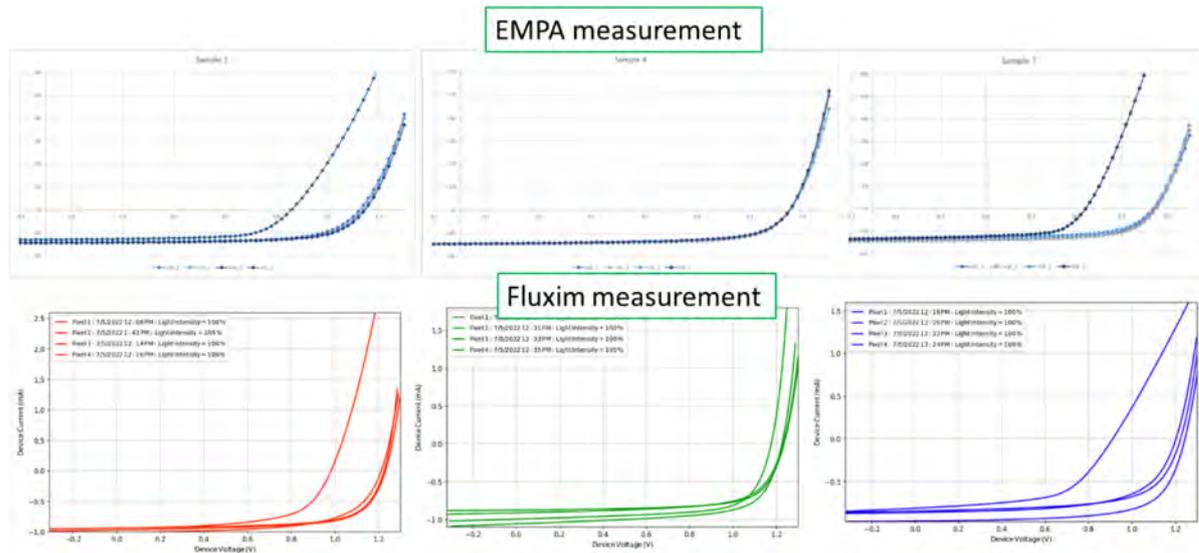


Abbildung 17. IV Messungen der Empa Zellen gemessen an der Empa (oben) bzw. mit Litos bei Fluxim (unten).

Nachdem die frischen Zellen relativ reproduzierbare Resultate lieferten, wurden die Zellen nun alle unter «maximum power point» (MPP) Bedingung gestresst. Die Lichtintensität wurde in allen Kammern so angepasst, dass der Photostrom etwa demjenigen unter AM1.5G entspricht. Die Temperaturen wurden in Kammern 1, 2 und 3 auf 25°C, 45°C beziehungsweise 65°C, eingestellt.

Die Abnahme der Leistung während der Stresstestmessung ist in Abbildung 15 dargestellt. Zuerst einmal gilt es hervorzuheben, dass alle gemessenen Zellen einen sehr ähnlichen Leistungsabfall zeigen. Interessanterweise ist bei diesen Solarzellen keine schnellere Degradation bei erhöhten Temperaturen beobachtbar. Die T80 Zeit – die Zeit bei der die Leistung auf 80% der initialen Leistung abgefallen ist – variiert stark von einigen Stunden bis zu 60 h. Weil für gewisse Zellen ein deutlicher «Burn-in» Effekt zu beobachten ist, haben wir auch die T80s Zeit ausgewertet indem wir die ersten 10 h der Degradation als «Burn-in» abgeschnitten haben.[4] Doch auch hier konnte bisher keine signifikante Korrelation zwischen Stabilität und Temperatur beobachtet werden. Weitere Messungen sind geplant um die statistische Relevanz zu erhöhen.

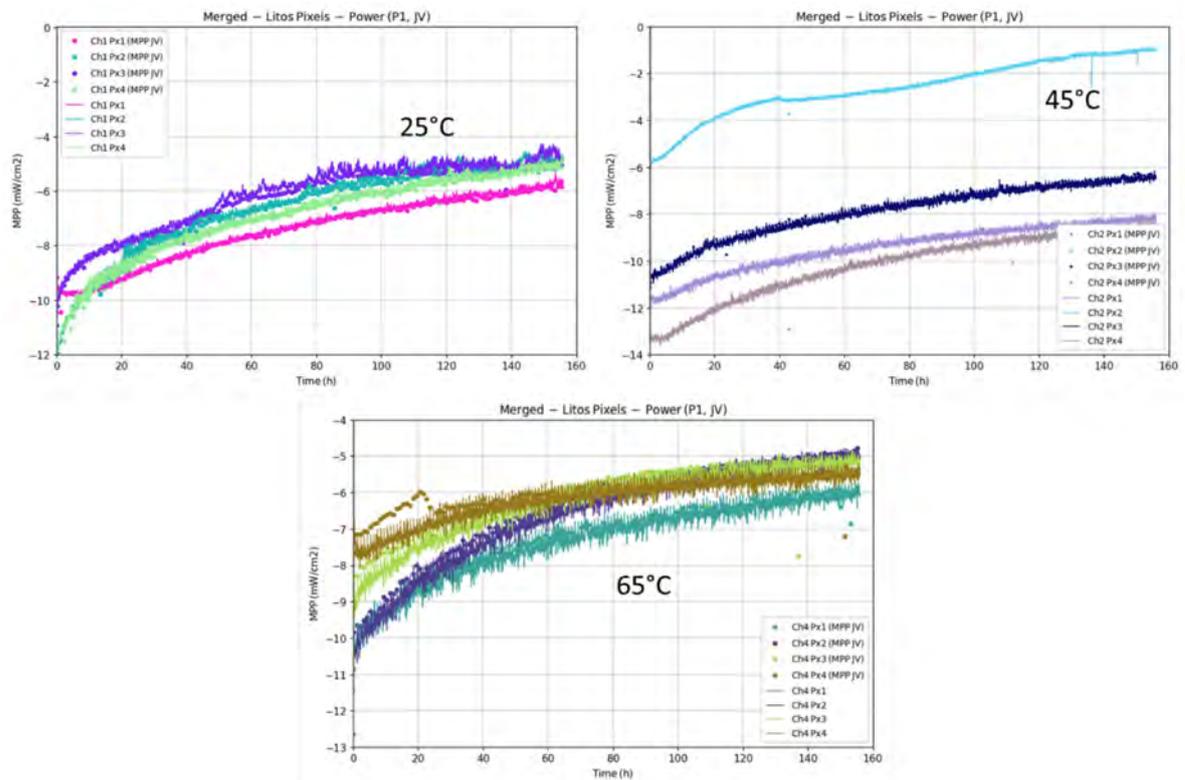


Abbildung 18. Abfall der Leistung der 12 Solarzellen in den Kammer 1-3 bei verschiedenen Temperaturen. Die Degradation verhält sich für alle Zellen ähnlich, jedoch ist kein signifikanter Temperatureffekt zu beobachten.

Neben den Degradationskurven haben wir auch regelmässig ganze IV Kurven in Litos gemessen. Bei allen Zellen nahm der Füllfaktor (FF) um ca. 10%, von 70 auf 60%, ab. Während der Kurzschlussstrom (I_{sc}) bis zu 40% seines initialen Wertes verlor, blieb die Leerlaufspannung (V_{oc}) stets >1 V und nahm um weniger als 100 mV ab. In zukünftigen Messungen wird es spannend sein diese Trends vertieft zu untersuchen um z.B. Effekte von Ionen und elektronischen Fehlstellen (beide könnten einen FF Abfall erklären) unterscheiden zu können.

In einem neuen Versuch wurden leicht andere Perowskitesolarzellen (CsFAPbI_3 , Bandlücke 1.57 eV) gemessen. Die Degradationskurven unter MPP bei verschiedenen Temperaturen sind in Abbildung 19 dargestellt. Interessanterweise zeigen die Zellen bei 25 und 45°C zuerst eine leichte Verbesserung der Effizienz bevor sie dann degradieren. Die Auswertung der T80 Lebensdauer (markiert mit einem schwarzen Kreuz) zeigt für diesen Batch eine klare Abhängigkeit von der Temperatur.

Die IV Kennzahlen J_{sc} , V_{oc} und FF zeigen jedoch weiterhin für alle Zellen einen ähnlichen Verlauf wie im ersten Versuch: Die Effizienz wird durch eine deutliche Abnahme des Kurzschlussstroms verringert. Auch ist bei unterschiedlichen Temperaturen kein anderer Verlauf zu beobachten, was darauf hindeutet, dass die Degradationsmechanismen gleich sind. Weitere Belege für diese These lieferten hier auch XRD Messungen, welche von der Empa an jeweils einer Probe durchgeführt wurden. Dabei konnte bei allen Proben eine Zunahme der «Delta Phase» beobachtet werden, welche in der frischen Zelle nicht vorhanden ist.

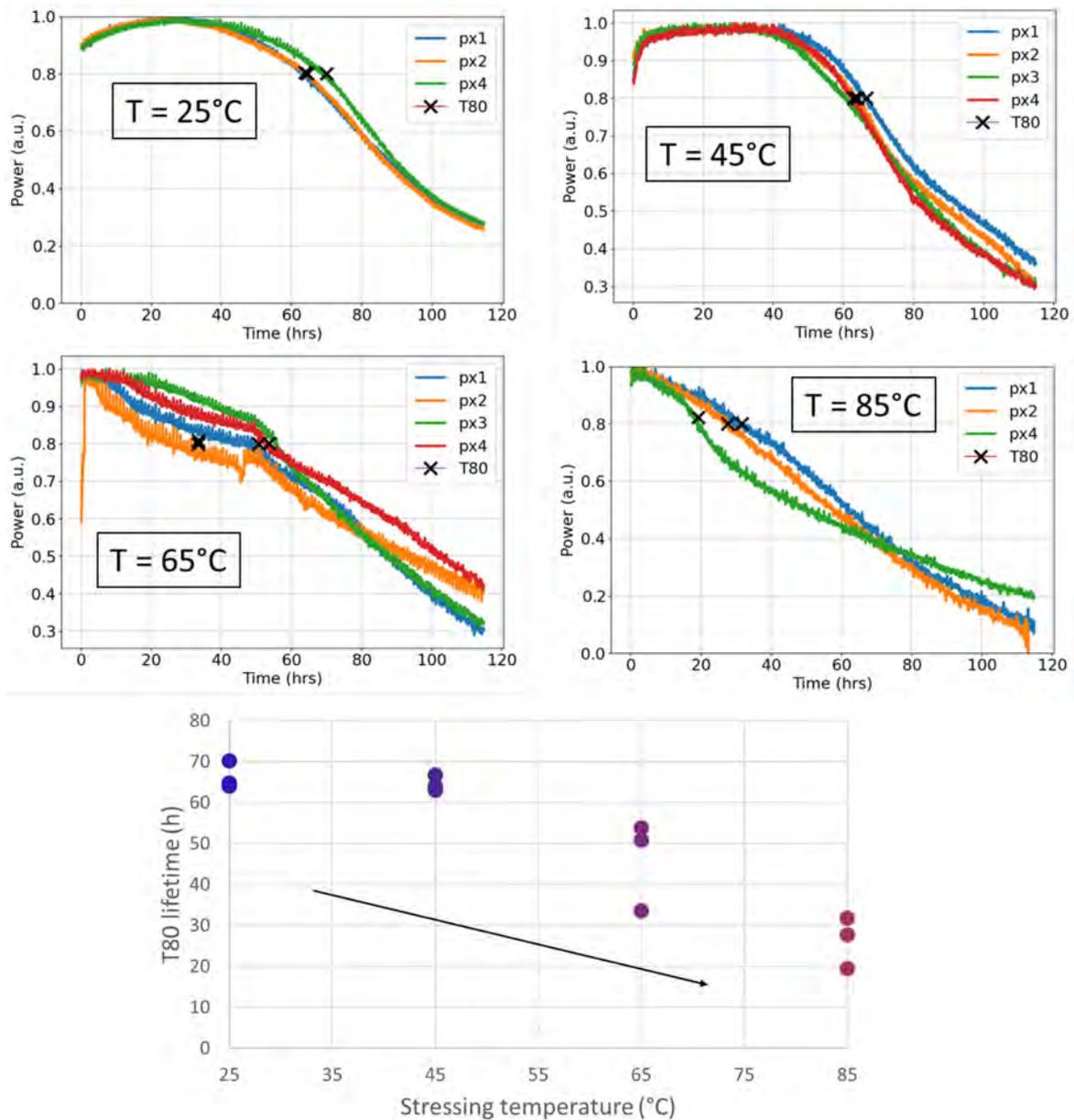


Abbildung 19. Degradationskurven von CsFaPbI₃ Perovskitsolarzellen bei verschiedenen Temperaturen. Bei diesen Zellen sieht man eine tiefere T80 Lebensdauer bei höheren Temperaturen.

Weitere Erkenntnisse lieferten auch die zusätzlichen Messungen mit Paivos, welche in dieser Studie nur am Anfang («fresh») und am Ende («degraded») der Litosmessungen durchgeführt wurden. Die Open-circuit Voltage Decay (OCVD) Messung wurde vor kurzem als eine Methode zur Bestimmung der Ionendichte vorgeschlagen.[14] Die Anwendung dieser Methode auf unsere Solarzellen zeigte eine Zunahme der mobilen Ionendichte um einen Faktor > 10 von der frischen zur degradierten Zelle. In einem neuen Versuch soll diese Methode nun nicht nur am Anfang und Ende der Stressroutine durchgeführt werden, sondern auch dazwischen. Wir erwarten dadurch noch klarere Einsichten in die Korrelation von



Ionendichte und Veränderung der IV Kennzahlen. Allenfalls könnten auch komplementäre Zellsimulationen helfen, zu verstehen, ob die Ionendichte alleine schon zu einer Abnahme der Effizienz führt, oder ob dazu zwingend auch andere Materialparameter (z. B. Fehlstellen) verändert werden müssen.

Diese Studie wird im Rahmen eines Horizon Europe Projektes («SuPerTandem») gemeinsam mit der Empa weitergeführt.

4.5.2 Simulation von Perowskitsolarzellen mit nicht-stoichiometrischer Zusammensetzung

Der Koordinator des internationalen SolarEra.Net Projektes Juan A. Anta (UPO, Spanien) initialisierte im 2021 eine Zusammenarbeit zu einer Analyse von Perowskitsolarzellen mit nicht-stoichiometrischer Zusammensetzung. Die Zellen wurden in Belgien am Imec Forschungsinstitut hergestellt und in Spanien vermessen und sodann mit Setfos simuliert. Experimentell wurde beobachtet, dass ein Überschuss von 1% FAI zu einer effizienteren Solarzelle führt, was vor allem am erhöhten Voc Wert liegt, grössere Mengen aber zu einem drastischen Abfall in der Effizienz führen. Die kurzzeitige Stabilität ist hingegen besser für höhere Werte von FAI Überschuss.

Mithilfe von Impedanzspektroskopie und früheren Analysen[15] konnte gezeigt werden, dass der Überschuss an FAI zu einer höheren ionischen Leitfähigkeit in den Zellen führt. Schliesslich konnte mit optoelektrischen Simulationen mit Setfos die Ursache weiter eruiert werden. Es wurde festgestellt, dass nur eine veränderte Anzahl der mobilen ionischen Ladungsträgern die beobachteten Impedanzkurven sowie die Hysterese der IV Messungen erklären kann.

Weitere Details zu dieser Arbeit sowie die Grafiken sind in der gemeinsamen wissenschaftlichen Publikation beschrieben (S. Lammar et al., J. Mat. Chem. A, 2022 [15]).

4.5.3 Spektrale Evolution von Perowskitfilmen auf unterschiedlich behandelten Lochtransportschichten

Anhang von XRD und XPS konnte die Universität Köln zeigen, dass MAPbI₃ an der Zwischenfläche mit NiOx eine PbI₂ bildet. Mithilfe von Passivierungsschichten konnte diese Zersetzung des Perowskits z. T. verhindert werden. Dieser zusätzliche Schritt in der Fertigung hat also Einfluss auf die Stabilität des frischen Perowskitfilms. Natürlich ist es nun speziell interessant, wie sich diese Zwischenschicht auf die Solarzelle auswirkt, und ob neben der intrinsischen Stabilität auch die Filmstabilität unter Beleuchtung durch die unterschiedliche Nachbehandlung tangiert ist. Im letzten Projektjahr starteten wir deshalb eine Kollaboration mit der Universität Köln bei der wir die neue Transmissions- und PL-Funktion von Litos benutzen wollten.

Die erhaltenen Proben haben die Struktur Glas/NiOx (treatment)/MAPbI₃/PMMA. Als Referenz wurde zusätzlich eine Probe mit PTAA anstatt NiOx als Lochtransportmaterial (LTM) hergestellt. Die spektrale Veränderung der Proben wurde bei einer konstanter Stagetemperatur von 25 °C gemessen. Von jeder Art Probe wurden 5 nominell identischen Filme hergestellt. Proben 1-3 wurden mit weissem LED Licht gestresst, Proben 4 und 5 wurden als Dunkelreferenz benutzt. Von Proben 1-4 wurden regelmässig Transmissionsspektren, sowohl mit der weissen als auch mit der UV LED, aufgezeichnet. Probe 5 wurde nur ganz am Anfang und am Ende der Routine gemessen.

Abbildung 20. Typische Spektren von Perowskitproben mit der weissen (a) und UV (b) LED von Litos gemessen. Die 3 Gaussfunktionen sind als schwarze, gestrichelte Linie zu sehen. Peaks T1 und T2 sind Transmissionssignale und das Signal um 780 nm ist das PL des Perowskits. Abbildung 20 zeigt typische Spektren dieser Proben im frischen Zustand. Wie bereits in der ersten Studie mit den ZHAW Proben (Abschnitt 4.2.2) analysierten wir ein Daten mithilfe eines Skripts und fokussierten dabei auf die Transmissionspeak der weissen LED (T2-white) und den PL Peak der UV LED.

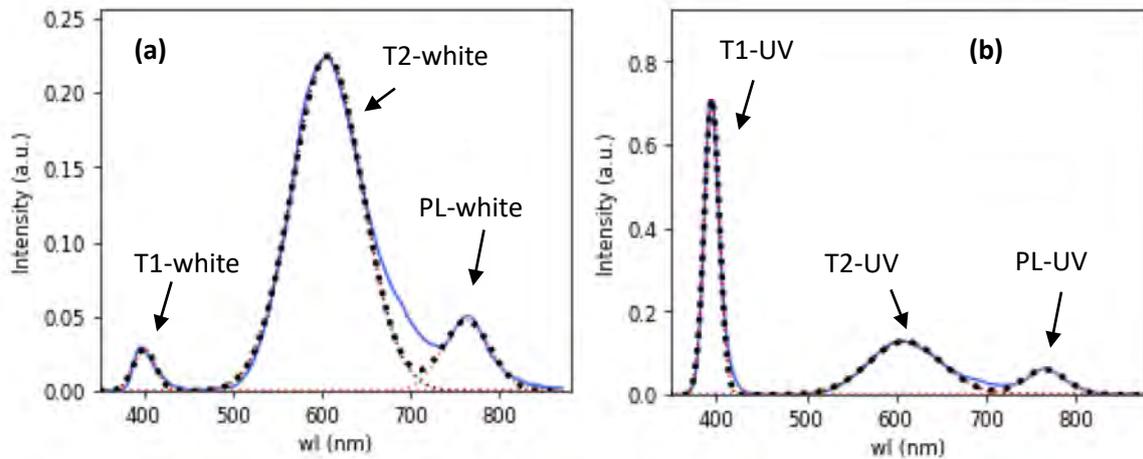


Abbildung 20. Typische Spektren von Perowskitproben mit der weissen (a) und UV (b) LED von Litos gemessen. Die 3 Gaussfunktionen sind als schwarze, gestrichelte Linie zu sehen. Peaks T1 und T2 sind Transmissionssignale und das Signal um 780 nm ist das PL des Perowskits.

Als erstes werden die Resultate der Dunkelproben besprochen. Abbildung 21 zeigt die normierten T2 Peaks der verschiedenen Proben über die Zeit. Alle Proben mit NiOx zeigen einen Abfall in der Intensität was z.B durch eine erhöhte Streuung des Lichtsignals erklärt werden könnte. Wir nehmen an, dass dies durch einen Entnetzungsprozess der NiOx Schicht auf Glas entsteht. Zurzeit können wir nicht durch unabhängige Messungen bestätigen, dass dies der Grund für den beobachteten Verlauf ist. Im Hinblick auf die Filme unter Beleuchtung ist jedoch vor allem wichtig, dass kein Bleichen des Perowskitfilms zu beobachten ist.

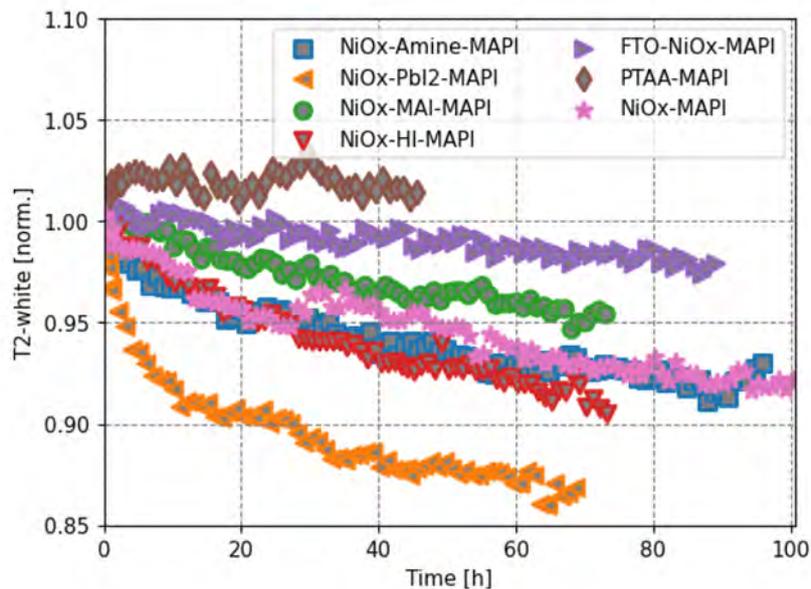


Abbildung 21. Normierte Evolution des Transmissionssignals der Dunkelproben.

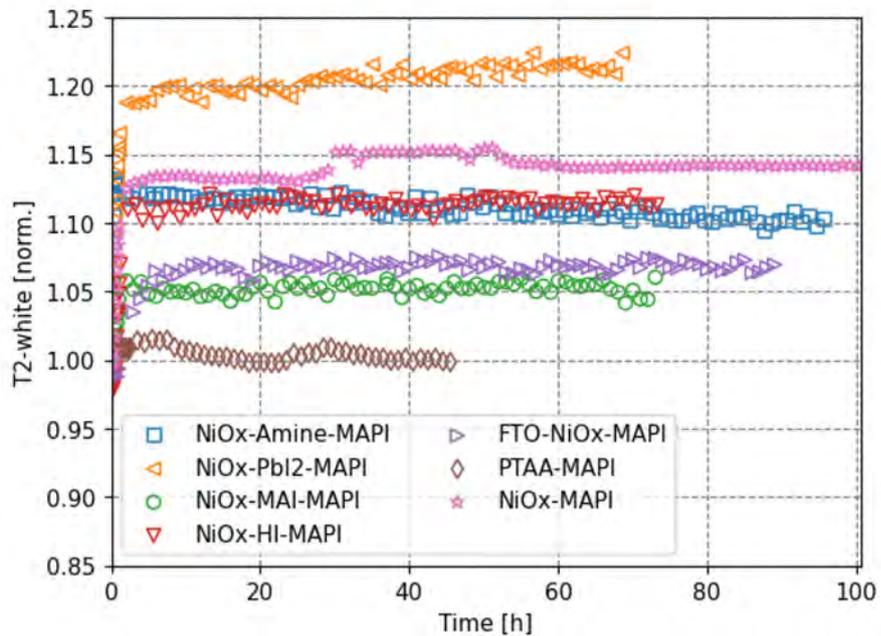


Abbildung 22. Normierte Evolution des Transmissionssignals der Proben unter Beleuchtung mit weissem LED Licht.

Die Signal der Proben unter kontinuierlicher Beleuchtung zeigt klar einen Anstieg der Transmission (Abbildung 22) sofern die Probe NiOx beinhaltet. Alle Proben zeigen jedoch eine Stabilisierung der Transmission innerhalb von ca. 5 Stunden. Da die Dunkelproben keine solche Veränderung zeigten, können wir davon ausgehen, dass das beobachtete Verbleichen durch das Licht ausgelöst wurde. Der Sättigungseffekt deutet darauf hin, dass die Zersetzung des Perowskits an der NiOx Zwischenfläche beginnt und nach einer gewissen Schichtdicke stoppt.

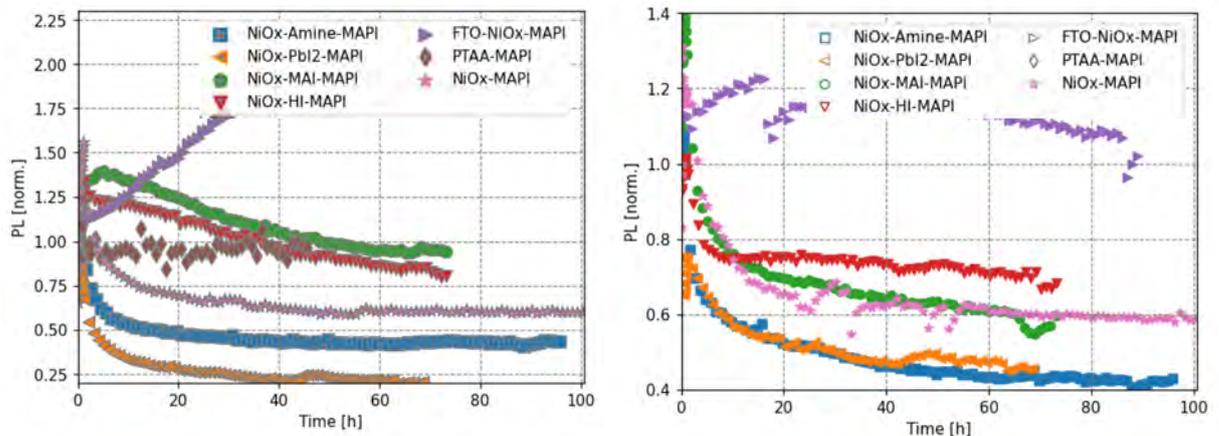


Abbildung 23. PL Evolution von Proben im Dunkeln (links) und unter Beleuchtung (rechts).

Der Verlauf des PL Signals zeigt für fast alle Proben einen Abfall in der Intensität (Abbildung 23). Tendenziell zeigen die Proben mit HI und MAI Behandlung den kleinsten Abfall im PL Signal. Diese Passivierung zeigt auch im XRD die beste Stabilisationsfähigkeit des Perowskits. Es wird deshalb vermutet, dass diese Behandlung auch einen gewissen Vorteil für die Langzeitstabilität bringt.

Die obigen Resultate sind Teil einer wissenschaftlichen Publikation, die zurzeit noch in Bearbeitung ist.[16]

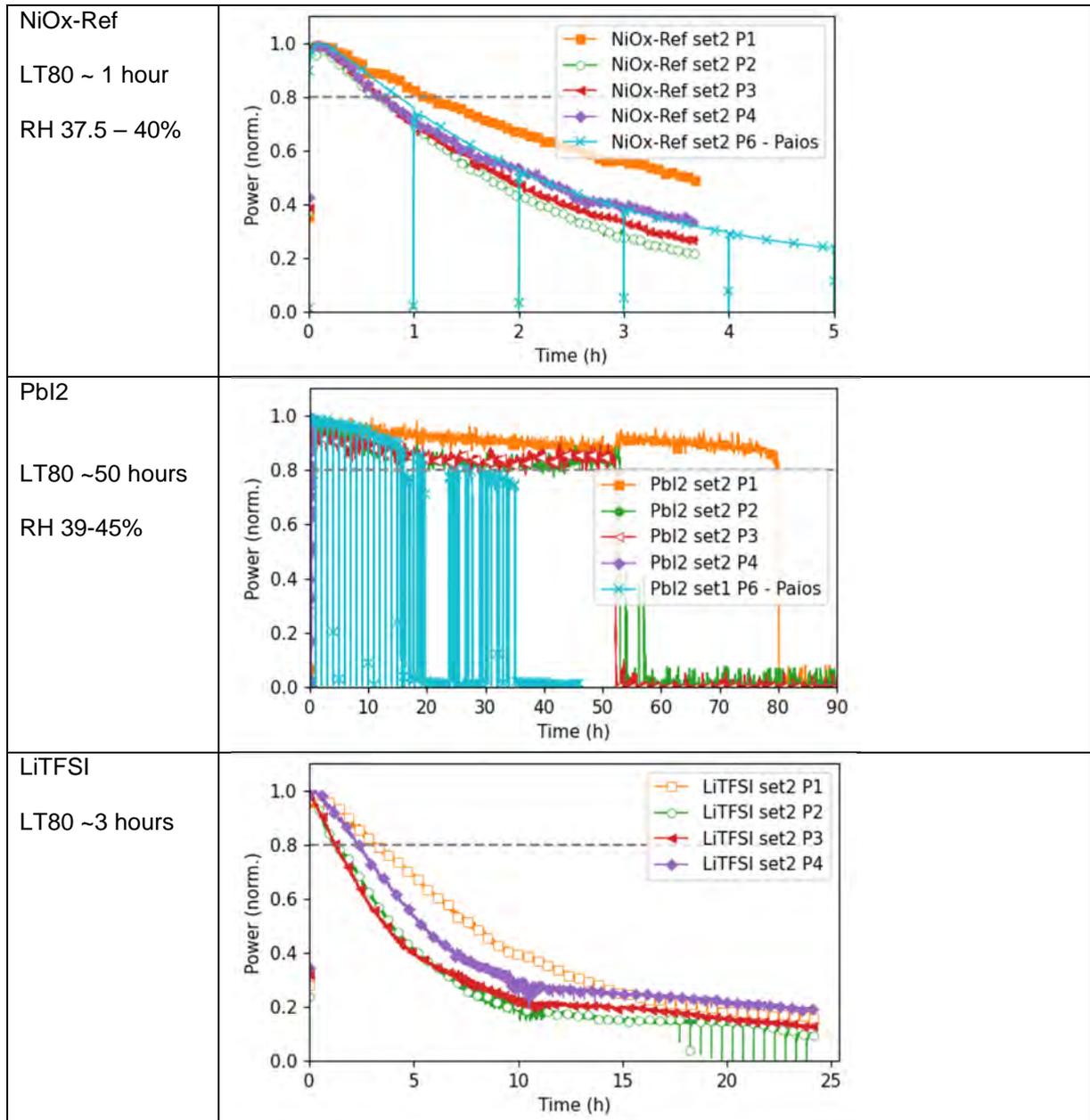
4.5.4 Degradation von Solarzellen mit unterschiedlichen Lochtransportsschichten

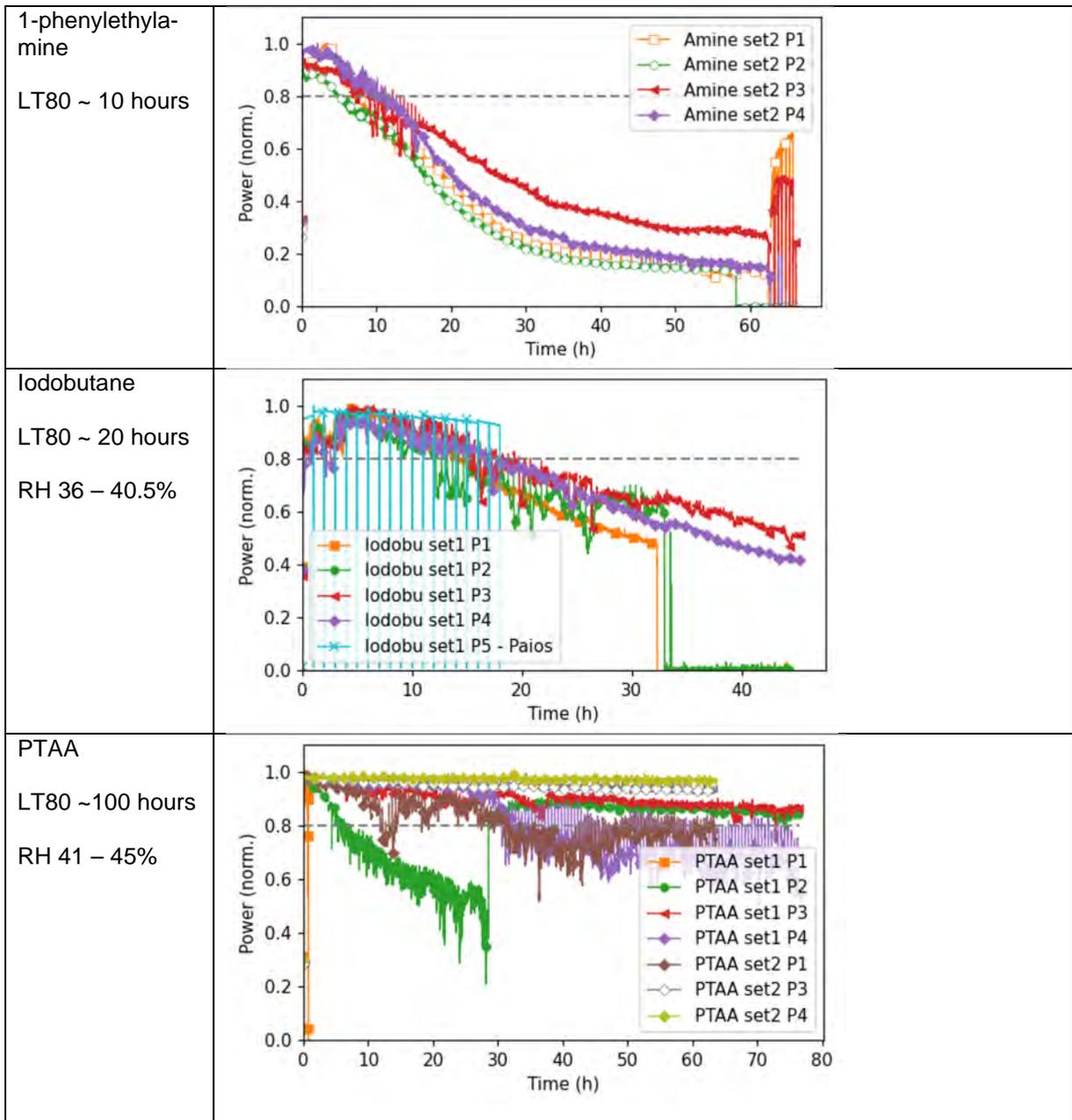
Um die obige Studie zu komplettieren, wurde der Einfluss von verschiedenen NiOx Passivierungsschichten auf die Stabilität der Solarzellen mit Litos gemessen. Die Partner der Universität Köln haben hierzu eine Serie von Zellen mit unterschiedlichen Passivierungsschichten hergestellt. Bei Fluxim haben wir zuerst die frischen Zellen charakterisiert und dann einzelne Zellen mit Litos oder Paios unter Verwendung eines MPP-Tracking Algorithmus oder bei V_{MPP} gestresst.

Die gesammelten Daten können hier nicht im Detail diskutiert werden. Tabelle 2 zeigt eine Übersicht der gemessenen Degradationskurven. Verglichen mit dem reinen NiOx wirken sich alle anderen Nachbehandlungen positiv auf die Stabilität der Zellen aus. Die Passivierung der NiOx Oberfläche führte sogar zu Lebenszeiten die im Idealfall vergleichbar sind mit der Referenzzelle mit PTAA. Dieses Ergebnis ist insbesondere deshalb interessant, da das Verbleichen bei dieser Art Behandlung am stärksten ausgeprägt war (Abbildung 22).



Tabelle 2. Übersicht der Degradationskurven der Solarzellen mit verschiedenen Lochtransportmaterialien und Passivierungsschichten.





Die Einflüsse der Passivierungsschichten konnten auch durch unabhängige Messungen in Sevilla bestätigt werden.

Als zusätzliche Information konnten wir durch die intermediären JV Messungen auch Veränderungen der JV Kennzahlen analysieren. In Tabelle 3 sind die Veränderung bei T80 im Vergleich zur frischen Zelle aufgelistet. Der Abfall des Kurzschlussstroms variiert relativ stark, während Pbl2 und NiOx nur einen Abfall von ~15% zeigen, bricht dieser bei LiTFSI, Amine und Iodobutan um ein Viertel und mehr ein. Bei letzterer Gruppe ist gleichzeitig jedoch eine Verbesserung des Füllfaktors zu beobachten.



Tabelle 3. Veränderung der IV-Kennzahlen bei T80 der verschiedenen Proben.

	Voc loss/gain	Jsc loss/gain	FF loss/gain
NiOx-ref	-0.6%	-15.8%	-4.3%
PbI2	-3.1%	-12.5%	-0.8%
LiTFSI	0 / +9.8%	-31.3% / -27%	+4.9% / - 6.6%
Amine	-1.9%	-25.4%	+6.9%
Iodobutan	-3.1%	-25%	+8.6%
PTAA	-15%	-4.3%	-1.4%

Die obigen Resultate sind Teil einer wissenschaftlichen Publikation, die zurzeit noch in Bearbeitung ist.[16]



5 Schlussfolgerungen und Fazit

Fluxim AG hat in diesem dreijährigen Forschungsprojekt mit internationalen PV Forschungsgruppen eine Messplattform für simultane Messung von mehreren Perowskit-Solarzellen auf Laborskala und Software für deren Modellierung weiterentwickelt. Diese im Projekt demonstrierten Forschungswerkzeuge helfen künftig den Forschungsgruppen, ihren Erkenntnisgewinn zu beschleunigen und sich auf die Verbesserung der Solarzellen anstatt auf die Charakterisierungsmethoden zu fokussieren. Ein spezielles Augenmerk galt in diesem Projekt der Langzeitstabilität der Solarzellen, welche durch beschleunigtes Stressen, kombiniert mit periodischen Unterbrüchen für Charakterisierungsmessungen, untersucht wurde. Auch wurde die Simulationssoftware Setfos verbessert, indem neue Physikmodelle und Lösungsmethoden (engl. Solver) entwickelt wurden.

Es war für Fluxim sehr wertvoll, das Messsystem weiterentwickeln zu können und mit Forschungspartnern für wissenschaftliche Studien intensiv zu nutzen. Das Konzept des Messsystems konnte somit validiert, sowie Erkenntnisse und Ideen für Weiterentwicklungen gewonnen werden.

6 Ausblick und zukünftige Umsetzung

Aufgrund der im P+D Projekt gesammelten Erfahrungen, insbesondere aufgrund der zahlreich durchgeführten Messreihen konnten Schwierigkeiten identifiziert werden, die es gilt, in künftigen kommerziellen Versionen zu adressieren. Die Stabilität der high-power LEDs als Lichtquellen im Litos Messgerät ist nach Möglichkeit zu verbessern durch ein besseres thermomechanisches Design der Probenkammer. Die möglichen Einschränkungen in der Messdatenqualität bei Proben mit gemeinsamer Elektrode für mehrere Zellen sind besser zu kommunizieren und Abhilfen umzusetzen. Letztendlich ist die Klimakontrolle bei hoher Luftfeuchtigkeit und die Dichtigkeit der Probenkammer eine Herausforderung, gleichwohl bleibt es aber eine für Kunden interessante Funktion, die wir als eigenständiges Modul weiterentwickeln und künftig auch in Kombination mit dem Messsystem Litos Lite anbieten möchten.



7 Nationale und internationale Zusammenarbeit

In diesem Forschungsprojekt konnten eine Reihe von nationalen und internationalen Zusammenarbeiten gepflegt oder etabliert werden. Die nationalen PV Forschungsgruppen, welche Fluxim Zellen für Stabilitätsuntersuchungen z.Vfg. stellten, sind:

- Empa Thin Film PV group (Team von Dr. Fan Fu), Dübendorf
- EPFL PVLab (Prof. Christophe Ballif, Team von Christian Wolff), Neuchatel
- ZHAW (Team von Prof. Wolfgang Tress)

Die Liste von internationalen PV Forschungsgruppen, welche Zellen für Stabilitätsuntersuchung z.Vfg. stellten, lautet:

- Holst Centre/TNO, Eindhoven, Niederlande
- Univ. Pablo de Olavide, Sevilla, Spanien
- Univ. Köln, Deutschland

Letztere zwei Gruppen in Sevilla und Köln waren Partner im SolarEra.Net Projekt. Mit ihnen resultierten zwei wissenschaftliche Publikationen. Inzwischen gibt es eine Reihe von Kunden von Fluxim, welche Litos oder Litos Lite erworben haben, dazu gehören die folgenden Forschungsgruppen in der Schweiz:

- EPFL Lausanne, Prof. Michael Grätzel (, Litos Lite)
- Univ. Fribourg, Prof. Jovana Milic (Litos)
- Empa Thin Film PV group, Team von Dr. Fan Fu (Litos Lite)

Einer der internationalen Kunden, die Litos und Litos Lite erworben haben, ist die Gruppe von Prof. Juan-Pablo Correa Buena, Georgia Institute of Technology, USA. Diese Gruppe hat bereits 3 wissenschaftliche Publikationen damit veröffentlicht [17]–[20]. Auch Prof. G. Grancini, Univ. Pavia (IT) hat Litos Lite erworben, und für die Erforschung von Perowskit-Solarzellen eingesetzt.[21]

Insgesamt ist somit die nationale und internationale Ausstrahlung des Projekts sehr gut.

8 Kommunikation

Fluxim kommerzialisiert die Messplattformen Litos (www.fluxim.com/litos) und Litos Lite (www.fluxim.com/litos-lite) und kommuniziert aktiv auf sozialen Medien (LinkedIn, Twitter). Eigene wissenschaftliche Publikationen sind entstanden oder entstehen, wie auch solche, die von Kunden veröffentlicht werden, siehe nachfolgender Abschnitt.



9 Publikationen

Die erarbeiteten Erweiterungen und Spezifikationen von Litos werden im – nicht öffentlich zugänglichen – Benutzerhandbuch beschrieben.

Ein Manuskript zur Analyse des Einfluss der Stöchiometrie des Perowskitmaterials in Solarzellen wurde vom Projektpartner Juan A. Anta (UPO) erarbeitet. Fluxim hat mit Simulationen dazu beigetragen, die Ionendynamik in diesen unterschiedlichen Solarzellen besser zu verstehen. Die Publikation wurde im Journal of Materials Chemistry A veröffentlicht und ist online verfügbar (<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2022/TA/D2TA04840J>).[15]

Zudem wurde zusammen mit weiteren Projektpartnern, insbesondere der Universität Köln eine Stabilitätsuntersuchung an Perowskitfilmen und Solarzellen mit Litos durchgeführt (Abschnitte 4.5.3 und 4.5.4). Ein erster Entwurf wurde erstellt, jedoch noch nicht zur Publikation eingereicht.[16]



10 Literaturverzeichnis

- [1] National Renewable Energy Laboratory (NREL), “Best Research-Cell Efficiencies.” http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg (accessed Sep. 26, 2016).
- [2] K. Domanski, E. A. Alharbi, A. Hagfeldt, M. Grätzel, and W. Tress, “Systematic investigation of the impact of operation conditions on the degradation behaviour of perovskite solar cells,” *Nat. Energy*, vol. 3, no. 1, pp. 61–67, Jan. 2018, doi: 10.1038/s41560-017-0060-5.
- [3] W. Tress *et al.*, “Performance of perovskite solar cells under simulated temperature-illumination real-world operating conditions,” *Nat. Energy*, vol. 4, no. 7, pp. 568–574, Jul. 2019, doi: 10.1038/s41560-019-0400-8.
- [4] M. V. Khenkin *et al.*, “Consensus statement for stability assessment and reporting for perovskite photovoltaics based on ISOS procedures,” *Nat. Energy*, vol. 5, no. 1, pp. 35–49, Jan. 2020, doi: 10.1038/s41560-019-0529-5.
- [5] M. Regnat, C.-K. Moon, S. Jenatsch, B. Ruhstaller, and K. P. Pernstich, “Pinpointing the origin of the increased driving voltage during prolonged operation in a phosphorescent OLED based on an exciplex host,” *Org. Electron.*, vol. 108, no. June, p. 106570, Sep. 2022, doi: 10.1016/j.orgel.2022.106570.
- [6] F. Ebadi *et al.*, “When photoluminescence, electroluminescence, and open-circuit voltage diverge – light soaking and halide segregation in perovskite solar cells,” *J. Mater. Chem. A*, pp. 13967–13978, 2021, doi: 10.1039/d1ta02878b.
- [7] C.-T. Lin *et al.*, “Evidence for surface defect passivation as the origin of the remarkable photostability of unencapsulated perovskite solar cells employing aminovaleric acid as a processing additive,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 7, no. 7, pp. 3006–3011, 2019, doi: 10.1039/C8TA11985F.
- [8] E. Knapp, R. Häusermann, H. U. Schwarzenbach, and B. Ruhstaller, “Numerical simulation of charge transport in disordered organic semiconductor devices,” *J. Appl. Phys.*, vol. 108, no. 5, p. 054504, 2010, doi: 10.1063/1.3475505.
- [9] E. Knapp and B. Ruhstaller, “The role of shallow traps in dynamic characterization of organic semiconductor devices,” *J. Appl. Phys.*, vol. 112, no. 2, p. 024519, 2012, doi: 10.1063/1.4739303.
- [10] S. van Reenen, R. A. J. Janssen, and M. Kemerink, “Dynamic Processes in Sandwich Polymer Light-Emitting Electrochemical Cells,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 22, no. 21, pp. 4547–4556, Nov. 2012, doi: 10.1002/adfm.201200880.
- [11] T. Heiser and E. R. Weber, “Transient ion-drift-induced capacitance signals in semiconductors,” *Phys. Rev. B*, vol. 58, no. 7, pp. 3893–3903, Aug. 1998, doi: 10.1103/PhysRevB.58.3893.
- [12] T. Heiser and A. Mesli, “Determination of the copper diffusion coefficient in silicon from transient ion-drift,” *Appl. Phys. A Solids Surfaces*, vol. 57, no. 4, pp. 325–328, Oct. 1993, doi: 10.1007/BF00332285.
- [13] M. H. Futscher *et al.*, “Quantification of ion migration in CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells by transient capacitance measurements,” *Mater. Horizons*, vol. 6, no. 7, pp. 1497–1503, 2019, doi: 10.1039/c9mh00445a.
- [14] M. Fischer, D. Kiermasch, L. Gil-Escrig, H. J. Bolink, V. Dyakonov, and K. Tvingstedt, “Assigning ionic properties in perovskite solar cells; a unifying transient simulation/experimental study,” *Sustain. Energy Fuels*, vol. 5, no. 14, pp. 3578–3587, 2021, doi: 10.1039/D1SE00369K.



- [15] S. Lammar *et al.*, "Impact of non-stoichiometry on ion migration and photovoltaic performance of formamidinium-based perovskite solar cells," *J. Mater. Chem. A*, 2022, doi: 10.1039/D2TA04840J.
- [16] J. Mohanraj *et al.*, "NiO, surface passivation and Perovskite solar cells: a comprehensive investigation on perovskite stability and device performance," *Manuscr. Prep.*.
- [17] A.-F. Castro-Méndez *et al.*, "Formation of a Secondary Phase in Thermally Evaporated MAPbI₃ and Its Effects on Solar Cell Performance," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, May 2022, doi: 10.1021/acscami.2c02036.
- [18] A.-F. Castro-Méndez *et al.*, "Vapor Phase Infiltration Improves Thermal Stability of Organic Layers in Perovskite Solar Cells," *ACS Energy Lett.*, vol. 8, no. 1, pp. 844–852, Jan. 2023, doi: 10.1021/acscenergylett.2c02272.
- [19] C. A. R. Perini *et al.*, "Interface Reconstruction from Ruddlesden–Popper Structures Impacts Stability in Lead Halide Perovskite Solar Cells," *Adv. Mater.*, vol. 34, no. 51, p. 2204726, Dec. 2022, doi: 10.1002/adma.202204726.
- [20] H. Yuce, D. LaFollette, M. M. Demir, C. A. R. Perini, and J.-P. Correa-Baena, "Effects of Alkaline Earth Metal Additives on Methylammonium-free Lead Halide Perovskites Thin Films and Solar Cells," *Sol. RRL*, May 2022, doi: 10.1002/solr.202100999.
- [21] M. Degani, "Design and Characterization of Hybrid Perovskite for New Generation Solar Cells," UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PAVIA, 2022.