

Nico Leupold

**Aerosolbasierte Kaltabscheidung  
von Halogenidperowskiten:  
vom Pulver zur Solarzelle**

# **Aerosolbasierte Kaltabscheidung von Halogenidperowskiten: vom Pulver zur Solarzelle**

**Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften**

**der Universität Bayreuth**

**zur Erlangung der Würde eines**

**Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)**

**genehmigte Dissertation**

**von**

**Nico Leupold, M.Sc.**

**aus**

**Münchberg**

**Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Ralf Moos**

**Zweitgutachter: Prof. Dr. Anna Köhler**

**Tag der mündlichen Prüfung: 07.02.2024**

**Lehrstuhl für Funktionsmaterialien**

**Universität Bayreuth**

**2024**



Bayreuther Beiträge zu Materialien und Prozessen

Band 22

**Nico Leupold**

**Aerosolbasierte Kaltabscheidung von  
Halogenidperowskiten: vom Pulver zur Solarzelle**

Shaker Verlag  
Düren 2024

**Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek**

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Zugl.: Bayreuth, Univ., Diss., 2024

Copyright Shaker Verlag 2024

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-9480-0

ISSN 1866-5047

Shaker Verlag GmbH • Am Langen Graben 15a • 52353 Düren

Telefon: 02421 / 99 0 11 - 0 • Telefax: 02421 / 99 0 11 - 9

Internet: [www.shaker.de](http://www.shaker.de) • E-Mail: [info@shaker.de](mailto:info@shaker.de)

## Vorwort der Herausgeber

In den letzten zehn Jahren haben sich Halogenidperowskite als Lichtabsorber in Solarzellen bemerkenswert entwickelt. Ein typischer Vertreter dieser Materialklasse ist Methylammonium-Bleiiodid ( $\text{MAPbI}_3$ ). Wirkungsgrade von bis zu 26 % und eine Stabilität von mehreren tausend Stunden lassen für Perowskit-Solarzellen eine Kommerzialisierung möglich erscheinen. Für hohe Wirkungsgrade sind jedoch hochwertige Schichten erforderlich. Derzeit werden die meisten Halogenidperowskit-Schichten entweder durch lösungsmittelbasierte Verfahren oder durch Aufdampfen hergestellt. In beiden Verfahren sind aber die Perowskit-Synthese und die Filmbildung inhärent miteinander gekoppelt, wodurch die Morphologie und die optoelektronische Funktionalität von Perowskit-Filmen empfindlich gegenüber den genauen Verarbeitungsbedingungen wird. Ein weiterer Nachteil der lösungsmittelbasierten Verfahren ist der Bedarf an häufig toxischen Lösungsmitteln.

In den letzten Jahren hat das Verfahren der Pulveraerosoldepositions-methode (PAD) große Aufmerksamkeit erlangt. Es erlaubt, dichte keramische Schichten auf fast beliebige Substratmaterialien aufzubringen. Die Abscheidung erfolgt direkt aus dem Pulver. Es handelt sich dabei um ein kaltes Verfahren, bei dem weder Trägergas noch Pulver oder Substrat beheizt werden müssen. Die funktionellen Materialeigenschaften der erzeugten Schicht sind dabei prinzipiell ähnlich dem Ausgangsmaterial.

Übergeordnetes Ziel der Arbeit war es zu untersuchen, ob mit Hilfe der PAD Halogenidperowskit-Schichten dargestellt werden können, aus denen Solarzellen gebaut werden können. Hierzu wurde eine neuartige mechanochemische Raumtemperatur-Pulversynthese für Halogenidperowskite erarbeitet und die PAD zur Abscheidung lediglich  $\mu\text{m}$ -dicker Schichten aus Halogenidperowskiten weiterentwickelt. Die damit hergestellten Schichten wurden in einem extra dafür entwickelten Aufbau vermessen, so dass ein defektchemisches Modell für den Halogenidperowskiten  $\text{MAPbI}_3$ , der oft als Modellsubstanz angesehen wird, aufgestellt werden konnte. Aus diesen Schichten wurden auch erstmals Solarzellen mit Hilfe der Pulveraerosoldepositions-methode erzeugt.

Bayreuth im Februar 2024

Prof. Dr.-Ing. Ralf Moos, Prof. Dr.-Ing. Gerhard Fischerauer



## Zusammenfassung

Solarzellen auf der Basis von Halogenidperowskiten sind womöglich die derzeit vielversprechendste Alternative zu Siliziumsolarzellen. Bisher etablierte Methoden zur Herstellung der Perowskitschichten eignen sich zwar hervorragend für den Einsatz im Labor, sind aber nur schwer großtechnisch umsetzbar. Zudem ist die Materialsynthese mit der Schichtbildung gekoppelt, was die Kontrolle erschwert und eine getrennte Optimierung unmöglich macht. Die aerosolbasierte Kaltabscheidung hingegen ermöglicht die lösungsmittelfreie Herstellung dichter keramischer Schichten direkt aus Pulver bei Raumtemperatur und ist für die industrielle Umsetzung geeignet. Das übergeordnete Ziel der vorliegenden Arbeit war es daher herauszufinden, wie mit Hilfe der aerosolbasierten Kaltabscheidung Halogenidperowskit-Schichten hergestellt werden können, die für den Einsatz in Solarzellen geeignet sind.

Zur Synthese der benötigten Halogenidperowskitpulver wurde ein mechanochemischer Ansatz mit einer Planetenkugelmühle gewählt. Die so synthetisierten Perowskit-Pulver wiesen sowohl die typischen elektrischen und optischen Eigenschaften als auch die gewünschte Partikelgröße auf, allerdings waren sie in hohem Maße agglomeriert. In inerter Atmosphäre waren die Pulver langzeitstabil und an Luft ausreichend thermisch beständig. Die Vielseitigkeit der mechanochemischen Synthese zeigte sich anhand einer Reihe weiterer Untersuchungen. So konnte unvollständig synthetisiertes Perowskitpulver oder degradiertes Pulver wieder regeneriert, die Partikelgröße durch Variation der Mahldauer variiert und Pulver passiviert werden. Die Partikelgröße der Edukte erwies sich als wichtiger Parameter für die Reproduzierbarkeit der mechanochemischen Synthese, wobei die Versuche zugleich das Verständnis über den Synthesemechanismus erweiterten.

Für die aerosolbasierte Kaltabscheidung der mechanochemisch synthetisierten Pulver wurden aufgrund der negativen Auswirkungen der Agglomerate im Pulver Versuche zur Modifikation der Aerosolherzeugung durchgeführt. Durch die Reduktion der Aerosolkonzentration, den Einsatz einer Venturidüse und der Verwendung eines Trägheitsabscheiders konnten so dichte, kompakte Schichten mit einer Schichtdicke im Bereich von 1  $\mu\text{m}$  hergestellt werden, wie sie für den Einsatz in Solarzellen notwendig sind. Bezüglich der optischen Eigenschaften, der Haftfestigkeit und der Phasenreinheit erwiesen sich die Schichten als geeignet für optoelektronische Bauteile.

Ein ausführlicher Abschnitt der vorliegenden Arbeit behandelt die zuverlässige und reproduzierbare Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit von kaltabgeschiedenen MAPbI<sub>3</sub>-Schichten. Unmittelbar nach dem Einbau der Proben in eine trockene Atmosphäre zeigte sich eine starke zeitliche Drift der gemessenen Impedanzspektren, die auf eingelagerten Sauerstoff und/oder Wasser zurückzuführen war, die langsam aus den Schichten diffundierten. Vor der Vermessung der Proben mussten die eingelagerten Stoffe daher bei erhöhten Temperaturen entfernt werden, wobei zugleich Kornwachstum und eine Orientierung der Schichten erfolgten. Somit konnte die elektrische Leitfähigkeit einer kaltabgeschiedenen MAPbI<sub>3</sub>-Schicht als Funktion der Temperatur bestimmt werden. Die daraus ermittelte Aktivierungsenergie deutete stark auf einen überwiegenden ionischen Anteil an der elektrischen Leitfähigkeit hin.

Die Erkenntnisse aus der Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit bildeten die Basis für defektchemische Untersuchungen an kaltabgeschiedenen MAPbI<sub>3</sub>-Schichten. Hierfür wurde zunächst ein Aufbau entwickelt, mit dem der Iodpartialdruck über einen weiten Bereich eingestellt und zeitgleich die elektrische Leitfähigkeit der kaltabgeschiedenen MAPbI<sub>3</sub>-Schicht bestimmt werden konnte. Die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit vom Iodpartialdruck konnte mit Hilfe eines ersten defektchemischen Modells erklärt werden, wonach Iodleerstellen einen wichtigen Anteil an der ionischen Leitfähigkeit hatten. Mit dem entwickelten Versuchsaufbau und den ersten gezeigten Versuchen wurde somit der Grundstein für tieferegehende defektchemische Untersuchungen gelegt.

Zuletzt wurde der Einsatz der kaltabgeschiedenen MAPbI<sub>3</sub>-Schichten als Absorbermaterial in Solarzellen demonstriert. Anhand von Stromdichte-Spannungs-Kennlinien wurde die Leistungsfähigkeit der Solarzellen beurteilt. Bei der Rückwärtsmessung ergab sich ein mittlerer Wirkungsgrad von  $(3,5 \pm 1,8) \%$  mit einem maximalen Wirkungsgrad von 6,6 %, wobei vergleichbare Solarzellen in der Literatur einen Wirkungsgrad im Bereich von 15 % zeigen. Bei der Vorwärtsmessung zeigte sich eine starke Hysterese, so dass der Wirkungsgrad deutlich geringer ausfiel. Es wurden mehrere mögliche Ursachen für den geringen Wirkungsgrad der Solarzellen mit kaltabgeschiedener MAPbI<sub>3</sub>-Schicht diskutiert. Mögliche Ursachen sind die Oberflächenrauheit, noch nicht optimale Schichtdicken sowie eine Veränderung der Eigenschaften der Elektronentransportschicht durch den Aufprall der Partikel. Die starke Hysterese zwischen Rückwärts- und Vorwärtsmessung war ein klares Zeichen für Ionenmigration in den Schichten.

Insgesamt beinhaltet diese Arbeit damit Beiträge sowohl zum technischen Fortschritt als auch zum besseren Verständnis nicht nur der aerosolbasierten Kaltabscheidung, sondern auch der mechanochemischen Synthese und der Defektchemie der Halogenidperowskite. Als besonders hervorzuhebendes Ergebnis entstanden die ersten Perowskitsolarzellen mit kaltabgeschiedener Absorberschicht.

## Summary

Halide perovskite solar cells are the most promising alternative to silicon solar cells. Established methods for the production of the required perovskite films are well suited for the laboratory, but are difficult to scale up. Furthermore, the material synthesis and the film formation are inevitably coupled, which makes process control difficult and separate optimization of the two processes impossible. The powder aerosol deposition method, however, allows to deposit dense ceramic films directly from a powder at room temperature without the use of solvents and is suitable for industrial production. Therefore, the main objective of this thesis was to investigate how halide perovskite films suitable for solar cells can be produced using the powder aerosol deposition method.

A mechanochemical approach using a planetary ball mill was chosen to synthesize the halide perovskite powders. The synthesized halide perovskite powders had both the typical electrical and optical properties and the desired particle size, but they were highly agglomerated. In an inert atmosphere, the powders were long-term stable and sufficiently thermally stable in air. Further investigations revealed the high versatility of the mechanochemical synthesis. Hence, it was possible to regenerate incompletely synthesized or degraded perovskite powders, to vary the particle size by changing the grinding time, and to passivate the powders. The particle size of the educts proved to be an important parameter for the reproducibility of the mechanochemical synthesis, whereby the experiments also expanded the understanding of the synthesis mechanism.

Regarding the powder aerosol deposition of the mechanochemically synthesized powders, experiments were carried out to modify the aerosol generation. This was necessary due to the agglomerate formation in the powder. As a result, compact films with a thickness in the range of 1  $\mu\text{m}$ , as required for solar cells, could be deposited by reducing the aerosol concentration, by using an ejector and by employing an inertial separator. The films were found to be suitable for optoelectronic devices in terms of optical properties, adhesion strength, and phase purity.

A detailed section of the present work deals with the reliable and reproducible determination of the electrical conductivity of  $\text{MAPbI}_3$  films prepared by the powder aerosol deposition method. Immediately after mounting the samples in a dry atmosphere, a strong temporal drift of the measured impedance spectra was observed, which was

attributed to intercalated oxygen and/or water slowly diffusing out of the MAPbI<sub>3</sub> films. Therefore, prior to measuring the samples, the intercalated species had to be removed at elevated temperatures. At the same time, also grain growth and orientation of the films occurred. Finally, the electrical conductivity of a MAPbI<sub>3</sub> film was precisely determined as a function of temperature. The resulting activation energy strongly indicated a predominant ionic contribution to the electrical conductivity.

The insights gained from the determination of the electrical conductivity were the basis for defect chemical investigations on the MAPbI<sub>3</sub> films prepared by powder aerosol deposition method. For this purpose, a setup was developed to adjust the iodine partial pressure over a wide range while simultaneously determining the electrical conductivity of the MAPbI<sub>3</sub> film. The dependence of the electrical conductivity on the iodine partial pressure could be explained by a first defect chemical model where iodine vacancies contribute largely to the ionic conductivity. Thus, the development of the experimental setup and the first experiments laid the foundation for more in-depth defect chemical studies.

Finally, the application of the MAPbI<sub>3</sub> films produced via powder aerosol deposition method as an absorber layer in solar cells was demonstrated. The performance of the solar cells was evaluated based on current density-voltage characteristics. The backward measurement showed an average efficiency of  $(3.5 \pm 1.8) \%$  with a maximum efficiency of 6.6 %, while comparable solar cells in the literature show an efficiency in the range of 15 %. The forward measurement showed strong hysteresis, resulting in a significantly lower efficiency. Several possible causes for the low efficiency of solar cells with MAPbI<sub>3</sub> films produced by powder aerosol deposition method have been discussed. Possible causes include the surface roughness, the yet not optimal film thicknesses, and a change in the properties of the electron transport layer due to particle impact. The strong hysteresis between backward and forward measurements was a clear sign of ion migration in the films.

Overall, this work contributes to both technical progress and a better understanding not only of the powder aerosol deposition method, but also of the mechanochemical synthesis and defect chemistry of halide perovskites. As a particularly noteworthy result, the first perovskite solar cells with an absorber layer prepared by the powder aerosol deposition method have been obtained.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Zusammenfassung</b>	<b>i</b>
<b>Summary</b>	<b>iii</b>
<b>Inhaltsverzeichnis</b>	<b>v</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1 Halogenidperowskite als Halbleitermaterial	5
2.1.1 Zusammensetzung, Kristall- und Bandstruktur	5
2.1.2 Eigenschaften und Anwendungsbereiche	7
2.1.3 Perowskitsolarzellen	8
2.1.4 Halogenidperowskit-Schichten für den Einsatz in Solarzellen	11
2.1.5 Synthese von Halogenidperowskitpulvern	14
2.2 Aerosolbasierte Kaltabscheidung	17
2.2.1 Anlagenaufbau	18
2.2.2 Abscheidemechanismus	19
2.2.3 Aerosolbasierte Kaltabscheidung von Halogenidperowskiten	20
<b>3 Zielsetzung und Aufbau der Arbeit</b>	<b>23</b>
<b>4 Charakterisierungsmethoden für Pulver und Beschichtungen</b>	<b>25</b>
4.1 Profilometrie und 3D-Laser-Scanning-Mikroskopie	25
4.2 Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenspektroskopie	26
4.3 Röntgendiffraktometrie	26
4.4 Kernspinresonanzspektroskopie und Kernquadrupolresonanz-Spektroskopie	27
4.5 Absorption	28
4.6 Photolumineszenz	29
4.7 Impedanzspektroskopie	32
<b>5 Mechanochemische Synthese von Halogenidperowskitpulvern</b>	<b>35</b>
5.1 Mechanochemische Synthese	35
5.2 Eigenschaften von mechanochemisch synthetisiertem Perowskitpulver	36
5.2.1 Mikrostruktur, elektrische und optische Eigenschaften	37
5.2.2 Stabilität von MAPbI <sub>3</sub> -Pulver	41

5.3 Vielseitigkeit der mechanochemischen Synthese von Halogenidperowskiten	43
5.3.1 Beeinflussung der Pulvermorphologie durch Variation der Mahldauer	43
5.3.2 Regeneration von nichtphasenreinem Pulver	44
5.3.3 Passivierung von Halogenidperowskitpulvern	46
5.4 Einfluss der Eduktpartikelgröße auf die Pulvereigenschaften	49
<b>6 Aerosolbasierte Kaltabscheidung von mechanochemisch synthetisiertem MAPbI<sub>3</sub></b>	<b>59</b>
6.1 Anlage zur aerosolbasierten Kaltabscheidung und Abscheideparameter	60
6.2 Apparative Anpassungen der Aerosolherzeugung	63
6.3 Charakterisierung von kaltabgeschiedenen MAPbI <sub>3</sub> -Schichten	69
6.4 Entwicklung einer Strategie zur verlässlichen Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit kaltabgeschiedener MAPbI <sub>3</sub> -Schichten	72
6.4.1 Probenpräparation und Versuchsaufbau	73
6.4.2 Drift der Impedanzspektren	76
6.4.3 Auswirkung der Wärmebehandlung auf die Morphologie	82
6.4.4 Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit	86
<b>7 Defektchemische Untersuchungen an PAD-Schichten</b>	<b>91</b>
7.1 Aufbau zum Einstellen eines definierten Iodpartialdrucks	92
7.2 Validierung des Iodpartialdruckaufbaus	95
7.3 Einfluss des Iodpartialdrucks auf die elektrische Leitfähigkeit	97
7.4 Defektchemische Modellbildung	98
<b>8 Perowskitsolarzellen mit kaltabgeschiedener Absorberschicht</b>	<b>107</b>
8.1 Aufbau und Herstellung der Solarzellen	107
8.2 Kennwerte der Solarzellen	110
8.3 Verbesserungspotentiale	113
<b>9 Fazit und Ausblick</b>	<b>117</b>
<b>Anhang</b>	<b>123</b>
A Einwaagen und Mahlparameter für die mechanochemische Synthese	123
B Zusätzliche Abbildungen	125
C MAI-Synthese	129
<b>Abkürzungen und Symbole</b>	<b>131</b>
<b>Urheberrechtshinweise</b>	<b>135</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>137</b>
<b>Verzeichnis eigener Publikationen</b>	<b>161</b>
<b>Danksagung</b>	<b>167</b>

## 1 Einleitung

Große Teile der Energieerzeugung in Deutschland, der Europäischen Union und der übrigen Welt basieren derzeit auf der Verbrennung von fossilen Energieträgern, wodurch große Mengen CO<sub>2</sub> freigesetzt werden [1–3]. CO<sub>2</sub> ist durch seinen Beitrag zum natürlichen Treibhauseffekt ein wesentlicher Treiber der Erderwärmung und damit des anthropogenen Klimawandels [4]. Ziel der Energiewende ist daher der Umstieg auf eine regenerative, CO<sub>2</sub>-neutrale Energieerzeugung. Dieses Ziel kann jedoch nur durch den Einsatz einer Vielzahl von Maßnahmen und Technologien erreicht werden. Neben der Stromerzeugung aus Windenergie ist die Stromerzeugung mittels Photovoltaik ein wichtiger Baustein der Energiewende [5]. So soll allein in Deutschland die installierte Leistung der Photovoltaikanlagen je nach Szenario von 66,5 GW im Jahr 2022 auf etwa 400 GW im Jahr 2040 ansteigen, was zukünftig eine jährliche Neuinstallation von bis zu 22 GW erfordert [6].

Herzstück der Photovoltaikanlagen sind die Solarzellen, die das einfallende Sonnenlicht absorbieren und in elektrischen Strom umwandeln. Mit einem Marktanteil von über 90 % sind Siliziumsolarzellen die derzeitige Standardtechnologie. Dieser Umstand ergibt sich aus den hohen erreichbaren Wirkungsgraden bei der Umwandlung der Sonnenenergie in Strom von bis zu 23,2 % in realen Modulen, der hohen Verfügbarkeit von Silizium und der langjährigen Erfahrung bei der Produktion von Siliziumzellen [6,7]. So konnte beispielsweise der Modulpreis durch verbesserte Produktionstechnologien und die Fertigung großer Stückzahlen inflationsbereinigt von 10 €/W im Jahr 1990 auf 0,2 €/W im Jahr 2020 gesenkt werden [7].

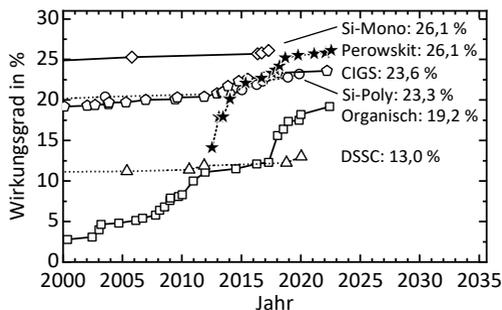
Vom verbliebenen Modulpreis stellt die energieintensive Herstellung der Silizium-Wafer für die Solarzellen einen wesentlichen Kostenpunkt dar. So muss das Silizium in aufwendigen Verfahren und bei hohen Temperaturen aufgereinigt und aus der Schmelze bei Temperaturen über 1410 °C zu Einkristallen oder Blöcken verarbeitet werden, da ansonsten durch Defekte im Material hohe Verluste im Wirkungsgrad auftreten. Anschließend müssen die Einkristalle oder Blöcke zu Wafern gesägt werden, wobei ein großer Teil des Materials als Verschnitt verloren geht [7,8].

Aus diesen Gründen wird an zahlreichen Alternativen zu den Siliziumsolarzellen geforscht. Das US-amerikanische National Renewable Energy Laboratory (NREL) fasst die vielversprechendsten Solarzellentechnologien anhand ihres zertifizierten, maximal im

Labor erzielten Wirkungsgrades zusammen [9]. Abbildung 1-1 zeigt einen Ausschnitt der Daten, der die aktuellen Rekordwirkungsgrade von Siliziumsolarzellen mit etablierten und vielversprechenden Technologien vergleicht.

Besonders hervorzuheben sind in der Abbildung die Perovskitsolarzellen, deren Wirkungsgrad in nur sieben Jahren von 14,1 % auf aktuell 26,1 % gesteigert werden konnte. Damit liegen sie über dem Wirkungsgrad von polykristallinen Siliziumsolarzellen (23,3 %) und gleichauf mit dem Wirkungsgrad von 26,1 % von monokristallinen Siliziumsolarzellen. Der schnelle Anstieg und der erreichte Wirkungsgrad zeigen damit das immense Potential der Perovskitsolarzellen.

Ermöglicht werden diese schnellen Steigerungen und hohen Wirkungsgrade durch eine Reihe besonderer Eigenschaften der Halogenidperovskite. So tolerieren die in den Solarzellen verwendeten Perovskite Defekte, ohne dass diese den Wirkungsgrad stark reduzieren. Die Defekttoleranz hat den Vorteil, dass einerseits keine hochreinen Materialien verwendet werden müssen und dass andererseits einfache Verfahren zur Herstellung der Perovskitsolarzellen bei annähernd Raumtemperatur genutzt werden können [10]. Aufgrund des hohen Absorptionskoeffizienten reicht eine Schichtdicke von etwa 400 nm zur Absorption des Sonnenlichts aus, was Material spart und die Verwendung flexibler Substrate erlaubt [11,12].



**Abbildung 1-1:** Zeitlicher Verlauf der im Labor erzielten maximalen Wirkungsgrade für verschiedene Solarzellentechnologien. Die Daten wurden Ref. [9] entnommen. Si-Mono: einkristalline Siliziumsolarzelle; Si-Poly: polykristalline Siliziumsolarzelle; CIGS: Kupfer-Indium-Gallium-Diselenid; DSSC: Farbstoffsolarzelle.

Den Vorteilen stehen jedoch einige Herausforderungen gegenüber. Eine davon ist der Bleigehalt der Perovskite, da Blei toxisch wirkt [13]. Außerdem können Perovskitsolarzellen ihren hohen Wirkungsgrad häufig nur über einen begrenzten Zeitraum halten, während Siliziumsolarzellen über 25 Jahre und länger funktionieren [14]. Schließlich besteht noch erheblicher Forschungsbedarf hinsichtlich der Skalierung von Herstellungsmethoden, die zwar im Labormaßstab erfolgreich eingesetzt werden, sich aber nur schwer

oder überhaupt nicht auf industrielle Maßstäbe übertragen lassen [15]. Viele dieser Verfahren arbeiten zudem mit toxischen Lösungsmitteln und die Schichtbildung erfolgt gleichzeitig und gekoppelt mit der Synthese des eigentlichen Perowskitmaterials, was die Kontrolle erschwert und eine getrennte Optimierung unmöglich macht [15,16].

An diesem Punkt setzt die vorliegende Arbeit an. Materialsynthese und Schichtbildung werden entkoppelt, indem zunächst ein Perowskitpulver mit einem mechanochemischen Verfahren synthetisiert und untersucht wird. Das Pulver wird anschließend durch die aerosolbasierte Kaltabscheidung, einem lösungsmittelfreien und skalierbaren Verfahren, das auch als (Pulver-)Aerosol-Depositionsmethode (PAD) bezeichnet wird, zu einer Schicht weiterverarbeitet. Diese kann anschließend in Solarzellen verwendet werden. Hierbei ergeben sich interessante wissenschaftliche Fragestellungen zur mechanochemischen Synthese der Perowskite, der Schichterzeugung mittels aerosolbasierter Kaltabscheidung und der Verwendung der Schichten in Solarzellen, auf die in Kapitel 3 näher eingegangen wird.



## 2 Grundlagen

In diesem Kapitel wird zunächst auf grundlegende Eigenschaften der Halogenidperowskite, auf deren Synthesemethoden und auf Anwendungen eingegangen, um eine Basis für das Verständnis der später gezeigten Ergebnisse zu legen. Zudem wird der typische Anlagenbau und der Abscheidemechanismus der aerosolbasierten Kaltabscheidung, sowie der Stand der Technik zur aerosolbasierten Kaltabscheidung von Halogenidperowskiten näher erläutert.

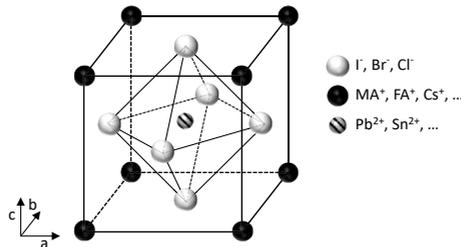
### 2.1 Halogenidperowskite als Halbleitermaterial

Seit Veröffentlichung des ersten Artikels zum Einsatz von Halogenidperowskiten als Photoabsorber in Farbstoffsolarzellen im Jahr 2009 [17] ist die Forschungsaktivität im Bereich der Halogenidperowskite immens gestiegen. So finden sich allein bei Eingabe der Stichwörter „halide perovskite“ bereits über 20.000 Veröffentlichungen zu Halogenidperowskiten in der Datenbank „*Web of Science Core Collection*“, davon 3800 aus dem Jahr 2021 [18], was einerseits die Relevanz der Forschung in diesem Bereich betont, aber auch die Notwendigkeit der weiteren Erforschung der Halogenidperowskite zeigt.

#### 2.1.1 Zusammensetzung, Kristall- und Bandstruktur

Halogenidperowskite besitzen allgemein die Zusammensetzung  $ABX_3$ , wobei A typischerweise ein einwertiges organisches Kation, wie Methylammonium ( $CH_3NH_3^+$ ,  $MA^+$ ) oder Formamidinium ( $HC(NH_2)_2^+$ ,  $FA^+$ ), oder ein anorganisches Kation wie  $Cs^+$  darstellt. Falls organische Kationen die A-Position einnehmen, werden diese Perowskite auch als hybride (organisch-anorganische) Halogenidperowskite bezeichnet. B ist ein zweiwertiges Metallkation, wie  $Pb^{2+}$  oder  $Sn^{2+}$ . X beschreibt ein einwertiges Halogenid-Anion, wie  $I^-$ ,  $Br^-$ , oder  $Cl^-$ . Auf allen Positionen können dabei Mischungen der Bestandteile verwendet werden, was eine Vielzahl an Möglichkeiten bietet, die Eigenschaften der Halogenidperowskite zu beeinflussen [19–21]. Dennoch dient aufgrund der einfachen Zusammensetzung Methylammonium-Bleiiodid ( $MAPbI_3$ ) häufig als Modell-Halogenidperowskit. Daher wird in dieser Arbeit der Fokus auf  $MAPbI_3$  liegen.

Die Anordnung der Elemente in der perowskitischen Kristallstruktur ist in Abbildung 2-1 dargestellt. Auf den Ecken der Elementarzelle befinden sich die einwertigen Kationen, während im Zentrum der Zelle das zweiwertige Metallkation sitzt. Die Halogenidionen sind an den Seiten der Elementarzelle und bilden so mit dem Metallkation in der Mitte ( $BX_6$ )-Oktaeder aus [22]. In einer anderen Betrachtung kann die Struktur daher als Gerüst aus ( $BX_6$ )-Oktaedern beschrieben werden, die über ihre Ecken verbunden sind, wobei sich in den Zwischenräumen zwischen den Oktaedern, umgeben von jeweils zwölf Halogenidionen, die einwertigen Kationen befinden [23,24].



**Abbildung 2-1:** Perowskitische Kristallstruktur mit den bei Halogenidperowskiten typischerweise verwendeten Ionen (modifiziert nach [22]).

Das ideale Perowskitgitter ist kubisch [23]. Aufgrund der Größenverhältnisse der beteiligten Ionen kann es zu Verzerrungen des Gitters kommen, so dass das Gitter von der idealen kubischen Struktur abweicht [25]. Beispielsweise befindet sich  $MAPbI_3$  bei erhöhter Temperatur  $T$  in der kubischen  $Pm\bar{3}m$ -Raumgruppe ( $\alpha$ -Phase) [26,27]. Unterhalb von ca. 330 K (57 °C) kommt es durch Drehung der ( $PbI_6$ )-Oktaeder zu einer Phasenumwandlung in die tetragonale Phase mit der Raumgruppe  $I_4/mcm$  ( $\beta$ -Phase) [26,28]. Bei sehr niedrigen Temperaturen ( $T < 165$  K) kippen die Oktaeder und  $MAPbI_3$  nimmt in der  $\gamma$ -Phase ein orthorhombisches Gitter der Raumgruppe  $Pnma$  an [29,30].

Die Bandstruktur und damit die optischen Eigenschaften der Halogenidperowskite werden maßgeblich von den ( $BX_6$ )-Oktaedern bestimmt [31,32]. So wird bei  $MAPbI_3$  das Maximum des Valenzbandes aus antibindenden Zuständen, die aus der Hybridisierung der 5p-Orbitale des Iods mit den 6s-Orbitalen des Bleis entstehen, gebildet [31,33,34]. Das Minimum des Leitungsbandes hingegen wird hauptsächlich aus den leeren 6p-Orbitalen des Bleis gebildet [33,34]. Das Minimum des Leitungsbandes und das Maximum des Valenzbandes liegen im Bandstrukturdiagramm direkt übereinander, so dass beim Übergang eines Elektrons vom Valenz- ins Leitungsband keine Impulsänderung notwendig ist. Es handelt sich somit um direkte Halbleiter [33,35].

Wird nun ein Teil des Iodids durch Bromid oder Chlorid ersetzt, hat dies dementsprechend einen großen Einfluss auf den Bandabstand  $E_g$  des Halogenidperowskiten. So liegt  $E_g$  von

MAPbI<sub>3</sub> bei etwa 1,6 eV und nimmt mit dem Bromanteil  $\gamma$  in der Reihe MAPbBr <sub>$\gamma$</sub> I<sub>3- $\gamma$</sub>  kontinuierlich auf 2,3 eV für MAPbBr<sub>3</sub> zu [36,37]. Da die Orbitale des Methylammonium nicht an der elektronischen Struktur in der Nähe der Bandkanten beteiligt sind, führt eine Substitution des A<sup>+</sup>-Kations nur zu geringen Änderungen des Bandabstands durch Verzerrungen am Pb-I-Netzwerk [32,34]. Beispielsweise besitzt FAPbI<sub>3</sub> einen Bandabstand von ca. 1,5 eV [38,39].

### 2.1.2 Eigenschaften und Anwendungsbereiche

Der Einsatz von Halogenidperowskiten wird derzeit für viele zukunftssträngige Anwendungen erforscht (Abbildung 2-2). Ein besonderes Augenmerk liegt hierbei auf dem Einsatz als Halbleiter in Solarzellen. Wie in der Einleitung bereits angedeutet, können insbesondere hybride Perowskite im Gegensatz zu Silizium mit einfachen Verarbeitungsmethoden und aus vergleichsweise unreinen Ausgangsstoffen hergestellt werden. Da zur Schichtherstellung eine einfache und günstige Ausstattung ausreicht, ist eine intensive Forschung in vielen verschiedenen Arbeitsgruppen möglich (siehe Abschnitt 2.1.4 für Details zur Schichtherstellung). Dies wird einerseits durch eine gewisse Defekttoleranz ermöglicht, d.h. Defekte beschleunigen die Rekombination der Ladungsträger nicht sonderlich stark, und andererseits erlaubt die hohe Ionendiffusivität, dass bereits bei Raumtemperatur Defekte ausgeheilt werden [10].

Hinzu kommen die hervorragenden optoelektronischen Eigenschaften, wie die geringe Exzitonen-Bindungsenergie [40], der hohe Absorptionskoeffizient [41], die große Diffusionslänge der Ladungsträger [42] und eine relativ hohe Beweglichkeit der Ladungsträger von bis zu 160 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> bei Raumtemperatur [43]. Zusammen sind dies die Gründe für die schnelle Steigerung des Wirkungsgrads von 3,8 % im Jahr 2009 auf aktuell 25,7 % [9,17].

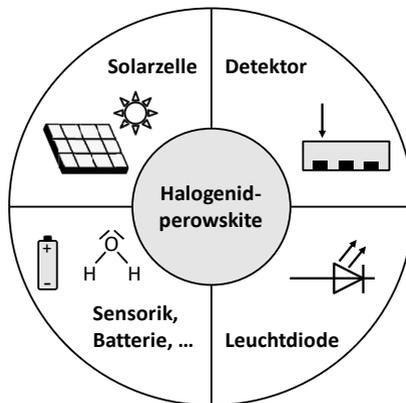


Abbildung 2-2: Mögliche Anwendungsbereiche für Halogenidperowskite.

Aus den gleichen Gründen wird der Einsatz der Halogenidperowskite in Detektoren für Licht, Röntgen- und Gammastrahlung untersucht. Bei Photodetektoren bietet die geringe notwendige Schichtdicke den zusätzlichen Vorteil der kurzen Ansprechzeiten, während bei Detektoren für Röntgen- und Gammastrahlung die schweren Elemente Blei und Iod für eine hohe Absorption der hochenergetischen Strahlung sorgen [44,45].

Eine weitere Anwendung, für die der Einsatz von Halogenidperowskiten intensiv erforscht wird, ist der Einsatz in Leuchtdioden. Hier kann die emittierte Lichtfarbe leicht durch Wahl der Halogenide oder durch den Einsatz von Quantenpunkten eingestellt werden [46–48]. Eine geringe Linienweite des emittierten Lichts führt zu einer hohen Farbreinheit [48] und ein hoher Wirkungsgrad der Umwandlung des Stroms in Licht ermöglicht einen stromsparenden Betrieb [49].

Zuletzt konnte die Anwendung von Halogenidperowskiten in ersten Versuchen auch in weiteren Bereichen gezeigt werden. So wurde die Möglichkeit gezeigt, Halogenidperowskite als Sensorschicht für Sauerstoff [50], Feuchtigkeit [51,52] oder NO<sub>2</sub> [53] zu verwenden. Zudem können Halogenidperowskite als Memristoren eingesetzt werden [54]. Im Bereich der Energiespeicherung wird der Einsatz als Anodenmaterial in Lithium-Ionen-Batterien diskutiert [55].

Halogenidperowskite bieten somit vielfältige Anwendungsmöglichkeiten in zukunftssträchtigen Bereichen. Dennoch bestehen noch einige Herausforderungen, die für den kommerziellen Einsatz überwunden werden müssen. Die größte Herausforderung ist hierbei die geringe Stabilität vieler Halogenidperowskite vor allem gegenüber Feuchtigkeit, aber auch gegen Licht oder erhöhte Temperaturen [56]. In diesem Zusammenhang spielt die Migration der Ionen eine wichtige Rolle, da dadurch die funktionellen Eigenschaften mit der Zeit degradieren [57,58]. Zudem sorgt die Ionenmigration bei Detektoren für erhöhte Dunkelströme, was die Sensitivität der Detektoren verringert [59]. Nicht zuletzt zeigen bislang die bleihaltigen Halogenidperowskite in den Anwendungen die besten Eigenschaften, jedoch ist der Einsatz bleihaltiger Verbindungen in der Europäischen Union und vielen weiteren Ländern beschränkt [60].

### 2.1.3 Perowskitesolarzellen

Wie im vorherigen Abschnitt erläutert wurde, haben Halogenidperowskite großes Potential für den Einsatz als Absorber in Solarzellen, was zugleich deren wichtigsten möglichen Anwendungsbereich darstellt (siehe Einleitung). In diesem Abschnitt wird daher näher auf den Aufbau und die Funktionsweise der Perowskitesolarzellen eingegangen.

Perowskitesolarzellen haben einen mehrschichtigen Aufbau, wobei als Trägersubstrat Flachglas zum Einsatz kommt. Auf dem Flachglas ist eine Schicht eines transparenten leitfähigen Oxids (transparent conductive Oxide, TCO) wie fluordotiertem Zinnoxid

(fluorine doped tin oxide, FTO) oder Indiumzinnoxid (indium tin oxide, ITO) aufgebracht. Auf dem TCO befindet sich der Halogenidperowskit zwischen einer elektronenselektiven Schicht, die zum Transport der Elektronen dient (electron transport layer, ETL), und einer lochselektiven Schicht, die die Löcher transportiert (hole transport layer, HTL). Die Aufgabe der nahezu intrinsisch leitenden Perowskitschicht besteht in der Absorption des einfallenden Lichts und der Umwandlung des Lichts in Elektronen-Loch-Paare [61]. Zudem muss die Bewegung der erzeugten Ladungsträger durch den Halogenidperowskiten zu den ladungsträgerselektiven Schichten sichergestellt sein. Zuletzt wird als oberste Schicht eine Elektrode, meistens aus Gold, Silber oder Kohlenstoff, aufgebracht. [62]

Zur Anordnung der ladungsträgerselektiven Schichten gibt es verschiedene Möglichkeiten (Abbildung 2-3). Wird auf das TCO direkt die ETL, danach der Halogenidperowskit und die HTL aufgebracht, wird von einem n-i-p-Aufbau gesprochen. Damit das Licht die ETL durchdringen kann, um zum Perowskiten zu gelangen, kommen als ETL typischerweise transparente Materialien wie  $\text{TiO}_2$  oder  $\text{SnO}_2$  zum Einsatz. Da die Perowskitsolarzelle von der Farbstoffsolarzelle abstammt, wurden gerade zu Beginn der Forschung an Perowskit-solarzellen keine kompakten, sondern mesoporöse  $\text{TiO}_2$ -Schichten verwendet. Als Lochtransportmaterial können im n-i-p-Aufbau einerseits organische Halbleiter wie Spiro-OMeTAD <sup>1</sup>, PTAA <sup>2</sup> oder P3HT <sup>3</sup> und andererseits anorganische Halbleiter wie  $\text{CuSCN}$  <sup>4</sup> zum Einsatz kommen. Beim Aufbringen einer neuen Schicht ist darauf zu achten, dass die darunterliegende Schicht beispielsweise durch das Lösungsmittel nicht beschädigt wird. [25,63]

Wird die HTL auf das TCO aufgebracht, wird von einem p-i-n-Aufbau oder, historisch bedingt, von einem invertierten Aufbau gesprochen. Hier muss die HTL transparent für das sichtbare Licht und chemisch stabil zur Beschichtung mit dem Halogenidperowskit sein. Verwendet werden als HTL PEDOT:PSS <sup>5</sup>, PTAA, NiO oder  $\text{CuSCN}$ . Da das Aufbringen der im n-i-p-Aufbau verwendeten Oxide auf die Perowskitschicht schwierig ist, werden im p-i-n Aufbau häufig Fullerene, wie  $\text{C}_{60}$  oder PCBM <sup>6</sup>, als ETL eingesetzt. Die Fullerene werden entweder aufgedampft oder durch Rotationsbeschichtung aus einer Lösung mit einem unpolaren Lösungsmittel aufgebracht. [25,63]

---

<sup>1</sup>  $\text{N}^2, \text{N}^2, \text{N}^2, \text{N}^2, \text{N}^2, \text{N}^7, \text{N}^7, \text{N}^7, \text{N}^7$ -octakis(4-Methoxyphenyl)-9,9'-Spirobi[9H-Fluoren]-2,2',7,7'-Tetramin

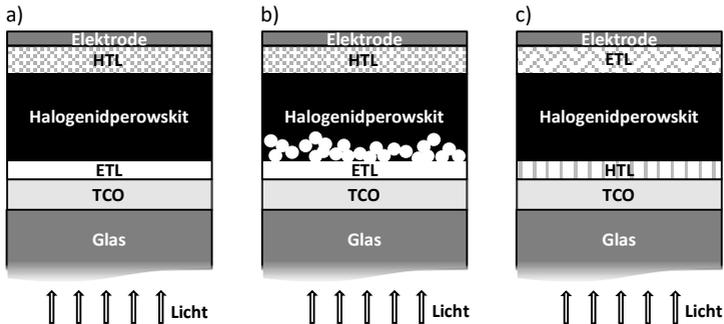
<sup>2</sup> Poly[bis(4-phenyl)(2,4,6-trimethylphenyl)amin]

<sup>3</sup> Poly(3-hexylthiophen)

<sup>4</sup> Kupfer(I)-thiocyanat

<sup>5</sup> Poly-3,4-ethylendioxythiophen-Polystyrolsulfonat

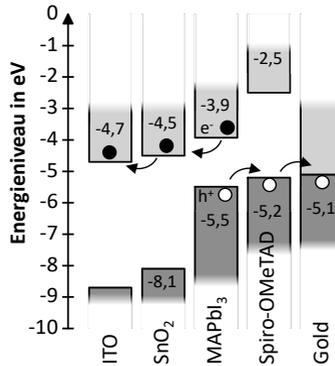
<sup>6</sup> [6,6]-Phenyl- $\text{C}_{61}$ Buttersäuremethylester



**Abbildung 2-3:** Schema einer Halogenidperowskit-Solarzelle im n-i-p-Aufbau mit a) kompakter ETL und b) mesoporöser ETL und c) Schema einer Halogenidperowskit-Solarzelle mit p-i-n-Aufbau (modifiziert nach [62]). Das Licht trifft jeweils von unten auf die Solarzellen.

Die Funktionsweise von Perowskitsolarzellen kann stark vereinfacht anhand eines Diagramms beschrieben werden, das die Energieniveaus der Leitungs- bzw. Valenzbänder der einzelnen Schichten darstellt [62,64]. Als Bezugspunkt für die Energieniveaus dient das Vakuumniveau der Elektronen, d.h. es ist die Energie angegeben, die frei wird, wenn ein Elektron aus dem Vakuum in das Material gebracht wird [65]. Ein solches Diagramm ist in Abbildung 2-4 für eine Solarzelle im n-i-p-Aufbau mit Schichtfolge ITO/SnO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>/Spiro-OMeTAD/Gold, wie sie später in dieser Arbeit verwendet wird, dargestellt.

Trifft ein Photon, dessen Energie  $E_{\text{ph}}$  größer als der Bandabstand von 1,6 eV der MAPbI<sub>3</sub>-Schicht ist, auf die MAPbI<sub>3</sub>-Schicht, wird das Photon absorbiert. Durch die Aufnahme der Energie des Photons wird ein Elektron  $e^-$  vom Valenz- ins Leitungsband gehoben und ein Defektelektron bzw. Loch  $h^+$  bleibt im Valenzband zurück. Damit das angeregte Elektron nach einer gewissen Lebensdauer nicht wieder auf ein Loch trifft und rekombiniert, müssen die Ladungsträger getrennt und aus der MAPbI<sub>3</sub>-Schicht extrahiert werden, wozu die ETL und die HTL dienen [63]. Das angeregte Elektron bewegt sich entlang des Gradienten der Energieniveaus vom Leitungsband der MAPbI<sub>3</sub>-Schicht hin zum Leitungsband der ETL (SnO<sub>2</sub>) und von dort weiter zum Leitungsband des ITO. Umgekehrt gelangen Elektronen von der metallischen Elektrode (Gold) über das Valenzband der HTL (Spiro-OMeTAD) wieder in die MAPbI<sub>3</sub>-Schicht. In der Darstellung als Defektelektron bzw. Loch heißt dies, dass sich das Loch hin zu höheren Energien in das Valenzband des Spiro-OMeTAD und weiter zum Gold bewegt [62,66,67].



**Abbildung 2-4:** Schema der Energieniveaus der Leitungs- bzw. Valenzbänder einer Solarzelle im n-i-p-Aufbau bestehend aus ITO/SnO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>/Spiro-OMeTAD/Gold (modifiziert nach [62]). Als Bezugspunkt für die Energieniveaus dient das Vakuumniveau der Elektronen.

In der Darstellung der Energieniveaus werden die Anforderungen an die Bandstruktur der ETL und HTL im Vergleich zur Perowskitschicht sichtbar. So muss das Energieniveau des Leitungsbandes der ETL leicht unter dem Energieniveau des Leitungsbandes der Perowskitschicht liegen, um den Übertritt der Elektronen in das Leitungsband der ETL zu erleichtern. Gleichzeitig muss aber das Energieniveau des Valenzbandes der ETL deutlich unter dem des Perowskiten liegen, um zu verhindern, dass Löcher vom Valenzband des Perowskiten in das Valenzband der ETL diffundieren, d.h. die ETL muss den Lochtransport blockieren. Umgekehrt gilt das Gleiche für die HTL. Das Energieniveau des Valenzbandes der HTL muss leicht über dem der Perowskitschicht liegen, um den Übertritt der Löcher in das Valenzband der HTL zu erleichtern. Zur Verhinderung der Diffusion von Elektronen in das Leitungsband der HTL muss dessen Energieniveau deutlich über dem der Perowskitschicht liegen. [67]

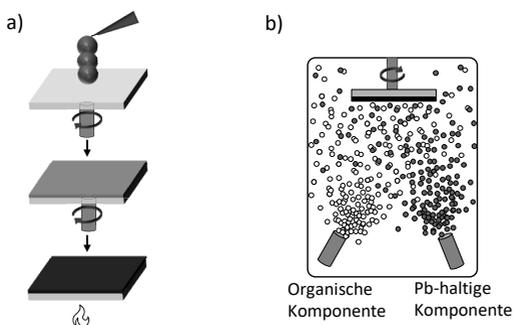
### 2.1.4 Halogenidperowskit-Schichten für den Einsatz in Solarzellen

Die Halogenidperowskit-Schicht hat mitunter den größten Einfluss auf den erzielbaren Wirkungsgrad der Perowskitsolarzellen. Für den Einsatz in Solarzellen sind typischerweise homogene Schichten mit einer Schichtdicke im Bereich von 300 bis 500 nm erforderlich [11], wobei insbesondere die Rekombinationsrate der photogenerierten Ladungsträger gering sein muss. Die Schichtdicke ergibt sich als Kompromiss zwischen einer ausreichenden Absorption des Lichts zur Erzeugung der Ladungsträger und der notwendigen Diffusionslänge der erzeugten Ladungsträger zum Erreichen der Elektroden bevor sie rekombinieren [68,69]. Aus diesen Gründen wurden und werden viele verschiedene Verfahren zur Herstellung von Halogenidperowskit-Schichten erforscht,

wobei auch die Reproduzierbarkeit ein wichtiges Kriterium darstellt [15,70]. Nachfolgend wird auf die Verfahren eingegangen, die in der Forschung am häufigsten eingesetzt werden.

Zur Herstellung der Schichten kommen am häufigsten lösungsbasierte Methoden zum Einsatz [15]. Bei diesen werden die Edukte, z.B. MAI und  $\text{PbI}_2$  zur Synthese von  $\text{MAPbI}_3$ , in geeigneten polaren Lösungsmitteln, wie Dimethylformamid (DMF), Dimethylsulfoxid,  $\gamma$ -Butyrolacton (GBL), N-Methyl-2-pyrrolidon oder Mischungen davon, gelöst [15]. Die typischerweise schlechte Löslichkeit der Pb-haltigen Komponente schränkt dabei die Anzahl der zur Verfügung stehenden Lösungsmittel stark ein [71]. Anschließend werden Schichten aus der Lösung hergestellt, wobei ein- und zweistufige Verfahren unterschieden werden.

Bei den einstufigen Verfahren werden alle benötigten Edukte zusammen im Lösungsmittel gelöst. Im einfachsten Fall werden die Schichten anschließend mittels Rotationsbeschichtung hergestellt, wie in Abbildung 2-5a dargestellt. Hierzu wird die Lösung mittig auf das Substrat gegeben, das sich mit mehreren tausend Umdrehungen pro Minute dreht. Durch die Fliehkraft wird überschüssige Lösung vom Substrat geschleudert, so dass ein dünner Film übrigbleibt. Anschließend verdampft das übrige Lösungsmittel. Sobald die Löslichkeitsgrenze der Edukte erreicht ist, kristallisiert der Perowskit über Keimbildungs- und Wachstumsprozesse aus. Je nach Rezeptur entstehen hierbei zunächst Zwischenphasen. Anschließend wird die Schicht typischerweise bei 100 bis 150 °C wärmebehandelt, um restliches Lösungsmittel zu entfernen, die Keimbildung zu unterstützen und das Kornwachstum zu fördern. [15]



**Abbildung 2-5:** Schematischer Ablauf der Herstellung von Perowskitschichten mittels a) einstufiger Rotationsbeschichtung und b) Aufdampfen einer organischen und einer Pb-haltigen Komponente.

Durch das langsame Verdampfen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur bilden sich jedoch nur wenige Keime, die, je nach Rezeptur, zudem bevorzugt nadelförmig in eine Richtung wachsen. Die Folgen davon sind eine schlechte Bedeckung des Substrates und eine ungleichmäßige Schichtdicke des Perowskiten und damit schlechte Wirkungsgrade der Solarzellen [72]. Möglichkeiten zur Verbesserung der Schichtqualität beinhalten das Optimieren des Lösungsmittelgemisches [73] oder setzen bei der Keimbildung an, indem durch den Einsatz von Vakuum [74] oder eines erhitzten Substrates [75] das Verdampfen des Lösungsmittels beschleunigt wird, so dass schnell viele Keime entstehen, die das Substrat vollständig bedecken.

Eine Weiterentwicklung des einfachen „Rotationsbeschichtens“ ist die Methode des „Antisolvent Washing“. Dabei wird während des Rotationsbeschichtens, nachdem die Eduktlösung aufgegeben wurde, ein unpolares Lösungsmittel, wie Toluol, Chlorbenzol oder Diethylether, auf das Substrat getropft [76]. Das unpolare Lösungsmittel sollte dabei mit dem Lösungsmittel der Edukte mischbar sein, aber die Edukte und den Perowskiten selbst nicht lösen [76]. Die Zugabe des unpolaren Lösungsmittels führt dann zu einer sofortigen Übersättigung der Eduktlösung, so dass sich schnell eine große Anzahl an Keimen bildet, die das Substrat vollständig bedecken [72]. Als Ergebnis entsteht eine dichte, defektarme Schicht mit gleichmäßiger Schichtdicke, wodurch Wirkungsgrade in Solarzellen über 20 % erreicht werden [77]. Entscheidend für die erhaltene Schichtqualität ist hierbei der exakte Zeitpunkt, zu dem das unpolare Lösungsmittel zugetropft wird [78].

Alternativ kann bei den einstufigen Verfahren statt der Edukte ein fertig synthetisiertes Halogenidpulver direkt gelöst werden, um daraus anschließend Schichten beispielsweise mittels Rotationsbeschichtung herzustellen [79,80]. Schichten, die auf gelöstem Perowskitpulver basieren, zeigen im Vergleich zu den Edukt-basierten Schichten größere Körner, höhere Kristallinität, erhöhte Phasenreinheit und geringere Defektdichte [81,82]. Zudem ist das Pulver im Gegensatz zu den Lösungen lange lagerbar [80,83] und die Reproduzierbarkeit der Schichtherstellung ist verbessert [39].

Bei den zweistufigen Verfahren wird im ersten Schritt beispielsweise mittels Rotationsbeschichtung eine Schicht der Pb-haltigen Komponente (z.B.  $\text{PbI}_2$ ) hergestellt. Anschließend wird im zweiten Schritt die organische Komponente (z.B. MAI) aufgebracht [15]. Gezeigt wurde das Aufbringen einer Schicht der organischen Komponente mittels Rotationsbeschichtung und anschließender Wärmebehandlung, um eine Interdiffusion der Komponenten und Kornwachstum zu erzielen [84], das Eintauchen der Pb-haltigen Schicht in eine Lösung der organischen Komponente [85] oder ein Einbringen über die Gasphase, indem die Pb-haltige Schicht bei erhöhter Temperatur der dampfförmigen organischen Komponente ausgesetzt wird [86]. Auch mit zweistufigen Verfahren lassen sich Solarzellenwirkungsgrade über 20 % realisieren [87].

Ein häufig eingesetztes lösungsmittelfreies Verfahren, mit dem ebenfalls Perowskit-schichten mit Wirkungsgraden in Solarzellen über 20 % realisiert werden können, stellt das thermische Verdampfen dar [88]. Hierbei werden die organischen und die Pb-haltigen Komponenten durch Erhitzen zum Verdampfen bzw. Sublimieren gebracht. Anschließend kondensieren sie auf dem Substrat wieder und bilden die Schicht (Abbildung 2-5b). Damit der Dampf das Substrat erreichen kann ohne von Gasmolekülen gestört zu werden, wird die Beschichtungskammer evakuiert [15]. Beim thermischen Verdampfen werden die Aufdampfraten der beiden Komponenten üblicherweise durch Schwingquarze überwacht und gesteuert. Aufgrund der Flüchtigkeit und der Neigung zur Zersetzung der organischen Komponente (auch auf den Schwingquarzen) stellt die genaue Kontrolle der Stöchiometrie die größte Schwierigkeit beim thermischen Verdampfen dar [89]. Um mehr Kontrolle über die Stöchiometrie zu erhalten, werden alternativ fertig synthetisierte Halogenid-perowskitpulver verdampft, wobei eine schnelle Erhitzung des Pulvers notwendig ist, um ein gleichmäßiges Verdampfen der Bestandteile sicherzustellen [90].

Insgesamt stehen aktuell mehrere Verfahren zur Verfügung, mit denen im Labormaßstab Solarzellen mit Wirkungsgraden über 20 % hergestellt werden können. Bei den am häufigsten eingesetzten Verfahren zeigt sich aber, dass die Synthese des Halogenidperowskiten eng mit der Schichtbildung gekoppelt ist, so dass eine Anpassung der beiden Prozesse unabhängig voneinander schwierig durchzuführen ist. Wie oben beschrieben wurde, kann der Einsatz von Perowskitpulver hierbei die Schichtqualität verbessern. Vorteile hinsichtlich der Prozesskontrolle ergeben sich aber auch, indem zunächst ein Perowskitpulver mit definierten Eigenschaften synthetisiert wird, das anschließend direkt zu einer Schicht verarbeitet wird.

### **2.1.5 Synthese von Halogenidperowskitpulvern**

Perowskitpulver können mit verschiedenen Verfahren synthetisiert werden. In dieser Arbeit werden die benötigten Halogenidperowskitpulver mittels mechanochemischer Synthese, einem großtechnisch umsetzbaren Verfahren, hergestellt. Nachfolgend wird das Prinzip der mechanochemischen Pulversynthese kurz erläutert und mit der Synthese über eine Wärmebehandlung und der nasschemischen Synthese über eine Fällungsreaktion, den beiden wichtigsten alternativen Methoden zur Synthese von Halogenidperowskitpulvern, verglichen.<sup>7</sup> Weitere Details zur mechanochemischen Synthese finden sich in Kapitel 5.

---

<sup>7</sup> Die Inhalte dieses Abschnitts wurden von mir im Rahmen eines „Progress Report“ zusammengestellt und sind bereits in Ref. [70] veröffentlicht.

Die mechanochemische Synthese hat sich in den vergangenen Jahren zu einer wichtigen Methode entwickelt, um Halogenidperowskitpulver herzustellen [70,82,91,92]. Dabei meint der Begriff mechanochemische Synthese die Herstellung eines Materials in Pulverform, wobei die Reaktion durch mechanische Kräfte ausgelöst wird. Im einfachsten Fall können zur Synthese von Halogenidperowskiten die Edukte in der benötigten Stöchiometrie mit einem Mörser und Stößel so lange miteinander vermahlen werden, bis sich der Halogenidperowskit bildet, was typischerweise an einer Farbänderung zu sehen ist [93]. Dieser Prozess lässt sich technisch mit Kugelmühlen, wie Schwingmühlen [94] oder Planetenkugelmühlen [95], wesentlich effizienter und kontrollierter umsetzen. Hierbei liefern die Mahlkugeln durch Aufprallen und Reibung die benötigte Energie für die Reaktion. Die mechanochemische Synthese kann trocken, d. h. ohne Lösungsmittel, oder mit Zugabe einer geringen Menge flüssigen Mahlhilfsmittels als Nassmahlprozess durchgeführt werden. Schon mit einfachen Labormühlen können bis zu 250 g Pulver in einem Mahlbecher hergestellt werden [96], was rechnerisch reichen würde, um 150 m<sup>2</sup> mit einer 400 nm dicken Schicht Halogenidperowskit zu beschichten.

Da Mahlprozesse in der Industrie eine wichtige Rolle spielen, sollte die Hochskalierung von den Labormühlen auf industrielle Maschinen einfach möglich sein. Wie in Kapitel 5 gezeigt werden wird, weist die mechanochemische Synthese eine hohe Vielseitigkeit hinsichtlich der verwendeten Edukte, der Zusatzstoffe und der Prozessführung auf, wobei die synthetisierten Pulver eine hohe zeitliche und thermische Stabilität besitzen [97]. Durch die Einwaage lässt sich die Stöchiometrie des synthetisierten Halogenidperowskiten präzise einstellen [82]. Auch können durch Zugabe von organischen Zusatzstoffen Nanokristalle synthetisiert werden [98]. Nachteile der mechanochemischen Synthese sind die geringe Kontrolle über die Morphologie, die zu einer inhomogenen Partikelgrößenverteilungen führen kann, Verunreinigungen durch Abrasion der Mahlgefäße und Mahlkugeln, sowie die hohen Kosten für die Mühle und die Mahlbecher.

Eine weitere Möglichkeit zur lösungsmittelfreien Herstellung von Halogenidperowskitpulvern, die deutlich seltener als die mechanochemische Synthese eingesetzt wird, ist die Synthese über eine Wärmebehandlung. Dabei werden die Edukte zunächst in einem chemikalienbeständigen Reaktionsbehälter (z. B. Quarzampullen) gründlich gemischt. Nach dem Mischen werden die Reaktionsbehälter verschlossen, um ein Verdampfen der Komponenten zu verhindern. Die eigentliche Synthese erfolgt durch mehrstündiges Erhitzen des Behälters auf 200 bis 600 °C, wobei die Reaktionspartner ineinander diffundieren und den Perowskit bilden. Für die Diffusion ist die typischerweise hohe Beweglichkeit der Ionen der Halogenidperowskite von Vorteil [99]. Durch die erhöhten Temperaturen kommt es häufig zu Sinterprozessen, die einerseits die Kristallitgröße erhöhen, was vorteilhaft für die optoelektronischen Eigenschaften ist, andererseits aber

zur Folge haben können, dass die einzelnen Pulverteilchen zu stark versintern, so dass vor der Weiterverarbeitung ein Mahlvorgang erforderlich ist [100]. Aufgrund der niedrigen Zersetzungstemperatur von hybriden Halogenidperowskiten (z. B.  $\text{MAPbI}_3 \approx 240 \text{ °C}$  [101]), bietet sich die Pulversynthese über eine Wärmebehandlung besonders für anorganische Halogenidperowskite wie  $\text{CsPbX}_3$  an, welche im Allgemeinen eine erhöhte Zersetzungstemperatur aufweisen (z. B.  $\text{CsPbBr}_3 > 560 \text{ °C}$  [102]). Dennoch konnten hybride Perowskite mit gemischten Halogeniden durch Wärmebehandlung synthetisiert werden, wenn bereits synthetisiertes  $\text{MAPbI}_3$  und  $\text{MAPbBr}_3$  als Edukte verwendet wurden [103].

Alternativ werden Halogenidperowskitpulver häufig nasschemisch über eine Fällungsreaktion synthetisiert. Ähnlich wie bei der lösungsbasierten Schichtherstellung, werden die benötigten Edukte in Lösungsmitteln wie DMF, GBL oder Acetonitril (ACN) gelöst. Anschließend wird das Perowskitpulver mit Hilfe eines unpolaren Lösungsmittels wie Ethylacetat, Chloroform oder Toluol gefällt, indem das unpolare Lösungsmittel zur Eduktlösung gegeben wird [104–106]. Alternativ kann das Lösungsmittel der Eduktlösung langsam verdampft werden, um das Halogenidperowskitpulver auszukristallisieren [107]. Durch die Wahl des Lösungsmittels und durch Zugabe langkettiger organischer Ionen kann die Form der Pulverpartikel beeinflusst werden. Beispielsweise entstehen würfelförmige  $\text{MAPbI}_3$ -Partikel, wenn Toluol zu einer Lösung aus  $\text{PbI}_2$  und MAI in ACN gegeben wird. Wenn hingegen zusätzlich langkettiges n-octylammonium ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{NH}_3^+$ ) zur Eduktlösung hinzugegeben wird, nehmen die gefällten Pulverpartikel die Form von Nanodrähten an. Deren Aspektverhältnis kann über die Geschwindigkeit, mit der die Eduktlösung zum Toluol gegeben wird, gesteuert werden [105]. Neben der Kontrolle über die Morphologie hat die nasschemische Pulversynthese mittels Fällung den Vorteil, dass nur Utensilien wie einfache Glasgefäße und eine Heizplatte benötigt werden, die in jedem chemischen Labor vorhanden sind. Zudem kann mit Edukten geringer Reinheit ( $< 99 \%$ ) Pulver synthetisiert werden, aus dem nach dem Wiederauflösen und Rotationsbeschichten Solarzellen mit Wirkungsgrad  $> 21 \%$  hergestellt werden können [108]. Nachteile der Methode sind die große Menge an benötigten Lösungsmitteln und Schwierigkeiten bei der Einstellung der Stöchiometrie, insbesondere bei Halogenidperowskiten mit gemischter Zusammensetzung. Die Stärken und Schwächen der vorgestellten Verfahren zur Synthese von Halogenidperowskitpulvern sind in Tabelle 2-1 zusammengefasst. Es zeigt sich hierbei, dass die mechanochemische Synthese einige Vorteile wie die Stabilität der Pulver, die Skalierbarkeit und den geringen Einsatz von Lösungsmitteln bietet, die diese Syntheseroute attraktiv für die industrielle Produktion macht. Aufgrund der Möglichkeit größere Mengen an Pulver zu synthetisieren, eignet sich die mechanochemische Synthese sehr gut zur Herstellung von Pulvern für die aerosolbasierte Kaltabscheidung.

**Tabelle 2-1:** Stärken (oben) und Schwächen (unten) der mechanochemischen Synthese, der Synthese mittels Wärmebehandlung und der Synthese mittels Fällungsreaktion zur Herstellung von Halogenidperowskitpulver.

<b>Mechanochemisch</b>	<b>Wärmebehandlung</b>	<b>Fällungsreaktion</b>
+ Einfach hochskalierbar	+ Lösungsmittelfrei	+ Kontrolle der Partikelmorphologie
+ Hohe Stabilität der Pulver	+ Große Kristallite	+ Einfache Geräte
+ Hohe Flexibilität	+ Besonders für anorganische Halogenidperowskite geeignet	+ Einsatz von Edukten geringer Reinheit möglich
+ Lösungsmittelfrei		
+ Synthese von Nanokristallen möglich	+ Hohe Kristallqualität	
+ Präzise Kontrolle über die Stöchiometrie		
– Inhomogene Partikelgrößenverteilung	– Zeitaufwendig	– Große Mengen Lösungsmittel notwendig
– Verunreinigungen durch Abrasion	– Hohe Temperaturen	– Präzise Kontrolle der Stöchiometrie schwierig
– Hohe Gerätekosten	– Aufwendige Hochskalierung	
	– Schwierig für hybride Halogenidperowskite	

## 2.2 Aerosolbasierte Kaltabscheidung

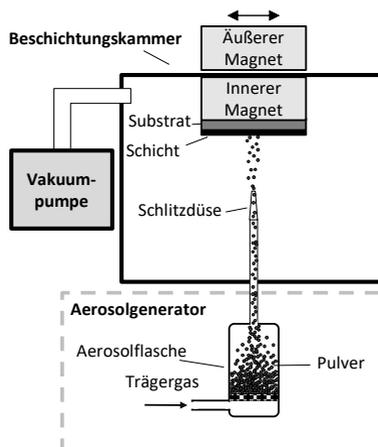
Die aerosolbasierte Kaltabscheidung wird auch als (Pulver-)Aerosol-Depositionsmethode (PAD oder ADM) oder Vacuum Kinetic Spraying (VKS) bezeichnet. Sie ermöglicht es, dichte keramische Schichten mit Schichtdicken im Bereich von 100 nm bis über 100 µm bei Raumtemperatur zu erzeugen [109]. Durch die Beschichtung bei Raumtemperatur können temperaturempfindliche Materialien sowohl als Beschichtungsmaterial als auch als Substrat verwendet werden [110–113]. Zudem ist für den Prozess kein teures Hochvakuum erforderlich. Aus diesen Gründen wurden bereits Untersuchungen zur Verwendung der aerosolbasierten Kaltabscheidung für die Herstellung von Schichten verschiedenster Keramiken durchgeführt, z.B. Isolatoren wie  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [114], Piezokeramiken wie PZT [115], thermoelektrische Materialien wie  $\text{CuFeO}_2$  [116], oxidische Perowskite wie  $\text{BaFe}_{0,7}\text{Ta}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$  [117] oder  $\text{BaTiO}_3$  [118], Solarzellenmaterialien wie  $\text{CuInGaSe}_2$  [119,120], Batteriematerialien wie LLZO [121] u.v.m. Auch kaltabgeschiedene Schichten aus Materialien, die prinzipiell für Perowskitsolarzellen interessant sind, wie  $\text{TiO}_2$  [122] oder NiO [123], wurden schon für andere Anwendungen untersucht.

Im Folgenden wird kurz der Anlagenaufbau und der Ablauf einer Schichtabscheidung erläutert. Anschließend wird auf den Schichtbildungsmechanismus und bereits veröffentlichte Arbeiten zur aerosolbasierten Kaltabscheidung von Halogenidperowskiten eingegangen.

### 2.2.1 Anlagenaufbau

Eine Anlage zur PAD besteht aus drei Hauptkomponenten: einer Vakuumpumpe, einer Beschichtungskammer und einem Aerosolgenerator (Abbildung 2-6). In der Beschichtungskammer befindet sich das Substrat auf einem verfahrbaren Substrattisch. Dieser kann entweder direkt über einen Antrieb in der Kammer verfahren werden oder indirekt, indem ein Magnet in der Kammer der Bewegung eines Magneten außerhalb der Kammer folgt, wie in Abbildung 2-6 schematisch dargestellt.

Mit Hilfe der Vakuumpumpe wird die Beschichtungskammer zunächst evakuiert und während des gesamten Beschichtungsprozesses bei einem Absolutdruck im Bereich von 1 mbar gehalten. Anschließend wird im Aerosolgenerator mit Hilfe eines Trägergases wie  $N_2$ ,  $O_2$  oder He aus dem trockenen Pulver ein Pulveraerosol erzeugt. Im einfachsten Fall geschieht dies, indem ein Gas durch eine Pulverschüttung geführt wird, die sich in einer Glasflasche auf einem porösen Boden befindet, wobei durch Rütteln bzw. Klopfen an der Glasflasche die Aerosolbildung unterstützt wird. Durch den Druckunterschied zwischen aerosolerzeugender Einheit und der evakuierten Beschichtungskammer wird das Aerosol zur Abscheidungskammer gefördert, wo es durch eine Düse auf 100 bis 600 m/s beschleunigt und auf das Substrat gerichtet wird [109]. Beim Auftreffen auf das Substrat brechen die Partikel auf, werden teilweise plastisch verformt und bilden so eine dichte, festhaftende keramische Schicht. Durch die Bewegung des Substrates an der Düse vorbei wird eine flächige Beschichtung erreicht. Zudem kann über die Anzahl und Geschwindigkeit der Überfahrten die erzeugte Schichtdicke gesteuert werden.



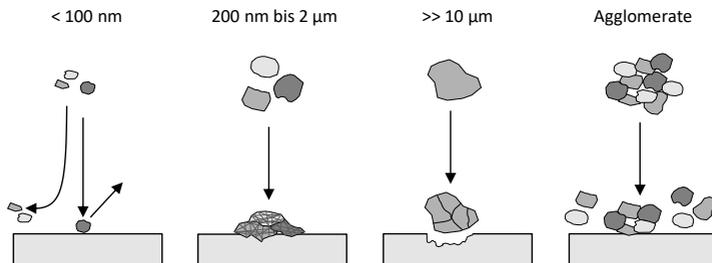
**Abbildung 2-6:** Schematischer Aufbau einer Anlage zur PAD mit den drei Hauptbestandteilen - Vakuumpumpe, Beschichtungskammer und Aerosolgenerator.

Aus dem geschilderten Aufbau ergeben sich weitere wichtige Parameter für die Abscheidung: der Volumenstrom des Trägergases, der einerseits die Menge des erzeugten Aerosols und andererseits in Kombination mit der Düse die Geschwindigkeit der Partikel bestimmt, der Abstand zwischen Düse und Substrat und der Druck in der Vakuumkammer während der Abscheidung, der den Staudruck beim Auftreffen des Aerosols auf das Substrat und damit ebenfalls die Geschwindigkeit der Partikel beim Aufprall beeinflusst. Die Geschwindigkeit der Partikel ist dabei ein wesentlicher Parameter für die Abscheidung und den Abscheidemechanismus [124].

### 2.2.2 Abscheidemechanismus

Charakteristisch für kaltabgeschiedene Schichten ist ihre nanokristalline Morphologie mit hoher Mikrodehnung und Schichtspannungen [125]. Aus diesen Eigenschaften wird ein Schichtbildungsmechanismus abgeleitet, der nach Akedo als „room temperature impact consolidation (RTIC)“ bezeichnet wird [124], was mit Raumtemperatur-Aufprall-Verfestigung übersetzt werden kann [126 (S. 4)].

Aufgrund der hohen Geschwindigkeit der Partikel nach der Düse brechen diese beim Aufprall in nanokristalline Fragmente und werden teilweise plastisch verformt [127,128]. Durch die plastische Verformung erfolgt eine enge Verklammerung und Verdichtung, während durch das Aufbrechen neue, ungesättigte Oberflächen entstehen, die Bindungen mit anderen Fragmenten oder dem Substrat eingehen können [129,130]. Durch nachfolgend auftreffende Partikel werden die Partikel in der Schicht weiter zerkleinert und verdichtet („Hammering Effect“), während gleichzeitig die Schicht wächst [131]. Die Partikelgröße im Ausgangspulver stellt somit eine wesentliche Einflussgröße für die aerosolbasierte Kaltabscheidung dar, da diese die kinetische Energie und die benötigte Energie zum Aufbrechen der Partikel beeinflusst, wie schematisch in Abbildung 2-7 dargestellt.



**Abbildung 2-7:** Einfluss der Partikelgröße und von Agglomeraten auf die Schichtbildung bei der aerosolbasierten Kaltabscheidung (nach [109]).

Abhängig von den mechanischen Eigenschaften und der Morphologie des Pulvers und des Substrates ergibt sich für die Abscheidung eine geeignete Partikelgröße etwa im Bereich von 200 nm bis 2  $\mu\text{m}$  [109]. Sehr kleine Partikel, d.h. mit einer Partikelgröße < 100 nm, besitzen hingegen nur eine geringe Masse und kinetische Energie, wodurch sie beim Aufprall auf das Substrat nicht aufbrechen und eher elastisch abprallen. Teilweise erreichen die kleinen Partikel auch das Substrat nicht, da sie eine geringe Trägheit aufweisen und so den Staudruck am Substrat nicht überwinden können. Stattdessen folgen sie der Gasströmung parallel zum Substrat [129]. Bei größeren Partikeln (> 10  $\mu\text{m}$ ) ist hingegen die kinetische Energie zu hoch, so dass es zur Abrasion des Substrats vergleichbar mit Sandstrahlen kommt.

Auch Agglomerate aus Partikeln mit geeigneter Partikelgröße sind für die RTIC ungünstig. Zwar ist deren kinetische Energie hoch, jedoch geht viel dieser Energie beim Aufprall durch Dämpfung und das Aufbrechen des Agglomerates verloren. Als Ergebnis entstehen poröse, schlechthaftende Schichten, die, wenn überhaupt, nur teilweise durch RTIC verdichtet wurden [109].

### 2.2.3 Aerosolbasierte Kaltabscheidung von Halogenidperowskiten

Während, wie oben beschrieben, die aerosolbasierte Kaltabscheidung für klassische Keramiken etabliert ist, existieren in der Literatur bislang nur wenige Arbeiten, die die Eigenschaften von kaltabgeschiedenen Halogenidperowskit-Schichten untersuchen. Nachfolgend wird ein kurzer Überblick über bisher veröffentlichte Arbeiten gegeben.

Die erste Studie zu kaltabgeschiedenen Halogenidperowskit-Schichten entstand am Lehrstuhl für Funktionsmaterialien der Universität Bayreuth, an dem auch der überwiegende Teil dieser Arbeit durchgeführt wurde, und wurde von Panzer et al. im Jahr 2016 veröffentlicht [113]. Zur Gewinnung des benötigten  $\text{MAPbI}_3$ -Pulvers wurden mittels Rotationsbeschichtung hergestellte Schichten abgekratzt. Es konnte dabei gezeigt werden, dass die Kristallstruktur und die Phasenreinheit des  $\text{MAPbI}_3$  nach der Abscheidung erhalten bleibt. Die Schichten zeigten das typische Absorptions- und Photolumineszenz-Spektrum von  $\text{MAPbI}_3$ , was die prinzipielle Eignung der aerosolbasierten Kaltabscheidung für die Herstellung von Halogenidperowskit-Schichten demonstriert. Aufgrund der ungünstigen Partikelmorphologie war die Schicht jedoch noch sehr porös und hatte eine hohe Oberflächenrauheit, so dass diese nicht für die Herstellung von optoelektronischen Bauteilen geeignet war.

These et al. verwendeten  $\text{CsPbBr}_3$ , das über eine Lösungsmittelroute synthetisiert wurde, zur Herstellung kompakter kaltabgeschiedener Schichten mit Schichtdicken > 30  $\mu\text{m}$  und hoher Oberflächenrauheit [132]. Auch hier blieb die Kristallstruktur erhalten, wobei eine Verringerung der Gitterkonstanten auf die für die aerosolbasierte Kaltabscheidung

typischen Schichtspannungen hinwies. Aus den gemessenen optischen und elektrischen Eigenschaften schlossen sie auf eine prinzipielle Eignung der Schichten für optoelektronische Anwendungen, auch wenn die Defektdichte in den Schichten, insbesondere in Substratnähe, durch RTIC leicht erhöht war.

Anstelle der direkten Abscheidung von Halogenidperowskiten wählten Kim et al. den Ansatz, CsPbBr<sub>3</sub> Nanokristalle auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pulver aufzubringen und dieses dann für die aerosolbasierte Kaltabscheidung zu verwenden [133]. Derartige Schichten würden sich aufgrund ihrer optischen Eigenschaften als Leuchtstoffe für Flüssigkristallbildschirme mit LED-Hintergrundbeleuchtung eignen. Zudem konnten durch Einsatz einer Maske feinstrukturierte Muster und Mehrlagenstrukturen hergestellt werden. Mit einem vergleichbaren Ansatz wurde von Cho et al. CsPbBr<sub>3</sub> bzw. CsPb<sub>2</sub>Br<sub>5</sub> auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, und BaTiO<sub>3</sub> aufgebracht und daraus Schichten als sensitive Schicht für den Einsatz in kapazitiven Feuchtesensoren hergestellt, die eine hohe Sensitivität, Linearität und Stabilität, sowie eine schnelle Ansprechzeit zeigten [51,134].

Die bisher veröffentlichten Arbeiten zeigen deutlich, dass sich die aerosolbasierte Kaltabscheidung prinzipiell für die Herstellung von Halogenidperowskit-Schichten eignet. Optische Eigenschaften und Phasenreinheit bleiben erhalten und auch die RTIC wirkt sich nur geringfügig negativ auf die Defektdichte aus, so dass der Einsatz der Halogenidperowskit-Schichten in optoelektronischen Anwendungen möglich ist. Vom Einsatz dieser Schichten in Perowskitsolarzellen wurde bisher jedoch noch nicht berichtet. Insbesondere sind die bisher gezeigten Schichtdicken nicht im Bereich der gewünschten 400 nm und auch die Morphologie der Schichten weist Mängel auf.



### 3 Zielsetzung und Aufbau der Arbeit

Aus den vorangegangenen Kapiteln geht hervor, dass noch erheblicher Forschungsbedarf hinsichtlich skalierbarer und lösungsmittelfreier Methoden zur Herstellung von Halogenidperowskit-Schichten für den Einsatz in optoelektronischen Bauteilen besteht. Die Anforderungen der Skalierbarkeit und Lösungsmittelfreiheit werden durch die aerosolbasierte Kaltabscheidung erfüllt, jedoch wurden damit bisher noch keine für den Einsatz in Solarzellen geeigneten Schichten hergestellt. *Das übergeordnete Ziel dieser Arbeit ist es daher herauszufinden, wie mit Hilfe der aerosolbasierten Kaltabscheidung Halogenidperowskit-Schichten hergestellt werden können, die für den Einsatz in Solarzellen geeignet sind.* Aufgrund der einfachen Zusammensetzung wird in dieser Arbeit hauptsächlich  $\text{MAPbI}_3$  als Modell-Halogenidperowskit verwendet. Aus dem übergeordneten Ziel ergeben sich einige weitere Ziele und Fragestellungen.

Zunächst wird in Kapitel 5 das Ziel verfolgt, ein für die aerosolbasierte Kaltabscheidung geeignetes Pulver in ausreichender Menge zu synthetisieren und dabei den Syntheseprozess besser zu verstehen. Zur Pulversynthese wird ein mechanochemischer Ansatz in einer Planetenkugelmühle verfolgt. Es stellen sich folgende Fragen: Welche Eigenschaften weisen die Pulver auf und wovon hängen diese ab? Sind die Pulver stabil genug, um eine längere Lagerung, mehrfachen Luftkontakt und thermische Vorbehandlungen zu überstehen? Wie vielseitig ist die mechanochemische Synthese einsetzbar? Wie reproduzierbar sind die Syntheseergebnisse?

Im zweiten Schritt (Kapitel 6) wird der Frage nachgegangen, ob die aerosolbasierte Kaltabscheidung, ein Verfahren, das typischerweise für klassische Keramiken verwendet wird, auch für Halogenidperowskite mit ihren ungewöhnlichen Eigenschaften geeignet ist. Zur Abscheidung des mechanochemischen Pulvers zu homogenen und dichten Schichten sind aufgrund der starken Agglomeration des mechanochemisch synthetisierten Pulvers Anpassungen bei der Aerosolerzeugung notwendig. Zudem stellt sich die Frage, ob die Eigenschaften der Schichten den Einsatz in optoelektronischen Bauteilen erlauben. Ein Schwerpunkt liegt auf der Entwicklung einer Strategie zur elektrischen Charakterisierung der kaltabgeschiedenen Schichten, da diese bei der Messung Instabilitäten und Ionenmigration zeigen. Zeitgleich soll das Verständnis über zugrunde liegende Vorgänge erweitert werden.

Da die Migration der Ionen in Halogenidperowskiten die Stabilität und Funktionalität optoelektronischer Bauteile beeinträchtigt, werden in Kapitel 7 zum besseren Verständnis der Ionenmigration insbesondere in den kaltabgeschiedenen Schichten defektchemische Untersuchungen durchgeführt. Dazu muss ein Aufbau entwickelt werden, mit dem die elektrische Leitfähigkeit der kaltabgeschiedenen Schichten unter definierten Iodpartialdrücken gemessen werden kann. Mit Hilfe eines defektchemischen Modells wird der Frage nachgegangen, welche Punktdefekte die elektrische Leitfähigkeit von Halogenidperowskiten dominieren.

Als letztes Ziel dieser Arbeit soll der Einsatz von kaltabgeschiedenen Halogenidperowskit-Schichten in Solarzellen als Absorbermaterial untersucht werden. Hierfür werden in Kapitel 8 die kaltabgeschiedenen Schichten auf eine Elektronentransportschicht abgeschieden und die Lochtransportschicht sowie eine Elektrode aufgebracht. Anhand von Stromdichte-Spannungs-Kennlinien wird die Leistungsfähigkeit der Solarzellen beurteilt. Aus der Analyse möglicher Verlustprozesse werden zuletzt vorhandene Verbesserungspotentiale diskutiert.

## 4 Charakterisierungsmethoden für Pulver und Beschichtungen

In diesem Kapitel werden kurz die verwendeten Charakterisierungsmethoden für die Pulver und für die hergestellten Beschichtungen vorgestellt. Sofern es nicht an der jeweiligen Stelle anders angegeben wird, wurden die Messungen mit den in diesem Kapitel genannten Geräten, Einstellungen und Parametern durchgeführt.

### 4.1 Profilometrie und 3D-Laser-Scanning-Mikroskopie

Die Schichtdicke und Oberflächenrauheit wurden mittels Profilometrie oder konfokalem 3D-Laser-Scanning-Mikroskop (LSM) bestimmt. Zur Profilometrie wurde ein Tastschnittgerät (*Waveline W20, Jenoptik AG*) verwendet. Dabei wurde die Oberfläche der Schicht mit Hilfe einer Diamantspitze mit einer Geschwindigkeit von 0,15 mm/s entlang einer Linie abgetastet und daraus das Höhenprofil ermittelt. Zur Auswertung der Rauheit wurden vom Gerät der arithmetische Mittenrauwert ( $R_a$ ) und die gemittelte Rautiefe ( $R_z$ ) nach DIN EN ISO 4287:1998 berechnet.

Einzelne Schichten wurden am LSM (*LSM 900 M, Carl Zeiss AG*) genauer untersucht. Neben der Nutzung als Lichtmikroskop kann damit ein 3D-Bild der Oberfläche einer Probe erstellt werden, wodurch ebenfalls  $R_a$  und  $R_z$  bestimmt werden können. Dazu rastert ein Laser (Wellenlänge 405 nm) die Oberfläche in  $x$ - und  $y$ -Richtung ab und detektiert das reflektierte Licht. Von Pixeln, die im Fokus liegen, wird Licht mit hoher Intensität detektiert, während die detektierte Intensität der Pixel mit zunehmendem Abstand zum Fokus geringer wird. Durch Veränderung der Entfernung ( $z$ -Richtung) zwischen Probe und Objektiv variieren die Bereiche im Fokus und die Probe wird so in einen Stapel aus optischen Schnitten zerlegt. Für jedes Pixel ergibt sich eine Intensitätsverteilung in  $z$ -Richtung. Das Maximum der Intensität wird mittels Interpolation ermittelt und die zugehörige Position in  $z$ -Richtung gibt die Höhe dieses Pixels an. Werden nun alle Pixel wieder zusammengesetzt, ergibt sich das Höhenprofil der Oberfläche, das für die weiteren Analysen genutzt werden kann. Das Vermessen der Probe und die Berechnung des Höhenprofils erfolgten mit der Software *ZEN 2 (blue edition, Carl Zeiss AG)* und die Auswertung und graphische Darstellung mit der Software *ConfoMap ST (Carl Zeiss AG)*.

## 4.2 Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenspektroskopie

Bilder zur Charakterisierung der Morphologie von Pulvern und Schichten wurden an einem Rasterelektronenmikroskop (REM, *Leo 1530, Carl Zeiss AG*) mit Schottky-Feldemissionskathode, SE2-Detektor und In-Lense-Detektor bei einer Beschleunigungsspannung von 3,0 kV aufgenommen.<sup>8</sup> Pulver und Pellets wurden auf einem Probenhalter mit leitfähigen Graphitpads (*Plano*) fixiert. Zur Erstellung der Bruchbilder von Schichten wurden die Substrate angeritzt, gebrochen, mit Kupferband und Silberleitlack kontaktiert und im Probenhalter festgeschraubt. Aufsichten wurden ebenfalls mit Kupferband und Silberleitlack zur Ableitung der Elektronen kontaktiert. Auf alle Proben wurde mittels Sputtern eine ca. 1,5 nm dünne Platinschicht aufgebracht. Zur Ermittlung der Elementverteilung mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) wurde die Beschleunigungsspannung auf 20 kV erhöht und die entstehende Röntgenstrahlung mit einem Detektor (*EDS UltraDry SDD, Thermo Fisher Scientific*) erfasst.

Aus den REM-Bildern wurde die Partikelgröße bestimmt. Dazu wurden die Partikelgrenzen manuell hervorgehoben und der Flächeninhalt jedes Partikels mittels der Software *imageJ* ermittelt. Aus dem Flächeninhalt der Partikel wurde anschließend die Partikelgröße als äquivalenter Durchmesser eines Kreises mit der gleichen Fläche berechnet.

## 4.3 Röntgendiffraktometrie

Zur Bestimmung der Phasenreinheit und Analyse von Kristallitgröße und Mikrodehnung wurde Röntgendiffraktometrie (XRD, *D8 Discover A25, Bruker Corporation*) eingesetzt.<sup>9</sup> Die Diffraktogramme wurden unter Umgebungsbedingungen in Bragg-Brentano-Geometrie mit Cu-K<sub>α1</sub>-Röntgenstrahlung ( $\lambda = 0,15406$  nm) und Ge-K<sub>α1</sub>-Monochromator aufgenommen. Die Röntgenquelle wurde mit 40 kV and 40 mA betrieben, wobei die Diffraktogramme in einem Winkelbereich  $2\theta$  von 10° bis 45° mit einer Schrittweite von  $2\theta = 0,008^\circ$  oder  $0,016^\circ$  aufgenommen wurden. Die Rietveldverfeinerung zur Bestimmung von Kristallitgröße und Mikrodehnung wurde mit Hilfe einer Software (*X'Pert Highscore Plus, PANalytical*) durchgeführt. Die Reflexverbreiterung durch die Geräteauflösung wurde anhand einer Aluminiumoxid Referenzprobe (*SRM 1976c, NIST*) ermittelt und bei der Auswertung berücksichtigt.

---

<sup>8</sup> Die Bilder wurden am Bayrischen Polymerinstitut aufgenommen. Vielen Dank an Angelika Mergner und Nicole Hall für die Aufnahme der Bilder und die Unterstützung bei der Probenpräparation.

<sup>9</sup> Vielen Dank an den Lehrstuhl Metallische Werkstoffe (Prof. Dr.-Ing. Uwe Glatzel) für die Möglichkeit das Gerät zu nutzen und an die Geräteverantwortlichen für die Unterstützung.

#### 4.4 Kernspinresonanzspektroskopie und Kernquadrupolresonanz-Spektroskopie

Bei der Kernspinresonanzspektroskopie (nuclear magnetic resonance spectroscopy, NMR) wird in modernen Geräten die Probe in einem starken Magnetfeld platziert und einem Puls elektromagnetischer Strahlung mit einem breiten Frequenzband im Radiowellenbereich ausgesetzt. Durch das Magnetfeld orientieren sich die Kernspins und die elektromagnetische Strahlung regt die Kernspins so an, dass ein Teil der Kernspins seine Orientierung wechselt. Beim Wegfall der Strahlung orientieren sich die Kernspins zurück und schwingen dabei. Detektiert wird anschließend der durch die Oszillation der Kernspins und des damit verbundenen veränderlichen Magnetfelds induzierte Strom in einer Spule. Durch Anwendung der Fouriertransformation können so die Resonanzfrequenzen bestimmt werden. [135,136 (S. 28–43)]

Die Resonanzfrequenz wiederum wird von der Elektronendichte um den Kern und von Wechselwirkungen mit benachbarten Kernen beeinflusst. Aus der Verschiebung der Resonanzfrequenz und der Aufspaltungen der Peaks können Rückschlüsse über die molekulare Struktur des untersuchten Materials gezogen werden. Da die Resonanzfrequenz vom Messsystem abhängt, wird diese nicht direkt zur Auswertung herangezogen, sondern eine auf ein Referenzmaterial bezogene, vom Messsystem unabhängige chemische Verschiebung  $\delta$ . [135,136 (S. 28–43)]

Bei der NMR an Festkörpern führt die Anisotropie der Elektronenhülle um den Kern zu einer Verschiebung der Resonanzfrequenz in Abhängigkeit von der Kristallrichtung, so dass in einem Pulver sehr breite Signale detektiert werden. Wird die Probe in einem Winkel von  $54,7^\circ$  zum Magnetfeld ausgerichtet und mit hoher Drehzahl (kHz-Bereich) um die eigene Achse rotiert, werden die Auswirkungen der Anisotropie eliminiert und es können Spektren mit hoher Auflösung gemessen werden. Dies wird als „Magic Angle Spinning“ (MAS) bezeichnet [137].

Unter der Voraussetzung, dass ein Kern ein elektrisches Quadrupolmoment besitzt, kann nach einem der NMR ähnlichen Messprinzip die Kernquadrupolresonanz-Spektroskopie (nuclear quadrupole resonance spectroscopy, NQR) durchgeführt werden. Im Unterschied zur NMR wird bei der NQR kein statisches Magnetfeld angelegt. Ein Kernquadrupol entsteht durch eine von der Kugelform abweichende Kernladung. Bei der NQR wird durch einen Puls an elektromagnetischer Strahlung die Wechselwirkung des Kernquadrupolmoments mit dem elektrischen Feldgradienten angeregt, so dass es zu Übergängen der Energieniveaus des Kernspins und zur Resonanz kommt. Der elektrische Feldgradient wird durch die umgebende elektronische Ladung und die Ladung anderer Kerne verursacht. Durch die Wechselwirkung mit dem elektrischen Feldgradienten reagiert die Resonanzfrequenz bei der NQR-Messung empfindlich auf Änderungen der Ladungsverteilung in der Umgebung des Kerns, so dass diese damit untersucht werden kann. [138,139]

$^{127}\text{I}$ -NQR-Spektren wurden mit einem 300 MHz System (*VNMRS, Varian*) mit einem 3,2 mm Probenkopf (*T3 HXY, Varian*) aufgenommen, der weit weg vom Magneten platziert wurde. Da die  $T_1$ -Relaxationszeit mit ca. 30  $\mu\text{s}$  extrem kurz war, wurden 8192 Scans mit geringer Verzögerung (recycling delay) von 0,1 s im Hahn-Echo-Experiment durchgeführt.  $^{207}\text{Pb}$ -MAS-NMR-Spektren wurden bei einer Magnetfeldstärke von 14,1 T bei Raumtemperatur aufgenommen. Verwendet wurde eine Drehfrequenz von 5 kHz mit einer Verzögerung (recycling delay) von 0,5 s. Als sekundäre Referenz für die chemische Verschiebung von  $^{207}\text{Pb}$  wurde Bleinitrat genutzt.<sup>10</sup>

#### 4.5 Absorption

Die Absorption  $Ab$  ist die Eigenschaft eines Materials, Energie in Form von Photonen aufzunehmen und auf seine Atome und Moleküle zu übertragen und wird als Verhältnis der aufgenommenen Lichtintensität zur eingestrahnten Lichtintensität definiert. Ähnlich wird die Reflexion  $Re$  als Verhältnis der zurückgeworfenen Lichtintensität zur eingestrahnten Lichtintensität und die Transmission  $Tr$  als Verhältnis aus transmittierter Lichtintensität  $I_{Tr}$  zu eingestrahelter Lichtintensität  $I_0$  definiert. Wenn Licht auf eine Probe trifft, kann ein Teil davon reflektiert, ein Teil transmittiert und ein Teil absorbiert werden, wobei  $Ab$ ,  $Re$ , und  $Tr$  im Allgemeinen von der Wellenlänge bzw. der Energie der Photonen  $E$  abhängig sind [140 (S. 48)]:

$$1 = Ab + Re + Tr \quad (4-1)$$

Da es schwierig ist, die Absorption eines Materials direkt zu messen, wird häufig zunächst die Transmission bestimmt. Aus der Transmission kann anschließend die optische Dichte  $OD$  als Maß für die Abschwächung des Lichts durch die Probe berechnet werden. Dabei beinhaltet die  $OD$  dann neben der Absorption unter Umständen auch Anteile der Reflexion [140 (S. 48),141].

$$OD = -\log(Tr) = \log\left(\frac{I_0}{I_{Tr}}\right) \quad (4-2)$$

Bei dicken Proben mit hoher Absorption gestaltet sich die Messung der Transmission schwierig, da zu wenig Licht durch diese dringt. In diesem Fall kann die Reflexion gemessen werden, um Rückschlüsse auf die Absorption der Proben zu ziehen. Wenn die Proben sehr stark diffus reflektieren, wie bei Pulvern oder Proben mit rauer Oberfläche, wird eine

---

<sup>10</sup> Mein herzlicher Dank gilt Dr. Helen Grüninger vom Lehrstuhl für Anorganische Chemie III für die Aufnahme der NMR- und NQR-Spektren sowie die Unterstützung bei der Auswertung!

Hohlkugel mit einer stark diffus reflektierenden Oberfläche im Inneren (Ulbricht-Kugel) eingesetzt, um das reflektierte Licht möglichst vollständig zu erfassen [140 (S. 56–57)].

Zur Bestimmung des Bandabstandes kann aus der Reflexion mit Hilfe der Kubelka-Munk-Gleichung die Pseudoabsorption  $F(Re)$  berechnet werden:

$$F(Re) = \frac{1-Re^2}{2 Re} \quad (4-3)$$

In einem sogenannten Tauc-Plot wird anschließend die Pseudoabsorption mit der Photonenenergie  $E$  multipliziert und  $(F(Re) \cdot E)^{1/\gamma}$  gegen  $E$  aufgetragen, wobei der Exponent  $\gamma$  die Art des Übergangs beschreibt und  $\frac{1}{2}$  für direkte Halbleiter beträgt. Der Bandabstand wird dann im Tauc-Plot als Schnittpunkt einer Gerade mit der  $x$ -Achse bestimmt, die an den linearen Bereich der (Pseudo-) Absorptionsänderung angepasst wurde [142–144].

Messungen der Absorption in dieser Arbeit wurden mit einem kommerziellen UV/VIS-Spektrometer (*Cary 5000, Varian*) am Lehrstuhl EPII durchgeführt.<sup>11</sup> Zur Messung der Reflexion wurde das Spektrometer mit einer Ulbricht-Kugel ausgerüstet.

#### 4.6 Photolumineszenz

Das Grundprinzip der Messung der Photolumineszenz (PL) ist recht einfach: Ein Halbleiter wird mit Laserlicht bestrahlt, dessen Photonenenergie den Bandabstand des Halbleiters überschreitet. Dabei wird das vom Halbleiter emittierte Licht detektiert und als Spektrum ausgewertet. Das emittierte Licht wird stark von der Rekombination der angeregten Ladungsträger beeinflusst, wie nachfolgend erläutert wird.

Wenn ein Halbleiter Licht absorbiert, dessen Photonenenergie den Bandabstand überschreitet, werden Elektronen vom Valenz- ins Leitungsband angeregt, wobei im Valenzband ein Loch zurückbleibt. Sofern die angeregten Elektronen nicht extrahiert werden, rekombinieren diese mit einem Loch, indem sie unter Abgabe von Energie wieder ins Valenzband zurückkehren. Bei Raumtemperatur existieren für Halogenidperowskite drei relevante Rekombinationsmechanismen.

So können die angeregten Elektronen in zwei Schritten über Zustände innerhalb der Bandlücke, die typischerweise von Defekten verursacht werden, unter Abgabe ihrer Energie in Form von Wärme rekombinieren. Dieser Mechanismus wird als Shockley-Read-Hall-Rekombination, als defektinduzierte Rekombination oder, da zunächst nur eine Ladungsträgerart beteiligt ist, als monomolekulare Rekombination bezeichnet. Die Rate der

---

<sup>11</sup> Herzlichen Dank an Dr. Konstantin Schötz für die Reflexionsmessungen und deren Auswertung sowie Philipp Ramming für die Absorptionsmessungen (beide vom Lehrstuhl für Optoelektronik weicher Materie (Prof. Dr. Anna Köhler) an der Universität Bayreuth)!

defektinduzierten Rekombination ist stark abhängig von Art und Konzentration der Defekte und damit von der Prozessierung des Materials [145].

Der einzige Rekombinationsmechanismus, bei dem selbst wieder Licht vom Material ausgestrahlt wird, ist die direkte Rekombination eines Elektrons mit einem Loch, d. h. der direkte Sprung vom Leitungsband zurück ins Valenzband unter Aussendung eines Photons. Weitere Bezeichnungen für die direkte Rekombination sind Band-zu-Band-Rekombination oder, da zwei Ladungsträger beteiligt sind, bimolekulare Rekombination. Die direkte Rekombination ist kaum von der Prozessierung beeinflusst, sondern in erster Linie eine von der Bandstruktur bestimmte Materialeigenschaft [42,145]. Das emittierte Licht wird bei Halogenidperowskiten bei Raumtemperatur als PL detektiert.

Ein weiterer Rekombinationsmechanismus ist die Auger-Rekombination. Dabei rekombiniert das Elektron mit einem Loch unter Abgabe von Energie und Impuls an ein weiteres Elektron oder Loch. Da drei Teilchen beteiligt sind, wird die Auger-Rekombination erst bei hohen Ladungsträgerdichten und damit bei hoher Lichtintensität relevant [145].

Durch Messung des Abklingverhaltens der PL-Intensität nach Anregung mit einem Laserpuls (zeitaufgelöste PL, time-resolved PL, TRPL) können Informationen über die Rekombination im Halbleiter gewonnen werden. Die zeitliche Änderung der Konzentration der Ladungsträger aufgrund der Rekombination nach Anregung mit einem Laserpuls kann mit einer Ratengleichung beschrieben werden [145,146]:

$$-\frac{dn_{\text{Lt}}}{dt} = k_1 n_{\text{Lt}} + k_2 n_{\text{Lt}}^2 + k_3 n_{\text{Lt}}^3 \quad (4-4)$$

Hierbei steht  $n_{\text{Lt}}$  für die Ladungsträgerdichte,  $t$  für die Zeit,  $k_1$  ist die Ratenkonstante für die monomolekulare Rekombination,  $k_2$  die Ratenkonstante für die radiative Band-zu-Band-Rekombination und  $k_3$  ist die Ratenkonstante für die Auger-Rekombination. Die Exponenten berücksichtigen die Anzahl der beteiligten Ladungsträger.

Nach Gleichung (4-4) wird nach längerer Abklingzeit, wenn die Konzentration der Ladungsträger gering ist, das Abklingverhalten der PL von der nicht-radiativen defektinduzierten Rekombination der angeregten Ladungsträger dominiert [147]. Mit Hilfe der Beziehung [148]

$$\text{PL}(t) \sim \exp(-2 k_1 t) \quad (4-5)$$

und unter Berücksichtigung der Basislinie des Detektors im Dunkeln kann  $k_1$  durch Anpassen einer monoexponentiellen Funktion an die gemessenen Abklingkurve der PL bei langen Zeiten ermittelt werden, wodurch Rückschlüsse über die Defektdichte im Perowskiten gezogen werden können.

Allgemein führt bei gleichen Messbedingungen eine Reduktion der Defektdichte und somit  $k_1$  in Halogenidperowskiten zu einer Erhöhung ihrer gemessenen PL-Intensität, da die Quanteneffizienz der PL (PLQE)  $\Phi$  proportional ist zu [42,147,148]:

$$\Phi \sim \frac{k_2 n_{\text{Lt}}}{k_1 + k_2 n_{\text{Lt}} + k_3 n_{\text{Lt}}^2} \quad (4-6)$$

Die Spektren der Photolumineszenz<sup>12</sup> wurden in den Abschnitten 5.2.1 und 5.3.3 mit einem am Lehrstuhl EPII der Universität Bayreuth aufgebauten Messplatz ermittelt. Die Proben wurden dazu mit einem 337 nm Stickstofflaser (*MNL 100, LTB Lasertechnik Berlin*) angeregt. Das emittierte Licht wurde anschließend von einem Spektrografen (*Shamrock 303i, Andor Technology*) in seine verschiedenen Wellenlängen zerlegt und mit Hilfe einer CCD-Kamera (CCD: charge-coupled-device, *iDus DU420a-OE, Andor Technology*) detektiert. Die aufgenommenen Spektren wurden im Hinblick auf die Transmission und Reflexion der optischen Komponenten sowie der wellenlängenabhängigen Effizienz der CCD-Kamera korrigiert.

Zeitaufgelöste Messungen der PL wurden mittels zeitkorrelierter Einzelphotonenzählung (time-correlated single-photon counting, TCSPC) an einem konfokalen Fluoreszenzmikroskop (*MT200, PicoQuant*) durchgeführt. Zur Anregung wurde ein 560 nm Diodenlaser (*LDH-D-TA-560, PicoQuant*) bei einer Frequenz von 1 MHz mit einer Pulslänge von 68 ps und einer Fluenz von etwa 100 nJ/cm<sup>2</sup> in Abschnitt 5.4 und einer Frequenz von 2 MHz mit einer Pulslänge von 68 ps und einer Fluenz von etwa 300 nJ/cm<sup>2</sup> in Abschnitt 6.3 eingesetzt. Das Laserlicht wurde mit einem Objektiv (*Olympus, 4x-Vergrößerung*) auf das Pulver fokussiert. Das emittierte Licht wurde mit einem 561 nm Langpassfilter gefiltert und mit einem Photomultiplier (*PMA Hybrid PMT 40, PicoQuant*) detektiert. Zur Verarbeitung des Signals wurde eine TCSPC-Messkarte (*TimeHarp 260 Pico, PicoQuant*) verwendet. Zur Aufnahme der PL-Spektren in Abschnitt 5.4 wurde ebenfalls dieser Aufbau allerdings mit einem Spektrografen (*Shamrock SR163, Andor Technology*) und einer CCD-Kamera (*Newton 970 EM, Andor Technology*) genutzt.

---

<sup>12</sup> Ebenso herzlichen Dank an Dr. Konstantin Schötz und Philipp Ramming vom Lehrstuhl für Optoelektronik weicher Materie (Prof. Dr. Anna Köhler) an der Universität Bayreuth für die Messungen der PL und TRPL!

#### 4.7 Impedanzspektroskopie

Die elektrische Leitfähigkeit der MAPbI<sub>3</sub>-PAD-Schichten wurde mittels Impedanzspektroskopie ermittelt. Bei der Impedanzspektroskopie wird eine sinusförmige Wechselspannung  $U_{\sim}$  mit der Amplitude  $U_0$ , der Kreisfrequenz  $\omega = 2\pi f$  ( $f$ : Frequenz) und der Zeit  $t$  an die Probe angelegt und die um den Phasenwinkel  $\varphi$  im Vergleich zur Spannung verschobene Stromantwort  $I_{\sim}$  mit der Amplitude  $I_0$  des Systems aufgezeichnet:

$$U_{\sim} = U_0 \sin(\omega t) \quad (4-7)$$

$$I_{\sim} = I_0 \sin(\omega t + \varphi) \quad (4-8)$$

Da die Beschreibung der Zusammenhänge in der komplexen Wechselstromrechnung einfacher ist, werden Spannung und Strom als komplexe Größen  $\underline{U}$  bzw.  $\underline{I}$  beschrieben.

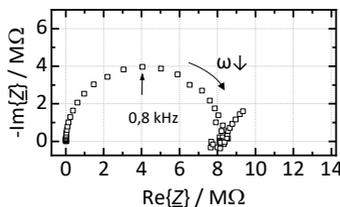
$$\underline{U} = U_0 e^{i\omega t} \quad (4-9)$$

$$\underline{I} = I_0 e^{i(\omega t + \varphi)} \quad (4-10)$$

Der frequenzabhängige Wechselstromwiderstand, die komplexe Impedanz  $\underline{Z}$ , des Systems ergibt sich dann mit  $Z_0 = U_0 / I_0$  analog zum Ohm'schen Gesetz zu [149]:

$$\underline{Z} = \frac{\underline{U}}{\underline{I}} = \frac{U_0}{I_0} e^{-i\varphi} = Z_0 e^{-i\varphi} \quad (4-11)$$

Wie der Name Impedanzspektroskopie bereits andeutet, wird bei der Messung die komplexe Impedanz als Funktion der Frequenz bestimmt. Zur Auswertung dienen häufig sogenannte Nyquist-Diagramme, bei denen der negative Imaginärteil  $-\text{Im}\{\underline{Z}\}$  gegen den Realteil  $\text{Re}\{\underline{Z}\}$  aufgetragen wird. Abbildung 4-1 zeigt ein typisches Impedanzspektrum einer MAPbI<sub>3</sub>-PAD-Schicht dargestellt als Nyquist-Diagramm. Die zu den Datenpunkten gehörige Frequenz ist in dieser Darstellungsform nicht sichtbar, nimmt aber generell in Richtung des zunehmenden Realteils ab.

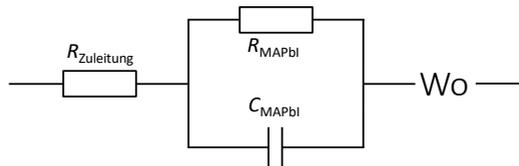


**Abbildung 4-1:** Typisches Impedanzspektrum einer MAPbI<sub>3</sub>-PAD-Schicht bei Raumtemperatur dargestellt als Nyquist-Diagramm.

Zur weiteren Auswertung und Interpretation der Impedanzspektren werden üblicherweise elektrische Ersatzschaltbilder aus diskreten Elementen an die Messergebnisse angepasst (Abbildung 4-2). So entsteht der Halbkreis bei hohen Frequenzen (Abbildung 4-1) durch den Widerstand und die Kapazität der MAPbI<sub>3</sub>-PAD-Schicht. Diese wurden im elektrischen Ersatzschaltbild als Parallelschaltung aus Widerstand  $R_{\text{MAPbI}}$  und Kondensator  $C_{\text{MAPbI}}$  modelliert. Der Widerstand beschreibt dann den hauptsächlich von mobilen Ionen bestimmten elektrischen Widerstand der MAPbI<sub>3</sub>-PAD-Schicht.  $R_{\text{MAPbI}}$  wurde daher in dieser Arbeit zur Berechnung der elektrischen Leitfähigkeit herangezogen [150–152]. Näherungsweise kann der Widerstand der MAPbI<sub>3</sub>-PAD-Schicht auch aus dem Schnittpunkt des Halbkreises mit der Realteileachse abgeschätzt werden [149].

Bei sehr niedrigen Frequenzen tritt ein zweites Merkmal auf, das sich insbesondere in einem Anstieg des negativen Imaginärteils zeigt. Bei derart niedrigen Frequenzen spielt die Diffusion von Ionen und deren Wechselwirkung mit den Elektroden eine entscheidende Rolle [153]. Zur Modellierung der Effekte bei niedrigen Frequenzen wird in der Literatur häufig ein Warburg-Element ( $W_o$ ) verwendet, welches daher auch in dieser Arbeit zur näherungsweisen Anpassung der niedrigen Frequenzen diente [154,155].

Zudem beginnt der erste Halbkreis nicht im Ursprung, sondern ist auf der Realteilachse nach rechts verschoben (siehe auch Abbildung 6-15d). Dies wurde durch einen Widerstand  $R_{\text{Zuleitung}}$  modelliert, der den Widerstand der Zuleitungen, Elektroden und Kontaktwiderstände beschreibt. Ermittelte Werte für  $R_{\text{Zuleitung}}$  liegen im Bereich von 5 bis 15 k $\Omega$ , was sehr gut mit dem mit einem Handmultimeter gemessenen Widerstand der Kohlenstoffelektroden übereinstimmt.



**Abbildung 4-2:** Verwendetes Ersatzschaltbild zur Anpassung an die Impedanzspektren.

Die Impedanzspektren wurden mit einem Impedanzmessgerät (*Alpha-A High Performance Frequency Analyzer* mit ZG4 Schnittstelle, *Novocontrol Technologies*) zur Vermessung hochohmiger Proben aufgenommen. Durch Anlegen einer Spannung von 0,5 V über 15 min vor der eigentlichen Messung wurden die Proben vorkonditioniert. Die Spannung blieb während der gesamten Messung angelegt. Die Impedanzspektren wurden in einem Frequenzbereich von 10 MHz oder 1 MHz bis 1 Hz oder 0,1 Hz mit einem Effektivwert der Wechselspannung von 30 mV aufgenommen. Zum Anpassen des Ersatzschaltbildes an die Impedanzspektren wurde die Software *ZView* Version 3.5 (*Scribner Associates Inc*) verwendet.



## 5 Mechanochemische Synthese von Halogenidperowskitpulvern

Für die aerosolbasierte Kaltabscheidung zur Herstellung der Halogenidperowskit-Schichten wird Pulver benötigt. Aufgrund der benötigten Pulvermenge von einigen Gramm erfolgte die Synthese mechanochemisch in einer Planetenkugelmühle. In diesem Kapitel wird zunächst auf die Details zur Synthese, die Morphologie, die elektrischen und optischen Eigenschaften und die Stabilität der synthetisierten Pulver eingegangen. Anschließend erfolgen Untersuchungen zum Einfluss der Mahldauer auf die Pulvermorphologie, zur Regeneration von degradierten Pulvern und zur Passivierung, die die Vielseitigkeit der mechanochemischen Synthese aufzeigen. Da die Partikelgröße des MAI-Edukts schwanken kann, wird zuletzt der Einfluss der MAI-Größe auf die Pulvereigenschaften betrachtet.

### 5.1 Mechanochemische Synthese

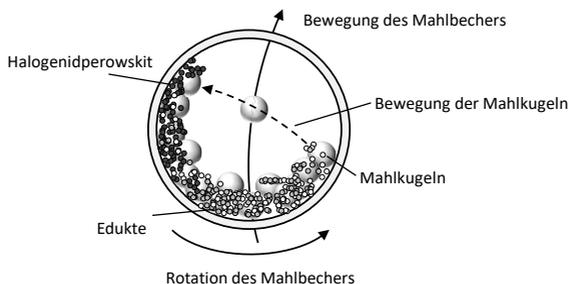
Die mechanochemische Synthese der Halogenidperowskitpulver erfolgte in einer Planetenkugelmühle (*Pulverisette 5/4, Fritsch*).<sup>13</sup> Zur Synthese wurde die benötigte Menge an Edukten (MAI, FAI, CsI, KI, MABr, Pbl<sub>2</sub>, PbBr<sub>2</sub>) oder an bereits synthetisierten Perowskiten (MAPbl<sub>3</sub>, MAPbBr<sub>3</sub>, FAPbl<sub>3</sub>) entsprechend der gewünschten Stöchiometrie abgewogen und zusammen mit 5 bis 11 ml Cyclohexan und 25 Mahlkugeln aus ZrO<sub>2</sub> mit einem Durchmesser von 10 mm in den 80 ml Mahlbecher aus ZrO<sub>2</sub> gegeben. Die Gesamtmasse an eingewogenen Edukten lag pro Mahlbecher typischerweise im Bereich von 4,5 bis 7,5 g.

Die Planetenkugelmühle wurde mit einer Drehzahl von 400 min<sup>-1</sup> betrieben. Ein Mahlzyklus bestand aus einem Mahlschritt von 5 min und einer Pause von 20 min, um eine starke Erwärmung im Inneren der Mahlbecher zu verhindern. Es wurden Mahlzyklen durchgeführt, bis je nach Pulver eine Gesamtmahldauer zwischen 25 und 130 min erreicht war. Anschließend wurde das Cyclohexan an Luft verdampft und das Perowskitpulver mit einem Sieb der Maschenweite 63 µm gesiebt. Alle Schritte wurden an Luft durchgeführt. Die verwendeten Edukte, Einwaagen, Cyclohexanmengen und Gesamtmahldauern sind in Tabelle A.1 im Anhang aufgeführt.

---

<sup>13</sup> An dieser Stelle vielen Dank an Monika Daubinger für die Unterstützung bei den Synthesen und der Durchführung von Routinesynthesen.

Ein Schema der Vorgänge im Mahlbecher einer Planetenkugelmühle ist in Abbildung 5-1 gezeigt. Während des Mahlvorgangs führt der Mahlbecher zwei Bewegungen aus. Der Becher rotiert einerseits um die eigene Mittelachse und andererseits bewegt sich der Mahlbecher kreisförmig um die Mittelachse der Trägerplatte, auf der dieser montiert ist. Die Kombination der Bewegungen sorgt dafür, dass sich die Mahlkugeln von einer Seite der Mahlbecherwand lösen und mit hoher Energie zur anderen Seite geschleudert werden. Dort treffen die Mahlkugeln auf die Edukte und die bereits synthetisierten Perowskite, zerkleinern und verformen diese und liefern die Energie für die mechanochemische Reaktion. Durch die Bewegung der Mahlkugeln wird das Mahlgut zudem stark durchmischt, so dass immer wieder nichtreagierte Edukte miteinander in Kontakt kommen.



**Abbildung 5-1:** Schema des Ablaufs der mechanochemischen Synthese in einer Planetenkugelmühle.

Das Cyclohexan wurde zugegeben, um einen Nassmahlprozess durchzuführen. Es hat einen Polaritätsindex von 0,2, was deutlich geringer ist als der Polaritätsindex von Toluol mit 2,4 oder Chlorbenzol mit 2,7, die bei „Antisolvent Methoden“ verwendet werden [156]. In Cyclohexan sind folglich weder die Edukte noch Halogenidperowskite löslich, so dass das Cyclohexan bei der mechanochemischen Synthese von Halogenidperowskiten nur als Mahlhilfsmittel diene. Von einem Nassmahlprozess werden eine geringere und gleichmäßigere thermische Belastung während der Synthese sowie eine engere Partikelgrößenverteilung und weniger Defekte im synthetisierten Pulver erwartet [157,158].

## 5.2 Eigenschaften von mechanochemisch synthetisiertem Perowskitpulver

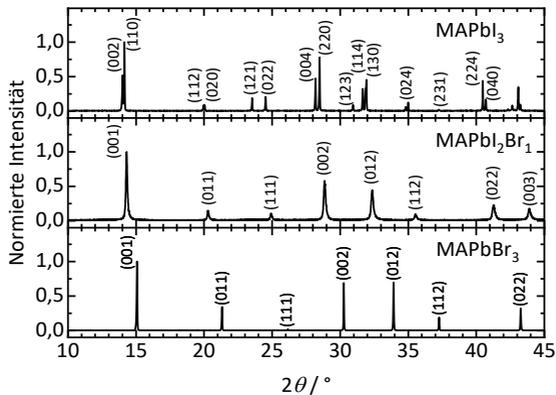
Um die Eignung der mechanochemisch synthetisierten Pulver zur Herstellung von Schichten mittels der aerosolbasierten Kaltabscheidung zu beurteilen, werden in diesem Abschnitt die Mikrostruktur sowie die elektrischen und optischen Eigenschaften der mechanochemisch synthetisierten Halogenidperowskitpulver untersucht. Zudem erfolgen Untersuchungen zur thermischen und Langzeitstabilität der Pulver.<sup>14</sup>

<sup>14</sup> Große Teile von Abschnitt 5.2 wurden bereits in Ref. [97] veröffentlicht.

### 5.2.1 Mikrostruktur, elektrische und optische Eigenschaften

Zunächst wird in diesem Abschnitt mit Hilfe von XRD-Messungen untersucht, ob mit den gewählten Parametern (siehe Tabelle A.1) bei der mechanochemischen Synthese eine vollständige Umwandlung der Edukte in den jeweiligen Halogenidperowskit erfolgt. Als Edukte wurden MAI und  $\text{PbI}_2$  zur Synthese von  $\text{MAPbI}_3$ ,  $\text{MAPbI}_3$  und  $\text{MAPbBr}_3$  zur Synthese von  $\text{MAPbI}_2\text{Br}_1$  oder MABr und  $\text{PbBr}_2$  zur Synthese von  $\text{MAPbBr}_3$  verwendet.

Abbildung 5-2 zeigt die Röntgendiffraktogramme von  $\text{MAPbI}_3$ ,  $\text{MAPbI}_2\text{Br}_1$  und  $\text{MAPbBr}_3$  Pulvern. Es können alle Reflexe anhand der Literatur den jeweiligen Perowskiten zugeordnet und indiziert werden [159–161]. Insbesondere zeigt das Fehlen von Reflexen bei  $12,6^\circ$ ,  $25,9^\circ$  und  $39,2^\circ$  die Abwesenheit von  $\text{PbI}_2$  [162], bei knapp unter  $20^\circ$  und bei  $30^\circ$  die Abwesenheit von MAI und MABr [163,164], sowie bei  $23,6^\circ$ ,  $30,5^\circ$  und  $34^\circ$  die Abwesenheit von  $\text{PbBr}_2$  [165] an. Damit ist die Synthese vollständig und das Pulver ist phasenrein im XRD. Anzumerken sei hier, dass aufgrund der niedrigen Intensität der Reflexe geringe Konzentrationen an MAI und MABr im XRD schlecht zu erkennen sind. Da bei der Reaktion MAI bzw. MABr im gleichen Verhältnis zu  $\text{PbI}_2$  bzw.  $\text{PbBr}_2$  verbraucht wird, deutet insbesondere die Abwesenheit der  $\text{PbI}_2$ - bzw.  $\text{PbBr}_2$ -Reflexe die Phasenreinheit an. Ebenso zeigt der Vergleich des Diffraktogramms von  $\text{MAPbI}_2\text{Br}_1$  mit den Diffraktogrammen von  $\text{MAPbI}_3$  und  $\text{MAPbBr}_3$  keine Reflexe der Edukte und damit ebenfalls eine vollständige Synthese.



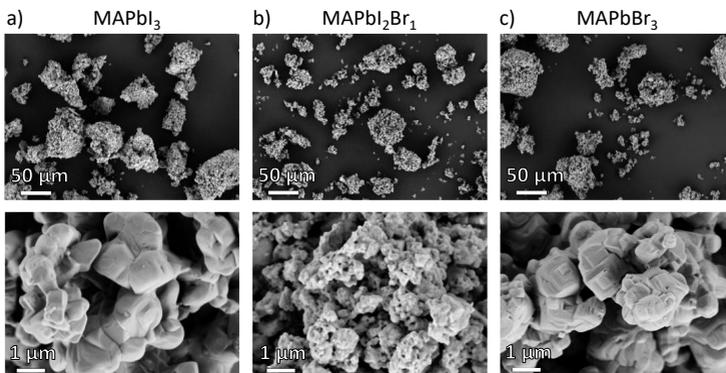
**Abbildung 5-2:** Röntgendiffraktogramme von mechanochemisch synthetisierten  $\text{MAPbI}_3$ -,  $\text{MAPbI}_2\text{Br}_1$ - und  $\text{MAPbBr}_3$ -Pulvern.

$\text{MAPbI}_3$  kristallisiert in der bei Raumtemperatur typischen tetragonalen Phase [26,161], was im Diffraktogramm beispielsweise an den doppelten Reflexen bei ca.  $14^\circ$  und knapp oberhalb von  $28^\circ$  zu erkennen ist.  $\text{MAPbI}_2\text{Br}_1$  und  $\text{MAPbBr}_3$ -Pulver hingegen kristallisieren in einer kubischen Kristallstruktur, wobei die Reflexe mit zunehmendem Bromgehalt zu

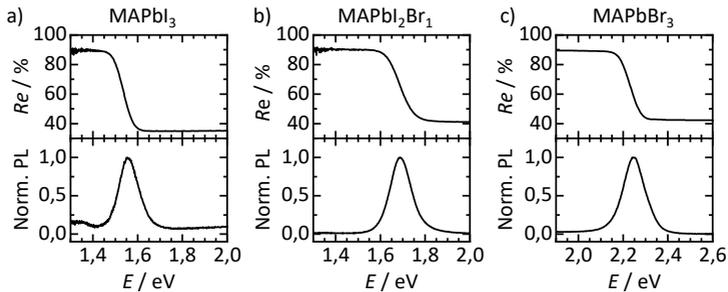
größeren Winkeln hin verschoben sind, da durch das Ersetzen der großen Iodid-Ionen mit kleineren Bromid-Ionen der Gitterabstand verringert wird [37,161].

Die Morphologie der mechanochemisch synthetisierten  $\text{MAPbI}_3$ ,  $\text{MAPbI}_2\text{Br}_1$  und  $\text{MAPbBr}_3$ -Pulver ist in Abbildung 5-3 anhand von REM-Aufnahmen dargestellt. Alle drei Pulver zeigen eine starke Agglomeration der Primärpartikel, wobei die Größe der porösen Agglomerate im Bereich von 20 bis 100  $\mu\text{m}$  liegt. Zudem sind nicht agglomerierte Primärpartikel sichtbar. Bei stärkerer Vergrößerung hingegen treten Unterschiede in den Primärpartikeln der Pulver hervor. Die Primärpartikel des  $\text{MAPbI}_3$ -Pulvers sind rundlich mit einer Partikelgröße im Bereich von 1  $\mu\text{m}$ . Teilweise sind diese Partikel stark miteinander verbunden, so dass es sich auch um Körner eines größeren Partikels handeln könnte. Die Partikelgröße der  $\text{MAPbBr}_3$ -Pulver liegt ebenfalls im Bereich von 1  $\mu\text{m}$ , wobei die Partikel aufgrund der kubischen Kristallstruktur eckiger bis würfelförmig sind. Die Primärpartikel von  $\text{MAPbI}_2\text{Br}_1$ -Pulver hingegen sind mit einer Größe im Bereich von 100 nm deutlich feiner, was daran liegen kann, dass dieses Pulver nicht aus den binären Edukten, sondern aus fertig synthetisiertem  $\text{MAPbI}_3$  und  $\text{MAPbBr}_3$  hergestellt wurde und insgesamt länger in der Planetenkugelmühle gemahlen wurde.

Um die optische Funktionalität der mechanochemisch synthetisierten  $\text{MAPbI}_3$ ,  $\text{MAPbI}_2\text{Br}_1$  und  $\text{MAPbBr}_3$ -Pulver zu untersuchen wurden Messungen zur Reflexion  $R_e$  und der PL durchgeführt. Alle drei Pulver zeigen ein Reflexionsverhalten, wie es für Halbleiter zu erwarten ist (Abbildung 5-4): Photonen mit niedriger Energie  $E$  werden größtenteils reflektiert (ca. 90 %), während die Reflexion stark abnimmt (auf ca. 40 %), wenn die Energie der Photonen den Bandabstand überschreitet, da die Photonen dann eher absorbiert als reflektiert werden.



**Abbildung 5-3:** REM-Aufnahmen der Morphologie der mechanochemisch synthetisierten Pulver: a)  $\text{MAPbI}_3$ , b)  $\text{MAPbI}_2\text{Br}_1$ , c)  $\text{MAPbBr}_3$ .



**Abbildung 5-4:** Reflexion und Photolumineszenz von mechanochemisch synthetisierten Halogenidperowskit-Pulvern: a) MAPbI<sub>3</sub>, b) MAPbI<sub>2</sub>Br<sub>1</sub>, c) MAPbBr<sub>3</sub>.

Aus der Reflexion wurde wie in Abschnitt 4.5 beschrieben mit Hilfe der Kubelka-Munk-Gleichung und eines Tauc-Plots der Bandabstand der mechanochemisch synthetisierten Pulver bestimmt. Der ermittelte Bandabstand beträgt für das mechanochemisch synthetisierte MAPbI<sub>3</sub>-Pulver 1,55 eV, für MAPbI<sub>2</sub>Br<sub>1</sub> 1,70 eV und für MAPbBr<sub>3</sub> 2,24 eV in guter Übereinstimmung mit der Literatur [37,166].

Alle drei mechanochemisch synthetisierten Pulver zeigen typische PL mit einer Energie der emittierten Photonen im Bereich des Bandabstands (Abbildung 5-4) [166,167]. Zudem wurde keine PL bei anderen Photonenenergien detektiert, was auf die Abwesenheit von weiteren emittierenden Phasen hindeutet.

Zuletzt wurde die optoelektronische Funktionalität der mechanochemisch synthetisierten Pulver überprüft. Dazu wurde Pulver mit Hilfe einer individuell gefertigten Presse zu zylinderförmigen Probekörpern gepresst. Mit dieser Presse konnte zudem der elektrische Widerstand des Probekörpers unter Druck gemessen werden, während der Probekörper gleichzeitig von unten beleuchtet wurde. Dazu wurde der Pressstempel aus Edelstahl (Fläche 1,27 m<sup>2</sup>) von der Presse elektrisch isoliert und zur Kontaktierung des Probekörpers von oben genutzt. Die Pressmatrize wurde durch einen Einsatz aus PEEK elektrisch isoliert. Die Kontaktierung des Probekörpers von unten erfolgte über ein mit ITO beschichtetes Glas, so dass die Stirnseite des Probekörpers von unten beleuchtet werden kann.

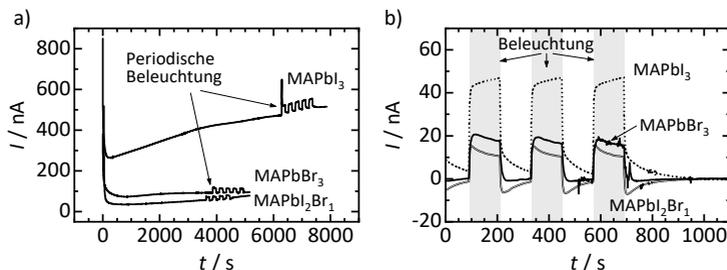
Zur Herstellung der Probekörper mit einer Dicke von ca. 0,5 mm wurden ca. 250 mg des Halogenidperowskit-Pulvers genutzt. Zur Verdichtung wurden die Proben mit einem Druck von 30 MPa eine 1 h lang gepresst. Anschließend wurde der Druck für die elektrische Messung auf 1 MPa reduziert, um einerseits einen guten elektrischen Kontakt sicherzustellen und andererseits druckinduzierte Effekte zu vermeiden. Eine Spannung von 1 V wurde mittels eines SourceMeter (2400, Keithley) zwischen dem Pressstempel und dem ITO mindestens eine Stunde lang angelegt und der Strom gemessen. Um den Probekörper optisch anzuregen, wurde ein Diodenlaser (Thorlabs) mit einer Wellenlänge von 405 nm

wiederholt 2 min lang von einem Funktionsgenerator (*HMF2550, Rohde and Schwarz*) an- und ausgeschaltet.

Beim Anlegen der Spannung von 1 V zeigt sich für die drei zylindrischen Probekörper aus den verschiedenen mechanochemisch synthetisierten Pulvern eine starke zeitliche Dynamik im resultierenden Strom im Dunkeln (Abbildung 5-5a). Zuerst sinkt der gemessene Strom  $I$  innerhalb einer Zeit  $t$  von 200 bis 500 s auf ein Minimum. Anschließend steigt er langsam an. Diese Schwankungen im Dunkelstrom sind ein starkes Zeichen für Ionenmigration in den Probekörpern [104,168].

Nachdem die Spannung mehr als 3600 s angelegt worden war, wurden die Proben periodisch beleuchtet, um die Reaktion der Proben auf die Bestrahlung mit Licht zu untersuchen. Zum besseren Vergleich wurde der Dunkelstrom subtrahiert. Die Kurven wurden zusätzlich so verschoben, dass die letzten drei Beleuchtungsperioden übereinander liegen und es wurde ein neuer Nullpunkt für die Zeit gewählt. Das Ergebnis ist in Abbildung 5-5b dargestellt. Bei Bestrahlung mit Licht nimmt der gemessene Strom bei allen drei Proben zu, während er nach dem Abschalten des Lichts wieder sinkt. Bei der Probe aus  $\text{MAPbI}_3$  beträgt die Stromzunahme über 40 nA, bei  $\text{MAPbBr}_3$  knapp 20 nA und bei  $\text{MAPbI}_2\text{Br}_1$  knapp über 15 nA.

Eine Limitierung für die Höhe des gemessenen Stroms stellt die Geometrie des Versuchsaufbaus dar. Da das Laserlicht in den ersten wenigen Nanometern des Probekörpers absorbiert wird und dort zusätzliche Ladungsträger erzeugt, müssen die zusätzlichen Ladungsträger eine weite Strecke (in diesem Fall 0,5 mm) zurücklegen, bevor sie als Strom erfasst werden. Währenddessen wird ein Großteil der zusätzlichen Ladungsträger rekombinieren und trägt folglich nicht mehr zum zusätzlichen Strom bei.



**Abbildung 5-5:** a) Änderung des Stroms nach Anlegen einer Spannung von 1 V mit der Zeit im Dunkeln und unter periodischer Beleuchtung von zylindrischen Probekörpern, die aus mechanochemisch synthetisiertem  $\text{MAPbI}_3$ ,  $\text{MAPbI}_2\text{Br}_1$ , und  $\text{MAPbBr}_3$  hergestellt wurden. b) Dunkelstromkorrigierter Ausschnitt aus a), der die letzten drei Beleuchtungsperioden für jedes Pulver und damit die Stromantwort auf die Beleuchtung darstellt, wobei die Zeitbereiche, in denen die Proben beleuchtet wurden, grau hinterlegt sind. Die Messkurven wurden auf der x-Achse verschoben und ein neuer Nullpunkt festgelegt.

Zu sehen ist zudem, dass beim Einschalten des Lichts nach einem schnellen Anstieg der gemessene Strom über mindestens zwei Minuten weiter zunimmt ( $\text{MAPbI}_3$ ) oder abnimmt ( $\text{MAPbI}_2\text{Br}_1$  und  $\text{MAPbBr}_3$ ). Umgekehrt verhält es sich beim Ausschalten des Stroms, wobei der Strom bei  $\text{MAPbI}_2\text{Br}_1$  sogar negative Werte annimmt. Auch die langsame Änderung des Stroms beim Ein- bzw. Ausschalten des Lichts ist ein Anzeichen für verschiedene komplexe Prozesse, die mit Ionenmigration in Verbindung stehen. So können sich Ionen beim Anlegen der Spannung an den Grenzflächen zu den Elektroden ansammeln, wobei durch die Beleuchtung die Art und die Bewegung der Ionen geändert wird, so dass sich die Grenzflächenenergie, die Geschwindigkeit der Ladungsträgerextraktion und die Dichte sowie der Füllgrad der Ladungsträgerfallen ändern können [169–172]. Aus der Literatur ist bekannt, dass die Art der Elektrode [173] in Verbindung mit der Grenzfläche und der Bandstruktur [170,174,175], die Höhe und Polung der Spannung [172,174,176], die Anregungswellenlänge und -intensität [104,177] sowie die Messatmosphäre [172] einen Einfluss auf die Stromantwort unter Beleuchtung haben. Die genaue Interpretation der langsamen Stromänderung ist nicht Ziel dieser Arbeit, weshalb auf eine detaillierte Betrachtung verzichtet wird.

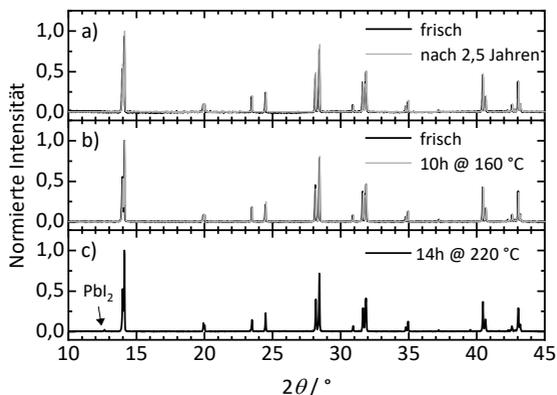
Zusammenfassend sind die mechanochemisch synthetisierten Pulver phasenrein, zeigen typische Reflexion und PL und reagieren auf die Bestrahlung mit Licht. Die prinzipielle optoelektronische Funktionalität ist damit gegeben. Die Partikelgröße der Pulver liegt insbesondere bei  $\text{MAPbI}_3$  und  $\text{MAPbBr}_3$  in einem für die PAD geeigneten Bereich, auch wenn die Agglomerate bei der Schichtabscheidung zu Schwierigkeiten führen können. Ob die Pulver tatsächlich für die PAD geeignet sind, wird in Kapitel 6 untersucht.

### 5.2.2 Stabilität von $\text{MAPbI}_3$ -Pulver

Ein entscheidender Punkt für die Anwendung und die Handhabung von Halogenidperowskiten im Labor ist deren Stabilität. Die Langzeitstabilität von mechanochemisch synthetisierten Pulvern wird nachfolgend am Beispiel von  $\text{MAPbI}_3$ -Pulver untersucht. Dazu wurde je ein Röntgendiffraktogramm des frischen Pulvers und eines nach einer Lagerdauer von 2,5 Jahren aufgenommen (Abbildung 5-6a). Das Pulver wurde dabei in einer Handschuhbox mit einer trockenen (Taupunkt  $< -50^\circ\text{C}$ ) und inerten Atmosphäre gelagert. Obwohl alle Schritte zur mechanochemischen Synthese an Luft durchgeführt wurden, sind nach 2,5 Jahren keine Anzeichen von Fremdphasen, wie  $\text{PbI}_2$  bei  $2\theta = 12,6^\circ$ , und damit Degradation mittels XRD zu erkennen. Dies demonstriert zugleich die intrinsische Langzeitstabilität von pulverförmigen  $\text{MAPbI}_3$ , wenn keine externen Belastungen vorliegen. Die gute Lagerfähigkeit von mechanochemisch synthetisierten Pulvern im Gegensatz zu Lösungen der Edukte für die Perowskitherstellung wird in der Literatur bestätigt [83].

Um die thermische Stabilität des  $\text{MAPbI}_3$ -Pulvers zu untersuchen, wurde phasenreines  $\text{MAPbI}_3$ -Pulver bei  $160^\circ\text{C}$  über 10 h und bei  $220^\circ\text{C}$  über 14 h ausgelagert. Die Wärmebehandlung erfolgte an Luft mit einer relativen Luftfeuchte von mindestens 20 % bei Raumtemperatur, was einer relativen Luftfeuchte von 0,12 % bei  $160^\circ\text{C}$  und 0,03 % bei  $220^\circ\text{C}$  entspricht. Abbildung 5-6b zeigt die Röntgendiffraktogramme eines frischen und des bei  $160^\circ\text{C}$  wärmebehandelten Pulvers. Zwischen den beiden Diffraktogrammen sind keine Unterschiede zu erkennen. Erst bei der Wärmebehandlung bei  $220^\circ\text{C}$  über 14 h tritt ein sehr kleiner Reflex bei  $12,6^\circ$  auf, der  $\text{PbI}_2$  zugeordnet werden kann (Abbildung 5-6c). Die Daten zeigen somit eine bemerkenswert hohe thermische Stabilität des mechanochemisch synthetisierten  $\text{MAPbI}_3$ -Pulvers, insbesondere im Vergleich zu Dünnschichten, bei denen eine Temperatur von weniger als  $160^\circ\text{C}$  ausreicht, um diese innerhalb weniger Minuten thermisch zu zersetzen [162].

Eine mögliche Ursache für die hohe Stabilität des mechanochemisch synthetisierten  $\text{MAPbI}_3$ -Pulvers im Vergleich zu Dünnschichten könnte in der geringen Mikrodehnung von  $< 0,01\%$  der Pulver liegen. Im Gegensatz dazu wurden in der Literatur Makrodehnungen in Perowskit-Dünnschichten im Bereich von 0,2 bis 0,6 % [178] und Mikrodehnungen im Bereich von 0,1 bis 0,2 % [179] beschrieben. In diesen Arbeiten wird die Mikrodehnung in Perowskit-Dünnschichten hauptsächlich für die defektunterstützte, nicht-strahlende Rekombination und eine beschleunigte Degradation verantwortlich gemacht [178–180].



**Abbildung 5-6:** Röntgendiffraktogramme von mechanochemisch synthetisiertem  $\text{MAPbI}_3$ -Pulver: a) frisches  $\text{MAPbI}_3$ -Pulver und nach einer Lagerung in trockener und inerte Atmosphäre über 2,5 Jahre, b) frisches  $\text{MAPbI}_3$ -Pulver und nach einer 10-stündigen Wärmebehandlung bei  $160^\circ\text{C}$  und c)  $\text{MAPbI}_3$ -Pulver nach einer 14-stündigen Wärmebehandlung bei  $220^\circ\text{C}$ .

### 5.3 Vielseitigkeit der mechanochemischen Synthese von Halogenidperowskiten

Wie im vorherigen Abschnitt gezeigt, können mit der mechanochemischen Synthese Halogenidperowskite mit hoher Stabilität synthetisiert werden. Das Ziel dieses Abschnitts ist es nun Aspekte zu untersuchen, die die mechanochemischen Synthese flexibel und vielseitig anwendbar machen.<sup>15</sup>

#### 5.3.1 Beeinflussung der Pulvermorphologie durch Variation der Mahldauer

Für viele Prozesse zur Schichtherstellung ist die Morphologie der Pulver von herausragender Bedeutung. Beispielsweise beeinflusst die Pulvermorphologie die Dichte, die Oberflächenrauheit, die nichtradiative Rekombination und die elektrische Leitfähigkeit von gepressten Probekörpern [181]. Wie in Abschnitt 2.2.2 bereits diskutiert, ist auch bei der PAD die Morphologie, insbesondere die Partikelgröße und der Grad der Agglomeration, für die Schichtbildung entscheidend. Daher wird nachfolgend untersucht, ob durch eine Änderung der Mahldauer die Morphologie der Pulverpartikel beeinflusst werden kann.

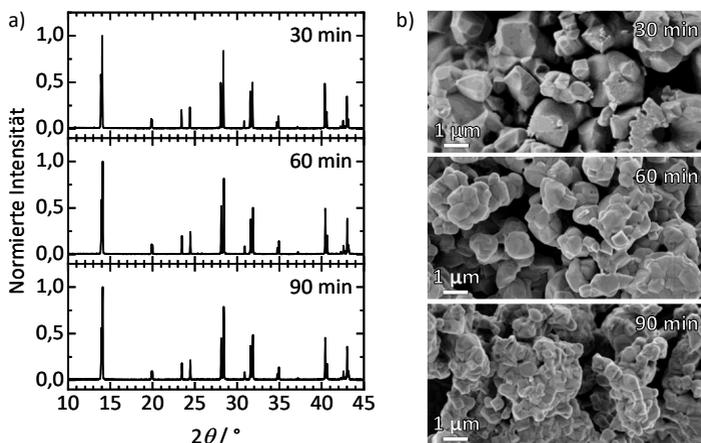
Zur Untersuchung des Einflusses der Mahldauer auf die Morphologie der Partikel wurden mechanochemische Synthesen mit Mahldauern von 30, 60 und 90 min bei ansonsten gleichen Parametern durchgeführt (siehe Anhang A für weitere Mahlparameter). Abbildung 5-7a zeigt Röntgendiffraktogramme der synthetisierten Pulver. Alle Pulver zeigen die typischen Reflexe von tetragonalem  $\text{MAPbI}_3$ . Insbesondere ist bei keinem der Pulver ein Reflex bei  $12,6^\circ$  zu sehen, was auf die Abwesenheit von kristallinem  $\text{PbI}_2$  hindeutet. Demzufolge ist einerseits eine Mahldauer von 30 min bei den gewählten Syntheseparametern für eine vollständige Synthese ausreichend und andererseits führt ein deutlich längeres Mahlen nicht zur Zersetzung des Perowskiten. Auch in der Literatur wurde keine Zersetzung von Halogenidperowskiten durch überlanges Mahlen beobachtet [182,183].

Aus den REM-Aufnahmen in Abbildung 5-7b ist zu erkennen, dass die Mahldauer die Pulvermorphologie beeinflusst. Bei einer Mahldauer von 30 min sind viele Partikel größer als  $1 \mu\text{m}$  vorhanden, aber auch einige Partikel, deren Größe im Bereich von  $700 \text{ nm}$  liegt. Nach einer Mahldauer von 60 min ist die Partikelgrößenverteilung homogener, wobei die mittlere Partikelgröße im Bereich von  $700 \text{ nm}$  liegt. Teilweise scheinen, wie in Abschnitt 5.2.1, mehrere der  $700 \text{ nm}$  großen Partikel fest miteinander verbunden zu sein. Das Pulver mit einer Mahldauer von 90 min zeigt größere Partikel, die wiederum aus kleineren fest verbundenen im Mittel  $350 \text{ nm}$  großen Partikeln bestehen. Insgesamt hat die Mahldauer einen maßgeblichen Einfluss auf die Morphologie der mechanochemisch

---

<sup>15</sup> Große Teile von Abschnitt 5.3 wurden bereits in Ref. [97] veröffentlicht.

synthetisierten  $\text{MAPbI}_3$ -Pulver, wobei mit zunehmender Mahldauer die Partikelgröße abnimmt, während die starke Agglomeration der Partikel erhalten bleibt (siehe Anhang, Abbildung B-1). Die Partikelgrößen aller drei Pulver liegen in einem Bereich, der für die PAD prinzipiell geeignet wäre, so dass mit Hilfe der Mahldauer die Morphologie der Pulver für die aerosolbasierte Kaltabscheidung gegebenenfalls optimiert werden kann.



**Abbildung 5-7:** a) Röntgendiffraktogramme der Pulver mit 30, 60 und 90 min Mahldauer. b) REM-Aufnahmen von Pulvern mit einer Mahldauer von 30, 60 und 90 min bei ansonsten gleichen Mahlparametern.

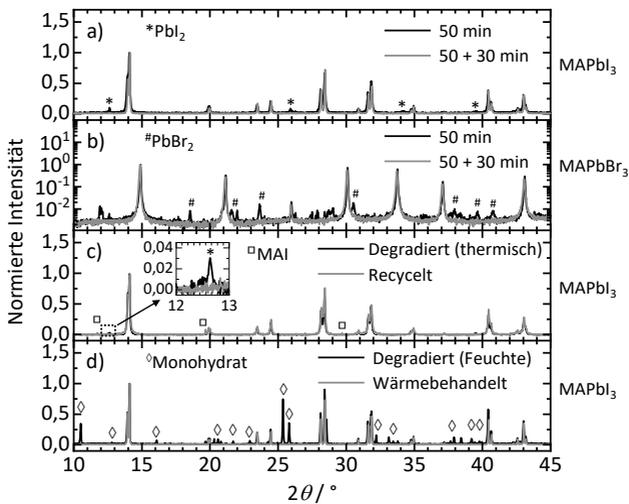
### 5.3.2 Regeneration von nichtphasenreinem Pulver

Um die Menge an bleihaltigen Abfällen im Umgang mit Halogenidperowskiten zu verringern, wäre es von großem Vorteil, wenn Halogenidperowskite, die durch unvollständige Synthesen oder Degradation nicht phasenrein sind, wieder regeneriert werden könnten. Beispielsweise verbleibt bei der PAD immer ein großer Rest in der Aerosolfflasche, der aufgrund von Agglomeration oder der Strömungsverhältnisse in der Flasche nicht ausgetragen wird.

Zuerst wird untersucht, ob aus unvollständig synthetisiertem  $\text{MAPbI}_3$ -Pulver noch phasenreines  $\text{MAPbI}_3$  synthetisiert werden kann. Abbildung 5-8a zeigt das Röntgendiffraktogramm eines mechanochemisch synthetisierten  $\text{MAPbI}_3$ -Pulvers. Anhand der Reflexe bei  $12,6^\circ$ ,  $25,9^\circ$ ,  $34,2^\circ$  und  $39,5^\circ$  ist klar zu erkennen, dass noch Reste an  $\text{PbI}_2$  vorhanden sind [162] und, dass somit das Pulver nicht vollständig synthetisiert wurde. Die unvollständige Synthese des Pulvers trotz einer Mahldauer von 50 min liegt vermutlich an der Verwendung von grobem MAI bei der Synthese, welches die benötigte Mahldauer verlängert. Auf den Einfluss der Eduktpartikelgröße wird in Abschnitt 5.4 detailliert

eingegangen. Nach einem weiteren Mahlschritt mit einer zusätzlichen Mahldauer von 30 min verschwinden die  $\text{PbI}_2$ -Reflexe, was auf eine vollständige Synthese hindeutet.

Ähnlich verhält es sich bei der mechanochemischen Synthese von  $\text{MAPbBr}_3$ . Auch hier sind nach einem ersten Mahldurchgang von 50 min noch Reflexe zu sehen, die zum Teil nicht vollständig reagiertem  $\text{PbBr}_2$  zugeordnet werden können (Abbildung 5-8b) [184]. Bei den nicht indizierten Reflexen handelt es sich vermutlich um Zwischenphasen. Nach einem zweiten Mahldurchgang von 30 min verschwinden die Reflexe des  $\text{PbBr}_2$  und der Zwischenphasen, was wieder auf eine vollständige Synthese hinweist.



**Abbildung 5-8:** Röntgendiffraktogramme zur Regeneration von nichtphasenreinem Pulver: a)  $\text{MAPbI}_3$ -Pulver mit grobem MAI als Edukt nach einer Mahldauer von 50 min und nach einem zweiten Mahldurchgang von 30 min, b)  $\text{MAPbBr}_3$ -Pulver nach einem ersten Mahldurchgang mit einer Dauer von 50 min und einem zweiten Mahldurchgang von 30 min, c) thermisch degradiertes  $\text{MAPbI}_3$ -Pulver (14 h bei 220 °C) und nach dem Recycling durch einen 50-minütigen Mahlschritt unter Zugabe eines Stoffmengenanteils von 20 % zusätzlichem MAI und d)  $\text{MAPbI}_3$ -Pulver, das bei einer hohen relativen Luftfeuchte von 80 % synthetisiert wurde, vor und nach einer 30-minütigen Wärmebehandlung bei 120 °C.

Einen anderen Anwendungsfall stellt das Recycling von degradiertem Pulver dar. Dies wurde anhand des bei 220 °C über 14 h thermisch degradierten  $\text{MAPbI}_3$ -Pulvers aus Abschnitt 5.2.2 untersucht. Ein Degradationsprozess, der bei  $\text{MAPbI}_3$  bei hohen Temperaturen stattfindet, ist die Zersetzung und Verdampfung des MAI [185], wodurch  $\text{PbI}_2$  zurück bleibt. Daher wurde für das Recycling ein Stoffmengenanteil von 20 % an MAI zum degradierten  $\text{MAPbI}_3$ -Pulver hinzugegeben und ein Mahlprozess mit einer Gesamtmahldauer von 50 min durchgeführt. Die Röntgendiffraktogramme vor und nach dem

Mahlprozess in Abbildung 5-8c zeigen, dass durch den Mahlprozess die Reflexe des  $\text{PbI}_2$  verschwinden. Vermutlich wurde das  $\text{PbI}_2$  wieder in  $\text{MAPbI}_3$  umgewandelt. Einige kleine Reflexe, die MAI zugeordnet werden können, deuten an, dass ggf. die Menge des MAI optimiert werden muss, um phasenreines  $\text{MAPbI}_3$  zu erhalten. Dennoch zeigt dieser Versuch, dass durch Mahlen in der Planetenkugelmühle (gegebenenfalls unter Zugabe von weiteren Stoffen)  $\text{MAPbI}_3$ -Pulver recycelt werden kann.

Zuletzt wird die Regeneration eines  $\text{MAPbI}_3$ -Pulvers untersucht, das bei einer sehr hohen relativen Luftfeuchte von etwa 80 % synthetisiert wurde. Beim Sieben des synthetisierten Pulvers verfärbte sich dieses in Teilen schnell hellgelb, was auf die Hydrierung mit Wasser zu Monohydrat  $\text{MAPbI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  hinweist [186–188]. Das Röntgendiffraktogramm in Abbildung 5-8d zeigt neben den Reflexen von  $\text{MAPbI}_3$  intensive Reflexe, die dem Monohydrat zugeordnet werden können [186–188]. Diese Reflexe des Monohydrats verschwinden nach einer thermischen Behandlung über 30 min bei 120 °C an Luft vollständig. Demzufolge kann auch hydriertes mechanochemisch synthetisiertes  $\text{MAPbI}_3$ -Pulver wieder in einen phasenreinen Zustand überführt werden.

### 5.3.3 Passivierung von Halogenidperowskitpulvern

Die Ionenmigration in Halogenidperowskiten stellt eine der größten Herausforderungen für die Anwendung in optoelektronischen Bauteilen dar, da die Ionenmigration deren Effizienz und Stabilität drastisch verringern kann [59,189,190]. Ionenmigration erfolgt über kristallografische Punktdefekte (näheres dazu wird in Kapitel 7 diskutiert) [57,191,192]. Weitere Defekte, insbesondere Korngrenzen und Oberflächen, können die Anzahl der Punktdefekte erhöhen und die Ionenmigration erleichtern [193–195]. Zudem können die Defekte als Rekombinationszentren von Ladungsträgern dienen [145,191,196].

Um die Ionenmigration zu verringern, werden bei lösungsbasierten Schichten Additive, sogenannte Passivierungsmittel, hinzugegeben. Die Passivierungsmittel verringern die Wechselwirkung der Ionen und Elektronen mit den Defekten oder reduzieren deren Anzahl und passivieren damit das Material. Somit wird einerseits die Ionenmigration und andererseits auch die nicht-radiative defektinduzierte Rekombination verringert, d.h. passiviert [197]. Große Beachtung findet in der Literatur beispielsweise die erfolgreiche Passivierung von Halogenidperowskiten mit komplexer Zusammensetzung durch Zugabe von Kaliumiodid (KI) zur Lösung für die Rotationsbeschichtung [198].

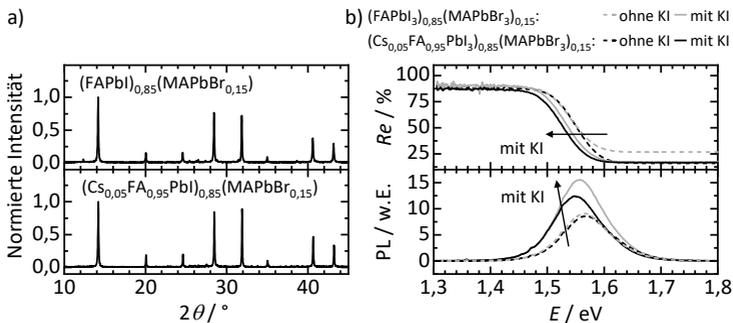
Da Perowskite mit komplexer Zusammensetzung eine Zeit lang die höchsten Wirkungsgrade in Solarzellen erzielten [19], werden, um die Einsatzmöglichkeiten des hier verwendeten mechanochemischen Ansatzes zu erweitern, an dieser Stelle zwei Fragestellungen behandelt: Können diese Halogenidperowskite mit dem in dieser Arbeit

angewandten mechanochemischen Syntheseverfahren hergestellt werden? Funktioniert die Passivierung mit KI auch bei der mechanochemischen Synthese?

Um die vollständige Synthese von Halogenidperowskiten mit der komplexen Zusammensetzung  $(\text{FAPbI}_3)_{0,85}(\text{MAPbBr}_3)_{0,15}$  und  $(\text{Cs}_{0,05}\text{FA}_{0,95}\text{PbI}_3)_{0,85}(\text{MAPbBr}_3)_{0,15}$  zu überprüfen, wurden XRD-Messungen durchgeführt. Die Röntgendiffraktogramme in Abbildung 5-9a zeigen in Übereinstimmung mit der Literatur [199] die Reflexe der jeweiligen Halogenidperowskite und somit deren Synthese. Allerdings war nach einer Mahldauer von 80 min die Synthese noch nicht ganz vollständig, so dass nach dem ersten Mahldurchgang ein zweiter Mahldurchgang mit einer Mahldauer von 50 min erforderlich war.

Zur Untersuchung, ob die Passivierung der  $(\text{FAPbI}_3)_{0,85}(\text{MAPbBr}_3)_{0,15}$ - und  $(\text{Cs}_{0,05}\text{FA}_{0,95}\text{PbI}_3)_{0,85}(\text{MAPbBr}_3)_{0,15}$ -Pulver mittels KI in einer Planetenkugelmühle möglich ist, wurde ein molarer Anteil an KI von 5 % zu  $(\text{FAPbI}_3)_{0,85}(\text{MAPbBr}_3)_{0,15}$  und von 10 % zu  $(\text{Cs}_{0,05}\text{FA}_{0,95}\text{PbI}_3)_{0,85}(\text{MAPbBr}_3)_{0,15}$  gegeben und erneut 50 min lang gemahlen. Parallel dazu wurde jeweils Pulver ohne KI in der Planetenkugelmühle ebenso 50 min lang gemahlen, um den Einfluss des erneuten Mahldurchgangs auszuschließen.

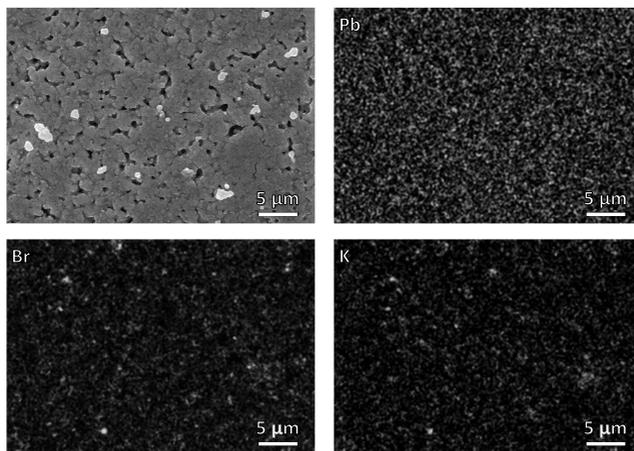
Abbildung 5-9b zeigt die Ergebnisse der Messung der Reflexion und der PL der  $(\text{FAPbI}_3)_{0,85}(\text{MAPbBr}_3)_{0,15}$ - und  $(\text{Cs}_{0,05}\text{FA}_{0,95}\text{PbI}_3)_{0,85}(\text{MAPbBr}_3)_{0,15}$ -Pulver jeweils mit und ohne Passivierung mittels KI. Die passivierten Pulver zeigen bei gleichen Messbedingungen dabei eine erhöhte PL-Intensität im Vergleich zu den nicht passivierten Pulvern. Dies ist ein starkes Zeichen für eine erfolgreiche Passivierung, bei der insbesondere die nicht-radiative Rekombination unterdrückt wird, wodurch die PLQE nach Gleichung (4-6) und damit die Intensität der PL steigt [42,147,148,200–203].



**Abbildung 5-9:** a) Röntgendiffraktogramme von mechanochemisch synthetisiertem  $(\text{FAPbI}_3)_{0,15}(\text{MAPbBr}_3)_{0,85}$  und  $(\text{Cs}_{0,05}\text{FA}_{0,95}\text{PbI}_3)_{0,15}(\text{MAPbBr}_3)_{0,85}$ . b) Messung der Reflexion und Photolumineszenz von mechanochemisch synthetisiertem  $(\text{FAPbI}_3)_{0,15}(\text{MAPbBr}_3)_{0,85}$  und  $(\text{Cs}_{0,05}\text{FA}_{0,95}\text{PbI}_3)_{0,15}(\text{MAPbBr}_3)_{0,85}$  jeweils ohne und mit KI als Passivierungsmittel.

Die Messung der Reflexion zeigt, dass der Bandabstand der passivierten Pulver leicht zu niedrigeren Energien verschoben ist. In der Literatur wird dies als Konsequenz der Passivierung mit KI angesehen, da durch das zusätzliche Iodid das Verhältnis von Iod zu Brom geringfügig erhöht wird [198,204].

Um zu prüfen, ob das Passivierungsmittel homogen in die Pulver eingebracht wurde, wurden EDX-Messungen an  $(\text{Cs}_{0,05}\text{FA}_{0,95}\text{PbI}_3)_{0,85}(\text{MAPbBr}_3)_{0,15}$  durchgeführt, das zu zylindrischen Probekörpern gepresst wurde. Abbildung 5-10 zeigt hierzu ein REM-Bild der vermessenen Stelle und die erhaltene Verteilung der Elemente Pb, Br und K (weitere Elementverteilungen finden sich im Anhang in Abbildung B-2). Im REM-Bild sind neben der leicht porösen Oberfläche des Probekörpers auch hellere Partikel auf der Oberfläche zu erkennen, bei denen es sich um Staub aus der Umgebung handelt. Unabhängig davon sind die Elemente im Allgemeinen gleichmäßig verteilt, bei K und Br zeigen sich jedoch Stellen, an denen beide Elemente gleichzeitig gehäuft vorkommen, was mit der Literatur übereinstimmt [198,204]. In der Literatur wird davon ausgegangen, dass bei der Passivierung mit KI einerseits durch das zusätzliche Iod Iodleerstellen besetzt werden und andererseits überschüssige Halogenide an Korngrenzen und Oberflächen gebunden werden, so dass in Summe die optoelektronischen Eigenschaften verbessert werden [198]. Die Versuche liefern somit deutliche Hinweise, dass die Halogenidperowskite mit komplexer Zusammensetzung bei der mechanochemischen Synthese ebenso wie bei der Lösungsmittelroute mit KI passiviert werden können.



**Abbildung 5-10:** REM-Aufnahme und mittels EDX ermittelte Verteilung von Pb, Br, und K von passiviertem  $(\text{Cs}_{0,05}\text{FA}_{0,95}\text{PbI}_3)_{0,85}(\text{MAPbBr}_3)_{0,15}$ . Bei den EDX-Aufnahmen deutet die Helligkeit die Häufigkeit des jeweiligen Elements an der Stelle an.

#### 5.4 Einfluss der Eduktpartikelgröße auf die Pulvereigenschaften

Wie bereits in Abschnitt 5.3.2 angedeutet, kann die Größe der Edukte, insbesondere des MAI, einen Einfluss auf die Dauer der mechanochemischen Synthese haben. Bei der Synthese des MAI wird dieses durch Zugabe von Ether zu in Ethanol gelöstem MAI ausgefällt. Hierbei bestimmen die Temperatur sowie die Menge und Zutropfrate des Ethers die Nukleation und das Wachstum des kristallinen MAI. Beim Ausfällen kann es leicht zu Schwankungen der Prozessparameter kommen, woraus unterschiedliche MAI-Größen resultieren. Im Folgenden wird daher anhand von drei MAI mit deutlich unterschiedlichen Partikelgrößen der Einfluss der MAI-Größe auf die Eigenschaften des resultierenden MAPb<sub>3</sub>-Pulvers untersucht und im Zusammenhang mit dem Reaktionsmechanismus der mechanochemischen Synthese diskutiert.<sup>16, 17, 18</sup>

Zunächst wurde MAI gezielt mit drei unterschiedlichen Partikelgrößen hergestellt (Details siehe Anhang C). Durch Hinzutropfen von wenigen Tropfen Ether (< 1 ml) und langsames Auskristallisieren bei -18 °C entstand pulverförmiges MAI in einer rechteckigen Form mit einer Größe im Bereich von 25 bis 1300 µm und einer mittleren Größe von 213 µm. Dieses MAI-Eduktpulver wird nachfolgend MAI-groß genannt. Die mittlere MAI-Größe  $d_{\text{MAI}}$  wurde für MAI-groß (Abbildung 5-11c) und für die folgenden MAI-Pulver anhand von REM-Bildern aus dem Flächeninhalt der Partikel als äquivalente Kantenlänge eines Quadrats mit gleichem Flächeninhalt berechnet. Durch Erhöhung der zugetropften Menge des Ethers und Erhöhung der Kristallisationstemperatur auf 0 °C wurde rechteckiges MAI mit einer reduzierten Größe im Bereich von 5 bis 44 µm auskristallisiert (mittlere Größe 16 µm, nachfolgend als MAI-mittel bezeichnet, siehe Abbildung 5-11b).

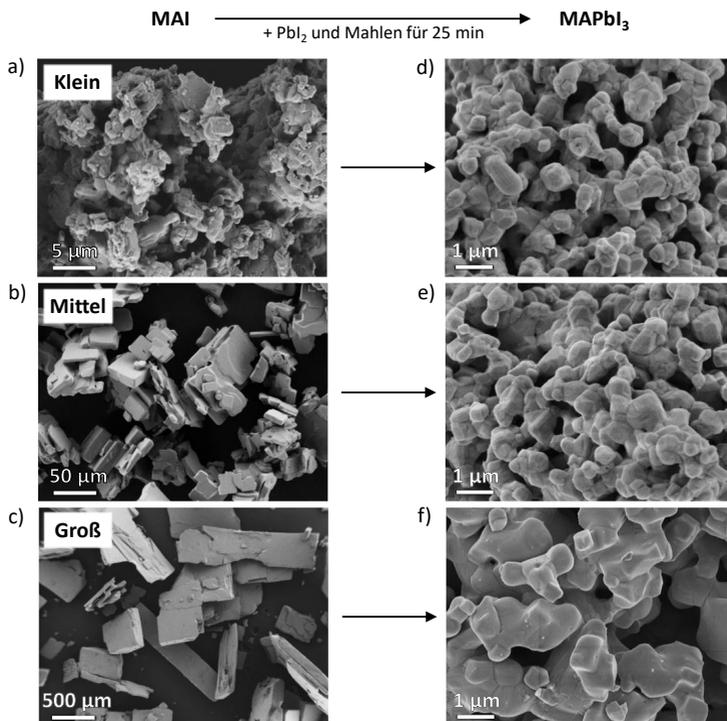
Um MAI mit kleinerer Korngröße zu erzeugen, wurde MAI-mittel in der Planetenkugelmühle gemahlen. In Abbildung 5-11a und Abbildung B-3a ist zu sehen, dass das resultierende pulverförmige MAI aus Agglomeraten von Primärpartikeln mit Größe zwischen 0,1 und 4,4 µm besteht (mittlere Größe 1,1 µm, nachfolgend MAI-klein genannt). Somit stehen drei MAI-Pulver mit einer Variation der MAI-Größe über zwei Größenordnungen zur Verfügung.

---

<sup>16</sup> Abschnitt 5.4 wurde bereits in Ref. [205] veröffentlicht.

<sup>17</sup> MAI-groß und MAI-mittel wurden von Irene Bauer vom Lehrstuhl für Optoelektronik weicher Materie (Prof. Dr. Anna Köhler) an der Universität Bayreuth synthetisiert und mir zur Verfügung gestellt. Herzlichen Dank dafür!

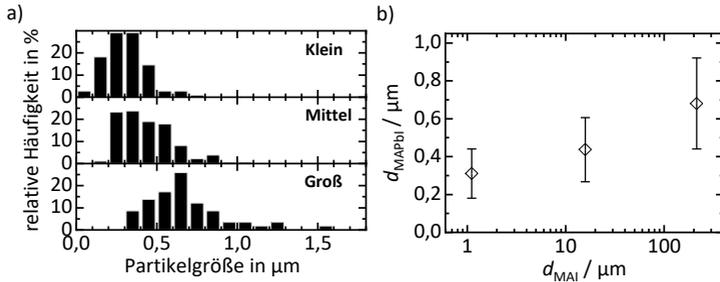
<sup>18</sup> Die mechanochemische Synthese der MAPb<sub>3</sub>-Pulver mit den drei verschiedenen MAI-Größen, die Herstellung von MAI-klein, sowie die XRD-Messungen wurden von Jennifer Jungklaus im Rahmen eines Forschungsmoduls unter meiner Anleitung und Betreuung am Lehrstuhl für Funktionsmaterialien an der Universität Bayreuth durchgeführt.



**Abbildung 5-11:** Linke Spalte: REM-Aufnahmen der drei MAI-Eduktpulver, deren Partikelgrößen zwei Größenordnungen abdecken. a) MAI-klein, b) MAI-mittel und c) MAI-groß. Rechte Spalte: REM-Aufnahmen des mechanochemisch synthetisierten  $\text{MAPbI}_3$ -Pulvers bei Verwendung der drei verschiedenen MAI-Edukte. d) erhaltenes  $\text{MAPbI}_3$ -Pulver bei Verwendung von MAI-klein, e) erhaltenes  $\text{MAPbI}_3$ -Pulver bei Verwendung von MAI-mittel und f) erhaltenes  $\text{MAPbI}_3$ -Pulver bei Verwendung von MAI-groß.

Auf Basis der drei MAI-Pulver wurde  $\text{MAPbI}_3$  mechanochemisch mittels einer Planeten-Kugelmühle hergestellt. Um die Vergleichbarkeit der  $\text{MAPbI}_3$ -Pulver zu gewährleisten, wurden die verwendeten Mengen von  $\text{PbI}_2$  und Cyclohexan sowie die Mahlparameter immer gleich gelassen (siehe Anhang A für Details und Abbildung B-3b für ein REM-Bild des verwendeten  $\text{PbI}_2$ ).

Der Einfluss der drei unterschiedlichen MAI-Größen auf die Morphologie der resultierenden  $\text{MAPbI}_3$ -Pulver wurde mittels REM (Abbildung 5-11d-f) untersucht. Alle drei Pulver bestehen aus Agglomeraten, die wiederum aus Primärpartikeln aufgebaut sind. Die mittlere Agglomeratgröße der  $\text{MAPbI}_3$ -Pulver liegt im Bereich 20 bis 30  $\mu\text{m}$  und unterscheidet sich nicht wesentlich (vergleiche Abbildung B-4). Aus Abbildung 5-11d-f wird jedoch klar, dass die Korngröße mit steigender MAI-Größe zunimmt.



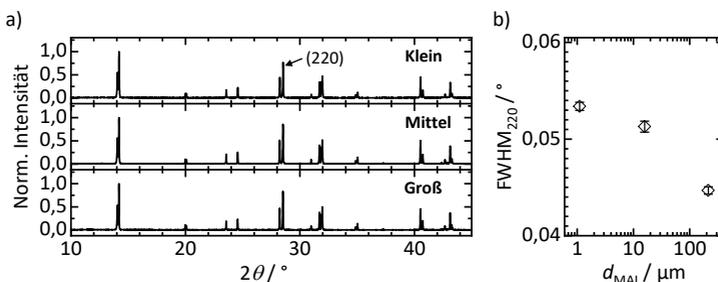
**Abbildung 5-12:** a) Partikelgrößenverteilung der erhaltenen  $\text{MAPbI}_3$ -Pulver bei Verwendung von MAI-klein, MAI-mittel bzw. MAI-groß als Edukt. b) Mittlere Partikelgröße des synthetisierten  $\text{MAPbI}_3$ -Pulvers in Abhängigkeit der Partikelgröße des MAI-Edukts. Die Balken stellen die Standardabweichung als Maß für die Streubreite der mittleren Partikelgrößen dar.

Zur genaueren Analyse wurde die mittlere Partikelgröße  $d_{\text{MAPbI}_3}$  und die Partikelgrößenverteilung der  $\text{MAPbI}_3$ -Pulver anhand von REM-Bildern bestimmt (Abbildung 5-12). Dazu wurden für das aus MAI-klein synthetisierte  $\text{MAPbI}_3$ -Pulver 53 Partikel, für das aus MAI-mittel synthetisierte 54 Partikel und für das aus MAI-groß synthetisierte 39 Partikel ausgewertet. Die Größe der  $\text{MAPbI}_3$ -Partikel liegt für das aus MAI-klein synthetisierte Pulver zwischen 0,05 und 0,75  $\mu\text{m}$ , für das aus MAI-mittel synthetisierte Pulver zwischen 0,15 und 1,05  $\mu\text{m}$  und für das aus MAI-groß synthetisierte Pulver zwischen 0,35 und 1,55  $\mu\text{m}$  (Abbildung 5-12a). Abbildung 5-12b zeigt  $d_{\text{MAPbI}_3}$  und die Standardabweichung als Maß für die Streubreite als Funktion der mittleren MAI-Größe. Hierbei nimmt  $d_{\text{MAPbI}_3}$  von  $(0,31 \pm 0,13) \mu\text{m}$  bei Verwendung von MAI-klein, über  $(0,44 \pm 0,17) \mu\text{m}$  bei Verwendung von MAI-mittel hin zu  $(0,68 \pm 0,24) \mu\text{m}$  bei Verwendung von MAI-groß zu. Entsprechend bestätigt sich der Eindruck der Zunahme der mittleren  $\text{MAPbI}_3$ -Partikelgröße mit zunehmender MAI-Eduktgröße aus den REM-Bildern auch quantitativ.

Um zu überprüfen, ob die mechanochemische  $\text{MAPbI}_3$ -Synthese mit allen drei Varianten des MAI vollständig ist, wurden die drei  $\text{MAPbI}_3$ -Pulver mittels XRD vermessen. Die zugehörigen Diffraktogramme in Abbildung 5-13a zeigen für alle Pulver die für tetragonales  $\text{MAPbI}_3$  typischen Reflexe (vergleiche Abbildung 5-2) [26]. Auch finden sich keine typischerweise mit kristallinem  $\text{PbI}_2$  assoziierten Reflexe (z.B. bei  $2\theta = 12,6^\circ$ ) in den Diffraktogrammen [162], was trotz der unterschiedlichen Partikelgröße und Morphologie der MAI-Eduktpulver auf eine vollständige Synthese aller drei  $\text{MAPbI}_3$ -Pulver schließen lässt. Im Vergleich zur unvollständigen Synthese mit grobem MAI bei einer Mahldauer von 50 min in Abschnitt 5.3.2 wurde in diesem Abschnitt  $\text{PbI}_2$  von einem anderen Hersteller, weniger Cyclohexan und eine geringere Pulvermenge verwendet (siehe Anhang A für Details). Die vollständige Synthese wird zusätzlich von  $^{207}\text{Pb}$ -NMR-Messungen an den Pulvern (Abbildung B-5) bestätigt, in denen nur das Signal von  $\text{MAPbI}_3$  bei einer chemischen

Verschiebung  $\delta(^{207}\text{Pb})$  von 1430 ppm und insbesondere kein Signal für  $\text{PbI}_2$  zwischen 0 und -30 ppm zu sehen ist [186,206]. Zudem sind die unter Berücksichtigung der Probenmasse normierten Integrale der NMR-Intensitäten aller Proben etwa eins, was stark auf die Abwesenheit von Fremdphasen hindeutet.

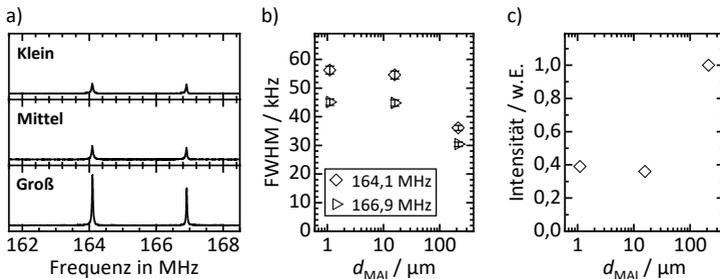
Aus den Halbwertsbreiten (Full Width at Half Maximum, FWHM) der Reflexe in den Diffraktogrammen in Abbildung 5-13a lässt sich der Einfluss der steigenden MAI-Eduktgröße auf die  $\text{MAPbI}_3$ -Kristallitgröße und Mikrodehnung evaluieren. Dazu wurden Pseudo-Voigt Funktionen an die (220)-Reflexe bei  $2\theta = 28,5^\circ$  angefitet. Es zeigt sich, dass die FWHM der Reflexe mit steigender MAI-Größe von  $0,053^\circ$  bei Verwendung von MAI-klein über  $0,051^\circ$  bei MAI-mittel auf  $0,045^\circ$  bei MAI-groß abnimmt (Abbildung 5-13b). Eine Verringerung der FWHM resultiert typischerweise aus einer Abnahme der Mikrodehnung und/oder einer Zunahme der Kristallitgröße [180]. Beide stehen in starker Verbindung mit Defekten, wie Korngrenzen, Kristallwillingen, der Partikeloberfläche, Fehlpassungen durch unterschiedliche kristallografische Orientierungen, Versetzungen oder Punktdefekten. Defekte können die kohärent streuenden Domänen (Kristallitgröße) unterbrechen und/oder lokale Variationen im Gitterabstand (Mikrodehnung) erzeugen [179,180,182,207,208]. Da die FWHM der Pulver nahe der instrumentellen Auflösung von  $(0,0423 \pm 0,0003)^\circ$  liegt, wurde deren Mikrodehnung und Kristallitgröße nicht durch Anwendung der Williamson-Hall-Analyse oder Rietveldverfeinerung quantifiziert. Die mit zunehmender MAI-Eduktpartikelgröße abnehmende FWHM deutet somit darauf hin, dass die resultierenden  $\text{MAPbI}_3$ -Pulver eine geringere Mikrodehnung und/oder größere Kristallite und damit ein gleichmäßigeres Kristallgitter, das weniger durch Defekte gestört ist, aufweisen.



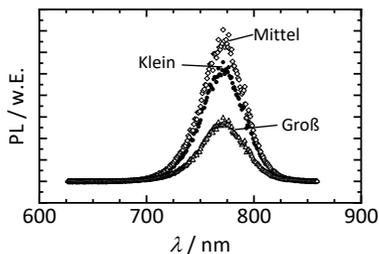
**Abbildung 5-13:** a) Röntgendiffraktogramme der mit verschiedenen MAI-Partikelgrößen synthetisierten  $\text{MAPbI}_3$ -Pulver. b) Halbwertsbreite (FWHM) des (220)-Reflexes als Funktion der MAI-Größe.

Um diesen Trend zu bestätigen, wurden  $^{127}\text{I}$ -NQR-Messungen an den drei  $\text{MAPbI}_3$ -Pulvern durchgeführt (Abbildung 5-14a). Die Spektren zeigen bei jedem  $\text{MAPbI}_3$ -Pulver je zwei Peaks für den  $3/2 \rightarrow 5/2$  Übergang des Spins, da es im tetragonalen Kristallgitter zwei verschiedene Plätze für die Iodidionen (ungleiche axiale und äquatoriale Iodidionen) gibt [209,210]. Auch hier nimmt die FWHM der Peaks mit steigender MAI-Eduktgröße ab (Abbildung 5-14b). So nimmt die FWHM des Peaks bei 164,1 MHz von 56,3 kHz (MAI-Klein) über 54,3 kHz (MAI-mittel) zu 36,1 kHz (MAI-groß) ab. Gleichzeitig nimmt die integrierte Intensität der Peaks tendenziell zu (Abbildung 5-14c, Summe beider Peaks unter Berücksichtigung der Probenmasse).

Die Frequenz, die bei der  $^{127}\text{I}$ -NQR-Messung detektiert wird, hängt von der lokalen strukturellen Umgebung um das Iodid im Kristallgitter des Halogenidperowskites ab und wird damit durch die chemische Zusammensetzung und beispielsweise durch Mikrodehnung, d.h. die Gitterverzerrungen, beeinflusst [211,212]. Folglich werden schmale Peaks gemessen, falls die Ionen um das Iodid gleichmäßig (d.h. geordnet) angeordnet sind [213]. Im Gegensatz dazu ändern Defekte die Umgebung um das Iodid und verzerren die Koordinationspolyeder, was im Fall von  $\text{MAPbI}_3$  zur Verbreiterung der Peaks und einer Reduktion der integrierten Signalintensität führt [138,214]. Die Verringerung der Halbwertsbreite bei gleichzeitiger Zunahme der Intensität deutet folglich an, dass die Umgebung um das Iodid im Perowskiten mit steigender MAI-Eduktgröße weniger durch Defekte gestört wird. Aus der Abnahme der Halbwertsbreite in XRD und NQR sowie der Zunahme der Intensität mit steigender MAI-Eduktgröße folgt, dass mit steigender MAI-Eduktgröße bei der Synthese die Defektdichte im synthetisierten  $\text{MAPbI}_3$ -Pulver abnimmt.



**Abbildung 5-14:** a)  $^{127}\text{I}$ -NQR-Messungen der aus den verschiedenen MAI-Größen synthetisierten  $\text{MAPbI}_3$ -Pulver. b) FWHM der Peaks bei 164,1 MHz und 166,9 MHz als Funktion der MAI-Größe. c) Summe der integrierten Intensität beider Peaks als Funktion der MAI-Größe. Die Summe der integrierten Intensitäten wurde durch die jeweilige Probenmasse geteilt, um kleinere Unterschiede zu korrigieren, und anschließend auf den Wert der integrierten Intensität des  $\text{MAPbI}_3$ -Pulvers aus MAI-groß normiert.



**Abbildung 5-15:** PL-Spektren der mit verschiedenen MAI-Eduktgrößen synthetisierten MAPbI<sub>3</sub>-Pulver.

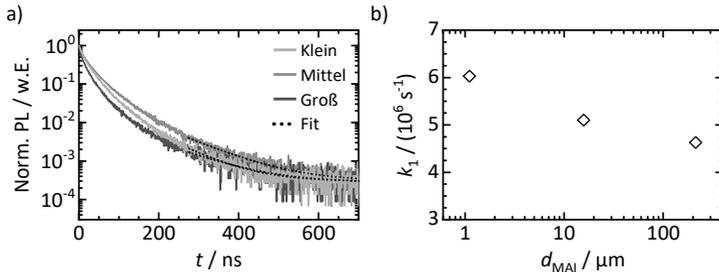
Zur Untersuchung, wie sich die beobachteten Unterschiede in der Defektdichte der MAPbI<sub>3</sub>-Pulver auf deren optische Eigenschaften und die Eigenschaften angeregter Zustände auswirken, wurden Messungen der zeitaufgelösten PL (TRPL) durchgeführt. Abbildung 5-15 zeigt die über die Zeit integrierten Spektren der Abklingkurven der PL für die drei mit verschiedenen MAI-Eduktgrößen synthetisierten MAPbI<sub>3</sub>-Pulver. Alle Spektren weisen den typischen PL-Peak mit einem Maximum bei etwa 770 nm auf [215]. Hingegen unterscheiden sich die Intensitäten der PL, wobei MAPbI<sub>3</sub>-Pulver aus MAI-groß die geringste, aus MAI-klein eine mittlere und aus MAI-mittel die höchste Intensität aufweist.

Die normierten Abklingkurven der PL der drei Perowskitpulver ähneln sich in ihrem Verhalten und fallen nach ca. 400 ns auf ca.  $10^{-3}$  ihrer ursprünglichen PL-Intensität ab (Abbildung 5-16a). Unter Berücksichtigung der Basislinie des Detektors im Dunkeln wird  $k_1$  durch Anpassen einer monoexponentiellen Funktion an die gemessene Abklingkurve der PL für Zeiten länger als 275 ns ermittelt, wie in Abschnitt 4.6 beschrieben. Es zeigt sich, dass mit zunehmender MAI-Eduktgröße bei der Synthese die Rekombinationsrate  $k_1$  der Perowskitpulver von  $6,0 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$  (MAI-klein) über  $5,4 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$  (MAI-mittel) auf  $4,7 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$  (MAI-groß) sinkt (Abbildung 5-16b). Die abnehmende Rekombinationsrate mit zunehmender MAI-Eduktgröße bzw. Korngröße der fertigen MAPbI<sub>3</sub>-Pulver weist auch hier auf eine abnehmende Defektdichte im Perowskitpulver hin, was auch mit den Ergebnissen der XRD- und NQR-Analysen übereinstimmt.

Allgemein führt bei gleichen Messbedingungen eine Reduktion der Defektdichte und somit  $k_1$  in Halogenidperowskiten zu einer Erhöhung ihrer gemessenen PL-Intensität, da die PLQE mit sinkender defektinduzierter Rekombinationsrate nach Gleichung (4-6) steigt. Dies stimmt mit der in Abbildung 5-15 beobachteten geringeren PL-Intensität des MAPbI<sub>3</sub>-Pulvers aus MAI-klein gegenüber dem aus MAI-mittel überein.

Im Gegensatz wirkt die Tatsache, dass das MAPbI<sub>3</sub>-Pulver aus MAI-groß die geringste PL-Intensität aufweist, obwohl dessen  $k_1$  am geringsten ist, überraschend. Während die genaue Untersuchung des Ursprungs dieses Verhaltens nicht Gegenstand dieser Arbeit ist, ist es möglich, dass beim MAPbI<sub>3</sub>-Pulver aus MAI-groß aufgrund seiner im Vergleich zu den

anderen Pulvern höheren mittleren Korngröße die Diffusion der erzeugten Ladungsträger ausgeprägter ist. Für diese These spricht, dass der anfängliche Abfall der PL-Intensität bei der TRPL für MAPbI<sub>3</sub>-Pulver aus MAI-groß stärker ist als für die anderen beiden Pulver. Eine ausgeprägtere Ladungsträgerdiffusion führt zu einer niedrigeren Ladungsträgerdichte, die wiederum nach Gleichung (4-6) in einer geringeren PL-Intensität mündet. Ein ähnlicher Effekt wurde bei Dünnschichten beobachtet, bei denen die PL-Intensität von großen Körnern im Vergleich zu kleinen Körnern reduziert war [216].



**Abbildung 5-16:** a) Normierte zeitaufgelöste PL-Messungen der MAPbI<sub>3</sub>-Pulver hergestellt mit verschiedenen MAI-Eduktgrößen zusammen mit Fits (schwarze, gepunktete Linien) einer Exponentialfunktion zur Beschreibung des Abklingverhaltens bei langen Zeiten (siehe Text). b) Aus der TRPL extrahierte Ratenkonstante  $k_1$  als Funktion der MAI-Eduktpartikelgröße.

Um die in diesem Abschnitt erhaltenen Ergebnisse zum Einfluss der MAI-Größe auf die Eigenschaften des resultierenden Halogenidperowskit-Pulvers besser zu verstehen, werden nachfolgend zuerst die bisher in der Literatur veröffentlichten Erkenntnisse zum mechanochemischen Synthesemechanismus und -ablauf bei Halogenidperowskiten zusammengefasst. Anschließend werden die in diesem Abschnitt erhaltenen Ergebnisse eingeordnet.

Manukyan et al. untersuchten die mechanochemische Synthese von MAI und PbI<sub>2</sub> zu MAPbI<sub>3</sub> und schlussfolgerten, dass bei der mechanochemischen Synthese das MAI primär plastisch deformiert wird, wodurch in diesem Risse und Poren entstehen [217]. PbI<sub>2</sub> hingegen verhält sich spröde, sodass es während der Synthese zerkleinert wird [217]. Zusätzlich wird das PbI<sub>2</sub> während der Synthese in das MAI gedrückt, wodurch ein enger Kontakt zwischen beiden entsteht. Durch die eingebrachte mechanische Energie ist zudem davon auszugehen, dass in den Edukten Punktdefekte und Versetzungen erzeugt werden [217,218], welche die Interdiffusion von MAI und PbI<sub>2</sub> erleichtern [218,219]. Da die Gibbs-Energie zur Bildung von MAPbI<sub>3</sub> aus MAI und PbI<sub>2</sub> bei Raumtemperatur typischerweise negativ ist [220,221], fördert die erleichterte Diffusion auch die Reaktion zum Perowskiten. Dies stimmt mit einer Studie von Gil-González et al. zur mechanochemischen Synthese von MAPbCl<sub>3</sub> überein [222]. Zu Beginn der Synthese beobachteten

sie einen schnellen Anstieg des Perowskitanteils, welcher sich im weiteren Verlauf verlangsamt, da die Diffusionswege länger werden bzw. die Wahrscheinlichkeit sinkt, dass nichtreagiertes  $\text{PbI}_2$  auf MAI trifft [222].

Der Verlauf der mechanochemischen Synthese wurde auch von Palazon et al. am Beispiel von  $\text{CsPbBr}_3$  genauer untersucht, wobei drei unterschiedliche Synthesephasen identifiziert werden konnten [182]. In der ersten Phase, die sich über die ersten fünf Minuten erstreckte, reagieren hauptsächlich die Edukte  $\text{CsBr}$  und  $\text{PbBr}_2$  miteinander und bilden  $\text{CsPbBr}_3$  sowie nichtstöchiometrische Zwischenphasen. Diese Zwischenphasen werden in der zweiten Phase zusammen mit verbliebenen Edukten vollständig in  $\text{CsPbBr}_3$  umgewandelt. Nach der vollständigen Umwandlung findet in einer dritten Phase eine stetige Zerkleinerung des Perowskitpulvers statt, die mit einer Abnahme der Kristallitgröße verbunden ist. Dies führt zudem zu einer tendenziellen Abnahme der PL-Intensität mit zunehmender Mahldauer. Da der Trend bei manchen Mahldauern unterbrochen ist, wobei die PL-Intensität dann zu einem späteren Zeitpunkt höher ist als zu einem früheren, deutet sich hier eine komplexere Beziehung zwischen Mahldauer und PL-Intensität an. Wie in Abschnitt 5.3.1 gezeigt, konnte auch in dieser Arbeit eine Verringerung der Korngröße mit zunehmender Mahldauer nach vollständiger Synthese für  $\text{MAPbI}_3$  beobachtet werden. Zusammengefasst folgt also bei der mechanochemischen Synthese von Halogenidperowskiten in einer Kugelmühle auf eine Phase der Perowskitsynthese eine Phase der Zerkleinerung des Perowskitpulvers.

Die Erkenntnisse aus der Literatur lassen sich auf die in dieser Arbeit gefundenen Ergebnisse übertragen, so dass der Einfluss der MAI-Eduktgröße auf die Perowskit-Eigenschaften verstanden werden kann. Je größer das MAI-Eduktpulver ist, desto mehr Energie ist während der Synthesephase für plastische Deformationen und das Einbringen von Defekten erforderlich. Zudem wird mehr Energie zum Zerkleinern des MAI benötigt und die Diffusionslängen bei der Perowskitbildung werden länger. Dies führt insgesamt dazu, dass mit zunehmender MAI-Eduktgröße die Synthesephase länger dauert. Im Anschluss an bzw. mit Verzögerung parallel zur Synthesephase beginnt die Zerkleinerungsphase des synthetisierten  $\text{MAPbI}_3$ , in welcher die Perowskit-Partikel zerkleinert werden. Da die Synthesephase von Perowskitpulver aus kleinerem MAI früher abgeschlossen ist, befindet es sich bei gleicher Gesamtmahldauer länger in der Zerkleinerungsphase. Das längere Verweilen in der Zerkleinerungsphase führt zu einer Reduzierung der Partikelgröße (Abbildung 5-12), Erhöhung der Defektdichte (Abbildung 5-14) und Erhöhung der nicht-radiativen Zerfallsrate der angeregten Ladungsträger (Abbildung 5-16b) bei den fertig synthetisierten  $\text{MAPbI}_3$ -Pulvern.

Zusammenfassend konnte durch detaillierte Charakterisierungen an  $\text{MAPbI}_3$ -Pulvern, die mechanochemisch aus MAI verschiedener Größe synthetisiert wurden, ein klarer Einfluss der MAI-Eduktgröße auf die finalen  $\text{MAPbI}_3$ -Pulvereigenschaften identifiziert werden. Insbesondere zeigt sich eine Zunahme der Korngröße im Perowskitpulver mit steigender MAI-Eduktgröße. Aus NQR und TRPL kann eine abnehmende Defektdichte im  $\text{MAPbI}_3$ -Pulver mit steigender MAI-Eduktgröße abgeleitet werden.

Die Ergebnisse dieses Abschnitts heben hervor, wie wichtig eine präzise Kontrolle der MAI-Eduktgröße bei der mechanochemischen Synthese von  $\text{MAPbI}_3$  ist, um eine reproduzierbare und definierte Pulvermorphologie und optoelektronische Funktionalität sicherzustellen. Die Eigenschaften des Perowskitpulvers beeinflussen direkt die Eigenschaften von Schichten, die daraus mittels PAD oder Pressen hergestellt werden.

In Kapitel 5 konnte somit gezeigt werden, dass verschiedene Perowskitpulver mit der mechanochemischen Synthese hergestellt werden können, die sich hinsichtlich der elektrischen und optischen Eigenschaften prinzipiell für die Schichtherstellung mittels PAD eignen. Einzig die starke Neigung zur Agglomeration könnte die Schichtabscheidung erschweren. Durch Variation der Mahldauer kann die Partikelgröße zudem beeinflusst werden, um so gegebenenfalls die Schichtherstellung mittels PAD zu optimieren. Ebenso werden die Partikelgröße und die Defekte im Pulver durch die MAI-Eduktgröße beeinflusst. Die Pulver sind so stabil, dass sie einerseits gut vorbereitet und gelagert werden können und andererseits mehrmaligen Kontakt mit der Atmosphäre, wie es bei der Verarbeitung vorkommt, und thermische Trocknungsprozesse überstehen sollten. Sollten die Perowskitpulver jedoch trotzdem thermisch oder durch Feuchte degradiert sein, können sie prinzipiell wieder aufbereitet werden. Erste Versuche deuten darauf hin, dass auch mit der mechanochemischen Synthese Halogenidperowskite mit üblichen Passivierungsmitteln passiviert werden können, um deren Eigenschaften weiter zu verbessern.



## 6 Aerosolbasierte Kaltabscheidung von mechanochemisch synthetisiertem MAPbI<sub>3</sub>

Die aerosolbasierte Kaltabscheidung von mechanochemisch synthetisierten MAPbI<sub>3</sub>-Pulvern weist einige Herausforderungen auf. Zuerst sollten die Pulver zur Abscheidung idealerweise Partikelgrößen im Bereich von 1 µm aufweisen und nicht agglomeriert sein, wie in Abschnitt 2.2.2 beschrieben. Das mechanochemisch synthetisierte Pulver besitzt zwar eine geeignete Partikelgröße, jedoch sind die Partikel zu 20 bis 100 µm großen Agglomeraten verbunden, die die Schichtqualität negativ beeinträchtigen können.

Zweitens ist die mechanochemische Synthese mit ca. 6 bis 7 g pro Mahlbecher zwar ergiebiger als lösungsbasierte Syntheserouten, aber im Vergleich zu den typischen 10 bis 25 g an Keramikpulver, die pro Schicht in der PAD eingesetzt werden, zu wenig. Daher soll der PAD-Prozess so modifiziert werden, dass eine deutlich geringere Pulvermenge ausreicht, um Schichten mit einer Fläche von 10 mm x 15 mm herzustellen. Außerdem müssen Maßnahmen ergriffen und Prozessparameter angepasst werden, um die negativen Auswirkungen der Agglomerate auf die Schichtqualität zu reduzieren<sup>19</sup>.

In diesem Kapitel werden daher zunächst der Aufbau der Anlage und die eingesetzten Substrate detailliert beschrieben. Danach wird auf die Untersuchungen zur Modifikation des Aufbaus, insbesondere in der Aerosolerzeugung, eingegangen, um eine für Solarzellen geeignete Schichtqualität zu erhalten. Anschließend werden die Schichten charakterisiert, um den Einfluss der aerosolbasierten Kaltabscheidung auf die Mikrostruktur und die optischen Eigenschaften der Schichten zu untersuchen. Ein ausführlicher Abschnitt befasst sich mit der elektrischen Charakterisierung der Schichten mittels Impedanzspektroskopie und den zugrundeliegenden Vorgängen im Material, die bei der Messung zu Instabilitäten führen.

---

<sup>19</sup> Die Versuche zur Anpassung der Aerosolerzeugung und Optimierung der Prozessparameter für die PAD wurden von Tim Herrmannsdörfer und Daniel Lukas im Rahmen ihrer Teamprojektarbeit [223] unter meiner Anleitung und Betreuung am Lehrstuhl für Funktionsmaterialien an der Universität Bayreuth durchgeführt. Vielen Dank für die Unterstützung!

### 6.1 Anlage zur aerosolbasierten Kaltabscheidung und Abscheideparameter

Für die Versuche zur aerosolbasierten Kaltabscheidung der mechanochemisch synthetisierten MAPbI<sub>3</sub>-Pulver wurde eine am Lehrstuhl für Funktionsmaterialien entwickelte Anlage verwendet (Abbildung 6-1).<sup>20</sup> Sie bestand aus einer Beschichtungskammer (3) aus einem nichtmagnetischen, rostfreien Stahl, die über einen flexiblen Wellschlauch (7) mit der Vakuumpumpe (9) verbunden war. Ein dazwischen eingebauter Filter (8) verhinderte, dass Aerosol in die Pumpe gelangte. In der Beschichtungskammer befand sich der magnetische Substrattisch, der über einen äußeren Magneten und die Verfahreinrichtung (2) bewegt wurde, wie in Abbildung 2-6 schematisch dargestellt. Das Aerosol wurde unterhalb der Beschichtungskammer im Aerosolgenerator (4) erzeugt und von unten in die Beschichtungskammer eingeführt. Die Aerosolerzeugung wurde von einem Kreisschüttler (5) unterstützt. Zwei Schwebekörperdurchflussregler (6) erlaubten es, die Volumenströme für die Aerosolerzeugung und die Beschleunigung des Aerosols separat einzustellen. Je ein Drucksensor (1) für die Beschichtungskammer und für den Aerosolgenerator dienten zur Überwachung des Abscheideprozesses.

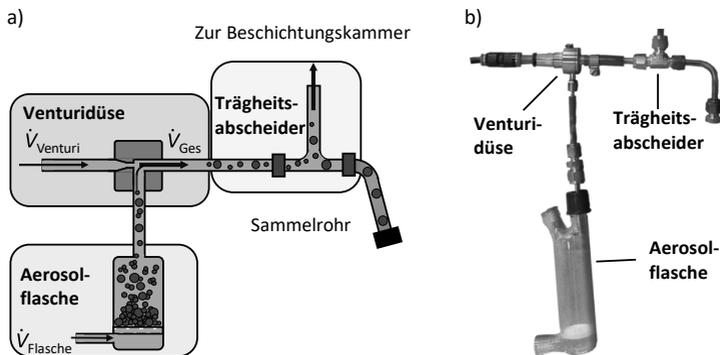


**Abbildung 6-1:** Verwendete Anlage zur aerosolbasierten Kaltabscheidung mit: (1) Drucksensoren, (2) Verfahreinrichtung für den Substrattisch, (3) Beschichtungskammer, (4) Aerosolgenerator, (5) Kreisschüttler, (6) Schwebekörperdurchflussmesser, (7) Wellschlauch, (8) Filter und (9) Vakuumpumpe.

<sup>20</sup> Teile von Abschnitt 6.1 wurden bereits in Ref. [224] veröffentlicht.

Der Aufbau des Aerosolgenerators ist in Abbildung 6-2a schematisch und in Abbildung 6-2b als Foto dargestellt und wird an dieser Stelle nur kurz beschrieben. Die Details und die Versuche zur Entwicklung des Aerosolgenerators finden sich im nächsten Abschnitt.

In der Aerosolflasche wurde ein Pulveraerosol erzeugt, indem ein geringer Volumenstrom  $\dot{V}_{\text{Flasche}} < 0,5 \text{ l/min}$  durch eine Pulverschüttung geführt wurde, die sich auf einer porösen Glasfritte befand. Das Aerosol wurde vom Gasstrom zur Venturi-Düse mitgeführt, wo es mit einem Gasvolumenstrom  $\dot{V}_{\text{Venturi}}$  weiter beschleunigt wurde. Anschließend gelangte der gesamte Gasvolumenstrom  $\dot{V}_{\text{Ges}}$  zum Trägheitsabscheider, wo große Partikel und Agglomerate abgetrennt wurden, da diese aufgrund ihrer großen Trägheit der Umlenkung um 90° zur Beschichtungskammer nicht folgen konnten und sich im Sammelrohr absetzten. Für die Versuche zur aerosolbasierten Kaltabscheidung der mechanochemisch synthetisierten MAPbI<sub>3</sub>-Pulver wurden verschiedene Substrate verwendet. Zunächst erfolgten Versuche zur Abscheidung auf Polycarbonat, da dieses sehr weich ist und dadurch die Anbindung des ebenfalls weichen MAPbI<sub>3</sub>-Pulvers erleichtert wurde. Um REM-Aufnahmen von Bruchkanten der Schichten zur Beurteilung der Schichtqualität anfertigen zu können, kamen mit PEDOT:PSS beschichtete Glassubstrate insbesondere bei den Versuchen zur Anpassung der Aerosolerzeugung (Abschnitt 6.2) zum Einsatz. Dabei diente das weiche PEDOT:PSS, ein organischer Halbleiter, als Haftvermittler zwischen Glassubstrat und MAPbI<sub>3</sub>-PAD-Schicht.<sup>21</sup>



**Abbildung 6-2:** Detaillierte Darstellung des Aerosolgenerators bestehend aus der Aerosolflasche, der Venturi-Düse und des Trägheitsabscheiders: a) Schematische Darstellung und b) Foto des realen Aerosolgenerators.

<sup>21</sup> Mittels der aerosolbasierten Kaltabscheidung hergestellte MAPbI<sub>3</sub>-Schichten werden als MAPbI<sub>3</sub>-PAD-Schichten bezeichnet.

Im Hinblick auf das Ziel, die Absorberschicht von Solarzellen mittels aerosolbasierter Kaltabscheidung herzustellen, wurden Glassubstrate mit einer Schicht ITO oder FTO und SnO<sub>2</sub> als ETL verwendet. Diese Substrate und auch reine Glassubstrate wurden vor der aerosolbasierten Kaltabscheidung einer UV-Ozon-Behandlung unterzogen, um die Oberfläche zu reinigen und die funktionalen Gruppen an der Oberfläche zu ändern. Durch die UV-Ozon-Behandlung wurde die Haftung der weichen MAPbI<sub>3</sub>-Schicht auf den harten Substraten ermöglicht, wobei die Ursache in einer Erhöhung elektrostatischer Wechselwirkungen zwischen MAPbI<sub>3</sub>-Schicht und Substrat liegen könnte. Für weitere Details zu den Substraten sei auf Abschnitt 8.1 verwiesen. Für die Herstellung der Schichten zur elektrischen Charakterisierung wurden Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Dickschichtsubstrate mit siebgedruckten Kohlenstoffelektroden eingesetzt (siehe Abschnitt 6.4.1 für Details).

Tabelle 6-1 zeigt die ermittelten optimalen Parameter der aerosolbasierten Kaltabscheidung zur Herstellung dünner ( $\approx 1 \mu\text{m}$ ), homogener Schichten auf mit SnO<sub>2</sub> beschichteten Substraten für den Einsatz in Solarzellen und zur Herstellung von 15 bis 45  $\mu\text{m}$  dicken Schichten auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Substraten, die aufgrund ihrer größeren Dicke einen geringeren elektrischen Widerstand aufweisen und damit zur elektrischen Vermessung besser geeignet sind. Bei beiden Varianten kam eine 10 mm x 0,5 mm Schlitzdüse zum Einsatz, die sich in einem Abstand von 3 mm zum Substrat befand. Die Geschwindigkeit, mit der das Substrat zur Erzeugung einer flächigen Schicht verfahren wurde, betrug 1 mm/s. Die Frequenz des Kreisschüttlers zur Unterstützung der Aerosolerzeugung lag bei 400 1/min, wobei typischerweise pro Abscheideversuch 1 g Pulver verwendet wurden.

Der größte Unterschied zwischen den dünnen und dicken Schichten lag im verwendeten Pulver, das Auswirkungen auf die weiteren Abscheideparameter hat. Für die dünnen Schichten für Solarzellen kam Pulver zum Einsatz, das mit PbI<sub>2</sub> des Herstellers Acros und einer Mahldauer von 50 min hergestellt worden war (siehe Anhang A für weitere Details). In Kombination mit der Verwendung von Helium als Trägergas, einem geringen Volumenstrom  $\dot{V}_{\text{Flasche}}$  von 0,25 l/min und einem hohen Volumenstrom  $\dot{V}_{\text{Venturi}}$  von 20 l/min erfolgte ein kontrolliertes Aufwachsen homogener, dünner Schichten über eine Schichtlänge von 14 bis 20 mm bei 30 bis 40 Überfahrten.

Für die Herstellung der Schichten zur elektrischen Charakterisierung wurde Pulver mit PbI<sub>2</sub> von TCI und einer Mahldauer von 25 min verwendet, da hiermit leichter dicke Schichten erzeugt werden konnten und die Auswirkungen von Verunreinigungen auf die elektrischen Eigenschaften reduziert. Die Herstellung dünner, homogener Schichten war mit diesem Pulver allerdings nicht möglich, da der Pulveraustrag und damit das Schichtwachstum während der ersten Überfahrten zu hoch war. Mit einem Volumenstrom an N<sub>2</sub> von  $\dot{V}_{\text{Flasche}} = 0,25$  bis 0,5 l/min und  $\dot{V}_{\text{Venturi}} = 8$  l/min sowie einem Verfahrensweg von 10 bis 13 mm bei 40 bis 60 Überfahrten wurden hier die besten Ergebnisse erzielt.

**Tabelle 6-1:** Optimale Parameter der aerosolbasierten Kaltabscheidung zur Herstellung dünner ( $\approx 1 \mu\text{m}$ ), homogener Schichten auf SnO<sub>2</sub>-beschichteten Substraten für den Einsatz in Solarzellen und zur Herstellung 15 bis 45  $\mu\text{m}$  dicker Schichten auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Substraten zur elektrischen Vermessung.

	<b>Solarzelle</b>	<b>Elektrische Vermessung</b>
<b>Substrat</b>	Glas/TCO/SnO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mit C-IDE
<b>Düsenöffnung</b>	10 mm x 0,5 mm	10 mm x 0,5 mm
<b>Trägergas</b>	He	N <sub>2</sub>
<b>Gasvolumenstrom <math>\dot{V}_{\text{Flasche}}</math></b>	0,25 l/min	0,25 - 0,5 l/min
<b>Gasvolumenstrom <math>\dot{V}_{\text{Venturi}}</math> <sup>22</sup></b>	20 l/min	8 l/min
<b>Druck Beschichtungskammer</b>	$\approx 8 \text{ mbar}$	$\approx 6 \text{ mbar}$
<b>Druck Aerosolflasche</b>	$\approx 120 \text{ mbar}$	$\approx 95 \text{ mbar}$
<b>Abstand Düse-Substrat</b>	3 mm	3 mm
<b>Substrat-Geschwindigkeit</b>	1 mm/s	1 mm/s
<b>Substrat-Verfahweg</b>	14 - 20 mm	10 - 13 mm
<b>Anzahl der Überfahrten</b>	30 - 40	40 - 60
<b>Kreisschüttler</b>	400 min <sup>-1</sup>	400 min <sup>-1</sup>
<b>Pulvertyp</b>	Acros, 50 min gemahlen	TCl, 25 min gemahlen
<b>Pulvermenge</b>	1 g	1 g

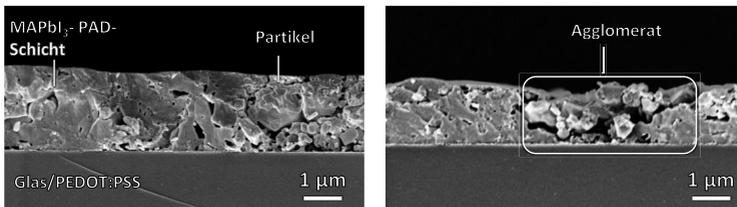
## 6.2 Apparative Anpassungen der Aerosolerzeugung

Wie in Abschnitt 2.2.3 erläutert wurde, gibt es bisher keine Studien, die für den Einsatz in Solarzellen geeignete Halogenidperowskit-PAD-Schichten zeigen. In diesem Abschnitt werden die notwendigen Schritte erläutert, um Schichten für Solarzellen mittels PAD aus mechanochemisch synthetisierten Pulvern herzustellen. Diese Schritte führten letztendlich zu dem im vorhergehenden Abschnitt dargestellten Aufbau der Aerosolerzeugung und den entsprechenden Parametern zur Abscheidung von dichten Schichten mit homogener Schichtdicke im Bereich von 0,5 bis 1  $\mu\text{m}$ . Die Anforderungen an Schichten zur elektrischen Charakterisierung, d.h. hohe Schichtdicke und Homogenität über einen kleinen Bereich, sind wesentlich einfacher zu erreichen. Daher konnten die Parameter für dicke Schichten ausgehend von den Parametern der Schichten für Solarzellen mit wenigen Versuchen ermittelt werden, so dass nicht detailliert darauf eingegangen wird.<sup>23</sup>

<sup>22</sup> Der Gasvolumenstrom wurde über einen Schwebekörperdurchflussmesser gegen Umgebungsatmosphäre eingestellt. Aufgrund der Verengung in der Venturidüse und des Unterdrucks wird sich während der Abscheidung ein anderer Volumenstrom einstellen.

<sup>23</sup> Teile von Abschnitt 6.2 wurden bereits in Ref. [224] veröffentlicht.

Erste Tests zur aerosolbasierten Kaltabscheidung mit mechanochemisch synthetisiertem MAPbI<sub>3</sub> wurden mit einer nicht modifizierten PAD-Anlage nach Abbildung 2-6 durchgeführt, wie sie für klassische Keramiken erfolgreich eingesetzt wird. Es zeigt sich in Übereinstimmung mit der Partikelgröße des Pulvers von ca. 1 µm, dass eine Abscheidung dieser Pulver möglich ist (vergleiche Abschnitt 5.2.1). Abbildung 6-3 zeigt REM-Aufnahmen einer solchen ersten MAPbI<sub>3</sub>-PAD-Schicht, die ohne Verbesserung der Aerosolerzeugung hergestellt wurde. Neben Bereichen mit guter Verdichtung sind deutlich Partikel zu erkennen, die nicht aufgebrochen wurden, so dass die Schicht an diesen Stellen nicht verdichtet wurde und deshalb porös ist. Dies ist auf die vielen Agglomerate im Pulver zurückzuführen, da die kinetische Energie beim Aufprall zum Aufbrechen der Agglomerate und nicht zum Aufbrechen der einzelnen Partikel genutzt wird. So können in den Schichten auch Bereiche klar identifiziert werden, in denen Agglomerate aufgetroffen sind und lose in die Schicht eingebettet wurden. Durch Abwischen der Oberfläche mit einem Tuch wurde eine erste Prüfung der Haftfestigkeit der Schichten durchgeführt. Nach dem Abwischen treten viele Bereiche auf, an denen die Schicht entfernt wurde (Abbildung B-6). Aufgrund der Agglomerate ist an diesen Stellen die Anbindung an das Substrat schlecht.



**Abbildung 6-3:** REM-Aufnahmen einer MAPbI<sub>3</sub>-PAD-Schicht, die ohne Verbesserungen der Aerosolgeneration hergestellt wurde. Die Oberfläche der Schichten ist vergleichsweise glatt, da diese mit einem Tuch abgewischt wurden, um einen ersten Eindruck der Haftung zu erhalten.

Insgesamt verringern die großen Agglomerate die Schichtqualität erheblich und verhindern eine vollständige Bedeckung des Substrats. Die Reduktion der Anzahl der Agglomerate im Aerosol ist daher der Schlüssel zur Herstellung solarzellentauglicher Schichten. Darüber hinaus sollte für umfangreiche Versuche aufgrund der bereits angesprochenen Problematik der geringen zur Verfügung stehenden Pulvermenge zunächst die eingesetzte Pulvermenge pro Abscheidvorgang reduziert werden.

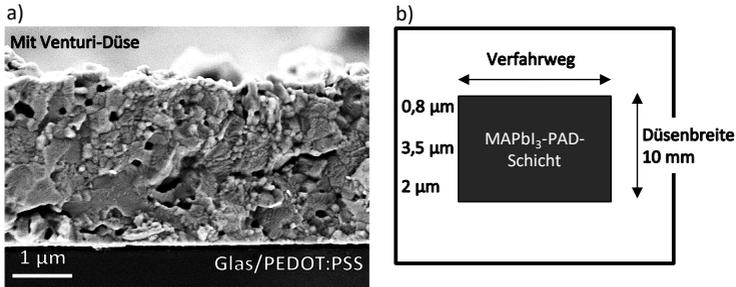
Zur Verringerung der benötigten Pulvermenge wurde der Durchmesser der Aerosolfflasche von 5 auf 3 cm reduziert. Mit dieser Maßnahme ergab sich eine notwendige Pulvermenge von 0,5 bis 1 g pro Beschichtungsvorgang. Durch die Verkleinerung des Durchmessers der Aerosolfflasche wurde jedoch bei gleichem Volumenstrom die Strömungsgeschwindigkeit des Gases erhöht, so dass das Pulver schnell und unkontrolliert ausgetragen wurde. Es konnte keine Schicht abgeschieden werden. Daher wurde der Gasstrom aufgeteilt, um mit

einem geringen Gasstrom kontrolliert ein Aerosol zu erzeugen, während ein zweiter, stärkerer Gasstrom zur Beschleunigung und damit zur Erhöhung der kinetischen Energie der Partikel verwendet wurde.

Zur Aufteilung der Gasströme wurde eine Venturi-Düse verwendet, wie in Abbildung 6-2 schematisch und fotografisch dargestellt ist. Eine Venturi-Düse besteht aus einem horizontalen Rohr, dessen Querschnitt sich an einer Engstelle verjüngt und dann wieder aufweitet, wodurch das Gas stark beschleunigt wird. In den Bereich der Aufweitung tritt senkrecht von unten ein zweites Rohr ein. Das mit einem geringen Volumenstrom  $\dot{V}_{\text{Flasche}}$  erzeugte Aerosol gelangt über das zweite Rohr in den Bereich der Aufweitung, wo es mit dem Gasstrom zur Beschleunigung  $\dot{V}_{\text{Venturi}}$  vermischt und beschleunigt wird. Dabei treten starke Scherkräfte auf [225,226], die zusätzlich Agglomerate aufbrechen und damit die Schichtqualität verbessern.

Die Aufteilung der Gasströme erlaubt es, sehr niedrige  $\dot{V}_{\text{Flasche}}$  zur Aerosolerzeugung zu nutzen. In Kombination mit den geringen Pulvermengen ist die Konzentration des Aerosols gering, so dass die gewünschte Schichtdicke mit vielen Überfahrten realisiert werden kann. Dies hat den Vorteil, dass Inhomogenitäten im Aerosol und damit in der Schichtdicke durch die häufigen Überfahrten besser ausgemittelt werden. Außerdem kann die Schichtdicke durch Variation der Anzahl der Überfahrten präziser eingestellt werden.

Abbildung 6-4a zeigt eine REM-Aufnahme eines Bruchs senkrecht zum Verfahrensweg einer MAPb<sub>3</sub>-PAD-Schicht auf Glas/PEDOT:PSS. Diese Schicht wurde unter Verwendung von Helium und mit einer Venturi-Düse mit  $\dot{V}_{\text{Flasche}} = 0,25 \text{ l/min}$  und  $\dot{V}_{\text{Venturi}} = 15 \text{ l/min}$  abgeschieden. Die Verwendung von Helium als Trägergas bietet den Vorteil, dass dessen Schallgeschwindigkeit höher ist als die von Stickstoff, wodurch die Partikel mehr kinetische Energie beim Austritt aus der Düse erhalten [127]. Zudem ist die Viskosität von Helium geringer als die von Stickstoff, wodurch höhere Gasvolumenströme möglich sind. Beides erhöht die kinetische Energie der Partikel beim Aufprall [127]. Die Schicht in Abbildung 6-4 ist kompakter und die Körner sind kleiner, was eine deutliche Verbesserung gegenüber der Schicht aus Abbildung 6-3 darstellt. Während bei der Schicht in Abbildung 6-3 der gezeigte Ausschnitt besser ist als ein durchschnittlicher Ausschnitt, ist die Schichtqualität bei der Schicht mit den Modifikationen bei der Aerosolerzeugung über die gesamte Breite des Bruchs ähnlich.



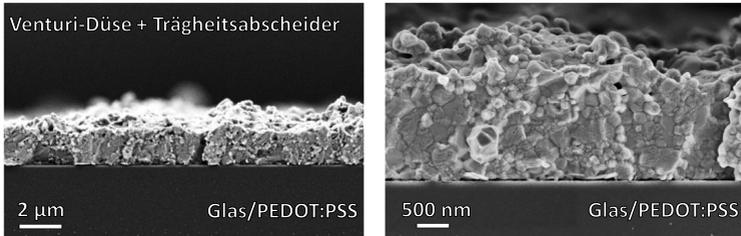
**Abbildung 6-4:** a) REM-Aufnahme eines Bruchs senkrecht zum Verfahrweg einer MAPbI<sub>3</sub>-PAD-Schicht auf Glas/PEDOT:PSS, abgeschieden unter Verwendung von Helium und einer Venturi-Düse mit  $\dot{V}_{\text{Flasche}} = 0,25 \text{ l/min}$  und  $\dot{V}_{\text{Venturi}} = 15 \text{ l/min}$  bei 60 Überfahrten. b) Schematische Aufsicht einer MAPbI<sub>3</sub>-PAD-Schicht zur Verdeutlichung der Schichtdicken.

Dennoch sind auch mit der Venturi-Düse und dem hohen Volumenstrom an Helium noch einige Poren in der Schicht zu sehen. Außerdem ist die Schicht dort, wo sie vom mittleren Teil der Düse abgeschieden wurde, mit 3,5 µm dicker als dort, wo sie am Rand der Düse abgeschieden wurde (0,8 bzw. 2 µm, Abbildung 6-4b). Diese Inhomogenität in der Schichtdicke deutet an, dass im Aerosol weiterhin Agglomerate vorhanden sind, die im mittleren Teil des Aerosolstrahls verbleiben. Dies geschieht, weil mutmaßlich die Agglomerate aufgrund ihrer großen Trägheit dem Gasfluss nicht folgen können, wenn sich der kreisförmige Querschnitt des Rohres mit Durchmesser 4 mm auf die 10 mm x 0,5 mm Öffnung der Schlitzdüse ändert.

Um die Agglomerate im Aerosol weiter zu reduzieren, wurde zwischen der Venturi-Düse und der Schlitzdüse ein einfacher Trägheitsabscheider eingebaut, wie in Abbildung 6-2 dargestellt. Der Trägheitsabscheider besteht aus einem T-Stück und einem Sammelrohr, wobei das Aerosol im T-Stück um 90° in Richtung Düse umgelenkt wird. Die Idee hierbei ist, dass kleinere Partikel der Umlenkung des Gasstroms folgen können, während größere Partikel (also auch Agglomerate) aufgrund ihrer Trägheit in das Sammelrohr treiben.

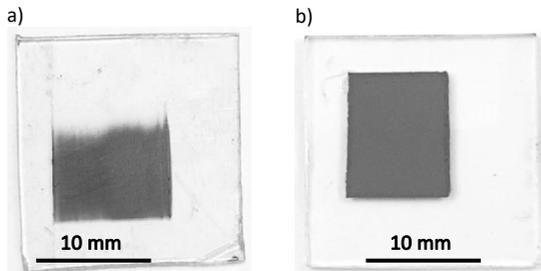
Durch den Trägheitsabscheider wird die Porosität nochmals reduziert und die Kompaktheit der Schichten erhöht, wie anhand der REM-Bilder in Abbildung 6-5 zu sehen ist. Mit Schichtdicken von 1,25 µm oben, 1 µm in der Mitte und 1 µm unten, gemessen an den gleichen Stellen wie in Abbildung 6-4b, ist die Schichtdicke deutlich gleichmäßiger als ohne T-Stück und liegt in einem Bereich, in dem Solarzellen hergestellt werden können. Die Abscheideeffizienz, d.h. der Anteil des Aerosols, der Schicht auf dem Substrat abgeschieden wird, liegt mit ca. 1 % auf einem für die PAD sehr hohen Niveau, verglichen mit typischen Werten im Bereich von 0,1 % [227–229]. Die Abscheiderate liegt mit 13 µm·mm<sup>2</sup>/min unter den in der Literatur angegebenen Werten von bis zu

10000  $\mu\text{m}^2/\text{min}$  [109]. Dies ist zum einen auf den Trägheitsabscheider zurückzuführen, der einen erheblichen Teil des Pulvers aus dem Aerosol entfernt, zum anderen aber auch beabsichtigt, um die Kontrolle über die Abscheidung zu erhöhen.



**Abbildung 6-5:** REM-Aufnahmen mit zwei Vergrößerungen eines Bruchs senkrecht zum Verfahrensweg einer MAPbI<sub>3</sub>-PAD-Schicht auf Glas/PEDOT:PSS, abgeschieden unter Verwendung von Helium, der Venturi-Düse und des Trägheitsabscheiders mit  $\dot{V}_{\text{Flasche}} = 0,25 \text{ l/min}$  und  $\dot{V}_{\text{Venturi}} = 15 \text{ l/min}$  bei 60 Überfahrten.

Durch den Einbau des Trägheitsabscheiders stellt sich die Frage, ob die Venturi-Düse noch notwendig ist oder ob sie durch ein einfaches T-Stück ersetzt werden kann, um die Komplexität des Aufbaus zu reduzieren. Die REM-Aufnahme des Bruchbildes einer mit Venturi-Düse und Trägheitsabscheider hergestellten Schicht im Vergleich zu einer Schicht, bei deren Herstellung die Venturidüse durch ein T-Stück ersetzt wurde, ist im Anhang in Abbildung B-7 zu sehen. Im Vergleich zur Schicht mit Venturidüse ist die Schicht mit dem T-Stück deutlich poröser und ungleichmäßiger, wobei einige Partikel zu sehen sind, die nicht aufgebrochen sind. Insgesamt ist demzufolge die Kombination aus Venturidüse und Trägheitsabscheider notwendig, um eine für Solarzellen geeignete Schichtqualität zu erhalten.

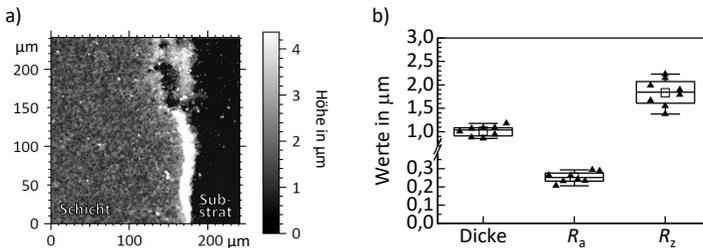


**Abbildung 6-6:** a) Foto einer MAPbI<sub>3</sub>-PAD-Schicht ohne Optimierung der Aerosolherzeugung und Abscheideparameter (kleine Aerosolflasche, Venturidüse, kein Trägheitsabscheider, N<sub>2</sub>,  $\dot{V}_{\text{Flasche}} = 0,5 \text{ l/min}$ ,  $\dot{V}_{\text{Venturi}} = 6 \text{ l/min}$ , 20 Überfahrten). b) Foto einer MAPbI<sub>3</sub>-PAD-Schicht nach Optimierung von Aerosolherzeugung und Abscheideparametern (kleine Aerosolflasche, Venturidüse, Trägheitsabscheider, He,  $\dot{V}_{\text{Flasche}} = 0,25 \text{ l/min}$ ,  $\dot{V}_{\text{Venturi}} = 15 \text{ l/min}$ , 60 Überfahrten).

Die erzielten Fortschritte in der Schichtqualität werden auch anhand der Fotos einer MAPbI<sub>3</sub>-PAD-Schicht ohne Optimierung der Aerosolerzeugung und Abscheideparameter und nach der Optimierung in Abbildung 6-6 verdeutlicht. Hier ist vor allem die Verbesserung der Gleichmäßigkeit der Schichtdicke klar zu erkennen.

Eine Versuchsreihe aus acht hintereinander abgeschiedenen Schichten zeigt, dass reproduzierbar eine mittlere Schichtdicke von  $(1,0 \pm 0,1) \mu\text{m}$  abgeschieden werden kann (siehe Abbildung 6-7a für ein Beispiel der Schichtdickenmessung mittels LSM, die eine Aufsicht am Übergang zwischen Schicht und Substrat zeigt, und Abbildung 6-7b für die Verteilung der Messwerte). Der arithmetische Mittenrauwert  $R_a$  der Schichten liegt bei  $(0,25 \pm 0,03) \mu\text{m}$ , was im Hinblick auf das weiche agglomerierte Pulver ein guter Wert, jedoch für den Bau von Solarzellen und im Vergleich zu lösungsbasierten Schichten sehr hoch ist. Ebenso ist die gemittelte Rautiefe  $R_z$  mit  $(1,8 \pm 0,3) \mu\text{m}$  sehr hoch, wobei dennoch in den Schichten keine Löcher sichtbar sind.

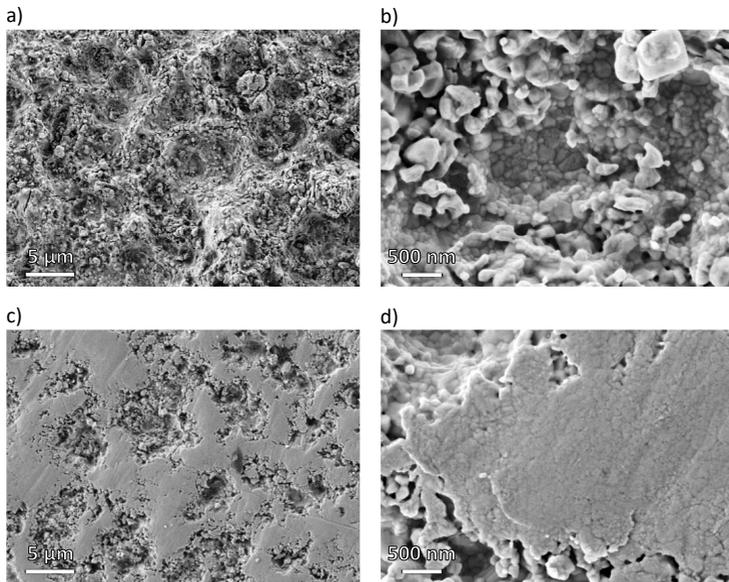
Zusammengefasst zeigt dieser Abschnitt die Modifikationen der Aerosolerzeugung im Detail, um reproduzierbar dichte Schichten mit homogener Schichtdicke im Bereich von  $1 \mu\text{m}$  zu erhalten. Durch Reduktion des Durchmessers der Aerosolflasche ist es möglich, geringe Pulvermengen im Bereich von  $1 \text{ g}$  pro Beschichtungsvorgang einzusetzen. Der reduzierte Flaschendurchmesser erfordert jedoch eine Aufteilung des Gastromes in einen Gasstrom zur Aerosolerzeugung und einen zur Beschleunigung des Aerosols. Aufgrund der auftretenden Scherkräfte, die Agglomerate im Pulver aufbrechen, ist hierfür eine Venturidüse geeignet. Noch vorhandene Agglomerate können mit einem einfachen Trägheitsabscheiders abgetrennt werden.



**Abbildung 6-7:** a) LSM-Aufnahme des Übergangs zwischen MAPbI<sub>3</sub>-PAD-Schicht und Substrat zur Ermittlung der Schichtdicke. Die Schichtdicke wird in der Mitte der 10 mm breiten Schicht bestimmt. b) Arithmetischer Mittenrauwert ( $R_a$ ), die gemittelte Rautiefe ( $R_z$ ) und die Schichtdicke einer Versuchsreihe aus acht hintereinander abgeschiedenen Schichten.

### 6.3 Charakterisierung von kaltabgeschiedenen MAPbI<sub>3</sub>-Schichten

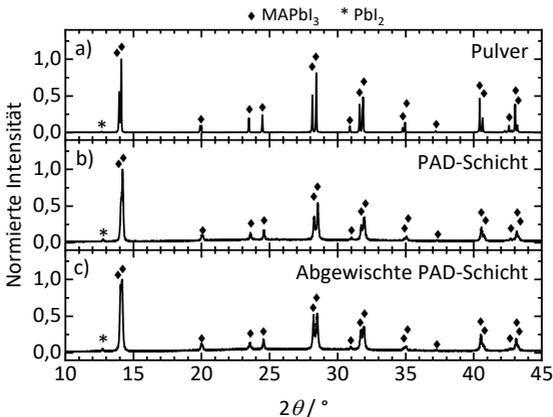
Für die Anwendung der MAPbI<sub>3</sub>-PAD-Schichten in Solarzellen ist neben der Kompaktheit und der Schichtdicke die Oberfläche von herausragender Bedeutung, da auf diese weitere Schichten aufgebracht werden. Die Oberfläche der MAPbI<sub>3</sub>-PAD-Schichten ist, wie das REM-Bild in Abbildung 6-8a zeigt, von Kratern mit einer Größe von wenigen Mikrometern durchzogen. Eine Kraterstruktur auf der Oberfläche ist typisch für PAD-Schichten, wobei deren Ursache wahrscheinlich im Aufprall großer Partikel oder Agglomerate liegt [131,230]. Auch eine bevorzugte Schichtbildung an den Spitzen der Schicht ist denkbar, was mit der zunehmenden Kratertiefe mit steigender Schichtdicke bei PAD-Schichten übereinstimmen würde [231]. Außerdem sind auf der Oberfläche der Schicht noch Reste an Pulver zu sehen, das sich während der Abscheidung abgesetzt hat. Aufgrund der Empfindlichkeit der Schicht gegenüber Lösungsmitteln und Wasser kann das Pulver nicht wie bei typischen Keramiken entfernt werden. Bei stärkerer Vergrößerung (Abbildung 6-8b) ist zu erkennen, dass unter dem Pulver eine kompakte Schicht vorliegt. Deren Korngröße beträgt an der Oberfläche ca. 110 nm und liegt damit in einem Bereich, der in der Literatur beispielsweise für Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> ebenfalls beobachtet wurde [231].



**Abbildung 6-8:** a) und b) REM-Aufnahme der Oberfläche einer MAPbI<sub>3</sub>-PAD-Schicht. c) REM-Aufnahme der Oberfläche einer MAPbI<sub>3</sub>-PAD-Schicht, die mit einem Tuch abgewischt wurde, um loses Pulver zu entfernen. d) Vergrößerung eines Bereichs, der in Kontakt mit dem Tuch war.

Beim Versuch das Pulver an der Oberfläche mit einem Tuch zu entfernen, wurde nicht nur teilweise das Pulver entfernt, sondern es wurden auch die Erhöhungen der Schicht abgetragen, wie in Abbildung 6-8c zu sehen ist. Hier macht sich die geringe Härte der Halogenidperowskite im Bereich von 0,5 GPa (51 HV) bemerkbar [232], die damit nur geringfügig über der von Gips (Mohshärte 2) liegt. Tiefere Bereiche hingegen werden vom Tuch nicht erreicht, so dass dort das Pulver verbleibt. Die abgewischten Bereiche zeigen eine kompakte Struktur, wobei die Korngröße geringer erscheint als bei den unbehandelten Oberflächen (Abbildung 6-8d).

Um zu prüfen, ob sich die Kristallstruktur des Pulvers durch die aerosolbasierte Kaltabscheidung ändert, wurden XRD-Messungen durchgeführt. Die tetragonale Kristallstruktur des Pulvers bleibt auch nach der Schichtabscheidung erhalten (Abbildung 6-9a und b), was mit dem Ergebnis von Panzer et al. übereinstimmt [113]. Es kann aber ein Aufweiten der Reflexe der Schicht im Vergleich zum Pulver festgestellt werden. Eine Reflexverbreiterung im Diffraktogramm entsteht typischerweise aufgrund einer Verringerung der Kristallitgröße und/oder des Eintrags von Mikrodehnung. Breite Reflexe sind daher typisch für PAD-Schichten, da die Pulverpartikel bei der Schichtbildung in Fragmente brechen und die Schicht eine nanokristalline Morphologie aufweist. Zugleich entstehen durch Defekte Störungen des regulären Gitteraufbaus, d.h. Mikrodehnung. [125]



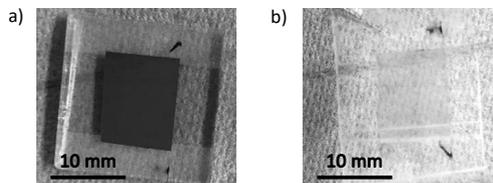
**Abbildung 6-9:** Röntgendiffraktogramme von a) einem mechanochemisch synthetisiertem MAPbI<sub>3</sub>-Pulver, b) einer MAPbI<sub>3</sub>-PAD-Schicht auf Glas/PEDOT:PSS und c) derselben Schicht nachdem die Oberfläche mit einem Tuch abgewischt wurde.

Mit Hilfe der Rietveldverfeinerung wurden aus der Reflexbreite die Kristallitgröße und die Mikrodehnung des Pulvers und der Schicht bestimmt. Aufgrund der geringen Breite der Reflexe des Pulvers, die in der Nähe der Auflösungsgrenze des Gerätes liegt, ist eine genaue

Festlegung der Kristallitgröße schwierig. Eine grobe Abschätzung ergibt eine Kristallitgröße im Bereich von 400 nm mit einer Mikrodehnung von  $< 0,02\%$ . Für die MAPbI<sub>3</sub>-PAD-Schicht ergibt sich eine reduzierte Kristallitgröße von 89 nm und eine Mikrodehnung von  $0,08\%$ . Das Ergebnis bestätigt die Reduktion der Kristallitgröße während der Abscheidung durch den Prozess der Raumtemperatur-Aufprall-Verfestigung (RTIC, siehe Abschnitt 2.2.2). Im Vergleich zu PAD-Schichten aus klassischen Keramiken ist die Kristallitgröße der MAPbI<sub>3</sub>-PAD-Schichten hoch [109,233] und die Mikrodehnung gering [125,233].

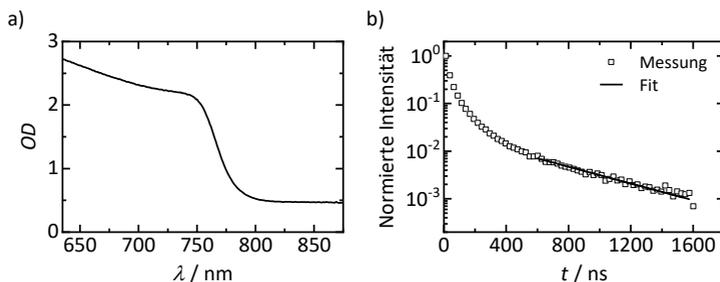
Einen Einfluss auf die gemessene Kristallitgröße könnte dabei das Pulver auf der Oberfläche der MAPbI<sub>3</sub>-PAD-Schichten haben. Wie in Abbildung 6-9c zu sehen ist, sind nach dem Abwischen der Oberfläche mit einem Tuch die Reflexe verbreitert. Aus der Rietveldverfeinerung ergibt sich eine Kristallitgröße von 73 nm und eine Mikrodehnung von  $0,06\%$ . Demzufolge wird die Kristallitgröße vom Pulver auf der Oberfläche beeinflusst. Zudem kann die Kristallitgröße mit zunehmendem Abstand zur Oberfläche abnehmen, da Partikel, die tiefer in der Schicht liegen, stärker durch die RTIC zerkleinert werden können [234]. Über die Ursache der geringen Mikrodehnung kann aktuell nur spekuliert werden. Möglicherweise findet aufgrund der hohen Ionendiffusion in Halogenidperowskiten bereits bei Raumtemperatur eine Art Selbstheilung statt, bei der die Anzahl der Punktdefekte, Versetzungen, etc. reduziert wird [10], wie es bei PAD-Schichten klassischer Keramiken bei erhöhten Temperaturen geschieht [125]. Beispielsweise konnte unter geringem Druck eine Selbstheilung von Rissen in lösungsbasierten MAPbI<sub>3</sub>-Schichten bei Raumtemperatur beobachtet werden [235]. Eine hohe Ionendiffusivität könnte auch die Kristallitgröße der MAPbI<sub>3</sub>-PAD-Schichten bereits bei Raumtemperatur erhöhen.

Zur Prüfung, ob die MAPbI<sub>3</sub>-PAD-Schichten ausreichend auf den Substraten haften, wurde ein einfacher Haftfestigkeitstest durchgeführt. Hierzu wurde ein Streifen Klebeband auf eine MAPbI<sub>3</sub>-PAD-Schicht, die auf einem Glas/FTO/SnO<sub>2</sub>-Substrat abgeschieden wurde, geklebt und anschließend wieder abgezogen. Abbildung 6-10a zeigt die Schicht nach der Durchführung des Hafttests. Es ist zu erkennen, dass die Schicht den Test ohne Beschädigung besteht. Auf dem Klebeband (Abbildung 6-10b) bleibt lediglich etwas von dem schlechtgebundenen Pulver der Probenoberfläche zurück. Somit ist die Haftfestigkeit ausreichend für weitere Untersuchungen.



**Abbildung 6-10:** a) MAPbI<sub>3</sub>-PAD-Schicht auf Glas/FTO/SnO<sub>2</sub> nach Durchführung eines einfachen Hafttests durch Abziehen eines Streifen Klebebands. b) Klebeband nach Durchführung des Hafttests.

Die optischen Eigenschaften der MAPbI<sub>3</sub>-PAD-Schichten wurden mittels Messungen der optischen Absorption und TRPL bestimmt (Abbildung 6-11). Abbildung 6-11a zeigt ein Spektrum der optischen Absorption einer MAPbI<sub>3</sub>-PAD-Schicht auf Glas/FTO/SnO<sub>2</sub> mit der typischen Absorptionskante bei etwa 780 nm (1,59 eV) für tetragonales MAPbI<sub>3</sub> [37,166]. Die Messung der TRPL zeigt das typische Abklingverhalten der PL-Intensität, wobei diese nach ca. 1600 s auf 10<sup>-3</sup> gesunken ist. Wie in Abschnitt 4.6 beschrieben, wurde auch bei diesem Versuch eine monoexponentielle Funktion für  $t > 500$  s an die Abklingkurve der PL gefittet, um die Rekombinationsrate  $k_1$  zu erhalten. Die extrahierte Rekombinationsrate beträgt 1,0·10<sup>6</sup> s<sup>-1</sup>, was einer Ladungsträgerlebensdauer von ca. 500 ns entspricht. Diese befindet sich damit in derselben Größenordnung wie die Rekombinationsrate der Pulver in Abschnitt 5.4, die im Bereich von ca. 5·10<sup>6</sup> s<sup>-1</sup> liegt. Es lässt sich folglich festhalten, dass die Rekombinationsrate trotz der RTC bei der Abscheidung mittels PAD nicht beeinträchtigt wird. Vermutlich ist dies ebenfalls in dem defekttoleranten Verhalten der Halogenidperowskite begründet.



**Abbildung 6-11:** a) Messung der Absorption einer MAPbI<sub>3</sub>-PAD-Schicht auf Glas/FTO/SnO<sub>2</sub> und b) TRPL-Messung einer MAPbI<sub>3</sub>-PAD-Schicht auf Glassubstrat.

Insgesamt sind die MAPbI<sub>3</sub>-PAD-Schichten hinsichtlich ihrer Kompaktheit, optischen Eigenschaften und Haftfestigkeit für den Einsatz in optoelektronischen Bausteilen geeignet. Auch die Kristallstruktur des Pulvers bleibt nach der PAD erhalten. Die Schichten können zudem auf der typischen ETL SnO<sub>2</sub> abgeschieden werden. Eine Herausforderung stellt jedoch die Oberflächenbeschaffenheit dar, da die Pulverreste auf der Oberfläche und die Kraterstruktur das Aufbringen von weiteren Schichten wie der HTL erschwert und durch die pulverige Struktur der Übergang der Ladungsträger behindern werden kann.

#### 6.4 Entwicklung einer Strategie zur verlässlichen Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit kaltabgeschiedener MAPbI<sub>3</sub>-Schichten

Die zuverlässige Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit von MAPbI<sub>3</sub> bringt einige Herausforderungen mit sich, ist aber unter anderem für defektchemische Untersuchungen

unbedingt notwendig. Beispielsweise wurde bereits in Abschnitt 5.2.1 gezeigt, dass sich beim Anlegen einer Gleichspannung an gepresste Formkörper der gemessene Strom dynamisch ändert, was die Ermittlung eines exakten Wertes der elektrischen Leitfähigkeit erschwert. Zudem muss sichergestellt werden, dass die MAPb<sub>3</sub>-Schichten während der Messungen nicht degradieren. In diesem Abschnitt wird daher zunächst auf den besonderen Probenaufbau und den Versuchsaufbau eingegangen. Trotz der Verwendung der Impedanzspektroskopie zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit zeigte sich eine zeitliche Drift der Impedanzspektren, auf deren Ursache näher eingegangen wird. Die Auswirkungen einer Wärmebehandlung auf die Proben werden untersucht, bevor schließlich die elektrische Leitfähigkeit als Funktion der Temperatur ermittelt wird, um die Aktivierungsenergie der elektrischen Leitfähigkeit zu erhalten.<sup>24</sup>

#### 6.4.1 Probenpräparation und Versuchsaufbau

Zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit wurden MAPb<sub>3</sub>-PAD-Schichten auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Substrate (*Rubalit 708 S, CeramTec*) abgeschieden, auf die mittels Siebdruck eine ca. 2 µm dicke Interdigitalelektrode (IDE) aufgebracht worden war.<sup>25</sup> Als Material für die IDE wurde Kohlenstoff (*7102, DuPont*) verwendet (C-IDE), da dieser im Gegensatz zu den üblicherweise verwendeten Metallen nicht mit Iod reagiert und den Übertritt von Ionen blockiert [237–240]. Vor der Beschichtung mittels PAD wurde das Substrat mit der IDE 10 h lang bei 250 °C in einem Ofen erhitzt, um eventuell vorhandene Lösungsmittelrückstände in der IDE zu entfernen. Die verwendete IDE hatte eine Fingerweite  $w_{IDE}$  von 100 µm, einen Fingerabstand  $d_{IDE}$  von 100 µm und eine Fingerlänge  $l_{IDE}$  von 4,1 mm (siehe Abbildung 6-12a für eine schematische Darstellung). Die Fingeranzahl  $n_{Finger}$  betrug 29. Damit kann die Fläche  $A_{IDE}$ , durch die der Strom fließt, unter Berücksichtigung der Dicke der MAPb<sub>3</sub>-PAD-Schicht  $t_{MAPb_3}$  mit folgender Formel abgeschätzt werden [241]:

$$A_{IDE} = (n_{Finger} - 1) l_{IDE} t_{MAPb_3} + n_{Finger} w_{IDE} t_{MAPb_3} \quad (6-1)$$

Die elektrische Leitfähigkeit der PAD-Schicht berechnet sich dann aus dem Widerstand der Schicht  $R_{MAPb_3}$  wie folgt:

$$\sigma = \frac{1}{R_{MAPb_3}} \cdot \frac{d_{IDE}}{A_{IDE}} \quad (6-2)$$

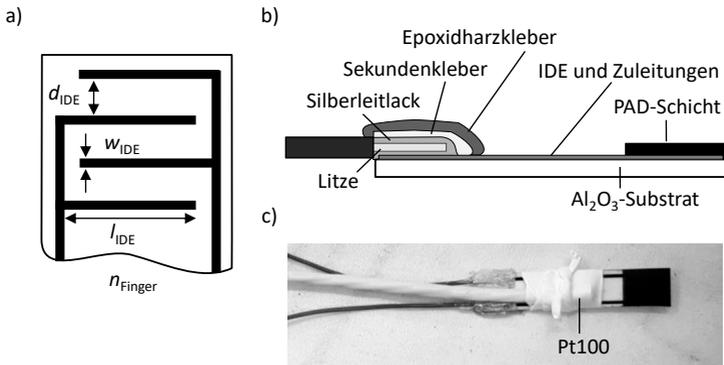
<sup>24</sup> Die Versuche zur Entwicklung einer Strategie zur verlässlichen Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit wurden von Dominik Nägele im Rahmen seiner Masterarbeit [236] unter meiner Anleitung und Betreuung am Lehrstuhl für Funktionsmaterialien an der Universität Bayreuth durchgeführt. Vielen Dank für die Unterstützung!

<sup>25</sup> Herzlichen Dank an Angelika Mergner und Robin Werner für das Bedrucken der Substrate mit der C-IDE.

Für Schichtdicken  $> 20 \mu\text{m}$  wird der Fehler dieser Näherung jedoch größer, da die Feldlinien des elektrischen Feldes nicht mehr homogen durch die Schicht verlaufen. Beispielsweise wird die elektrische Leitfähigkeit bei einer Schichtdicke von  $42 \mu\text{m}$  um ca. 20 % zu gering berechnet. Daher wurde die elektrische Leitfähigkeit mit einem von der Schichtdicke abhängigen, simulationsbasierten Geometriefaktor  $F_{\text{Geo}}$  berechnet, der im Anhang in Abbildung B-8 dargestellt ist [242].<sup>26</sup>

$$\sigma = \frac{1}{R} \cdot \frac{1}{F_{\text{Geo}}} \quad (6-3)$$

Die Kontaktierung der C-IDE gestaltete sich aufwendiger, da Löten oder Spaltschweißen nicht möglich sind (Abbildung 6-12b). Zunächst wurde der elektrische Kontakt der C-IDE mit einer mit PTFE isolierten Litze mittels Silberleitlack hergestellt. Nachdem der Silberleitlack getrocknet war, wurde zunächst mit wenig Sekundenkleber (*UHU*) die mechanische Festigkeit der Verbindung etwas erhöht. Zuletzt wurde mit einem Zweikomponentenklebstoff auf Epoxidharzbasis (*UHU Sofortfest*) eine ausreichende mechanische Festigkeit hergestellt, um die Proben in die Versuchsaufbauten einbauen zu können. Bei der Kontaktierung wurde darauf geachtet, dass keine Verbindung zwischen den beiden Elektroden hergestellt wurde, auch nicht mit den Klebstoffen.



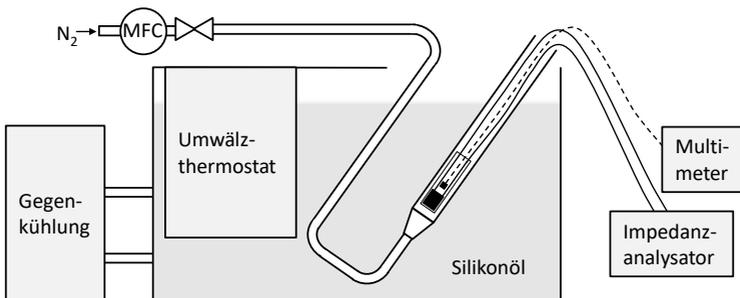
**Abbildung 6-12:** a) Schema der verwendeten IDE mit den zur Berechnung der elektrischen Leitfähigkeit benötigten Größen. b) Schematische Darstellung der Kontaktierung der Proben. c) Foto einer zur Vermessung vorbereiteten Probe inklusive des Pt100-Messwiderstands zur Messung der Temperatur an der MAPbI<sub>3</sub>-PAD-Schicht.

<sup>26</sup> Der Geometriefaktor wurde von Dr.-Ing. Jörg Exner simuliert. Herzlichen Dank für die Bereitstellung der Daten!

Für den Messaufbau zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit ergeben sich einige Anforderungen:

- 1) Ausschluss von Licht, da bereits eine geringe Lichtintensität so viele Ladungsträger erzeugt, dass der Widerstand der Proben stark verringert wird.
- 2) Inerte Atmosphäre, um Degradation und Einflüsse einer schwankenden Luftfeuchtigkeit auszuschließen.
- 3) Gute Abschirmung gegen elektrische Felder, da der Probenwiderstand im Bereich von mehreren Megaohm liegt.
- 4) Präzise Temperaturmessung und Regelung, da wegen der Degradation des MAPbI<sub>3</sub> nur ein eingeschränkter Temperaturbereich zur Verfügung steht.

Der realisierte Versuchsaufbau ist in Abbildung 6-13 schematisch dargestellt. Als Messkammer diente ein Edelstahlrohr mit Innendurchmesser 10 mm und Wandstärke 1 mm, das die Probe von Licht und elektrischen Feldern abschirmt. Das Edelstahlrohr wurde in das Silikonölbad eines Umwälzthermostats (*SL-12, Julabo*) eingetaucht, welches die Temperatur des Heizbades mit einer Toleranz von  $\pm 0,01$  °C einstellen konnte. Aufgrund der Viskosität von 50 cSt des Silikonöls erwärmte sich dieses bei Temperaturen unter 50 °C durch die Reibung beim Umwälzen selbst. Daher wurde das Silikonölbad bei Solltemperaturen unter 50 °C gegengekühlt (*Ecoline RE 104, Lauda*).



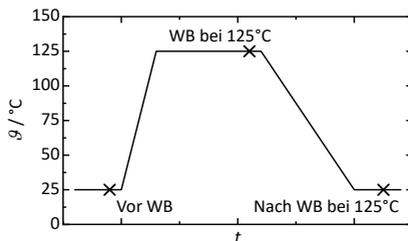
**Abbildung 6-13:** Schematischer Messaufbau zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit der MAPbI<sub>3</sub>-PAD-Schichten als Funktion der Temperatur unter inerten Bedingungen und Lichtausschluss.

Die Probe wurde über die Leitungen zur Kontaktierung in die Messkammer eingeführt, wo aufgrund einer Verengung des Rohrquerschnitts auf 4 mm Innendurchmesser eine definierte Position vorgegeben war. Um die Temperatur der Schicht möglichst exakt zu bestimmen und Effekte durch den Gasfluss und den Wärmeübergang über das Stahlrohr auszuschließen, wurde auf dem Substrat zudem, wie in Abbildung 6-12c ersichtlich, ein PT100 Messwiderstand mit Hilfe von Teflonband befestigt. Der Widerstand des PT100 wurde mittels Multimeter (*2700, Keithley*) in Vierleitertechnik gemessen und über die Kennlinie in die Temperatur umgerechnet.

Durch Einleiten eines über einen Mass Flow Controller (MFC) geregelten Volumenstroms von 300 ml/min an Stickstoff (Reinheit: 99,999 %) in die Messkammer wurde eine inerte Atmosphäre hergestellt. Das Gas floss dabei mit einer Geschwindigkeit von 6,4 cm/s, so dass eine Diffusion von Luft in das offene, nur leicht mit Aluminiumfolie verschlossene Ende der Messkammer ausgeschlossen werden konnte.

#### 6.4.2 Drift der Impedanzspektren

In einem ersten Schritt zur Entwicklung einer Strategie zur verlässlichen Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit der MAPbI<sub>3</sub>-PAD-Schichten soll die elektrische Leitfähigkeit als Funktion der Temperatur und die Auswirkung dieser Wärmebehandlung (WB) auf die Schichten ermittelt werden. Dazu wurden je drei Impedanzspektren bei Raumtemperatur (25 °C), bei der Wärmebehandlungstemperatur nach einer Haltezeit von 30 min und nach dem Abkühlen über Nacht wieder bei Raumtemperatur aufgenommen. Die Wärmebehandlungstemperatur wurde jeweils mit der maximal am Heizbad möglichen Heizrate angesteuert, wobei für jede Zieltemperatur eine frische Probe verwendet wurde. Die Aufnahme eines Impedanzspektrums dauerte etwa 8 min, wobei nach einer Pause von 2 min die Aufnahme des nächsten Spektrums gestartet wurde. Das bedeutet, dass das zweite Spektrum 10 min nach dem Start des ersten Spektrums und das dritte Spektrum 20 min nach dem Start des ersten Spektrums aufgenommen wurde. Entsprechend werden die Impedanzspektren mit 0 min, 10 min und 20 min bezeichnet. Das Messschema ist in Abbildung 6-14 beispielhaft für eine Zieltemperatur von 125 °C gezeigt.

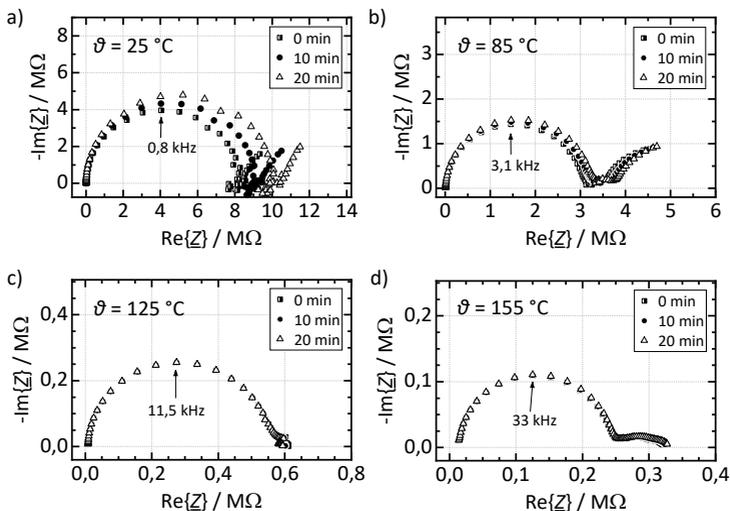


**Abbildung 6-14:** Schema zur Charakterisierung der elektrischen Leitfähigkeit als Funktion der Temperatur beispielhaft gezeigt für eine Wärmebehandlung bei 125 °C. Die Zeitpunkte, zu denen jeweils mit der Aufnahme der drei Impedanzspektren begonnen wurde, sind mit einem Kreuz markiert.

Die bei Zieltemperaturen von 25, 85, 125 und 155 °C im Abstand von 10 min aufgenommenen Impedanzspektren sind in Abbildung 6-15 dargestellt. Die Impedanzspektren für Zieltemperaturen von 45, 65, 105, und 165 °C finden sich im Anhang in Abbildung B-9. Alle Spektren zeigen bei hohen Frequenzen einen Halbkreis, der wie in Abschnitt 4.7 erläutert den Widerstand und die Kapazität der MAPbI<sub>3</sub>-PAD-Schicht beschreibt. Obwohl es sich um verschiedene Proben mit leicht unterschiedlichen Widerständen zwischen 5 und 17 M $\Omega$  bei

Raumtemperatur handelt, ist klar der Trend zu sehen, dass der Durchmesser des ersten Halbkreises und damit der Widerstand mit steigender Temperatur abnimmt. Die Abnahme des Widerstandes ist typisch für thermisch aktivierte Leitfähigkeitsprozesse, wie der intrinsischen elektronischen Leitung in Halbleitern [243 (S. 533)] oder der Migration von Ionen [244].

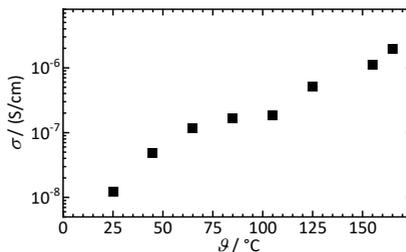
Der temperaturabhängige Verlauf der Impedanzspektren bei niedrigen Frequenzen gestaltet sich hingegen komplexer. Bei niedrigen Temperaturen bis etwa 65 °C liegen die Punkte auf einer Geraden, was auf Diffusionsprozesse hindeutet. Zwischen 85 und 155 °C ließe sich mit Ausnahme bei 125 °C der niederfrequente Teil des Spektrums am ehesten durch einen oder zwei Halbkreise modellieren. Bei 165 °C hingegen wird der Imaginärteil im niederfrequenten Bereich sogar positiv, was zusätzlich mit einer Degradation der Probe in Verbindung stehen könnte. Insgesamt deutet sich hier ein komplexes Zusammenspiel aus verschiedenen Elektroden und Diffusionseffekten an [153,154,245]. Da die Aufklärung dieser Effekte nicht Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist, wird hierauf nicht weiter eingegangen. Für die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit ist ohnehin nur der erste Halbkreis relevant. Angemerkt sei, dass das Warburg-Element im Ersatzschaltbild in Abbildung 4-2 den Bereich niederer Frequenz bei erhöhten Temperaturen nicht mehr nachbilden kann, so dass der niederfrequente Bereich bei der Anpassung des Ersatzschaltbildes nicht berücksichtigt wurde. Dies wirkt sich aber nicht signifikant auf den ermittelten Widerstand der MAPbI<sub>3</sub>-PAD-Schichten aus.



**Abbildung 6-15:** Impedanzspektren in Nyquist-Darstellung von MAPbI<sub>3</sub>-PAD-Schichten, aufgenommen im Abstand von 10 min bei den Zieltemperaturen a) 25 °C, b) 85 °C, c) 125 °C und d) 155 °C.

Das Impedanzspektrum bei 25 °C zeigt eine starke zeitliche Drift. So schneidet der Halbkreis bei der ersten Messung die Realteilachse bei etwa 8 M $\Omega$ , bei der zweiten Messung nach 10 min bei etwa 9 M $\Omega$  und bei der dritten Messung nach 20 min bei etwa 10 M $\Omega$ . Es fällt auf, dass die Drift mit steigender Temperatur immer geringer wird, bis sie bei einer Temperatur von 125 °C verschwindet.

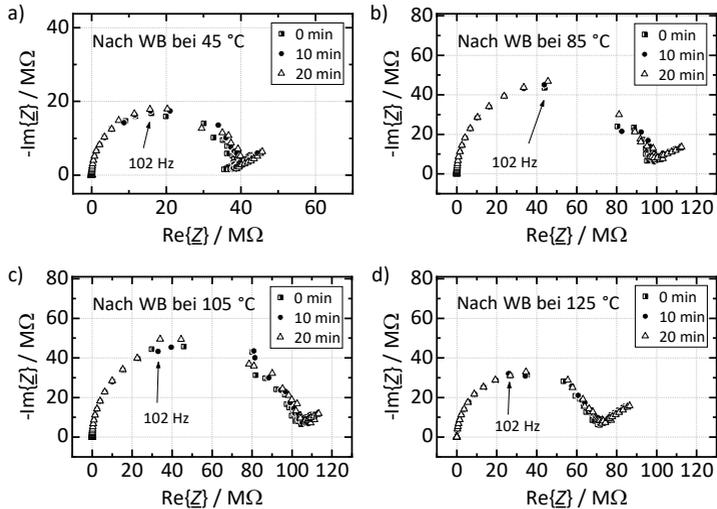
Zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit der MAPbI<sub>3</sub>-PAD-Schichten als Funktion der Temperatur wurde das Ersatzschaltbild für jede Temperatur jeweils an die drei Impedanzspektren angepasst und der Mittelwert der drei erhaltenen  $R_{\text{MAPbI}_3}$  gebildet. Aus dem mittleren  $R_{\text{MAPbI}_3}$  wurde unter Berücksichtigung des Geometriefaktors die elektrische Leitfähigkeit nach Gleichung (6-3) berechnet. Das Ergebnis ist in Abbildung 6-16 dargestellt. Die elektrische Leitfähigkeit der MAPbI<sub>3</sub>-PAD-Schichten steigt von  $1,2 \cdot 10^{-8}$  S/cm bei 25 °C auf  $1,9 \cdot 10^{-6}$  S/cm bei 165 °C. Vermutlich beeinflusst durch die zeitliche Drift der Impedanzspektren und Änderungen der Schichtmorphologie, ergibt sich keine eindeutige mathematische Funktion, mit der die elektrische Leitfähigkeit als Funktion der Temperatur beschrieben werden kann.



**Abbildung 6-16:** Elektrische Leitfähigkeit der MAPbI<sub>3</sub>-PAD-Schichten als Funktion der Temperatur. Zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit wurden bei jeder Temperatur das Ersatzschaltbild jeweils an die drei Impedanzspektren angepasst und der Mittelwert der drei erhaltenen  $R_{\text{MAPbI}_3}$  gebildet.

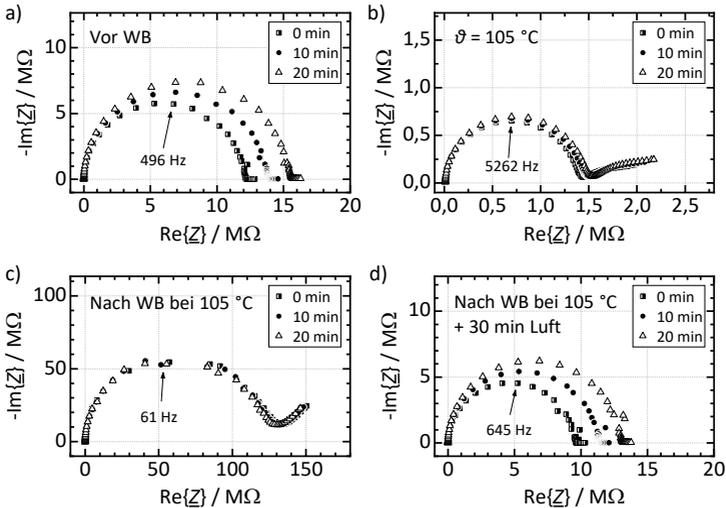
Um mögliche dauerhafte Veränderungen der MAPbI<sub>3</sub>-PAD-Schichten durch die Wärmebehandlung zu evaluieren, werden daher die Impedanzspektren nach der Wärmebehandlung bei Raumtemperatur betrachtet. Die Impedanzspektren von MAPbI<sub>3</sub>-PAD-Schichten, aufgenommen im Abstand von 10 min bei Raumtemperatur nach den Wärmebehandlungen bei 45, 85, 105 und 125 °C, sind in Abbildung 6-17 dargestellt. Auffallend ist eine deutliche Erhöhung des Widerstands der Proben. Vor der Wärmebehandlung lag dieser bei allen Schichten bei ca. 5 bis 17 M $\Omega$ , während der Widerstand nach der Wärmebehandlung um bis zu einer Größenordnung höher zwischen 40 und 110 M $\Omega$  liegt. Der hohe Widerstand der Proben führt trotz guter Abschirmung zu einer Störung des Messsignals durch die Netzfrequenz im Bereich von 50 Hz, so dass in den Spektren Punkte in diesem Bereich ausgelassen werden müssen und eine Lücke entsteht.

Weiterhin ist zu erkennen, dass die Drift der Impedanzspektren nach höheren Wärmebehandlungstemperaturen immer geringer wird, bis sie nach einer Wärmebehandlung bei 105 °C und darüber vollständig verschwindet.



**Abbildung 6-17:** Impedanzspektren in Nyquist-Darstellung von MAPbI<sub>3</sub>-PAD-Schichten, aufgenommen im Abstand von 10 min bei Raumtemperatur nach der Wärmebehandlung bei a) 45 °C, b) 85 °C, c) 105 °C und d) 125 °C.

Die Auswirkung der Wärmebehandlung auf den elektrischen Widerstand der Schichten und die zeitliche Drift der Impedanzspektren wird in Abbildung 6-18 anhand einer MAPbI<sub>3</sub>-PAD-Schicht näher betrachtet. Abbildung 6-18a zeigt drei Impedanzspektren der Schicht im Abstand von 10 min bei Raumtemperatur vor der Wärmebehandlung. Der Widerstand der Schicht steigt von etwa 12 auf 14 MΩ nach 10 min und auf 16 MΩ nach 20 min. Bei der Wärmebehandlungstemperatur von 105 °C ist die Drift nahezu verschwunden (Abbildung 6-18b). Erwartungsgemäß ist nach dem Abkühlen auf 25 °C ebenfalls keine Drift mehr zu beobachten und der Widerstand der Schicht liegt um etwa eine Größenordnung höher bei etwa 120 MΩ. Wird die MAPbI<sub>3</sub>-PAD-Schicht nun 30 min lang der Luft ausgesetzt und erneut im Versuchsaufbau vermessen (Abbildung 6-18d), ähneln die Impedanzspektren wieder stark denen der Schicht vor der Wärmebehandlung: der Widerstand sinkt um eine Größenordnung und steigt von 10 auf 11,5 MΩ nach 10 min und auf 13 MΩ nach 20 min.



**Abbildung 6-18:** Impedanzspektren in Nyquist-Darstellung von MAPbI<sub>3</sub>-PAD-Schichten, aufgenommen im Abstand von 10 min ohne DC-Spannung: a) bei 25 °C vor der Wärmebehandlung, b) bei 125 °C, c) bei 25 °C nach der Wärmebehandlung und d) bei 25 °C nach der Wärmebehandlung, wobei die Schicht vor der Messung 30 min lang der Umgebungsluft ausgesetzt war.

Die Ursache für die Drift und für die Widerstandsänderung steht folglich in Verbindung mit dem Kontakt zur Umgebungsluft. In der Literatur wurde gezeigt, dass sich die elektrische Leitfähigkeit bei Variation des Sauerstoffpartialdrucks um mehrere Größenordnungen ändern kann [50,246]. Als Mechanismus der Leitfähigkeitsänderung wird einerseits die Besetzung von Iodleerstellen durch Sauerstoff und damit eine Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration vermutet [50]. Andererseits gehen Senocrate et al. davon aus, dass Sauerstoff Iodidionen an der Oberfläche ersetzt oder auf Zwischengitterplätzen eingebaut wird. Auf beiden Positionen würde Sauerstoff als Akzeptordotierung fungieren und damit ebenfalls die elektrische Leitfähigkeit erhöhen [246].

Wasser wiederum hat einen vielfältigen Einfluss auf Halogenidperowskite. So beeinflusst die Anwesenheit von Wasser bei der lösungsbasierten Prozessierung die resultierende MAPbI<sub>3</sub>-Schicht [247,248], kann aber auch in Form einer Nachbehandlung die Eigenschaften der MAPbI<sub>3</sub>-Schicht ändern [247]. Bei der mechanochemischen Synthese führt die Anwesenheit von Wasser zu einer schnelleren Reaktion, was auf eine erhöhte Diffusion der Ionen durch Wasser auf der Oberfläche zurückgeführt wird [249]. Die Aufnahme des Wassers erfolgt bei polykristallinen Schichten sehr schnell insbesondere über die Korngrenzen, an denen sich bei hoher Luftfeuchte > 60 % zuerst das Monohydrat (MAPbI<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O) bildet. Das Monohydrat weist eine erhöhte elektrische Leitfähigkeit auf und

kann durch eine Temperaturbehandlung oder Lagern in trockener Atmosphäre wieder in MAPb<sub>3</sub> umgewandelt werden [250]. Die Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit durch die Aufnahme von Wasser in das Material (auch ohne Bildung von Monohydrat) erfolgt vermutlich durch eine Erhöhung der Ionenbeweglichkeit [251] und/oder durch eine n-Dotierung des Perowskites bei der Anlagerung des Wassers [52,251,252].

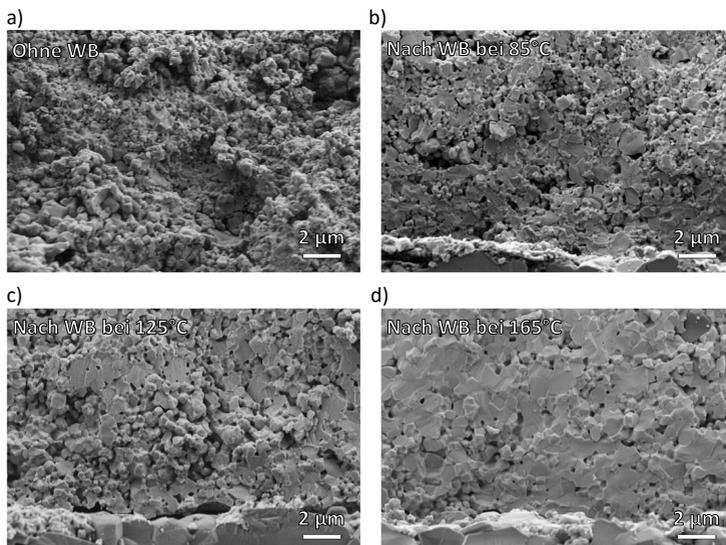
Bei der Kombination von Wasser und Sauerstoff können zusätzliche Effekte auftreten, die die Wirkung der einzelnen Komponenten verstärken, deren Ursache aber noch nicht vollständig geklärt ist [253,254].

Insgesamt wird klar, dass sowohl die Aufnahme von Sauerstoff als auch von Wasser einen großen Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit von MAPb<sub>3</sub> haben kann. Die Drift der Impedanzspektren ist dann darauf zurückzuführen, dass Sauerstoff und Wasser aus der Probe, die vor der Messung der Umgebung ausgesetzt war, in den Stickstoffstrom diffundieren und sich dadurch der Widerstand der Probe verändert. Zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit der MAPb<sub>3</sub>-PAD-Schichten müssen diese folglich vor der Messung bei erhöhten Temperaturen getrocknet bzw. von Sauerstoff befreit werden.

### 6.4.3 Auswirkung der Wärmebehandlung auf die Morphologie

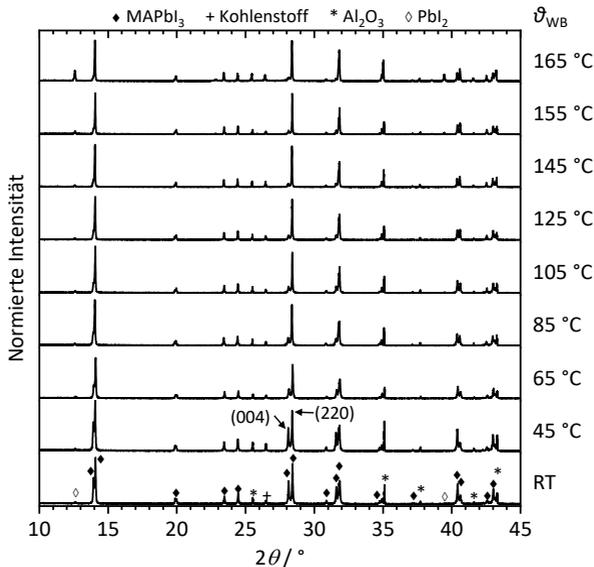
Die vor der Messung der Impedanzspektren notwendige Trocknung bzw. Wärmebehandlung bei erhöhten Temperaturen kann aufgrund der hohen Ionendiffusion die Morphologie der  $\text{MAPbI}_3$ -PAD-Schichten bereits bei niedrigen Temperaturen verändern. Zudem besteht bei Temperaturen über  $120\text{ °C}$  die Gefahr, dass sich  $\text{MAPbI}_3$  während der Messung zersetzt. Beide Aspekte werden in diesem Abschnitt näher untersucht.

Die Auswirkung der Wärmebehandlung unter Stickstoffatmosphäre auf die Morphologie der  $\text{MAPbI}_3$ -PAD-Schichten ist anhand der REM-Aufnahmen in Abbildung 6-19 zu sehen. Die Schicht ohne Wärmebehandlung (Abbildung 6-19a) zeigt die bereits diskutierte typische feinkörnige Morphologie der  $\text{MAPbI}_3$ -PAD-Schichten, die nur von wenigen größeren Körnern unterbrochen wird. Bereits nach einer Wärmebehandlung bei  $85\text{ °C}$  ist zu erkennen, dass die Körner gewachsen sind, auch wenn noch einige feinkörnige Bereiche bleiben. Nach einer Wärmebehandlung bei  $125\text{ °C}$  sind keine feinkörnigen Bereiche mehr sichtbar und die Körner sind insgesamt nochmals deutlich gewachsen. Schließlich sind die Körner nach einer Wärmebehandlung bei  $165\text{ °C}$  vollständig versintert und weisen einen festen Verbund auf, wie der glatte Bruch in Abbildung 6-19d zeigt. Klar zu sehen sind einige Poren, die vom Sinterprozess übriggeblieben sind. Die REM-Bilder zeigen somit, dass sich die Morphologie der  $\text{MAPbI}_3$ -PAD-Schichten bereits bei Temperaturen  $< 85\text{ °C}$  ändert.



**Abbildung 6-19:** REM-Aufnahmen von Bruchbildern von  $\text{MAPbI}_3$ -PAD-Schichten: a) ohne Wärmebehandlung, b) nach einer Wärmebehandlung bei  $85\text{ °C}$ , c) nach einer Wärmebehandlung bei  $125\text{ °C}$  und d) nach einer Wärmebehandlung bei  $165\text{ °C}$ . Die Wärmebehandlung erfolgte unter Stickstoffatmosphäre.

Um den Einfluss der Wärmebehandlung detaillierter zu untersuchen, wurden Röntgendiffraktogramme der MAPbI<sub>3</sub>-PAD-Schichten aufgenommen, die bei Temperaturen zwischen 45 und 165 °C wärmebehandelt wurden (Abbildung 6-20). Die Röntgendiffraktogramme zeigen zwei Trends mit steigender Temperatur der Wärmebehandlung. So ist bei den höchsten Wärmebehandlungstemperaturen von 155 °C und insbesondere bei 165 °C ein deutlicher Anstieg der Reflexe von Pbl<sub>2</sub> (12,6° und 39,2°) zu sehen. Zudem nimmt das Verhältnis der Reflexe von (004) zu (220) mit steigender Temperatur immer weiter ab, was auf eine zunehmende Orientierung der Probe hindeutet.

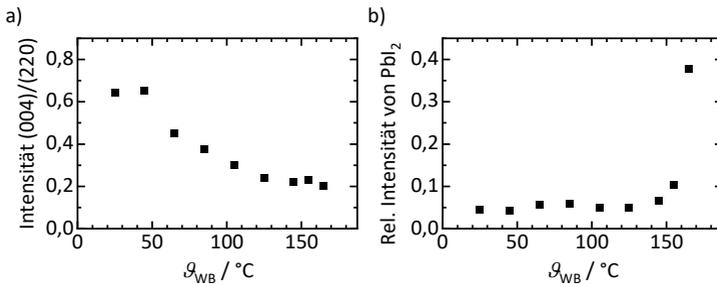


**Abbildung 6-20:** Röntgendiffraktogramme bei Raumtemperatur von MAPbI<sub>3</sub>-PAD-Schichten, die bei Temperaturen zwischen 45 und 165 °C wärmebehandelt wurden.

Zur genaueren Betrachtung der Orientierung durch die Wärmebehandlung wurde die integrierte Intensität des (004)-Reflexes ins Verhältnis zur integrierten Intensität des (220)-Reflexes gesetzt (Abbildung 6-21a). Während das Verhältnis der Intensitäten der Reflexe bei Raumtemperatur und nach einer Wärmebehandlung bei 45 °C bei 0,65 liegt, nimmt es ab 65 °C mit steigender Temperatur der Wärmebehandlung ab. Nach einer Wärmebehandlung bei 165 °C beträgt das Intensitätsverhältnis nur noch 0,20, wobei die Abnahme ab einer Wärmebehandlungstemperatur von 125 °C nur noch gering ist.

Diese Abnahme des Intensitätsverhältnisses ist ein starkes Anzeichen für das Ausbilden einer Vorzugsorientierung in der Schicht, die mit steigender Temperatur der Wärmebehandlung zunimmt. Dabei orientieren sich die (220)-Ebenen bevorzugt parallel zur

Oberfläche der Schicht, d.h. die *c*-Achse der Einheitszelle ist bevorzugt parallel zur Oberfläche [255]. Im Gegensatz dazu orientieren sich beim Heißpressen von Pulvern die Kristallite mit den (004)-Ebenen parallel zur Oberfläche, d.h. mit *c*-Achse senkrecht zur Oberfläche der Schicht [256]. Bei lösungsbasierten Schichten wird, wie bei den wärmebehandelten MAPbI<sub>3</sub>-PAD-Schichten, ebenfalls häufig eine Orientierung der Kristallite mit den (220)-Ebenen parallel zur Oberfläche beobachtet [255,257–259]. Die Ursache für die Orientierung der (220)-Ebenen parallel zur Oberfläche ist vermutlich, dass die Wechselwirkung des MAPbI<sub>3</sub> mit dem Substrat im Fall einer Orientierung energetisch günstiger ist [255]. Der genaue Einfluss der Orientierung auf die optoelektronischen Eigenschaften von MAPbI<sub>3</sub> ist noch unklar, mit Schichten mit (220)-Orientierung können aber hohe Wirkungsgrade von Perowskitsolarzellen erzielt werden [260].



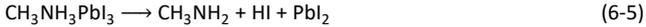
**Abbildung 6-21:** a) Verhältnis der integrierten Intensitäten des (004)- zum (220)-Reflex aus den Diffraktogrammen bei Raumtemperatur in Abhängigkeit der Wärmebehandlungstemperatur als Maß für die Orientierung der MAPbI<sub>3</sub>-Schichten. b) Verhältnis der integrierten Intensität des PbI<sub>2</sub>-Reflexes bei 12,6° zur integrierten Intensität des (220)-Reflexes als Funktion der Temperatur der Wärmebehandlung.

Die beobachtete Zunahme der Intensität der PbI<sub>2</sub>-Reflexe mit steigender Temperatur der Wärmebehandlung ist in Abbildung 6-21b anhand des Verhältnisses der integrierten Intensität des PbI<sub>2</sub>-Reflexes bei 12,6° zur integrierten Intensität des (220)-Reflexes dargestellt. Bereits bei Raumtemperatur zeigt sich eine geringe relative Intensität des PbI<sub>2</sub>-Reflexes von 0,05 und somit die Anwesenheit einer geringen Menge PbI<sub>2</sub> in der MAPbI<sub>3</sub>-PAD-Schicht. Diese bleibt bis zu einer Temperatur der Wärmebehandlung von 125 °C nahezu konstant. Bei einer Temperatur der Wärmebehandlung von 145 °C steigt die relative Intensität des PbI<sub>2</sub>-Reflexes zunächst leicht auf 0,07 an und ist nach einer Wärmebehandlung bei 165 °C mit 0,38 deutlich präsent. Der Anstieg der Intensität des PbI<sub>2</sub>-Reflexes bedeutet eine Zunahme des Gehalts an PbI<sub>2</sub> in der Probe und damit eine thermisch bedingte Degradation.

Nach Juarez-Perez et al. zersetzt sich MAPbI<sub>3</sub> insbesondere bei hohen Temperaturen und in abgeschlossener Umgebung zu Ammoniak (NH<sub>3</sub>), Iodmethan (CH<sub>3</sub>I) und PbI<sub>2</sub> [261]:



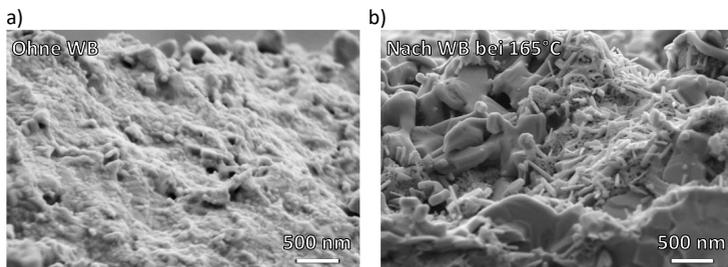
Alternativ kann die thermische Zersetzung bei geringeren Temperaturen zur Bildung von Methylamin (CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>), Iodwasserstoff (HI) und PbI<sub>2</sub> führen [262]:



Mit Ausnahme von PbI<sub>2</sub> sind alle möglichen Reaktionsprodukte gasförmig und werden daher vom Gasstrom abtransportiert, so dass PbI<sub>2</sub> zurückbleibt. Die genaue Zersetzungstemperatur hängt von der Probenpräparation, der Umgebung und der Dauer des Wärmeintrags ab. So können einerseits bereits 85 °C bei einem niedrigen Druck von 1 mbar ausreichen, um MAPb<sub>3</sub> innerhalb einiger Sekunden thermisch zu degradieren [263], während eine andere Arbeitsgruppe berichtet [264], dass MAPb<sub>3</sub> bei 85 °C über mehr als 3600 h stabil ist. Grundsätzlich beginnt die Degradation jedoch an der Oberfläche und dringt von dort tiefer in den Perowskiten vor [263].

Die Anwesenheit von PbI<sub>2</sub> auf der Oberfläche der bei 165 °C wärmebehandelten MAPb<sub>3</sub>-PAD-Schicht ist bereits mit bloßem Auge an der gelben Farbe zu erkennen. Zur genauen Charakterisierung der Degradation wurden REM-Aufnahmen von der Oberfläche einer unbehandelten und einer bei 165 °C wärmebehandelten Schicht erstellt (Abbildung 6-22). Neben den bereits beschriebenen vergrößerten Körnern sind auf der Oberfläche der MAPb<sub>3</sub>-PAD-Schicht nach der Wärmebehandlung bei 165 °C im Gegensatz zur Schicht ohne Wärmebehandlung dünne Stäbchen zu sehen. Bei diesen Stäbchen handelt es sich vermutlich um PbI<sub>2</sub>, das aufgrund der Degradation entstanden ist [265].

Insgesamt wird in diesem Abschnitt klar, dass eine Wärmebehandlung der MAPb<sub>3</sub>-PAD-Schichten bereits bei Temperaturen ab 65 °C zu Veränderungen der Morphologie führen kann. Die MAPb<sub>3</sub>-PAD-Schichten zeigen bis zu einer Temperatur der Wärmebehandlung von etwa 125 bis 145 °C bei einer Haltezeit von ca. 1 h keine Degradation.



**Abbildung 6-22:** REM-Aufnahme der Oberfläche a) einer MAPb<sub>3</sub>-PAD-Schicht ohne Wärmebehandlung und b) einer MAPb<sub>3</sub>-PAD-Schicht nach einer Wärmebehandlung bei 165 °C.

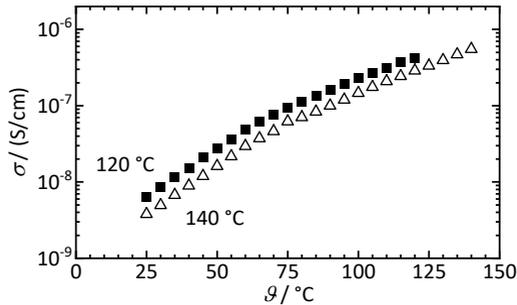
#### 6.4.4 Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit

Wie in den beiden vorherigen Abschnitten deutlich wurde, müssen die MAPbI<sub>3</sub>-PAD-Schichten, um deren elektrische Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Temperatur zu bestimmen, vor der Messung einer Wärmebehandlung unterzogen werden. Hierfür gibt es zwei wesentliche Gründe: zum einen sollen durch die Wärmebehandlung in die MAPbI<sub>3</sub>-PAD-Schichten eingelagertes Wasser und Sauerstoff, die die elektrische Leitfähigkeit stark beeinflussen, entfernt werden und zum anderen sollen temperaturbedingte Veränderungen der Morphologie abgeschlossen sein, damit diese die elektrische Leitfähigkeit nicht beeinflussen. Die Temperatur der Wärmebehandlung darf allerdings auch nicht zu hoch sein, da die Schichten je nach Messdauer spätestens zwischen 125 °C und 145 °C beginnen zu degradieren.

Für die folgenden Messungen zur Ermittlung der Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von MAPbI<sub>3</sub>-PAD-Schichten wurde die Schicht daher zunächst 3 h lang bei 140 °C in Stickstoff wärmebehandelt und danach über Nacht auf Raumtemperatur abgekühlt. Zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit wurden je drei Impedanzspektren während des Aufheizens in 5 °C-Schritten jeweils nach einer Haltezeit von 5 min aufgenommen. Dies ergibt eine hohe Anzahl an Messpunkten, so dass die Aktivierungsenergie der elektrischen Leitfähigkeit präzise berechnet werden kann. Da die MAPbI<sub>3</sub>-PAD-Schicht nach dieser längeren Wärmebehandlung bereits erste Anzeichen einer Degradation zeigte, wurde eine zweite Schicht bei einer niedrigeren Temperatur von 120 °C wärmebehandelt. Zudem wurde, um die Temperaturbelastung gering zu halten, nur ein Impedanzspektrum bei jeder Temperatur aufgenommen.

Die ermittelte elektrische Leitfähigkeit der bei 120 °C bzw. 140 °C wärmebehandelten MAPbI<sub>3</sub>-PAD-Schichten ist in Abbildung 6-23 als Funktion der Temperatur aufgetragen. Die elektrische Leitfähigkeit der bei 120 °C wärmebehandelten MAPbI<sub>3</sub>-PAD-Schicht steigt von  $6,3 \cdot 10^{-9}$  S/cm bei 25 °C auf  $4,2 \cdot 10^{-7}$  S/cm bei 120 °C. Ebenso steigt die elektrische Leitfähigkeit der bei 140 °C wärmebehandelten MAPbI<sub>3</sub>-PAD-Schicht von  $3,8 \cdot 10^{-9}$  S/cm bei 25 °C auf  $2,9 \cdot 10^{-7}$  S/cm bei 120 °C und ist damit generell etwa 30 bis 40 % niedriger als die der Schicht, die bei 120 °C wärmebehandelt wurde.

Eine mögliche Ursache für die unterschiedliche Leitfähigkeit können Messfehler bei der Bestimmung der Schichtdicke aufgrund der rauen Oberfläche sein. Weiterhin kann durch thermische Degradation und dem damit verbundenen Zersetzen und Verdampfen von MAI die Dotierung des MAPbI<sub>3</sub> beeinflusst worden sein [244]. Da die thermische Degradation insbesondere an den Oberflächen beginnt [263], ist es auch denkbar, dass PbI<sub>2</sub> an den Korngrenzen gebildet wurde und den Ladungstransport über diese beeinflusst. Aufgrund der möglichen Degradation wird im Folgenden die bei 120 °C wärmebehandelte Schicht weiter betrachtet.



**Abbildung 6-23:** Elektrische Leitfähigkeit von MAPbI<sub>3</sub>-PAD-Schichten, die bei 120 °C bzw. 140 °C wärmebehandelt wurden, als Funktion der Temperatur.

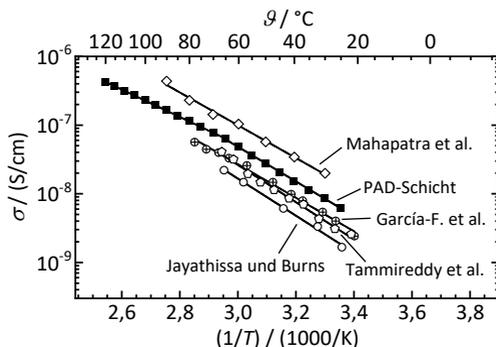
Wie anhand von Abbildung 6-23 zu sehen ist, nimmt die elektrische Leitfähigkeit der MAPbI<sub>3</sub>-PAD-Schichten mit der Temperatur zu. Im Falle einer thermischen Aktivierung gilt die Arrhenius-Gleichung [243 (S. 198)]:

$$\sigma(T) = \sigma_0 e^{\frac{-E_A}{k_B T}} \quad (6-6)$$

Dabei beschreiben  $\sigma_0$  einen temperaturunabhängigen Vorfaktor,  $k_B$  die Boltzmann-Konstante und  $E_A$  die Aktivierungsenergie der elektrischen Leitfähigkeit. In einem Diagramm mit logarithmischer Auftragung der elektrischen Leitfähigkeit gegen  $1/T$  liegen dann alle Messwerte auf einer Geraden und die Aktivierungsenergie der elektrischen Leitfähigkeit kann aus der Steigung der Geraden gemäß folgender Geradengleichung bestimmt werden:

$$\ln(\sigma(T)) = \ln(\sigma_0) - \frac{E_A}{k_B} \cdot \frac{1}{T} \quad (6-7)$$

Die elektrische Leitfähigkeit der MAPbI<sub>3</sub>-PAD-Schicht, die bei 120 °C wärmebehandelt wurde, ist in Abbildung 6-24 als Funktion der Temperatur in einer Arrhenius-artigen Darstellung gezeigt. Zum Vergleich sind Werte aus der Literatur von Presslingen (García-Fernández et al. [251] und Jayathissa und Burns [266]), lösungsbasierter Schicht (Tammireddy et al. [244]) und Einkristall (Mahapatra et al. [152]) eingetragen. Alle Werte der elektrischen Leitfähigkeit liegen in einem Band, das etwas weniger als eine Größenordnung umfasst, wobei die bei 120 °C wärmebehandelte PAD-Schicht etwa in der Mitte des Bandes liegt. Die elektrische Leitfähigkeit der MAPbI<sub>3</sub>-PAD-Schicht stimmt somit sehr gut mit den Literaturwerten überein.



**Abbildung 6-24:** Arrhenius-artige Darstellung der elektrischen Leitfähigkeit der MAPbI<sub>3</sub>-PAD-Schicht, die bei 120 °C wärmebehandelt wurde, als Funktion der Temperatur. Zum Vergleich sind Werte aus der Literatur von Mahapatra et al. [152], García-Fernández et al. [251], Tammireddy et al. [244] und Jayathissa und Burns [266] ebenfalls eingetragen. Die durchgezogenen Linien stellen die linearen Fits zur Ermittlung der Aktivierungsenergie dar.

Durch Anpassen einer linearen Funktion an die Werte der elektrischen Leitfähigkeit (durchgezogene Linien in Abbildung 6-24) wurde aus der Steigung die Aktivierungsenergie der elektrischen Leitfähigkeit für die PAD-Schicht und die Probekörper aus der Literatur berechnet. Die ermittelten Aktivierungsenergien sind in Tabelle 6-2 aufgeführt. Die Aktivierungsenergie der elektrischen Leitfähigkeit der MAPbI<sub>3</sub>-PAD-Schicht liegt zwischen 25 und 65 °C bei 0,50 eV und fällt über 65 °C auf 0,40 eV ab. Die auf Basis der elektrischen Leitfähigkeitswerte aus der Literatur ermittelten Aktivierungsenergien liegen allesamt zwischen 0,47 und 0,53 eV und stimmen damit sehr gut mit der Aktivierungsenergie der PAD-Schicht überein.

**Tabelle 6-2:** Aus den linearen Fits der elektrischen Leitfähigkeit in der Arrhenius-artigen Darstellung berechnete Aktivierungsenergie der elektrischen Leitfähigkeit der MAPbI<sub>3</sub>-PAD-Schicht und der Probekörper aus der Literatur.

	$E_A / \text{eV}$	Quelle der Daten
PAD-Schicht bis 65 °C	0,50	
PAD-Schicht ab 65 °C	0,40	
Mahapatra et al.	0,47	[152]
García-Fernández et al.	0,53	[251]
Tammireddy et al.	0,48	[244]
Jayathissa und Burns	0,53	[266]

Die Verringerung der Aktivierungsenergie bei 65 °C könnte mit dem Phasenübergang von der tetragonalen zur kubischen Phase bei 57 °C und damit einhergehender Änderungen des Ladungstransports zusammenhängen. So untersuchten Hoque et al. die Auswirkung des Phasenübergangs bei lösungsbasierten MAPbI<sub>3</sub>-Dünnschichten und fanden eine Reduktion der Aktivierungsenergie des ionischen Anteils an der elektrischen Leitfähigkeit von 0,71 eV auf 0,51 eV bei einer Temperatur von 45 °C [267].

Generell wird in der Literatur davon ausgegangen, dass in MAPbI<sub>3</sub> im Dunkeln ionische Ladungsträger den größten Anteil am elektrischen Transport haben [206,268]. Somit entspricht die ermittelte Aktivierungsenergie der Energie, die für die Generation von ionischen Ladungsträgern und deren Bewegung benötigt wird [244]. Dies stimmt auch mit der Literatur überein, wo Aktivierungsenergien für die Ionendiffusion im Bereich von 0,5 eV ermittelt wurden [269–271]. Die mögliche Spezies der ionischen Ladungsträger wird in Kapitel 7 ausführlich diskutiert.

Zusammenfassend wurden in Abschnitt 6.4 die Grundlagen zur zuverlässigen und reproduzierbaren Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit von MAPbI<sub>3</sub>-PAD-Schichten geschaffen. So verhindern Kohlenstoffelektroden eine Korrosion durch migrierendes Iod während der Messung. Unmittelbar nach dem Einbau der Proben in eine trockene Atmosphäre zeigt sich eine starke zeitliche Drift in den gemessenen Impedanzspektren, die auf eingelagerten Sauerstoff und/oder Wasser zurückzuführen ist, wobei diese langsam aus den MAPbI<sub>3</sub>-PAD-Schichten diffundieren und dabei die elektrische Leitfähigkeit verändern. Vor der Vermessung der Proben müssen die eingelagerten Stoffe daher zunächst bei erhöhten Temperaturen entfernt werden. Begrenzt durch die thermische Degradation wurde festgestellt, dass eine Temperatur von 120 °C für diesen Zweck geeignet ist.

Ein Vorteil der Wärmebehandlung ist, dass sie bereits ein Kornwachstum und eine Orientierung der Proben bewirkt, so dass Änderungen der Morphologie während der Messung bei niedrigeren Temperaturen ausgeschlossen werden können. Durch eine Wärmebehandlung bei 120 °C vor der eigentlichen Messung konnte somit die elektrische Leitfähigkeit einer MAPbI<sub>3</sub>-PAD-Schicht als Funktion der Temperatur bestimmt werden. Letztlich können aufbauend auf den Erkenntnissen aus Abschnitt 6.4 defektchemische Untersuchungen an den MAPbI<sub>3</sub>-PAD-Schichten durchgeführt werden.



## 7 Defektchemische Untersuchungen an PAD-Schichten

Die Defektchemie trägt einen wesentlichen Teil zum Verständnis elektronischer und ionischer Transportprozesse in Festkörpern bei. Dazu beschäftigt sich die Defektchemie im Wesentlichen mit der Art und Konzentration der Punktdefekte im Festkörper, die aus thermodynamischen Gründen vorhanden sind [272]. Zudem wird die Wechselwirkung der Defekte untereinander und mit Versetzungen, Grenzflächen, Poren und der Atmosphäre betrachtet. Die häufigsten Punktdefekte umfassen [243 (S. 182)]:

- Zwischengitteratome/-ionen: Atome oder Ionen, die sich auf Plätzen befinden, die im perfekten Gitter unbesetzt sind
- Leerstellen: Unbesetzte Gitterplätze, die im perfekten Gitter besetzt sind
- Substitutionsatome/-ionen: Atome oder Ionen auf Gitterplätzen, die regulär von Atomen oder Ionen einer anderen Spezies besetzt wären
- Elektronen und Löcher

Diese Punktdefekte tragen häufig eine positive oder negative Ladung und können sich bei einem angelegten elektrischen Feld durch das Material bewegen, wodurch sie zum elektrischen Strom beitragen. Punktdefekte beeinflussen damit als elektronischer oder ionischer Strom entscheidend die elektrischen Eigenschaften von Festkörpern. So kann bei  $\text{MAPbI}_3$  der ionische Strom den größten Teil des Ladungstransports sowohl im Dunkeln als auch unter Beleuchtung ausmachen [150,273].

Die Bewegung der ionischen Punktdefekte im elektrischen Feld ist mit der Bewegung von Ionen und damit Materialtransport verbunden, wodurch sich die Materialeigenschaften räumlich ändern können. Bei optoelektronischen Bauteilen, wie Röntgendetektoren, Solarzellen oder LEDs mit Halogenidperowskiten als aktiver Schicht, führt die Ionenmigration so zu Degradation und verminderter Leistungsfähigkeit [274,275]. Das Verständnis über die Art und Konzentration der Punktdefekte in Halogenidperowskiten ist daher von immenser Bedeutung, um gezielt Maßnahmen gegen die Ionenmigration ergreifen zu können und die Stabilität der Bauteile zu erhöhen [276].

Die Konzentration der Punktdefekte wird unter anderem von der Dotierung, der Temperatur oder Wechselwirkungen mit der Atmosphäre beeinflusst [277]. Die Änderung der Punktdefektkonzentration wiederum wirkt sich auf den elektrischen und ionischen

Transport und damit die elektrische Leitfähigkeit aus. Indem die elektrische Leitfähigkeit in Abhängigkeit des Iodpartialdrucks und der Temperatur gemessen wird, können Aussagen über die Konzentration an Punktdefekten in MAPbI<sub>3</sub> getroffen werden [192].

Gerade bei den MAPbI<sub>3</sub>-PAD-Schichten können durch die Verfestigung über die RTC zusätzliche Defekte erzeugt werden, die die Eigenschaften der Schichten beeinflussen können. Daher ist es essenziell, die Defektchemie in den MAPbI<sub>3</sub>-PAD-Schichten besser zu verstehen. Im Folgenden wird ein für diese Arbeit entwickelter Aufbau zum Einstellen eines definierten Iodpartialdrucks vorgestellt und validiert. Im Anschluss wird die elektrische Leitfähigkeit einer MAPbI<sub>3</sub>-PAD-Schicht in Abhängigkeit vom Iodpartialdruck bestimmt, um genauere Aussagen zu den Defekten in den Schichten zu treffen. Zuletzt wird ein defektchemisches Modell aufgestellt, das in der Lage ist, die gemessene Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit vom Iodpartialdruck zu erklären und die Konzentration an Iodleerstellen abzuschätzen. Auch eine eventuell vorhandene Akzeptordotierung wird berücksichtigt.<sup>27, 28</sup>

### 7.1 Aufbau zum Einstellen eines definierten Iodpartialdrucks

Das Grundprinzip des entwickelten Aufbaus zum Einstellen eines definierten Iodpartialdrucks beruht darauf, dass in einem geschlossenen System von einem Festkörper so lange Material in die Gasphase übergeht, bis sich Festkörper und Gasphase im thermodynamischen Gleichgewicht befinden. Der Partialdruck der Festkörperphase, der sich dabei einstellt, wird als Dampfdruck oder Gleichgewichtspartialdruck bezeichnet, welcher stark temperaturabhängig ist. Die Abhängigkeit des Dampfdrucks von Iod  $p_{I_2}$  von der Temperatur  $T$  wurde von Gillespie und Fraser experimentell ermittelt und folgende empirische Gleichung zu deren Beschreibung aufgestellt [279]:

$$\log_{10} \frac{p_{I_2}}{1,01325 \text{ bar}} = - \frac{3512,8 \text{ K}}{T} - 2,013 \log_{10} \frac{T}{\text{K}} + 13,374 \quad (7-1)$$

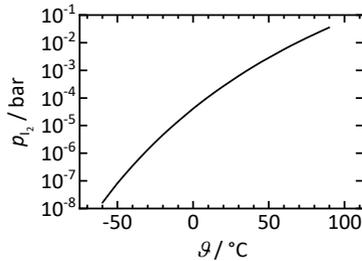
Nach Gillespie und Fraser beschreibt die Gleichung insbesondere im Bereich zwischen 0 und 100 °C den Ioddampfdruck sehr genau, während es bei Temperaturen im Bereich von -50 °C zu Abweichungen von ca. 25 % kommen kann, was ausreichend genau ist. Der nach

---

<sup>27</sup> Kapitel 7 wurde bereits größtenteils in Ref. [278] veröffentlicht.

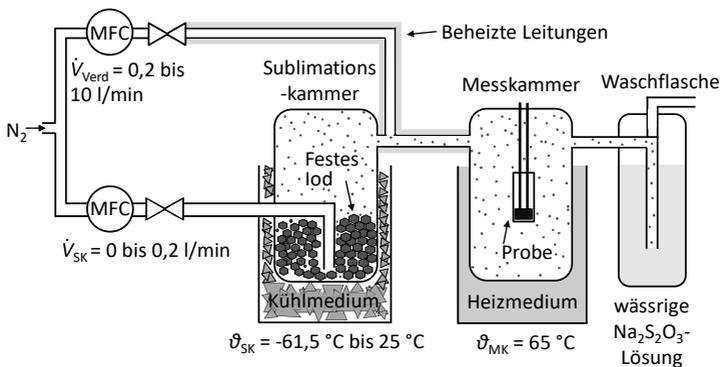
<sup>28</sup> Bei der Entwicklung des Messaufbaus wurde ich von Anna Lena Seibel im Rahmen ihrer Tätigkeit als HiWi am Lehrstuhl Funktionsmaterialien an der Universität Bayreuth unterstützt. Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit als Funktion des Iodpartialdrucks und die Titration wurden von Anna Lena Seibel als HiWi unter meiner Anleitung und Betreuung durchgeführt. An dieser Stelle vielen Dank für die Unterstützung. Vielen Dank auch an Monika Daubinger für die Einweisung ins Titrieren.

Gleichung (7-1) berechnete Ioddampfdruck ist in Abbildung 7-1 als Funktion der Temperatur dargestellt. Es ist zu erkennen, dass der Ioddampfdruck um mehrere Größenordnungen von ca.  $10^{-8}$  bar bei  $-60$  °C auf über  $10^{-2}$  bar bei  $90$  °C ansteigt.



**Abbildung 7-1:** Nach Gleichung (7-1) berechneter Ioddampfdruck als Funktion der Temperatur.

Da die Proben temperatur unabhängig von der Temperatur des Iods und damit des Ioddampfdrucks eingestellt werden muss, wurde der Aufbau zum Einstellen eines definierten Iodpartialdrucks, wie schematisch in Abbildung 7-2 gezeigt, umgesetzt. Der Aufbau bestand aus einer Sublimationskammer, die mit der Messkammer durch ein Rohr verbunden war. In der Sublimationskammer wurde trockener Stickstoff (Reinheit: 99,999 %) mit einem von einem MFC eingestellten geringen Volumenstrom  $\dot{V}_{SK}$  von 0 bis 0,2 l/min durch eine Schüttung aus festem Iod (Reinheit: 99,8 %, Carl Roth) geleitet. Durch die lange Verweilzeit des Gasstroms in der Sublimationskammer, die große Oberfläche der Iodschüttung und der hohen Neigung des Iods zu sublimieren, wurde angenommen, dass sich im Gasstrom ein Iodpartialdruck einstellte, der dem Ioddampfdruck bei der entsprechenden Temperatur entspricht.



**Abbildung 7-2:** Schema des Aufbaus zum Einstellen eines definierten Iodpartialdrucks in einer Messkammer, in der die elektrische Leitfähigkeit einer Probe in Abhängigkeit des Iodpartialdrucks vermessen werden kann.

Die Temperatur in der Sublimationskammer  $\vartheta_{SK}$  wurde zwischen  $-61,5$  und  $25$  °C über das umgebende Kühlmedium (Trockeneis, Wassereis (mit Salz) oder Silikonöl) eingestellt und über einen mit PTFE ummantelten Pt100 Messwiderstand in Vierleiterschaltung direkt in der Sublimationskammer gemessen. Temperaturen deutlich über  $25$  °C konnten in der Sublimationskammer nicht eingestellt werden, da das Iod zu versintern begann. Allein durch Variation der Temperatur konnten so definierte Iodpartialdrücke  $p_{I_2}$  von  $1,5 \cdot 10^{-8}$  bis  $4,1 \cdot 10^{-4}$  bar realisiert werden.

Der Gasstrom mit dem eingestellten Iodpartialdruck wurde über ein beheiztes Rohr in die Messkammer geleitet. Die Temperatur des Rohres und der Messkammer  $\vartheta_{MK}$  (und damit der Probe) war immer größer als die Temperatur in der Sublimationskammer, um zu verhindern, dass Iod resublimiert. Um Fehler bei der Temperaturmessung gering zu halten, wurde die Temperatur der Messkammer unmittelbar an der Probe über einen Pt100 Platin-Messwiderstand in Vierleiterschaltung bestimmt (siehe Abbildung 6-12c). Da Ioddampf mit Metallen reagiert, bestanden alle Bauteile, die mit diesem in Kontakt kamen, aus Borosilikatglas oder PTFE. Mit diesen Maßnahmen konnte angenommen werden, dass der Iodpartialdruck in der Messkammer dem in der Sublimationskammer eingestellten Iodpartialdruck entsprach, da sich die Konzentration der Iodmoleküle zwischen beiden Kammern nicht änderte.

Zur Einstellung von Iodpartialdrücken unterhalb von  $1,5 \cdot 10^{-8}$  bar konnte nach der Sublimationskammer ein zusätzlicher Volumenstrom  $\dot{V}_{Verd}$  an Stickstoff von  $0,2$  bis  $10$  l/min zugeführt werden, um den mit Iod gesättigten Gasstrom aus der Sublimationskammer zu verdünnen. Der zusätzliche Volumenstrom wurde auf die Temperatur der Messkammer vorgeheizt, um ein Abkühlen der Messkammer zu verhindern. Tabelle 7-1 zeigt die mit verschiedenen Kühlmedien typischerweise erreichbaren Temperaturen in der Sublimationskammer und die entsprechenden in Kombination mit der Verdünnung einstellbaren Iodpartialdrücke. Somit konnte mit diesem Aufbau ein definierter Iodpartialdruck zwischen  $1,2 \cdot 10^{-10}$  und  $4,1 \cdot 10^{-4}$  bar eingestellt werden.

Für die nachfolgenden Versuche wurden MAPbI<sub>3</sub>-Schichten verwendet, die mittels PAD auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Substrate mit siebgedruckten Kohlenstoffelektroden aufgebracht wurden (siehe Abschnitt 6.1 für die Abscheideparameter der PAD und Abschnitt 6.4.1 für Details zur Elektrodengeometrie und Herstellung). Damit die in Abschnitt 6.4 beschriebenen Änderungen der Proben durch die Temperatur bis zum Beginn der eigentlichen defektchemischen Messungen abgeschlossen waren, wurden die Proben vor der Messung auf  $120$  °C erhitzt und die Temperatur mindestens  $1$  h lang gehalten. Alle Messungen wurden im Dunkeln durchgeführt.

**Tabelle 7-1:** Mit verschiedenen Kühlmedien erzielbare Temperaturen in der Sublimationskammer und die in Kombination mit der Verdünnung resultierenden Iodpartialdrücke in der Messkammer.

Kühlmedium	$\vartheta_{SK} / ^\circ C$	$\dot{V}_{SK} / l/min$	$\dot{V}_{Verd} / l/min$	$p_{I_2} / bar$
Trockeneis	-61,5	50	4950	$1,2 \cdot 10^{-10}$
Trockeneis	-61,5	50	450	$1,2 \cdot 10^{-9}$
Trockeneis	-61,5	50	0	$1,2 \cdot 10^{-8}$
Eis mit NaCl	-13	50	4950	$1,0 \cdot 10^{-7}$
Eis mit NaCl	-13	50	450	$1,0 \cdot 10^{-6}$
Eis mit NaCl	-13	50	0	$1,0 \cdot 10^{-5}$
Silikonöl	25	50	4950	$4,1 \cdot 10^{-6}$
Silikonöl	25	50	450	$4,1 \cdot 10^{-5}$
Silikonöl	25	50	0	$4,1 \cdot 10^{-4}$

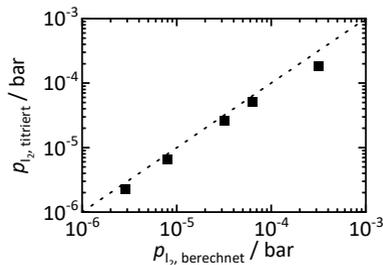
## 7.2 Validierung des Iodpartialdruckaufbaus

Zunächst wird die Annahme überprüft, dass der Iodpartialdruck im Gasstrom und damit in der Messkammer dem Dampfdruck des Iods in der Sublimationskammer (ggf. mit Verdünnung) entspricht. Dazu wurde der iodhaltige Gasstrom nach der Messkammer in eine Waschflasche geleitet, in der sich eine wässrige Natriumthiosulfat-Lösung befand. Die Anzahl der Thiosulfat-Ionen in der Lösung wurde so eingestellt, dass sie etwas größer war als die Anzahl der Iodatome, die in einer bestimmten Zeit eingeleitet wurden. Es wurde angenommen, dass sich das vorbeiströmende Iod vollständig nach folgender Gleichung in der Natriumthiosulfat-Lösung löst [280 (S. 83)]:



Nachdem das iodhaltige Gas eine definierte Zeit lang gewaschen worden war, wurde die Waschflasche entfernt und ein Teil der Lösung titriert. Zur Titration wurde mit Hilfe einer Bürette zusätzliche iodidhaltige Lösung zur Thiosulfat-Lösung getropft. Sobald die Konzentration aus Iodid und Thiosulfat gleich war, konnte mit Hilfe von Stärke als Indikator ein Farbumschlag von milchig weiß nach dunkelblau beobachtet werden. Die Menge an zusätzlich hinzugefügter Iodid-Lösung wurde an der Bürette abgelesen und sollte theoretisch dem ursprünglich hinzugefügten Überschuss an Thiosulfat in der Waschflasche entsprechen. Die Differenz zwischen der theoretisch und tatsächlich benötigten Menge an Iodid ermöglichte es unter Berücksichtigung des Gasvolumenstroms und der Temperatur in der Sublimationskammer den Iodpartialdruck in der Messkammer zu berechnen.

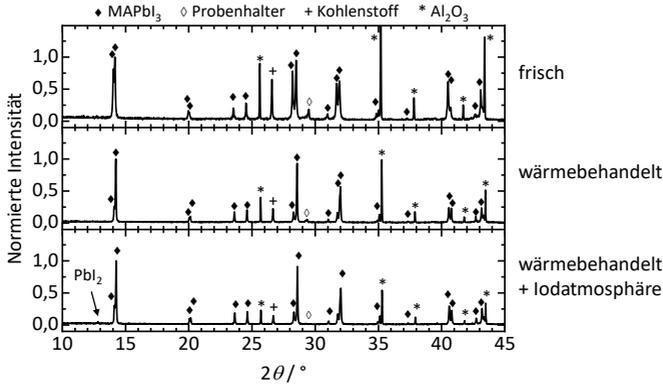
Dieser durch Titration bestimmte Iodpartialdruck  $p_{I_2, \text{titriert}}$  ist in Abbildung 7-3 gegen den mit Gleichung (7-1) berechneten Iodpartialdruck  $p_{I_2, \text{berechnet}}$  aufgetragen. Die Linie in der Abbildung markiert die vollständige Übereinstimmung des berechneten mit dem titrierten Iodpartialdruck. Es ist lediglich eine geringe systematische Abweichung des titrierten Iodpartialdrucks hin zu niedrigeren Werten im Vergleich zum berechneten Iodpartialdruck zu erkennen, die auf eine unvollständige Auswaschung des Iods aus dem Gasstrom zurückzuführen sein könnte. Dieser systematische Fehler wirkt sich nicht auf die in Abschnitt 7.3 ermittelten Steigungen aus. Insgesamt stimmen der berechnete und der titrierte Iodpartialdruck sehr gut überein, was zeigt, dass der Aufbau geeignet ist, einen definierten Iodpartialdruck einzustellen.



**Abbildung 7-3:** Mittels Titration bestimmter Iodpartialdruck als Funktion des berechneten Iodpartialdrucks. Die Linie markiert die vollständige Übereinstimmung des berechneten mit dem titrierten Iodpartialdruck.

Um zu überprüfen, ob die MAPbI<sub>3</sub>-Schichten den Kontakt mit dem iodhaltigen Gasstrom überstehen, wurden XRD-Messungen durchgeführt. Abbildung 7-4 zeigt die Röntgendiffraktogramme einer frischen MAPbI<sub>3</sub>-PAD-Schicht, einer MAPbI<sub>3</sub>-PAD-Schicht, die bei 120 °C wärmebehandelt wurde, damit die in Abschnitt 6.4 beschriebenen Änderungen der Proben durch die Temperatur abgeschlossen sind, und einer MAPbI<sub>3</sub>-PAD-Schicht, die bei 120 °C wärmebehandelt wurde und zusätzlich mehrere Tage einer iodhaltigen Atmosphäre ausgesetzt war.

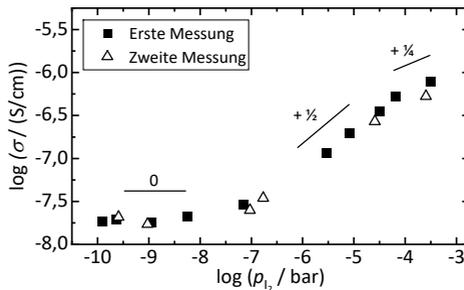
Die frische Probe zeigt neben den Reflexen des Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Substrates, der Kohlenstoffelektrode und des Probenhalters ausschließlich die Reflexe von MAPbI<sub>3</sub>, die aufgrund der PAD leicht verbreitert sind. Nach der Wärmebehandlung bei 120 °C verringert sich die Reflexbreite etwas und eine 220-Orientierung stellt sich ein, wie in Abschnitt 6.4.3 diskutiert. Im Vergleich dazu zeigt die Probe, die zusätzlich zur Wärmebehandlung über mehrere Tage einer iodhaltigen Atmosphäre ausgesetzt wurde, keine Veränderungen. Einzig erste kleine Anzeichen eines Reflexes, der PbI<sub>2</sub> zugeordnet werden kann [162], sind erkennbar, jedoch so gering, dass die Probe nicht negativ beeinflusst werden sollte. Somit überstehen die MAPbI<sub>3</sub>-PAD-Schichten den Kontakt mit der iodhaltigen Atmosphäre und sind für defektchemische Untersuchungen geeignet.



**Abbildung 7-4:** Röntgendiffraktogramme einer frischen MAPbI<sub>3</sub>-PAD-Schicht, einer MAPbI<sub>3</sub>-PAD-Schicht, die bei 120 °C wärmebehandelt wurde und einer MAPbI<sub>3</sub>-PAD-Schicht, die bei 120 °C wärmebehandelt wurde und zusätzlich mehrere Tage einer iodhaltigen Atmosphäre ausgesetzt war.

### 7.3 Einfluss des Iodpartialdrucks auf die elektrische Leitfähigkeit

Mit dem vorgestellten und validierten Aufbau wurde der Einfluss des Iodpartialdrucks auf die elektrische Leitfähigkeit untersucht. Abbildung 7-5 zeigt die mittels Impedanzspektroskopie bestimmte elektrische Leitfähigkeit einer MAPbI<sub>3</sub>-PAD-Schicht als Funktion des Iodpartialdrucks im Bereich von  $1,2 \cdot 10^{-10}$  bis  $3,2 \cdot 10^{-4}$  bar in doppellogarithmischer Darstellung. Die Messung wurde bei einer Temperatur der Messkammer  $\vartheta_{\text{MK}}$  von ca. 65 °C an kubischem MAPbI<sub>3</sub> im Dunkeln durchgeführt.



**Abbildung 7-5:** Elektrische Leitfähigkeit von MAPbI<sub>3</sub>-PAD-Schichten bei 65 °C in Abhängigkeit des Iodpartialdrucks.

Zusätzlich zu einer ersten Messreihe ist eine zweite Messreihe eingezeichnet, die an derselben Probe zwei Wochen später durchgeführt wurde. Zwischen den beiden Messreihen sind keine signifikanten Unterschiede zu erkennen, was die hohe Reproduzierbarkeit der Messbedingungen und die Reversibilität des Ein- und Ausbaus von

Iod in die Probe zeigt. Dies stimmt mit der Literatur überein, wo ebenfalls keine dauerhafte Änderung der elektrischen Leitfähigkeit von  $\text{MAPbI}_3$  bei Iodpartialdrücken  $< 10^{-5}$  bar beobachtet werden konnte [192,206].

In Abbildung 7-5 können drei Bereiche identifiziert werden, in denen die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit als Funktion des Iodpartialdrucks verschiedene Steigungen aufweist. Bei niedrigen Iodpartialdrücken von  $10^{-10}$  bis ca.  $10^{-7}$  bar bleibt die elektrische Leitfähigkeit mit etwa  $2 \cdot 10^{-8}$  S/cm konstant (d.h. Steigung 0). Nimmt der Iodpartialdruck auf  $6,4 \cdot 10^{-5}$  bar zu, steigt die elektrische Leitfähigkeit stark auf ca.  $3 \cdot 10^{-7}$  S/cm. In der doppellogarithmischen Darstellung entspricht dies einer Steigung von etwa  $+ \frac{1}{2}$ . Bei weiterer Zunahme des Iodpartialdrucks auf  $3,2 \cdot 10^{-4}$  bar erhöht sich die elektrische Leitfähigkeit auf ca.  $7,8 \cdot 10^{-7}$  S/cm. Dies entspricht einer Steigung von  $+ \frac{1}{4}$ , auch wenn die Genauigkeit durch die geringe Anzahl an Datenpunkten begrenzt ist. Die drei Bereiche mit den verschiedenen Steigungen deuten an, dass je nach Iodpartialdruck andere Punktdefekte die elektrische Leitfähigkeit bestimmen. Die Art der Punktdefekte wird im nächsten Abschnitt anhand eines defektchemischen Modells abgeleitet.

#### 7.4 Defektchemische Modellbildung

Im Folgenden wird ein erstes defektchemisches Modell entwickelt, um die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit der  $\text{MAPbI}_3$ -PAD-Schichten vom Iodpartialdruck zu erklären und zu identifizieren, welche Ladungsträger in welchem Bereich den Transport dominieren.

Für den ionischen Beitrag zur elektrischen Leitfähigkeit werden in bisherigen Studien meistens Punktdefekte, die mit Iod in Verbindung stehen, verantwortlich gemacht [193,244,281]. Einige finden Iodleerstellen als dominierende Defekte [206,281], andere Zwischengitteriod [193]. Es existieren auch Studien, die MA-Defekte oder, je nach Situation, sowohl Zwischengitteriod als auch MA-Defekte mit dem ionischen Transport assoziieren [269,282,283]. Bei Pb-Defekten wird davon ausgegangen, dass diese relativ unbeweglich sind [281], wodurch es ausreicht für ein defektchemisches Modell zunächst nur die Punktdefekte mit Bezug zu  $\text{MA}^+$  und  $\text{I}^-$  zu betrachten.

Als mögliche intrinsische ionische Fehlordnung kann somit eine Schottky-Fehlordnung [192,284], d.h.  $\text{I}^-$  und  $\text{MA}^+$  verlassen ihre regulären Gitterplätze und hinterlassen je eine Leerstelle, vorliegen oder eine Anti-Frenkel-Fehlordnung, wobei  $\text{I}^-$  den regulären Gitterplatz verlassen und Zwischengitterplätze einnehmen [193,285,286]. Welche Fehlordnung unter welchen Bedingungen in  $\text{MAPbI}_3$  vorliegt, ist allerdings noch nicht geklärt [57,193,281,284,285,287,288]. Da in der Literatur berichtet wird, dass die Bildungsenthalpie für die Schottky-Fehlordnung sehr geringe Werte im Bereich von 0,1 eV annehmen kann [284], wird für das folgenden Modell eine Schottky-Fehlordnung als intrinsische ionische Fehlordnung angenommen. Im Falle einer Anti-Frenkel-Fehlordnung

würden sich die getroffenen Aussagen nicht wesentlich ändern, da Iodleerstellen weiterhin vorhanden wären und einzig Zwischengitteriod die Methylammoniumleerstellen in den Gleichungen ersetzen würde (siehe Ref. [278]).

Für das defektchemische Modell wird die Notation nach Kröger-Vink genutzt [289]. Eckige Klammern im Massenwirkungsgesetz beschreiben die Konzentration der entsprechenden Defekte (in  $1/\text{cm}^3$ ). Die Gleichung für die intrinsische Schottky-Fehlordnung und das zugehörige Massenwirkungsgesetz mit der Gleichgewichtskonstanten  $K_s$  lautet somit:



$$K_s = [\text{V}_{\text{MA}}^{\cdot}] \cdot [\text{V}_1^{\bullet}] \quad (7-4)$$

Eine Änderung im Iodpartialdruck verschiebt das chemische Gleichgewicht zwischen  $\text{MAPbI}_3$  und der Gasphase und damit die Punktdefektkonzentration im Perowskit. Mit zunehmendem Iodpartialdruck werden so Iodleerstellen aufgefüllt, was zur Bildung von Defektelektronen (Löchern)  $h^{\bullet}$  führt, um die Ladungsneutralität zu bewahren. Das zugehörige Massenwirkungsgesetz mit der Gleichgewichtskonstanten  $K_{\text{ox}}$  beschreibt die Gleichgewichtskonzentration von Iodleerstellen abhängig vom Iodpartialdruck, wobei die Konzentration der Löcher  $[h^{\bullet}]$  mit  $p$  abgekürzt wird.



$$K_{\text{ox}} = p \cdot p_{\text{I}_2}^{-\frac{1}{2}} \cdot [\text{V}_1^{\bullet}]^{-1} \quad (7-6)$$

Zudem muss die intrinsische elektronische Fehlordnung (Generation und Rekombination von Elektronen-Loch-Paaren) und das zugehörige Massenwirkungsgesetz mit der Gleichgewichtskonstanten  $K_i$  berücksichtigt werden. Dabei wird die Konzentration der Elektronen  $[e^{\cdot}]$  mit  $n$  abgekürzt.



$$K_i = n \cdot p \quad (7-8)$$

Nach außen hin ist der Perowskitkristall elektrisch neutral. Dementsprechend muss die Elektroneutralitätsbedingung erfüllt sein, d.h. die Summe aller negativen Ladungsträger muss gleich der Summe aller positiven Ladungsträger sein. Das Gleiche gilt für die Konzentration der Ladungsträger:

$$n + [\text{V}_{\text{MA}}^{\cdot}] = p + [\text{V}_1^{\bullet}] \quad (7-9)$$

In Abbildung 7-6a ist das aus den Gleichungen (7-3) bis (7-9) abgeleitete Kröger-Vink-Diagramm zur Beschreibung der Abhängigkeit der Defektkonzentration vom

Iodpartialdruck bei intrinsischer Schottky-Fehlordnung schematisch dargestellt. Das Diagramm zeigt einen Bereich, in dem die Konzentration der ionischen Defekte der Schottky-Fehlordnung die Konzentration der elektronischen Defekte um Größenordnungen übersteigt. Da dieser Bereich in der Nähe der intrinsischen Ladungsträgerdichte der elektronischen Defekte liegt, wird er als intrinsischer Bereich I bezeichnet. In der Elektroneutralitätsbedingung (Gleichung (7-9)) sind die elektronischen Defekte dann vernachlässigbar, so dass sich die Elektroneutralitätsbedingung zu  $[V_{MA}^{\cdot}] \approx [V_i^{\cdot}]$  vereinfacht. Durch Einsetzen der vereinfachten Elektroneutralitätsbedingung in Gleichung (7-4) folgt:

$$[V_i^{\cdot}] = [V_{MA}^{\cdot}] = K_S^{\frac{1}{2}} \quad (7-10)$$

Solange  $[V_{MA}^{\cdot}] \approx [V_i^{\cdot}]$  gilt, ist somit die Konzentration der ionischen Defekte unabhängig vom Iodpartialdruck im I-Bereich. Durch Einsetzen von Gleichung (7-10) in Gleichung (7-6) folgt:

$$p = K_{Ox} \cdot K_S^{\frac{1}{2}} \cdot p_{I_2}^{\frac{1}{2}} \quad (7-11)$$

Entsprechend nimmt die Konzentration der Löcher  $p$  in der doppellogarithmischen Darstellung mit steigendem Partialdruck mit einer Steigung von  $+\frac{1}{2}$  zu. Komplementär (Gleichung (7-8)) nimmt die Konzentration der Elektronen  $n$  mit einer Steigung von  $-\frac{1}{2}$  ab. Bei höheren Iodpartialdrücken erreicht die Konzentration der Löcher dieselbe Größenordnung wie die Konzentration der ionischen Defekte. Dann können Änderungen der Konzentration der ionischen Defekte durch das Auffüllen der  $V_i^{\cdot}$  und der daraus folgenden Entstehung von  $V_{MA}^{\cdot}$  (Gleichung (7-4)) nicht mehr vernachlässigt werden. Als Folge dessen beginnt ein neuer Bereich (p-Bereich), in dem  $V_{MA}^{\cdot}$  und  $h^{\cdot}$  die höchsten Defektkonzentrationen aufweisen (also Majoritätsdefekte sind), so dass die Elektroneutralitätsbedingung zu  $p \approx [V_{MA}^{\cdot}]$  vereinfacht werden kann. Unter Berücksichtigung der vereinfachten Elektroneutralitätsbedingung  $p \approx [V_{MA}^{\cdot}]$  und der Gleichungen (7-4) bis (7-8) kann nun die Änderung der Defektkonzentrationen als Funktion des Iodpartialdrucks bestimmt werden. Es ergeben sich folgende Gleichungen für den-p-Bereich:

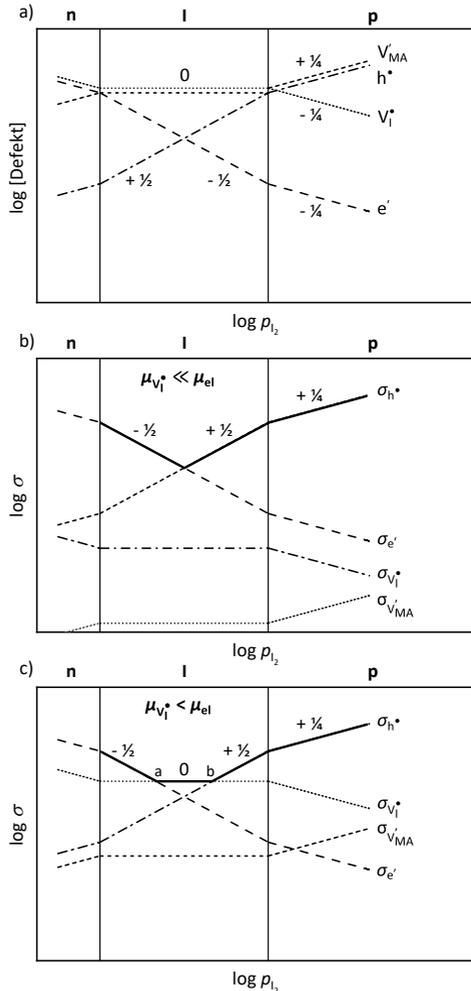
$$[V_{MA}^{\cdot}] = K_{Ox}^{\frac{1}{2}} \cdot K_S^{\frac{1}{2}} \cdot p_{I_2}^{\frac{1}{4}} \quad (7-12)$$

$$[V_i^{\cdot}] = K_{Ox}^{\frac{1}{2}} \cdot K_S^{\frac{1}{2}} \cdot p_{I_2}^{-\frac{1}{4}} \quad (7-13)$$

$$p = K_{Ox}^{\frac{1}{2}} \cdot K_S^{\frac{1}{2}} \cdot p_{I_2}^{\frac{1}{4}} \quad (7-14)$$

$$n = K_i \cdot K_{Ox}^{-\frac{1}{2}} \cdot K_S^{-\frac{1}{2}} \cdot p_{I_2}^{-\frac{1}{4}} \quad (7-15)$$

Im p-Bereich nimmt die Konzentration an  $V_{MA}'$  mit einer Steigung von  $+\frac{1}{4}$  mit steigendem Iodpartialdruck zu, während  $V_I^*$  komplementär mit einer Steigung von  $-\frac{1}{4}$  abnimmt. Gleichzeitig steigt  $p$  mit einer Steigung von  $+\frac{1}{4}$ , während  $n$  mit einer Steigung von  $-\frac{1}{4}$  sinkt.



**Abbildung 7-6:** a) Kröger-Vink-Diagramm zur Darstellung der Abhängigkeit der Defektkonzentrationen vom Iodpartialdruck im intrinsischen und p-leitenden Bereich. b) und c) Beitrag jeder Defektspezies zur elektrischen Leitfähigkeit als Funktion des Iodpartialdrucks mit b)  $\mu_{V_I^*} \ll \mu_{el}$  und c)  $\mu_{V_I^*} < \mu_{el}$ . Die durchgezogenen Linien zeigen den dominanten Beitrag zur elektrischen Leitfähigkeit.

Basierend auf den defektchemischen Überlegungen würden bei sehr niedrigen Iodpartialdrücken Elektronen und Iodleerstellen die höchsten Defektkonzentrationen einnehmen, so dass sich die Elektroneutralitätsbedingung zu  $n \approx [V_I^*]$  vereinfacht und die entsprechenden Steigungen aus den Gleichungen abgeleitet werden können. MAPbI<sub>3</sub> würde dann zu einem n-Leiter werden, weshalb der Bereich als n-Bereich bezeichnet wird. Im n-Bereich wäre die elektrische Leitfähigkeit aufgrund der Elektronen als bewegliche Majoritätsladungsträger höher als im I-Bereich. Eine Änderung von p- zu n-leitend und eine Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit wurde von Kim et al. tatsächlich beobachtet, indem sie einen extrem niedrigen Iodpartialdruck durch Eintauchen einer MAPbI<sub>3</sub>-Schicht in Toluol nachstellten, wodurch ein Teil der I<sup>-</sup>-Anionen aus der Schicht entfernt wurde [273]. In den Versuchen der vorliegenden Arbeit wurde keine Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit bei kleinsten Iodpartialdrücken von  $1,2 \cdot 10^{-10}$  bar beobachtet. Zudem liegt auch die elektrische Leitfähigkeit der Schichten aus Abschnitt 6.4.4, bei denen kein (definierter) Iodpartialdruck im Stickstoff vorhanden war, im Bereich von  $10^{-8}$  S/cm bei 65 °C. Daher ist davon auszugehen, dass mit dem hier einstellbaren Iodpartialdruckbereich und den PAD-Schichten insbesondere der I-Bereich und der Anfang des p-Bereichs zugänglich sind, so dass der n-Bereich nicht weiter betrachtet wird.

Das Kröger-Vink-Diagramm in Abbildung 7-6a zeigt die Konzentration der Defekte als Funktion des Iodpartialdrucks. Im Folgenden wird abgeleitet, wie sich die Defektkonzentrationen auf die elektrische Leitfähigkeit auswirken. Im Allgemeinen setzt sich die gesamte elektrische Leitfähigkeit  $\sigma_{\text{Ges}}$  eines Halbleiters aus der Summe aller elektronischen Beiträge  $\sigma_{\text{el}}$  und ionischen Beiträge  $\sigma_{\text{ion}}$  zusammen, d.h.  $\sigma_{\text{Ges}} = \sigma_{\text{el}} + \sigma_{\text{ion}}$ . Die elektronische Leitfähigkeit wiederum ist die Summe der Teilleitfähigkeiten der Elektronen und Löcher, wobei die jeweilige Ladungsträgerdichte und die jeweilige Beweglichkeit ( $\mu_e$  für Elektronen bzw.  $\mu_h$  für Löcher) mit der Elementarladung  $e$  multipliziert werden, d.h.

$$\sigma_{\text{el}} = \mu_e \cdot n \cdot e + \mu_h \cdot p \cdot e \quad (7-16)$$

Bei der ionischen Leitung bewegen sich Ionen des Typs  $i$  mit einer Konzentration  $[i]$  über einen „Hopping“-Prozess entlang von Zwischengitterplätzen oder Leerstellen. Um die ionische Leitfähigkeit einer ionischen Spezies zu berechnen, müssen ihre Wertigkeit ( $z_i$ ) und ihre Beweglichkeit  $\mu_i$  berücksichtigt werden. Die gesamte ionische Leitfähigkeit setzt sich dann aus der Summe aller Beiträge der individuellen Ionenspezies  $i$  zusammen:

$$\sigma_{\text{ion}} = \sum_i |z_i| \cdot \mu_i \cdot [i] \cdot e \quad (7-17)$$

Unter der Annahme, dass die Ladungsträger nicht miteinander interagieren, können die Konzentrationen der verschiedenen Ladungsträger aus dem Kröger-Vink-Diagramm entnommen werden. Außerdem wird angenommen, dass die Beweglichkeit der

Ladungsträger über den gesamten Iodpartialdruckbereich konstant bleibt. Unter diesen Annahmen übertragen sich die qualitativen Charakteristiken (d.h. die Steigungen) der individuellen Defektkonzentrationen als Funktion des Iodpartialdrucks auf die qualitativen Charakteristiken der zugehörigen Leitfähigkeit. Gegenüber der Lage im Kröger-Vink-Diagramm ist die Lage der individuellen Leitfähigkeiten im  $\sigma(p_{I_2})$ -Diagramm abhängig von den jeweiligen Mobilitäten vertikal zueinander verschoben.

Im Fall von  $\text{MAPbI}_3$  liegen die in der Literatur gefundenen Werte für die Beweglichkeit der Elektronen und Löcher im selben Bereich [43], so dass für ein erstes Modell vereinfachend  $\mu_{el} = \mu_e = \mu_h$  angenommen werden kann. Zur Beweglichkeit der ionischen Defekte wurde berichtet, dass  $\mu_{V_{MA}^{\cdot}}$  um etwa drei Größenordnungen geringer ist als  $\mu_{V_I^{\cdot}}$  [206]. Daher ist der Beitrag von  $V_{MA}^{\cdot}$  zur Leitfähigkeit im Vergleich zum Beitrag der  $V_I^{\cdot}$ , abhängig vom exakten Verhältnis zwischen  $\mu_{V_{MA}^{\cdot}}$  und  $\mu_{V_I^{\cdot}}$ , zu geringeren Werten verschoben. Im Folgenden wird daher angenommen, dass  $\mu_{V_{MA}^{\cdot}} < \mu_{V_I^{\cdot}}$ , dass das Verhältnis der Beweglichkeiten  $\mu_{V_{MA}^{\cdot}}/\mu_{V_I^{\cdot}}$  konstant ist und, dass  $\mu_{V_{MA}^{\cdot}}$  immer deutlich geringer als  $\mu_{el}$  ist.

Die Betrachtung des Grenzfalles, dass  $V_I^{\cdot}$  (und umso mehr  $V_{MA}^{\cdot}$ ) nahezu unbeweglich sind, d.h.  $\mu_{V_I^{\cdot}} \ll \mu_{el}$ , hilft den Einfluss der Beweglichkeit auf die Leitfähigkeit besser zu verstehen (Abbildung 7-6b). In diesem Fall ist der Beitrag der Ionen zur Leitfähigkeit wesentlich geringer als der Beitrag der Elektronen und Löcher, obwohl die Konzentration der ionischen Defekte im Kröger-Vink-Diagramm größer oder gleich der Konzentration der elektronischen Defekte ist (Abbildung 7-6a). Somit würden im Fall von  $\mu_{V_I^{\cdot}} \ll \mu_{el}$  die elektronischen Defekte im ganzen Iodpartialdruckbereich den dominanten Beitrag zur elektrischen Leitfähigkeit  $\sigma_{Ges}$  leisten, wobei bei niedrigen Iodpartialdrücken die Leitfähigkeit aufgrund der Elektronen  $\sigma_e$  und bei hohen Iodpartialdrücken die Leitfähigkeit aufgrund der Löcher  $\sigma_h$  dominant wäre. Dies ist in Abbildung 7-6b durch die durchgezogenen Linien angedeutet, wobei beim Wechsel von Elektronen zu Löchern als dominante Ladungsträger ein typisches intrinsisches Minimum der Leitfähigkeit auftreten würde, wie es in Oxidkeramiken bei Variation des Sauerstoffpartialdrucks beobachtet werden konnte [277,290].

Eine Erhöhung der ionischen im Vergleich zur elektronischen Mobilität verschiebt die Beiträge von  $V_I^{\cdot}$  und  $V_{MA}^{\cdot}$  hin zu höheren Werten im Leitfähigkeitsdiagramm. Abbildung 7-6c zeigt die Beiträge zur elektrischen Leitfähigkeit als Funktion des Iodpartialdrucks, wobei  $\mu_{V_I^{\cdot}}$  (und entsprechend  $\mu_{V_{MA}^{\cdot}}$ ) größer ist als in Abbildung 7-6b, aber immer noch kleiner als die elektronische Mobilität ( $\mu_{V_I^{\cdot}} < \mu_{el}$ ). Bei niedrigen Iodpartialdrücken bilden Elektronen den dominanten Beitrag zur Gesamtleitfähigkeit, wobei  $\sigma_e$  mit einer Steigung von  $-\frac{1}{2}$  mit steigendem Iodpartialdruck abnimmt. Ab einem bestimmten Iodpartialdruck (Punkt „a“ in Abbildung 7-6c) bilden  $V_I^{\cdot}$  den größten Beitrag zur Gesamtleitfähigkeit. Dementsprechend

bleibt die Gesamtleitfähigkeit als Funktion des Iodpartialdrucks so lange konstant, bis die Löcher den dominanten Beitrag liefern (Punkt „b“ in Abbildung 7-6c). Ab dem Punkt „b“ nimmt die Gesamtleitfähigkeit zuerst mit einer Steigung von  $+ \frac{1}{2}$  zu (I-Bereich) und bei sehr hohen Iodpartialdrücken nach dem Wechsel in den p-Bereich mit einer Steigung von  $+ \frac{1}{4}$ .

Bei den Messungen der elektrischen Leitfähigkeit von MAPbI<sub>3</sub>-PAD-Schichten in dieser Arbeit in Abbildung 7-5 ist die gesamte elektrische Leitfähigkeit mit zunehmendem Iodpartialdruck zuerst konstant und nimmt dann mit einer Steigung von  $+ \frac{1}{2}$  und danach mit einer Steigung von  $+ \frac{1}{4}$  zu. Diese experimentell ermittelten Leitfähigkeitsprofile passen gut zu dem Profil für  $\mu_{V_1^*} < \mu_{el}$  (Abbildung 7-6c), das aus dem defektchemischen Modell abgeleitet werden konnte. Dies stimmt mit den in der Literatur gefundenen Werten für die Beweglichkeit der ionischen Defekte von  $\mu_{V_1^*} \approx 5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  und  $\mu_{V_{MA}^*} \approx 8 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  bei 70 °C [206] überein, die deutlich niedriger sind als die Beweglichkeit der elektronischen Defekte mit  $\mu_{el} = 0,4$  bis  $35 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [43]. Aus der Modellierung lässt sich ableiten, dass die in dieser Arbeit gemessene elektrische Leitfähigkeit (Abbildung 7-5) von MAPbI<sub>3</sub>-PAD-Schichten im Bereich konstanter Leitfähigkeit von Iodleerstellen  $V_1^*$  dominiert wird und in den Bereichen mit Steigung  $+ \frac{1}{2}$  und  $+ \frac{1}{4}$  von Löchern.

Die in dieser Arbeit gefundenen Steigungen der elektrischen Leitfähigkeit passen sehr gut zu den Arbeiten von der Gruppe um Maier [192,206], die über einen kleinen Iodpartialdruckbereich von  $10^7$  bis  $10^{-4}$  bar ebenfalls den Iodpartialdruck variierten und dabei die elektronische und ionische Leitfähigkeit an gepressten Pellets bestimmten. Sie beobachteten eine Zunahme der elektronischen Leitfähigkeit mit einer Steigung von 0,57 mit zunehmendem Iodpartialdruck und gleichzeitig eine konstante bis leicht abnehmende ionische Leitfähigkeit [206]. Dieses Verhalten stimmt mit dem  $\sigma(\rho_{I_2})$ -Diagramm in Abbildung 7-6c ab dem Punkt „b“ hin zu höheren Partialdrücken überein und bestätigt somit die in dieser Arbeit gefundene Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit vom Iodpartialdruck sowie das defektchemische Modell.

Wie oben festgestellt wurde, dominieren im Bereich konstanter elektrischer Leitfähigkeit Iodleerstellen. Daher kann aus der gemessenen elektrischen Leitfähigkeit von  $\sigma_{Ges} = \sigma_{ion} \approx 2 \cdot 10^{-8} \text{ S/cm}$  durch Umstellen von Gleichung (7-17) und mit  $\mu_{V_1^*} = 5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [206] die Konzentration an Iodleerstellen zu  $[V_1^*] = 2,5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  abgeschätzt werden.

Aufgrund der hier verwendeten Proben temperatur von 65 °C ist es schwierig, direkt Literaturwerte für die Konzentration an Iodleerstellen zu finden. Daher wird zum Vergleich die Konzentration an Iodleerstellen mit Hilfe von Literaturwerten für die Defektbildungsenergie  $E_{DB}$  einer Iodleestelle als Funktion der Temperatur abgeschätzt [193]:

$$[V_I^*] = [I_I^*] \cdot \exp\left(-\frac{E_{DB}}{k_B T}\right) \quad (7-18)$$

Dabei ist die Konzentration an Iod  $[I_I^*] = 3/V = 1,2 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ , da drei Iod pro  $\text{MAPbI}_3$ -Einheitszelle vorkommen und die Einheitszelle ein Volumen  $V$  von ca.  $252 \text{ \AA}^3$  in der kubischen Phase hat [29]. Die Defektbildungsenergie für Iodleerstellen wird in der Literatur in einem großen Bereich zwischen 0,08 und 0,8 eV [193,281,284,291,292] angegeben, wodurch Werte für  $[V_I^*]$  von  $1,4 \cdot 10^{10}$  bis  $7,7 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  bei  $65 \text{ }^\circ\text{C}$  resultieren.

Der in dieser Arbeit aus der elektrischen Leitfähigkeit ermittelte Wert von  $[V_I^*] = 2,5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  liegt somit genau in dem Bereich aus der Literatur, was zeigt, dass das einfache defektchemische Modell in der Lage ist, die elektrischen Eigenschaften von  $\text{MAPbI}_3$  zu erklären. Darüber hinaus deutet die hohe ermittelte Konzentration an Iodleerstellen im Bereich von  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  an, dass auch in dem für die PAD benutzten  $\text{MAPbI}_3$ -Pulver starke Ionenmigration auftritt. Eine starke Ionenmigration wurde auch schon in gepressten Formkörpern auf der Basis von mechanochemisch synthetisierten Pulvern beobachtet, die den Pulvereigenschaften stark ähneln sollten (siehe Abschnitt 5.2.1 oder Ref. [293]).

Dennoch kann es aufgrund der großen Schwankung der in der Literatur angegebenen Werte für  $E_{DB}$  und der daraus resultierenden großen Bandbreite möglicher  $[V_I^*]$  sein, dass die Konzentration der intrinsischen Iodleerstellen in  $\text{MAPbI}_3$  geringer ist als  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Dann könnten die gemessenen Werte für  $\sigma_{\text{tot}}$  nicht mehr vollständig mit Hilfe des einfachen defektchemischen Modells erklärt werden. Stattdessen müsste im Iodpartialdruckbereich, der bisher als I-Bereich bezeichnet wurde, eine Akzeptordotierung  $A'$  mit  $[A'] = 2,5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  berücksichtigt werden. Akzeptoren sind Verunreinigungen, die eine geringere Wertigkeit als das ersetzte Ion im Kristallgitter aufweisen und dadurch negative Ladungen in den Perowskit einbringen. Dennoch muss die Elektroneutralität weiterhin gewahrt bleiben, so dass sich die Elektroneutralitätsbedingung ändert zu:

$$n + [V_{MA}'] + [A'] = p + [V_I^*] \quad (7-19)$$

Entsprechend muss sich die Konzentration der Iodleerstellen und/oder der Löcher erhöhen, um die zusätzliche Ladung der Akzeptoren auszugleichen. Da bei  $\text{MAPbI}_3$  im intrinsischen Bereich die Konzentration der ionischen Defekte größer ist als die der elektronischen Defekte [281], kann angenommen werden, dass die Ladung der Akzeptoren durch die Bildung zusätzlicher Iodleerstellen kompensiert wird.

Demzufolge sinkt nach Gleichung (7-4) die Konzentration der  $V_{MA}'$  und Gleichung (7-19) vereinfacht sich zu  $[A'] \approx [V_I^*]$ . Da die Akzeptorkonzentration unabhängig vom Iodpartialdruck ist, bleibt in diesem Bereich auch die Konzentration der Iodleerstellen konstant [192].

Analog zum obigen Ansatz kann die Konzentration der Löcher durch Einsetzen der vereinfachten Elektroneutralitätsbedingung  $[A^{\cdot}] \approx [V_i^{\cdot}]$  in Gleichung (7-6) erhalten werden:

$$p = K_{\text{Ox}} \cdot [A^{\cdot}] \cdot p_{\text{I}_2}^{\frac{1}{2}} \quad (7-20)$$

Für  $\mu_{V_i^{\cdot}} < \mu_{\text{el}}$  zeigt sich daher auch bei einer Akzeptorkonzentration, die größer ist als die Konzentration der intrinsischen ionischen Defekte, für die elektrische Gesamtleitfähigkeit in MAPbI<sub>3</sub> ein iodpartialdruckabhängiges Profil, das mit steigendem Iodpartialdruck zunächst konstant ist und dann mit einer Steigung von  $\frac{1}{2}$  zunimmt.

Mit zunehmendem Iodpartialdruck nimmt die Konzentration der Löcher weiter zu, bis sie die Größenordnung der Konzentration der Iodleerstellen erreicht und die Vereinfachung der Elektroneutralitätsbedingung zu  $[A^{\cdot}] \approx [V_i^{\cdot}]$  nicht mehr gilt. Dann sind Löcher die Defekte mit der höchsten Konzentration und Gleichung (7-19) vereinfacht sich zu  $[A^{\cdot}] \approx p$ . Da  $[A^{\cdot}]$  unabhängig vom Iodpartialdruck ist, folgt, dass die Steigung der Gesamtleitfähigkeit in diesem Bereich 0 ist und von Löchern dominiert wird. Die Verringerung der Steigung der gemessenen Gesamtleitfähigkeit in Abbildung 7-5 bei den höchsten gemessenen Iodpartialdrücken würde dann das Erreichen eines Übergangsbereichs darstellen. In diesem Übergangsbereich ändert sich die vereinfachte Elektroneutralitätsbedingung von  $[A^{\cdot}] \approx [V_i^{\cdot}]$  zu  $[A^{\cdot}] \approx p$  und die Steigung der Zunahme der Konzentration an Löchern ändert sich von  $+\frac{1}{2}$  auf 0.

Für den Fall, dass  $[V_i^{\cdot}]$  deutlich geringer als  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  ist, kann folglich das gemessene Leitfähigkeitsprofil auch durch eine Verunreinigung mit Akzeptoren mit  $[A^{\cdot}] = 2,5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  erklärt werden. In diesem Fall würde die Leitfähigkeit im konstanten Bereich linear mit der Konzentration der Akzeptoren zunehmen.

Zusammengefasst wurde in Kapitel 7 ein Aufbau entwickelt, mit dem der Iodpartialdruck über einen weiten Bereich von  $1,2 \cdot 10^{-10}$  bis  $3,2 \cdot 10^{-4}$  bar eingestellt werden kann. Es zeigte sich, dass die elektrische Leitfähigkeit einer MAPbI<sub>3</sub>-PAD-Schicht im Bereich von  $10^{-10}$  bis ca.  $10^{-7}$  bar mit etwa  $2 \cdot 10^{-8} \text{ S/cm}$  konstant bleibt, während sie mit weiter zunehmendem Iodpartialdruck mit einer Steigung von  $+\frac{1}{2}$  zunimmt. Dieser Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit als Funktion des Iodpartialdrucks konnte mit Hilfe eines ersten defektchemischen Modells erklärt werden. Das Modell zeigt, dass im Bereich konstanter Leitfähigkeit hauptsächlich ionische Leitung über Iodleerstellen stattfindet, die eine Konzentration um  $[V_i^{\cdot}] = 2,5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  aufweisen. Bei höheren Partialdrücken, im Bereich einer Steigung von  $+\frac{1}{2}$ , erfolgt die Leitung des Stroms im Wesentlichen über Löcher. Mit dem entwickelten Versuchsaufbau und den gezeigten ersten Versuchen wurde somit der Grundstein für tiefergehende defektchemische Untersuchungen gelegt.

## 8 Perowskitsolarzellen mit kaltabgeschiedener Absorberschicht

In der vorliegenden Arbeit wurde bisher MAPbI<sub>3</sub>-Pulver mechanochemisch synthetisiert und charakterisiert. Durch Modifikation der Aerosolerzeugung konnte das Pulver für die aerosolbasierte Kaltabscheidung genutzt werden, um reproduzierbar kompakte und dünne (ca. 1 µm Schichtdicke) MAPbI<sub>3</sub>-Schichten herzustellen. Die Charakterisierung der Schichten ergab, dass sie typische Eigenschaften von MAPbI<sub>3</sub>-Schichten aufweisen. Mit diesen Grundlagen stellt sich daher die Frage, welche Wirkungsgrade die kaltabgeschiedenen MAPbI<sub>3</sub>-Schichten als Absorberschicht in Solarzellen erreichen.

Hierzu wird zunächst auf die Herstellung und den Aufbau der Solarzellen eingegangen. Die Solarzellen werden anschließend anhand ihrer Stromdichte-Spannungs-Kennlinien charakterisiert und die typischen Kennwerte Kurzschlussstromdichte, Leerlaufspannung, Füllfaktor und Wirkungsgrad bestimmt. Zuletzt werden mögliche Verlustprozesse diskutiert und daraus Verbesserungspotentiale zur Steigerung des Wirkungsgrads der Solarzellen abgeleitet.<sup>29, 30</sup>

### 8.1 Aufbau und Herstellung der Solarzellen

Der Aufbau und die Herstellung der Perowskitsolarzellen mit kaltabgeschiedener Absorberschicht unterscheidet sich mit Ausnahme der Perowskitschicht nicht von Solarzellen mit lösungsbasierter Absorberschicht. Als Substrat dienten 3,2 mm dicke Flachgläser mit einer Fläche von 2 cm x 2 cm, die mit einem 1 cm breiten Streifen TCO (FTO oder ITO) beschichtet waren (Abbildung 8-1a). Die Substrate wurden zunächst nacheinander mit Seifenwasser (*Hellmanex*), demineralisiertem Wasser, Aceton und Isopropanol im Ultraschallbad jeweils 10 min lang gereinigt und einer UV-Ozon-Behandlung (40 min lang bei 50 °C) unterzogen.

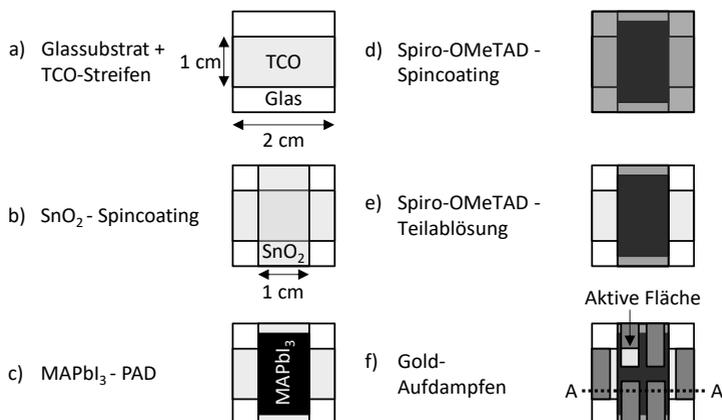
---

<sup>29</sup> Die SnO<sub>2</sub>-Schicht, die Spiro-OMeTAD-Schicht und die Gold-Schicht wurden von Simon Biberger vom Lehrstuhl für Optoelektronik weicher Materie (Prof. Dr. Anna Köhler) an der Universität Bayreuth in einem gemeinsamen Projekt zur Herstellung und Charakterisierung der Perowskitsolarzellen mit kaltabgeschiedener Absorberschicht aufgebracht. Ebenso wurden die *J-U*-Kennlinien von Simon Biberger gemessen. Herzlichen Dank dafür!

<sup>30</sup> Teile von Kapitel 8 wurden bereits in Ref. [224] veröffentlicht.

Anschließend wurde das gereinigte Substrat mittels Kapton-Band an zwei Rändern so abgeklebt, dass ein 1 cm breiter Streifen mittig und senkrecht zum TCO übrigblieb. Auf den freien Streifen wurde als ETL eine  $\text{SnO}_2$ -Schicht aufgebracht. Dazu wurde ein Teil einer kolloidalen  $\text{SnO}_2$ -Dispersion (*Alfa Aesar*, 15 % in  $\text{H}_2\text{O}$ ) mit drei Teilen destilliertem Wasser verdünnt und 100  $\mu\text{l}$  der Dispersion mittels Rotationsbeschichtung (Spincoating) 30 s lang bei  $3000 \text{ min}^{-1}$  aufgebracht (Abbildung 8-1b). Danach wurden die Substrate 30 min lang bei  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  wärmebehandelt, um das  $\text{SnO}_2$  zu versintern, und erneut einer 20-minütigen UV-Ozon-Behandlung unterzogen, um die Haftung der kaltabgeschiedenen  $\text{MAPbI}_3$ -PAD-Schichten zu verbessern.

Auf die  $\text{SnO}_2$ -ETL wurde mittels PAD ein 1 cm breiter und 1,2 bis 1,5 cm langer Streifen  $\text{MAPbI}_3$  aus dem mechanochemisch synthetisierten  $\text{MAPbI}_3$ -Pulver mit  $\text{PbI}_2$  von *Acros* aufgebracht (Abbildung 8-1c).<sup>31</sup> Die Syntheseparameter für das Pulver finden sich in Anhang A und die Abscheideparameter für die PAD in Tabelle 6-1.

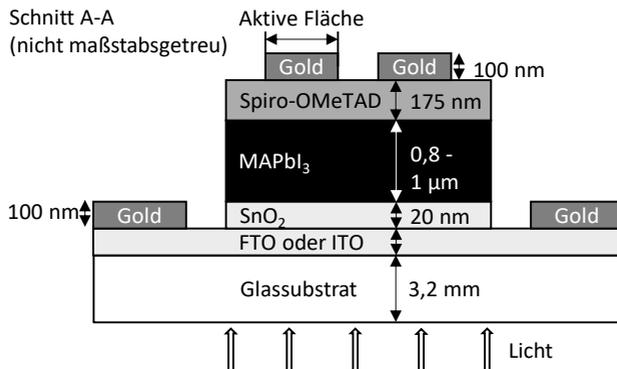


**Abbildung 8-1:** Schlüsselschritte bei der Herstellung von Perovskitsolarzellen: a) Glassubstrat mit FTO-Streifen, b) Spincoating der  $\text{SnO}_2$ -ETL, c) Aerosolbasierte Kaltabscheidung von  $\text{MAPbI}_3$ , d) Vollflächiges Spincoating des Spiro-OMeTAD als HTL, e) Teilablösung des Spiro-OMeTAD und f) Aufdampfen der Goldelektroden.

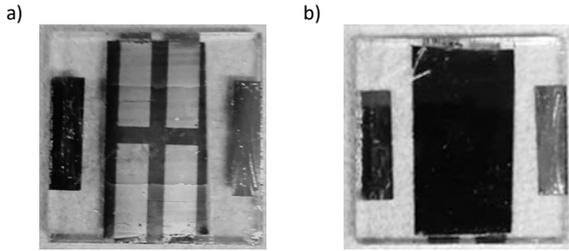
<sup>31</sup> Die  $\text{MAPbI}_3$ -PAD-Schichten für die Solarzellen wurden von Daniel Lukas im Rahmen seiner Masterarbeit am Lehrstuhl für Funktionsmaterialien an der Universität Bayreuth [294], von Dominik Nägele im Rahmen seiner Tätigkeit als NWHK jeweils unter meiner Anleitung und Betreuung oder von mir selbst abgeschlossen.

Als HTL wurde Spiro-OMeTAD verwendet. Zunächst wurde Spiro-OMeTAD mit einer Konzentration von 72,5 mg/ml in Chlorbenzol und Lithiumbis(trifluormethylsulfonyl)amid (Li-TFSI) mit einer Konzentration von 520 mg/ml in Acetonitril gelöst. Zur Fertigstellung der Lösung wurden von der Li-TFSI-Lösung 17,5  $\mu\text{l}$  pro Milliliter Spiro-OMeTAD-Lösung sowie 42,5  $\mu\text{l}$  an 4-tert.-Butylpyridin (tBP) pro Milliliter Spiro-OMeTAD-Lösung zur Spiro-OMeTAD-Lösung gegeben. Alle Chemikalien und Lösungsmittel wurden bei *Sigma Aldrich* erworben. Durch Rotationsbeschichtung bei  $3000 \text{ min}^{-1}$  über 30 s wurden 30  $\mu\text{l}$  der angesetzten Spiro-OMeTAD/Li-TFSI/tBP-Lösung vollflächig auf das Substrat aufgebracht (Abbildung 8-1d). Nach der Rotationsbeschichtung wurde ein Teil des Spiro-OMeTAD an den Rändern mit Hilfe von Chlorbenzol abgelöst, um die Kontaktierung zu erleichtern (Abbildung 8-1e). Um das Spiro-OMeTAD zu oxidieren und damit dessen elektrische Leitfähigkeit zu erhöhen, wurden die Substrate mehrere Stunden an trockener Luft ausgelagert, wobei das Li-TFSI die Oxidation beschleunigt, während tBP die Morphologie und die Vermischung des Li-TFSI mit dem Spiro-OMeTAD verbessert [295].

Im letzten Schritt wurde Gold als Elektrode bei einem Druck von  $10^{-6}$  bar und einer Abscheiderate von  $10 \text{ \AA}/\text{min}$  aufgedampft (Abbildung 8-1f). Es ergaben sich so pro Substrat vier aktive Flächen, die als Solarzelle fungieren konnten, d.h. Bereiche, in denen der komplette Schichtaufbau TCO/SnO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>/Spiro-OMeTAD/Gold vorlag. Der Schichtaufbau ist auch als nicht maßstabsgereuer Schnitt entlang der Linie A-A aus Abbildung 8-1f in Abbildung 8-2 dargestellt. Zudem sind in der Abbildung noch die Dicken der einzelnen Schichten angegeben, die erzielt werden sollen. So soll die SnO<sub>2</sub>-Schicht nur etwa 20 nm, die MAPbI<sub>3</sub>-Schicht 0,8 bis 1  $\mu\text{m}$ , die Spiro-OMeTAD-Schicht etwa 175 nm und die Goldschicht ca. 100 nm dick werden. Fotos eines fertig beschichteten Substrates mit den vier Solarzellen sind in Abbildung 8-3 zu sehen.



**Abbildung 8-2:** Nicht maßstabsgereuer Querschnitt der beschichteten Substrate entlang der Linie A-A aus Abbildung 8-1f zur Veranschaulichung des Schichtaufbaus der Solarzellen.



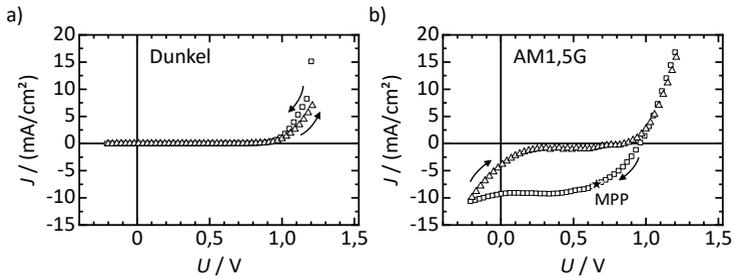
**Abbildung 8-3:** Fotos eines fertig beschichteten Substrates mit vier Solarzellen: a) Oberseite mit Gold-elektroden und b) Unterseite, durch die das Licht auf die kaltabgeschiedene MAPbI<sub>3</sub>-Absorberschicht trifft.

## 8.2 Kennwerte der Solarzellen

Die Charakterisierung der Solarzellen erfolgte durch Aufnahme von Strom-Spannungskennlinien, die zur besseren Vergleichbarkeit mit Hilfe der durch eine Maske begrenzten beleuchteten Fläche von 10 mm<sup>2</sup> in Stromdichte-Spannungskennlinien ( $J$ - $U$ -Kennlinien) umgerechnet wurden. Hierfür wurde zwischen den Elektroden eine Spannung angelegt, beginnend bei einem Potential von 1,2 V an der Elektrode mit Kontakt zur HTL, und stufenweise in Schritten von 30 mV auf -0,21 V gesenkt, was als Rückwärtsmessung (backward scan) bezeichnet wird [296]. Der Strom wurde bei jeder Stufe nach einer Haltezeit von 20 ms über 20 ms gemessen und gemittelt. Anschließend wurde die Spannung wieder stufenweise von -0,21 auf 1,2 V erhöht (Vorwärtsmessung, forward scan). Für die Messung wurden ein SourceMeter (2400, Keithley) und ein Solarsimulator (ORIEL Sol2A, Newport) zur Erzeugung des AM1,5G-Spektrums mit einer Bestrahlungsstärke von 100 mW/cm<sup>2</sup> verwendet.

Zunächst wird die  $J$ - $U$ -Kennlinie im Dunkeln betrachtet (Abbildung 8-4a). Der Stromfluss ist zwischen einer Spannung von -0,21 und 0,8 V kaum vorhanden und steigt erst ab einer Spannung von 0,9 V deutlich an. Damit zeigen die Solarzellen eine Charakteristik, wie sie für Dioden typisch ist. Insbesondere lässt sich aus dem geringen Sperrstrom bei Spannungen < 0 V schließen, dass die Selektivität der ETL und HTL für den jeweiligen Ladungsträger gegeben ist [297 (S. 435)]. Demzufolge ist der prinzipielle Schichtaufbau der Solarzellen in Ordnung und es treten keine größeren Kurzschlüsse auf.

Die  $J$ - $U$ -Kennlinie der Solarzelle unter Beleuchtung mit einem AM1,5G-Spektrum (100 mW/cm<sup>2</sup>) ist in Abbildung 8-4b dargestellt. Die Rückwärtsmessung zeigt die typische Kennlinie einer Solarzelle, während die Vorwärtsmessung ebenfalls die Kennlinie einer Solarzelle zeigt, jedoch deutlich schwächer ausgeprägt. Es ist also eine starke Hysterese zwischen den beiden Messungen zu erkennen.



**Abbildung 8-4:** Stromdichte-Spannungs-Kennlinien einer Perovskitsolarzelle mit kaltabgeschiedener  $\text{MAPbI}_3$ -Schicht, aufgenommen a) im Dunkeln und b) unter Beleuchtung mit AM1,5G-Spektrum ( $100 \text{ mW/cm}^2$ ). MPP bezeichnet den Maximum Power Point

Aus den Stromdichte-Spannungs-Kennlinien können vier wesentliche Kennwerte der Solarzellen bestimmt werden: Leerlaufspannung, Kurzschlussstromdichte, Füllfaktor und der Wirkungsgrad der Solarzellen.

Die Leerlaufspannung  $U_{OC}$  (OC = Open Circuit) ist die Spannung, die eine Solarzelle ausgibt, wenn der Stromkreis offen ist und kein Strom über eine externe Verbindung fließt, d.h. bei  $J = 0$ . Sie gibt die maximale Spannung der Solarzelle an, die, vereinfacht dargestellt, aufgrund der Ladungstrennung durch die Transportschichten und die damit verbundene Ladungsanhäufung entsteht. Da die maximale Ladungsanhäufung auch von der Rekombinationsrate abhängt, beeinflusst diese die Leerlaufspannung stark [297 (S. 433)].

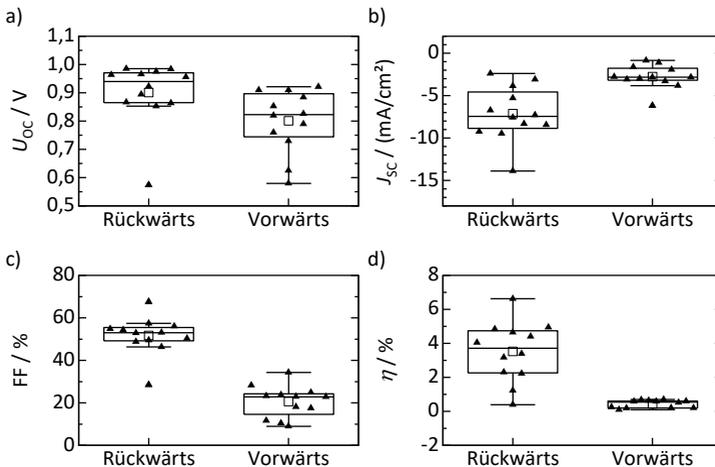
Die Kurzschlussstromdichte  $J_{SC}$  (SC = Short Circuit) ist die Stromdichte, die gemessen wird, wenn die Solarzelle kurzgeschlossen ist ( $U = 0$ ). Sie hängt einerseits ab von der Effizienz der Absorption, d.h. der Anzahl der absorbierten Photonen, und andererseits von der Effizienz der Ladungsträgerextraktion, d.h. der Anzahl der tatsächlich extrahierten Ladungsträger. Hierfür müssen die erzeugten Ladungsträger durch die Perovskitschicht zu den Transportschichten diffundieren und von diesen aufgenommen werden [297 (S. 432)].

Die maximale Leistung ( $P = U \cdot I$ ) liefert eine Solarzelle in dem Bereich der  $J$ - $U$ -Kennlinie, in dem die mit steigender Spannung zunächst nahezu konstante Stromdichte gegen Null abknickt. Dieser Punkt wird als Maximum Power Point (MPP) bezeichnet (Abbildung 8-4b). Der Füllfaktor FF errechnet sich aus der Leistung am MPP dividiert durch das Produkt aus  $U_{OC}$  und  $J_{SC}$ . Der FF beschreibt somit die „Rechteckigkeit“ der  $J$ - $U$ -Kennlinie bzw. setzt die Fläche unter dem MPP-Arbeitspunkt ins Verhältnis zur maximal möglichen Fläche, die durch das Produkt aus  $U_{OC}$  und  $J_{SC}$  gebildet wird. Großen Einfluss auf den Füllfaktor haben Widerstände, die als Widerstand in Serie zur Solarzelle, wie der Widerstand der Elektroden, Zuleitungen und Kontakte, oder die als Widerstand parallel zur Solarzelle modelliert werden können, wie Leckströme und punktuelle Kurzschlüsse [298 (S. 102–106)].

Der Wirkungsgrad  $\eta$  der Solarzellen berechnet sich als Verhältnis der ausgegebenen Leistung am MPP zur eingestrahlenen Leistung der Sonne ( $100 \text{ mW/cm}^2$ ). Er ist daher letztlich der Kennwert, der beschreibt, welcher Anteil der Sonnenenergie in elektrische Energie umgewandelt wird und damit der wichtigste Kennwert.

Die Leerlaufspannung, die Kurzschlussstromdichte, der Füllfaktor und der Wirkungsgrad wurden für die Solarzellen mit kaltabgeschiedener  $\text{MAPbI}_3$ -Schicht bestimmt, um diese detaillierter zu charakterisieren. Die Kennwerte von zwölf Solarzellen aus vier Substraten sind als Box-Plot in Abbildung 8-5 dargestellt, wobei vier Solarzellen nicht funktionsfähig waren. Die Hysterese spiegelt sich auch in den Kennwerten wider, weshalb diese jeweils getrennt für die Rückwärts- und die Vorwärtsmessung angegeben sind.

Für die Solarzellen mit  $\text{MAPbI}_3$ -PAD-Schicht ergibt sich eine mittlere Leerlaufspannung von  $(0,90 \pm 0,11) \text{ V}$  bei der Rückwärtsmessung bzw. von  $(0,80 \pm 0,11) \text{ V}$  bei der Vorwärtsmessung (Abbildung 8-5a). Der Betrag der mittleren Kurzschlussstromdichte liegt bei  $(7,1 \pm 3,2) \text{ mA/cm}^2$  bei der Rückwärtsmessung bzw. bei  $(2,77 \pm 1,4) \text{ mA/cm}^2$  bei der Vorwärtsmessung und der mittlere Füllfaktor bei  $(52 \pm 9) \%$  bzw.  $(20 \pm 8) \%$ . Bei der Rückwärtsmessung weisen die Solarzellen damit einen mittleren Wirkungsgrad von  $(3,5 \pm 1,8) \%$  auf, wobei der maximale Wirkungsgrad bei  $6,6 \%$  liegt. Bei der Vorwärtsmessung ist der Wirkungsgrad mit  $(0,4 \pm 0,2) \%$  und mit einem Maximum von  $0,7 \%$  deutlich geringer. Die Ursache und die Relevanz der Hysterese für den realen Betrieb werden in Abschnitt 8.3 diskutiert.



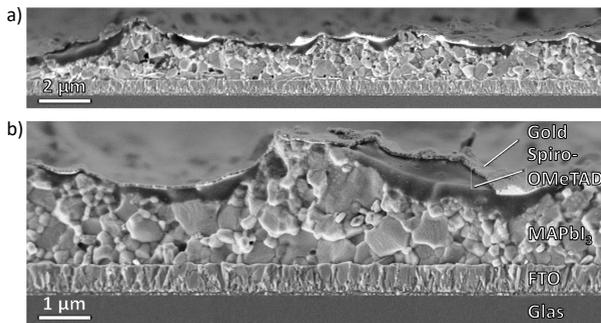
**Abbildung 8-5:** Box-Plots von a) Leerlaufspannung, b) Kurzschlussstromdichte, c) Füllfaktor und d) Wirkungsgrad von zwölf Perovskitsolarzellen mit kaltabgeschiedener  $\text{MAPbI}_3$ -Schicht.

Im Vergleich zu Literaturwerten von ebenfalls an Umgebungsluft hergestellten Solarzellen mit lösungsbasierter  $\text{MAPbI}_3$ -Schicht, die typischerweise einen Wirkungsgrad im Bereich von ca. 15 % aufweisen [299–301], liegt die Leerlaufspannung der Solarzellen mit kaltabgeschiedener  $\text{MAPbI}_3$ -Schicht bei Rückwärtsmessung in einem ähnlichen Bereich. Der Füllfaktor wird in der Literatur mit 65 bis 79 % angegeben, was etwas höher ist als bei den Solarzellen mit  $\text{MAPbI}_3$ -PAD-Schicht. Der deutlichste Unterschied ist jedoch die Kurzschlussstromdichte, die in der Literatur mit  $21 \text{ mA/cm}^2$  um etwa den Faktor drei höher angegeben wird als die gemessenen  $7,1 \text{ mA/cm}^2$ . Die Hauptursache für den geringen Wirkungsgrad liegt somit in der zu niedrigen Kurzschlussstromdichte, wobei auch der Füllfaktor höher sein könnte. Mögliche Ursachen dafür werden im nächsten Kapitel zusammen mit den Verbesserungspotentialen diskutiert. Es kann jedoch festgehalten werden, dass die Perovskitsolarzellen mit kaltabgeschiedener  $\text{MAPbI}_3$ -Schicht prinzipiell funktionieren.

### 8.3 Verbesserungspotentiale

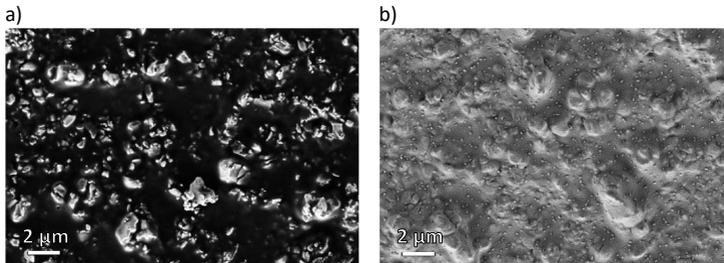
Wie im vorherigen Abschnitt gezeigt wurde, ist der Wirkungsgrad der Perovskitsolarzellen mit kaltabgeschiedener  $\text{MAPbI}_3$ -Schicht noch weit von dem ebenfalls unter Umgebungsatmosphäre hergestellten Solarzellen aus der Literatur entfernt. Zudem tritt eine starke Hysterese in den  $J$ - $U$ -Kennlinien auf. Nachfolgend werden mögliche Ursachen und Verbesserungspotentiale diskutiert.

Zunächst wird der Querschnitt der Solarzellen anhand der REM-Bilder in Abbildung 8-6 betrachtet. Der Schichtaufbau aus Glassubstrat, FTO,  $\text{MAPbI}_3$ -PAD-Schicht, Spiro-OMeTAD und Gold ist klar zu erkennen. Lediglich die nur 20 bis 30 nm dünne  $\text{SnO}_2$ -ETL zwischen FTO und  $\text{MAPbI}_3$  ist schwer zu sehen. Auffällig ist jedoch die ungleichmäßige Verteilung des Spiro-OMeTAD. Bedingt durch das Aufbringen mittels Rotationsbeschichtung sammelt sich mehr Spiro-OMeTAD in den Tälern der PAD-Schicht als an den Flanken der Spitzen.



**Abbildung 8-6:** a) REM-Aufnahme der Bruchfläche einer Perovskitsolarzelle und b) Vergrößerung zur Verdeutlichung des Schichtaufbaus.

Die Spitzen selbst sind dagegen teilweise nicht mit Spiro-OMeTAD bedeckt. Dies wird auch aus der REM-Aufnahme der Oberfläche einer mit Spiro-OMeTAD beschichteten MAPbI<sub>3</sub>-PAD-Schicht in Abbildung 8-7a ersichtlich, wobei die hellen Spitzen des MAPbI<sub>3</sub> aus der dunklen Spiro-OMeTAD-Schicht herausragen. Wird nun Gold aufgedampft, stehen die Spitzen des MAPbI<sub>3</sub> in direktem Kontakt mit dem Gold. Da die Gold-Elektrode aufgedampft ist, wird sie nicht so stark von der Rauheit beeinflusst und bedeckt die Oberfläche vollständig (Abbildung 8-7b). Der direkte Kontakt von MAPbI<sub>3</sub> mit Gold führt zu einer erhöhten Rekombination und damit zu Verlusten in der Leerlaufspannung und in der Kurzschlussstromdichte [302]. Somit konnte mit den in Kapitel 6 vorgestellten Maßnahmen zur Verbesserung der Aerosolgeneration zwar bereits eine gute Rauheit erreicht werden, zur Verbesserung des Wirkungsgrads wird es jedoch notwendig sein, die Rauheit weiter zu reduzieren, beispielsweise durch ein nachträgliches Pressen der PAD-Schicht.



**Abbildung 8-7:** Mittels REM aufgenommene Oberflächen einer Perovskitsolarzelle: a) Spiro-OMeTAD und b) Gold.

Die Rauheit der Schichten von  $R_a = 0,25 \mu\text{m}$  macht es zudem notwendig, zur Vermeidung von Kurzschlüssen eher dicke Schichten im Bereich von  $1 \mu\text{m}$  abzuscheiden, im Vergleich zur idealen Schichtdicke von 300 bis 500 nm [11]. Durch die hohe Schichtdicke müssen photogenerierte Ladungsträger einen weiten Weg zurücklegen, um die Ladungstransportschicht zu erreichen und können zuvor rekombinieren. Daher wäre eine weitere Reduktion der Schichtdicke notwendig, um die Kurzschlussstromdichte weiter zu steigern.

Weiterhin werden durch die aerosolbasierte Kaltabscheidung die MAPbI<sub>3</sub>-Partikel mit hoher Geschwindigkeit auf die SnO<sub>2</sub>-Schicht geschossen, wo die Partikel auftreffen und aufbrechen. Durch den Aufprall kann die SnO<sub>2</sub>-Schicht verändert werden, so dass sich deren elektrische Leitfähigkeit durch eingebrachte Defekte ändert oder sich auch die Energieniveaus der Bänder leicht verschieben. Für beide Überlegungen sprechen die geringe Kurzschlussstromdichte und der eher niedrige Füllfaktor, der, wie oben beschrieben, unter anderem durch einen hohen Serienwiderstand verringert wird. Grundsätzlich ist die SnO<sub>2</sub>-Schicht aber noch vorhanden, was die Messung der *J-U*-Kennlinie im Dunkeln zeigt.

Die Hysterese bei der Messung der  $J$ - $U$ -Kennlinie bedeutet, dass während der Messung transiente Prozesse in der MAPbI<sub>3</sub>-Schicht stattfinden. Eine wahrscheinliche Erklärung für das Auftreten der Hysterese liegt in der Anwesenheit der beweglichen Ionen. Durch das interne elektrische Feld der Solarzellen bewegen sich mobile Ionen an die Grenzflächen des Perowskiten zu den Transportschichten, d.h. negativ geladene Ionen an der Grenzfläche zur ETL und positiv geladene Ionen an der Grenzfläche zur HTL. Da sie die Grenzflächen nicht überwinden können, sammeln sie sich dort und verringern aufgrund ihrer Ladung das interne Feld der Solarzelle. Wird nun ausgehend von hohen Potentialen (Rückwärtsmessung) die Spannung um einen Schritt verringert, unterstützt das zusätzliche elektrische Feld der Ionen zunächst die Diffusion der photogenerierten Ladungsträger zu den Transportschichten und erhöht damit die Anzahl der extrahierten Ladungsträger. Gleichzeitig diffundieren die mobilen Ionen wieder zu einem neuen, von der externen Spannung abhängigen Gleichgewichtszustand, so dass der zusätzliche Stromfluss aufgrund des elektrischen Feldes der Ionen mit der Zeit nachlässt. Umgekehrt wird bei der Vorwärtsmessung das interne Feld der Solarzelle durch die bei der Spannungsstufe zuvor an den Kontakten angehäuften mobilen Ionen reduziert, so dass der Transport der photogenerierten Ladungsträger verstärkt durch Diffusion erfolgt. Gleichzeitig nehmen auch hier wieder die mobilen Ionen einen neuen Gleichgewichtszustand ein, wobei der Stromfluss mit der Zeit zunimmt, bis der neue Gleichgewichtszustand erreicht ist. Verstärkt wird die Hysterese zusätzlich, wenn Extraktionsbarrieren für die Ladungsträger an den Grenzflächen zu den Transportschichten vorliegen und dort starke defektinduzierte Rekombination auftritt. [275,297 (S. 446–449)]

Die Ausprägung der Hysterese hängt folglich von den exakten Messbedingungen ab, d.h. unter anderem von der Messgeschwindigkeit, der Haltezeit der Messspannung, dem Betrag und der Polung einer Vorspannung oder der gewählten Messrichtung [191,296]. Die Hysterese ist daher zunächst ein messtechnisches Problem, da die Kennwerte mit dieser für andere Solarzellentypen etablierten und einfach umsetzbaren Methode nicht eindeutig bestimmt werden können [303,304]. Aus den diskutierten Ursachen der Hysterese ergibt sich, dass der Wirkungsgrad bei Vorwärtsmessung unterschätzt wird, während er bei der Rückwärtsmessung tendenziell überschätzt wird [303].

Im realen Einsatz hingegen würden die Solarzellen nicht mit stark variierenden Spannungen, wie bei der Messung der  $J$ - $U$ -Kennlinien, betrieben werden, sondern kontinuierlich möglichst am Maximum Power Point [305]. Eine bessere aber deutlich schwieriger umzusetzende Methode zur Bestimmung des Wirkungsgrades stellt daher das „Maximum Power Point Tracking“ dar. Bei diesem wird an die Solarzelle eine Spannung in der Nähe des MPP angelegt, der Stromfluss gemessen und die daraus resultierende Leistung berechnet. Anschließend wird die Spannung geringfügig geändert und die

Auswirkung auf die Leistung der Solarzelle betrachtet. Entsprechend wird die Spannung kontinuierlich in Richtung maximaler Leistung angepasst [303,305]. Ein aus dem „*Maximum Power Point Tracking*“ bestimmter realitätsnaher Wirkungsgrad, würde bei Solarzellen mit Hysterese zwischen den aus Vorwärts- und Rückwärtsmessung der *J-U*-Kennlinien ermittelten Werten liegen.

Neben dem messtechnischen Problem bedeutet die starke Hysterese in den *J-U*-Kennlinien der Solarzellen mit kaltabgeschiedener MAPbI<sub>3</sub>-Schicht auch, dass eine hohe Konzentration an mobilen Ionen vorliegt. Möglicherweise ist der RTIC-Mechanismus der Schichtabscheidung für die hohe Ionenkonzentration verantwortlich. Auch die Art der mobilen Ionen hat einen großen Einfluss auf die Stärke der Hysterese [306], wobei bereits geringe Änderungen der Stöchiometrie großen Einfluss auf die Kennwerte der Solarzellen haben können [307]. Mit Hilfe der in Kapitel 7 gelegten Grundlagen für defektchemische Untersuchungen bietet sich ein Ansatzpunkt, um durch weitere gezielte Untersuchungen die Art und Konzentration der Punktdefekte besser zu verstehen. Mit dem verbesserten Verständnis können dann gezielt Maßnahmen zur Verringerung der Ionenmigration ergriffen werden, sei es durch Passivierung des Pulvers oder der Grenzflächen oder durch Optimierung der Stöchiometrie der Pulver.

## 9 Fazit und Ausblick

Perowskitsolarzellen sind wahrscheinlich die derzeit vielversprechendste Alternative zu Siliziumsolarzellen, da Perowskitsolarzellen im Labor bereits vergleichbare Wirkungsgrade wie monokristalline Siliziumsolarzellen erreichen. Der große Vorteil der Perowskitsolarzellen liegt in der potenziell kostengünstigen Herstellung der Perowskitschichten nahe Raumtemperatur aus vergleichsweise unreinen Ausgangsstoffen ohne teuren Aufreinigungsschritt. Bisher etablierte Herstellungsmethoden, wie Rotationsbeschichtung oder Aufdampfen, eignen sich zwar hervorragend für den Einsatz im Labor, sind jedoch nur schwer großtechnisch umsetzbar. Zudem ist bei beiden Verfahren die Synthese des Perowskits untrennbar mit der Schichtbildung gekoppelt, was eine präzise Kontrolle beider Prozesse unmöglich macht. Hier setzte diese Arbeit durch Einsatz der aerosolbasierten Kaltabscheidung zur Schichtherstellung an, wobei der komplette Prozess von der Pulversynthese über die Schichtabscheidung bis hin zur Demonstration erster Perowskitsolarzellen mit kaltabgeschiedener  $\text{MAPbI}_3$ -Schicht betrachtet wurde.

Zur Synthese der Halogenidperowskitpulver wurde ein mechanochemischer Ansatz gewählt und mit einer Planetenkugelmühle umgesetzt. Dabei liefern die Mahlkugeln die mechanische Energie für die Synthese. Der Vorteil dieses Ansatzes liegt darin, dass er skalierbar die Herstellung größerer Pulvermengen mit geringem Lösungsmiteleinsetz ermöglicht. Während die synthetisierten Perowskitpulver typische elektrische und optische Eigenschaften aufwiesen, zeigte sich hinsichtlich der Mikrostruktur zwar eine geeignete Partikelgröße im Bereich von  $1\ \mu\text{m}$ , aber auch eine starke Neigung zu Agglomeration, die die Schichtabscheidung erschwerte. Erfreulicherweise erwiesen sich die Pulver jedoch über mehr als 2,5 Jahre in inerte Atmosphäre als langzeitstabil und bis  $160\ ^\circ\text{C}$  über eine Dauer von 10 h als thermisch stabil. Die Pulver können daher gut vorbereitet und gelagert werden und überstehen zudem wiederholten Kontakt mit der Atmosphäre, wie er bei der aerosolbasierten Kaltabscheidung auftritt, sowie thermische Trocknungsprozesse.

Die Vielseitigkeit der mechanochemischen Synthese zeigte sich darin, dass unvollständig synthetisierte Perowskitpulver oder thermisch oder durch Feuchte degradierte Pulver wieder regeneriert werden konnten. Darüber hinaus konnte die Partikelgröße durch Variation der Mahldauer von 30 bis 90 min zwischen  $1\ \mu\text{m}$  und  $350\ \text{nm}$  variiert werden. Die Partikelgröße des MAI-Eduktpulvers erwies sich als wichtiger Parameter für die

Reproduzierbarkeit der mechanochemischen Synthese. Mit Zunahme der Partikelgröße des MAI stellte sich heraus, dass die Korngröße des synthetisierten  $\text{MAPbI}_3$  ebenfalls zunahm, während die Defektdichte des Pulvers abnahm. Zugleich haben die Versuche das Verständnis über den Mechanismus der mechanochemischen Synthese erweitert.

Insgesamt stellt die mechanochemische Synthese ein geeignetes Verfahren zur Pulversynthese dar. Interessante Ansatzpunkte für weitere Forschungen liegen darin, den Synthesemechanismus besser zu verstehen, um die Eigenschaften der synthetisierten Pulver noch gezielter einstellen zu können. Ebenso ist die in dieser Arbeit gezeigte Passivierung der Pulver nur ein erster Schritt. Es ist zu untersuchen, welche weiteren Passivierungsmittel für die mechanochemische Synthese geeignet sind und wie sich die Zugabe der Passivierungsmittel auf die Synthese auswirkt, die stark von der Ionendiffusion abhängt. Zuletzt wäre es ein interessanter Ansatzpunkt zu untersuchen, ob durch die Zugabe von Additiven die Agglomeration der Pulver verringert werden kann.

Im Hinblick auf die aerosolbasierte Kaltabscheidung der mechanochemisch synthetisierten Pulver war es aufgrund der erwähnten Agglomerate notwendig, die Aerosolerzeugung zu modifizieren, da ansonsten nur löchrige Schichten mit schlechter Anbindung an das Substrat abgeschieden werden konnten. Um bei der aerosolbasierten Kaltabscheidung geringe Pulvermengen von nur 1 g pro Schichtabscheidung verwenden zu können, wurde zunächst der Durchmesser der Aerosolflasche von 5 auf 3 cm reduziert. Der reduzierte Flaschendurchmesser erforderte jedoch eine Aufteilung des Gasstroms in einen Gasstrom zur Aerosolerzeugung und einen zur Beschleunigung des Aerosols. Hierfür wurde eine Venturidüse verwendet, da auftretende Scherkräfte im Gasstrom die Agglomerate im Aerosol aufbrechen. Im Aerosol verbliebene Agglomerate wurden mit einem einfachen Trägheitsabscheider abgetrennt. Insgesamt konnten mit diesen Modifikationen dichte, kompakte Schichten reproduzierbar hergestellt werden, wie sie für den Einsatz in Solarzellen notwendig sind. Bezüglich der optischen Eigenschaften, der Haftfestigkeit und der Phasenreinheit erwiesen sich die Schichten ebenfalls als für optoelektronische Bauteile geeignet. Ebenso blieb die Kristallstruktur des Pulvers nach der aerosolbasierten Kaltabscheidung erhalten.

Bei der aerosolbasierten Kaltabscheidung sollte zukünftig versucht werden, den Prozess weiter zu optimieren. Ein wichtiges Thema ist hier sicherlich die weitere Reduktion der Rauheit der Schichten, wodurch auch die Schichtdicke in den Solarzellen weiter verringert werden kann. Neben dem Einsatz von Perowskitpulver, das weniger agglomeriert ist, und der Optimierung des Trägheitsabscheiders, wäre ein Ansatzpunkt, anstatt der konvergierenden Schlitzdüsen, konvergierend-divergierende Lavalldüsen einzusetzen. Lavalldüsen beschleunigen die Partikel stärker und können so gleichmäßigere und dichtere Schichten erzeugen.

Mehr Aufwand erforderte die zuverlässige und reproduzierbare Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit der kaltabgeschiedenen MAPbI<sub>3</sub>-Schichten. Unmittelbar nach dem Einbau der Proben in eine trockene Atmosphäre zeigte sich eine starke zeitliche Drift der gemessenen Impedanzspektren, die auf eingelagerten Sauerstoff und/oder Wasser zurückzuführen war, das langsam aus den MAPbI<sub>3</sub>-PAD-Schichten diffundierte und dabei die elektrische Leitfähigkeit veränderte. Vor der Vermessung der Proben mussten die eingelagerten Stoffe daher zunächst bei erhöhten Temperaturen entfernt werden. Begrenzt durch die thermische Degradation erwies sich eine Temperatur von 120 °C als geeignet. Ein weiterer Vorteil der Wärmebehandlung zur Entfernung von Sauerstoff und Wasser aus den kaltabgeschiedenen MAPbI<sub>3</sub>-Schichten war, dass dadurch bereits ein Kornwachstum und eine Orientierung der Proben erfolgten und so Änderungen der Morphologie während der Messung der Impedanzspektren bei niedrigeren Temperaturen ausgeschlossen werden konnten.

Durch eine Wärmebehandlung bei 120 °C vor der eigentlichen Messung konnte somit die elektrische Leitfähigkeit einer MAPbI<sub>3</sub>-PAD-Schicht als Funktion der Temperatur bestimmt werden. Die ermittelte Aktivierungsenergie stimmte dabei sehr gut mit der Literatur überein und deutete stark auf einen überwiegenden ionischen Anteil an der elektrischen Leitfähigkeit hin.

Die Erkenntnisse aus der Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit bildeten die Basis für defektchemische Untersuchungen an kaltabgeschiedenen MAPbI<sub>3</sub>-Schichten. Hierfür wurde zunächst ein Aufbau entwickelt, mit dem der Iodpartialdruck über einen weiten Bereich von  $1,2 \cdot 10^{-10}$  bis  $3,2 \cdot 10^{-4}$  bar eingestellt werden konnte. Es zeigte sich, dass die elektrische Leitfähigkeit im Bereich von  $10^{-10}$  bis ca.  $10^{-7}$  bar mit etwa  $2 \cdot 10^{-8}$  S/cm konstant war, während sie mit weiter steigendem Iodpartialdruck mit einer Steigung von  $+ \frac{1}{2}$  zunahm. Dieser Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit als Funktion des Iodpartialdrucks konnte mit Hilfe eines ersten defektchemischen Modells erklärt werden. Das Modell zeigte, dass im Bereich konstanter Leitfähigkeit hauptsächlich ionische Leitung über einfach positiv geladene Iodleerstellen mit einer Konzentration im Bereich von  $2,5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  stattfand. Bei höheren Partialdrücken im Bereich mit Steigung  $+ \frac{1}{2}$  erfolgte die Leitung des Stroms hauptsächlich über Löcher (Defektelektronen). Mit dem entwickelten Versuchsaufbau und den ersten gezeigten Versuchen wurde somit der Grundstein für weitere defektchemische Untersuchungen gelegt.

Tieferegehende defektchemische Untersuchungen sollten sich zukünftig mit der quantitativen Ermittlung der Gleichgewichtskonstanten des Iodeinbaus und der intrinsischen Fehlordnung befassen. Auch der Einfluss der Stöchiometrie des Perowskiten, der Dotierung sowie verschiedener Passivierungsmittel auf Art und Konzentration der Defekte ist von großem Interesse. Durch in situ optische Messungen während der Variation

des Iodpartialdrucks würde direkt der Einfluss von Art und Konzentration der Defekte auf die optoelektronischen Eigenschaften sichtbar werden. Damit könnte dann ein umfassendes defektchemisches Modell aufgestellt werden, mit dessen Hilfe die Einflüsse der genannten Parameter auf optoelektronische Bauteile beurteilt und optimiert werden können.

Zuletzt wurde der Einsatz der kaltabgeschiedenen MAPbI<sub>3</sub>-Schichten als Absorbermaterial in Solarzellen demonstriert. Hierfür wurden die kaltabgeschiedenen Schichten auf einer Elektronentransportschicht abgeschieden und die Lochtransportschicht sowie eine Elektrode aufgebracht. Anhand von Stromdichte-Spannungs-Kennlinien wurde die Leistungsfähigkeit der Solarzellen beurteilt. Bei der Rückwärtsmessung ergab sich anhand von zwölf Solarzellen ein mittlerer Wirkungsgrad von  $(3,5 \pm 1,8) \%$  mit einem maximalen Wirkungsgrad von  $6,6 \%$ , wobei vergleichbare Solarzellen in der Literatur einen Wirkungsgrad im Bereich von  $15 \%$  zeigen. Während die Leerlaufspannung der Solarzellen mit  $(0,90 \pm 0,11) \text{ V}$  im Bereich der Literaturwerte lag, war die mittlere Kurzschlussstromdichte mit  $(7,1 \pm 3,2) \text{ mA/cm}^2$  deutlich geringer und der mittlere Füllfaktor mit  $(52 \pm 9) \%$  etwas geringer als in der Literatur. Bei der Vorwärtsmessung zeigte sich eine starke Hysterese, so dass der Wirkungsgrad deutlich geringer ausfiel. Der Wirkungsgrad im Realbetrieb hätte daher vermutlich zwischen Vorwärts- und Rückwärtsmessung gelegen.

Es wurden mehrere mögliche Ursachen für den geringen Wirkungsgrad der Solarzellen mit kaltabgeschiedener MAPbI<sub>3</sub>-Schicht diskutiert. So wurde die Oberflächenrauheit durch die Modifikationen der Aerosolerzeugung zwar bereits deutlich reduziert, war im Vergleich zu lösungsbasierten Schichten aber immer noch erhöht. Dadurch bedeckte die Lochtransportschicht die MAPbI<sub>3</sub>-Schicht nicht vollständig, wobei der direkte Kontakt von MAPbI<sub>3</sub> mit Gold zu einer erhöhten Rekombination führen kann. Zudem mussten durch die hohe Rauheit vergleichsweise dicke Schichten im Bereich von  $1 \mu\text{m}$  verwendet werden, um Kurzschlüsse zu vermeiden. Durch den Aufprall der Partikel bei der Schichtabscheidung ist es möglich, dass die Eigenschaften der SnO<sub>2</sub>-Elektronentransportschicht verändert wurden, so dass der Elektronentransport durch diese erschwert wird.

Die Optimierung der Schichtdicke und Oberflächenrauheit durch Maßnahmen im Pulver, bei der aerosolbasierten Kaltabscheidung oder durch eine Nachbehandlung, wie Heißpressen oder dem Aussetzen der Schicht von MAI-Dampf, ist dementsprechend ein erster Ansatzpunkt zur Verbesserung der Solarzellen. Darüber hinaus muss der Einfluss der aufprallenden Partikel auf die Elektronentransportschicht besser verstanden werden, um gegebenenfalls gezielte Gegenmaßnahmen zu ergreifen, wie die Dotierung der SnO<sub>2</sub>-Schicht, die Verwendung eines anderen Verfahrens zur Herstellung robusterer Elektronentransportschichten oder den Einsatz eines anderen Materials wie TiO<sub>2</sub>.

Die starke Hysterese zwischen Rückwärts- und Vorwärtsmessung ist ein klares Zeichen für starke Ionenmigration in den Schichten. Die Ursache der Ionenmigration kann im Mechanismus der Schichtabscheidung, der Raumtemperatur-Aufprall-Verfestigung, liegen oder auch durch leichte Schwankungen in der Stöchiometrie verursacht werden. Weitere defektchemische Untersuchungen - wie oben beschrieben - können hier das Verständnis über die Ionenmigration erhöhen und würden es erlauben, gezielter Gegenmaßnahmen zu ergreifen. Alternativ können zunächst Versuche zur aerosolbasierten Kaltabscheidung mit passiviertem MAPbI<sub>3</sub>-Pulver durchgeführt werden, um so die Ionenmigration zu reduzieren.

Abschließend kann festgehalten werden, dass diese Arbeit Beiträge nicht nur zur aerosolbasierten Kaltabscheidung, sondern auch zu anderen Gebieten wie der mechanochemischen Synthese und der Defektchemie der Halogenidperowskite geleistet hat. Die Demonstration erster Perowskitsolarzellen mit kaltabgeschiedener Absorberschicht stellt hier ein besonderes Ergebnis dar. Die aerosolbasierte Kaltabscheidung als skalierbare und lösungsmittelfreie Methode mit einem besonderen Schichtbildungsmechanismus wird so auch zukünftig das Verständnis über die Eigenschaften von Halogenidperowskiten sowie der darin ablaufenden Prozesse verbessern und ihren Beitrag zur Kommerzialisierung der Perowskitsolarzellen leisten.



## Anhang

### A Einwaagen und Mahlparameter für die mechanochemische Synthese

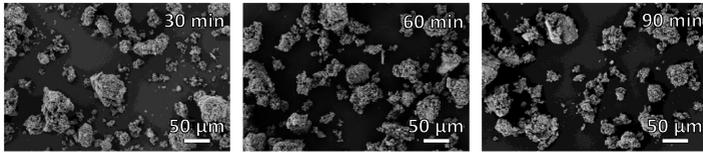
Zur mechanochemischen Synthese kamen Edukte von verschiedenen Herstellern zum Einsatz. Es wurde  $\text{PbI}_2$  von *Sigma Aldrich* (Reinheit: 99 %), *Acros Organics* (Reinheit: 99 %) und *TCI* (Reinheit: 99,99 %) verwendet.  $\text{PbBr}_2$  (Reinheit: 98 %) und  $\text{CsI}$  (Reinheit: 99,999 %) wurden bei *Sigma Aldrich* erworben. MAI, MABr und FAI wurden von Irene Bauer synthetisiert. Je nach verwendeten Edukten mussten die Mahldauer und die Menge an Cyclohexan (CH) angepasst werden. Tabelle A.1 zeigt eine Übersicht über alle in dieser Arbeit verwendeten Synthesevorschriften und in welchem Abschnitt diese jeweils verwendet wurden.

**Tabelle A.1:** Einwaagen und Mahlparameter für die mechanochemische Synthese der Halogenidperowskite.

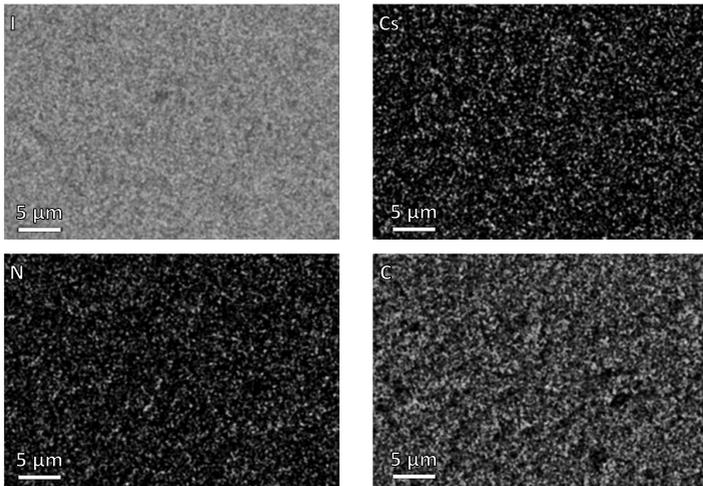
Halogenid-perowskit	Edukte	CH / ml	Mahldauer / min	Verwendet in Abschnitt
$\text{MAPbI}_3$	1,9 g MAI 5,509 g $\text{PbI}_2$ ( <i>Sigma Aldrich</i> )	11	50	5.2.1, 5.2.2, 5.3.2, 6.2, 6.3
$\text{MAPbI}_2\text{Br}_1$	5,169 g $\text{MAPbI}_3$ 2 g $\text{MAPbBr}_3$	11	50	5.2.1
$\text{MAPbBr}_3$	1,525 g MABr 5 g $\text{PbBr}_2$ ( <i>Sigma Aldrich</i> )	11	80	5.2.1
$\text{MAPbI}_3$ <sup>32</sup>	1,590 g MAI 4,611 g $\text{PbI}_2$ ( <i>Sigma Aldrich</i> )	11	50	5.2.2
$\text{MAPbI}_3$	1,9 g MAI 5,509 g $\text{PbI}_2$ ( <i>Sigma Aldrich</i> )	11	30, 60 oder 90	5.3.1

<sup>32</sup> Das Pulver wurde von Leah Kaiser im Rahmen eines Forschungspraktikums am Lehrstuhl für Funktionsmaterialien an der Universität Bayreuth unter der Betreuung von Dr. Fabian Panzer synthetisiert. Von mir wurde die Phasenreinheit nach 2,5 Jahren Lagerdauer und damit die Stabilität bestimmt.

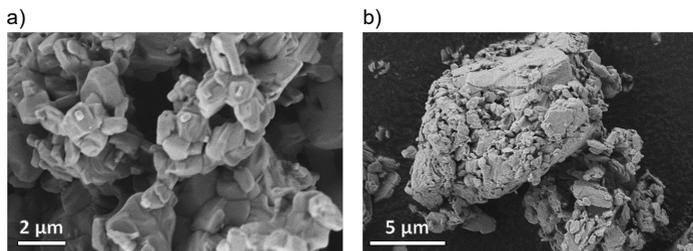
Halogenid-perowskit	Edukte	CH / ml	Mahldauer / min	Verwendet in Abschnitt
MAPbI <sub>3</sub>	1,9 g MAI 5,509 g Pbl <sub>2</sub> ( <i>Sigma Aldrich</i> )	11	30 + 60	5.3.2 degradiert (Feuchte)
MAPbBr <sub>3</sub>	1,750 g MABr 5,736 g PbBr <sub>2</sub> ( <i>Sigma Aldrich</i> )	11	50	5.3.2
(FAPbI <sub>3</sub> ) <sub>0,85</sub> (MAPbBr <sub>3</sub> ) <sub>0,15</sub>	4,2 g Pbl <sub>2</sub> ( <i>Sigma Aldrich</i> ) 1,567 g FAI 0,18 g MABr 0,59 g PbBr ( <i>Sigma Aldrich</i> )	11	80 + 50	5.3.3
(Cs <sub>0,05</sub> FA <sub>0,95</sub> PbI <sub>3</sub> ) <sub>0,85</sub> (MAPbBr <sub>3</sub> ) <sub>0,15</sub>	4,2 g Pbl <sub>2</sub> ( <i>Sigma Aldrich</i> ) 1,488 g FAI 0,18 g MABr 0,59 g PbBr ( <i>Sigma Aldrich</i> ) 0,118 g CsI ( <i>Sigma Aldrich</i> )	11	80 + 50	5.3.3
MAPbI <sub>3</sub>	1,552 g MAI 4,5 g Pbl <sub>2</sub> ( <i>TCl</i> )	5	25	5.4
MAPbI <sub>3</sub>	1,9 g MAI 5,509 g Pbl <sub>2</sub> ( <i>Acros</i> )	8	50	6.2, 6.3, 8
MAPbI <sub>3</sub>	1,9 g MAI 5,509 g Pbl <sub>2</sub> ( <i>TCl</i> )	5	25	6.4, 7

**B Zusätzliche Abbildungen**

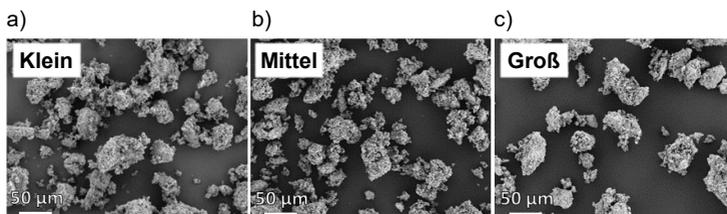
**Abbildung B-1:** REM-Aufnahmen von mechanochemisch synthetisiertem MAPbI<sub>3</sub>-Pulver mit Mahldauern von 30, 60 und 90 min.



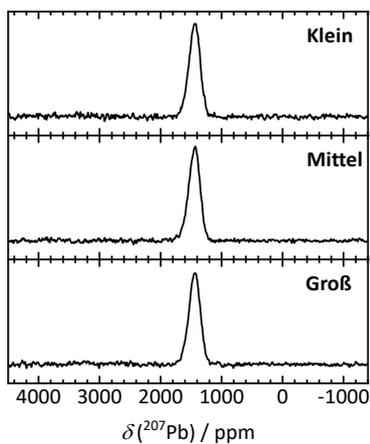
**Abbildung B-2:** Weitere EDX-Aufnahmen, die die Verteilung der Elemente I, Cs, N und C zeigen. Die Helligkeit deutet die Häufigkeit des jeweiligen Elements an der Stelle an.



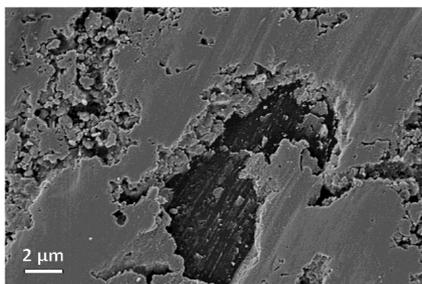
**Abbildung B-3:** REM-Aufnahmen von a) MAI-klein und b) des verwendeten PbI<sub>2</sub>.



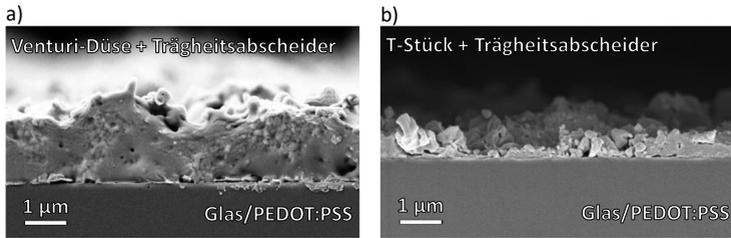
**Abbildung B-4:** REM-Aufnahmen von mechanochemisch synthetisiertem MAPbI<sub>3</sub>-Pulver unter Verwendung von a) MAI-klein, b) MAI-mittel und c) MAI-groß als Edukt.



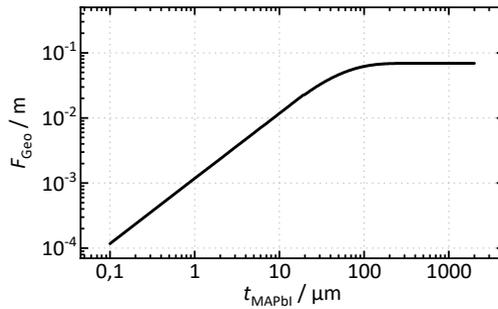
**Abbildung B-5:** <sup>207</sup>Pb-MAS-NMR-Spektren der mit MAI-klein, MAI-mittel und MAI-groß synthetisierten MAPbI<sub>3</sub>-Pulver. Die Spektren wurden um die geringfügigen Unterschiede in der Probenmasse korrigiert.



**Abbildung B-6:** REM-Aufnahme der Oberfläche einer MAPbI<sub>3</sub>-PAD-Schicht nach dem Abwischen mit einem Tuch.

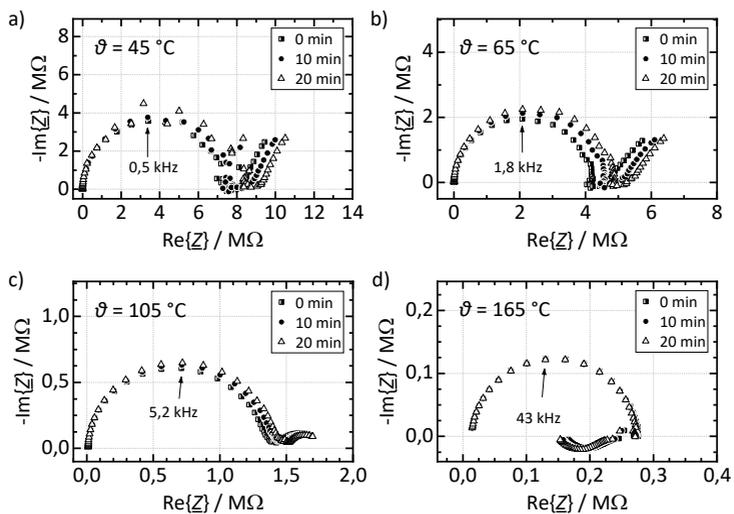


**Abbildung B-7:** REM-Aufnahmen von MAPbI<sub>3</sub>-PAD-Schichten, die a) mit Venturi-Düse, Trägheitsabscheider und  $\dot{V}_{\text{Venturi}} = 9 \text{ l/min}$  und b) mit einem T-Stück anstatt der Venturidüse, Trägheitsabscheider und  $\dot{V}_{\text{T-Stück}} = 8 \text{ l/min}$  hergestellt wurden.



**Abbildung B-8:** Mittels *Comsol Multiphysics* simulierter Geometriefaktor als Funktion der Schichtdicke für die verwendete C-IDE.<sup>33</sup>

<sup>33</sup> Die Simulation wurde durchgeführt von Herrn Dr.-Ing. Jörg Exner nach Ref. [242].



**Abbildung B-9:** Impedanzspektren von MAPbI<sub>3</sub>-PAD-Schichten, aufgenommen im Abstand von 10 min bei a) 45 °C, b) 65 °C, c) 105 °C und d) 165 °C.

## C MAI-Synthese

Zur Erhöhung der Nachvollziehbarkeit der Ergebnisse wird in diesem Abschnitt die von Irene Bauer vom Lehrstuhl für Optoelektronik weicher Materie (Prof. Dr. Anna Köhler) durchgeführte MAI-Synthese beschrieben.

Zur Herstellung des MAI wurden 20 ml Methylamin (160 mmol, 33 Gew.-% in Ethanol, *Sigma Aldrich*) in 170 ml Ethanol unter Argonatmosphäre gelöst. Anschließend wurde unter ständigem Rühren innerhalb von 30 min 22,18 ml (168 mmol) HI (57 Gew.-% in H<sub>2</sub>O, *Alfa Aesar*) tröpfchenweise hinzugegeben, während die Lösung im Eisbad gekühlt wurde. Die Lösung wurde über Nacht gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel mittels Rotationsverdampfer entfernt und das Pulver mit einer Ether-Ethanol-Mischung gewaschen. Im letzten Schritt wurde das Pulver wieder in 50 ml Ethanol aufgelöst und 250 ml Ether bei Raumtemperatur in die konzentrierte Lösung aus MAI und Ethanol getropft, um das finale weiße MAI-Pulver auszukristallisieren.

Die Zutropfrate des Ethers und die Temperatur bestimmen dabei die Kristallisationsrate und damit die MAI-Größe. Typischerweise erfolgte das Zutropfen des Ethers innerhalb von 1 bis 2 min. Anschließend wurde das MAI durch Filtrieren abgetrennt und mit Ether gewaschen. Der Vorgang des Lösens und Auskristallisierens wurde nochmals wiederholt, bevor das MAI-Pulver getrocknet wurde. Das resultierende Pulver wird als MAI oder MAI-mittel bezeichnet.

Zur Herstellung von MAI-groß wurden 5 g MAI mittel in 25 ml Ethanol gelöst und wenige Tropfen (< 1 ml) Ether hinzugegeben. Das langsame Auskristallisieren erfolgte zuerst im Kühlschrank bei 7 °C über 5 h, anschließend im Eisschrank bei -18 °C über Nacht. Das Pulver wurde abfiltriert und getrocknet. Um MAI-klein zu erhalten wurden 5,5 g von MAI-mittel in der Planetenkugelmühle mit 5 ml Cyclohexan 30 min lang gemahlen.



## Abkürzungen und Symbole

Abkürzung	Bedeutung
A'	Akzeptor
ACN	Acetonitril
C-IDE	Interdigitalelektrode aus Kohlenstoff
CuSCN	Kupfer(I)-thiocyanat
DMF	Dimethylformamid
DSSC	Dye sensitized solar cell / Farbstoffsolarzelle
e <sup>-</sup> oder e'	Elektron
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
ETL	Electron transport layer / Elektronentransportschicht
FTO	Fluorine doped tin oxide / fluordotiertes Zinnoxid
FWHM	Halbwertsbreite
GBL	$\gamma$ -Butyrolacton
h <sup>+</sup> oder h*	Loch bzw. Defektelektron
HTL	Hole transport layer / Lochtransportschicht
I <sub>I</sub> <sup>x</sup>	I' auf einem regulären Gitterplatz
IDE	Interdigitalelektrode
ITO	Indium tin oxide / Indiumzinnoxid
LSM	3D-Laser-Scanning-Mikroskop
MAI <sub>ext</sub>	MAI, das den Kristall verlassen hat
MAPbI <sub>3</sub>	Methylammonium-Bleiiodid
MA <sub>MA</sub> <sup>x</sup>	MA <sup>+</sup> auf einem regulären Gitterplatz
MFC	Mass Flow Controller
norm.	normiert
P3HT	Poly(3-hexylthiophen)
PCBM	[6,6]-Phenyl-C <sub>61</sub> Buttersäuremethylester
PEDOT:PSS	Poly-3,4-ethylenedioxythiophen–Polystyrolsulfonat

<b>Abkürzung</b>	<b>Bedeutung</b>
PL	Photolumineszenz
PLQE	Quanteneffizienz der PL
PTAA	Poly[bis(4-phenyl)(2,4,6-trimethylphenyl)amin]
REM	Rasterelektronenmikroskop
RTIC	Room temperature impact consolidation
Spiro-OMeTAD	$N^2,N^2',N^2'',N^7,N^7',N^7''$ -octakis(4-Methoxyphenyl)-9,9'-Spirobi[9H-Fluoren]-2,2',7,7'-Tetramin
TCO	Transparent conductive oxide / transparentes leitfähiges Oxid
TRPL	Zeitaufgelöste Photolumineszenz
$V_1^*$	Iodleerstelle
$V_{MA}^*$	MA-Leerstelle
WB	Wärmebehandlung
XRD	Röntgendiffraktometrie

<b>Symbol</b>	<b>Einheit</b>	<b>Bedeutung</b>
[x]	$\text{cm}^{-3}$	Konzentration des entsprechenden Defekts x
$Ab$	%	Absorption
$A_{IDE}$	$\text{cm}^2$	Fläche der IDE
$C_{MAPbI_3}$	F	Kapazität der $\text{MAPbI}_3$ -PAD-Schicht
$d_{IDE}$	$\mu\text{m}$	Abstand zwischen den Fingern einer IDE
$d_{MAI}$	$\mu\text{m}$	Mittlerer Durchmesser eines MAI-Partikels
$d_{MAPbI_3}$	$\mu\text{m}$	Mittlerer Durchmesser eines $\text{MAPbI}_3$ -Partikels
$E$	eV	Energie
$e$	A s	Elementarladung
$E_A$	eV	Aktivierungsenergie
$E_{DB}$	eV	Defektbildungsenergie
$E_g$	eV	Bandabstand
$E_{ph}$	eV	Photonenenergie
$f$	$\text{s}^{-1}$	Frequenz
$F(R)$	$\text{cm}^{-1}$	Pseudoabsorption
$I$	A	Strom
$I_0$	A	Amplitude des Wechselstroms

<b>Symbol</b>	<b>Einheit</b>	<b>Bedeutung</b>
$I_{\sim}$	A	Wechselstrom
$\underline{I}$	A	Komplexer Wechselstrom
$k_1$	$s^{-1}$	Ratenkonstante für monomolekulare Rekombination
$k_2$	$cm^3 s^{-1}$	Ratenkonstante für Band-zu-Band-Rekombination
$k_3$	$cm^6 s^{-1}$	Ratenkonstante für Auger-Rekombination
$k_B$	eV/K	Boltzmann-Konstante
$K_i$	$cm^{-6}$	Gleichgewichtskonstante der elektron. Fehlordnung
$K_{Ox}$	$bar^{-0.5}$	Gleichgewichtskonstante des Iodeinbaus
$K_S$	$cm^{-6}$	Gleichgewichtskonstante der Schottky-Gleichung
$l_{IDE}$	mm	Länge eines Fingers einer IDE
$n$	$cm^{-3}$	Konzentration der Elektronen
$n_{Finger}$		Anzahl der Finger der IDE
$n_{Lt}$	$cm^{-3}$	Ladungsträgerdichte
$OD$		Optische Dichte
$\rho$	$cm^{-3}$	Konzentration der Löcher
$\rho_{I_2}$	bar	Ioddampfdruck / Iodpartialdruck
$\rho_{I_2, \text{titriert}}$	bar	Mittels Titration bestimmter Iodpartialdruck
$\rho_{I_2, \text{berechnet}}$	bar	Berechneter Iodpartialdruck
$R$	$\Omega$	Ohm'scher Widerstand
$R_a$	m	Arithmetischer Mittenrauwert
$Re$	%	Reflexion
$R_{MAPbi}$	$\Omega$	Widerstand der MAPbi <sub>3</sub> -PAD-Schicht
$R_z$	m	Gemittelte Rautiefe
$R_{Zuleitung}$	$\Omega$	Widerstand der Zuleitungen und Kontakte
$T$	K	Absolute Temperatur
$t$	s	Zeit
$t_{MAPbi}$	$\mu m$	Schichtdicke der MAPbi <sub>3</sub> -PAD-Schicht
$Tr$	%	Transmission
$U_0$	V	Amplitude der Wechselspannung
$U_{\sim}$	V	Wechselspannung
$\underline{U}$	V	Komplexe Wechselspannung
$V$	$cm^3$	Volumen
$\dot{V}_{Flasche}$	l/min	Gasvolumenstrom in die Aerosolflasche

Symbol	Einheit	Bedeutung
$\dot{V}_{\text{Ges}}$	l/min	Gesamter Gasvolumenstrom
$\dot{V}_{\text{SK}}$	l/min	Gasvolumenstrom in die Sublimationskammer
$\dot{V}_{\text{Venturi}}$	l/min	Gasvolumenstrom durch die Venturi-Düse
$\dot{V}_{\text{Verd}}$	l/min	Gasvolumenstrom zur Verdünnung
$w_{\text{IDE}}$	$\mu\text{m}$	Fingerbreite einer IDE
$\underline{Z}$	$\Omega$	Komplexe Impedanz
$Z_0$	$\Omega$	Betrag der Impedanz
$z_i$		Wertigkeit des Ions
$\alpha$	$\text{cm}^{-1}$	Absorptionskoeffizient
$\gamma$		Koeffizient für die Art des Übergangs
$\eta$	%	Wirkungsgrad
$\theta$	°	Beugungswinkel
$\vartheta$	°C	Temperatur in Grad Celsius
$\vartheta_{\text{MK}}$	°C	Temperatur der Messkammer
$\vartheta_{\text{SK}}$	°C	Temperatur der Sublimationskammer
$\lambda$	m	Wellenlänge
$\mu_e$	$\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$	Beweglichkeit der Elektronen
$\mu_{\text{el}}$	$\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$	Beweglichkeit der Elektronen und Löcher
$\mu_{\text{h}}$	$\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$	Beweglichkeit der Löcher
$\mu_i$	$\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$	Beweglichkeit der Ionen
$\mu_{\text{VMA}}$	$\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$	Beweglichkeit der MA-Leerstellen
$\mu_{\text{V}_i^*}$	$\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$	Beweglichkeit der Iodleerstellen
$\sigma$	S/cm	Elektrische Leitfähigkeit
$\sigma_0$	S/cm	Vorfaktor der elektrischen Leitfähigkeit
$\sigma_e$	S/cm	Elektrische Leitfähigkeit durch Elektronen
$\sigma_{\text{el}}$	S/cm	Elektrische Leitfähigkeit durch elektronische Defekte
$\sigma_{\text{h}}$	S/cm	Elektrische Leitfähigkeit durch Löcher
$\sigma_{\text{ion}}$	S/cm	Elektrische Leitfähigkeit durch ionische Defekte
$\sigma_{\text{Ges}}$	S/cm	Gesamte elektrische Leitfähigkeit
$\sigma_{\text{V}_i^*}$	S/cm	Elektrische Leitfähigkeit durch Iodleerstellen
$\sigma_{\text{VMA}}$	S/cm	Elektrische Leitfähigkeit durch MA-Leerstellen
$\varphi$	°	Phasenwinkel
$\phi$		Quanteneffizienz der PL (PLQE)

## Urheberrechtshinweise

Die für diese Arbeit verwendeten eigenen Daten wurden bereits teilweise in begutachteten, englischsprachigen Fachzeitschriften vorveröffentlicht. Im Folgenden werden die Abbildungen und Tabellen benannt, welche in ähnlicher Form bereits publiziert wurden. Das Recht zur Wiederverwendung wurde von den entsprechenden Verlagen gewährt. Auf einen gesonderten Verweis in der jeweiligen Abbildungsbeschreibung wurde daher verzichtet.

### **Kapitel 2:**

Tabelle 2-1 adaptiert und nachgedruckt aus [70], Open Access Lizenz CC BY 4.0.

### **Kapitel 5:**

Abbildungen 5-1, 5-2, 5-5, 5-6, 5-7, 5-8, 5-9, 5-10, B-1 und B-2 adaptiert und nachgedruckt aus [97] mit der Erlaubnis der American Chemical Society.

Abbildungen 5-11, 5-12, 5-13, 5-14, 5-15, 5-16, B-3, B-4 und B-5 adaptiert und nachgedruckt aus [205], Open Access Lizenz CC BY-NC 4.0.

### **Kapitel 6:**

Abbildungen 6-2, 6-3, 6-4, 6-5, 6-7, 6-10, 6-11 und B-7 adaptiert und nachgedruckt aus [224], Open Access Lizenz CC BY 4.0.

### **Kapitel 7:**

Abbildungen 7-2, 7-3, 7-4, 7-5 und 7-6 adaptiert und nachgedruckt aus [278], Open Access Lizenz CC BY 4.0.

### **Kapitel 8:**

Abbildungen 8-4 und 8-5 adaptiert und nachgedruckt aus [224], Open Access Lizenz CC BY 4.0.



## Literaturverzeichnis

- [1] European Commission. Directorate General for Climate Action: Going climate-neutral by 2050: a strategic long term vision for a prosperous, modern, competitive and climate neutral EU economy, Publications Office (2019), doi: 10.2834/02074
- [2] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi): Energieeffizienzstrategie 2050; (2019), <https://www.bmwk.de/Redaktion/DE/Publikationen/Energie/energieeffizienzstrategie-2050.pdf> (Zugriff am 18.03.2023)
- [3] Internationale Energieagentur (IEA): World Energy Balances: Overview; (2021), <https://www.iea.org/reports/world-energy-balances-overview> (Zugriff am 18.03.2023)
- [4] D. Wöhrle: Kohlenstoffkreislauf und Klimawandel, *Chem. Unserer Zeit*, **55**, 112–124 (2021), doi: 10.1002/ciuz.201900061
- [5] J. Brandes; M. Haun; D. Wrede; P. Jürgens; C. Kost; H.-M. Henning: Wege zu einem klimaneutralen Energiesystem: Die deutsche Energiewende im Kontext gesellschaftlicher Verhaltensweisen. Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE (Hg.); (2021), <https://www.ise.fraunhofer.de/content/dam/ise/de/documents/publications/studies/Fraunhofer-ISE-Studie-Wege-zu-einem-klimaneutralen-Energiesystem-Update-Klimaneutralitaet-2045.pdf> (Zugriff am 18.03.2023)
- [6] H. Wirth: Aktuelle Fakten zur Photovoltaik in Deutschland. Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE (Hg.); (2023), [www.pv-fakten.de](http://www.pv-fakten.de) (Zugriff am 18.03.2023)
- [7] S. Philipps; W. Warmuth: Photovoltaics Report. Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE (Hg.); (2023), <https://www.ise.fraunhofer.de/content/dam/ise/de/documents/publications/studies/Photovoltaics-Report.pdf> (Zugriff am 18.03.2023)
- [8] T. Saga: Advances in crystalline silicon solar cell technology for industrial mass production, *NPG Asia Mater.*, **2**, 96–102 (2010), doi: 10.1038/asiamat.2010.82
- [9] NREL: Research Cell Record Efficiency Chart, <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html> (Zugriff am 05.09.2023)
- [10] D. Cahen, L. Kronik, G. Hodes: Are Defects in Lead-Halide Perovskites Healed, Tolerated, or Both?, *ACS Energy Lett.*, **6**, 4108–4114 (2021), doi: 10.1021/acsenerylett.1c02027
- [11] T. Miyasaka: Lead Halide Perovskites in Thin Film Photovoltaics: Background and Perspectives, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **91**, 1058–1068 (2018), doi: 10.1246/bcsj.20180071
- [12] Y. Hu, T. Niu, Y. Liu, Y. Zhou, Y. Xia, C. Ran, Z. Wu, L. Song, P. Müller-Buschbaum, Y. Chen, W. Huang: Flexible Perovskite Solar Cells with High Power-Per-Weight: Progress, Application, and Perspectives, *ACS Energy Lett.*, **6**, 2917–2943 (2021), doi: 10.1021/acsenerylett.1c01193
- [13] M. Salvador, C.E. Motter, I. McCulloch: Hidden Perils of Lead in the Lab: Guidelines for Containing, Monitoring, and Decontaminating Lead in the Context of Perovskite Research, *Chem. Mater.*, **32**, 7141–7149 (2020), doi: 10.1021/acs.chemmater.0c02196

- [14] L. Meng, J. You, Y. Yang: Addressing the stability issue of perovskite solar cells for commercial applications, *Nat. Commun.*, **9**, 5265 (2018), doi: 10.1038/s41467-018-07255-1
- [15] W.A. Dunlap-Shohl, Y. Zhou, N.P. Padture, D.B. Mitzi: Synthetic Approaches for Halide Perovskite Thin Films, *Chem. Rev.*, **119**, 3193–3295 (2019), doi: 10.1021/acs.chemrev.8b00318
- [16] M.T. Hoang, F. Ünlü, W. Martens, J. Bell, S. Mathur, H. Wang: Towards the environmentally friendly solution processing of metal halide perovskite technology, *Green Chem.*, **23**, 5302–5336 (2021), doi: 10.1039/D1GC01756J
- [17] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka: Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 6050–6051 (2009), doi: 10.1021/ja809598r
- [18] Clarivate Analytics: Web of Science, <https://www.webofscience.com/wos/woscc/analyze-results/366e5a03-eaf8-4447-866f-7b68d756af71-4a61ace4> (Zugriff am 25.08.2022)
- [19] L.K. Ono, E.J. Juarez-Perez, Y. Qi: Progress on Perovskite Materials and Solar Cells with Mixed Cations and Halide Anions, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 30197–30246 (2017), doi: 10.1021/acsami.7b06001
- [20] Y. El Ajjouri, F. Locardi, M.C. Gélvez-Rueda, M. Prato, M. Sessolo, M. Ferretti, F.C. Grozema, F. Palazon, H.J. Bolink: Mechanochemical Synthesis of Sn(II) and Sn(IV) Iodide Perovskites and Study of Their Structural, Chemical, Thermal, Optical, and Electrical Properties, *Energy Technol.*, **8**, 1900788 (2020), doi: 10.1002/ente.201900788
- [21] R. Sa, D. Liu, Y. Chen, S. Ying: Mixed-Cation Mixed-Metal Halide Perovskites for Photovoltaic Applications: A Theoretical Study, *ACS Omega*, **5**, 4347–4351 (2020), doi: 10.1021/acsomega.9b04484
- [22] G.A. Al-Dainy, S.E. Bourdo, V. Saini, B.C. Berry, A.S. Biris: Hybrid Perovskite Photovoltaic Devices: Properties, Architecture, and Fabrication Methods, *Energy Technol.*, **5**, 373–401 (2017), doi: 10.1002/ente.201600486
- [23] W. Li, Z. Wang, F. Deschler, S. Gao, R.H. Friend, A.K. Cheetham: Chemically diverse and multifunctional hybrid organic–inorganic perovskites, *Nat. Rev. Mater.*, **2**, 16099 (2017), doi: 10.1038/natrevmats.2016.99
- [24] A. Walsh: Principles of Chemical Bonding and Band Gap Engineering in Hybrid Organic-Inorganic Halide Perovskites, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 5755–5760 (2015), doi: 10.1021/jp512420b
- [25] J.Y. Kim, J.-W. Lee, H.S. Jung, H. Shin, N.-G. Park: High-Efficiency Perovskite Solar Cells, *Chem. Rev.*, **120**, 7867–7918 (2020), doi: 10.1021/acs.chemrev.0c00107
- [26] T. Baikie, Y. Fang, J.M. Kadro, M. Schreyer, F. Wei, S.G. Mhaisalkar, M. Graetzel, T.J. White: Synthesis and crystal chemistry of the hybrid perovskite (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)PbI<sub>3</sub> for solid-state sensitised solar cell applications, *J. Mater. Chem. A*, **1**, 5628–5641 (2013), doi: 10.1039/c3ta10518k
- [27] P.S. Whitfield, N. Herron, W.E. Guise, K. Page, Y.Q. Cheng, I. Milas, M.K. Crawford: Structures, Phase Transitions and Tricritical Behavior of the Hybrid Perovskite Methyl Ammonium Lead Iodide, *Sci. Rep.*, **6**, 35685 (2016), doi: 10.1038/srep35685
- [28] Y. Kawamura, H. Mashiyama, K. Hasebe: Structural Study on Cubic–Tetragonal Transition of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **71**, 1694–1697 (2002), doi: 10.1143/JPSJ.71.1694

- [29] M.T. Weller, O.J. Weber, P.F. Henry, A.M. Di Pumpo, T.C. Hansen: Complete structure and cation orientation in the perovskite photovoltaic methylammonium lead iodide between 100 and 352 K, *Chem. Commun.*, **51**, 4180–4183 (2015), doi: 10.1039/c4cc09944c
- [30] C.A. López, C. Abia, J.E. Rodrigues, F. Serrano-Sánchez, N.M. Nemes, J.L. Martínez, M.T. Fernandez-Díaz, N. Biškup, C. Alvarez-Galván, F. Carrascoso, A. Castellanos-Gomez, J.A. Alonso: Enhanced stability in  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  hybrid perovskite from mechano-chemical synthesis: structural, microstructural and optoelectronic characterization, *Sci. Rep.*, **10**, 11228 (2020), doi: 10.1038/s41598-020-68085-0
- [31] T. Umebayashi, K. Asai, T. Kondo, A. Nakao: Electronic structures of lead iodide based low-dimensional crystals, *Phys. Rev. B*, **67**, 155405 (2003), doi: 10.1103/PhysRevB.67.155405
- [32] K.P. Goetz, A.D. Taylor, F. Paulus, Y. Vaynzof: Shining Light on the Photoluminescence Properties of Metal Halide Perovskites, *Adv. Funct. Mater.*, **30**, 1910004 (2020), doi: 10.1002/adfm.201910004
- [33] E. Mosconi, A. Amat, M.K. Nazeeruddin, M. Grätzel, F. de Angelis: First-Principles Modeling of Mixed Halide Organometal Perovskites for Photovoltaic Applications, *J. Phys. Chem. C*, **117**, 13902–13913 (2013), doi: 10.1021/jp4048659
- [34] F. Brivio, A.B. Walker, A. Walsh: Structural and electronic properties of hybrid perovskites for high-efficiency thin-film photovoltaics from first-principles, *APL Mater.*, **1**, 42111 (2013), doi: 10.1063/1.4824147
- [35] J. Even, L. Pedesseau, J.-M. Jancu, C. Katan: Importance of Spin–Orbit Coupling in Hybrid Organic/Inorganic Perovskites for Photovoltaic Applications, *J. Phys. Chem. Lett.*, **4**, 2999–3005 (2013), doi: 10.1021/jz401532q
- [36] P. Fedeli, F. Gazza, D. Calestani, P. Ferro, T. Besagni, A. Zappettini, G. Calestani, E. Marchi, P. Ceroni, R. Mosca: Influence of the Synthetic Procedures on the Structural and Optical Properties of Mixed-Halide (Br, I) Perovskite Films, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 21304–21313 (2015), doi: 10.1021/acs.jpcc.5b03923
- [37] J.H. Noh, S.H. Im, J.H. Heo, T.N. Mandal, S.I. Seok: Chemical management for colorful, efficient, and stable inorganic-organic hybrid nanostructured solar cells, *Nano Lett.*, **13**, 1764–1769 (2013), doi: 10.1021/nl400349b
- [38] Y. Liu, J. Sun, Z. Yang, D. Yang, X. Ren, H. Xu, Z. Yang, S.F. Liu: 20-mm-Large Single-Crystalline Formamidinium-Perovskite Wafer for Mass Production of Integrated Photodetectors, *Adv. Opt. Mater.*, **4**, 1829–1837 (2016), doi: 10.1002/adom.201600327
- [39] Y. Zhang, S.-G. Kim, D.-K. Lee, N.-G. Park:  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  and  $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3$  Powders Synthesized from Low-Grade  $\text{PbI}_2$ : Single Precursor for High-Efficiency Perovskite Solar Cells, *ChemSusChem*, **11**, 1813–1823 (2018), doi: 10.1002/cssc.201800610
- [40] A. Miyata, A. Mitioglu, P. Plochocka, O. Portugall, J.T.-W. Wang, S.D. Stranks, H.J. Snaith, R.J. Nicholas: Direct measurement of the exciton binding energy and effective masses for charge carriers in organic–inorganic tri-halide perovskites, *Nat. Phys.*, **11**, 582–587 (2015), doi: 10.1038/nphys3357
- [41] C. Wehrenfennig, M. Liu, H.J. Snaith, M.B. Johnston, L.M. Herz: Homogeneous Emission Line Broadening in the Organo Lead Halide Perovskite  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ , *J. Phys. Chem. Lett.*, **5**, 1300–1306 (2014), doi: 10.1021/jz500434p
- [42] M.B. Johnston, L.M. Herz: Hybrid Perovskites for Photovoltaics: Charge-Carrier Recombination, Diffusion, and Radiative Efficiencies, *Acc. Chem. Res.*, **49**, 146–154 (2016), doi: 10.1021/acs.accounts.5b00411

- [43] L.M. Herz: Charge-Carrier Mobilities in Metal Halide Perovskites: Fundamental Mechanisms and Limits, *ACS Energy Lett.*, **2**, 1539–1548 (2017), doi: 10.1021/acsenerylett.7b00276
- [44] G. Kakavelakis, M. Gedda, A. Panagiotopoulos, E. Kymakis, T.D. Anthopoulos, K. Petridis: Metal Halide Perovskites for High-Energy Radiation Detection, *Adv. Sci.*, **7**, 2002098 (2020), doi: 10.1002/adv.202002098
- [45] M. Ahmadi, T. Wu, B. Hu: A Review on Organic-Inorganic Halide Perovskite Photodetectors: Device Engineering and Fundamental Physics, *Adv. Mater.*, **29**, 1605242 (2017), doi: 10.1002/adma.201605242
- [46] J. Byun, H. Cho, C. Wolf, M. Jang, A. Sadhanala, R.H. Friend, H. Yang, T.-W. Lee: Efficient Visible Quasi-2D Perovskite Light-Emitting Diodes, *Adv. Mater.*, **28**, 7515–7520 (2016), doi: 10.1002/adma.201601369
- [47] G.E. Eperon, S.D. Stranks, C. Menelaou, M.B. Johnston, L.M. Herz, H.J. Snaith: Formamidinium lead trihalide: a broadly tunable perovskite for efficient planar heterojunction solar cells, *Energy Environ. Sci.*, **7**, 982–988 (2014), doi: 10.1039/c3ee43822h
- [48] W. Deng, X. Xu, X. Zhang, Y. Zhang, X. Jin, L. Wang, S.-T. Lee, J. Jie: Organometal Halide Perovskite Quantum Dot Light-Emitting Diodes, *Adv. Funct. Mater.*, **26**, 4797–4802 (2016), doi: 10.1002/adfm.201601054
- [49] I.L. Braly, D.W. deQuilettes, L.M. Pazos-Outón, S. Burke, M.E. Ziffer, D.S. Ginger, H.W. Hillhouse: Hybrid perovskite films approaching the radiative limit with over 90% photoluminescence quantum efficiency, *Nat. Photonics*, **12**, 355–361 (2018), doi: 10.1038/s41566-018-0154-z
- [50] M.-A. Stoeckel, M. Gobbi, S. Bonacchi, F. Liscio, L. Ferlauto, E. Orgiu, P. Samorì: Reversible, Fast, and Wide-Range Oxygen Sensor Based on Nanostructured Organometal Halide Perovskite, *Adv. Mater.*, **29**, 1702469 (2017), doi: 10.1002/adma.201702469
- [51] M.-Y. Cho, S. Kim, I.-S. Kim, E.-S. Kim, Z.-J. Wang, N.-Y. Kim, S.-W. Kim, J.-M. Oh: Perovskite-Induced Ultrasensitive and Highly Stable Humidity Sensor Systems Prepared by Aerosol Deposition at Room Temperature, *Adv. Funct. Mater.*, **30**, 1907449 (2020), doi: 10.1002/adfm.201907449
- [52] M.A. Haque, A. Syed, F.H. Akhtar, R. Shevate, S. Singh, K.-V. Peinemann, D. Baran, T. Wu: Giant Humidity Effect on Hybrid Halide Perovskite Microstripes: Reversibility and Sensing Mechanism, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**, 29821–29829 (2019), doi: 10.1021/acsmi.9b07751
- [53] T. Duong, A.T. John, H. Chen, H. Pham, K. Murugappan, T. Tran-Phu, A. Tricoli, K. Catchpole: Mixed-dimensional organic–inorganic metal halide perovskite (OIMHP) based gas sensors with superior stability for NO<sub>2</sub> detection, *Mater. Adv.*, **3**, 1263–1271 (2022), doi: 10.1039/D1MA00976A
- [54] Y. Park, J.-S. Lee: Metal Halide Perovskite-Based Memristors for Emerging Memory Applications, *J. Phys. Chem. Lett.*, **13**, 5638–5647 (2022), doi: 10.1021/acs.jpcclett.2c01303
- [55] N. Vicente, G. Garcia-Belmonte: Methylammonium Lead Bromide Perovskite Battery Anodes Reversibly Host High Li-Ion Concentrations, *J. Phys. Chem. Lett.*, **8**, 1371–1374 (2017), doi: 10.1021/acs.jpcclett.7b00189
- [56] C.C. Boyd, R. Cheacharoen, T. Leijtens, M.D. McGehee: Understanding Degradation Mechanisms and Improving Stability of Perovskite Photovoltaics, *Chem. Rev.*, **119**, 3418–3451 (2019), doi: 10.1021/acs.chemrev.8b00336

- [57] Y. Yuan, J. Huang: Ion Migration in Organometal Trihalide Perovskite and Its Impact on Photovoltaic Efficiency and Stability, *Acc. Chem. Res.*, **49**, 286–293 (2016), doi: 10.1021/acs.accounts.5b00420
- [58] S. Kim, S. Bae, S.-W. Lee, K. Cho, K.D. Lee, H. Kim, S. Park, G. Kwon, S.-W. Ahn, H.-M. Lee, Y. Kang, H.-S. Lee, D. Kim: Relationship between ion migration and interfacial degradation of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  perovskite solar cells under thermal conditions, *Sci. Rep.*, **7**, 1200 (2017), doi: 10.1038/s41598-017-00866-6
- [59] B. Yang, W. Pan, H. Wu, G. Niu, J.-H. Yuan, K.-H. Xue, L. Yin, X. Du, X.-S. Miao, X. Yang, Q. Xie, J. Tang: Heteroepitaxial passivation of  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  wafers with suppressed ionic migration for X-ray imaging, *Nat. Commun.*, **10**, 1989 (2019), doi: 10.1038/s41467-019-09968-3
- [60] N. Moody, S. Sesena, D.W. deQuilettes, B.D. Dou, R. Swartwout, J.T. Buchman, A. Johnson, U. Eze, R. Brenes, M. Johnston, C.L. Haynes, V. Bulović, M.G. Bawendi: Assessing the Regulatory Requirements of Lead-Based Perovskite Photovoltaics, *Joule*, **4**, 970–974 (2020), doi: 10.1016/j.joule.2020.03.018
- [61] K. Miyano, N. Tripathi, M. Yanagida, Y. Shirai: Lead Halide Perovskite Photovoltaic as a Model p-i-n Diode, *Acc. Chem. Res.*, **49**, 303–310 (2016), doi: 10.1021/acs.accounts.5b00436
- [62] A.K. Jena, A. Kulkarni, T. Miyasaka: Halide Perovskite Photovoltaics: Background, Status, and Future Prospects, *Chem. Rev.*, **119**, 3036–3103 (2019), doi: 10.1021/acs.chemrev.8b00539
- [63] L. Calió, S. Kazim, M. Grätzel, S. Ahmad: Hole-Transport Materials for Perovskite Solar Cells, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **55**, 14522–14545 (2016), doi: 10.1002/anie.201601757
- [64] T. Hellmann, C. Das, T. Abzieher, J.A. Schwenzler, M. Wussler, R. Dachauer, U.W. Paetzold, W. Jaegermann, T. Mayer: The Electronic Structure of MAPI-Based Perovskite Solar Cells: Detailed Band Diagram Determination by Photoemission Spectroscopy Comparing Classical and Inverted Device Stacks, *Adv. Energy Mater.*, **10**, 2002129 (2020), doi: 10.1002/aenm.202002129
- [65] D. Cahen, A. Kahn: Electron Energetics at Surfaces and Interfaces: Concepts and Experiments, *Adv. Mater.*, **15**, 271–277 (2003), doi: 10.1002/adma.200390065
- [66] J. Chen, N.-G. Park: Materials and Methods for Interface Engineering toward Stable and Efficient Perovskite Solar Cells, *ACS Energy Lett.*, **5**, 2742–2786 (2020), doi: 10.1021/acsenrgylett.0c01240
- [67] X. Wu, B. Li, Z. Zhu, C.-C. Chueh, A.K.-Y. Jen: Designs from single junctions, heterojunctions to multijunctions for high-performance perovskite solar cells, *Chem. Soc. Rev.*, **50**, 13090–13128 (2021), doi: 10.1039/d1cs00841b
- [68] K. Wang, C. Liu, P. Du, L. Chen, J. Zhu, A. Karim, X. Gong: Efficiencies of perovskite hybrid solar cells influenced by film thickness and morphology of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  layer, *Org. Electron.*, **21**, 19–26 (2015), doi: 10.1016/j.orgel.2015.02.023
- [69] A. Ali, M.J. Cha, J.H. Kang, Y.J. Park, J.H. Seo, B. Walker: Influence of Film Thickness on the Electronic Band Structure and Optical Properties of P–N  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  Perovskite Solar Cells, *Adv. Eng. Mater.*, **22**, 2000185 (2020), doi: 10.1002/adem.202000185
- [70] N. Leupold, F. Panzer: Recent Advances and Perspectives on Powder-Based Halide Perovskite Film Processing, *Adv. Funct. Mater.*, **31**, 2007350 (2021), doi: 10.1002/adfm.202007350

- [71] K.L. Gardner, J.G. Tait, T. Merckx, W. Qiu, U.W. Paetzold, L. Kootstra, M. Jaysankar, R. Gehlhaar, D. Cheyns, P. Heremans, J. Poortmans: Nonhazardous Solvent Systems for Processing Perovskite Photovoltaics, *Adv. Energy Mater.*, **6**, 1600386 (2016), doi: 10.1002/aenm.201600386
- [72] M. Xiao, F. Huang, W. Huang, Y. Dkhissi, Y. Zhu, J. Etheridge, A. Gray-Weale, U. Bach, Y.-B. Cheng, L. Spiccia: A fast deposition-crystallization procedure for highly efficient lead iodide perovskite thin-film solar cells, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 9898–9903 (2014), doi: 10.1002/anie.201405334
- [73] N.K. Noel, S.N. Habisreutinger, B. Wenger, M.T. Klug, M.T. Hörantner, M.B. Johnston, R.J. Nicholas, D.T. Moore, H.J. Snaith: A low viscosity, low boiling point, clean solvent system for the rapid crystallisation of highly specular perovskite films, *Energy Environ. Sci.*, **10**, 145–152 (2017), doi: 10.1039/C6EE02373H
- [74] X. Li, D. Bi, C. Yi, J.-D. Décoppet, J. Luo, S.M. Zakeeruddin, A. Hagfeldt, M. Grätzel: A vacuum flash-assisted solution process for high-efficiency large-area perovskite solar cells, *Science*, **353**, 58–62 (2016), doi: 10.1126/science.aaf8060
- [75] W. Nie, H. Tsai, R. Asadpour, J.-C. Blancon, A.J. Neukirch, G. Gupta, J.J. Crochet, M. Chhowalla, S. Tretiak, M.A. Alam, H.-L. Wang, A.D. Mohite: Solar cells. High-efficiency solution-processed perovskite solar cells with millimeter-scale grains, *Science*, **347**, 522–525 (2015), doi: 10.1126/science.aaa0472
- [76] A.D. Taylor, Q. Sun, K.P. Goetz, Q. An, T. Schramm, Y. Hofstetter, M. Litterst, F. Paulus, Y. Vaynzof: A general approach to high-efficiency perovskite solar cells by any antisolvent, *Nat. Commun.*, **12**, 1878 (2021), doi: 10.1038/s41467-021-22049-8
- [77] N.J. Jeon, H. Na, E.H. Jung, T.-Y. Yang, Y.G. Lee, G. Kim, H.-W. Shin, S. Il Seok, J. Lee, J. Seo: A fluorene-terminated hole-transporting material for highly efficient and stable perovskite solar cells, *Nat. Energy*, **3**, 682–689 (2018), doi: 10.1038/s41560-018-0200-6
- [78] R.A. Kerner, L. Zhao, Z. Xiao, B.P. Rand: Ultrasmooth metal halide perovskite thin films via sol-gel processing, *J. Mater. Chem. A*, **4**, 8308–8315 (2016), doi: 10.1039/C6TA03092K
- [79] D. Prochowicz, P. Yadav, M. Saliba, M. Sasaki, S.M. Zakeeruddin, J. Lewiński, M. Grätzel: Reduction in the Interfacial Trap Density of Mechanochemically Synthesized MAPbI<sub>3</sub>, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 28418–28425 (2017), doi: 10.1021/acsami.7b06788
- [80] Y. Zhang, Y. Wang, X. Yang, L. Zhao, R. Su, J. Wu, D. Luo, S. Li, P. Chen, M. Yu, Q. Gong, R. Zhu: Mechanochemistry Advances High-Performance Perovskite Solar Cells, *Adv. Mater.*, **34**, e2107420 (2022), doi: 10.1002/adma.202107420
- [81] W. Fan, K. Deng, Y. Shen, Y. Bai, L. Li: Moisture-Accelerated Precursor Crystallisation in Ambient Air for High-Performance Perovskite Solar Cells toward Mass Production, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **61**, e202211259 (2022), doi: 10.1002/anie.202211259
- [82] W. Feng, J.-F. Liao, X. Chang, J.-X. Zhong, M. Yang, T. Tian, Y. Tan, L. Zhao, C. Zhang, B.-X. Lei, L. Wang, J. Huang, W.-Q. Wu: Perovskite crystals redissolution strategy for affordable, reproducible, efficient and stable perovskite photovoltaics, *Mater. Today*, **50**, 199–223 (2021), doi: 10.1016/j.mattod.2021.05.020
- [83] B. Dou, L.M. Wheeler, J.A. Christians, D.T. Moore, S.P. Harvey, J.J. Berry, F.S. Barnes, S.E. Shaheen, M.F. van Hest: Degradation of Highly Alloyed Metal Halide Perovskite Precursor Inks: Mechanism and Storage Solutions, *ACS Energy Lett.*, **3**, 979–985 (2018), doi: 10.1021/acsenerylett.8b00305

- [84] J.-H. Im, I.-H. Jang, N. Pellet, M. Grätzel, N.-G. Park: Growth of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  cuboids with controlled size for high-efficiency perovskite solar cells, *Nat. Nanotechnol.*, **9**, 927–932 (2014), doi: 10.1038/nnano.2014.181
- [85] H.A. Harms, N. Tétreault, N. Pellet, M. Bensimon, M. Grätzel: Mesoscopic photosystems for solar light harvesting and conversion: facile and reversible transformation of metal-halide perovskites, *Faraday Discuss.*, **176**, 251–269 (2014), doi: 10.1039/c4fd00160e
- [86] J. Yin, H. Qu, J. Cao, H. Tai, J. Li, N. Zheng: Vapor-assisted crystallization control toward high performance perovskite photovoltaics with over 18% efficiency in the ambient atmosphere, *J. Mater. Chem. A*, **4**, 13203–13210 (2016), doi: 10.1039/C6TA04465D
- [87] W.S. Yang, B.-W. Park, E.H. Jung, N.J. Jeon, Y.C. Kim, D.U. Lee, S.S. Shin, J. Seo, E.K. Kim, J.H. Noh, S.I. Seok: Iodide management in formamidinium-lead-halide-based perovskite layers for efficient solar cells, *Science*, **356**, 1376–1379 (2017), doi: 10.1126/science.aan2301
- [88] C. Mombona, L. Gil-Escrig, E. Bandiello, E.M. Hutter, M. Sessolo, K. Lederer, J. Blochwitz-Nimoth, H.J. Bolink: Efficient vacuum deposited p-i-n and n-i-p perovskite solar cells employing doped charge transport layers, *Energy Environ. Sci.*, **9**, 3456–3463 (2016), doi: 10.1039/C6EE02100J
- [89] M.J. Bækbo, O. Hansen, I. Chorkendorff, P.C.K. Vesborg: Deposition of methylammonium iodide via evaporation - combined kinetic and mass spectrometric study, *RSC Adv.*, **8**, 29899–29908 (2018), doi: 10.1039/c8ra04851g
- [90] P. Fan, Di Gu, G.-X. Liang, J.-T. Luo, J.-L. Chen, Z.-H. Zheng, D.-P. Zhang: High-performance perovskite  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  thin films for solar cells prepared by single-source physical vapour deposition, *Sci. Rep.*, **6**, 29910 (2016), doi: 10.1038/srep29910
- [91] D. Prochowicz, M. Sasaki, P. Yadav, M. Grätzel, J. Lewiński: Mechanoperovskites for Photovoltaic Applications: Preparation, Characterization, and Device Fabrication, *Acc. Chem. Res.*, **52**, 3233–3243 (2019), doi: 10.1021/acs.accounts.9b00454
- [92] F. Palazon, Y. El Ajjouri, H.J. Bolink: Making by Grinding: Mechanochemistry Boosts the Development of Halide Perovskites and Other Multinary Metal Halides, *Adv. Energy Mater.*, **48**, 1902499 (2019), doi: 10.1002/aenm.201902499
- [93] P. Pal, S. Saha, A. Banik, A. Sarkar, K. Biswas: All-Solid-State Mechanochemical Synthesis and Post-Synthetic Transformation of Inorganic Perovskite-type Halides, *Chem. Eur. J.*, **24**, 1811–1815 (2018), doi: 10.1002/chem.201705682
- [94] D. Prochowicz, P. Yadav, M. Saliba, M. Sasaki, S.M. Zakeeruddin, J. Lewiński, M. Grätzel: Mechanochemical synthesis of pure phase mixed-cation  $\text{MA}_x\text{FA}_{1-x}\text{PbI}_3$  hybrid perovskites: Photovoltaic performance and electrochemical properties, *Sustainable Energy Fuels*, **1**, 689–693 (2017), doi: 10.1039/C7SE00094D
- [95] A.D. Jodłowski, A. Yépez, R. Luque, L. Camacho, G. de Miguel: Benign-by-Design Solventless Mechanochemical Synthesis of Three-, Two-, and One-Dimensional Hybrid Perovskites, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **55**, 14972–14977 (2016), doi: 10.1002/anie.201607397
- [96] Z. Hong, D. Tan, R.A. John, Y.K.E. Tay, Y.K.T. Ho, X. Zhao, T.C. Sum, N. Mathews, F. García, H.S. Soo: Completely Solvent-free Protocols to Access Phase-Pure, Metastable Metal Halide Perovskites and Functional Photodetectors from the Precursor Salts, *iScience*, **16**, 312–325 (2019), doi: 10.1016/j.isci.2019.05.042
- [97] N. Leupold, K. Schötz, S. Cacovich, I. Bauer, M. Schultz, M. Daubinger, L. Kaiser, A. Rebai, J. Rousset, A. Köhler, P. Schulz, R. Moos, F. Panzer: High Versatility and Stability of

- Mechanochemically Synthesized Halide Perovskite Powders for Optoelectronic Devices, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**, 30259–30268 (2019), doi: 10.1021/acsami.9b09160
- [98] A. Jana, M. Mittal, A. Singla, S. Sapra: Solvent-free, mechanochemical syntheses of bulk trihalide perovskites and their nanoparticles, *Chem. Commun.*, **53**, 3046–3049 (2017), doi: 10.1039/c7cc00666g
- [99] B.A. Rosales, L. Wei, J. Vela: Synthesis and mixing of complex halide perovskites by solvent-free solid-state methods, *J. Solid State Chem.*, **271**, 206–215 (2019), doi: 10.1016/j.jssc.2018.12.054
- [100] H. Xie, S. Hao, J. Bao, T.J. Slade, G.J. Snyder, C. Wolverton, M.G. Kanatzidis: All-Inorganic Halide Perovskites as Potential Thermoelectric Materials: Dynamic Cation off-Centering Induces Ultralow Thermal Conductivity, *J. Am. Chem. Soc.*, **142**, 9553–9563 (2020), doi: 10.1021/jacs.0c03427
- [101] Y. Liu, Z. Yang, D. Cui, X. Ren, J. Sun, X. Liu, J. Zhang, Q. Wei, H. Fan, F. Yu, X. Zhang, C. Zhao, S.F. Liu: Two-Inch-Sized Perovskite  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  (X = Cl, Br, I) Crystals: Growth and Characterization, *Adv. Mater.*, **27**, 5176–5183 (2015), doi: 10.1002/adma.201502597
- [102] W. Pan, B. Yang, G. Niu, K.-H. Xue, X. Du, L. Yin, M. Zhang, H. Wu, X.-S. Miao, J. Tang: Hot-Pressed  $\text{CsPbBr}_3$  Quasi-Monocrystalline Film for Sensitive Direct X-ray Detection, *Adv. Mater.*, **31**, e1904405 (2019), doi: 10.1002/adma.201904405
- [103] B.A. Rosales, L. Men, S.D. Cady, M.P. Hanrahan, A.J. Rossini, J. Vela: Persistent Dopants and Phase Segregation in Organolead Mixed-Halide Perovskites, *Chem. Mater.*, **28**, 6848–6859 (2016), doi: 10.1021/acs.chemmater.6b01874
- [104] S. Shrestha, R. Fischer, G.J. Matt, P. Feldner, T. Michel, A. Osvet, I. Levchuk, B. Merle, S. Golkar, H. Chen, S.F. Tedde, O. Schmidt, R. Hock, M. Rührig, M. Göken, W. Heiss, G. Anton, C.J. Brabec: High-performance direct conversion X-ray detectors based on sintered hybrid lead triiodide perovskite wafers, *Nat. Photonics*, **11**, 436–440 (2017), doi: 10.1038/nphoton.2017.94
- [105] F. Zhu, L. Men, Y. Guo, Q. Zhu, U. Bhattacharjee, P.M. Goodwin, J.W. Petrich, E.A. Smith, J. Vela: Shape evolution and single particle luminescence of organometal halide perovskite nanocrystals, *ACS Nano*, **9**, 2948–2959 (2015), doi: 10.1021/nn507020s
- [106] R. Singh, S. Sandhu, H. Yadav, J.-J. Lee: Stable Triple-Cation ( $\text{Cs}^+\text{-MA}^+\text{-FA}^+$ ) Perovskite Powder Formation under Ambient Conditions for Hysteresis-Free High-Efficiency Solar Cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**, 29941–29949 (2019), doi: 10.1021/acsami.9b09121
- [107] M.C. Alvarez-Galván, J.A. Alonso, C.A. López, E. López-Linares, C. Contreras, M.J. Lázaro, F. Fauth, M.V. Martínez-Huerta: Crystal Growth, Structural Phase Transitions, and Optical Gap Evolution of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_3$  Perovskites, *Cryst. Growth Des.*, **19**, 918–924 (2019), doi: 10.1021/acs.cgd.8b01463
- [108] Y. Zhang, S. Seo, S.Y. Lim, Y. Kim, S.-G. Kim, D.-K. Lee, S.-H. Lee, H. Shin, H. Cheong, N.-G. Park: Achieving Reproducible and High-Efficiency (>21%) Perovskite Solar Cells with a Presynthesized  $\text{FAPbI}_3$  Powder, *ACS Energy Lett.*, **5**, 360–366 (2020), doi: 10.1021/acsenerylett.9b02348
- [109] D. Hanft, J. Exner, M. Schubert, T. Stöcker, P. Fuierer, R. Moos: An Overview of the Aerosol Deposition Method: Process Fundamentals and New Trends in Materials Applications, *J. Ceram. Sci. Technol.*, **6**, 147–182 (2015), doi: 10.4416/JCST2015-00018
- [110] J.-J. Choi, B.-D. Hahn, J. Ryu, W.-H. Yoon, B.-K. Lee, D.-S. Park: Preparation and characterization of piezoelectric ceramic–polymer composite thick films by aerosol

- deposition for sensor application, *Sens. Actuators, A*, **153**, 89–95 (2009), doi: 10.1016/j.sna.2009.04.025
- [111] H.-J. Kim, O.-Y. Kwon, C.-I. Jang, T.K. Kim, J.R. Oh, Y.J. Yoon, J.-H. Kim, S.-M. Nam, J.-H. Koh: Room-temperature growth of Ni-Zn-Cu ferrite/PTFE composite thick films on PET via aerosol deposition, *Electron. Mater. Lett.*, **9**, 805–807 (2013), doi: 10.1007/s13391-013-6016-4
- [112] J. Kwon, H. Park, I. Lee, C. Lee: Effect of gas flow rate on deposition behavior of Fe-based amorphous alloys in vacuum kinetic spray process, *Surf. Coat. Technol.*, **259**, 585–593 (2014), doi: 10.1016/j.surfcoat.2014.10.026
- [113] F. Panzer, D. Hanft, T. Gujar, F.-J. Kahle, M. Thelakkat, A. Köhler, R. Moos: Compact Layers of Hybrid Halide Perovskites Fabricated via the Aerosol Deposition Process—Uncoupling Material Synthesis and Layer Formation, *Materials*, **9**, 277 (2016), doi: 10.3390/ma9040277
- [114] M. Schubert, N. Leupold, J. Exner, J. Kita, R. Moos: High-Temperature Electrical Insulation Behavior of Alumina Films Prepared at Room Temperature by Aerosol Deposition and Influence of Annealing Process and Powder Impurities, *J. Therm. Spray Technol.*, **27**, 870–879 (2018), doi: 10.1007/s11666-018-0719-x
- [115] J. Akedo, M. Lebedev: Microstructure and Electrical Properties of Lead Zirconate Titanate ( $\text{Pb}(\text{Zr}_{52}/\text{Ti}_{48})\text{O}_3$ ) Thick Films Deposited by Aerosol Deposition Method, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, 5397–5401 (1999), doi: 10.1143/JJAP.38.5397
- [116] T. Stöcker, J. Exner, M. Schubert, M. Streibl, R. Moos: Influence of Oxygen Partial Pressure during Processing on the Thermoelectric Properties of Aerosol-Deposited  $\text{CuFeO}_2$ , *Materials*, **9**, 227 (2016), doi: 10.3390/ma9040227
- [117] M. Bektas, D. Hanft, D. Schönauer-Kamin, T. Stöcker, G. Hagen, R. Moos: Aerosol-deposited  $\text{BaFe}_{0.7}\text{Ta}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$  for nitrogen monoxide and temperature-independent oxygen sensing, *J. Sens. Sens. Syst.*, **3**, 223–229 (2014), doi: 10.5194/jsss-3-223-2014
- [118] Y. Imanaka, J. Akedo: Embedded Capacitor Technology Using Aerosol Deposition, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, **7**, E23–E32 (2010), doi: 10.1111/j.1744-7402.2009.02359.x
- [119] J.-J. Park, J.-G. Lee, S.C. James, S.S. Al-Deyab, S. Ahn, S.S. Yoon: Thin-film metallization of  $\text{CuInGaSe}_2$  nanoparticles by supersonic kinetic spraying, *Comput. Mater. Sci.*, **101**, 66–76 (2015), doi: 10.1016/j.commatsci.2015.01.009
- [120] J.-J. Park, J.-G. Lee, D.-Y. Kim, J.-H. Lee, J.H. Yun, J. Gwak, Y.-J. Eo, A. Cho, M.T. Swihart, S.S. Al-Deyab, S. Ahn, D. Kim, S.S. Yoon: Rapid supersonic spraying of  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$  nanoparticles to fabricate a solar cell with 5.49% conversion efficiency, *Acta Mater.*, **123**, 44–54 (2017), doi: 10.1016/j.actamat.2016.10.027
- [121] T. Nazarenius, Y. Sun, J. Exner, J. Kita, R. Moos: Powder Aerosol Deposition as a Method to Produce Garnet-Type Solid Ceramic Electrolytes: A Study on Electrochemical Film Properties and Industrial Applications, *Energy Technol.*, **9**, 2100211 (2021), doi: 10.1002/ente.202100211
- [122] S.H. Cho, Y.J. Yoon: Multi-layer  $\text{TiO}_2$  films prepared by aerosol deposition method for dye-sensitized solar cells, *Thin Solid Films*, **547**, 91–94 (2013), doi: 10.1016/j.tsf.2013.04.107
- [123] H. Kim, S. Yang, S.-H. Ahn, C.S. Lee: Effect of particle size on various substrates for deposition of NiO film via nanoparticle deposition system, *Thin Solid Films*, **600**, 109–118 (2016), doi: 10.1016/j.tsf.2016.01.031

- [124] J. Akedo: Room Temperature Impact Consolidation (RTIC) of Fine Ceramic Powder by Aerosol Deposition Method and Applications to Microdevices, *J. Therm. Spray Technol.*, **17**, 181–198 (2008), doi: 10.1007/s11666-008-9163-7
- [125] J. Exner, T. Nazarenius, D. Hanft, J. Kita, R. Moos: What Happens during Thermal Post-Treatment of Powder Aerosol Deposited Functional Ceramic Films? Explanations Based on an Experiment-Enhanced Literature Survey, *Adv. Mater.*, **32**, 1908104 (2020), doi: 10.1002/adma.201908104
- [126] J. Exner: Aerosolbasierte Kaltabscheidung von Funktionskeramiken für neuartige Anwendungen im Bereich der Sensorik und Energiewandlung, Shaker Verlag, Aachen (2019), 1. Auflage
- [127] J. Akedo: Aerosol Deposition of Ceramic Thick Films at Room Temperature: Densification Mechanism of Ceramic Layers, *J. Am. Ceram. Soc.*, **89**, 1834–1839 (2006), doi: 10.1111/j.1551-2916.2006.01030.x
- [128] H. Park, J. Kim, C. Lee: Dynamic fragmentation process and fragment microstructure evolution of alumina particles in a vacuum kinetic spraying system, *Scr. Mater.*, **108**, 72–75 (2015), doi: 10.1016/j.scriptamat.2015.06.020
- [129] J. Exner, M. Schubert, D. Hanft, J. Kita, R. Moos: How to treat powders for the room temperature aerosol deposition method to avoid porous, low strength ceramic films, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **39**, 592-600 (2019), doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2018.08.008
- [130] K. Naoe, M. Nishiki, K. Sato: Microstructure and Electron Energy-Loss Spectroscopy Analysis of Interface Between Cu Substrate and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Film Formed by Aerosol Deposition Method, *J. Therm. Spray Technol.*, **23**, 1333–1338 (2014), doi: 10.1007/s11666-014-0172-4
- [131] D.-W. Lee, H.-J. Kim, Y.-H. Kim, Y.-H. Yun, S.-M. Nam: Growth Process of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ceramic Films on Metal Substrates Fabricated at Room Temperature by Aerosol Deposition, *J. Am. Ceram. Soc.*, **94**, 3131–3138 (2011), doi: 10.1111/j.1551-2916.2011.04493.x
- [132] A. These, N.H. Khansur, O. Almora, L. Luer, G.J. Matt, U. Eckstein, A. Barabash, A. Osvet, K.G. Webber, C.J. Brabec: Characterization of Aerosol Deposited Cesium Lead Tribromide Perovskite Films on Interdigitated ITO Electrodes, *Adv. Electron. Mater.*, **7**, 2001165 (2021), doi: 10.1002/aelm.202001165
- [133] S. Kim, M.-Y. Cho, I.-S. Kim, W.-J. Kim, S.-H. Park, S. Baek, J.-M. Oh, S.-W. Kim: Solvent-Free Aerosol Deposition for Highly Luminescent and Thermally Stable Perovskite-Ceramic Nanocomposite Film, *Adv. Mater. Interfaces*, **6**, 1900359 (2019), doi: 10.1002/admi.201900359
- [134] M.-Y. Cho, I.-S. Kim, S.-H. Kim, C. Park, N.-Y. Kim, S.-W. Kim, S. Kim, J.-M. Oh: Unique Noncontact Monitoring of Human Respiration and Sweat Evaporation Using a CsPb<sub>2</sub>Br<sub>5</sub>-Based Sensor, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **13**, 5602–5613 (2021), doi: 10.1021/acami.0c21097
- [135] I.P. Gerothanassis, A. Troganis, V. Exarchou, K. Barbarossou: Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Spectroscopy: Basic Principles and Phenomena, and their Applications to Chemistry, Biology and Medicine, *Chem. Educ. Res. Pract.*, **3**, 229–252 (2002), doi: 10.1039/B2RP90018A
- [136] B. Reif, S.E. Ashbrook, L. Emsley, M. Hong: Solid-state NMR spectroscopy, *Nat. Rev. Methods Primers*, **1**, 2 (2021), doi: 10.1038/s43586-020-00002-1
- [137] U. Ritgen: Analytische Chemie II, Springer, Berlin, Heidelberg (2020), doi: 10.1007/978-3-662-60508-0

- [138] L. Piveteau, V. Morad, M.V. Kovalenko: Solid-State NMR and NQR Spectroscopy of Lead-Halide Perovskite Materials, *J. Am. Chem. Soc.*, **142**, 19413–19437 (2020), doi: 10.1021/jacs.0c07338
- [139] J.A.S. Smith: Nuclear quadrupole resonance spectroscopy. General principles, *J. Chem. Educ.*, **48**, 39 (1971), doi: 10.1021/ed048p39
- [140] M. Sardela (Hg.): Practical Materials Characterization, Springer, New York, NY (2014), doi: 10.1007/978-1-4614-9281-8
- [141] T.G. Mayerhöfer, S. Pahlow, J. Popp: The Bouguer-Beer-Lambert Law: Shining Light on the Obscure, *ChemPhysChem*, **21**, 2029–2046 (2020), doi: 10.1002/cphc.202000464
- [142] H.-S. Kim, C.-R. Lee, J.-H. Im, K.-B. Lee, T. Moehl, A. Marchioro, S.-J. Moon, R. Humphry-Baker, J.-H. Yum, J.E. Moser, M. Grätzel, N.-G. Park: Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%, *Sci. Rep.*, **2**, 591 (2012), doi: 10.1038/srep00591
- [143] E.T. McClure, M.R. Ball, W. Windl, P.M. Woodward: Cs<sub>2</sub>AgBiX<sub>6</sub> (X = Br, Cl): New Visible Light Absorbing, Lead-Free Halide Perovskite Semiconductors, *Chem. Mater.*, **28**, 1348–1354 (2016), doi: 10.1021/acs.chemmater.5b04231
- [144] G. Volonakis, A.A. Haghighirad, R.L. Milot, W.H. Sio, M.R. Filip, B. Wenger, M.B. Johnston, L.M. Herz, H.J. Snaith, F. Giustino: Cs<sub>2</sub>InAgCl<sub>6</sub>: A New Lead-Free Halide Double Perovskite with Direct Band Gap, *J. Phys. Chem. Lett.*, **8**, 772–778 (2017), doi: 10.1021/acs.jpcclett.6b02682
- [145] L.M. Herz: Charge-Carrier Dynamics in Organic-Inorganic Metal Halide Perovskites, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **67**, 65–89 (2016), doi: 10.1146/annurev-physchem-040215-112222
- [146] D.W. deQuilettes, K. Frohna, D. Emin, T. Kirchartz, V. Bulovic, D.S. Ginger, S.D. Stranks: Charge-Carrier Recombination in Halide Perovskites, *Chem. Rev.*, **119**, 11007–11019 (2019), doi: 10.1021/acs.chemrev.9b00169
- [147] S.D. Stranks, V.M. Burlakov, T. Leijtens, J.M. Ball, A. Goriely, H.J. Snaith: Recombination Kinetics in Organic-Inorganic Perovskites: Excitons, Free Charge, and Subgap States, *Phys. Rev. Applied*, **2**, 34007 (2014), doi: 10.1103/PhysRevApplied.2.034007
- [148] S.-G. Kim, J.-H. Kim, P. Ramming, Y. Zhong, K. Schötz, S.J. Kwon, S. Huettnner, F. Panzer, N.-G. Park: How antisolvent miscibility affects perovskite film wrinkling and photovoltaic properties, *Nat. Commun.*, **12**, 1554 (2021), doi: 10.1038/s41467-021-21803-2
- [149] E. von Hauff: Impedance Spectroscopy for Emerging Photovoltaics, *J. Phys. Chem. C*, **123**, 11329–11346 (2019), doi: 10.1021/acs.jpcc.9b00892
- [150] T.-Y. Yang, G. Gregori, N. Pellet, M. Grätzel, J. Maier: The Significance of Ion Conduction in a Hybrid Organic-Inorganic Lead-Iodide-Based Perovskite Photosensitizer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**, 7905–7910 (2015), doi: 10.1002/anie.201500014
- [151] A. Kalam, R. Runjhun, A. Mahapatra, M.M. Tavakoli, S. Trivedi, H. Tavakoli Dastjerdi, P. Kumar, J. Lewiński, M. Pandey, D. Prochowicz, P. Yadav: Interpretation of Resistance, Capacitance, Defect Density, and Activation Energy Levels in Single-Crystalline MAPbI<sub>3</sub>, *J. Phys. Chem. C*, **124**, 3496–3502 (2020), doi: 10.1021/acs.jpcc.9b11343
- [152] A. Mahapatra, R. Runjhun, J. Nawrocki, J. Lewiński, A. Kalam, P. Kumar, S. Trivedi, M.M. Tavakoli, D. Prochowicz, P. Yadav: Elucidation of the role of guanidinium incorporation in single-crystalline MAPbI<sub>3</sub> perovskite on ion migration and activation energy, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **22**, 11467–11473 (2020), doi: 10.1039/d0cp01119c

- [153] A. Kovalenko, J. Pospisil, J. Krajcovic, M. Weiter, A. Guerrero, G. Garcia-Belmonte: Interface inductive currents and carrier injection in hybrid perovskite single crystals, *Appl. Phys. Lett.*, **111**, 163504 (2017), doi: 10.1063/1.4990788
- [154] J. Pospisil, L. Marackova, O. Zmeskal, A. Kovalenko: Universal approach for diffusion quantification applied to lead halide perovskite single crystals, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.*, **129**, 129 (2023), doi: 10.1007/s00339-023-06398-3
- [155] A. Kozmai, V. Sarapulova, M. Sharafan, K. Melkonian, T. Rusinova, Y. Kozmai, N. Pismenskaya, L. Dammak, V. Nikonenko: Electrochemical Impedance Spectroscopy of Anion-Exchange Membrane AMX-Sb Fouled by Red Wine Components, *Membranes*, **11**, 2 (2020), doi: 10.3390/membranes11010002
- [156] L.R. Snyder: Classification off the Solvent Properties of Common Liquids, *J. Chromatogr. Sci.*, **16**, 223–234 (1978), doi: 10.1093/chromsci/16.6.223
- [157] N. Kotake, M. Kuboki, S. Kiya, Y. Kanda: Influence of dry and wet grinding conditions on fineness and shape of particle size distribution of product in a ball mill, *Adv. Powder Technol.*, **22**, 86–92 (2011), doi: 10.1016/j.apt.2010.03.015
- [158] S.C. Chelgani, M. Parian, P.S. Parapari, Y. Ghorbani, J. Rosenkranz: A comparative study on the effects of dry and wet grinding on mineral flotation separation—a review, *J. Mater. Res. Technol.*, **8**, 5004–5011 (2019), doi: 10.1016/j.jmrt.2019.07.053
- [159] X. Guo, C. McCleese, C. Kolodziej, A.C.S. Samia, Y. Zhao, C. Burda: Identification and characterization of the intermediate phase in hybrid organic-inorganic MAPbI<sub>3</sub> perovskite, *Dalton Trans.*, **45**, 3806–3813 (2016), doi: 10.1039/c5dt04420k
- [160] H. Shen, R. Nan, Z. Jian, X. Li: Defect step controlled growth of perovskite MAPbBr<sub>3</sub> single crystal, *J. Mater. Sci.*, **54**, 11596–11603 (2019), doi: 10.1007/s10853-019-03710-6
- [161] C.A. López, M.C. Alvarez-Galván, M.V. Martínez-Huerta, F. Fauth, J.A. Alonso: Crystal structure features of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Br<sub>x</sub> hybrid perovskites prepared by ball milling: a route to more stable materials, *CrystEngComm*, **22**, 767–775 (2020), doi: 10.1039/C9CE01461F
- [162] T.P. Gujar, T. Unger, A. Schönleber, M. Fried, F. Panzer, S. van Smaalen, A. Köhler, M. Thelakkat: The role of PbI<sub>2</sub> in CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite stability, solar cell parameters and device degradation, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **20**, 605–614 (2018), doi: 10.1039/c7cp04749e
- [163] N. Sabahi, H. Shahroosvand: Mechanistic insights into the key role of methylammonium iodide in the stability of perovskite materials, *RSC Adv.*, **13**, 20408–20416 (2023), doi: 10.1039/d3ra01304a
- [164] J. Ding, Y. Zhao, S. Du, Y. Sun, H. Cui, X. Zhan, X. Cheng, L. Jing: Controlled growth of MAPbBr<sub>3</sub> single crystal: understanding the growth morphologies of vicinal hillocks on (100) facet to form perfect cubes, *J. Mater. Sci.*, **52**, 7907–7916 (2017), doi: 10.1007/s10853-017-0995-8
- [165] N. Kawano, M. Koshimizu, G. Okada, Y. Fujimoto, N. Kawaguchi, T. Yanagida, K. Asai: Scintillating Organic-Inorganic Layered Perovskite-type Compounds and the Gamma-ray Detection Capabilities, *Sci. Rep.*, **7**, 14754 (2017), doi: 10.1038/s41598-017-15268-x
- [166] B. Slimi, M. Mollar, I.B. Assaker, I. Kriaa, R. Chtourou, B. Mari: Perovskite FA<sub>1-x</sub>MA<sub>x</sub>PbI<sub>3</sub> for Solar Cells: Films Formation and Properties, *Energy Procedia*, **102**, 87–95 (2016), doi: 10.1016/j.egypro.2016.11.322
- [167] C.M. Sutter-Fella, Y. Li, M. Amani, J.W. Ager, F.M. Toma, E. Yablonovitch, I.D. Sharp, A. Javey: High Photoluminescence Quantum Yield in Band Gap Tunable Bromide Containing

- Mixed Halide Perovskites, *Nano Lett.*, **16**, 800–806 (2016), doi: 10.1021/acs.nanolett.5b04884
- [168] S. Yakunin, D.N. Dirin, Y. Shynkarenko, V. Morad, I. Cherniukh, O. Nazarenko, D. Kreil, T. Nauser, M.V. Kovalenko: Detection of gamma photons using solution-grown single crystals of hybrid lead halide perovskites, *Nat. Photonics*, **10**, 585–589 (2016), doi: 10.1038/NPHOTON.2016.139
- [169] T. Wu, M. Ahmadi, B. Hu: Giant current amplification induced by ion migration in perovskite single crystal photodetectors, *J. Mater. Chem. C*, **6**, 8042–8050 (2018), doi: 10.1039/c8tc02334d
- [170] Y. Wang, Q. Song, T. Lin, Y. Fu, X. Sun, B. Chu, F. Jin, H. Zhao, W. Li, Z. Su, Y. Li: Improved performance of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  based photodetector with a  $\text{MoO}_3$  interface layer, *Org. Electron.*, **49**, 355–359 (2017), doi: 10.1016/j.orgel.2017.07.013
- [171] P.A. Shaikh, D. Shi, J.R.D. Retamal, A.D. Sheikh, M.A. Haque, C.-F. Kang, J.-H. He, O.M. Bakr, T. Wu: Schottky junctions on perovskite single crystals: light-modulated dielectric constant and self-biased photodetection, *J. Mater. Chem. C*, **4**, 8304–8312 (2016), doi: 10.1039/c6tc02828d
- [172] E. Lafalce, C. Zhang, X. Liu, Z.V. Vardeny: Role of Intrinsic Ion Accumulation in the Photocurrent and Photocapacitive Responses of  $\text{MAPbBr}_3$  Photodetectors, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 35447–35453 (2016), doi: 10.1021/acsami.6b11925
- [173] C.A.R. Perini, A.J. Barker, M. Sala, A. Petrozza, M. Caironi: High speed solution-processed hybrid perovskite photodetectors with low dark current enabled by a low temperature metal oxide interlayer, *Semicond. Sci. Technol.*, **33**, 94004 (2018), doi: 10.1088/1361-6641/aad383
- [174] Y. Wang, X. Zhang, Q. Jiang, H. Liu, D. Wang, J. Meng, J. You, Z. Yin: Interface Engineering of High-Performance Perovskite Photodetectors Based on PVP/ $\text{SnO}_2$  Electron Transport Layer, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**, 6505–6512 (2018), doi: 10.1021/acsami.7b18511
- [175] Y. Lin, G. Lin, B. Sun, X. Guo: Nanocrystalline Perovskite Hybrid Photodetectors with High Performance in Almost Every Figure of Merit, *Adv. Funct. Mater.*, **28**, 1705589 (2018), doi: 10.1002/adfm.201705589
- [176] H.-W. Chen, N. Sakai, A.K. Jena, Y. Sanehira, M. Ikegami, K.-C. Ho, T. Miyasaka: A Switchable High-Sensitivity Photodetecting and Photovoltaic Device with Perovskite Absorber, *J. Phys. Chem. Lett.*, **6**, 1773–1779 (2015), doi: 10.1021/acs.jpcclett.5b00723
- [177] Y. Fang, Q. Dong, Y. Shao, Y. Yuan, J. Huang: Highly narrowband perovskite single-crystal photodetectors enabled by surface-charge recombination, *Nat. Photonics*, **9**, 679–686 (2015), doi: 10.1038/NPHOTON.2015.156
- [178] J. Zhao, Y. Deng, H. Wei, X. Zheng, Z. Yu, Y. Shao, J.E. Shield, J. Huang: Strained hybrid perovskite thin films and their impact on the intrinsic stability of perovskite solar cells, *Sci. Adv.*, **3**, eaao5616 (2017), doi: 10.1126/sciadv.aao5616
- [179] T.W. Jones, A. Osherov, M. Alsari, M. Sponseller, B.C. Duck, Y.-K. Jung, C. Settens, F. Niroui, R. Brenes, C.V. Stan, Y. Li, M. Abdi-Jalebi, N. Tamura, J.E. Macdonald, M. Burghammer, R.H. Friend, V. Bulović, A. Walsh, G.J. Wilson, S. Lilliu, S.D. Stranks: Lattice strain causes non-radiative losses in halide perovskites, *Energy Environ. Sci.*, **12**, 596–606 (2019), doi: 10.1039/c8ee02751j

- [180] D. Liu, D. Luo, A.N. Iqbal, K.W.P. Orr, T.A.S. Doherty, Z.-H. Lu, S.D. Stranks, W. Zhang: Strain analysis and engineering in halide perovskite photovoltaics, *Nat. Mater.*, **20**, 1337–1346 (2021), doi: 10.1038/s41563-021-01097-x
- [181] C. Witt, N. Leupold, P. Ramming, K. Schötz, R. Moos, F. Panzer: How the Microstructure of MAPbI<sub>3</sub> Powder Impacts Pressure-Induced Compaction and Optoelectronic Thick-Film Properties, *J. Phys. Chem. C*, **126**, 15424–15435 (2022), doi: 10.1021/acs.jpcc.2c03329
- [182] F. Palazon, Y. El Ajjouri, P. Sebastia-Luna, S. Lauciello, L. Manna, H.J. Bolink: Mechanochemical synthesis of inorganic halide perovskites: evolution of phase-purity, morphology, and photoluminescence, *J. Mater. Chem. C*, **7**, 11406–11410 (2019), doi: 10.1039/C9TC03778K
- [183] S. Bonomi, V. Armenise, G. Accorsi, S. Colella, A. Rizzo, F. Fracassi, L. Malavasi, A. Listorti: The Effect of Extended Ball-Milling upon Three-Dimensional and Two-Dimensional Perovskite Crystals Properties, *Appl. Sci.*, **10**, 4775 (2020), doi: 10.3390/app10144775
- [184] W. Wang, Y. Wu, D. Wang, T. Zhang: Effective Control of the Growth and Photoluminescence Properties of CsPbBr<sub>3</sub>/Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> Nanocomposites by Solvent Engineering, *ACS Omega*, **4**, 19641–19646 (2019), doi: 10.1021/acsomega.9b02248
- [185] A. Duleh, P. Gao, S.I. Seok, M.K. Nazeeruddin, M. Grätzel: Thermal Behavior of Methylammonium Lead-Trihalide Perovskite Photovoltaic Light Harvesters, *Chem. Mater.*, **26**, 6160–6164 (2014), doi: 10.1021/cm502468k
- [186] A.M. Askar, G.M. Bernard, B. Wiltshire, K. Shankar, V.K. Michaelis: Multinuclear Magnetic Resonance Tracking of Hydro, Thermal, and Hydrothermal Decomposition of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>, *J. Phys. Chem. C*, **121**, 1013–1024 (2017), doi: 10.1021/ACS.JPC.6B10865
- [187] X. Guo, C. McCleese, W.-C. Lin, C. Burda: Curing of degraded MAPbI<sub>3</sub> perovskite films, *RSC Adv.*, **6**, 60620–60625 (2016), doi: 10.1039/c6ra09714f
- [188] Z. Zhu, V.G. Hadjiev, Y. Rong, R. Guo, B. Cao, Z. Tang, F. Qin, Y. Li, Y. Wang, F. Hao, S. Venkatesan, W. Li, S. Baldelli, A.M. Guloy, H. Fang, Y. Hu, Y. Yao, Z. Wang, J. Bao: Interaction of Organic Cation with Water Molecule in Perovskite MAPbI<sub>3</sub>: From Dynamic Orientational Disorder to Hydrogen Bonding, *Chem. Mater.*, **28**, 7385–7393 (2016), doi: 10.1021/acs.chemmater.6b02883
- [189] Z. Huang, A.H. Proppe, H. Tan, M.I. Saidaminov, F. Tan, A. Mei, C.-S. Tan, M. Wei, Y. Hou, H. Han, S.O. Kelley, E.H. Sargent: Suppressed Ion Migration in Reduced-Dimensional Perovskites Improves Operating Stability, *ACS Energy Lett.*, **4**, 1521–1527 (2019), doi: 10.1021/acsenerylett.9b00892
- [190] D. Klotz, G. Tumen-Ulzii, C. Qin, T. Matsushima, C. Adachi: Detecting and identifying reversible changes in perovskite solar cells by electrochemical impedance spectroscopy, *RSC Adv.*, **9**, 33436–33445 (2019), doi: 10.1039/C9RA07048F
- [191] W. Tress: Metal Halide Perovskites as Mixed Electronic-Ionic Conductors: Challenges and Opportunities-From Hysteresis to Memristivity, *J. Phys. Chem. Lett.*, **8**, 3106–3114 (2017), doi: 10.1021/acs.jpcclett.7b00975
- [192] A. Senocrate, T.-Y. Yang, G. Gregori, G.Y. Kim, M. Grätzel, J. Maier: Charge carrier chemistry in methylammonium lead iodide, *Solid State Ionics*, **321**, 69–74 (2018), doi: 10.1016/j.ssi.2018.03.029
- [193] D. Meggiolaro, E. Mosconi, F. de Angelis: Formation of Surface Defects Dominates Ion Migration in Lead-Halide Perovskites, *ACS Energy Lett.*, **4**, 779–785 (2019), doi: 10.1021/acsenerylett.9b00247

- [194] Y. Shao, Y. Fang, T. Li, Q. Wang, Q. Dong, Y. Deng, Y. Yuan, H. Wei, M. Wang, A. Gruverman, J. Shield, J. Huang: Grain boundary dominated ion migration in polycrystalline organic–inorganic halide perovskite films, *Energy Environ. Sci.*, **9**, 1752–1759 (2016), doi: 10.1039/C6EE00413J
- [195] J.S. Yun, J. Seidel, J. Kim, A.M. Soufiani, S. Huang, J. Lau, N.J. Jeon, S.I. Seok, M.A. Green, A. Ho-Baillie: Critical Role of Grain Boundaries for Ion Migration in Formamidinium and Methylammonium Lead Halide Perovskite Solar Cells, *Adv. Energy Mater.*, **6**, 1600330 (2016), doi: 10.1002/aenm.201600330
- [196] C. Bao, F. Gao: Physics of defects in metal halide perovskites, *Rep. Prog. Phys.*, **85**, 96501 (2022), doi: 10.1088/1361-6633/ac7c7a
- [197] B. Chen, P.N. Rudd, S. Yang, Y. Yuan, J. Huang: Imperfections and their passivation in halide perovskite solar cells, *Chem. Soc. Rev.*, **48**, 3842–3867 (2019), doi: 10.1039/c8cs00853a
- [198] M. Abdi-Jalebi, Z. Andaji-Garmaroudi, S. Cacovich, C. Stavarakas, B. Philippe, J.M. Richter, M. Alsari, E.P. Booker, E.M. Hutter, A.J. Pearson, S. Lilliu, T.J. Savenije, H. Rensmo, G. Divitini, C. Ducati, R.H. Friend, S.D. Stranks: Maximizing and stabilizing luminescence from halide perovskites with potassium passivation, *Nature*, **555**, 497–501 (2018), doi: 10.1038/nature25989
- [199] M. Saliba, T. Matsui, J.-Y. Seo, K. Domanski, J.-P. Correa-Baena, M.K. Nazeeruddin, S.M. Zakeeruddin, W. Tress, A. Abate, A. Hagfeldt, M. Grätzel: Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: improved stability, reproducibility and high efficiency, *Energy Environ. Sci.*, **9**, 1989–1997 (2016), doi: 10.1039/c5ee03874j
- [200] G.H. Ahmed, J.K. El-Demellawi, J. Yin, J. Pan, D.B. Velusamy, M.N. Hedhili, E. Alarousu, O.M. Bakr, H.N. Alshareef, O.F. Mohammed: Giant Photoluminescence Enhancement in CsPbCl<sub>3</sub> Perovskite Nanocrystals by Simultaneous Dual-Surface Passivation, *ACS Energy Lett.*, **3**, 2301–2307 (2018), doi: 10.1021/acsenerylett.8b01441
- [201] B. Dänekamp, N. Droseros, F. Palazon, M. Sessolo, N. Banerji, H.J. Bolink: Efficient Photo- and Electroluminescence by Trap States Passivation in Vacuum-Deposited Hybrid Perovskite Thin Films, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**, 36187–36193 (2018), doi: 10.1021/acсами.8b13100
- [202] S. Lee, J.H. Park, B.R. Lee, E.D. Jung, J.C. Yu, D. Di Nuzzo, R.H. Friend, M.H. Song: Amine-Based Passivating Materials for Enhanced Optical Properties and Performance of Organic-Inorganic Perovskites in Light-Emitting Diodes, *J. Phys. Chem. Lett.*, **8**, 1784–1792 (2017), doi: 10.1021/acs.jpcllett.7b00372
- [203] L.K. van Vugt, S.J. Veen, E.P.A.M. Bakkers, A.L. Roest, D. Vanmaekelbergh: Increase of the photoluminescence intensity of InP nanowires by photoassisted surface passivation, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 12357–12362 (2005), doi: 10.1021/ja051860o
- [204] D.J. Kubicki, D. Prochowicz, A. Hofstetter, S.M. Zakeeruddin, M. Grätzel, L. Emsley: Phase Segregation in Potassium-Doped Lead Halide Perovskites from <sup>39</sup>K Solid-State NMR at 21.1 T, *J. Am. Chem. Soc.*, **140**, 7232–7238 (2018), doi: 10.1021/jacs.8b03191
- [205] N. Leupold, P. Ramming, I. Bauer, C. Witt, J. Jungklaus, R. Moos, H. Grüninger, F. Panzer: How Methylammonium Iodide Reactant Size Affects Morphology and Defect Properties of Mechanochemically Synthesized MAPbI<sub>3</sub> Powder, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **26**, e20220073 (2023), doi: 10.1002/ejic.202200736

- [206] A. Senocrate, I. Moudrakovski, G.Y. Kim, T.-Y. Yang, G. Gregori, M. Grätzel, J. Maier: The Nature of Ion Conduction in Methylammonium Lead Iodide: A Multimethod Approach, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **56**, 7755–7759 (2017), doi: 10.1002/anie.201701724
- [207] S. Jariwala, H. Sun, G.W. Adhyaksa, A. Lof, L.A. Muscarella, B. Ehrler, E.C. Garnett, D.S. Ginger: Local Crystal Misorientation Influences Non-radiative Recombination in Halide Perovskites, *Joule*, **3**, 3048–3060 (2019), doi: 10.1016/j.joule.2019.09.001
- [208] X. Xiao, W. Li, Y. Fang, Y. Liu, Y. Shao, S. Yang, J. Zhao, X. Dai, R. Zia, J. Huang: Benign ferroelastic twin boundaries in halide perovskites for charge carrier transport and recombination, *Nat. Commun.*, **11**, 2215 (2020), doi: 10.1038/s41467-020-16075-1
- [209] A. Senocrate, I. Moudrakovski, J. Maier: Short-range ion dynamics in methylammonium lead iodide by multinuclear solid state NMR and  $^{127}\text{I}$  NQR, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **20**, 20043–20055 (2018), doi: 10.1039/c8cp01535j
- [210] Q. Xu, T. Eguchi, H. Nakayama, N. Nakamura, M. Kishita: Molecular Motions and Phase Transitions in Solid  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  (X = Cl, Br, I) as Studied by NMR and NQR, *Z. Naturforsch., A: Phys. Sci.*, **46**, 240–246 (1991), doi: 10.1515/zna-1991-0305
- [211] M. Aebli, N. Porenta, N. Aregger, M.V. Kovalenko: Local Structure of Multinary Hybrid Lead Halide Perovskites Investigated by Nuclear Quadrupole Resonance Spectroscopy, *Chem. Mater.*, **33**, 6965–6973 (2021), doi: 10.1021/acs.chemmater.1c01945
- [212] E.M. Mozur, M.A. Hope, J.C. Trowbridge, D.M. Halat, L.L. Daemen, A.E. Maughan, T.R. Prisk, C.P. Grey, J.R. Neilson: Cesium Substitution Disrupts Concerted Cation Dynamics in Formamidinium Hybrid Perovskites, *Chem. Mater.*, **32**, 6266–6277 (2020), doi: 10.1021/acs.chemmater.0c01862
- [213] T.A.S. Doherty, S. Nagane, D.J. Kubicki, Y.-K. Jung, D.N. Johnstone, A.N. Iqbal, D. Guo, K. Frohna, M. Danaie, E.M. Tennyson, S. Macpherson, A. Abfalterer, M. Anaya, Y.-H. Chiang, P. Crout, F.S. Ruggeri, S. Collins, C.P. Grey, A. Walsh, P.A. Midgley, S.D. Stranks: Stabilized tilted-octahedra halide perovskites inhibit local formation of performance-limiting phases, *Science*, **374**, 1598–1605 (2021), doi: 10.1126/science.abl4890
- [214] W.M.J. Franssen, S.G.D. van Es, R. Dervişoğlu, G.A. de Wijs, A.P.M. Kentgens: Symmetry, Dynamics, and Defects in Methylammonium Lead Halide Perovskites, *J. Phys. Chem. Lett.*, **8**, 61–66 (2017), doi: 10.1021/acs.jpcclett.6b02542
- [215] K. Schötz, A.M. Askar, W. Peng, D. Seeberger, T.P. Gujar, M. Thelakkat, A. Köhler, S. Huettner, O.M. Bakr, K. Shankar, F. Panzer: Double peak emission in lead halide perovskites by self-absorption, *J. Mater. Chem. C*, **8**, 2289–2300 (2020), doi: 10.1039/C9TC06251C
- [216] M. Yang, Y. Zeng, Z. Li, D.H. Kim, C.-S. Jiang, J. van de Lagemaat, K. Zhu: Do grain boundaries dominate non-radiative recombination in  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  perovskite thin films?, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **19**, 5043–5050 (2017), doi: 10.1039/c6cp08770a
- [217] K.V. Manukyan, A.V. Yeghishyan, D.O. Moskovskikh, J. Kapaldo, A. Mintairov, A.S. Mukasyan: Mechanochemical synthesis of methylammonium lead iodide perovskite, *J. Mater. Sci.*, **51**, 9123–9130 (2016), doi: 10.1007/s10853-016-0165-4
- [218] X. Liu, Y. Li, L. Zeng, X. Li, N. Chen, S. Bai, H. He, Q. Wang, C. Zhang: A Review on Mechanochemistry: Approaching Advanced Energy Materials with Greener Force, *Adv. Mater.*, **34**, 2108327 (2022), doi: 10.1002/adma.202108327
- [219] E. Aleksanyan, A. Aprahamian, A.S. Mukasyan, V. Harutyunyan, K.V. Manukyan: Mechanisms of mechanochemical synthesis of cesium lead halides: pathways toward

- stabilization of  $\alpha$ -CsPbI<sub>3</sub>, *J. Mater. Sci.*, **55**, 8665–8678 (2020), doi: 10.1007/s10853-020-04617-3
- [220] I.L. Ivanov, A.S. Steparuk, M.S. Bolyachkina, D.S. Tsvetkov, A.P. Safronov, A. Zuev: Thermodynamics of formation of hybrid perovskite-type methylammonium lead halides, *J. Chem. Thermodyn.*, **116**, 253–258 (2018), doi: 10.1016/j.jct.2017.09.026
- [221] A. Senocrate, G.Y. Kim, M. Grätzel, J. Maier: Thermochemical Stability of Hybrid Halide Perovskites, *ACS Energy Lett.*, **4**, 2859–2870 (2019), doi: 10.1021/acsenerylett.9b01605
- [222] E. Gil-González, L.A. Pérez-Maqueda, P.E. Sánchez-Jiménez, A. Perejón: Paving the Way to Establish Protocols: Modeling and Predicting Mechanochemical Reactions, *J. Phys. Chem. Lett.*, **12**, 5540–5546 (2021), doi: 10.1021/acs.jpcclett.1c01472
- [223] T. Herrmannsdörfer, D. Lukas: Herstellung und Charakterisierung von kaltabgeschiedenen Schichten hybrider Perovskite, Teamprojektarbeit am Lehrstuhl für Funktionsmaterialien, Universität Bayreuth (2019)
- [224] S. Biberger, N. Leupold, C. Witt, C. Greve, P. Markus, P. Ramming, D. Lukas, K. Schötz, F.-J. Kahle, C. Zhu, G. Papastavrou, A. Köhler, E.M. Herzig, R. Moos, F. Panzer: First of Their Kind: Solar Cells with a Dry-Processed Perovskite Absorber Layer via Powder Aerosol Deposition and Hot-Pressing, *Sol. RRL*, **7**, 2300261 (2023), doi: 10.1002/solr.202300261
- [225] F.S. Kong, Y.Z. Jin, H.D. Kim: Analytical and computational studies on the vacuum performance of a chevron ejector, *Shock Waves*, **26**, 771–788 (2016), doi: 10.1007/s00193-015-0618-8
- [226] T.P. Mishra, R. Singh, R. Mücke, J. Malzbender, M. Bram, O. Guillon, R. Vaßen: Influence of Process Parameters on the Aerosol Deposition (AD) of Yttria-Stabilized Zirconia Particles, *J. Therm. Spray Technol.*, **30**, 488–502 (2021), doi: 10.1007/s11666-020-01101-x
- [227] J. Exner, M. Linz, J. Kita, R. Moos: Making powder aerosol deposition accessible for small amounts: A novel and modular approach to produce dense ceramic films, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, **18**, 2178–2196 (2021), doi: 10.1111/ijac.13841
- [228] S.D. Johnson, D. Schwer, D.-S. Park, Y.-S. Park, E.P. Gorzkowski: Deposition efficiency of barium hexaferrite by aerosol deposition, *Surf. Coat. Technol.*, **332**, 542–549 (2017), doi: 10.1016/j.surfcoat.2017.06.085
- [229] K. Naoe, M. Nishiki, A. Yumoto: Relationship Between Impact Velocity of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Particles and Deposition Efficiency in Aerosol Deposition Method, *J. Therm. Spray Technol.*, **22**, 1267–1274 (2013), doi: 10.1007/s11666-013-0031-8
- [230] D.-W. Lee, H.-J. Kim, S.-M. Nam: Effects of Starting Powder on the Growth of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Films on Cu Substrates Using the Aerosol Deposition Method, *J. Korean Phy. Soc.*, **57**, 1115–1121 (2010), doi: 10.3938/jkps.57.1115
- [231] M.A. Piechowiak, J. Henon, O. Durand-Panteix, G. Etchegoyen, V. Coudert, P. Marchet, F. Rossignol: Growth of dense Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> MAX phase films elaborated at room temperature by aerosol deposition method, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **34**, 1063–1072 (2014), doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2013.11.019
- [232] C. Ramirez, S.K. Yadavalli, H.F. Garces, Y. Zhou, N.P. Padture: Thermo-mechanical behavior of organic-inorganic halide perovskites for solar cells, *Scr. Mater.*, **150**, 36–41 (2018), doi: 10.1016/j.scriptamat.2018.02.022
- [233] D. Hanft, J. Exner, R. Moos: Thick-films of garnet-type lithium ion conductor prepared by the Aerosol Deposition Method: The role of morphology and annealing treatment on the

- ionic conductivity, *J. Power Sources*, **361**, 61–69 (2017),  
doi: 10.1016/j.jpowsour.2017.06.061
- [234] J. Henon, M.A. Piechowiak, O. Durand-Panteix, G. Etchegoyen, O. Masson, C. Dublanche-Tixier, P. Marchet, B. Lucas, F. Rossignol: Dense and highly textured coatings obtained by aerosol deposition method from  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  powder: Comparison to a dense material sintered by Spark Plasma Sintering, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **35**, 1179–1189 (2015),  
doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2014.10.012
- [235] S.K. Yadavalli, Z. Dai, H. Zhou, Y. Zhou, N.P. Padture: Facile healing of cracks in organic–inorganic halide perovskite thin films, *Acta Mater.*, **187**, 112–121 (2020),  
doi: 10.1016/j.actamat.2020.01.040
- [236] D. Nägele: Einfluss einer Wärmebehandlung auf die elektrischen Eigenschaften kaltabgeschiedener Halogenid-Perowskit-Schichten zur Anwendung in Solarzellen, Masterarbeit am Lehrstuhl für Funktionsmaterialien, Universität Bayreuth (2022)
- [237] T.T. Ava, A. Al Mamun, S. Marsillac, G. Namkoong: A Review: Thermal Stability of Methylammonium Lead Halide Based Perovskite Solar Cells, *Appl. Sci.*, **9**, 188 (2019),  
doi: 10.3390/app9010188
- [238] R.A. Kerner, L. Zhao, S.P. Harvey, J.J. Berry, J. Schwartz, B.P. Rand: Low Threshold Voltages Electrochemically Drive Gold Migration in Halide Perovskite Devices, *ACS Energy Lett.*, **5**, 3352–3356 (2020), doi: 10.1021/acseenergylett.0c01805
- [239] O.R. Yamilova, A.V. Danilov, M. Mangrulkar, Y.S. Fedotov, S.Y. Luchkin, S.D. Babenko, S.I. Bredikhin, S.M. Aldoshin, K.J. Stevenson, P.A. Troshin: Reduction of Methylammonium Cations as a Major Electrochemical Degradation Pathway in MAPbI<sub>3</sub> Perovskite Solar Cells, *J. Phys. Chem. Lett.*, **11**, 221–228 (2020), doi: 10.1021/acs.jpcclett.9b03161
- [240] F. Yang, L. Dong, D. Jang, B. Saparov, K.C. Tam, K. Zhang, N. Li, C.J. Brabec, H.-J. Egelhaaf: Low Temperature Processed Fully Printed Efficient Planar Structure Carbon Electrode Perovskite Solar Cells and Modules, *Adv. Energy Mater.*, 2101219 (2021),  
doi: 10.1002/aenm.202101219
- [241] J. Exner, J. Kita, R. Moos: In- and through-plane conductivity of 8YSZ films produced at room temperature by aerosol deposition, *J. Mater. Sci.*, **54**, 13619–13634 (2019),  
doi: 10.1007/s10853-019-03844-7
- [242] J. Exner, R. Moos: Ermittlung spezifischer Materialkennwerte von Schichten mittels Interdigital-Elektroden, *12. Dresdner Sensor-Symposium*, 07.12.2015 - 09.12.2015, Dresden, 256–259 (2015), doi: 10.5162/12dss2015/P7.10
- [243] C.B. Carter, M.G. Norton: Ceramic Materials, Science and Engineering, Springer, New York (2013), Second edition
- [244] S. Tammireddy, S. Reichert, Q. An, A.D. Taylor, R. Ji, F. Paulus, Y. Vaynzof, C. Deibel: Temperature-Dependent Ionic Conductivity and Properties of Iodine-Related Defects in Metal Halide Perovskites, *ACS Energy Lett.*, **7**, 310–319 (2022),  
doi: 10.1021/acseenergylett.1c02179
- [245] A. Guerrero, J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte: Impedance Spectroscopy of Metal Halide Perovskite Solar Cells from the Perspective of Equivalent Circuits, *Chem. Rev.*, **121**, 14430–14484 (2021), doi: 10.1021/acs.chemrev.1c00214
- [246] A. Senocrate, T. Acartürk, G.Y. Kim, R. Merkle, U. Starke, M. Grätzel, J. Maier: Interaction of oxygen with halide perovskites, *J. Mater. Chem. A*, **6**, 10847–10855 (2018),  
doi: 10.1039/c8ta04537b

- [247] G.E. Eperon, S.N. Habisreutinger, T. Leijtens, B.J. Bruijnaers, J.J. van Franeker, D.W. deQuilettes, S. Pathak, R.J. Sutton, G. Grancini, D.S. Ginger, R.A.J. Janssen, A. Petrozza, H.J. Snaith: The Importance of Moisture in Hybrid Lead Halide Perovskite Thin Film Fabrication, *ACS Nano*, **9**, 9380–9393 (2015), doi: 10.1021/acsnano.5b03626
- [248] C. Aranda, C. Cristobal, L. Shoostari, C. Li, S. Huettner, A. Guerrero: Formation criteria of high efficiency perovskite solar cells under ambient conditions, *Sustainable Energy Fuels*, **1**, 540–547 (2017), doi: 10.1039/C6SE00077K
- [249] D. Tsvetkov, M. Mazurin, I. Ivanov, D. Malyshev, V. Sereda, A. Zuev: Crucial Role of Water in the Mechanochemistry of CsPbI<sub>3</sub> and other ABX<sub>3</sub> Halides, *Chem. Eur. J.*, **26**, 12549–12552 (2020), doi: 10.1002/chem.202003067
- [250] A.M.A. Leguy, Y. Hu, M. Campoy-Quiles, M.I. Alonso, O.J. Weber, P. Azarhoosh, M. van Schilfhaarde, M.T. Weller, T. Bein, J. Nelson, P. Docampo, P.R.F. Barnes: Reversible Hydration of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> in Films, Single Crystals, and Solar Cells, *Chem. Mater.*, **27**, 3397–3407 (2015), doi: 10.1021/acs.chemmater.5b00660
- [251] A. García-Fernández, Z. Moradi, J.M. Bermúdez-García, M. Sánchez-Andújar, V.A. Gimeno, S. Castro-García, M.A. Señarís-Rodríguez, E. Mas-Marzá, G. García-Belmonte, F. Fabregat-Santiago: Effect of Environmental Humidity on the Electrical Properties of Lead Halide Perovskites, *J. Phys. Chem. C*, **123**, 2011–2018 (2019), doi: 10.1021/acs.jpcc.8b03915
- [252] Z. Song, N. Shrestha, S.C. Watthage, G.K. Liyanage, Z.S. Almutawah, R.H. Ahangharnejhad, A.B. Phillips, R.J. Ellingson, M.J. Heben: Impact of Moisture on Photoexcited Charge Carrier Dynamics in Methylammonium Lead Halide Perovskites, *J. Phys. Chem. Lett.*, **9**, 6312–6320 (2018), doi: 10.1021/acs.jpcclett.8b02595
- [253] C. Müller, T. Glaser, M. Plogmeyer, M. Sendner, S. Döring, A.A. Bakulin, C. Brzuska, R. Scheer, M.S. Pshenichnikov, W. Kowalsky, A. Pucci, R. Lovrinčić: Water Infiltration in Methylammonium Lead Iodide Perovskite: Fast and Inconspicuous, *Chem. Mater.*, **27**, 7835–7841 (2015), doi: 10.1021/acs.chemmater.5b03883
- [254] E. Ugur, E. Alarousu, J.I. Khan, A. Vlk, E. Aydin, M. de Bastiani, A.H. Balawi, S.P. Gonzalez Lopez, M. Ledinský, S. de Wolf, F. Laquai: How Humidity and Light Exposure Change the Photophysics of Metal Halide Perovskite Solar Cells, *Sol. RRL*, **4**, 2000382 (2020), doi: 10.1002/solr.202000382
- [255] A.A. Medjahed, T. Zhou, J.C. Alvarez Quiceno, P. Dally, P. Pochet, T.U. Schüllli, D. Djurado, P. Reiss, S. Pouget: Microstructure of Methylammonium Lead iodide Perovskite Thin Films: A Comprehensive Study of the Strain and Texture, *Adv. Energy Mater.*, **12**, 2103627 (2022), doi: 10.1002/aenm.202103627
- [256] C. Witt, A. Schmid, N. Leupold, M. Schultz, J. Höcker, A. Baumann, R. Moos, F. Panzer: Impact of Pressure and Temperature on the Compaction Dynamics and Layer Properties of Powder-Pressed Methylammonium Lead Halide Thick Films, *ACS Appl. Electron. Mater.*, **2**, 2619–2628 (2020), doi: 10.1021/acsaelm.0c00493
- [257] R. Gegevičius, M. Franckevičius, V. Pakštas, R. Augulis, V. Gulbinas: High-Speed, Sensitive Planar Perovskite Photodetector Based on Interdigitated Pt and Au Electrodes, *Phys. Status Solidi A*, **215**, 1700822 (2018), doi: 10.1002/pssa.201700822
- [258] D. Glowienka, T. Miruszewski, J. Szymkowski: The domination of ionic conductivity in tetragonal phase of the organometal halide perovskite CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub>, *Solid State Sci.*, **82**, 19–23 (2018), doi: 10.1016/j.solidstatedciences.2018.05.009

- [259] T.P. Gujar, M. Thelakkat: Highly Reproducible and Efficient Perovskite Solar Cells with Extraordinary Stability from Robust  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ : Towards Large-Area Devices, *Energy Technol.*, **4**, 449–457 (2016), doi: 10.1002/ente.201500421
- [260] B. Li, T. Shen, S. Yun: Recent progress of crystal orientation engineering in halide perovskite photovoltaics, *Mater. Horiz.*, **10**, 13–40 (2023), doi: 10.1039/d2mh00980c
- [261] E.J. Juarez-Perez, Z. Hawash, S.R. Raga, L.K. Ono, Y. Qi: Thermal degradation of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  perovskite into  $\text{NH}_3$  and  $\text{CH}_3\text{I}$  gases observed by coupled thermogravimetry–mass spectrometry analysis, *Energy Environ. Sci.*, **9**, 3406–3410 (2016), doi: 10.1039/C6EE02016J
- [262] A. Ciccioni, A. Latini: Thermodynamics and the Intrinsic Stability of Lead Halide Perovskites  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ , *J. Phys. Chem. Lett.*, **9**, 3756–3765 (2018), doi: 10.1021/acs.jpclett.8b00463
- [263] Z. Fan, H. Xiao, Y. Wang, Z. Zhao, Z. Lin, H.-C. Cheng, S.-J. Lee, G. Wang, Z. Feng, W.A. Goddard, Y. Huang, X. Duan: Layer-by-Layer Degradation of Methylammonium Lead Triiodide Perovskite Microplates, *Joule*, **1**, 548–562 (2017), doi: 10.1016/j.joule.2017.08.005
- [264] H.A. Dewi, J. Li, H. Wang, B. Chaudhary, N. Mathews, S. Mhaisalkar, A. Bruno: Excellent Intrinsic Long-Term Thermal Stability of Co-Evaporated  $\text{MAPbI}_3$  Solar Cells at 85 °C, *Adv. Funct. Mater.*, **31**, 2100557 (2021), doi: 10.1002/adfm.202100557
- [265] A. Mishra, Z. Ahmad, F. Touati, R.A. Shakoor, M.K. Nazeeruddin: One-dimensional facile growth of  $\text{MAPbI}_3$  perovskite micro-rods, *RSC Adv.*, **9**, 11589–11594 (2019), doi: 10.1039/c9ra00200f
- [266] R. Jayathissa, C.A. Burns: A study of structural and dielectric properties of  $\text{Ba}^{2+}$  doped  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  crystals, *SN Appl. Sci.*, **2**, 349 (2020), doi: 10.1007/s42452-020-2157-x
- [267] M.N.F. Hoque, N. Islam, Z. Li, G. Ren, K. Zhu, Z. Fan: Ionic and Optical Properties of Methylammonium Lead Iodide Perovskite across the Tetragonal-Cubic Structural Phase Transition, *ChemSusChem*, **9**, 2692–2698 (2016), doi: 10.1002/cssc.201600949
- [268] M.H. Futscher, C. Deibel: Defect Spectroscopy in Halide Perovskites Is Dominated by Ionic Rather than Electronic Defects, *ACS Energy Lett.*, **7**, 140–144 (2022), doi: 10.1021/acsenerylett.1c02076
- [269] M.H. Futscher, J.M. Lee, L. McGovern, L.A. Muscarella, T. Wang, M.I. Haider, A. Fakharuddin, L. Schmidt-Mende, B. Ehrler: Quantification of ion migration in  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  perovskite solar cells by transient capacitance measurements, *Mater. Horiz.*, **6**, 1497–1503 (2019), doi: 10.1039/C9MH00445A
- [270] C. Eames, J.M. Frost, P.R.F. Barnes, B.C. O'Regan, A. Walsh, M.S. Islam: Ionic transport in hybrid lead iodide perovskite solar cells, *Nat. Commun.*, **6**, 7497 (2015), doi: 10.1038/ncomms8497
- [271] S.E.J. O'Kane, G. Richardson, A. Pockett, R.G. Niemann, J.M. Cave, N. Sakai, G.E. Eperon, H.J. Snaith, J.M. Foster, P.J. Cameron, A.B. Walker: Measurement and modelling of dark current decay transients in perovskite solar cells, *J. Mater. Chem. C*, **5**, 452–462 (2017), doi: 10.1039/C6TC04964H
- [272] J. Maier: Defect Chemistry: Composition, Transport, and Reactions in the Solid State; Part I: Thermodynamics, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **32**, 313–335 (1993), doi: 10.1002/anie.199303133
- [273] G.Y. Kim, A. Senocrate, T.-Y. Yang, G. Gregori, M. Grätzel, J. Maier: Large tunable photoeffect on ion conduction in halide perovskites and implications for photodecomposition, *Nat. Mater.*, **17**, 445–449 (2018), doi: 10.1038/s41563-018-0038-0
- [274] J. Carrillo, A. Guerrero, S. Rahimnejad, O. Almora, I. Zarazua, E. Mas-Marza, J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte: Ionic Reactivity at Contacts and Aging of Methylammonium Lead

- Triiodide Perovskite Solar Cells, *Adv. Energy Mater.*, **6**, 1502246 (2016), doi: 10.1002/aenm.201502246
- [275] C. Li, A. Guerrero, Y. Zhong, S. Huettner: Origins and mechanisms of hysteresis in organometal halide perovskites, *J. Phys.: Condens. Matter*, **29**, 193001 (2017), doi: 10.1088/1361-648X/aa626d
- [276] M.H. Futscher, J.V. Milić: Mixed Conductivity of Hybrid Halide Perovskites: Emerging Opportunities and Challenges, *Front. Energy Res.*, **9**, 629074 (2021), doi: 10.3389/fenrg.2021.629074
- [277] R. Moos, K.H. Härdtl: Defect Chemistry of Donor-Doped and Undoped Strontium Titanate Ceramics between 1000° and 1400°C, *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**, 2549–2562 (1997), doi: 10.1111/j.1151-2916.1997.tb03157.x
- [278] N. Leupold, A.L. Seibel, R. Moos, F. Panzer: Electrical Conductivity of Halide Perovskites Follows Expectations from Classical Defect Chemistry, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2021**, 2882–2889 (2021), doi: 10.1002/ejic.202100381
- [279] L.J. Gillespie, L.H.D. Fraser: The Normal Vapor Pressure of Crystalline Iodine, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 2260–2263 (1936), doi: 10.1021/ja01302a050
- [280] aprentas (Hg.): Laborpraxis Band 4: Analytische Methoden, Springer International Publishing, Cham (2016), doi: 10.1007/978-3-0348-0972-6
- [281] W. Ming, S. Chen, M.-H. Du: Chemical instability leads to unusual chemical-potential-independent defect formation and diffusion in perovskite solar cell material  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , *J. Mater. Chem. A*, **4**, 16975–16981 (2016), doi: 10.1039/C6TA07492H
- [282] Y. Yuan, J. Chae, Y. Shao, Q. Wang, Z. Xiao, A. Centrone, J. Huang: Photovoltaic Switching Mechanism in Lateral Structure Hybrid Perovskite Solar Cells, *Adv. Energy Mater.*, **5**, 1500615 (2015), doi: 10.1002/aenm.201500615
- [283] S. Reichert, Q. An, Y.-W. Woo, A. Walsh, Y. Vaynzof, C. Deibel: Probing the ionic defect landscape in halide perovskite solar cells, *Nat. Commun.*, **11**, 6098 (2020), doi: 10.1038/s41467-020-19769-8
- [284] A. Walsh, D.O. Scanlon, S. Chen, X.G. Gong, S.-H. Wei: Self-regulation mechanism for charged point defects in hybrid halide perovskites, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**, 1791–1794 (2015), doi: 10.1002/anie.201409740
- [285] R.A. De Souza, D. Barboni: Iodide-ion conduction in methylammonium lead iodide perovskite: some extraordinary aspects, *Chem. Commun.*, **55**, 1108–1111 (2019), doi: 10.1039/c8cc09236b
- [286] S.T. Birkhold, J.T. Precht, R. Giridharagopal, G.E. Eperon, L. Schmidt-Mende, D.S. Ginger: Direct Observation and Quantitative Analysis of Mobile Frenkel Defects in Metal Halide Perovskites Using Scanning Kelvin Probe Microscopy, *J. Phys. Chem. C*, **122**, 12633–12639 (2018), doi: 10.1021/acs.jpcc.8b03255
- [287] A. Senocrate, J. Maier: Solid-State Ionics of Hybrid Halide Perovskites, *J. Am. Chem. Soc.*, **141**, 8382–8396 (2019), doi: 10.1021/jacs.8b13594
- [288] D. Barboni, R.A. De Souza: The thermodynamics and kinetics of iodine vacancies in the hybrid perovskite methylammonium lead iodide, *Energy Environ. Sci.*, **11**, 3266–3274 (2018), doi: 10.1039/C8EE01697F
- [289] F.A. Kröger, H.J. Vink: Relations between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids, *Solid State Phys.*, **3**, 307–435 (1956), doi: 10.1016/S0081-1947(08)60135-6

- [290] R. Merkle, J. Maier: How is oxygen incorporated into oxides? A comprehensive kinetic study of a simple solid-state reaction with SrTiO<sub>3</sub> as a model material, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 3874–3894 (2008), doi: 10.1002/anie.200700987
- [291] D. Meggiolaro, F. de Angelis: First-Principles Modeling of Defects in Lead Halide Perovskites: Best Practices and Open Issues, *ACS Energy Lett.*, **3**, 2206–2222 (2018), doi: 10.1021/acsenerylett.8b01212
- [292] H. Shahivandi, M. Vaezzadeh, M. Saeidi: Iodine Vacancy Formation Energy in CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Perovskite, *IEEE J. Photovolt.*, **10**, 1750–1756 (2020), doi: 10.1109/JPHOTOV.2020.3019951
- [293] P. Ramming, N. Leupold, K. Schötz, A. Köhler, R. Moos, H. Grüninger, F. Panzer: Suppressed ion migration in powder-based perovskite thick films using an ionic liquid, *J. Mater. Chem. C*, **9**, 11827–11837 (2021), doi: 10.1039/D1TC01554K
- [294] D. Lukas: Entwicklung von Perovskit-Solarzellen mit kaltabgeschiedener Absorberschicht, Masterarbeit am Lehrstuhl für Funktionsmaterialien, Universität Bayreuth (2020)
- [295] N.A.N. Ouedraogo, G.O. Odunmbaku, B. Guo, S. Chen, X. Lin, T. Shumilova, K. Sun: Oxidation of Spiro-OMeTAD in High-Efficiency Perovskite Solar Cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **14**, 34303–34327 (2022), doi: 10.1021/acsnano.2c06163
- [296] W. Tress, N. Marinova, T. Moehl, S.M. Zakeeruddin, M.K. Nazeeruddin, M. Grätzel: Understanding the rate-dependent J–V hysteresis, slow time component, and aging in CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite solar cells: the role of a compensated electric field, *Energy Environ. Sci.*, **8**, 995–1004 (2015), doi: 10.1039/C4EE03664F
- [297] H. Fujiwara (Hg.): Hybrid perovskite solar cells, Characteristics and operation, Wiley-VCH, Weinheim (2022), doi: 10.1002/9783527825851
- [298] K. Mertens: Photovoltaik, Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, München (2022), doi: 10.3139/9783446474291
- [299] C. Du, S. Wang, X. Miao, W. Sun, Y. Zhu, C. Wang, R. Ma: Polyvinylpyrrolidone as additive for perovskite solar cells with water and isopropanol as solvents, *Beilstein J. Nanotechnol.*, **10**, 2374–2382 (2019), doi: 10.3762/bjnano.10.228
- [300] G. Jang, H.-C. Kwon, S. Ma, S.-C. Yun, H. Yang, J. Moon: Cold Antisolvent Bathing Derived Highly Efficient Large-Area Perovskite Solar Cells, *Adv. Energy Mater.*, **9**, 1901719 (2019), doi: 10.1002/aenm.201901719
- [301] J. Su, H. Cai, X. Ye, X. Zhou, J. Yang, D. Wang, J. Ni, J. Li, J. Zhang: Efficient Perovskite Solar Cells Prepared by Hot Air Blowing to Ultrasonic Spraying in Ambient Air, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**, 10689–10696 (2019), doi: 10.1021/acsnano.9b01843
- [302] N. Marinova, W. Tress, R. Humphry-Baker, M.I. Dar, V. Bojinov, S.M. Zakeeruddin, M.K. Nazeeruddin, M. Grätzel: Light Harvesting and Charge Recombination in CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Perovskite Solar Cells Studied by Hole Transport Layer Thickness Variation, *ACS Nano*, **9**, 4200–4209 (2015), doi: 10.1021/acsnano.5b00447
- [303] A.J. Cimaroli, Y. Yu, C. Wang, W. Liao, L. Guan, C.R. Grice, D. Zhao, Y. Yan: Tracking the maximum power point of hysteretic perovskite solar cells using a predictive algorithm, *J. Mater. Chem. C*, **5**, 10152–10157 (2017), doi: 10.1039/C7TC03482B
- [304] H. Saito, M. Yoshita, H. Tobita, D. Aoki, T. Tobe, H. Shimura, S. Magaino: Round-Robin Inter-Comparison of Maximum Power Measurement for Metastable Perovskite Solar Cells, *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, **11**, 55008 (2022), doi: 10.1149/2162-8777/ac6f1d

- [305] N. Pellet, F. Giordano, M. Ibrahim Dar, G. Gregori, S.M. Zakeeruddin, J. Maier, M. Grätzel: Hill climbing hysteresis of perovskite-based solar cells: a maximum power point tracking investigation, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, **25**, 942–950 (2017), doi: 10.1002/ppa.2894
- [306] H. Yu, H. Lu, F. Xie, S. Zhou, N. Zhao: Native Defect-Induced Hysteresis Behavior in Organolead Iodide Perovskite Solar Cells, *Adv. Funct. Mater.*, **26**, 1411–1419 (2016), doi: 10.1002/adfm.201504997
- [307] P. Fassl, V. Lami, A. Bausch, Z. Wang, M.T. Klug, H.J. Snaith, Y. Vaynzof: Fractional deviations in precursor stoichiometry dictate the properties, performance and stability of perovskite photovoltaic devices, *Energy Environ. Sci.*, **11**, 3380–3391 (2018), doi: 10.1039/c8ee01136b



## Verzeichnis eigener Publikationen

### Begutachtete Artikel als Erstautor

- **N. Leupold**, P. Ramming, I. Bauer, C. Witt, J. Jungklaus, R. Moos, H. Grüninger, F. Panzer: How Methylammonium Iodide Reactant Size Affects Morphology and Defect Properties of Mechanochemically Synthesized MAPbI<sub>3</sub> Powder, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **26**, e20220073 (2023), doi: 10.1002/ejic.202200736
- **N. Leupold\***, A.L. Seibel\*, R. Moos, F. Panzer: Electrical Conductivity of Halide Perovskites Follows Expectations from Classical Defect Chemistry, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2021**, 2882–2889 (2021), doi: 10.1002/ejic.202100381
- **N. Leupold**, F. Panzer: Recent Advances and Perspectives on Powder-Based Halide Perovskite Film Processing, *Adv. Funct. Mater.*, **31**, 2007350 (2021), doi: 10.1002/adfm.202007350
- **N. Leupold**, S. Denneker, G. Rieger, R. Moos: Powder Treatment for Increased Thickness of Iron Coatings Produced by the Powder Aerosol Deposition Method and Formation of Iron–Alumina Multilayer Structures, *J. Therm. Spray Technol.*, **30**, 480–487 (2021), doi: 10.1007/s11666-020-01098-3
- **N. Leupold**, K. Schötz, S. Cacovich, I. Bauer, M. Schultz, M. Daubinger, L. Kaiser, A. Rebai, J. Rousset, A. Köhler, P. Schulz, R. Moos, F. Panzer: High Versatility and Stability of Mechanochemically Synthesized Halide Perovskite Powders for Optoelectronic Devices, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**, 30259–30268 (2019), doi: 10.1021/acsami.9b09160
- **N. Leupold**, M. Schubert, J. Kita, R. Moos: Influence of high temperature annealing on the dielectric properties of alumina films prepared by the aerosol deposition method, *Funct. Mater. Lett.*, **11**, 1850022 (2018), doi: 10.1142/S1793604718500224

### Begutachtete Artikel als Coautor

- S. Biberger\*, **N. Leupold\***, C. Witt\*, C. Greve, P. Markus, P. Ramming, D. Lukas, K. Schötz, F.-J. Kahle, C. Zhu, G. Papastavrou, A. Köhler, E.M. Herzig, R. Moos, F. Panzer: First of Their Kind: Solar Cells with a Dry-Processed Perovskite Absorber Layer via Powder Aerosol Deposition and Hot-Pressing, *Sol. RRL*, **7**, 2300261 (2023), doi: 10.1002/solr.202300261

---

\* Gleicher Beitrag zum jeweiligen Artikel (contributed equally).

- C. Witt, K. Schötz, M. Kuhn, **N. Leupold**, S. Biberger, P. Ramming, F.-J. Kahle, A. Köhler, R. Moos, E.M. Herzig, F. Panzer: Orientation and Grain Size in MAPbI<sub>3</sub> Thin Films: Influence on Phase Transition, Disorder, and Defects, *J. Phys. Chem. C*, **127**, 10563–10573 (2023), doi: 10.1021/acs.jpcc.2c08968
- K. Fykouras, J. Lahnsteiner, **N. Leupold**, P. Tinnemans, R. Moos, F. Panzer, G.A. de Wijs, M. Bokdam, H. Grüninger, A.P.M. Kentgens: Disorder to order: how halide mixing in MAPbI<sub>3-x</sub>Br<sub>x</sub> perovskites restricts MA dynamics, *J. Mater. Chem. A*, **11**, 4587–4597 (2023), doi: 10.1039/D2TA09069D
- C. Witt, **N. Leupold**, P. Ramming, K. Schötz, R. Moos, F. Panzer: How the Microstructure of MAPbI<sub>3</sub> Powder Impacts Pressure-Induced Compaction and Optoelectronic Thick-Film Properties, *J. Phys. Chem. C*, **126**, 15424–15435 (2022), doi: 10.1021/acs.jpcc.2c03329
- S. Biberger, K. Schötz, P. Ramming, **N. Leupold**, R. Moos, A. Köhler, H. Grüninger, F. Panzer: How the Ionic Liquid BMIMBF<sub>4</sub> Influences the Formation and Optoelectronic Properties of MAPbI<sub>3</sub> Thin Films, *J. Mater. Chem. A*, **10**, 18038–18049 (2022), doi: 10.1039/D2TA04448J
- H. Grüninger, M. Bokdam, **N. Leupold**, P. Tinnemans, R. Moos, G.A. de Wijs, F. Panzer, A.P.M. Kentgens: Microscopic (Dis)order and Dynamics of Cations in Mixed FA/MA Lead Halide Perovskites, *J. Phys. Chem. C*, **125**, 1742–1753 (2021), doi: 10.1021/acs.jpcc.0c10042
- P. Ramming, **N. Leupold**, K. Schötz, A. Köhler, R. Moos, H. Grüninger, F. Panzer: Suppressed ion migration in powder-based perovskite thick films using an ionic liquid, *J. Mater. Chem. C*, **9**, 11827–11837 (2021), doi: 10.1039/D1TC01554K
- C. Witt, A. Schmid, **N. Leupold**, M. Schultz, J. Höcker, A. Baumann, R. Moos, F. Panzer: Impact of Pressure and Temperature on the Compaction Dynamics and Layer Properties of Powder-Pressed Methylammonium Lead Halide Thick Films, *ACS Appl. Electron. Mater.*, **2**, 2619–2628 (2020), doi: 10.1021/acsaelm.0c00493
- M. Schubert, **N. Leupold**, J. Kita, R. Moos: Oxygen partial pressure dependency of the electrical conductivity of aerosol deposited alumina films between 650 °C and 900 °C, *Mater. Lett.*, **245**, 208–210 (2019), doi: 10.1016/j.matlet.2019.02.094
- M. Schubert, D. Hanft, T. Nazarenus, J. Exner, M. Schubert, P. Nieke, P. Glosse, **N. Leupold**, J. Kita, R. Moos: Powder aerosol deposition method - novel applications in the field of sensing and energy technology, *Funct. Mater. Lett.*, **12**, 1930005 (2019), doi: 10.1142/S1793604719300056
- M. Schubert, **N. Leupold**, J. Exner, J. Kita, R. Moos: High-Temperature Electrical Insulation Behavior of Alumina Films Prepared at Room Temperature by Aerosol Deposition and Influence of Annealing Process and Powder Impurities, *J. Therm. Spray Technol.*, **27**, 870–879 (2018), doi: 10.1007/s11666-018-0719-x
- G. Hagen, **N. Leupold**, S. Wiegärtner, R. Moos: Sensor Tool for Fast Catalyst Material Characterization, *Top. Catal.*, **60**, 312–317 (2017), doi: 10.1007/s11244-016-0617-8

### Tagungsbeiträge als Erstautor und Vorstellender

- **N. Leupold**, D. Nägele, D. Lukas, S. Biberger, F. Panzer, R. Moos: Powder aerosol deposition of lead halide perovskites for optoelectronic applications, 97. DKG-Jahrestagung, 07.03.-09.03.2022, online
- **N. Leupold**, A.L. Seibel, R. Moos, F. Panzer: Iodine Partial Pressure Dependent Electrical Conductivity of Halide Perovskites in the Framework of Defect Chemistry, nanoGe Fall Meeting, 18.10.-22.10.2021, online
- **N. Leupold**, D. Lukas, T. Herrmannsdörfer, F. Panzer, R. Moos: Fabrication of lead halide perovskite films via aerosol deposition method for optoelectronic applications, The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (PACRIM 13), 27.10.-1.11.2019, Okinawa, Japan
- **N. Leupold**, K. Schötz, M. Daubinger, A. Dürrmann, I. Bauer, A. Köhler, R. Moos, F. Panzer: Large batch mechanochemically synthesized powders of hybrid perovskites for optoelectronic applications, 4th International Conference on Perovskite Solar Cells and Optoelectronics, 30.09. - 02.10. 2018, Lausanne, Schweiz

### Weitere Tagungsbeiträge

- C. Witt, K. Schötz, S. Biberger, **N. Leupold**, M. Kuhn, P. Ramming, E.M. Herzig, R. Moos, A. Köhler, F. Panzer: Fully Dry-Processed and Powder-Based Halide Perovskite Solar Cells by Powder-Aerosol-Deposition and Hot-Pressing, MRS Spring Meeting & Exhibit, 10.04-14.04.2023, San Francisco, USA
- C. Witt, K. Schötz, M. Kuhn, **N. Leupold**, S. Biberger, P. Ramming, A. Köhler, R. Moos, E.M. Herzig, F. Panzer: Understanding Structural Differences in Completely Dry-Processed MAPbI<sub>3</sub> Thin Films by Detailed Analyses of Temperature-Dependent Optical Spectroscopy, MRS Spring Meeting & Exhibit, 10.04-14.04.2023, San Francisco, USA
- S. Biberger, K. Schötz, **N. Leupold**, P. Ramming, M. Spies, R. Moos, A. Köhler, H. Grüninger, F. Panzer: Using Multimodal In Situ Spectroscopy to Understand the Influence of the Ionic Liquid BMIMBF<sub>4</sub> on the Film Formation and Optoelectronic Properties of MAPbI<sub>3</sub> Thin Films, MRS Spring Meeting & Exhibit, 10.04-14.04.2023, San Francisco, USA
- R. Moos, L. Hennerici, E. Kita, **N. Leupold**, M. Linz, D. Paulus, J. Schneider, D. Schönauer-Kamin, M. Sozak, Werner, Robin, J. Kita: Powder aerosol deposition (PAD): a promising coating tool (not only) for functional ceramics, 98. DKG-Jahrestagung, 27.03.-30.03.2023, Jena, Deutschland
- J. Kita, T. Nazarenius, D. Paulus, **N. Leupold**, M. Linz, M. Sozak, L. Hennerici, R. Moos: The Powder Aerosol Deposition Method: Possibilities and Actual Limitations., Ceramics in Europe, 10.-14.07.2022, Krakau, Polen
- J. Kita, T. Nazarenius, L. Hennerici, **N. Leupold**, M. Linz, D. Paulus, M. Sozak, R. Moos: The Powder Aerosol Deposition Method as Supplementary Process for Additive Manufacturing, Ceramic Interconnect and Ceramic Microsystems Technologies (CICMT), 13.-15.07.2022, Wien, Österreich

- H. Grüninger, K. Fykouras, M. Bokdam, **N. Leupold**, G. de Wijs, F. Panzer, A.P.M. Kentgens: MA dynamics in mixed halide MAPb<sub>1-x</sub>Br<sub>x</sub> perovskites, Online Conference on Atomic-level Characterisation of Hybrid Perovskites (HPATOM2), 02.02.-03.02.2022, online
- J. Exner, M. Linz, T. Nazarenus, **N. Leupold**, P. Glosse, J. Kita, R. Moos: Powder aerosol deposition - dense ceramic thick films without any heat treatment, young Ceramists Additive Manufacturing Forum (yCAM), 28.10.-30.10.2020, online
- J. Exner, M. Linz, T. Nazarenus, **N. Leupold**, J. Kita, R. Moos: Powder Aerosol Deposition - How to Spray Dense Functional Ceramic Films at Room Temperature without any Sintering, Electroceramics XVII, 24.08.-28.08.2020, online
- M. Schultz, **N. Leupold**, R. Moos, F. Panzer: A Solvent free Route for Halide Perovskite Film Processing Based on Pressure Treatment of Perovskite Powders, nanoGe Fall Meeting, 04.11.-08.11.2019, Berlin, Deutschland
- R. Moos, M. Schubert, P. Nieke, **N. Leupold**, J. Kita, D. Hanft, T. Nazarenus, P. Glosse, J. Exner, M. Schubert: The Aerosol Deposition Method: Novel Ideas for Functional Films, The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (PACRIM 13), 27.10.-1.11.2019, Okinawa, Japan
- T. Nazarenus, J. Exner, P. Glosse, D. Hanft, **N. Leupold**, P. Nieke, M. Schubert, M. Schubert, J. Kita, R. Moos: Aerosolbasierte Kaltabscheidung - Herstellung dichter keramischer Funktionsschichten bei Raumtemperatur, Werkstoffwoche 2019, 18.09.-20.09.2019, Dresden, Deutschland
- J. Exner, M. Schubert, D. Hanft, T. Nazarenus, P. Nieke, P. Glosse, **N. Leupold**, M. Schubert, J. Kita, R. Moos: Aerosol Deposition – Dry spray coating of functional ceramic films directly at room temperature, Solid State Ionics 22, 16.06.-21.06.2019, Seoul, Korea
- **N. Leupold**, M. Schultz, K. Schötz, R. Moos, F. Panzer: A completely solvent free route for hybrid perovskite film processing based on pressure treatment of perovskite powders - decoupling material synthesis and film formation, DPG-Frühjahrstagung, 31.03.-05.04.2019, Regensburg, Deutschland
- M. Schultz, **N. Leupold**, K. Schötz, R. Moos, F. Panzer: Impact of microstructure of hybrid perovskite powders on the mechanical properties of completely dry processed perovskite layers via pressing, DPG-Frühjahrstagung, 31.03.-05.04.2019, Regensburg, Deutschland
- **N. Leupold**, M. Schultz, K. Schötz, R. Moos, F. Panzer: A completely Solvent free Route for Hybrid Perovskite Film Processing Based on Pressure Treatment of Perovskite Powders – Decoupling Material Synthesis and Film Formation, International Conference on Interfaces in Organic and Hybrid Thin-Film Optoelectronics (INFORM), 05.03 – 07.03.2019, Valencia, Spanien
- R. Moos, J. Kita, M. Bektas, J. Exner, P. Glosse, D. Hanft, **N. Leupold**, T. Nazarenus, P. Nieke, M. Schubert, M. Schubert: Dense films prepared at room temperature directly from the ceramic powder: An overview on the Aerosol Deposition Method (ADM), Materials Science and Engineering Congress (MSE), 26.09.-28.9.2018, Darmstadt, Deutschland

- M. Schubert, **N. Leupold**, J. Kita, R. Moos: High Temperature Insulating Properties of Aerosol Deposited Alumina Films, 42nd International Conference and Expo on Advanced Ceramics and Composites (ICACC18), 21.01.-26.01.2018, Daytona Beach, Florida
- R. Moos, M. Schubert, J. Exner, M. Hahn, **N. Leupold**, J. Kita: Some novel aspects when manufacturing alumina films by the Aerosol Deposition Method (ADM), The 12th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology (PACRIM 12), 21.5.-26.5.2017, Waikoloa, Hawaii
- G. Hagen, **N. Leupold**, S. Wiegärtner, J. Kita, R. Moos: Neuartige Sensoranwendung zur Katalysator-Materialcharakterisierung, 12. Dresdner Sensor-Symposium, 07.12.-09.12.2015, Dresden, Deutschland
- G. Hagen, **N. Leupold**, S. Wiegärtner, R. Moos: Sensor Tool for Fast Catalyst Material Light-off Characterization, 10th International Congress on Catalysis and Automotive Pollution Control (CAPOC10), 28.10.-30.10.2015, Brüssel, Belgien
- G. Hagen, **N. Leupold**, S. Wiegärtner, H. Wittmann, R. Moos: Temperature Modulated Thermoelectric Gas Sensors, Proceedings of the 17th International Conference on Sensors and Measurement Technology (Sensor 2015), 19.05.-21.05.2015, Nürnberg, Deutschland

## Patente

- J. Exner, J. Kita, **N. Leupold**, M. Linz, R. Moos, T. Nazarenus: Vorrichtung für die aerosolbasierte Kaltabscheidung (Aerosol-Depositions-Methode, ADM) zur Aufbereitung beschädigter Oberflächen, Deutsche Patentanmeldung, DE102020005738A1, Prioritätsdatum 18.09.2020
- J. Exner, J. Kita, **N. Leupold**, M. Linz, R. Moos, T. Nazarenus: Vorrichtung für die aerosolbasierte Kaltabscheidung (Aerosol-Depositions-Methode, ADM) zur Verwendung in flüssigen Umgebungen, Deutsche Patentanmeldung, DE102020005726A1, Prioritätsdatum 18.09.2020
- **N. Leupold**, R. Moos, F. Panzer: Verfahren zur trockenen Herstellung von Schichten bestehend aus Halogen-Perowskiten zur Anwendung in optoelektronischen Bauteilen, Deutsche Patentanmeldung, DE102019008940A1, Prioritätsdatum 20.12.2019
- J. Exner, P. Glosse, D. Hanft, J. Kita, **N. Leupold**, R. Moos, T. Nazarenus, P. Nieke: Verfahren zur optischen (Nach-)Behandlung von mittels aerosolbasierter Kaltabscheidung hergestellten Beschichtungen, Deutsche Patentanmeldung, DE102019008041A1, Prioritätsdatum 20.11.2019
- J. Exner, P. Glosse, D. Hanft, J. Kita, **N. Leupold**, R. Moos, T. Nazarenus, P. Nieke, M. Schubert, M. Schubert: Vorrichtung zur Aerosolerzeugung für die aerosolbasierte Kaltabscheidung (Aerosol-Depositions-Methode, ADM), Deutsche Patentanmeldung, DE102019005459A1, Prioritätsdatum 16.08.2019

- A. Köhler, **N. Leupold**, R. Moos, F. Panzer, K. Schötz: Verfahren zur Aufarbeitung von hybriden Perowskiten, Deutsche Patentanmeldung, DE102019001366A1, Prioritätsdatum 26.02.2019
- J. Exner, P. Glosse, D. Hanft, J. Kita, **N. Leupold**, R. Moos, T. Nazarenus, M. Schubert, M. Schubert: Verfahren zur Einstellung der Kristallitgröße bei pulverförmigen Beschichtungsmaterialien für die aerosolbasierte Kaltabscheidung (Aerosol-Depositionsmethode, ADM), Deutsche Patentanmeldung, DE102018003289, Prioritätsdatum 21.04.2018

## Danksagung

Diese Arbeit wäre ohne die Hilfe und Unterstützung, die ich in den vergangenen Jahren von verschiedener Seite erhalten habe, in dieser Form nicht möglich gewesen. An dieser Stelle möchte ich mich bei allen herzlich bedanken.

Ganz besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr.-Ing Ralf Moos für die Möglichkeit, diese Doktorarbeit auf dem spannenden, aber auch fordernden Gebiet der Halogenidperowskite anzufertigen. Vielen Dank für die konstruktiven Diskussionen, die Anregungen zur weiteren Forschung sowie das entgegengebrachte Vertrauen und die Möglichkeit, mich innerhalb der Perowskitgruppe in Zusammenarbeit mit dem Lehrstuhl für Optoelektronik weicher Materie einbringen zu können.

Nicht weniger bedanke ich mich bei Dr. Fabian Panzer, der als Leiter der interdisziplinären Perowskitarbeitsgruppe mich wissenschaftlich und auch persönlich genauso vorangebracht hat wie mein Doktorvater. Danke für den Zusammenhalt, den Du innerhalb der Gruppe geschaffen hast, für die Organisation gemeinsamer Abende und für deine musikalischen Empfehlungen.

Bei Prof. Dr. Anna Köhler (Lehrstuhl für Optoelektronik weicher Materie) möchte ich mich für die Übernahme des Zweitgutachtens meiner Dissertation, die wissenschaftlichen Ratschläge und ganz besonders für die Übernahme eines Teils meiner Finanzierung zur Fortführung der interdisziplinären Perowskitarbeitsgruppe bedanken.

Vielen Dank an alle aktuellen und ehemaligen Kolleginnen und Kollegen des Lehrstuhls für Funktionsmaterialien für die angenehme Arbeitsatmosphäre, die Hilfe bei Problemen und für viele fachliche und fachfremde Diskussionen. Ohne euch hätte die Zeit am Lehrstuhl nur halb so viel Spaß gemacht. Hervorheben möchte ich an dieser Stelle Robin Werner, mit dem ich mein Büro beinahe sechs Jahre geteilt habe. Danke für die Unterstützung und die vertrauensvollen Gespräche!

Bei der Perowskitgruppe bedanke ich mich für die großartige Zusammenarbeit bei so vielen verschiedenen Projekten. Auch wenn es uns die Halogenidperowskite meistens nicht leicht gemacht haben, war von allen immer große Motivation und gegenseitige Unterstützung vorhanden. Ich habe mich als einziger Ingenieur unter Physikern immer gut aufgehoben gefühlt.

Herzlichen Dank an alle, die mich mit Messungen oder im Labor unterstützt haben, namentlich seien erwähnt: Angelika Mergner, Nicole Hall, Robin Werner, Dr.-Ing. Jaroslav Kita, Andreas Müller, Irene Bauer, Philipp Ramming, Dr. Konstantin Schötz, Simon Biberger, Christina Witt und Dr. Helen Grüninger. Besonders hervorzuheben ist Monika Daubinger, die mich durch unzählige Synthesen mit dem Halogenidperowskitpulver versorgt und auch sonst bei anfallenden Arbeiten im Labor unterstützt hat. Zudem bedanke ich mich bei den Gerätebetreuern des XRD (Lehrstuhl Metallische Werkstoffe) für dessen Wartung und die Terminvergabe, bei Monika Röthel für die Unterstützung bei organisatorischen Themen sowie bei den wissenschaftlichen Werkstätten der Universität für die stets gute Zusammenarbeit.

Meinen ehemaligen Studentinnen und Studenten sowie Hiwis und NWHKs danke ich für die tatkräftige Unterstützung. Bei Robin Werner und Philipp Ramming bedanke ich mich für das Lesen meiner Dissertation und die vielen wertvollen Anmerkungen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Finanzierung zweier Forschungsprojekte, auf denen diese Dissertation basiert.

Bei meinen Eltern möchte ich mich für die liebevolle und bedingungslose Unterstützung bedanken, die mich durch meine Schulzeit, das Studium und nun meine Promotion begleitet hat. Zuletzt vielen Dank an meine Frau Annalena für das Aufspüren der vielen Kommafehler und der letzten Rechtschreibfehler beim finalen Korrekturlesen der Dissertation. Du hast mir immer, und ganz besonders in den letzten Wochen vor der Fertigstellung der Dissertation, den Rücken freigehalten, mich in schwierigen Phasen ermutigt und Dich bei Erfolgen mit mir gefreut!