



**Grenzflächenverhalten bleifreier
Perowskitschichten zur Nutzung in
Dünnschichtsolarzellen**

**Contact formation of
lead-free perovskites for their use
in thin film photovoltaics**

Dissertation

zur Erlangung des Titels Dr. rer. nat
vorgelegt von

Jonas Horn

dem Fachbereich 07
der Justus-Liebig-Universität Gießen

Erstgutachter:
Zweitgutachter:

Prof. Dr. rer. nat. Derck Schlettwein
Prof. Dr. rer. nat. Detlev Hofmann

Ehrenwörtliche Erklärung

Ich erkläre: Ich habe die vorgelegte Dissertation selbstständig und ohne unerlaubte fremde Hilfe und nur mit den Hilfen angefertigt, die ich in der Dissertation angegeben habe. Alle Textstellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten Schriften entnommen sind, und alle Angaben, die auf mündlichen Auskünften beruhen, sind als solche kenntlich gemacht. Ich stimme einer evtl. Überprüfung meiner Dissertation durch eine Antiplagiat-Software zu. Bei den von mir durchgeführten und in der Dissertation erwähnten Untersuchungen habe ich die Grundsätze guter wissenschaftlicher Praxis, wie sie in der „Satzung der Justus-Liebig-Universität Gießen zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis“ niedergelegt sind, eingehalten.

Jonas Horn

Gießen, den 30.06.2022

Zusammenfassung

Diese Dissertation behandelt die bleifreien Perowskitmaterialien FASnI_3 und $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ und deren Grenzflächenverhalten, welches von zentraler Bedeutung für den Einsatz der halbleitenden Materialien in optoelektronischen Bauteilen ist. Mittels Kelvin-Sonden-Mikroskopie wurde die Veränderung der Austrittsarbeit von FASnI_3 und darauf deponierter Elektronen- und Lochtransportmaterialien untersucht und Rückschlüsse auf Bandverbiegung und Dotierung durch Interdiffusion gezogen. So konnten verschiedene organische Halbleiter als vielversprechende Kontaktmaterialien für bleifreie Perowskitsolarzellen identifiziert werden. Der Einfluss der Kontaktausbildung der Perowskite mit Metallen wurde außerdem anhand elektrischer Messungen auf mikrostrukturierten Interdigitalelektroden untersucht. Hier konnte die für Perowskitmaterialien charakteristische Hysterese im Strom-Spannungs-Verhalten beobachtet und mit Ionenbewegung und daraus resultierender Modifikation des Metall-Halbleiter-Kontaktes korreliert werden. Durch gezielte strukturelle Veränderungen der Perowskitschicht konnte ebendiese Hysterese weitgehend unterdrückt werden. In den weiteren Arbeiten wurde der bleifreie Doppelperowskit $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ untersucht, dessen Langzeitstabilität in Solarzellegeometrie gezeigt und die Strom-Spannungs-Hysterese analysiert. Weiterhin wurden $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ -Schichten, die von einem Kooperationspartner durch gezielte Dotierung mit Lanthaniden sowie durch das Einbringen von organischen Kationen strukturell modifiziert wurden, mittels Rasterkraft- und Kelvin-Sonden-Mikroskopie untersucht. Durch die strukturelle Anpassung konnten die optischen Eigenschaften und das Kontaktverhalten modifiziert werden, um für optoelektronische Bauteile besser geeignete Eigenschaften zu erreichen. Die Ergebnisse der publizierten Arbeiten wurden in einem Übersichtsartikel gemeinsam mit dem Stand des Wissens eingeordnet.

Abstract

In this work the lead-free perovskite materials FASnI_3 and $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ and their interfacial behavior were studied, which is of great relevance for their usage in solar cells and other optoelectronic devices. Kelvin probe force microscopy was applied as the key method to study the change in work function of the perovskite and subsequently deposited electron and hole transport materials. Thereby, information on film growth, band bending and doping by interdiffusion was obtained and different organic semiconductors were identified as potentially promising contact materials in tin-based perovskite solar cells. The influence of the contact formation of FASnI_3 with metals was examined by means of electrical measurements on interdigital gold electrodes. The hysteresis in the current-voltage characteristics, known for hybrid perovskite materials, was observed and correlated with ion movement in the perovskite layer leading to a modification of the contact between the metal and the semiconductor. This hysteresis can be suppressed to a large extent by specific structural changes of the perovskite layer. As a second lead-free material, the long-term stability and the current-voltage-hysteresis of the double perovskite $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ were studied. Furthermore, structurally modified $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ -layers were analyzed by AFM and KPFM. These materials were synthesized by a collaborator to adjust the optical properties and contact behavior of the lead-free perovskite in order to achieve more suitable layer properties for optoelectronic components. While doping with lanthanides induced only minor changes on work function and morphology, using larger cations, which induce the growth of a 2D-layered perovskite, showed significant influence on thin film morphology as well as on the work function. The published results were further classified in a review article in context with recent topic related literature on contact formation of lead-free perovskite materials.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	3
2.1	Kontakt zwischen Metallen und Halbleitern	3
2.2	Homogener Halbleiterkontakt	4
2.3	Heterogener Halbleiterkontakt	6
3	Hybride Perowskitmaterialien	8
3.1	Struktur von zwei- und dreidimensionalen Perowskitschichten	8
3.2	Elektrische und optische Eigenschaften hybrider Perowskitmaterialien	10
3.3	Dünnschichtsolarzellen unter Verwendung von Perowskitabsorbern	12
3.4	Substitution von Blei	13
4	Publikation 1	15
5	Experimentelle Grundlagen	29
5.1	Rasterkraftmikroskopie	29
5.2	Kelvin-Sonden-Mikroskopie	29
5.3	Ultrakurzzeit-Absorptionsspektroskopie	31
5.4	Präparation von Dünnschichten mittels Spin-Coating	33
6	Durchführung der Experimente	34
6.1	Präparation von dünnen Schichten	34
6.2	Elektrische Charakterisierung	34
6.3	Morphologische und strukturelle Charakterisierung	34
6.4	Rasterkraftmikroskopie und Kelvin-Sonden-Mikroskopie	35
6.5	Optische Charakterisierung	36
7	Publikation 2	37
8	Publikation 3	48
9	Publikation 4	60
10	Untersuchungen an $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$	74
10.1	Dünnschichtsolarzellen mit $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ als Absorptionsschicht	74
10.2	Kontaktverhalten von $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$	75
10.3	Dotierung von $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ durch Ytterbium und Europium	78
10.4	Zweidimensionale Doppelperowskitschichten	79
11	Zusammenfassung	82

Literaturverzeichnis	85
Liste der verwendeten Symbole.....	100
Danksagungen	102
Anhang: Publikationen und Tagungsbeiträge.....	IV
A.1 Publikationen als Erstautor	IV
A.2 Publikationen als Co-Autor	IV
A.3 Tagungsbeiträge	V

Abkürzungsverzeichnis

AFM	Rasterkraftmikroskopie, engl. <i>atomic force microscopy</i>
AM	amplitudenmoduliert
BABr	Buthylammoniumbromid
C ₆₀	Buckminster-Fulleren
CPD	Kontaktpotentialdifferenz
CuPc	Kupferphthalocyanin
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DSSC	farbstoffsensibilisierten Solarzellen, engl. <i>dye sensitized solar cells</i>
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EPBT	Energetische Amortisationszeit, engl. <i>energy-payback time</i>
ETM	Elektronentransportmaterial
FA ⁺	Formamidinium, CH(NH ₂) ₂ ⁺
FAI	Formamidiniumiodid, CH(NH ₂) ₂ I
FASnI ₃	Formamidiniumzinniodid
FM	frequenzmoduliert
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital, engl. <i>highest occupied molecular orbital</i>
HTM	Lochtransportmaterial, engl. <i>hole transport material</i>
KPFM	Kelvin-Sonden-Mikroskopie, engl. <i>Kelvin probe force microscopy</i>
LED	Leuchtdiode
MA ⁺	Methylammonium, CH ₃ NH ₃ ⁺
MAPbI ₃	Methylammoniumbleiiodid
m-MTDATA	4,4',4''-Tris[phenyl(m-tolyl)amino]triphenylamin
PEA ⁺	Phenylethylammonium, C ₈ H ₁₂ N ⁺
PEAI	Phenylethylammoniumiodid, C ₈ H ₁₂ NI
PES	Photoelektronenspektroskopie
PVD	physikalische Gasphasenabscheidung, engl. <i>physical vapor deposition</i>
Ref	Literaturquelle, engl. <i>reference</i>
TAS	Transiente Absorptionsspektroskopie
XRD	Röntgenbeugung, engl. <i>X-ray diffraction</i>

1 Einleitung

Die Eingrenzung des anthropogenen Klimawandels, der zu einem großen Teil durch die energetische Nutzung fossiler Brennstoffe und dem daraus resultierenden Anstieg der CO_2 -Konzentration in der Erdatmosphäre hervorgerufen wird, ist eine der wichtigsten Aufgaben unserer und der nachfolgenden Generation.^{1,2} Da die globale elektrische Energieversorgung, der Energiebedarf für Mobilität und im Gebäudesektor bislang hauptsächlich auf der thermischen Nutzung von fossilen Brennstoffen beruht^{3,4}, besteht weitreichender wissenschaftlicher und politischer Konsens darüber, dass die Nutzung erneuerbarer Energien ein elementarer Ansatzpunkt zur Eingrenzung des Klimawandels ist.⁵ Die zentrale Energiequelle der Erde ist die Strahlungsenergie der Sonne, was die Photovoltaik als direkte Umwandlung dieser Energie in nutzbare elektrische Energie zu einem Kernelement der zukünftigen elektrischen Energieversorgung macht. Trotz stark gesunkener Preise für kommerzielle Photovoltaikmodule^{6,7} könnten neuartige Photovoltaik-Technologien bestehende Systeme ergänzen oder verdrängen. Neben konventionellen siliziumbasierten Solarzellen werden verschiedene weitere Absorbermaterialien und Solarzellenkonzepte untersucht, um die Nachteile von Silizium (z.B. hohe Temperaturen bei der Herstellung, geringer Absorptionskoeffizient und daher große Absorberschichtdicken) zu umgehen. Hierbei könnte den Perowskit-Solarzellen (PSCs) aufgrund ihres zumindest im Labormaßstab mit konventionellen Si-Solarzellen vergleichbaren Wirkungsgrads, einer energetischen Amortisationszeit von wenigen Monaten und konkurrenzfähigen Stromgestehungskosten von wenigen cent/kWh eine entscheidende Rolle zukommen.^{8,9} Perowskit bezeichnet die photoelektrisch aktive Schicht in PSCs, welche durch ihre stöchiometrische Zusammensetzung ABX_3 und die der Struktur des namensgebenden Minerals Perowskit (CaTiO_3) ähnelnden Kristallstruktur charakterisiert wird. Organisch-anorganisch hybride Perowskitmaterialien setzen sich typischerweise aus einem organischen Molekül (A) und verschiedenen Bleihalogeniden (BX_2) zusammen. Diese können aus Lösung aufgebracht werden, kristallisieren bei vergleichsweise geringen Temperaturen und weisen neben einer Bandlücke im sichtbaren Spektralbereich auch außergewöhnlich große Ladungsträgerdiffusionslängen und -lebensdauern sowie eine hohe Defekttoleranz auf.^{10,11} Aufgrund des großen Absorptionskoeffizienten sind wenige hundert Nanometer Schichtdicke ausreichend um den Großteil des einfallenden Lichts zu absorbieren und das Material in Dünnschicht-Solarzellen einzusetzen.¹² Eine zentrale Herausforderung für PSCs besteht darin, die chemische Stabilität der Absorbermaterialien zu erhöhen und das enthaltene Blei aufgrund dessen Toxizität zu vermeiden, um den kommerziellen Einsatz solcher Solarzellen zu erleichtern.¹³ Aufgrund der chemischen Ähnlichkeit eignet sich hierfür Zinn, welches in ähnlichen Materialkombinationen zum Teil vergleichbare Schichteigenschaften aufweist.¹⁴ Das in dieser Arbeit hauptsächlich untersuchte Perowskitmaterial ist Formamidiniumzinniodid (FASnI_3 mit $\text{FA}^+ = \text{CH}(\text{NH}_2)_2^+$) welches mit bisher 14,8 % die höchsten Wirkungsgrade aller bleifreien Perowskitmaterialien erzielt.¹⁵ Ein weiteres mögliches Substitutionsmaterial für Pb-basierte Perowskite ist der anorganische Doppelperowskit $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$, der zwar aufgrund seiner nicht idealen optischen Eigenschaften nur begrenzte Relevanz als Absorbermaterial in Solarzellen hat aber aufgrund seiner chemischen Stabilität¹⁶ und langen Ladungsträgerlebensdauern^{17,18} interessant zur Nutzung in optoelektronischen Bauteilen sein kann. In

Perowskitsolarzellen wird die lichtabsorbierende Perowskitschicht zwischen einem n- und einem p-leitenden Halbleiter eingesetzt.¹⁹ Die Grenzflächen zwischen dem Perowskiten und den beiden Halbleitern spielen eine zentrale Rolle für die Zellfunktion, da sie Ladungsträger selektiv leiten oder blockieren und an den Kontakten eine Raumladungszone ausbilden können, welche die Ladungsträgerextraktion verbessern kann.²⁰ Grenzflächen stellen andererseits immer eine Unterbrechung der Periodizität des Gitters dar, an denen Fehlstellen entstehen und freie Ladungsträger rekombinieren oder gestreut werden können, was die Effizienz von Solarzellen mindert und daher gezielt kontrolliert werden muss.²¹

Ziel der vorliegenden Arbeit ist daher ein verbessertes Verständnis der Grenzflächen, des Ladungstransports und der Kontaktausbildung von bleifreien Perowskiten zu angrenzenden halbleitenden oder metallischen Materialien. Im Perowskitgitter besonders bewegliche Ionen, welche beispielsweise aufgrund externer elektrischer Felder migrieren, können die elektrische Kontaktausbildung an den Grenzflächen beeinflussen. Dieser Effekt wird hinter der häufig beobachteten Hysterese in der Strom-Spannungs-Charakteristik sowie der Beeinflussung der elektrischen Eigenschaften durch vorhergehende elektrische Polarisierung von Perowskitschichten vermutet²² und deshalb in dieser Arbeit für FASnI_3 und $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ genauer untersucht.

Der aktuelle Stand des Wissens zu diesen Grenzflächen in bleifreien PSCs und deren Einfluss auf die Funktionsweise der Zellen ist in **Publikation 1** (s. Kapitel 4) zusammengefasst. Aus dieser ergibt sich der Literaturzusammenhang der dieser kumulativen Dissertationsschrift zugrunde liegenden einzelnen Artikel zueinander sowie deren Einordnung in den Stand des Wissens. **Publikation 2** (s. Kapitel 7) setzt sich mit den elektrischen und optischen Eigenschaften von FASnI_3 sowie dessen Kontaktausbildung mit Gold auseinander. Hierbei wird die Hysterese in der Strom-Spannungs-Charakteristik untersucht und durch Veränderung der Injektionsbarriere am Metall-Halbleiter-Kontakt aufgrund von beweglichen Ionen erklärt. Die **Publikationen 3** (s. Kapitel 8) und **4** (s. Kapitel 9) setzen den Fokus direkt auf die Kontaktausbildung von FASnI_3 mit in PSCs zum Einsatz kommenden organischen n-Halbleiter C_{60} (**Publikation 3**) und verschiedenen organischen p-Halbleitern (**Publikation 4**).

Als zweites bleifreies Perowskitmaterial steht der Doppelperowskit $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$, dessen optische Eigenschaften und seine Kontaktausbildung im Fokus. Die Hysterese in der Strom-Spannungs-Charakteristik wird untersucht. Zeitabhängige Messung des Potentialabfalls über der Perowskitschicht deuten darauf hin, dass ein extern angelegtes elektrisches Feld zu Veränderungen am Kontakt zwischen Halbleiter und Metall führt, welche die elektrischen Eigenschaften beeinflussen. Weiterhin wird darauf eingegangen, wie sich die Austrittsarbeit von 3D- und 2D-Doppelperowskitschichten aufgrund von Zusammensetzung oder Dotierung verändert.

In der vorliegenden kumulativen Dissertationsschrift werden zunächst die wissenschaftlichen Grundlagen dargestellt. Nach Einbettung der Erstautorenpublikationen mit einer Darstellung meines jeweiligen Beitrags folgt eine Übersicht über weitere für den Zusammenhang wichtige Ergebnisse, mit denen ich im Rahmen dieser Arbeit als Koautor zu weiteren Publikationen beigetragen habe.

2 Grundlagen

Grenzflächen spielen in Halbleiterbauelementen eine entscheidende Rolle, weil sie einerseits die Periodizität des Gitters stören und somit für Fehlstellen und Defekte verantwortlich sind, welche die elektrischen Eigenschaften und damit die Funktion des Bauteils beeinflussen können.²⁰ Andererseits sind Grenzflächen essentiell für viele Halbleiterbauelemente, wie beispielsweise die Schottky-Diode, die durch den Kontakt zwischen Halbleiter und Metall zustande kommt.²³ Die Relevanz solcher Grenzflächen wird zwar insbesondere in **Publikation 1** aber auch in den **Publikationen 3** und **4** kurz erläutert, spielt aber für diese Arbeit eine so zentrale Rolle, dass sie hier separat diskutiert werden soll.

2.1 Kontakt zwischen Metallen und Halbleitern

Wenn ein Metall und ein Halbleiter mit unterschiedlichen Fermi-Niveaus miteinander in Kontakt gebracht werden, führt dies an der Grenzfläche im Halbleiter zu einer Bandverbiegung, die sich auf das Leitungsverhalten des Übergangs auswirkt und entweder einen ohmschen Kontakt mit energetisch sehr kleiner Barriere oder einen Schottky-Kontakt mit energetisch größerer Barriere zur Folge hat.²⁴ Die Entstehung eines Schottky-Kontakts zwischen einem n-dotierten Halbleiter und einem Metall mit großer Austrittsarbeit ist in Abbildung 1 schematisch dargestellt. Zunächst sind die beiden Materialien räumlich und elektrisch getrennt und die Fermi-Niveaus unabhängig voneinander. Nach elektrischer Verbindung und räumlicher Annäherung, vergrößert sich die elektrische Feldstärke zwischen den Materialien, es sammelt sich negative Ladung im Metall an, was der Ausbildung einer Verarmungszone bzw. Raumladungszone im Halbleiter und einer Bandverbiegung entspricht. Sobald der Abstand ausreichend klein ist, dass Ladungstransport erfolgen kann, verschwindet das Feld zwischen den Materialien und die (maximale) Barriere mit einer Höhe von $q\phi_{SB,n} = q(\Phi_M - X)$ bildet sich aus (Abbildung 1b). Im Fall eines p-dotierten Halbleiters ergibt sich entsprechend $q\phi_{SB,p} = E_g - q(\Phi_M - X)$.

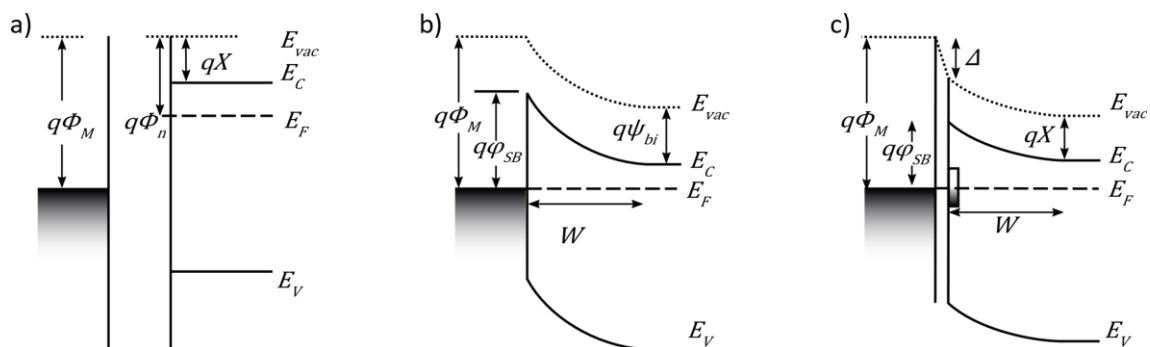


Abbildung 1: Entstehung eines Schottky-Kontakts durch Annäherung eines Metalls (jeweils links) an einen n-dotierten Halbleiter (rechts). a) ohne Kontakt, b) in direktem Kontakt und c) in direktem Kontakt unter Berücksichtigung von Oberflächenzuständen im Halbleiter, *Fermi-Level-Pinning* und einem Grenzflächendipol Δ . Abbildung angelehnt an Refs. ^{25,26}.

Die reale Kontaktausbildung weicht aufgrund von Oberflächenverunreinigungen, Oberflächenzuständen im Halbleiter oder der möglichen Ausbildung von Grenzflächenschichten und Grenzflächenzuständen typischerweise von dem von Mott und Schottky beschriebenen Verhalten ab (Abbildung 1c).²⁵ Dies kann zur

Ausbildung eines Grenzflächendipols Δ führen, welches beispielsweise durch Legierung oder Interdiffusion auftreten kann, aber auch durch Ausrichten von elektrischen Dipolen an der Grenzfläche.^{26,27} Eine wichtige Rolle für die Kontakteinstellung und die Bandverbiegung im Halbleiter spielt außerdem das *Fermi-Level-Pinning*, das durch eine große Dichte von Oberflächenzuständen im Halbleiter bzw. an der Grenzfläche zwischen Halbleiter und Metall hervorgerufen wird. Diese Zustände können die Position des Fermi-Niveaus festlegen und dazu führen, dass das Kontaktverhalten weder von der Dotierkonzentration im Halbleiter noch von der Austrittsarbeit des Metalls abhängt. Dies ist bei kovalent gebundenen Elementhalbleitern (Si, Ge) oder III-V-Halbleitern häufig der Fall, da die Ausbildung der Barriere durch Grenzflächenzustände dominiert wird.²⁵ Bei Halbleitern mit einer großen Elektronegativitätsdifferenz zwischen den beteiligten Elementen und daher ionisch dominierten Bindungsanteilen (z.B. ZnS oder CdS) ist die Barrierenhöhe hingegen stark von der Austrittsarbeit des Metalls abhängig.²⁵ Die Wechselwirkung der Zustände an den Bandkanten bei Pb- oder Sn-basierten Perowskiten (Pb 6s² oder Sn 5s² mit I 5p) kann nicht klar einem Bindungstyp zugeordnet werden, weil sie sowohl kovalente als auch ionische Anteile aufweist.²⁸ Dementsprechend kann für den Kontakt zwischen den untersuchten Perowskiten und einem Metall mit einer gegebenen Austrittsarbeit keine quantitative Prognose getroffen werden. Der Kontakt zwischen einem Metall und dem Perowskiten FASnI₃ spielt für die elektrischen Eigenschaften der in **Publikation 2** beschriebenen Schichten eine entscheidende Rolle. Die Schottky-Barriere am Kontakt kann durch Anlegen einer Spannung und dadurch hervorgerufene Drift von Ionen modifiziert werden, wodurch ein größerer Stromfluss in die eine und ein deutlich verringerter Stromfluss in die andere Richtung beobachtet wird.²⁹ Auch das in Kapitel 10.2 untersuchte Strom-Spannungs-Verhalten des Doppelperowskiten Cs₂AgBiBr₆ wird durch die Modifikation des Metall-Halbleiter-Kontakts entscheidend beeinflusst.

2.2 Homogener Halbleiterkontakt

Der andere in fast allen Halbleiterbauelementen relevante Kontakt ist der zwischen zwei Halbleitermaterialien, welcher z.B. die Grundlage für p-n-Dioden sowie Feldeffekt- und Bipolartransistoren bildet. Im einfachsten idealisierten Fall wird ein Halbleiterkristall betrachtet, der aus zwei unterschiedlich dotierten Bereichen besteht, die abrupt ineinander übergehen (homogener p-n-Übergang, dargestellt in Abbildung 2).

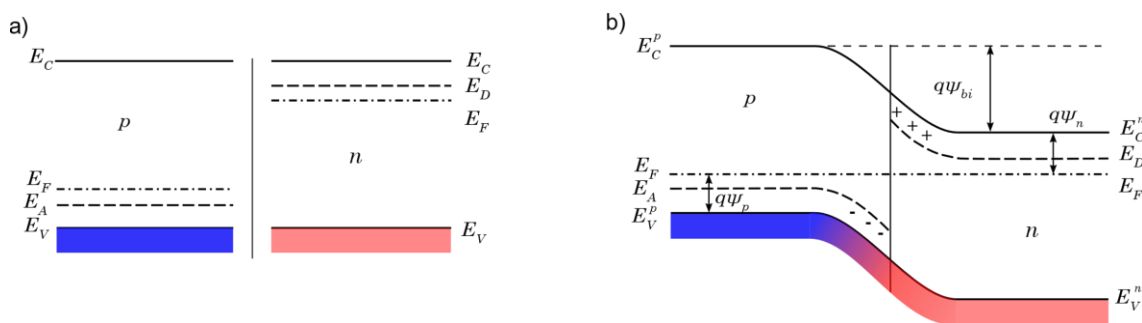


Abbildung 2: Schematische Darstellung eines homogenen p-n-Übergangs. a) p- und n-dotierte Halbleiter ohne Kontakt. b) p-n-Kontakt. Darstellung angelehnt an Refs.^{24,25}

Im thermischen Gleichgewicht muss das Fermi-Niveau im gesamten Kristall konstant sein, deshalb gilt für den Nettostromfluss J_n

$$J_n = 0 = q\mu_n \left(nE + \frac{k_B T}{q} \frac{dn}{dx} \right) = \mu_n n \frac{dE_f}{dx} \quad (2-1)$$

mit der Elektronenbeweglichkeit μ_n , Elektronenkonzentration n , der Fermi-Energie E_f , der Boltzmann-Konstante k_B und der Temperatur T .²⁹ Gleichung (2-1) gilt analog auch für Löcher. Der Stromfluss ist 0, weil der auf die verschiedenen Dotierkonzentrationen zurückzuführende Diffusionsstrom durch den Driftstrom ausgeglichen wird. Der Driftstrom ist die Folge des wegen der zurückbleibenden ortsfesten ionisierten Dotieratome entstehenden elektrischen Feldes in der Raumladungszone. Für die Diffusionsspannung (engl. *built-in-voltage*) $q\psi_{bi} = E_g - (q\psi_n + q\psi_p)$ (s. Abbildung 2) gilt unter der Annahme gleicher Ladungsträgerkonzentrationen im p- und n-dotierten Bereich im Gleichgewicht ($n_n p_n = n_p p_p = n_i^2$)²⁵

$$\psi_{bi} \approx \frac{k_B T}{q} \ln \left(\frac{N_D N_A}{n_i^2} \right) = \frac{k_B T}{q} \ln \left(\frac{p_p}{p_n} \right) = \frac{k_B T}{q} \ln \left(\frac{n_n}{n_p} \right) \quad (2-2)$$

mit der Dichte an Donatoren N_D bzw. Akzeptoren N_A , der intrinsischen Ladungsträgerdichte n_i , den Elektronen- und Lochkonzentrationen als Majoritätsladungsträger n_n bzw. p_p und als Minoritätsladungsträger n_p bzw. p_n . Durch Nutzung der Poisson-Gleichung erhält man²⁵:

$$-\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{\rho}{\epsilon_s} = \frac{q}{\epsilon_s} [(p(x) - n(x)) + (N_D - N_A)]. \quad (2-3)$$

Unter der Annahme, dass alle Störstellen innerhalb der Raumladungszone ionisiert sind ($n \approx p \approx 0$), ergibt sich für die Breite der Raumladungszone im n-dotierten Bereich (analog im p-dotierten Bereich, durch Ersetzen von N_D durch N_A und umgekehrt).^{25,30}

$$W_n = \sqrt{\frac{2\epsilon_s \psi_{bi}}{q} \frac{N_A}{N_D(N_A + N_D)}}. \quad (2-4)$$

Durch Integration im p-dotierten Bereich $-W_p \leq x \leq 0$ (Gl. (2-5)) und im n-dotierten Bereich $0 \leq x \leq W_n$ (Gl.(2-6)) der Raumladungszone erhält man schließlich den Potentialverlauf.³⁰

$$\psi_i(x) = \frac{qN_A}{2\epsilon_s} (x + W_p)^2 + \psi_p \quad (2-5)$$

$$\psi_i(x) = \psi_n - \frac{qN_D}{2\epsilon_s} (W_n - x)^2. \quad (2-6)$$

Die beschriebene Herleitung und Funktionsweise entspricht dem idealisierten Modell. In realen Kontakten sind die Annahme der vollständigen Ionisation der Störstellen, des abrupten Übergangs der Dotierprofile sowie der Kontaktausbildung ohne Ausbildung zusätzlicher Störstellen am Übergang nur begrenzt und unter sehr definierten Präparationsbedingungen (Ultrahochvakuum, staubfreie Umgebung, hochreine Ausgangsmaterialien etc.) gültig.^{25,26}

2.3 Heterogener Halbleiterkontakt

Die Kontaktausbildung zwischen zwei unterschiedlichen Halbleitern ist etwas komplizierter, da neben den quasi-makroskopischen Vorgängen (Bandverbiegung und Ausbildung einer Raumladungszone) noch mikroskopische bzw. atomare Reaktionen direkt an der Grenzfläche stattfinden, die sich auch auf das Kontaktverhalten auswirken.²⁶ Im idealen Fall wird letzteres außer Acht gelassen und der in Abbildung 3b dargestellte Verlauf der Bänder in der Raumladungszone etabliert sich. Hierbei gleicht sich im thermischen Gleichgewicht das Fermi-Niveau über dem Kontakt an. Das Vakuumniveau ist im gesamten Bauteil parallel zu den Bandkanten und stetig wodurch aufgrund der unterschiedlichen Bandlücken und Positionen der Bandkanten Sprünge im Leitungsbandverlauf (ΔE_C) und Valenzbandverlauf (ΔE_V) entstehen. Die Differenz der Austrittsarbeiten führt zu einer Diffusionsspannung und damit zu einer Bandverbiegung am Kontakt. Beide Effekte spielen sich auf verschiedenen Längenskalen ab: während der Sprung in den Bändern innerhalb einiger Atomlagen abgeschlossen ist, kann sich die Raumladungszone über einige hundert Nanometer ausdehnen. Im realen Kontakt treten häufig Fehlstellen, Gitterdefekte und ungesättigte Bindungen auf, die das Fermi-Niveau festlegen („pinnen“) und damit den Kontakt, die Bandverbiegung und die Bandoffsets entscheidend beeinflussen können (Abbildung 3c).²⁶

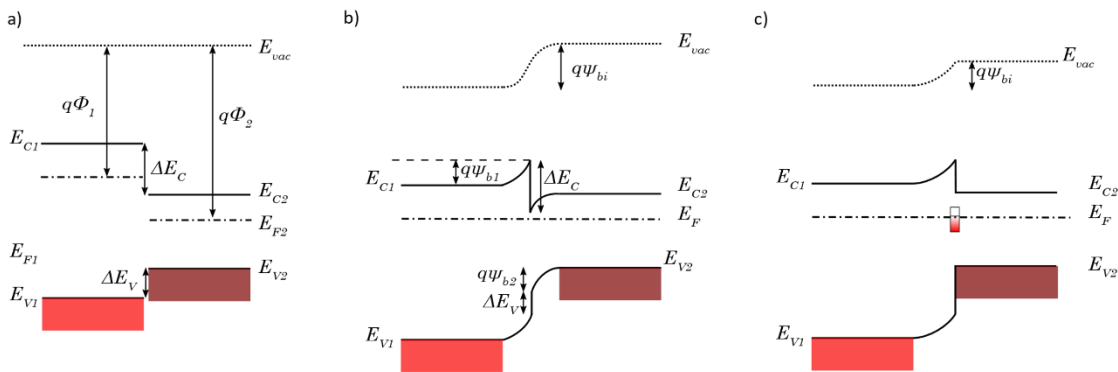


Abbildung 3: Konstruktion der Bandverbiegung an einem Heteroübergang zwischen zwei n-dotierten Halbleitern. a) Isolierte Halbleiter ohne Kontakt, b) nach Angleichen der Fermi-Niveaus im thermischen Gleichgewicht mit eingezeichneter Bandverbiegung, c) mit signifikant hoher Dichte an Oberflächenzuständen, die das Fermi-Niveau festlegen. Abbildung angelehnt an Refs. ^{25,26}.

In PSCs sind heterogene Halbleiterkontakte essentiell für die Zellfunktion, da bis auf die metallische Gegenelektrode und das Glassubstrat nur unterschiedliche Halbleiter genutzt werden (vgl. Kapitel 3.3). Das Verständnis des Potentialverlaufs sowie die Feststellung möglicher Barrieren ist ein wichtiger Baustein, um die Funktionsweise von PSCs zu verstehen und zu verbessern. Der Potentialverlauf im Kontakt kann anhand von schichtdickenabhängigen Messungen des Fermi-Niveaus, z. B. mittels Photoelektronenspektroskopie oder per Kelvin-Sonden-Mikroskopie (KPFM, vgl. Kapitel 5.1), bestimmt werden. Die Untersuchung des Potentialverlaufs im Kontakt zwischen FASnI₃ mit verschiedenen organischen Halbleitern ist zentraler Bestandteil der **Publikationen 3** und **4**. Dabei wurde unter anderem der Verlauf der Bandverbiegung ermittelt, um Dotierkonzentrationen nach Gl. (2-5) sowie den Einfluss von Grenzflächendipolen am

Kontakt abzuschätzen. Basierend auf den mittels KPFM erfassten schichtdickenabhängigen Austrittsarbeiten erfolgte die Rekonstruktion des energetischen Verlaufs der Bandkanten nach dem in Abbildung 3 dargestellten Prinzip.

3 Hybride Perowskitmaterialien

Im Folgenden werden, ergänzend zur Einleitung in **Publikation 1**, die zentral in dieser Arbeit untersuchten Perowskite und deren Eigenschaften beschrieben und deren Eignung als Absorbermaterial herausgearbeitet.

Als Perowskite im gebräuchlichen weiter gefassten Sinn werden Materialien mit der Summenformel ABX_3 bezeichnet, die ähnlich kristallisieren wie das Mineral $CaTiO_3$, welches 1839 von Gustav Rose entdeckt und nach dem russischen Mineralogen Lew Alexejewitsch Perowski benannt wurde. Mögliche Anwendungen von (anorganischen) Perowskiten finden sich im Bereich der Hochtemperatursupraleitung^{31,32} oder als Protonen- oder Ionenleiter in Festoxidbrennstoffzellen.³³ Dieter Weber kombinierte im Jahr 1978 erstmals ein metallisches Kation der Hauptgruppe (IV) an Position B (Pb^{2+} , Sn^{2+}) mit einem Anion aus der Gruppe der Halogenide (Cl^- , I^- , Br^-) und einem passenden organischen Kation (Methylammonium, $CH_3NH_3^+$, MA^+) und erhielt ein schwarzes Perowskitpulver mit halbleitenden (Methylammoniumbleiiodid, $MAPbI_3$) und halbmetalischen (Methylammoniumzinniodid, $MASnI_3$) Eigenschaften.^{34,35} Er legte damit den Grundstein für die optoelektronische Nutzung von organisch-anorganisch hybriden Perowskiten. Weitere Arbeiten folgten am Ende des 20. Jahrhunderts von Mitzi und Papavassiliou bezüglich optischer und halbleitender Eigenschaften sowie der Reduktion der Dimensionalität und strukturellen Variabilität des Materials.^{36–39} Aufbauend auf diese Pionierarbeiten konnte der Perowskit Methylammoniumbleiiodid ($MAPbI_3$) im Jahr 2009 erstmals als Farbstoff in farbstoffsensibilisierten Solarzellen (engl. *dye sensitized solar cells*, DSSCs) eingesetzt werden⁴⁰, was wiederum die Vorarbeit für das bis heute intensiv beforschte Feld der PSCs sowie weiterer optoelektronischer Bauteile (LEDs, Laser, Phototransistoren) darstellte.^{41–45} Das große wissenschaftliche Interesse kann leicht am Anstieg der Zitationen der ersten Veröffentlichung der Verwendung von $MAPbI_3$ in Solarzellen von Kojima et al. abgelesen werden.⁴⁶

3.1 Struktur von zwei- und dreidimensionalen Perowskitschichten

Die dreidimensionale, idealerweise kubische Perowskitstruktur besteht aus BX_6 -Oktaedern, die an den Ecken eines Würfels sitzen, welcher wiederum das meist organische Kation einschließt (Abbildung 4a). Das entscheidende Kriterium zur Ausbildung der dreidimensionalen Perowskitstruktur liefert der Goldschmidtsche Toleranzfaktor⁴⁷

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2} \cdot (r_B + r_X)} \quad (3-1)$$

mit den Goldschmidt-Ionenradien an den Positionen A, B und X. Für $0,8 < t < 1$ und $r_A > r_B > r_X$ kristallisiert das Material idealerweise in einer dreidimensionalen periodischen Struktur. Dieses für oxidische Perowskitmaterialien entwickelte System besitzt bei den untersuchten aus organischen und anorganischen Materialien bestehenden hybriden Perowskiten nur begrenzte Gültigkeit, weil das organische Kation wegen seines nicht kugelförmigen Aufbaus sowie der variablen Bindungslängen nicht dem im Modell vorausgesetzten Bild der (anorganischen) Ionen als harte Kugeln entspricht.⁴⁸ Stattdessen müssen effek-

tive Ionenradien genutzt werden, um realistische Toleranzfaktoren zu erhalten.^{49,50} Eine weitere Modifikation wurde aufgrund der starken kovalenten Bindung zwischen Halogen und Metall vorgeschlagen und mithilfe eines Oktaederfaktors abhängig vom jeweiligen Metallhalogenid realisiert.⁴⁸ Damit ergibt sich für den hauptsächlich in dieser Arbeit untersuchten Perowskiten FASnI_3 $t = 0,998$ und für den meist untersuchten Perowskiten MAPbI_3 $t = 0,912$. Letzterer kristallisiert bei Raumtemperatur in der Raumgruppe $I4cm$ in einem tetragonalen Gitter und geht für höhere Temperaturen ins kubische Gitter über. FASnI_3 kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem mit der Raumgruppe $Amm2$ (Abbildung 4a).⁵¹

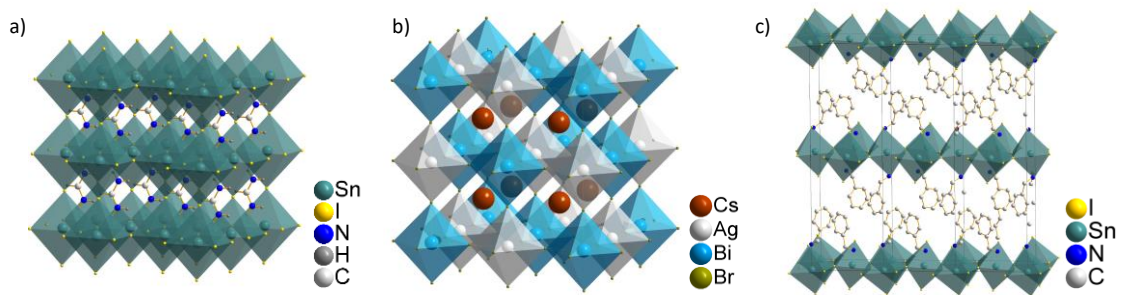


Abbildung 4: Kristallstrukturen von a) FASnI_3 , b) $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ und c) Phenylethylammoniumzinniodid (PEA_2SnI_4). Die den Skizzen zugrundeliegenden Strukturdaten wurden entnommen aus Refs. ^{16,51,52}.

Werden zwei bivalente Kationen B^{2+} durch ein monovalentes Kation B^{+} und ein trivalentes Kation B^{3+} ersetzt, ist die Ladung wie in den ABX_3 -Perowskiten ausgeglichen und man erhält die sogenannten Doppelperowskite ($\text{A}_2\text{B}'\text{B}''\text{X}_6$), vorausgesetzt die gemittelten Ionenradien B' und B'' erlauben die Kristallisation in einem dreidimensionalen Gitter.⁵³ Der Doppelperowskit $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ wird aufgrund seiner chemischen Stabilität an Umgebungsluft und seiner geringen Toxizität als potentieller Ersatz für bleihaltige Perowskite betrachtet.⁵⁴ Hier alternieren AgBr_6 und BiBr_6 Oktaeder und umschließen Cs^+ im Zentrum des Würfels (Abbildung 4b). $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ kristallisiert bei Raumtemperatur im kubischen Kristallsystem mit der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$.⁵⁵

Wenn die Voraussetzung zur Bildung einer dreidimensionalen Perowskitstruktur nicht erfüllt ist, können sich zweidimensionale Schichtstrukturen ausbilden.⁵⁶ Dies wird üblicherweise durch die Nutzung von für die anorganische Überstruktur zu großen, meist organischen Kationen erreicht, die mittels Van-der-Waals-Bindungen angebunden als Abstandhalter zwischen den anorganischen aus Metallhalogenid-Oktaedern bestehenden Schichten wirken.⁵⁷ Die entstehende Quantentrog-Struktur setzt sich aus den in zwei Dimensionen leitfähigen anorganischen Schichten und den isolierenden organischen Zwischenschichten zusammen (Abbildung 4c).⁵⁸ Diese zweidimensionalen Ruddlesden-Popper-Perowskit genannten Schichten weisen generell eine größere Bandlücke und eine größere Exzitonenbindungsenergie auf und sind daher nicht gut als Absorber in Solarzellenanwendungen nutzbar.⁵⁷ Wird ein für die Perowskitstruktur zu großes organisches Kation A' gemeinsam mit einem kleineren, in die Struktur passenden A verwendet, bilden sich gemischte 2D/3D-Strukturen aus $(\text{A}'_2\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{X}_{3n+1})$.⁵⁹ n gibt die Anzahl der anorganischen Schichten an, welche in einem dreidimensionalen Block das kleine Kation umschließen und wiederum von Doppelschichten des größeren organischen Kations

separiert werden.⁶⁰ Bei sehr kleinem Verhältnis $A':A$ und präferentieller Anbindung des A' -Kations an das Substrat kann die 2D-Schicht als Keimschicht für eine darauf wachsende 3D-Perowskitschicht genutzt werden.^{29,61,62} Dies führt zu erhöhter chemischer Stabilität der Perowskitschicht⁶³, präferentiellem Wachstum in (h00)-Richtung und vergrößerter Ladungsträgerlebensdauer.⁶⁴ Der Einfluss dieser 2D/3D-Mischschichten auf die elektrischen und (zeitaufgelösten) optischen Eigenschaften wurde in **Publikation 2** untersucht. Auch der Doppelperowskit $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ kann 2D-Schichtstrukturen bzw. gemischte 2D/3D-Perowskitschichten ausbilden, wenn Cs^+ ganz oder teilweise durch entsprechende organische Kationen substituiert wird.⁶⁵ Dies wurde unter anderem mittels Rasterkraftmikroskopie in Zusammenarbeit mit F. Schmitz in einer Kooperation untersucht (vgl. Kapitel 10.4 und **Refs.** ^{66,67}).

3.2 Elektrische und optische Eigenschaften hybrider Perowskitmaterialien

Die untersuchten Perowskite weisen einige Eigenschaften auf, die für deren Nutzung in Dünnschichtsolarzellen und anderen optoelektronischen Anwendungen wichtig sind. Entscheidend sind die optischen Eigenschaften, sowohl hinsichtlich Absorption als auch Emission, die elektrischen Eigenschaften sowie die Charakteristika der Fehlstellen und der daraus resultierenden ionischen Leitfähigkeit.

Über MAPbI_3 und das zinnhaltige Äquivalent MASnI_3 wurde bereits 1996 von breiter optischer Absorption im sichtbaren Spektralbereich und relativ zur Absorptionskante nur wenig rotverschobener Emission berichtet.⁶⁸ Auch eine systematische Vergrößerung der Bandlücke bei Substitution von Iod durch Brom, eine geringe Exzitonenbindungsenergie von 20 – 30 meV und daraus resultierend das Vorhandensein von freien Ladungsträgern bei Raumtemperatur für MAPbI_3 und MASnI_3 wurden bereits früh beschrieben.⁵⁶ Für die Verwendung in Solarzellen ist insbesondere der über einen breiten Bereich des sichtbaren Spektrums hohe Absorptionskoeffizient (z.B. $>3 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ für MAPbI_3), welcher den von Silizium um etwa eine Größenordnung übersteigt, entscheidend.¹² Dadurch ist bereits bei geringen Schichtdicken von 300 – 500 nm die vollständige Absorption des einfallenden sichtbaren Lichts möglich.

Zur elektronischen Bandstruktur an den Bandkanten tragen nur die anorganischen Teile (Pb bzw. Sn und das Halogen) bei. Das Valenzband ergibt sich bei MAPbI_3 und FASnI_3 aus der antibindenden Hybridisierung von Pb 6s² bzw. Sn 5s² und I 5p Orbitalen, während die Orbitale des organischen Kations nicht entscheidend zur Bandstruktur an den Bandkanten beitragen.^{69–71} Ersteres verschiebt die Valenzbandkante zu höheren Energien und hat zur Folge, dass die Defekte mit der geringen Bildungsenthalpie, z.B. I⁻-Leerstellen (V_{I}), energetisch nahe an der Bandkante oder sogar innerhalb des Bandes liegen und deshalb die elektronischen Eigenschaften kaum beeinflussen.^{11,72,73} Diese Defekttoleranz ist, zumindest für die Pb-basierten Perowskite, einer der Gründe für die außergewöhnlich langen Ladungsträgerlebensdauern und -diffusionslängen (1 μm in MAPbI_3 Dünnschichten¹⁰ und über 100 μm in MAPbI_3 Einkristallen⁷⁴). Durch Betrachtung der Bandstruktur wird auch ersichtlich, dass die Bänder an der direkten Bandlücke stark gekrümmt sind, was eine geringe effektive Masse von Elektronen und Löchern zur Folge hat.⁷⁵ Dies führt zu hoher Ladungsträgerbeweglichkeit und einer geringen Exzitonenbindungsenergie, sodass sowohl für Pb-

als auch für Sn-basierte Perowskite optisch angeregte Ladungsträger bereits bei Raumtemperatur als freie Ladungsträger vorliegen und damit in geeigneter Solarzelligeometrie effizient genutzt werden können.^{76,77}

Für Sn-Perowskite spielen Gitterdefekte eine größere Rolle, da sich bereits bei leichter Abweichung von der idealen Stöchiometrie, welche für die defektfreie Kristallisation von FASnI_3 benötigt wird, Defekte besonders leicht ausbilden.⁶⁹ Die Bildungsenthalpie der dominierenden Defekte variiert je nach Synthesebedingung, sodass Sn-Leerstellen (V_{Sn}) bei Iodüberschuss bzw. Zinndefizit dominieren, was eine p-Dotierung des Materials zur Folge hat.⁶⁹ Bei leichtem Zinnüberschuss hingegen dominiert interstitielles Formamidinium (FA_i), welches wiederum die hohe Akzeptorkonzentration ausgleicht und das Fermi-Niveau zentral in der Bandlücke festsetzt, sodass intrinsisches Verhalten erwartet wird.⁶⁹ Daher ist die Kontrolle über Kristallisation der Sn-Perowskitschichten entscheidend, um zu verhindern, dass deren Eigenschaften nicht durch extrinsische Faktoren wie Verunreinigungen und tiefe Fallenzustände bzw. Störstellen dominiert werden.⁷⁸ Verschiedene Strategien wurden berichtet, um die Kristallisation zu verlangsamen, zu kontrollieren und dadurch geordnetes Schichtwachstum und idealerweise geringe Fallenkonzentrationen zu ermöglichen. Dies kann einerseits durch die Verwendung von Dimethylsulfoxid (DMSO) als Lösemittel erfolgen, welches mit SnI_2 einen Komplex ausbildet, sodass die schnelle Kristallisation verlangsamt werden kann.⁷⁹ Durch die Nutzung eines orthogonalen Lösemittels während des Spin-Coatings, in welchem die Ausgangsmaterialien für die Kristallisation der Perowskitschicht nicht löslich sind, kann die Kristallisation gezielt gestartet werden und erhöhte Kristallinität erreicht werden.^{80–82} Ebenfalls führt die Mischung von 2D- und 3D-Perowskiten, z.B. durch geringe Substitution des organischen Kations A durch ein größeres A' , zu einer stärker geordneten Orientierung der Kristallite in der dünnen Schicht, größeren Kristalliten und erhöhter Ladungsträgerlebensdauer.^{29,64} Als weitere effektive Strategie um die Ausbildung von elektronisch aktiven V_{Sn} sowie die Oxidation von Sn^{2+} zu Sn^{4+} zu verhindern, kann zusätzlich zu strikt sauerstofffreiem Arbeiten der Präkursorlösung ein Reduktionsmittel beigesetzt werden. Am gängigsten ist die Verwendung von SnF_2 , welches die Ladungsträgerkonzentration senkt und -lebensdauer erhöht.^{83–85} Dies erfolgt über die Komplexbildung mit in der Präkursorlösung vorhandenem Sn^{4+} unter der Bildung von SnF_4 , welches dann nur zu sehr kleinem Teil in die Schicht eingebaut wird.⁸⁶ Das entstehende Zinndefizit kann durch Beigabe von metallischem Zinn in die Präkursorlösung teilweise kompensiert werden.⁸⁷

Hysteresis in der Strom-Spannungs-Charakteristik, insbesondere die Abhängigkeit des Füllfaktors und der Leerlaufspannung von der Scanrichtung in PSCs, deutete bereits früh auf Drift von Ionen in Perowskitschichten hin.^{88,89} Aufgrund des elektrischen Feldes bewegen sich Ionen (Fehlstellen oder interstitielle Defekte) zu den entsprechenden Kontakten.^{90–93} Allerdings werden noch andere Erklärungen, insbesondere die Ausrichtung von ferroelektrischen Domänen⁹⁴ oder stark unterschiedliche Beweglichkeit von Elektronen und Löchern, als mögliche Erklärung für die Hysteresis in der Strom-Spannungs-Charakteristik in Betracht gezogen.⁹⁵ Die große Beweglichkeit der ionischen Spezies im Perowskitgitter und die Zeitskalen, auf denen die beschriebenen Phänomene beobachtet wurden, legen nahe, dass der Einfluss von mobilen Ionen die Langzeitstabilität und die elektrischen Eigenschaften mitbestimmt.⁹⁶ Durch Untersuchung

von Pb-Perowskitschichten auf mikrostrukturierten Interdigitalelektroden konnte gezeigt werden, dass die im externen Feld beweglichen Ionen zu einer Veränderung der Barrierenhöhe am Metall-Halbleiter-Kontakt und so zum beschriebenen Hystereseverhalten führen.^{93,97} Analoge Experimente an Sn-Perowskiten wurden für **Publikation 2** sowie am Doppelperowskiten in weiterführenden Arbeiten durchgeführt.

3.3 Dünnschichtsolarzellen unter Verwendung von Perowskitabsorbern

Der in den ersten, zu DSSCs analogen, PSCs eingesetzte flüssige Elektrolyt, welcher zur Übernahme und Abtransport der Löcher benötigt wird, führte aufgrund der Löslichkeit des Perowskiten im Elektrolyten zu sehr schnellem Versagen der Zellen.⁹⁸ Der Einsatz fester HTMs statt der flüssigen Elektrolyte brachte erhöhte Stabilität und ermöglichte gesteigerte Wirkungsgrade, wodurch das wissenschaftlich-technische Interesse an Perowskiten als Absorbermaterialien stark anstieg.⁹⁹

Nach ihrem Aufbau wird bei PSCs zwischen der regulären und invertierten Geometrie unterschieden. In der regulären Geometrie, die mit dem Aufbau von DSSCs vergleichbar ist, wird die Perowskitschicht auf einer transparenten n-leitenden Halbleiterschicht abgeschieden und von einem p-leitenden Halbleiter bedeckt (n-i-p). Bei der invertierten Geometrie ist der Aufbau genau umgekehrt (p-i-n), sodass ein transparenter p-Leiter benötigt wird, auf dem die Perowskitschicht abgeschieden und anschließend durch Aufbringen eines (meist organischen) n-Leiters kontaktiert werden kann.¹⁰⁰ Weiterhin wird, insbesondere in der regulären Geometrie, zwischen mesoporösem und planarem Aufbau unterschieden. In der mesoporösen Geometrie wird zusätzlich zu einer kompakten transparenten Blockierschicht eine poröse Struktur präpariert, in welcher der Perowskit kristallisiert. In den ersten PSCs erfolgte dies basierend auf der Annahme, dass die Lebensdauer der Ladungsträger in der Perowskitschicht nicht ausreicht, um die Photoanode zu erreichen, sodass die zurückzulegende Strecke durch die Strukturierung der Anode verringert werden sollte. Durch Experimente mit Al_2O_3 als transparentem Oxid, welches aufgrund seiner geringen Leitfähigkeit lediglich als Gerüst für den Perowskiten dient und nicht zum Ladungstransport beiträgt, konnte gezeigt werden, dass die freien Ladungsträger in der Perowskitschicht ausreichend lange erhalten bleiben, bevor sie rekombinieren.¹⁹ Der ambipolare Ladungstransport in der Perowskitschicht ermöglicht planare Zellen, sowohl in der regulären als auch in der invertierten Geometrie, und somit einen vereinfachten Zellaufbau.^{101,102}

Unter Belichtung werden die einfallenden Photonen unter Anregung von Elektronen aus dem Valenzband ins Leitungsband in der Perowskitschicht absorbiert. Dies führt zu einem Aufspalten des Fermi-Niveaus in quasi-Fermi-Niveaus der Elektronen E_{Fn} und Löcher E_{Fp} .¹⁰³ Die energetische Differenz entspricht der maximalen freien Energie, die theoretisch abgegriffen werden kann.¹⁰⁴ Um dies zu erreichen, müssen die jeweiligen quasi-Fermi-Niveaus mit n- und p-Halbleitern kontaktiert werden, um räumliche Ladungstrennung durch selektive Injektion zu erreichen.¹⁰⁴ Wegen des Angleichens des Fermi-Niveaus im gesamten Bauteil findet zwar eine Bandverbiegung an den Kontakten statt (vgl. Absatz 2.3), welche aber wegen der relativ großen Dielektrizitätskonstante nicht dazu führt, dass sich innerhalb der gesamten Perowskitschicht ein Feld ausbildet.¹⁰⁵ Der Ladungstransport ist dementsprechend nicht feldgetrieben. Aufgrund

der großen Diffusionslängen in der Absorberschicht können die Ladungsträger die Strecke zu den jeweiligen selektiven Kontakten dennoch zurücklegen ohne zu rekombinieren, was zu einem konzentrationsgetriebenen Diffusionsstrom führt.¹⁰⁵ Die sich aufgrund der Kontakteinstellung aufbauenden Raumladungszonen in den Kontaktschichten sowie im Perowskiten spielen dennoch eine wichtige Rolle, da durch Ladungs- und Ionenakkumulation die Rekombinations- und Injektionsprozesse beeinflusst werden.^{20,106,107} Die Injektion der freien Ladungsträger konkurriert mit der Rekombination in der Perowskit-schicht (über Fallenzustände bzw. Shockley-Read-Hall-Rekombination, bimolekulare Rekombination, Auger-Rekombination) und an den Grenzflächen (Rekombination über Grenzflächenzustände, Rekombination mit Ladungsträgern in ETM oder HTM).¹⁰⁸

Der wichtigste Vorteil von PSCs im Gegensatz zu konventionellen Photovoltaik-Technologien liegt in der drastisch reduzierten energetischen Amortisationszeit (engl. *Energy-payback-time*, EPBT) zwischen drei und sieben Monaten, welche durch gezieltes Materialrecycling noch weiter gesenkt werden kann.⁸ Damit wird die EPBT von siliziumbasierten Solarzellen (monokristallin 2,4 Jahre, polykristallin 1,9 Jahre) deutlich unterschritten und die alternativer Dünnschichtkonzepte (CdTe 7 Monate, organische Solarzellen 4 Monate) zumindest erreicht, wenn nicht unterboten.⁸ Hauptursachen für die geringe EPBT sind der geringe Materialeinsatz, die vergleichsweise hohe Effizienz und die wenig energieintensive Präparation aus Lösung, welche durch Druckprozesse sogar als skalierbar angesehen wird¹⁰⁹, wie erste Erfolge von kommerziellen Herstellern zeigen (z.B. Saule Technology).¹¹⁰ Eine weitere Besonderheit dieser Art von Solarzellen liegt in ihrer Variabilität, z.B. bezüglich der Absorptionseigenschaften, wodurch sich Perowskite besonders als Partner in Tandem- oder Multijunctionsolarzellen eignen.^{111,112} Aufgrund der geringen Schichtdicke der Absorberschicht und verschiedenen realisierbaren Zellgeometrien lassen sich zudem flexible Solarzellen mit großem Leistungs-Gewicht-Verhältnis realisieren, was wiederum neue Einsatzgebiete erschließt, die siliziumbasierten Zellen verschlossen bleiben (z.B. faltbare, transportable Zellen, Anwendung auf schwachen Dächern, auf Flugzeugen).^{113,114}

3.4 Substitution von Blei

Das in allen hocheffizienten PSCs enthaltene Blei stellt ein großes Problem bezüglich eines möglichen Einsatzes solcher Solarzellen dar.¹¹⁵ Bleihalogenide sind wasserlöslich und werden deshalb bei einem möglichen Versagen der Versiegelung des Moduls zusätzlich zur schnellen Schädigung der Zellfunktion durch Regen ausgewaschen und in die Umwelt freigesetzt.¹¹⁶ Das dabei freiwerdende Blei reichert sich im Ökosystem an und wirkt sich negativ auf Blutbildung, Reproduktion, das zentrale Nervensystem sowie Leber und Niere im menschlichen Körper aus.^{117,118} Es konnte sogar gezeigt werden, dass sich das aus MAPbI₃-Schichten freigesetzte Blei aufgrund des organischen Kations wesentlich effizienter in Pflanzen anreichert als das aus Bleisalzen (z.B. PbI₂), woraus geschlossen wird, dass die Grenzwerte für Blei in PSCs sogar geringer angesetzt werden sollten, als schon für andere bleihaltige Elektronik.¹¹⁹ Dieselbe Studie kommt zum Ergebnis, dass zinnhaltige Perowskite wesentlich schlechter bioverfügbar sind und damit deren Einsatz weit weniger bedenklich ist. Eine weitere Studie, welche die akute Toxizität von SnI₂ und PbI₂ anhand

der Letalität von Zebrafischembryonen vergleicht, kommt im Gegensatz dazu zum Schluss, dass sich ersteres aufgrund der starken Versäuerung durch die bei der Zersetzung von SnI_2 freiwerdenden Iodwasserstoffsäure unter Umgebungsbedingungen sogar noch schädlicher ist, als die mildere Versäuerung in Kombination mit der Bleivergiftung im Fall von PbI_2 .¹²⁰ Das gewählte Szenario einer akuten Exposition mit den untersuchten Konzentrationen kann aber als sehr unwahrscheinlich angesehen werden. Grundsätzlich ist die gesellschaftliche Akzeptanz der Technologie zur Nutzung von erneuerbaren Energien ein wesentlicher Aspekt für den Beitrag zur Energiewende.¹²¹ Für diese Akzeptanz könnte sich der Verzicht auf Blei, welches in der Gesellschaft als toxisch bekannt ist, positiv auswirken.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich hauptsächlich mit dem zinnhaltigen Perowskiten Formamidiniumzinniodid (FASnI_3). Aufgrund der sehr ähnlichen Ionenradien von Pb^{2+} und Sn^{2+} lassen sich diese Metalle in Perowskitverbindungen mischen oder ganz durcheinander ersetzen.^{51,122} Interessant ist die im Vergleich zu MAPbI_3 etwas kleinere, ebenfalls direkte Bandlücke für FASnI_3 von 1,4 eV.¹²³ Diese liegt näher an der laut Shockley-Queisser-Grenze bei Belichtung mit dem Sonnenspektrum AM1,5 idealen Bandlücke von 1,31 eV.^{124,125} Ein großer Nachteil dieses Materials ist die geringere Stabilität an Umgebungsatmosphäre. Da die Oxidationsstufe von Sn^{2+} im Vergleich zu Pb^{2+} deutlich weniger stabil ist, wird Sn^{2+} leicht zu Sn^{4+} oxidiert, wenn es einem Oxidationsmittel (z.B. Luftsauerstoff) ausgesetzt wird.¹²⁶ Dies führt dazu, dass unversiegelte Sn-basierte PSCs in Umgebungsatmosphäre sehr schnell degradieren. Die Oxidation führt zunächst zu einem Anstieg der Dotierkonzentration durch Sn^{4+} und schließlich zur Zersetzung der Absorberschicht.^{127,128} Als weiterer bleifreier Perowskit wurde das anorganische Material $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ untersucht, welches aufgrund seiner mit 1,95 eV eher zu großen Bandlücke und dem aufgrund ihres indirekten Charakters geringen Absorptionskoeffizienten nur begrenzte Bedeutung als Absorbermaterial hat.¹²⁹ Wegen seiner Stabilität an Umgebungsatmosphäre (vgl. Kapitel 10.1)⁵⁴, der langen Ladungsträgerlebensdauern¹⁷ und geringen effektiven Massen für Löcher und Elektronen, wird das Material dennoch als relevant z.B. für Fotokatalyse¹³⁰ oder indoor- bzw. gebäudeintegrierte Photovoltaik¹³¹ betrachtet und daher intensiv untersucht.¹³²

4 Publikation 1

„Role of Interfaces and Contact Formation for the Application of Lead-Free Perovskite Materials in Photovoltaic Cells“, J. Horn, D. Schlettwein, *Phys. Status Solidi RRL* **15**, 2100369 (2021).²¹

Einordnung in den Kontext dieser Dissertation:

Publikation 1 stellt einen Übersichtsartikel unter Einordnung der **Publikationen 2** und **3** dar. Sein Verfassen erfolgte auf Einladung des Herausgebers der Zeitschrift, was die Relevanz der eigenen Arbeiten unterstreicht. Diese werden im Kontext des aktuellen Stands der Literatur und neueren experimentellen Arbeiten zur Kontaktausbildung von bleifreien Perowskiten dargestellt. **Publikation 1** liefert mit einem Überblick über Arbeiten zu Grenzflächenuntersuchungen und Strom-Spannungs-Hysterese bei FASnI_3 eine Einführung zum Stand der Forschung und zu den Grundlagen von **Publikationen 2** und **3**. Darüber hinaus werden aktuelle Entwicklungen in Bezug auf Grenzflächen beim Doppelperowskiten $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ zusammengestellt, was wiederum die Grundlage für die in Kapitel 10 geschilderten Arbeiten bietet.

Die Literaturrecherche und das Verfassen des ersten Entwurfs habe ich selbständig durchgeführt. Das Erstellen der Gliederung zu der Arbeit, die Finalisierung zum Einreichen und das Überarbeiten nach Vorschlägen der Gutachter erfolgten gemeinsam mit Prof. Dr. Schlettwein. Der Artikel ist im Folgenden mit Erlaubnis des Verlags John Wiley and Sons abgedruckt.

REVIEW

60 years of pss



Role of Interfaces and Contact Formation for the Application of Lead-Free Perovskite Materials in Photovoltaic Cells

Jonas Horn and Derck Schlettwein*

Perovskite solar cells (PSCs) represent a promising approach toward a climate-neutral energy supply. Great progress has been made to reach attractive efficiencies of photovoltaic cells at rather low energy input. However, the toxicity of today's most efficient materials combined with their chemical instability even when assembled to devices poses unsolved problems. Alternative materials have been developed but up to now cannot compete in efficiency. In many instances, such lack of efficiency is caused by problems in contact formation. Aside from reports in cell architecture, a number of studies have focused on the specific investigation of contact phenomena, also in lateral geometry. Chemical reactivity at interfaces and migration of ions in contacts and within the perovskite materials lead to significant hysteresis in electron conduction and photovoltaic properties. Herein, recent results on such investigations for lead-free perovskite materials are reviewed. The main findings of contact formation with these materials are summarized and the specific impact of different methods of analysis is discussed. By these means, the hope is to provide a good starting ground for groups with new approaches to materials chemistry or device architecture as well as to groups with new approaches to device analysis.

1. Introduction

To address the increasing global demand for electrical energy, the search for sustainable and renewable energy technologies is one of the biggest challenges to minimize the global impact on the climate. Because the incident solar irradiation on our planet surpasses the global need for energy by far,^[1] using this available energy appears to be one of the most feasible solutions. This fact, in combination with a strong reduction of cost for photovoltaic power generation of around 80% during the last decade,

has led to a large global investment in solar energy of 1.3 trillion dollars,^[2] yielding its prominent position in covering future electrical energy demand.^[3] The estimated global technical potential, taking into account already established solar energy technologies, exceeds the global demand for primary energy by a factor of 3–100.^[1] To compete with nonrenewable sources of energy, further cost reduction and improvement of energy conversion are of great relevance. Third-generation photovoltaics are widely regarded as a potential candidate to achieve such further improvements.^[4] The power efficiency of lab-scale perovskite solar cells (PSCs), as one member of third-generation photovoltaics, showed a remarkable increase from 3.8%^[5] to over 25%^[6] within around 10 years, making them the most promising candidates amongst these not-yet-established photovoltaic technologies to revolutionize the market. The mixed

organic–metal–halide perovskite with the formula ABX_3 , where A stands for an organic (or inorganic) cation, B represents a metal cation, usually Pb(II) or Sn(II), and X a halide anion (Cl^- , I^- , Br^-), acts as an absorber layer in such PSCs and is, therefore, responsible for many of the advantageous properties of these devices. Along with the high cell efficiencies reached, the rather low energy input in cell preparation^[7] leads to attractively low energy payback times^[8,9] and expected harvesting factors,^[7] fundamental prerequisites for a sustainable large-volume energy technology. Further, the rather low active mass of the semiconductor layers needed in the cells and acceptable availability of the elements in the earth's crust needed to construct the cells^[10] lead to great promise held in PSCs as a sustainable energy technology.

However, apart from the long term stability of lead-based PSCs, which is far from reaching a competitive level,^[11] and the need to upscale preparation processes^[12] (e.g., by the use of roll-to-roll-processes^[13]), the containment of eco-toxic lead is regarded as a major obstacle on the way of PSCs toward our rooftops or solar parks.^[14–17] One way to circumvent the latter is to replace Pb(II) by other group(IV) metals such as Sn(II), yielding a rather similar material with widely comparable optoelectronic properties^[18,19] (e.g., charge carrier lifetimes, excitonic binding energies, absorption coefficients, bandgap energy), however at the cost of further reduction of ambient stability due to facile

J. Horn, D. Schlettwein
Institute of Applied Physics and Center of Materials Research
Justus Liebig University Giessen
Heinrich-Buff-Ring 16, 35392 Giessen, Germany
E-mail: schlettwein@uni-giessen.de

The ORCID identification number(s) for the author(s) of this article can be found under <https://doi.org/10.1002/pssr.202100369>.

© 2021 The Authors. physica status solidi (RRL) Rapid Research Letters published by Wiley-VCH GmbH. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution-NonCommercial License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited and is not used for commercial purposes.

DOI: 10.1002/pssr.202100369

oxidation of Sn^{2+} to Sn^{4+} , acting as a strong p-type dopant with consequently increased carrier density^[20] and nonradiative recombination rates, which negatively affects the solar cell performance.^[21–24] $\text{Sn}(\text{II})$ performs especially well when combined with the organic cation formamidinium ($\text{CH}(\text{NH}_2)_2^+$, FA) and iodide and, like the $\text{Pb}(\text{II})$ analogue, shows tunable properties by exchanging the halide or the organic part.^[18,19,25] Optimization in composition of the absorber layer, preparation methods, and interfacial engineering enabled researchers to push the PCE above 14%,^[26–28] which is the highest value for a lead-free PSC, however far from competing with the records reached for lead-based devices. Another intensely researched group of materials from this perspective is the so-called double perovskites $\text{A}_2\text{B}'\text{B}''\text{X}_6$, where the divalent $\text{Pb}(\text{II})$ ion (B) is replaced by one monovalent (B') and one trivalent (B'') ion, e.g., $\text{Ag}(\text{I})$ and $\text{Bi}(\text{III})$, in structures of alternating metal centers. When combined with Cs^+ (A) and Br^- (X), the fully inorganic perovskite $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ is obtained.^[29,30] Unlike $\text{Pb}(\text{II})$ or $\text{Sn}(\text{II})$ perovskites, $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ is remarkably stable even under ambient conditions; however, it has only limited potential as an absorber layer due to its indirect bandgap and, therefore, low absorption coefficient within the solar spectrum.^[31,32]

Heterointerfaces of any given perovskite absorber to adjacent semiconducting or metallic contact materials are of great relevance,^[33,34] as it generally is the case in thin-film devices, e.g., organic solar cells or organic light emitting diodes. Heterointerfaces by definition represent an interruption of the crystal lattice, as opposed to n- and p-doped regions of a given material in classical homojunctions, and therefore, represent a dominating recombination site in such thin film devices.^[34] These interfaces are needed, however, for selective carrier extraction, to minimize interfacial recombination losses, and to establish a built-in electric field, necessary at least in the charge-selective layers^[25] to facilitate separation and transport of photogenerated carriers toward the external circuit.^[34] It is further known that ions (mostly halide anions^[35]) can move rather freely within perovskite lattices due to their chemically “softness,” yielding accumulation of mobile species at the aforementioned interfaces following illumination or external bias application.^[36,37] The vast majority of such reports and excellent review articles are focused on contacts to lead perovskites. As an extension, this review is focused on the discussion of interfaces to lead-free perovskites, their influence on device performance, and their deliberate manipulation to improve layer and device properties. Some joint properties but also some differences to lead-based perovskites are elaborated/discussed/focused upon.

2. Experimental Methods to Study Characteristics of Contacts and Interfaces

The dependence of the observed current density on the applied voltage (j - V characteristics) serves as one of the most relevant tools to analyze the quality of a given photovoltaic cell by revealing characteristic parameters such as the open-circuit photovoltage V_{OC} , the short-circuit photocurrent density j_{SC} , the position of the maximum power point, and the fill factor FF. Further, these measurements provide first direct access to contact

characteristics in analyzing, e.g., the series resistance R_{SC} and shunt resistance R_{sh} and indicating the extent of recombination. Already in the early stages of the development of PSCs it was reported that the general shape of the j - V characteristics of PSCs is influenced by the scan rate, scan direction, and pretreatment of the cell^[38] or the perovskite layer.^[36,37] Despite numerous studies, a consensus about the explanation of such hysteresis is not yet reached. Various approaches are evaluated, involving migration of mobile ions within the perovskite films, ferroelectric behavior (formation of domains with alternating polarization, which is strongly debated in the literature^[39–43]) of the perovskite, or trapping and detrapping of charge carriers within the perovskite. The current knowledge on hysteresis phenomena is summarized in extended reviews;^[44–47] however, these are mostly focused on lead-based perovskites. A comprehensive discussion of hysteresis in lead-free PSCs, e.g., based on tin or silver and bismuth, is still missing. Therefore, we summarize the current literature status regarding hysteresis in devices of these promising lead-free materials and, further, focus on their interfaces because these are prominent contributors to the observed hysteresis phenomena. Apart from the observation of j - V characteristics in solar cell geometries or in lateral devices,^[37,48] impedance spectroscopy serves as an important tool to investigate effects taking place on various timescales,^[36,49] as it is the case for electric polarization and the migration of ions, both of which are suspected to influence hysteresis characteristics. The standard (and most simple) equivalent circuit used to describe impedance spectra in PSCs consists of a resistor (R_s , related to cell series resistance), in series with an RC element consisting of the geometric capacitance (C_g) and the high-frequency resistance (R_{HF} , related to recombination), and a low-frequency RC element.^[50] The latter is usually related to the processes at the interface, e.g., to moving ions modifying the interfacial capacitance because their mobility is low compared to the electronic mobility in PSCs. For the description of more complex spectra, e.g., involving a negative capacitance, equivalent circuits including an inductive element, which is related to surface charging following external bias application due to moving ions, are necessary for a correct interpretation of the results.^[51] Interfacial charging can be monitored independently by optical spectroscopy if, e.g., subtle changes in transmission can be monitored under a changing bias voltage across an interface, speaking in favor of partial reduction or oxidation of the materials in the interface.^[52] To gain a mechanistic understanding of these phenomena, surface-sensitive methods to obtain band energies, work function, and the surface potential are of great relevance. Results of photoelectron spectroscopy (PES) and Kelvin probe force microscopy (KPFM) as discussed in this review are contributing substantially in this respect. The former was intensively applied to lead-based perovskites, resulting in very valuable information about the chemical composition and variation,^[53,54] valence and conduction band energies, as well as the work function of the perovskite,^[55] which can then be related to energy levels of possible contact materials^[56] to study the energy-level alignment.^[57] KPFM measures the surface potential and, by additional referencing, the work function with nanometer resolution^[58] and, therefore, yields an alternative access to the energy-level alignment and the interface of perovskites, even at high local resolution, both laterally and

vertically. KPFM was extensively used, e.g., to map compositional variations within perovskite grains^[59] and to measure the potential drop inside a PSC^[60,61] and the formation of interfacial charges and mobility of ions within the perovskite layer,^[62,63] as also reviewed recently.^[64] Most of these measurements concentrated on lead-based materials, whereas results on lead-free perovskites and their interfaces are discussed in the following.

3. Results and Discussion of Hysteresis and Contact Characteristics

3.1. Studies on Tin-Based Perovskites

3.1.1. Origins of Hysteresis

Similar to lead-based perovskites, hysteresis effects have been observed in tin-based systems, which could be expected due to the very similar crystal structures coming along with similar defect formation energies as well as similar trap states,^[65] which can be populated and depopulated. Iwamoto and co-workers described current–voltage hysteresis for illuminated methylammonium tin iodide (MASnI₃) layers sandwiched between indium tin oxide (ITO) and aluminum. During the scan in the positive direction, they observed an increase in current for the scan back to 0 V. In contrast, when sweeping the bias in the negative direction, a decreased current was found for the bias sweep back to 0 V (Figure 1a). The observations are explained by trap states (tin vacancies), which are populated for the scan in the positive direction (smaller current, Figure 1c), which in turn leads to an increased current during the scanning back to 0 V, as these trap states are already populated (Figure 1d). When the bias is swept in the negative direction below 0 V, the filled traps are depopulated (Figure 1d) and subsequently filled for the scan back to 0 V, yielding a decreased current compared to the scan from 0 to −4 V (Figure 1c).^[66] We note that these observations were made for devices with a rather small electrode distance of 160 nm, resulting in strong electric fields upon application of 4 V bias and breakdown of the device for higher voltages. The capacitance,

obtained by impedance spectroscopy, showed a sharp increase at around 3 V when the traps were getting populated. This increased capacitance stayed widely constant during reverse scanning; additional injected carriers contributed to the observed current rather than being trapped to increase the capacity. Application of a sufficiently negative bias yields detrapping of carriers and subsequent reduction of the capacity (Figure 1b). Similar studies in the same group were conducted on PSCs of MASnI₃ contacted by C₆₀ and poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) and investigated via impedance, *I*–*V* scans, and optical transmission spectroscopy.^[52] Varying capacity and hysteresis upon bias sweeping in the cell were confirmed and explained by reversible electron trapping in the interface with C₆₀.

For FASnI₃ films deposited on symmetric interdigitated gold electrodes (electrode distance 40 μm), we observed symmetric *j*–*V* hysteresis upon bias sweeping with increased current density upon each reversal of scan direction (Figure 2a), which is comparable to the findings of Iwamoto in the positive scan direction, only.^[67] Prolonged application of positive bias resulted in increased *j* during poling (Figure 2b) and persistently increased *j* following scan reversal toward decreasing positive potentials (Figure 2c). Strongly decreased current density (and hysteresis) was found for subsequent negative bias but preserved hysteresis behavior for repeated positive bias (Figure 2c). In summary, strongly rectifying characteristics were observed following such poling for the originally symmetric device. Due to the symmetric characteristics without poling (Figure 2a) and the asymmetric characteristics subsequent to such poling (Figure 2c), we attributed our findings to modification of charge injection at the gold–perovskite interfaces due to migration of mobile ions yielding a decreased charge transfer resistance at the interface in the direction of poling. Two different timescales were observed for the increase in current density: a fast component observed within a given scan (<1 s) and a slow component (>20 s) indicated by an increase of *j* during polarization (Figure 2b). We attributed these observations to slow (most likely tin vacancies) and faster moving ions (iodide vacancies) within the perovskite film.^[67]

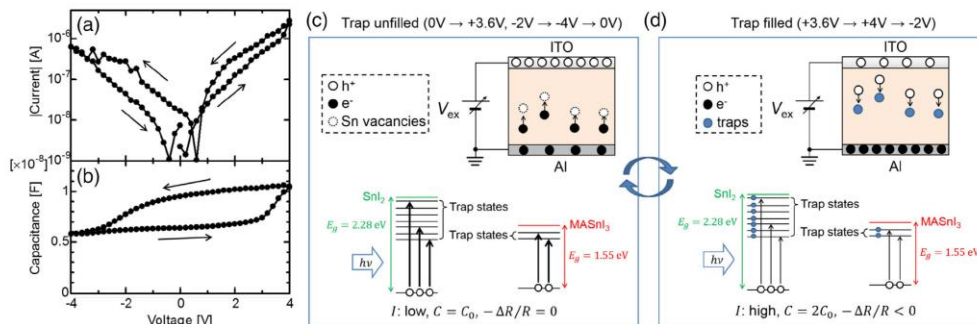


Figure 1. a) *I*–*V* scans of MASnI₃ between ITO and Al, showing pronounced hysteresis, depending on the scan direction. b) *C*–*V* characteristics obtained by impedance spectroscopy. c,d) Schematics of trapping and detrapping under illumination and during bias application. a–d) Reproduced with permission.^[66] Copyright 2018, AIP Publishing.

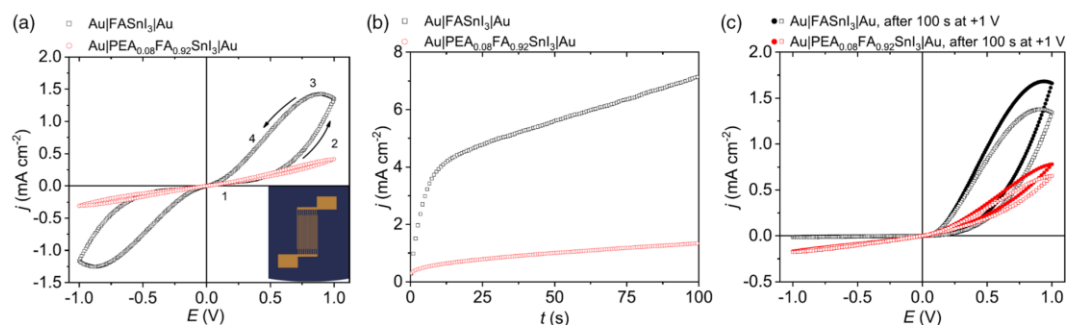


Figure 2. a) Comparison of j - V characteristics of FASnI₃ and PEA_{0.08}FA_{0.92}SnI₃ layers, which are obtained by a symmetrical lateral electrode structure and contacted with gold electrodes. b) Current density during application of a positive bias of 1 V. c) j - V characteristics after such prolonged polarization. a-c) Reproduced under the terms of the CC-BY Creative Commons Attribution 4.0 International license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)^[67] 2019, The Authors, published by American Institute of Physics.

3.1.2. Decrease of Hysteresis by 2D Perovskite Interlayers and/or Improved Crystallinity

The structure of lead- as well as tin-based perovskite thin films can be modified by partial substitution of the organic cation (MA⁺, FA⁺) by larger cations to induce the (partial) growth of 2D Ruddison Popper perovskite phases, forming mixed 2D/3D perovskite structures.^[68,69] Apart from yielding improved stability,^[70] this mixing can improve the homogeneity of the (3D) perovskite and stabilize the interface to the underlying substrate.^[68] We used this approach to specifically modify the interface of the perovskite with the electrode substrate by mixing FASnI₃ with the larger organic cation phenylethylammonium (PEA), leading to a drastically reduced j , which indicates a lower bulk defect density resulting from improved film growth, as shown previously for tin.^[71] and lead-based perovskites.^[70,72] Further, the hysteresis was widely suppressed, accompanied by an almost linear j - V relation (Ohmic behavior), indicating effective passivation of the interface between the electrode and perovskite by the 2D interlayer (red lines in Figure 2a). As shown by the red lines in Figure 2b, a smaller increase of j was found upon poling and the persistent hysteresis (Figure 2c) was much smaller as well following partial replacement of FA by PEA in FASnI₃.

Suppression of hysteresis upon interfacial modification was also reported when mixing phenylethylammonium bromide with formamidinium iodide in the preparation of tin-based absorber layers in solar cell geometry.^[73] The almost identical j - V characteristics for forward and reverse scan and, technically perhaps even more important, significant improvement of the PCE (Figure 3a), as opposed to pronounced hysteresis observed for purely 3D Sn-based perovskite absorbers (Figure 1a, Figure 3a) were explained by the improved crystallization yielding a decreased density of trap states at the interface. The density of trap states was calculated from V_{TFL} measured in hole-only devices (Figure 3b), which confirmed the beneficial effect on the interface of PEA introduction. Similarly, the complete absence of hysteresis in tin-based cells was reported by Loi and co-workers by replacing 8% of formamidinium iodide (FAI) by phenethylammonium iodide (PEAI).^[71] Such interfacial modifications using large organic cations are currently one of the most promising ways to improve the stability as well as PCE of tin-based PSCs, and an overview focusing on the detailed effects can be found elsewhere.^[69]

A different form of hysteresis was observed in FASnI₃-based PSCs by Yu et al., resulting in a decrease of V_{oc} under reverse bias sweeping when compared to forward sweeping

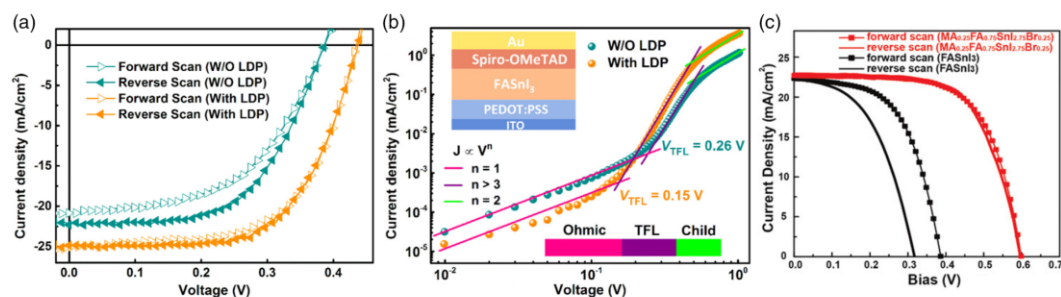


Figure 3. a) j - V scans of PSCs with and without a low-dimensional perovskite (LDP) interlayer. Whereas cells without the interlayer show pronounced hysteresis, PSCs with LDP are widely free from hysteresis and show improved PCE. b) j - V scans of a hole-only device, showing reduced trap density for LDP layers indicated by reduced V_{TFL} . c) j - V scans of PSCs using FASnI₃ and MA_{0.25}FA_{0.75}SnI_{2.75}Br_{0.25}, with the former showing sincere hysteresis. a,b) Reproduced with permission.^[73] Copyright 2018, Elsevier Inc. c) Reproduced with permission.^[74] Copyright 2020, Wiley-VCH.

(Figure 3c),^[74] in contrast to the reduced fill factor observed earlier (Figure 3a).^[73] This hysteresis could be widely suppressed by changing the stoichiometry of the perovskite material by partial substitution of FAI by MABr in the perovskite precursor solution. This yields a mixed $\text{MA}_{0.25}\text{FA}_{0.75}\text{SnI}_{2.75}\text{Br}_{0.25}$ perovskite absorber with a slightly increased bandgap but a substantially increased V_{oc} , whereas the j_{sc} remains almost constant.^[74] Similar to previous interpretations, the reduced hysteresis (and improved PCE) was mainly attributed to improved film crystallinity, coming along with decreased defect and trap densities, as shown by the j - V characteristics of hole-only-devices. Decreased defect and trap densities both can reduce hysteresis: the former as it prohibits ion migration because defects are needed for this process and the latter as populating and depopulating of trap states within the bulk or at the interface can lead to j - V hysteresis (Figure 1).

3.1.3. Analysis of Contact Formation

Another perspective on the interface of a given perovskite with a contact material of interest can be obtained by observing changes of the work function upon deposition of the electron- or hole-transporting layer. Such measurements have been performed for FASnI_3 in contact with the electron conductor C_{60} because this is the commonly used electron-transport material (ETM) in tin-based PSCs, by either KPFM^[75] or PES.^[76]

Aside from an analysis of the work function of a given material, KPFM as a probe of high local resolution allows us to link results of spatial inhomogeneities of the work function with the topography of films and interfaces. This way we were able to resolve the inhomogeneous growth of C_{60} for small deposition rates on FASnI_3 , yielding large agglomerates of C_{60} grains and poor surface coverage. This resulted in contributions of different species to the sample work function (Figure 4a), namely, of a monolayer of C_{60} covering the perovskite (dashed fit line centered at 4.25 eV, assignment confirmed by the green line obtained for 1 nm of C_{60} on FASnI_3) and agglomerates at the grain boundaries of the perovskite (dashed red line centered at 4.37 eV).^[75] In contrast, good coverage was achieved for sufficiently large deposition rates, yielding only one Gaussian contribution in the work function histogram (blue line in Figure 4a,

sequence of film thicknesses in Figure 4b). By the stepwise deposition and intermittent KPFM measurements, establishment of an extended space charge layer (>90 nm) and upward bending of the conduction band (lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) level) in C_{60} were observed by a steadily increasing work function upon further deposition (Figure 4c). The band bending deviated from the expected Mott-Schottky characteristics and was interpreted as resulting from a modification by interfacial reactions, most likely of iodide ions migrating into the electron-transport layer.

By the use of PES, Boehm et al. directly showed such migration of I^- into C_{60} upon deposition on FASnI_3 , as the corresponding X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) signals were observed for a thickness up to 25 nm (Figure 5), whereas other characteristic perovskite signals (e.g., Sn) vanished upon continued deposition of C_{60} . They further showed that I^- (618.75 eV) is converted to I_2 and I_3^- (619.75 eV), yielding n doping of C_{60} at the interface to FASnI_3 (Figure 5c) in good agreement with the KPFM results discussed earlier (Figure 4c). Apart from doping the C_{60} layer, such migration of I^- further led to an estimated I^- deficiency of 75% within the top first 5 nm of the FASnI_3 film assuming a nonuniform distribution.^[76] Correspondingly, the valence band of FASnI_3 was found bent up toward the interface with C_{60} upon deposition of the latter. The observed band bending would assist in suppressing interfacial recombination. In an approach to actively modify this interface by providing stabilizing ligands for the Sn ions of the surface, FASnI_3 was treated with the vapor of 2H,2H,3H,3H-perfluorononanoic acid (FCNA) prior to the deposition of C_{60} , yielding slightly increased PCEs in inverted geometry, however without suppressing iodide migration. These independent findings of highly mobile iodide species within FASnI_3 migrating even without application of any external bias strongly indicate that such migration phenomena represent the origin of or at least contribute to the hysteresis described earlier.

Because the interfaces of the absorber layer toward the adjacent ETM and hole-transport material (HTM) represent potentially limiting factors for device performance and because ion migration, dipole formation, and, in general, chemical reactivity have been identified as relevant, a lot of effort was put into optimizing contact formation by the use of alternative ETMs and HTMs or modification of the commonly used materials. Jiang

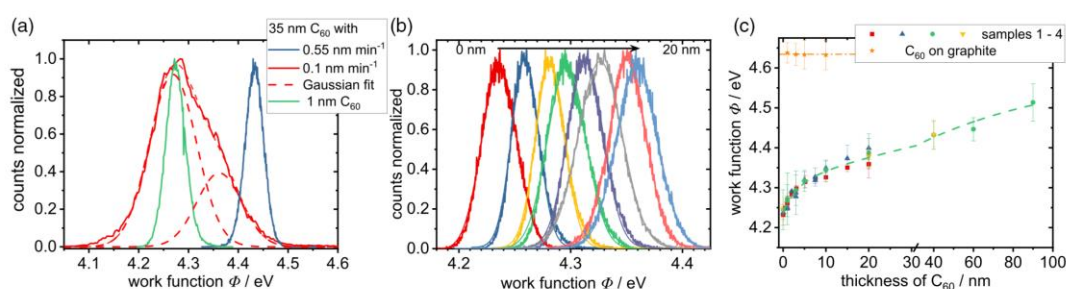


Figure 4. a) Histograms of the work function Φ for 35 nm of C_{60} deposited with different rates on FASnI_3 (red and blue). For the small deposition rate, two components can be observed, one of which is attributed to a monolayer of C_{60} (green line), whereas the other corresponds to agglomerates of C_{60} . b) Histograms of the work function obtained for increasing thickness of C_{60} (0–20 nm, indicated by the arrow) deposited on FASnI_3 . c) Φ as a function of C_{60} deposited on FASnI_3 and on graphite (orange line). a–c) Reproduced with permission.^[73] Copyright 2020, Springer Nature.

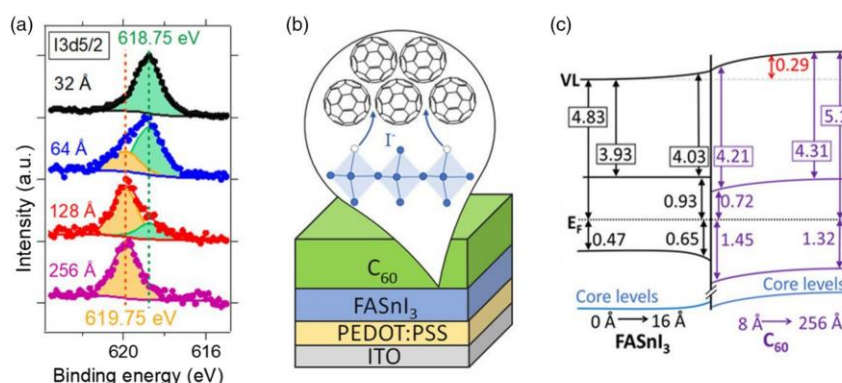


Figure 5. a) XPS iodine signal for different C_{60} film thicknesses during deposition on $FASnI_3$, confirming the presence of iodide in C_{60} stemming from underlying $FASnI_3$. b) Schematics of the sample under investigation and the iodide migration into C_{60} . c) Energy-level alignment of the interface as concluded from a combined ultraviolet photoelectron spectroscopy (UPS) and XPS study. a–c) Reproduced with permission.^[76] Copyright 2019, American Chemical Society.

et al. identified the solution-processable C_{60} derivative [6,6]-phyl-C₆₁-butyric acid methyl ester (PCBM) as one reason for the rather low V_{OC} in tin-based PSCs and introduced an indene- C_{60} bisadduct (ICBA) as a valuable alternative (Figure 6). The impressively increased V_{OC} of 0.94 V was measured (Figure 6b), which is not only the highest reported so far for tin-based PSCs but it also boosted the PCE to 12.4%, representing a new record for lead-free PSCs at that time.^[77] This was explained by the higher LUMO level of ICBA compared to PCBM (Figure 6a), decreasing the energy offset between the perovskite and ETM. This energy difference was confirmed by KPFM measurements across the phase boundary between the perovskite and ETM to obtain the surface potential of both layers, yielding a difference of 20 mV for ICBA in contrast to 100 mV for PCBM (Figure 6c). In addition, the aforementioned iodide migration into the ETM and the consequently increased charge carrier concentration at the interface due to ETM doping by iodide is expected to be less severe for ICBA due to the higher LUMO energy, which suppresses electron injection from the migrated iodide. Such decreased charge density

at the interface obviously led to a suppression of interfacial recombination (Figure 6c), which was, further, confirmed by the strongly increased electroluminescence for the perovskite in contact with ICBA compared with the contact to PCBM.^[77]

A similar approach was followed by Ran et al., however focusing on an increase of the work function of the commonly used HTM PEDOT:PSS and, therefore, improved energy-level alignment with $FASnI_3$. It was shown that the thermal deposition of 5 nm of LiF before spin coating of PEDOT:PSS increased the work function of the latter by 70 meV (measured by PES) and consequently increased the V_{OC} of the PSC by 90 mV.^[78] The increase of the work function was assigned as caused by a presumably different molecular arrangement of the polymer following the different wettability induced by the thin LiF layer.

Modification of the perovskite interface can also be achieved by surface passivation following perovskite deposition before deposition of the contact phase, as successfully proven by Hayase and co-workers.^[79] They applied a solution containing the Lewis base ethane-1,2-diamine (EDA) directly after solution

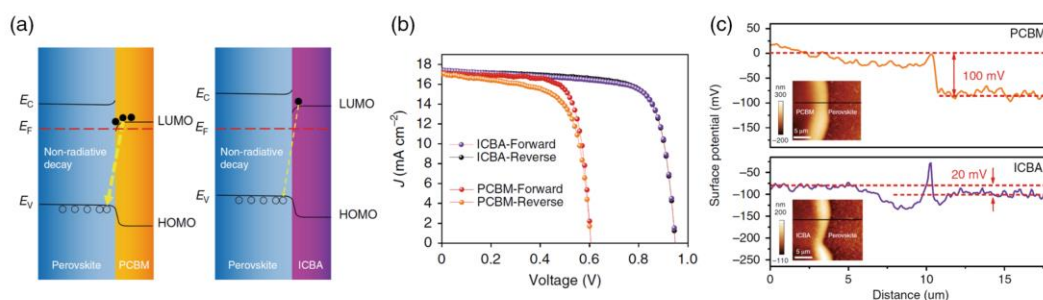


Figure 6. a) Band schematics at the ETM- $FASnI_3$ interface highlighting a decreased nonradiative recombination probability for an optimized energy alignment. b) j - V characteristics of PSCs using ICBA and PCBM, with the former showing suppressed j - V hysteresis and increased V_{OC} and PCE. c) Surface potential resulting from KPFM obtained across the boundary of PCBM (top) and ICBA (bottom) deposited on $FASnI_3$ showing the decreased energy offset between the ETM and perovskite by the use of ICBA. a–c) Reproduced under the terms of the CC-BY Creative Commons Attribution 4.0 International license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0>).^[77] 2020, The Authors, published by Springer Nature.

processing of the mixed 2D/3D tin-based perovskite $\text{FA}_{0.98}\text{EDA}_{0.02}\text{SnI}_3$ and prior to vapor deposition of C_{60} , resulting in a passivation of surface defects and removal of unreacted SnI_2 . An increased V_{OC} could be reached, most likely caused by an attenuated recombination via trap states, however at the expense of a reduced j_{SC} presumably caused by an increased series resistance, due to the insulating character of the surface passivating EDA. This assignment was confirmed by a prolonged electron recombination lifetime and even increased charge collection efficiency for the surface-passivated perovskite layers, as measured by intensity-modulated photocurrent and photovoltage spectroscopy (IMPS and IMVS). To gain deeper insight into the interface modification, the elemental composition at the interface was studied by XPS, expecting a smaller fraction of Sn^{4+} to Sn^{2+} for the EDA-treated film, as undesired doping by Sn^{4+} had been regarded as a major reason for the generally low V_{OC} of tin-based PSCs due to increased nonradiative recombination. Surprisingly, the ratio was very similar in both cases, with, however, binding energies of Sn^{4+} significantly shifted toward higher binding energies in the EDA-passivated layer, indicating a reaction of EDA with Sn^{4+} , obviously suppressing its detrimental influence on PSC properties. An additional finding was a significant deficiency of I^- in relation to Sn at the surface (1:1.09 and 1:1.19, for the reference and passivated film, respectively), which could explain the generally low V_{OC} for Sn-based PSCs because iodide vacancies are expected to strongly enhance nonradiative recombination. The lowered deficiency following surface passivation provided an additional explanation of the increased PCE and electron lifetime before recombination.^[79]

As indicated by these dedicated studies of contact formation with tin-based hybrid perovskites, their interfaces are on one hand, prone to degradation and oxidation and thus responsible for limited device stability and on the other hand very decisive for device function and efficiency. Optimization of the contact materials and the energy-level alignment with the perovskite led and further leads to significant improvement of the device (mainly the V_{OC} and FF). Ionic migration, mainly of I^- , can generally occur, even without any external bias applied, but is significantly enhanced for applied bias voltages. This migration modifies the interface in various ways: it leads to a deficiency of iodide at the surface reaching into the bulk of the perovskite layer and to a doping effect of the iodide-accepting layer, e.g., C_{60} . Both of these consequences are responsible for an increased recombination rate within the perovskite and across the interface. As already touched on in the aforementioned surface studies, a number of strategies have evolved to cope with this problem, reaching from the extended use of mixed 2D/3D structures,^[67,71,78,80] to substitution of TiO_2 in “regular,” noninverted cell architectures by a less reactive oxide, e.g., Nb_2O_5 , and beyond, as separately reviewed recently.^[69]

3.2. Studies on the Double Perovskite $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$

The double perovskite $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ is currently being investigated intensively as a possible absorber material in thin-film devices despite its rather low absorption in the visible spectral range caused by an indirect-bandgap transition,^[81,82] which results from a mismatch between Ag d and Bi s orbitals^[30] and its rather high exciton binding energies.^[83,84] The large interest in this

material can be explained by improved stability under ambient conditions^[84] and reduced toxicity when compared to lead-based perovskites^[85] as well as by the impressively long charge carrier lifetimes in $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ single crystals and thin films.^[86,87] Nevertheless, the highest reported PCE of PCSs based on double perovskites as absorbers is as low as 3.1%,^[88] and even this is only achieved by combining the double perovskite with a dye sensitizer as an additional absorber, adsorbed on the mesoporous TiO_2 , mainly serving as an ETM. Using $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ as a single absorber, a lower record efficiency of just 2.81% was reported,^[89] which is far below that of lead-based PSCs, but also below efficiencies reported for tin-based PSCs. So it remains doubtful whether absorber layers based on double perovskites can provide a vital alternative to established perovskite absorber layers in PSCs. However, because double perovskite layers still represent a relevant subgroup of less toxic perovskite materials, they can be synthesized under less demanding conditions and may become useful in other possible application, such as photodetectors and light emitting diodes.^[32,85,90–92] The following paragraphs are dedicated to studies of interfacing $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ with optional contact materials in heterojunctions.

3.2.1. Hysteresis in $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ PSCs

Already in the first reports of $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ PSCs, j – V hysteresis was reported (Figure 7a) and attributed to trapping and detrapping of electrons or holes in defect states and to consequences of ionic migration, reasonably argued for based on a similar crystal structure as the lead-based materials, without, however, specific proof for such a hypothesis.^[93] Several subsequent studies, however, showed that PSCs based on $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ can also be prepared in a way leading to cells that show considerably less hysteresis.^[83,94–96]

Yang and co-workers reported that the preparation conditions (e.g., vapor-deposited vs solution-processed) strongly influence the degree of j – V hysteresis. They attributed this observation to the slightly different stoichiometries in the films depending on the preparation conditions, yielding a more efficient charge extraction at the interfaces for solution-processed films.^[94] A similar shape of hysteresis for fully vapor-deposited double perovskite films was reported by Wang et al. and attributed to nonideal charge extraction at the contacts.^[97] Longo et al. investigated PSCs using PVD-deposited $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ with varying thicknesses and also found j – V characteristics that strongly depended on the scan direction—without finding a clear correlation on the absorber thickness. In contrast to previous reports, they found the V_{OC} to be strongly affected by the hysteresis in a similar way to that found earlier for mixed MA/FA tin-based PSCs (Figure 3c) rather than the FF, as usually reported. This finding pointed toward a different origin of the hysteresis in V_{OC} depending on the scan direction as opposed to that in the FF. As a rather low electron-diffusion length was reported as the limiting factor in these PSCs as opposed to a considerably larger hole-diffusion length,^[98] one could argue that an unbalanced charge transport within the absorber layer depending on scan direction might lead to unsymmetric charge accumulation and, therefore, differences in V_{OC} . Pantaler et al. reported that the degree of hysteresis in PSCs with double perovskites strongly depended on the choice of HTM. Whereas the

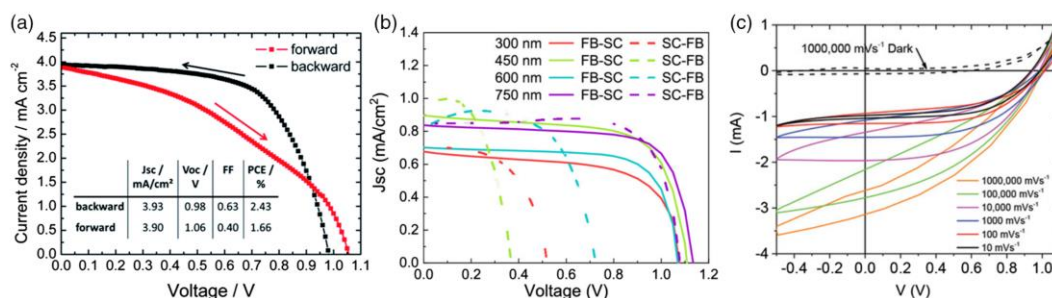


Figure 7. a) j - V characteristics of a PSC based on spin-coated $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ showing large discrepancy between forward and backward scan. b) j - V curves (forward scan: solid lines, reverse scan: dashed lines) of vapor-deposited $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ -based PSCs with varying absorber layer thickness. c) I - V loops of PSCs based on solution-grown $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ with different scan rates starting at 1.1 V after application of 1.1 V for 10 s. a) Reproduced with permission.^[93] Copyright 2017, Royal Society of Chemistry. b) Reproduced with permission.^[98] Copyright 2020, American Chemical Society. c) Reproduced with permission.^[99] Copyright 2021, Wiley-VCH.

commonly used 2,2',7,7'-tetrakis[*N,N*-di(4-methoxyphenyl)amino]-9,9'-spirobifluorene (spiro-OMeTAD) led to j - V hysteresis in cell characteristics, poly[bis-(4-phenyl)-(2,4,6-trimethylphenyl)-amin] (PTAA) did not. An identification of the mechanistic reason for the improvement has not been provided yet.^[96] Such a difference between these HTMs indicates the relevance of interfaces for the mechanism behind the hysteresis in PSCs depending on scan direction. The interface to the ETM also showed an influence on the observed hysteresis, which could be reduced by increased film quality of the deposited double perovskite leading to a reduced electron trap density in the absorber layer when the latter is prepared on appropriately doped TiO_2 .^[89]

A systematic study by Tress and co-workers aimed at the origin of the generally measured j - V hysteresis and reasons for the low efficiencies typically observed in PSCs based on double perovskites. They systematically studied cell characteristics under variation of cell architecture, scan rate, and scan direction.^[99] P3HT or spiro-OMeTAD were used as HTM, and planar or mesoporous (mp) TiO_2 was used as ETM. The choice of HTM and ETM was identified as the main factor that influenced the hysteresis. Cells with P3HT as HTM and mp- TiO_2 as ETM showed almost no hysteresis even for high scan rates, in contrast to strongly the increased hysteresis for PSCs using spiro-OMeTAD as the HTM, irrespective of the ETM used, confirming the results of Pantaler et al., obtained by comparing PTAA with spiro-OMeTAD. Further, the hysteresis was strongly influenced by the scan rate, with higher rates leading to an increased difference between reverse and forward scan, whereas lower rates (0.1 V s^{-1}) showed negligible hysteresis. Therefore, they strongly recommended to report scan properties along with PSC data and argued in favor of a standard characterization protocol, as established for lead-based PSCs.^[47,100–102] In addition, j - V scans after prebiasing at V_{oc} for 10 s were performed and resulted in strongly increased j_{sc} for high scan rates (Figure 7c). By combining their findings about the choice of the contact material, scan rate, and pre-biasing dependence, they concluded that the migration of ions in $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ is influenced by the external bias, which yields a modification of the built-in potential in the absorber. Ions are expected to move rather slowly and, therefore, their concentration could not equilibrate upon rapid changes of bias voltage as

occurring in fast scans and were held responsible for the large impact of the scan rate on hysteresis. Such a bias-induced change of ion concentration in the absorber and at the contacts affected the collection efficiency at the interfaces and, thus, was found to strongly influence j_{sc} with minor effects on V_{oc} and FF.^[99]

Ghasemi et al. investigated details of ion diffusion from $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ into the HTM and metal electrodes after ambient storage for 68 days to improve the understanding of possible device degradation mechanisms. By optimization of the cell geometry, they identified a combination of P3HT as HTM and copper as low-cost metal back contact as ideal and achieved a reasonable PCE of 1.91%.^[103] A focused ion beam was used to prepare cross-sections of devices before and after storage and these were analyzed with respect to the elemental distribution across the different layers using transmission electron microscopy. Diffusion of Ag^+ and Br^- from the double perovskite through P3HT toward the metal contact was observed. This finding was confirmed by XPS depth profiling on freshly prepared and degraded devices and, thus, ion migration was identified as part of a possible degradation mechanism. The energy barrier for ion movement was calculated to be significantly smaller for Ag^+ and Br^- than for Cs^+ or Bi^{3+} and explains the experimental findings.^[103] As their experiments aimed at understanding ion diffusion and degradation over a long period, hysteresis was not investigated. However, because the migration of mobile ions, namely, Ag^+ and Br^- , was demonstrated, one might expect these to move under the influence of external bias, which supports the claims made by Tress and co-workers that the dependence of hysteresis on scan rate and cell characteristics is governed by such mobile ions. Despite these studies on ionic motion and its effects on solar cell properties, a detailed understanding of this material under the influence of external electric fields and a direct correlation of ionic migration with changes in the energy-level alignment with HTMs and EMTs is still missing.

3.2.2. Interface Modification and Energy-Level Alignment in Contacts to $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$

Several groups successfully tried to improve the function of double-perovskite PSCs by choosing appropriate charge-selective

layers, often but not always in parallel to attempts to understand or suppress hysteresis, as discussed earlier. At the HTM side, the frequently used spiro-OMeTAD was proven to not be an ideal contact material since improved PCE was achieved by replacing it with PTAA^[96] or poly[(5-fluoro-2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl)(4,4-dihexadecyl-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophene-2,6-diyl)(6-fluoro-2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl)(4,4-dihexadecyl-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophene-2,6-diyl)] (PCDTFBT).^[104] When PTAA was used instead of spiro-OMeTAD, an increase in V_{OC} and FF was observed at, however, a reduced j_{SC} . The observed large differences cannot be explained by differences in the energy levels of the materials because these are very similar for spiro-OMeTAD and PTAA.^[96] However, interfacial reactions and ion transfer between the materials (as observed, e.g., for I^- in the contact $FASnI_3/C_{60}$) have not been investigated yet but may occur for these materials as well and influence charge transfer and recombination at the interface of HTMs with $CS_2AgBiBr_6$, because mobile ions were found in $CS_2AgBiBr_6$. Therefore, similar studies as described earlier for $FASnI_3$ would be desirable also for contacts to $CS_2AgBiBr_6$ to achieve a better understanding of the energy-level alignment.

In a recent study, ETM and HTM contacts to $CS_2AgBiBr_6$ were optimized with beneficial effect on V_{OC} and j_{SC} . Luo et al. modified the surface of TiO_2 by spin coating a thin layer of C_{60} , which led to improved crystallization of the subsequently spin-coated double perovskite shown by the increased grain size and reduced roughness (Figure 8c).^[104] Improved charge transfer across that interface was found and revealed a reduced trap density and improved electron mobility in the double perovskite layer, attributed to an optimized film thickness and energy-level alignment (Figure 8a). Replacement of spiro-OMeTAD as the HTM by PCDTFBT yielded a higher PCE (Figure 8b), which was due to the improved energy-level alignment and increased hole mobility in PCDTFBT. Increased recombination resistance (R_{rec}) and reduced series resistance of the cell with optimized contacts were obtained by impedance spectroscopy, which confirmed the findings of improved charge transport across the interface and increased mobility of charge carriers in the HTM.^[104]

To compensate for the rather low light-harvesting efficiency of $CS_2AgBiBr_6$, a modification of the interface by means of a

light-absorbing (sensitizer) dye was recently suggested almost simultaneously by two different groups.^[105,106] Wang and co-workers substituted the commonly used HTMs by zinc dodecyl 3-hydroxymethylpyropheophorbide-*a* (Zn-Chl) and found not only an enhanced charge-extraction ability for this new HTM when compared to PTAA or spiro-OMeTAD, but also a spectrally extended EQE due to the sensitization by Zn-Chl, contributing to the j_{SC} (Figure 9a,b). The cell using Zn-Chl as the HTM, however, showed severe hysteresis with reduced V_{OC} and FF for the forward scan (Figure 9c), which was attributed to trapping and detrapping effects without, however, discussing the role of Zn-Chl.^[106] Yang et al. improved the optical absorption of $CS_2AgBiBr_6$ cells by depositing a thin layer of the ruthenium dye N719, well established as a sensitizer in (solid-state) dye-sensitized solar cells (DSSCs)^[107] but also as a cosensitizer in quantum dot solar cells^[108] on top of the double perovskite, as shown by the SEM cross-section in Figure 9e. In addition to the beneficial effect on j_{SC} , increased V_{OC} was found for the dye-sensitized cell compared to the reference cell (Figure 9d).^[105] Similar to Wang et al., they attributed these enhancements not only to the increased EQE caused by the additional absorption of the dye, but also to an improved energy-level alignment at the interface between $CS_2AgBiBr_6$ and spiro-OMeTAD due to the dye interlayer (as measured by PES), facilitating hole extraction at that interface (Figure 9f). Impedance analysis revealed a significantly increased recombination resistance R_{rec} for the cell incorporating the dye interlayer, which was interpreted as a reduced interfacial recombination rate reached by the passivation of surface defects. Such a reduced recombination rate was confirmed by light-intensity-dependent V_{OC} measurements because the ideality factor was found considerably decreased for the cell with the dye interlayer. A combination of these effects was suggested to yield an improved V_{OC} , which, in combination with the increased j_{SC} as a consequence of improved absorption, led to the impressive PCE of 2.84%.^[105] The work on the use of Zn-Chl as HTM was extended by the sensitization of TiO_2 with methyl *trans*-32-carboxy-pyropheophorbide-*a* (C-Chl) prior to the deposition of $CS_2AgBiBr_6$ ^[88] and spiro-OMeTAD as HTM (Figure 10a) to yield the record PCE of 3.11%, comprising an increase of j_{SC} (as expected by

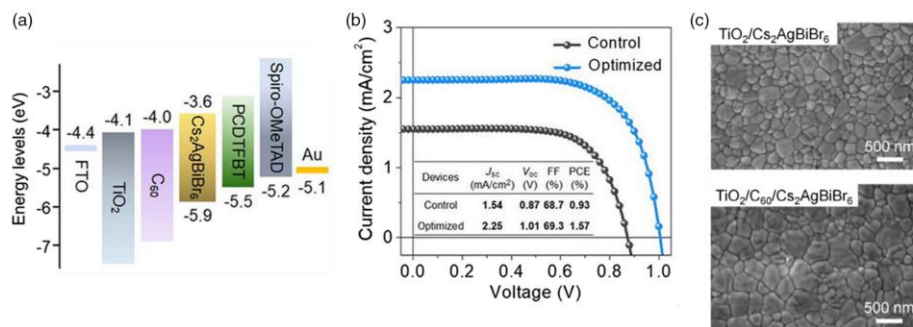


Figure 8. a) Energy levels of all layers in PSCs based on $CS_2AgBiBr_6$ showing improved alignment for the use of C_{60} and PCDTFBT. b) j - V characteristics of the best-performing cell compared to the reference cell with spiro-OMeTAD and without C_{60} . c) Scanning electron microscopy images of $CS_2AgBiBr_6$ deposited on TiO_2 without (top) and with a thin interlayer of C_{60} . a–c) Reproduced with permission.^[104] Copyright 2021, Elsevier Inc.

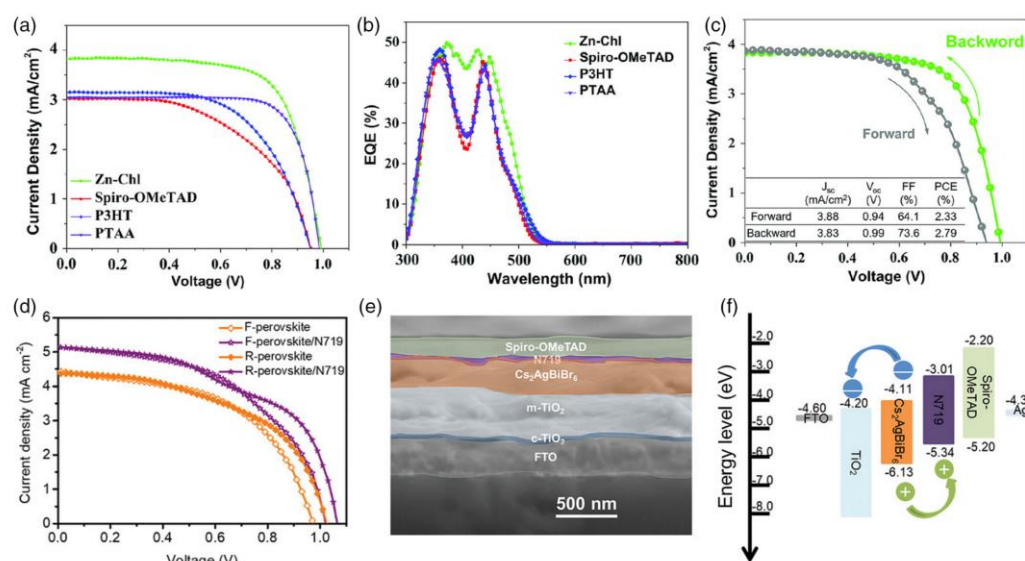


Figure 9. a) j - V characteristics for $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ -based PSCs using different HTMs. b) Comparison of the external quantum efficiency (EQE) for the PSCs using different HTMs. c) Hysteresis for a $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ -based PSC using Zn-Chl as the HTM. d) Forward and reverse j - V scans for a $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ PSC with and without an N719 interlayer. e) SEM of a cross-section of such a solar cell including an N719 interlayer. f) Energy-level alignment of the materials used in a $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ PSC including an N719 interlayer. a–c) Reproduced with permission.^[106] Copyright 2020, Wiley-VCH. d–f) Reproduced with permission.^[105] Copyright 2020, Wiley-VCH.

optimized absorption/EQE, Figure 10b,c) and, further, considerably improved V_{oc} , FF, and reduced hysteresis. A decreased ideality factor and a faster decay of photoluminescence led to the conclusion that interfacial nonradiative recombination was suppressed whereas electron extraction was facilitated at the ETM/C-Chl/ $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ interface. The resistance obtained by impedance spectroscopy was decreased, which was interpreted as improved charge transfer at the interface. This interpretation, however, seems to include a certain contradiction to the aforementioned work by Yang et al.,^[105] Luo et al.,^[104] and to their own previous work,^[106] in which an increase of this resistance by the dye

interlayer was reported and interpreted as beneficial because it was assigned to an increased recombination resistance.

Despite increased PCEs achieved by combining $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ with dyes either adsorbed on the mesoporous TiO_2 scaffold or as HTM, the efficiencies reached are far from competing with DSSCs using the same sensitizer, e.g., 10.1% with N719 combined with CsSnI_3 as solid-state HTM,^[107] higher even than the spectroscopically limited maximum efficiency of 7.92% for pure $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ cells.^[82] Given the fact that the dye-sensitized mesoporous layer in these DSSCs is larger in thickness by an order of magnitude compared to the previously described

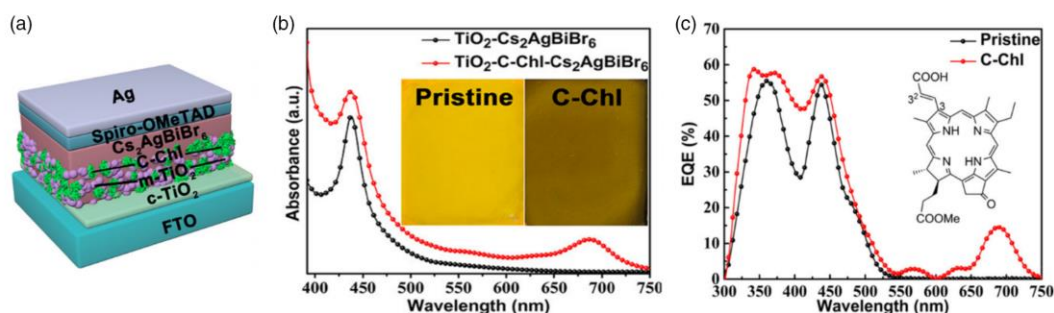


Figure 10. a) Schematics of $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ -based PSCs comprising a dye-sensitized mp-TiO_2 layer. b) Photographs and UV-vis absorption spectrum of the absorber layer with and without dye sensitization. c) EQE spectrum showing the contribution of the improved absorption spectrum. a–c) Reproduced with permission.^[88] Copyright 2021, American Chemical Society.

PSCs, the limited contribution of dyes to the EQE in PSCs is not surprising. Therefore, to compete either with the efficiencies of DSSCs or with those of lead- or tin-based PSCs, the absorbing properties of the double perovskites need to be enhanced, e.g., by partially or fully substituting Bi^{3+} [109–112] or Ag^+ [113]. Nevertheless, it remains debatable whether such double perovskites are indeed suitable as absorber materials in PSCs. However, the materials certainly have proven to be interesting from a fundamental semiconductor physics point of view, carry the big advantage of little toxicity and high chemical stability even under ambient conditions, and might, therefore, be useful for other upcoming optoelectronic applications, e.g., as photo- or X-ray detectors [114] or in devices based on their luminescence. [112]

4. Conclusion

The two main groups of materials that are discussed as possible alternatives to lead-based perovskites in the already quite well-established photovoltaic cells carry a number of common features with each other and with their lead counterparts, but also some significant differences. Some of these parameters are based on the physics of the materials, but others lie in a significant difference in the level of knowledge. Despite the different composition of both described materials—the inorganic double perovskite incorporating bromide as anion and the hybrid organic–inorganic tin perovskite with iodide as anion—the mechanisms and challenges are comparable up to a certain degree and the level of knowledge is still low for both groups of materials when compared to the well-established lead halide perovskites. The energy-level alignment was identified as critical for both tin perovskites and double perovskites to improve the performance of devices to any competitive level. For the tin-based compounds, a lot more effort already has been invested into understanding the interaction of the perovskite with the contacts, which yielded a significantly improved understanding of ion diffusion inside the material and in interfaces with contact layers, with a clear impact on charge transport and band bending within the contacts. The work on double perovskites in this respect has just started. Hysteresis in the current–voltage characteristics has been reported for both materials as it was apparent in reports on PSCs based on lead-based perovskites—with similar explanation models valid because all these metal halide perovskite structures seem to be prone to ion migration and often seem to contain a rather high concentration of (shallow) defects, which can act as trap states for (photogenerated) charge carriers but which also seem to play a relevant role in ion migration. For tin-based PSCs, therefore, quite some progress has been made and they presently represent the most promising alternative to lead-based PSCs despite inherently lower efficiencies. However, for $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ hysteresis phenomena are not very well understood yet, which is due to the very narrow database on the ion-migrating properties in double perovskites, as well as on contact formation with established and, possibly, new HTMs. An increasing number of recent studies in this field, however, showed that the contacts appear to be a major contributor to hysteresis, recombination, and series resistance and, therefore, their analysis and optimization hold good promise for the further development of devices based on these materials.

Acknowledgements

The authors are grateful to Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) for financial support within the project SCHL 340/21-3 as well as to the Center of Materials Research (ZfM) of Justus Liebig University for providing access to experimental facilities and methods.

Open access funding enabled and organized by Projekt DEAL.

Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

Keywords

hysteresis, impedance analysis, ion mobility, Kelvin probe force microscopy, photoelectron spectroscopy

Received: July 8, 2021

Revised: August 3, 2021

Published online: September 26, 2021

- [1] O. Edenhofer, R. Pichs Madruga, Y. Sokona, *Renewable Energy Sources and Climate Change Mitigation*, Cambridge University Press, New York 2012.
- [2] Frankfurt School-UNEP Centre/BNEF, 2019.
- [3] Frankfurt School-UNEP Centre/BNEF, 2020.
- [4] M. Green, *Third Generation Photovoltaics*, Springer, Berlin/Heidelberg, Germany 2006.
- [5] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 6050.
- [6] NREL, Best Research-Cell Efficiency Chart, <https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/best-research-cell-efficiencies.20200406.pdf>, (accessed: July 2021).
- [7] T. Ibn-Mohammed, S.C.L. Koh, I. M. Reaney, A. Acquaye, G. Schileo, K. B. Mustapha, R. Greenough, *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2017**, 80, 1321.
- [8] J. Gong, S. B. Darling, F. You, *Energy Environ. Sci.* **2015**, 8, 1953.
- [9] I. Celik, Z. Song, A. J. Cimaroli, Y. Yan, M. J. Heben, D. Apul, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2016**, 156, 157.
- [10] C. Wadia, A. P. Alivisatos, D. M. Kammen, *Environ. Sci. Technol.* **2009**, 43, 2072.
- [11] N. Li, X. Niu, Q. Chen, H. Zhou, *Chem. Soc. Rev.* **2020**, 49, 8235.
- [12] Y. Rong, Y. Hu, A. Mei, H. Tan, M. I. Saidaminov, S. I. Seok, M. D. McGehee, E. H. Sargent, H. Han, *Science* **2018**, 361, eaat8235.
- [13] Y. Y. Kim, T.-Y. Yang, R. Suhoen, A. Kemppainen, K. Hwang, N. J. Jeon, J. Seo, *Nat. Commun.* **2020**, 11, 5146.
- [14] A. Babayigit, A. Ethirajan, M. Muller, B. Conings, *Nat. Mater.* **2016**, 15, 247.
- [15] K. P. Goetz, A. D. Taylor, Y. J. Hofstetter, Y. Vaynzof, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, 13, 1.
- [16] J. Li, H.-L. Cao, W.-B. Jiao, Q. Wang, M. Wei, I. Cantone, J. Lü, A. Abate, *Nat. Commun.* **2020**, 11, 310.
- [17] A. Abate, *Joule* **2017**, 1, 659.
- [18] C. C. Stoumpos, C. D. Malliakas, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 9019.
- [19] G. C. Papavassiliou, *Prog. Solid State Chem.* **1997**, 25, 125.
- [20] Y. Takahashi, H. Hasegawa, Y. Takahashi, T. Inabe, *J. Solid State Chem.* **2013**, 205, 39.

- [21] L. Lanzetta, T. Webb, N. Zibouche, X. Liang, D. Ding, G. Min, R. J. E. Westbrook, B. Gaggio, T. J. Macdonald, M. S. Islam, S. A. Haque, *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 2853.
- [22] L. Ma, F. Hao, C. C. Stoumpos, B. T. Phelan, M. R. Wasielewski, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 14750.
- [23] T. Handa, A. Wakamiya, Y. Kanemitsu, *APL Mater.* **2019**, *7*, 80903.
- [24] R. L. Milot, M. T. Klug, C. L. Davies, Z. Wang, H. Kraus, H. J. Snaith, M. B. Johnston, L. M. Herz, *Adv. Mater.* **2018**, *30*, e1804506.
- [25] F. Hao, C. C. Stoumpos, D. H. Cao, R. P. H. Chang, M. G. Kanatzidis, *Nat. Photonics* **2014**, *8*, 489.
- [26] W.-F. Yang, J.-J. Cao, C. Dong, M. Li, Q.-S. Tian, Z.-K. Wang, L.-S. Liao, *Appl. Phys. Lett.* **2021**, *118*, 23501.
- [27] X. Jiang, H. Li, Q. Zhou, Q. Wei, M. Wei, L. Jiang, Z. Wang, Z. Peng, F. Wang, Z. Zang, K. Xu, Y. Hou, S. Teale, W. Zhou, R. Si, X. Gao, E. H. Sargent, Z. Ning, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 10970.
- [28] K. Nishimura, M. A. Kamarudin, D. Hirotsu, K. Hamada, Q. Shen, S. Iikubo, T. Minemoto, K. Yoshino, S. Hayase, *Nano Energy* **2020**, *74*, 104858.
- [29] E. T. McClure, M. R. Ball, W. Windl, P. M. Woodward, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 1348.
- [30] A. H. Slavney, T. Hu, A. M. Lindenberg, H. I. Karunadasa, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 2138.
- [31] B. Yang, X. Mao, F. Hong, W. Meng, Y. Tang, X. Xia, S. Yang, W. Deng, K. Han, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 17001.
- [32] P.-K. Kung, M.-H. Li, P.-Y. Lin, J.-Y. Jhang, M. Pantaler, D. C. Lupascu, G. Grancini, P. Chen, *Sol. RRL* **2020**, *4*, 1900306.
- [33] S. Shao, M. A. Loi, *Adv. Mater. Interfaces* **2020**, *7*, 1901469.
- [34] P. Schulz, D. Cahen, A. Kahn, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 3349.
- [35] J. M. Frost, A. Walsh, *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 528.
- [36] T.-Y. Yang, G. Gregori, N. Pellet, M. Grätzel, J. Maier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 7905.
- [37] M. Stumpp, R. Ruess, J. Horn, J. Tinz, D. Schlettwein, *Phys. Status Solidi A* **2016**, *213*, 38.
- [38] Y. Yuan, T. Li, Q. Wang, J. Xing, A. Gruverman, J. Huang, *Sci. Adv.* **2017**, *3*, e1602164.
- [39] A. Gómez, Q. Wang, A. R. Goñi, M. Campoy-Quiles, A. Abate, *Energy Environ. Sci.* **2020**, *13*, 1892.
- [40] A. Colmann, T. Leonhard, A. D. Schulz, H. Röhm, *Energy Environ. Sci.* **2020**, *13*, 1888.
- [41] A. Gómez, Q. Wang, A. R. Goñi, M. Campoy-Quiles, A. Abate, *Energy Environ. Sci.* **2019**, *12*, 2537.
- [42] H. Röhm, T. Leonhard, M. J. Hoffmann, A. Colmann, *Energy Environ. Sci.* **2017**, *10*, 950.
- [43] H. Röhm, T. Leonhard, A. D. Schulz, S. Wagner, M. J. Hoffmann, A. Colmann, *Adv. Mater.* **2019**, *31*, e1806661.
- [44] R. Singh, M. Parashar, in *Soft-Matter Thin Film Solar Cells*, AIP Publishing Books, Melville, NY **2020**, pp. 1–42.
- [45] D.-H. Kang, N.-G. Park, *Adv. Mater.* **2019**, *31*, e1805214.
- [46] P. Liu, W. Wang, S. Liu, H. Yang, Z. Shao, *Adv. Energy Mater.* **2019**, *9*, 1803017.
- [47] E. L. Unger, A. Czudek, H.-S. Kim, W. Tress, in *Characterization Techniques for Perovskite Solar Cell Materials*, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands **2020**, pp. 81–108.
- [48] M. Stumpp, R. Ruess, J. Müßener, D. Schlettwein, *Mater. Today Chem.* **2017**, *4*, 97.
- [49] W. Tress, N. Marinova, T. Moehl, S. M. Zakeeruddin, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 995.
- [50] A. Bou, A. Pockett, D. Raptis, T. Watson, M. J. Carnie, J. Bisquert, *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, *8*, 1402.
- [51] E. Ghahremanirad, A. Bou, S. Olyae, J. Bisquert, *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 1402.
- [52] T. Noma, D. Taguchi, T. Manaka, M. Iwamoto, *Mol. Crystals Liquid Crystals* **2019**, *686*, 92.
- [53] B. Philippe, M. Saliba, J.-P. Correa-Baena, U. B. Cappel, S.-H. Turren-Cruz, M. Grätzel, A. Hagfeldt, H. Rensmo, *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 3589.
- [54] B. Philippe, B.-W. Park, R. Lindblad, J. Oscarsson, S. Ahmadi, E. M. J. Johansson, H. Rensmo, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 1720.
- [55] S. Tao, I. Schmidt, G. Brocks, J. Jiang, I. Tranca, K. Meerholz, S. Olthof, *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 2560.
- [56] P. Schulz, L. L. Whittaker-Brooks, B. A. MacLeod, D. C. Olson, Y.-L. Loo, A. Kahn, *Adv. Mater. Interfaces* **2015**, *2*, 1400532.
- [57] Q.-K. Wang, R.-B. Wang, P.-F. Shen, C. Li, Y.-Q. Li, L.-J. Liu, S. Duhm, J.-X. Tang, *Adv. Mater. Interfaces* **2015**, *2*, 1400528.
- [58] W. Melitz, J. Shen, A. C. Kummel, S. Lee, *Surf. Sci. Rep.* **2011**, *66*, 1.
- [59] S. Chen, X. Wen, J. S. Yun, S. Huang, M. Green, N. J. Jeon, W. S. Yang, J. H. Noh, J. Seo, S. I. Seok, A. Ho-Baillie, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 6072.
- [60] V. W. Bergmann, S. A. L. Weber, F. Javier Ramos, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, D. Li, A. L. Domanski, I. Lieberwirth, S. Ahmad, R. Berger, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 5001.
- [61] C.-S. Jiang, M. Yang, Y. Zhou, B. To, S. U. Nanayakkara, J. M. Luther, W. Zhou, J. J. Berry, J. van de Lagemaat, N. P. Padture, K. Zhu, M. M. Al-Jassim, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 8397.
- [62] S. A. L. Weber, I. M. Hermes, S.-H. Turren-Cruz, C. Gort, V. W. Bergmann, L. Gilson, A. Hagfeldt, M. Graetzel, W. Tress, R. Berger, *Energy Environ. Sci.* **2018**, *11*, 2404.
- [63] S. T. Birkhold, J. T. Precht, H. Liu, R. Giridharagopal, G. E. Eperon, L. Schmidt-Mende, X. Li, D. S. Ginger, *ACS Energy Lett.* **2018**, *3*, 1279.
- [64] Z. Kang, H. Si, M. Shi, C. Xu, W. Fan, S. Ma, A. Kausar, Q. Liao, Z. Zhang, Y. Zhang, *Sci. China Mater.* **2019**, *62*, 776.
- [65] Z. Xiao, Y. Yuan, Y. Shao, Q. Wang, Q. Dong, C. Bi, P. Sharma, A. Gruverman, J. Huang, *Nat. Mater.* **2015**, *14*, 193.
- [66] T. Noma, D. Taguchi, T. Manaka, M. Iwamoto, *J. Appl. Phys.* **2018**, *124*, 175501.
- [67] J. Horn, M. Scholz, K. Oum, T. Lenzer, D. Schlettwein, *APL Mater.* **2019**, *7*, 31112.
- [68] G. Grancini, M. K. Nazeeruddin, *Nat. Rev. Mater.* **2019**, *4*, 4.
- [69] Z. Wan, H. Lai, S. Ren, R. He, Y. Jiang, J. Luo, Q. Chen, X. Hao, Y. Wang, J. Zhang, L. Wu, D. Zhao, *J. Energy Chem.* **2021**, *57*, 147.
- [70] G. Grancini, C. Roldán-Carmona, I. Zimmermann, E. Mosconi, X. Lee, D. Martineau, S. Narbey, F. Oswald, F. de Angelis, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 15684.
- [71] S. Shao, J. Liu, G. Portale, H.-H. Fang, G. R. Blake, G. H. ten Brink, L. J. A. Koster, M. A. Loi, *Adv. Energy Mater.* **2017**, *7*, 1702019.
- [72] D. S. Lee, J. S. Yun, J. Kim, A. M. Soufiani, S. Chen, Y. Cho, X. Deng, J. Seidel, S. Lim, S. Huang, A. W. Y. Ho-Baillie, *ACS Energy Lett.* **2018**, *3*, 647.
- [73] K. Chen, P. Wu, W. Yang, R. Su, D. Luo, X. Yang, Y. Tu, R. Zhu, Q. Gong, *Nano Energy* **2018**, *49*, 411.
- [74] B. B. Yu, M. Liao, Y. Zhu, X. Zhang, Z. Du, Z. Jin, D. Liu, Y. Wang, T. Gatti, O. Ageev, Z. He, *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30*, 2002230.
- [75] J. Horn, D. Schlettwein, *J. Mater. Res.* **2020**, *35*, 2897.
- [76] A. M. Boehm, T. Liu, S. M. Park, A. Abtahi, K. R. Graham, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 5209.
- [77] X. Jiang, F. Wang, Q. Wei, H. Li, Y. Shang, W. Zhou, C. Wang, P. Cheng, Q. Chen, L. Chen, Z. Ning, *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 1245.
- [78] C. Ran, J. Xi, W. Gao, F. Yuan, T. Lei, B. Jiao, X. Hou, Z. Wu, *ACS Energy Lett.* **2018**, *3*, 713.
- [79] M. A. Kamarudin, D. Hirotsu, Z. Wang, K. Hamada, K. Nishimura, Q. Shen, T. Toyoda, S. Iikubo, T. Minemoto, K. Yoshino, S. Hayase, *J. Phys. Chem. Lett.* **2019**, *10*, 5277.
- [80] E. Jökar, C.-H. Chien, C.-M. Tsai, A. Fathi, E. W.-G. Diao, *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1804835.
- [81] G. Volonakis, M. R. Filip, A. A. Haghighirad, N. Sakai, B. Wenger, H. J. Snaith, F. Giustino, *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 1254.
- [82] C. N. Savory, A. Walsh, D. O. Scanlon, *ACS Energy Lett.* **2016**, *1*, 949.

- [83] R. Kentsch, M. Scholz, J. Horn, D. Schlettwein, K. Oum, T. Lenzer, *J. Phys. Chem. C* **2018**, 122, 25940.
- [84] C. Wu, Q. Zhang, Y. Liu, W. Luo, X. Guo, Z. Huang, H. Ting, W. Sun, X. Zhong, S. Wei, S. Wang, Z. Chen, L. Xiao, *Adv. Sci.* **2018**, 5, 1700759.
- [85] L. Lu, X. Pan, J. Luo, Z. Sun, *Chem. Eur. J.* **2020**, 26, 16975.
- [86] D. Bartesaghi, A. H. Slavney, M. C. Gélvez-Rueda, B. A. Connor, F. C. Grozema, H. I. Karunadasa, T. J. Savenije, *J. Phys. Chem. C* **2018**, 122, 4809.
- [87] R. L. Z. Hoye, L. Eyre, F. Wei, F. Brivio, A. Sadhanala, S. Sun, W. Li, K. L. Zhang, J. L. MacManus-Driscoll, P. D. Bristowe, R. H. Friend, A. K. Cheetham, F. Deschler, *Adv. Mater. Interfaces* **2018**, 5, 1800464.
- [88] B. Wang, N. Li, L. Yang, C. Dall'Agnese, A. K. Jena, S.-I. Sasaki, T. Miyasaka, H. Tamiaki, X.-F. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143, 2207.
- [89] Z. Li, P. Wang, C. Ma, F. Igbari, Y. Kang, K.-L. Wang, W. Song, C. Dong, Y. Li, J. Yao, D. Meng, Z.-K. Wang, Y. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143, 2593.
- [90] L. Chu, W. Ahmad, W. Liu, J. Yang, R. Zhang, Y. Sun, J. Yang, X.-a. Li, *Nano-Micro Lett.* **2019**, 11, 16.
- [91] M. Ghasemi, M. Hao, M. Xiao, P. Chen, D. He, Y. Zhang, W. Chen, J. Fan, J. H. Yun, B. Jia, X. Wen, *Nanophotonics* **2020**, 10, 2181.
- [92] X. Yang, W. Wang, R. Ran, W. Zhou, Z. Shao, *Energy Fuels* **2020**, 34, 10513.
- [93] E. Greul, M. L. Petrus, A. Binek, P. Docampo, T. Bein, *J. Mater. Chem. A* **2017**, 5, 19972.
- [94] F. Igbari, R. Wang, Z.-K. Wang, X.-J. Ma, Q. Wang, K.-L. Wang, Y. Zhang, L.-S. Liao, Y. Yang, *Nano Lett.* **2019**, 19, 2066.
- [95] W. Gao, C. Ran, J. Xi, B. Jiao, W. Zhang, M. Wu, X. Hou, Z. Wu, *ChemPhysChem* **2018**, 19, 1696.
- [96] M. Pantaler, K. T. Cho, V. I. E. Queloz, I. García Benito, C. Fettkenhauer, I. Anusca, M. K. Nazeeruddin, D. C. Lupascu, G. Grancini, *ACS Energy Lett.* **2018**, 3, 1781.
- [97] M. Wang, P. Zeng, S. Bai, J. Gu, F. Li, Z. Yang, M. Liu, *Sol. RRL* **2018**, 2, 1800217.
- [98] G. Longo, S. Mahesh, L. R. V. Buizza, A. D. Wright, A. J. Ramadan, M. Abdi-Jalebi, P. K. Nayak, L. M. Herz, H. J. Snaith, *ACS Energy Lett.* **2020**, 5, 2200.
- [99] M. T. Sirtl, F. Ebadi, B. T. Gorkom, P. Ganswindt, R. A. J. Janssen, T. Bein, W. Tress, *Adv. Optical Mater.* **2021**, 2100202.
- [100] E. Zimmermann, K. K. Wong, M. Müller, H. Hu, P. Ehrenreich, M. Kohlstädt, U. Würfel, S. Mastroianni, G. Mathiazhagan, A. Hinsch, T. P. Gujar, M. Thelakkat, T. Pfadler, L. Schmidt-Mende, *APL Mater.* **2016**, 4, 91901.
- [101] J. A. Christians, J. S. Manser, P. V. Kamat, *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, 6, 852.
- [102] E. Unger, G. Paramasivam, A. Abate, *J. Phys. Energy* **2020**, 2, 44002.
- [103] M. Ghasemi, L. Zhang, J. H. Yun, M. Hao, D. He, P. Chen, Y. Bai, T. Lin, M. Xiao, A. Du, M. Lyu, L. Wang, *Adv. Funct. Mater.* **2020**, 30, 2002342.
- [104] T. Luo, Y. Zhang, X. Chang, J. Fang, T. Niu, J. Lu, Y. Fan, Z. Ding, K. Zhao, S. Liu, *J. Energy Chem.* **2021**, 53, 372.
- [105] X. Yang, Y. Chen, P. Liu, H. Xiang, W. Wang, R. Ran, W. Zhou, Z. Shao, *Adv. Funct. Mater.* **2020**, 30, 2001557.
- [106] B. Wang, L. Yang, C. Dall'Agnese, A. K. Jena, S.-I. Sasaki, T. Miyasaka, H. Tamiaki, X.-F. Wang, *Sol. RRL* **2020**, 4, 2000166.
- [107] I. Chung, B. Lee, J. He, R. P. H. Chang, M. G. Kanatzidis, *Nature* **2012**, 485, 486.
- [108] M.A.K.L. Dissanayake, T. Jaseetharan, G.K.R. Senadeera, B.-E. Mellander, I. Albinsson, M. Furlani, J.M.K.W. Kumari, *J. Photochem. Photobiol., A* **2021**, 405, 112915.
- [109] A. H. Slavney, L. Leppert, D. Bartesaghi, A. Gold-Parker, M. F. Toney, T. J. Savenije, J. B. Neaton, H. I. Karunadasa, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 5015.
- [110] A. H. Slavney, L. Leppert, A. Saldivar Valdes, D. Bartesaghi, T. J. Savenije, J. B. Neaton, H. I. Karunadasa, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, 57, 12765.
- [111] K. P. Lindquist, S. A. Mack, A. H. Slavney, L. Leppert, A. Gold-Parker, J. F. Stebbins, A. Salleo, M. F. Toney, J. B. Neaton, H. I. Karunadasa, *Chem. Sci.* **2019**, 10, 10620.
- [112] F. Schmitz, K. Guo, J. Horn, R. Sorrentino, G. Conforto, F. Lamberti, R. Brescia, F. Drago, M. Prato, Z. He, U. Giovannella, F. Cacialli, D. Schlettwein, D. Meggiolaro, T. Gatti, *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, 11, 8893.
- [113] T. Appadurai, S. Chaure, M. Mala, A. K. Chandiran, *Energy Fuels* **2018**, 32, 11479.
- [114] Y. Li, Z. Shi, L. Lei, S. Li, D. Yang, D. Wu, T. Xu, Y. Tian, Y. Lu, Y. Wang, L. Zhang, X. Li, Y. Zhang, G. Du, C. Shan, *Adv. Mater. Interfaces* **2019**, 6, 1900188.



Jonas Horn is a Ph.D. candidate in the group of D. Schlettwein investigating contact formation and interfacial properties of lead-free perovskite materials. During the work for his M.Sc. thesis in physics, he worked on charge carrier dynamics in perovskite solar cells using femtosecond pump probe spectroscopy.



Derck Schlettwein obtained his Ph.D. degree in physical chemistry from Bremen University and since 2004 has been a professor at the Institute of Applied Physics at Justus Liebig University Giessen. He leads a group focused on organic semiconductors and hybrid materials. They study the preparation and characterization of thin films for organic thin-film transistors and LEDs, electrochromic devices, and for dye-sensitized or perovskite solar cells.

5 Experimentelle Grundlagen

Über die bereits in **Publikation 1** geschilderten Grundlagen und die Details der Messungen in **Publikation 3** und **4** hinausgehend sollen hier die Grundlagen der für diese Arbeit wichtigsten Methoden der Rasterkraft- und Kelvin-Sonden-Mikroskopie dargestellt werden. Weiterhin wird auf die technische Umsetzung sowie die Möglichkeiten der für **Publikation 2** wichtigen Methode der Kurzzeitspektroskopie und auf die Rotationsbeschichtung, der für diese Arbeit zentralen Präparationsmethode für dünne Schichten, eingegangen.

5.1 Rasterkraftmikroskopie

In der Rasterkraftmikroskopie (engl. *atomic force microscopy*, AFM) wird als Sonde ein schwingungsfähiger, meist aus Silizium oder Siliziumnitrid bestehender mikroskopischer Hebelarm (engl. *Cantilever*) eingesetzt, an dessen Ende eine kleine, idealerweise monoatomar endende Spitze präpariert ist. Diese interagiert mit der darzustellenden Oberfläche und wird entsprechend des Hook'schen Gesetzes ausgelenkt. Durch Erfassung der Auslenkung des Cantilevers aufgrund der Wechselwirkung wird die Oberfläche dargestellt. Die Verbiegung oder Schwingungsänderung des Cantilevers wird üblicherweise anhand eines auf die metallbeschichtete Cantileverrückseite gerichteten Laser-Strahls detektiert, welcher nach der Reflexion auf eine 4-Quadranten-Photodiode fällt und Auslenkungen aus der Ruhelage und damit Bewegung des Cantilevers misst.¹³³ Während des Abfahrens der Probenoberfläche wird meist der Abstand zwischen Oberfläche und Sonde (z) über ein Feedbacksystem konstant gehalten.¹³³

Bei dem in dieser Arbeit für die Erfassung der Morphologie genutzten amplitudenmodulierten Messmodus (AM-AFM) wird der Cantilever mithilfe eines Piezoelements mechanisch nahe an seiner Resonanzfrequenz f_0 angeregt.¹³³ Die Wechselwirkung zwischen Probe und Oberfläche bewirkt eine Verschiebung der Resonanzfrequenz sowie der Phasenverschiebung zwischen Schwingung und Anregung und damit auch der Schwingungsamplitude. Die durch Annäherung der Spitze an die Probenoberfläche im attraktiven Bereich hervorgerufene Verringerung der Amplitude wird anhand eines Lock-In-Verstärkersⁱ erfasst und der Abstand zwischen Oberfläche und Sonde angepasst bis der Amplitudensollwert wieder erreicht ist und so ein Höhensignal ermittelt werden kann.¹³³ AM-AFM misst also direkt die Kraft zwischen Spitze und Oberfläche.

5.2 Kelvin-Sonden-Mikroskopie

Wird ein elektrisch leitfähiger Cantilever eingesetzt, können anhand der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen Sonde und elektrisch leitfähiger oder zumindest halbleitender Probenoberfläche zusätzliche Informationen gewonnen werden. Wenn das System aus Probe und Spitze als Kondensator

ⁱ Ein Lock-In-Verstärker vergleicht ein Messsignal mit einem gegebenen Referenzsignal bei dessen Frequenz und ist damit in der Lage sehr schwache, ggf. von externen Veränderungen überlagerte Signale zu messen. Er liefert die Amplitude des Messsignals bei der Referenzfrequenz sowie die Phasenverschiebung zwischen Mess- und Referenzsignal.¹³³

angenommen wird, ergibt sich aufgrund der Differenz der Austrittsarbeiten (Gl. (5-4)) die zusätzliche (attraktive) elektrische Wechselwirkung zu ^{134,135}

$$F_{el} = \frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} U^2 \quad (5-1)$$

mit der Kapazität C und der Spannung U . Dies führt aufgrund der veränderten Wechselwirkung zu einer Verschiebung der Resonanzfrequenz f_0 , welche nach

$$\Delta f_0 = - \frac{f_0}{2k} \frac{\partial F_{ts}}{\partial z} \quad (5-2)$$

mit der Federkonstante k und der Kraft zwischen Spitze und Oberfläche F_{ts} angenähert werden kann. Üblicherweise wird eine Wechselspannung $U_{ac} \sin(\omega_{ac} t)$ und eine Gleichspannung U_{dc} angelegt. Damit ergibt sich aus Gl. (5-1):

$$F_{el} = \frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} [U_{dc} - U_{CPD} + U_{ac} \sin(\omega_{ac} t)]^2 \quad (5-3)$$

wobei U_{CPD} für die Kontaktpotentialdifferenz bestehend aus der Differenz der Austrittsarbeiten von Probe und Spitze

$$U_{CPD} = \frac{\Delta \Phi}{e} = \frac{\Phi_{Probe} - \Phi_{Spitze}}{e} \quad (5-4)$$

steht. Für die Messungen in den **Publikationen 3** und **4** wurde die frequenzmodulierte Kelvinsonden-Messung (FM-KPFM) genutzt, welche die durch ω_{ac} hervorgerufene periodische Oszillation der Resonanzfrequenz Δf_0 ausnutzt. Diese ergibt sich aus Gl. (5-2) und (5-3):¹³⁴

$$\Delta f_0(\omega_{ac}) \propto \frac{\partial F_{\omega_{ac}}}{\partial z} = \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} (U_{dc} - U_{CPD}) U_{ac} \sin(\omega_{ac} t). \quad (5-5)$$

Die Erfassung von Δf_0 erfolgt anhand eines zweiten Lock-In-Verstärkers, der hinter den für die Erfassung der Morphologie benötigten Lock-In geschaltet ist und als Eingangssignal entweder die Phase (die wegen Gl. (5-5) analog zu Δf_0 oszilliert) oder die Frequenz der Cantilever-Schwingung bekommt. Als Referenzsignal nutzt der zweite Lock-In-Verstärker die Wechselspannung ω_{ac} , welche ausreichend groß gewählt werden muss, um das Signal der Topographie möglichst wenig zu stören (>1 kHz).¹³³ Andererseits sollte sie ausreichend klein sein, um von der Phasen- oder Frequenzregelschleife erfasst zu werden (üblicherweise <3 kHz).¹³⁶ Die vom zweiten Lock-In-Verstärker ausgegebene Amplitude der Phasen- bzw. Frequenzoszillation wird durch Variation von U_{dc} nach Gl. (5-5) minimiert und somit U_{CPD} ermittelt. Im Gegensatz zur häufig eingesetzten amplitudenmodulierten KPFM-Messungⁱⁱ hat die hier genutzte frequenzmodulierte Methode (FM-KPFM) den Vorteil, dass parasitäre Wechselwirkung der Probe mit dem Cantilever aufgrund der kürzeren Reichweite des Kraftgradienten (im Vergleich zum Kapazitätsgradient bei AM-KPFM) eine bessere laterale Auflösung ermöglichen.¹³⁷ Außerdem können geringere Wechselspannungsamplituden U_{ac} von >2 V verwendet werden.¹³⁵ Dies ist insbesondere bei der Analyse von Halbleitern entscheidend weil

ⁱⁱ Bei AM-KPFM wird die Schwingung des Cantilevers bei ω_{ac} betrachtet und durch Kompensation von U_{CPD} durch U_{dc} genullt.

der Einfluss, der von Oberflächenzuständen verursachten Raumladungszone an der Halbleiteroberfläche auf die gemessene Austrittsarbeit durch möglichst kleine U_{ac} verringert wird.^{135,138}

Das KPFM-Signal kann entweder simultan zur Morphologie („1-pass“) erfasst werden oder während des nochmaligen Abfahrens der entsprechenden Linie unter Anheben des Cantilevers um 10 – 20 nm („2-pass“). Ersteres hat den Vorteil, dass sich der Cantilever bei Erfassung der elektrostatischen Wechselwirkung näher an der Probenoberfläche befindet, was die laterale Auflösung verbessert. Allerdings ist die Gefahr, dass sich die Topographie auf die KPFM-Messung auswirkt, im „1-pass-Modus“ größer.ⁱⁱⁱ Der „2-pass-Modus“, welcher für alle Messungen dieser Arbeit eingesetzt wurde, entkoppelt die Erfassung der Morphologie von der KPFM-Messung. Durch das Anheben des Cantilevers wird die Auflösung der KPFM-Messung einerseits verringert, andererseits führt die Entkopplung aber zu einer geringeren Auswirkung der Topographie auf die KPFM-Messung und ermöglicht die Scangeschwindigkeiten für beide Messungen separat zu wählen und somit schnelle Morphologie- und langsamere KPFM-Messung. Testmessungen mit dem „1-pass-Modus“ am verwendeten Gerät zeigten, dass dieser der Messung im „2-pass-Modus“ hinsichtlich Crosstalk und Messgeschwindigkeit unterlegen war und zudem Probleme bei der Erfassung der Morphologie auftraten.

KPFM ist also in der Lage orts aufgelöst die Kontaktpotentialdifferenz zwischen metallischer Spitze und Probenoberfläche zu messen. Wird Φ_{Spitze} durch Referenzieren auf einer Oberfläche mit bekannter Austrittsarbeit bestimmt – für diese Arbeit wurde pyrolytisches Graphit verwendet – kann nach Gl. (5-4) die Austrittsarbeit der Probe Φ_{Probe} bestimmt werden.

KPFM kann auch genutzt werden, um die über einem Bauteil abfallende Spannung lokal zu messen. Dies ermöglicht beispielsweise die Bestimmung von Kontaktwiderständen, da der Potentialabfall lokal am Kontakt gemessen wird und von anderen Potentialabfällen (z.B. im Leitungs kanal eines Transistors) separiert werden kann.¹⁴⁰ Durch wiederholtes Messen der gleichen Linie bei angelegtem Potential können zeitliche Veränderungen des Potentialverlaufs über der Probe erfasst werden. Dies wurde genutzt, um die Ursache der Hysterese in Strom-Spannungskennlinien zu lokalisieren (vgl. Kapitel 10.2).

5.3 Ultrakurzzeit-Absorptionsspektroskopie

Die zeitaufgelöste Erfassung von miteinander gekoppelten optischen Prozessen in Halbleitern ist für die meisten optoelektronischen Bauteile von großer Bedeutung, da häufig verschiedene Rekombinations- und Injektionsprozesse konkurrieren. Aufgrund der Zeitkonstanten der verschiedenen Mechanismen ist eine ausreichende zeitliche Auflösung im sub-ns-Bereich nötig, um die Prozesse analysieren zu können. Dies wird bei der Ultrakurzzeit-pump-probe-Spektroskopie dadurch erreicht, dass die Probe mit einem ultrakurzen Puls angeregt („pump“) und dazu zeitlich verzögert mit einem zweiten Laserpuls die Antwort

ⁱⁱⁱ Durch geeignete Wahl der Messparameter – insbesondere von ω_{ac} – kann der beschriebene Einfluss in den meisten Fällen weitgehend minimiert werden.¹³⁹

des Systems erfasst wird („probe“).¹⁴¹ Ein typischer Versuchsaufbau ist in Abbildung 5 skizziert. Üblicherweise wird ein fs-Laserpuls in zwei Pulse geteilt, wobei der Strahlengang eines der beiden Pulse anhand einer Verzögerungsstrecke variiert und somit sein zeitliches Auftreffen auf der Probe verändert werden kann. Sowohl die Erzeugung des Anregungspulses („pump“) als auch die des Weißlichtkontinuums („probe“) erfolgt anhand nichtlinearer optischer Prozesse.¹⁴¹

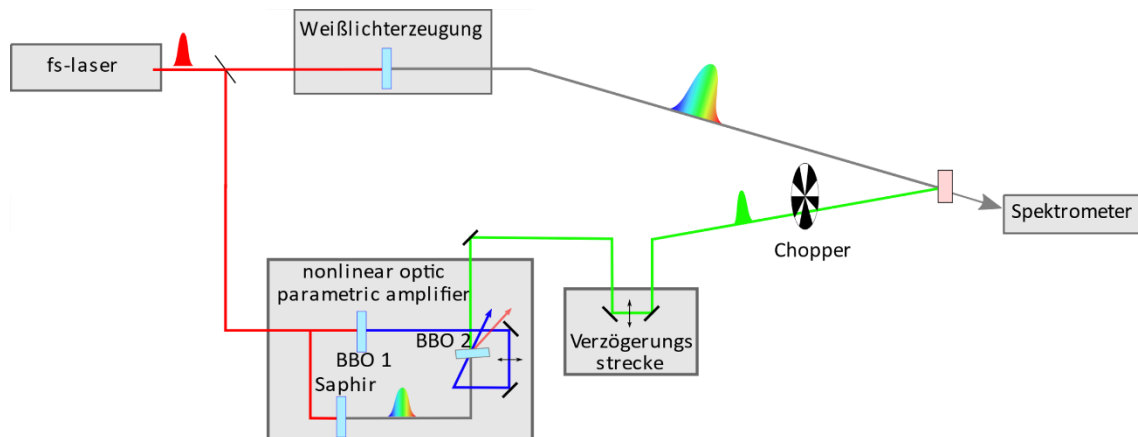


Abbildung 5: Schematische und vereinfachte Darstellung eines Aufbaus zur Messung von transienter Absorption. BBO bezeichnet einen Bariumborat-Kristall.

In der transienten Absorption (TAS) wird die durch optische Anregung hervorgerufene Änderung der optischen Dichte für verschiedene zeitliche Abstände zwischen Anregung und Messung erfasst. Die zeitliche Auflösung wird durch die Pulsdauer des probe-Pulses definiert und liegt meist unter 100 fs. Anhand TAS werden die zeitliche und spektrale Änderung der Grundzustandsbleichung und der Absorption angeregter Zustände untersucht. Diese ermöglichen unter anderem Aussagen über das Thermalisieren von angeregten Ladungsträgern, Ladungsträgerinjektion (bei Mehrschichtsystemen und spektraler Zuordnung der Signale von Ladungsträgern in den Kontaktschichten¹⁴²) und Rekombination. Mittels TAS konnte z.B. die ultraschnelle Ladungsinjektion von Pb-Perowskiten in angrenzende HTM und ETM gezeigt werden^{142–144} sowie der Beitrag verschiedener optischer Übergänge zugeordnet und Rekombinationsraten von verschiedenen Prozessen bestimmt werden.^{145,146} Die Ultrakurzzeitspektroskopie hat entscheidend dazu beigetragen das fundamentale Verständnis der auf optische Anregung folgenden Prozesse besser zu verstehen.^{147–149}

Für **Publikation 2** wurden, in Kooperation mit Prof. Dr. Lenzer und Prof. Dr. Oum vom Institut für Physikalische Chemie 2 der Universität Siegen, transiente Absorptionsmessungen an Sn-basierten Perowskitschichten durchgeführt, um einen möglichen Einfluss von strukturellen Veränderungen (FASnI_3 im Vergleich mit $\text{PEA}_{0.08}\text{FA}_{0.92}\text{SnI}_3$) herauszuarbeiten und die Rekombinationsraten der strahlenden und der Auger-Rekombination zu bestimmen. Durch die Ultrakurzzeitauflösung konnte auch die Lebensdauer der nicht thermalisierten Ladungsträger bestimmt werden, was für eine potentielle Anwendung in „hot carrier devices“ Bedeutung hat.¹⁵⁰

5.4 Präparation von Dünnschichten mittels Spin-Coating

Ein großer Vorteil der untersuchten Perowskitmaterialien ist deren einfache und damit kostengünstige Präparation mit lösemittelbasierten Prozessen. Im Labormaßstab wird üblicherweise die Rotationsbeschichtung (engl. *Spin-Coating*) verwendet. Der Prozess ist schematisch in Abbildung 6 dargestellt. Hierbei wird das zu beschichtende Substrat meist mit Unterdruck auf einem Teller (engl. *Chuck*) fixiert. Mittig auf das Substrat wird vor (statisch) oder bereits während der Drehung des Chucks (dynamisch) die Präkursorlösung aufgebracht, welche aufgrund der wirkenden Zentripetalkräfte zu den Rändern hin beschleunigt wird, wodurch idealerweise eine gleichmäßige Beschichtung mit der Lösung erreicht wird. Die Rotation führt außerdem durch hydrodynamische Prozesse zu einer weiteren Verringerung der Schichtdicke des Flüssigkeitsfilms.¹⁵¹ Das Lösemittel verdampft teilweise bereits während der Rotation, was zur Kristallisation der zurückbleibenden ursprünglich gelösten Materialien führt. Wird das beschichtete Substrat anschließend getempert, kann weiteres Lösemittel verdampft werden und die Kristallisation der Schicht, beispielsweise durch Ostwald-Reifung, weiter beeinflusst werden. Die Schichtdicke des Films wird durch Rotationsgeschwindigkeit sowie Konzentration und Viskosität des Präkursors beeinflusst.¹⁵¹ Für die Präparation von Perowskitschichten wird das Substrat häufig bereits während der Rotation mit einem orthogonalen Lösemittel (Chlorbenzol oder Toluol) gespült. Dadurch kann der Beginn der Schichtkristallisation gezielt gesteuert werden. Hintergrund ist die Komplexbildung des Metallsalzes mit dem meist im Präkursor enthaltenen DMSO, welche verhindert, dass die Schicht unmittelbar nach dem Aufbringen der Lösung kristallisiert. Wird mit dem orthogonalen Lösemittel gespült, vermischt sich dieses mit den Lösemitteln des Präkursors, sodass die beschriebene Komplexbildung aufgehoben und die Kristallisation gestartet wird.¹⁵²

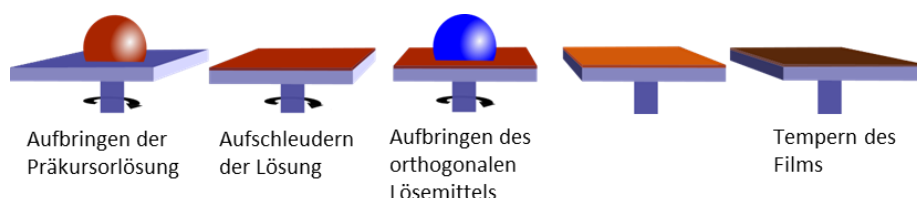


Abbildung 6: Schematische Darstellung des Spin-Coatings unter Anwendung eines orthogonalen Lösemittels ("Anti-Solvent").

6 Durchführung der Experimente

Im Folgenden wird die Durchführung der in den darauffolgenden Kapiteln gezeigten Arbeiten beschrieben, um den experimentellen Teil der jeweiligen Publikationen zu ergänzen.

6.1 Präparation von dünnen Schichten

Dünne Schichten wurden für diese Arbeit sowohl aus Lösung mittels Spin-Coating als auch aus der Gasphase mittels physikalischer Gasphasenabscheidung (PVD) präpariert.

In dieser Arbeit wurde ein Spin-Coater von KLM verwendet, welcher innerhalb der N₂-Atmosphäre einer Glovebox (<1 ppm H₂O, <1 ppm O₂) betrieben wurde. Zur Fixierung der Proben wurde die genutzte Membranpumpe innerhalb der Glovebox durch eine außerhalb befindliche Pumpe mit höherer Saugleistung ersetzt und mittels Durchführung verbunden, um die Auswirkung der Pumpenvibrationen auf die Schichtpräparation zu vermeiden und das Substrat sicher während der Präparation zu fixieren. Unmittelbar nach dem Ende der Rotation wurde das Vakuum gelöst und die Probe innerhalb der Glovebox auf einer Heizplatte (RT2 von Thermo Scientific) ausgeheizt, um verbleibendes Lösemittel zu verdampfen und die Kristallisation der Schicht abzuschließen.

Die organischen Halbleiter C₆₀, 4,4',4''-Tris[phenyl(m-tolyl)amino]triphenylamin (m-MTDATA), Kupferphthalocyanin (CuPc) und Pentacen wurden mittels PVD präpariert. Dazu wurde das Ausgangsmaterial aus einem resistiv geheizten (Netzteil Agilent 6621A) Bornitrid-Tiegel verdampft. Die Kontrolle der Abscheiderate erfolgte durch eine im Verdampfungskegel platzierte Quarzkristall-Mikrowaage, welche mithilfe eines Agilent 5313A Frequenzzählers ausgelesen und zuvor durch Verdampfen von CuPc und anschließender Bestimmung der abgeschiedenen Schichtdicke kalibriert wurde. Die Ansteuerung erfolgte durch die bereits in der Arbeitsgruppe etablierte Software VacLab_V16.^{140,153}

6.2 Elektrische Charakterisierung

Für alle elektrischen Charakterisierungen an μ -Strukturen wurde der IviumStat.h Potentiostat von Ivium Technologies verwendet. Alle Messungen an Sn-Perowskitschichten erfolgten innerhalb der Glovebox, während Cs₂AgBiBr₆ auch außerhalb der Glovebox untersucht werden konnte. Die Cs₂AgBiBr₆-basierten Solarzellen wurden mithilfe eines IM6 Potentiostaten und dem CIMPSPcs System (ZÄHNER-elektrik) im Dunkeln und unter Belichtung mit einer LS0106 Xe-Bogenlampe und LSZ189 AM 1.5G Filter durchgeführt. Die Belichtungsintensität wurde mit einem ML-020VM Pyranometer (EKO Instruments) auf 100 mW cm⁻² eingestellt.

6.3 Morphologische und strukturelle Charakterisierung

Zur Analyse der Schichtmorphologie wurde neben dem Rasterkraftmikroskop das Rasterelektronenmikroskop (Zeiss Merlin HREM) genutzt. Dafür wurden die Proben mit Kohlenstoffklebepads (EM-Tec CT6)

auf dem Probenhalter fixiert und mit Silberleitlack elektrisch kontaktiert. Für Querschnittsaufnahmen wurde das Substrat vor der Schichtpräparation bereits auf der Rückseite angeritzt und nach der Schichtpräparation gebrochen, ohne die entsprechende Stelle zu beschädigen. Falls die zu untersuchenden Oberflächen für die Rasterelektronenmikroskopie nicht ausreichend elektrisch leitfähig waren ($\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ sowie mit CuPc beschichteten Perowskitschichten) wurde vor der Messung eine ca. 2 nm dicke Pt-Schicht aufgesputtert.

Zur Bestimmung und Bestätigung der Kristallstruktur der präparierten Dünnschichten wurde Röntgendiffraktometrie (XRD) entweder mit einem Siemens D5000 in Bragg-Brentano-Geometrie oder mit einem PANalytical X'Pert PRO unter streifendem Einfall der Röntgenstrahlung gemessen. In beiden Geräten wird Cu-K α -Strahlung verwendet.

6.4 Rasterkraftmikroskopie und Kelvin-Sonden-Mikroskopie

Alle Messungen wurden mit dem *Vacscope 1000* von AIST-NT, einem im Hochvakuum bei unter 10^{-6} mbar befindlichen Rasterkraftmikroskop, durchgeführt. Das Gerät ist in Ref. ¹⁴⁰ genauer beschrieben. Zur Messung wurden goldbeschichtete Siliziumcantilever (OPUS 160AC-GG von μ -masch) mit einem Spitzenradius <30 nm, einer Spitzenlänge von $14\text{ }\mu\text{m}$, einer Resonanzfrequenz von etwa 250 kHz und einer Kraftkonstante $k=26$ N/m verwendet. Das Mikroskop wurde im FM-KPFM-Modus mit Schwingungsamplituden <20 nm im „2-pass-Modus“ betrieben. Der erste Scan erfolgt ohne externe Spannung zwischen Spitze und Probe im AM-Modus und ergibt die Morphologie der Linie. Für den zweiten Scan wird der Cantilever um eine definierte Höhe (<20 nm) angehoben und folgt dann unter Anlegen von V_{ac} und Kompensation der Kontaktpotentialdifferenz durch V_{dc} dem Höhenprofil des ersten Scans, also bei näherungsweise konstantem Abstand z , während die (idealerweise freie) Schwingungsamplitude nicht geregelt wird. Die Frequenz der Wechselspannung lag im Bereich von 1 kHz mit einer Amplitude von <2 V. Der Probentransport aus der Glovebox in die Messkammer erfolgte unter Stickstoffatmosphäre. Die Schichten wurden unter N_2 -Gegenstrom in die Messkammer eingebaut. Die Analyse der AFM- und KPFM-Ergebnisse erfolgten mit der Software Gwyddion 2.6 (Korrektur von etwaigen Messfehlern in der Morphologie, Berechnung der Austrittsarbeit anhand der gemessenen Kontaktpotentialdifferenz, Erzeugen der Histogramme) sowie OriginPro (Anpassen der Histogramme mit einer oder mehreren Gauß-Funktionen). Für die Messungen mit angelegtem Feld zur Untersuchung der Hysterese und des Kontaktwiderstands an $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ wurde bei angelegter Spannung dieselbe Linie im „2-pass“-FM-KPFM Modus wiederholt gescannt und parallel der Stromfluss zwischen den Elektroden gemessen. Für die Auswertung wurden, wie in Abbildung 9 gezeigt, mithilfe von Gwyddion einzelne Linien sowohl in Scanrichtung auch im rechten Winkel dazu ausgelesen und analysiert.

6.5 Optische Charakterisierung

Die Absorptionseigenschaften wurden in Transmission mit einem TEC5 MultiSpec SC-MCS CCD UV-NIR Diodenarrayspektrometer gemessen. Der gleiche Detektor wurde für Photolumineszenz-Messungen verwendet. Als optische Anregung wurde einerseits eine LED mit Emission bei 360 nm (NS355L5RLO) oder ein fasergekoppeltes Lasermodul mit Emission bei 400 nm verwendet. Um die Messung ohne Kontakt zur Atmosphäre durchzuführen, wurden alle Messungen in der Glovebox unter N₂-Atmosphäre durchgeführt. Der Winkel zwischen Anregung und Detektion lag bei 45°.

7 Publikation 2

„Influence of phenylethylammonium iodide as additive in the formamidinium tin iodide perovskite on interfacial characteristics and charge carrier dynamics“, J. Horn, M. Scholz, K. Oum, T. Lenzer, D. Schlettwein, APL Mater. **7**, 31112 (2019).

Einordnung in den Kontext dieser Dissertation:

In **Publikation 2** werden dünne Schichten aus FASnI_3 und $\text{PEA}_{0.08}\text{FA}_{0.92}\text{SnI}_3$ systematisch bzgl. ihrer elektrischen und optischen Eigenschaften verglichen. Es konnte gezeigt werden, dass die Hysterese im Strom-Spannungs-Verhalten von FASnI_3 in Kontakt mit Goldelektroden dem von Pb-Perowskiten ähnelt und durch eine Änderung der Injektionsbarriere aufgrund von im externen elektrischen Feld beweglicher Ionen erklärt werden kann. Die Hysterese wird für den teilweise substituierten Perowskiten ($\text{PEA}_{0.08}\text{FA}_{0.92}\text{SnI}_3$) deutlich abgeschwächt und die elektrische Leitfähigkeit verringert, was für eine reduzierte Dichte an elektrisch aktiven Fallenzuständen spricht. Die optischen Eigenschaften sind kaum durch die Substitution beeinflusst. Anhand transientser Absorption konnte gezeigt werden, dass die Thermalisierung der Ladungsträger sehr effizient abläuft. Signifikante Unterschiede für die verglichenen Perowskitschichten konnten in den zeitaufgelösten optischen Messungen nicht festgestellt werden.

Alle untersuchten Proben wurden von mir präpariert, ggf. versiegelt sowie elektrisch charakterisiert. Die dazugehörige Auswertung habe ich vorgenommen. Die erste Hälfte des Artikels wurde von mir verfasst und gemeinsam mit Prof. Dr. Schlettwein überarbeitet. Die statischen optischen Messungen erfolgten in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Lenzer und Prof. Dr. Oum am Institut Physikalische Chemie 2 der Universität Siegen. Hier führte ich, teilweise im Labor in Siegen und teilweise in unserem Labor, die statischen Messungen durch. Die transiente Absorption wurde von Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Lenzer/Oum unter meiner Beteiligung durchgeführt. Die Interpretation der Daten sowie das Verfassen des entsprechenden Teils der Publikation erfolgte ebenfalls gemeinsam. Die Finalisierung des Gesamtmanuskripts sowie die spätere Überarbeitung unter Berücksichtigung von Gutachternvorschlägen erfolgte gemeinsam mit allen Koautoren.

Influence of phenylethylammonium iodide as additive in the formamidinium tin iodide perovskite on interfacial characteristics and charge carrier dynamics

Cite as: APL Mater. 7, 031112 (2019); doi: 10.1063/1.5083624

Submitted: 29 November 2018 • Accepted: 27 February 2019 •

Published Online: 25 March 2019



Jonas Horn,¹ Mirko Scholz,² Kawon Oum,^{2,a)} Thomas Lenzer,^{2,a)} and Derck Schlettwein^{1,a)}

AFFILIATIONS

¹Institute of Applied Physics, Justus Liebig University Giessen, Heinrich-Buff-Ring 16, 35392 Giessen, Germany

²Physical Chemistry, University of Siegen, Adolf-Reichwein-Str. 2, 57076 Siegen, Germany

Note: This paper is part of the special topic on Perovskite Semiconductors for Next Generation Optoelectronic Applications.

Electronic addresses: oum@chemie.uni-siegen.de; lenzer@chemie.uni-siegen.de; and schlettwein@uni-giessen.de.

ABSTRACT

A combined electrical and time-resolved optical investigation of the perovskite formamidinium tin iodide (FASnI₃) and its phenylethylammonium (PEA) derivative PEA_{0.08}FA_{0.92}SnI₃, which recently achieved a power conversion efficiency of 9%, is presented to study the specifics of contact characteristics and charge carrier dynamics. Microstructured gold electrode arrays were used to investigate the charge transport across a metal-perovskite interface and through micrometers of the perovskite films. Symmetrical contact configuration enabled detailed polarization studies. Hysteresis in the current-voltage characteristics and a corresponding current-time behavior indicated limitations by charge transfer in the contacts. Hysteresis was less pronounced in PEA_{0.08}FA_{0.92}SnI₃ compared with FASnI₃. This is explained by a 2-dimensional interlayer at the contacts, which leads to decreased field-induced migration of ions at the contact. Carrier recombination in the bulk of FASnI₃ films, however, was only slightly modified by the presence of PEA. Femtosecond broadband transient absorption experiments up to 1.5 ns provided rate constants for the Auger and bimolecular recombination processes in FASnI₃ of $k_3 = 1 \times 10^{-29} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ and $k_2 = 3.1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, respectively. In PEA_{0.08}FA_{0.92}SnI₃, no significant differences in k_2 and an only slightly increased $k_3 = 2 \times 10^{-29} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ were measured. In extension to previous photoluminescence studies, we found efficient cooling of hot carriers by coupling to optical phonons ($\tau_{\text{cop}} = 0.5 \text{ ps}$), which is even faster than in lead perovskites.

© 2019 Author(s). All article content, except where otherwise noted, is licensed under a Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>). <https://doi.org/10.1063/1.5083624>

During the last decade, organic-inorganic perovskites have attracted a lot of scientific interest due to their semiconductor properties, qualifying them for prospective applications in electronics and optoelectronics, most importantly in thin film photovoltaic devices. Despite power conversion efficiencies (PCEs) exceeding 23%,¹ several aspects remain challenging: the interfaces of the perovskite layer to the adjacent hole- and electron-collecting layers play a major role in device degradation,² which are one of the limiting factors in device performance and can often be detected by hysteresis in the current-voltage characteristics.³ Furthermore, state-of-the-art perovskite solar cells contain lead as the divalent metal ion that raises serious concern because of its toxicity and

the water solubility of lead salts as decomposition products of the perovskite layers. Therefore, substitution of lead is an important task, with tin being one of the most promising candidates.⁴ Formamidinium tin iodide (FASnI₃) has been used successfully as an absorbing layer in solar cells^{5–8} and has, further, shown promising optical and electronic properties, such as a direct bandgap, a low exciton binding energy, hot-carrier photoluminescence (PL),⁹ and a high charge-carrier mobility.¹⁰ Tin-based perovskites, however, are prone to oxidation of Sn(II) to Sn(IV), generating a high majority charge carrier concentration and, thus, increased recombination rates of light-induced minority carriers and even significantly decreased shunt resistances caused by metallic characteristics of the

perovskite layer.^{11,12} To overcome this problem, several additives in film preparation have been used starting with SnF_2 ,⁵ which has been successfully employed in most FASnI_3 -based solar cells reported so far to reduce the background charge carrier density. Overstoichiometric amounts of tin, which can also be provided through other tin sources, play a crucial role to suppress the formation of Sn(IV) .^{13,14} A further successful approach to yield stabilized Sn(II) -perovskites consists in partial replacement of FA by larger cations, such as butylammonium or phenylethylammonium (PEA), to induce the growth of mixed 2D/3D perovskite layers,^{15–18} a strategy successfully used previously for lead-based perovskites.^{19–21} So far, this approach has resulted in one of the highest PCEs reported for a FASnI_3 -based device of up to 9% through replacement of 8% of the FA by bulkier PEA cations ($\text{PEA}_{0.08}\text{FA}_{0.92}\text{SnI}_3$).¹⁶

In this work, we use a combination of electrical and optical methods to investigate the impact of FA/PEA-exchange on the optoelectronic properties of FASnI_3 . Using microstructured gold arrays, we characterized thin films of FASnI_3 with and without small amounts of phenylethylammonium iodide (PEAI) to investigate their electronic properties. The role of the 2D-interlayer in contact formation is studied, and the relevance of barriers for charge injection is investigated. Ionic migration and its connection with observed hysteresis phenomena are discussed. We employ steady-state absorption and PL measurements as well as ultrafast transient broadband absorption experiments to understand the charge recombination and carrier cooling processes in FASnI_3 and $\text{PEA}_{0.08}\text{FA}_{0.92}\text{SnI}_3$ perovskite layers upon photoexcitation and to differentiate between an influence of PEAi on either bulk or interface properties.

Interdigitated microelectrodes with a gap width of 40 μm were prepared via photolithography onto highly n -doped silicon wafers with a thermally grown oxide layer of 300 nm, as described previously.²² 50 nm of gold was deposited as a metal electrode by thermal evaporation. The samples for optical characterization were prepared on soda lime glass (Carl Roth) that was cleaned with RBS solution (Carl Roth), acetone, and n -propanol in an ultrasonic bath for 15 min, subsequently.

Prior to the deposition of the perovskite layer, the substrates were treated in a UV/ozone atmosphere for 10 min and then directly transferred into a nitrogen-filled glovebox (<1 ppm O_2 , <1 ppm H_2O). The perovskite deposition was adopted from Ref. 16. For the FASnI_3 films, 172 mg formamidinium iodide (FAI, Greatcell Solar), 372.5 mg SnI_2 (own synthesis according to Ref. 23 with subsequent purification by sublimation), and 15.6 mg SnF_2 (Sigma Aldrich, 99%) were mixed by stirring in 800 μl N,N -dimethylformamide (DMF, Alfa Aesar) and 200 μl dimethyl sulfoxide (DMSO, Alfa Aesar), resulting in a bright yellow solution. For the mixed 2D/3D-perovskite films, the amount of FAI was reduced to 158.2 mg and substituted by 19.9 mg PEAi (Sigma Aldrich, 99%), resulting in a molar ratio of 0.92:0.08. The concentration of the precursor solutions was reduced from 1M for layers prepared on microstructured arrays to 0.25M for the layers used for optical transmission measurements to reduce film thickness, resulting in a desired lower optical density. The perovskite layer was deposited via spin-coating for 60 s at 4000 rpm onto the microstructured metal electrode arrays or at 8000 rpm onto the glass slides. During the spin-coating, 200 μl of the antisolvent toluene (Alfa Aesar) were dripped onto the substrate. Directly after spin-coating, the layers were annealed at 65 $^\circ\text{C}$ for

20 min. The preparation resulted in a thickness of around 450 nm for layers prepared on the metal electrode arrays and 250 nm for layers on glass, as measured by SEM.

The electrical characterization was carried out under dark conditions inside the inert glovebox atmosphere at room temperature using an IviumStat potentiostat. Unless stated otherwise, the j - V measurements were done at a scan rate of 200 mV s^{-1} . Since we found that the current is limited by a barrier at the interfaces, the measured currents were divided by the respective electrode area to yield current densities. A Zeiss Merlin HREM was used for the SEM characterization. X-ray diffractometry was carried out with $\text{Cu-K}\alpha$ irradiation using a Siemens D5000 in Bragg-Brentano geometry or a PANalytical X'Pert PRO for grazing incidence.

Femtosecond Vis-NIR broadband transient absorption spectra were obtained using a previously described setup²⁴ employing the pump-supercontinuum probe (PSCP) method.²⁵ Thin films were mounted inside a nitrogen-flushed aluminum cell,²⁶ which was constantly moved during the experiments to expose a fresh sample spot for every pump-probe cycle. The perovskite sample was pumped at 390 nm and probed in transmission geometry over the wavelength range 500–920 nm (cross-correlation ca. 80 fs). The angle between the pump and probe beams was ca. 10° , and the beams were polarized at the magic angle. A calibrated CCD camera was employed to control the pump beam diameter at the sample. The energy of the pump pulse was measured by a calibrated photodiode. The laser fluence was 209 $\mu\text{J cm}^{-2}$, resulting in an initial carrier density of $1.4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Steady-state absorption spectra of the thin films were recorded on a Varian Cary 5000 double-beam spectrophotometer. Photoluminescence was measured under steady-state conditions following excitation at about 45° with a Nitride NS355L5RLO UV-LED (360 nm) and detection perpendicular to the surface with a TEC5 MultiSpec SC-MCS CCD UV-NIR diode array spectrometer.

Importantly, all steps of the preparation, analysis (except for XRD and SEM), and spectroscopic investigation of the tin perovskite samples were carried out in an inert atmosphere of dry nitrogen, including the use of nitrogen-filled transfer chambers and cells. Samples were stored in the dark, when not in use. This way, decomposition reactions of the tin perovskites were minimized.

Independent of the addition of PEAi, the films exhibited a homogeneous coverage of the substrates. This was explicitly shown for the films across the metal electrodes and insulating SiO_2 gaps of the microstructured electrode arrays by SEM in top view (Figs. S1 and S2), or, even more characteristically, in the cross-section (Fig. S3). The size of the crystalline domains showed a fairly uniform appearance, independent of the substrate but systematically differing dependent on the addition of PEAi, which led to more extended crystalline domains with, however, some smaller crystals remaining. Aside from a small number of pinholes in case of the $\text{PEA}_{0.08}\text{FA}_{0.92}\text{SnI}_3$ layer, the morphology and size of crystalline domains of all measured perovskite thin films are almost identical to those reported in the literature for FASnI_3 as well as for $\text{PEA}_{0.08}\text{FA}_{0.92}\text{SnI}_3$.¹⁶

For all the films, the X-ray diffraction patterns (Fig. S4) were consistent with the expected orthorhombic structure of FASnI_3 . Comparing the intensity I of the (100)-reflex at 14.05° with that of the (120)-reflex at 24.4° yields a ratio of $I_{(100)}/I_{(120)} = 5.05$ for $\text{PEA}_{0.08}\text{FA}_{0.92}\text{SnI}_3$ and $I_{(100)}/I_{(120)} = 2.33$ for FASnI_3 . Compared with

$I_{(100)}/I_{(120)} = 2.56$ reported for single crystals of FASnI_3 ,²³ these results indicate almost random relative positioning of FASnI_3 crystals in our films as opposed to a preferential crystal growth in (100)-direction for $\text{PEA}_{0.08}\text{FA}_{0.92}\text{SnI}_3$ films. This highly ordered structure is expected to reduce the defect formation and is therefore beneficial for a reduced charge carrier concentration and improved PCEs.¹⁶ The $\text{PEA}_{0.08}\text{FA}_{0.92}\text{SnI}_3$ films showed an additional reflex at $2\theta = 3.8^\circ$, confirming the presence of the two-dimensional layered perovskite phase consisting of alternating bilayers of phenylethylammonium ions and bilayers of SnI_6 octahedra, as reported earlier.^{15,16} In diffractograms collected at grazing incidence (Fig. S5), it is confirmed that the layered perovskite is exclusively formed close to the interface with the substrate since the signal at $2\theta = 3.8^\circ$ disappears for angles smaller than 0.5° between the incoming X-ray and the substrate surface.^{15,16}

The electrical measurements provide insights regarding charge carrier transport and ion migration especially at the interfaces, characterizing the specifics of FASnI_3 and, in particular, the influence of PEA. In Fig. 1, the j - V -characteristics of either FASnI_3 films or $\text{PEA}_{0.08}\text{FA}_{0.92}\text{SnI}_3$ films contacted by gold microelectrodes are compared in the range of ± 1 V. For increasing bias starting from 0 V, in the case of FASnI_3 (black squares), we at first observe a small increase of the current (1) which gradually increases for higher bias (2). Upon scan reversal, a further increase of the current was observed despite decreasing bias voltage (3) before the current decreased back to 0 mA cm^{-2} at zero bias (4). The current density, therefore, was significantly larger on this back-sweep. We assign these characteristics to a continuously decreasing resistance for charge transfer R_{CT} at the perovskite/metal interface with increasing bias voltage similar to the diode characteristics, as discussed earlier in similar experiments on MAPbI_3 ,^{27,28} but with significantly larger extent of hysteresis for the present experiments on FASnI_3 . Due to the symmetrical device geometry, identical characteristics were observed in the negative bias direction aside from slightly smaller currents as discussed later.

Hysteresis phenomena are well known from lead-based^{29,30} and tin-based¹⁷ perovskite solar cells and are usually divided into regular (decreased current in forward direction) and inverted (decreased current in reverse direction) hysteresis.³¹ The former was explained by a persistent polarization^{32,33} or the presence of defects in the perovskite film.³⁴ The latter was attributed to a chemical modification of the interface³⁵ or a change of the barrier height at the perovskite-metal junction.^{27,28} What we observe here is the equivalent to the inverted hysteresis in solar cells. Noma *et al.*

recently observed similar I - V characteristics for MASnI_3 films in the positive bias range. They explained a decreased current by trap-filling followed by an increased current when traps were filled. Under negative bias, however, the current was reduced upon scan reversal, which they explained by a recombination of injected carriers with already trapped carriers of different sign which was incompatible with ionic migration and trap-filling by mobile ions.³⁶ Since we, in contrast, observe symmetric hysteresis, we assign the observed current increase upon scanning and continued beyond each scan reversal to a decrease of R_{CT} caused by a decreased injection barrier as a consequence of ion migration at increased applied electric fields.^{27,28} Iodine vacancies which were explicitly found to be the most mobile species in MAPbI_3 ³⁷ and which have also been calculated to be present in FASnI_3 ³⁸ aside from Sn vacancies and interstitial FA are the most likely ionic species to cause such decreased injection barrier.

An increased scan rate [Fig. 1(b)] led to similar characteristics of FASnI_3 with, however, smaller current densities, and a smaller extent of hysteresis pointing at a slow change of R_{CT} relative to the scan rate. The change of R_{CT} with time was directly monitored by measuring the current density at a fixed bias voltage of 1 V [Fig. 2(a)]. Two characteristic time regimes were observed: a fast increase within seconds and a subsequent slower increase. The current density increased to 7 mA cm^{-2} after 100 s, far beyond the 1.5 mA cm^{-2} , e.g., observed in Fig. 1(a) at 200 mV s^{-1} . Even after 100 s, a steady-state was not reached. This is fully consistent with the current increase upon scan reversal in Fig. 1(a), where continued polarization led to a further increase of the current as well. The j - V curves of FASnI_3 following such prolonged polarization [Fig. 2(b)] showed characteristic differences to those measured before [Fig. 1(a)]. Interestingly, the scan towards positive bias showed slightly enhanced current densities at widely preserved shape of the curve. Obviously, the strongly increased j following prolonged polarization [Fig. 2(a)] quickly decreased back to almost the original value within about tens of seconds at 0 V upon the start of the j - V cycle. The second cycle into the positive direction almost resembled the original curve in Fig. 1(a), speaking in favor of a fully recovered R_{CT} indicative of a rapid dissipation of the accumulated iodide vacancies. During the following 40 cycles (Fig. S6), this recovery was completed. In the negative scan direction, however, quite persistently, a strongly decreased current density was observed. During the prolonged positive polarization, a persistent barrier for charge injection in the other (negative) direction evolved. Such

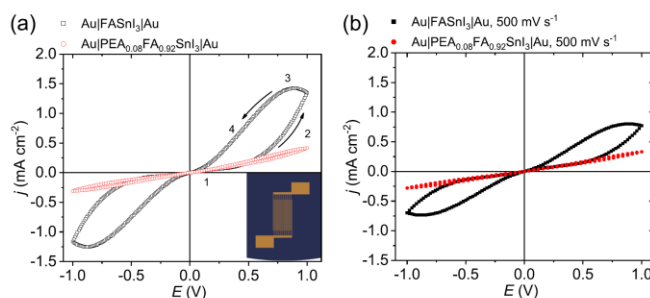


FIG. 1. (a) j - V -characteristics of thin films of FASnI_3 (black) and $\text{PEA}_{0.08}\text{FA}_{0.92}\text{SnI}_3$ (red) prepared on interdigitated gold μ -structures (see inset). (b) j - V characteristics obtained with a scan rate of 500 mV s^{-1} .

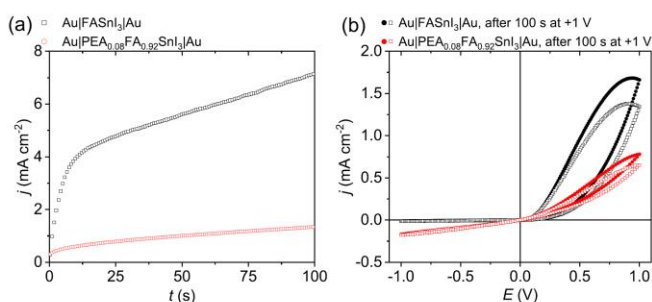


FIG. 2. (a) Current density for FASnI₃ (black) and PEA_{0.08}FA_{0.92}SnI₃ (red) films while applying a bias of 1 V. (b) j - V -characteristics after applying a bias of 1 V for 100 s. Open and filled symbols represent the first and second measurement cycle, respectively.

persistence is reminiscent of the changes supposedly caused by slowly moving ions observed, e.g., for MAPbI₃ at lower temperatures.²⁷ For FASnI₃, it has been calculated that Sn vacancies represent the defect with lowest formation energy and, hence, highest concentration. For MAPbI₃, a low mobility of lead vacancies has been reported.³⁷ Our present results would be well explained by slowly moving tin vacancies, which would accumulate during prolonged polarization at the negative electrode, leading to blocking characteristics similar to a diode in reverse direction. This accumulation is persistent over several measurement cycles (see Fig. S6), as shown by the minimal recovery of the original j - V characteristics after ten measurements and still only partial recovery even after 40 cycles following dissipation of the accumulated tin vacancies.

The partial substitution of FAI by PEAI influences the j - V characteristics substantially, as shown in Fig. 1(a). First, the current for PEA_{0.08}FA_{0.92}SnI₃ was smaller than for FASnI₃ by a factor of four. This can be explained either by a lower defect density and, thus, reduced charge carrier density for PEA_{0.08}FA_{0.92}SnI₃, by a lower charge carrier mobility caused by blocking of charge carriers at the 2D perovskite interlayers, or by screening of the electric field induced by the 2D interlayer. Since a slightly smaller relative dielectric constant has been calculated³⁹ for the two-dimensional perovskites, the latter can be ruled out. Second, the current for PEA_{0.08}FA_{0.92}SnI₃ increased almost linearly with the voltage opposed to the increasing slope observed for FASnI₃. This speaks in favor of an ohmic contact rather than a blocking contact and, hence, a sufficiently small and constant R_{CT} . Compatible with this finding, PEA_{0.08}FA_{0.92}SnI₃ showed a considerably reduced hysteresis which points at a smaller change in R_{CT} as a result of the applied bias. By comparing the current density for the bias sweep back and forth at 0.5 V, we see an increase by a factor of 1.3 in comparison with a factor of five for pure FASnI₃. As shown by grazing-incidence XRD measurements (Fig. S5), the 2D perovskite layer is located directly at the substrate. Such interlayer can be assumed to attenuate ion migration and thereby reduce the influence of mobile ions at the electrode surface, leading to the strong suppression of hysteresis. Chen *et al.* similarly reported a reduced hysteresis resulting from PEA_{Br} in FASnI₃-based solar cells which was explained by such passivation of traps at the interface.¹⁷ Furthermore, an increased scan rate [Fig. 1(b)] showed an only minor influence on the j - V curve, confirming such ohmic characteristics at widely preserved current and a reduced influence of migrating ions relative to FASnI₃.

Despite the small influence of ion migration on the electrical characteristics of PEA_{0.08}FA_{0.92}SnI₃ observed during cycling, a significant influence could be enforced during [Fig. 2(a)] and following [Fig. 2(b)] prolonged polarization. A steadily increasing current was observed while applying a constant bias indicating slightly decreasing R_{CT} caused by ionic movement under these conditions, albeit to significantly less extent than found for FASnI₃ [Fig. 2(a)]. The qualitative change of the j - V characteristics found for PEA_{0.08}FA_{0.92}SnI₃ after such prolonged polarization was similar to that found for FASnI₃ [Fig. 2(b)]. However, for positive bias voltages, the current was increased, e.g., by a factor of 1.9 at 1 V as opposed to a factor of 1.2 for FASnI₃, consistent with a slightly but persistently reduced R_{CT} . Furthermore, under negative bias, about 60% of the current before prolonged polarization were still measured for PEA_{0.08}FA_{0.92}SnI₃ as opposed to the blocking characteristics of FASnI₃ with only about 1% of the current left. This suggests a less pronounced or even absent barrier for charge transport in the negative direction in the case of PEA_{0.08}FA_{0.92}SnI₃. This is fully consistent with a reduced influence of ionic migration and further indicates that the influence of ions modifying the injection barriers despite the two-dimensional interlayer is more persistent (Fig. S7).

In addition to the electric analysis, the two thin-film materials were investigated by steady-state optical methods and ultrafast transient absorption spectroscopy, which sensitively probe properties of the charge carriers across the whole film thickness. Figure 3(a) shows steady-state absorption and PL spectra of FASnI₃ and PEA_{0.08}FA_{0.92}SnI₃. Except for a minor difference in the absolute optical density of both samples, the absorption spectra look very similar. In both cases, the band edge is located at 870 nm (1.43 eV, determined from the zero-crossing of the second derivative). This is in very good agreement with the previous results from spectroscopic ellipsometry.⁴⁰ The corresponding PL emission peak appears close to the band edge: 881 nm (1.407 eV, FWHM 104 meV) for FASnI₃ and 878 nm (1.413 eV, FWHM 103 meV) for PEA_{0.08}FA_{0.92}SnI₃. The measured width of the PL bands is consistent with the emission of a thermal carrier distribution at 300 K. The weak blue-shift upon PEA addition agrees well with the results of a previous study by Liao *et al.*¹⁵ and may be taken as an indication for an increased confinement of the charge carriers due to the influence of lower-dimensional tin perovskite domains. The results of Liao *et al.* and our results are therefore at variance with the study of Shao *et al.* who observed a systematic red-shift of the PL upon PEA addition, which is in contrast to expectations, e.g., 891 nm (1.391 eV, FWHM

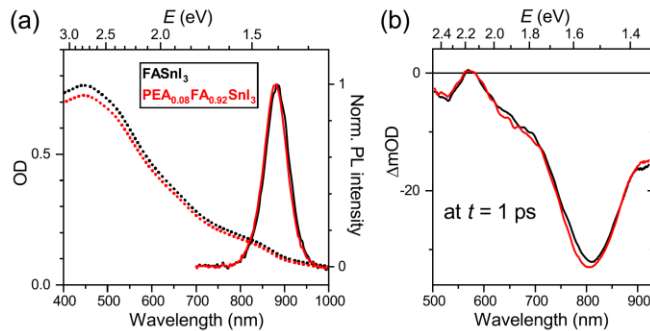


FIG. 3. (a) Steady-state absorption (dotted lines) and normalized photoluminescence spectra (solid lines, $\lambda_{exc} = 360$ nm) for FASnI₃ (black) and PEA_{0.08}FA_{0.92}SnI₃ (red) thin films. (b) Corresponding transient absorption spectra at a delay time of 1 ps after photoexcitation at 390 nm.

96 meV) for FASnI₃ and 896 nm (1.383 eV, FWHM 95 meV) for PEA_{0.08}FA_{0.92}SnI₃.¹⁶ The reason for this deviation is currently unclear. We also note that we did not find any indication for a separate emission band of a 2D perovskite phase at shorter wavelengths. This is in agreement with the previous observations of Liao *et al.*, who did not observe such low-wavelength PL either, even for PEA_{0.20}FA_{0.80}SnI₃.¹⁵

Figure 3(b) shows a comparison of transient absorption spectra for both samples at a fixed time delay of 1 ps after photoexcitation. We note that, aside from a small spectral blue-shift for the PEA_{0.08}FA_{0.92}SnI₃ sample, the pronounced bleach band around 800 nm and even very small spectral features, such as the weak absorption at about 570 nm, exhibit only minor differences for the two samples. It is thereby confirmed that the observed changes in the

electric properties by substitution of FAI by PEAI are mainly caused by modification of interfacial rather than bulk properties.

A detailed comparison of the transient absorption spectra for both compounds is provided in Fig. 4. Around zero time delay [panels (a) and (e)], we observe a pronounced bleach feature centered at 530 nm, which is due to the depletion of carriers in the valence band (VB). The bleach is accompanied by substantial absorption above 820 nm, which arises from band-gap renormalization. We note that a similar absorption feature has been previously observed for lead perovskites, such as MAPbI₃, and assigned to the same process.^{41,42}

In panels (b) and (f), we observe the spectral development up to 1.5 ps. The bleach feature shows an ultrafast shift toward the band edge, and at the same time, the band-gap renormalization feature disappears. A global kinetic analysis of the complete set of

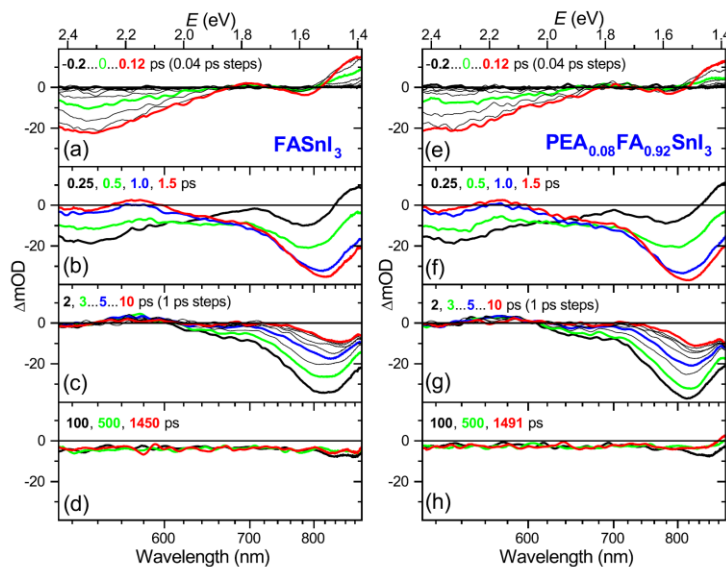


FIG. 4. Broadband transient absorption spectra for FASnI₃ [panels (a)–(d)] and PEA_{0.08}FA_{0.92}SnI₃ [panels (e)–(h)] upon excitation at 390 nm. The different panels from top to bottom indicate the different time ranges of interest.

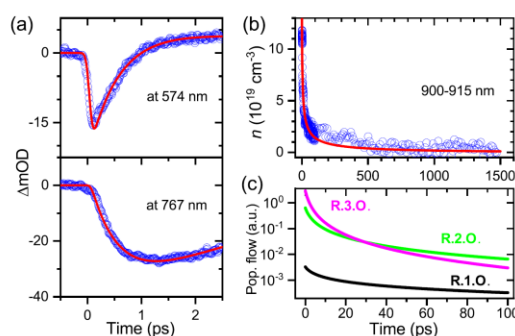


FIG. 5. (a) Kinetic traces for FASnI₃ probed at 574 and 767 nm upon excitation at 390 nm including fit results from a global kinetic analysis (red lines). (b) Decay of charge carrier density due to recombination as monitored in the NIR region (900–915 nm) including a fit based on the recombination model described in the text. (c) Population flow obtained from the kinetic analysis indicating the relative importance of third-order (R.3.O.), second-order (R.2.O.), and first-order (R.1.O.) contributions at different time ranges.

transient spectra provides a time constant $\tau_{\text{cop}} = 0.5$ ps for this process, as shown in Fig. 5(a) for two representative kinetics at 574 and 767 nm. The type of spectral change and the associated time scale strongly suggest that it is associated with the fast relaxation of “hot” charge carriers toward the band edge due to efficient carrier–optical phonon scattering, dissipating more than 1 eV of excess energy. The time constant is smaller than for MAPbI₃.^{41,42} In the latter case, τ_{cop} varies, e.g., between 0.9 and 2.8 ps over the carrier density range 5.0×10^{17} to 1.3×10^{19} cm⁻³, indicating a “phonon bottleneck” for carrier cooling. A similar situation was encountered in the case of FAPbI₃.⁴³ Such an effect is obviously not present for the FASnI₃ compounds studied here although the initial carrier density is even slightly larger (1.4×10^{20} cm⁻³). The transient absorption results, therefore, show that hot carriers probed by our sub-ps experiments (starting from 900 meV excess energy above the band edge) are cooled significantly faster than those probed in a range of 150–75 meV excess energy by changes of an asymmetric PL emission band of FASnI₃ observed at higher pump fluence in the nanosecond regime.⁹

In panels (c) and (g), covering the time scale up to 10 ps, we observe a substantial decay of the bleach band. This must be due to the fastest part of charge carrier recombination. Even on longer time scales up to 1500 ps [panels (d) and (h)], the recombination apparently slows down strongly. To characterize the electron-hole recombination in more detail, the decay of the bleach feature was analyzed by a kinetic model involving processes of third order (Auger-type, rate constant k_3), second order (radiative bimolecular, k_2), and first order (trap-assisted Shockley-Read-Hall, k_1). The rate constant $k_1 = 2.3 \times 10^8$ s⁻¹ (corresponding to $\tau_1 = 4.32$ ns) for FASnI₃ was taken from the literature¹⁶ because the time range covered in the current study was limited to 1.5 ns. The initial charge carrier density of 1.4×10^{20} cm⁻³ was determined using the measured fluence of the pump beam (209 $\mu\text{J cm}^{-2}$) and the known absorption coefficient and reflectivity of FASnI₃ at 390 nm.⁴⁰

The resulting best fit is shown in Fig. 5(b) and it provides values of $k_3 = 1 \times 10^{-29}$ cm⁶ s⁻¹ and $k_2 = 3.1 \times 10^{-10}$ cm³ s⁻¹. Both rate constants agree well with the results from THz measurements by Milot *et al.* ($k_3 = 9.3 \times 10^{-30}$ cm⁶ s⁻¹ and $k_2 = 2.3 \times 10^{-10}$ cm³ s⁻¹).¹⁰

Contributions to the “population flow” during carrier recombination are analyzed in Fig. 5(c). The analysis shows that the fast decay of the bleach band over the first 25 ps is governed by Auger recombination, whereas radiative electron-hole recombination becomes more important afterwards. Up to 100 ps, trap-state-mediated monomolecular recombination plays no role and only becomes important on much longer time scales. An analogous analysis for the charge carrier recombination in PEA_{0.08}FA_{0.92}SnI₃ (with k_1 fixed at 1.6×10^8 s⁻¹, corresponding to $\tau_1 = 6.29$ ns)¹⁶ yields the same value for the rate constant k_2 , only the rate constant k_3 is slightly elevated ($k_3 = 2 \times 10^{-29}$ cm⁶ s⁻¹). This suggests a small influence of the PEA additive on both recombination processes. We note that the rate constants k_2 and k_3 are substantially lower than in lead perovskites, confirming the potential of tin perovskite compounds with respect to optoelectronic applications.⁴⁴ They are also lower than in the MASnI₃ perovskite.⁴⁵ A previous study found a small decrease of the rate constant k_1 from 2.3×10^8 s⁻¹ to 1.6×10^8 s⁻¹, suggesting slightly reduced trap-assisted nonradiative recombination upon partial exchange of FA by PEA.¹⁶ The only small change in k_1 is also supported by similar PL intensities we have found for FASnI₃ and PEA_{0.08}FA_{0.92}SnI₃. As a result, both compounds exhibit similar properties regarding charge carrier recombination.

Concluding the above, in the steady-state and transient optical experiments, we find an only weak influence of the exchange of 8% FA by PEA on the carrier–optical phonon scattering time constant and the recombination rate constants of the FASnI₃ perovskite. Our transient absorption results clearly show fast relaxation of hot carriers in FASnI₃ and PEA_{0.08}FA_{0.92}SnI₃, dissipating a large amount of the 900 meV excess energy (above band edge) into the lattice within 0.5 ps. This finding significantly extends previous observations, based on PL experiments, which found dissipation of 75–150 meV within a few ns.⁹ The related claim that this material might be well suited for hot-carrier extraction would then apply to the range of small carrier excess energies only. PEA does not significantly change the electronic bulk properties of the material, but mainly brings structural improvements to the FASnI₃ perovskite, in particular, by the formation of a two-dimensional interlayer at the substrate. A specific role of such interlayers in electronic contact formation was detected in conductance measurements on PEA_{0.08}FA_{0.92}SnI₃ compared with FASnI₃. A detailed analysis of the *j*-*V* characteristics measured for FASnI₃ on microstructured electrode arrays revealed significant hysteresis caused by changes in the interfacial charge-transfer resistance, presumably as a result of ion migration in applied electric fields. Two different effects in the positive or negative transport direction after positive prolonged polarization and two different time scales of relaxation of the corresponding barriers indicate migration of two ionic species, namely, iodine and tin vacancies. Partial substitution of FA by PEA influences the injection characteristics at the metal-perovskite interface substantially. The effect of migrating ions is reduced, but the change of the interface is more persistent due to a better stabilization in the 2D interlayer at the contact.

See [supplementary material](#) for SEM and XRD characterization of the films and additional j - V characteristics.

The authors thank the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) for financial support (Nos. SCHL 340/21-3, OU 58/10-3, LE 926/11-3, and RTG 2204). We are also grateful to R. Kentsch for complementary steady-state absorption and PL measurements, M. Morgenroth for assistance during the transient absorption experiments, H. Hemmelmann for measuring XRD at grazing incidence, and ZfM/LaMa (JLU Gießen) for support in SEM and photolithography.

REFERENCES

- ¹National Renewable Energy Laboratory, U.S. Department of Energy, Efficiency Chart, 2018, <https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/pv-efficiencies-07-17-2018.pdf>.
- ²J. A. Christians, P. Schulz, J. S. Tinkham, T. H. Schloemer, S. P. Harvey, B. J. Tremolet de Villers, A. Sellinger, J. J. Berry, and J. M. Luther, *Nat. Energy* **3**, 68 (2018).
- ³A. Fakharuddin, L. Schmidt-Mende, G. Garcia-Belmonte, R. Jose, and I. Mora-Sero, *Adv. Energy Mater.* **7**, 1700623 (2017).
- ⁴A. Abate, *Joule* **1**, 659 (2017).
- ⁵T. M. Koh, T. Krishnamoorthy, N. Yantara, C. Shi, W. L. Leong, P. P. Boix, A. C. Grimsdale, S. G. Mhaisalkar, and N. Mathews, *J. Mater. Chem. A* **3**, 14996 (2015).
- ⁶W. Liao, D. Zhao, Y. Yu, C. R. Grice, C. Wang, A. J. Cimaroli, P. Schulz, W. Meng, K. Zhu, R.-G. Xiong, and Y. Yan, *Adv. Mater.* **28**, 9333 (2016).
- ⁷Z. Zhu, C.-C. Chueh, N. Li, C. Mao, and A. K.-Y. Jen, *Adv. Mater.* **30**, 1703800 (2017).
- ⁸J. Xi, Z. Wu, B. Jiao, H. Dong, C. Ran, C. Piao, T. Lei, T.-B. Song, W. Ke, T. Yokoyama, X. Hou, and M. G. Kanatzidis, *Adv. Mater.* **29**, 1606964 (2017).
- ⁹H.-H. Fang, S. Adjokatse, S. Shao, J. Even, and M. A. Loi, *Nat. Commun.* **9**, 151 (2018).
- ¹⁰R. L. Milot, G. E. Eperon, T. Green, H. J. Snaith, M. B. Johnston, and L. M. Herz, *J. Phys. Chem. Lett.* **7**, 4178 (2016).
- ¹¹D. B. Mitzi, C. A. Feild, W. T. A. Harrison, and A. M. Guloy, *Nature* **369**, 467 (1994).
- ¹²F. Hao, C. C. Stoumpos, D. H. Cao, R. P. H. Chang, and M. G. Kanatzidis, *Nat. Photonics* **8**, 489 (2014).
- ¹³S. J. Lee, S. S. Shin, J. Im, T. K. Ahn, J. H. Noh, N. J. Jeon, S. I. Seok, and J. Seo, *ACS Energy Lett.* **3**, 46 (2017).
- ¹⁴F. Gu, S. Ye, Z. Zhao, H. Rao, Z. Liu, Z. Bian, and C. Huang, *Sol. RRI* **2**, 1800136 (2018).
- ¹⁵Y. Liao, H. Liu, W. Zhou, D. Yang, Y. Shang, Z. Shi, B. Li, X. Jiang, L. Zhang, L. N. Quan, R. Quintero-Bermudez, B. R. Sutherland, Q. Mi, E. H. Sargent, and Z. Ning, *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 6693 (2017).
- ¹⁶S. Shao, J. Liu, G. Portale, H.-H. Fang, G. R. Blake, G. H. ten Brink, L. J. A. Koster, and M. A. Loi, *Adv. Energy Mater.* **8**, 1702019 (2017).
- ¹⁷K. Chen, P. Wu, W. Yang, R. Su, D. Luo, X. Yang, Y. Tu, R. Zhu, and Q. Gong, *Nano Energy* **49**, 411 (2018).
- ¹⁸C. Ran, J. Xi, W. Gao, F. Yuan, T. Lei, B. Jiao, X. Hou, and Z. Wu, *ACS Energy Lett.* **3**, 713 (2018).
- ¹⁹G. Grancini, C. Roldán-Carmona, I. Zimmermann, E. Mosconi, X. Lee, D. Martineau, S. Narbey, F. Oswald, F. de Angelis, M. Grätzel, and M. K. Nazeeruddin, *Nat. Commun.* **8**, 15684 (2017).
- ²⁰D. S. Lee, J. S. Yun, J. Kim, A. M. Soufiani, S. Chen, Y. Cho, X. Deng, J. Seidel, S. Lim, S. Huang, and A. W. Y. Ho-Baillie, *ACS Energy Lett.* **3**, 647 (2018).
- ²¹C. C. Stoumpos, C. M. M. Soe, H. Tsai, W. Nie, J.-C. Blancon, D. H. Cao, F. Liu, B. Traoré, C. Katan, J. Even, A. D. Mohite, and M. G. Kanatzidis, *Chem* **2**, 427 (2017).
- ²²C. Keil and D. Schlottwein, *Org. Electron.* **12**, 1376 (2011).
- ²³C. C. Stoumpos, C. D. Malliakas, and M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **52**, 9019 (2013).
- ²⁴T. Lenzer, S. Schubert, F. Ehlers, P. W. Lohse, M. Scholz, and K. Oum, *Arch. Biochem. Biophys.* **483**, 213 (2009).
- ²⁵A. L. Dobryakov, S. A. Kovalenko, A. Weigel, J. L. Pérez-Lustres, J. Lange, A. Müller, and N. P. Ernsting, *Rev. Sci. Instrum.* **81**, 113106 (2010).
- ²⁶K. Oum, O. Flender, P. W. Lohse, M. Scholz, A. Hagfeldt, G. Boschloo, and T. Lenzer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 8019 (2014).
- ²⁷M. Stumpp, R. Ruess, J. Horn, J. Tinz, and D. Schlottwein, *Phys. Status Solidi A* **213**, 38 (2016).
- ²⁸M. Stumpp, R. Ruess, J. Müßener, and D. Schlottwein, *Mater. Today Chem.* **4**, 97 (2013).
- ²⁹H. J. Snaith, A. Abate, J. M. Ball, G. E. Eperon, T. Leijtens, N. K. Noel, S. D. Stranks, J. T.-W. Wang, K. Wojciechowski, and W. Zhang, *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 1511 (2014).
- ³⁰W. Tress, N. Marinova, T. Moehl, S. M. Zakeeruddin, M. K. Nazeeruddin, and M. Grätzel, *Energy Environ. Sci.* **8**, 995 (2015).
- ³¹B. Chen, M. Yang, S. Priya, and K. Zhu, *J. Phys. Chem. Lett.* **7**, 905 (2016).
- ³²Z. Xiao, Y. Yuan, Y. Shao, Q. Wang, Q. Dong, C. Bi, P. Sharma, A. Gruverman, and J. Huang, *Nat. Mater.* **14**, 193 (2015).
- ³³S. Meloni, T. Moehl, W. Tress, M. Franckevičius, M. Saliba, Y. H. Lee, P. Gao, M. K. Nazeeruddin, S. M. Zakeeruddin, U. Rothlisberger, and M. Grätzel, *Nat. Commun.* **7**, 10334 (2016).
- ³⁴D.-Y. Son, S.-G. Kim, J.-Y. Seo, S.-H. Lee, H. Shin, D. Lee, and N.-G. Park, *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 1358 (2018).
- ³⁵O. Almora, C. Aranda, I. Zarazua, A. Guerrero, and G. Garcia-Belmonte, *ACS Energy Lett.* **1**, 209 (2016).
- ³⁶T. Noma, D. Taguchi, T. Manaka, and M. Iwamoto, *J. Appl. Phys.* **124**, 175501 (2018).
- ³⁷J. M. Azpiroz, E. Mosconi, J. Bisquert, and F. de Angelis, *Energy Environ. Sci.* **8**, 2118 (2015).
- ³⁸T. Shi, H.-S. Zhang, W. Meng, Q. Teng, M. Liu, X. Yang, Y. Yan, H.-L. Yip, and Y.-J. Zhao, *J. Mater. Chem. A* **5**, 15124 (2017).
- ³⁹L. Pedesseau, D. Saporì, B. Traore, R. Robles, H.-H. Fang, M. A. Loi, H. Tsai, W. Nie, J.-C. Blancon, A. Neukirch, S. Tretiak, A. D. Mohite, C. Katan, J. Even, and M. Kepenekian, *ACS Nano* **10**, 9776 (2016).
- ⁴⁰K. Ghimire, D. Zhao, Y. Yan, and N. J. Podraza, *AIP Adv.* **7**, 075108 (2017).
- ⁴¹O. Flender, J. R. Klein, T. Lenzer, and K. Oum, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 19238 (2015).
- ⁴²J. R. Klein, O. Flender, M. Scholz, K. Oum, and T. Lenzer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 10800 (2016).
- ⁴³J. Yang, X. Wen, H. Xia, R. Sheng, Q. Ma, J. Kim, P. Tapping, T. Harada, T. W. Kee, F. Huang, Y.-B. Cheng, M. Green, A. Ho-Baillie, S. Huang, S. Shrestha, R. Patterson, and G. Conibeer, *Nat. Commun.* **8**, 14120 (2017).
- ⁴⁴M. B. Johnston and L. M. Herz, *Acc. Chem. Res.* **49**, 146 (2016).
- ⁴⁵L. Ma, F. Hao, C. C. Stoumpos, B. T. Phelan, M. R. Wasielewski, and M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 14750 (2016).

Supplementary Material for

Influence of phenylethylammonium iodide as additive in the formamidinium tin iodide perovskite on interfacial characteristics and charge carrier dynamics

Jonas Horn,¹ Mirko Scholz,² Kawon Oum,² Thomas Lenzer,² and Derck Schlettwein¹

¹*Institute of Applied Physics, Justus Liebig University Giessen, Heinrich-Buff-Ring 16, 35392 Giessen, Germany*

²*Physical Chemistry, University of Siegen, Adolf-Reichwein-Str. 2, 57076 Siegen, Germany*

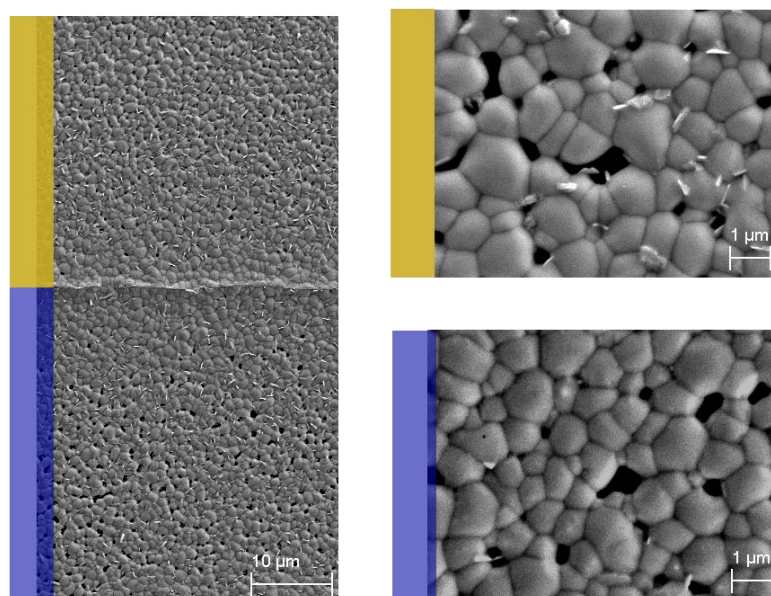


FIG. S1. SEM picture of FASnI_3 deposited on interdigitated microstructured electrode arrays. The substrate material is marked with blue (SiO_2) and yellow (Au).

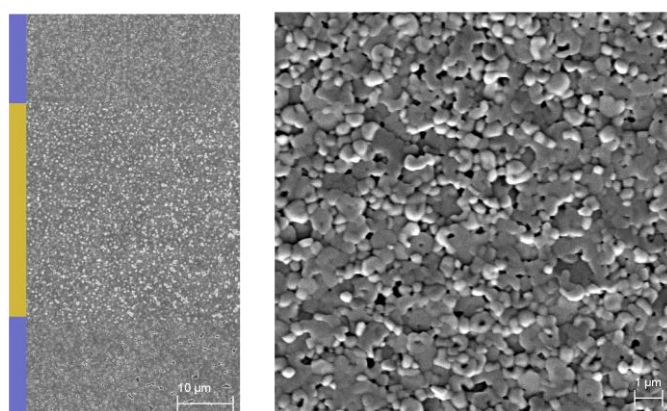


FIG. S2. SEM of $\text{PEA}_{0.08}\text{FA}_{0.92}\text{SnI}_3$ on SiO_2 (blue) and gold (yellow). The morphology is very similar on SiO_2 and Au.

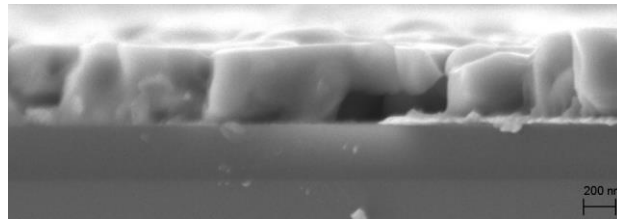


FIG. S3. Cross section of a layer of FASnI₃ prepared on interdigitated microstructured gold electrodes.

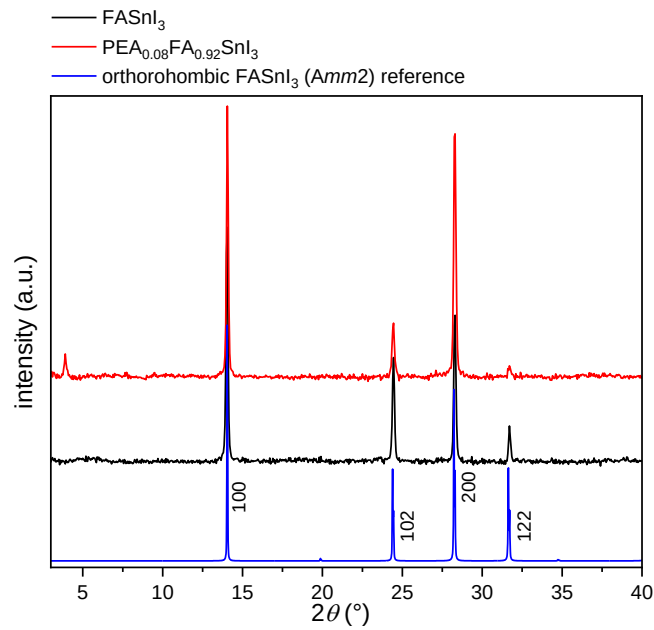


FIG. S4. XRD pattern of FASnI₃ (black line) and PEA_{0.08}FA_{0.92}SnI₃ (red line) deposited on glass from a 1 M precursor solution. The reflex positions of the 3D perovskite match the FASnI₃ reference data.⁵¹

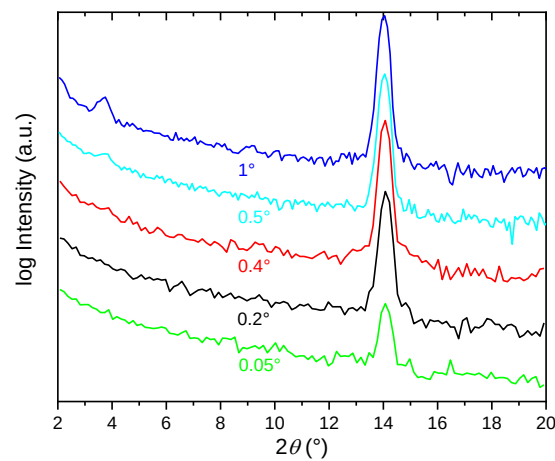


FIG. S5. Grazing-incidence-X-ray diffraction pattern of a PEA_{0.08}FA_{0.92}SnI₃ thin film with varying incidence angle as indicated in the graph.

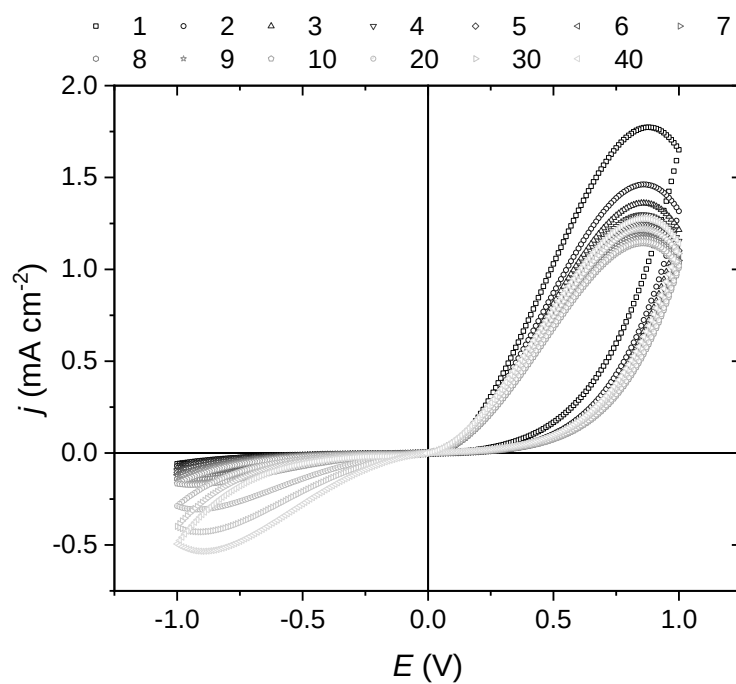


FIG. S6. j - V -characteristics for 10 cycles (black $\rightarrow$ grey) and the 20th, 30th and 40th cycle after applying a bias of 1 V for FASnI₃ (cycle number indicated above the top axis).

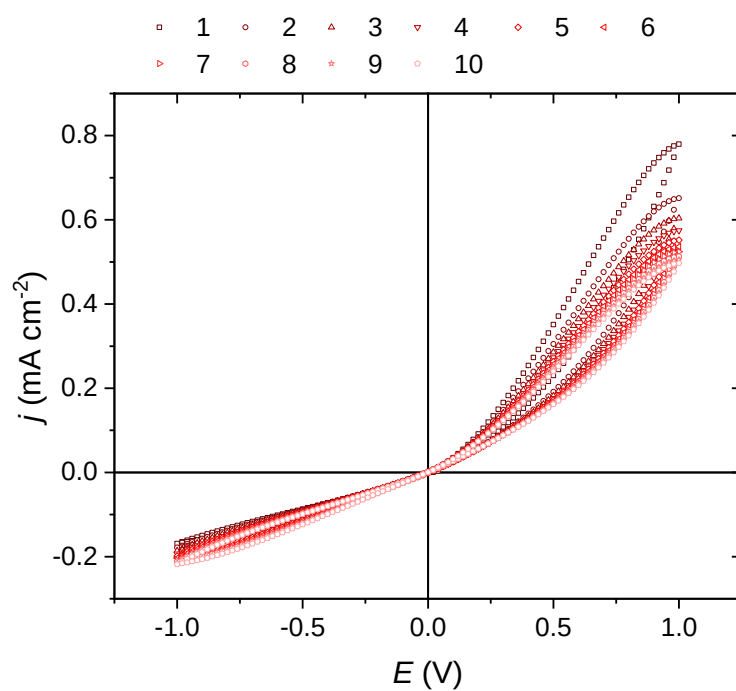


FIG. S7. First ten j - V -cycles of PEA_{0.08}FA_{0.92}SnI₃ after polarizing with 1 V for 100 s.

References

1. C. C. Stoumpos, C. D. Malliakas, and M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* 52, 9019 (2013)

8 Publikation 3

„Contact formation of C₆₀ to thin films of formamidinium tin iodide“, J. Horn, D. Schlettwein,
J. Mater. Res. **35**, 1–8 (2020) ¹⁵⁴

Einordnung in den Kontext dieser Dissertation:

In **Publikation 3** wurde die Kontaktausbildung von FASnI₃ zu C₆₀, dem gängigsten Elektronentransportmaterial, untersucht. Hierzu wurden C₆₀ schrittweise durch Gasphasenabscheidung auf die Perowskitschicht aufgebracht. Die Abscheidung wurde an bestimmten Schichtdicken unterbrochen, um AFM/KPFM-Messungen durchzuführen, sodass sowohl die Morphologie der sich bildenden Schicht als auch deren Austrittsarbeit ermittelt werden konnte. Eine grundsätzliche Eignung zur Nutzung als Kontakt in Solarzellen konnte gezeigt und mögliche Zweifel¹⁵⁵ bzgl. passender Kontakteinstellung ausgeräumt werden.

Alle Präparationen und Messungen sowie das Verfassen des Entwurfs erfolgten eigenständig. Die Interpretation der Daten, die Finalisierung des Entwurfs sowie die Überarbeitung unter Berücksichtigung der Gutachterkommentare erfolgten gemeinsam mit Prof. Dr. Schlettwein.

Contact formation of C₆₀ to thin films of formamidinium tin iodide

Jonas Horn^{1,2}, Derck Schlettwein^{1,2,a)} 

¹Institute of Applied Physics, Justus Liebig University Giessen, Heinrich-Buff-Ring 16, 35392 Giessen, Germany

²Center for Materials Research (LaMa), Justus Liebig University Giessen, Heinrich-Buff-Ring 16, 35392 Giessen, Germany

^{a)}Address all correspondence to this author. e-mail: schlettwein@uni-giessen.de

Received: 30 June 2020; accepted: 11 September 2020

Lead-free perovskite layers may provide a good alternative to the commonly used lead-halide-based perovskite absorber layers in photovoltaics. Energy level alignment of the active semiconductor with contact layers is a key factor in device performance. Kelvin probe force microscopy was used during vapor deposition of C₆₀ onto formamidinium tin iodide to investigate contact formation with detailed local resolution of these materials that are significant for photovoltaic cells. Significant differences dependent on the growth rate of C₆₀ were detected. Sufficiently high deposition rates were essential to reach compact C₆₀ films needed for good contact. A space charge layer larger than 90 nm within the C₆₀ layer was established without indication of interfacial dipoles. The present analysis gives a clear indication of a well-functioning contact of fullerenes to formamidinium tin iodide that is suitable for the use in photovoltaic devices provided that thin compact fullerene films are formed.

Introduction

During the last decade, organic–inorganic halide perovskites proved as a potential game changer in third-generation photovoltaics [1] and, further, showed potential as semiconductor for other optoelectronic devices, e.g., photodetectors [2] or light-emitting diodes [3, 4]. However, the presence of toxic Pb in most perovskite materials used in various devices is regarded as problematic [5], mainly because of water solubility of Pb (II) salts and possible leakage following mechanical damage [6], but also regarding problems of disposal or recycling after a device life cycle [7]. Hence, the substitution of Pb is highly desirable. Presently, two main approaches can be seen to mimic the beneficial structural and electronic properties of Pb: either the combination of Bi(III) and Ag(I) in double perovskites Cs₂AgBiBr₆ [8, 9] or more successfully the use of Sn(II) [10, 11]. Formamidinium tin iodide (FASnI₃) showed impressive improvements of a power conversion efficiency, PCE = 9.47% [12]. With a slightly modified absorber using phenylethylammonium as an additive, even 12.4% were reached [13]. However, PCE and stability of such lead-free devices still are significantly lower than those reported for lead-based perovskite solar cells, surpassing the limit of 25% [1].

Further improvement of PCE of tin-based devices is needed not only to compete with lead-based cells in terms of efficiency but also regarding sustainability aspects of such lead-free systems [7].

One of the major issues concerning the use of tin-based perovskite materials is the oxidation of Sn(II) to Sn(IV) [14, 15] resulting in high defect densities [16], increased charge carrier concentration [17], and an increased concentration of non-radiative recombination centers [18, 19]. This oxidation could be suppressed by optimizing the material using additives like SnF₂ [14, 20, 21] or partial substitution of FA by larger organic cations yielding mixed dimensional perovskite layers [22, 23, 24, 25]. Another potential limitation of the open-circuit voltage and, therefore, the overall PCE arises from losses at contacts with the perovskite. It was previously shown that the band offset between the absorber layer and, e.g., the electron transport material (ETM) TiO₂ strongly influenced the open-circuit voltage, which could be enhanced by choosing more suitable contacts like Nb₂O₅ [26]. For the organic n-type semiconductor C₆₀ and its solution-processable derivative [6, 6]-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester (PCBM), large energy offsets were detected by photoelectron spectroscopy (PES),

which should severely limit the efficiency of the solar cell [13]. In contrast, a direct investigation of the contact formation between FASnI₃ and C₆₀ by the use of *in situ* PES indicated contact formation with beneficial injection properties between these two materials [27]. This was independently confirmed by well-performing devices of FASnI₃ using C₆₀ as ETM [12]. In an alternative approach, the surface work function can be obtained by Kelvin probe techniques. Kelvin probe force microscopy (KPFM) provides the benefit of a detailed local resolution, being capable of linking the obtained changes in work function during contact preparation with the simultaneously obtained morphology of the contact material [28]. KPFM has previously been applied mainly to lead-based perovskites yielding valuable insights into the potential distribution throughout a device by scanning along device cross sections [29, 30, 31, 32, 33] and into ionic migration due to external electric fields [34, 35, 36]. Furthermore, the tin-based perovskite CH₃NH₃SnI_{3-x}Br_x was investigated by KPFM with and without illumination providing information of charge accumulation at the grain boundaries and variations in the iodide–bromide ratio [37]. KPFM analysis of FA_{1-x}MA_xSnI₃ (FA partially replaced by methyl ammonium, MA) in contact with TiO₂ provided insight about interfacial recombination and the influence of the organic cation in tin-based perovskite devices [38].

In this study, we use KPFM to investigate the local change of the work function of FASnI₃ during contact formation with a fullerene layer in combination with detailed monitoring of the morphology of the deposited layer. It provides a significant extension of existing PES studies by measuring the local variation of the work function. We follow the establishment of the electrical contact and obtain a 3D spatially resolved analysis of the contact formation between FASnI₃ and C₆₀ upon intermittent stepwise physical vapor deposition (PVD) of C₆₀. The significance of a complete surface coverage arising from a compact layer of small grains rather than larger islands of C₆₀ is shown. This local resolution allows us to simultaneously monitor film growth and relate it to the distribution of the work function [39]. We show that the material combination is well-suited for electron extraction in a photovoltaic device,

even with rather small ETM thicknesses of only 20 nm under appropriate growth conditions.

Results and Discussion

Surface morphology, work function Φ , and the corresponding histogram of the as-prepared FASnI₃ thin film are shown in Fig. 1. The perovskite layer is perfectly covering the PEDOT:PSS-coated ITO substrate with grain sizes reaching up to 1 μm and further does not show any pinholes even within larger areas [Fig. 1(a)]. Its work function Φ is widely homogeneous and only shows slight variations at the grain boundaries [Fig. 1(c)] as summarized by its distribution [Fig. 1(d)] with a typical Gaussian shape centered at $\Phi = 4.25$ eV [Fig. 1(d)]. The absolute value of Φ is smaller when compared to $4.83 < \Phi < 5.3$ eV obtained by PES studies [27, 40, 41]. However, there is a general variation of reported values for the work function and ionization energies of FASnI₃ most likely due to variation in preparation conditions and influence of surface termination [27]. Such differences of Φ measured by either Kelvin probe or by PES, however, were typically also seen earlier for, e.g., C₆₀ [42, 43]. When related to the valence band maximum (VBM) around 5.3 eV and the conduction band minimum (CBM) of 3.9–4.1 eV [27, 40], the measured work function speaks in favor of a lightly n-doped material showing no hints of the p-doping of FASnI₃ that is often observed as a consequence of oxidation of Sn(II) to Sn(IV), e.g., during sample transfer [16, 44]. Such n-type semiconducting characteristics were observed when the oxidation of Sn(II) was actively suppressed by appropriate chosen reaction conditions [15]. N-type conduction was also reported for single crystals of FASnI₃ [45]. X-ray diffraction at our FASnI₃ thin films confirms the presence of the expected orthorhombic phase (Supplementary Fig. S1).

Upon subsequent PVD of C₆₀, we observed a strong influence of the deposition rate on the morphology of the deposited film. For a low deposition rate of 0.1 nm/min, we find incomplete coverage of the perovskite film due to the strong agglomeration of C₆₀ at the perovskite grain boundaries even for a film thickness of 35 nm [Fig. 2(a)]. Consequently, one would expect

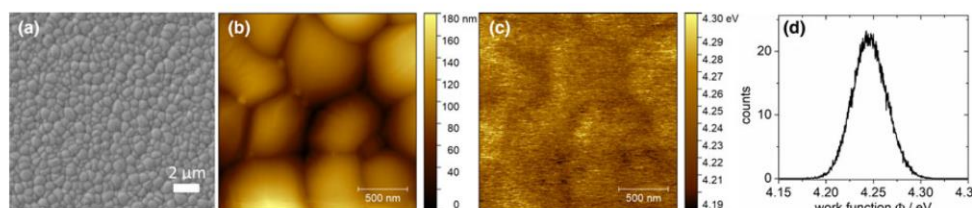


Figure 1: (a) Scanning electron microscopy and (b) atomic force microscopy image of a 350 nm thin film of FASnI₃ prepared on a PEDOT:PSS-coated ITO substrate as well as the corresponding work function of FASnI₃ (c) calculated from the measured contact potential difference and the histogram of the work function (d).

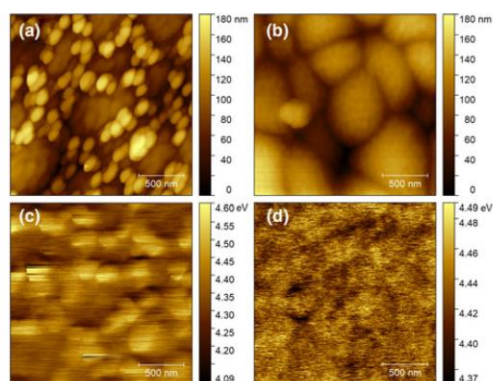


Figure 2: (a,b) Morphology and (c,d) work function for FASnI₃ covered with C₆₀ (35 nm) deposited with (a,c) 0.1 nm/min or (b,d) 0.55 nm/min.

enhanced recombination in solar cell operation due to direct electrical contact of the back electrode with the absorbing perovskite layer. The locally resolved work function obtained by KPFM clearly shows two different contributions [Fig. 2 (c)], one stemming from C₆₀ grains, while the other is related to bare perovskite, presumably covered by a monolayer of C₆₀.

The histogram analysis in Fig. 3 clearly confirms this trend, as a good fit is obtained by the use of two Gaussian peaks. The lower work function peak is centered at 4.27 eV, while the second is located at 4.36 eV. The lower energy peak position is identical to Φ measured for a 1 nm thin layer of C₆₀ obtained for this small evaporation rate and can, therefore, be related to a C₆₀ monolayer on FASnI₃ even for this average film thickness of 35 nm. The higher work function peak represents C₆₀ grains accumulating at the grain boundaries of the underlying perovskite [Figs. 2(a) and 2(c)]. The broadening of the histogram for

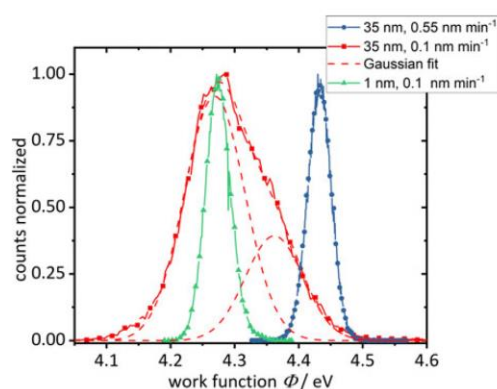


Figure 3: Histogram of the work function for films of C₆₀ deposited on FASnI₃ shown in Fig. 2 and a fit by two Gaussian distributions for the film deposited at 0.1 nm/min. As comparison, the distribution of Φ for a monolayer of C₆₀ on FASnI₃ deposited at 0.1 nm/min is shown.

C₆₀ films grown at low rates can be explained by a rather broad distribution of grain sizes and, therefore, effective thickness of C₆₀, but can also arise from topography-related artifacts in the measurement of Φ [see Fig. 2(c) and Supplementary Fig. S2]. A contrasting situation is detected for a film of similar thickness following sufficiently fast deposition (0.55 nm/min) leading to a homogeneous coverage of FASnI₃ by C₆₀ [Fig. 2(b)] and only one contribution in the work function as observed in the KPFM image [Fig. 2(d)] as well as in the histogram analysis, centered at 4.43 eV [Fig. 3]. Thus, high deposition rates are crucial for the formation of compact thin films of C₆₀ and, therefore, are of high relevance for the solar cell function. Large isolated agglomerates of C₆₀ were detected only during slow deposition. Once formed, the compact layers of C₆₀ on FASnI₃ are stable as seen, e.g., in an experiment of overnight storage in vacuum of a C₆₀-covered FASnI₃ sample, which showed no change of the morphology (Supplementary Fig. S3).

The development of the morphology of such compact layers of C₆₀ on FASnI₃ grown at 0.55 nm/min was studied in detail by intermittently measuring the morphology by atomic force microscopy (AFM) [Fig. 4]. For low amounts of the fullerene, rather small, uniformly distributed and quite closely packed convex-shaped islands appear on the perovskite grains and grain boundaries. Beginning at an average C₆₀ thickness of 5 nm, the gaps between the islands are becoming smaller and complete coverage of FASnI₃ is indicated for an average C₆₀ thickness of around 10 nm. To prevent short circuiting in device operation, such small C₆₀ layer thicknesses might already be sufficient, which is confirmed by some well-operating devices using tin-based hybrid perovskites as absorbers employing only 20 [46] or 25 nm [47] of C₆₀. However, in these devices, a thin layer of Bathocuproine (BCP) was deposited on top of C₆₀, which could further hinder short circuiting and acts as a hole blocking layer due to its low LUMO-level [48]. Comparing this film formation with C₆₀ grown on different silicon surfaces [49], the morphology is comparable to growth on Si(100) and, thus, speaks in favor of a rather low mobility of C₆₀ molecules on the C₆₀ monolayer relative to such high deposition rates. In contrast, the morphology of C₆₀ deposited on highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) shows a larger separation between the C₆₀ islands, which exhibit a rather flat surface (Supplementary Fig. S4), comparable to growth of C₆₀ on Si(111) with a relative higher mobility of C₆₀ molecules on the surface [49].

The formation of surface dipoles and/or space charge in contacts of FASnI₃ with such compact layers of C₆₀ is of fundamental relevance for contact formation [50]. Measuring the work function depending on the C₆₀ layer thickness allows to follow the change of the vacuum energy as a consequence of contact formation and Fermi level alignment [39]. Figure 5

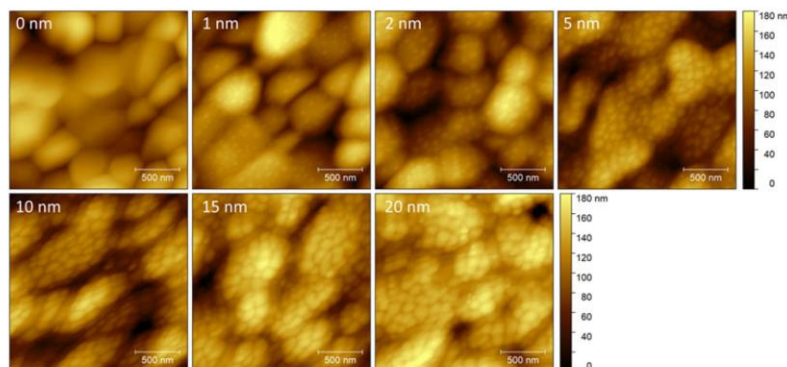


Figure 4: Morphology measured by AFM intermittent to stepwise deposition of C_{60} (0.55 nm/min) onto a 350 nm $FASnI_3$ thin film with the average film thickness of C_{60} determined by a QCM indicated in each image.

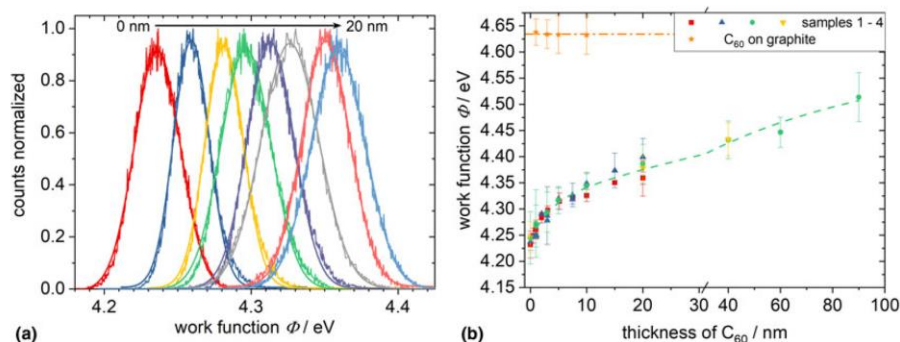


Figure 5: Histogram of the work function for C_{60} films of increasing thickness (sequence of 0, 1, 2, 3, 5, 10, 15, and 20 nm indicated by the arrow) deposited on $FASnI_3$ with Gaussian fits (a) of the films shown in Fig. 4 and Φ as a function of C_{60} film thickness from this series of experiments (sample 1) as well as of three other series and a deposition on HOPG (b) with a dashed or dash-dotted line, respectively, to guide the eye (also used in Fig. 6).

(a) shows the increase of work function with increasing C_{60} average film thickness for the films, as shown in Fig. 4. The histograms show exactly one contribution for each given film thickness, which can be fitted with one Gaussian peak. This is reasonable when taking into account, that the lateral resolution of the KPFM measurement is estimated to around 30 nm (Supplementary Fig. S2). The work function of C_{60} grains with sizes in the nanometer range, therefore, cannot be separated from that of the underlying monolayer of C_{60} . The shape of the normalized histogram is widely preserved over the full range of investigated film thicknesses with the full width at half maximum (FWHM) increasing from 22 meV for a monolayer of C_{60} to around 40 meV for thicker films [Fig. 5(a)], presumably caused by a slightly increasing distribution of effective film thicknesses at increasing average film thickness. It is interesting to note that there is almost no difference detected in Φ for 1 nm C_{60} deposited at 0.1 [Fig. 3] or 0.55 nm/min [Fig. 5

(a)], despite considerable differences in Φ for thicker films. For both rates, initially a monolayer of C_{60} is formed that, however, either grows toward a compact film [at sufficiently fast deposition, Fig. 2(b)] or allows formation of large agglomerates [at slow deposition, Fig. 2(a)].

Reproductions of this measurement yielded the same trend of increasing work function upon C_{60} deposition for various samples, as shown in Fig. 5(b), with a maximum shift of 265 meV for a C_{60} layer with 90 nm thickness. Even for such thick films, the increase of the work function seemed not to be completed yet indicating an extended space charge region inside C_{60} (>90 nm) as a consequence of contact formation. The work function of C_{60} was obtained by deposition onto HOPG (Supplementary Fig. S4) resulting in a work function of 4.63 eV (Supplementary Fig. S5), which is in reasonable agreement with values obtained by Kelvin Probe (4.59 eV) [42] and PES (4.6 eV) [51].

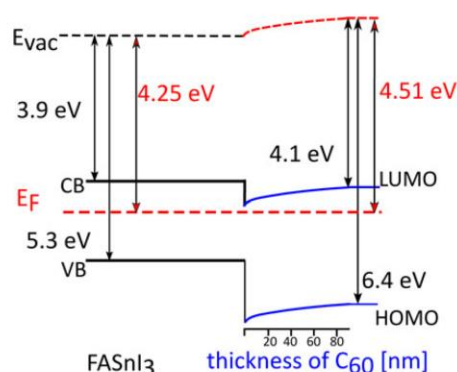


Figure 6: Band scheme of the contact between FASnI₃ and C₆₀ with particular emphasis of the space charge developed within C₆₀ (blue lines, from 5). Values obtained in this work are marked in red. Further values are taken from PES studies [27, 53].

Within the classic model of an abrupt junction with a semiconductor, a quadratic dependence of the potential and, hence, the work function on film thickness is expected [52]. The observed change of the work function of compact C₆₀ deposited on FASnI₃ [Fig. 5(b)], however, does not completely follow such characteristics as can be seen by significant deviations of the corresponding fit from the data in Supplementary Fig. S6. Obviously, the contact is modified by interfacial reactions that are most likely related to iodide migration from the perovskite into the C₆₀ layer during deposition, as previously shown by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) [27]. Such doping would lead to an increased donor concentration in C₆₀ at the contact to FASnI₃ and decreased doping toward the bulk of C₆₀, which, further can be expected to be mobile rather than locally fixed as assumed by the model. Therefore, only a lower limit for the width of the space charge layer in C₆₀ can be provided from the present experiments ($w > 90$ nm).

When benchmarking the present results to results from PES for FASnI₃ and MAPbI₃ upon C₆₀ deposition, we can clearly confirm the observed trend of increasing work function upon increasing C₆₀ layer thickness [27, 53]. Even the quantitative values match closely. For an average thickness of 25 nm C₆₀ on FASnI₃, a 0.30 eV shift of the vacuum level was detected [27] larger than the presently measured 0.15 eV but close to the shift of 0.27 eV for an average thickness of 90 nm [Fig. 5(b)]. Such acceptable differences at the given general agreement can be caused by slightly different sample morphology or different diffusion rates of iodide under the given experimental conditions.

Based on the measured dependence of Φ on the layer thickness of C₆₀ on FASnI₃ [Fig. 5(b)] and reported values of VBM and CBM of FASnI₃ [27], as well as the energies E_{HOMO} of the highest occupied orbital (HOMO) and E_{LUMO} of the lowest

unoccupied orbital (LUMO) of C₆₀ [53], the band scheme of the contact shown in Fig. 6 can be constructed. The width of the space charge layer in C₆₀ reached at least 90 nm, which is three times the amount of C₆₀ usually deposited as charge extraction layer in tin- or lead-based perovskite photovoltaic cells [17, 23, 54, 55, 56]. The monotonous increase of Φ indicates the absence of any significant interfacial dipoles but rather a continuous interdiffusion of iodide at the FASnI₃/C₆₀ junction. Together with the rather large VBM-HOMO offset and, consequently, good hole blocking characteristics, this contact is confirmed to be well-suited for the use in devices using FASnI₃ as an absorber layer. The energetic proximity of the Fermi- and the LUMO-level at the junction, further, proves a pronounced n-doping of C₆₀ directly at the contact, consistent to the interdiffusion of iodide discussed above, leading to favorable electron transfer across this contact.

Conclusion

By direct correlation of the spatial distribution of the work function with the morphology of vapor-deposited layers of C₆₀ on FASnI₃, we could show that sufficiently high deposition rates are of significant relevance to obtain compact layers of C₆₀ and to avoid pinholes in the ETM film. The lateral resolution of the KPFM measurements avoids possible averaging of the measured work function over islands of one material on another as often the case, e.g., in PES. Thereby, we could show the significant influence of the morphology of the ETM film on the measured work function, which has a considerable influence on the observed contact characteristics. The deposition rate of C₆₀ on hybrid perovskites is not always reported in the literature on device performance, but we could show a significant influence of the deposition rate on the film morphology and contact formation of C₆₀ to FASnI₃. The relevance of this material combination in photovoltaic devices was confirmed by our study and we could rule out significant potential offsets between CBM of the perovskite and the LUMO of the organic contact material. Careful monitoring of the growth conditions of C₆₀ or other fullerenes in contacts with hybrid perovskite absorbers should ensure favorable contact characteristics and allow good efficiency of tin-based hybrid perovskite cells in inverse geometry.

Experimental

Sample preparation was carried out similar to a procedure described earlier [23, 24]. Indium-tin oxide substrates (Kaivo) were cleaned subsequently by ultrasonication for 15 min in RBS solution (Carl Roth), acetone, and n-propanol. After ozone cleaning, a thin layer of PEDOT:PSS (Heraeus, AL4083) was deposited by spin-coating at 4000 rpm and

annealing (140 °C for 20 min). The substrates were directly transferred to an N₂-filled glovebox (<1 ppm H₂O, <1 ppm O₂) for deposition of FASnI₃ via spin coating (4000 rpm, 60 s) from a precursor solution containing 1 M CH₃N₂I (FAI, Greatcell Solar, >99.5%), 1 M SnI₂ (Sigma-Aldrich, 99.999%), and 0.1 M SnF₂ (Sigma-Aldrich, 99%) dissolved in DMF:DMSO (4:1). During spin-coating, 200 µL of chlorobenzene were dripped onto the substrate acting as anti-solvent. Finally, the layer was annealed for 20 min at 65 °C. For PVD of C₆₀ and KPFM characterization, the samples were transferred to a vacuum chamber without contact to ambient atmosphere and kept at a residual gas pressure below 10^{−6} mbar. C₆₀ was deposited from a resistively heated boron nitride crucible at a rate of 0.55 nm/min (if not otherwise indicated), which was controlled by a calibrated quartz crystal microbalance (QCM). The total time for perovskite layer preparation, C₆₀ deposition and KPFM characterization was kept below 48 h to reduce possible degradation effects.

AFM and KPFM measurements were performed using a *VacuScope 1000 AIST-NT* microscope in 2-pass FM-KPFM mode by the use of gold-coated probes (*OPUS 160AC-GG*, tip radius <30 nm). HOPG (*TipNano*, ZYA-grade) was used as a reference with a work function of 4.6 eV [57, 58] prior and after every perovskite/C₆₀ measurement to obtain Φ_{probe} and to exclude probe contamination which would lead to large differences of Φ_{probe} . Supplementary Figure S7 confirms the relevance of this double referencing by comparing probe and sample work function. The work function Φ_{sample} was calculated using the measured contact potential difference (V_{CPD}) according to $\Phi_{\text{sample}} = \Phi_{\text{probe}} - eV_{\text{CPD}}$. The scan rates were kept below 1 Hz for the first pass (morphology) and 0.5 Hz for the second pass (contact potential difference at constant height) while keeping the lift between first and second pass below 30 nm. We estimated the lateral resolution of the KPFM measurement to be around 30 nm (Supplementary Fig. S2), which is in good agreement with a reported value of 36 nm for tips with 20 nm radius [59]. The measurement and storage time in between the deposition steps showed no influence on sample morphology (Supplementary Fig. S3) nor work function.

Acknowledgments

The authors acknowledge financial support by Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) via SCHL 340/21-3 and RTG 2204. We are also grateful to C. Geis for providing the estimation for the lateral resolution of the KPFM measurement.

Supporting information

Additional results on the spatial resolution and referencing of the KPFM measurements, on the growth and work function

of C₆₀ on HOPG and on the stability of C₆₀ deposited on FASnI₃ while storing under vacuum conditions as well as X-ray diffraction of a thin film of FASnI₃ are provided.

Supplementary material

To view supplementary material for this article, please visit <https://doi.org/10.1557/jmr.2020.263>.

References

- <https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/best-research-cell-efficiencies.20200406.pdf>.
- L. Dou, Y.M. Yang, J. You, Z. Hong, W-H. Chang, G. Li, and Y. Yang: Solution-processed hybrid perovskite photodetectors with high detectivity. *Nat. Commun.* **5**, 5404 (2014).
- Q. Lin, A. Armin, P.L. Burn, and P. Meredith: Filterless narrowband visible photodetectors. *Nat. Photonics* **9**, 687 (2015).
- Z.-K. Tan, R.S. Moghaddam, M.L. Lai, P. Docampo, R. Higler, F. Deschler, M. Price, A. Sadhanala, L.M. Pazos, D. Credgington, F. Hanusch, T. Bein, H.J. Snaith, and R.H. Friend: Bright light-emitting diodes based on organometal halide perovskite. *Nat. Nanotechnol.* **9**, 687 (2014).
- A. Abate: Perovskite solar cells go lead free. *Joule* **1**, 659 (2017).
- B. Hailegnaw, S. Kirmayer, E. Edri, G. Hodes, and D. Cahen: Rain on methylammonium lead iodide based perovskites: Possible environmental effects of perovskite solar cells. *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 1543 (2015).
- L. Serrano-Lujan, N. Espinosa, T.T. Larsen-Olsen, J. Abad, A. Urbina, and F.C. Krebs: Tin- and lead-based perovskite solar cells under scrutiny. *Adv. Energy Mater.* **5**, 1501119 (2015).
- A.H. Slavney, T. Hu, A.M. Lindenberg, and H.I. Karunadasa: A bismuth-halide double perovskite with long carrier recombination lifetime for photovoltaic applications. *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 2138 (2016).
- R. Kentsch, M. Scholz, J. Horn, D. Schlettwein, K. Oum, and T. Lenzer: Exciton dynamics and electron-phonon coupling affect the photovoltaic performance of the Cs₂AgBiBr₆ double perovskite. *J. Phys. Chem. C* **122**, 25940 (2018).
- N.K. Noel, S.D. Stranks, A. Abate, C. Wehrenfennig, S. Guarnera, A.-A. Haghighirad, A. Sadhanala, G.E. Eperon, S.K. Pathak, M.B. Johnston, A. Petrozza, L.M. Herz, and H.J. Snaith: Lead-free organic-inorganic tin halide perovskites for photovoltaic applications. *Energy Environ. Sci.* **7**, 3061 (2014).
- W. Ke and M.G. Kanatzidis: Prospects for low-toxicity lead-free perovskite solar cells. *Nat. Commun.* **10**, 965 (2019).
- X. He, T. Wu, X. Liu, Y. Wang, X. Meng, J. Wu, T. Noda, X. Yang, Y. Moritomo, H. Segawa, and L. Han: Highly efficient tin perovskite solar cells achieved in a wide oxygen concentration range. *J. Mater. Chem.* **A8**, 2760 (2020).

13. X. Jiang, F. Wang, Q. Wei, H. Li, Y. Shang, W. Zhou, C. Wang, P. Cheng, Q. Chen, L. Chen, and Z. Ning: Ultra-high open-circuit voltage of tin perovskite solar cells via an electron transporting layer design. *Nat. Commun.* **11**, 1245 (2020).
14. S. Gupta, D. Cahen, and G. Hodes: How SnF₂ impacts the material properties of lead-free tin perovskites. *J. Phys. Chem. C* **122**, 13926 (2018).
15. C.C. Stoumpos, C.D. Malliakas, and M.G. Kanatzidis: Semiconducting tin and lead iodide perovskites with organic cations: Phase transitions, high mobilities, and near-infrared photoluminescent properties. *Inorg. Chem.* **52**, 9019 (2013).
16. R. Nishikubo, N. Ishida, Y. Katsuki, A. Wakamiya, and A. Saeki: Minute-scale degradation and shift of valence-band maxima of (CH₃NH₃)SnI₃ and HC(NH₂)₂SnI₃ perovskites upon air exposure. *J. Phys. Chem. C* **121**, 19650 (2017).
17. W. Liao, D. Zhao, Y. Yu, C.R. Grice, C. Wang, A.J. Cimaroli, P. Schulz, W. Meng, K. Zhu, R-G. Xiong, and Y. Yan: Lead-free inverted planar formamidinium tin triiodide perovskite solar cells achieving power conversion efficiencies up to 6.22. *Adv. Mater.* **28**, 9333 (2016).
18. G. Xing, M.H. Kumar, W.K. Chong, X. Liu, Y. Cai, H. Ding, M. Asta, M. Grätzel, S. Mhaisalkar, N. Mathews, and T.C. Sum: Solution-processed tin-based perovskite for near-infrared lasing. *Adv. Mater.* **28**, 8191 (2016).
19. L. Ma, F. Hao, C.C. Stoumpos, B.T. Phelan, M.R. Wasielewski, and M.G. Kanatzidis: Carrier diffusion lengths of over 500 nm in lead-free perovskite CH₃NH₃SnI₃ films. *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 14750 (2016).
20. S.J. Lee, S.S. Shin, Y.C. Kim, D. Kim, T.K. Ahn, J.H. Noh, J. Seo, and S.I. Seok: Fabrication of efficient formamidinium tin iodide perovskite solar cells through SnF(2)-Pyrazine complex. *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 3974 (2016).
21. M.H. Kumar, S. Dharani, W.L. Leong, P.P. Boix, R.R. Prabhakar, T. Baikie, C. Shi, H. Ding, R. Ramesh, M. Asta, M. Graetzel, S.G. Mhaisalkar, and N. Mathews: Lead-free halide perovskite solar cells with high photocurrents realized through vacancy modulation. *Adv. Mater.* **26**, 7122 (2014).
22. Y. Liao, H. Liu, W. Zhou, D. Yang, Y. Shang, Z. Shi, B. Li, X. Jiang, L. Zhang, L.N. Quan, R. Quintero-Bermudez, B.R. Sutherland, Q. Mi, E.H. Sargent, and Z. Ning: Highly oriented low-dimensional tin halide perovskites with enhanced stability and photovoltaic performance. *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 6693 (2017).
23. S. Shao, J. Liu, G. Portale, H-H. Fang, G.R. Blake, G.H. ten Brink, L.J.A. Koster, and M.A. Loi: Highly Reproducible Sn-Based Hybrid Perovskite Solar Cells with 9% Efficiency. *Adv. Energy Mater.* **7**, 1702019 (2017).
24. J. Horn, M. Scholz, K. Oum, T. Lenzer, and D. Schlottwein: Influence of phenylethylammonium iodide as additive in the formamidinium tin iodide perovskite on interfacial characteristics and charge carrier dynamics. *APL Mater.* **7**, 31112 (2019).
25. K. Chen, P. Wu, W. Yang, R. Su, D. Luo, X. Yang, Y. Tu, R. Zhu, and Q. Gong: Low-dimensional perovskite interlayer for highly efficient lead-free formamidinium tin iodide perovskite solar cells. *Nano Energy* **49**, 411 (2018).
26. T. Yokoyama, Y. Nishitani, Y. Miyamoto, S. Kusumoto, R. Uchida, T. Matsui, K. Kawano, T. Sekiguchi, and Y. Kaneko: Improving the open-circuit voltage of Sn-based perovskite solar cells by band alignment at the electron transport layer/perovskite layer interface. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12**, 27131 (2020).
27. A.M. Boehm, T. Liu, S.M. Park, A. Abtahi, and K.R. Graham: Influence of surface ligands on energetics at FASnI₃/C₆₀ interfaces and their impact on photovoltaic performance. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12**, 5209 (2020).
28. W. Melitz, J. Shen, A.C. Kummel, and S. Lee: Kelvin probe force microscopy and its application. *Surf. Sci. Rep.* **66**, 1 (2011).
29. A. Dymshits, A. Henning, G. Segev, Y. Rosenwaks, and L. Etgar: The electronic structure of metal oxide/organo metal halide perovskite junctions in perovskite based solar cells. *Sci. Rep.* **5**, 8704 (2015).
30. S. Panigrahi, S. Jana, T. Calmeiro, D. Nunes, R. Martins, and E. Fortunato: Imaging the anomalous charge distribution inside CsPbBr₃ perovskite quantum dots sensitized solar cells. *ACS Nano* **11**, 10214 (2017).
31. I.M. Hermes, Y. Hou, V.W. Bergmann, C.J. Brabec, and S.A.L. Weber: The interplay of contact layers: How the electron transport layer influences interfacial recombination and hole extraction in perovskite solar cells. *J. Phys. Chem. Lett.* **9**, 6249 (2018).
32. C-S. Jiang, M. Yang, Y. Zhou, B. To, S.U. Nanayakkara, J.M. Luther, W. Zhou, J.J. Berry, J. van de Lagemaat, N.P. Padture, K. Zhu, and M.M. Al-Jassim: Carrier separation and transport in perovskite solar cells studied by nanometre-scale profiling of electrical potential. *Nat. Commun.* **6**, 8397 (2015).
33. V.W. Bergmann, S.A.L. Weber, F. Javier Ramos, M.K. Nazeeruddin, M. Grätzel, D. Li, A.L. Domanski, I. Lieberwirth, S. Ahmad, and R. Berger: Real-space observation of unbalanced charge distribution inside a perovskite-sensitized solar cell. *Nat. Commun.* **5**, 5001 (2014).
34. S.A.L. Weber, I.M. Hermes, S-H. Turren-Cruz, C. Gort, V.W. Bergmann, L. Gilson, A. Hagfeldt, M. Graetzel, W. Tress, and R. Berger: How the formation of interfacial charge causes hysteresis in perovskite solar cells. *Energy Environ. Sci.* **11**, 2404 (2018).
35. Y. Yuan, T. Li, Q. Wang, J. Xing, A. Gruverman, and J. Huang: Anomalous photovoltaic effect in organic-inorganic hybrid perovskite solar cells. *Sci. Adv.* **3**, e1602164 (2017).
36. S.T. Birkhold, J.T. Precht, R. Giridharagopal, G.E. Eperon, L. Schmidt-Mende, and 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 (2018).
37. B.P. Nguyen, H.R. Jung, J. Kim, and W. Jo: Enhanced carrier transport over grain boundaries in lead-free $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Sn}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ ($0 \leq x \leq 1$) perovskite solar cells. *Nanotechnology* **30**, 314005 (2019).
 38. B.P. Nguyen, H.R. Jung, K.Y. Ryu, K. Kim, and W. Jo: Effects of organic cations on carrier transport at the interface between perovskites and electron transport layers in (FA,MA)SnI₃ solar cells. *J. Phys. Chem. C* **123**, 30833 (2019).
 39. G. Albrecht, C. Geis, J.M. Herr, J. Ruhl, R. Göttlich, and D. Schlettwein: Electroluminescence and contact formation of 1-(pyridin-2-yl)-3-(quinolin-2-yl)imidazo[1,5-a]quinoline thin films. *Org. Electron.* **65**, 321 (2019).
 40. S. Tao, I. Schmidt, G. Brocks, J. Jiang, I. Tranca, K. Meerholz, and S. Olthof: Absolute energy level positions in tin- and lead-based halide perovskites. *Nat. Commun.* **10**, 2560 (2019).
 41. J. Xi, Z. Wu, B. Jiao, H. Dong, C. Ran, C. Piao, T. Lei, T.-B. Song, W. Ke, T. Yokoyama, X. Hou, and M.G. Kanatzidis: Multichannel interdiffusion driven FASnI₃ film formation using aqueous hybrid salt/polymer solutions toward flexible lead-free perovskite solar cells. *Adv. Mater.* **29**, 1606964 (2017).
 42. H. Ishii, N. Hayashi, E. Ito, Y. Washizu, K. Sugi, Y. Kimura, M. Niwano, Y. Ouchi, and K. Seki: Kelvin probe study of band bending at organic semiconductor/metal interfaces: Examination of Fermi level alignment. *Phys. Status Solidi A* **201**, 1075 (2004).
 43. S.C. Veenstra, A. Heeres, G. Hadzioannou, G.A. Sawatzky, and H.T. Jonkman: On interface dipole layers between C₆₀ and Ag or Au. *Appl. Phys. A* **75**, 661 (2002).
 44. T. Yokoyama, D.H. Cao, C.C. Stoumpos, T.-B. Song, Y. Sato, S. Aramaki, and M.G. Kanatzidis: Overcoming short-circuit in lead-free $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ perovskite solar cells via kinetically controlled gas-solid reaction film fabrication process. *J. Phys. Chem. Lett.* **7**, 776 (2016).
 45. Y. Dang, Y. Zhou, X. Liu, D. Ju, S. Xia, H. Xia, and X. Tao: Formation of hybrid perovskite tin iodide single crystals by top-seeded solution growth. *Angew. Chem. Int. Ed.* **55**, 3447 (2016).
 46. X. Liu, K. Yan, D. Tan, X. Liang, H. Zhang, and W. Huang: Solvent engineering improves efficiency of lead-free tin-based hybrid perovskite solar cells beyond 9%. *ACS Energy Lett.* **3**, 2701 (2018).
 47. M.A. Kamarudin, D. Hirotani, Z. Wang, K. Hamada, K. Nishimura, Q. Shen, T. Toyoda, S. Iikubo, T. Minemoto, K. Yoshino, and S. Hayase: Suppression of charge carrier Recombination in lead-free tin halide perovskite via Lewis base post-treatment. *J. Phys. Chem. Lett.* **10**, 5277 (2019).
 48. T. Liu, K. Chen, Q. Hu, R. Zhu, and Q. Gong: Inverted perovskite solar cells: Progresses and perspectives. *Adv. Energy Mater.* **6**, 1600457 (2016).
 49. D. Chen and D. Sarid: Growth of C₆₀ films on silicon surfaces. *Surf. Sci.* **318**, 74 (1994).
 50. P. Schulz, D. Cahen, and A. Kahn: Halide perovskites: Is it all about the interfaces? *Chem. Rev.* **119**, 3349 (2019).
 51. M. Shibuta, K. Yamagiwa, T. Eguchi, and A. Nakajima: Imaging and spectromicroscopy of photocarrier electron dynamics in C₆₀ fullerene thin films. *Appl. Phys. Lett.* **109**, 203111 (2016).
 52. J.P. Colinge and C.A. Colinge: *Physics of Semiconductor Devices* (Kluwer Academic Publishers, Boston, MA, 2002).
 53. P. Schulz, L.L. Whittaker-Brooks, B.A. MacLeod, D.C. Olson, Y.-L. Loo, and A. Kahn: Electronic level alignment in inverted organometal perovskite solar cells. *Adv. Mater. Interfaces* **2**, 1400532 (2015).
 54. M. Saliba, J.-P. Correa-Baena, C.M. Wolff, M. Stollerfoht, N. Phung, S. Albrecht, D. Neher, and A. Abate: How to make over 20% efficient perovskite solar cells in regular (n-i-p) and inverted (p-i-n) architectures. *Chem. Mater.* **30**, 4193 (2018).
 55. W. Gao, C. Ran, J. Li, H. Dong, B. Jiao, L. Zhang, X. Lan, X. Hou, and Z. Wu: Robust stability of efficient lead-free formamidinium tin iodide perovskite solar cells realized by structural regulation. *J. Phys. Chem. Lett.* **9**, 6999 (2018).
 56. E. Jokar, C.-H. Chien, C.-M. Tsai, A. Fathi, and E.W.-G. Diau: Robust tin-based perovskite solar cells with hybrid organic cations to attain efficiency approaching 10%. *Adv. Mater.* **31**, 1804835 (2019).
 57. P.A. Fernández Garrillo, B. Grévin, N. Chevalier, and L. Borowik: Calibrated work function mapping by Kelvin probe force microscopy. *Rev. Sci. Instrum.* **89**, 43702 (2018).
 58. S.J. Sque, R. Jones, and P.R. Briddon: The transfer doping of graphite and graphene. *Phys. Status Solidi A* **204**, 3078 (2007).
 59. G. Li, B. Mao, F. Lan, and L. Liu: Practical aspects of single-pass scan Kelvin probe force microscopy. *Rev. Sci. Instrum.* **83**, 113701 (2012).

Supplementary Information on

Contact formation of C₆₀ to thin films of formamidinium tin iodide

Jonas Horn^{1,2}, and Derck Schlettwein^{1,2,*}

¹Institute of Applied Physics, Justus Liebig University Giessen, Heinrich-Buff-Ring 16, 35392 Giessen, Germany

²Center for Materials Research (LaMa), Justus Liebig University Giessen, Heinrich-Buff-Ring 16, 35392 Giessen, Germany

* Address all correspondence to this author schlettwein@uni-giessen.de

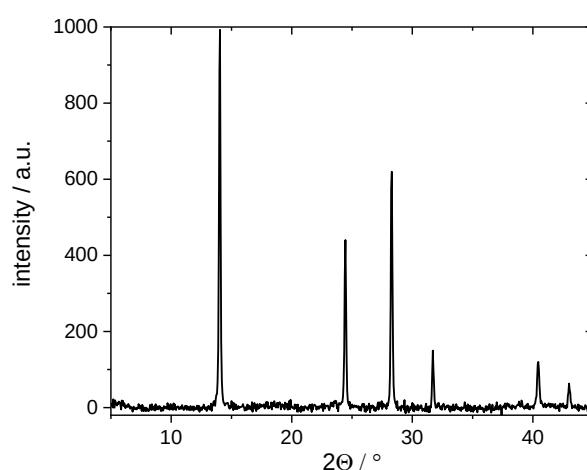


FIG. S 1 X-ray diffraction pattern of a pure FASnI₃ film confirming the presence of the orthorhombic phase [1].

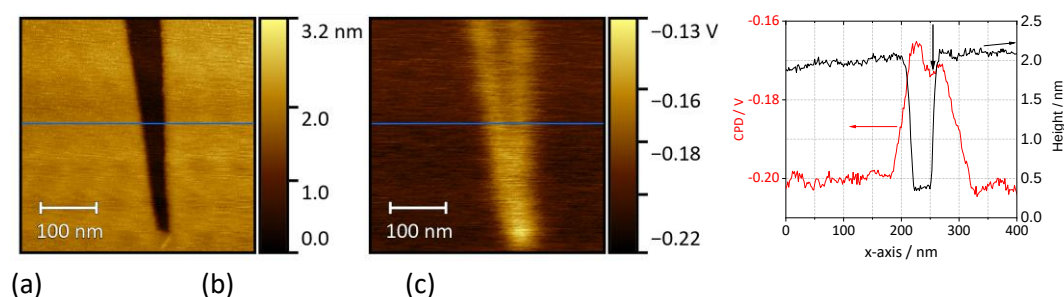


FIG. S 2 Morphology of a crack in an imperfectly cleaved HOPG-surface (a) and the contact potential obtained during the second pass (b) and the corresponding data along one line scan (c) as indicated in (a) and (b). It serves to determine an upper limit of the lateral resolution of the KPFM-measurement. For a minimum crack width of 30 nm it was possible to separately resolve the CPD of HOPG at the bottom of the gap (vertical arrow) and the upper plains around -0.2 V (c). For smaller crack widths only the CPD of the upper plains and the walls of the crack are detected (b). Thus, the lateral resolution of the present KPFM-measurement is estimated to 30 nm.

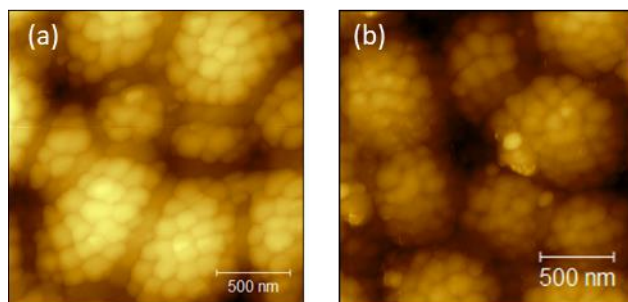


FIG. S 3 Morphology obtained by AFM of 20 nm C_{60} deposited at 0.55 nm min^{-1} on a 350 nm $FASnI_3$ thin film after deposition (a) and after overnight storage in vacuum (b).

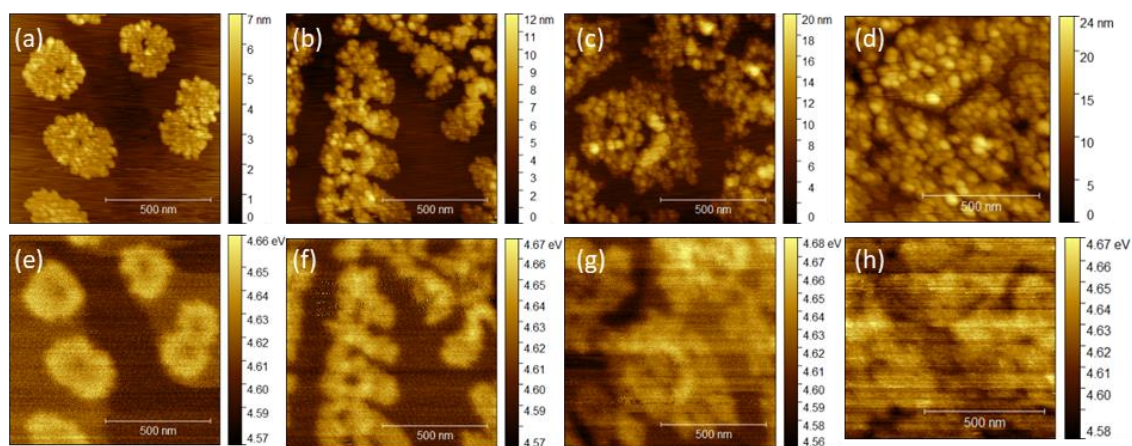


FIG. S 4 Morphology and work function of C_{60} deposited at 0.3 nm min^{-1} onto highly oriented pyrolytic graphite surface (HOPG) at different thickness (1 nm: a,e; 3 nm: b,f; 5 nm: c,g; 10 nm: d,h).

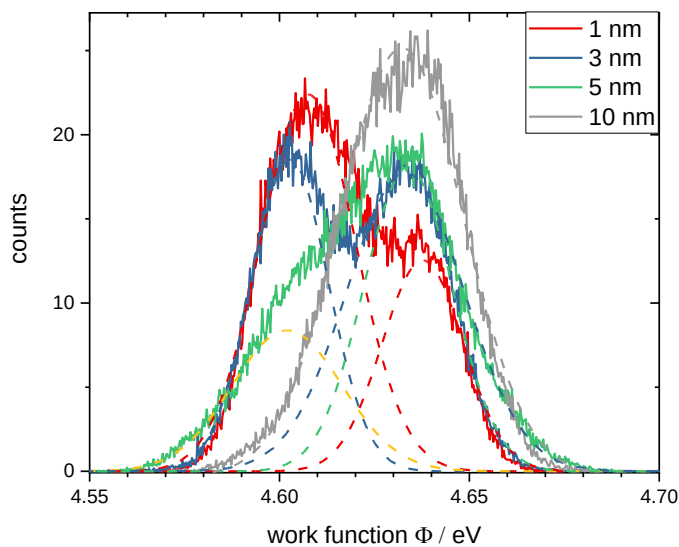


FIG. S 5 Histograms corresponding to FIG S5 e-h. The dashed lines are Gaussian fits showing contribution of HOPG (4.6 eV) and C_{60} (4.63 eV). For 10 nm of C_{60} , a single Gaussian distribution corresponding to C_{60} is sufficient indicating complete coverage of HOPG. The resulting work function of C_{60} showed no dependence on the deposited film thickness.

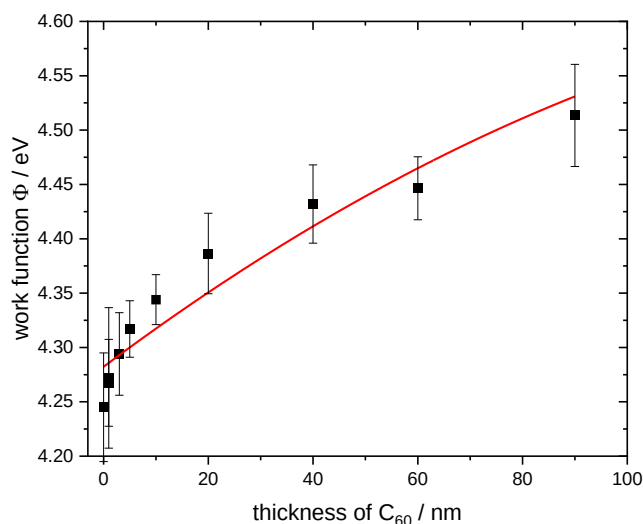


FIG. S 6 Fit of the data presented in Fig. 5 b of the main text according to $\Phi(x) = \Phi(\infty) - \frac{eN}{2\epsilon_r\epsilon_0}(w-x)^2$, with Φ as potential, N as charge density and w as the width of the space charge layer. The fit (red line) with $\Phi(\infty) = 4.63$ eV (FIG S6) and $\epsilon_r = 4.4$ [2] formally represents the obtained data at, however, low significance ($R^2=0.927$) and does not completely reproduce the generally observed trend in all our measurements (Fig. 4b of the main text). The obtained values of $N = 4.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ and $w = 193 \text{ nm}$, therefore, can only provide a rough estimate (see main text).

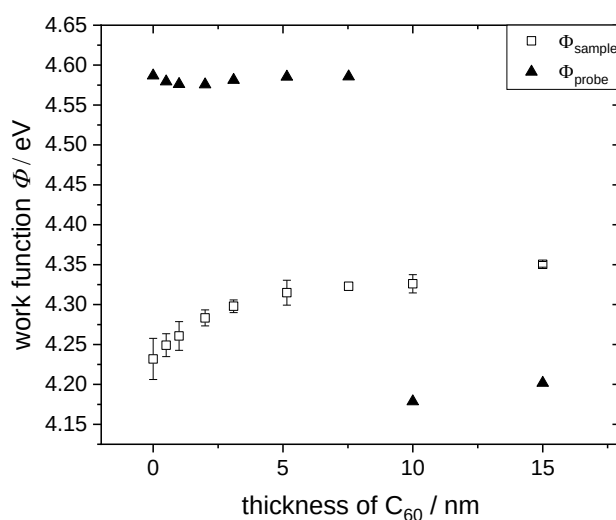


FIG. S 7 Comparison of work functions of the sample and probe confirming the importance of referencing for each measurement. Despite strong decrease of the probe work function due to probe contamination during an intermediate measurement (data not usable and not shown), the values for the sample surface can be reliably determined following intermediate referencing to HOPG before and after each measurement.

References

- [1] C.C. Stoumpos, C.D. Malliakas, M.G. Kanatzidis: Semiconducting tin and lead iodide perovskites with organic cations: phase transitions, high mobilities, and near-infrared photoluminescent properties. *Inorg. Chem.***52**(15), 9019 (2013).
- [2] A.F. Hebard, R.C. Haddon, R.M. Fleming, A.R. Kortan: Deposition and characterization of fullerene films. *Appl. Phys. Lett.***59**(17), 2109 (1991).

9 Publikation 4

„Energy Level Alignment of Formamidinium Tin Iodide in Contact with Organic Hole Transport Materials“
 J. Horn, D. Schlettwein, *Phys. Status Solidi A* **219**, 2100698 (2022).¹⁵⁶

Einordnung in den Kontext dieser Dissertation:

In **Publikation 4** wurde die Kontaktausbildung von FASnI_3 zu drei organischen HTM (m-MTDATA, CuPc und Pentacen) untersucht. Hierzu wurden die Transportmaterialien, wie in **Publikation 3** etabliert, schrittweise durch Gasphasenabscheidung auf die Perowskitschicht aufgebracht. Die Abscheidung wurde wieder an bestimmten Schichtdicken unterbrochen um AFM/KPFM-Messungen durchzuführen, sodass sowohl die Morphologie der sich bildenden Schichten als auch deren Austrittsarbeiten ermittelt werden konnten. Für alle untersuchten Materialien konnte eine grundsätzliche Eignung zur Nutzung als Kontakt in Solarzellen hinsichtlich der elektrischen Kontakteinstellung gezeigt werden. Die Untersuchung zeigt das Potential von alternativen, günstigeren Materialien auf, die in zinnbasierten Solarzellen zum Einsatz kommen könnten. Hierbei ist insbesondere zu erwähnen, dass die Abscheidung der Kontaktschicht aus der Gasphase, im Gegensatz zum gängigen lösemittelbasierten Spin-Coating, die Perowskitschicht deutlich weniger beeinflusst. Dies ist für Sn-basierte Perowskitschichten, aufgrund deren geringer Stabilität, von großer Relevanz.

Publikation 4 wurde nach dem Übersichtsartikel (**Publikation 1**) veröffentlicht. Der Kontext der **Publikationen 3** und **4** ist aufgrund des vergleichbaren experimentellen Setups ähnlich. Nichtsdestotrotz sollen hier einige Arbeiten erwähnt werden, welche sich mit der Grenzfläche zwischen Sn-Perowskiten und organischen Lochleitern und der Kontaktausbildung von den in **Publikation 4** untersuchten Lochleitern zu Pb-Perowskiten auseinandersetzen. Die Bandverbiegung am Kontakt zwischen HTMs und Sn-Perowskiten wurde bislang lediglich für MASnI_3 im Kontakt mit dem gängigen Lochtransportmaterial spiro-OMeTAD anhand Photoelektronenspektroskopie (PES) untersucht.¹⁵⁷ Dabei ergab sich eine Barriere von 290 meV für die Lochinjektion aufgrund des Valenzbandlevels von MASnI_3 und dem höchsten besetzten Molekülorbital des HTMs (HOMO-Level). Diese Barriere, die effektive Extraktion von Ladungsträgern aus der Perowskitschicht verhindert, ist in den vorliegenden Messungen im Kontakt mit FASnI_3 aufgrund der deutlich kleineren Austrittsarbeit (4,4 eV für FASnI_3 vs. 4,75 eV für MASnI_3) nicht vorhanden. Die Bandverbiegung innerhalb der spiro-OMeTAD Schicht ist vergleichbar mit der in **Publikation 4** für alle drei HTMs.¹⁵⁶ Für die in der vorliegenden Arbeit untersuchten HTMs CuPc und Pentacen in Kontakt mit dem Pb-Perowskiten MAPbI_3 wurde die Kontakteinstellung ebenfalls mittels PES in Abhängigkeit der Schichtdicke untersucht. Dabei zeigte sich für CuPc ein vergleichbarer Bandverlauf mit einem positiven Bandoffset zwischen Perowskit und HTM und einer Verschiebung des HOMO-Levels hin zu höheren Austrittsarbeiten mit steigender Schichtdicke.¹⁵⁸ Eine Sättigung der Bandverbiegung ist nach etwa 30 nm erreicht. Damit ist die Ausdehnung der Raumladungszone etwas kleiner als im hier berichteten Fall von FASnI_3 in Kontakt mit CuPc. Die Verschiebung der Austrittsarbeit mit 300 meV ist aber deutlich größer als die hier ermittelte von 100 meV. Eine Anpassung des Bandverlaufs und Ermittlung der Dotierdichte im HTM erfolgte nicht. Für den Kontakt von Pentacen mit MAPbI_3 ergibt sich ein ähnlicher Bandoffset. Die Austrittsarbeit sinkt

allerdings betragsmäßig für dickere Kontaktschichten ab, was nicht dem in **Publikation 4** gefundenen Verhalten entspricht.¹⁵⁹ Aufgrund der unterschiedlichen Bandstrukturen und Valenz- und Leitungsbandniveaus von MAPbI₃ und FASnI₃ ist direkte Vergleichbarkeit der Kontaktausbildung nicht zwangsläufig zu erwarten. Dies wird auch im systematischen Vergleich der Kontaktausbildung von Sn- und Pb-Perowskiten mit verschiedenen HTMs deutlich.¹⁵⁷ Für das in der vorliegenden Arbeit untersuchte HTM m-MTDATA liegen bisher noch keine Studien hinsichtlich der Kontaktausbildung mit Perowskitschichten vor. Die hier ermittelte Kontaktausbildung zeigt, dass dieser organische Halbleiter hinsichtlich seiner Kontaktausbildung für die Ladungsträgerextraktion geeignet ist und daher als Kontaktschicht in Betracht gezogen werden kann.

Alle Präparationen und Messungen sowie das Verfassen des Entwurfs erfolgten durch mich. Die Interpretation der Daten, die Finalisierung des Entwurfs sowie die Überarbeitung unter Berücksichtigung der Gutachterkommentare erfolgte gemeinsam mit Prof. Dr. Schlettwein. Der Artikel ist im Folgenden mit Erlaubnis des Verlags John Wiley and Sons abgedruckt.

RESEARCH ARTICLE



Energy Level Alignment of Formamidinium Tin Iodide in Contact with Organic Hole Transport Materials

Jonas Horn and Derck Schlettwein*

Tin-based perovskites provide environmentally less problematic alternatives to established lead halide-based absorbers used in today's most efficient perovskite solar cells. However, tin-based cells still suffer from reduced power conversion efficiency and stability when compared to lead-based analogues. To facilitate the adoption of the very successful n-i-p cell geometry, efficient contact to hole transport materials (HTMs) is needed that can be deposited on top of the tin-based perovskite layer, ideally by physical vapor deposition to protect the underlying perovskite. As possible candidates for such HTMs, the growth and the interface formation of 4,4',4''-tris[phenyl(m-tolyl)amino]triphenylamine (m-MTDATA), pentacene, and copper phthalocyanine with formamidinium tin iodide by Kelvin probe force microscopy are systematically studied. For the contact to m-MTDATA, the formation of a Mott-Schottky junction is revealed, whereas an interfacial dipole is formed for the latter two. Doping densities within the organic semiconductor are determined and indicate ion migration from the perovskite.

1. Introduction

Hybrid organic-inorganic halide perovskites were intensely investigated during the last decade not only because of their potential as light-absorber materials in thin-film photovoltaics but also because of optoelectronic and semiconducting properties that make them interesting for other applications.^[1–4] Power conversion efficiencies (PCEs) in perovskite solar cells (PSCs) surpassing 25%^[5] impressively documented in a rich set of publications on this class of materials^[6] prove the potential. Aside from problems in long-term stability,^[7] the presence of toxic lead halides in all high-efficiency PSCs is regarded as a

major obstacle that prevents these materials from entering the market.^[8,9] A strategy often pursued to overcome this issue consists of the replacement of Pb by Sn, resulting in a material with similar structure and quite promising optoelectronic properties that should cause less problems to the environment at, however, the price of further reduced (ambient) stability and considerably lower efficiency in PSCs.^[10,11] Nevertheless, formamidinium tin iodide (FASnI₃) currently delivers the highest PCEs (>10%) among Pb-free perovskite-based solar cells using a p-i-n geometry with poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate or NiO_x as hole transport material (HTM) and C₆₀ or the indene-C₆₀ bisadduct as electron transport material (ETM).^[12–16] The (regular) n-i-p geometry, which had turned out more efficient for

lead-based devices, currently falls back in terms of efficiency when tin-based absorber layers are used not only because of inferior film quality for FASnI₃ deposited on TiO₂ but also because of poor energy-level-alignment with solution-processed HTMs, which have been tested so far.^[17]

In this work, contact formation of FASnI₃ to alternative organic HTMs was studied. To avoid potential problems arising from solution processing, the HTMs were vapor-deposited onto FASnI₃. Further, vapor deposition allows preparation of high-purity films, and additional organic solvents are not needed.^[18–20] Further, metallic back contacts are typically deposited via physical vapor deposition (PVD), which enables deposition of the final two layers without breaking the vacuum, leading to a minimum of environmental stress during cell preparation. As promising HTM candidates, 4,4',4''-tris[phenyl(m-tolyl)amino]triphenylamine (m-MTDATA), copper phthalocyanine (CuPc), and pentacene were studied (Figure 1). These materials were chosen because they already have been established as contact for MAPbI₃ (CuPc^[20,21]), are archetypal for the class of vapor-deposited organic semiconductors (pentacene^[22]), or promise a good match with the valence band (VB) of FASnI₃ (m-MTDATA,^[23,24] which is fairly well established in the context of organic light-emitting diodes). All three materials can be doped by co-evaporation of an acceptor molecule (e.g., tetrafluoro-tetracyano-quinodimethane (F₄-TCNQ) for m-MTDATA^[25,26] and CuPc^[27] or 2,2'-(perdiylidene)dimalononitrile (F₆-TCNNQ) for pentacene^[28]), which leads to an increase in conductivity allowing their application as HTMs in technical thin-film devices. Further, these three offer strongly differing structure in thin films: while m-MTDATA forms an organic glass in an amorphous

J. Horn, D. Schlettwein
Institute of Applied Physics
Justus Liebig University Giessen
Heinrich-Buff-Ring 16, 35392 Giessen, Germany
E-mail: schlettwein@uni-giessen.de

J. Horn, D. Schlettwein
Center for Materials Research (ZfM)
Justus Liebig University Giessen
Heinrich-Buff-Ring 16, 35392 Giessen, Germany

The ORCID identification number(s) of this article can be found under <https://doi.org/10.1002/pssa.202100698>.

© 2022 The Authors. physica status solidi (a) applications and materials science published by Wiley-VCH GmbH. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivs License, which permits use and distribution in any medium, provided the original work is properly cited, the use is non-commercial and no modifications or adaptations are made.

DOI: 10.1002/pssa.202100698

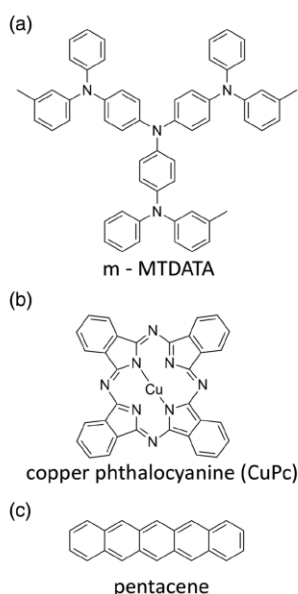


Figure 1. Organic molecules investigated as possible HTM. a) m-MTDATA, b) CuPc, and c) pentacene.

structure.^[29] CuPc builds polycrystalline layers^[30,31] and pentacene preferentially grows in large islands of high crystal quality.^[32] We focus on the alignment of energy levels at the interface as a central property to allow a low contact resistance, low rate of interfacial recombination, and hence optimum harvest of the built-in voltage by charge extraction at the interface.^[33] Previous studies on FASnI₃-based PSCs showed the relevance of the energy level alignment of the absorber with ETM and HTM and proved that careful optimization can improve the solar cell properties.^[34–36] Kelvin probe force microscopy (KPFM) is used to measure the contact potential difference (CPD) between the probe and the sample surface at high local resolution, which allows to calculate the work function (Φ) of the surface upon stepwise deposition of HTMs via PVD on top of FASnI₃ to monitor contact formation upon increasing HTM thickness. KPFM was previously applied to lead- and tin-based perovskites and PSCs to understand, e.g., the potential drop throughout a PSC or the formation of local charges and mobility of ions within the perovskite layer.^[18,37,38]

2. Results

Morphology and the work function Φ of each FASnI₃ layer were investigated by KPFM to provide widely identical starting conditions for subsequent HTM deposition and characterization. Independent of the substrate (TiO₂, ITO), the morphology of the FASnI₃ films was widely constant with a similar distribution of apparent grain size (diameter of about 200–800 nm) and root mean square roughness values (36 ± 9 nm) as also confirmed by

scanning electron microscopy (SEM) (Figure S1, Supporting Information). $\Phi = 4.39 \pm 0.037$ eV was obtained for the pristine perovskite layers which are closer to the conduction band minimum (3.9–4.1 eV, measured by inverse photoelectron spectroscopy^[36,39]) than to the valence band maximum (5.3 eV, obtained by ultraviolet photoelectron spectroscopy (UPS)^[36]). Slight n-type doping of the perovskite films is thereby indicated. P-type doping of FASnI₃, which has often been reported, is usually explained by undesired and often detrimental oxidation of Sn(II) to Sn(IV) or by the presence of Sn(IV) in the starting materials. This is not observed in the present case, speaking in favor of successful suppression of such chemical degradation. N-type conduction, as in the present case, was reported earlier if the process of oxidative self-doping was actively suppressed.^[40] Further, an almost constant value of Φ (± 0.037 eV only) for 16 samples speaks in favor of a highly reproducible preparation process for the perovskite layers and well-suited starting conditions for the investigation of the contact formation. For measurements related to CuPc, however, we found an influence of the morphology on the measured work function (cross talk) leading to artifacts of a reduced Φ at FASnI₃ grain boundaries, as discussed later.

To study film growth and the change of Φ induced by the contact material, different HTMs were stepwise deposited on top of the perovskite and were intermittently studied by AFM and KPFM. The morphology of the thin films with increasing thickness of the organic HTMs on FASnI₃ is presented in **Figure 2** and varies substantially among the investigated HTMs. At an average thickness d of 2 nm, m-MTDATA (top row) grows in spherical islands of about 8–10 nm in height and diameter that cover an area of approximately one quarter of the FASnI₃ surface only. An immediate shift of Φ (**Figure 3**), however, indicates the presence of a monolayer of m-MTDATA in addition to the islands observed in the morphology. For an average thickness above 30 nm, the islands form a continuous film, however, still with visible grain boundaries. For even larger average thickness, the grain boundaries became less defined and the surface roughness was reduced. Similar film growth of m-MTDATA was reported on bare ITO substrates.^[41] The growth of CuPc (**Figure 2**, center) starts in a similar growth mode ($d = 3$ nm) with, however, a strongly increased concentration of homogeneously distributed crystallization seeds and, therefore, forms smaller islands. Consequently, the layer of CuPc already covers the underlying perovskite at a lower d of around 15 nm. The morphology of the CuPc film remains largely unchanged even for higher average thickness, which is independently confirmed by SEM analysis (Figure S2, Supporting Information). This growth of CuPc is widely comparable to other reports on vapor-deposited thin films of CuPc deposited at room temperature.^[30,42,43] Pentacene (**Figure 2**, bottom row) differs in its growth mode, as it shows large flat islands already for the smallest d . Due to the small height difference, these islands (≈ 3 nm) are barely detected in the morphology images, but give a clear contrast in the frequency shift (Figure S3, Supporting Information). Based on the height of these islands of around 3 nm, we can assume the formation of the well-known thin-film phase with an in-plane spacing of around 1.5 nm.^[44,45] Such growth mode can be explained by either high mobility of pentacene on the perovskite surface or the establishment of a pentacene monolayer followed by diffusion of pentacene on this

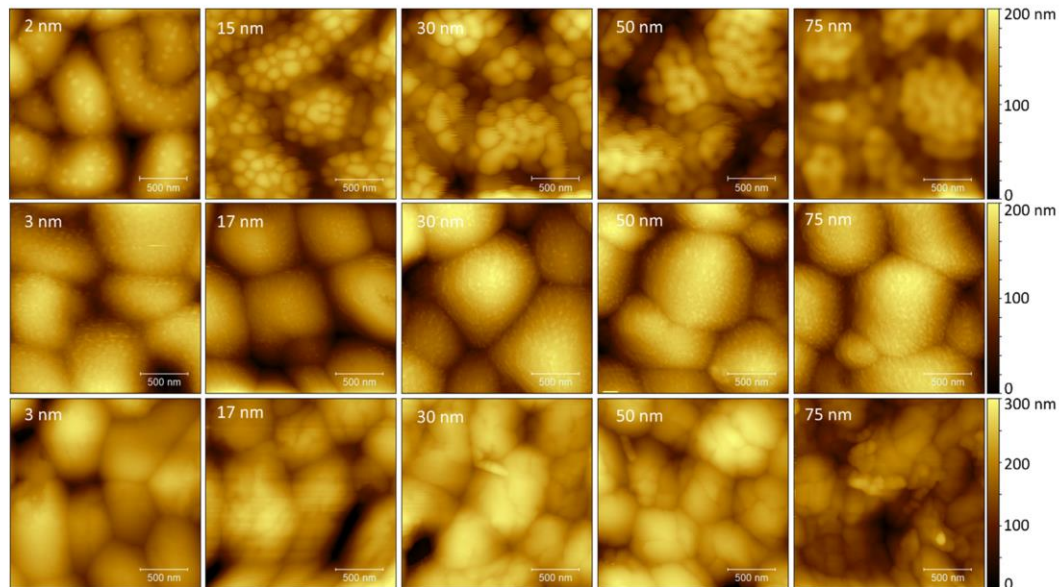


Figure 2. Sample morphology for different average film thickness d of the organic layer m-MTDATA (top row), CuPc (center), and pentacene (bottom row) on top of FASnI₃.

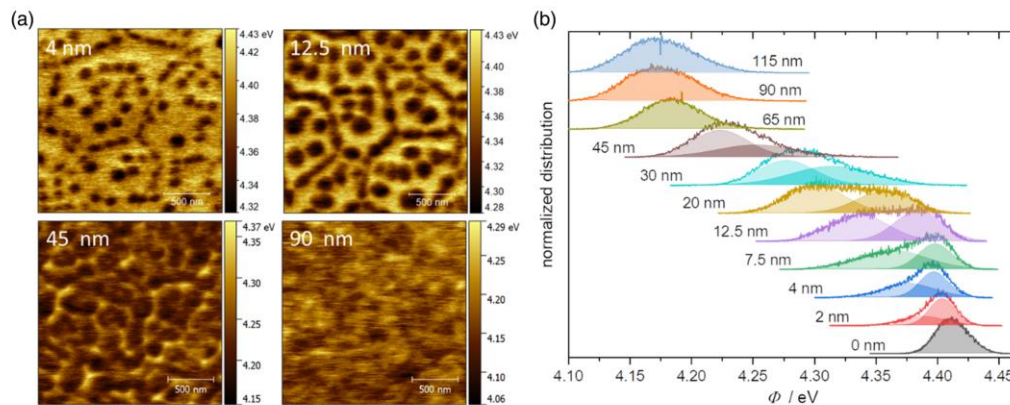


Figure 3. a) Work function of 4, 12.5, 45, and 90 nm of m-MTDATA deposited on FASnI₃. b) Distribution of work function Φ depending on average thickness d of m-MTDATA deposited onto FASnI₃ and corresponding Gaussian fits with one (0, 65, and 90 nm) or two (2, 4, 7.5, 12.5, 20, 30, and 45 nm) contributions.

monolayer with low activation energy. Either way, a closed layer of pentacene is reached already for a rather small d of 15 nm. From the morphological point of view, all three investigated materials are well suited as HTMs, as they form closed layers at reasonable $d \approx 30$ nm, sufficiently thin to allow fast hole transport through the layer toward the back electrode, given sufficiently high hole mobility^[46,47] in combination with appropriate doping to increase the charge carrier concentration.^[25,27,28]

When m-MTDATA is used, one should consider the deposition of at least 50 nm to safely avoid shunt formation and thereby increased interfacial recombination.

The contact potential difference of the deposited films was measured simultaneously to the morphology. Thereby, the local distribution of Φ was obtained as shown in Figure 3a for 4, 12.5, 45, and 90 nm m-MTDATA on FASnI₃. Areas of a reduced Φ for $d = 4$ and 12.5 nm can be clearly correlated to islands of m-MTDATA grains

(Figure S4, Supporting Information) surrounded by regions of higher Φ dominated by either pristine FASnI₃ or a thin layer of m-MTDATA on FASnI₃. The contributions of the low and high work function signals are quite similar for $d = 4$ and 12.5 nm average thickness, indicating that about half the area of FASnI₃ is covered by MTDATA in this thickness regime. For $d = 45$ nm, areas of higher Φ are barely seen and disappear for $d = 90$ nm, well in line with a morphology of a thick uniform shell of m-MTDATA on FASnI₃. Complete coverage of FASnI₃ with m-MTDATA is proven, as we detect only one uniform work function assigned to this shell of m-MTDATA. By analyzing the shape and position of the distribution of Φ (Figure 3b), we find a systematic decrease of the average of Φ with increasing d of m-MTDATA, which saturates at $d \approx 90$ nm. The shape of the distribution changes from a single Gaussian (bare FASnI₃) to a convolution of two Gaussians (4–45 nm, islands of m-MTDATA surrounded by regions of higher Φ) and back to a single Gaussian for a closed shell of m-MTDATA (65–115 nm). Φ_1 and Φ_2 resulting from Gaussian fits for m-MTDATA are summarized in Figure S5, Supporting Information. When assuming a Volmer–Weber-type growth with separated islands surrounded by bare FASnI₃, we would expect the high work function part (Φ_2) to always match the perovskite work function. As Φ_2 is slightly decreased compared to the perovskite work function, but stays constant from 4 to 12.5 nm, we infer that a uniform thin layer of m-MTDATA (Φ_2) is covering the perovskite surface before the growth of islands dominates (Stranski–Krastanov growth). The work function of these islands (Φ_1) decreases with increasing d , while Φ_2 of the thin layer remains almost constant until $d \approx 15$ nm (Figure S5, Supporting Information). Preferential growth of the islands at a widely constant thickness of the thin layer is thereby indicated, which is confirmed by the morphology (Figure S4, Supporting Information). For intermediate d of m-MTDATA (20–45 nm), the intensity ratio Φ_1/Φ_2 is decreasing, confirming that the islands of m-MTDATA are covering increasing parts of the surface. Further, Φ_2 is also decreasing, which indicates that the layer between islands is also growing in thickness to finally form a uniform closed shell (65–115 nm).

The corresponding analysis of Φ intermittent to the deposition of CuPc (Figure S6, Supporting Information) shows that the distribution for most average film thicknesses (including the measurement of bare perovskite without CuPc) consists of two Gaussian contributions with increased full width at half maximum (FWHM), which we assign to cross talk artifacts induced by the surface morphology, as can be seen by reduced work function at grain boundaries of the perovskite and increased work function in the center of the grains resulting from tip inhomogeneities presumably originating from the sticking of CuPc at the AFM tip during earlier scans (Figure S7, Supporting Information) as this effect was observed for CuPc only. The distribution of Φ gets broader and shifts toward lower Φ with increasing d . Consequences of contact formation between the n-type perovskite and the p-type CuPc were clearly observed (Figure 4) and were similar to those established for m-MTDATA. In the detailed analysis of Φ as a function of film thickness for pentacene (Figure S8, Supporting Information), it was confirmed that closed layers were already reached at least for $d \approx 15$ nm, corresponding to a good fit by only one Gaussian in the distribution. For an average thickness below this limit, we

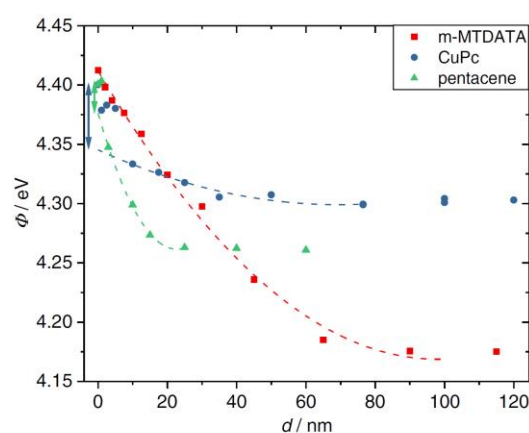


Figure 4. Average of the work function Φ as a function of average film thickness d of the organic HTM m-MTDATA, CuPc, and pentacene. The dashed lines represent fits using Equation (1). The energy differences Δ caused by the interfacial dipoles that resulted for CuPc and pentacene are marked by arrows at 0 nm.

find additional contributions which can be related to the work function of the uncovered perovskite (1 nm, 3 nm), but also to a variation in height of the pentacene islands, significant for thin films ($d = 5$ and 10 nm). A decreasing work function for increasing film thickness as a consequence of contact formation was observed for pentacene as well (Figure 4 and Figure S8, Supporting Information).

With increasing d , Φ was found to decrease for all three HTMs (Figure 4). This was expected as the bulk value of Φ of all three materials is lower than that of FASnI₃. The slope of decrease and the value at which the decrease was completed, however, differed. When m-MTDATA was deposited, a monotonous decrease was observed for $d < 100$ nm, where Φ finally saturated at $\Phi_{\text{MTDATA}} = 4.17$ eV. For CuPc, Φ saturated at $d \approx 60$ nm and $\Phi_{\text{CuPc}} = 4.3$ eV. Pentacene led to a stronger and steeper decrease and saturated at $d \approx 30$ nm and $\Phi_{\text{pentacene}} = 4.26$ eV. Dependent on the growth mode established for each HTM on FASnI₃, the average film thickness needed for a saturation of the work function differed significantly among the three materials $d_{\text{m-MTDATA}} > d_{\text{CuPc}} > d_{\text{pentacene}}$. The saturated values of Φ can be interpreted as work function characteristic for the bulk of the HTMs. The presently observed values, however, differ from reported work functions obtained by UPS in all three cases (pentacene: 3.9–4.1^[48,49] eV, CuPc: 3.7–3.8 eV^[50,51] and m-MTDATA: 4.3 eV^[52,53]). This difference can be explained either by the different techniques used to obtain these values (photoelectron spectroscopy versus KPFM) or by differences in equilibration with the substrate. Different electronic coupling, charge transfer, or even ion migration from the semiconducting perovskite into the deposited organic layer, as it was reported for the interface between FASnI₃ with C₆₀,^[36] could cause such a difference.

For the interface with an organic semiconductor, the formation of an interfacial dipole (Fermi level pinning) as a possible consequence of such local interfacial charge transfer is not

expected if the Fermi energy of the underlying substrate is well above the highest occupied molecular orbital (HOMO) level of the organic,^[52] which is the case for all three investigated HTMs on FASnI₃. However, the decrease of Φ with increasing d for pentacene and CuPc shows a clear step below $d = 10$ nm, speaking in favor of dipole formation by the transfer of negative charge (e^- or I^- from FASnI₃ to pentacene and CuPc). On the contrary, the decrease of Φ during deposition of m-MTDATA proceeds in a monotonous way, with no indication of any interfacial dipole. When assuming constant charge density within a space charge layer (Schottky approximation), one would expect a parabolic dependence of the potential (and thus the work function Φ) within the space charge layer

$$\Phi(d) = \Phi_{\text{OSC}} - \frac{qN_d}{2\epsilon_r\epsilon_0} (d - d_{\text{SCL}})^2 \quad (1)$$

with Φ_{OSC} as the saturation value of the work function, N_d as dopant density, ϵ_r as relative permittivity of the organic material (m-MTDATA: 2.7,^[54] CuPc: 3.6,^[55] pentacene: 3.9^[56]) and d_{SCL} as the width of the space charge layer.^[57,58] Fit results of the experimental data (Figure 4) are summarized in Table 1. For m-MTDATA, the full dataset was well described by Equation (1), whereas an interfacial dipole was detected for CuPc and pentacene as the data below $d = 5$ nm (CuPc) and $d = 3$ nm (pentacene) had to be excluded from the fit. The energy difference Δ caused by this interfacial dipole is estimated by the difference between Φ (0 nm) and the corresponding value of the fit function. Despite the fact that the formation of interfacial dipoles by organic molecules is difficult to predict on a molecular level and detailed experiments are typically needed for each individual

combination of materials,^[59–62] one is tempted to correlate Δ with a permanent dipole moment. This was discussed earlier for self-assembled monolayers of small molecules on methylammonium lead iodide.^[63] As opposed to CuPc and pentacene, we calculated a permanent dipole moment for m-MTDATA (Table S1, Supporting Information). One may speculate that atomic rearrangement during interface formation and subsequent appropriate arrangement of the permanent dipole of m-MTDATA compensates for possible interfacial dipoles, whereas this would not be possible for CuPc or pentacene.

The values obtained for N_d in the space charge region correspond to doping concentrations c (Table 1) of about one acceptor for each 10^5 – 10^6 molecule. This is less than, e.g., that found in intentionally doped pentacene, but significantly more than that found in pristine pentacene films.^[64] Such doping most likely stems from halogen migration into the organic HTMs from the interface with the perovskite. Halogen ions are known to be highly mobile within the perovskite layer.^[65,66] Also for conjugated molecular organic thin films, a mobility of halogen molecules and halide ions was reported (CuPc,^[67] pentacene,^[68] m-MTDATA^[69]).

The measured change of Φ is directly translated into shifts of the HOMO and the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) levels as shown in the energy-level diagram of Figure 5. The comparison of the three HTMs shows a driving force for hole injection from the VB of FASnI₃ to the HOMO of the HTM that is larger for pentacene or CuPc compared to m-MTDATA. For all three investigated contacts, hole accumulation can be assumed as a consequence of the band bending, similar to the reported contact formation of CuPc with the lead-based perovskite CH₃NH₃PbI₃.^[50] The electron blocking characteristics, however, are assured by a sufficiently high energy barrier between the conduction band (CB) of FASnI₃ and LUMO of the organic semiconductor in all three cases. The energy difference caused by the interfacial dipole of FASnI₃/CuPc is of a similar size as the overall band bending, while that of FASnI₃/pentacene is considerably smaller. In both cases, effective hole transfer from the perovskite into the HTM is not blocked by the dipole formation.

Table 1. Fit results obtained by fitting the data in Figure 4 according to Equation (1).

Organic semiconductor	Φ_{OSC} [eV]	d_{SCL} [nm]	N_d [10^{15} cm^{-3}]	c [ppm]	Δ [meV]
m-MTDATA	4.17 ± 0.004	98 ± 3.5	7.6 ± 0.6	8.4 ± 0.7	0
CuPc	4.3 ± 0.002	70 ± 6.8	3.7 ± 1	2.2 ± 0.6	55
Pentacene	4.26 ± 0.001	22.7 ± 0.7	98 ± 7.7	34 ± 2.7	24

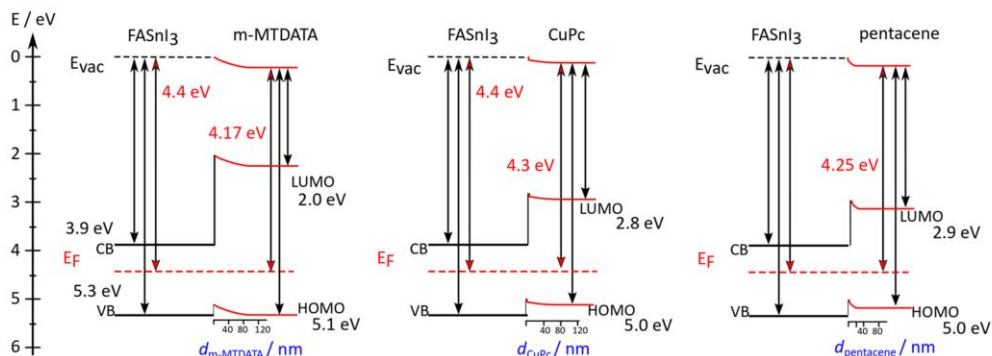


Figure 5. Contact formation constructed using thickness-dependent Φ (red numbers) of m-MTDATA, CuPc, and pentacene deposited on FASnI₃ in combination with literature values (black numbers).^[31,42,43,46]

3. Conclusions

The contacts of FASnI₃ with m-MTDATA, CuPc, and pentacene fulfill the fundamental prerequisite of an appropriate energy level alignment to be used as vapor-deposited HTMs in tin-based PSCs. Thin films with an average film thickness of about 30 nm only were shown to uniformly cover FASnI₃ opening options to avoid both shunt formation and high series resistance in prospective cells. An interfacial dipole that, however, is not expected to negatively affect the hole transfer from FASnI₃ was formed for CuPc and pentacene, but not for m-MTDATA. The observed band bending in the contacts was fitted based on the Schottky approximation and indicated ion migration from the underlying perovskite layer to all three of the investigated HTMs. To implement the investigated materials in PSCs, additional doping of the organic semiconductor layer, e.g., by co-evaporation will be required to achieve sufficiently high conductivity and thus allow facile hole transport as reported for CuPc in lead-based PSCs.^[70]

4. Experimental Section

Sample Preparation: Fluorine-doped tin oxide (FTO, Zhuhai Kaivo Optoelectronic Technology Co., Ltd.) was cleaned by subsequent ultrasonication for 10 min with an aqueous detergent (RBS solution, Roth), n-propanol (Roth), and acetone (Roth). After 10 min of UV-ozone cleaning, a thin layer of TiO₂ was deposited onto the FTO substrates by spin-coating a commercial solution (Ti-Nanoxide BL/SC, Solaronix) at 4000 rpm for 30 s followed by annealing in air at 500 °C for 60 min resulting in a 65 nm thick layer of TiO₂ as measured by SEM cross section. After an additional UV-ozone treatment, the samples were transferred into a glovebox filled with nitrogen (<1 ppm H₂O, <1 ppm O₂). A 1 M solution of SnI₂ (Sigma-Aldrich, 99.999 %), CH(NH₂)₂I (FAI, Greatcell Solar), and 0.1 M SnF₂ (Alfa Aesar, 99%) dissolved in a mixture of dimethylformamide (Acros) and dimethylsulfoxide (Acros) (v:v, 4:1) was used as a precursor for perovskite deposition. The thin layer of FASnI₃ was prepared by spin-coating at 4000 rpm for 60 s while applying chlorobenzene (Acros) as anti-solvent 12 s before the end of the rotation. After spin-coating, the samples were heated at 65 °C for 30 s and at 100 °C for 30 min. The thin film of FASnI₃ consists of large grains in the range of hundreds of nanometers with an overall thickness of around 265 nm, as measured by SEM cross section. To minimize sample degradation, the average storage time of the FASnI₃ films was minimized and kept below 24 h in every case. To avoid degradation of the perovskite layer, the samples were transferred without any contact to an ambient environment into a vacuum chamber containing an atomic force microscope (AFM; Vacuscope 1000 AIST-NT) as well as a physical vapor deposition system. Organic hole transport layers m-MTDATA (Sigma-Aldrich, 98%), pentacene (Sigma-Aldrich, 99.9%), and CuPc (Sigma-Aldrich, 99.99%) were vapor-deposited from resistively heated boron nitride crucibles while controlling the deposition rate with a calibrated quartz microbalance. The integrated signal served to determine the average film thickness *d*. The deposition rates were kept between 0.3 and 0.5 nm min⁻¹ in every case. Film morphology appeared not to be affected by variation of the deposition rate within this range.

Measurements: Before and intermittent to deposition, the morphology was measured in noncontact mode AFM and the contact potential difference between the conductive tip and the sample surface was analyzed by KPFM. The work function Φ was calculated by referencing to Φ of a freshly cleaved highly oriented pyrolytic graphite (HOPG, ZYA quality, MikroMasch) before and after each measurement ensuring a constant Φ of the tip during a measurement. Φ of HOPG had been established by various techniques as 4.6 eV.^[71,72] Frequency-modulated Kelvin probe force microscopy (FM-KPFM) was performed in a two-pass technique to obtain the morphology in a first scan and the contact potential difference

in a second scan, lifted above the film surface to minimize morphological cross talk. The contact potential between the gold-coated tip (OPUS 160AC-GG, radius <30 nm) and a given surface was obtained by applying an AC voltage (2 V at 1 kHz) to modulate the mechanical vibration of the cantilever at its first resonance frequency. The local resolution of the CPD can be assumed equal to the tip apex, which was reported to be around 50 nm^[73] and this was confirmed in the present setup.^[18] The occurrence of different values of Φ in each measured image was determined by Gwyddion 2.55 and plotted as a histogram which was fitted using Gaussian functions.

Supporting Information

Supporting Information is available from the Wiley Online Library or from the author.

Acknowledgements

The authors acknowledge the financial support from the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) within the projects SCHL 340/21-3 and RTG 2240.

Open access funding enabled and organized by Projekt DEAL.

Conflict of Interests

The authors declare no conflict of interest.

Data Availability Statement

The data that support the findings of this study are available from the corresponding author upon reasonable request.

Keywords

contact formation, KPFM, lead-free perovskites, organic semiconductors, photovoltaics, PVD

Received: October 13, 2021

Revised: November 29, 2021

Published online: January 17, 2022

- [1] D. B. Mitzi, C. A. Feild, W. T. A. Harrison, A. M. Guloy, *Nature* **1994**, 369, 467.
- [2] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 6050.
- [3] C. R. Kagan, *Science* **1999**, 286, 945.
- [4] G. C. Papavassiliou, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. A* **1996**, 286, 231.
- [5] M. Green, E. Dunlop, J. Hohl-Ebinger, M. Yoshita, N. Kopidakis, X. Hao, *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **2021**, 29, 3.
- [6] A. K. Jena, A. Kulkarni, T. Miyasaka, *Chem. Rev.* **2019**, 119, 3036.
- [7] N. Li, X. Niu, Q. Chen, H. Zhou, *Chem. Soc. Rev.* **2020**, 49, 8235.
- [8] S. A. U. Hasan, D. S. Lee, S. H. Im, K.-H. Hong, *Sol. RRL* **2019**, 131, 1900310.
- [9] S. Maranghi, M. L. Parisi, R. Basosi, A. Sinicropi, *Open Res. Eur.* **2021**, 1, 44.
- [10] N. K. Noel, S. D. Stranks, A. Abate, C. Wehrenfennig, S. Guarnera, A.-A. Haghighirad, A. Sadhanala, G. E. Eperon, S. K. Pathak, M. B. Johnston, A. Petrozza, L. M. Herz, H. J. Snaith, *Energy Environ. Sci.* **2014**, 7, 3061.

- [11] A. Aftab, M. I. Ahmad, *Sol. Energy* **2021**, 216, 26.
- [12] K. Nishimura, M. A. Kamarudin, D. Hirotani, K. Hamada, Q. Shen, S. Iikubo, T. Minemoto, K. Yoshino, S. Hayase, *Nano Energy* **2020**, 74, 104858.
- [13] T. Nakamura, T. Handa, R. Murdey, Y. Kanemitsu, A. Wakamiya, *ACS Appl. Electron. Mater.* **2020**, 2, 3794.
- [14] T. Wang, F. Zheng, G. Tang, J. Cao, P. You, J. Zhao, F. Yan, *Adv. Sci.* **2021**, 11, 2004315.
- [15] X. Jiang, F. Wang, Q. Wei, H. Li, Y. Shang, W. Zhou, C. Wang, P. Cheng, Q. Chen, L. Chen, Z. Ning, *Nat. Commun.* **2020**, 11, 1245.
- [16] E. Jökar, P.-Y. Cheng, C.-Y. Lin, S. Narra, S. Shahbazi, E. Wei-Guang Diau, *ACS Energy Lett.* **2021**, 6, 485.
- [17] N. Sun, W. Gao, H. Dong, Y. Liu, X. Liu, Z. Wu, L. Song, C. Ran, Y. Chen, *ACS Energy Lett.* **2021**, 6, 2863.
- [18] J. Horn, D. Schlettwein, *J. Mater. Res.* **2020**, 35, 2897.
- [19] M. Urbani, G. de La Torre, M. K. Nazeeruddin, T. Torres, *Chem. Soc. Rev.* **2019**, 48, 2738.
- [20] W. Ke, D. Zhao, C. R. Grice, A. J. Cimaroli, G. Fang, Y. Yan, *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3, 23888.
- [21] T. Duong, J. Peng, D. Walter, J. Xiang, H. Shen, D. Chugh, M. Lockrey, D. Zhong, J. Li, K. Weber, T. P. White, K. R. Catchpole, *ACS Energy Lett.* **2018**, 3, 2441.
- [22] X. Yang, G. Wang, D. Liu, Y. Yao, G. Zhou, P. Li, B. Wu, X. Rao, Q. Song, *Curr. Appl. Phys.* **2018**, 18, 1095.
- [23] C. Liu, D. Zhang, Z. Li, X. Zhang, L. Shen, W. Guo, *Adv. Funct. Mater.* **2018**, 28, 1803126.
- [24] R. Chen, T. Bu, J. Li, W. Li, P. Zhou, X. Liu, Z. Ku, J. Zhong, Y. Peng, F. Huang, Y.-B. Cheng, Z. Fu, *ChemSusChem* **2018**, 11, 1467.
- [25] J. Drechsel, M. Pfeiffer, X. Zhou, A. Nollau, K. Leo, *Synth. Met.* **2002**, 127, 201.
- [26] X. Zhou, M. Pfeiffer, J. S. Huang, J. Blochwitz-Nimoth, D. S. Qin, A. Werner, J. Drechsel, B. Maennig, K. Leo, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 81, 922.
- [27] N. Senthilkumar, S. Park, H.-S. Kang, D. W. Park, Y. Choe, *J. Ind. Eng. Chem.* **2011**, 17, 799.
- [28] P. Pahnner, H. Kleemann, L. Burtone, M. L. Tietze, J. Fischer, K. Leo, B. Lüssem, *Phys. Rev. B* **2013**, 88, 195205.
- [29] E.-M. Han, L.-M. Do, M. Fujiwara, H. Inada, Y. Shirota, *J. Appl. Phys.* **1996**, 80, 3297.
- [30] K. Onlaor, B. Tunhoo, P. Keeratithiwakorn, T. Thiwawong, J. Nukeaw, *Solid-State Electron.* **2012**, 72, 60.
- [31] Y.-C. Chiu, B.-H. Chen, D.-J. Jan, S.-J. Tang, K.-C. Chiu, *Cryst. Res. Technol.* **2011**, 46, 295.
- [32] R. Ruiz, D. Choudhary, B. Nickel, T. Toccoli, K.-C. Chang, A. C. Mayer, P. Clancy, J. M. Blakely, R. L. Headrick, S. Iannotta, G. G. Malliaras, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 4497.
- [33] O. J. Sandberg, J. Kurpiers, M. Stollerfoht, D. Neher, P. Meredith, S. Shoaee, A. Armin, *Adv. Mater. Interfaces* **2020**, 7, 2000041.
- [34] X. Liu, Y. Wang, F. Xie, X. Yang, L. Han, *ACS Energy Lett.* **2018**, 3, 1116.
- [35] X. Liu, T. Wu, C. Zhang, Y. Zhang, H. Segawa, L. Han, *Adv. Funct. Mater.* **2021**, 31, 2106560.
- [36] A. M. Boehm, T. Liu, S. M. Park, A. Abtahi, K. R. Graham, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, 12, 5209.
- [37] S. T. Birkhold, J. T. Precht, R. Giridharagopal, G. E. Eperon, L. Schmidt-Mende, D. S. Ginger, *J. Phys. Chem. C* **2018**, 122, 12633.
- [38] S. A. L. Weber, I. M. Hermes, S.-H. Turren-Cruz, C. Gort, V. W. Bergmann, L. Gilson, A. Hagfeldt, M. Graetzel, W. Tress, R. Berger, *Energy Environ. Sci.* **2018**, 11, 2404.
- [39] S. Tao, I. Schmidt, G. Brocks, J. Jiang, I. Tranca, K. Meerholz, S. Olthoff, *Nat. Commun.* **2019**, 10, 2560.
- [40] C. C. Stourmpas, C. D. Malliakas, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 9019.
- [41] J.-F. Li, S.-F. Chen, S.-H. Su, K.-S. Hwang, M. Yokoyama, *Appl. Surf. Sci.* **2006**, 253, 2522.
- [42] L. Grządziel, J. Żak, J. Szuber, *Thin Solid Films* **2003**, 436, 70.
- [43] J. E. S. Kim, E. Lim, K. Lee, D. Cha, B. Friedman, *Appl. Surf. Sci.* **2003**, 205, 274.
- [44] C. D. Dimitrakopoulos, A. R. Brown, A. Pomp, *J. Appl. Phys.* **1996**, 80, 2501.
- [45] R. Ruiz, B. Nickel, N. Koch, L. C. Feldman, R. F. Haglund, A. Kahn, G. Scoles, *Phys. Rev. B* **2003**, 67, 125406.
- [46] X. Yu, J. Yu, J. Zhou, J. Huang, Y. Jiang, *Appl. Phys. Lett.* **2011**, 99, 63306.
- [47] J. Zhang, J. Wang, H. Wang, D. Yan, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, 84, 142.
- [48] B. Jaegel, J. B. Sambur, B. A. Parkinson, *J. Appl. Phys.* **2008**, 103, 63719.
- [49] P. Zhang, S. Zhao, H. Wang, J. Zhang, J. Shi, H. Wang, D. Yan, *Adv. Electron. Mater.* **2017**, 3, 1700136.
- [50] S. Chen, T. W. Goh, D. Sabba, J. Chua, N. Mathews, C. H. A. Huan, T. C. Sum, *APL Mater.* **2014**, 2, 81512.
- [51] I. G. Hill, A. Kahn, *J. Appl. Phys.* **1999**, 86, 4515.
- [52] S. Braun, W. Osikowicz, Y. Wang, W. R. Salaneck, *Org. Electron.* **2007**, 8, 14.
- [53] S. Braun, M. P. de Jong, W. Osikowicz, W. R. Salaneck, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 91, 202108.
- [54] G. Chauhan, R. Srivastava, P. Tyagi, A. Kumar, P. C. Srivastava, M. N. Kamalasanan, *Synth. Met.* **2010**, 160, 1422.
- [55] R. D. Gould, *Thin Solid Films* **1985**, 125, 63.
- [56] C. H. Kim, O. Yaghmazadeh, D. Tondelier, Y. B. Jeong, Y. Bonnassieux, G. Horowitz, *J. Appl. Phys.* **2011**, 109, 83710.
- [57] J. P. Colinge, C. A. Colinge, *Physics of Semiconductor Devices*, Kluwer Academic Publishers, Boston, MA **2002**.
- [58] Z. Zhang, J. T. Yates, *Chem. Rev.* **2012**, 112, 5520.
- [59] Z. Wan, H. Lai, S. Ren, R. He, Y. Jiang, J. Luo, Q. Chen, X. Hao, Y. Wang, J. Zhang, L. Wu, D. Zhao, *J. Energy Chem.* **2021**, 57, 147.
- [60] J. Hwang, A. Wan, A. Kahn, *Mater. Sci. Eng. R Rep.* **2009**, 64, 1.
- [61] I. G. Hill, A. Rajagopal, A. Kahn, Y. Hu, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, 73, 662.
- [62] H. Ishii, N. Hayashi, E. Ito, Y. Washizu, K. Sugi, Y. Kimura, M. Niwano, Y. Ouchi, K. Seki, *Phys. Status Solidi A* **2004**, 201, 1075.
- [63] L. Canil, T. Cramer, B. Fraboni, D. Ricciarelli, D. Meggiolaro, A. Singh, M. Liu, M. Rusu, C. M. Wolff, N. Phung, Q. Wang, D. Neher, T. Unold, P. Vivo, A. Gagliardi, F. de Angelis, A. Abate, *Energy Environ. Sci.* **2021**, 14, 1429.
- [64] W. Xing, S. Wu, Y. Liang, Y. Sun, Y. Zou, L. Liu, W. Xu, D. Zhu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, 12, 29540.
- [65] J. Horn, M. Scholz, K. Oum, T. Lenzer, D. Schlettwein, *APL Mater.* **2019**, 7, 31112.
- [66] T. Zhang, X. Meng, Y. Bai, S. Xiao, C. Hu, Y. Yang, H. Chen, S. Yang, *J. Mater. Chem. A* **2017**, 5, 1103.
- [67] Y. Yamamoto, K. Yoshino, Y. Inuishi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1979**, 47, 1887.
- [68] M. Brinkmann, V. S. Videva, A. Bieber, J. J. André, P. Turek, L. Zuppiroli, P. Bugnon, M. Schaer, F. Nuesch, R. Humphry-Baker, *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 8170.
- [69] R. A. Kerner, S. Heo, K. Roh, K. MacMillan, B. W. Larson, B. P. Rand, *ACS Energy Lett.* **2021**, 6, 501.
- [70] V. Arivazhagan, P. Hang, M. M. Parvathi, Z. Tang, A. Khan, D. Yang, X. Yu, *Nanotechnology* **2020**, 31, 65401.
- [71] P. A. Fernández Garrillo, B. Grévin, N. Chevalier, Ł. Borowik, *Rev. Sci. Instrum.* **2018**, 89, 43702.
- [72] S. J. Sque, R. Jones, P. R. Briddon, *Phys. Status Solidi A* **2007**, 204, 3078.
- [73] U. Zerweck, C. Loppacher, T. Otto, S. Grafström, L. M. Eng, *Phys. Rev. B* **2005**, 71, 125424.

Supporting Information:

Energy level alignment of formamidinium tin iodide in contact with organic hole transport materials

Jonas Horn^{1,2} and Derck Schlettwein^{1,2,}*

¹ Institute of Applied Physics, Justus Liebig University Giessen, Heinrich-Buff-Ring 16, 35392 Giessen, Germany

² Center for Materials Research (ZfM), Justus Liebig University Giessen, Heinrich-Buff-Ring 16, 35392 Giessen, Germany

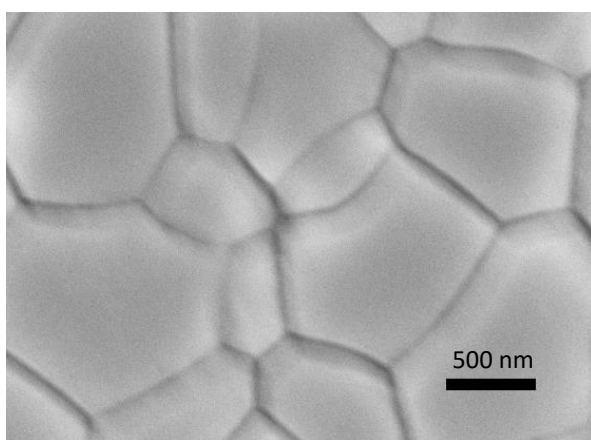


FIGURE S1. Scanning electron microscopy image of a FASnI₃-layer deposited on a TiO₂-coated FTO substrate.

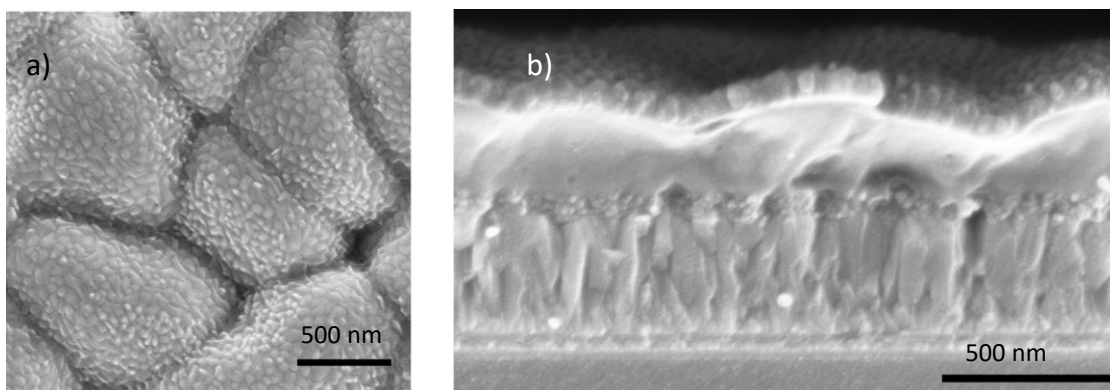


FIGURE S2. Top view (a) and cross section (b) SEM image of 100 nm of copper phthalocyanine (CuPc) deposited onto FASnI₃.

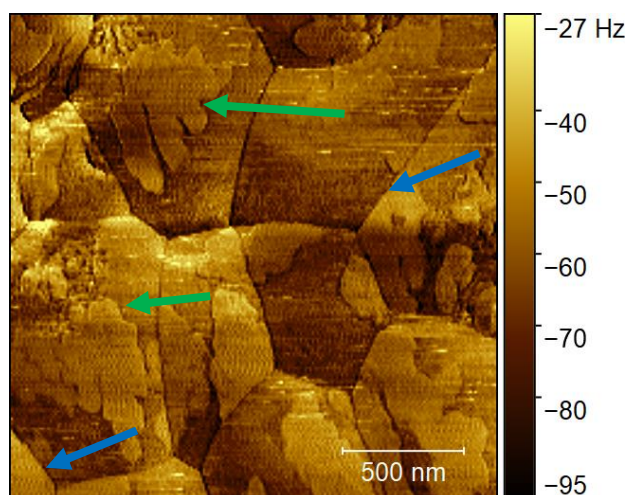


FIGURE S3. Shift of the resonance frequency during AFM topography imaging for 3 nm of pentacene on FASnI₃. There is a shift in the resonance frequency at grain boundaries of FASnI₃ (e.g. blue arrow) but also between FASnI₃ and pentacene (e.g. green arrow).

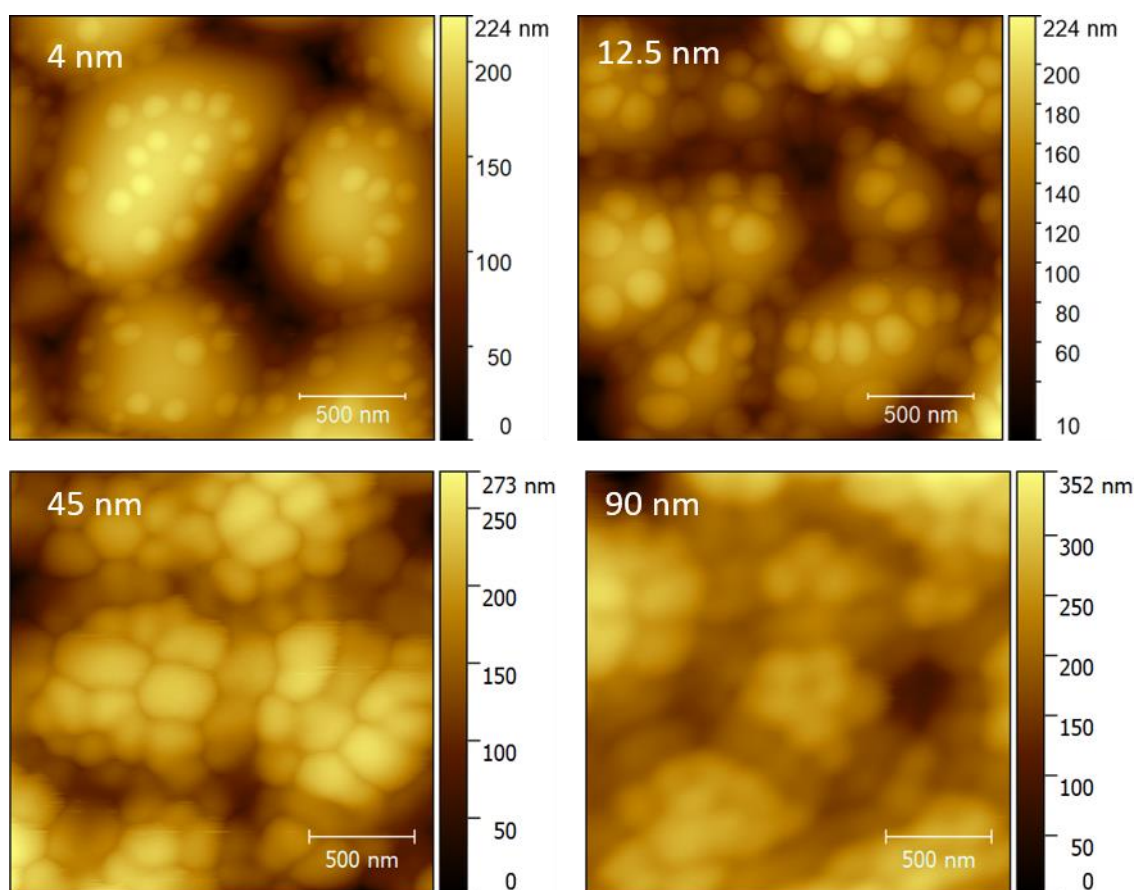


FIGURE S4. Morphology of m-MTDATA of different film thickness deposited on FASnI₃, corresponding to work function images in Figure 3 of the main text.

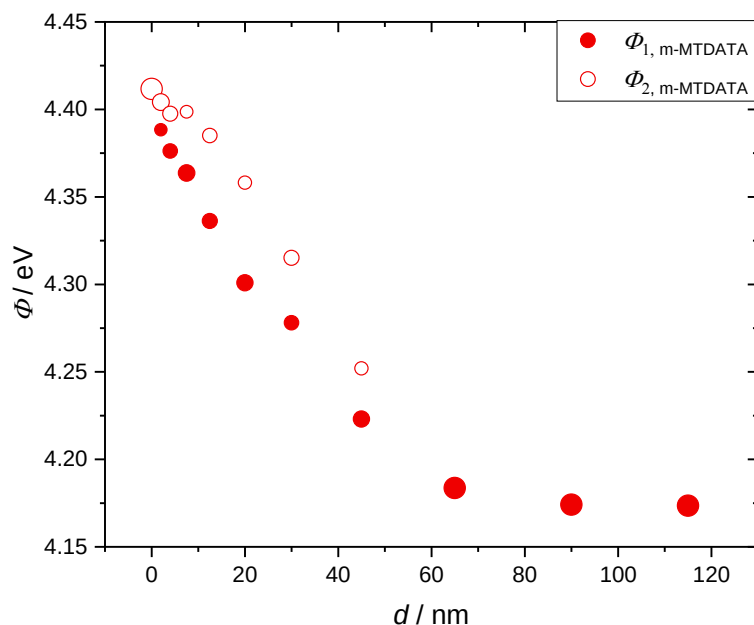


FIGURE S5. Work functions Φ_1 and Φ_2 obtained by fitting the histograms with Gaussian functions for m-MTDATA (Figure 3b). The symbol size represents the proportion in the overall fit.

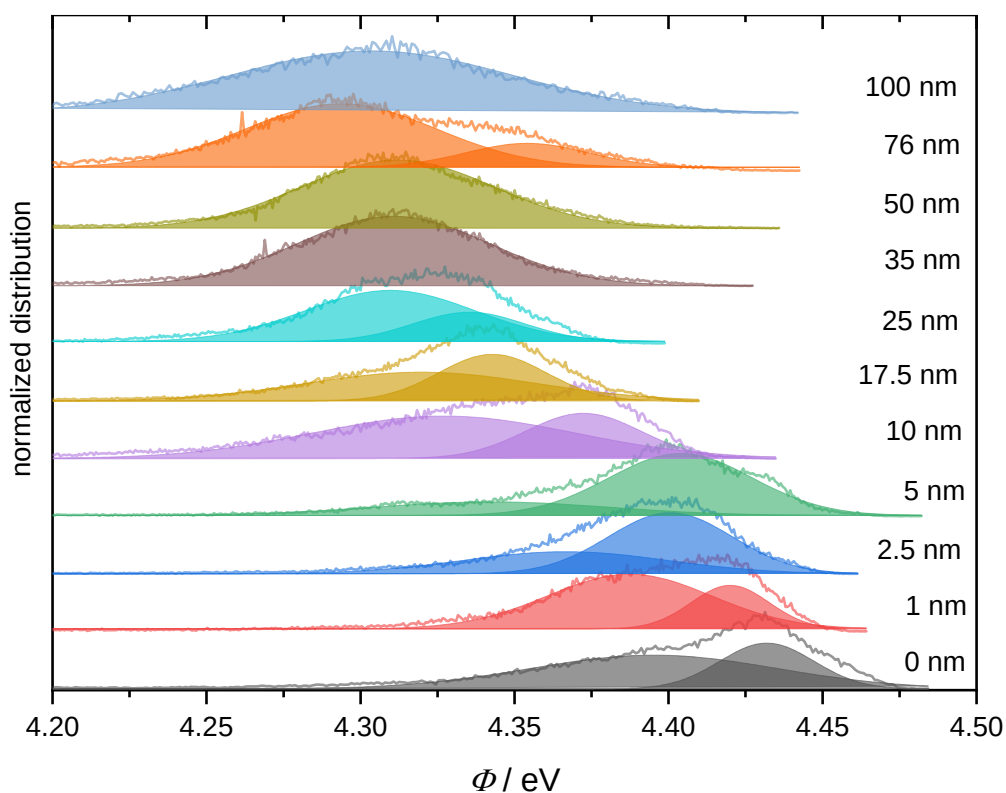


FIGURE S6. Normalized distribution of the work function Φ for different average film thickness of CuPc deposited on FASnI₃ and corresponding Gaussian fits with one (35 nm, 50 nm, 100 nm) or two (0 nm – 25 nm, 76 nm) contributions.

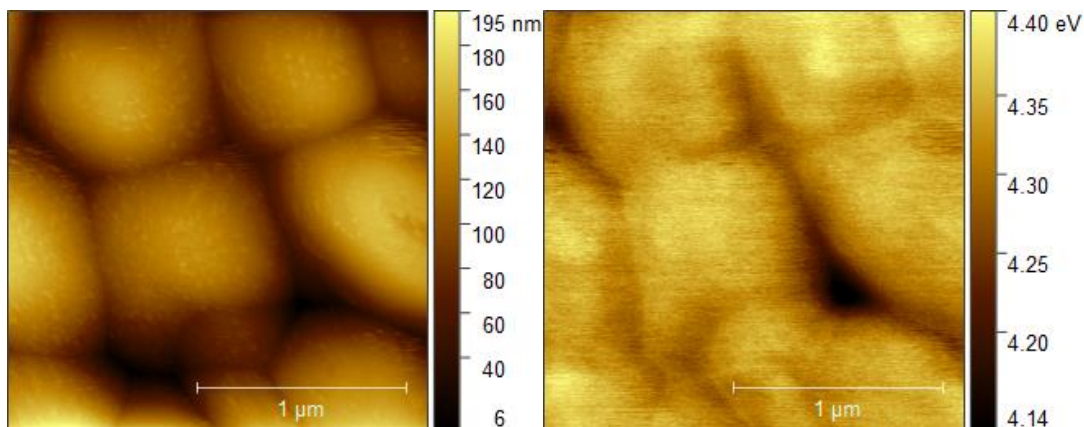


FIGURE S7. Morphology (left) and work function (right) of 17.5 nm of CuPc deposited on FASnI₃. The morphology is influencing the measured work function e.g. yielding to reduced work function at the underlying perovskite grain boundaries and increased work function at the center of the grains.

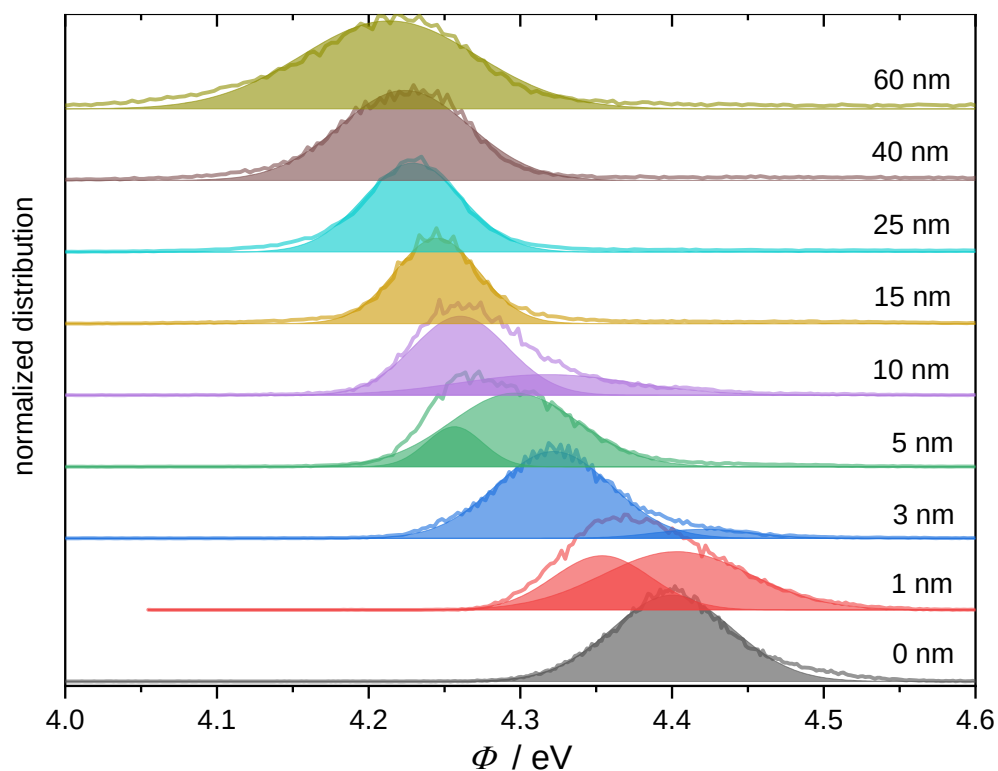


FIGURE S8. Distribution of the work function for different average film thickness of pentacene deposited on FASnI₃ and corresponding Gaussian fits with one (0 nm, 15 – 16 nm) or two (1 – 10 nm) contributions.

TABLE S1. Permanent dipole moments of the investigated individual organic molecules calculated for m-MTDATA by DFT (Q-Chem 5.2, [S1]) using the B3LYP functional with the 6-31G basis set or (for CuPc and pentacene) obtained from the literature.

<i>Molecule</i>	<i>Permanent dipole moment [D]</i>	<i>Reference</i>
<i>m-MTDATA</i>	2.16	this work
<i>CuPc</i>	0	[S2]
<i>Pentacene</i>	0	[S3]

References

[S1] Y. Shao, Z. Gan, E. Epifanovsky, A. T. Gilbert, M. Wormit, J. Kussmann, A. W. Lange, A. Behn, J. Deng, X. Feng, D. Ghosh, M. Goldey, P. R. Horn, L. D. Jacobson, I. Kaliman, R. Z. Khaliullin, T. Kuš, A. Landau, J. Liu, E. I. Proynov, Y. M. Rhee, R. M. Richard, M. A. Rohrdanz, R. P. Steele, E. J. Sundstrom, H. L. Woodcock, P. M. Zimmerman, D. Zuev, B. Albrecht, E. Alguire, B. Austin, G. J. O. Beran, Y. A. Bernard, E. Berquist, K. Brandhorst, K. B. Bravaya, S. T. Brown, D. Casanova, C.-M. Chang, Y. Chen, S. H. Chien, K. D. Closser, D. L. Crittenden, M. Diedenhofen, R. A. DiStasio, H. Do, A. D. Dutoi, R. G. Edgar, S. Fatehi, L. Fusti-Molnar, an Ghysels, A. Golubeva-Zadorozhnaya, J. Gomes, M. W. Hanson-Heine, P. H. Harbach, A. W. Hauser, E. G. Hohenstein, Z. C. Holden, T.-C. Jagau, H. Ji, B. Kaduk, K. Khistyayev, J. Kim, J. Kim, R. A. King, P. Klunzinger, D. Kosenkov, T. Kowalczyk, C. M. Krauter, K. U. Lao, A. D. Laurent, K. V. Lawler, S. V. Levchenko, C. Y. Lin, F. Liu, E. Livshits, R. C. Lochan, A. Luenser, P. Manohar, S. F. Manzer, S.-P. Mao, N. Mardirossian, A. V. Marenich, S. A. Maurer, N. J. Mayhall, E. Neuscamman, C. M. Oana, R. Olivares-Amaya, D. P. O'Neill, J. A. Parkhill, T. M. Perrine, R. Peverati, A. Prociuk, D. R. Rehn, E. Rosta, N. J. Russ, S. M. Sharada, S. Sharma, D. W. Small, A. Sodt, T. Stein, D. Stück, Y.-C. Su, A. J. Thom, T. Tsuchimochi, V. Vanovschi, L. Vogt, O. Vydrov, T. Wang, M. A. Watson, J. Wenzel, A. White, C. F. Williams, J. Yang, S. Yeganeh, S. R. Yost, Z.-Q. You, I. Y. Zhang, X. Zhang, Y. Zhao, B. R. Brooks, G. K. Chan, D. M. Chipman, C. J. Cramer, W. A. Goddard, M. S. Gordon, W. J. Hehre, A. Klamt, H. F. Schaefer, M. W. Schmidt, C. D. Sherrill, D. G. Truhlar, A. Warshel, X. Xu, A. Aspuru-Guzik, R. Baer, A. T. Bell, N. A. Besley, J.-D. Chai, A. Dreuw, B. D. Dunietz, T. R. Furlani, S. R. Gwaltney, C.-P. Hsu, Y. Jung, J. Kong, D. S. Lambrecht, W. Liang, C. Ochsenfeld, V. A. Rassolov, L. V. Slipchenko, J. E. Subotnik, T. van Voorhis, J. M. Herbert, A. I. Krylov, P. M. Gill, M. Head-Gordon, *Mol. Phys.* **2015**, *113*, 184.

[S2] N. Sai, R. Gearba, A. Dolocan, J. R. Tritsch, W.-L. Chan, J. R. Chelikowsky, K. Leung, X. Zhu, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 2173.

[S3] S. M. Ryno, C. Risko, J.-L. Brédas, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6421.

10 Untersuchungen an $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$

Neben dem bleifreien Perowskiten FASnI_3 wurde in dieser Arbeit der Doppelperowskit $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ untersucht. Zunächst war das Ziel unter Umgebungsatmosphäre stabile PSCs auf Basis von $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ zu etablieren. Über diese Zellen wurde in einer gemeinsamen Publikation mit der Arbeitsgruppe Oum/Lenzer in **Ref.**¹⁶⁰ berichtet. Weiterführend wurde in Zusammenarbeit mit F. Schmitz und T. Gatti versucht die Emissionseigenschaften des Doppelperowskiten durch gezielte Dotierung mit Lanthaniden zu manipulieren (Publiziert in **Ref.**¹⁶¹) und die Kristallstruktur zu modifizieren, um zweidimensionale Doppelperowskit-schichten (Publiziert in **Refs.**^{66,67}) zu erhalten. Im Folgenden sind die eigenen Beiträge zu den entsprechenden Publikationen sowie weitere ergänzende Ergebnisse dargestellt.

10.1 Dünnschichtsolarzellen mit $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ als Absorptionsschicht

In der regulären Geometrie (Glas – fluordotiertes SnO (FTO) – planares TiO_2 – mesoporöses TiO_2 – $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ – Poly[bis(4-phenyl)(2,4,6-trimethylphenyl)amine] (PTAA) – Au) konnten erfolgreich Dünnschichtsolarzellen mit einem Wirkungsgrad von 0,95 % hergestellt werden (Abbildung 7). Dieser liegt unter den zu dieser Zeit berichteten Maximalwerten im Bereich von 1,26 % bzw. 2,43 %, was hauptsächlich auf die geringere Absorption aufgrund der geringen Schichtdicke und nicht optimierter Präparation zurückzuführen ist. Die Leerlaufspannung zwischen 1,02 V und 1,06 V ist vergleichbar mit berichteten Werten in der genutzten Geometrie. Diese Ergebnisse wurden in einer Publikation unter meiner Beteiligung im Kontext zeitaufgelöster optischer Spektroskopie an parallel präparierten Filmen diskutiert.¹⁶⁰

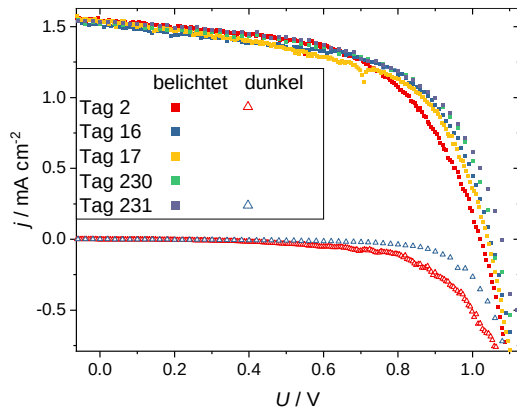


Abbildung 7: j - U -Charakteristik einer $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ -basierten Solarzelle bei Messung an verschiedenen Tagen unter Belichtung mit 100 mW cm^{-2} und im Dunkeln. Die Daten zu Tag 2 sind veröffentlicht in **Ref.**¹⁶⁰.

Insbesondere die Langzeitstabilität dieses Materials konnte am Beispiel dieser Solarzelle (sowie anderer untersuchter Zellen mit $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$) gezeigt werden, da sich die Kenndaten bei Lagerung an Umgebungsatmosphäre bei etwa 20°C über 230 Tage nahezu nicht veränderten (Tabelle 1). Dies ist deutlich länger als die bisher berichtete Langzeitstabilität von 140 Tagen⁵⁴ und bestätigt die außerordentliche Langzeitstabilität dieser Schichten und der damit präparierten Solarzellen.

Tabelle 1: Kenndaten der in Abbildung 7 dargestellten Solarzellenkennlinien in Abhängigkeit des Alters der Solarzelle.

	Tag 2	Tag 16	Tag 17	Tag 230	Tag 231
Wirkungsgrad / %	0,89	0,94	0,91	0,95	0,95
U_{OC} / V	1,02	1,04	1,04	1,04	1,06
$j_{sc} / mA\ cm^{-2}$	1,54	1,50	1,54	1,53	1,53
Füllfaktor	0,57	0,61	0,57	0,60	0,58

10.2 Kontaktverhalten von Cs₂AgBiBr₆

Um das Ladungstransportverhalten und die Hysterese von Cs₂AgBiBr₆-Dünnschichten zu untersuchen, wurde der Doppelperowskit von mir, sowie in mehreren von mir betreuten Master- und Projektarbeiten, auf mikrostrukturierten Au-Interdigitalelektroden präpariert und anschließend das Strom-Spannungs-Verhalten untersucht. Der Versuchsaufbau war dementsprechend identisch zu den in **Publikation 2** gezeigten elektrischen Messungen. In Abbildung 8a sind Zyklovoltammogramme gezeigt, welche an einer Doppelperowskitschicht auf einer Interdigitalelektrodenstruktur mit 5 μm Elektrodenabstand gemessen wurden. Es zeigt die charakteristische Hysterese in der Strom-Spannungs-Charakteristik mit erhöhter Stromdichte bei betragsmäßig wieder kleiner werdenden Spannungen. Ähnliches Verhalten wurde zuvor sowohl an FASnI₃ (**Publikation 2**) als auch an MAPbI₃ beobachtet.⁹³ Eine mögliche Erklärung liegt in den auch in Cs₂AgBiBr₆ vorhandenen beweglichen ionischen Spezies, welche sich aufgrund des extern angelegten elektrischen Feldes in der Perowskitschicht bewegen und in der Folge die Eigenschaften des Metall-Halbleiter-Kontakts an der Elektrode verändern. Dadurch wird die Injektionsbarriere verringert, was dazu führt, dass der Strom auf dem Rückweg der Messung erhöht ist. Da bekannt ist, dass Brom- und Silberfehlstellen (V_{Br} und V_{Ag}) in Cs₂AgBiBr₆-Kristallen sowohl geringe Bildungsenergien als auch geringe Diffusionsbarrieren aufweisen, kann davon ausgegangen werden, dass diese das elektrische Verhalten beeinflussen können.¹⁶² Wird die Schicht durch Anlegen eines konstanten elektrischen Feldes über einen längeren Zeitraum polarisiert, ist die Stromdichte im Zyklovoltammogramm nach der Polarisierung im Vergleich zur unpolarisierten Schicht in positiver Spannungsrichtung erhöht, während negative Spannungen geringere Stromdichten zur Folge haben (Abbildung 8b). Wenn sich am Kontakt zwischen Metall und Halbleiter ein Schottky-Kontakt ausbildet (vgl. Kapitel 2.1), entspricht das Ersatzschaltbild zwei entgegengesetzt geschalteten Dioden (jeweils eine in Durchlass- und in eine in Sperrrichtung).⁹³ Der vergrößerte Strom in Richtung der Polarisierung entspricht einer geringeren Barriere der dann in Sperrrichtung geschalteten Diode. In die entgegengesetzte Scanrichtung ist die Barriere der sperrenden Diode aufgrund der Ionenmigration vergrößert. Die Reversibilität der Veränderung zeigt sich in den darauffolgenden Messzyklen, da das Voltammogramm bereits im vierten Zyklus weitgehend symmetrisch ist.

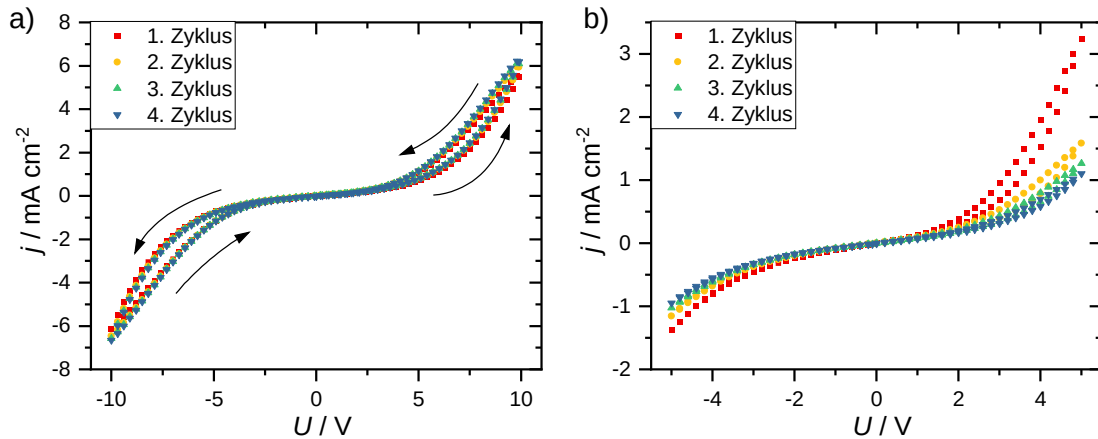


Abbildung 8. a) Zyklovoltammetrie-Messungen an einer $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ -Dünnschicht. Die Pfeile zeigen die Scanrichtung an. Die Stromdichte nach Erreichen des Umkehrpunkts ist erhöht. b) Stromdichte-Spannungs-Messung nach vorheriger Polarisierung mit 5 V für 300 s. Die Polarisierung führt zu vergrößerter Stromdichte in positiver und verringerter Stromdichte in negativer Scanrichtung.

Diese durch das elektrische Feld hervorgerufene Polarisierung wurde in einer von mir betreuten Master-Arbeit anhand KPFM-Messungen an $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ auf mikrostrukturierten Au-Elektroden untersucht. Dazu wurde ein Bereich, welcher zwei Elektroden und die dazwischen liegende Lücke abdeckt (s. Abbildung 9a), vor, während und nach der Polarisierung mittels KPFM analysiert. Um den Einfluss der Morphologie zu minimieren, wird eine Linie ausgewählt und wiederholt gescannt. Die Auswertung erfolgt entweder entlang der Scanrichtung ($U_{\text{CPD}}(x)$, durchgezogene Pfeile in Abbildung 9b, Abbildung 9c) oder für alle gemessenen Linien an einer definierten Probenposition ($U_{\text{CPD}}(t)$, gestrichelte Pfeile in Abbildung 9b, Abbildung 9d). U_{CPD} vor der Polarisierung ist sowohl auf den Goldelektroden als auch im Gap weitgehend identisch und unterscheidet sich ohne extern angelegtes Potential aufgrund der unterschiedlichen Austrittsarbeiten von Spitze und Probe von 0 V (Abbildung 9c). Wird eine Spannung angelegt, fällt diese zu Beginn ohne erkennbaren Kontaktwiderstand linear von einer Elektrode zur anderen ab. Mit zunehmender Dauer der Polarisierung ändert sich der Potentialverlauf und teilt sich in einen Spannungsabfall in einem etwa 500 nm ausgedehnten Bereich direkt an der Grenzfläche (ΔU_{E11} , 74 % des Gesamtpotentials) und über dem Material im Gap ($\Delta U_{\text{Schicht}}$) auf. Der zweite Metall-Halbleiterkontakt zeigt keinen vergleichbaren Spannungsabfall. Dieser Sprung im Potential bleibt auch nach der Polarisierung bei darauffolgenden Messungen erhalten. Das Anlegen einer Spannung über einen längeren Zeitraum führt also zur irreversiblen Veränderung an einem der beiden Kontakte. Da die in Abbildung 8 gezeigte Veränderung der j - U -Charakteristik reversibel ist, kann davon ausgegangen werden, dass hier noch keine permanente Veränderung des Materials am Kontakt stattgefunden hat und dies nur bei wesentlich längerer Polarisierung der Fall ist. Nichtsdestotrotz zeigt das Experiment deutlich, dass die durch externe Felder hervorgerufene Veränderung des elektrischen Verhaltens in veränderten Kontakteigenschaften begründet ist. Eine vergleichbare, irreversible Veränderung von U_{CPD} an den Kontakten wurde für MAPbI_3 – sowohl in Dünnschichten als auch in Einkristallen – beobachtet und durch Migration von Ionen (MA^+ und I^-) zu den Kontakten aufgrund des externen elektrischen Feldes interpretiert.^{163–165} Die hier in $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ für eine solche Ionenbewegung

in Frage kommenden Spezies sind Br^- und Ag^+ .^{162,166} Neben dem irreversibel vergrößerten Kontaktwiderstand zeigt sich ein reversibler Teil der Polarisierung in der veränderten U_{CPD} wenn nach der Polarisierung erneut 0 V angelegt werden (Abbildung 9c blaue Linie). U_{CPD} ist dann, verglichen mit der Referenzmessung vor der Polarisierung, auf der Elektrode 1 leicht und im Gap und auf Elektrode 2 deutlich abgesenkt. Diese Veränderung ist reversibel und klingt während des Anlegens von 0 V zwischen den Polarisierungen wieder weitgehend ab. Birkhold et al. berichten für ein vergleichbares Experiment (Polarisierung von MAPbI_3 mit Goldkontakten und Erfassung des Potentialverlaufs mittels KPFM) nach der Polarisierung im Gap und an der während der Polarisierung negativen Elektrode einen Anstieg der Kontaktpotentialdifferenz. Das Verschieben von E_f in positive Richtung wurde als Akkumulation von Elektronen in Folge der Polarisierung interpretiert.⁹² Dieser Interpretation folgend könnte die hier beobachtete, reversible Veränderung durch Ansammlung von Löchern im Gap und nah an der positiven Elektrode erklärt werden.

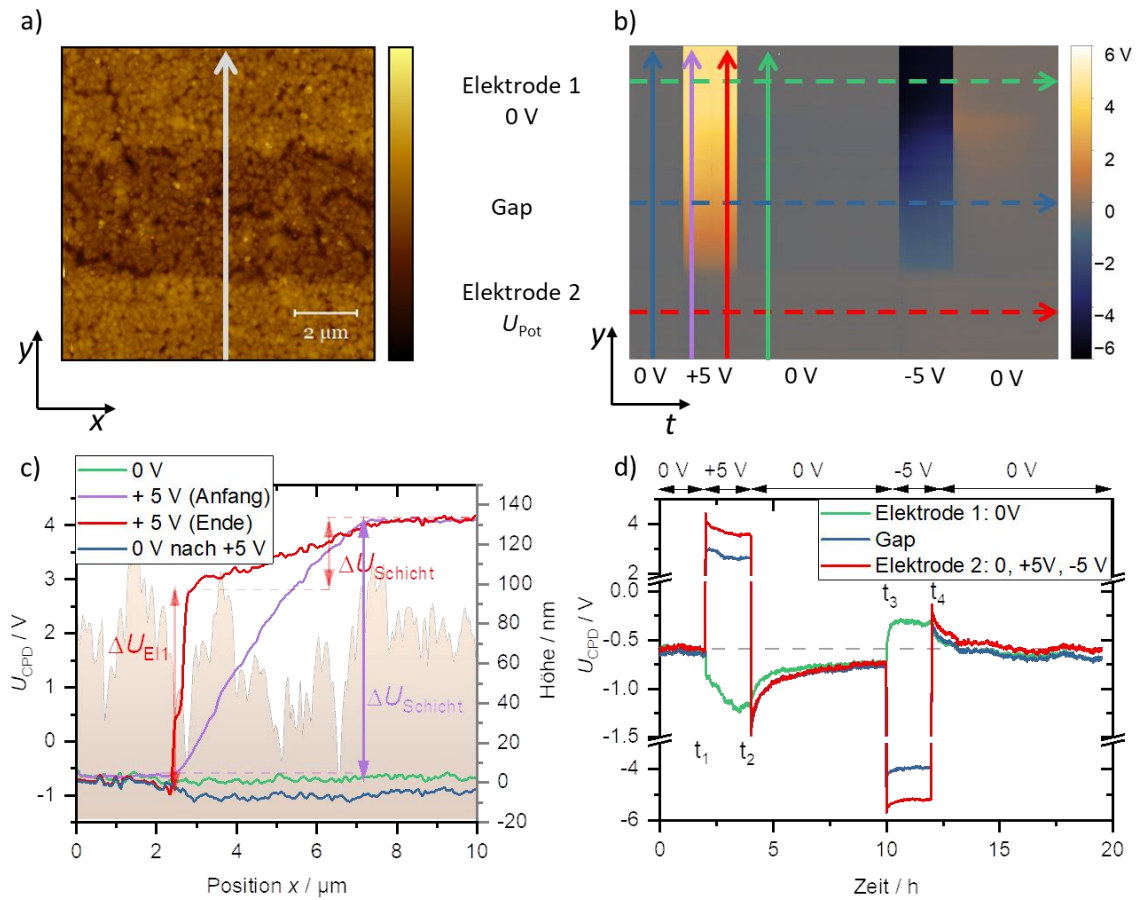


Abbildung 9: a) AFM-Aufnahme einer $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ -Dünnschicht präpariert auf Interdigitalelektroden. b) Kontaktpotentialdifferenz einer Linie mit und ohne angelegtes Potential. Die Abszisse gibt den zeitlichen Verlauf wieder. c) Kontaktpotentialdifferenz als Funktion der Spitzenposition entlang der in b) eingezeichneten durchgezogenen Pfeile. Im Hintergrund ist die Morphologie entlang der gemessenen Linie dargestellt. d) Kontaktpotentialdifferenz entlang der in b) gezeigten zeitlichen Achse (gestrichelte Pfeile). Zur besseren Sichtbarkeit des zeitlichen Verlaufs von U_{CPD} bei 0 V werden verschiedene Skalierungen verwendet. Darstellung angelehnt an Ref. ¹⁶⁷.

Die Reversibilität zeigt sich bei der in Abbildung 9d dargestellten Betrachtung von $U_{\text{CPD}}(t)$. Mit Anlegen des Potentials steigt $U_{\text{CPD}}(t_1, t_3)$ auf Elektrode 2 (+/-5 V) sprunghaft an und sinkt während des Polarisierens wieder ab ($t_1 < t < t_2$, $t_3 < t < t_4$). Ähnliches Verhalten zeigt sich im Gap während der Polarisierung. U_{CPD} auf Elektrode 1 (0 V) steigt hingegen betragsmäßig während der ersten Polarisierung ($t_1 < t < t_2$) und sinkt während -5 V ($t_3 < t < t_4$) anliegen. Das Abklingen der Polarisierung (nach t_2 und t_4) läuft in allen Bereichen ähnlich ab. Der Ausgangswert von U_{CPD} wird zwischen t_2 und t_3 allerdings nicht erreicht. Dies zeigt einerseits die Reversibilität der Veränderung und andererseits, wie langsam die wahrscheinlich für die Veränderung verantwortlichen Ionendifusionsprozesse ablaufen. Durch Betrachtung von $U_{\text{CPD}}(t)$ auf den Elektroden wird außerdem deutlich, dass nicht nur die Schicht zwischen, sondern auch auf den Elektroden durch sich bewegende Ionen beeinflusst wird.

10.3 Dotierung von $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ durch Ytterbium und Europium

Da die Nutzung von $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ als Emitter in LEDs aufgrund geringer Photolumineszenz-Quantenausbeuten schwierig ist, wurde in Kooperation mit G. Conforto, F. Schmitz und T. Gatti versucht, durch Dotierung mit Lanthaniden zusätzliche emittierende Zustände in die Schicht einzubringen. Die Ergebnisse wurden unter meiner Beteiligung in Ref. ¹⁶¹ publiziert. Der Anteil der eingebrachten Lanthanide war für die untersuchten Dotiermaterialien Europium und Ytterbium sehr gering und damit unter der Nachweisgrenze der verwendeten Methoden XRD und energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX). Dennoch konnte für die Yb-dotierten Schichten eine Emission im nahinfraroten Spektralbereich bei 990 nm gezeigt werden, deren Intensität die des PL-Signals von undotiertem $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ deutlich übersteigt.¹⁶¹ Die spektrale Position passt gut zum $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ Übergang in Yb^{3+} (1000 nm), der in Yb-dotierten $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ -Nanokristallen gezeigt werden konnte.¹⁶⁸ Mittels KPFM konnte ich zeigen, dass sich die Austrittsarbeit der Yb-dotierten Schichten nicht von der des reinen Doppelperowskiten unterscheidet (Abbildung 10a). Dotierung mit Eu hingegen führte zu einem zusätzlichen Beitrag in der Austrittsarbeit, der gleichmäßig in der Schicht verteilt ist und daher nicht von der Ausbildung einer Nebenphase ausgegangen werden kann.

Insgesamt konnte durch die Arbeit gezeigt werden, dass insbesondere bei Yb-Dotierung ein effizienter Übergang von photoangeregten Ladungsträgern vom Doppelperowskiten zu Yb^{3+} möglich ist, welcher das Potential bietet, LEDs mit Emission im nahinfraroten Spektralbereich zu realisieren.¹⁶¹

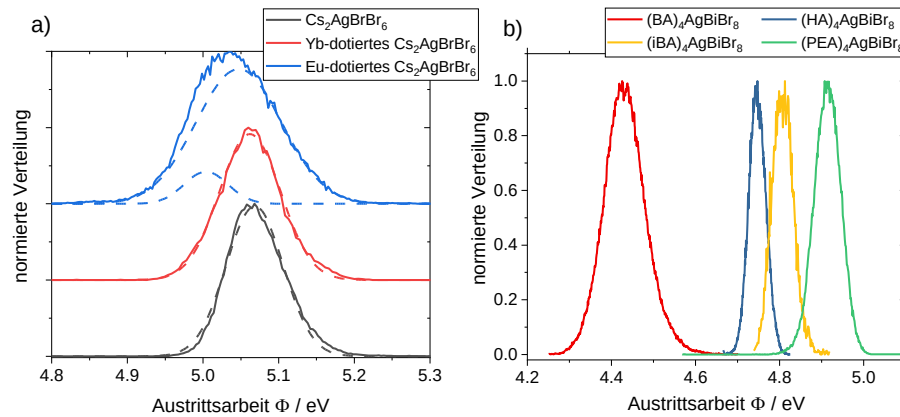


Abbildung 10: a) Verteilung der Austrittsarbeit von undotierten und dotierten $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ -Dünnschichten. Als gestrichelte Linie sind an die Daten angepasste Gauß-Funktionen dargestellt. b) Verteilung der Austrittsarbeit von 2D-Doppelperowskitschichten mit verschiedenen organischen Kationen. Angelehnt an Refs. ⁶⁶ und ¹⁶¹.

10.4 Zweidimensionale Doppelperowskitschichten

Wird Cäsium durch passende organische Kationen ersetzt, bildet sich anstatt der dreidimensionalen kubischen Doppelperowskitstruktur eine zweidimensionale Schichtstruktur aus. Diese strukturelle Anpassung wurde untersucht, um die optischen Eigenschaften des stabilen Doppelperowskiten idealerweise besser an die Anforderungen in LEDs (verbesserte Emission) oder Photovoltaik (Absorption, Exzitonenbindungsenergie) anzupassen. Hierzu wurden von F. Schmitz und T. Gatti Versuche durchgeführt, die im Rahmen dieser Arbeit durch KPFM-Messungen und Berechnungen zu molekularen Dipolmomenten ergänzt und unter meiner Beteiligung in Ref. ⁶⁶ publiziert wurden. Als organische Kationen wurden Phenylethylammonium ($\text{C}_6\text{H}_8\text{N}^+$, PEA^+), n-Butylammonium ($\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}^+$, BA^+), iso-Buthylammonium ($\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}^+$, iBA^+) und Hexylammonium ($\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}^+$, HA^+) untersucht.

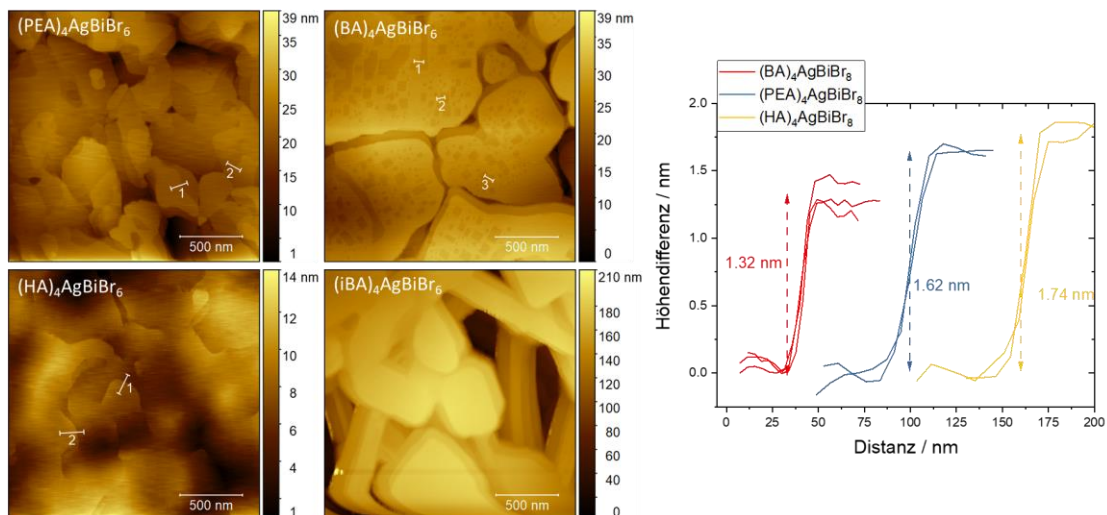


Abbildung 11: AFM-Aufnahmen von 2D-Doppelperowskitschichten mit verschiedenen organischen Kationen. Die im Bild markierten Linien sind als Profile rechts dargestellt. Die eingezeichneten Stufenhöhen für $(\text{BA})_4\text{AgBiBr}_8$, $(\text{PEA})_4\text{AgBiBr}_8$ und $(\text{HA})_4\text{AgBiBr}_8$ entsprechen dem Abstand der anorganischen Metallbromid-Schichten, die per Röntgenbeugung bestimmt wurden. ⁶⁶

Die Austrittsarbeit Φ der Dünnschichten (Abbildung 10b) unterscheidet sich stark in Abhängigkeit des verwendeten Kations und verschiebt sich passend zu den mittels Dichtefunktionaltheorie (DFT) berechneten molekularen Dipolmomenten der verwendeten Kationen.⁶⁶ Dies deutet darauf hin, dass die Schicht organisch terminiert ist, wobei sich die NH_3^+ -Gruppe in Richtung der anorganischen Schicht ausrichtet. Φ von $(\text{PEA})_4\text{AgBiBr}_6$ ist nahezu identisch mit der des 2D-Perowskiten PEA_2PbI_4 , was die organische Terminierung bestätigt.¹⁶⁹ Auch hinsichtlich der Morphologie unterscheiden sich die Schichten bei Verwendung verschiedener Kationen beträchtlich. Für $(\text{PEA})_4\text{AgBiBr}_6$ und $(\text{HA})_4\text{AgBiBr}_6$ zeigen sich Terrassen, deren Höhe dem per XRD ermittelten Abstand der zweidimensionalen anorganischen Schichten (bzw. einem Vielfachen dessen) entspricht (Abbildung 11). Wird das Kation BA^+ verwendet sind die sich bildenden Körner deutlich größer und von Tälern getrennt. Die Stufenkanten der Terrassen sind mit zwischen 5 oder 10 nm höher als bei der Verwendung von PEA und HA. Die Stufenkanten der sich auf diesen Terrassen befindenden, meist rechteckigen und etwas tiefer liegenden Bereiche entsprechen dem Abstand der anorganischen zweidimensionalen Schichten (Abbildung 11). Die Morphologie der Schicht bei Verwendung von iBA besteht aus rechteckigen, mikrometergroßen Bereichen, die durch schmale Filamente verbunden sind. Die quadratische Rauheit unterscheidet sich mit 34,1 nm deutlich von den anderen Schichten ($(\text{HA})_4\text{AgBiBr}_6$: 2,1 nm, $(\text{BA})_4\text{AgBiBr}_6$ und $(\text{PEA})_4\text{AgBiBr}_6$: 4,1 nm). Die Höhe der Stufenkanten beträgt etwa 11 nm (bzw. ein Vielfaches davon) und ist damit deutlich größer als in den anderen Fällen, aber ähnlich zur Stufenhöhe der Terrassen in der $(\text{BA})_4\text{AgBiBr}_6$ -Schicht. Dies deutet auf eine Periodizität von aus mehreren anorganischen Schichten bestehenden Stacks hin, die bei Verwendung von BA und iBA ähnlich ist. Eine solche Ordnung mehrerer Schichten konnte zuvor mittels Röntgenbeugung für zweidimensionale Perowskite gezeigt werden.^{66,170}

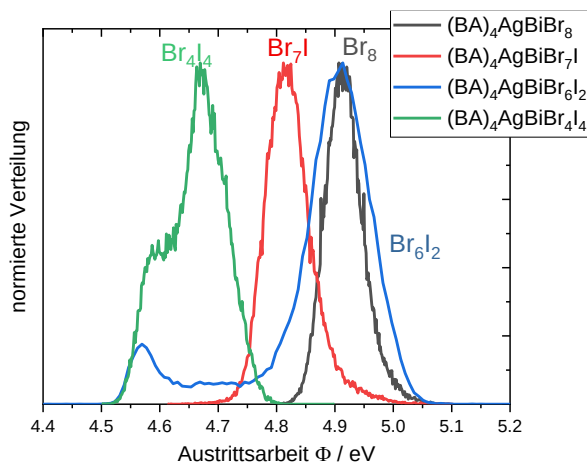


Abbildung 12: Verteilung der Austrittsarbeit von $(\text{BA})_4\text{AgBiBr}_{8-x}\text{I}_x$ -Dünnschichten mit unterschiedlichen Iod-Anteilen.⁶⁷

Mit dem Ziel die optischen Eigenschaften der Schichten weiter zu modifizieren, wurde für $(\text{BA})_4\text{AgBiBr}_8$ Brom teilweise durch Iod zu $(\text{BA})_4\text{AgBiBr}_{8-x}\text{I}_x$ substituiert. Neben einer in Richtung größerer Wellenlängen verschobenen Absorption bewirkte die Iodsubstitution eine zusätzliche Emission bei 425 nm.⁶⁷ Außerdem führte das Ersetzen von Brom durch Iod mit steigendem Anteil zu einer Verringerung der Austrittsarbeit, wie ich anhand von KPFM-Messungen zeigen konnte (Abbildung 12) und was Eingang in die Publikation

(Ref. ⁶⁷) fand. Ein geringer Iodanteil ($x=1$) verringerte die Austrittsarbeit von 4,95 eV auf 4,8 eV. Für größere Iodanteile ergab sich eine stärkere Verschiebung der Austrittsarbeit, deren Verteilung zusätzlich auf verschiedene Komponenten hindeutet ($x=2, 4$). Dies kann durch eine inhomogene Verteilung in der Schicht erklärt werden. Insbesondere die $(\text{BA})_4\text{AgBiBr}_{6/2}$ -Schicht weist Bereiche auf, deren Austrittsarbeit der von $(\text{BA})_4\text{AgBiBr}_8$ entsprechen (4,95 eV) und Bereiche, die der Austrittsarbeit von $(\text{BA})_4\text{AgBiBr}_{4/4}$ entsprechen (4,57 eV). Die Variation der Austrittsarbeit findet innerhalb eines Kornes statt. Oberflächeneffekte oder unterschiedliche Schichtorientierungen können daher als Ursprung ausgeschlossen werden und die verschiedenen Beiträge durch eine Separation in iod- und bromreiche Phasen erklärt werden. Für $(\text{BA})_4\text{AgBiBr}_{4/4}$ liegen die ermittelten Austrittsarbeiten nicht so weit auseinander. Die Morphologie legt nahe, dass hier verschiedene Orientierungen der zweidimensionalen Schichtstrukturen zum Unterschied in der Austrittsarbeit führen. Die Abweichung der Austrittsarbeit von $(\text{BA})_4\text{AgBiBr}_8$ in Abbildung 12 (4,95 eV) und der in Abbildung 10b gezeigten $(\text{BA})_4\text{AgBiBr}_8$ -Schicht (4,43 eV) ist auf unterschiedliche Schichtpräparationen zurückzuführen. Im ersten Fall wurde der Perowskit per Hydrothermalsynthese unter Bromüberschuss synthetisiert, anschließend in Dimethylformamid (DMF) aufgelöst und per Spin-Coating aufgebracht.⁶⁶ Im zweiten Fall wurden die Ausgangschemikalien (BABr , AgBr , BiBr_3) in der entsprechenden Stöchiometrie in DMF gelöst und damit die Schicht präpariert. Da Morphologie und Dünnschichtdiffraktogramm der Schichten weitgehend identisch waren, wird der Unterschied nach derzeitiger Arbeitshypothese durch veränderte Terminierung der Oberfläche erklärt.⁶⁷

11 Zusammenfassung

Die Kontaktausbildung von halbleitenden Perowskitschichten mit anderen Materialien ist zentral für deren Nutzung in Solarzellen aber auch in anderen Bauteilen und steht daher im Zentrum dieser Arbeit. Zusätzlich wurde der Fokus auf die Vermeidung von Blei in Perowskitschichten gelegt und gezielt die nach aktuellem Stand relevantesten bleifreien Alternativen FASnI_3 und $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ untersucht.

Bei der Untersuchung des Ladungstransports in FASnI_3 -Schichten in lateralen Strukturen konnte die Hysterese im Strom-Spannungs-Verhalten beobachtet und anhand der Veränderung des Kontakts zwischen Perowskit und Goldelektrode erklärt werden. Die teilweise Substitution des organischen Kations Formamidinium durch Phenylethylammonium und die dadurch entstehende Mischung aus zwei- und dreidimensionaler Perowskitphase führte zu einer signifikanten Reduktion der Hysterese sowie insgesamt geringeren Stromdichten. Durch Röntgenbeugung mit streifendem Einfall konnte gezeigt werden, dass sich die zweidimensionale Phase bevorzugt am Substrat und damit an der Grenzfläche zwischen Goldelektrode und Perowskit ausbildet. Daher liegt nahe, dass sich diese Zwischenschicht auf die Barrierenhöhe am Metall-Halbleiter-Kontakt und auf deren Modifikation durch im elektrischen Feld mobile Ionen auswirkt. Ergänzend zu der elektrischen Charakterisierung lieferten die zeitaufgelösten optischen Messungen einen relevanten Beitrag hinsichtlich der in vorherigen Berichten für FASnI_3 sehr langen Lebensdauer von nicht thermalisierten Ladungsträgern.⁶⁴ Diese gaben ihre überschüssige Energie in für diese Arbeit durchgeführten Experimenten sehr effizient, wahrscheinlich durch Streuung an Phononen mit einer Zeitkonstante von 0,5 ps, ab. Dadurch wird eine Nutzung in „hot carrier devices“ äußerst schwierig, weil die parallel zur Streuung an Phononen ablaufende Injektion der nicht thermalisierten Ladungsträger bedeutend schneller sein müsste. Die Publikation war eine der ersten systematischen Untersuchungen der Strom-Spannungs-Hysterese für Sn-basierte Perowskitschichten und die erste an symmetrischen Elektrodenstrukturen. Der Zusammenhang zwischen der Verringerung der Hysterese in der Strom-Spannungs-Kennlinie und der teilweisen Substitution von FAI durch PEAI kann zu verbesserter Stabilität von Sn-basierten PSCs beitragen.

Sehr ähnliches Hystereseverhalten konnte in weiteren Experimenten für $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ in der gleichen Probengeometrie beobachtet werden. Daher liegt nahe, dass auch hier eine Modifikation des Kontakts aufgrund beweglicher Ionen in der Perowskitschicht die Ursache ist. Durch KPFM-Messungen an $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ -Schichten auf Interdigitalelektroden konnte gezeigt werden, dass sich der Kontaktwiderstand an einer Elektrode als Folge des über einen längeren Zeitraum anliegenden elektrischen Felds stark erhöht und somit die Hypothese betätigt werden, dass eine Veränderung des Übergangs zwischen Metall und Halbleiter für das beobachtete elektrische Verhalten verantwortlich ist. Weiterführende ähnliche Messungen an FASnI_3 könnten – aufbauend auf die vorliegende Arbeit – einen wertvollen Beitrag zur Aufklärung der Hysterese an Sn-basierten Perowskitschichten liefern. Außerdem deuten KPFM-Studien am Pb-Perowskiten MAPbI_3 darauf hin, dass das Entkoppeln des Ladungstransports von der Polarisierung durch Einbringen einer isolierenden Schicht zwischen den Elektroden und dem Perowskiten zu einem verbesserten Ver-

ständnis der Polarisierung führen, da diese auch ohne Stromfluss stattfindet.^{92,171} Vergleichbare Experimente an FASnI_3 - und $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ -Schichten könnten in weiteren Arbeiten mit einer leicht modifizierten Geometrie, z.B. durch eine SiO_2 -Schicht zwischen Interdigitalelektrode und Perowskitschicht durchgeführt werden und zu verbessertem Verständnis der Hysterese in diesen Schichten beitragen.

Neben dem Kontaktverhalten zwischen verschiedenen Perowskiten und Metall wurde die Kontaktausbildung zwischen FASnI_3 und für Solarzellen relevanten p- und n-Halbleitern untersucht. Hierbei zeigte sich zunächst hinsichtlich des Wachstums von C_{60} auf FASnI_3 , dass eine ausreichend hohe Abscheiderate entscheidend ist, um geschlossene und homogene Schichten zu erhalten, die in PSCs eingesetzt werden können. Für langsamere Raten konnte präferentielle Kristallisation des organischen n-dotierten Halbleiters an den Korngrenzen der darunterliegenden Perowskitschicht beobachtet werden, was zu unhomogenen und teilweise nicht geschlossenen Schichten führt. Diese wiederum würden in Solarzellen zu Kurzschlüssen führen. Die Kontakteinstellung an der Grenzfläche wurde analysiert und damit die Bandverbiegung innerhalb der C_{60} -Schicht ermittelt. Dadurch konnte gezeigt werden, dass die Raumladungszone mit einer Breite von über 100 nm weit ausgedehnt und somit größer als die üblicherweise in Solarzellen verwendete Schichtdicke ist. Durch Anpassen des Bandverlaufs in der C_{60} -Schicht ergab sich eine Abweichung vom idealerweise quadratischen Verlauf, welcher auf die Migration von Iodid aus der Perowskitschicht in die C_{60} -Schicht und daraus resultierender Dotierung zurückgeführt wird. Die systematische Untersuchung der elektrischen Kontakteinstellung konnte zeigen, dass C_{60} entgegen vorheriger Vermutungen gut als Elektronenleiter auf FASnI_3 geeignet ist.

Analoge Experimente wurden für FASnI_3 in Kontakt mit den HTMs m-MTDATA, CuPc und Pentacen durchgeführt um zu untersuchen, ob sich diese p-dotierten Halbleiter, welche mittels Gasphasenabscheidung auf die Perowskitschicht aufgebracht werden und damit in der regulären Geometrie eingesetzt werden können, als Kontaktmaterialien eignen. Die Studie zeigte, dass alle drei HTMs zumindest in Bezug auf deren Kontakteinstellung als mögliche Lochleiter in Frage kommen. Damit wäre eine Reduktion der Materialkosten im Vergleich zu den gängigen molekularen oder polymeren HTMs möglich, da diese für mehr als 30 % der Gesamtkosten verantwortlich sind.¹⁷² Für CuPc und Pentacen wurde aufgrund der Abweichung vom idealen Bandverlauf in der organischen Schicht ein Grenzflächendipol Δ festgestellt. Für m-MTDATA war dies nicht der Fall. Das Anpassen des Bandverlaufs lieferte außerdem die Dotierkonzentration in der organischen Halbleiterschicht, welche auf zusätzliche Dotierung durch Ionenmigration von der Perowskitschicht hindeuten. Der Vergleich des Schichtwachstums der verwendeten organischen Halbleiter zeigte, dass sich bereits bei geringen Mengen eine dünne Schicht auf der gesamten Perowskitoberfläche ausbildet, welche jedoch für kleine Schichtdicken vor allem bei m-MTDATA inhomogen aufwächst, was an verschiedenen Beiträgen zur Austrittsarbeit deutlich wurde. Für größere Schichtdicken von etwa 30 nm (m-MTDATA) und 15 nm (CuPc und Pentacen) konnte eine homogene Schichtausbildung gezeigt werden.

Die Experimente zeigen, dass mithilfe von schichtdickenabhängigen Messungen der Austrittsarbeit eine systematische Untersuchung der Kontakteinstellung möglich ist und simultan das Schichtwachstum beobachtet werden kann und so Rückschlüsse auf die Homogenität der aufwachsenden Schicht und deren

Kristallinität getroffen werden können. In weiteren Arbeiten könnten vergleichbare Experimente an $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ -Schichten mit entsprechenden, mittels PVD aufzubringenden Halbleitern durchgeführt werden, um deren Eignung als Kontaktmaterialien sowie möglichen Ionentransport in die Kontaktschichten zu untersuchen. EDX-Messungen an Querschnitten von $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ -basierten PSCs legen bereits eine solche Diffusion nahe.¹⁶²

Die Ergebnisse wurden im Übersichtsartikel durch weitere Studien zu diesem Material eingeordnet. Hier konnte die Relevanz der Materialien FASnI_3 und $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ sowie deren Grenzflächen und Kontaktausbildung nochmals verdeutlicht werden, da diese neben den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimenten von anderen Gruppen weltweit intensiv beforscht werden.

Auch die weiteren Arbeiten, die sich mit dem dreidimensionalen Doppelperowskiten $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ sowie dessen zweidimensionaler Ruddelsen-Popper-Phase beschäftigen, zeigen, wie wichtig die Untersuchung der Grenzfläche des Perowskiten ist – auch wenn hier meist die Oberfläche als Grenzfläche zur Umgebung anhand KPFM untersucht wurde. So konnte gezeigt werden, dass die Austrittsarbeit der zweidimensionalen Filme mit dem Dipolmoment des organischen Kations zusammenhängt und damit Aussagen zur Terminierung der Oberfläche getroffen werden, was eine gezielte Anpassung der Austrittsarbeit der Filme und damit verbesserte Kontakteinstellungen zu Loch- oder Elektronentransportmaterialien (HTMs und ETMs) ermöglichen kann. Dies könnte, aufbauend auf die vorliegende Arbeit und analog zu den Experimenten in den **Publikationen 3** und **4**, mittels KPFM durch schrittweises Aufbringen der entsprechenden Halbleiter untersucht werden. Wird die 2D- mit der 3D-Phase gemischt, wie es in **Publikation 2** für Sn-basierte Perowskite der Fall war, könnten die verbesserten Eigenschaften beider Phasen kombiniert werden. Entsprechende Experimente und dadurch verbesserte PSCs unter Nutzung einer gemischten 2D/3D- $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ -Absorberschicht wurden kürzlich berichtet.¹⁷³ Die verschiedenen Experimente an $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ und dessen zweidimensionalen Äquivalenten zeigen, dass diese Materialien – wenn auch nicht ideal als Absorbermaterial geeignet – äußerst interessante und durchaus nutzbare optische Eigenschaften aufweisen. Insbesondere wird durch die Versuche zu Dotierung und dem Ersetzen von Cäsium durch organische Kationen deutlich, dass eine mit Sn- und Pb-basierten Perowskiten vergleichbare Variabilität bezüglich der strukturellen und optischen Eigenschaften vorliegt.

Zusammenfassend zeigt die Arbeit, dass die unterschiedlichen untersuchten Perowskitmaterialien zum Teil sehr ähnliche Eigenschaften aufweisen. Die optischen, strukturellen (und zumindest für FASnI_3 auch elektrischen) Eigenschaften lassen sich durch Einbringen von größeren Kationen gezielt manipulieren und so idealerweise besser an die jeweiligen Anforderungen im Bauteil anpassen. Der Hysterese im Strom-Spannungs-Verhalten liegt bei beiden Materialien eine Veränderung des Metall-Halbleiter-Kontakts zugrunde, welche durch KPFM-Messungen für $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ lokalisiert werden konnte. Das Kontaktverhalten von Perowskiten – ob zu Metallen oder Halbleitern – ist in jedem Fall ein entscheidender Faktor für deren Einsatz in elektrischen und optoelektronischen Bauteilen.

Literaturverzeichnis

1. R. K. Pachauri, (editor.), L. Meyer (editor.). *Climate change 2014: Synthesis report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* (Intergovernmental Panel on Climate Change, Geneva, Switzerland, 2014).
2. G. Luderer, C. Kost, Dominika. Deutschland auf dem Weg zur Klimaneutralität 2045 - Szenarien und Pfade im Modellvergleich. (Ariadne-Report). Potsdam Institute for Climate Impact Research, 2021.
3. IEA. Global Energy Review 2021. Assessing the effects of economic recoveries on global energy demand and CO2 emissions in 2021. Available at <https://www.iea.org/reports/global-energy-review-2021> (2021).
4. T. André, F. Appavou, A. Brown, G. Ellis, B. Epp, D. Gibb, F. Guerra, F. Joubert, R. Kamara, B. Kondev, R. Levin, H. Murdock, J. Sawin, K. Seyboth, J. Skeen, F. Sverrisson, G. Wright. REN 21. Renewable 2021 Global Status Report. REN21 Secretariat, 2021.
5. O. Edenhofer, R. Pichs-Madruga, Y. Sokona, K. Seyboth, P. Matschoss, S. Kadner, T. Zwickel, P. Eickemeier, G. Hansen, S. Schlomer, C. von Stechow. *Renewable Energy Sources and Climate Change Mitigation. Special report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* (Cambridge University Press, Cambridge, 2011).
6. V. Wesselak, S. Voswinckel. *Photovoltaik* (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2012).
7. C. Kost, S. Shammugam, V. Fluri, D. Peper, S. D. Memar, T. Schlegl. Stromgestehungskosten Erneuerbare Energien. Studie. Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE (2021).
8. X. Tian, S. D. Stranks, F. You. Life cycle assessment of recycling strategies for perovskite photovoltaic modules. *Nat. Sustain.* **4**, 821–829; 10.1038/s41893-021-00737-z (2021).
9. NREL. Best Research-Cell Efficiency Chart. Available at <https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/best-research-cell-efficiencies-rev220126.pdf> (2022).
10. S. D. Stranks, G. E. Eperon, G. Grancini, C. Menelaou, M. J. P. Alcocer, T. Leijtens, L. M. Herz, A. Petrozza, H. J. Snaith. Electron-hole diffusion lengths exceeding 1 micrometer in an organometal trihalide perovskite absorber. *Science* **342**, 341–344; 10.1126/science.1243982. (2013).
11. R. E. Brandt, V. Stevanović, D. S. Ginley, T. Buonassisi. Identifying defect-tolerant semiconductors with high minority-carrier lifetimes: beyond hybrid lead halide perovskites. *MRS Communications* **5**, 265–275; 10.1557/mrc.2015.26 (2015).
12. S. de Wolf, J. Holovsky, S.-J. Moon, P. Löper, B. Niesen, M. Ledinsky, F.-J. Haug, J.-H. Yum, C. Ballif. Organometallic Halide Perovskites: Sharp Optical Absorption Edge and Its Relation to Photovoltaic Performance. *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 1035–1039; 10.1021/jz500279b (2014).
13. M. Aldamasy, Z. Iqbal, G. Li, J. Pascual, F. Alharthi, A. Abate, M. Li. Challenges in tin perovskite solar cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **23**, 23413–23427; 10.1039/D1CP02596A (2021).

14. V. Pecunia, L. G. Occhipinti, A. Chakraborty, Y. Pan, Y. Peng. Lead-free halide perovskite photovoltaics: Challenges, open questions, and opportunities. *APL Mater.* **8**, 100901; 10.1063/5.0022271 (2020).
15. B.-B. Yu, Z. Chen, Y. Zhu, Y. Wang, B. Han, G. Chen, X. Zhang, Z. Du, Z. He. Heterogeneous 2D/3D Tin-Halides Perovskite Solar Cells with Certified Conversion Efficiency Breaking 14%. *Adv. Mater.* **33**, 2102055; 10.1002/adma.202102055 (2021).
16. E. T. McClure, M. R. Ball, W. Windl, P. M. Woodward. Cs₂AgBiX₆ (X = Br, Cl): New Visible Light Absorbing, Lead-Free Halide Perovskite Semiconductors. *Chem. Mater.* **28**, 1348–1354; 10.1021/acs.chemmater.5b04231 (2016).
17. R. L. Z. Hoyer, L. Eyre, F. Wei, F. Brivio, A. Sadhanala, S. Sun, W. Li, K. H. L. Zhang, J. L. MacManus-Driscoll, P. D. Bristowe, R. H. Friend, A. K. Cheetham, F. Deschler. Fundamental Carrier Lifetime Exceeding 1 μ s in Cs₂AgBiBr₆ Double Perovskite. *Adv. Mater. Interfaces* **5**, 1800464; 10.1002/admi.201800464 (2018).
18. D. Bartesaghi, A. H. Slavney, M. C. Gélvez-Rueda, B. A. Connor, F. C. Grozema, H. I. Karunadasa, T. J. Savenije. Charge Carrier Dynamics in Cs₂AgBiBr₆ Double Perovskite. *J. Phys. Chem. C* **122**, 4809–4816; 10.1021/acs.jpcc.8b00572 (2018).
19. M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. N. Murakami, H. J. Snaith. Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites. *Science* **338**, 643–647; 10.1126/science.1228604 (2012).
20. P. Schulz, D. Cahen, A. Kahn. Halide Perovskites: Is It All about the Interfaces? *Chem. Rev.* **119**, 3349–3417; 10.1021/acs.chemrev.8b00558 (2019).
21. J. Horn, D. Schlettwein. Role of Interfaces and Contact Formation for the Application of Lead-Free Perovskite Materials in Photovoltaic Cells. *Phys. Status Solidi RRL* **15**, 2100369; 10.1002/pssr.202100369 (2021).
22. D.-H. Kang, N.-G. Park. On the Current-Voltage Hysteresis in Perovskite Solar Cells: Dependence on Perovskite Composition and Methods to Remove Hysteresis. *Adv. Mater.* **31**, e1805214; 10.1002/adma.201805214 (2019).
23. Ertl, G., Gomer, R., Mills, D. L., Lotsch, H. K. V. & Mönch, W. (eds.). *Semiconductor Surfaces and Interfaces* (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1993).
24. H. Ibach, H. Lüth. *Festkörperphysik* (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2009).
25. S. M. Sze, K. K. Ng. *Physics of Semiconductor Devices* (John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, USA, 2006).
26. H. Lüth. *Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films* (Springer International Publishing, Cham, 2015).

27. Q. Chen, C. Wang, Y. Li, L. Chen. Interfacial Dipole in Organic and Perovskite Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **142**, 18281–18292; 10.1021/jacs.0c07439 (2020).
28. M. Wuttig, C.-F. Schön, M. Schumacher, J. Robertson, P. Golub, E. Bousquet, C. Gatti, J.-Y. Raty. Halide Perovskites: Advanced Photovoltaic Materials Empowered by a Unique Bonding Mechanism. *Adv. Funct. Mater.* **32**, 2110166; 10.1002/adfm.202110166 (2022).
29. J. Horn, M. Scholz, K. Oum, T. Lenzer, D. Schlettwein. Influence of phenylethylammonium iodide as additive in the formamidinium tin iodide perovskite on interfacial characteristics and charge carrier dynamics. *APL Mater.* **7**, 31112; 10.1063/1.5083624 (2019).
30. J. P. Colinge, C. A. Colinge. *Physics of Semiconductor Devices* (Kluwer Academic Publishers, Boston, MA, 2002).
31. J. G. Bednorz, K. A. Müller. Possible high T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system. *Z. Physik B - Condensed Matter* **64**, 189–193; 10.1007/BF01303701 (1986).
32. Y. Maeno, H. Hashimoto, K. Yoshida, S. Nishizaki, T. Fujita, J. G. Bednorz, F. Lichtenberg. Superconductivity in a layered perovskite without copper. *Nature* **372**, 532–534; 10.1038/372532a0 (1994).
33. K. Karupiah, A. M. Ashok. Review of proton- and oxide-ion-conducting perovskite materials for SOFC applications. *Nanomater. Nanotechnol.* **8**, 51–58; 10.1680/jnaen.18.00004 (2019).
34. D. Weber. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBr}_{1-x}\text{I}_x$ ($x = 0-3$), ein Sn(II)-System mit kubischer Perowskitstruktur. *Zeitschrift für Naturforschung B* **33**, 862–865; 10.1515/znb-1978-0809 (1978).
35. Dieter Weber. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$, ein Pb(II)-system mit kubischer Perowskitstruktur. *Zeitschrift für Naturforschung B* **12**, 1443–1445 (1978).
36. D. B. Mitzi, C. A. Feild, W. T. A. Harrison, A. M. Guloy. Conducting tin halides with a layered organic-based perovskite structure. *Nature* **369**, 467–469; 10.1038/369467a0 (1994).
37. D. B. Mitzi, K. Liang. Synthesis, Resistivity, and Thermal Properties of the Cubic Perovskite $\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_2\text{SnI}_3$ and Related Systems. *J. Solid State Chem.* **134**, 376–381; 10.1006/JSSC.1997.7593 (1997).
38. G. C. Papavassiliou, A. P. Patsis, D. J. Lagouvardos, I. B. Koutselas. Spectroscopic studies of $(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$, $(\text{CH}_3\text{NH}_3)(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NH}_3)_2\text{Pb}_2\text{I}_7$, $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$, and similar compounds. *Synth. Met.* **57**, 3889–3894; 10.1016/0379-6779(93)90530-A (1993).
39. G. C. Papavassiliou, I. B. Koutselas. Structural, optical and related properties of some natural three- and lower-dimensional semiconductor systems. *Synth. Met.* **71**, 1713–1714; 10.1016/0379-6779(94)03017-Z (1995).
40. 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; 10.1021/ja809598r (2009).

41. B. R. Sutherland, E. H. Sargent. Perovskite photonic sources. *Nat. Photonics* **10**, 295–302; 10.1038/nphoton.2016.62 (2016).
42. M. M. Stylianakis, T. Maksudov, A. Panagiotopoulos, G. Kakavelakis, K. Petridis. Inorganic and Hybrid Perovskite Based Laser Devices: A Review. *Materials* **12**, 859; 10.3390/ma12060859 (2019).
43. S. A. Veldhuis, P. P. Boix, N. Yantara, M. Li, T. C. Sum, N. Mathews, S. G. Mhaisalkar. Perovskite Materials for Light-Emitting Diodes and Lasers. *Adv. Mater.* **28**, 6804–6834; 10.1002/adma.201600669 (2016).
44. F. Li, C. Ma, H. Wang, W. Hu, W. Yu, A. D. Sheikh, T. Wu. Ambipolar solution-processed hybrid perovskite phototransistors. *Nat. Commun.* **6**, 8238; 10.1038/ncomms9238 (2015).
45. C. Xie, C.-K. Liu, H.-L. Loi, F. Yan. Perovskite-Based Phototransistors and Hybrid Photodetectors. *Adv. Funct. Mater.* **30**, 1903907; 10.1002/adfm.201903907 (2020).
46. T. Miyasaka, A. Kulkarni, G. M. Kim, S. Öz, A. K. Jena. Perovskite Solar Cells: Can We Go Organic-Free, Lead-Free, and Dopant-Free? *Adv. Energy Mater.* **10**, 1902500; 10.1002/aenm.201902500 (2020).
47. V. M. Goldschmidt. Die Gesetze der Krystallochemie. *Naturwissenschaften* **14**, 477–485; 10.1007/BF01507527 (1926).
48. W. Travis, E. N. K. Glover, H. Bronstein, D. O. Scanlon, R. G. Palgrave. On the application of the tolerance factor to inorganic and hybrid halide perovskites: a revised system. *Chem. Sci.* **7**, 4548–4556; 10.1039/C5SC04845A (2016).
49. G. Kieslich, S. Sun, A. K. Cheetham. Solid-state principles applied to organic–inorganic perovskites: new tricks for an old dog. *Chem. Sci.* **5**, 4712–4715; 10.1039/C4SC02211D (2014).
50. G. Kieslich, S. Sun, A. K. Cheetham. An extended Tolerance Factor approach for organic-inorganic perovskites. *Chem. Sci.* **6**, 3430–3433; 10.1039/C5SC00961H (2015).
51. C. C. Stoumpos, C. D. Malliakas, M. G. Kanatzidis. Semiconducting tin and lead iodide perovskites with organic cations: phase transitions, high mobilities, and near-infrared photoluminescent properties. *Inorg. Chem.* **52**, 9019–9038; 10.1021/ic401215x (2013).
52. L. Mao, H. Tsai, W. Nie, L. Ma, J. Im, C. C. Stoumpos, C. D. Malliakas, F. Hao, M. R. Wasielewski, A. D. Mohite, M. G. Kanatzidis. Role of Organic Counterion in Lead- and Tin-Based Two-Dimensional Semiconducting Iodide Perovskites and Application in Planar Solar Cells. *Chem. Mater.* **28**, 7781–7792; 10.1021/acs.chemmater.6b03054 (2016).
53. C. J. Bartel, C. Sutton, B. R. Goldsmith, R. Ouyang, C. B. Musgrave, L. M. Ghiringhelli, M. Scheffler. New tolerance factor to predict the stability of perovskite oxides and halides. *Sci. Adv.* **5**, eaav0693; 10.1126/sciadv.aav0693 (2019).

54. C. Wu, Q. Zhang, Y. Liu, W. Luo, X. Guo, Z. Huang, H. Ting, W. Sun, X. Zhong, S. Wei, S. Wang, Z. Chen, L. Xiao. The Dawn of Lead-Free Perovskite Solar Cell: Highly Stable Double Perovskite $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ Film. *Adv. Sci.* **5**, 1700759; 10.1002/advs.201700759 (2018).
55. J. A. McLeod, L. Liu. Prospects for Mitigating Intrinsic Organic Decomposition in Methylammonium Lead Triiodide Perovskite. *J. Phys. Chem. Lett.* **9**, 2411–2417; 10.1021/acs.jpclett.8b00323 (2018).
56. G. C. Papavassiliou, I. B. Koutselas, A. Terzis, M.-H. Whangbo. Structural and electronic properties of the natural quantum-well system $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)_2\text{SnI}_4$. *Solid State Commun.* **91**, 695–698; 10.1016/0038-1098(94)00435-8 (1994).
57. S. Shao, M. A. Loi. Advances and Prospective in Metal Halide Ruddlesden–Popper Perovskite Solar Cells. *Adv. Energy Mater.* **11**, 2003907; 10.1002/aenm.202003907 (2021).
58. C. C. Stoumpos, D. H. Cao, D. J. Clark, J. Young, J. M. Rondinelli, J. I. Jang, J. T. Hupp, M. G. Kanatzidis. Ruddlesden–Popper Hybrid Lead Iodide Perovskite 2D Homologous Semiconductors. *Chem. Mater.* **28**, 2852–2867; 10.1021/acs.chemmater.6b00847 (2016).
59. C. M. M. Soe, C. C. Stoumpos, M. Kepenekian, B. Traoré, H. Tsai, W. Nie, B. Wang, C. Katan, R. Seshadri, A. D. Mohite, J. Even, T. J. Marks, M. G. Kanatzidis. New Type of 2D Perovskites with Alternating Cations in the Interlayer Space, $(\text{C}(\text{NH}_2)_3)(\text{CH}_3\text{NH}_3)_n\text{Pb}_{n+1}\text{I}_{3n+1}$: Structure, Properties, and Photovoltaic Performance. *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 16297–16309; 10.1021/jacs.7b09096 (2017).
60. G. Grancini, M. K. Nazeeruddin. Dimensional tailoring of hybrid perovskites for photovoltaics. *Nat. Rev. Mater.* **4**, 4–22; 10.1038/s41578-018-0065-0 (2019).
61. G. Grancini, C. Roldán-Carmona, I. Zimmermann, E. Mosconi, X. Lee, D. Martineau, S. Narbey, F. Oswald, F. de Angelis, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin. One-Year stable perovskite solar cells by 2D/3D interface engineering. *Nat. Commun.* **8**, 15684; 10.1038/ncomms15684 (2017).
62. S. Shao, J. Liu, G. Portale, H.-H. Fang, G. R. Blake, G. H. ten Brink, L. J. A. Koster, M. A. Loi. Highly Reproducible Sn-Based Hybrid Perovskite Solar Cells with 9% Efficiency. *Adv. Energy Mater.* **7**, 1702019; 10.1002/aenm.201702019 (2017).
63. L. Pedesseau, D. Saporì, B. Traore, R. Robles, H.-H. Fang, M. A. Loi, H. Tsai, W. Nie, J.-C. Blancon, A. Neukirch, S. Tretiak, A. D. Mohite, C. Katan, J. Even, M. Kepenekian. Advances and Promises of Layered Halide Hybrid Perovskite Semiconductors. *ACS nano* **10**, 9776–9786; 10.1021/acsnano.6b05944 (2016).
64. H.-H. Fang, S. Adjokatse, S. Shao, J. Even, M. A. Loi. Long-lived hot-carrier light emission and large blue shift in formamidinium tin triiodide perovskites. *Nat. Commun.* **9**, 151; 10.1038/s41467-017-02684-w (2018).

65. B. A. Connor, L. Leppert, M. D. Smith, J. B. Neaton, H. I. Karunadasa. Layered Halide Double Perovskites: Dimensional Reduction of $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$. *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 5235–5240; 10.1021/jacs.8b01543 (2018).
66. F. Schmitz, J. Horn, N. Dengo, A. E. Sedykh, J. Becker, E. Maiworm, P. B  l  teky,   . Kukovecz, S. Gross, F. Lamberti, K. M  ller-Buschbaum, D. Schlettwein, D. Meggiolaro, M. Righetto, T. Gatti. Large Cation Engineering in Two-Dimensional Silver–Bismuth Bromide Double Perovskites. *Chem. Mater.* **33**, 4688–4700; 10.1021/acs.chemmater.1c01182 (2021).
67. F. Schmitz, R. Neisius, J. Horn, J. Sann, D. Schlettwein, M. Gerhard, T. Gatti. Tuning the optical properties of 2D monolayer silver-bismuth bromide double perovskite by halide substitution. *Nanotechnology* **33**, 215706; 10.1088/1361-6528/ac54df (2022).
68. G. C. Papavassiliou. Synthetic Three-and Lower-Dimensional Semiconductors Based on Inorganic Units. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. A* **286**, 231–238; 10.1080/10587259608042291 (1996).
69. T. Shi, H.-S. Zhang, W. Meng, Q. Teng, M. Liu, X. Yang, Y. Yan, H.-L. Yip, Y.-J. Zhao. Effects of organic cations on the defect physics of tin halide perovskites. *J. Mater. Chem. A* **5**, 15124–15129; 10.1039/C7TA02662E (2017).
70. W.-J. Yin, T. Shi, Y. Yan. Unusual defect physics in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite solar cell absorber. *Appl. Phys. Lett.* **104**, 63903; 10.1063/1.4864778 (2014).
71. A. Goyal, S. McKechnie, D. Pashov, W. Tumas, M. van Schilfgaarde, V. Stevanovi  . Origin of Pronounced Nonlinear Band Gap Behavior in Lead–Tin Hybrid Perovskite Alloys. *Chem. Mater.* **30**, 3920–3928; 10.1021/acs.chemmater.8b01695 (2018).
72. A. M. Ganose, C. N. Savory, D. O. Scanlon. Beyond methylammonium lead iodide. Prospects for the emergent field of ns^2 containing solar absorbers. *Chem. Commun.* **53**, 20–44; 10.1039/c6cc06475b (2016).
73. A. K. Jena, A. Kulkarni, T. Miyasaka. Halide Perovskite Photovoltaics: Background, Status, and Future Prospects. *Chem. Rev.* **119**, 3036–3103; 10.1021/acs.chemrev.8b00539 (2019).
74. Q. Dong, Y. Fang, Y. Shao, P. Mulligan, J. Qiu, L. Cao, J. Huang. Electron-hole diffusion lengths 175 μm in solution-grown $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ single crystals. *Science* **347**, 967–970; 10.1126/science.aaa5760 (2015).
75. A. Miyata, A. Mitoglu, 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; 10.1038/nphys3357 (2015).

76. C. Sheng, C. Zhang, Y. Zhai, K. Mielczarek, W. Wang, W. Ma, A. Zakhidov, Z. V. Vardeny. Exciton versus free carrier photogeneration in organometal trihalide perovskites probed by broadband ultrafast polarization memory dynamics. *Phys. Rev. Lett.* **114**, 116601; 10.1103/PhysRevLett.114.116601 (2015).
77. R. L. Milot, M. T. Klug, C. L. Davies, Z. Wang, H. Kraus, H. J. Snaith, M. B. Johnston, L. M. Herz. The Effects of Doping Density and Temperature on the Optoelectronic Properties of Formamidinium Tin Triiodide Thin Films. *Adv. Mater.* **30**, e1804506; 10.1002/adma.201804506 (2018).
78. T. Handa, A. Wakamiya, Y. Kanemitsu. Photophysics of lead-free tin halide perovskite films and solar cells. *APL Mater.* **7**, 80903; 10.1063/1.5109704 (2019).
79. F. Hao, C. C. Stoumpos, P. Guo, N. Zhou, T. J. Marks, R. P. H. Chang, M. G. Kanatzidis. Solvent-Mediated Crystallization of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ Films for Heterojunction Depleted Perovskite Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 11445–11452; 10.1021/jacs.5b06658 (2015).
80. S. J. Lee, S. S. Shin, Y. C. Kim, D. Kim, T. K. Ahn, J. H. Noh, J. Seo, S. I. Seok. Fabrication of Efficient Formamidinium Tin Iodide Perovskite Solar Cells through SnF_2 -Pyrazine Complex. *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 3974–3977; 10.1021/jacs.6b00142 (2016).
81. W. Liao, D. Zhao, Y. Yu, C. R. Grice, C. Wang, A. J. Cimaroli, P. Schulz, W. Meng, K. Zhu, R.-G. Xiong, Y. Yan. Lead-Free Inverted Planar Formamidinium Tin Triiodide Perovskite Solar Cells Achieving Power Conversion Efficiencies up to 6.22%. *Adv. Mater.* **28**, 9333–9340; 10.1002/adma.201602992 (2016).
82. X. Liu, K. Yan, D. Tan, X. Liang, H. Zhang, W. Huang. Solvent Engineering Improves Efficiency of Lead-Free Tin-Based Hybrid Perovskite Solar Cells beyond 9%. *ACS Energy Lett.* **3**, 2701–2707; 10.1021/acsenenergylett.8b01588 (2018).
83. M. H. Kumar, S. Dharani, W. L. Leong, P. P. Boix, R. R. Prabhakar, T. Baikie, C. Shi, H. Ding, R. Ramesh, M. Asta, M. Graetzel, S. G. Mhaisalkar, N. Mathews. Lead-free halide perovskite solar cells with high photocurrents realized through vacancy modulation. *Adv. Mater.* **26**, 7122–7127; 10.1002/adma.201401991 (2014).
84. S. Gupta, D. Cahen, G. Hodes. How SnF_2 Impacts the Material Properties of Lead-Free Tin Perovskites. *J. Phys. Chem. C* **122**, 13926–13936; 10.1021/acs.jpcc.8b01045 (2018).
85. J. H. Heo, J. Kim, H. Kim, S. H. Moon, S. H. Im, K.-H. Hong. Roles of SnX_2 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) Additives in Tin-Based Halide Perovskites toward Highly Efficient and Stable Lead-Free Perovskite Solar Cells. *J. Phys. Chem. Lett.* **9**, 6024–6031; 10.1021/acs.jpcclett.8b02555 (2018).
86. J. Pascual, M. Flatken, R. Félix, G. Li, S.-H. Turren-Cruz, M. H. Aldamasy, C. Hartmann, M. Li, D. Di Girolamo, G. Nasti, E. Hüsam, R. G. Wilks, A. Dallmann, M. Bär, A. Hoell, A. Abate. Fluoride Chemistry in Tin Halide Perovskites. *Angew. Chem.* **60**, 21583–21591; 10.1002/anie.202107599 (2021).

87. F. Gu, S. Ye, Z. Zhao, H. Rao, Z. Liu, Z. Bian, C. Huang. Improving Performance of Lead-Free Formamidinium Tin Triiodide Perovskite Solar Cells by Tin Source Purification. *Solar RRL* **2**, 1800136; 10.1002/solr.201800136 (2018).
88. H. J. Snaith, A. Abate, J. M. Ball, G. E. Eperon, T. Leijtens, N. K. Noel, S. D. Stranks, J. T.-W. Wang, K. Wojciechowski, W. Zhang. Anomalous Hysteresis in Perovskite Solar Cells. *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 1511–1515; 10.1021/jz500113x (2014).
89. 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.* **54**, 7905–7910; 10.1002/anie.201500014 (2015).
90. 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 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite solar cells: the role of a compensated electric field. *Energy Environ. Sci.* **8**, 995–1004; 10.1039/C4EE03664F (2015).
91. J. M. Azpiroz, E. Mosconi, J. Bisquert, F. de Angelis. Defect migration in methylammonium lead iodide and its role in perovskite solar cell operation. *Energy Environ. Sci.* **8**, 2118–2127; 10.1039/C5EE01265A (2015).
92. S. T. Birkhold, J. T. Pecht, 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; 10.1021/acs.jpcc.8b03255 (2018).
93. M. Stumpp, R. Ruess, J. Horn, J. Tinz, D. Schlettwein. I-V hysteresis of methylammonium lead halide perovskite films on microstructured electrode arrays. Dependence on preparation route and voltage scale. *Phys. Status Solidi A* **213**, 38–45; 10.1002/pssa.201532527 (2016).
94. H. Röhm, T. Leonhard, A. D. Schulz, S. Wagner, M. J. Hoffmann, A. Colmann. Ferroelectric Properties of Perovskite Thin Films and Their Implications for Solar Energy Conversion. *Adv. Mater.* **31**, e1806661; 10.1002/adma.201806661 (2019).
95. V. W. Bergmann, S. A. L. Weber, F. Javier Ramos, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, D. Li, A. L. Domanski, I. Lieberwirth, S. Ahmad, R. Berger. Real-space observation of unbalanced charge distribution inside a perovskite-sensitized solar cell. *Nat. Commun.* **5**, 5001; 10.1038/ncomms6001 (2014).
96. D. Moia, J. Maier. Ion Transport, Defect Chemistry, and the Device Physics of Hybrid Perovskite Solar Cells. *ACS Energy Lett.* **6**, 1566–1576; 10.1021/acsenerylett.1c00227 (2021).
97. M. Stumpp, R. Ruess, J. Müßener, D. Schlettwein. Freezing the polarization of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ perovskite films. *Mater. Today Chem.* **4**, 97–105; 10.1016/j.mtchem.2017.03.001 (2017).

98. J.-H. Im, C.-R. Lee, J.-W. Lee, S.-W. Park, N.-G. Park. 6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell. *Nanoscale* **3**, 4088–4093; 10.1039/C1NR10867K (2011).
99. in Chung, B. Lee, J. He, R. P. H. Chang, M. G. Kanatzidis. All-solid-state dye-sensitized solar cells with high efficiency. *Nature* **485**, 486–489; 10.1038/nature11067 (2012).
100. P. Docampo, J. M. Ball, M. Darwich, G. E. Eperon, H. J. Snaith. Efficient organometal trihalide perovskite planar-heterojunction solar cells on flexible polymer substrates. *Nat. Commun.* **4**, 2761; 10.1038/ncomms3761 (2013).
101. X. Zheng, B. Chen, J. Dai, Y. Fang, Y. Bai, Y. Lin, H. Wei, X. C. Zeng, J. Huang. Defect passivation in hybrid perovskite solar cells using quaternary ammonium halide anions and cations. *Nat. Energy* **2**, 17102; 10.1038/nenergy.2017.102 (2017).
102. D. Yang, R. Yang, K. Wang, C. Wu, X. Zhu, J. Feng, X. Ren, G. Fang, S. Priya, S. F. Liu. High efficiency planar-type perovskite solar cells with negligible hysteresis using EDTA-complexed SnO₂. *Nat. Commun.* **9**, 3239; 10.1038/s41467-018-05760-x (2018).
103. W. Tress. Maximum Efficiency and Open-Circuit Voltage of Perovskite Solar Cells. In *Organic-Inorganic Halide Perovskite Photovoltaics: From Fundamentals to Device Architectures*, edited by N.-G. Park, M. Grätzel & T. Miyasaka (Springer International Publishing, Cham, 2016), pp. 53–77.
104. I. Mora-Seró. How Do Perovskite Solar Cells Work? *Joule* **2**, 585–587; 10.1016/j.joule.2018.03.020 (2018).
105. O. J. Sandberg, J. Kurpiers, M. Stolterfoht, D. Neher, P. Meredith, S. Shoaee, A. Armin. On the Question of the Need for a Built-In Potential in Perovskite Solar Cells. *Adv. Mater. Interfaces* **7**, 2000041; 10.1002/admi.202000041 (2020).
106. M. Stolterfoht, C. M. Wolff, J. A. Márquez, S. Zhang, C. J. Hages, D. Rothhardt, S. Albrecht, P. L. Burn, P. Meredith, T. Unold, D. Neher. Visualization and suppression of interfacial recombination for high-efficiency large-area pin perovskite solar cells. *Nat. Energy* **3**, 847–854; 10.1038/s41560-018-0219-8 (2018).
107. P. Caprioglio, M. Stolterfoht, C. M. Wolff, T. Unold, B. Rech, S. Albrecht, D. Neher. On the Relation between the Open-Circuit Voltage and Quasi-Fermi Level Splitting in Efficient Perovskite Solar Cells. *Adv. Energy Mater.* **342**, 1901631; 10.1002/aenm.201901631 (2019).
108. D. Luo, R. Su, W. Zhang, Q. Gong, R. Zhu. Minimizing non-radiative recombination losses in perovskite solar cells. *Nat. Rev. Mater.* **5**, 44–60; 10.1038/s41578-019-0151-y (2020).
109. N.-G. Park, K. Zhu. Scalable fabrication and coating methods for perovskite solar cells and solar modules. *Nat. Rev. Mater.* **5**, 333–350; 10.1038/s41578-019-0176-2 (2020).

- 110.F. Ünlü, E. Jung, J. Haddad, A. Kulkarni, S. Öz, H. Choi, T. Fischer, S. Chakraborty, T. Kirchartz, S. Mathur. Understanding the interplay of stability and efficiency in A-site engineered lead halide perovskites. *APL Mater.* **8**, 70901; 10.1063/5.0011851 (2020).
- 111.M. Jošt, L. Kegelmann, L. Korte, S. Albrecht. Monolithic Perovskite Tandem Solar Cells: A Review of the Present Status and Advanced Characterization Methods Toward 30% Efficiency. *Adv. Energy Mater.* **10**, 1904102; 10.1002/aenm.201904102 (2020).
- 112.T. Leijtens, K. A. Bush, R. Prasanna, M. D. McGehee. Opportunities and challenges for tandem solar cells using metal halide perovskite semiconductors. *Nat. Energy* **3**, 828–838; 10.1038/s41560-018-0190-4 (2018).
- 113.M. Kaltenbrunner, G. Adam, E. D. Głowacki, M. Drack, R. Schwödiauer, L. Leonat, D. H. Apaydin, H. Groiss, M. C. Scharber, M. S. White, N. S. Sariciftci, S. Bauer. Flexible high power-per-weight perovskite solar cells with chromium oxide-metal contacts for improved stability in air. *Nat. Mater.* **14**, 1032–1039; 10.1038/nmat4388 (2015).
- 114.A. Extnance. The reality behind solar power's next star material. *Nature* **570**, 429–432; 10.1038/d41586-019-01985-y (2019).
- 115.A. Abate. Perovskite Solar Cells Go Lead Free. *Joule* **1**, 659–664; 10.1016/j.joule.2017.09.007 (2017).
- 116.B. Hailegnaw, S. Kirmayer, E. Edri, G. Hodes, D. Cahen. Rain on Methylammonium Lead Iodide Based Perovskites: Possible Environmental Effects of Perovskite Solar Cells. *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 1543–1547; 10.1021/acs.jpclett.5b00504 (2015).
- 117.K. Kalia, S. J. S. Flora. Strategies for safe and effective therapeutic measures for chronic arsenic and lead poisoning. *J. Occup. Health* **47**, 1–21; 10.1539/joh.47.1 (2005).
- 118.G. Flora, D. Gupta, A. Tiwari. Toxicity of lead: A review with recent updates. *Interdiscip. Toxicol.* **5**, 47–58; 10.2478/v10102-012-0009-2 (2012).
- 119.J. Li, H.-L. Cao, W.-B. Jiao, Q. Wang, M. Wei, I. Cantone, J. Lü, A. Abate. Biological impact of lead from halide perovskites reveals the risk of introducing a safe threshold. *Nat. Commun.* **11**, 310; 10.1038/s41467-019-13910-y (2020).
- 120.A. Babayigit, D. Duy Thanh, A. Ethirajan, J. Manca, M. Muller, H.-G. Boyen, B. Conings. Assessing the toxicity of Pb- and Sn-based perovskite solar cells in model organism *Danio rerio*. *Sci. Rep.* **6**, 18721; 10.1038/srep18721 (2016).
- 121.H. Murdock, D. Gibb, T. André. Renewables 2019 global status report.
- 122.M. Anaya, J. P. Correa-Baena, G. Lozano, M. Saliba, P. Anguita, B. Roose, A. Abate, U. Steiner, M. Grätzel, M. E. Calvo, A. Hagfeldt, H. Míguez. Optical analysis of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Sn}_x\text{Pb}_{1-x}\text{I}_3$ absorbers: a roadmap for perovskite-on-perovskite tandem solar cells. *J. Mater. Chem. A* **4**, 11214–11221; 10.1039/c6ta04840d (2016).

123. T. M. Koh, T. Krishnamoorthy, N. Yantara, C. Shi, W. L. Leong, P. P. Boix, A. C. Grimsdale, S. G. Mhaisalkar, N. Mathews. Formamidinium tin-based perovskite with low E_g for photovoltaic applications. *J. Mater. Chem. A* **3**, 14996–15000; 10.1039/C5TA00190K (2015).
124. S. Rühle. Tabulated values of the Shockley–Queisser limit for single junction solar cells. *Sol. Energy* **130**, 139–147; 10.1016/j.solener.2016.02.015 (2016).
125. W. Shockley, H. J. Queisser. Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells. *J. Appl. Phys.* **32**, 510–519; 10.1063/1.1736034 (1961).
126. L. Lanzetta, T. Webb, N. Zibouche, X. Liang, D. Ding, G. Min, R. J. E. Westbrook, B. Gaggio, T. J. MacDonald, M. S. Islam, S. A. Haque. Degradation mechanism of hybrid tin-based perovskite solar cells and the critical role of tin (IV) iodide. *Nat. Commun.* **12**, 2853; 10.1038/s41467-021-22864-z (2021).
127. H. Hoshi, N. Shigeeda, T. Dai. Improved oxidation stability of tin iodide cubic perovskite treated by 5-ammonium valeric acid iodide. *Mater. Lett.* **183**, 391–393; 10.1016/j.matlet.2016.07.048 (2016).
128. S. J. Lee, S. S. Shin, J. Im, T. K. Ahn, J. H. Noh, N. J. Jeon, S. I. Seok, J. Seo. Reducing Carrier Density in Formamidinium Tin Perovskites and Its Beneficial Effects on Stability and Efficiency of Perovskite Solar Cells. *ACS Energy Lett.* **3**, 46–53; 10.1021/acsenenergylett.7b00976 (2017).
129. W. Tress, M. T. Sirtl. $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ Double Perovskites as Lead-Free Alternatives for Perovskite Solar Cells? *Sol. RRL* **6**, 2100770; 10.1002/solr.202100770 (2022).
130. Z. Zhang, Y. Liang, H. Huang, X. Liu, Q. Li, L. Chen, D. Xu. Stable and Highly Efficient Photocatalysis with Lead-Free Double-Perovskite of $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$. *Angew. Chem.* **58**, 7263–7267; 10.1002/anie.201900658 (2019).
131. G. Liu, C. Wu, Z. Zhang, Z. Chen, L. Xiao, B. Qu. Ultraviolet-Protective Transparent Photovoltaics Based on Lead-Free Double Perovskites. *Sol. RRL* **4**, 2000056; 10.1002/solr.202000056 (2020).
132. H. Lei, D. Hardy, F. Gao. Lead-Free Double Perovskite $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$: Fundamentals, Applications, and Perspectives. *Adv. Funct. Mater.* **31**, 2105898; 10.1002/adfm.202105898 (2021).
133. B. Voigtländer. *Atomic Force Microscopy* (Springer International Publishing, Cham, 2019).
134. S. Sadewasser, T. Glatzel. *Kelvin Probe Force Microscopy* (Springer International Publishing, Cham, 2018).
135. W. Melitz, J. Shen, A. C. Kummel, S. Lee. Kelvin probe force microscopy and its application. *Surf. Sci. Rep.* **66**, 1–27; 10.1016/j.surfrep.2010.10.001 (2011).
136. T. Glatzel, S. Sadewasser, M. Lux-Steiner. Amplitude or frequency modulation-detection in Kelvin probe force microscopy. *Appl. Surf. Sci.* **210**, 84–89; 10.1016/S0169-4332(02)01484-8 (2003).

- 137.A. Axt, I. M. Hermes, V. W. Bergmann, N. Tausendpfund, S. A. L. Weber. Know your full potential: Quantitative Kelvin probe force microscopy on nanoscale electrical devices. *Beilstein J. Nanotechnol.* **9**, 1809–1819; 10.3762/bjnano.9.172 (2018).
- 138.S. Hudlet, M. Saint Jean, B. Roulet, J. Berger, C. Guthmann. Electrostatic forces between metallic tip and semiconductor surfaces. *J. Appl. Phys.* **77**, 3308–3314; 10.1063/1.358616 (1995).
- 139.G. Li, B. Mao, F. Lan, L. Liu. Practical aspects of single-pass scan Kelvin probe force microscopy. *Rev. Sci. Instrum.* **83**, 113701; 10.1063/1.4761922 (2012).
- 140.Clemens Matthias Geis. Ortsaufgelöste Charakterisierung des elektrischen Kontaktverhaltens an Grenzflächen organischer Halbleitermaterialien. Justus-Liebig-Universität, 2019.
- 141.M. Cardona, P. Fulde, K. von Klitzing, H.-J. Queisser, R. Merlin, H. Störmer, J. Shah. *Ultrafast Spectroscopy of Semiconductors and Semiconductor Nanostructures* (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1999).
- 142.J. Horn, I. Minda, H. Schwoerer, D. Schlettwein. Direct Observation of Charge Injection From $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ to Organic Semiconductors Monitored With sub-ps Transient Absorption Spectroscopy. *Phys. Status Solidi B* **131**, 1800265; 10.1002/pssb.201800265 (2018).
- 143.N. Droseros, B. Dänekamp, D. Tsokkou, P. P. Boix, N. Banerji. Charge injection and trapping at perovskite interfaces with organic hole transporting materials of different ionization energies. *APL Materials* **7**, 41115; 10.1063/1.5086692 (2019).
- 144.G. Grancini, D. Viola, Y. Lee, M. Saliba, S. Paek, K. T. Cho, S. Orlandi, M. Cavazzini, F. Fungo, M. I. Hossain, A. Belaidi, N. Tabet, G. Pozzi, G. Cerullo, M. K. Nazeeruddin. Femtosecond Charge-Injection Dynamics at Hybrid Perovskite Interfaces. *ChemPhysChem* **18**, 2381–2389; 10.1002/cphc.201700492 (2017).
- 145.B. Anand, S. Sampat, E. O. Danilov, W. Peng, S. M. Rupich, Y. J. Chabal, Y. N. Gartstein, A. V. Malko. Broadband transient absorption study of photoexcitations in lead halide perovskites: Towards a multiband picture. *Phys. Rev. B* **93**, 161205; 10.1103/PhysRevB.93.161205 (2016).
- 146.I. Minda, J. Horn, E. Ahmed, D. Schlettwein, H. Schwoerer. Ultrafast Charge Dynamics in Mixed Cation - Mixed Halide Perovskite Thin Films. *ChemPhysChem* **19**, 3010–3017; 10.1002/cphc.201800547 (2018).
- 147.C. M. Wolff, S. A. Bourelle, Q. Le Phuong, J. Kurpiers, S. Feldmann, P. Caprioglio, J. A. Marquez, J. Wolansky, T. Unold, M. Stolterfoht, S. Shoaee, F. Deschler, D. Neher. Orders of Recombination in Complete Perovskite Solar Cells – Linking Time-Resolved and Steady-State Measurements. *Adv. Energy Mater.* **11**, 2101823; 10.1002/aenm.202101823 (2021).
- 148.L. M. Herz. Charge-Carrier Dynamics in Organic-Inorganic Metal Halide Perovskites. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **67**, 65–89; 10.1146/annurev-physchem-040215-112222 (2016).

- 149.T. C. Sum, N. Mathews, G. Xing, S. S. Lim, W. K. Chong, D. Giovanni, H. A. Dewi. Spectral Features and Charge Dynamics of Lead Halide Perovskites: Origins and Interpretations. *Acc. Chem. Res.* **49**, 294–302; 10.1021/acs.accounts.5b00433 (2016).
- 150.J. A. R. Dimmock, S. Day, M. Kauer, K. Smith, J. Heffernan. Demonstration of a hot-carrier photovoltaic cell. *Prog Photovolt Res Appl* **22**, 151–160; 10.1002/pip.2444 (2014).
- 151.J. Dangelad-Flores, S. Eickelmann, H. Riegler. Deposition of polymer films by spin casting: A quantitative analysis. *Chem. Eng. Sci.* **179**, 257–264; 10.1016/j.ces.2018.01.012 (2018).
- 152.N. J. Jeon, J. H. Noh, Y. C. Kim, W. S. Yang, S. Ryu, S. I. Seok. Solvent engineering for high-performance inorganic-organic hybrid perovskite solar cells. *Nat. Mater.* **13**, 897–903; 10.1038/nmat4014 (2014).
- 153.Max Beu. Nutzung von Zinkoxid-Schichten in farbstoffsensibilisierten Festkörpersolarzellen. Justus-Liebig-Universität, 2014.
- 154.J. Horn, D. Schlettwein. Contact formation of C₆₀ to thin films of formamidinium tin iodide. *J. Mater. Res.* **35**, 2897–2904; 10.1557/jmr.2020.263 (2020).
- 155.X. Jiang, F. Wang, Q. Wei, H. Li, Y. Shang, W. Zhou, C. Wang, P. Cheng, Q. Chen, L. Chen, Z. Ning. Ultra-high open-circuit voltage of tin perovskite solar cells via an electron transporting layer design. *Nat. Commun.* **11**, 1245; 10.1038/s41467-020-15078-2 (2020).
- 156.J. Horn, D. Schlettwein. Energy Level Alignment of Formamidinium Tin Iodide in Contact with Organic Hole Transport Materials. *Phys. Status Solidi A* **219**, 2100698; 10.1002/pssa.202100698 (2022).
- 157.T. Hellmann, M. Wussler, C. Das, R. Dachauer, I. El-Helaly, C. Mortan, T. Mayer, W. Jaegermann. The difference in electronic structure of MAPi and MASi perovskites and its effect on the interface alignment to the HTMs spiro-MeOTAD and Cul. *J. Mater. Chem. C* **131**, 6050; 10.1039/C8TC06332J (2019).
- 158.S. Chen, T. W. Goh, D. Sabba, J. Chua, N. Mathews, C. H. A. Huan, T. C. Sum. Energy level alignment at the methylammonium lead iodide/copper phthalocyanine interface. *APL Mater.* **2**, 81512; 10.1063/1.4889844 (2014).
- 159.G. Ji, B. Zhao, F. Song, G. Zheng, X. Zhang, K. Shen, Y. Yang, S. Chen, X. Gao. The energy level alignment at the CH₃NH₃PbI₃/pentacene interface. *Appl. Surf. Sci.* **393**, 417–421; 10.1016/j.apsusc.2016.10.033 (2017).
- 160.R. Kentsch, M. Scholz, J. Horn, D. Schlettwein, K. Oum, T. Lenzer. Exciton Dynamics and Electron–Phonon Coupling Affect the Photovoltaic Performance of the Cs₂AgBiBr₆ Double Perovskite. *J. Phys. Chem. C* **122**, 25940–25947; 10.1021/acs.jpcc.8b09911 (2018).

- 161.F. Schmitz, K. Guo, J. Horn, R. Sorrentino, G. Conforto, F. Lamberti, R. Brescia, F. Drago, M. Prato, Z. He, U. Giovanella, F. Cacialli, D. Schlettwein, D. Meggiolaro, T. Gatti. Lanthanide-Induced Photoluminescence in Lead-Free $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ Bulk Perovskite: Insights from Optical and Theoretical Investigations. *J. Phys. Chem. Lett.* **11**, 8893–8900; 10.1021/acs.jpcllett.0c02317 (2020).
- 162.M. Ghasemi, L. Zhang, J.-H. Yun, M. Hao, D. He, P. Chen, Y. Bai, T. Lin, M. Xiao, A. Du, M. Lyu, L. Wang. Dual-Ion-Diffusion Induced Degradation in Lead-Free $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ Double Perovskite Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* **30**, 2002342; 10.1002/adfm.202002342 (2020).
- 163.Y. Zhang, Y. Wang, Z.-Q. Xu, J. Liu, J. Song, Y. Xue, Z. Wang, J. Zheng, L. Jiang, C. Zheng, F. Huang, B. Sun, Y.-B. Cheng, Q. Bao. Reversible Structural Swell-Shrink and Recoverable Optical Properties in Hybrid Inorganic-Organic Perovskite. *ACS nano* **10**, 7031–7038; 10.1021/acs.nano.6b03104 (2016).
- 164.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; 10.1002/aenm.201500615 (2015).
- 165.Z. Xiao, Y. Yuan, Y. Shao, Q. Wang, Q. Dong, C. Bi, P. Sharma, A. Gruverman, J. Huang. Giant switchable photovoltaic effect in organometal trihalide perovskite devices. *Nat. Mater.* **14**, 193–198; 10.1038/nmat4150 (2015).
- 166.W. Pan, H. Wu, J. Luo, Z. Deng, C. Ge, C. Chen, X. Jiang, W.-J. Yin, G. Niu, L. Zhu, L. Yin, Y. Zhou, Q. Xie, X. Ke, M. Sui, J. Tang. $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ single-crystal X-ray detectors with a low detection limit. *Nat. Photonics* **11**, 726–732; 10.1038/s41566-017-0012-4 (2017).
- 167.Jonas Glaser. Einfluss eines elektrischen Feldes auf den Potenzialverlauf in dünnen Filmen aus $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ auf mikrostrukturierten Interdigitalelektroden. Masterthesis im Studiengang Materialwissenschaft. Justus-Liebig-Universität, 28.02.2022.
- 168.N. Chen, T. Cai, W. Li, K. Hills-Kimball, H. Yang, M. Que, Y. Nagaoka, Z. Liu, D. Yang, A. Dong, C.-Y. Xu, R. Zia, O. Chen. Yb- and Mn-Doped Lead-Free Double Perovskite $\text{Cs}_2\text{AgBiX}_6$ (X = Cl-, Br-) Nanocrystals. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11**, 16855–16863; 10.1021/acsami.9b02367 (2019).
- 169.J. Yang, S. Xiong, J. Song, H. Wu, Y. Zeng, L. Lu, K. Shen, T. Hao, Z. Ma, F. Liu, C. Duan, M. Fahlman, Q. Bao. Energetics and Energy Loss in 2D Ruddlesden–Popper Perovskite Solar Cells. *Adv. Energy Mater.* **10**, 2000687; 10.1002/aenm.202000687 (2020).
- 170.D. B. Mitzi. Solution-processed inorganic semiconductors. *J. Mater. Chem.* **14**, 2355; 10.1039/b403482a (2004).
- 171.S. T. Birkhold, J. T. Pecht, H. Liu, R. Giridharagopal, G. E. Eperon, L. Schmidt-Mende, X. Li, D. S. Ginger. Interplay of Mobile Ions and Injected Carriers Creates Recombination Centers in Metal Halide Perovskites under Bias. *ACS Energy Lett.* **3**, 1279–1286; 10.1021/acsenergylett.8b00505 (2018).

- 172.C. Wu, K. Wang, Y. Jiang, D. Yang, Y. Hou, T. Ye, C. S. Han, B. Chi, L. Zhao, S. Wang, W. Deng, S. Priya. All Electro spray Printing of Carbon-Based Cost-Effective Perovskite Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* **31**, 2006803; 10.1002/adfm.202006803 (2021).
- 173.M. T. Sirtl, R. Hooijer, M. Armer, F. G. Ebadi, M. Mohammadi, C. Maheu, A. Weis, B. T. van Gorkom, S. Häring, R. A. J. Janssen, T. Mayer, V. Dyakonov, W. Tress, T. Bein. 2D/3D Hybrid $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ Double Perovskite Solar Cells: Improved Energy Level Alignment for Higher Contact-Selectivity and Large Open Circuit Voltage. *Adv. Energy Mater.* **12**, 2103215; 10.1002/aenm.202103215 (2022).

Liste der verwendeten Symbole

μ_n bzw. μ_p	Beweglichkeit von Elektronen bzw. Löchern
E_A	Energie des Akzeptor-Niveaus in n-dotierten Halbleitern
E_C	Energie der Unterkante des Leitungsbands
E_D	Energie des Donator-Niveaus in p-dotierten Halbleitern
E_F	Fermi-Energie
E_{Fn} bzw. E_{Fp}	Energie des Quasi-Fermi-Niveaus von Elektronen bzw. Löchern
E_V	Energie der Oberkante des Valenzbandes
E_g	Energie der optischen Bandlücke
E_{vac}	Vakuumenergie
F_{el}	Elektrostatische Wechselwirkung
F_{ts}	Kraft zwischen AFM-Messspitze und Probenoberfläche
J_n	Nettostromdichte
N_A bzw. N_D	Konzentration von Akzeptoren bzw. Donatoren
U_{CPD}	Kontaktpotentialdifferenz
U_{OC}	Leerlaufspannung
U_{dc} bzw. U_{ac}	Gleich- bzw. Wechselspannung
W_n bzw. W_p	Ausdehnung der Raumladungszone im n- bzw. p-dotierten Bereich
f_0	Resonanzfrequenz
j_{SC}	Kurzschlussstromdichte
k_B	Boltzmann-Konstante
n_i	intrinsische Ladungsträgerkonzentration
n_n bzw. n_p	Konzentration von Elektronen als Majoritäts- bzw. Minoritätsladungsträger
p_p bzw. p_n	Konzentration von Löchern als Majoritäts- bzw. Minoritätsladungsträger
r_i	Goldschmidt-Ionenradius
ϵ_s	Elektrische Permittivität des Halbleiters
φ_{SB}	Höhe der Schottky-Barriere
ψ_{bi}	Diffusionsspannung
$\psi_i(x)$	Potentialverlauf im Halbleiterkontakt
ψ_n bzw. ψ_p	Potential außerhalb der Raumladungszone im n- bzw. p-dotierten HL
ω_{ac}	Frequenz von U_{ac}
Δ	Energie des Grenzflächendipol
Φ	Austrittsarbeit
C	Kapazität
T	absolute Temperatur
X	Elektronenaffinität
j	Stromdichte

k	Federkonstante
q, e	Elementarladung
t	Goldschmidtscher Toleranzfaktor
ρ	Raumladungsdichte

Danksagungen

Zunächst möchte ich mich bei Prof. Dr. Schlettwein bedanken, nicht nur für die Begutachtung dieser Arbeit, sondern auch für die unzähligen Diskussionen, Gespräche und Meetings, die entscheidend dazu beigetragen haben, dass ich heute der Wissenschaftler bin der ich bin.

Außerdem danke ich Prof. Dr. Hofmann für die Bereitschaft das Zweitgutachten für diese Arbeit anzufertigen.

Weiterhin gilt mein Dank den aktuellen und ehemaligen Mitgliedern der AG Schlettwein. Diese Promotion wären ohne deren Vorarbeiten nicht möglich gewesen. Die immer gute Stimmung, das gemeinsame Einläuten des Wochenendes und die vielen Tagungsbesuche haben den Labor- und Büroalltag bereichert.

Besonderer Dank gilt Jonas Glaser und Tim Schneider, deren Ergebnisse direkt in diese Arbeit miteingeflossen sind und deren Arbeiten ich gerne begleitet und betreut habe.

Fabian Schmitz danke ich natürlich auch als sehr verlässlichem Lieferanten des magischen orangenen Pulvers. Bei ihm und bei Dr. Teresa Gatti möchte ich mich für die sehr produktive Zusammenarbeit bedanken.

Zusätzlich bedanke ich mich bei der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Lenzer und Prof. Dr. Oum an der Universität Siegen für die gemeinsamen Experimente und Diskussionen – insbesondere bei Robin Kentsch, dessen Begeisterung für Photovoltaik ansteckend war.

Ein weiterer Dank gilt der Deutschen Bahn. Dank unzähliger Stunden Verspätung hatte ich viel Zeit überkommene Experimente nachzudenken und mich von den durchgeführten zu erholen.

Schlussendlich danke ich meiner Familie. Meine Eltern haben mich immer darin bestärkt den manchmal steinigen Weg zur Promotion zu gehen. Meine Freundin Lisa hat mit ihrem offenen Ohr und ihrer Unterstützung unglaublich zum Abschluss dieser Arbeit beigetragen. Und zum Schluss bedanke ich mich bei meiner Tochter Leni – ihre Geburt war die schönste und willkommenste Verzögerung meiner Promotion.

Anhang: Publikationen und Tagungsbeiträge

Im Folgenden sind alle Publikationen zu denen ich als Autor beigetragen habe aufgelistet. Die hervorgehobenen Arbeiten unter A.1 sind Bestandteil dieser Dissertation (Publikationen 1 – 4). Auf die unter A.2 hervorgehobenen Arbeiten wird in dieser Dissertation direkt verwiesen oder von mir gemessene Daten gezeigt.

A.1 Publikationen als Erstautor

J. Horn, I. Minda, H. Schwoerer, D. Schlettwein, Direct Observation of Charge Injection from $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ to Organic Semiconductors Monitored With sub-ps Transient Absorption Spectroscopy. *Phys. Status Solidi B* **131**, 1800265; 10.1002/pssb.201800265 (2018).¹⁴²

J. Horn, M. Scholz, K. Oum, T. Lenzer, T. & Schlettwein, D. Influence of phenylethylammonium iodide as additive in the formamidinium tin iodide perovskite on interfacial characteristics and charge carrier dynamics. *APL Mater.* **7**, 31112; 10.1063/1.5083624 (2019). [Publikation 2]²⁹

J. Horn, D. Schlettwein, Contact formation of C_{60} to thin films of formamidinium tin iodide. *J. Mater. Res.*, 1–8; 10.1557/jmr.2020.263 (2020). [Publikation 3]¹⁵⁴

J. Horn, D. Schlettwein, D. Role of Interfaces and Contact Formation for the Application of Lead-Free Perovskite Materials in Photovoltaic Cells. *Phys. Status Solidi RRL*, 2100369; 10.1002/pssr.202100369 (2021). [Publikation 1]²¹

J. Horn, D. Schlettwein, Energy Level Alignment of Formamidinium Tin Iodide in Contact with Organic Hole Transport Materials. *Phys. Status Solidi A.*, 2100698; 10.1002/pssa.202100698 (2022). [Publikation 4]¹⁵⁶

A.2 Publikationen als Co-Autor

M. Stumpp, R. Ruess, J. Horn, J. Tinz C. Richter, D. Schlettwein, I-V hysteresis of methylammonium lead halide perovskite films on microstructured electrode arrays: Dependence on preparation route and voltage scale. *Phys. Status Solidi A.* **231**, 38-45; 10.1002/pssa.201532527 (2015).⁹³

M. Weiss, J. Horn, C. Richter, D. Schlettwein, Preparation and characterization of methylammonium tin iodide layers as photovoltaic absorbers. *Phys. Status Solidi A.* **213**, 975-981; 10.1002/pssa.20153294 (2016).

I. Minda, J. Horn, E. Ahmed, D. Schlettwein, H. Schwoerer, Ultrafast Charge Dynamics in Mixed Cation-Mixed Halide Perovskite Thin Films. *ChemPhysChem* **19**, 3010–3017; 10.1002/cphc.201800547 (2018).¹⁴⁶

R. Kentsch, M. Scholz, J. Horn, D. Schlettwein, K. Oum, T. Lenzer Exciton Dynamics and Electron–Phonon Coupling Affect the Photovoltaic Performance of the $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ Double Perovskite. *J. Phys. Chem. C* **122**, 25940–25947; 10.1021/acs.jpcc.8b09911 (2018).¹⁶⁰

R. Ruess, J. Horn, A. Ringleb, D. Schlettwein, Electron Collection by Electrodeposited ZnO in Dye-Sensitized Solar Cells with TEMPO +/0 as the Redox Mediator. *J. Phys. Chem. C* **123**, 22074–22082; 10.1021/acs.jpcc.9b06796 (2019).

F. Schmitz, K. Guo, J. Horn, R. Sorrentino, G. Conforto, F. Lamberti, R. Brescia, F. Drago, M. Prato, Z. He, U. Giovanella, F. Cacialli, D. Schlettwein, D. Meggiolaro, T. Gatti Lanthanide-Induced Photoluminescence in Lead-Free $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ Bulk Perovskite: Insights from Optical and Theoretical Investigations. *J. Phys. Chem. Lett.* **11**, 8893–8900; 10.1021/acs.jpclett.0c02317 (2020).¹⁶¹

F. Schmitz, J. Horn, N. Dengo, A. E. Sedykh, J. Becker, E. Maiworm, P. Bélteky, Á. Kukovecz, S. Gross, F. Lamberti, K. Müller-Buschbaum, D. Schlettwein, D. Meggiolaro, M. Righetto, T. Gatti, Large Cation Engineering in Two-Dimensional Silver–Bismuth Bromide Double Perovskites. *Chem. Mater.* **33**, 4688–4700; 10.1021/acs.chemmater.1c01182 (2021).⁶⁶

F. Schmitz, R. Neisius, J. Horn, J. Sann, D. Schlettwein, M. Gerhard, T. Gatti, Tuning the optical properties of 2D monolayer silver-bismuth bromide double perovskite by halide substitution. *Nanotechnology* **33**, 215706; 10.1088/1361-6528/ac54df (2022).⁶⁷

A.3 Tagungsbeiträge

DPG-Frühjahrstagung 2018, Berlin: *“Photoinduced charge generation and dynamics in thin films of $FA_{1-x}MA_xPb_{1-3-y}Br_y$ as observed by fs-transient absorption spectroscopy”*

E-MRS Tagung Warschau 2017: *“Charge extraction from $CH_3NH_3Pb_{1-3-x}Cl_x$ to PEDOT:PSS monitored by means of ultrafast transient absorption spectroscopy”*

Joint Workshop on Materials Engineering Science, Osaka, 2019: *“Influence of phenylethylammonium iodide as additive in formamidinium tin iodide perovskite”*

DPG-Frühjahrstagung 2019, Regensburg: *“Interfacial Characteristics and Charge Carrier Dynamics in Formamidinium Tin Iodide and Phenylethylammonium/Formamidinium Tin Iodide”*

Virtual MRS Fall Meeting 2020: *“Energy Level Alignment of Formamidinium Tin Iodide with Organic Contact Materials”*