

INAUGURAL-DISSERTATION  
zur  
Erlangung der Doktorwürde  
der  
Naturwissenschaftlich-Mathematischen  
Gesamtfakultät  
der Ruprecht-Karls-Universität  
Heidelberg

vorgelegt von  
M.Sc. Christian Müller  
aus Leipzig, Deutschland

Tag der mündlichen Prüfung: 19.01.2017



**Herstellung und  
Charakterisierung  
dünner Schichten aus  
Bleihalogenid-Perowskit-  
Halbleitern  
und darauf basierender  
Solarzellen**

Gutachter: Prof. Dr. Wolfgang Kowalsky  
Prof. Dr. Albrecht Winnacker



## **Herstellung und Charakterisierung dünner Schichten aus Bleihalogenid-Perowskit-Halbleitern und darauf basierender Solarzellen**

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die optischen und elektronischen Eigenschaften von Bleihalogenid-Perowskit Halbleitern untersucht. Hierzu wurde zunächst eine Anlage zur Vakuumprozessierung dünner Schichten aufgebaut und in Betrieb genommen. Mittels Infrarot-Spektroskopie (IR) konnten alle Schwingungsbanden in Methylammonium-Bleihalogenid ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ,  $\text{X}=\text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$ ) Schichten bestimmt werden. Es wurde festgestellt, dass sich die Variation des Halogens nicht signifikant auf die Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem organischen Kation und dem anorganischen Käfig auswirkt. Mit dieser Methode konnte auch der Einfluss des Methylammoniumiodid Partialdrucks während des Koverdampfens auf die Filmstöchiometrie gezeigt werden. Es konnte zudem ein Modell zum Einbau von Wasser in  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  vorgeschlagen werden. Der Einfluss der Filmstöchiometrie und einer veränderten Messatmosphäre auf den Ladungstranport konnte anhand von elektrischen Messungen an planaren Bauteilen nachgewiesen werden. Es wurde eine Vergrößerung des Fotostroms in Sauerstoff- und Wasserreicher Atmosphäre festgestellt. Diese wird einem Passivieren von Defektzuständen und einer Unterstützung des Ionentransports zugeschrieben. Abschließend wurden Solarzellen mit Perowskit-Schichten als Absorbermaterial untersucht. Der Potentialverlauf innerhalb dieser Solarzellen wurde mittels Raster-Kelvin Mikroskopie (SKPM) bestimmt. Es konnte festgestellt werden, dass Transportbarrieren an den Grenzflächen zu den Kontaktschichten für schlechtere Solarzellenleistungen verantwortlich sind und bei der Degradation eine Rolle spielen. Die Korrelation von Kennlinien und SKPM-Messungen von Solarzellen in einem äußeren elektrischen Feld legen eine Ionenwanderung nahe.

**Preparation and characterization of lead halide perovskite thin films and solar cells thereof** – This work examines the optical and electrical properties of lead halide perovskite semiconductors. First, a dedicated setup was built and tested for vacuum based processing lead halide perovskite layers. Using infrared spectroscopy (IR) all vibrational modes in  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  ( $\text{X}=\text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$ ) were determined. We found no influence of the halide on the strength of the hydrogen bonds between the organic cation and the inorganic cage. Via the same method, the influence of the methylammonium iodide partial pressure during co-evaporation on the film stoichiometry was shown. Additionally, a model has been developed for waterinfiltration into  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ . The impact of the film stoichiometry and a varied atmosphere on charge transport was studied with electrical measurements on planar devices. We found a strong increase of photocurrent in oxygen and water rich atmospheres. This is attributed to a passivation of trap states and the triggering of ionic conduction. The potential distribution within solar cells was investigated using Scanning Kelvin Probe Microscopy (SKPM). Transport barriers at the contacts were observed to be responsible for a decrease of the solar cells efficiency and to play a role in degradation. Possible ion migration was detected by correlating efficiency and SKPM measurements of solar cells in an external field.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Allgemeine Einleitung . . . . .	1
1.2	Ziel dieser Arbeit . . . . .	2
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1	Halbleiter . . . . .	5
2.1.1	Elektronische Eigenschaften von Halbleitern . . . . .	5
2.1.1.1	Energiebänder und Bandlücke in kristallinen Festkörpern . . . . .	6
2.1.1.2	Zustandsdichte der Besetzung der Energiebänder	11
2.1.1.3	Elektronen und Löcher als Ladungsträger in Halbleitern . . . . .	13
2.1.1.4	Angeregte Interbandübergänge . . . . .	15
2.1.1.5	Ladungstransport entlang der Energiebänder	15
2.1.1.6	Dotieren von Halbleitern . . . . .	17
2.1.1.7	Defekte in Kristallen . . . . .	18
2.1.2	Grenzschichten . . . . .	19
2.1.2.1	Übergang zwischen zwei Halbleitern . . . . .	19
2.1.2.2	Übergang zwischen einem Halbleiter und einem Metall . . . . .	21
2.1.3	Anlegen eines äußeren elektrischen Felds an einen Halbleiter . . . . .	25
2.1.4	Wechselwirkung mit Licht . . . . .	25
2.1.4.1	Schwingungsanregungen durch Licht . . . . .	28
2.1.5	Physik der Solarzelle . . . . .	31
2.1.5.1	Zusammenhang zwischen der Bandlücke und der Bauteildicke . . . . .	31
2.1.5.2	Ladungsträgergewinnung und -trennung . . . . .	33
2.1.5.3	Verluste durch Rekombination . . . . .	36
2.1.5.4	Kenngrößen einer Solarzelle . . . . .	36
2.1.5.5	Eigenschaften der Kennlinie . . . . .	39
2.2	Bleihalogenid-Perowskit-Halbleiter . . . . .	39
2.2.1	Aufbau der Solarzellen . . . . .	44

<b>3</b>	<b>Experimentelle Methoden</b>	<b>47</b>
3.1	Probenherstellung . . . . .	47
3.1.1	Herstellungsverfahren . . . . .	48
3.1.1.1	Chemische Flüssigprozessierung . . . . .	48
3.1.1.2	Thermisches Koverdampfen im Hochvakuum . . . . .	50
3.1.1.3	Dampfgestützte Umwandlung der Filme . . . . .	51
3.1.2	Herstellung der Kontakte der Solarzellen . . . . .	52
3.2	Charakterisierungsmethoden . . . . .	52
3.2.1	Rasterelektronenmikroskopie . . . . .	53
3.2.2	Fokussierter Ionenstrahl . . . . .	55
3.2.3	Rastersondenmikroskopie . . . . .	56
3.2.3.1	Rasterkraftmikroskopie . . . . .	57
3.2.3.2	Raster-Kelvin-Mikroskopie . . . . .	58
3.2.4	Auriga Cross Beam <sup>®</sup> System . . . . .	61
3.2.5	UV/Vis-Spektroskopie . . . . .	62
3.2.6	Elektronische Charakterisierung der Bauteile . . . . .	64
3.2.7	Das FTIR-Spektrometer Vertex 80v . . . . .	67
<b>4</b>	<b>Stand der Technik</b>	<b>73</b>
4.1	Einfluss von Korngrößen, -grenzen und dem Herstellungsverfahren	73
4.2	Der Einfluss von Wasser auf MAPbI <sub>3</sub> . . . . .	74
4.3	Raster-Kelvin-Mikroskopie an Bleihalogenid-Perowskit-Solarzellen- querschnitten . . . . .	76
4.4	Ionenwanderung in MAPbI <sub>3</sub> Filmen . . . . .	76
<b>5</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>81</b>
5.1	Charakterisierung verschiedener Bleihalogenid-Perowskit-Schichten	81
5.1.1	Rasterelektronen- und Rasterkraftmikroskopie . . . . .	81
5.1.1.1	Untersuchung von MAPbX <sub>3</sub> Filmen durch dampf- gestützte Umwandlung . . . . .	82
5.1.1.2	Untersuchung von MAPbI <sub>3</sub> hergestellt durch Spincoating . . . . .	83
5.1.1.3	Untersuchung von koverdampfenden Schichten . . . . .	89
5.1.1.4	Diskussion der Ergebnisse . . . . .	90
5.1.2	UV/Vis-Spektroskopie an koverdampfenden und umgewan- delten MAPbX <sub>3</sub> Filmen . . . . .	91
5.1.2.1	Diskussion der Ergebnisse . . . . .	93
5.1.3	IR-Messungen an MAPbX <sub>3</sub> Filmen . . . . .	96
5.1.3.1	Untersuchung der verschiedenen MAPbX <sub>3</sub> Filme	96
5.1.3.2	Analyse des thermischen Koverdampfens . . . . .	98

5.1.3.3	Diskussion der Ergebnisse . . . . .	100
5.1.4	Einfluss des MAI Partialdrucks beim Koverdampfen auf die MAPbI <sub>3</sub> Stöchiometrie . . . . .	102
5.1.4.1	IR-Messungen an MAPbI <sub>3</sub> Filmen mit unterschiedlichem MA-Gehalt . . . . .	102
5.1.4.2	Elektrische Messungen an MAPbI <sub>3</sub> Filmen mit unterschiedlichem MA-Gehalt . . . . .	103
5.1.4.3	Diskussion der Ergebnisse . . . . .	104
5.2	MAPbI <sub>3</sub> Filme im äußeren elektrischen Feld . . . . .	105
5.2.1	Diskussion der Ergebnisse . . . . .	107
5.3	Wasserinfiltration in MAPbI <sub>3</sub> Filmen . . . . .	110
5.3.1	Allgemeine Charakterisierung der Schichten . . . . .	111
5.3.1.1	Diskussion der Ergebnisse . . . . .	114
5.3.2	IR-Spektren von MAPbI <sub>3</sub> Filmen in verschiedenen Messatmosphären . . . . .	115
5.3.2.1	Diskussion der Ergebnisse . . . . .	116
5.3.3	Elektrische Messungen an planaren MAPbI <sub>3</sub> Bauteilen in verschiedenen Messatmosphären . . . . .	117
5.3.3.1	Diskussion der Ergebnisse . . . . .	121
5.4	Solarzellencharakterisierung mit Hilfe von SKPM . . . . .	122
5.4.1	Beispielmessung an einer MAPbI <sub>3</sub> Solarzelle . . . . .	123
5.4.1.1	Diskussion des Verlaufs des Querschnitts . . . . .	126
5.4.2	SKPM Messungen an MAPbI <sub>3</sub> Solarzellen unter Arbeitsbedingungen . . . . .	127
5.4.2.1	Diskussion der Ergebnisse . . . . .	129
5.4.3	Vergleich der SKPM Messungen einer neu prozessierten und einer degradierten FACsPbI <sub>3</sub> Solarzellen . . . . .	131
5.4.3.1	Diskussion der Ergebnisse . . . . .	134
5.4.4	SKPM Messungen an MAPbI <sub>3</sub> Solarzellen mit organischen Kontaktmaterialien . . . . .	136
5.4.4.1	SKPM Messungen an einer n-i-p Struktur . . . . .	139
5.4.4.1.1	Diskussion der Ergebnisse	145
5.4.4.2	SKPM Messungen an einer p-i-n Struktur . . . . .	145
5.4.4.2.1	Diskussion der Ergebnisse	150
5.4.4.3	Auswirkung einer länger angelegten Spannung auf MAPbI <sub>3</sub> Solarzellen . . . . .	151
5.4.4.3.1	Anlegen einer äußeren Spannung an eine MAPbI <sub>3</sub> p-i-n Solarzelle . . . . .	151

## *Inhaltsverzeichnis*

5.4.4.3.2	Anlegen einer äußeren Spannung an eine MAPbI <sub>3</sub> n-i-p Solarzelle 155	
5.4.4.3.3	Diskussion der Ergebnisse 156	
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>161</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>166</b>
	<b>Publikationen und Konferenzbeiträge</b>	<b>185</b>

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Darstellung der Entwicklung der Effizienzen verschiedener Solarzellen-Technologien. . . . .	3
2.1	Dispersionsrelation im eindimensionalen Fall. . . . .	8
2.2	Aufhebung der Entartung der Dispersionsrelation im eindimensionalen Fall. . . . .	9
2.3	Aufspaltung der Energieniveaus im periodischen Potential. . .	11
2.4	Fermi-Dirac-Verteilung. . . . .	12
2.5	Schematische Darstellung eines direkten und indirekten Halbleiters. . . . .	14
2.6	Absorption und Emission eines Photons im Bändermodell. . .	16
2.7	Darstellung der Austrittsarbeit für einen p- und einen n-Halbleiter.	18
2.8	Darstellung eines pn-Überganges. . . . .	20
2.9	Metall-Halbleiter Übergang. . . . .	22
2.10	Halbleiter im äußeren Feld. . . . .	24
2.11	Dielektrische Funktion. . . . .	27
2.12	Frequenzabhängigkeit der dielektrischen Funktion. . . . .	30
2.13	Shockley-Queisser Grenze. . . . .	32
2.14	Schematische Darstellung der Ladungsträgerbewegung im Halbleiter. . . . .	34
2.15	Schematisches Banddiagramm einer p-i-n Solarzelle. . . . .	35
2.16	Schaltplan des 2-Dioden-Models. . . . .	37
2.17	Darstellung einer Strom-Spannungskennlinie. . . . .	38
2.18	Auswirkung von nicht idealem $R_P$ und $R_S$ auf die Kennlinie. .	40
2.19	Darstellung der $ABX_3$ Perowskit-Struktur. . . . .	41
2.20	Berechnetes Banddiagramm des $MAPbI_3$ . . . . .	42
2.21	Darstellung des Absorptionskoeffizienten von $MAPbI_3$ . . . . .	43
2.22	Darstellung der verschiedenen Schichten der Solarzelle. . . . .	44
2.23	Darstellung der Bandstruktur der $MAPbX_3$ Schichtstapel. . .	45
3.1	Abbildung der Anlage zur Herstellung der Absorberschichten.	47
3.2	Schematische Darstellung der geometrischen Anordnung in der Dampfkammer. . . . .	50

## Abbildungsverzeichnis

3.3	Darstellung der Detektoren des REM. . . . .	54
3.4	Unterschied einer Abbildung zwischen dem SE2 Detektor und dem In-Lens Detektor. . . . .	55
3.5	Darstellung der Arbeitsweise der Kelvinsonde. . . . .	58
3.6	Darstellung der SEM-AFM Zusammenführung. . . . .	62
3.7	Lasergang und Spiegelanordnung des AFM. . . . .	63
3.8	Darstellung de Substrathalter für das in der Auriga integrierte SPM. . . . .	64
3.9	Aufgedampfte Fingerstruktur . . . . .	65
3.10	Modifizierte Cryo-Pumpstation für elektrische Messungen. . .	66
3.11	Strahlengang des Vertex 80v. . . . .	68
4.1	Darstellung des reversiblen Einbaus von Wasser in MAPbI <sub>3</sub> . . .	75
4.2	SKPM Messungen an einem MAPbI <sub>3</sub> Solarzellenquerschnitt mit mesoporösen TiO <sub>2</sub> . . . . .	77
4.3	Darstellung der verschiedenen möglichen Pfade für eine Ionenwanderung. . . . .	79
4.4	Darstellung der durch Yuan et al. gezeigten Ionenwanderung. .	80
5.1	AFM Aufnahme einer durch dampfgestütztes Umwandeln hergestellten MAPbI <sub>3</sub> Schicht. . . . .	82
5.2	AFM und REM Aufnahme von MAPbBr <sub>3</sub> und MAPbCl <sub>3</sub> hergestellt durch dampfgestützte Umwandlung. . . . .	84
5.3	Vergleich von MAPbI <sub>3</sub> Schichten umgewandelt aus langsam und schnell aufgedampften PbI <sub>2</sub> Schichten. . . . .	85
5.4	REM Aufnahmen einer gspincoateten MAPbI <sub>3</sub> Schicht auf PEDOT:PSS und TiO <sub>x</sub> . . . . .	86
5.5	AFM Aufnahmen einer MAPbI <sub>3</sub> Schicht hergestellt unter verschiedenen Atmosphären. . . . .	87
5.6	REM Aufnahme eines MAPbI <sub>3</sub> Filmes prozessiert an Umgebungsatmosphäre. . . . .	88
5.7	AFM und REM Aufnahmen von koverdampften MAPbI <sub>3</sub> und MAPbCl <sub>3</sub> Schichten. . . . .	88
5.8	Vergleich der AFM Bilder von koverdampften Schichten bei hohem und niedrigem MAI Hintergrunddruck. . . . .	89
5.9	UV/Vis Absorptionsspektren und TAUC-Plots von MAPbI <sub>3</sub> Schichten hergestellt durch VAVP und Koverdampften. . . . .	92
5.10	UV/Vis Absorptionsspektren und TAUC-Plots von MAPbBr <sub>3</sub> und MAPbCl <sub>3</sub> Schichten. . . . .	94

5.11	UV/Vis Absorptionsspektrum und TAUC-Plot eines koverdampften MAPbI <sub>3</sub> Film mit niedrigem MAI Hintergrunddruck.	95
5.12	IR-Spektrum eines koverdampften MAPbI <sub>3</sub> Filmes. . . . .	97
5.13	Vergleich der IR-Spektren von MAPbI <sub>3</sub> , MAPbBr <sub>3</sub> und MAPbCl <sub>3</sub> Filmen. . . . .	99
5.14	Vergleich der IR-Spektren von MAPbI <sub>3</sub> welches durch Koverdampfen bei hohem und niedrigem MAI Partialdruck hergestellt wurde. . . . .	99
5.15	Messung der verschiedenen MA-Anteile im Bleihalogenid-Perowskit-Film. . . . .	102
5.16	Strom-Spannungskennlinien verschiedener MAPbI <sub>3</sub> Filme mit unterschiedlichem MA-Gehalt. . . . .	103
5.17	Darstellung des Stroms bei 2 V eines planaren Bauteils in Abhängigkeit vom MA-Gehalt des MAPbI <sub>3</sub> Filmes. . . . .	104
5.18	Strom-Spannungskennlinien nach Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes an verschiedenen MAPbI <sub>3</sub> Filmen mit unterschiedlichem MA-Gehalt. . . . .	106
5.19	Strom-Spannungskennlinien unter Beleuchtung nach Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes an verschiedenen MAPbI <sub>3</sub> Filmen mit unterschiedlichem MA-Gehalt im Dunkeln. . . . .	107
5.20	Darstellung der erzeugten Klemmspannung eines planaren Bauteils in Abhängigkeit vom MA-Gehalt der MAPbI <sub>3</sub> Schicht. . . . .	108
5.21	UV/Vis Absorptionsspektrum eines MAPbI <sub>3</sub> Filmes im Vakuum und die relative Transmission im Vergleich zur Messung an Umgebungsatmosphäre. . . . .	111
5.22	XRD Messung an einem MAPbI <sub>3</sub> Film im Vakuum und an Umgebungsatmosphäre. . . . .	112
5.23	PL Intensitäts- und Lebenszeitmessungen an einer MAPbI <sub>3</sub> Schicht im Vakuum und an Luft. . . . .	114
5.24	IR-Spektren im Bereich von 2800 – 3800 cm <sup>-1</sup> im Vakuum und an Umgebungsatmosphäre. . . . .	115
5.25	Darstellung der Wassereinlagerung in der Einheitszelle des MAPbI <sub>3</sub> . . . . .	117
5.26	Strom-Spannungskennlinien einer MAPbI <sub>3</sub> Schicht unter Beleuchtung und verschiedenen Messatmosphären. . . . .	118
5.27	Strom-Spannungsmessungen unter Beleuchtung im Vakuum nach der Messung in verschiedenen Atmosphären. . . . .	119
5.28	Strom-Spannungskennlinien im Dunkeln vor und nach der Beleuchtung des Bauteils in verschiedenen Atmosphären. . . . .	120

## Abbildungsverzeichnis

5.29	Strom-Zeitmessungen in verschiedenen Messatmosphären unter Beleuchtung. . . . .	121
5.30	Strom-Spannungskennlinie einer normalen MAPbI <sub>3</sub> Solarzelle unter Beleuchtung. . . . .	123
5.31	Querschnitt einer normalen MAPbI <sub>3</sub> Solarzelle. . . . .	124
5.32	Erstes Beispiel der Auswertung eines Solarzellenquerschnittes mittels SKPM. . . . .	125
5.33	CPD Profile einer normalen MAPbI <sub>3</sub> Solarzelle unter Beleuchtung. . . . .	127
5.34	CPD Profile einer normalen MAPbI <sub>3</sub> Solarzelle unter Beleuchtung und verschiedenen angelegten Spannungen. . . . .	129
5.35	CPD Profile einer normalen MAPbI <sub>3</sub> Solarzelle mit einer angelegten Spannungen. . . . .	130
5.36	Querschnitt einer FACsPbI <sub>3</sub> Solarzelle. . . . .	131
5.37	Strom-Spannungskennlinien einer neu prozessierten und einer degradierten FACsPbI <sub>3</sub> Solarzelle. . . . .	132
5.38	CPD Profile von FACsPbI <sub>3</sub> Solarzellenquerschnitten im Dunkeln. . . . .	133
5.39	CPD Profile von FACsPbI <sub>3</sub> Solarzellenquerschnitten unter Beleuchtung. . . . .	135
5.40	Strom-Spannungskennlinie einer FACsPb <sub>3</sub> nach Stand der Technik in unserem Labor. . . . .	137
5.41	Darstellung der Energieniveaus der organischen Kontaktmaterialien und des MAPbI <sub>3</sub> . . . . .	138
5.42	Querschnitte von MAPbI <sub>3</sub> Solarzellen mit organischen Kontakten. . . . .	138
5.43	Strom-Spannungskennlinie einer n-i-p Solarzelle mit organischen Kontakten. . . . .	139
5.44	CPD Profile eines MAPbI <sub>3</sub> n-i-p Solarzellenquerschnitts mit organischen Kontakten unter Arbeitsbedingungen. . . . .	141
5.45	CPD Profile eines MAPbI <sub>3</sub> n-i-p Solarzellenquerschnitts mit organischen Kontakten im Dunkeln und angelegten kleinen Spannungen. . . . .	142
5.46	CPD Profile eines MAPbI <sub>3</sub> n-i-p Solarzellenquerschnitts mit organischen Kontakten unter Beleuchtung und offenem Stromkreis. . . . .	143
5.47	CPD Profile eines MAPbI <sub>3</sub> n-i-p Solarzellenquerschnitts mit organischen Kontakten unter Arbeitsbedingungen. . . . .	144
5.48	Strom-Spannungskennlinie einer p-i-n Solarzelle mit organischen Kontakten. . . . .	146
5.49	CPD Profile eines MAPbI <sub>3</sub> p-i-n Solarzellenquerschnitts mit organischen Kontakten unter Beleuchtung und angelegten Spannungen. . . . .	147

5.50	CPD Profile eines MAPbI <sub>3</sub> p-i-n Solarzellenquerschnitts mit organischen Kontakten im Dunkeln und angelegten Spannungen.	147
5.51	Strom-Spannungskennlinie einer weiteren p-i-n Solarzelle mit organischen Kontakten. . . . .	148
5.52	CPD Profile eines MAPbI <sub>3</sub> p-i-n Solarzellenquerschnitts mit organischen Kontakten unter Arbeitsbedingungen. . . . .	149
5.53	Kennlinien und CPD Profile einer MAPbI <sub>3</sub> p-i-n Solarzelle mit organischen Kontakten nach Anlegen von Spannungen im Dunkeln.	152
5.54	Kennlinien der p-i-n Solarzelle nach angelegten Spannungen unter Beleuchtung. . . . .	153
5.55	CPD Profile einer MAPbI <sub>3</sub> p-i-n Solarzelle mit organischen Kontakten nach Anlegen von Spannungen unter Beleuchtung.	154
5.56	Kennlinien und CPD Profile einer MAPbI <sub>3</sub> n-i-p Solarzelle mit organischen Kontakten nach Anlegen von Spannungen im Dunkeln.	155
5.57	Kennlinien und CPD Profile einer MAPbI <sub>3</sub> n-i-p Solarzelle mit organischen Kontakten nach Anlegen von Spannungen unter Beleuchtung. . . . .	157
5.58	Modell der möglichen Ionenwanderung und Goldmigration bei Solarzellen im äußeren elektrischen Feld. . . . .	160



# Abkürzungsverzeichnis

AFM:	Rasterkraftmikroskop
FACsPbI <sub>3</sub> :	Formamidinium-Caesium-Bleiodid
FIB:	Fokussierter Ionenstrahl
FTO:	Fluorzinnoxid
IR:	Infrarot
ITO:	Indiumzinnoxid
KP:	Kelvinsonde
LED:	Leuchtdiode
MABr:	Methylammoniumbromid
MACl:	Methylammoniumchlorid
MAI:	Methylammoniumiodid
MAPbCl <sub>3</sub> :	Methylammonium-Bleichlorid
MAPbBr <sub>3</sub> :	Methylammonium-Bleibromid
MAPbI <sub>3</sub> :	Methylammonium-Bleiodid
MAX:	Methylammoniumsalz
PbBr:	Bleibromid
PbCl:	Bleichlorid
PEDOT:PSS:	Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate)
PbI:	Bleiodid
PbX:	Bleisalz

## *Abbildungsverzeichnis*

REM:	Rasterelektronenmikroskop
SKPM:	Rasterkelvinmikroskop
Spiro-OMeTAD:	N <sub>2</sub> ,N <sub>2</sub> ,N <sub>2</sub> ',N <sub>2</sub> ',N <sub>7</sub> ,N <sub>7</sub> ,N <sub>7</sub> ',N <sub>7</sub> '-octakis(4-methoxyphenyl)-9,9'-spirobi[9H-fluorene]-2,2',7,7'-tetramine
SPM:	Rastersondenmikroskop
TiO <sub>x</sub> :	Titanoxid
UV:	Ultraviolett
VAP:	Dampfgestütztes Umwandeln
VASP:	Dampfgestütztes Umwandeln eines gespincoateten Films
VAVP:	Dampfgestütztes Umwandeln eines aufgedampften Films
Vis:	Sichtbar

# 1 Einleitung

## 1.1 Allgemeine Einleitung

Die letzten Jahre haben den Zusammenhang zwischen Klimaerwärmung und dem weltweiten CO<sub>2</sub> Ausstoß deutlicher gemacht. Die Prognosen zeigen, dass die energiebedingte CO<sub>2</sub> Emission in den nächsten Jahren weiter zunimmt [1]. Durch den weiterhin steigenden Bedarf an Energie werden die fossilen Brennstoffe, welche derzeit noch den größten Anteil der Basis der Energiegewinnung darstellen, immer knapper [2]. Die größer werdende Ressourcenknappheit lässt ihre Kosten steigen, was sich z.B. durch steigende Benzinpreise und Energiekosten schon heute bemerkbar macht. Außerdem zeigen auch Beispiele aus der jüngeren Vergangenheit wie z.B. in Fukushima, dass andere Formen der Energiegewinnung z.B. in Kernkraftwerken nicht ungefährlich sind. Aufgrund endlicher Ressourcen, Umweltverschmutzung und nicht sicher geklärter Endlagerungsmöglichkeiten rückt eine nachhaltige Energieversorgung in den Mittelpunkt. Es führt deshalb kein Weg an erneuerbaren Energien vorbei. Einen zentralen Stellenwert nimmt hierbei die Sonnenenergie ein.

Der Vorteil ist, dass die Sonne ein, in menschlichen Dimensionen gesehen, unerschöpfliches und kostenfreies Energiereservoir darstellt. Eine einfache Rechnung zeigt, dass ein Gebiet von  $350 \cdot 350 \text{ km}^2$ , bedeckt mit Solarzellen, die nicht mehr als 10% Effizienz haben müssen, ausreichend wäre, um den derzeitigen Energiebedarf der ganzen Welt zu decken [3]. Schon 1839 wurde der photovoltaische Effekt durch Edmond Becquerel entdeckt [4]. Es dauerte jedoch fast 50 Jahre bis aus dieser Entdeckung die erste Solarzelle durch Charles Fritts gebaut werden konnte [5].

Im Zeitalter anorganischer Halbleiter Technologie spielte vor allem Silizium eine entscheidende Rolle. Bereits im Jahr 1942 konnte das erste Patent auf eine Siliziumsolarzelle von Russell S. Ohl angemeldet werden [6]. Damit war der Grundstein für die Photovoltaik gelegt. Die Vorteile der siliziumbasierenden Solarzellen sind, dass sie aufgrund ihrer Eigenschaften hohe Effizienzen erzielen und dass sie eine saubere Energiegewinnung ermöglichen, nachteilig sind z.B. die hohen Kosten, die durch die Herstellung des reinen Siliziums entstehen und die beschränkte Einsatzmöglichkeit, da sie starr und spröde sind.

## 1 Einleitung

Mit der Entdeckung elektrisch leitfähiger Polymere im Jahre 1976 durch Shirakawa, Louis, MacDiarmid, Chiang und Heeger [7], die dafür auch den Nobelpreis für Chemie erhielten [8], wurde die Forschung in Richtung der organischen Solarzellen ausgeweitet. Sie bringen viele Vorteile mit sich. Zum einen sind sie billiger in der Herstellung [9], da sie aus einer Lösung prozessiert werden können und keine hohen Temperaturen nötig sind. Zum anderen bestehen auch die Möglichkeiten, sie dünn, flexibel [10] und semitransparent herstellen zu können. Dies eröffnet ein breites Spektrum an Einsatzmöglichkeiten. Als nachteilig muss allerdings betrachtet werden, dass die Effizienzen der Laborsolarzellen nur 13,22% betragen und in der Produktion sogar nur 7 – 8% [11].

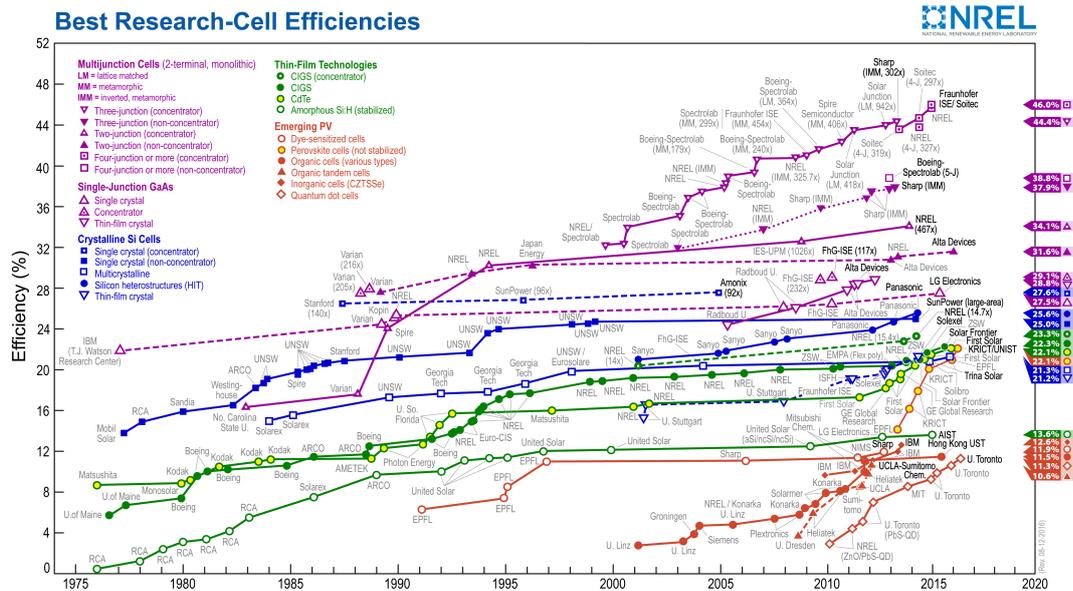
Mit der Entdeckung der Farbstoffsolarzelle 1991 durch Brian O'Regan und Michael Grätzel [12] trat eine neue Solarzellenart auf den Markt. Hier wurden viele angesprochene Vorteile vereint. 2009 wurde durch Miyasaka das erste mal Methylammonium-Bleiodid ( $\text{MAPbI}_3$ ) in einer Farbstoffsolarzelle verwendet [13]. Das Interesse an diesem Material entwickelte sich erst langsam und fing im Jahr 2012 an massiv zuzunehmen, als die Gruppen von Henry J. Snaith und Michael Grätzel mit Nam-Gyu Park die ersten Solarzellen mit Effizienzen um die 10% präsentierten [14, 15]. Daraufhin entwickelte sich dieses Forschungsfeld schnell weiter und der jetzige Rekord liegt bei einer Effizienz von 22,1% [16]. Dieser rasante Anstieg der Solarzelleneffizienzen im Vergleich zu anderen Technologien ist in Abbildung 1.1 noch einmal dargestellt. Dieses enorme Potential dieser neuen Technologie kann wegweisend für die Zukunft sein.

## 1.2 Ziel dieser Arbeit

Mit dieser Arbeit soll das Verständnis der optoelektronischen Eigenschaften von Bleihalogenid-Perowskit-Solarzellen verbessert werden. Der Fokus wird dabei erstens auf die genauere Analyse der Absorberschichten und zweitens auf die Untersuchung der Arbeitsweise von Solarzellen, bestehend aus diesen Materialien, gelegt. Es soll herausgefunden werden, welche Faktoren einen Einfluss auf die Ladungsträgertransporteigenschaften haben, um so Verlustmechanismen oder auch Verbesserungsmöglichkeiten für Solarzellen herauszustellen. Außerdem wird angestrebt die chemischen Eigenschaften der Filme besser zu verstehen, um mit dem erreichten Wissen dabei zu helfen, Solarzellen effizienter und stabiler zu machen.

Zur Untersuchung der chemischen Eigenschaften hat sich die Infrarotspektroskopie als eine ausgezeichnete Methode dargestellt. Mit Hilfe dieser Methode

## 1.2 Ziel dieser Arbeit



**Abbildung 1.1:** Darstellung der Entwicklung der Effizienzen verschiedener Solarzellen-Technologien (aus [16]).

werden in dieser Arbeit strukturelle Änderungen durch verschiedene Materialzusammensetzungen, Stöchiometrien und Umgebungsatmosphären untersucht. Für die Untersuchung der elektronischen Eigenschaften solcher Absorberschichten haben sich Messungen an einfachen planaren Bauteilen innerhalb eines modifizierten Cryostat-Messplatzes als beste Möglichkeit erwiesen. In der vorliegenden Arbeit wurden mit Hilfe dieser Methode Änderungen der elektronischen Eigenschaften unter Beleuchtung und im Dunkeln gemessen. Hierfür wurden bei verschiedenen Filmstöchiometrien und Umgebungsatmosphären Strom-Spannungs- und Strom-Zeitkennlinien aufgenommen. Des Weiteren wurden Strom-Spannungskennlinien im Stickstoff aufgenommen, nachdem ein elektrisches Feld an die Schicht angelegt wurde. Hierdurch können Aussagen über Leitfähigkeitsänderungen getroffen werden.

Zur Untersuchung von Potentialbarrieren für den Ladungstransport in Solarzellen hat sich die Raster-Kelvin-Mikroskopie als ein starkes Instrument herausgestellt. Da diese Methode jedoch beschränkt auf Oberflächenmessungen ist, muss der Querschnitt der Solarzelle freigelegt werden. Dies geschieht durch eine extra dafür entwickelte Methode in einem Auriga Cross Beam<sup>®</sup> System von ZEISS mit einem implementierten Rastersondenmikroskop von DME. Durch den fokussierten Ionenstrahl kann ein Loch in die Solarzelle geschnitten und am

## 1 Einleitung

entstandenen Querschnitt Raster-Kelvin-Mikroskopie durchgeführt werden. In dieser Arbeit wurde die Solarzelle unter verschiedenen Bedingungen vermessen. Hierfür wurden unterschiedliche Spannungen im Dunkeln und unter Beleuchtung mit einer Weißlicht LED an die Solarzelle angelegt. Hierdurch können Aussagen über den Ladungstransport und vorhandene Verlustmechanismen getroffen werden.

Als Materialien wurden für die Absorberschichten verschiedene Methylammonium-Bleihalogenide (Iod, Brom, Chlor) gewählt. Für die Solarzellen wurden Methylammonium-Bleiodid und Formamedinium-Cäsium-Bleiodid verwendet.

Es wurde in dieser Arbeit angestrebt, eine neue Anlage zur Herstellung der zu analysierenden Schichten aufzubauen und die eigene Schichtherstellung zu etablieren. Im Anschluss wurden die beschriebenen Materialsysteme mit den angesprochenen Messmethoden analysiert.

# 2 Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen, die zum Verständnis der optoelektronischen Eigenschaften von Halbleitern nötig sind, näher erklärt. Zuerst werden die elektronischen Eigenschaften von Halbleitern beschrieben und hergeleitet. Insbesondere wird auf Materialübergänge zwischen zwei Halbleitern und einem Metall und einem Halbleiter eingegangen. Außerdem wird das Verhalten eines Halbleiters in einem äußeren elektrischen Feld beschrieben. Im Anschluss wird auf die Wechselwirkung von Halbleitern mit Licht eingegangen, als Grundlage zum Verständnis von Solarzellen. Abschließend werden die Arbeitsweise und die Kenngrößen von Solarzellen als Halbleiterbauteil erläutert. Die Grundlagen der Theorie wurden entnommen aus [17–22]

Als besondere Halbleitergruppe werden zum Abschluss Bleihalogenid-Perowskite vorgestellt.

## 2.1 Halbleiter

Im Allgemeinen gibt es zwei verschiedene Arten von Halbleitern. Diese sind die Elementhalbleiter, wobei Silizium und Germanium dabei die interessantesten sind, und die Verbindungshalbleiter, wie zum Beispiel Galliumarsenid, Zinksulfid, Siliziumcarbid ...

In diesem Abschnitt werden die theoretischen Grundlagen zu Halbleitern, die entscheidend für diese Arbeit sind, näher erläutert. Zuerst wird auf die elektronischen Eigenschaften von Halbleitern eingegangen werden. Im Anschluss werden die Eigenschaften von Grenzschichten bei Materialübergängen von Halbleitern auf Halbleiter, Metalle oder Isolatoren betrachtet und zum Abschluss wird das Verhalten des Materials bei Lichteinfall beschrieben.

### 2.1.1 Elektronische Eigenschaften von Halbleitern

Die Bezeichnung Halbleiter kann auf die elektronischen Eigenschaften des Materials zurück geführt werden. Diese liegen bei Temperaturen, die sich deutlich vom absoluten Nullpunkt unterscheiden, zwischen den von leitenden Metallen und nichtleitenden Isolatoren. Am absoluten Nullpunkt verhalten

sich Halbleiter allerdings wie Isolatoren. Diese Eigenschaft kommt durch die Bandlücke des Halbleiters zustande, welche in diesem Kapitel hergeleitet wird.

### 2.1.1.1 Energiebänder und Bandlücke in kristallinen Festkörpern

Als erstes betrachten wir das Verhalten eines Elektrons in einem Metall. Für die Energie des Elektrons setzen wir in erster Näherung die Schrödinger Gleichung für ein freies Elektron in einem eindimensionalen Potentialkasten der Länge  $L$  an. Diese lautet:

$$-\frac{\hbar}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + E_{\text{pot}}(x) \cdot \psi = E\psi. \quad (2.1)$$

Die Randbedingungen für die Potentielle Energie  $E_{\text{pot}}(x)$  lauten:

$$E_{\text{pot}}(x) = \begin{cases} 0 & \text{für } 0 < x < L \\ \infty & \text{sonst} \end{cases}.$$

Als Lösungsansatz für dieses Problem werden ebene Wellen der Form

$$\psi_n = A_n \sin(k_n x) \quad (2.2)$$

angenommen, wobei  $k_n = \frac{n2\pi}{L}$  gilt und  $A_n$  eine Amplitude darstellt.  $n$  ist die ganzzahlige Quantenzahl. Wird dieser Ansatz aus Gleichung 2.2 in Gleichung 2.1 eingesetzt, ergeben sich die Lösungen

$$E_n = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (2.3)$$

Das Ergebnis verdeutlicht, dass diskrete Energieniveaus für das freie Elektron vorliegen. Werden nun  $N$  Elektronen auf diesen Niveaus aufgeteilt, so muss das Pauliprinzip beachtet werden. Dieses sagt aus, dass es keine zwei Elektronen geben kann, die in allen Quantenzahlen übereinstimmen. In unserem Fall bedeutet dies, dass auf ein Energieniveau immer nur zwei Elektronen gepackt werden dürfen, eines mit Spin up und eines mit Spin down. Es werden also  $\frac{N}{2}$  Niveaus besetzt und das höchste besetzte Niveau ist

$$E_{\frac{N}{2}} = \frac{\hbar^2 N^2 \pi^2}{2mL^2}. \quad (2.4)$$

Diese Betrachtung gilt nur für völlig freie Elektronen. Da dies in realen Materialien nicht der Fall ist, muss der Ansatz des Potentialkastens abgeändert werden. In diesem Fall wird ein periodisches Potential in der Einstein-Näherung

angesetzt. Das periodische Potential ergibt sich aus der periodischen Anordnung der Gitteratome. Aufgrund der Periodizität muss gelten  $E_{\text{pot}}(\mathbf{r}) = E_{\text{pot}}(\mathbf{r} + \mathbf{R})$ . Hierbei gibt  $\mathbf{r} = (x, y, z)$  den Ort an und  $\mathbf{R}$  ist ein beliebiger Gittervektor. Das Potential lässt sich in einer Fourier-Reihe nach reziproken Gittervektoren  $\mathbf{G}$  entwickeln zu:

$$E_{\text{pot}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}. \quad (2.5)$$

Zur Lösung der Schrödinger Gleichung 2.1 muss ebenfalls ein periodischer Ansatz gewählt werden. Dieser Ansatz entspricht einer periodischen Wellenfunktion und lautet:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \cdot \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}). \quad (2.6)$$

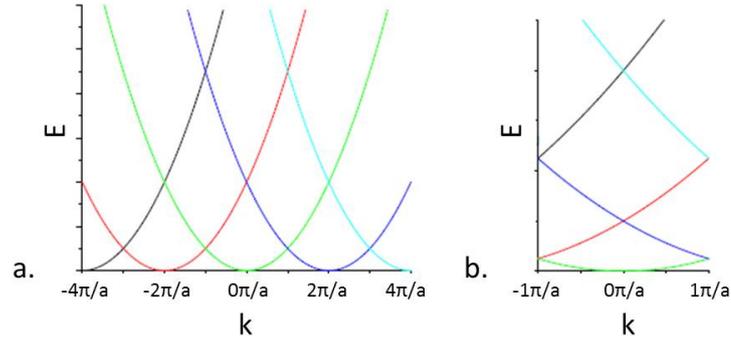
Gleichung 2.6 wird als Blochfunktion bezeichnet. Es wird deutlich, dass zu jedem  $\mathbf{k}$  ein Gleichungssystem mit der Wellenfunktion  $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  und den Eigenwerten  $E_{\mathbf{k}}$  existiert. Die Periodizität bedingt weiter, dass sich auch die Wellenfunktionen und die Eigenwerte der Elektronen periodisch wiederholen. Damit reicht die Anschauung der ersten Brillouin-Zone aus, da in dieser die vollständige Information gegeben ist. Für den Extremfall,  $E_{\text{pot}} \rightarrow 0$  ergibt sich erneut als Lösung  $E_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2}{2m} \mathbf{k}^2$ , was die Dispersionsrelation darstellt. Weiter gilt

$$E_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2}{2m} \mathbf{k}^2 = \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{G})^2, \quad (2.7)$$

wobei im 1-Dimensionalen  $\mathbf{G} = \frac{2\pi}{a}$  gesetzt werden kann. Dies ist die mathematische Beschreibung von Parabeln im  $\mathbf{k}$ -Raum. Diese Parabeln werden in Abbildung 2.1 a. dargestellt. In 2.1 b. wird die Darstellung, wie angesprochen, auf die erste Brillouin-Zone reduziert. Bei der Betrachtung fällt auf, dass es mehrere Lösungen  $E_{\mathbf{k}}$  für den selben Wert von  $\mathbf{k}$  gibt. Außerdem fällt auf, dass am Rand der ersten Brillouin-Zone Entartungen auftreten, da dasselbe  $(\mathbf{k}/E_{\mathbf{k}})$  Werte Paar von zwei verschiedenen Parabeln aus verschiedenen Brillouin-Zonen abgebildet wird. Diese Entartung ist durch die verschiedenen Farben in der Abbildung sehr gut zu erkennen. Im 3-Dimensionalen Fall gilt, dass die Entartungen an den Grenzen der Brillouin-Zone zunehmen und der Entartungsfaktor zunimmt.

Betrachten wir noch einmal die Entartung am Rand der Brillouin-Zone im 1-Dimensionalen Raum bei  $\frac{\pi}{a}$ , so muss für die beiden Parabeln an dieser Stelle  $e^{ix\frac{\pi}{a}}$  und  $e^{-ix\frac{\pi}{a}}$  gelten, woraus sich für die Wellenfunktion an dieser Stelle unter Vernachlässigung von Beiträgen vom Vielfachen des Gittervektors zwei Möglichkeiten ergeben:

## 2 Theoretische Grundlagen



**Abbildung 2.1:** Darstellung der Dispersionsrelation im periodischen Potential im eindimensionalen Fall. In a. ist die Dispersionsrelation der quasi freien Elektronen gezeigt. In b. ist die Reduktion auf die erste Brillouin-Zone gezeigt. Die Beiträge von den verschiedenen Nachbarzonen sind verschieden farbig dargestellt (aus [17]).

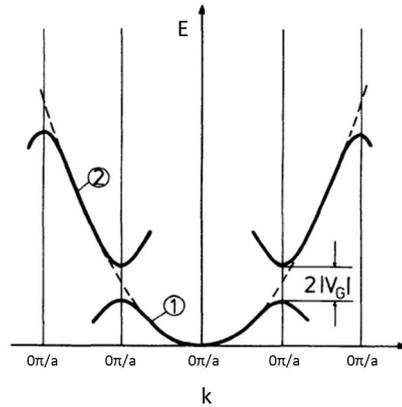
$$\psi_s \propto (e^{i\frac{\pi x}{a}} + e^{-i\frac{\pi x}{a}}) \propto \cos\left(\frac{\pi x}{a}\right) \quad (2.8)$$

$$\psi_a \propto (e^{i\frac{\pi x}{a}} - e^{-i\frac{\pi x}{a}}) \propto \sin\left(\frac{\pi x}{a}\right). \quad (2.9)$$

Die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Elektronen kann dabei bestimmt werden zu  $\rho_s \propto \cos^2\left(\frac{\pi x}{a}\right)$  und  $\rho_a \propto \sin^2\left(\frac{\pi x}{a}\right)$ . Dies bedeutet, dass in der Nähe der Kerne eine unterschiedliche Ladungsträgerdichte vorliegen muss. Für die Schrödinger Gleichung werden bei  $E_{\text{pot}} \neq 0$  und einem abgesenkten Potential in der Nähe der Kerne zwei verschiedene Lösungen ermittelt. Im Falle der symmetrischen Lösung  $\psi_s$  kommt es zu einer Absenkung der Elektronenenergie und im Falle der asymmetrischen Lösung  $\psi_a$  zu einer Erhöhung. Es wird deutlich, dass die Lösungen zu unterschiedlichen Energien führen und eine Energielücke auftritt, für die es keine Lösung gibt. Die Entartung an der Zonengrenze wird dabei aufgehoben.

Die Bereiche, für die es Lösungen gibt, werden als Energiebänder bezeichnet. Die erste Betrachtung zeigt, dass die Energielücke anscheinend von der potentiellen Energie des Gitters abhängig ist. Dies wollen wir im Folgenden weiter untersuchen.

Setzen wir den Ansatz aus Gleichung 2.6 und die Entwicklung der potentiellen Energie aus Gleichung 2.5 in die Schrödinger Gleichung 2.1 ein und betrachten nur die Einflüsse der benachbarten Brillouin-Zone  $\mathbf{k} - \mathbf{G}$ , erhalten wir zwei Gleichungen der Art



**Abbildung 2.2:** Aufhebung der Entartung der Dispersionsrelation an der Grenze der ersten Brillouin-Zone im eindimensionalen Fall (aus [17]).

$$\left(\frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} - E\right)c_{\mathbf{k}} + V_{\mathbf{g}}c_{\mathbf{k}-\mathbf{g}} = 0$$

und

$$\left(\frac{\hbar^2(\mathbf{k} - \mathbf{G})^2}{2m} - E\right)c_{\mathbf{k}-\mathbf{g}} + V_{\mathbf{g}}c_{\mathbf{k}} = 0 \quad (2.10)$$

Hier wurde schon vereinfacht, dass aufgrund von Inversionssymmetrie die ersten Fourier-Koeffizienten der beiden Potentiale gleich sind. Die Eigenwerte der beiden Gleichungen lassen sich bestimmen zu

$$E_{a,s} = \frac{1}{2} \left( \frac{\hbar^2(\mathbf{k} - \mathbf{G})^2}{2m} + \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} \right) \pm \sqrt{\frac{1}{4} \left( \frac{\hbar^2(\mathbf{k} - \mathbf{G})^2}{2m} - \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} \right)^2 + V_{\mathbf{g}}^2}. \quad (2.11)$$

Das + gilt hierbei für die asymmetrische Lösung und das - für die symmetrische Lösung. Da am Rand der Brillouin-Zone  $\mathbf{k} = \frac{\mathbf{G}}{2}$  gilt, vereinfacht sich die Gleichung zu  $E_{a,s} = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} \pm V_{\mathbf{g}}$  und  $\Delta E = 2V_{\mathbf{g}}$ . Daraus folgt, dass die Bandlücke von der ersten Fourier-Komponente des periodischen Potentials abhängt. Sie ist demnach eine Folge der Gitterperiodizität und es gilt, dass je kleiner die Periode des Gitters ist, desto größer wird die Bandlücke. Außerdem kann sie im 3-Dimensionalen für verschiedene Richtungen verschiedene Werte annehmen. Diese Bandlücke und die Aufhebung der Entartung im eindimensionalen Fall ist in Abbildung 2.2 gezeigt.

Wird zu einem Festkörper wie z.B. einem Halbleiter übergegangen, muss

## 2 Theoretische Grundlagen

von der Einelektron-Näherung weggegangen werden. Die Wechselwirkung der Atome bedingt eine Überlappung der Wellenfunktion der Elektronen. Diese Einflüsse können in den Hamiltonoperator mit aufgenommen werden, wodurch er die Gestalt  $H = H_A + H_S$  erhält.  $H_A$  ist hierbei der Hamiltonoperator, der zu dem Atom gehört, dessen Elektron betrachtet wird und  $H_S$  ist die Summe über die Potentiale aller anderen Atome.  $V_A$  stellt in diesem Fall das Potential eines Atoms dar. Ist die Lage  $\mathbf{r}$  des Bezugsatoms gegen  $\mathbf{R}_m$  verschoben, so gilt für  $H_S = \sum_{n \neq m} V_A(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n)$ . Durch Einsetzen und Lösen der Schrödinger Gleichung folgt:

$$E_{\mathbf{k}} = \frac{1}{N} \sum_{m,n} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n)} \int \tilde{\psi}^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) [H_A + H_S(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)] \tilde{\psi}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) dV. \quad (2.12)$$

Wir vereinfachen die Gleichung 2.12 indem

$$\alpha_i = - \int \tilde{\psi}^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) H_S(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) \tilde{\psi}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) dV \quad (2.13)$$

als die Verschiebung der Energie des Elektrons durch die Wechselwirkung mit den Potentialen der benachbarten Atome gesetzt wird und

$$\beta_i = \int \tilde{\psi}^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) H_A \tilde{\psi}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) dV \quad (2.14)$$

als die Energie, die durch den Überlapp der Wellenfunktionen zustande kommt. Daraus ergibt sich für Gleichung 2.12:

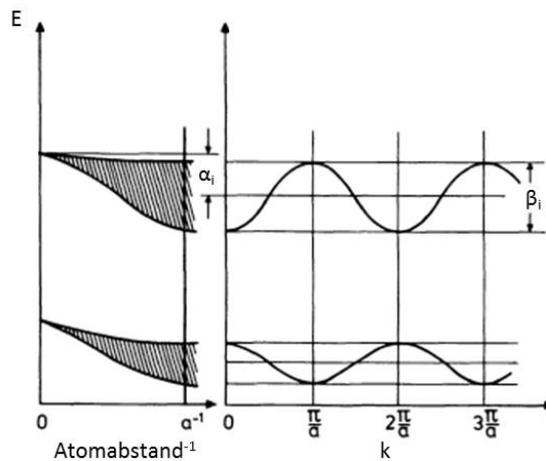
$$E_{\mathbf{k},i} = \frac{1}{N} \sum_{m,n} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n)} (E_i - \alpha_i - \beta_{i,n}). \quad (2.15)$$

Da für  $E_i$  und  $\alpha_i$   $\mathbf{R}_m = \mathbf{R}_n$  gilt und die Summe über  $m$  gerade  $N$  ergibt folgt für Gleichung 2.15:

$$E_{\mathbf{k},i} = E_i - \alpha_i - \sum_n \beta_{i,n} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n)}. \quad (2.16)$$

Diese Gleichung wird noch einmal am Beispiel des kubisch primitiven Gitters mit sechs nächsten Nachbarn veranschaulicht. Es gilt  $(\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n) = (\pm a, 0, 0), (0, \pm a, 0), (0, 0, \pm a)$ . Werden diese Werte in Gleichung 2.16 eingesetzt, ergibt sich:

$$E_{\mathbf{k},i} = E_i - \alpha_i - 2\beta_i [\cos(k_x a) + \cos(k_y a) + \cos(k_z a)]$$



**Abbildung 2.3:** Schematische Darstellung der Aufspaltung der Energieniveaus im periodischen Potential im eindimensionalen Fall. Auf der linken Seite ist gezeigt, wie  $\alpha_i$  mit kleiner werdendem Atomabstand zunimmt. Die Bänder der Breite  $\beta_i$  sind auf der rechten Seite der Abbildung zu sehen (aus [17]).

$$= E_i - \alpha_i - 12\beta_i. \quad (2.17)$$

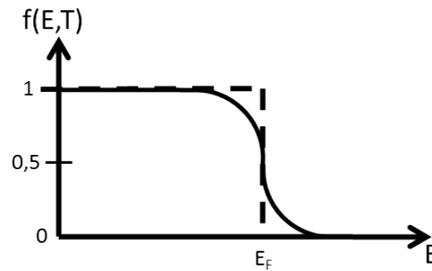
Es wird daraus deutlich, dass die Energie um  $\alpha_i$  durch das Potential der Nachbaratome abgesenkt wird und das  $\alpha_i$  die mittlere Energie des Bandes der Breite  $12\beta_i$  darstellt, die aus dem Überlapp der Wellenfunktionen resultiert. Dies ist in Abbildung 2.3 noch einmal schematisch dargestellt.

Aus Gleichung 2.13 folgt, dass  $\alpha_i$  durch einen sinkenden Atomabstand größer wird. Die Breite der Bänder hängt vor allem vom Überlapp der Wellenfunktionen der Elektronen ab. Deshalb werden die Bänder für Elektronen auf den äußeren Schalen breiter, da diese einen größeren Überlapp haben, als die stärker lokalisierten Elektronen auf unteren Bändern. Ob sich an der betrachteten Stelle ein Maximum oder ein Minimum des Bandes einstellt, hängt von dem Vorzeichen von  $\beta_i$  aus Gleichung 2.14 ab. Es ist wichtig sich zu merken, dass Bänder keine Konsequenz der periodischen Anordnung der Gitteratome sondern deren Wechselwirkung sind.

### 2.1.1.2 Zustandsdichte der Besetzung der Energiebänder

Es stellt sich nun die Frage nach der Besetzung der Energiebänder im Halbleiter durch Elektronen und die Abhängigkeit dieser von der Temperatur. Elektronen

## 2 Theoretische Grundlagen



**Abbildung 2.4:** Fermi-Dirac-Verteilung als Funktion der Energie. Gestrichelt ist die Verteilung bei  $T = 0$  K dargestellt. Die durchgezogene Linie stellt die Verteilung bei  $T \gg 0$  K dar.

können durch Wärme in höhere Energiezustände angeregt werden. Der Grund ist, dass die Wärme Gitterschwingungen anregt und die Elektronen dabei mit den festen Atomkernen zusammenstoßen können. Dies führt zu einem inelastischen Stoß und das Elektron gewinnt an Energie. In der Folge relaxieren die Elektronen wieder und kehren zu ihrem ursprünglichen Energiewert zurück. Aus dieser Annahme lässt sich eine Energieverteilung errechnen. Diese Verteilung wird als Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion bezeichnet. Sie gibt die Wahrscheinlichkeit wieder, dass ein Zustand mit der Energie  $E$  durch ein Elektron besetzt ist. Die Formel lautet,

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/k_B T} + 1}.$$

In dieser Gleichung ist  $E_F$  die Fermienergie,  $k_B$  die Boltzmannkonstante und  $T$  die Temperatur. Die Verteilung ist in Abbildung 2.4 dargestellt. Aus der Gleichung und der Darstellung sind verschiedene Eigenschaften der Besetzung abzulesen. Zum einen, dass  $f(E_F) = \frac{1}{2}$  gilt. Das bedeutet, dass  $E_F$  der Energie entspricht, bei der die Besetzungswahrscheinlichkeit gerade noch 50 Prozent beträgt. Des Weiteren ist zu erkennen, dass für  $T = 0$  die Besetzungswahrscheinlichkeit oberhalb von  $E_F$  abrupt verschwindet und alle Energiebänder mit einer Energie kleiner  $E_F$  voll besetzt sind, alle oberhalb von  $E_F$  sind leer.  $E_F$  liegt dabei in der Mitte der Bandlücke. Für  $T > 0$  weicht diese Kante langsam auf. Ab einer gewissen Temperatur reicht die Energie aus, um Elektronen zum Übergang in das nächst höhere Band anzuregen, wodurch der Halbleiter von einem isolierenden Material zu einem leitenden übergeht.

### 2.1.1.3 Elektronen und Löcher als Ladungsträger in Halbleitern

In den Energiebändern gibt es zu jedem Zustand, der den Impuls  $\mathbf{p}$  trägt, einen Zustand mit dem Impuls  $-\mathbf{p}$ . Gleichbedeutend ist, dass die Summe über alle Wellenvektoren der Elektronen 0 ergibt. Wird ein Elektron aus einem vollbesetzten Band entfernt, ist das Ergebnis dieser Summe nicht mehr 0 sondern  $-\mathbf{k}_n$ . Das Indize  $n$  steht hierbei für ein Elektron. Das Loch das im Band zurück bleibt bezeichnen wir mit  $p$ . Diesem Loch können wir den Wellenvektor  $\mathbf{k}_p = -\mathbf{k}_n$  zuordnen. Befindet sich das Loch innerhalb des Bandes, so kann es an die Oberkante des Bandes diffundieren, in dem ein Elektron auf seinen Platz herunterfällt und das Loch den Platz des herunterfallenden Elektrons einnimmt. Dabei wird Energie frei, da das Elektron einen Platz mit geringerer Energie einnimmt. Anhand dieser Überlegung wird deutlich, dass das Verhältnis der Energien den Zusammenhang

$$E_p(\mathbf{k}) = -E_n(\mathbf{k}) \quad (2.18)$$

widerspiegelt. Für die Ladung des Loches muss folglich gelten

$$q_n = -q_p. \quad (2.19)$$

Somit kann ein fehlendes Elektron in einem Band als Loch definiert werden, welches ebenso ein Teilchen ist, wie das Elektron.

Wird das zweite Newtonsche Gesetz betrachtet, muss  $\mathbf{a} \cdot m = F$  gelten. Für die wirkende Kraft  $F = q\mathbf{E}$  für ein angelegtes elektrisches Feld  $\mathbf{E}$  gilt also  $\mathbf{a} \cdot m = q\mathbf{E}$ . Da die Beschleunigung eines Elektrons und eines Loches gleich sein muss, wie aus den vorigen Überlegungen zu schließen ist, muss für die Massen gelten  $m_p = -m_n$ . Setzen wir weiter

$$E = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} = \frac{1}{2} v^2 \quad (2.20)$$

, folgt daraus, dass für die Geschwindigkeit eines Elektrons

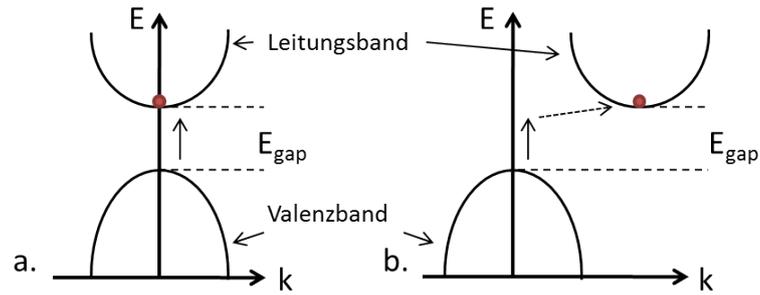
$$v(\mathbf{k}) = \frac{\hbar \mathbf{k}}{m} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} \quad (2.21)$$

gilt. Weiterhin muss gelten

$$F = m \cdot a(\mathbf{k}) = m \cdot \dot{v}(\mathbf{k}). \quad (2.22)$$

Setzen wir Gleichung 2.21 in Gleichung 2.22 ein und beachten die semiklas-

## 2 Theoretische Grundlagen



**Abbildung 2.5:** Schematische Darstellung eines direkten und indirekten Halbleiters. Abbildung a. zeigt einen direkten Halbleiter. Durch Anregung des Elektrons (roter Punkt) mit Hilfe äußerer Energie (Pfeil nach oben) kann das Elektron direkt angeregt werden. Es ändert dabei nur seine Energie. In b. ist ein indirekter Halbleiter dargestellt. Zur Anregung des Elektrons in das Leitungsband reicht die äußere Energie nicht aus und es ist zusätzlich ein Kristallimpuls (Phonon) nötig, welcher als gestrichelter Pfeil dargestellt ist. Das Elektron ändert in diesem Fall seine Energie und seinen Impuls im  $k$ -Raum.

Die Bewegungsgleichung  $\mathbf{F} = \hbar \dot{\mathbf{k}}$  folgt daraus:

$$\mathbf{F} = m \cdot \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} \right) = m \cdot \frac{1}{\hbar} \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} \left( \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} \right) \hbar \dot{\mathbf{k}} = m \cdot \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k} \partial \mathbf{k}} \mathbf{F}. \quad (2.23)$$

Wir erhalten somit für die Masse die Definition

$$\frac{1}{m_n^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k} \partial \mathbf{k}} = -\frac{1}{m_p^*}. \quad (2.24)$$

Wir bezeichnen dies als effektive Masse  $m^*$ , die sich deutlich von der freier Elektronen unterscheidet. Die Masse hängt in diesem Fall von dem Reziproken der Krümmung der Energiebänder ab und wird demnach durch die Wechselwirkung der benachbarten Atome bestimmt. Sie hat vor allem Auswirkungen auf die Beweglichkeit der Teilchen im Halbleiter (s. Abschnitt 2.1.5.3). Außerdem kann die effektive Masse in verschiedene Richtungen verschiedene Werte aufweisen. Dadurch sind Elektronen und Löcher auf den Energiebändern eindeutig definiert.

### 2.1.1.4 Angeregte Interbandübergänge

Bis jetzt wurde in diesem Kapitel eine Energiebandstruktur eingeführt, in der Energiebänder durch Lücken getrennt sind. Diese Bänder sind, von niedrigen Energien anfangend, durch eine Zustandsdichteverteilung mit Elektronen gefüllt. In dieser Anschauung wird das energiereichste vollbesetzte Band als Valenzband bezeichnet, da sich in diesem vor allem die Valenzelektronen, die Elektronen der äußersten Atomschale, befinden. Diese Elektronen sorgen für die Gitterbindung des Materials. Das energetisch nächste Band, welches dann nur noch teilweise oder gar nicht besetzt ist, wird als Leitungsband bezeichnet. Der Energieunterschied zwischen ihnen, also die Bandlücke, wird als  $E_g$  (engl.: gap) bezeichnet. Die Bandlücke in Halbleitern liegt zwischen

$$0 < E_g < 2 \text{ eV} . \quad (2.25)$$

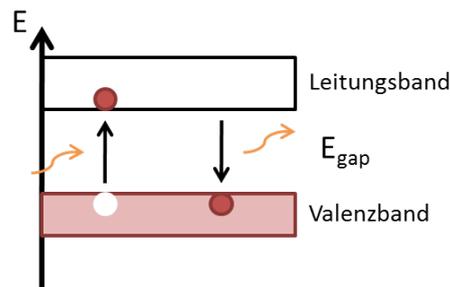
Wird einem Elektron genügend Energie hinzugefügt, sei es durch Wärme oder durch Absorption eines Photons mit  $E_{\text{ph}} > E_g$ , so kann es vom Valenzband in das Leitungsband übergehen und lässt im Valenzband ein Loch zurück.

Es ist bei Halbleitern allerdings nicht zwingend, dass Valenzbandmaximum und Leitungsbandminimum im Impulsraum am selben Ort liegen. Liegen sie direkt übereinander wird dieser Halbleiter als direkter Halbleiter bezeichnet. Ist das Minimum des Leitungsbandes um  $\mathbf{k}_m$  vom Maximum verschoben, so wird von einem indirekten Halbleiter gesprochen. Schematisch ist dies in Abbildung 2.5 dargestellt. Diese Abbildung zeigt die direkte Anregung eines Elektrons durch die Absorption eines Photons im Falle des direkten Halbleiters. Für den indirekten Halbleiter ist diese Absorption, aufgrund des geringen Impulses des Photons, nicht ausreichend. Für die Impulsänderung des Elektrons muss zusätzlich ein Phonon vernichtet werden. Aus diesem Grund ist die Wahrscheinlichkeit für das Anregen eines Elektrons in einem indirekten Halbleiter viel kleiner.

### 2.1.1.5 Ladungstransport entlang der Energiebänder

In Festkörpern hat die Besetzung der Bänder eine entscheidende Rolle. Es gilt, dass volle Bänder nicht zum Ladungstransport beitragen. Der Grund dafür liegt darin, dass zu jedem Elektron an der Stelle  $\mathbf{k}$  mit der Energie  $E(\mathbf{k})$  eines an der Stelle  $-\mathbf{k}$  existiert, für das gilt  $E(\mathbf{k}) = E(-\mathbf{k})$ . Die Geschwindigkeit dieser Elektronen ergibt sich zu:

$$\mathbf{v}(-\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \nabla_{-\mathbf{k}} E(-\mathbf{k}) = -\frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) = -\mathbf{v}(\mathbf{k}).$$



**Abbildung 2.6:** Schematisch Darstellung der Absorption und Emission eines Photons im Bändermodell. Auf der linken Seite wird das Photon absorbiert und durch die gewonnene Energie wird das Elektron vom Valenzband, welches rot dargestellt ist, in das leere Leitungsband gehoben. Dabei bleibt im Valenzband ein Loch zurück. Fällt das Elektron aus dem Leitungsband zurück in das Valenzband, wird ein Photon mit der Energie von  $E_g$  emittiert.

Diese Gleichung zeigt, dass in einem Energieband immer zwei Elektronen mit entgegengesetzt gleichem Geschwindigkeitsbetrag existieren. Daraus resultiert, dass kein Strom fließt. Wird ein elektrisches Feld angelegt und ist das Band voll besetzt oder komplett leer, so ändert sich diese Argumentation nicht, da alle Zustände weiterhin besetzt sind, nur umverteilt werden. Dadurch können sich die Elektronen in dem angelegten Feld bewegen, von außen betrachtet fließt jedoch kein Strom. Nach diesem Prinzip funktionieren Isolatoren.

Wird ein Elektron aus dem Valenzband in das Leitungsband angehoben, sei es durch thermische Energie oder ein Photon, hinterlässt es ein Loch im Valenzband. Dies ist in Abbildung 2.6 gezeigt. Fällt das Elektron zurück in das untere Energieband, rekombiniert es mit dem Loch. Dabei wird wiederum ein Photon ausgesendet. Diese Rekombination ist ebenfalls in Abbildung 2.6 gezeigt. Ist das Elektron-Loch-Paar einmal gebildet und rekombinieren nicht, können auch beide zum elektrischen Strom beitragen. Für die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma_{el}$  gilt:

$$\sigma_{el} = e(n \cdot \mu_n + p \cdot \mu_p). \quad (2.26)$$

Hierbei sind  $n$  und  $p$  die Anzahl von freien Elektronen, respektive Löchern, und  $\mu_n$  und  $\mu_p$  die Beweglichkeit von Elektronen bzw. Löchern. Im einfachen Fall eines intrinsischen Halbleiters, das heißt, dass die freien Ladungsträger nicht von Fremdatomen abhängig sind, kann  $n = p$  gesetzt werden. Wie in Abschnitt 2.1.1.2 beschrieben ist die Beweglichkeit und damit auch die freie Ladungsträgerdichte temperaturabhängig. Im Allgemeinen gilt, dass die Leitfähigkeit mit der Temperatur zunimmt. Des Weiteren gilt, dass die

Beweglichkeit von Elektronen in der Regel höher ist, als die von Löchern.

Der elektrische Strom im Halbleiter hat im Wesentlichen zwei Ursachen. Zum einen ist dies der Feldstrom. Dieser bildet sich aus, wenn an den Halbleiter eine Spannung  $U$  angelegt wird. Die Enden des Halbleiters wirken dann wie ein Plattenkondensator und es bildet sich in ihm ein elektrisches Feld  $E$  aus. Die Stromdichte  $j_F$ , die durch dieses Feld entsteht, berechnet sich mit der elektrischen Leitfähigkeit zu:

$$j_F = \sigma_{\text{el}} \cdot E.$$

Der zweite Anteil des Stromes ist der Diffusionsstrom. Dieser wird durch ein Ungleichgewicht von Ladungsträgern ausgelöst. Entsteht irgendwo in dem Halbleiterbauteil ein solches Ungleichgewicht, fließt der Diffusionsstrom solange, bis ein Equilibrium hergestellt ist. Für die Stromdichte  $j_D$  gilt hier:

$$j_D = -e \cdot D \cdot \frac{dn(x)}{dx}.$$

Dabei ist  $D$  die Diffusionskonstante des Materials und  $\frac{dn(x)}{dx}$  die Ableitung der Ladungsträgerverteilung nach dem Ort. Für die gesamte Stromdichte gilt dann  $j = j_F + j_D$ . Zur Bestimmung des elektrischen Stroms muss die Stromdichte noch mit dem Querschnitt  $A$  des Halbleiterbauteils multipliziert werden.

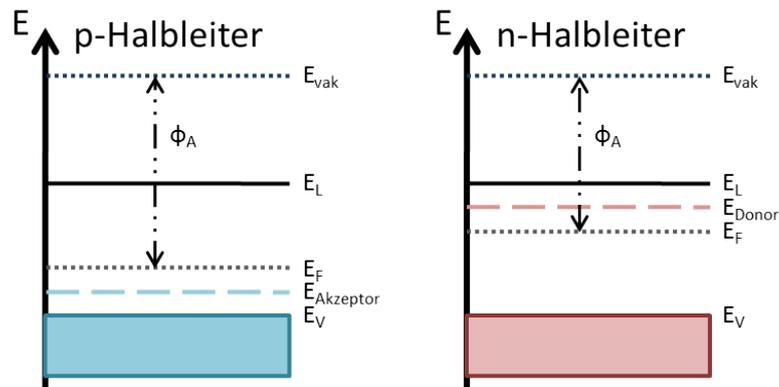
$$I = j \cdot A. \quad (2.27)$$

### 2.1.1.6 Dotieren von Halbleitern

Um die eher schlechte Leitfähigkeit von Halbleitern zu verbessern, werden gezielt Fremdatome in das Kristallgitter eingebracht. Dieser Vorgang wird als Dotieren bezeichnet. In der Regel haben diese Fremdatome ein Elektron mehr oder eines weniger, als die Atome des eigentlichen Halbleiters. Dadurch werden zusätzliche Energieniveaus innerhalb der Bandlücke erzeugt.

Besitzt das Fremdatom ein zusätzliches Elektron, so ist von einem n-Dotieren die Rede. Das Fremdatom gibt sein überschüssiges Elektron an das Gitter ab, welches mit einer geringeren Energie in das Leitungsband angehoben werden kann. Die neuen Energieniveaus werden deshalb Donatorniveaus ( $E_{\text{Donor}}$ ) genannt und liegen knapp unterhalb des Leitungsbandes. Die eingebrachten freien Elektronen verschieben auch  $E_F$  in Richtung des Leitungsbandes. Der positive Rumpf, der im Gitter übrig bleibt, ist ortsfest und daher kein Ladungsträger im Material.

Wird hingegen ein Atom mit einem Elektron weniger in das Gitter einge-



**Abbildung 2.7:** Darstellung der Austrittsarbeit für einen p- und einen n-Halbleiter. Die Abbildungen zeigen die verschiedenen Energieniveaus eines dotierten Halbleiters. Im Einzelnen sind dies die Valenzbandkante ( $E_V$ ), die Fermienergie ( $E_F$ ), die Leitungsbandkante ( $E_L$ ), das Vakuumniveau ( $E_{Vak}$ ) und die Austrittsarbeit ( $\Phi_A$ ). Für den p-Halbleiter wurde zusätzlich das Akzeptorniveau ( $E_{Akzeptor}$ ) und für den n-Halbleiter das Donatorniveau ( $E_{Donor}$ ) eingezeichnet.

bracht, so fehlt dem Gitter ein Elektron und ein Energieniveau knapp oberhalb des Valenzbandes wird ausgebildet. Auch hier reicht ein kleinerer Energieaufwand aus, um ein Elektron auf das Akzeptorniveau ( $E_{Akzeptor}$ ) anzuheben und so ein freies Loch zu erzeugen. Dieser Fall wird p-Dotieren genannt und das Fremdatom wird als Akzeptor bezeichnet.

Die jeweils durch das Dotieren überwiegenden Ladungsträger werden als Majoritäts- und die anderen als Minoritätsladungsträger bezeichnet. Das Resultat des Dotierens ist, dass die Leitfähigkeit des Halbleiters für die jeweiligen Ladungsträger erhöht wird. In der Folge wird diese vor allem durch die Majoritätsladungsträger bestimmt, wodurch der Halbleiter p- oder n-leitend wird, sprich ein Loch oder Elektronenleiter wird. Die entstehenden Energieniveaus sind in Abbildung 2.7 aufgetragen. In dieser Abbildung wird auch die Auswirkung des Dotierens auf die Austrittsarbeit ( $\phi_A$ ) deutlich. Sie gibt an, wie viel Energie einem Elektron hinzugefügt werden muss, um es aus dem Material heraus zu lösen.

### 2.1.1.7 Defekte in Kristallen

Ein weiterer wichtiger Punkt für die elektrischen Eigenschaften eines Halbleiters sind Defekte. Es liegt immer dann ein Defekt vor, wenn die Symmetrie des Gitters gestört wird, sodass der Kristall nicht mehr perfekt ist. Dies ist z.B.

an der Oberfläche der Fall, auch an Korngrenzen und Versetzungen beim Kristallwachstum ist die Symmetrie gestört. Weitere Defekte sind Punktdefekte. Diese können Leerstellen, Zwischengitteratome oder Fremdatome sein. Sie können die Folge von z.B. Verunreinigungen sein. In der Regel erzeugen all diese Defekte Zustände innerhalb der Bandlücke, die wie Donatoren und Akzeptoren wirken.

Im Extremfall können diese Effekte so stark sein, dass es nicht möglich ist, den Halbleiter durch weiteres Einbringen von Dotieratomen zu dotieren. In diesem Fall wird die Anzahl an Ladungsträgern komplett durch die Defekte bestimmt. Die neuen Energieniveaus in der Bandlücke sorgen für eine verkürzte Ladungsträgerlebenszeit  $\tau$  und damit einhergehend auch für eine kürzere Diffusionslänge ( $L$ ).

Defekte verkleinern die Leistungsmerkmale einer Solarzelle und können dazu führen, dass die Lebensdauer des kompletten Bauteils gering wird. Daher ist es wichtig sauber zu arbeiten und Defekte zu vermeiden.

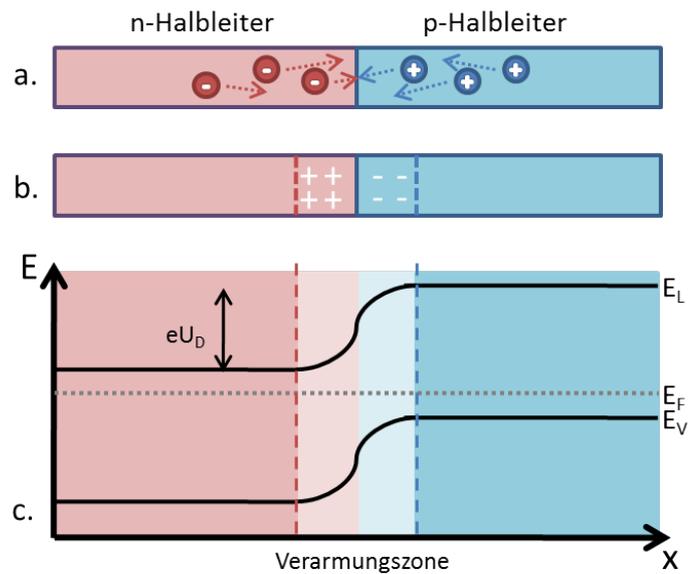
### 2.1.2 Grenzschichten

In diesem Abschnitt wird das Verhalten von Halbleitern an Grenzschichten näher erklärt. Hierbei gibt es zwei entscheidende Grenzschichten im Fall der Solarzellen. Diese wären zum einen der Übergang zwischen zwei Halbleitern und zum anderen zwischen einem Halbleiter und einem Metall. Im Folgenden wird in dieser Reihenfolge auf die Übergänge eingegangen.

#### 2.1.2.1 Übergang zwischen zwei Halbleitern

Werden zwei Halbleiter betrachtet, haben diese in der Regel verschiedene Fermi-niveaus. Es wird im Folgenden der Übergang zwischen einem p- und einem n-dotierten Halbleiter beschrieben. Wie schon erwähnt liegt das Fermi-niveau bei einem p-dotierten Halbleiter knapp oberhalb der Valenzbandkante und bei einem n-dotierten Halbleiter knapp unterhalb der Leitungsbandkante. Der Abstand zwischen dem Fermi-niveau und dem Vakuumniveau wird als Austrittsarbeit  $\Phi_A$  bezeichnet. Diese Austrittsarbeit ist die Energie, die einem Elektron hinzugefügt werden muss, um es aus dem Halbleiter austreten zu lassen. Schematisch ist dies in Abbildung 2.7 dargestellt.

Werden die beiden Halbleiter räumlich näher aneinander gebracht, treten sie in Wechselwirkung. Wie in Abschnitt 2.1.1.5 beschrieben diffundieren dabei Ladungsträger von einem Halbleiter so lange in den anderen, bis ein Ladungsträgergleichgewicht hergestellt ist. Abbildung 2.8 a. zeigt diesen Drift schematisch. Durch ihn verschieben sich die Vakuumniveaus der beiden Materialien und die



**Abbildung 2.8:** Darstellung eines pn-Überganges. Ladungsträger diffundieren in den Bereich, in dem sie Minoritätsladungsträger sind, bis sich ein Ladungsträgergleichgewicht ausbildet (a.). In b. sind die zurückbleibenden ortsfesten Ladungen dargestellt. c. zeigt schematisch die resultierende Bandverbiegung durch die Angleichung von  $E_F$ . Die sich ausbildende Verarmungszone bzw. Raumladungszone ist mit helleren Farben dargestellt.

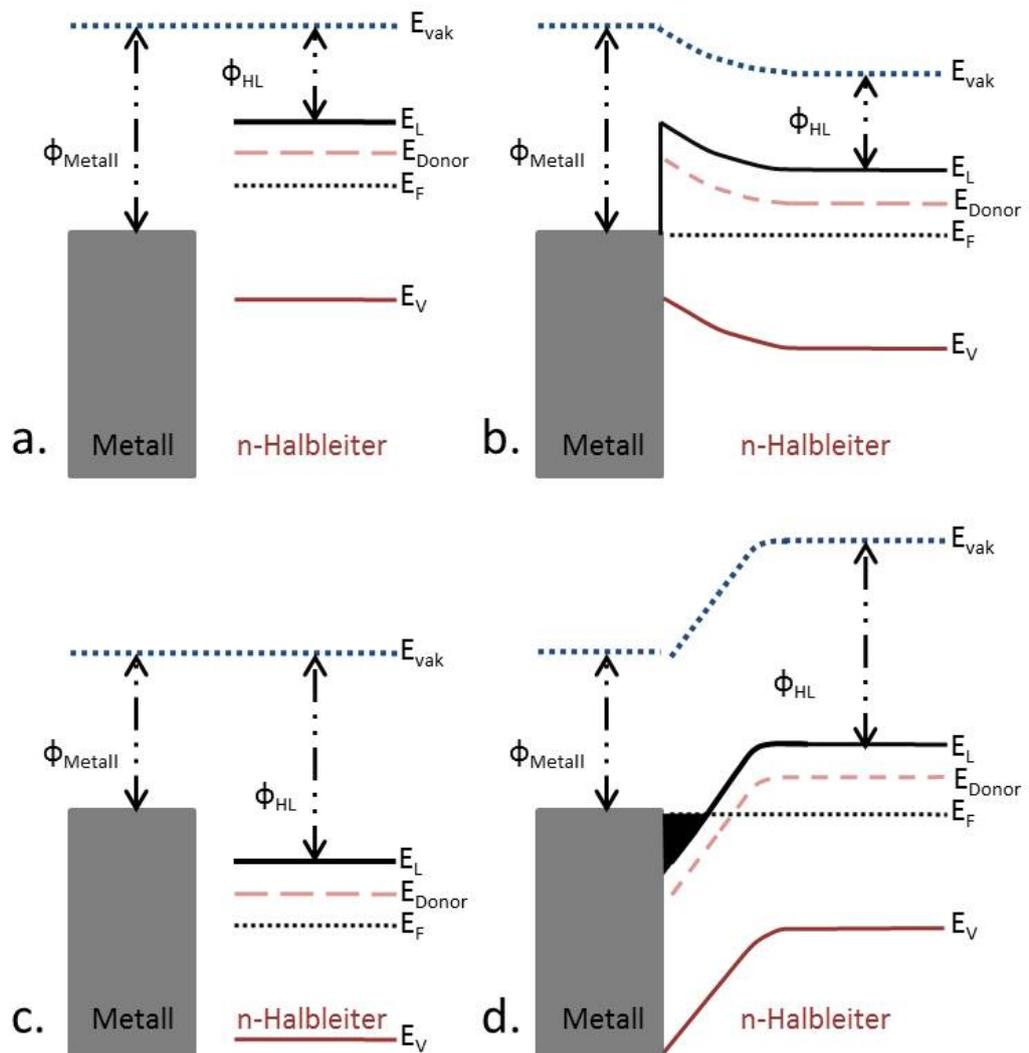
Ferminiveaus gleichen sich an. Bedingt durch das Massenwirkungsgesetz muss überall in dem Materialverbund für die freien Ladungsträger  $n \cdot p = \text{const.}$  gelten. Daraus folgt, dass die Anzahl an Majoritätsladungsträgern im Bereich des Übergangs stark verringert sein muss. Die Folge ist, dass die Ladungsträger nicht mehr ausreichen, um die Akzeptor- bzw. Donatoratome abzusättigen, wodurch ortsfeste Ladungen entstehen.

In diesem Bereich der sogenannten Verarmungszone bildet sich eine Raumladung aus, was in Abbildung 2.8 b. gezeigt wird. Aus dieser Raumladung entwickelt sich im Bauteil ein elektrisches Feld. Die dadurch entstehende Spannung hat zur Folge, dass ein Strom fließt, der dem anfänglichen Diffusionsstrom entgegen wirkt. Dieser Strom wird als Feldstrom bezeichnet. Die Ströme fließen so lange, bis sie sich gegenseitig aufheben. Durch diesen Ladungsträgerfluss kommt es zu der in Abbildung 2.8 c. gezeigten Bandverbiegung. Die eingezeichnete Diffusionsspannung  $U_D$ , die sich durch die Bandverbiegung ergibt, entspricht dabei idealerweise dem Betrag des Unterschieds der beiden Ferminiveaus dividiert durch die Elementarladung  $e$ .

### 2.1.2.2 Übergang zwischen einem Halbleiter und einem Metall

Der folgende Abschnitt befasst sich mit dem Übergang von einem Halbleiter zu einem Metall. Dieser Übergang ist für das Verständnis dieser Arbeit wichtig, da in jeder Solarzelle ein solcher Übergang zur Extraktion von Ladungsträgern notwendig ist. Für eine Solarzelle ist es wünschenswert, dass der Ladungsträgeraustausch zwischen Halbleiter und Metall störungsfrei und verlustfrei verläuft. Ein solcher idealer Kontakt wird als ohmscher Kontakt bezeichnet. Ideal für Solarzellen ist dabei, dass er selektiv für eine Ladungsträgersorte ist.

Im realen Bauteil ist dies jedoch meistens nicht der Fall. Anstelle eines ohmschen Kontaktes entsteht ein Sperrkontakt, der als Schottky-Kontakt bezeichnet wird. Dieses Sperrverhalten hat die gleiche Ursache, wie die eben besprochene Bandverbiegung im pn-Übergang. Im Metall ist die Austrittsarbeit  $\phi_M$  eine Materialkonstante, kann jedoch durch Oberflächenmodifikationen etwas beeinflusst werden. Wie schon erwähnt, hängt die Austrittsarbeit  $\phi_{HL}$  des Halbleiters mit dessen Dotierung zusammen. In der Regel unterscheiden sich die Austrittsarbeiten von Halbleitern und Metallen. Werden Metall und Halbleiter in Kontakt gebracht, kann das Schottky-Mott-Modell angewendet werden. Für einen n-dotierten Halbleiter sagt dieses voraus, dass bei  $\phi_M > \phi_{HL}$  ein Schottky-Kontakt vorliegt und für  $\phi_M < \phi_{HL}$  ein ohmscher Kontakt. Für einen p-dotierten Halbleiter ist es umgekehrt. Der Grund hierfür ist in Abbildung 2.9 dargestellt. Abbildung a. und b. zeigen hierbei den Fall, dass  $\phi_{HL}$  des n-dotierten Halbleiters größer ist als  $\phi_M$ . Deshalb fließen Elektronen vom

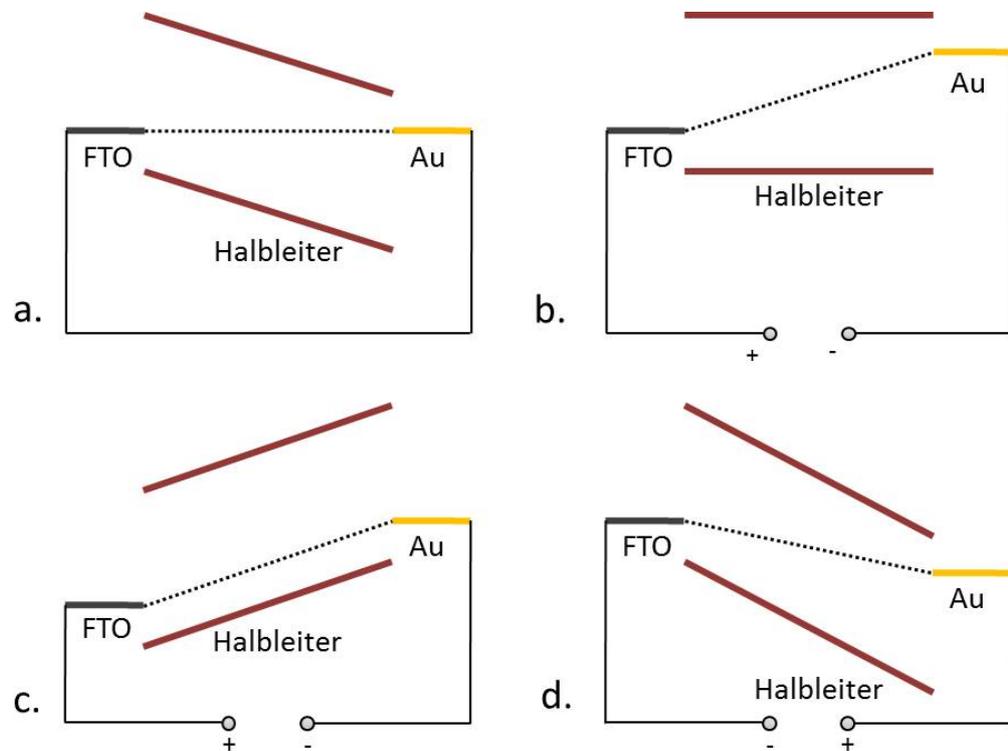


**Abbildung 2.9:** Die verschiedenen Fälle des Metall-Halbleiter Übergangs werden im Energiediagramm dargestellt. In a. und b. wird ein Schottky-Kontakt dargestellt. Durch die Anpassung des Fermi-niveaus kommt es zu einer Bandverbiegung. Durch diese Verbiegung bildet sich eine Potentialbarriere am Kontakt aus. Ein ohmscher Kontakt wird in c. und d. dargestellt. Durch die Anpassung der Fermi-energie entstehen freie Elektronen, da die Fermi-energie im Leitungsband des Halbleiters liegt. Diese freien Elektronen sind in d. als schwarzes Dreieck eingezeichnet.

Halbleiter in das Metall, bis sich die Austrittsarbeiten angeglichen haben. Analog zum pn-Übergang entsteht dadurch eine Bandverbiegung im Halbleiter und eine hochohmige Verarmungszone bildet sich aus. Deshalb entsteht die sperrende Eigenschaft des Kontaktes. Die Energiebänder werden um  $\phi_M - \phi_{HL}$  erniedrigt und die Barrierenhöhe am Kontakt entspricht  $e \cdot U_K$  für Elektronen, die vom Halbleiter in das Metall übergehen und  $\phi_M - \phi_\chi$  für Elektronen, die vom Metall in den Halbleiter übergehen. Ein Schottky-Kontakt kann also als ein Teil des pn-Kontaktes betrachtet werden. In der Solarzelle würde die Schottky-Barriere daher für Verluste sorgen. Durch sehr dünne Metalloxidschichten oder hochdotierte Halbleiterschichten zwischen dem Halbleiter und dem Kontakt, kann der Verlust durch den Schottky-Kontakt verringert werden. Es kommt dabei zu einer so starken Bandverbiegung, dass die Raumladungszone so klein wird, dass die Elektronen durch die Barriere tunneln können.

Wird der Fall betrachtet, dass die Austrittsarbeit des n-dotierten Halbleiters kleiner ist, als die Austrittsarbeit des Metalls, herrscht ein ohmscher Kontakt vor. In diesem Fall fließen Elektronen vom Metall in den Halbleiter, bis sich die Austrittsarbeiten wiederum angeglichen haben. Dies ist in Abbildung 2.9 c. und d. zu sehen. Es kommt zu einem Elektronenüberschuss im Halbleiter in der Nähe des Kontaktes, da das Fermi-niveau in diesem Bereich im Leitungsband ist. Es besteht deshalb keine Barriere für die Elektronen beim Überqueren des Kontaktes, wodurch seine ohmsche Eigenschaft zustande kommt.

Theoretisch sind damit die Kontaktübergänge beschrieben. Im realen Übergang zwischen Metall und Halbleiter liegt jedoch ein etwas anderes Verhalten vor. Wie in Abschnitt 2.1.1 erwähnt, sind die Energiezustände in einem Material wellenartig. Beim Zusammenbringen des Metalls mit dem Halbleiter klingen die Wellenfunktionen der breiten Energiezustände des Metalls im Halbleiter ab. Dadurch bilden sich elektrische Grenzflächenzustände aus, die durch die Bandkanten der Materialien bestimmt sind. Diese Grenzflächenzustände überlagern sich mit den Energiezuständen im Halbleiter. Die Anzahl der dadurch entstehenden neuen Energieniveaus ist im Verhältnis zu den normalen Niveaus sehr groß, wodurch sie im Übergangsbereich das Fermi-niveau bestimmen und an dieser Stelle festhalten. Auf diese ändert sich die Bandverbiegung und die daraus resultierende Schottky-Barriere. Sie hängt nur noch schwach vom gewählten Metall ab und besitzt charakteristische Werte für den Halbleiter.



**Abbildung 2.10:** Darstellung eines Halbleiters im angelegten äußeren elektrischen Feld. Exemplarisch wurden als Kontakte FTO und Gold gewählt. Das Fermineau im Bauteil wird durch die gestrichelte Linie dargestellt. In a. sind beide Kontakte kurzgeschlossen. In den weiteren Abbildungen werden verschiedene Spannungen angelegt. In b. und c. ist diese Spannung in Durchlassrichtung angelegt, wobei in c. der Betrag der Spannung höher ist als in b. In d. wird die Spannung in Sperrrichtung angelegt.

### 2.1.3 Anlegen eines äußeren elektrischen Felds an einen Halbleiter

In diesem Abschnitt soll das Verhalten eines Halbleiters unter dem Einfluss eines äußeren elektrischen Felds näher erklärt werden. Im einfachsten Fall, der hier betrachtet werden soll, ist der Halbleiter mit zwei Metallen verschiedener Austrittsarbeiten kontaktiert. Diese Konfiguration ist in Abbildung 2.10 Im ersten Fall sind die beiden metallischen Kontakte elektrisch miteinander verbunden. Durch diesen Kurzschluss haben beide Kontakte das gleiche Potential. Dies ist in Abbildung 2.10 a. dargestellt. Wie in Abschnitt 2.1.2 erklärt, gleichen sich die Fermi-niveaus der Materialien an, wodurch sich die Bänder im Halbleiter verbiegen. In dieser Konfiguration bildet sich im Halbleiter ein elektrisches Feld aus. Freie Ladungsträger bewegen sich in diesem Feld gemäß ihrer Vorzeichen zu den jeweiligen Kontakten. Deshalb würde das Bauteil unter Beleuchtung in dieser Konfiguration als Solarzelle arbeiten. Dies wird in Abschnitt 2.1.5 erläutert.

Durch Anlegen einer Spannung können die Austrittsarbeiten der Metalle verschoben werden. Ist die Spannung in Durchlassrichtung gerichtet und so groß, dass sich die ursprünglichen Energiewerte wieder einstellen, fließt kein Strom mehr. Das äußere Feld gleicht das innere Feld aus, wie in Abbildung 2.10 b. gezeigt wird. Es existiert keine treibende Kraft mehr für freie Ladungsträger im Halbleiter. Dieser Zustand wird im Bändermodell auch als Flachbandzustand bezeichnet. Wird die Spannung in Durchlassrichtung weiter erhöht, können Ladungsträger durch die Kontakte in das Bauteil injiziert werden. Dieser Fall ist in Abbildung 2.10 c. dargestellt. Rekombinieren diese Ladungsträger unter Aussendung von Licht im Bauteil, arbeitet es als LED.

Die letzte Möglichkeit ist in Abbildung 2.10 d. dargestellt. Es wird eine Spannung in Sperrrichtung angelegt. In diesem Fall wird das auf freie Ladungsträger wirkende Feld noch größer als im Kurzschlusszustand. Aus diesem Grund werden alle freien Ladungsträger zu den jeweiligen Kontakten getrieben. In dieser Konfiguration ist das Bauteil ein Photodetektor.

### 2.1.4 Wechselwirkung mit Licht

Treffen elektromagnetische Wellen auf einen Festkörper, wird in Abhängigkeit vom Auftreffwinkel ein Teil der Welle reflektiert. Der andere Teil durchläuft den Festkörper und erfährt dabei Absorption, Phasenänderung und unter Umständen auch eine Richtungsänderung. Der nicht reflektierte und nicht absorbierte Anteil durchläuft den Festkörper komplett und wird so transmittiert. Wie ein Festkörper auf die elektromagnetische Welle reagiert, hängt in komplexer Weise

## 2 Theoretische Grundlagen

von ihrer Frequenz ab. Im Folgenden soll auf die optischen Eigenschaften der Halbleiter näher eingegangen werden, um zu zeigen, welche Frequenzspektren bzw. Lichtwellenlängen für welche Messungen relevant sind. Die dielektrische Funktion dient der Beschreibung der optischen Eigenschaften von nichtmagnetischen Festkörpern. Durch das Wirken eines äußeren elektrischen Feldes  $E$  entsteht im Festkörper eine Polarisation  $P$ . Diese beiden Größen werden durch die dielektrische Suszeptibilität  $[\chi]$  miteinander verknüpft durch:

$$P = \varepsilon_0 \cdot \chi \cdot E. \quad (2.28)$$

Dabei bezeichnet  $\varepsilon_0$  die Dielektrizitätskonstante im Vakuum. Die dielektrische Suszeptibilität ist unmittelbar mit dem Dielektrizitätstensor verbunden,

$$[\varepsilon] = [1] + [\chi] \quad (2.29)$$

wobei es sich um symmetrische Tensoren zweiter Stufe handelt. Bei elektrisch isotropen Materialien vereinfachen sie sich zu skalaren Größen. In dieser Arbeit wurde die Tensoreigenschaft nicht benötigt, weshalb diese Größe im weiteren Verlauf als skalare Größe angenommen wird. Diese skalare Größe  $\varepsilon(w)$  wird auch als dielektrische Funktion bezeichnet und über den Zusammenhang von  $E$  und  $P$  definiert:

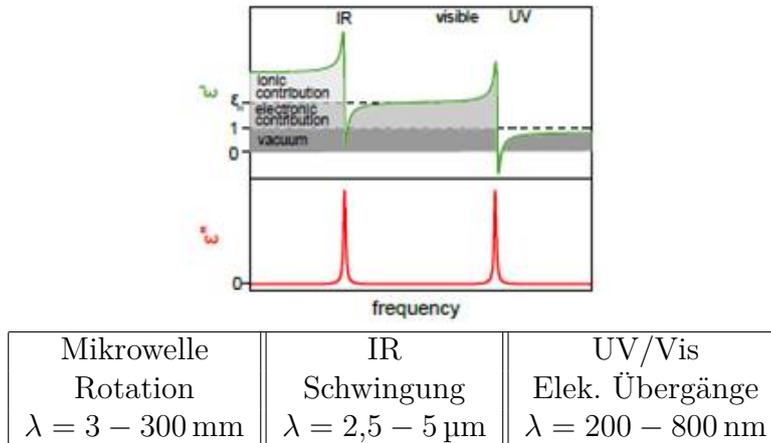
$$\varepsilon(w)\varepsilon_0 E = \varepsilon_0 E + P = D.$$

$D$  bezeichnet dabei die dielektrische Flussdichte. Durch diese Beziehung, die Maxwellgleichungen und mit Hilfe von Fouriertransformationen lässt sich  $\varepsilon(w)$  zu einer komplexen Funktion vereinfachen. Der Realteil dieser Funktion wird im weiteren Verlauf mit  $\varepsilon'$  und der Imaginärteil mit  $\varepsilon''$  bezeichnet. Diese beiden Teile können als Antwortfunktionen eines passiven Systems aufgefasst werden, die durch die Kramers-Kronig-Relation miteinander verknüpft sind. Die eingeführte dielektrische Funktion ist von großer Bedeutung für optische Experimente, da sie mit dem Brechungsindex  $n$  und dem Extinktionskoeffizienten  $k$  über

$$\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon'' = (n + ik)^2 \quad (2.30)$$

und damit  $\varepsilon' = n^2 - k^2$  und  $\varepsilon'' = 2nk$  verknüpft ist.

Wirkt ein äußeres elektrisches Feld auf einen Festkörper, kann aufgrund der dichten Anordnung der Atome nicht mehr nur das äußere Feld betrachtet werden. In diesem Fall wird jedes Atom polarisiert und wirkt dabei auf benachbarte Atome. Das elektrische Feld, dem ein Atom ausgesetzt ist, ist die Summe aus äußerem Feld und Wechselwirkung mit benachbarten Atomen und wird als lokales Feld  $E_{\text{lok}}$  bezeichnet. Über die Polarisation  $P$  kann das



**Abbildung 2.11:** Die Abbildung zeigt den Realteil der dielektrischen Funktion ( $\epsilon'$ ) in grün und den Imaginärteil ( $\epsilon''$ ) in rot. Die drei Anteile der Funktion sind in Grautönen dargestellt. Die Tabelle fasst die einzelnen Wellenlängenbereiche und die Wechselwirkungen zusammen (aus [23]).

lokale Feld bestimmt werden zu  $P = np = n\epsilon_0\alpha E_{\text{lok}}$ , wobei Gleichung 2.28 gilt und somit  $\chi E = n\alpha E_{\text{lok}}$  gelten muss. Außerdem kann der Zusammenhang der beiden Felder aus der Lorentz-Näherung bestimmt werden, welche zur Lorentz-Beziehung

$$E_{\text{lok}} = E + P/3\epsilon_0 \quad (2.31)$$

führt. Durch Einsetzen von  $E$  und  $P$  in Gleichung 2.31 kann die elektronische Suszeptibilität berechnet werden zu  $\chi = \frac{n\alpha}{(1-n\alpha/3)}$ , wodurch direkt mit Hilfe von Gleichung 2.29 die Clausius-Mossotti-Beziehung folgt, welche die messbaren Dielektrizitätskonstante und die Polarisierbarkeit  $\alpha$  durch  $\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} = \frac{n\alpha}{3}$  verknüpft. Aufgelöst nach  $\epsilon$  ergibt dies:

$$\epsilon = 1 + \chi = 1 + \frac{3n\alpha}{3\epsilon_0 - n\alpha}. \quad (2.32)$$

Im Allgemeinen setzt sich die dielektrische Funktion für die in dieser Arbeit untersuchten Materialien, aus drei Anteilen zusammen (Dipolanteil, Ionenpolarisation, elektronischer Anteil). Das ist in Abbildung 2.11 schematisch dargestellt. Die Abbildung zeigt den Real- und den Imaginärteil der dielektrischen Funktion, aufgetragen gegen die Frequenz der elektromagnetischen Welle. Die verschiedenen Anteile sind im Realteil der Funktion zu erkennen. Wie in der Abbildung dargestellt summieren sich die verschiedenen Anteile

## 2 Theoretische Grundlagen

auf. Ab einem bestimmten Frequenzbereich verlieren die jeweiligen Anteile an Bedeutung. Diese Abschwächung kommt daher, dass die Anregung sehr träge ist und bei wachsender Frequenz der Störung durch die elektromagnetische Welle nicht mehr folgen kann.

Der erste Anteil, der verloren geht, ist der Dipolanteil, der für eine Orientierungspolarisation sorgt. Dieser Anteil verliert schon im Mikrowellenbereich an Bedeutung und soll daher im Folgenden nicht näher betrachtet werden. Der nächste Beitrag ist der ionische Anteil oder die Ionenpolarisation. Sie resultiert aus der Verschiebung geladener Ionen im elektrischen Feld. Die elektromagnetische Welle koppelt dabei an die induzierten oder permanenten Dipolmomente und regt dadurch Schwingungen der Ionen oder Atome in Molekülen an. Wie wir später sehen werden, können dabei verschiedene Schwingungsmoden angeregt werden. Am größten ausgeprägt ist der ionische Anteil im mittleren Infraroten Bereich (MIR).

Bei höheren Frequenzen verliert auch dieser Beitrag an Bedeutung und es existiert nur noch der elektronische Anteil der Funktion. Dieser hat zwei wesentliche Teile. Zum einen verschieben sich die Elektronenwolken hinsichtlich ihrer Kerne und zum anderen werden Inter- und Intradbandübergänge angeregt. Gehen die Frequenzen in Richtung Röntgenbereich, verliert auch der elektronische Anteil an Bedeutung und die dielektrische Funktion nähert sich von unten dem Vakuumniveau mit dem Grenzwert  $\varepsilon=1$ .

Die für diese Arbeit relevanten Frequenzbereiche sind die vom mittleren Infraroten bis in den Ultravioletten Bereich. Im Folgenden wird noch auf den Infraroten Bereich und das damit einhergehende Lorentzsche Oszillatormodell eingegangen. Die Interbandübergänge wurden im Abschnitt 2.1.1.4 schon näher erläutert. Da für die hier betrachteten Messungen die Verschiebung der Elektronenwolken keine Rolle spielt und Intradbandübergänge in Halbleitern nicht auftreten, wird auf diese Aspekte nicht weiter eingegangen.

### 2.1.4.1 Schwingungsanregungen durch Licht

Werden Ionen in einem Ionengitter betrachtet, gibt es zu jedem negativ geladenen Ion auch ein positiv geladenes Ion in einer Bindung. Wird ein elektrisches Feld  $E$  angelegt, so wirkt auf das Ion das Feld  $E_{\text{lok}}$ . Bei einer elektromagnetischen Welle wird dieses Feld zeitabhängig und es gilt:

$$E_{\text{lok}}(t) = E_{\text{lok}}^0 e^{i\omega t}.$$

Durch dieses zeitabhängige Feld werden die Ionen zu einer harmonischen Schwingung angeregt und für den Bindungsabstand zweier Ionen  $r(t)$  gilt die

Bewegungsgleichung eines getriebenen gedämpften harmonischen Oszillators:

$$\mu\ddot{r}(t) + \mu\gamma\dot{r}(t) + \mu\omega_0^2 r(t) = qE_{\text{lok}}^0 e^{i\omega t}.$$

In dieser Gleichung stellt  $\mu$  die reduzierte Masse der Ionen,  $q$  ihre Ladung,  $\omega_0$  deren Resonanzfrequenz und  $\gamma$  die Dämpfung dar. Diese Differentialgleichung lässt sich lösen zu:

$$r(t) = \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \cdot \frac{q}{\mu} E_{\text{lok}}(t). \quad (2.33)$$

Das dadurch entstehende oszillierende Dipolmoment  $p(t) = qr(t)$  führt zu dem ionischen Beitrag der Polarisation

$$P_{\text{ionisch}}(t) = \rho qr(t).$$

$\rho$  gibt dabei die Dichte der oszillierenden Dipolmomente an.

Wie schon angesprochen setzt sich die gesamte Polarisation  $P(t)$  im Infrarotbereich durch die Schwingungen, in unserem Fall die ionische Polarisation  $P_{\text{ionisch}}$  und einen elektrischen Anteil  $P_{\text{elektrisch}}$ , zusammen. Da die Elektronen wesentlich schneller oszillieren können als die Ionen, können sie dem zeitlichen Verlauf des elektrischen Feldes instantan folgen. Die elektronische Polarisierbarkeit  $\alpha$  kann daher als konstant angenommen werden und es folgt

$$P_{\text{elektrisch}}(t) = \rho qr(t) + \rho\varepsilon_0 E_{\text{lok}}(t).$$

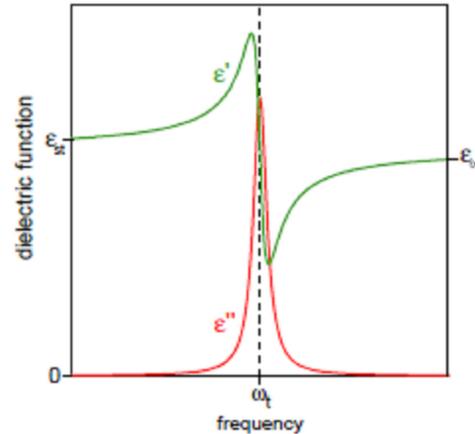
Durch Einsetzen von Gleichung 2.33 in Gleichung 2.29 und unter Zuhilfenahme der Lorentzbeziehung (Gleichung 2.31) ergibt sich:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\omega_t^2(\varepsilon_{\text{st}} - \varepsilon_\infty)}{\omega_t^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}.$$

Diese Gleichung ist schon etwas vereinfacht und  $\varepsilon_\infty$  und  $\varepsilon_{\text{st}}$  wurden eingeführt. Sie stehen für die Grenzwerte des ionischen Beitrags zur dielektrischen Funktion. Dabei bedeutet  $\infty$ , dass die Frequenzen hoch im Vergleich zur Ionenresonanz sind. Das heißt, dass  $\varepsilon_\infty$  den elektronischen Anteil der dielektrischen Funktion darstellt und  $\varepsilon_{\text{st}}$  steht für den statischen Wert der dielektrischen Funktion. Die Resonanzfrequenz  $\omega_t$  der ionischen Anregung für die

$$\omega_t = \sqrt{\omega_0^2 - \frac{\rho q^2}{9\varepsilon_0\mu}(\varepsilon_\infty + 2)}$$

## 2 Theoretische Grundlagen



**Abbildung 2.12:** Frequenzabhängigkeit von Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion. Es wird der Bereich um die Resonanzfrequenz  $\omega_t$  gezeigt (aus [23]).

gilt, ist dabei gegenüber der eigentlichen Resonanzfrequenz rotverschoben. Dies resultiert aus der Umgebungspolarisation der schwingenden Ionen.

Wird die dielektrische Funktion, wie in Gleichung 2.30 beschrieben, in Real- und Imaginärteil aufgeteilt, folgt

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_{st} - \varepsilon_\infty)\omega_t^2(\omega_t - \omega^2)}{(\omega_t^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2}$$

und

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{(\varepsilon_{st} - \varepsilon_\infty)\omega_t^2\gamma\omega}{(\omega_t^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2}.$$

Abbildung 2.12 veranschaulicht den Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion. Es ist zu erkennen, dass sich der Realteil für kleine Frequenzen von oben  $\varepsilon_{st}$  annähert und für große Frequenzen von unten an  $\varepsilon_\infty$ . Sollte der Realteil dabei in der Nähe der Resonanzfrequenz negative Werte annehmen, so handelt es sich um einen starken Oszillator. Ist dies nicht der Fall wird von einem schwachen Oszillator gesprochen. Der Imaginärteil der dielektrischen Funktion beschreibt eine Lorentzkurve und ist nur im Bereich der Resonanzfrequenz erheblich von Null abweichend.

Wie weiter vorne erwähnt, können in einem Gitter verschiedene Schwingungen auftreten, die alle zur dielektrischen Funktion beitragen. Dafür werden

alle einzelnen Anregungen aufsummiert zu

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \sum_k \frac{\omega_{pk}^2}{\omega_k^2 - \omega^2 - i\gamma_k\omega}.$$

Es stehen  $\omega_k$  für die Resonanzfrequenzen und  $\gamma_k$  für die Dämpfung der k-ten Oszillatoren. Mit  $\omega_{pk}$  ist die Oszillatorstärke des k-ten Oszillators festgelegt zu

$$\omega_{pk}^2 = \frac{\rho q^2}{\mu\varepsilon_0(1 - \frac{\rho\alpha}{3})^2}. \quad (2.34)$$

Mit Hilfe der Clausius-Mossoti-Beziehung aus Gleichung 2.32 lässt sich Gleichung 2.34 zu

$$\omega_{pk}^2 = \frac{\rho q^2}{\mu\varepsilon_0} \left( \frac{\varepsilon_\infty + 2}{3} \right)^2$$

umformen. Damit ist gezeigt, dass die Oszillatorstärke von  $\varepsilon_\infty$  abhängt.

Das hier erklärte Modell für Ionen gilt äquivalent für Molekülschwingungen in Festkörpern. Dabei wird die Relativbewegung der Ionen auf die Auslenkung der Atome aus ihrer Ruhelage übertragen.

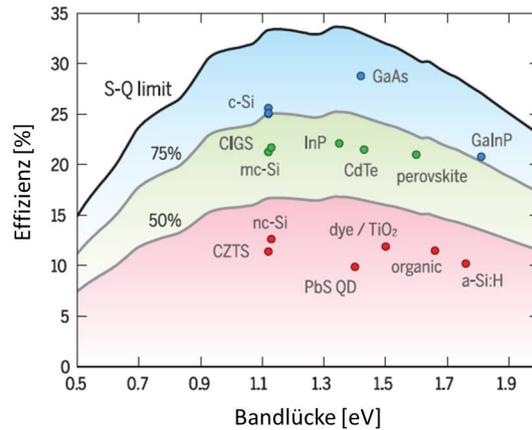
## 2.1.5 Physik der Solarzelle

In diesem Abschnitt wird die Arbeitsweise eines Halbleiterbauteils als Solarzelle vorgestellt. In diesem Bauteil werden, die in den vorherigen Abschnitten eingeführten Eigenschaften des Halbleiters ausgenutzt, um aus Lichteinstrahlung nutzbaren elektrischen Strom zu erzeugen.

### 2.1.5.1 Zusammenhang zwischen der Bandlücke und der Bauteildicke

Wie schon angesprochen haben Halbleiter eine für sie charakteristische Bandlücke. Trifft ein Photon mit einer genügend großen Energie auf den Halbleiter, kann es ein Elektron vom Valenzband über die Bandlücke in das Leitungsband anregen. Dies passiert genau dann, wenn die Energie des Photons größer ist als  $E_g$ . Bei Solarzellen gilt dies in den meisten Fällen für eine Strahlung vom Nahinfraroten bis in den UV-Bereich. Diese Annahme gilt jedoch nur für die in dieser Arbeit betrachteten direkten Halbleiter. Ist die Energie des Photons zu gering, so ist der Halbleiter für dieses quasi transparent. Für den Prozess der Energiegewinnung sind diese Photonen, die nicht absorbiert werden, die ersten Verluste.

## 2 Theoretische Grundlagen



**Abbildung 2.13:** Theoretische Shockley-Queisser Grenze für Solarzelleneffizienzen. Die durchgezogene schwarze Linie stellt das absolute Limit der möglichen Effizienzen dar. In grau sind 75% und 50% des Limits eingezeichnet. Die Punkte zeigen die bisher erreichten Effizienzen der verschiedenen Absorbermaterialien (aus [24]).

Um diese Verluste zu vermeiden, besteht die Möglichkeit, einen Halbleiter zu wählen, der eine möglichst kleine Bandlücke hat, um alle Photonen absorbieren zu können. Die Folge ist allerdings, dass die Energie der Bandlücke viel kleiner ist und dadurch ebenso die Energie, die pro Photon gewonnen werden kann. Mit einer kleineren Bandlücke werden mehr Photonen absorbiert. Es haben aber auch mehr Photonen eine höhere Energie als die Größe der Bandlücke. Die Folge ist, dass diese Photonen Elektronen in ein höheres Energieniveau im Leitungsband anheben und diese dann zum Leitungsbandminimum relaxieren. Die überschüssige Energie wird dabei als Schwingungsenergie an das Gitter abgegeben. Dies führt zu Verlusten in der Energiegewinnung durch Wärme.

Es besteht ein Wechselspiel zwischen mehr Photonen absorbieren zu können und mehr Energie pro Photon gewinnen zu können. Dies wurde zuerst von Shockley-Queisser festgestellt. Ein Diagramm mit den höchsten theoretischen Effizienzen von Solarzellen ist in Abbildung 2.13 dargestellt.

Die Strecke, die ein Photon im Mittel durch den Halbleiter zurücklegt, bis es zur Absorption kommt, ist eine weitere charakteristische Materialeigenschaft. Das Abklingen der eingestrahelten Lichtintensität ( $I_1$ ) durch Absorption im Material kann mit Hilfe des Absorptionskoeffizienten bestimmt werden zu:

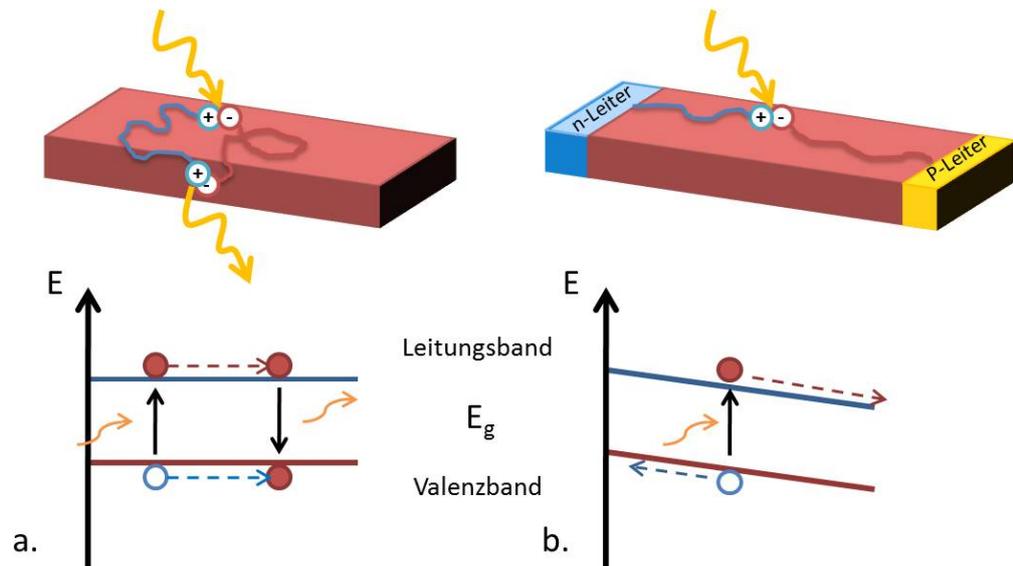
$$I(x) = I_1 + e^{-\alpha x}. \quad (2.35)$$

Eine materialspezifische Größe, die sich daraus bestimmen lässt, ist die Eindringtiefe  $\chi_e = 1/\alpha$ , die angibt, wann die Intensität auf das 1/e-fache abgefallen ist. Mit dieser Information und Gleichung 2.35 kann die Dicke bestimmt werden, bis zu der das Bauteil alle Photonen absorbiert.

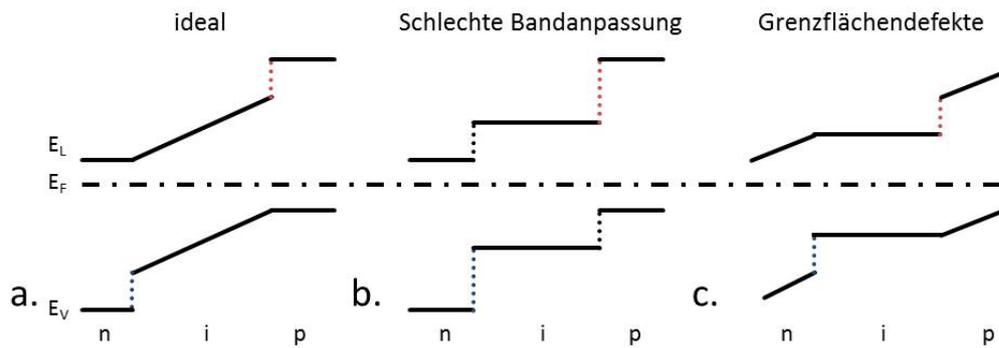
### 2.1.5.2 Ladungsträgergewinnung und -trennung

Wurde das Photon erfolgreich absorbiert, gehen wir davon aus, dass es immer ein Elektron anregt. Es befindet sich danach ein Elektron im Leitungsband und hinterlässt ein Loch im Valenzband. Diese zwei Ladungsträger sind in der Folge immer noch aneinander gebunden. Sie bilden ein so genanntes Exziton, bei denen unter schwach und stark gebundenen unterschieden wird. Die Stärke beruht darauf, wie groß der Abstand zwischen Elektron und Loch nach der Anregung ist und wie leicht sie sich trennen lassen. Stark gebundene Exzitonen werden als Frenkel-Exzitonen bezeichnet und können als Anregung eines Atoms oder Moleküls betrachtet werden. Die in den hier behandelten Halbleitern eher vorkommenden Exzitonen sind Mott-Wannier-Exzitonen. Sie sind schwach gebunden und lassen sich daher leichter trennen. Sie sind nach der Entstehung schon als delokalisiert anzusehen.

Licht absorbieren und freie Ladungsträger erzeugen reicht jedoch noch nicht zur Stromgewinnung aus, da die freien Ladungsträger sich im Halbleiter so lange bewegen würden, bis sie rekombinieren. Im einfachsten Fall würde dabei das Elektron zurück in das Valenzband fallen, ein Loch vernichten und ein Photon mit der Energie der Bandlücke aussenden. Es muss den freien Ladungsträgern also eine Richtung, in der sie sich bewegen sollen, vorgegeben werden. Hierfür gibt es verschiedene Ansätze. In einkristallinen Solarzellen, werden verschiedene Bereiche unterschiedlich dotiert (z.B Siliziumsolarzellen). In Solarzellen aus einem p und einem n Halbleiter sorgt das entstehende Feld im pn-Übergang (s. Abbildung 2.8) für die Vorgabe der Richtung. In den hier verwendeten Solarzellen, die in bester Näherung eine p-i-n Struktur aufweisen, sorgen die selektiven Kontaktmaterialien für die Richtung. Das bedeutet, dass das Absorbermaterial als intrinsisch angenommen wird, das heißt, dass keine Dotierung vorliegt. Allen Formen der Solarzellen liegt jedoch zu Grunde, dass es eine Änderung der Austrittsarbeit beim Materialübergang gibt. Wie in Abschnitt 2.1.2.1 beschrieben, entsteht am Übergang ein elektrisches Feld, in dem sich die Ladungsträger bewegen. Dieses Feld und die induzierte Ladungsträgerbewegung ist in Abbildung 2.14 noch einmal schematisch dargestellt. In a. ist zu sehen, wie sich die erzeugten Ladungsträger durch das Material bewegen und unter Aussendung eines wieder Photons rekombinieren. In b. ist gezeigt wie sich die Ladungsträger im elektrischen Feld, welches im Halblei-



**Abbildung 2.14:** Schematische Darstellung der Ladungsträgerbewegung im Halbleiter. In a. wird gezeigt, wie ein Photon absorbiert wird und die entstandenen Ladungsträger durch den Halbleiter diffundieren bis sie unter Aussendung eines Photons wieder rekombinieren. In b. ist gezeigt, wie sich die Ladungsträger, im durch die Kontaktmaterialien induzierten elektrischen Feld, zu den selektiven Kontakten hinbewegen.



**Abbildung 2.15:** Schematisches Banddiagramm einer p-i-n Solarzelle. In a. ist die ideale Struktur dargestellt. Der Fall einer schlechten Bandanpassung wird in b. gezeigt. In c. ist gezeigt, wie der Bandverlauf bei vorherrschenden Grenzflächendefekten aussieht.

ter aufgebaut wird, bewegen. Die Ladungsträger wandern zu den selektiven Kontakten.

Die in dieser Arbeit untersuchten Solarzellen sind so genannte p-i-n Solarzellen. Die Absorberschicht wird hierbei als intrinsisch angenommen, auch wenn dies in den meisten Fällen nicht exakt der Fall ist. Das Arbeitsprinzip ist dabei wie folgt. Im Absorbermaterial wird das Licht absorbiert. Der p- und n-Leiter, zwischen denen sich die Absorberschicht befindet, sorgen für das Feld, dass die freien Ladungsträger antreibt. Die Ladungsträger werden an den sich anschließenden Metallkontakten abgezogen und das Bauteil erzeugt elektrische Energie. Der n- und p-Leiter als feld-induzierendes Kontaktmaterial muss dabei auf den Halbleiter abgestimmt sein, um weitere Verluste zu vermeiden.

In Abbildung 2.15 a., ist das Banddiagramm einer idealen p-i-n Struktur gezeigt. Die Elektronen driften im Feld zum n-Leiter und werden dort abgeführt und die Löcher driften zum p-Leiter und werden dort abgeführt. Sollte ein Loch oder ein Elektron in der Nähe des anderen selektiven Kontaktes gebildet werden, sorgt die Potentialbarriere am Übergang zwischen Halbleiter und Kontaktmaterial für eine Reflektion des Ladungsträgers zurück in den Halbleiter, sodass dieser an den richtigen Kontakt driften kann. Für Löcher am Lochkontakt und Elektronen am Elektronenkontakt sollte der Übergang jedoch keine Barriere darstellen.

Das Bandschema im Falle keiner guten Bandanpassung ist in Abbildung 2.15 b. und c. gezeigt. In b. ist der Fall gezeigt, dass die Bandanpassung nicht perfekt ist. Es ist zu sehen, dass auch für die Elektronen und Löcher an den

## 2 Theoretische Grundlagen

richtigen Kontakten Barrieren entstehen und im Halbleiter kein treibendes Feld mehr vorhanden ist. In c. ist der Fall für Grenzflächendefekte gezeigt. Der zusätzliche Potentialabfall über dem Kontaktmaterial ist zu erkennen, was wiederum zu Verlusten führt.

### 2.1.5.3 Verluste durch Rekombination

Betrachten wir noch einmal Gleichung 2.35, erscheint es am naheliegendsten das Bauteil einfach dick genug zu machen, so dass alle Photonen absorbiert werden können. Dadurch entstehen jedoch für die freien Ladungsträger, die durch die Absorption gebildet werden, längere Wege, die sie im Halbleiter zurücklegen müssen. Es steigt die Wahrscheinlichkeit, dass die Ladungsträger rekombinieren und für den Energiegewinn verloren gehen. Die Strecke, die ein Ladungsträger im Halbleiter zurücklegen kann, ist gegeben durch dessen Lebensdauer  $\tau$  und Beweglichkeit  $\mu$  im Material zu:

$$L = \sqrt{\frac{\tau k_{\text{T}}}{e\mu}}. \quad (2.36)$$

Die Beweglichkeit ist eine Materialkonstante die über

$$\mu = \frac{e\tau}{m^*} \quad (2.37)$$

definiert wird. Die Lebensdauer ist von einigen Faktoren abhängig. Sie wird z.B. verringert durch Rekombinationsstellen bzw. Störstellen (s. Abschnitt 2.1.1.7). Dies zeigt, dass der Halbleiter nicht beliebig dick gemacht werden kann. Es ist auch hier ein Wechselspiel zwischen Verlusten durch nicht absorbierte Photonen und Verlusten durch Rekombination zu beachten, um die optimale Dicke der Absorberschicht der Solarzelle zu ermitteln.

### 2.1.5.4 Kenngrößen einer Solarzelle

Im Folgenden schauen wir uns die Kenngrößen der Solarzelle genauer an. Die elektronische Beschreibung kann am besten mit dem 2-Dioden-Modell vorgenommen werden. Der Schaltplan hierzu ist in Abbildung 2.16 gezeigt. Der Strom der Solarzelle kann dabei durch die Summe des Stroms einer Diode und der Stromquelle beschrieben werden. Hiervon müssen Rekombinationsverluste abgezogen werden. Weitere Verluste entstehen durch Kurzschlüsse in der aktiven Schicht, die zu Parallelwiderständen ( $R_{\text{p}}$ ) führen. Spannungsabfälle über die komplette Zelle und die Verkabelung werden durch Serienwiderstände

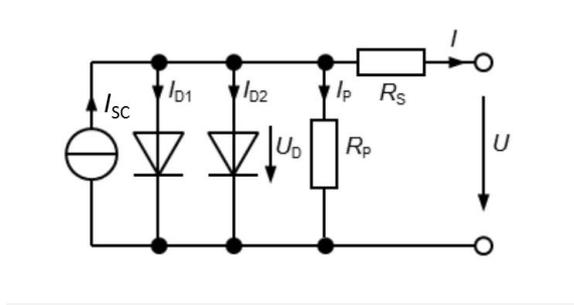


Abbildung 2.16: Schaltplan des 2-Dioden-Modells.

( $R_S$ ) beschrieben. Der Gesamtstrom kann beschrieben werden durch:

$$I(U) = I_1[e^{e(U-IR_S)/k_B T} - 1] + I_2[e^{e(U-IR_S)/nk_B T} - 1] + I_{SC} - (U + IR_S)/R_P.$$

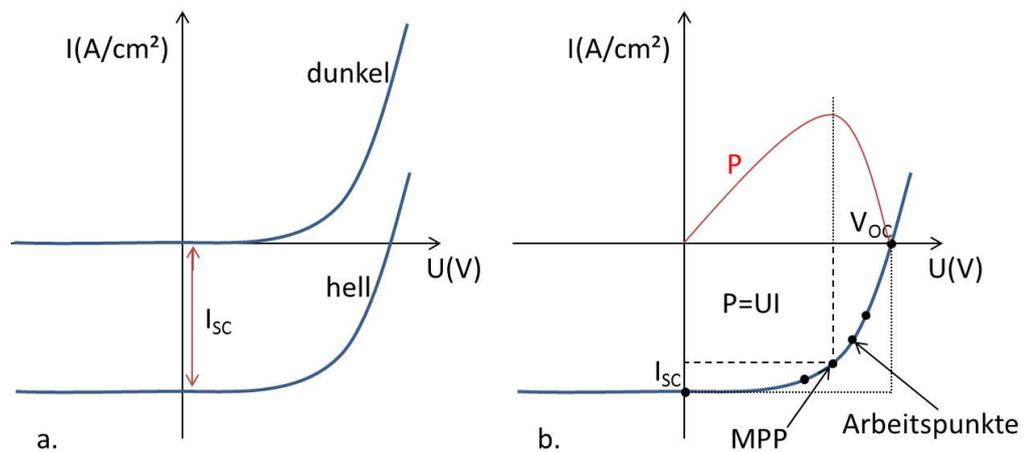
Der Idealitätsfaktor  $n$  liegt zwischen  $1 \leq n \leq 2$  und wird durch Einflüsse, wie verwendetes Lösungsmittel und Reinheit der Ausgangsstoffe, bestimmt.

Die Strom-Spannungskennlinie einer Solarzelle entspricht der einer Diode, die um den Fotostrom nach unten verschoben ist. Dies ist in Abbildung 2.17 a. dargestellt. Die Annahme ist jedoch nur dann gültig, wenn alle Verlustmechanismen unter Bestrahlung konstant bleiben.

Die Leistung, die von der Solarzelle entnommen werden kann, ist von dem angeschlossenen Verbraucher abhängig. Er entscheidet, welche Spannung angelegt wird und auf welchem Punkt der Kennlinien gearbeitet wird. Dieser Punkt wird als Arbeitspunkt bezeichnet. Verschiedene Arbeitspunkte auf der Kennlinie sind in Abbildung 2.17 b. dargestellt. Die entnommene Leistung  $P$  wird bestimmt durch das Produkt aus Spannung und Strom. Der Punkt der maximalen Leistung wird als Maximum Power Point (MPP) bezeichnet. Dementsprechend wird der Strom an dieser Stelle als  $I_{MPP}$  und die Spannung als  $V_{MPP}$  bezeichnet. An den Stellen der maximalen Spannung und des maximalen Stroms ist die Leistung 0. Die maximale Spannung wird als offene Klemmspannung ( $V_{OC}$ ; eng.: open circuit voltage) und der maximale Strom als Kurzschlussstrom ( $I_{SC}$ ; engl.: short circuit current) bezeichnet. Sie sind direkt an der Kennlinie abzulesen.

Weitere Leistungsmerkmale der Solarzelle sind die Effizienz und der Füllfaktor. Die Effizienz berechnet sich hierbei als Quotient aus eingestrahelter Lichtleistung ( $P_{Licht}$ ) und entnommener elektrischer Leistung zu:

$$\eta = \frac{P_{MPP}}{P_{Licht}}.$$



**Abbildung 2.17:** Darstellung einer Strom-Spannungskennlinie. In a. ist gezeigt, wie die Dunkelkennlinie, die einer Diodenkennlinie gleicht, unter Beleuchtung um  $I_{SC}$  nach unten verschoben wird. In b. sind die verschiedenen Arbeitspunkte auf der Kennlinie dargestellt. In rot ist die Leistung gezeigt, die bei dem jeweiligen Arbeitspunkt der Solarzelle entnommen werden kann. Das gestrichelte Rechteck zeigt die Leistung, die am MPP entnommen wird. Das gepunktete Rechteck zeigt die theoretisch maximal zu entnehmende Leistung (aus [25]).

## 2.2 Bleihalogenid-Perowskit-Halbleiter

Der Füllfaktor ist der Quotient aus der maximal zu entnehmenden Leistung der Zelle am MPP und der theoretisch maximalen Leistung:

$$FF = \frac{P_{\text{MPP}}}{P_{\text{max}}} = \frac{V_{\text{MPP}} \cdot I_{\text{MPP}}}{V_{\text{OC}} \cdot I_{\text{SC}}}$$

Er ist ein Maß für die Güte der Zelle.

### 2.1.5.5 Eigenschaften der Kennlinie

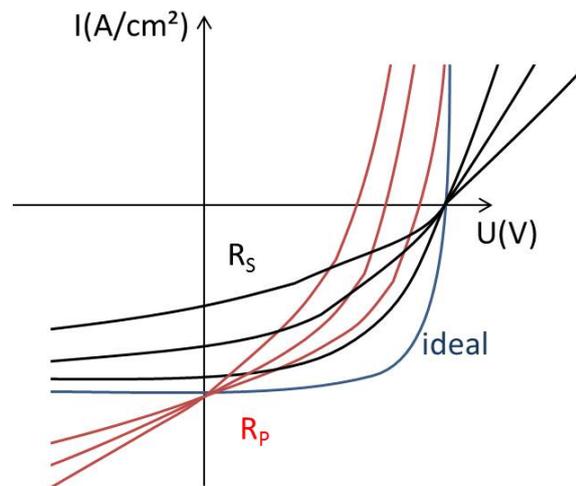
Im Folgenden soll die Kennlinie der Solarzelle noch einmal näher betrachtet werden. Im Idealfall ist der  $I_{\text{SC}}$  einer Solarzelle proportional zur Bestrahlungsstärke. An dem Punkt  $U = 0$  kann zudem  $R_{\text{P}}$  der Zelle bestimmt werden. Dieser entspricht der negativen reziproken Steigung an diesem Punkt. Dies zeigt, dass bei kleiner werdendem Parallelwiderstand die Steigung an diesem Punkt erhöht und dadurch die Leistung der Zelle verringert wird. Als nächstes soll die  $V_{\text{OC}}$  betrachtet werden. Im Standardmodell kann die Spannung der Solarzelle berechnet werden zu  $U = (\frac{k_{\text{B}}T}{e}) \cdot \ln(\frac{I_{\text{SC}}}{I_{\text{S}}} + 1)$ . Da für den Dunkelstrom  $I_{\text{S}}$  gilt  $\frac{I_{\text{SC}}}{I_{\text{S}}} \gg 1$  folgt:

$$U = (\frac{k_{\text{B}}T}{e}) \cdot \ln(\frac{I_{\text{SC}}}{I_{\text{S}}}).$$

Diese Gleichung zeigt, dass die  $V_{\text{OC}}$  sich nur mit dem natürlichen Logarithmus bei Änderung der Beleuchtungsstärke ändert. An der Stelle der  $V_{\text{OC}}$  auf der Kennlinie kann über die negative reziproke Steigung der Serienwiderstand der Zelle bestimmt werden. Dies zeigt, dass ein steigender Serienwiderstand die Steigung in dem Punkt  $I = 0$  verringert und dadurch die Leistung der Solarzelle abnimmt. In Abbildung 2.18 sind die Auswirkungen eines nicht optimalen Serien- und Parallelwiderstandes gezeigt.

## 2.2 Bleihalogenid-Perowskit-Halbleiter

Die Klasse der Perowskite bezeichnet Materialien mit der Kristallstruktur  $\text{ABX}_3$  und wurde von Gustav Rose nach Levi Perovski benannt [26]. Die anorganischen Perowskite sind weit verbreitet und ihre Eigenschaften sind sehr gut verstanden. Es gibt verschiedene Perowskite, die zum Beispiel supraleitend, ferroelektrisch oder piezoelektrisch [27] sind und deshalb schon für viele Bauteile verwendet wurden. Der Perowskit kann 3-Dimensional, aber auch 2- und 1-Dimensional vorliegen [28–31]. Hier soll aber nur die 3-Dimensionale Struktur betrachtet werden. Bei dieser wird ein  $\text{BX}_6$  Oktaeder gebildet, der als Anion

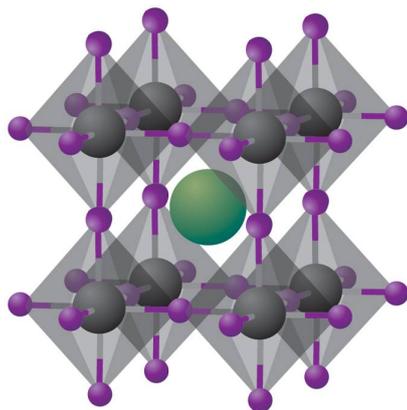


**Abbildung 2.18:** Schematische Darstellung der Auswirkung von nicht idealen  $R_P$  und  $R_S$  auf die Kennlinie. In blau ist eine nahezu ideale Kennlinie dargestellt. In schwarz wird gezeigt, wie sich die Kennlinie ändert, wenn  $R_S$  größer wird und in rot, wenn  $R_P$  kleiner wird.

vorliegt. Die X-Atome besetzen dabei die Ecken und das B-Atom ist in der Mitte platziert. In der Mitte der verschiedenen aneinander gereihten Oktaeder sitzt das A Kation [32]. Diese Struktur ist in Abbildung 2.19 dargestellt.

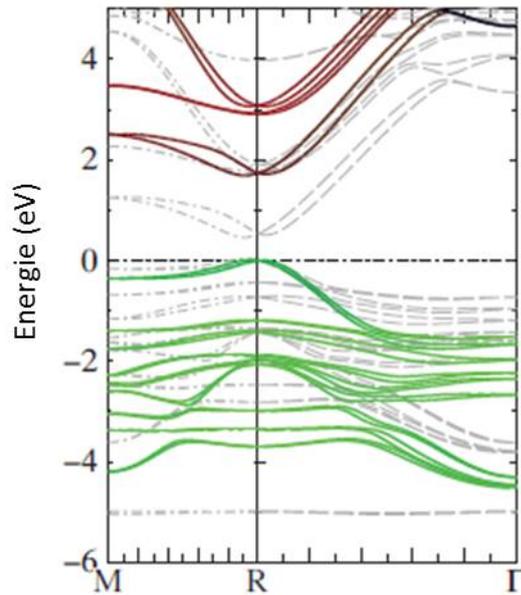
Bleihalogenid-Perowskite kommen vor allem in Solarzellen vor, wobei das anorganische Kation gegen ein organisches getauscht wurde. Das Prominenteste unter ihnen ist das Methylammonium Bleihalogenid [14, 15]. In der  $ABX_3$  Struktur ist dabei das A das Methylammonium-Kation, das B das Blei und das X ein Halogenid (Iod, Brom, Chlor). Die genaue Struktur des Gitters ist von der Phase des Perowskiten abhängig. Es existieren vier Phasen. Diese sind die  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  und die  $\delta$  Phase, wobei nur die ersten drei Phasen Perowskite sind. Welche Phase vorliegt ist temperaturabhängig und hängt von dem gewählten Halogen ab. Die Kristallstruktur wechselt dabei von kubisch über tetragonal zu orthorombisch durch ein Verkippen und Drehen des  $BX_6$  Oktaeders [32].

Die spektralen Eigenschaften des Methylammonium Bleihalogenids werden vor allem durch das Blei und das Halogen bestimmt. Diese sind schwere Elemente im Vergleich zu dem Methylammonium und besitzen somit eine starke Spin-Orbit Kopplung [34]. In diesem Material sind zudem relativistische Effekte stark genug, um die Bandstruktur so zu verändern, dass Valenz- und Leitungsband stark von einem parabolischen Verlauf abweichen [34]. Die berechnete



**Abbildung 2.19:** Darstellung der  $ABX_3$  Perowskit-Struktur. Das organische oder anorganische Kation (A) nimmt die grüne Position ein. Der anorganische Käfig wird durch die  $BX_6$  Oktaeder aufgebaut. In grau sind die Metallkationen (B) dargestellt und in lila die Halogen-Anionen (X) (aus [33]).

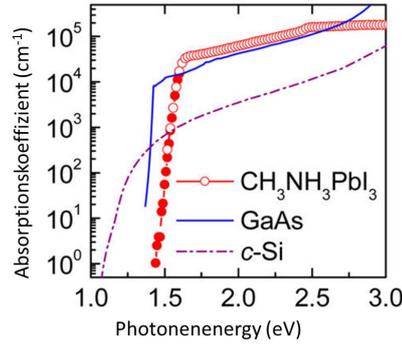
Bandstruktur für Methylammonium Bleiiodid ist in Abbildung 2.20 gezeigt. Es wurde gezeigt, dass das Valenzbandmaximum vor allem durch das 5p Orbital des Iods bestimmt wird und das Leitungsbandminimum von dem 6p Orbital des Bleis [34]. Das organische Kation spielt hierbei nur eine untergeordnete Rolle. Die Wechselwirkung des Kations mit dem Bleihalogenid-Käfig ist vor allem elektrostatisch [35,36]. Dadurch beeinflusst das Kation die Struktur des Gitters über den Gitterparameter. Dies hat wiederum Auswirkungen auf die Bandlücke des Halbleiters [37]. Anders als bei normalen Halbleitern wird die Bandlücke jedoch größer für einen größer werdenden Gitterparameter. Die errechnete Bandlücke von 1,67 eV stimmt sehr gut mit der experimentell ermittelten von 1,61 eV überein, wodurch die Theorie gestützt wird. Betrachten wir erneut Abbildung 2.13 fällt auf, dass die Bandlücke im optimalen Fall kleiner sein müsste, wie in der Abbildung schon eingetragen ist. Aus diesem Grund wurde versucht, das Methylammonium durch größere Kationen zu ersetzen, wie z.B. Formamidinium, um dadurch die Bandlücke zu verkleinern [38]. Außerdem wurde die Bandlücke durch den Einsatz von Cäsium als Kation erhöht [39–41]. Eine weitere Eigenschaft des Methylammoniums ist, dass es einen Dipol besitzt. Anhand von 2D-IR Spektroskopie konnte gezeigt werden, dass das Kation frei beweglich in zwei Richtungen ist. Dabei handelt es sich um ein schnelles kegelartiges Rotieren um die Molekülachse und ein langsames Umherspringen entlang der Gitterachsen, wodurch der Dipol immer mitspringt. Dieses Verhalten ist von besonderem Interesse für die Bauteilphysik [42].



**Abbildung 2.20:** Berechnetes Banddiagramm des MAPbI<sub>3</sub> (aus [34]).

Eine weitere Möglichkeit die Bandlücke zu beeinflussen, ist die Änderung des Halogens. Die Änderung des Halogens zu Brom entspricht einer Änderung der Bandlücke auf 2,3 eV [43] und für Chlor nimmt sie noch einmal zu bis auf 3,1 eV [44]. Dieses Ansteigen resultiert daraus, dass das Valenzband von dem 4p Orbital im Falle des Broms und dem 3p Orbital im Falle des Chlors gebildet wird und dadurch auch das Ionisationspotential abnimmt [37]. Damit wird die Möglichkeit gezeigt, die Bandlücke durch eine Variation der Halogene zu verschieben. Dies wurde vor allem mit MAPbI<sub>3-x</sub>Br<sub>x</sub> gezeigt, welches das komplette sichtbare Spektrum des Lichts abdecken kann [45]. Dies ermöglicht es, farbige Solarzellen herzustellen. In anderen Forschungsgruppen wurde sowohl das Kation als auch das Halogen variiert, um eine erhöhte Stabilität zu erreichen [40].

Anhand der berechneten Bandkrümmung kann die effektive Masse der Löcher und Elektronen berechnet werden. Für die Löcher erhalten wir eine Masse von  $\sim 0,12 m_e$  und für die Elektronen von  $\sim 0,15 m_e$  [34]. Diese sehr geringe effektive Masse ist der Grund für die sehr großen Beweglichkeiten der Ladungsträger und daraus resultierend die großen Diffusionslängen von bis zu 1  $\mu\text{m}$  im polykristallinen Material. Mit Hilfe der effektiven Masse und aufgrund der hohen dielektrischen Konstante folgt für den Exzitonen Radius:



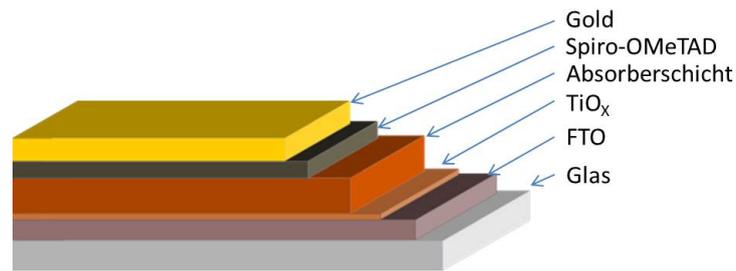
**Abbildung 2.21:** Darstellung des Absorptionskoeffizienten von  $\text{MAPbI}_3$  in Abhängigkeit von der Photonenergie im Vergleich zu Galliumarsenid und kristallinem Silizium (aus [46]).

$$a = \varepsilon_0 / m_e^* = 204 \text{ \AA}.$$

Daraus folgt für die Bindungsenergie der Exzitonen  $E_b = 1/(2\varepsilon_0 a) = 0,7 \text{ meV}$ . Es ist ersichtlich, dass Exzitonen keine signifikante Rolle für die Wirkungsweise der Solarzelle spielen. Dies konnte durch Messungen unterstützt werden, in denen als Bindungsenergie  $37 \text{ meV}$  für Exzitonen in  $\text{MAPbI}_3$  bestimmt wurde [37].

Wie in Abschnitt 2.1.5 gezeigt, ist ein weiterer Faktor, der für die Dicke der Solarzelle ausschlaggebend ist, der Absorptionskoeffizient. Dieser wurde für das  $\text{MAPbI}_3$  experimentell bestimmt. In Abbildung 2.21 ist der Absorptionskoeffizient gegen die Photonenergie aufgetragen. Hieraus ist zu erkennen, dass dieses Absorbermaterial mit den bisher gängigsten Materialien wie Silizium und Galliumarsenid konkurrieren kann. Zudem ist eine klare Absorptionskante erkennbar, wodurch die Eindringtiefe von Photonen oberhalb der Bandlücke sehr klein ist [46]. Das ist ein großer Vorteil dieses Materials. Das Bauteil kann dick genug hergestellt werden, sodass es fast alle Photonen absorbiert, ohne dabei unter großen Rekombinationsverlusten zu leiden [47].

Bei all diesen guten Eigenschaften für Solarzellen, haben diese Absorberschichten auch Nachteile. Dies ist zum einen, dass die Reproduzierbarkeit sehr schwer ist. Das liegt daran, dass sie nur wenig Energie bei der Herstellung benötigen. Deshalb ist die Bildung der Kristalle nicht thermodynamisch, sondern kinetisch gesteuert, wodurch eine große Anzahl an Defekten eingebaut werden kann. Außerdem ist sie sehr anfällig für Verunreinigungen durch Lösungsmittel



**Abbildung 2.22:** Darstellung der verschiedenen Schichten der Solarzelle.

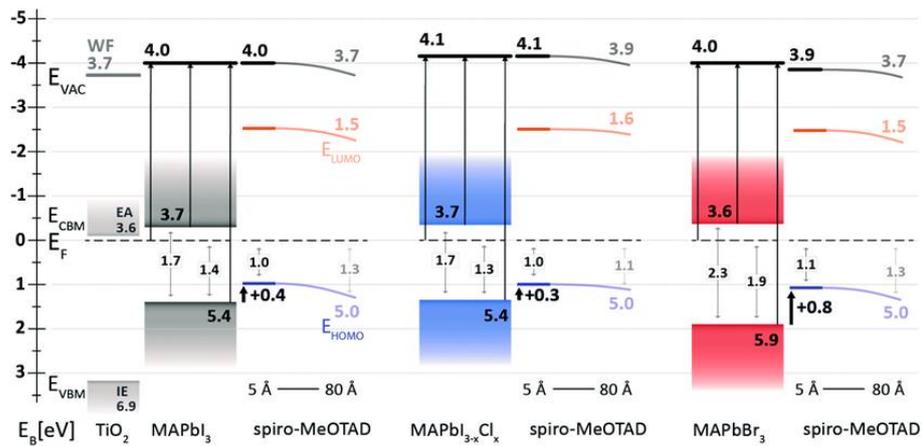
oder die Atmosphäre [37]. Deshalb gibt es viele Ansätze, die Kristallisation langsamer und kontrollierter zu machen, um so einen reineren Film zu erhalten [48,49]. Ein weiterer Nachteil ist die geringe Lebenszeit der Absorberschicht wenn sie der Atmosphäre ausgesetzt ist. Faktoren wie Feuchtigkeit, Sauerstoff, UV-Licht oder Reste von Lösungsmitteln treiben die Degradation der Zelle an. Ist die Schicht Feuchtigkeit ausgesetzt hydrolysiert sie sehr schnell und zersetzt sich anschließend [37].

### 2.2.1 Aufbau der Solarzellen

Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten und analysierten Solarzellen waren ausschließlich planare Bleihalogenid-Perowskit-Solarzellen. Die optimale Dicke wurde aus Veröffentlichungen entnommen und entsprach in etwa 350 nm - 500 nm [50,51]. Dieser große Bereich resultiert aus den verschiedenen Herstellungsmethoden, die verschiedene Filmqualitäten ergeben. Die dicksten Schichten wurden bei koverdampften Zellen verwendet. Hier kann davon ausgegangen werden, dass ein sehr reiner Film vorliegt, da lösungsmittelfrei gearbeitet wird. Des Weiteren führen verschiedene Lösungsmittel oder verschiedene Parameter des Spincoatens zu einer besseren Kristallisation der Filme. Damit kann ebenfalls die Filmdicke erhöht werden und es treten weniger Verluste in der Zelle auf. Der verwendete Schichtaufbau der Zelle ist exemplarisch in Abbildung 2.22 dargestellt.

Der untere Kontakt ist dabei derjenige, welcher beleuchtet wird. In den für diese Arbeit verwendeten Zellen bestand dieser aus einem Glassubstrat, auf das entweder eine Schicht aus Indiumzinnoxid (ITO) oder Fluorzinnoxid (FTO) aufgebracht war. Auf diese wurde ein dünner für eine Ladungsträgersorte selektiver Kontakt aufgebracht. Anschließend wurde die Absorberschicht prozessiert. Auf diese wurde ein zweiter selektiver Kontakt aufgebracht, der selektiv für die andere Ladungsträgersorte war. Als oberer Kontakt wurde

## 2.2 Bleihalogenid-Perowskit-Halbleiter



**Abbildung 2.23:** Darstellung der Bandstruktur der  $\text{MAPbX}_3$  Schichtstapel. Gezeigt sind die verschiedenen Bänder für  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MAPbX}_3$  und Spiro-OMeTAD. (aus [43]).

ein Metall aufgedampft. Die exakte Prozessierung kann in Abschnitt 3.1.2 nachgelesen werden.

In Abbildung 2.23 sind die verschiedenen Energiewerte der Bänder der Materialien dargestellt und die Anpassung des Fermi-niveaus, welche verwendet wurden, zu sehen. Anhand dieser Abbildung ist die Selektivität der Kontakte und die gut angepasste Bandstruktur der Schichten zu erkennen. In diesem Beispiel wandern Löcher nach rechts und Elektronen nach links.

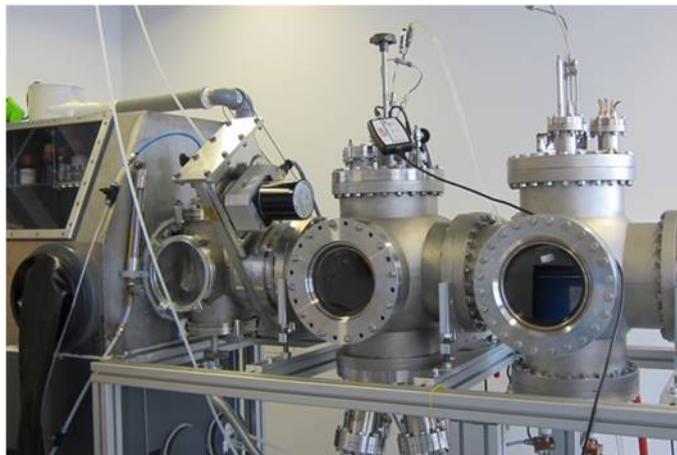


# 3 Experimentelle Methoden

Dieses Kapitel behandelt die verschiedenen experimentellen Methoden, die in dieser Arbeit verwendet wurden. Zuerst wird genauer auf das Herstellungsverfahren der Proben für die Charakterisierung eingegangen und danach auf die verschiedenen Methoden, welche für die Charakterisierung der Proben zum Einsatz kamen. Hierbei wird ein besonderes Augenmerk auf die Rastersondenmikroskopie und die IR-Spektroskopie gelegt.

## 3.1 Probenherstellung

In diesem Abschnitt wird zuerst auf die verschiedenen Herstellungsmethoden der Perowskit-Schichten näher eingegangen. Danach wird die Verarbeitung der Schichten zu einer kompletten Solarzelle beschrieben. Die Herstellung der Absorber Schichten fand in einer extra dafür neu aufgebauten Anlage statt. Diese besteht aus zwei Verdampferkammern im Hochvakuum und einer angeschlossenen Handschuhbox. Die Anlage ist auf Abbildung 3.1 gezeigt.



**Abbildung 3.1:** Abbildung der Anlage zur Herstellung der Absorberschichten.

#### 3.1.1 Herstellungsverfahren

Bei den Herstellungsverfahren, die für diese Arbeit eingesetzt wurden, kann zwischen zwei Gruppen unterschieden werden. Zum einen handelt es sich um Methoden, welche in einem Schritt zur fertigen Schicht führen und zum anderen sequentielle Methoden. Es wurde dabei die Flüssigprozessierung eingesetzt, basierend auf dem Lösen der Ausgangsstoffe in einem Lösungsmittel. Die Flüssigprozessierung kann als Methode in einem Schritt und auch als sequentielle Methode durchgeführt werden. Des Weiteren wurden lösungsmittelfreie Methoden, wie das dampfgestützte Umwandeln der Filme, bei dem es sich um eine sequentielle Methode handelt und das thermische Koverdampfen, das wiederum eine Methode in nur einem Schritt ist, verwendet.

Die verwendeten Substrate waren  $\text{SiO}_x$  mit einer Größe von  $1 \cdot 1 \text{ cm}^2$  für die IR-Messungen und Glas mit einer aufgetragenen Indium-Zinn-Oxid (ITO) oder Fluor-Zinn-Oxid (FTO) Schicht mit einer Größe von  $2,5 \cdot 2,5 \text{ cm}^2$ . Bevor die Absorberschicht auf das Substrat aufgebracht wurde, musste dieses gereinigt werden. Hierfür wurden die Substrate jeweils 10 Minuten in Isopropanol und Aceton in einem Ultraschallbecken in einem Reinraum vorbehandelt. Danach wurden die Substrate mit Stickstoff trocken geblasen.

##### 3.1.1.1 Chemische Flüssigprozessierung

Die gängigste Herstellungsmethode für die Bleihalogenid-Perowskit-Schichten ist die chemische Flüssigprozessierung. Diese Methode beruht darauf, dass die Ausgangsstoffe in Lösung gebracht und auf das Substrat aufgetragen werden. Durch Verdampfen des Lösungsmittels bildet sich schließlich der gewünschte Film. Je nach Lösungsmittel muss das Substrat für diesen Schritt auf eine bestimmte Temperatur erhitzt werden. Die erhöhte Temperatur ist dabei nicht nur für das Verdampfen des Lösemittels notwendig, sondern beeinflusst vor allem die Kristallisation der aufgetragenen Schicht.

Die Proben für die in dieser Arbeit gezeigten Ergebnisse wurden ausschließlich durch Spincoaten aus einer Lösung hergestellt, weshalb nur darauf eingegangen werden soll. Für diese Art der Prozessierung wird eine definierte Menge der verschiedenen Ausgangsstoffe abgemessen und zusammen in geeigneten Lösemitteln gelöst. Diese Lösung wird im Anschluss auf das Substrat getropft und durch die gewählten Parameter beim Spincoaten entsteht ein Film definierter Dicke.

Für diese Arbeit wurden Methylammonium-Bleiodid ( $\text{MAPbI}_3$ )- und Formamidinium-Cäsium-Bleiodid ( $\text{FACsPbI}_3$ )-Filme durch die chemische Flüssigprozessierung hergestellt.

### 3.1 Probenherstellung

Für die Herstellung der MAPbI<sub>3</sub>-Filme wurden 222 mg Methylammoniumiodid (MAI) (hergestellt nach [52]<sup>1</sup>) und 645 mg Bleiiodid (PbI<sub>2</sub>, 99,9985 %, Sigma Aldrich) in 700 µl  $\gamma$ -Butyrolacton (GBL, wasserfrei, Sigma Aldrich) und 300 µl Dimethylsulfoxid (DMSO, wasserfrei, Merck/ALFA AESER) [53] bei 60 °C für mehrere Stunden gelöst. Diese Lösung entspricht einem Stoffmengenverhältnis MAI zu PbI<sub>2</sub> von 1:1 [15].

Die Lösung wurde auf das Substrat aufgebracht und in zwei Schritten gespinncoated. Die Spincoatingparameter betragen 1000 rpm für 13 s und 5000 rpm für 30 s. Die Beschleunigung betrug jeweils  $1000 \frac{\text{rpm}}{\text{s}}$ . 12 s vor Ende des Spincoatingvorgangs wurde 1 ml Toluol (wasserfrei, Sigma Aldrich) mit einer Pipette aufgebracht. Dieser Schritt soll die Kristallisation unterstützen [53, 54]. Im Anschluss wurden die fertigen Filme bei 100 °C ausgeheizt. Die Prozessierung wurde sowohl an Umgebungsatmosphäre im Abzug, als auch in einer mit Stickstoff gefüllten Handschuhbox durchgeführt.

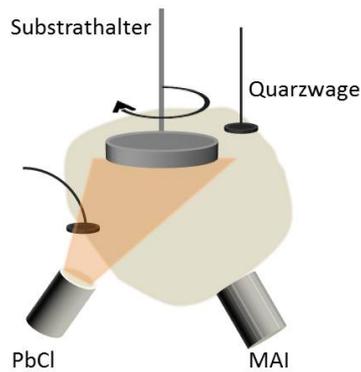
Für die Herstellung der FACsPbI<sub>3</sub> Schichten wurden zwei einmolare Lösungen bestehend aus PbI<sub>2</sub> (99,9985 %, ALFA AESER) und Formamidiniumiodid (FAI, 99,999 %, Dyesol) bzw. Cäsiumiodid (CsI, 99,999 %, ALFA AESER) angesetzt. Dies entspricht 461 mg PbI<sub>2</sub> und 172 mg FAI respektive 260 mg CsI. Als Lösungsmittel wurden 700 ml Dimethylformamid (DMF, 99,8 %, wasserfrei, Sigma Aldrich) und 300 ml DMSO (wasserfrei, Merck/ALFA AESER) verwendet. Nachdem die Ausgangsstoffe vollständig bei 50 °C unter Verwendung von Magnetrührern gelöst wurden, werden 1 ml der FAPbI<sub>3</sub>-Lösung mit 0,18 ml der CsPbI<sub>3</sub>-Lösung gemischt, um die erforderliche Stöchiometrie von 85% FA und 15% Cs im Film zu erhalten. [55]

Das Aufbringen des Filmes erfolgt durch Spincoaten in drei Schritten in einer mit Stickstoff gefüllten Handschuhbox. Die drei Schritte des Spincoatens waren 100 rpm für 3 s, 3500 rpm für 10 s und 5000 rpm für 30 s. Die Beschleunigung war bei allen drei Schritten  $1500 \frac{\text{rpm}}{\text{s}}$ . Auch in diesem Spincoatingverfahren wurde 15 s vor dem Ende des letzten Spincoatingschritts 1 ml Toluol (wasserfrei, Sigma Aldrich) aufgebracht [53, 54]. Die so entstandenen Filme wurden auf verschiedene Arten ausgeheizt. Dabei hat sich herausgestellt, dass ein sequentielles Ausheizen die Schichtbildung verbessert. Bei diesem Ausheizvorgang werden die gespinncoateten Filme 5 min bei Raumtemperatur liegen gelassen. Im Anschluss werden die Filme für 5 min auf eine 50 °C heiße Heizplatte gelegt. Danach wird die Temperatur der Heizplatte auf 100 °C erhöht. Nach weiteren 5 min wird die Temperatur auf 170 °C erhöht, um die Kristallisation abzuschließen. [56]

---

<sup>1</sup>Hergestellt durch Tasja Schwenke, Technische Universität Braunschweig

### 3 Experimentelle Methoden



**Abbildung 3.2:** Schematische Anordnung der Verdampfer und der Quarzwaagen innerhalb der Vakuumkammer. Die PbCl<sub>2</sub> Quelle verdampft gerichtet wie eine Punktquelle. Die linke Quarzwaage dient vor allem der Überprüfung der Dampftrate des PbCl<sub>2</sub>. Die MAI Quelle erzeugt MAI Dampf, welcher über den Druck geregelt wird. Die Quarzwaage neben dem Substrathalter gibt einen Hinweis auf die Filmdicke des Bleihalogenid-Perowskiten. Die Drehung des Substrathalters ist in dem Schema angedeutet.

#### 3.1.1.2 Thermisches Koverdampfen im Hochvakuum

Das thermische Koverdampfen ist eine Methode für die Filmherstellung in einem Schritt [57]. Die Ausgangsstoffe werden dafür in separate Verdampferzellen eingefüllt, welche in eine Hochvakuumkammer eingebaut werden. Abbildung 3.2 zeigt schematisch wie die Verdampfer angeordnet und auf den Substrathalter ausgerichtet sind. Die Hochvakuumkammer wird bei einem Basisdruck von  $2 \cdot 10^{-6}$  mbar betrieben. Durch Anlegen einer Spannung wird eine Heizwendel im Verdampfer erwärmt, welche die Ausgangsstoffe erhitzt. Ab einer materialspezifischen Temperatur geht der Ausgangsstoff in die Gasphase über. Die austretenden Partikel erhalten dabei so viel Energie, dass sie in einem Kegel aus dem Verdampfer heraus beschleunigt werden. Anschließend kondensieren sie an kälteren Stellen wieder und bilden einen Film. An Stellen, an denen sich die Dampfkegel überschneiden, bildet sich eine Mischschicht aus den verschiedenen Stoffen aus. Die Rotation des Substrathalters unterstützt dabei die stöchiometrische Kondensation der verschiedenen Materialien. Die auf den Substrathalter auftreffende Stoffmenge wird über Schwingquarzwaagen bestimmt. Diese Schwingquarzwaagen sind elektronische Bauelemente, die mit einer charakteristischen, messbaren Frequenz schwingen. Durch das Aufwachsen des Filmes ändert sich diese Schwingung, wodurch Rückschlüsse auf die

Dicke des Filmes getroffen werden können. Die Anordnung der Schwingquarze in unserer Kammer ist ebenfalls in Abbildung 3.2 zu sehen.

Für diese Arbeit wurden MAPbI<sub>3</sub>- und MAPbCl<sub>3</sub>-Filme durch thermisches Koverdampfen hergestellt. In beiden Fällen wurde Bleichlorid (PbCl<sub>2</sub>) verwendet. Als zweiter Ausgangsstoff wurde MAI respektive Methylammoniumchlorid (MACl) verwendet. Das Verhalten von Methylammoniumhalogeniden beim thermischen Verdampfen weicht von anderen Salzen oder organischen Materialien ab. Hier verläuft der Dampfvorgang nicht gerichtet, sondern es entsteht eine Art Hintergrundatmosphäre in der Kammer. Dies liegt an dem sehr hohen Dampfdruck des Materials. Zum Verdampfen wurde die Methylammoniumhalogenidquelle auf ca. 150 °C erhitzt, wodurch der Druck in der Hochvakuumkammer je nach Kammergeometrie von anfänglich  $1 \cdot 10^{-6}$  mbar auf  $4 \cdot 10^{-5}$  mbar bis  $1 \cdot 10^{-4}$  mbar fällt [58]. Anschließend wurde die PbCl<sub>2</sub>-Verdampferquelle auf ca. 300 °C erhitzt, um eine Aufdampftrate von etwa  $6 \frac{\text{nm}}{\text{min}}$  zu erhalten. Mit Hilfe des Drucks und der Rate während des Aufdampfvorganges kann die Schichtgeometrie des entstehenden Filmes sehr gut beeinflusst werden, wobei in dieser Arbeit vor allem der Druck und somit die Methylammoniumquelle für die gewünschten Schichten optimiert wurde.

#### 3.1.1.3 Dampfgestützte Umwandlung der Filme

Die Methode der dampfgestützten Umwandlung (VAP; engl.: vapor assisted process) ist ein sequentielles Verfahren. Zuerst publiziert wurde es von Qi Chen et. al. [59]. Dabei wird zu Beginn nur das Bleisalz aufgetragen. In der Regel geschieht dies durch Spincoaten aus der Lösung (VASP; engl.: vapor assisted solution process). Für diese Arbeit wurden die Bleisalze vor allem durch thermisches Verdampfen im Vakuum aufgetragen (VAVP; engl.: vapor assisted vapor process). Im Anschluss wird das Bleisalz in entsprechender Methylammoniumhalogenidatmosphäre zum jeweiligen Methylammonium-Bleihalogenid (MAPbX<sub>3</sub>) umgewandelt. Dies geschieht, indem das Substrat mit dem Bleihalogenidfilm in eine Petrischale gelegt wird und mit dem entsprechenden Methylammoniumhalogenidsalz umgeben wird. Als Nächstes wird die Petrischale auf eine Heizplatte in einer mit N<sub>2</sub> gefüllten Handschuhbox gestellt und mit einem Deckel verschlossen. Die Temperatur, die zur Erzeugung der Atmosphäre und im Folgenden für die Umwandlung benötigt wird, nimmt von Iod über Brom zu Chlor hin zu. Für MAI wurde die Temperatur auf 155 °C eingestellt und für die weiteren Halogene jeweils um 5 °C erhöht. Durch Interdiffusion entsteht auf diese Weise innerhalb von ca. 2 h der fertige MAPbX<sub>3</sub> Film. Der resultierende Film ist am Ende etwa 1,7 mal dicker als der ursprüngliche Bleihalogenidfilm.

#### 3.1.2 Herstellung der Kontakte der Solarzellen

Bevor die Solarzelle hergestellt werden konnte, mussten die Substrate strukturiert werden. Für die Glassubstrate mit ITO wurde hierfür die Methode der Lithographie verwendet. Für Glassubstrate mit FTO wurde die gewünschte Elektrodenfläche mit Kaptonklebeband abgeklebt. Im Anschluss wurde das Substrat mit Zinkpulver (Sigma Aldrich) bestreut und die Struktur mit Hilfe von 32%-iger Salzsäure (ALFA AESER) geätzt.

Auf diese Substrate wurden zur Solarzellenherstellung die in Abschnitt 3.1.1 angesprochenen Herstellungsverfahren der Absorberschichten verwendet. Zum Herstellen einer fertigen Solarzelle fehlen allerdings noch die selektiven Kontakte (vgl. 2.2.1). Es kam für die in dieser Arbeit hergestellten Solarzellen Titanoxid ( $\text{TiO}_x$ ) als Elektronenleiter zum Einsatz. Als Lochleiter wurde  $\text{N}_2, \text{N}_2, \text{N}_2', \text{N}_2', \text{N}_7, \text{N}_7, \text{N}_7', \text{N}_7'$ -octakis(4-methoxyphenyl)-9,9'-spirobi[9H-fluorene]-2,2',7,7'-tetramine (Spiro-OMeTAD) verwendet. Die  $\text{TiO}_x$ -Schicht wurde für diese Arbeit durch Spincoating hergestellt. Dafür wurden 25,6  $\mu\text{l}$  Titanium(diisopropoxide)bis(2,4-pentanedionate) [60] (75 % wt. in Isopropanol, ALFA AESER) in 1 ml Ethanol (wasserfrei, VWR) verdünnt. Die Spincoatinggeschwindigkeit betrug 3000 rpm für 30 s bei einer Beschleunigung von  $3000 \frac{\text{rpm}}{\text{s}}$ . Die entstandene Schicht wurde bei 100 °C auf der Heizplatte für fünf Minuten ausgeheizt. Um eine vollständige und homogene Bedeckung des Substrats zu erreichen, wurden Spincoating und Ausheizen drei Mal wiederholt. Im Anschluss wurden die Proben bei 500 °C für zwei Stunden in einem Muffelofen gesintert, um die Anatasphase für das  $\text{TiO}_x$  zu erhalten. Für die Spiro-OMeTAD-Lösung wurden 80 mg Spiro-OMeTAD (99%, Sigma Aldrich) [57] in 1 ml Chlorbenzol (wasserfrei, Sigma Aldrich) gelöst. Als Dotanten wurden der Lösung 17,5  $\mu\text{l}$  Lithium bis(trifluoromethylsulfon)imide (LiTFSI, 520 mg Lithiumsalz in 1 ml Acetonitril) und 28,5  $\mu\text{l}$  4-Tert-Butylpyridine (wasserfrei, Sigma Aldrich) hinzugefügt [61]. Die optimierten Spincoatingparameter betragen 3000 rpm für 30 s bei einer Beschleunigung von  $1000 \frac{\text{rpm}}{\text{s}}$ .

Im Anschluss werden die fertigen Zellen in einer Hochvakuumkammer (ca.  $8 \cdot 10^{-6}$  mbar) mit einem Metallkontakt bedampft. Das verwendete Metall hierbei ist Gold.

## 3.2 Charakterisierungsmethoden

In dem folgenden Abschnitt werden die verwendeten Charakterisierungsmethoden für die hergestellten Proben beschrieben. Es werden zuerst die Methoden beschrieben, mit denen Probenoberflächen untersucht werden können. Die-

se sind das Rasterelektronenmikroskop, der fokussierte Ionenstrahl und die Rastersondenmikroskopie. Danach wird auf Methoden zur Untersuchung der Filmeigenschaften eingegangen, wie Infrarot-Spektroskopie, UV-Vis Messungen und die IV-Charakterisierung.

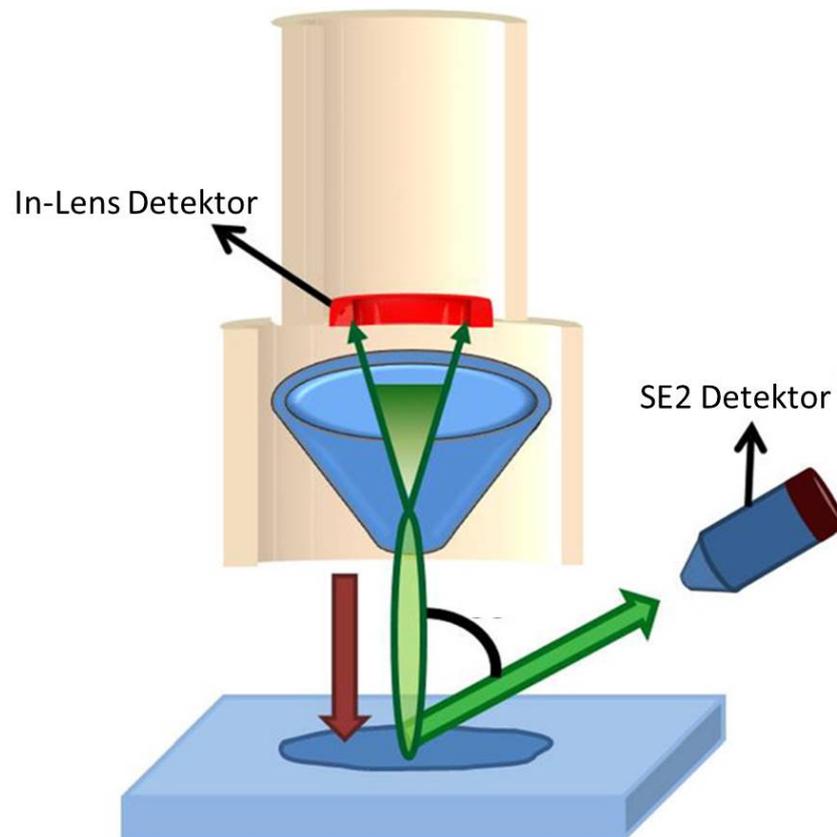
### 3.2.1 Rasterelektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie (engl.: Scanning Electron Microscopy, SEM) ist eine Methode in der Elektronen zur Abbildung von Oberflächen benutzt werden. Die Elektronen werden durch Glühemission mit Hilfe einer Glühkathode oder durch Feldemission an einer Kaltkathode gewonnen. In dem für diese Arbeit eingesetzten Mikroskop ist zweiteres der Fall. Die freien Elektronen werden im Anschluss in der Regel auf 1 – 30 kV zur Anode hin beschleunigt und dabei durch einen Wehneltzylinder das erste Mal fokussiert.

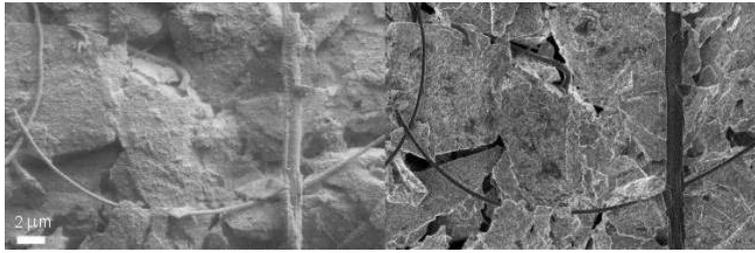
Der Elektronenstrahl erhält wegen der Beschleunigung eine Energie von entsprechenden keV (Einheitsladung  $e$ ·Beschleunigungsspannung  $U$ ). Um diesen Vorgang stattfinden zu lassen und Wechselwirkungen mit den Umgebungsteilchen zu verhindern, findet der gesamte Vorgang in einem Hochvakuum statt. Im weiteren Verlauf wird der Elektronenstrahl mit Hilfe von elektromagnetischen Linsen weiter fokussiert. In der Regel geschieht dies durch Kondensorlinsen, deren Brennweiten durch den Strom bestimmt werden, der durch sie fließt. Eine anschließende Rasterblende lenkt den Elektronenstrahl präzise in  $x$ - und  $y$ -Richtung aus. Die abschließenden Apertur- und Objektivlinsen fokussieren den Elektronenstrahl auf einen Punkt der Probenoberfläche. Zur Abrasterung der Probe werden die  $x$ - und  $y$ -Koordinaten der Probe durchgeföhren [62].

Treffen die Elektronen auf die Probenoberfläche wechselwirken sie mit dieser. Die Wechselwirkungen sind abhängig von der Energie der eintreffenden Elektronen. Die resultierende Abbildung kommt dann durch die Detektion dieser Wechselwirkungen zustande. In der Regel werden bei einem REM Sekundärelektronen detektiert. Sie kommen zustande, indem die auftreffenden Elektronen ein Elektron aus der Schale der Oberflächenatome schlagen. Diese ausgeschlagenen Elektronen haben nur eine Energie von einigen Elektronenvolt. Deshalb können nur Sekundärelektronen aus den obersten Nanometern der Probe diese verlassen. Diese Elektronen werden dann von den in Abbildung 3.3 gezeigten Detektoren erfasst. Durch Graustufungen in Abhängigkeit der Energie der Sekundärelektronen kann so aus den detektierten Elektronen eine Abbildung der Oberfläche erstellt werden. Dabei haben Elektronen aus Tälern eine geringere Energie bei der Detektion als Elektronen aus Kanten oder dem Detektor näheren Positionen [64].

Der In-Lens Detektor kann zusätzlich Rückstreuelektronen erfassen. Diese



**Abbildung 3.3:** Darstellung der verschiedenen Sekundärelektronendetektoren des REM. In rot ist der In-Lens Detektor dargestellt, welcher, wie der Name andeutet, im Strahlengang sitzt. Der SE2-Detektor sitzt hingegen außerhalb des Strahlengangs in einem für das Mikroskop typischen Winkel (aus [63]).



**Abbildung 3.4:** Unterschied einer Abbildung zwischen dem SE2 Detektor und dem In-Lens Detektor am Beispiel einer Graphitelektrode. Auf der linken Seite ist eine REM Aufnahme mit einem SE2 Detektor gezeigt. Auf der rechten Seite ist die selbe Stelle mit dem In-Lens Detektor dargestellt (aus [65]).

Elektronen haben typischerweise eine Energie von einigen keV. Die Rückstreuung der Elektronen hängt von der mittleren Ordnungszahl der Atome des Materials ab. Atome mit einer hohen Ordnungszahl streuen Elektronen eher zurück, als die mit einer niedrigen. Dadurch erscheinen Bereiche, in denen die Atome eine höhere Ordnungszahl haben, heller als andere, wodurch im Idealfall ein Materialkontrast entsteht. Da der Materialkontrast und das Auflösungsvermögen stark von der Energie der Elektronen abhängen, muss hier eine größere Beschleunigungsspannung angelegt werden, als bei der SE-Detektion. Inhomogenitäten in der Probenoberfläche sind ein weiterer Punkt, der das Auflösungsvermögen des Materialkontrastes stark einschränkt. Im Falle starker Inhomogenitäten kann die Abbildung einen Materialkontrast vortäuschen.

Der Vorteil des SE2-Detektors ist, dass er auf Grund seiner Position Elektronen nur aus den oberen Schichten der Probe detektiert. Er ist dadurch sensitiver für die Topographie [64]. Abbildung 3.4 zeigt ein Beispiel für eine Aufnahme mit den verschiedenen Detektoren.

Der Vorteil des REM gegenüber der normalen Lichtmikroskopie liegt in der besseren Auflösung und der Möglichkeit des Materialkontrastes durch den Einsatz von Elektronen. Der Nachteil ist, dass durch den Einsatz von Elektronen die abzubildende Probe leitfähig sein muss, sodass keine Aufladungen entstehen. Des Weiteren muss die Probe stabil im Hochvakuum sein.

### 3.2.2 Fokussierter Ionenstrahl

Der fokussierte Ionenstrahl (engl.: focussed ion beam, FIB) funktioniert nach dem selben Prinzip wie das in Abschnitt 3.2.1 beschriebene REM. Der Unterschied ist, dass zur Bildgebung keine Elektronen, sondern Ionen benutzt werden [66]. In dieser Arbeit wurde eine Galliumionen ( $\text{Ga}^+$ ) FIB eingesetzt.

Die Ionen werden mittels einer Flüssigmetall-Ionen-Quelle erzeugt. Analog zum REM werden die Ionen im Anschluss mit 5 – 30 kV beschleunigt und durch elektromagnetische Linsen fokussiert und abgelenkt. Durch Wechselwirkungen mit der Probenoberfläche werden auch hier Sekundärelektronen erzeugt, die durch Detektion zur Abbildung der Oberflächenstruktur genutzt werden können [67]. Der Unterschied der Methoden liegt darin, dass Ionen eine größere Masse und einen daraus resultierenden größeren Impuls besitzen. Der Strahlstrom wird bei der FIB durch Blenden eingestellt und kann bei dem hier verwendeten Setup zwischen 5 pA und 50 nA stufenweise eingestellt werden. Beim Auftreffen der Ionen auf die Probe kommt es zum elastischen Stoß. Der Impuls der Ionen reicht dabei aus, um Oberflächenatome aus dem Material zu lösen. [67]

In der Regel werden deshalb große Ströme verwendet, um ein Loch in das Material zu fräsen. Mit kleinen Strömen kann das entstandene Loch poliert werden. Kleine Ströme können auch zur Abbildung der Oberfläche genutzt werden.

#### 3.2.3 Rastersondenmikroskopie

Als Rastersondenmikroskop (SPM) werden alle Mikroskope bezeichnet, die das Bild nicht über eine optische oder elektronenoptische Abbildung erzeugen, sondern über Wechselwirkungen einer Sonde mit der Probe. Diese Wechselwirkungen können in der Folge detektiert werden. Die Sonde rastert dabei die Probe in einem definierten Rahmen ab. Das Abrastern geschieht meist durch eine präzise Piezotechnik. Es ermöglicht Abbildungen mit einer zweidimensionalen Ortsauflösung zu erzeugen, mit der gemessenen physikalischen Größe als dritte Dimension. Im Allgemeinen ist die Sonde auch das Element, welches durch seine mechanischen und geometrischen Eigenschaften die Auflösung der Methode beschränkt [68].

Durch unterschiedliche Wechselwirkungen können verschiedene Probeneigenschaften analysiert werden. Im Folgenden wird näher auf die in dieser Arbeit verwendeten Arten eingegangen. Diese sind zum einen die Rasterkraftmikroskopie [69], bei der anhand atomarer Wechselwirkungen die Probenoberfläche dargestellt wird und zum anderen die Raster-Kelvin-Mikroskopie [70], bei der durch elektrische Wechselwirkungen die Kontaktpotentialdifferenz zwischen der Sonde und der Probe gemessen wird.

### 3.2.3.1 Rasterkraftmikroskopie

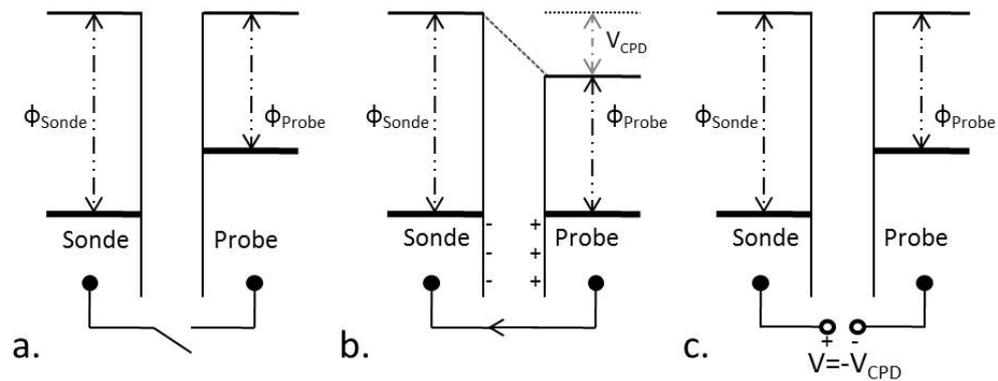
Die Rasterkraftmikroskopie (AFM; engl.: Atomic Force Microscope) ist eine der ältesten Formen der SPM. Sie wird eingesetzt, um die Topographie einer Probenoberfläche abzubilden. Als Messsonde wird in diesem Fall ein Cantilever verwendet. Dieser ist in der Regel  $50\ \mu\text{m}$  breit und  $170\ \mu\text{m}$  lang bei einer Dicke von  $4,5\ \mu\text{m}$ . An seinem Ende sitzt eine Messspitze, welche zur Probe zeigt und etwa  $15 - 20\ \mu\text{m}$  lang ist. Daraus folgt für den Cantilever eine Federkonstante von  $45\ \frac{\text{N}}{\text{m}}$  (AdvancedTEC™ NCPT; Advanced Tip at the End of the Cantilever™ Non-Contact/Tapping Mode, Pt/Ir coated) [71].

Es kann angenommen werden, dass am Ende der Messspitze nur vereinzelte Atome sitzen, welche in der Folge mit den Oberflächenatomen der Probe wechselwirken. Die Wechselwirkungen sind dabei entweder attraktiv (z.B. Van-der-Waals- oder Kapillarkräfte) oder repulsiv (z.B. Coulombabstoßung, Pauli-Prinzip). Die Superposition dieser Kräfte in Abhängigkeit des Abstandes zwischen Messspitze und Probenoberfläche wird durch das Lennard-Jones Potential beschrieben [72].

Nach dem Hook'schen Gesetz erfährt der Cantilever durch die entstehenden Kräfte beim Annähern an die Probenoberfläche eine Auslenkung. Diese Auslenkung kann durch eine Sensorik gemessen werden. Dazu wird ein Laserstrahl auf der Rückseite des Cantilevers reflektiert und von einem 4-Quadranten Detektor gemessen. Verschiedene Auslenkungen führen so zu unterschiedlichen Spannungen am Detektor. Mit Hilfe von Piezomotoren kann der Cantilever die Probenoberfläche abrastern und den Abstand zu ihr regulieren.

In der Rasterkraftmikroskopie gibt es zwei wesentliche Betriebsmodi. Dabei handelt es sich zum einen um den Kontakt oder DC-Modus. Hierbei wird der Cantilever entweder in einer konstanten Höhe über die Probe gefahren und die Auslenkung an den verschiedenen Positionen wird gemessen, oder es wird so geregelt, dass die wirkende Kraft auf den Cantilever konstant bleibt. Bei dieser Arbeitsweise können Kräfte bis zu einigen Nanonewton auftreten, wodurch Probe und Cantilever geschädigt werden können.

Der zweite Modus ist ein dynamischer Nicht-Kontaktmodus oder AC-Modus. Bei diesem Modus wird der Cantilever zu einer Schwingung nahe oder bei seiner Resonanzfrequenz angeregt. In dieser Arbeit wurde der Cantilever etwas unterhalb seiner Resonanzfrequenz zu Schwingungen angeregt. Beim Annähern an die Probenoberfläche verschiebt sich durch die wirkenden Kräfte die Resonanzfrequenz zu höheren Werten. Es besteht die Möglichkeit, diese Frequenzänderung und Phasenänderung zu detektieren und auf deren Änderungen zu regeln. Die in dieser Arbeit verwendeten AFMs benutzen als Regelgröße jedoch die Schwingungsamplitude. Diese hängt mit der Resonanzfrequenz direkt



**Abbildung 3.5:** Darstellung der Arbeitsweise der Kelvinsonde. Bei der Kelvin-Sonde wird eine Messsonde in die Nähe einer Probe gebracht. Messspitze und Probe haben hierbei charakteristische Austrittsarbeiten (a.). Durch elektrische Wechselwirkungen passen sich die Fermi-niveaus der beiden Materialien an und es bildet sich eine Potentialdifferenz aus (b.). Zum Ausgleich des resultierenden Feldes wird von außen eine Spannung angelegt die, mit umgekehrten Vorzeichen, der Potentialdifferenz entspricht (c.).

zusammen und wird kleiner, wenn sich der Cantilever der Probenoberfläche annähert und größer, wenn er sich entfernt. Die Regelung versucht die Amplitude der Schwingung konstant zu halten, indem der Abstand zwischen Probe und Spitze reguliert wird. Auch bei der Abrasterung gibt es zwei verschiedene Möglichkeiten. Zum einen kann der Cantilever über Piezomotoren in x-, y- und z-Richtung gesteuert werden, ein so genannter Spitzenscanner, oder es wird die Probe geregelt, bei einem so genannten Probenscanner. Der Spitzenscanner wurde bei der Entstehung dieser Arbeit an Umgebungsatmosphäre verwendet, der Probenscanner im Vakuum. Der große Vorteil eines AFMs ist, dass eine atomare Auflösung erzielt werden kann, ohne dass die Probe beschädigt, oder belastet werden muss. [73, 74]

### 3.2.3.2 Raster-Kelvin-Mikroskopie

Die Raster-Kelvin-Mikroskopie (SKPM; eng.: Scanning Kelvin Probe Microscopy) ist sensitiv auf die elektrostatische Wechselwirkung zwischen der Probe und der Sonde [75]. Sie kombiniert die Arbeitsweisen einer Kelvin Sonde mit den Eigenschaften eines AFMs [76]. Im Folgenden wird deshalb zuerst die Kelvin Sonde erklärt.

Die Arbeitsweise einer Kelvin Sonde ist in Abbildung 3.5 schematisch dar-

gestellt. In Bild 3.5 a. sind die Probe und die Sonde mit ihren spezifischen Austrittsarbeiten gezeigt. Als Sondenmaterial wird in der Regel Gold verwendet, da es an Umgebungsatmosphäre relativ stabil bleibt. In dieser Arbeit wurde als Kelvin Sonde ein Goldstempel mit einer runden und 2 mm im Durchmesser betragenden Spitze eingesetzt. Wird die Sonde an die Probenoberfläche angenähert, wechselwirken sie wie in Abschnitt 2.1.2 beschrieben. Dabei fließen Elektronen von dem Material höheren Fermienergie ab in das mit dem geringeren, bis sich die Fermienergie anpassen. Durch dieses Angleichen verschieben sich die Vakuumenergie gegeneinander, sodass sich eine Potentialdifferenz ergibt (Abbildung 3.5 b.) [77]. Diese entspricht der Differenz der Austrittsarbeiten der Materialien. Sie wird als Kontaktpotentialdifferenz (CPD; engl.: contact potential difference) beschrieben. Dadurch entsteht ein elektrisches Feld und die daraus resultierende Kraft wirkt anziehend zwischen Probe und Sonde. Sonde und Probe verhalten sich in dieser Konstellation wie zwei Kondensatorplatten und haben gegeneinander eine Kapazität, für die gilt:

$$C = \frac{Q}{V_{\text{CPD}}}. \quad (3.1)$$

Wird die Sonde in diesem Zustand in Vibration versetzt, beeinflusst die Kapazität einen Strom. Der Strom entsteht, da sich die Kapazität  $C$  durch den variierenden Abstand ändert.

$$\begin{aligned} i(t) &= C(t) \cdot V_{\text{CPD}} \wedge C(t) = \varepsilon \frac{A}{d(t)} \\ \implies i(t) &= \varepsilon \frac{A}{d(t)} V_{\text{CPD}}. \end{aligned} \quad (3.2)$$

Dieser Strom kann gemessen werden und mit Hilfe einer äußeren Spannung  $V_{\text{ext}}$  null gesetzt werden. Die Spannung hebt dabei das elektrische Feld zwischen Probe und Sonde auf, wie in Abbildung 3.5 c. dargestellt. In diesem Fall gilt  $V_{\text{ext}} = V_{\text{CPD}}$  und die Austrittsenergie kann bestimmt werden zu  $V_{\text{ext}}e = \phi_{\text{CPD}}$  [78]. Da auch die Austrittsenergie von Gold Schwankungen unterliegt und für die Entstehung dieser Energie Absolutwerte der Austrittsenergie von Bedeutung waren, mussten Referenz-Messungen durchgeführt werden. Hierfür wurde Highly Oriented Pyrolytic Graphite (HOPG) gewählt mit einer bekannten Austrittsenergie von  $\Phi_{\text{HOPG}} = (4,475 \pm 0,005)$  eV [79]. Durch diese Referenzmessung konnte die CPD zwischen der Sonde und dem HOPG bestimmt werden. Für die Absolutwerte ergab sich daraus:

$$\phi_{\text{Probe}} = \phi_{\text{CPD}_{\text{Probe}}} + \phi_{\text{HOPG}} - \phi_{\text{CPD}_{\text{HOPG}}}.$$

### 3 Experimentelle Methoden

Bei dem SKPM werden dieser Methode noch die Präzision und die Rastereigenschaft des AFMs hinzugefügt. Hierbei ist die Sonde der Cantilever. Anders als beim AFM muss dieser Cantilever elektrisch leitend sein, weshalb er mit Platin überzogen ist. Dadurch wird die Sonde und damit eine der Kondensatorplatten verschwindend klein, wodurch auch der influenzierte Strom aus Gleichung 3.2 nahezu verschwindet. Da bei einem AFM jedoch die Detektion kleinster Kräfte möglich ist, kann diese Wechselwirkung dennoch als Messgröße verwendet werden. Wie schon erwähnt, wurde das AFM im AC-Modus betrieben. Dieser Schwingung wird ein weiteres AC Spannungssignal  $[V_{AC} \sin(\omega t)]$  hinzugefügt wobei die Frequenz dieser Spannung ein paar kHz unterhalb der Resonanzfrequenz des Cantilevers liegt. Es entsteht ein oszillierendes elektrisches Feld zwischen Cantilever und Probe und damit einhergehend eine wirkende Kraft. Diese Kraft erzeugt eine zusätzliche Schwingung mit der Frequenz  $\omega$  und kann durch die Sensorik des AFMs gemessen werden. Das eingehende Signal wird über einen Lock-In verstärkt und an einen Integrator weiter gegeben. Dadurch wird aus dem Signal eine konstante Größe  $V_{DC}$ , die wiederum auf den Cantilever gegeben wird. Die mathematische Herleitung lautet:

$$F = -\frac{1}{2} \frac{dC}{dz} V^2 \quad (3.3)$$

$$V = V_{AC} \sin(\omega t) + V_{DC} - V_{CPD} \quad (3.4)$$

für die elektrostatische Kraft und die gesamte Potentialdifferenz  $V$  am Cantilever. Einsetzen von Gleichung 3.4 in Gleichung 3.3 und die Umformung von  $\sin^2$  ergibt:

$$F = -\frac{1}{2} \frac{dC}{dz} \left[ \frac{V_{AC}^2}{2} (1 - \cos(2\omega t)^2) + 2(V_{DC} - V_{CPD})V_{AC} \sin(\omega t) + (V_{DC} - V_{CPD})^2 \right]. \quad (3.5)$$

Dies kann zusammengefasst werden zu:

$$F = F_{2\omega} + F_{\omega} + F_{DC}.$$

Es ist zu erkennen, dass die Kraft  $F_{\omega}$  Null wird, wenn  $V_{DC} = V_{CPD}$  entspricht [80,81], analog zur Kelvin Sonde. Die Rückkopplung entspricht also der gesuchten Größe. Es werden wiederum keine Absolutwerte gemessen, sondern die Potentialdifferenz zur Cantileverspitze. Diese kann sich durch Verunreinigungen sehr leicht ändern. Allerdings waren die Absolutwerte bei der Erstellung dieser Arbeit nicht von Interesse, da nur relative Potentialverteilungen untersucht wurden.

Der Cantilever ist bei dieser Methode die Ursache für die Auflösungsbe-

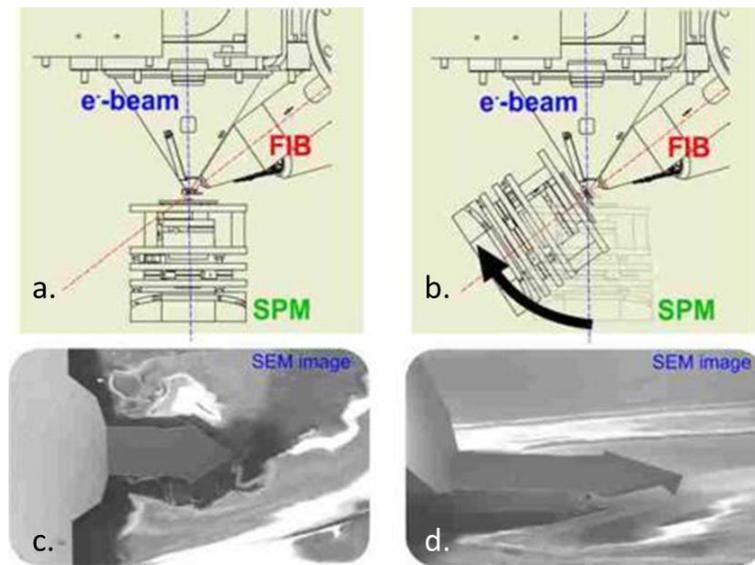
schränkung. Die laterale Auflösung des hier verwendeten SKPMs liegt etwa zwischen 20 – 30 nm und die elektrische Auflösung bei ca. 5 meV [75]. Der Grund dafür ist, dass die Messspitze nur näherungsweise in einem einzelnen Atom endet, welches wechselwirkt. Zum anderen führen Beschädigungen an der Messspitze zu Auflösungsseinbußen, da die Fläche undefinierter wird. Das liegt daran, da die Messgröße eine Faltung aus der Wechselwirkung zwischen Cantilever und Probe und der Geometrie der Messspitze ist [82].

Es können außerdem Nebensignaleffekte durch eine zu raue Oberfläche auftreten. Da in diesem Fall der Cantiliver der topographischen Änderung nicht schnell genug folgen kann und das Messsignal mit dem Abstand zwischen Probe und Cantilever zusammen hängt [83]. Für exakte Messungen werden daher langsame Messgeschwindigkeiten, ein tadelloser Cantilever [82] und eine glatte Probenoberfläche benötigt. [84]

Ein weiterer Aspekt ist, dass bei Messungen entlang des Querschnitts von Solarzellen der Cantilever ständig über dem Metallkontakt der Zelle ist. Baut sich an diesem Kontakt ein Potential auf wechselwirkt dieser aufgrund der langen Reichweite von elektrostatischen Kräften zusätzlich mit dem Cantileversteg, wodurch sich Offset in der Messung einstellt. Diese Wechselwirkung sorgt dabei auch dafür, dass nicht der komplette Betrag des Potentials gemessen werden kann [84, 85]. Da für diese Arbeit allerdings nur die qualitativen Verläufe der CPD Profile von Interesse sind und diese durch die genannten Einflüsse nicht verändert werden, stellen diese Messfehler für die gewünschte Auswertung kein Hindernis dar.

### 3.2.4 Auriga Cross Beam<sup>©</sup> System

Eines der wichtigsten Messinstrumente, das zum Messerfolg dieser Arbeit beigetragen hat, ist das Auriga Cross Beam<sup>©</sup> System der Firma Zeiss. Dieses Mikroskop kann mit einem Rastersondenmikroskop der Firma DME betrieben werden, wodurch die Methoden aus 3.2.1, 3.2.2 und 3.2.3 in einem Messgerät möglich sind. Abbildung 3.6 Einblick in das Messgerät, wobei deutlich die Elektronenkanone und die Ionenkanone in a. und b zu sehen sind. Diese stehen in einem Winkel von 54° zueinander. Das SPM ist unter den beiden Quellen frei beweglich und verkippar, wie in der Abbildung gezeigt ist. Die Abbildungen 3.6 c. und d. zeigen die zu den jeweiligen Positionen entsprechenden REM-Aufnahmen. Da das SPM als Probenscanner arbeitet, verändert sich der Abstand zwischen der Elektronenquelle und dem Cantilever nicht während das SPM in Betrieb ist. Dadurch wird ein Beobachten des Cantilevers während der Messung möglich, um dessen Messweg zu kontrollieren. Die Positionierung des Cantilevers ist deshalb sehr präzise möglich. Ein entscheidender Vorteil



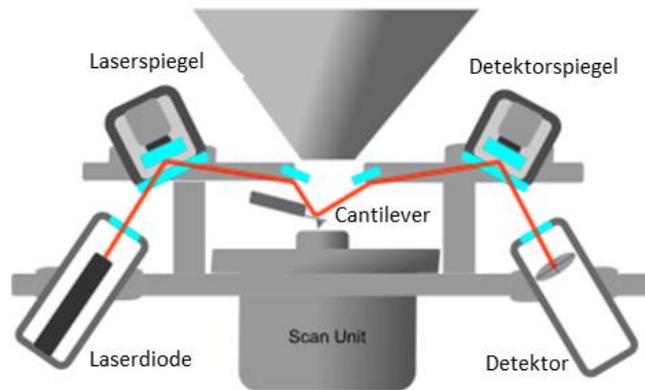
**Abbildung 3.6:** Darstellung der SEM-AFM Zusammenführung. a. zeigt die Anordnung des Elektronenstrahls, der Ionenquelle und des SPMs. Es besteht die Möglichkeit das SPM in dem Strahlengang zu verkippen b. In c. ist eine REM Abbildung ohne Verkippung und in d. unter einer Verkippung analog zu der in b. gezeigt (aus [86]).

der Auriga ist, dass nachdem mit der FIB ein Querschnitt freigelegt wurde, das Substrat vermessen werden kann, ohne in ein anderes Gerät transferiert werden zu müssen. Auf diese Weise werden Kontaminationen vermieden. Durch die Anordnung der Spiegel des AFMs kann jedoch nur der In-Lense Detektor zur Bilddarstellung verwendet werden, was in Abbildung 3.7 verdeutlicht wird.

Der verwendete Substrathalter für die Messungen ist in Abbildung 3.8 gezeigt. Der Probenhalter hat eine Abmessung von 5 mm · 5 mm, was sogleich die Probengröße einschränkt. Der Probenhalter kann von außen angesteuert werden und über die Kabel können eine Weißlicht LED und die Solarzelle betrieben werden.

### 3.2.5 UV/Vis-Spektroskopie

Die UV/Vis-Spektroskopie (eingesetztes Gerät AvaSpec-ULS3648) wurde in dieser Arbeit verwendet, um die Absorptionskante und daraus abgeleitet die Bandlücke ( $E_g$ ) der verschiedenen Absorbermaterialien zu bestimmen. Als Lichtquelle kommt für den ultravioletten Anteil eine Deuteriumlampe und



**Abbildung 3.7:** Anordnung der Spiegel, der Laserdiode und des Detektors innerhalb des Mikroskops (aus [86]).

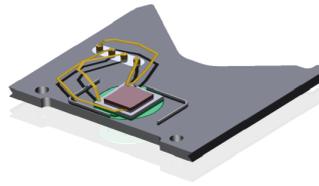
für den sichtbaren bis nahinfraroten Anteil eine Halogenlampe zum Einsatz (AvaLight-DH-S-BAL). Damit wird ein Spektralbereich von 200 nm bis 1100 nm abgedeckt. Für diese Arbeit wurde ein Einstrahlspektrometer verwendet und in Transmission gemessen.

Wird die zu messende Probe in den Strahlengang gehalten, kommt es zu Wechselwirkungen zwischen dem Material und Licht (vgl. Abschnitt 2.1.4). In diesem Spektralbereich können die Photonen elektrische Übergänge in dem Material anregen, sobald ihre Energie dafür groß genug ist. Der daraus resultierende Intensitätsverlust wird im Folgenden detektiert. Der Intensitätsverlauf folgt dabei dem Lambert Beer'schen Gesetz (Gl. 2.35). Zur Auswertung der Messung wird aus dieser Gleichung der Absorptionskoeffizient bestimmt zu:

$$\alpha(\lambda) = -\frac{\ln\left(\frac{I}{I_0}\right)}{d} \quad (3.6)$$

$I$  bezeichnet dabei die Intensitätsverteilung der Messung und  $I_0$  die Intensitätsverteilung der Referenzmessung des Substrates,  $d$  ist in diesem Fall die Dicke der zu analysierenden Schicht.

In dieser Arbeit werden Verluste durch Reflektion und Streuung nicht weiter betrachtet, da es vor allem um die qualitativen Auswertungen der Messungen ging. Im Folgenden wird deshalb  $\lg\left(\frac{I}{I_0}\right)$  als Absorbanz bezeichnet. Zur exakten Analyse müssten die Messungen in einer Ulbrichtkugel durchgeführt werden, um reflektierte und gestreute Strahlung zu detektieren. Bei den in dieser Arbeit gezeigten Messung werden diese Anteile der Absorbanz zugeordnet und ergeben



**Abbildung 3.8:** Darstellung des Substrathalters für das in der Auriga integrierte SPM. Der Probenteller mit einer Abmessung von 5 mm · 5 mm ist vorne in der Mitte des Halters zu sehen. Mit den Kabeln ist es möglich von außen Spannungen anzulegen. Hierbei werden zwei Kabel für das Betreiben einer Weißlicht LED eingesetzt, welche sich direkt unter der Solarzelle befindet. Mit den anderen zwei Kabeln wird die Solarzelle angesteuert, die hier bräunlich dargestellt ist. (aus [87]).

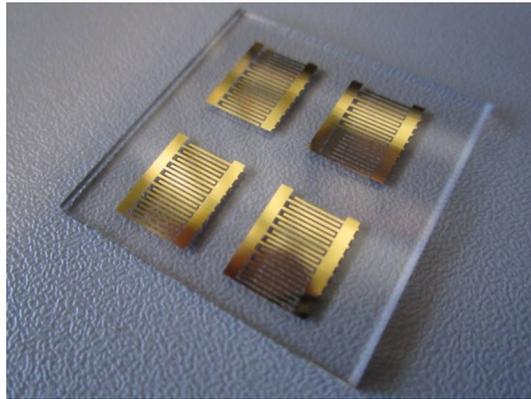
dadurch einen Messfehler. Außerdem kommt es bei den vermessenen dünnen Schichten zu Dünnschichtinterferenzen, die einen weiteren Messfehler erzeugen. Die Bestimmung der Bandlücke ist dadurch jedoch nicht beeinträchtigt, zumal die Absorptionskante der untersuchten Materialien sehr steil ist. Aus dem Absorptionskoeffizienten kann im Anschluss die Bandlücke bestimmt werden. Im Laufe dieser Arbeit wurden nur direkte Halbleiter betrachtet, wodurch sich für die Berechnung folgende Gleichung ergibt:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (3.7)$$

$A$  spiegelt in dieser Formel eine frequenzunabhängige Konstante wieder. Die Energie der eingestrahnten Photonen ist gegeben durch  $h\nu$ . Die Bandlücke kann durch Auftragen von  $(\alpha h\nu)^2$  gegen  $h\nu$  aus dieser Gleichung graphisch bestimmt werden. Dieser Plot wird als TAUC-Plot bezeichnet [88]. Für einen direkten Halbleiter ergibt sich in diesem Plot ein linearer Anstieg. Wird dieser Anstieg auf die  $h\nu$ -Achse verlängert, gibt die Abszisse den Wert der Bandlücke an. In guter Näherung kann angenommen werden, dass an diesem Punkt  $(\alpha h\nu)^2 = 0$  gilt und folglich  $h\nu = E_g$  gelten muss.

#### 3.2.6 Elektronische Charakterisierung der Bauteile

In dieser Arbeit werden zwei Arten von Bauteilen elektrisch untersucht. Diese sind vertikale, wie in Abbildung 2.22 gezeigt, und planare Bauteile. Bei den vertikalen Bauteilen handelt es sich um Solarzellen, die, wie in Abschnitt 3.1.1 und 3.1.2 beschrieben, prozessiert wurden. Die elektrische Untersuchung erfolgte, indem der obere Metallkontakt und der untere transparente Kontakt

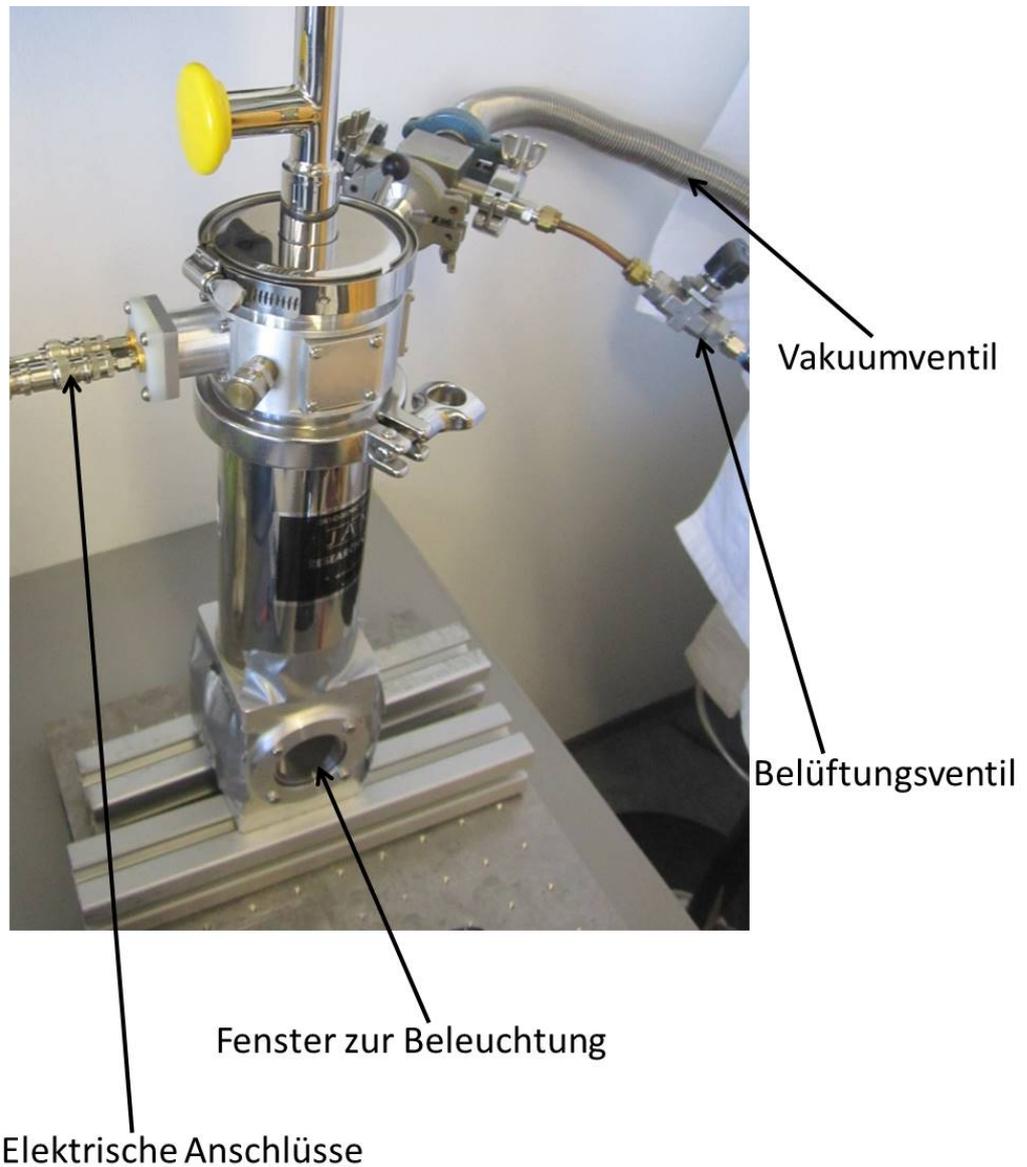


**Abbildung 3.9:** Auf dieser Abbildung ist die aufgedampfte Fingerstruktur zu sehen. Der Abstand der Finger beträgt  $200\ \mu\text{m}$ . Es wurden  $150\ \text{nm}$  Gold auf  $7\ \text{nm}$  Titan aufgedampft.

mit Hilfe eines Keithley Sourcemeter angesteuert wurden. Durch das Auftragen des Stroms gegen die Spannung wird die Kennlinie der Solarzelle, wie in 2.1.5 beschrieben, aufgenommen. Um die Leistung der Solarzelle zu ermitteln, wird die Solarzelle durch den transparenten Metallkontakt von einem Solarsimulator beleuchtet. Der Solarsimulator beinhaltet eine Lampe, die ein AM 1,5G Spektrum liefert. Dadurch verschiebt sich die Kennlinie, wie in 2.1.5 beschrieben und die charakteristischen Kenngrößen der Solarzelle können ermittelt werden.

Die vermessenen planaren Bauteile wurden hergestellt, indem eine Fingerstruktur, die in Abbildung 3.9 zu sehen ist, aufgebracht wurde. Die Fingerstruktur bestand aus  $7\ \text{nm}$  Titan und  $150\ \text{nm}$  Gold mit einem Abstand von  $200\ \mu\text{m}$ . Auf diese Finger-Struktur wurde der  $\text{MAPbX}_3$  Film, wie in 3.1.1 beschrieben aufgebracht, wodurch die Bauteile planar mit symmetrischen Kontakten waren. Nach der Herstellung wurden die Bauteile in eine umgebaute Cryo-Pumpstation mit elektrischer Ansteuerung eingebaut. Diese umgebaute Messapparatur ist in Abbildung 3.10 gezeigt. Die elektrische Ansteuerung wurde wieder über ein Keithley Sourcemeter vorgenommen. Die Fenster wurden abgedunkelt und eines mit einem abnehmbaren Deckel versehen. Dadurch wurde es möglich, die Bauteile im Dunkeln und unter Beleuchtung mit einer, wie oben beschriebenen, Solarsimulatorlampe zu vermessen.

An die Luftzuleitung der Messstation wurde eine Molekularpumpe angeschlossen, sodass die Messstation abgepumpt werden konnte. Zusätzlich wurde zur Belüftung eine Zuleitung angefertigt, bei der das einströmende Gas variiert werden konnte. Das jeweilige Gas, mit dem die Messstation belüftet werden



**Abbildung 3.10:** Modifizierte Cryo-Pumpstation für die elektrischen Messungen der planaren Bauteile. Es besteht die Möglichkeit im Dunkeln oder unter Beleuchtung zu messen. Die Pumpstation kann evakuiert werden und mit unterschiedlichen Gasen belüftet werden, um verschiedene Messatmosphären zu erzeugen.

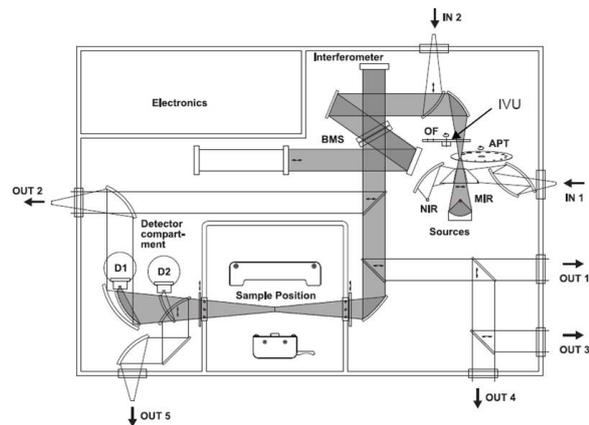
sollte, wurde teils durch voll entsalztes Wasser gesprudelt und teils direkt in die Messstation geleitet. Durch die Änderung der Anteile, die durch das Wasser gesprudelt wurden bzw. direkt in die Messstation gingen, konnte die relative Luftfeuchte innerhalb der Messstation eingestellt werden. Dadurch wurde es möglich, die Leitfähigkeit der  $\text{MAPbX}_3$  Schichten in verschiedenen Messatmosphären zu charakterisieren. Hierfür gab es zwei Messroutinen. Die Erste waren normale Strom-Spannungsmessungen. Für die zweite Messroutine wurde eine konstante Spannung an das Bauteil angelegt und der Stromverlauf gegen die Zeit gemessen.

### 3.2.7 Das FTIR-Spektrometer Vertex 80v

Alle in dieser Arbeit gezeigten Infrarot-Spektren (IR-Spektren), wurden mit dem Fourier-Transform-Infrarot (FTIR) Spektrometer Vertex 80v der Firma Bruker aufgenommen. Die IR-Spektroskopie ist eine Methode, die Aufschluss über die Zusammensetzung eines Materials gibt. Dies geschieht über die Anregung funktionaler Gruppen durch Licht, wie in Abschnitt 2.1.4 beschrieben. Der spektrale Wellenlängenbereich, der hierbei zum Einsatz kommt, reicht von  $2,5 - 5 \mu\text{m}$ . In der Einheit der Wellenzahlen entspricht dies  $200 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ . Die Energie von Photonen dieser Wellenlänge regt bei Absorption Molekülschwingungen an. Durch die entstehenden Absorptionsbanden können außerdem Rückschlüsse auf die Reinheit des Materials getroffen werden.

Der Strahlengang im Inneren des Spektrometers ist in Abbildung 3.11 dargestellt. Für die IR-Spektren in dieser Arbeit wurde ein Globar als Lichtquelle eingesetzt. Hierbei handelt es sich um einen U-förmigen Stab, der aus Siliziumkarbid besteht. Dieser wird durch Anlegen einer Spannung erhitzt und bei einer Temperatur von etwa  $1200 \text{ K}$  zum Glühen gebracht. Dabei emittiert er ein breites IR-Spektrum mit einem Intensitätsmaximum bei etwa  $4000 \text{ cm}^{-1}$ . Nach Durchlaufen eines Blendenrades wird der Strahl an einem Parabolspiegel um  $90^\circ$  abgelenkt. Dadurch wird aus dem divergenten IR-Strahl ein Parallelstrahl. Nur dadurch ist es möglich, dass der Strahl im folgenden Michelson-Interferometer, in welches er durch einen weiteren Spiegel eingekoppelt wird, interferiert. Das Interferometer verwendet einen Strahlteiler aus Kaliumbromid, um den IR-Strahl in zwei Strahlen gleicher Intensität zu teilen. Der abgelenkte Teil wird von einem festen und der transmittierte Teil von einem beweglichen Spiegel zurück auf den Strahlteiler reflektiert. Dort treffen sie sich wieder wobei sie den Gangunterschied  $\Delta x$  durch den Wegunterschied zwischen festen bzw. beweglichen Spiegel besitzen. Durch diesen Gangunterschied kommt es zur Interferenz der einzelnen Wellenlängen. Die Arbeitsweise des Interferometers im Spektrometer wird im Folgenden noch genauer erklärt.

### 3 Experimentelle Methoden



**Abbildung 3.11:** Es wird der Strahlengang des Vertex 80v in der Standardkonfiguration dargestellt. Es gibt an zwei Stellen die Möglichkeit, Licht ein- und an fünf Stellen auszukoppeln. APT ist ein Blendenrad, an das sich die IVU/Of anschließt. Das ist die interne Validierungseinheit mit optischem Filterrad. Bms ist ein Strahlenteiler. D1 ist der Standarddetektor des Instruments und D2 ein weiterer optionaler Detektor (aus [89]).

Ein Teil des Lichts wird am Strahlteiler wieder in Richtung der Lichtquelle gelenkt und ist für die Messung verloren. Der andere Teil wird auf einen weiteren Parabolspiegel gelenkt, der den aufgeweiteten IR-Strahl auf die Probe fokussiert. Nach Durchlaufen der Probe wird der IR-Strahl durch hinein- und herausfahren eines Spiegels auf einen von zwei Detektoren gelenkt. Dieser Detektor misst die Intensität des einfallenden IR-Strahls. Für diese Arbeit wurde ausschließlich ein DLaTGS D201 Detektor verwendet, der aus deuteriertem L-Alanin dotiertem Triglycerinsulfat besteht. Dieses Material besitzt einen sehr großen pyroelektrischen Koeffizienten, wodurch es sich beim Einfall von Licht proportional zu dessen Intensität erwärmt. Durch diese Erwärmung ändert sich die Polarisierung des Materials, was eine messbare Spannungsänderung zur Folge hat.

Für die in dieser Arbeit vorgestellten Auswertungen der IR-Spektren in verschiedenen Atmosphären wurde die in Abschnitt 3.2.6 angesprochene Zuleitung für die Belüftung des Spektrometers genutzt. Dadurch wurde es möglich, das Spektrometer mit verschiedenen Gasen bei einem festen Wert der relativen Feuchtigkeit zu belüften und dann in dieser definierten Atmosphäre zu messen.

### Messprinzip des Spektrometers

Nachdem der Aufbau und die Arbeitsweise des IR-Spektroskops erläutert wurden, soll im Folgenden das Messprinzip mit Hilfe des Interferometers erklärt werden. Wie schon erwähnt, wird das Licht der Quelle durch eine Spiegelanordnung auf einen Strahlteiler gelenkt. Hier treffen die Strahlen, nachdem sie an den Spiegeln reflektiert wurden, wieder zusammen mit der Wegdifferenz  $\Delta x$ , die von dem beweglichen Spiegel abhängt. Zur Vereinfachung wird erst einmal angenommen, dass eine monochromatische Interferenz vorliegt. Die anschließende Intensität in Abhängigkeit der Wegdifferenz bezeichnen wir als  $I(\Delta x)$ . Diese Intensität ist schlussendlich auch die Messgröße am Detektor. Für monochromatisches Licht der Wellenlänge  $\lambda$  folgt für die Wellenzahl  $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$  und daraus die entsprechende Kreisfrequenz  $\omega$ . Für die elektromagnetische Feldstärke des interferierten Strahls gilt

$$\begin{aligned} E(\Delta x, t) &= E_1 + E_2 = \frac{E_0}{2} e^{i(2\pi\tilde{\nu}x - \omega t)} + \frac{E_0}{2} e^{i(2\pi\tilde{\nu}(x + \Delta x) - \omega t)} \\ &\iff \frac{E_0}{2} e^{i(2\pi\tilde{\nu}x - \omega t)} (1 + e^{2\pi i \tilde{\nu} \Delta x}) \end{aligned} \quad (3.8)$$

unter der Annahme, dass der Strahl exakt zu  $\frac{E_0}{2}$  geteilt wird, wobei  $E_0$  die Feldstärke des Ausgangsstrahls ist. Die Intensität, welche am Detektor ankommt, berechnet sich aus der Feldstärke durch  $I(\Delta x) = |E(\Delta x, t)|^2$ . Daraus ergibt sich mit Gleichung 3.8

$$\begin{aligned} I(\Delta x) &= \frac{E_0^2}{4} (1 + e^{i2\pi\tilde{\nu}\Delta x})(1 + e^{-i2\pi\tilde{\nu}\Delta x}) \\ &\iff \frac{E_0^2}{4} (1 + \cos(2\pi\tilde{\nu}\Delta x)) \end{aligned} \quad (3.9)$$

Diese Messgröße wird als Interferogram bezeichnet. Um die Position des beweglichen Spiegels und somit  $\Delta x$  zu bestimmen wird ein Helium-Neon Laserstrahl mit einer Wellenlänge von 633 nm in den Strahlengang eingekoppelt. Dieser Strahl interferiert auf die gleiche Weise wie oben beschrieben und wird durch eine Photodiode detektiert. Bei jeder vollkommenen Auslöschung des Lasers wird die Intensität des IR-Strahls gemessen. Das bedeutet, dass die Intensität immer dann gemessen wird, wenn sich  $\Delta x$  um 633 nm verändert hat. Das heißt, dass bei einer Verschiebung des Spiegels um  $\frac{633}{2}$  nm jeweils gemessen wird, da diese Strecke zwei Mal zu durchlaufen ist. Dadurch ist eine theoretische Frequenzgenauigkeit von  $0.001 \text{ cm}^{-1}$  erreichbar. Das spektrale Auflösungsvermögen des Spektrometers ist durch die endliche Weglänge des

### 3 Experimentelle Methoden

beweglichen Spiegels begrenzt.

Die in Gleichung 3.9 bestimmte Intensität für monochromatisches Licht muss für die IR-Spektroskopie auf das gesamte IR-Spektrum der Quelle erweitert werden. Dazu muss der Ausdruck über alle Wellenzahlen integriert werden. Es folgt für die am Detektor gemessene Intensität  $I_D$ :

$$\begin{aligned}
 I_D(\Delta x) &= \int_0^{\infty} \frac{E(\tilde{\nu})^2}{4} (1 + \cos(2\pi\tilde{\nu}\Delta x)) d\tilde{\nu} \\
 &= \int_0^{\infty} \frac{E(\tilde{\nu})^2}{4} d\tilde{\nu} + \int_0^{\infty} \frac{E(\tilde{\nu})^2}{4} \cos(2\pi\tilde{\nu}\Delta x) d\tilde{\nu} \\
 &= \text{const} + \int_0^{\infty} \frac{E(\tilde{\nu})^2}{4} \cos(2\pi\tilde{\nu}\Delta x) d\tilde{\nu} \\
 &= \text{const} + \int_{-\infty}^{\infty} \frac{E(\tilde{\nu})^2}{4} \cos(2\pi\tilde{\nu}\Delta x) d\tilde{\nu} \\
 \Rightarrow I_D(\Delta x) - \text{const} &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{E(\tilde{\nu})^2}{4} \cos(2\pi\tilde{\nu}\Delta x) d\tilde{\nu} \quad (3.10)
 \end{aligned}$$

Es wird deutlich, dass Gleichung 3.10 eine Fouriertransformation darstellt. Somit ist  $I_D(\Delta x) - \text{const}$  die Transformierte von  $I(\tilde{\nu})$ . Dies ist auch der Grund für den Namen dieser Methode. Durch zu Hilfenahme der inversen Fouriertransformation kann aus Gleichung 3.10

$$\begin{aligned}
 I(\tilde{\nu}) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} (I_D(\Delta x) - \text{const}) \cos(2\pi\tilde{\nu}\Delta x) d\Delta x \\
 &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} I_D(\Delta x) \cos(2\pi\tilde{\nu}\Delta x) d\Delta x \quad (3.11)
 \end{aligned}$$

geformt werden. Durch diesen Schritt kann durch Messen des Interferogramms bei der FTIR-Spektroskopie das Frequenzspektrum bestimmt werden.

Dieses Frequenzspektrum ist, wie schon oben erwähnt, stark von verschiedenen äußeren Einflüssen abhängig. Die in dieser Arbeit gezeigten Spektren wurden in Transmission gemessen. Aus diesem Grund wird ähnlich zur UV/Vis-Spektroskopie ein Referenzspektrum  $T_r$  aufgenommen. Bei diesem Referenzspektrum wird das Substrat in dem Strahlengang positioniert und vermessen.

### 3.2 Charakterisierungsmethoden

Im Anschluss wird das Substrat mit der zu vermessenden Schicht eingebracht und das Probenspektrum  $T_p$  aufgenommen. Durch Bildung des Quotienten der beiden Spektren wird ein Relativspektrum  $T_{rel} = \frac{T_p}{T_r}$  erstellt. Dadurch werden die störenden Faktoren bei der Messung minimiert und nur das zu messende Spektrum bleibt übrig. [23, 90]



## 4 Stand der Technik

Es konnte in Kapitel 1 gezeigt werden, dass das Themengebiet der metallorganischen Bleihalogenid Verbindungen ein schnell wachsendes ist. Der Nachteil dabei ist, dass das Grundverständnis der Arbeitsmechanismen innerhalb des Materials mit den Fortschritten der Bauteile nicht mithält [91]. Viele Eigenschaften des Materials werden zudem sehr kontrovers diskutiert. In diesem Abschnitt soll eine Übersicht über den Stand und die Entwicklung der Forschung gegeben werden, mit der sich auch diese Arbeit befasst.

### 4.1 Einfluss von Korngrößen, -grenzen und dem Herstellungsverfahren

Korngrößen und damit einhergehend Korngrenzen sind ein entscheidender Faktor für die Funktion von Solarzellen. Mittels SKPM konnte gezeigt werden, dass die Korngrenzen positive Potentialbarrieren ausbilden, die Rekombinationen verhindern sollen [92]. Durch die selbe Methode und zusätzlicher Strom-Spannungs-Mikroskopie wurde gezeigt, dass an Korngrenzen die fotogenerierten Ladungsträger getrennt werden können und dort gesammelt werden [93], wobei dies vor allem für Elektronen gilt [94]. Wiederum mit SKPM wurde gezeigt, dass die Korngrenzen nur förderlich sind, wenn sie durch Ausheizen der Probe passiviert wurden [95]. Zusätzlich wurden Messungen im Dunkeln und unter Beleuchtung durchgeführt und mit Elektronenstrahl induzierten Strommessungen verglichen, wobei festgestellt wurde, dass die Korngrenzen im Dunkeln Barrieren für den Elektronentransport darstellen, unter Beleuchtung jedoch nicht [96].

Allerdings wurden die Solarzellen mit den besten Effizienzen durch Verfahren hergestellt, die die Korngrößen maximieren. Dabei wurden vor allem die Ausheizverfahren variiert. Durch Photolumineszenz Messungen konnte gezeigt werden, dass sich die Temperatur des Ausheizvorganges auf die Lebenszeit und die Intensität der Photolumineszenz auswirkt und diese verbessert, je größer die Körner sind [97]. Durch diese Methode konnte auch gezeigt werden, dass ein Ausheizen in mehreren Schritten mit steigenden Temperaturen die Korngrößen erhöht und sich erneut positiv auswirkt [56, 98]. Das Verbessern

der Solarzellen und der Photolumineszenz bei wachsenden Korngrößen wurde auf schwächer gebundene Exzitonen in Körnern zurück geführt [99]. Weitere Ansätze für große Körner sind das Ausheizen im Lösungsmitteldampf [100] und für Korngrößen bis zu 1 mm das Spincoaten mit einer heißen Lösung [49]. Dabei wurde auch die Hysterese der Solarzelle verringert.

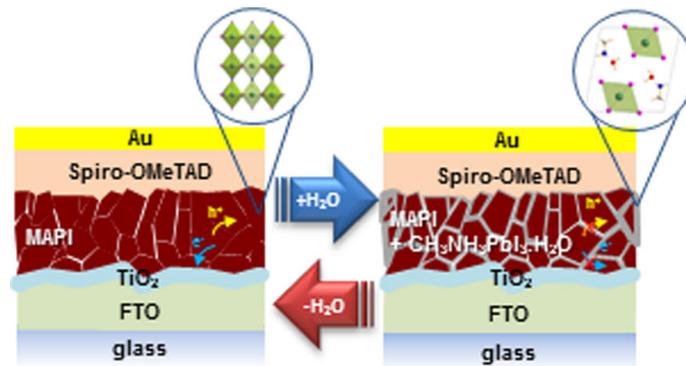
Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, durch das Verhältnis der Ausgangssalze zueinander die entstehende Schicht zu dotieren [101]. Es konnte gezeigt werden, dass Methylammonium und Blei Leerstellen das Material dabei p dotieren, Iod Leerstellen wirken als n Dotierung.

## 4.2 Der Einfluss von Wasser auf $\text{MAPbI}_3$

Ein weiteres viel diskutiertes Phänomen, ist die Rolle von Wasser bzw. Luftfeuchtigkeit für  $\text{MAPbI}_3$  Schichten. Es konnte berechnet werden, dass Wassermoleküle sehr leicht in das  $\text{MAPbI}_3$  Kristallgitter eindringen können. Die Aktivierungsenergie zum Eindringen an der (001) Ebene liegt bei  $\sim 0,3 \text{ eV}$  und zerstört dabei die elektronische Struktur [102]. Das Eindringen über diese Ebene könnte aber abhängig sein von der Orientierung des Methylammonium Ions [103]. Durch Röntgendiffraktometrie Messungen konnte nachgewiesen werden, dass Wasser, das in das Material eindringt, bei einer nicht zu großen Exposition und einer relativen Feuchtigkeit unter 80% auch wieder heraus gelöst werden kann. Dabei bleiben jedoch neue Korngrenzen zurück und die Hysterese-Effekte der Solarzelle werden erhöht [104]. Durch UV/Vis Spektroskopie konnte nachgewiesen werden, dass die Absorbanz des  $\text{MAPbI}_3$  ab einer relativen Luftfeuchtigkeit von 50% schlechter wird und nicht reversible Schäden entstehen [105]. Der Rückgang der Absorbanz konnte auch festgestellt werden, wenn das Material vorher im Dunkeln Feuchtigkeit ausgesetzt war [106]. Als eine mögliche Form der Degradation durch den Einfluss von Wasser wurde eine einfache Säure-Base Reaktion vorgeschlagen [37]. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass sich die optischen Eigenschaften durch das Eindringen von Wassermolekülen nicht ändern. Im Fall der Solarzelle führt ein erhöhter Grad an Wasser jedoch sofort zu einem Einbruch der Leistung. Als möglicher Grund wurde vorgeschlagen, dass sich ein Hydrat an den Korngrenzen bildet, was in der Folge wie ein Isolator wirkt [107]. Abbildung 4.1 zeigt die vorgeschlagene reversible Einlagerung des Wassers in den Korngrenzen von Leguy et al. Die zusätzlich durchgeführten Messungen bestätigen die Reversibilität dieses Vorganges [107].

Im Gegensatz dazu wurde für die Herstellung von Solarzellen gezeigt, dass bei einer moderaten Luftfeuchtigkeit während der Herstellung die Leistung

## 4.2 Der Einfluss von Wasser auf MAPbI<sub>3</sub>



**Abbildung 4.1:** Darstellung des reversiblen Einbaus von Wasser in MAPbI<sub>3</sub> nach Leguy et al. [107]. Auf der linken Seite der Abbildung ist der normale Solarzellen Schichtstapel ohne Wassereinlagerung gezeigt. In dem blauen Kreis wird die Kristallstruktur des MAPbI<sub>3</sub> dargestellt. Auf der rechten Seite wird dies mit der Einlagerung für Wasser gezeigt. Hier lagert sich das Wasser in den Korngrenzen ein und sie werden dadurch zu einer isolierenden Schicht. Die geänderte Kristallstruktur an der Korngrenze ist in dem blauen Kreis zu sehen. Die Pfeile deuten an, dass dieser Vorgang reversibel ist.

der Zellen verbessert wurde. Dies konnte wiederum durch Photolumineszenz Messungen unterstrichen werden [97, 108, 109]. Das kann dadurch erklärt werden, dass bei einer feuchteren Umgebung das Lösungsmittel nicht so schnell verdampft und die Kristallisation deshalb langsamer abläuft [110]. Ein anderer Ansatz war, dass sich die Feuchtigkeit in den Korngrenzen ansammelt und bei einem weiteren Ausheizen verdampft und sich dabei die Körner verbinden [111]. Zudem konnte gezeigt werden, dass kleine Mengen an Wasser helfen, um die Ausgangssalze besser zu lösen [112]. Durch elektrische Messungen an planaren Bauteilen konnte gezeigt werden, dass die Einlagerung von Wasser den elektrischen Widerstand der MAPbI<sub>3</sub> Schicht verkleinert. Dieser Effekt ist auch vollständig reversibel, solange die Schicht nicht eine zu hohe Exposition erfahren hat [113].

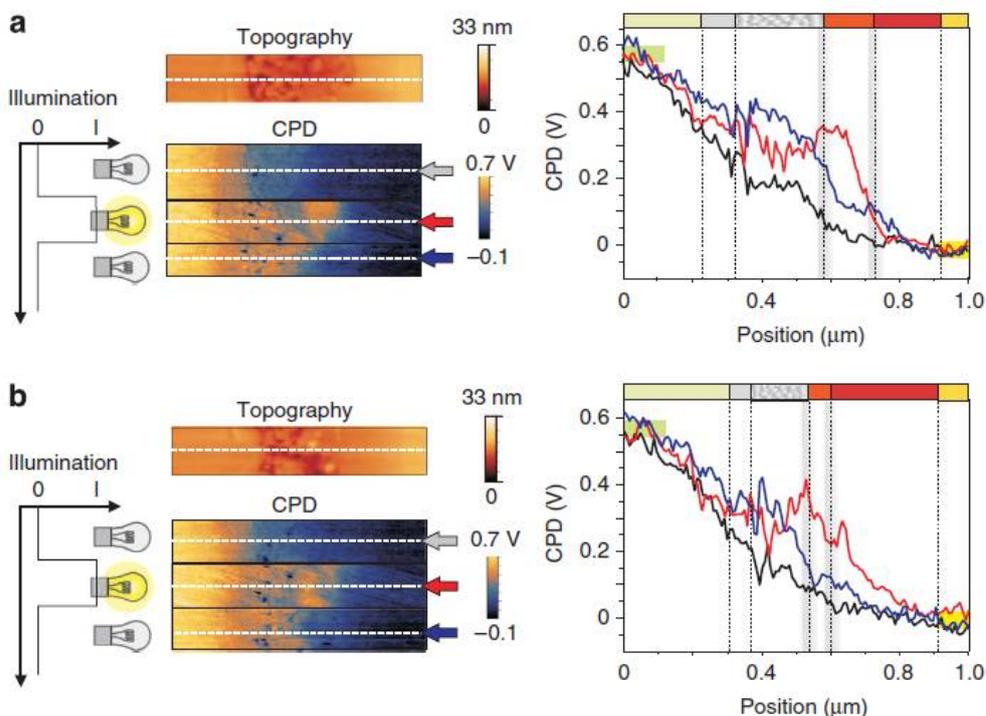
### 4.3 Raster-Kelvin-Mikroskopie an Bleihalogenid-Perowskit-Solarzellenquerschnitten

Die Untersuchung von Bleihalogenid-Perowskit-Solarzellenquerschnitten durch Raster-Kelvin-Mikroskopie wurde noch nicht oft durchgeführt. Bergmann et al. konnten zeigen, dass in mesoporösen MAPbI<sub>3</sub> Solarzellen ein nicht ausbalancierter Ladungsträgertransport unter Beleuchtung stattfindet. Verantwortlich hierfür ist ein langsamer Ladungsträgertransport im Lochleiter, weshalb diese sich in der MAPbI<sub>3</sub> Schicht akkumulieren. Beim Ausschalten der Beleuchtung konnte festgestellt werden, dass Ladungsträger in Defektzuständen gefangen waren und nur langsam abgebaut werden konnten. Es wurde festgestellt, dass der Effekt um so stärker auftritt, je dicker die MAPbI<sub>3</sub> Schicht ist [114]. In der selben Gruppe wurden ebenso planare Zellen vermessen, die diesen Effekt nicht zeigten. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass sich bewegende Ladungen das Feld durch die Kontaktmaterialien abschirmen, wodurch die MAPbI<sub>3</sub> Schicht feldfrei bleibt. Außerdem wurde nach Beleuchtung und einer angelegten Spannung festgestellt, dass nach dem Ausschalten der Beleuchtung und der Spannung eine Aufladung am Titan MAPbI<sub>3</sub> Übergang zurück bleibt [115]. Die von Bergmann et al. gefundenen Ergebnisse an einer Solarzelle mit einer mesoporösen TiO<sub>2</sub> Schicht werden in Abbildung 4.2 veranschaulicht.

Guerrero et al. zeigten, dass bei planaren Solarzellen, die Bandverbiegung vor allem am Titan MAPbI<sub>3</sub> Übergang stattfindet. Ohne den Lochleiter SpiromeTAD erstreckt sich diese jedoch über das gesamte Bauteil. Sie führten dies auf ein Hineindiffundieren von Lithium Ionen aus dem Lochleiter in die MAPbI<sub>3</sub> Schicht zurück. Diese Ionen führen zu einer lokalen p-Dotierung, wodurch die Bandverbiegung eingeschränkt wird [116].

### 4.4 Ionenwanderung in MAPbI<sub>3</sub> Filmen

Ein großes Thema der MAPbI<sub>3</sub> Solarzellen ist die Hysterese und deren Herkunft. Eine von mehreren Vorschlägen war die Wanderung von Ionen [117]. Der experimentelle Nachweis einer Bewegung in einer MAPbI<sub>3</sub> Schicht wurde anhand elektrischer Messungen an planaren Bauteilen erreicht. Es konnte gezeigt werden, dass, wenn für eine gewisse Zeit unter Beleuchtung ein Feld an dem Bauteil anliegt, eine Fotospannung in der Strom-Spannungskennlinie gemessen werden kann. Durch Anlegen des Feldes in die andere Richtung, änderte auch die Fotospannung das Vorzeichen [118].

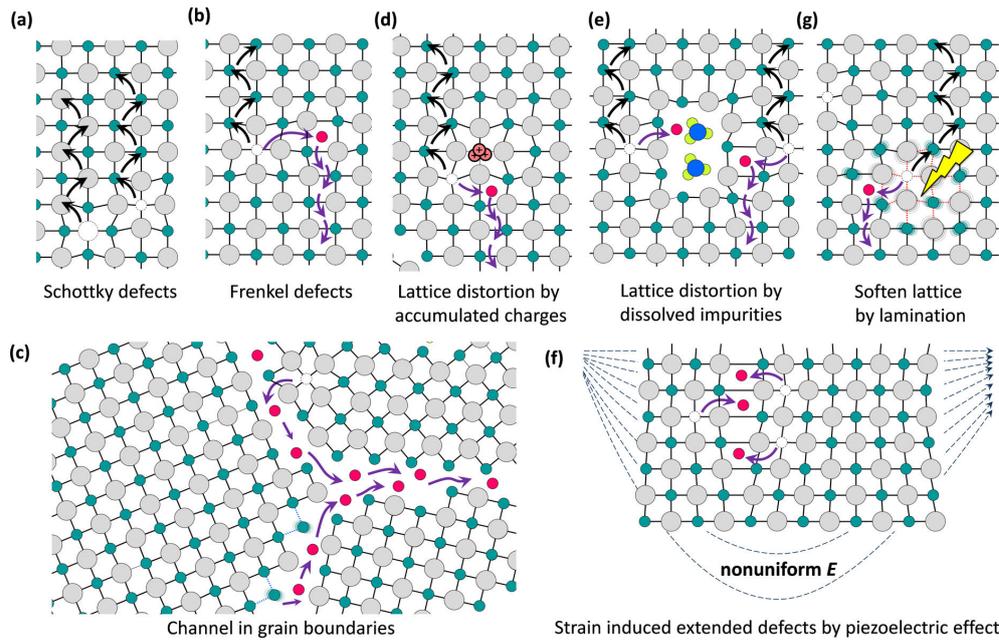


**Abbildung 4.2:** SKPM Messungen an einem MAPbI<sub>3</sub> Solarzellenquerschnitt mit mesoporösem TiO<sub>2</sub> von Bergmann et al. Auf der linken Seite sind die verschiedenen Zustände gezeigt, unter denen die Zelle vermessen wurde. Auf der rechten Seite sind die resultierenden CPD Profile dargestellt. In der Zeichnung und den Profilen ist auf der rechten Seite die Goldelektrode gezeigt. Die Schichten die folgen sind das Spiro-OMeTad in rot, reines MAPbI<sub>3</sub> in orange, mesoporöses TiO<sub>2</sub> mit MAPbI<sub>3</sub> in weiß, TiO<sub>2</sub> in grau und FTO in hellgelb. Es ist bei Beleuchtung vor allem ein Effekt über dem reinen MAPbI<sub>3</sub> Film zu sehen. Beim Ausschalten der Beleuchtung ändert sich die CPD vor allem über der TiO<sub>2</sub> Schicht und der MAPbI<sub>3</sub> Schicht. In a sind die Messungen für eine dickere MAPbI<sub>3</sub> Schicht gezeigt als in b (aus [114]).

Es stellt sich demnach die Frage, was genau in Bewegung ist. Allgemein gilt, dass eher solche Ionen in Kristallen wandern, die mehr und größere Zwischengitterplätze haben, die kleiner sind und eine geringer Ladung tragen und nicht so weit auf den nächsten Platz springen müssen. Dies alles spricht für Iod-Ionen [119].

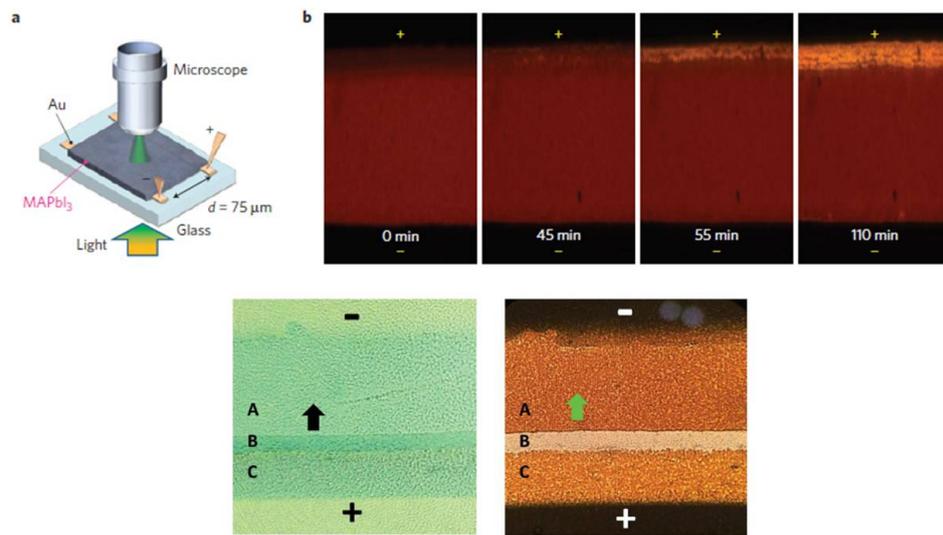
In theoretischen Berechnungen konnte nachgewiesen werden, dass Iod-Ionen die kleinste Aktivierungsenergie zur Bewegung im Kristall aufweisen, anschließend kommt das Methylammoniumion und dann das Bleiion. Diese bewegen sich dabei entlang von Fehlstellen [120]. Jedoch würden sich diese zu schnell bewegen, um für die Hysterese verantwortlich zu sein, weshalb die Vermutung nahe liegt, dass die Methylammoniumionen dafür verantwortlich sind [121]. Des Weiteren muss für die Beweglichkeit die Kristallinität beachtet werden, wobei gilt, dass je höher die Kristallinität ist, desto geringer ist die Beweglichkeit der Ionen [118, 122, 123]. Weitere Möglichkeiten für die Wanderung von Ionen im Kristall könnten Frenkel-Defekte darstellen [124]. Als ein weitere Kandidat für die Ionenwanderung wurden auch Wasserstoffionen vorgeschlagen [125]. Als Erklärung, warum es zu einer Ionenwanderung kommt, könnte dienen, dass unter Beleuchtung das  $\text{MAPbI}_3$  eine fotostabilere Perowskitstruktur mit geringeren Bindungsenergien ausbildet [126]. Abbildung 4.3 verdeutlicht die verschiedenen Möglichkeiten der Ionenwanderung schematisch.

Experimentell konnte zuerst eine Wanderung der Methylammonium Ionen durch PTIR Messungen nachgewiesen werden. Diese war abhängig von der Richtung des elektrischen Feldes und konnte einfach wieder rückgängig gemacht werden. Die Aktivierungsenergie lag dabei bei  $\sim 360$  meV [127]. Die selbe Gruppe konnte auch sich bewegende Iod-Ionen mit Hilfe der selben Messung nachweisen. Allerdings musste hierfür ein höheres Feld angelegt werden und zusätzlich die Temperatur erhöht werden. Nachdem jedoch hierbei eine wandernde Iodfront entstanden war, konnte diese nicht wieder rückgängig gemacht werden [128]. Durch die niedrige Aktivierungsenergie, die für die Ionenwanderung nötig ist, reicht in einer Solarzelle das eingebaute Feld schon aus, um unter Beleuchtung für eine Wanderung zu sorgen. Dabei wandern die Ionen so, dass sie die Eigenschaften der Zelle verbessern [129]. Wenn die Zelle allerdings beleuchtet wird und zusätzlich eine Vorwärtsspannung  $\geq$  der offenen Klemmspannung an die Zelle angelegt wird, führt das entstehende zusätzliche Feld zu einer zeitweisen Verbesserung der Zelle. Dadurch werden allerdings die Strom-Spannungsmessungen verfälscht [130]. Ein Nachteil der Ionenwanderung ist, dass sie der Grund dafür sein kann, dass der Transistorbau mit diesem Material noch nicht funktioniert hat, da die wandernden Ionen die Gate-Elektrode abschirmen. Ein Hinweis das dies wirklich eintritt ist, dass die Transistoren bei einer niedrigen Energie funktionieren, bei der die



**Abbildung 4.3:** Darstellung der verschiedenen möglichen Pfade für eine Ionenwanderung. Es werden die Wanderung von bzw. an Gitterdefekten in den Abbildungen (a) - (c) dargestellt. In (d) und (e) ist der Einfluss von Störstellen und in (g) und (f) von äußeren Faktoren gezeigt (aus [119]).

#### 4 Stand der Technik



**Abbildung 4.4:** Darstellung der durch Yuan et al. [127,128] gezeigten Ionenwanderung. In der linken oberen Ecke ist schematisch das Mikroskop gezeigt, mit dem die Messungen durchgeführt wurden. Daneben in der oberen Reihe ist die gemessene MA-Ionenwanderung dargestellt. In der unteren Zeile sind die Aufnahmen zur Iodionenwanderung gezeigt. Die Elektroden bestehen aus Gold.

Ionenwanderung eingefroren ist [131]. In Abbildung 4.4 werden die Messungen von Yuan et al. noch einmal gezeigt. In der oberen Zeile ist die Messung der Wanderung der MA-Ionen gezeigt. In der unteren Zeile die Wanderung der Iodionen.

# 5 Ergebnisse und Diskussion

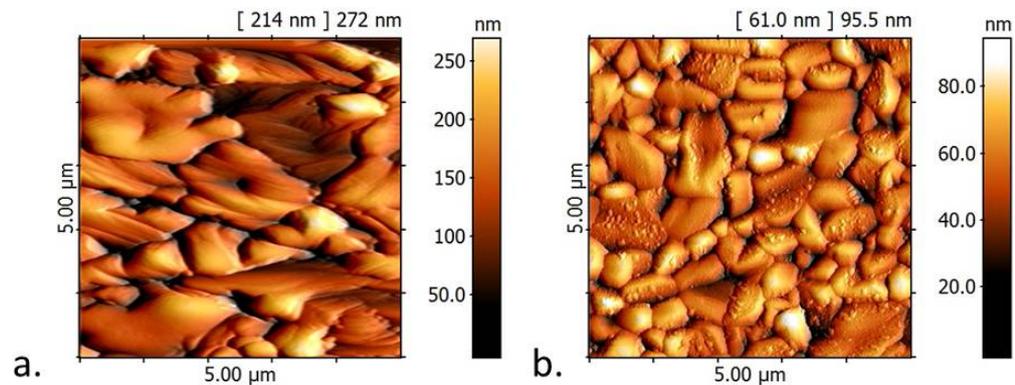
In diesem Kapitel werden die Messergebnisse vorgestellt und diskutiert. Es wird auf die optischen, stöchiometrischen, topographischen und elektrischen Eigenschaften der  $\text{MAPbX}_3$  Schichten und deren komplexer Zusammenhang eingegangen. Im Anschluss werden Charakteristiken von  $\text{MAPbI}_3$  Schichten in einfachen planaren Bauteilen vorgestellt. Dabei werden im ersten Teil Strom-Spannungsmessungen vorgestellt. Im Detail werden dazu elektronische Messungen unter Beleuchtung mit einer Solarsimulatorlampe und im Dunkeln gezeigt und besprochen. Im zweiten Teil wird der Einfluss verschiedener Atmosphären auf die elektrischen und optischen Eigenschaften der Filme betrachtet. Im letzten Teil werden Solarzellen mittels SKPM charakterisiert. Hierbei sollen Zusammenhänge zwischen IV-Messungen und dem Potentialverlauf entlang des Solarzellenquerschnitts herausgefunden werden.

## 5.1 Charakterisierung verschiedener Bleihalogenid-Perowskit-Schichten

Zu Beginn dieser Arbeit mussten die unterschiedlichen Herstellungsmethoden in der neuen Anlage charakterisiert werden. Hierzu wurden verschiedene  $\text{MAPbX}_3$  Filme prozessiert und analysiert. Im Anschluss wurden die gefundenen Filmeigenschaften mit publizierten Eigenschaften verglichen, um die eigenen Herstellungsmethoden zu verifizieren. Die Bedeckung des Substrates und die Topographie der verschiedenen Filme wird mittels Rasterelektronenmikroskopie und Rasterkraftmikroskopie analysiert. Im Anschluss werden UV/Vis-Spektren der verschiedenen Filme gezeigt, um näheres über die optischen Eigenschaften zu erfahren. Im letzten Abschnitt werden die chemischen Filmeigenschaften mittels IR-Spektroskopie näher untersucht.

### 5.1.1 Rasterelektronen- und Rasterkraftmikroskopie

In diesem Abschnitt werden die topographischen Eigenschaften von  $\text{MAPbX}_3$  Schichten, die wie in Abschnitt 3.1.1 beschrieben, prozessiert wurden, untersucht.



**Abbildung 5.1:** In a. ist einer AFM Aufnahme eines MAPbI<sub>3</sub> Filmes entstanden durch VASP. In b. ist eine AFM Aufnahme an einem MAPbI<sub>3</sub> entstanden durch VAVP. Beide Filme wurden bei 150 °C umgewandelt.

#### 5.1.1.1 Untersuchung von MAPbX<sub>3</sub> Filmen durch dampfgestützte Umwandlung

Der einfachste Ansatz, um kontrolliert reproduzierbare Filme herzustellen, ist die dampfgestützte Umwandlung [132], bei der das Bleihalogenid in der entsprechenden Methylammoniumatmosphäre umgewandelt wird.<sup>1</sup> Der Bleihalogenidfilm kann dafür nassprozessiert (VASP) werden oder in einer Hochvakuumkammer aufgedampft werden (VAVP). Beide Ansätze wurden getestet. AFM Aufnahmen der resultierenden MAPbI<sub>3</sub> Filme sind in Abbildung 5.1 gezeigt. Abbildung a. zeigt den Film aus einer gespincoateten PbI<sub>2</sub> Schicht und b. aus einer aufgedampften Schicht. Beide Schichten wurden im Nachhinein bei 150 °C in MAI-Atmosphäre umgewandelt. Es ist zu erkennen, dass der MAPbI<sub>3</sub> Film aus der gespincoateten PbI<sub>2</sub> Schicht größere Körner als aus der aufgedampften Schicht aufweist. Die Rauigkeit des VASP Filmes ist um ein vielfaches größer, als des VAVP Filmes. Dies spiegelt sich in dem RMS-Wert<sup>2</sup> wieder, der  $39 \pm 2$  nm für die VASP Schicht beträgt und  $13 \pm 1$  nm für die VAVP Schicht. Ein weiterer Vorteil des Aufdampfens ist, dass die Schichtdicke des PbI<sub>2</sub> Filmes besser bestimmt und variiert werden kann als durch Spincoaten. Diese Schichtdicke entscheidet im Anschluss über die Schichtdicke des MAPbI<sub>3</sub>

<sup>1</sup>An diesem Abschnitt mitgewirkt hat im Rahmen seiner Bachelorarbeit „Charakterisierung von Methylammonium-Bleiodid-Filmen als Absorber in Dünnschichtsolarellen“ Bernd Epping, Universität Heidelberg.

<sup>2</sup>RMS =  $\sqrt{\frac{1}{n}(x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_n^2)}$

## 5.1 Charakterisierung verschiedener Bleihalogenid-Perowskit-Schichten

Filmes.

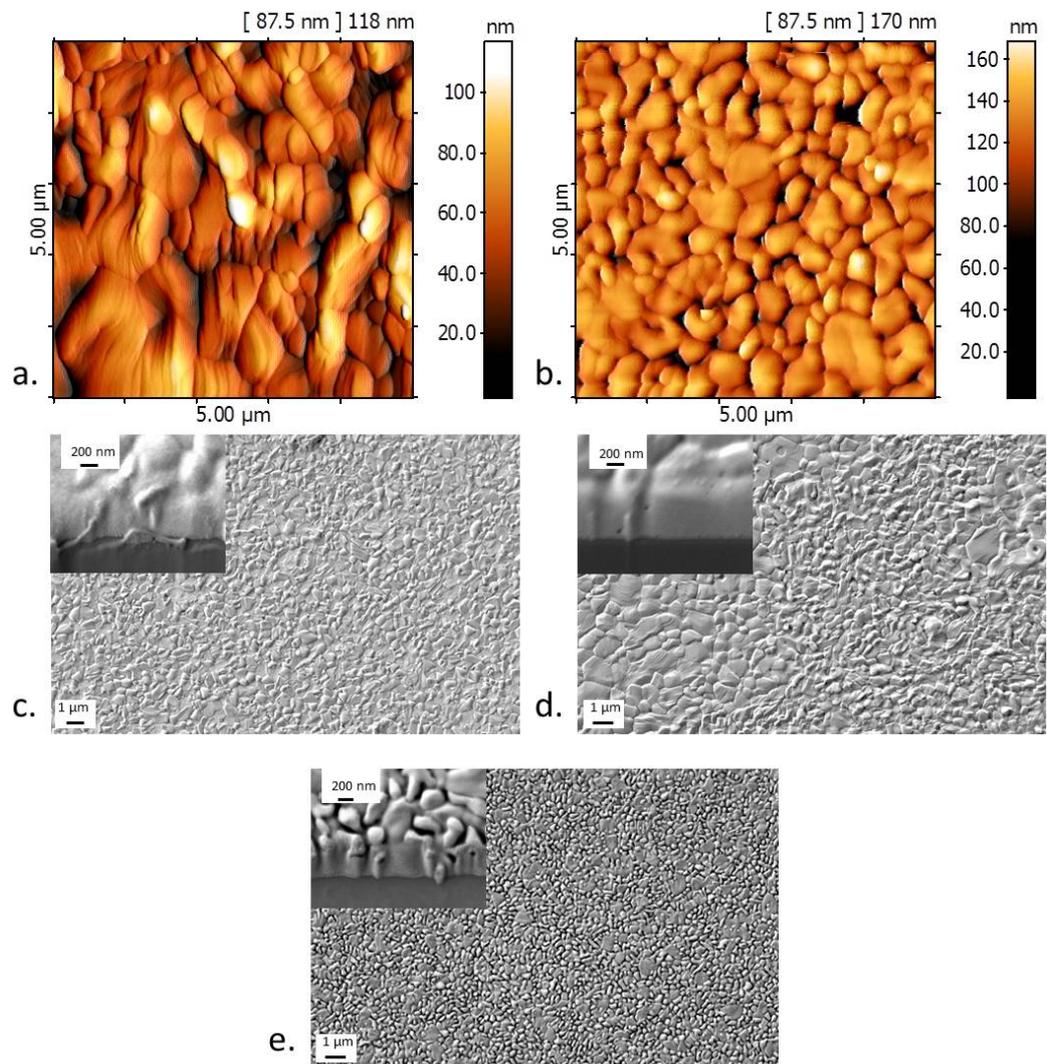
Abbildung 5.2 zeigt die zwei weiteren MAPbX<sub>3</sub> Filme, die durch Aufdampfen des PbX<sub>2</sub> Filmes und anschließendes Umwandeln entstanden sind. Hierbei wird in a. MAPbBr<sub>3</sub> und in b. MAPbCl<sub>3</sub> dargestellt. Für die Umwandlung in MABr-Atmosphäre wurden hier 155 °C gewählt und in MACl-Atmosphäre 160 °C. Die Filme zeigen auf den AFM Aufnahmen ähnliche Eigenschaften. Bei allen Filmen ist eine vollständige Bedeckung des Substrates zu erkennen und es sind keine Löcher in den Schichten ersichtlich. Auch die Körner sind mit bis zu 1 µm ähnlich groß. Die Rauigkeit der Filme beträgt  $21 \pm 1$  nm und  $18 \pm 1$  nm respektive. Die Abbildungen 5.2 c. - e. zeigen die zu den Filmen gehörenden REM Bilder der Oberflächen und der Querschnitte. Hier ist zu erkennen, dass auch mit dieser Methode keine wesentlichen Unterschiede zwischen MAPbI<sub>3</sub> und MAPbBr<sub>3</sub> festgestellt werden können. Die Filme zeigen eine dichte Schicht und eine Schichtdicke von ca. 300 nm. Das MAPbCl<sub>3</sub> zeigt jedoch im REM eine andere Struktur der Oberfläche und des Querschnitts. Es ist zu erkennen, dass es etwas rauer ist und die Körner nicht so dicht sind wie bei den MAPbI<sub>3</sub> und MAPbBr<sub>3</sub> Filmen. Dieser Unterschied ist in der REM Aufnahme des Querschnitts noch deutlicher zu sehen. Für das MAPbCl<sub>3</sub> ist zu erkennen, dass die Filmoberfläche zwar geschlossen ist, jedoch Hohlräume im Querschnitt existieren.

Im Anschluss wurde untersucht, ob es einen Einfluss auf die Filmstruktur gibt, wenn der PbX<sub>2</sub> Film schnell oder langsam aufgedampft wird. Als schnelle Rate wurde hierfür eine sehr hohe Rate mit  $100 \frac{\text{nm}}{\text{min}}$  und eine sehr niedrige Rate mit  $5 \frac{\text{nm}}{\text{min}}$  gewählt. Diese Messungen wurden exemplarisch für die Prozessierung der MAPbI<sub>3</sub> Filme durchgeführt. In Abbildung 5.3 a. und b. sind die AFM Bilder und in c. und d. die dazugehörigen REM Aufnahmen gezeigt. Die AFM Bilder zeigen, dass beide Filme vollständig geschlossen sind. Die Korngrößen von knapp 1 µm und die Rauigkeit von  $19 \pm 1$  nm respektive  $18 \pm 1$  nm zeigen keine signifikanten Abweichungen. Was auffällt sind die aufgetretenen kleinen Körner auf der Oberfläche des langsam aufgedampften Filmes. Es wird davon ausgegangen, dass diese Körner ein MAI Niederschlag sind, der aus der Atmosphäre bei der Umwandlung resultiert. Die REM Bilder unterstreichen noch einmal die gleichen topographischen Eigenschaften der Filme.

### 5.1.1.2 Untersuchung von MAPbI<sub>3</sub> hergestellt durch Spincoating

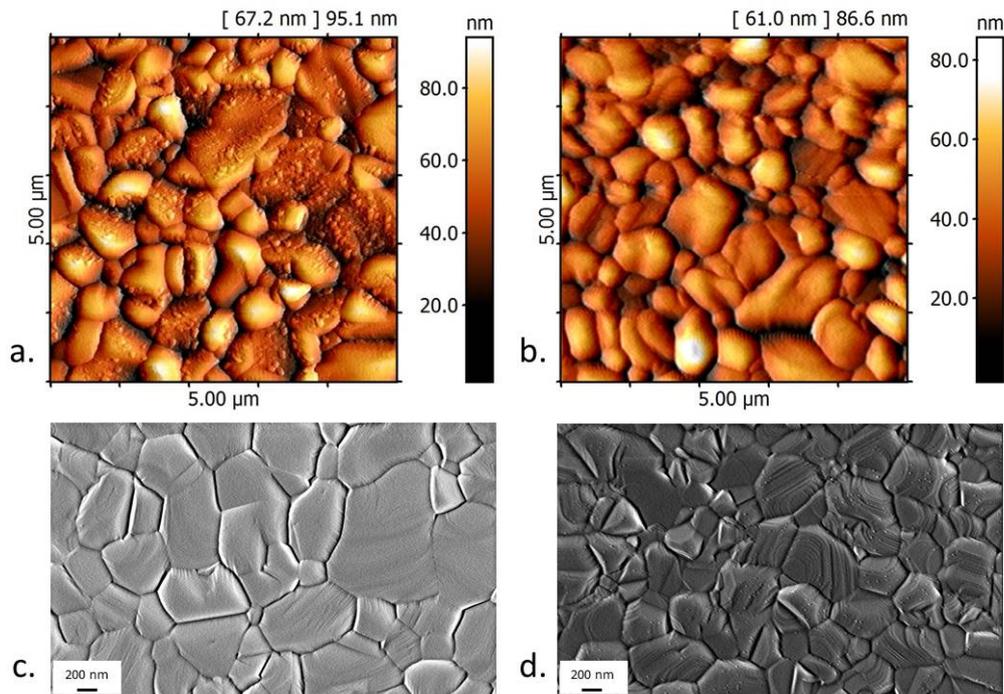
Für die Herstellung der Solarzellen wurde der Bleihalogenid-Perowskit größtenteils gespincoated, da dies die einfachste Methode der Filmherstellung darstellt. Für Solarzellen wurde MAPbI<sub>3</sub> und FACsPbI<sub>3</sub> jeweils aus einer Lösung gespincoated (s. Abschnitt 3.1.1 und 3.1.2). Als Substrate wurden

## 5 Ergebnisse und Diskussion



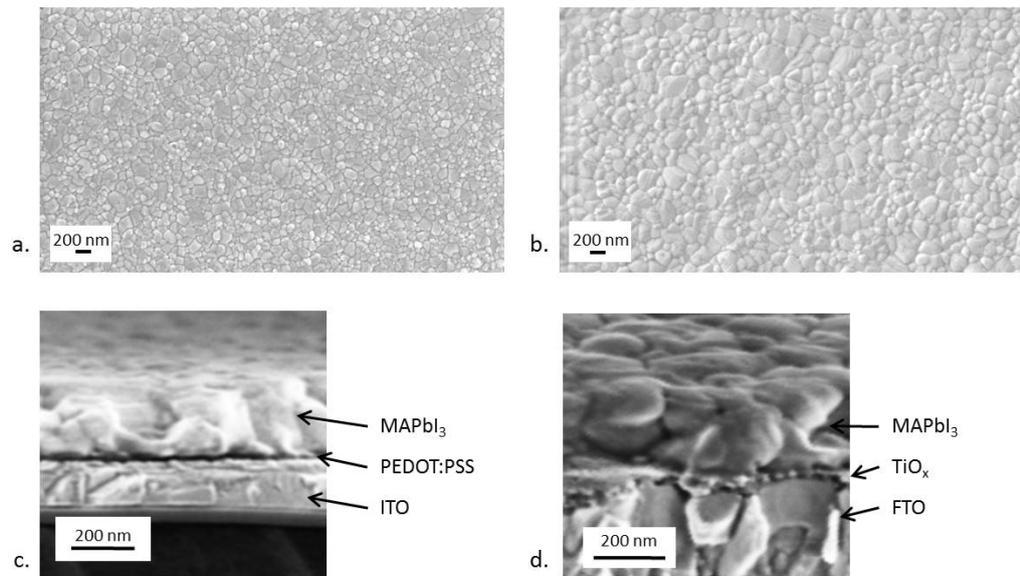
**Abbildung 5.2:** AFM und REM Aufnahmen von verschiedenen Bleihalogenid-Perowskiten, hergestellt durch VAP mit vorher aufgedampften PbX<sub>2</sub>. Als Substrat wurde Silizium verwendet. a. und b. zeigen AFM Aufnahmen von MAPbBr<sub>3</sub> und MAPbCl<sub>3</sub>. In c.-e. sind REM Aufnahmen gezeigt. Die kleinen Einlagen zeigen die Querschnitte der Filme. Zu sehen ist in c. MAPbI<sub>3</sub>, in d. MAPbBr<sub>3</sub> und in e. MAPbCl<sub>3</sub>.

## 5.1 Charakterisierung verschiedener Bleihalogenid-Perowskit-Schichten



**Abbildung 5.3:** Vergleich zweier MAPbI<sub>3</sub> Filme die durch VAPV hergestellt wurden. In a. und c. sind die AFM bzw. REM Aufnahmen eines Filmes gezeigt, der aus einer langsam aufgedampften PbI<sub>2</sub> Schicht umgewandelt wurde. In b. und d. ist das gleiche für einen Film gezeigt, der aus einer schnell aufgedampften PbI<sub>2</sub> Schicht hergestellt wurde. Dabei wurde der langsame Film mit  $5 \frac{\text{nm}}{\text{min}}$  und der schnelle Film mit  $100 \frac{\text{nm}}{\text{min}}$  aufgedampft.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

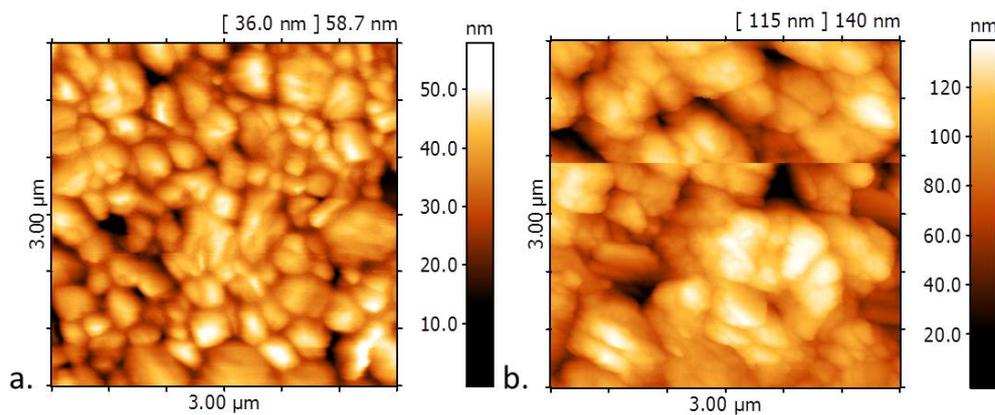


**Abbildung 5.4:** REM Aufnahmen einer gespinoateten MAPbI<sub>3</sub> Schicht auf PEDOT:PSS und TiO<sub>x</sub>. In a. wird die Oberfläche der Schicht auf PEDOT:PSS gezeigt und in b. auf TiO<sub>x</sub>. In c. und d. werden die dazugehörigen Querschnitte gezeigt.

dabei Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) (Haereus; PEDOT:PSS) auf ITO und TiO<sub>x</sub> auf FTO verwendet. Wie in Abschnitt 2.1.5 und 2.1.1.7 beschrieben, sind für Solarzellen möglichst reine Absorberschichten mit einer definierten Dicke nötig. Im folgenden werden nur gespinoatet MAPbI<sub>3</sub> Filme untersucht. Abbildung 5.4 zeigt REM Aufnahmen eines solchen Filmes auf a. PEDOT:PSS und b. TiO<sub>x</sub>. Beide Filme zeigen eine geschlossene Schicht. Die Körner bei den nassprozessierten Schichten sind in beiden Fällen etwa 300 nm groß. Die REM Bilder in Abbildungen 5.4 c. und d. zeigen die Querschnitte dieser Filme. Die Querschnitte wurden an einer Bruchkante der Substrate aufgenommen. Diese zeigen das Substrat ITO/PEDOT:PSS respektive FTO/TiO<sub>x</sub> und die darauf aufgebrachte MAPbI<sub>3</sub> Schicht. Mit Hilfe der Aufnahme durch den In-Lens Detektor können die verschiedenen Schichten unterschieden werden. Die Aufnahmen der Querschnitte zeigt für beide Filme, dass die einzelnen Körner nicht durchgängig von oben nach unten sind. Es sieht so aus, als wären die Körner des Filmes auf TiO<sub>x</sub> etwas größer als auf PEDOT:PSS. Anhand der Bruchkante kann die Schichtdicke auf 260 nm bestimmt werden.

Im Folgenden wurde getestet, welchen Einfluss die Atmosphäre während des Spincoatens auf die MAPbI<sub>3</sub> Schicht nimmt. Hierzu wurde der Film ein-

## 5.1 Charakterisierung verschiedener Bleihalogenid-Perowskit-Schichten

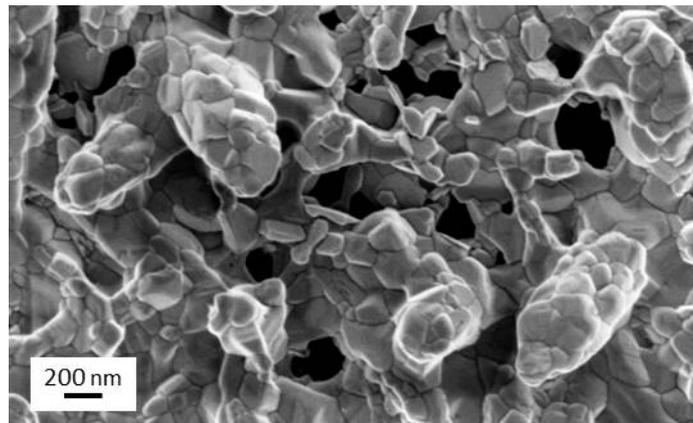


**Abbildung 5.5:** AFM Aufnahmen einer MAPbI<sub>3</sub> Schicht hergestellt unter verschiedenen Atmosphären auf PEDOT:PSS. In a. wird die AFM Aufnahme einer Schicht gezeigt, die in Stickstoffatmosphäre hergestellt wurde und in b. einer die an Umgebungsatmosphäre prozessiert wurde.

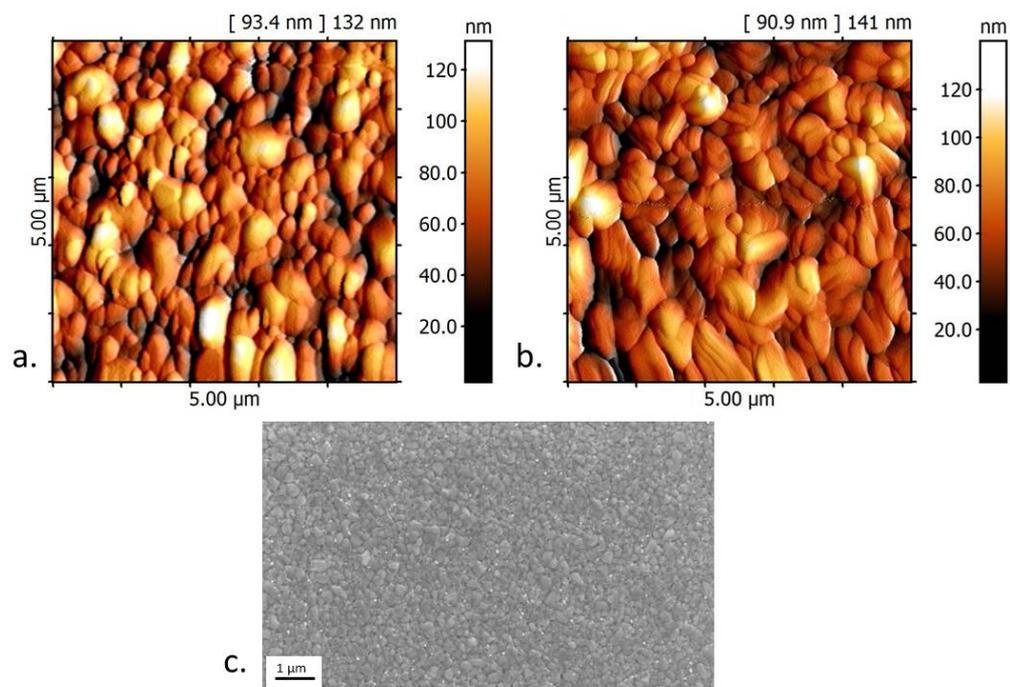
mal an Umgebungsatmosphäre und einmal in Stickstoffatmosphäre auf das Substrat aufgebracht und ausgeheizt. Abbildung 5.5 zeigt die resultierenden AFM Aufnahmen für den in Stickstoff a. und den an Umgebungsatmosphäre b. prozessierten MAPbI<sub>3</sub> Film auf PEDOT:PSS. Die an Umgebungsatmosphäre prozessierte Schicht zeigt in der AFM Aufnahme größere Körner, als die Stickstoffprobe. Auch die Rauigkeit der Schicht die an Umgebungsatmosphäre prozessiert wurde, ist mit  $17 \pm 1$  nm deutlich größer, als die der Schicht, die in Stickstoff prozessiert wurde mit  $6,9 \pm 1$  nm<sup>3</sup>. Die REM Aufnahme zu der an Umgebungsatmosphäre prozessierten Schicht wird in Abbildung 5.6 gezeigt. Diese Abbildung zeigt einen deutlichen Unterschied zu der Schicht, die in Stickstoff prozessiert wurde (Abbildung 5.4 a.). Die Probe an Umgebungsatmosphäre sieht aus, als würde das MAPbI<sub>3</sub> einen porösen Film, bestehend aus vielen Körnern, bilden. Die Stickstoffprobe hingegen bildet einen geschlossenen glatten Film aus. Auf der REM Aufnahme ist deutlich zu erkennen, dass die eigentlichen Körner der Probe an Umgebungsatmosphäre kleiner sind, als durch das AFM Bild erwartet wurde. Die Körner haben in beiden Filmen eine Größe von bis zu 300 nm.

<sup>3</sup>Aus der Bachelorarbeit „Einfluss des Herstellungs-Prozesses auf elektrische Eigenschaften von Methylammonium-Bleiodid-Filmen“ von Tim Helder.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

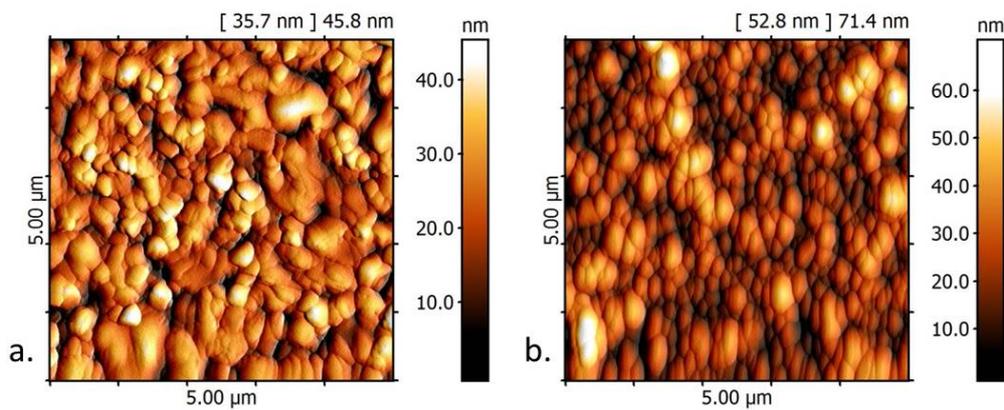


**Abbildung 5.6:** REM Aufnahme eines MAPbI<sub>3</sub> Filmes prozessiert und ausgeheizt an Umgebungsatmosphäre auf PEDOT:PSS.



**Abbildung 5.7:** AFM Aufnahmen von MAPbI<sub>3</sub> (a.) und MAPbCl<sub>3</sub> (b.) Schichten hergestellt durch Koverdampfung. In c. ist eine REM Aufnahme an der MAPbI<sub>3</sub> Schicht gezeigt.

## 5.1 Charakterisierung verschiedener Bleihalogenid-Perowskit-Schichten



**Abbildung 5.8:** AFM Aufnahmen von MAPbI<sub>3</sub> Schichten, die durch Koverdampfen hergestellt wurden. In a. wurde mit einem höheren Hintergrunddruck als in b. gedampft.

### 5.1.1.3 Untersuchung von koverdampften Schichten

Eine weitere Methode zur Herstellung von MAPbX<sub>3</sub> Filmen ist das thermische Koverdampfen. Dazu wurde wie schon in 3.1.1 beschrieben PbCl<sub>2</sub> und MAI oder MAcl verdampft, um daraus MAPbI<sub>3</sub> bzw. MAPbCl<sub>3</sub> zu erhalten. Abbildung 5.7 a. und b. zeigen AFM Aufnahmen zu den beiden Schichten. Eine REM Aufnahme eines MAPbI<sub>3</sub> Filmes ist in c. zu sehen. Es ist wiederum eine vollständige Bedeckung ohne Löcher zu erkennen. Die Rauigkeit der Filme beträgt  $13 \pm 1$  nm und  $12 \pm 1$  nm. Leider konnte nur eine MAPbCl<sub>3</sub> Probe durch Koverdampfen hergestellt werden, da im Anschluss die Vakuumpumpe kaputt gegangen ist, weshalb es keine REM Aufnahme zu einer solchen Schicht gibt und sie nur für die in Abschnitt 5.1.3 gezeigten Messungen verwendet wurde.

Da die Rate des MAI über den Druck in der Aufdampfkammer gesteuert wurde, wurden sowohl Filme bei einem hohen Hintergrunddruck ( $2 \cdot 10^{-4}$  mbar) als auch einem niedrigen Hintergrunddruck ( $9 \cdot 10^{-5}$  mbar) hergestellt. Abbildung 5.8 a. und b. zeigen AFM Aufnahmen an solchen Schichten. In a. ist die Schicht zu sehen, welche bei einem höheren Druck gedampft wurde. Sie zeigt größere Körner, als der Film bei einem niedrigeren Druck in b. Die Rauigkeit der beiden Filme ist  $10 \pm 1$  nm und  $7,3 \pm 1$  nm. Der MAPbI<sub>3</sub> Film, der bei einem niedrigeren Hintergrunddruck hergestellt wurde, hat also eine kleinere Rauigkeit.

### 5.1.1.4 Diskussion der Ergebnisse

Es konnte gezeigt werden, dass mit der hier aufgebauten Dampfkammer mit angeschlossener Handschuhbox Filme erzeugt werden konnten, die durchgängig sind und keine Löcher aufweisen. Diese Eigenschaft ist für die verwendeten Analysemethoden von hoher Wichtigkeit.

Bei der VAP Methode konnte gezeigt werden, dass der Film aus einer gespincoateten  $\text{PbI}_2$  Schicht größere Körner aufweist, als der aus einer aufgedampften. Ein Grund hierfür könnte sein, dass die gespincoatete Schicht noch etwas ange löst ist, während sie der MAI-Atmosphäre ausgesetzt wird. Dadurch kann das MAI besser in das  $\text{PbI}_2$  eindringen oder mit ihm in Lösung gehen, bevor das Lösungsmittel komplett verdampft, was zur Bildung größerer Körner beitragen kann. Für diese Annahme spricht auch, dass manche Arbeitsgruppen einen leichten Lösungsmitteldampf während der Umwandlung einsetzen [133, 134]. Allerdings ist die Rauigkeit dieser Filme um ein vielfaches höher als bei VAVP. Dies könnte daran liegen, dass ein gespincoateter Film eine größere Rauigkeit aufweist, als ein aufgedampfter Film. Die höhere Rauigkeit könnte jedoch auch für eine größere Unordnung im  $\text{PbI}_2$  Film sprechen, was die Umwandlung zu  $\text{MAPbI}_3$  unterstützen könnte [135, 136]. Da eine kleine Rauigkeit für die analytischen Methoden nötig ist, wurden hierfür alle umgewandelten Schichten aus aufgedampften  $\text{PbX}_2$  Filmen hergestellt. Da die Schichten mit schneller aufgedampften  $\text{PbI}_2$ , sich nicht signifikant von denen mit langsamer aufgedampften  $\text{PbI}_2$  unterschieden, wurden in der Folge alle Filme schnell aufgedampft. Schneller verdampfte  $\text{PbI}_2$  Schichten sollen außerdem für eine bessere Umwandlung zu  $\text{MAPbI}_3$  sorgen [137]. Es konnte gezeigt werden, dass die Filme reproduzierbar und die Schichtdicken kontrollierbar sind, was für die Analysemethoden, die in dieser Arbeit verwendet wurden, zwingend nötig ist. Des Weiteren konnten auch  $\text{MAPbBr}_3$  und  $\text{MAPbCl}_3$  Schichten durch VAVP mit aufgedampften  $\text{PbBr}_2$  bzw.  $\text{PbCl}_2$  reproduzierbar hergestellt werden. Es wurde jedoch deutlich, dass der  $\text{MAPbCl}_3$  Film nicht so homogen wird. Ein möglicher Grund hierfür ist, dass bei dieser Umwandlung mehr Energie nötig ist und sie deshalb nicht so einfach eintritt. Diese Filmeigenschaft kann im Folgenden für ein erhöhtes Streuen der Messergebnisse sorgen. Der erhöhte Aufwand der Energie kann auf die dichter gepackte Struktur des  $\text{PbBr}_2$  und  $\text{PbCl}_2$  Gitters zurück geführt werden [138, 139]. Zudem besitzt das  $\text{PbCl}_2$  eine höhere Schmelztemperatur, was für eine stabilere Gitterstruktur spricht [140].

Auch durch Spincoating konnten geschlossene Filme erzeugt werden. Die Körner sind mit 300 nm [53] etwas kleiner, als bei den umgewandelten Schichten. Die Schichtdicke von 260 nm ist kleiner als die Schichtdicken, die es in der Literatur für gute Zellen gibt [50]. Dies könnte ein Grund sein, warum unsere

## 5.1 Charakterisierung verschiedener Bleihalogenid-Perowskit-Schichten

Solarzellen aus  $\text{MAPbI}_3$  nicht so gut funktioniert haben (vgl. Abschnitt 2.1.5). Gründe für die kleinere Schichtdicke könnten verschiedene Spincoatingparameter oder verschiedene Konzentrationen in der Lösung sein. Es ist bekannt, dass die  $\text{MAPbI}_3$  Schichten unter den kleinsten Verunreinigungen leiden [37]. Auch solche Verunreinigungen in z.B. MAI könnten ein Grund für die kleinere Schichtdicke sein, da es sehr hygroskopisch ist. Auf den Querschnitten war zu erkennen, dass die Körner nicht durchgängig waren, was einen weiteren Leistungsverlust der Solarzelle bedeutet, wie in Abschnitt 2.1.1.7 erklärt wurde [99, 133, 141]. Des Weiteren konnte ein klarer Unterschied der Filme, die an Umgebungsatmosphäre gespincoated wurden, zu denen, die in Stickstoff gespincoated wurden, festgestellt werden. Aufgrund dieser porösen Filmstruktur und der großen Rauigkeit sind die unter Atmosphäre hergestellten Filme nicht für Solarzellen und nicht für die verwendeten Analysemethoden geeignet. Dies spricht gegen viele Veröffentlichungen, bei denen der an Umgebungsatmosphäre ausgeheizte Film die besseren Eigenschaften aufwies [110], wobei in dieser Arbeit auch schon an Umgebungsatmosphäre gespincoated wurde.

Mit der Methode des Koverdampfens wiesen die entstandenen Schichten die kleinste Rauigkeit auf und sind für analytische Zwecke hervorragend geeignet [57]. Außerdem konnte gezeigt werden, dass der Hintergrunddruck während des Verdampfens einen Einfluss auf die Topographie hat. Da der Film, der bei niedrigerem Druck gedampft wurde, die kleinere Rauigkeit und die kleineren Körner aufwies, könnte das ein Indiz sein, dass die Umwandlung nicht vollständig abgeschlossen ist [142].

In diesem Abschnitt konnte gezeigt werden, dass mit der im Laufe dieser Arbeit aufgebauten Anlage Schichten mit den unterschiedlichen Herstellungsmethoden prozessiert werden können, die den topographischen Eigenschaften aus der Literatur entsprechen.

### 5.1.2 UV/Vis-Spektroskopie an koverdampften und umgewandelten $\text{MAPbX}_3$ Filmen

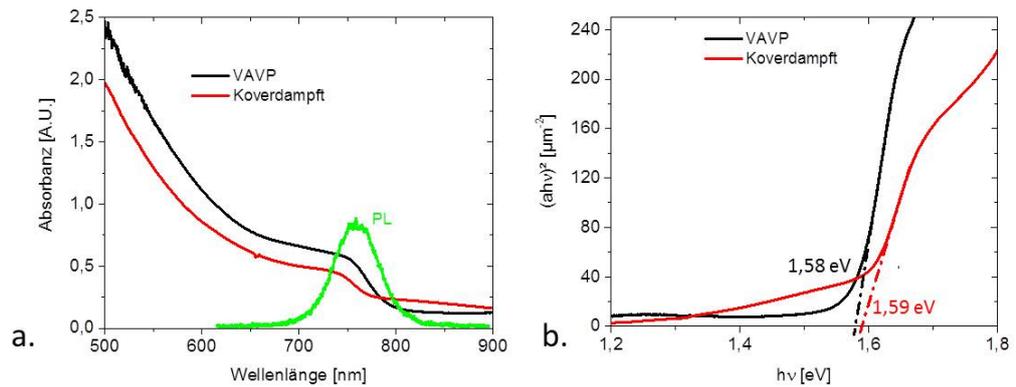
In diesem Abschnitt soll durch optische Absorption ermittelt werden, ob die erzeugten  $\text{MAPbX}_3$  Filme auch in dieser Eigenschaft den publizierten Eigenschaften entsprechen.<sup>4</sup>

In Abbildung 5.9 a. sind die UV/Vis Absorptionsspektren für zwei verschiedenen hergestellten  $\text{MAPbI}_3$  Schichten dargestellt. Es wird eine VAVP  $\text{MAPbI}_3$

---

<sup>4</sup>An diesem Abschnitt mitgewirkt hat im Rahmen seiner Bachelorarbeit „Charakterisierung von Methylammonium-Bleihalogenid-Schichten“ Marcel Plogmeyer, Universität Heidelberg.

## 5 Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 5.9:** a. zeigt das UV/Vis Absorptionsspektrum zweier MAPbI<sub>3</sub> Schichten. Das in schwarz dargestellte Spektrum gehört zu einer Probe die mittels VAVP hergestellt wurde und das in rot zu einer koverdampfenden Schicht. Zusätzlich ist der Photolumineszenzpeak einer MAPbI<sub>3</sub> Schicht eingezeichnet. In b. sind die dazugehörigen TAUC-Plots dargestellt. Die Werte geben die Größe der Bandlücke an.

Schicht in schwarz mit einer koverdampfenden Schicht in rot verglichen. Die koverdampfende Probe wurde bei einem hohen Hintergrunddruck hergestellt.

Da die Messungen in Transmission stattgefunden haben und in unserem Aufbau keine Ulbrichtkugel verwendet wird, wird nicht die wirkliche Absorption der Schicht gemessen. An den Schichten treten Reflektionen und Streuungen auf und es kommt zu Dünnschichtinterferenzen im Film. Die genannten Faktoren werden in der Messung folglich als Absorption gedeutet (s. Abschnitt 3.2.5). Aus diesem Grund scheint es, als würden die Materialien auch Strahlung absorbieren, die kleiner als die Bandlücke ist. Für die hier vorgenommene Auswertung ist dieser Faktor nicht relevant, da die Absorptionskanten stark ausgeprägt sind. Zur Verdeutlichung, dass in hier die richtige Absorptionskante bestimmt wird, ist in Abbildung 5.9 a. noch die gemessene Photolumineszenz einer koverdampfenden MAPbI<sub>3</sub> Schicht eingezeichnet. Auf die Methode wird in Abschnitt 5.3 noch näher eingegangen. Hier ist wichtig, dass der Peak angibt, mit welcher Wellenlänge das Material Licht emittiert. Die Energie des emittierten Lichtes stimmt mit  $E_g$  überein (s. Abschnitt 2.1.1.4).

Der Vergleich der Kurven aus Abbildung 5.9 kann also nur über die Form erfolgen, da die Schichten unterschiedliche Dicken aufwiesen und deshalb unterschiedliche Dünnschichtinterferenzen zeigen. Für beide Schichten ist in der Absorptionskurve der für MAPbI<sub>3</sub> charakteristische Einsatz der Absorptionskante kurz unterhalb von 800 nm zu erkennen. In Abbildung b. sind die

## 5.1 Charakterisierung verschiedener Bleihalogenid-Perowskit-Schichten

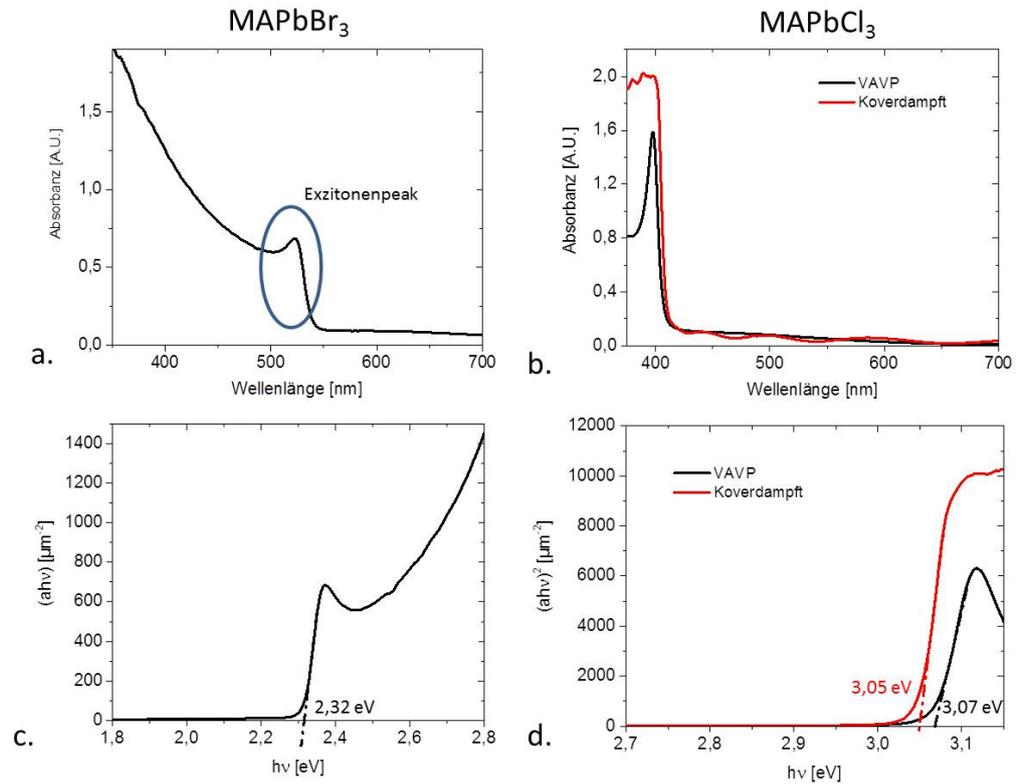
daraus resultierenden TAUC-Plots gezeigt. In Abschnitt 3.2.5 wird erklärt, wie sich der TAUC-Plot aus der Absorptionsmessung berechnen lässt. Anhand dieser Plots lassen sich die Bandlücken der verschieden hergestellten MAPbI<sub>3</sub> Schichten bestimmen. Es ergeben sich Werte von  $1,58 \pm 0,1$  eV für den umgewandelten Film und  $1,59 \pm 0,1$  eV für den koverdampften. Abbildung 5.10 a. zeigt die Absorptionskurve einer umgewandelten MAPbBr<sub>3</sub> Schicht. Diese zeigt eine Absorptionskante bei etwa 530 nm. Der daraus berechnete TAUC-Plot ist in Abbildung c. zu sehen. Die ausgeprägte Überschwingung in diesem Graph verdeutlicht, dass es sich um einen Exzitonen-Peak handelt. Aus dem TAUC-Plot lässt sich die Bandlücke zu  $2,32 \pm 0,1$  eV bestimmen. Für die MAPbCl<sub>3</sub> Schicht wurde wieder ein Vergleich zwischen einem umgewandelten Film (schwarz) und einem koverdampften Film (rot) in Abbildung 5.10 b. geführt. Beide Filme zeigen eine Absorptionskante bei 400 nm. Die daraus berechneten TAUC-Plots sind in Abbildung d. gezeigt. Die Bandlücken für die beiden Filme können auf  $3,05 \pm 0,1$  eV für den koverdampften Film und  $3,07 \pm 0,1$  eV für den umgewandelten Film bestimmt werden.

Im Folgenden wird der koverdampfte MAPbI<sub>3</sub> Film untersucht, der bei einem niedrigen Druck, also einer geringeren MAI Rate, verdampft wurde. Die Absorptionsmessung ist in Abbildung 5.11 a. gezeigt. Es fällt auf, dass der Verlauf der Kurve sich von dem des Filmes, der bei höherem Druck gedampft wurde signifikant im Bereich von 600 nm bis 400 nm unterscheidet. Zum besseren Vergleich ist die Absorptionskurve des Filmes, der bei einem höheren MAI Hintergrunddruck verdampft wurde, zusätzlich in rot eingezeichnet. Die Absorptionskante bei 800 nm ist immer noch vorhanden, jedoch nimmt die Absorption langsamer zu und hat eine weitere Kante bei etwa 450 nm. In Abbildung 5.11 b. und c. sind die TAUC-Plots gezeigt, die zu den beiden Bereichen der Absorptionskanten gehören. Abbildung b. beschränkt sich auf die Absorptionskante um 800 nm. In c. wird der TAUC-Plot für die Absorption um 450 nm gezeigt. Beide Plots weisen einen linearen Verlauf auf. In b. ist gezeigt, dass eine Bandlücke von  $1,58 \pm 0,1$  eV vorhanden ist, welche der schon gezeigten Bandlücke von den MAPbI<sub>3</sub> Filmen entspricht. In c. kann eine weitere Bandlücke von  $2,89 \pm 0,1$  eV ausgemacht werden.

### 5.1.2.1 Diskussion der Ergebnisse

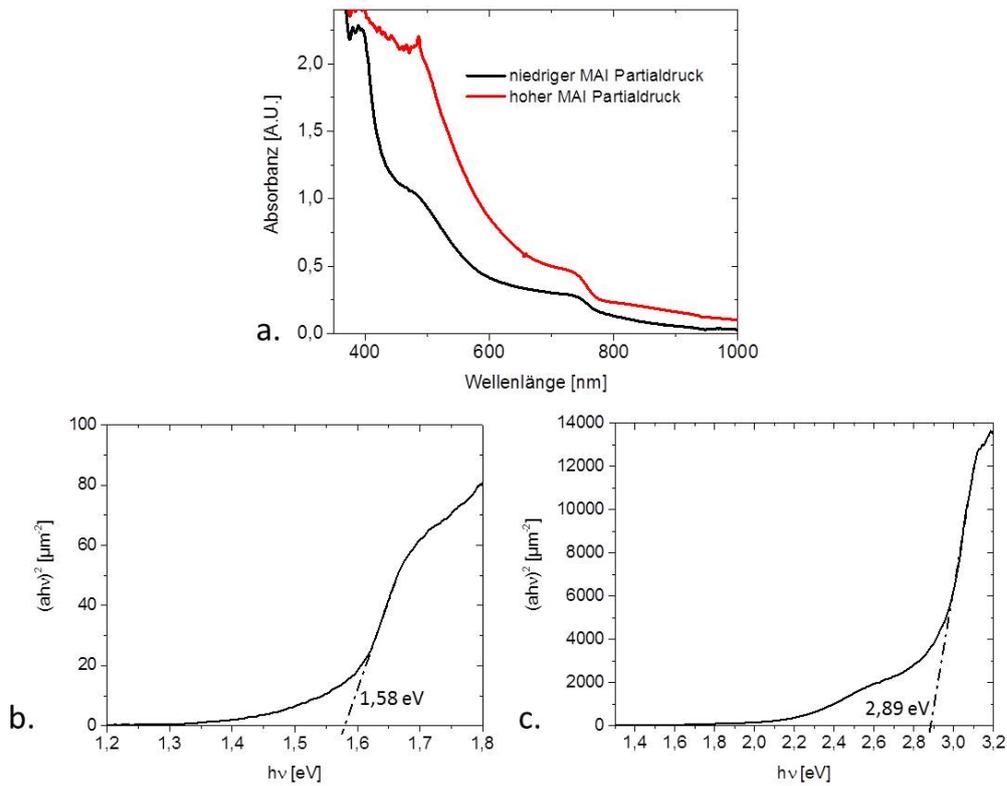
In diesem Abschnitt konnten die Bandlücken der durch Umwandeln in MAX-Atmosphäre Aufgedampften PbX<sub>2</sub> Schichten zu MAPbX<sub>3</sub> Filmen gemessen und bestimmt werden. Es ergaben sich  $1,58 \pm 0,1$  eV für MAPbI<sub>3</sub> [143–145],  $2,32 \pm 0,1$  eV für MAPbBr<sub>3</sub> [146, 147] und  $3,07 \pm 0,1$  eV für MAPbCl<sub>3</sub> [44, 148]. Alle gemessenen Werte der Bandlücken entsprechen den Werten aus der Literatur.

## 5 Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 5.10:** UV/Vis Absorptionsspektren und die dazugehörigen TAUC-Plots von a. MAPbBr<sub>3</sub> mit dem dazugehörigen TAUC-Plot in c. In b. ist das Absorptionsspektrum von MAPbCl<sub>3</sub> gezeigt, wobei das schwarze Spektrum zu einer durch VAVP hergestellten Probe gehört und das Rote von einer koverdampften Schicht ist. In d. werden die dazugehörigen TAUC-Plots gezeigt. Die Zahlen in den TAUC-Plots geben die Größe der Bandlücke an.

## 5.1 Charakterisierung verschiedener Bleihalogenid-Perowskit-Schichten



**Abbildung 5.11:** UV/Vis Absorptionsspektren von  $\text{MAPbI}_3$  Filmen auf Glas sind in a. dargestellt. In schwarz ist das Absorptionsspektrum eines Filmes dargestellt, der bei niedrigem MAI Partialdrucks verdampft wurde und in rot das eines Filmes, der bei hohem MAI Partialdruck entstanden ist. Die zum Absorptionsspektrum des Filmes mit niedrigem MAI Partialdruck gehörenden TAUC-Plots sind in b. und c. gezeigt. In b. ist die Bandlücke im Bereich von 1,6 eV gezeigt, in c. die Bandlücke im Bereich von 3 eV.

Zusätzlich wurden die Bandlücken für koverdampfte MAPbI<sub>3</sub> Filme aus PbCl<sub>2</sub> und einer hohen MAI Rate zu  $1,59 \pm 0,1$  eV und koverdampfte MAPbCl<sub>3</sub> Filme aus PbCl<sub>2</sub> und MAI zu  $3,05 \pm 0,1$  eV bestimmt. Die Übereinstimmung mit den Literaturwerten zeigt, dass wir mit beiden Herstellungsmethoden in unserer Anlage in der Lage sind alle MAPbX<sub>3</sub> Filme herzustellen. Dies legt nahe, dass die Messungen, die an diesen Filmen durchgeführt werden auch in anderen Laboren ihre Geltung haben und nicht durch äußere Einflüsse bedingt sind.

Die Absorptionsspektren für einen koverdampften MAPbI<sub>3</sub> Film mit geringem MAI Hintergrund zeigten zwei Absorptionskanten, also zwei Bandübergänge. Der eine liegt bei einer Energie von  $1,58 \pm 0,1$  eV, welcher der Bandlücke des MAPbI<sub>3</sub> entspricht und ein weiterer bei  $2,89 \pm 0,1$  eV, welcher nahe an der vorher bestimmten Bandlücke der MAPbCl<sub>3</sub> Filmen liegt. Dieses Ergebnis legt die Vermutung nahe, dass sich MAPbI<sub>3</sub> reiche und MAPbCl<sub>3</sub> reiche Domänen ausbilden [50, 142, 149, 150]. Eine mögliche Erklärung wäre, dass durch den Mangel an MAI nicht genügend Iod vorhanden ist, um das Cl aus dem PbCl<sub>2</sub> bei der Kristallbildung zu drängen. Es ist allerdings genügend MA vorhanden, um Schichten in einer anderen Stöchiometrie zu bilden [151]. Bislang ist die Rolle des Chlors bei der Formung der Schichten noch nicht genau geklärt. Dies gilt sowohl im Falle des Koverdampfens als auch bei der Nassprozessierung aus PbCl<sub>2</sub> und MAI in einem Mischungsverhältnis von 1:3. Für die Herstellung der koverdampften MAPbI<sub>3</sub> wurde deshalb immer ein erhöhter MAI Hintergrunddruck gewählt.

Mit Hilfe der Absorptionsmessungen konnte gezeigt werden, dass die hergestellten Schichten den gewünschtem MAPbX<sub>3</sub> entsprachen.

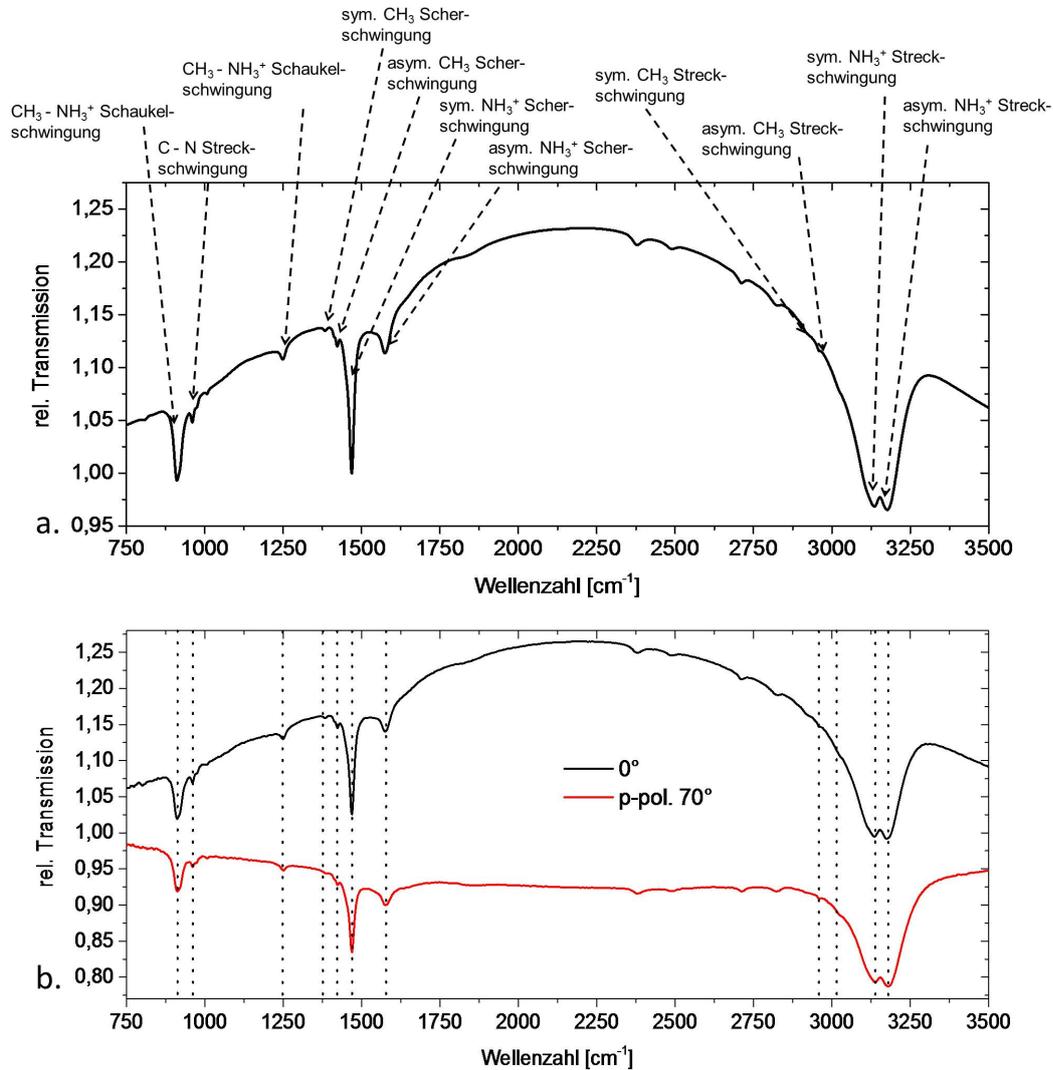
### 5.1.3 IR-Messungen an MAPbX<sub>3</sub> Filmen

Dieser Abschnitt beschäftigt sich mit der Analyse der chemischen Eigenschaften der verschiedenen MAPbX<sub>3</sub> Schichten. Im ersten Teil wird dabei auf die reinen MAPbX<sub>3</sub> Filme eingegangen und experimentell gewonnene Daten mit der Theorie in Zusammenhang gebracht. Es wird der Vergleich zu früheren Messungen an diesem Materialsystem hergestellt [152]. Im zweiten Teil werden noch einmal die koverdampften MAPbI<sub>3</sub> Filme bei unterschiedlichem MAI Hintergrunddruck untersucht. Die Messungen wurden durchgeführt von Dr. Tobias Glaser und Michael Sendner (Universität Heidelberg).

#### 5.1.3.1 Untersuchung der verschiedenen MAPbX<sub>3</sub> Filme

Die in diesem Abschnitt vorgestellten Daten wurden veröffentlicht in [153].

## 5.1 Charakterisierung verschiedener Bleihalogenid-Perowskit-Schichten



**Abbildung 5.12:** IR-Spektren eines MAPbI<sub>3</sub> Filmes mit den Bezeichnungen der einzelnen Schwingungsmoden in a. und dem Vergleich der Moden zwischen unpolarisiertem Licht und p-polarisiertem Licht mit einem Einfallswinkel von 70° in b.

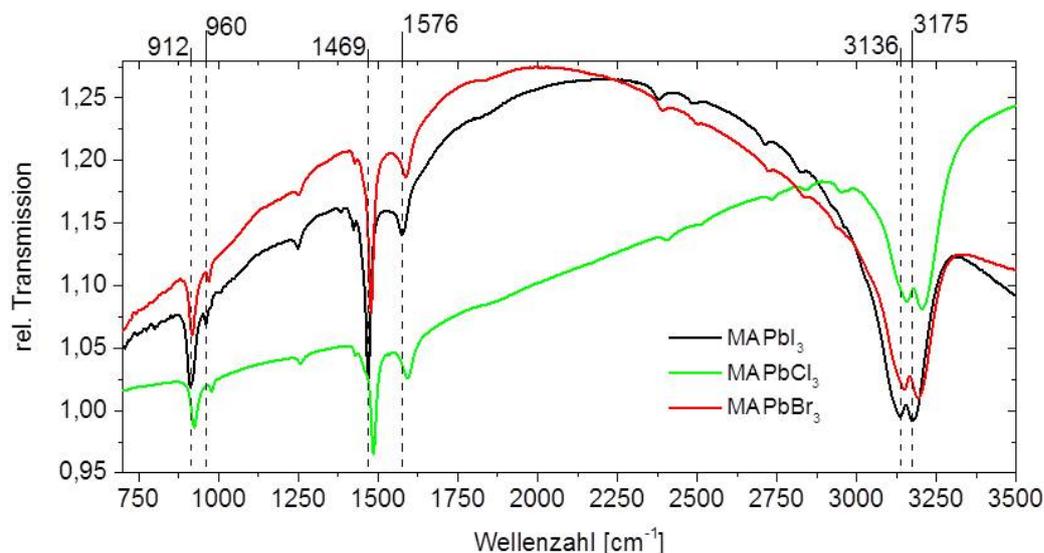
Abbildung 5.12 a. zeigt das IR-Spektrum eines koverdampften MAPbI<sub>3</sub>-Filmes (vgl. Abschnitt 3.1.1). Dieses wurde aufgenommen im mittelinfraroten Bereich. In diesem Bereich treten verschiedenartige Schwingungen auf. Zum einen sind dies Schwingungen verschiedener Molekülgruppen, wie in dem gezeigten Spektrum, z.B. CH<sub>3</sub> oder NH<sub>3</sub><sup>+</sup> und zum anderen können diese Gruppen gegeneinander schwingen, z.B. symmetrisch oder asymmetrisch. Die Bezeichnung der einzelnen Schwingungen wurde mittels Rechnungen zweiter Ordnung der Møller Plesset Störungstheorie (MP2) [154] hergeleitet. Die charakteristischsten Schwingungen dieses Spektrums sind CH<sub>3</sub>-NH<sub>3</sub><sup>+</sup> Schaukelschwingung (912 cm<sup>-1</sup>), C-N Streckschwingung (960 cm<sup>-1</sup>), symmetrische NH<sub>3</sub><sup>+</sup> Scherschwingung (1469 cm<sup>-1</sup>), asymmetrische NH<sub>3</sub><sup>+</sup> Scherschwingung (1576 cm<sup>-1</sup>), symmetrische NH<sub>3</sub><sup>+</sup> Streckschwingung (3136 cm<sup>-1</sup>) und asymmetrische NH<sub>3</sub><sup>+</sup> Streckschwingung (3175 cm<sup>-1</sup>). Abbildung 5.12 b. zeigt noch einmal das Spektrum des MAPbI<sub>3</sub>. In dieser Abbildung sind die charakteristischen Schwingungsmoden markiert. Das Spektrum in schwarz, welches mit unpolarisiertem Licht aufgenommen wurde, wird dabei mit einem Spektrum verglichen, das unter 70° und p-polarisiertem Licht aufgenommen wurde. Anhand dieser Abbildung ist zu erkennen, dass sowohl für unpolarisiertes Licht, als auch für polarisiertes Licht die gleichen Peaks auftreten und sich die Peakstärke nicht signifikant ändert.

Abbildung 5.13 zeigt die IR-Spektren der drei verschiedenen MAPbX<sub>3</sub> Filme MAPbI<sub>3</sub> (schwarz), MAPbBr<sub>3</sub> (rot) und MAPbCl<sub>3</sub> (grün). Sowohl der MAPbI<sub>3</sub>, als auch der MAPbCl<sub>3</sub> Film wurden durch Koverdampfen hergestellt. Der MAPbBr<sub>3</sub> Film hingegen wurde durch die Umwandlung eines aufgedampften PbBr<sub>2</sub> Filmes in MABr-Atmosphäre hergestellt. Die eingezeichneten Peakpositionen beziehen sich auf das MAPbI<sub>3</sub>, um zu verdeutlichen, wie sich diese Positionen ändern, wenn sich die Halogene ändern. Der unterschiedlich gekrümmte Verlauf der Spektren, die so genannte Basislinie, ist durch die verschiedenen Schichtdicken der Filme zu erklären. Die Schichtdickenvarianz wirkt sich dabei zwar auf die Basislinie aus, jedoch nicht auf die einzelnen Peakpositionen. Es ist zu erkennen, dass alle Moden zu höheren Wellenzahlen schieben, wenn von Iod zu Brom zu Chlor übergegangen wird.

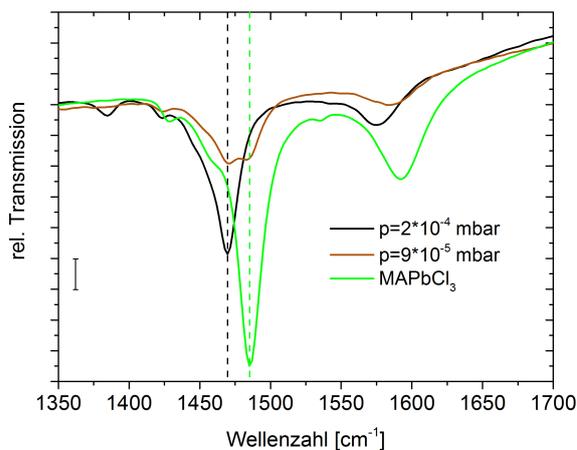
### 5.1.3.2 Analyse des thermischen Koverdampfens

In diesem Abschnitt wird noch einmal auf den Herstellungsprozess durch Koverdampfen von MAI und PbCl<sub>2</sub> eingegangen. Die genauen Prozessparameter sind in Kapitel 3.1.1 beschrieben. Abbildung 5.14 zeigt IR-Spektren an verschiedenen koverdampften MAPbI<sub>3</sub> und an koverdampften MAPbCl<sub>3</sub> in dem Bereich der NH<sub>3</sub><sup>+</sup> Scherschwingungen. Wie im vorigen Abschnitt beschrie-

## 5.1 Charakterisierung verschiedener Bleihalogenid-Perowskit-Schichten



**Abbildung 5.13:** Vergleich der verschiedenen IR-Spektren für MAPbI<sub>3</sub> (schwarz), MAPbBr<sub>3</sub> (rot) und MAPbCl<sub>3</sub> (grün) Filmen. Die gestrichelten Linien gehen durch die charakteristischen Peaks des MAPbI<sub>3</sub> und die Werte oben geben ihre Position an.



**Abbildung 5.14:** IR-Spektren im Bereich von 1350 cm<sup>-1</sup> bis 1700 cm<sup>-1</sup> von MAPbI<sub>3</sub> hergestellt durch Koverdampfen bei einem Druck von 2 · 10<sup>-4</sup> mbar (schwarz) und bei einem Druck von 9 · 10<sup>-5</sup> mbar (braun). Zum Vergleich ist noch das Spektrum von MAPbCl<sub>3</sub> aus Abbildung 5.13 in grün dargestellt. Die gestrichelten Linien geben zu den jeweiligen Filmen die symmetrische NH<sub>3</sub><sup>+</sup>-Scherschwingungen an.

ben, ist die Wellenzahl der Schwingungen charakteristisch für jeden einzelnen  $\text{MAPbX}_3$  Film. Der Erste Film in der Abbildung ist ein reiner  $\text{MAPbCl}_3$  Film und zeigt das gleiche Spektrum wie in Abbildung 5.13, hier in grün dargestellt. Die beiden Anderen sind koverdampfte Filme, wobei die Temperatur der MAI-Quelle und somit der Druck in der Kammer variiert wurde. Das in schwarz gezeigte Spektrum gehört zu einem Film, der bei einem Druck von  $2 \cdot 10^{-4}$  mbar aufgedampft wurde. Bei dem Vergleich der Wellenzahlen der Schwingungsbanden von diesem Film und dem in Abbildung 5.12 gezeigten Spektrum fällt auf, dass die  $\text{NH}_3^+$  Scherschwingungen die selben Wellenzahlen aufweisen. Das in braun dargestellte Spektrum beschreibt einen Film, der bei einem Druck von  $9 \cdot 10^{-5}$  mbar prozessiert wurde. Was bei diesem Spektrum direkt auffällt, ist der abweichende Verlauf zu den anderen beiden Spektren. Im Bereich der ersten Schwingungsbande tritt hier ein Doppelpeak auf und im Bereich der zweiten Schwingungsbande ist der Peak, im Gegensatz zu den anderen beiden Spektren, verbreitert. Beim Vergleich des Doppelpeaks mit den anderen zwei Spektren stellt sich heraus, dass die Maxima des Doppelpeaks bei den selben Wellenzahlen liegen, wie die Schwingungsbanden bei den anderen beiden Filmen.

### 5.1.3.3 Diskussion der Ergebnisse

Mit Hilfe der IR-Spektroskopie konnten die chemischen Eigenschaften näher untersucht werden und anhand von MP2 Rechnungen konnten alle Schwingungsmoden der verschiedenen  $\text{MAPbX}_3$  Schichten bestimmt werden. Dabei wurde festgestellt, dass die hier gefundenen Schwingungsmoden um mehr als  $100 \text{ cm}^{-1}$  von den Werten aus der Literatur [152] abweichen. Es wurde außerdem gezeigt, dass sich das Spektrum, welches mit unpolarisiertem Licht aufgenommen wurde nicht von dem unterscheidet, welches unter einem Winkel von  $70^\circ$  und mit p-polarisiertem Licht aufgenommen wurde. Dadurch wird deutlich, dass der aufgedampfte  $\text{MAPbI}_3$  Film keine Vorzugsrichtung aufweist und die Methylammoniumionen sich im polykristallinen Film optisch isotrop verhalten.

Der Trend der Verschiebung der einzelnen Schwingungsmoden zu höheren Wellenzahlen beim Übergang von Iod zu Brom zu Chlor in den  $\text{MAPbX}_3$  Filmen, ist durch eine verringerte Polarisierbarkeit in dieser Reihe zu erklären. Er ist also direkt auf die Wechselwirkung zwischen dem Methylammoniumion und dem Bleihalogenidkäfig zurück zu führen. Die verringerte Polarisierbarkeit kann direkt durch die in Abschnitt 3.2.7 eingeführte Clausius-Mossoti-Beziehung hergeleitet werden. Sie verdeutlicht eine Abnahme von  $\varepsilon_\infty$  für eine abnehmende Polarisierbarkeit und eine damit einhergehende Verschiebung der Schwingun-

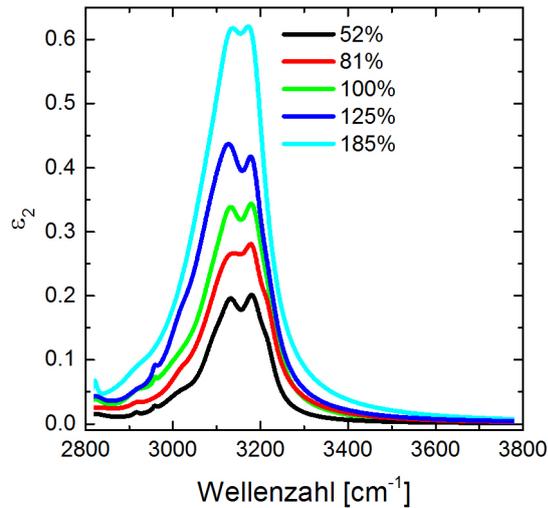
## 5.1 Charakterisierung verschiedener Bleihalogenid-Perowskit-Schichten

gen zu höheren Frequenzen. Ein besonderes Augenmerk muss dabei auf die  $\text{NH}_3^+$  Streckschwingungen gelegt werden. Diese sind ein Indikator für die Stärke von Wasserstoffbrückenbindungen in den Methylammoniumsalzen [155–157]. Da die Gitterkonstante von  $\text{MAPbI}_3$  über  $\text{MAPbBr}_3$  nach  $\text{MAPbCl}_3$  abnimmt, ist zu erwarten, dass die Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen zunimmt. In diesem Fall müsste die Schwingungsbande genau in die andere Richtung zu kleineren Wellenzahlen schieben, wie sie es für die MAX-Salze auch macht [155]. Da dies nicht der Fall ist, sondern sich diese Schwingungen wie die anderen verhalten, kann geschlussfolgert werden, dass sich die Stärke der Wasserstoffbrückenbindung in den verschiedenen Filmen nicht erheblich unterscheidet.

Der Vergleich der koverdampften  $\text{MAPbI}_3$  mit der durch VAVP hergestellten Schicht zeigt, dass die bei hohem MAI Hintergrunddruck koverdampfte Schicht ein reiner  $\text{MAPbI}_3$  Film ist. Beim Koverdampfen mit einem geringen MAI Hintergrunddruck und dem zusätzlichen Vergleich mit  $\text{MAPbCl}_3$  wird deutlich, dass eine Mischung aus  $\text{MAPbI}_3$  und  $\text{MAPbCl}_3$  vorzuliegen scheint. Diese Vermutung wird dadurch unterstrichen, dass sich dieses Spektrum durch eine Superposition aus den Spektren des  $\text{MAPbI}_3$  und des  $\text{MAPbCl}_3$  wiedergeben lässt. Diese Überlagerung bedingt auch die Verbreiterung der zweiten Schwingungsbande, da sich an dieser Stelle zwei anstelle von einer Schwingung befinden. Wie in Abschnitt 2.1.4 besprochen, lässt sich ein IR-Spektrum durch die dielektrische Funktion bestimmen. Auch für diese Art der Beschreibung kann das Spektrum des Filmes bei einem niedrigeren Druck durch eine Superposition der dielektrischen Funktion des  $\text{MAPbI}_3$  und des  $\text{MAPbCl}_3$  wiedergegeben werden. Anhand der Oszillatorstärke der Schwingungsbanden des Doppelpicks kann bestimmt werden, wie groß der Anteil des  $\text{MAPbI}_3$  und des  $\text{MAPbCl}_3$  in dem Film ist. In diesem Beispiel entspricht das Verhältnis 53:47, wodurch sich der Film beschreiben lässt als  $\text{MAPb}_{1,6}\text{Cl}_{1,4}$ .

Das beim Koverdampfen von  $\text{PbCl}_2$  und MAI eine solche Mischschicht ausgebildet werden kann, konnte in ähnlichen Versuchen von anderen Gruppen schon gemessen werden. Mit Hilfe von XRD Messungen konnte hierbei gezeigt werden, dass es sich nicht um eine einfache Mischung handelt, sondern sich einzelne Domänen der verschiedenen  $\text{MAPbX}_3$  Filme ausbilden [158,159]. Diese Domänenausbildung führt dazu, dass die Eigenschaften beider Materialien in der Mischung vorhanden sind und gemessen werden können. Die in dieser Arbeit verwendete Methode der IR-Spektroskopie konnte zusätzlich noch einen Aufschluss darüber geben, wie das Mischungsverhältnis der beiden Filme zueinander ist.

Es wird auch deutlich, dass das Verdampfen von MAI nicht von Labor zu Labor übertragbar ist. Wie schon gezeigt wurde, verläuft das Verdampfen von MAI nicht gerichtet sondern als Dampf Wolke [58]. Das es laborabhängige



**Abbildung 5.15:** Messungen verschiedener MA-Anteile im  $\text{MAPbI}_3$  Film mittels IR-Spektroskopie. Anhand der dielektrischen Funktion kann über die Peakhöhen der  $\text{NH}_3^+$  Streckschwingung der MA-Gehalt des Filmes bestimmt werden.

Variationen gibt, zeigt auch, dass Liu et al. [57] ein perfektes Verhältnis von 1:4 vorschlagen und Subbiah et al. 1:5,4 [160].

### 5.1.4 Einfluss des MAI Partialdrucks beim Koverdampfen auf die $\text{MAPbI}_3$ Stöchiometrie

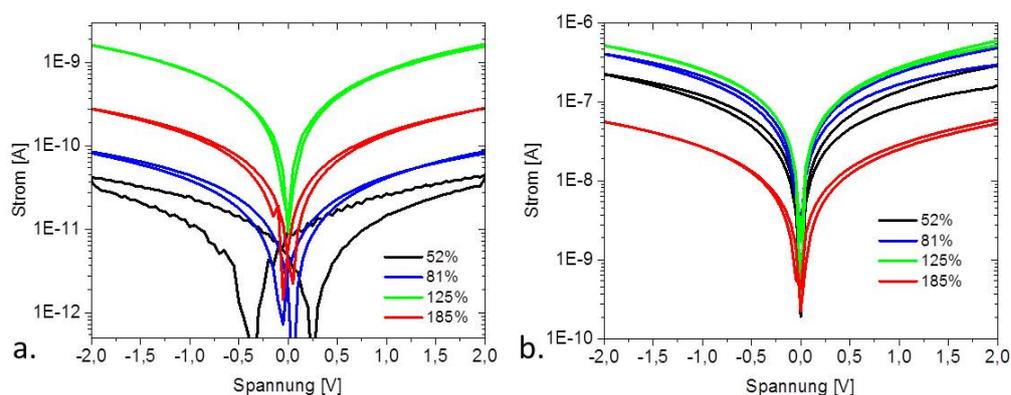
In Abschnitt 5.1.3.2 konnte gezeigt werden, dass durch das Koverdampfen von  $\text{PbCl}_2$  und MAI in Abhängigkeit des MAI Partialdrucks verschiedene Filme entstehen. Wie im weiteren Verlauf dieser Arbeit festgestellt wurde, kann auch die Verwendung verschiedener MAI Ausgangsstoffe einen Einfluss auf die Filmeigenschaften nehmen, was in diesem Abschnitt dargestellt werden soll.

#### 5.1.4.1 IR-Messungen an $\text{MAPbI}_3$ Filmen mit unterschiedlichem MA-Gehalt

Abbildung 5.15 zeigt die dielektrische Funktion im Bereich der  $\text{NH}_3^+$  Streckschwingungen <sup>5</sup>. Wie in Abschnitt 5.1.3 gezeigt, ist die Position charakteristisch für die verschiedenen  $\text{MAPbX}_3$  Filme. In grün dargestellt ist die Position dieser

<sup>5</sup>Messungen durchgeführt von Michael Sendner, Universität Heidelberg.

## 5.1 Charakterisierung verschiedener Bleihalogenid-Perowskit-Schichten



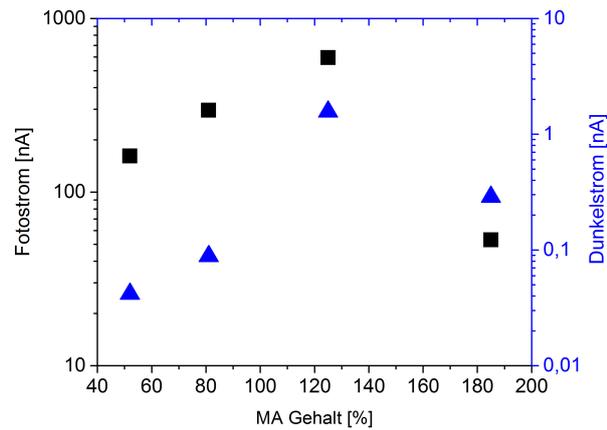
**Abbildung 5.16:** Strom-Spannungskennlinien verschiedener  $\text{MAPbI}_3$  Filme mit unterschiedlichem MA-Gehalt. Die Kennlinien sind logarithmisch aufgetragen, zur besseren Veranschaulichung des Stroms. In a. sind die Kennlinien im Dunkeln zu sehen und in b. unter Beleuchtung mit einer Solarsimulatorlampe.

Peaks eines  $\text{MAPbI}_3$  Einkristalls. Es ist zu erkennen, dass die Peakpositionen auch für kleinere Intensitäten an der gleichen Stelle bleiben. Über die Relation zwischen der Peakhöhe der  $\text{NH}_3^+$  Streckschwingungen zur Schichtdicke des  $\text{MAPbI}_3$  Filmes kann der MA-Gehalt des Filmes bestimmt werden. Da die Schichtdicke bei diesen Filmen immer etwa 300 nm betrug, ist die Korrelation zwischen Peakhöhe und MA-Gehalt sehr deutlich. Die Abbildung zeigt Filme mit einem MA-Gehalt zwischen 52% und 185%.

### 5.1.4.2 Elektrische Messungen an $\text{MAPbI}_3$ Filmen mit unterschiedlichem MA-Gehalt

Abbildung 5.16 zeigt die Strom-Spannungskennlinien der Schichten mit verschiedenem MA-Gehalt im Film. Die Kennlinien sind logarithmisch aufgetragen, damit die Unterschiede in den Strömen deutlicher zu erkennen sind. In a. sind die Dunkelkennlinien gezeigt, die verdeutlichen, dass die Leitfähigkeit des Filmes im Dunkeln von 50% bis 125% ansteigt und danach wieder abfällt. Die in b. gezeigten Fotostrommessungen unter Beleuchtung mit einer Solarsimulatorlampe zeigen, dass der Film mit 125% MA-Gehalt den höchsten Fotostrom entwickelt. Der Film mit 185% MA-Gehalt zeigt den geringsten Fotostrom, obwohl diese Probe noch den zweit höchsten Wert bei der Dunkelmessung gezeigt hat. Wird allerdings die Zunahme des Stromes zwischen der Messung im Dunkeln und der Messung unter Beleuchtung betrachtet, ist diese für die Filme am höchsten, die näher an 100% MA-Gehalt liegen. Es scheint zudem

## 5 Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 5.17:** Darstellung des Stroms bei 2 V eines planaren Bauteils in Abhängigkeit vom MA-Gehalt des MAPbI<sub>3</sub> Filmes.

so zu sein, dass Filme mit niedrigem MA-Gehalt mehr Fotostrom zeigen, als Filme die die entsprechende Menge MA zu viel im Film haben.

### 5.1.4.3 Diskussion der Ergebnisse

Die Ergebnisse in diesem Abschnitt zeigen, dass es möglich ist, MAPbI<sub>3</sub> Filme mit variierendem MA-Gehalt herzustellen. Die IR-Spektren zeigen, anders als in Abschnitt 5.1.3.2, keine Anteile von MAPbCl<sub>3</sub> Domänen beim Koverdampfen von PbCl<sub>2</sub> und MAI. Weiter zeigen die Ergebnisse, dass die elektrischen Eigenschaften von MAPbI<sub>3</sub> Filmen stark von dem MA-Gehalt abhängen. Das die Zunahme des Fotostroms in den Filmen mit geringerem MA-Gehalt höher ist, als für höheren MA-Gehalt, könnte bedeuten, dass das zusätzliche MA-Defektzustände erzeugt, welche die Lebensdauer der erzeugten freien Ladungsträger verringert. Durch MA-Fehlstellen oder zusätzliches MA könnte der Film jedoch auch verschieden dotiert werden, was sich in der Folge auf die Leitfähigkeit auswirkt [101, 124, 161]. Dies gilt es noch näher zu untersuchen. In Abbildung 5.17 wird das Verhalten noch einmal verdeutlicht. Es werden die Ströme bei 2 V in Abhängigkeit des MA-Gehalts des Filmes dargestellt. Die gezeigte Tendenz der Entwicklung des Stroms passt zu gefundenen Ergebnissen an gespincoateten Filmen [162].

Des Weiteren ist noch zu klären, warum hier weniger MA in den Film eingebaut werden konnte, ohne MAPbCl<sub>3</sub> Domänen zu erzeugen. Dazu ist zu sagen, dass die Filme mit erhöhtem MA-Gehalt mit selbst hergestellten MAI (nach [52]) prozessiert wurden und solche mit geringerem MA-Gehalt mit MAI

von Dyesol. Es ist davon auszugehen, dass die Reinheit des MAI von Dyesol höher ist, als die des selbst hergestellten. Eine weitere Ursache könnte der Stabilisator sein, der in manchen MAI Salzen zurückbleibt [163], je nach Art der Aufbereitung. Ein weiterer Punkt, den es zu klären gilt, ist die Auswirkung des MA-Gehaltes auf die Film Zusammensetzung. Durch XRD Messungen wurde gezeigt, dass Filme, denen zu viel MAI angeboten wird, Wasser schneller einlagern können [142]. Im Anschluss an diese Arbeit sollen deshalb XRD Messungen an Filmen mit verschiedenem MA-Gehalt durchgeführt werden. Es ist zu erwähnen, dass die hier präsentierten Daten ein anderes Ergebnis zeigen als in [142, 158, 159, 164]. Die IR-Spektren zeigen, dass hier keine Mischung der Filme vorliegt, sondern dem Film MA fehlt.

Das Verhältnis des MA im Film scheint beim Aufdampfen von dem MAI Ausgangsprodukt und der Geometrie der Dampfkammer abzuhängen [142]. Deshalb ist es für Messungen wichtig darauf zu achten, dass ein reiner MAPbI<sub>3</sub> Film vorliegt.

## 5.2 MAPbI<sub>3</sub> Filme im äußeren elektrischen Feld

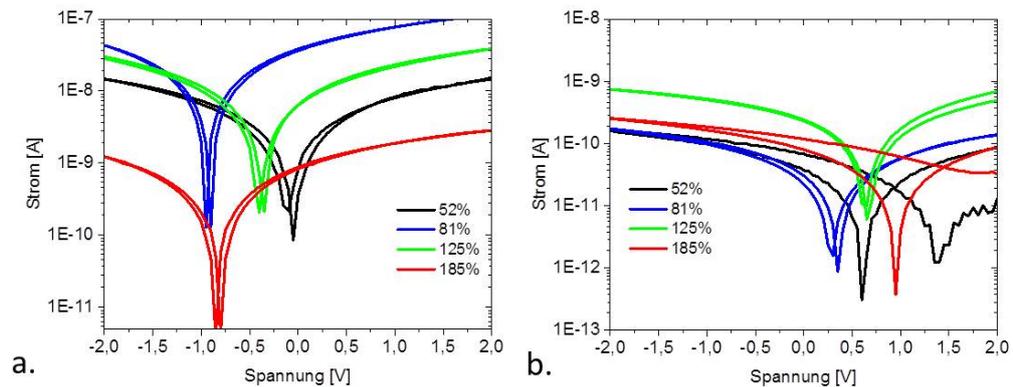
Der folgende Abschnitt befasst sich mit dem Verhalten des MAPbI<sub>3</sub> bei Anlegen eines äußeren Feldes.<sup>6</sup> Die Auswirkungen werden in der Fachwelt kontrovers diskutiert. Dies wurde in Abschnitt 4 schon näher dargestellt. Als Grundlage dieser Messungen wurden vor allem die Veröffentlichungen [118] und [127] herangezogen. Es soll getestet werden, ob sich unsere Filme, die ohne Lösungsmiteleinfluss hergestellt wurden, ähnlich in einem äußeren Feld verhalten. Hierzu wurden die in 3.2.6 beschriebenen symmetrischen Bauteile verwendet. Die in diesem Abschnitt besprochenen Ergebnisse wurden alle an koverdampften Schichten gemessen. Diese Schichten wurden bereits in Abschnitt 5.1.4 mittels IR-Spektroskopie analysiert. Die Schichtdicken der Filme betragen 300 nm und der Abstand der Goldelektroden 200 µm.

Nachdem in Abschnitt 5.1.4 gezeigt wurde, wie sich der MA-Gehalt auf die elektrischen Eigenschaften des MAPbI<sub>3</sub> Filmes auswirkt, stellt sich die Frage, wie diese Filme sich nach Anlegen eines äußeren elektrischen Felds verhalten. Hierfür wurde an die Filme unter Beleuchtung eine Spannung von 200 V für 3 Minuten angelegt. Im Anschluss wurde unter Beleuchtung mit einer Solarsimulatorlampe eine Strom-Spannungskennlinien aufgenommen.

---

<sup>6</sup>An diesem Abschnitt mitgewirkt hat im Rahmen seiner Masterarbeit Bernd Epding, Universität Heidelberg.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

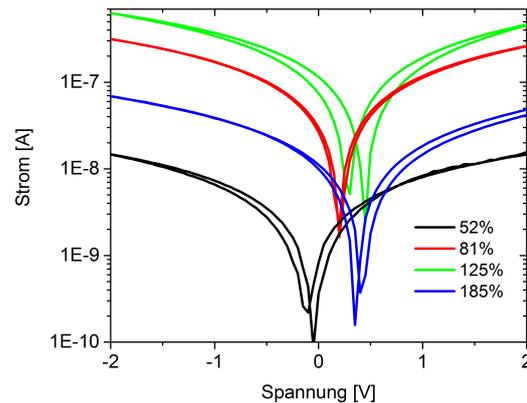


**Abbildung 5.18:** Strom-Spannungskennlinien nach Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes an verschiedenen MAPbI<sub>3</sub> Filmen mit unterschiedlichem MA-Gehalt. Durch das logarithmische Auftragen der Kennlinien kann die erzeugte Spannung durch das Anlegen des elektrischen Feldes direkt abgelesen werden. In a. wurde das elektrische Feld an die Filme unter Beleuchtung mit einer Solarsimulatorlampe angelegt und die Kennlinie wurde unter Beleuchtung aufgenommen. In b. wurde das Feld im Dunkeln an die Filme angelegt und im Dunkeln die Kennlinien aufgenommen. Vor jeder Messung wurden für 180 s 200 V an die Filme angelegt.

Die verschiedenen Kennlinien sind in Abbildung 5.18 a. dargestellt. Wird als erstes die in rot dargestellte Kennlinie für 185% MA-Gehalt betrachtet, fällt auf, dass sie eine Fotospannung von  $-0,65$  V aufweist, der Fotostrom jedoch um etwa zwei Größenordnungen kleiner ist, als in Abschnitt 5.1.4.2. Die schwarze Kennlinie des Filmes mit 52% MA-Gehalt zeigt hingegen kaum eine Fotospannung und der Fotostrom wird nur um eine Größenordnung kleiner. Betrachten wir als nächstes die grüne Kennlinie für 125% MA-Gehalt, ist eine Fotospannung von  $-0,35$  V festzustellen. Auch hier entspricht die Verringerung des Fotostroms ungefähr einer Größenordnung. Dieser Rückgang ist größer, als bei dem in blau dargestellten Film mit 81% MA-Gehalt. Die Fotospannung für den Film mit 81% MA-Gehalt beträgt  $-0,8$  V.

Im nächsten Schritt wurden die gleichen Messungen im Dunkeln durchgeführt. Die dazugehörigen Strom-Spannungskennlinien sind in Abbildung 5.18 b. dargestellt. In diesem Fall wurden wieder 200 V an alle Filme angelegt. Die Klemmspannung schiebt, im Gegensatz zu der Fotospannung unter Beleuchtung, in positive Richtung. Werden die Dunkelströme mit den in Abbildung 5.16 gezeigten Dunkelströmen verglichen, fällt auf, dass keine Verluste, wie bei den Fotoströmen auftreten. Es ist weiterhin zu erkennen, dass der Wert der erzeugten Klemmspannung abnimmt, je weniger der MA-Gehalt

## 5.2 MAPbI<sub>3</sub> Filme im äußeren elektrischen Feld



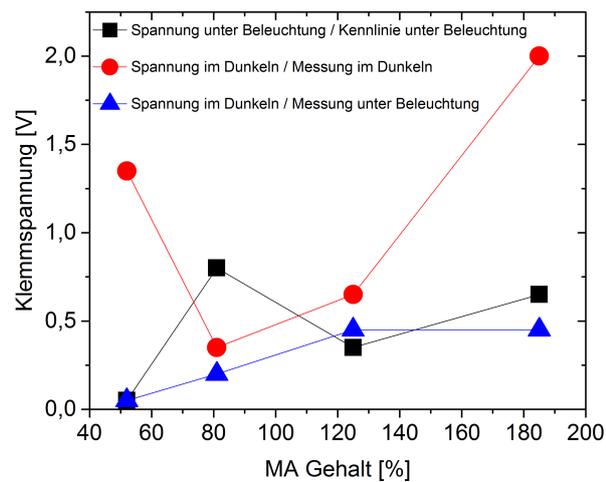
**Abbildung 5.19:** Strom-Spannungskennlinien unter Beleuchtung nach Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes an verschiedenen MAPbI<sub>3</sub> Filmen mit unterschiedlichem MA-Gehalt im Dunkeln.

im MAPbI<sub>3</sub> Film von 100% abweicht. Aus diesem Grund besitzt die Probe mit 185% MA-Gehalt die größte und die mit 81% MA-Gehalt die kleinste Klemmspannung.

Zum Abschluss wurde erneut im Dunkeln das elektrische Feld an die Schichten angelegt. Diese Mal wurden die Kennlinien allerdings unter Beleuchtung aufgenommen. Die gemessenen Strom-Spannungskennlinien sind in Abbildung 5.19 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Klemmspannung der Filme mit 52% und 185% MA-Gehalt stark verkleinert sind. Der Film mit 52% MA-Gehalt zeigt keine Klemmspannung mehr. Der Film mit 185% MA-Gehalt zeigt jedoch immer noch den größten Effekt. Die Filme mit 81% bzw. 125% MA-Gehalt weisen eine leicht verkleinerte Klemmspannung auf, wobei die Abnahmen der Klemmspannung des Filmes mit 125% MA-Gehalt größer ist, als die des Filmes mit 81% MA-Gehalt.

### 5.2.1 Diskussion der Ergebnisse

Das Verhalten von MAPbI<sub>3</sub> in einem äußeren Feld wurde in diesem Abschnitt näher untersucht. Es wurden dabei koverdampfte MAPbI<sub>3</sub> Filme untersucht, die sich in ihrem MA-Gehalt unterschieden. Das angelegte elektrische Feld betrug  $1 \frac{\text{V}}{\mu\text{m}}$  bei einer Dauer von 180 s. Es konnte gezeigt werden, dass der Effekt des angelegten Feldes stark von dem MA-Gehalt im Film abhängt. Dies wird in Abbildung 5.20 noch einmal verdeutlicht. Hier wird die erzeugte Klemmspannung in Abhängigkeit des MA-Gehalts der Filme aufgetragen.



**Abbildung 5.20:** Darstellung der erzeugten Klemmspannung eines planaren Bauteils in Abhängigkeit vom MA-Gehalt der MAPbI<sub>3</sub> Schicht. In schwarz ist die gemessene Klemmspannung gezeigt bei einer Messung der Kennlinie unter Beleuchtung, nachdem unter Beleuchtung ein elektrisches Feld angelegt wurde. Für die in rot und blau gezeigten Klemmspannungen wurde das Feld im Dunkeln an die Schicht angelegt. Für die roten Messpunkte wurde die Kennlinie im Anschluss im Dunkeln aufgenommen und für die blauen unter Beleuchtung.

Es ist zu erwähnen, dass der Film mit 185% MA-Gehalt sehr empfindlich ist und nicht lange stabil bleibt. Deshalb wurde er im Vakuum vermessen und nicht, wie die anderen Filme in Stickstoff. Es ist nicht auszuschließen, dass die Stickstoffzuleitung kleine Mengen von Wasser mit führt, was sich auf die Messungen auswirken kann. Es zeigte sich, dass die Filme instabiler wurden, je mehr ihr MA-Gehalt relativ von 100%, also dem eines Einkristalls, abweicht. Dies könnte eine Folge der erhöhten Anzahl an Defekten sein, die in dem Kristall als Fehlstellen oder auch als Zusatzatome eingebaut werden. Da der Film mit 81% MA-Gehalt den fotoaktivsten Film darstellte und dieser unter Beleuchtung die größte Fotospannung zeigte, ohne Beleuchtung jedoch kaum eine Klemmspannung, kann davon ausgegangen werden, dass hier zwei verschiedene Mechanismen vorliegen. Dies wird auch dadurch unterstrichen, dass die Klemmspannung bei den Prozessen in verschiedene Richtungen schiebt. Bei angelegter positiver Spannung unter Beleuchtung ist die Klemmspannung negativ und im Dunkeln positiv. Für den Film mit 185% MA-Gehalt scheinen jedoch beide Mechanismen gleich gut zu funktionieren. Die bisherige Meinung zu diesem Verhalten ist, dass eine Ionenwanderung vorliegt [118, 127, 165]. Diese Ionenwanderung ist dabei reversibel, wenn die MA-Ionen wandern, was für die hier untersuchten Filme zutrifft [118]. Außerdem wurde gezeigt, dass MA-Leerstellen und MA auf Pb Plätzen für ein p-dotieren sorgen, MA-Zusatzatome hingegen erwirken ein n-dotieren [124, 161]. Da die beobachtete Klemmspannung sich unter Beleuchtung nur langsam wieder abbaut, spricht dies für eine Ionenwanderung [166]. Die Frage, die sich für den Film mit 185% MA-Gehalt stellt, ist, was sich in diesem Film unter Beleuchtung bewegt. Es stellt sich außerdem die Frage, wo sich das überschüssige MA einbaut. Wird davon ausgegangen, dass die Beleuchtung die Gitterstruktur aufweicht [167], was durch die aufweichende Wirkung des Überschüssigen MAs unterstützt wird [168, 169], so könnte erklärt werden, warum dieser Film einen so großen Effekt unter Beleuchtung zeigt. Für die Filme mit 125% und 81% MA-Gehalt könnte eine Defektwanderung der Ionen vorliegen [120, 124, 166]. Welche Defekte bzw. Ionen genau wandern, muss noch näher geklärt werden. Es ist nicht auszuschließen, dass vor allem der Film mit sehr hohem MA-Gehalt protonisiert wird und eine Wasserstoffionenwanderung vorliegt [125].

Was ohne Beleuchtung mit angelegtem Feld passiert muss noch näher untersucht werden. Es sieht jedoch so aus, als würden die Filme mit den am stärksten abweichenden Stöchiometrie am stärksten reagieren, wenn auch die Kennlinien im Dunkeln aufgenommen werden. Diese Filme sind auch am stärksten dotiert. Da die Zeitskala des Effekts in diesem Fall viel kleiner war, kann ein elektronischer Effekt nicht ausgeschlossen werden. Die kleine Zeitskala kann an der starken Änderung der Klemmspannung von 1 V für Hin- und

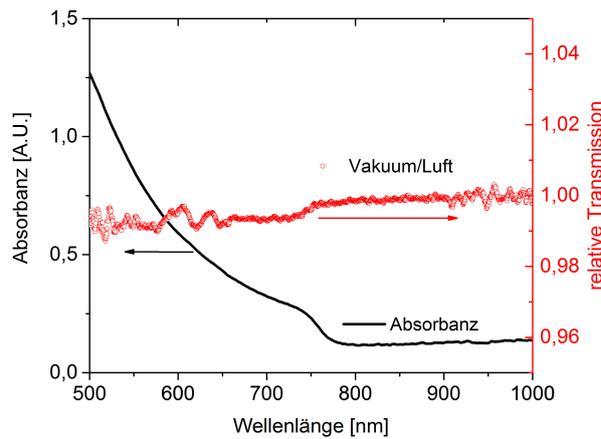
Rückrichtung der Messung erkannt werden.

Ein Indiz dafür, dass vor allem der starke Effekt des Filmes mit 52% MA-Gehalt elektronischer Natur ist, ist das Verhalten, wenn im Dunkeln das Feld angelegt wird, die Kennlinie jedoch unter Beleuchtung aufgenommen wird. Hier zeigt dieser Film keinen Effekt. Der Film mit 81% MA-Gehalt und mit 125% MA-Gehalt zeigen ein etwas schwächeres Verhalten als bei Aufnahme der Kennlinie im Dunkeln. Die Klemmspannung die der Film mit 185% MA-Gehalt zeigt, ist um einen Faktor 4 kleiner als zuvor. Allerdings zeigt dieser Film immer noch die größte Klemmspannung. Diese Verhalten könnte die Annahme stützen, dass durch den MA-Überschuss die Bindungsenergien verkleinert werden, wodurch eine Ionenwanderung unterstützt wird [167]. Wird die Spannung bei Aufnahmen der Kennlinie im Dunkeln des Filmes mit 52% MA-Gehalt und bei Aufnahme der Kennlinie des Filmes mit 185% MA-Gehalt betrachtet, so fällt auf, dass die Addition aus beiden in etwa die Spannung ergibt, die der Film mit 185% bei Messung der Kennlinie im Dunkeln zeigte. Das zeigt erneut, dass verschiedene Mechanismen vorliegen. Diese wären zum einen ein elektronischer Anteil aufgrund der großen Dotierung und eine Ionenwanderung. Zu beachten ist, dass die Spannungen immer noch ein anderes Vorzeichen haben, als bei einem Anlegen des Feldes unter Beleuchtung.

Was gezeigt werden konnte ist, dass sich unsere Filme ähnlich verhalten, wie die publizierten Ergebnisse es vorhersagen. Des Weiteren wird hier noch einmal deutlich, dass die Art und Weise wie eine Solarzelle vor der elektrischen Charakterisierung behandelt wird erhebliche Einflüsse auf die Ergebnisse hat. Außerdem ist deutlich geworden, dass der MA-Gehalt im Film eine wesentliche Rolle für die elektrischen Eigenschaften spielt. Anhand der erzielten Ergebnisse wird vorgeschlagen, dass bei  $\text{MAPbI}_3$  Filmen, die einen MA-Gehalt in der Nähe von 100% besitzen, unter Beleuchtung und bei angelegtem äußeren Feld MA-Ionen wandern. Im Dunkeln wird ein elektrischer Effekt für die Erzeugung einer Klemmspannung in den Schichten vorgeschlagen. Für den Film mit 185% MA-Gehalt wird zusätzlich unter Beleuchtung eine Protonierung vorgeschlagen.

### 5.3 Wasserinfiltration in $\text{MAPbI}_3$ Filmen

In dem folgenden Abschnitt wird der Einfluss der Atmosphäre auf den  $\text{MAPbI}_3$  Film untersucht. Der aktuelle Stand der Literatur zu diesem Thema kann in Abschnitt 4 nachgelesen werden. Im Folgenden werden zuerst die Schichten charakterisiert und dann auf die IR-Spektren in verschiedenen Atmosphären eingegangen. Zum Abschluss werden elektrische Messungen in verschiedenen Atmosphären präsentiert. Die hier gezeigten Ergebnisse wurden veröffentlicht



**Abbildung 5.21:** Vergleich von UV/Vis Messungen im Vakuum und an Umgebungsatmosphäre an einem MAPbI<sub>3</sub> Film. Die schwarze durchgezogene Linie gibt das Absorptionsspektrum des Filmes im Vakuum wieder. Die rote gepunktete Linie ist der relative Unterschied zur Messung an Umgebungsatmosphäre.

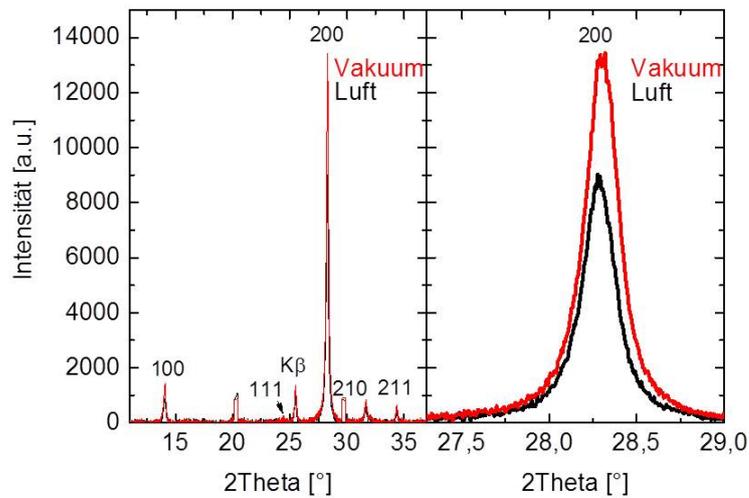
in [170].<sup>7</sup>

### 5.3.1 Allgemeine Charakterisierung der Schichten

Die hier gezeigten MAPbI<sub>3</sub> Filme wurden ausschließlich koverdampft, in Bezug auf Abschnitt 5.1.3.2 wurde ausschließlich bei einem höheren MAI Partialdruck verdampft. Die AFM Aufnahmen gleichen denen von Abschnitt 5.1.1, wodurch die Filme sehr gut für analytische Zwecke geeignet sind.

An dieser Schicht wurden zusätzliche UV/Vis Messungen durchgeführt. Eine dieser Messungen ist in Abbildung 5.21 zu sehen. Hierfür wurde die Probe in den in Abbildung 3.10 gezeigten Messkolben eingebaut. Nachdem der Kolben evakuiert wurde, wurde eine UV/Vis Messung durchgeführt, welche in der Abbildung als schwarze durchgezogene Linie dargestellt ist. Die Absorptionskante knapp unterhalb von 800 nm ist deutlich zu erkennen und es handelt sich um einen reinen MAPbI<sub>3</sub> Film. Im Anschluss an diese Messung wurde der Kolben mit Umgebungsatmosphäre belüftet und die Messung wurde an der selben Stelle erneut durchgeführt. In der Abbildung 5.21 ist die relative Änderung zwischen der Messung im Vakuum und an Luft dargestellt. Diese ist

<sup>7</sup>An diesem Abschnitt mitgewirkt hat im Rahmen seiner Bachelorarbeit „Charakterisierung von Methylammonium-Bleihalogenid-Schichten“ Marcel Plogmeyer, Universität Heidelberg.



**Abbildung 5.22:** XRD 2-Theta Messung an einem koverdampften MAPbI<sub>3</sub> Film im Vakuum und an Umgebungsatmosphäre. Auf der linken Seite ist die komplette Messung gezeigt und die einzelnen Peaks sind den Gitterebenen zugeordnet. Auf der rechten Seite ist eine Vergrößerung des (200) Peaks gezeigt. In rot ist die Messung im Vakuum dargestellt und in schwarz an Umgebungsatmosphäre.

die gepunktete rote Linie und zeigt deutlich, dass keine signifikante Änderung der Absorption auftritt.

Um den Einfluss der Atmosphäre auf das Kristallgitter des MAPbI<sub>3</sub> Filmes zu untersuchen, wurde Röntgendiffraktometrie (XRD; engl.: X-Ray diffraction) an unseren Schichten in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Scheer durchgeführt. XRD ist ein Analysetool, das die Ordnung des Kristallgitters untersucht. Dies geschieht durch Röntgenstrahlbeugung an gleichen Gitterebenen. Das Ergebnis dieser Messung ist in Abbildung 5.22 dargestellt. Auf der linken Seite ist eine Übersicht von 0° bis 35° zu sehen, mit den für das MAPbI<sub>3</sub> charakteristischen Peaks [158,159]. Der K $\beta$  Peak kommt durch die Kupferstrahlungsquelle zustande. Die Messung im Vakuum ist in dieser Abbildung rot und die an Umgebungsatmosphäre schwarz dargestellt. Es sind keine Unterschiede zu erkennen, außer dass die Peakintensitäten für die Vakuummessung höher sind als für die Messung an Umgebungsatmosphäre, was durch Streuung der Röntgenstrahlung an Umgebungsteilchen zu erklären ist. Auf der linken Seite wird der stärkste Peak noch einmal genauer untersucht. Es steht wieder rot für die Messung im Vakuum und schwarz für die Messung an Umgebungsatmosphäre. Bei genauer Analyse ist eine minimale Verschiebung des Peakmaximums zu erkennen. Anhand der Peakposition kann die Gitterkonstante auf  $(6,309 \pm 0,002) \text{ \AA}$  im

Vakuum und  $(6,313 \pm 0,002)$  Å an Umgebungsatmosphäre bestimmt werden.

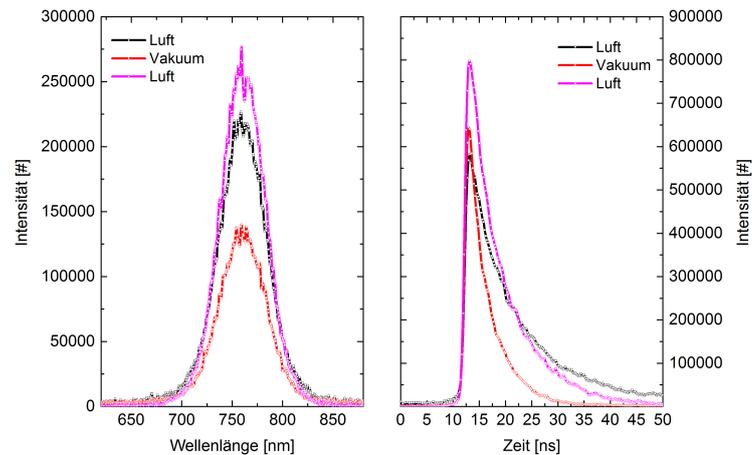
Wie in Abschnitt 4 vorgestellt, hat die Umgebungsatmosphäre allerdings einen Einfluss auf die Photolumineszenz-Spektroskopie (PL)<sup>8</sup> der MAPbX<sub>3</sub> Filme. PL ist eine Methode, um Informationen über die elektronische Struktur des Materials zu gewinnen. Dabei wird das Material mit einem energiereichen Laser, in unserem Fall mit einer Wellenlänge von 355 nm, angeregt (vgl. Abschnitt 2.1.4). Im Anschluss relaxieren die angeregten Elektronen an die Leitungsbandkante und rekombinieren unter Aussendung von Photonen, welche detektiert werden. Die Energie der detektierten Photonen entspricht der Energie der Bandlücke. Für diese Arbeit sind zwei Größen der PL von Bedeutung. Diese sind zum Einen die Intensität der PL und zum Anderen deren Lebensdauer. Über die Intensität der PL können Rückschlüsse auf Defekte im Material geschlossen werden, da sie mit ein Grund sind, warum die freien Ladungsträger nicht strahlend rekombinieren (s. Abschnitt 2.1.1.7). Die PL Lebensdauer gibt Rückschlüsse darauf, wie lange ein angeregter Zustand aufrecht erhalten werden kann, bevor die Ladungsträger rekombinieren. Für Solarzellen muss deshalb gelten, dass eine höhere Lebensdauer erstrebenswert ist, da die freien Ladungsträger bei einer längeren Lebensdauer eine längere freie Weglänge im Material zurück legen können und so eher zu den Kontakten gelangen (s. Abschnitt 2.1.5).

Abbildung 5.23 a. zeigt die PL Messung an einer koverdampften MAPbI<sub>3</sub> Schicht mit einer Schichtdicke von 355 nm. Das Intensitätsmaximum befindet sich bei einer Wellenlänge von 760 nm, wie es für eine MAPbI<sub>3</sub> Schicht zu erwarten ist (s. Abschnitt 5.1.2). Die Reihenfolge der Legende von oben nach unten gibt die Reihenfolge der Messparameter wieder. Es wurde zuerst an Umgebungsatmosphäre gemessen, was in schwarz dargestellt ist. Anschließend wurde der Probenhalter evakuiert und die Probe im Vakuum vermessen. Dies ist in rot dargestellt. Die Messung wurde durchgeführt sobald der Druck in der Kammer konstant war. Es ist ein deutlicher Abfall der Intensität im Vakuum zu erkennen. Des Weiteren ist zu beobachten, dass sich die Position des Maximums nicht verändert, wenn die Umgebungsatmosphäre geändert wird. Nach der Messung im Vakuum wurde der Messplatz wieder mit Umgebungsatmosphäre belüftet und eine erneute Messung durchgeführt. Diese ist in blau dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die PL Intensität sofort wieder ansteigt und sich die Position des Maximums nicht verändert. Es wird annähernd das gleiche Resultat erzielt, wie bei der ersten Messung. Abbildung 5.23 b. zeigt die PL Lebensdauern dieser Messungen. Auch hier sind deutliche Unterschiede zwischen

---

<sup>8</sup>Die Messungen wurden durchgeführt von Dr. Sebastian Döring, Technische Universität Braunschweig.

## 5 Ergebnisse und Diskussion



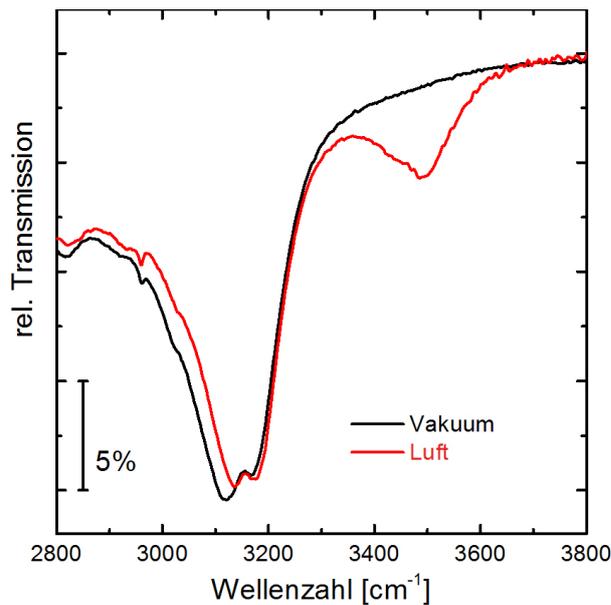
**Abbildung 5.23:** PL Intenitätsmessung werden in a. in der Reihenfolge Luft (schwarz) , Vakuum (rot) und wieder an Luft (magenta) gezeigt. In b. ist in eben dieser Reihenfolge die PL Lebenszeitmessung gezeigt.

den Messungen an Umgebungsatmosphäre und im Vakuum zu erkennen. Da die Lebensdauern zusammen mit den Intensitäten gemessen wurden, folgt die Abbildung der gleichen Reihenfolge der Messungen. Die Lebensdauer für die Messung im Vakuum nimmt im Verhältnis zu der an Umgebungsatmosphäre ab. Wurde die Kammer wieder belüftet und an Umgebungsatmosphäre gemessen, ist ein erneuter Anstieg der Lebensdauer zu beobachten.

### 5.3.1.1 Diskussion der Ergebnisse

Die Charakterisierung der MAPbI<sub>3</sub> Schichten im Vakuum und an Atmosphäre zeigt, dass ein Wechsel der Messatmosphäre zu unterschiedlichen Ergebnissen führt. Die XRD Messungen zeigten hierbei eine Vergrößerung der Gitterkonstante, wenn von Vakuum zu Umgebungsatmosphäre gewechselt wird.

PL und UV/Vis Messungen zeigen, dass die Bandlücke durch einen Wechsel der Atmosphäre unverändert bleibt [107]. Die Änderung der Gitterkonstante wirkt sich demnach nicht auf die Bandlücke aus und nicht signifikant auf die Kristallstruktur [171]. Die Vergrößerung der PL Intensität und Verlängerung der Lebensdauer, wenn die Schicht an Umgebungsatmosphäre vermessen wird, legt die Vermutung nahe, dass die Änderung der Messatmosphäre Defektzustände passiviert [108, 110, 172]. Dies bedeutet auch, dass freie Ladungsträger im Bauteil eine höhere Lebensdauer haben. Das ist für den Betrieb einer Solarzelle von großem Vorteil, da die Diffusionslänge proportional zur Lebensdauer



**Abbildung 5.24:** IR-Spektren im Bereich von 2800 – 3800 cm<sup>-1</sup> an einer koverdampften MAPbI<sub>3</sub> Schicht im Vakuum (schwarz) und an Umgebungsatmosphäre (rot).

ist (s. Abschnitt 2.1.5.3). Die Messungen zeigen zudem, dass alle Prozesse reversibel sind. Damit konnten die Ergebnisse aus [109] reproduziert werden. Es wurde gezeigt, dass die hier und im Folgenden präsentierten Phänomene nicht nur durch die Präparation der Filme in unserem Labor auftreten, sondern auch Schichten aus anderen Laboren ein solches Verhalten zeigen.

### 5.3.2 IR-Spektren von MAPbI<sub>3</sub> Filmen in verschiedenen Messatmosphären

Die in 5.1 vorgestellten IR-Spektren wurden alle unter Vakuumbedingungen gemessen. In diesem Abschnitt fokussieren wir uns auf den Wellenzahlenbereich zwischen 2800 cm<sup>-1</sup> und 3800 cm<sup>-1</sup>. Wie in Abschnitt 5.1.3 gezeigt liegen in diesem Bereich die NH<sub>3</sub><sup>+</sup> Streckschwingungen, welche empfindlich für die Wechselwirkung zwischen dem organischen Kation und dem anorganischen Gerüst über Wasserstoffbrückenbindungen sind. Abbildung 5.24 zeigt noch einmal ein Spektrum in diesem Bereich. Das Spektrum, welches im Vakuum vermessen wurde, ist hier in schwarz dargestellt. Die Peakpositionen stimmen mit denen aus Abschnitt 5.1 überein. Durch Belüften des Spektrometers mit

verschiedenen Gasen kann die Probe in verschiedenen Atmosphären vermessen werden. In Abbildung 5.24 ist in rot ein Spektrum dargestellt, welches an Umgebungsatmosphäre unmittelbar nach dem Belüftungsvorgang vermessen wurde. Es ist zu erkennen, dass ein neuer Peak bei  $3500\text{ cm}^{-1}$  auftritt. Zusätzlich zu dem neuen Peak ist zu beobachten, dass die  $\text{NH}_3^+$  Streckschwingungen zu höheren Wellenzahlen schieben.<sup>9</sup>

### 5.3.2.1 Diskussion der Ergebnisse

Dieses Ergebnis zeigt, dass an Umgebungsatmosphäre Wasser in den  $\text{MAPbI}_3$  Film eindringt, was das Auftreten des neuen Peaks erklärt. Es ist bekannt, dass diese Absorption bei  $3500\text{ cm}^{-1}$  eine OH Streckschwingung ist [173, 174].

Das Schieben der Peakpositionen zu höheren Wellenzahlen bedeutet, dass das eindringende Wasser Einfluss auf die Wechselwirkung zwischen dem organischen Kation und dem anorganischen Käfig nimmt [153]. Da höhere Wellenzahlen höhere Energien bedeuten (vgl. Abschnitt 3.2.7) folgt, dass die Bindung durch das Wasser verstärkt wird. Da der Einbau des Wassers unverzüglich auch schon bei kleiner Luftfeuchtigkeit erfolgt und sehr einfach reversibel ist, muss die Aktivierungsenergie für die Einlagerung des Wasser ebenfalls sehr niedrig sein. Diese niedrige Aktivierungsenergie wurde durch theoretische Simulationen schon vorhergesagt [103, 171].

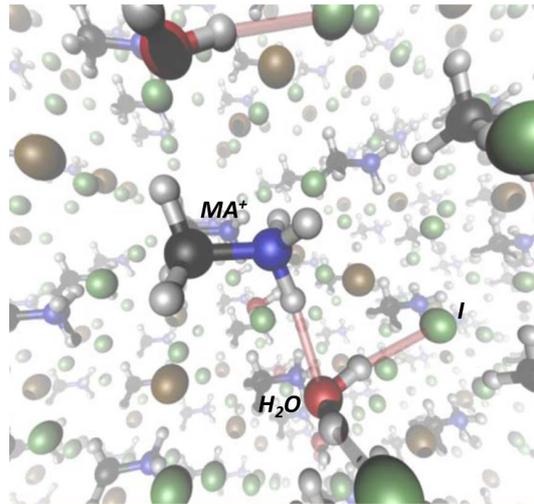
Mit diesen Ergebnissen kann ein klares Bild für den Einbau von Wasser in das  $\text{MAPbI}_3$  Perowskitgitter gezeichnet werden. Durch die Beeinflussung der Wechselwirkung zwischen dem organischen Kation und dem anorganischen Käfig muss das Wasser in die Einheitszelle eingelagert werden. Der Sauerstoff wechselwirkt in diesem Modell mit der NH Gruppe und die OH Gruppe des Wassers wechselwirkt mit dem Iod. Abbildung 5.25 veranschaulicht dies noch einmal. Die angesprochenen Wechselwirkungen zwischen dem MA-Ion und dem Iodion mit dem Wassermolekül über Wasserstoffbrückenbindungen sind hier als rote Balken dargestellt.<sup>10</sup>

Nähere Details zu den IR-Messungen können in der Dissertation von Michael Sendner [175] und in [170] gefunden werden.

---

<sup>9</sup>Die Messung wurde durchgeführt von Dr. Tobias Glaser, Universität Heidelberg.

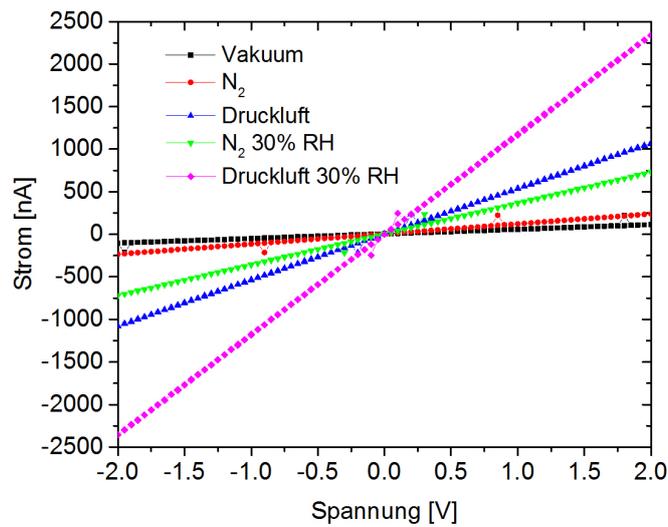
<sup>10</sup>Das Schaubild wurde erstellt von Dr. Christian Krekeler, Technische Universität Braunschweig.



**Abbildung 5.25:** Schaubild zur Einlagerung des Wassers in der Einheitszelle des MAPbI<sub>3</sub>. Das Wassermolekül ist in rot-grau dargestellt, das MA-Ion in blau-schwarz-grau und das Iodion in grün. Die Bleiionen sind in braun dargestellt, spielen aber keine größere Rolle. Die Wechselwirkung des Wassers mit dem Iodion und dem MA-Ion ist über die roten Balken angedeutet.

### 5.3.3 Elektrische Messungen an planaren MAPbI<sub>3</sub> Bauteilen in verschiedenen Messatmosphären

Um den Einfluss der Atmosphäre auf die elektrischen Transporteigenschaften der Filme zu untersuchen, wurden die in Abschnitt 3.2.6 beschriebenen planaren Bauteile mit symmetrischen Kontakten verwendet. Dadurch ist sichergestellt, dass alle gemessenen Effekte vom MAPbI<sub>3</sub> stammen und nicht von Kontaktschichten, die z.B. zum Bau von Solarzellen verwendet werden (s. Abschnitt 3.1.2). Zu Beginn wurden Strom-Spannungskennlinien an diesen Bauteilen in dem ebenfalls in 3.2.6 gezeigten Messaufbau aufgenommen. Die Kennlinien wurden im Dunkeln und unter Bestrahlung mit einer Solar simulatorlampe aufgenommen. Der Messablauf wurde dabei immer gleich durchgeführt. Zuerst wurde im Vakuum im Dunkeln gemessen, im Anschluss unter Beleuchtung und danach noch einmal im Dunkeln. Mit der in Abschnitt 3.2.6 beschriebenen Belüftungsmethode wurde der Messaufbau im Folgenden mit verschiedenen Gasen und unterschiedlicher Luftfeuchtigkeit belüftet. Nach der Belüftung wurde mindestens für drei Minuten gewartet, bevor der zuvor beschriebene Messablauf in der neuen Atmosphäre durchgeführt wurde. Im Anschluss an die Messung wurde der Messkolben wieder evakuiert, um zum

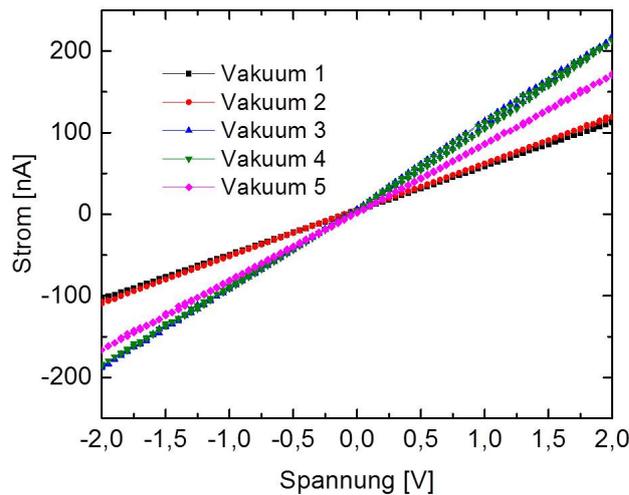


**Abbildung 5.26:** Strom-Spannungskennlinien eines planaren MAPbI<sub>3</sub> Bauteils unter Beleuchtung mit einer Solarsimulatorlampe. Die verschiedenen Messatmosphären waren Vakuum, Stickstoff, Druckluft, Stickstoff mit 30% relativer Luftfeuchtigkeit und Druckluft mit 30% relativer Luftfeuchtigkeit.

Ausgangspunkt zurückzukehren und im Anschluss mit der nächsten geänderten Messatmosphäre fortzufahren.

Abbildung 5.26 zeigt die Strom-Spannungskennlinien für verschiedene Messatmosphären unter Beleuchtung. Die verschiedenen Atmosphären sind Vakuum (schwarze Linie), N<sub>2</sub> (rote Linie), Druckluft (ohne Luftfeuchtigkeit aber mit Sauerstoff) (blaue Linie), N<sub>2</sub> mit 30% relativer Luftfeuchtigkeit (grüne Linie) und Druckluft mit 30% relativer Luftfeuchtigkeit (pinke Linie). In dieser Reihenfolge wurden die Messungen auch durchgeführt. Es wurden jeweils 30% relative Luftfeuchtigkeit gewählt, da gezeigt wurde, dass Zellen, die unter diesen Bedingungen hergestellt wurden, bessere Effizienzen zeigen [97, 108, 109]. Die Schichtdicke des MAPbI<sub>3</sub> Filmes betrug 350 nm und der Abstand der Kontakte 200 µm. Die Messungen wurden jeweils bei 0 V gestartet und endeten auch wieder dort, um Hysteresis messen zu können und um Einflüsse durch ein elektrisches Feld auf das Bauteil zu vermeiden (s. Abschnitt 5.2). Die Abbildung zeigt, dass für jede Atmosphäre der zu erwartende ohmsche Verlauf des Bauteils gemessen werden kann. Im Fall des Vakuums beträgt der Strom bei 2 V 110 nA. Unter Stickstoffatmosphäre nimmt der Fotostrom nur sehr gering zu. Unter feuchter Stickstoffatmosphäre ist ein signifikanter Anstieg des Fotostroms auf das sechsfache des Ausgangsstroms zu messen. Ein weiterer Anstieg

### 5.3 Wasserinfiltration in MAPbI<sub>3</sub> Filmen

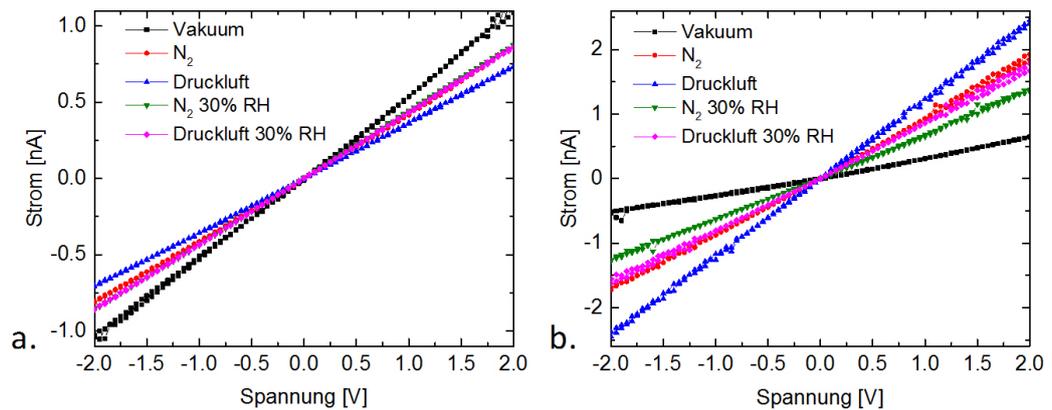


**Abbildung 5.27:** Strom-Spannungskennlinien des MAPbI<sub>3</sub> Filmes, der auch in Abbildung 5.26 vermessen wurde. Gezeigt sind die Messungen unter Beleuchtung im Vakuum nach der jeweiligen Messatmosphäre. Das untere Schaubild verdeutlicht noch einmal die Abfolge der Atmosphären der Messung.

des Fotostroms ist zu beobachten, wenn die Messatmosphäre zu trockener Luft geändert wird. Wenn dieser trockenen Luft noch Feuchtigkeit hinzugefügt wird (bis zu 30% Luftfeuchtigkeit), so steigt der Fotostrom bis auf das 20zig-fache des Fotostroms im Vakuum. Abbildung 5.27 zeigt die Messung des Fotostroms im Vakuum nach den Messungen in verschiedenen Atmosphären. Das bedeutet, dass die schwarze Kennlinie aufgenommen wurde nachdem die Messung im Vakuum durchgeführt wurde, die Rote nach der in N<sub>2</sub>, die Blaue nach der in Druckluft und so weiter, wie in dem unteren Schaubild beschrieben. Es ist ein kleiner Anstieg des Fotostroms zu beobachten, jedoch bleibt dieser deutlich unter 200 nA. Es ist zu erwähnen, dass der Fotostrom weiter absinkt, je länger die Probe im Vakuum gelagert wird.

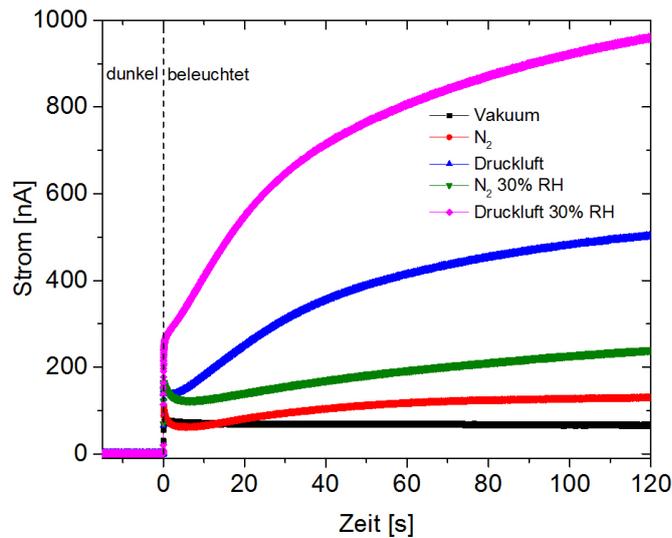
Abbildung 5.28 zeigt die Strom-Spannungskennlinien im Dunkeln für die verschiedenen Messatmosphären bevor und nachdem das Bauteil beleuchtet wurde. Das bedeutet in diesem Fall, dass die schwarze Kennlinie in 5.28 a. direkt vor und die schwarze Kennlinie in 5.28 b. direkt nach der schwarzen Kennlinie

## 5 Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 5.28:** Strom-Spannungskennlinien im Dunkeln vor (a.) und nach der Beleuchtung (b.) in verschiedenen Atmosphären. In der zeitlichen Reihenfolge folgt auf Vakuummessung in a. die Vakuummessung in b. usw.

aus Abbildung 5.26 gemessen wurde und so weiter. Es ist zu beobachten, dass sich die Dunkelströme nur wenig ändern und bei 2 V einen Wert von ungefähr 1 nA annehmen. Der Vergleich von a. und b. zeigt, dass die zwischenzeitliche Beleuchtung des Bauteils einen kleinen Einfluss auf die Dunkelströme nimmt. Dieser Einfluss ist abhängig von der Atmosphäre während der Messung. Für die Messungen in Vakuum nimmt der Dunkelstrom nach der Beleuchtung ab, bei allen anderen nimmt er zu. Das sich der Film unter Beleuchtung in den verschiedenen Atmosphären unterschiedlich verhält, ist in Abbildung 5.29 noch einmal verdeutlicht. Diese Abbildung zeigt eine zeitaufgelöste Strommessung. Hierzu wurde immer noch das selbe Bauteil verwendet, wie für die bereits angesprochenen Messungen. Für diese Messung wurde der Messkolben, wie weiter vorne beschrieben, mit den verschiedenen Gasen geflutet und eine Spannung von 1 V angelegt. Diese Spannung sollte dabei über die 200  $\mu\text{m}$  nur ein kleines elektrisches Feld ausbilden. Zum Zeitpunkt  $t = 0\text{ s}$  wurde mit der Beleuchtung des Bauteils begonnen. Für alle Messatmosphären wurde zu diesem Zeitpunkt ein sofortiges Einsetzen des Fotostroms beobachtet. Deutlich wird dabei, dass der direkt einsetzende Fotostrom im Vakuum geringer ist, als für die anderen Gase. Im weiteren Verlauf nimmt der Fotostrom im Vakuum langsam ab. Das Verhalten nach dem ersten Anstieg des Fotostroms ist in den anderen Atmosphären komplett verschieden zu dem im Vakuum. In diesen Fällen kann ein Anstieg des Fotostroms gefunden werden. Mit steigender Wasser- und  $\text{O}_2$  Konzentration in dem Gas wird auch der Anstieg des Fotostroms mit der Zeit größer.



**Abbildung 5.29:** Strom-Zeitmessungen eines planaren MAPbI<sub>3</sub> Bauteils in verschiedenen Messatmosphären und unter Beleuchtung. Die angelegte Spannung hierbei betrug 1 V. Zum Zeitpunkt 0 s wurde die Verdunkelung des Fensters gelöst und das Bauteil wurde mit einer Solarsimulatorlampe beleuchtet.

### 5.3.3.1 Diskussion der Ergebnisse

Die vorgestellten Ergebnisse dieses Abschnitts zeigen, dass die Messatmosphäre einen deutlichen Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit der MAPbI<sub>3</sub> Filme hat. Die Ergebnisse zeigen, dass mit steigender Feuchtigkeit und steigender O<sub>2</sub> Konzentration die Fotoströme deutlich ansteigen. Der etwas höhere Fotostrom in der Stickstoffatmosphäre könnte von kleinen Mengen Wasser kommen, die durch die Stickstoffzuleitung in den Messkolben eindringen. Der Anstieg des Fotostroms bei Druckluftatmosphäre zeigt, dass auch die Einlagerung von Sauerstoff in den Film einen Einfluss auf die Leitfähigkeit nimmt. Die IR-Messungen in dieser Atmosphäre zeigten jedoch keine Änderungen des Spektrums. Durch den Rückgang des Fotostroms im Vakuum nach den Messungen, kann auch für die elektronischen Messungen gezeigt werden, dass der auftretende Effekt durch die wechselnde Atmosphäre reversibel ist.

Die Strom-Zeitmessungen zeigen ein unterschiedliches Verhalten für die unterschiedlichen Atmosphären. Die langsame Abnahme des Fotostroms im Vakuum könnte auf den langsamen Ausgleich der Ladungsträgerkonzentration zurückgeführt werden. Bei den anderen Messatmosphären werden zwei Anstiege mit unterschiedlichen Zeitskalen beobachtet. Hierbei scheint es, dass

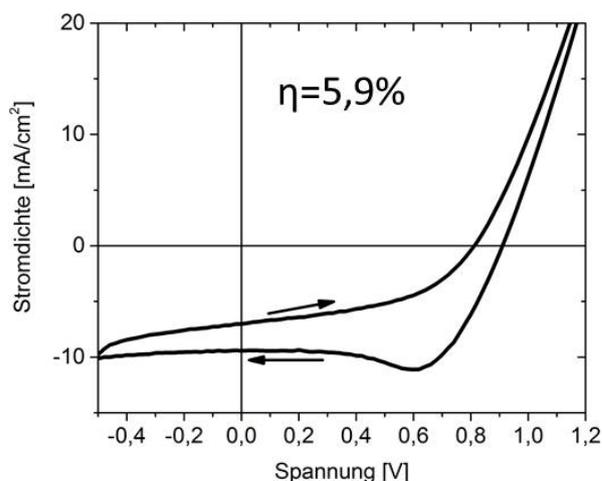
die Zeitskala durch den Einfluss des Wassers größer ist als die durch  $O_2$ . Das der Anstieg des Fotostroms bei gleichzeitigem Vorhandensein von Wasser und  $O_2$  so viel größer ist, als beim Vorhandensein nur einer dieser Faktoren, kann darauf zurückzuführen sein, dass hier zusätzliche elektronische Effekte, wie das Auffüllen von weiteren Defektzuständen, ins Spiel kommen. Ein positiver Effekt auf die Leitfähigkeit von  $MAPbI_3$  wurde auch in [113] gezeigt. Hierbei wurde der Widerstand des Filmes durch das eingelagerte Wasser erniedrigt.

Die hier präsentierten Ergebnisse demonstrieren, dass die Einlagerung von Wasser in  $MAPbI_3$  auf einer Zeitskala von wenigen Sekunden geschehen kann. Dafür reicht auch schon eine sehr geringe relative Luftfeuchtigkeit der Messatmosphäre aus. Es wurde zusätzlich festgestellt, dass auch weitere Gasmoleküle wie  $O_2$  in  $MAPbI_3$  [172] eindringen können. Der große Einfluss der Messatmosphäre auf den Fotostrom, insbesondere von Wasser und Sauerstoff könnte mindestens zwei verschiedene Gründe haben. Zum einen könnten die Wasser bzw. Sauerstoffmoleküle das Material dotieren oder Defektzustände passivieren. Dies würde auch die erhöhte PL Intensität und Lebensdauer erklären. Zum anderen könnten sie eine positive Auswirkung auf den Ionentransport im  $MAPbI_3$  haben [37]. Dies könnte durch eine Migration von Wasserstoff geschehen [125]. Die Wasserstoffprotonen könnten von einer Deprotonierung des MA-Ions durch das Wasser herrühren. Ein ähnlicher Mechanismus wurde schon in der Literatur vorgeschlagen, wobei hier durch Licht und Sauerstoff ein Superoxid entsteht, dass die Deprotonierung einleitet [176]. Das vor allem der Fotostrom und nicht der Dunkelstrom durch die Einlagerung von Wasser oder Sauerstoff erhöht wird, steht im Einklang mit Vorhersagen aus der Theorie [125].

Diese Erkenntnis ist essenziell für das Verständnis der Arbeitsweise von  $MAPbI_3$  Filmen. Es wird gezeigt, dass der Einfluss der Atmosphäre auf die Herstellung und auch auf die Charakterisierung von  $MAPbI_3$  Filmen nicht unterschätzt werden darf. Es konnte gezeigt werden, dass Wasser reversibel in den Film eintreten kann und das dies schon bei kleinen Wassermengen geschehen kann.

### 5.4 Solarzellencharakterisierung mit Hilfe von SKPM

Nachdem die Herstellungsmethoden besprochen und die daraus resultierenden Filme charakterisiert wurden, soll im Folgenden noch einmal auf Solarzellen eingegangen werden. Es werden SKPM Messungen an Querschnitten ver-



**Abbildung 5.30:** Strom-Spannungskennlinie einer normalen MAPbI<sub>3</sub> Solarzelle unter Beleuchtung mit einer Solarsimulatorlampe. Die Pfeile geben die Richtung an in die sich die Spannung geändert hat. Es wurde von +1,5 V bis 0,5 V und wieder zurück gemessen.

schiedener Solarzellen vorgestellt und besprochen. Dabei soll herausgefunden werden, warum die verschiedenen Strukturen unterschiedliche Leistungsmerkmale aufweisen. Zudem soll untersucht werden, welcher Mechanismus der Degradation der Solarzellen zu Grunde liegt. Im letzten Abschnitt wird analysiert, welchen Einfluss das Anlegen einer Spannung wie in Abschnitt 5.2 auf die Solarzelle hat. Dabei wird vor allem ein Augenmerk darauf gelegt, wie die Strom-Spannungskennlinien der Zelle mit den Potentialverläufen des Querschnitts zusammen passen. Hierfür werden die Solarzellen im Dunkeln und unter Arbeitsbedingungen vermessen.<sup>11</sup>

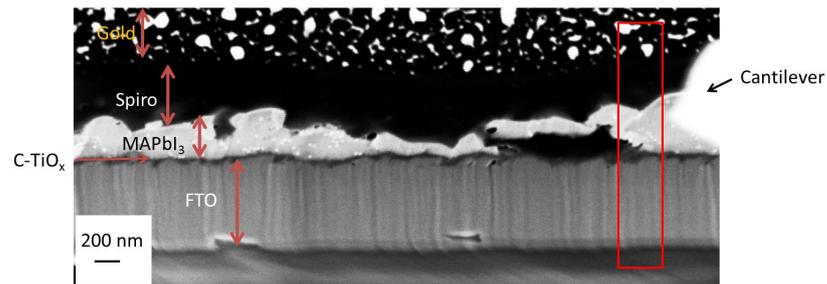
#### 5.4.1 Beispielmessung an einer MAPbI<sub>3</sub> Solarzelle

Die ersten Messungen wurden an konventionellen MAPbI<sub>3</sub> Solarzellen durchgeführt.<sup>12</sup> Der Schichtstapel besteht dabei, wie in Abschnitt 3.1.2 beschrieben, aus FTO, einer kompakten, dünnen TiO<sub>x</sub> Schicht, dem MAPbI<sub>3</sub>, Spiro-OMeTAD und Gold. Diese Zellen wurden bereitgestellt durch Dr. Pabitra Nayak (Universität Oxford). In Abbildung 5.30 ist die Strom-Spannungskennlinie der

<sup>11</sup>An diesem Kapitel mitgewirkt hat im Rahmen seiner Masterarbeit Bernd Epping.

<sup>12</sup>An den Messungen in diesem Abschnitt mitgewirkt hat Dr. Sabyasachi Mukhopadhyay, Weizmann Institute of Science Rehovot.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

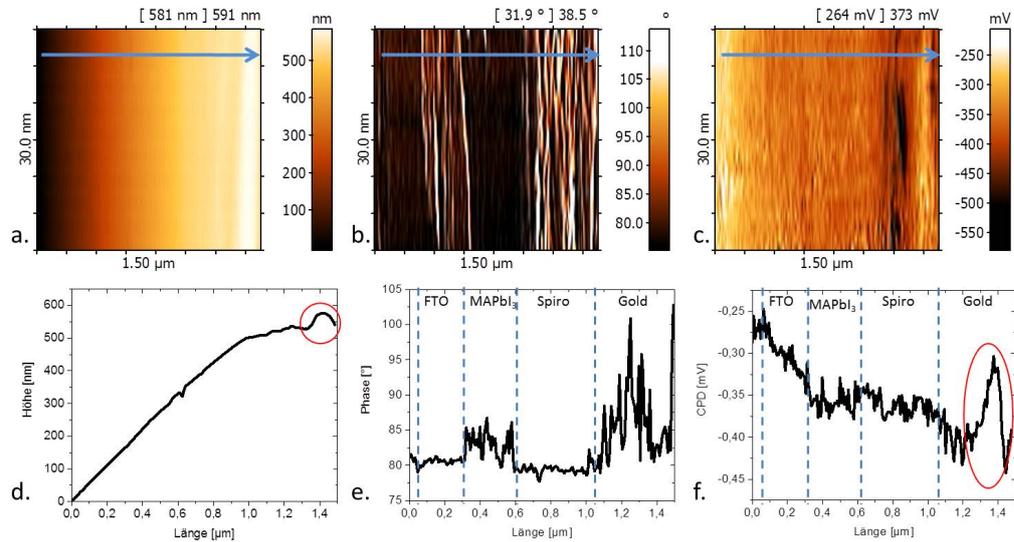


**Abbildung 5.31:** REM Aufnahme eines Solarzellenquerschnitts einer normalen MAPbI<sub>3</sub> Solarzelle. Die verschiedenen Schichten sind beschriftet. Das weiße Dreieck auf der rechten Seite ist der Cantilever. Das rote Rechteck markiert die Stelle an der die SPM Aufnahmen gemessen wurden.

Solarzelle dargestellt. Die Effizienz dieser Solarzelle betrug 5,9%. In der Regel weisen solche Zellen eine Effizienz von über 12% auf. Was direkt auffällt ist die große Hysterese der Messung. Hierbei verringert sich sowohl die offene Klemmspannung als auch der Kurzschlussstrom. Vor allem der Kurzschlussstrom der Zelle ist um einen Faktor zwei niedriger als bei veröffentlichten Ergebnissen für Zellen dieser Struktur. In Abbildung 5.31 wird gezeigt, warum dies der Fall ist. Diese Abbildung zeigt den Querschnitt dieser Solarzelle. Die einzelnen Schichten sind in der Abbildung benannt. Es ist zum einen zu erkennen, dass kein direkter Kontakt zwischen der Goldelektrode und dem FTO vorhanden ist und die aktive MAPbI<sub>3</sub> Schicht viel zu dünn ist. Die zu dünne aktive Schicht bedingt den niedrigen Strom, da nicht alle Photonen absorbiert werden können (s. Abschnitt 2.1.5). Da jedoch keine Verbindung der Elektroden vorhanden ist, ist die offene Klemmspannung noch akzeptabel. Das rote Rechteck im Bild verdeutlicht, an welcher Stelle die folgenden Rastersondenmikroskop (SPM) Messungen durchgeführt wurden. Es wurde diese Stelle gewählt, da hier die MAPbI<sub>3</sub> Schicht am dicksten ist. Dadurch ist zu erwarten, dass die Solarzelle an dieser Stelle punktuell am besten funktioniert.

Abbildung 5.32 a. zeigt die AFM Aufnahme an der eben angesprochenen Stelle des Querschnitts. Der Pfeil zeigt, an welcher Stelle das Höhenprofil aufgenommen wurde, welches in Abbildung 5.32 d. gezeigt ist. Dieses Profil verdeutlicht, wie glatt die Oberfläche der Schnittkante ist. Es ist zu erkennen, dass so gut wie keine Unebenheiten an der Kante vorhanden sind, was wichtig für die folgende SKPM Messung ist (s. Abschnitt 3.2.3.2). In diesem Profil ist gut zu erkennen, dass die Schnittkante in etwa einen Winkel von 54° aufweist, was durch die Geometrie des Messgerätes zustande kommt (s. Abschnitt 3.6).

## 5.4 Solarzellencharakterisierung mit Hilfe von SKPM



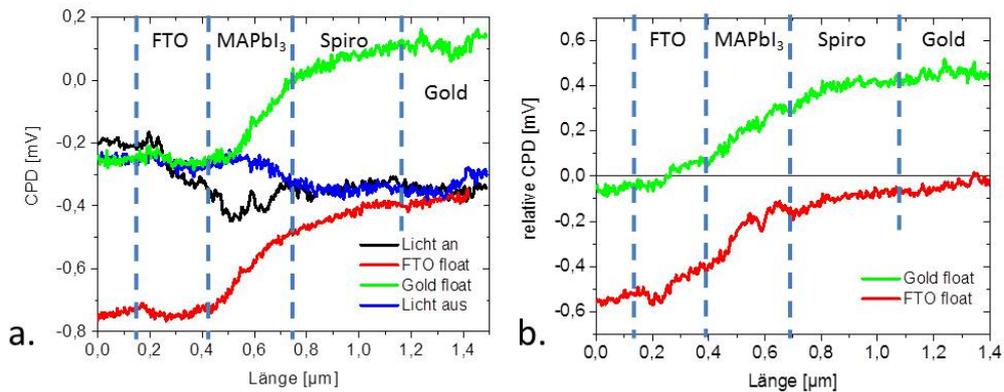
**Abbildung 5.32:** Erstes Beispiel für die Auswertung einer SKPM Messung an einem Solarzellenquerschnitt. Diese Abbildung ist beispielhaft für die Auswertung aller folgenden Messungen. In a. - c. sind die aufgenommenen Bilder gezeigt. Diese sind eine Aufnahme der Topographie der Oberfläche in a., das dazu gehörige Phasenbild in b. und das CPD Signal in diesem Bereich in c. Die blauen Pfeile in den Aufnahmen zeigen an, an welcher Stelle die jeweiligen Profile entnommen wurden, die in c. - e. dargestellt sind. Diese wurden jeweils immer an der identischen Stelle aufgenommen. In c. ist das Höhenprofil der Schnittkante dargestellt. In d. ist das Profil der Phase des Querschnitts dargestellt. Eine Änderung des Verlaufs des Phasenprofils kann als Materialänderung aufgefasst werden. Dadurch können die eingezeichneten Bereiche bestimmt werden. Das in e. gezeigte CPD Profil kann mit Hilfe des Phasenprofils ebenso unterteilt werden, um den Potentialverlauf den jeweiligen Materialien zuzuordnen.

Was bei dem Höhenprofil auffällt, ist der große Sprung am rechten Ende. Dieser kommt durch Unebenheiten des aufgedampften Goldfilmes zustande. Abbildung 5.32 b. zeigt das Phasenbild der selben Stelle. Diese Aufnahme kommt zustande, da verschiedene Materialien verschiedene Phasenunterschiede in Bezug auf den schwingenden Cantilever haben. Anhand dieses Bildes können daher Materialkontraste ausgemacht werden, um die einzelnen Schichten in weiteren Messungen zu identifizieren. Der Pfeil zeigt erneut, an welcher Stelle das Phasenprofil, welches in Abbildung 5.32 e. zu sehen ist, aufgenommen wurde. Diese Stelle ist identisch zu der vorherigen, an der das Höhenprofil aufgenommen wurde. Anhand der verschiedenen Verläufe des Profils lassen sich verschiedene Schichten bestimmen, welche mit dem Schichtstapel der Solarzelle korreliert werden können. Die verschiedenen Schichten wurden in das Phasenprofil eingezeichnet und benannt. Abbildung 5.32 c. zeigt die SKPM Aufnahme der Messung. Diese wurde ohne Beleuchtung der Solarzelle und ohne angelegte Spannung durchgeführt. Zur Auswertung wurde auch hier wieder das CPD Profil entlang des eingezeichneten Pfeils aufgenommen, welches in Abbildung 5.32 f. gezeigt wird. Wir unterteilen die Solarzelle in zwei bzw. drei Abschnitte, die Kontakte Gold und FTO und das aktive Material im Inneren. Welcher Mechanismus bei der Zusammenführung der Materialien eintritt wurde in Abschnitt 2.1.2 schon erklärt. Dies wollen wir hier mit dem CPD Profil in Zusammenhang bringen. Werden die Potentiale über den Kontakten betrachtet, fällt auf, dass diese weitestgehend konstant sind. Für Gold und FTO sollten sie annähernd auf dem selben Niveau liegen, bzw. das FTO etwas höher als das Gold. Dies ist auch der Fall. Der konstante Verlauf kommt daher, dass es Metalle sind und deshalb kaum Bandverbiegung, wie in Abschnitt 2.1.2 angesprochen, auftritt. Der Sprung der CPD auf dem Gold kommt von der Topographie. An dieser Stelle ist auch der Sprung im Höhenprofil zu erkennen. Das es Aufladungen im FTO gibt, kann darauf zurückgeführt werden, dass es nicht so gut leitet wie Gold und direkt danach Glas als Substrat kommt. Die Bandverbiegung im aktiven Material ist durch den Verlauf der CPD gegeben.

### 5.4.1.1 Diskussion des Verlaufs des Querschnitts

In diesem Abschnitt wurde gezeigt, wie die Auswertung der SPM Aufnahmen abläuft und wie die Daten zu interpretieren sind. Im Folgenden werden deshalb keine einzelnen Aufnahmen mehr gezeigt, sondern es wird nur noch auf die CPD Profile eingegangen. Bei diesen ist darauf zu achten, dass die Absolutwerte der Austrittsarbeit in dieser Arbeit nicht untersucht wurden. Es werden immer die Austrittsarbeiten relativ zum Cantilever aufgenommen (s. Abschnitt 3.2.3.2). Diese können sich in verschiedenen Messungen ändern, indem der Cantilever

## 5.4 Solarzellencharakterisierung mit Hilfe von SKPM



**Abbildung 5.33:** Darstellung der verschiedenen CPD Profile an einer normalen MAPbI<sub>3</sub> Solarzelle unter Beleuchtung. Die verschiedenen Schichten wurden mit Hilfe der Phase bestimmt und eingezeichnet. In a. sind die CPD Profile der einzelnen Messungen zu sehen. In b. werden die relativen CPD Profile für einen am Goldkontakt und am FTO Kontakt unterbrochenen Stromkreis gezeigt.

z.B. verunreinigt wird. Deshalb wird auch nicht auf die gemessenen Werte eingegangen, sondern es werden nur die Verläufe der CPD Profile betrachtet. Von entscheidender Bedeutung ist daher die relative CPD.

Der Verlauf des CPD Profils ist wie erwartet. Das Gold, das eine etwas kleinere Austrittsarbeit hat als FTO, liegt weiter unten und der Verlauf vom Gold zum FTO ist stetig zunehmend. Es existiert kaum eine Bandverbiegung über dem MAPbI<sub>3</sub> [120, 177]. Die TiO<sub>x</sub> Schicht ist zu dünn, um hier aufgelöst zu werden. Sie ist allerdings noch zwischen dem FTO und dem MAPbI<sub>3</sub>. Es wurde gezeigt, dass diese Methode [178] auch für die hier verwendete Solarzellenstruktur anwendbar ist.

### 5.4.2 SKPM Messungen an MAPbI<sub>3</sub> Solarzellen unter Arbeitsbedingungen

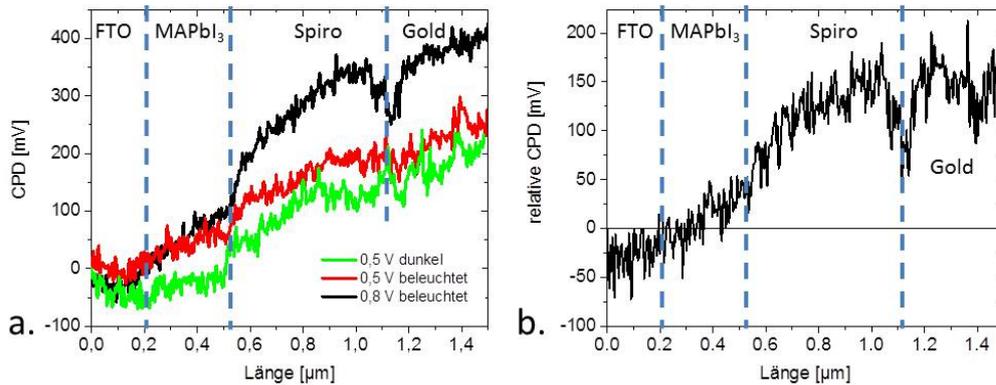
In den ersten Messungen ging es vor allem darum, die Ergebnisse aus [114] und [115] zu bestätigen oder Unterschiede heraus zu finden. Dafür wurden die Messungen aus der Veröffentlichung wiederholt. Hierfür wurde die Solarzelle von der Glasseite her mit einer Weißlicht LED beleuchtet. Dadurch werden freie Ladungsträger erzeugt und an den jeweiligen Kontakten abgeführt (s. Abschnitt 2.1.5). Das dazugehörige CPD Profil ist in Abbildung 5.33 a. in schwarz dargestellt. Im Idealfall werden alle erzeugten Ladungsträger an den

Kontakten abgeführt. Im nächsten Schritt wird einer der Kontakte abgezogen. In diesem Fall wurde mit dem FTO Kontakt begonnen. Dies wurde mit FTO float benannt. Das dazugehörige Profil ist in rot dargestellt. Es ist sehr gut zu beobachten, wie sich ein Potential am FTO aufbaut und sich die CPD an dieser Stelle  $-0,5\text{ V}$  verändert. Das Potential fällt dann zum Gold hin ab. Der Goldkontakt bleibt in der CPD unverändert. Im Anschluss wurde der FTO-Kontakt wieder auf Erde gelegt, sodass zum Ausgangsprofil zurückgekehrt wurde (in der Abbildung nicht gezeigt). Im nächsten Schritt wurde der Goldkontakt abgezogen. Das dazugehörige Profil ist in grün dargestellt. Der Aufbau im Potential ist in der CPD gut zu erkennen. Die CPD fällt dann zum FTO hin ab. Da sich der Goldkontakt direkt unter dem Cantilever befindet, wirkt sich eine Aufladung an dieser Schicht auf die komplette Messung als ein Offset aus (s. Abschnitt 3.2.3.2). Dieser wurde von der Messung bereits abgezogen und das FTO Niveau angeglichen, da ohnehin nur die qualitativen Änderungen interessant sind. Nach der Messung wurde die Elektrode wieder auf Erde gelegt und die LED ausgeschaltet. Das CPD Profil, welches im Anschluss gemessen wurde, ist in blau dargestellt. Es fällt auf, dass sich dieses Profil von dem schwarzen Profil unterscheidet und die CPD über dem  $\text{MAPbI}_3$  ansteigt.

Um eine Aussage darüber zu treffen, an welcher Stelle das Potential über den Querschnitt abfällt, wird die relative CPD ermittelt. Diese ist in Abbildung 5.33 b. dargestellt. Die Profile der relativen CPD wurden durch Subtraktion des Ausgangsprofils von dem zu untersuchenden Profil erzeugt. Es wurde das Profil für den Fall, dass die Solarzelle beleuchtet und beide Kontakte auf Erde sind, von den Profilen für Solarzelle beleuchtet und ein Kontakt gelöst subtrahiert. Der Potentialabfall ist in der Grafik als Steigung zu erkennen. Die Profile zeigen, dass das Potential in beiden Fällen vor allem über dem  $\text{MAPbI}_3$  abfällt, etwas über dem Spiro-OMeTAD und etwas über dem FTO.

Im nächsten Versuch wurde die Solarzelle wiederum durch die LED beleuchtet jedoch wurden dieses mal nicht die Kontakte abgezogen, sondern die Solarzelle von außen mit einer Spannung in Vorwärtsrichtung betrieben. Die dazugehörigen Profile werden in Abbildung 5.34 a. gezeigt. Das grüne Profil wurde aufgenommen bei einer Spannung von  $0,5\text{ V}$  ohne Beleuchtung und das rote Profil mit der selben Spannung unter Beleuchtung. Diese Spannung entsprach dem  $V_{\text{MPP}}$  dieser Zelle. Für das schwarze Profil wurde die Spannung auf  $0,8\text{ V}$  erhöht, was in etwa der  $V_{\text{OC}}$  entsprach. Zum einen fällt ein Unterschied zwischen der roten und der blauen Kurve über dem  $\text{MAPbI}_3$  und dem Spiro-OMeTAD auf. Dieser Unterschied ist allerdings minimal und hat eine ähnliche Dimension wie die Streuung der Messergebnisse. Zum anderen ist der Unterschied im Verlauf der schwarzen und den anderen beiden Kurven am Spiro-OMeTAD zu erkennen. In Abbildung 5.34 b. wird der Unterschied zwi-

## 5.4 Solarzellencharakterisierung mit Hilfe von SKPM



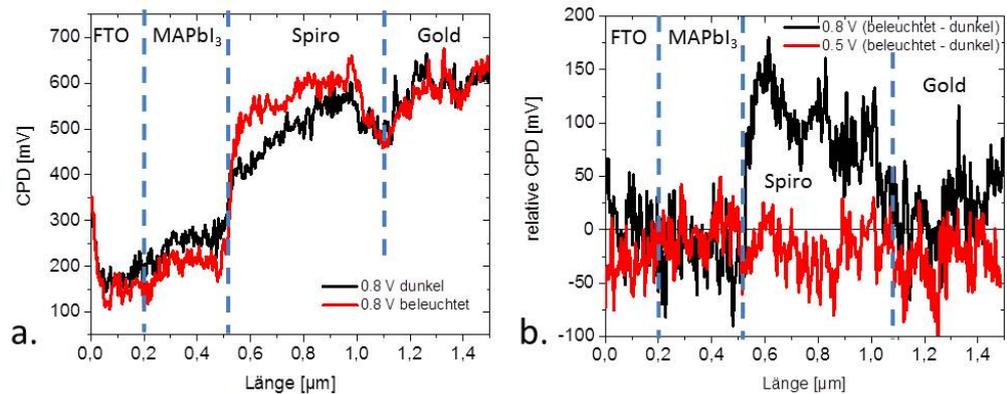
**Abbildung 5.34:** CPD Profile einer normalen MAPbI<sub>3</sub> Solarzelle unter Beleuchtung und einer angelegten Spannung von 0,5 V und 0,8 V. In a. werden die aufgenommenen CPD Profile gezeigt. Zum Vergleich ist noch ein Profil mit einer angelegten Spannung von 0,5 V ohne Beleuchtung gezeigt. In b. wird der relativ CPD Verlauf zwischen den Messungen mit 0,5 V und 0,8 V unter Beleuchtung gezeigt.

schen den beiden beleuchteten Messungen noch einmal verdeutlicht. Es wurde die Messung mit 0,5 V von derjenigen mit 0,8 V abgezogen. Diese Abbildung verdeutlicht noch einmal den Unterschied im Verlauf über dem Spiro-OMeTAD. Abbildung 5.35 a. zeigt die SKPM Profile für 0,8 V beleuchtet und im Dunkeln und auch hier ist ein Anstieg der CPD am Übergang zwischen dem MAPbI<sub>3</sub> und dem Spiro-OMeTAD sichtbar. Der Vergleich der relativen CPD bei 0,5 V und 0,8 V ist in Abbildung 5.35 b. gezeigt. Das CPD Profil unter Beleuchtung und 0,5 V angelegter Spannung aus Abbildung 5.34 wurde vorher auf das FTO Niveau des unbeleuchteten CPD Profils aus dieser Abbildung korrigiert. Es wird jeweils die Messung, die im Dunkeln aufgenommen wurde, von der unter Beleuchtung abgezogen. Es ist ein deutlicher Unterschied der beiden relativen Verläufe zu erkennen. Für 0,8 V angelegter Spannung ist am Übergang zwischen MAPbI<sub>3</sub> und dem Spiro-OMeTAD ein Sprung zu erkennen. Dieser Anstieg fällt zum Gold hin wieder ab.

### 5.4.2.1 Diskussion der Ergebnisse

Durch das Abziehen der Kontakte wird die Sorte Ladungsträger, die eigentlich an diesem Kontakt abgeführt wird, dort aufgestaut. Dadurch baut sich an diesem Punkt ein Potential auf, das über die Zelle abfällt. Bei angestauten Löchern geht dadurch die CPD nach oben, wie es für den gezogenen Goldkontakt der Fall war, und bei angestauten Elektronen verschiebt sie sich nach unten,

## 5 Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 5.35:** CPD Profile einer normalen MAPbI<sub>3</sub> Solarzelle. In a. werden die CPD Profile mit einer angelegten Spannung von 0,8 V im Dunkeln und unter Beleuchtung gezeigt. In b. werden die relativen CPD Profile für 0,5 V und 0,8 V unter Beleuchtung und im Dunkeln dargestellt.

wie bei dem gezogenen FTO Kontakt gesehen. Anhand der relativen Profile kann der Potentialabfall innerhalb des Querschnitts bestimmt werden [178]. Dieser zeigt einen gleichmäßigen Abfall über den Querschnitt. Dies deckt sich mit den Messungen in [114]. Allerdings waren dies Messungen an einer Solarzelle mit einer mesoporösen Titanschicht. Mit den Messungen an einer planaren Zelle [115], decken sich unsere Messungen nicht. Hier wurde gezeigt, dass es zu Potentialbarrieren an den Kontakten kommt. Nach dem Ausschalten der LED konnte eine Erhöhung der CPD über dem MAPbI<sub>3</sub> gemessen werden. Dieser Anstieg könnte ein Zeichen für die Degradation des Filmes sein. Z.B. könnte diese Degradation durch ein Verdampfen des MA aus dem MAPbI<sub>3</sub> kommen, allerdings würde in diesem Fall eine p-Dotierung erwartet, wodurch die CPD absinken würde. Eine weitere Erklärung wäre, dass ein Ladungsträger Ungleichgewicht bestand, als die LED eingeschaltet war oder sich dieses nach dem Ausschalten eingestellt hat. Dieses Ergebnis ist auch gegensätzlich zu schon publizierten [114, 115].

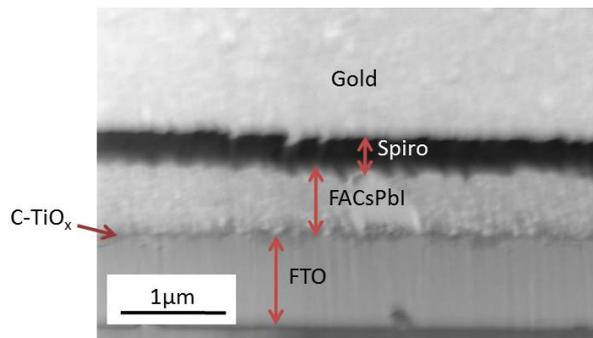
In unserer Messung sieht es so aus als hätte sich nicht die komplette  $V_{OC}$  aufgebaut. Das liegt daran, dass der Cantilever so eingestellt wird, dass er ein gutes Signal liefert. Deshalb ist der Abstand zwischen Cantilever und Probenoberfläche nicht immer gleich und die Absolutwerte ändern sich. Außerdem kommt es durch die Messung im AM Modus zu Verlusten, wodurch nicht der volle Hub gemessen wird. [83]

Im letzten Teil dieses Abschnittes wurden von außen  $V_{MPP}$  bzw.  $V_{OC}$  unter

Beleuchtung und im Dunkeln an die Solarzelle angelegt. Die relativen CPD Profile zeigen, dass es einen Unterschied macht, bei welcher Spannung die Solarzelle betrieben wird. Im Falle der  $V_{OC}$  konnte eine Potentialbarriere am Spiro-OMeTAD gemessen werden, für das Anlegen von  $V_{MPP}$  jedoch nicht. Dieses Ergebnis könnte mit [114] in Einklang gebracht werden, da auch hier das Spiro-OMeTAD eine schlechtere Leitfähigkeit zeigte. Allerdings war die Probe bei unserer Messung schon länger im Vakuum, wodurch das Spiro-OMeTAD an Leitfähigkeit verlieren könnte. Wenn die Potentialbarriere allerdings nicht durch eine Degradation kommt, so konnte gezeigt werden, dass sie bei Anlegen von  $V_{MPP}$  nicht auftritt. Diese Spannung sollte auch beim Betrieb der Solarzelle angelegt sein. Dies zeigt, dass Spiro-OMeTAD für höhere Spannungen die Effizienz der Zelle verkleinert [179].

### 5.4.3 Vergleich der SKPM Messungen einer neu prozessierten und einer degradierten FACsPbI<sub>3</sub> Solarzellen

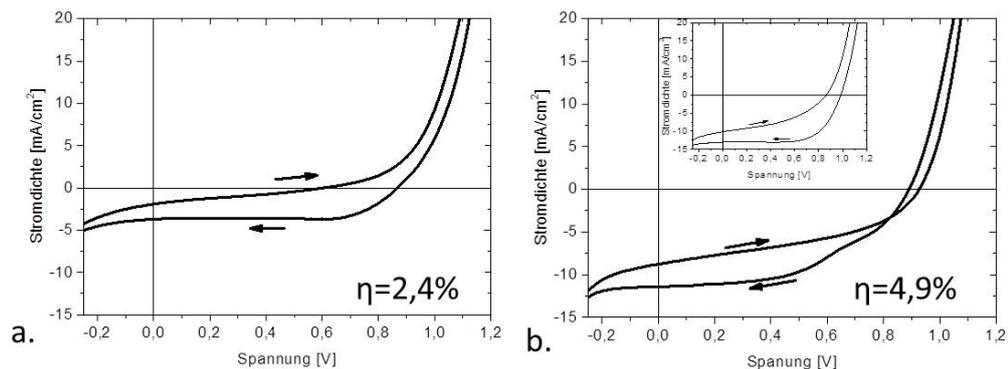
Die höchsten Effizienzen wurden im Laufe dieser Arbeit mit FACsPbI<sub>3</sub> Solarzellen erreicht. Sie sind außerdem am robustesten, was durch die höhere Ausheiztemperatur bei der Herstellung gezeigt ist und damit gut für die Messmethode geeignet. In diesem Abschnitt werden die SKPM Messungen einer neu prozessierten Zelle, mit der einer degradierten Zelle verglichen. Dies soll dabei helfen zu verstehen, welcher Mechanismus für die Degradation der Zelle verantwortlich sein könnte. Ein Querschnitt einer solchen Solarzelle ist auf dem REM Bild in Abbildung 5.36 dargestellt. Darauf sind die verschiedenen



**Abbildung 5.36:** REM Aufnahme des Querschnitts einer FACsPbI<sub>3</sub> Solarzelle. Die verschiedenen Schichten wurden in der Abbildung markiert und benannt.

Schichten der Solarzelle zu erkennen, welche auf der Abbildung beschriftet

## 5 Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 5.37:** Strom-Spannungskennlinien einer neu prozessierten in a. und einer degradierten FACsPb<sub>3</sub> Solarzelle in b. Die Einlage in b. zeigt die Kennlinie der Solarzelle am Tag der Herstellung.

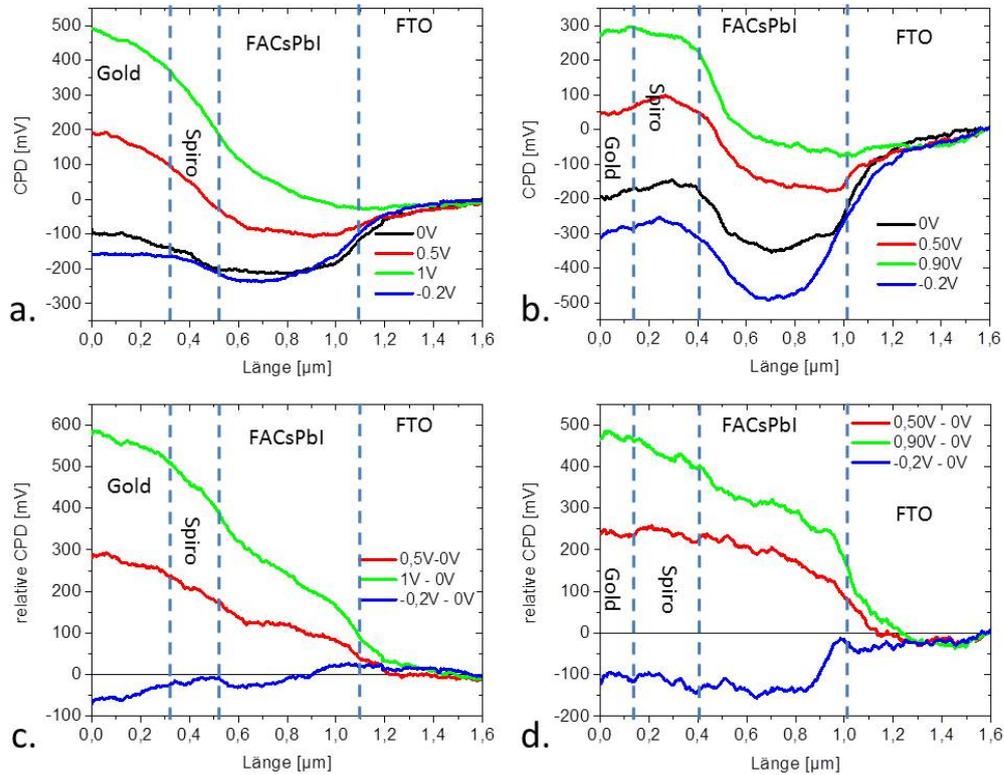
sind. Dieses Bild ist repräsentativ für alle in diesem Abschnitt vermessenen Solarzellen.

Abbildungen 5.37 a. und b. zeigen die Strom-Spannungskennlinien der Solarzellen. Es ist zu erwähnen, dass in dem Batch der neu prozessierten Solarzelle, auch Zellen mit besserer Effizienz vorhanden waren, die nicht vermessen werden konnten. Es ist davon auszugehen, dass die Zelle punktuell besser funktioniert, als dies die Strom-Spannungskennlinie für den kompletten Bauteilbereich widerspiegelt. Ein weiterer Faktor, der die Zelle zum Vergleich qualifiziert, ist, dass die  $V_{OC}$  dieser Zelle genau so groß ist, wie bei der zweiten Zelle. In b. ist die degradierte Zelle aufgetragen. Als Inlay wurde die Kennlinie hinzugefügt, die am Tag der Zellenherstellung aufgenommen wurde. Im Anschluss wurde sie an Luft im Dunkeln für 21 Tage gelagert. Es ist eine deutliche Verschlechterung der Eigenschaften der Solarzelle erkennbar.

Zuerst wurden beide Zellen im Dunkeln mit verschiedenen angelegten Spannungen vermessen. Die Ergebnisse zu diesen Messungen werden in Abbildung 5.38 präsentiert. In a. und b. werden die verschiedenen CPD Profile gezeigt. Bei dieser Messung ist das FTO immer auf Erde und die Spannung wird am Goldkontakt angelegt. Diese fällt dann zum FTO hin ab. Das Phasenprofil wird nicht gezeigt, um die Übersichtlichkeit zu wahren, es wurde aber zum Einzeichnen der verschiedenen Schichten verwendet.

Die verschiedenen Profile zeigen alle den charakteristischen Verlauf. Der Unterschied der CPD am Goldkontakt durch Anlegen der Spannung ist deutlich zu erkennen. Die FTO Niveaus der CPD Profile wurden alle auf 0 gelegt, um den Offset durch das Anlegen der Spannung am Goldkontakt auszugleichen [84] (s. Abschnitt 3.2.3.2). Die CPD Profile der neu prozessierten Zelle zeigen hierbei

## 5.4 Solarzellencharakterisierung mit Hilfe von SKPM



**Abbildung 5.38:** CPD Profile von FACsPbI<sub>3</sub> Solarzellen im Dunkeln und unter Anlegen verschiedener Spannungen. In a. sind die verschiedenen CPD Profile für eine neu prozessierte Probe gezeigt. Die dazu gehörenden relativen CPD Verläufe sind in c. dargestellt. Hier wurde von den Profilen mit angelegter Spannung das ohne angelegte Spannung abgezogen. In b. und c. ist das gleiche für eine degradierte Probe gezeigt.

einen ausgeprägteren Abfall über dem FACsPbI<sub>3</sub> als die der degradierten Probe.

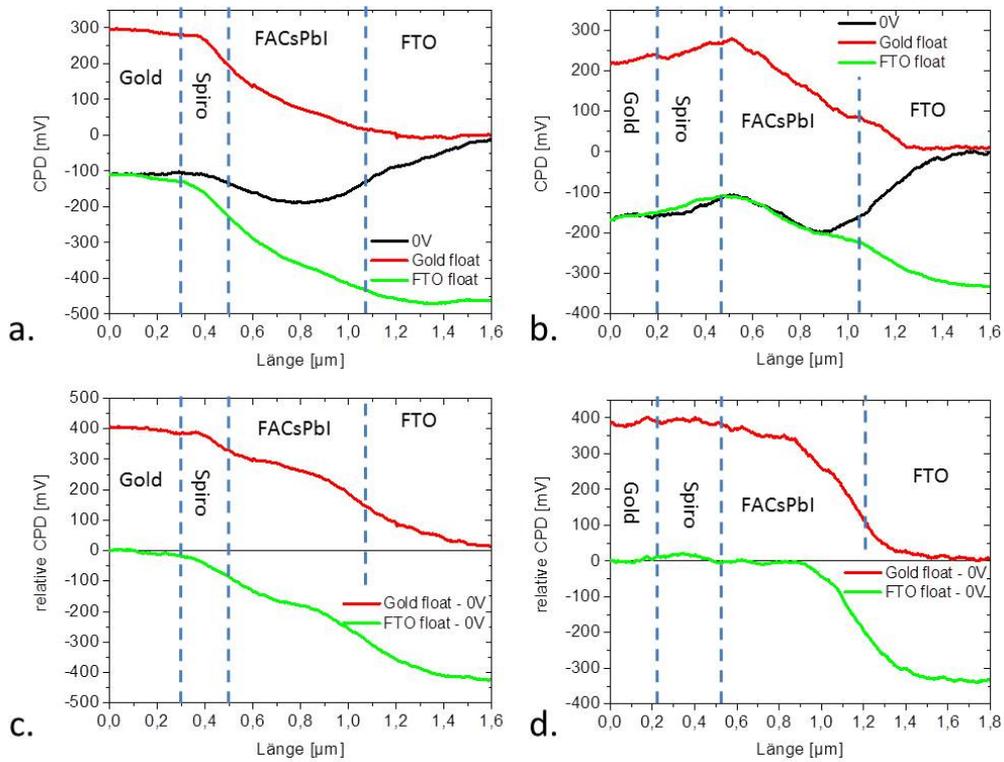
Zur weiteren Analyse wurde das CPD Profil ohne angelegte Spannung von denen mit angelegter Spannung subtrahiert. Die dadurch entstehenden relativen Profile sind in den Abbildungen 5.38 c. und d. gezeigt. Abbildung c. zeigt das relative CPD Profil einer neu prozessierten Solarzelle. Es ist zu sehen, dass für alle Spannungen ein gleichmäßiger Abfall über dem gesamten Zellenquerschnitt auftritt. Wird der Fall der degradierten Zelle in d. betrachtet, fällt auf, dass ein Großteil des Abfalls am FACsPbI<sub>3</sub>/TiO<sub>x</sub>/FTO Kontakt auftritt. Für den Fall der negativen Spannung ist sogar der gesamte Abfall an diesem Kontakt zu beobachten.

Als nächstes wurden die Zellen unter Beleuchtung mit einer Weißlicht LED vermessen, um die Arbeitsbedingungen einer Solarzelle besser zu simulieren. Hierbei wird nicht nur ein Potential von außen angelegt, sondern es bilden sich freie Ladungsträger in der Zelle. Die gemessenen CPD Profile sind in den Abbildungen 5.39 a. und b. dargestellt. In schwarz ist beide Male das Profil mit beiden Kontakten auf Erde dargestellt, in rot mit gelöstem Goldkontakt (Gold float) und in grün mit gelöstem FTO Kontakt (FTO float). Die Profile wurden im Nachhinein so verschoben, dass der noch angeschlossene Kontakt mit dem 0 V Profil übereinstimmt. Das FTO Niveau des 0 V Profils wurde dabei wieder auf 0 V gelegt. Dabei baut sich, wie in Abschnitt 5.4.2.1 beschrieben,  $V_{OC}$  am jeweils gezogenem Kontakt auf. Zur weiteren Analyse werden wieder die Profile mit beiden Kontakten auf Erde von den anderen mit jeweils einem gezogenem Kontakt abgezogen, was in c. und d. gezeigt ist. Bei diesen Abbildungen fällt noch mehr, als bei den im Dunkeln gemessenen Profilen, der Unterschied des Abfalls über den verschiedenen Querschnitten auf. Es wird noch einmal der Abfall über den kompletten Querschnitt für die neu prozessierte Zelle deutlich und der Abfall am FACsPbI<sub>3</sub>/C-TiO<sub>x</sub>/FTO Kontakt für die degradierte Zelle.

### 5.4.3.1 Diskussion der Ergebnisse

Es konnte ein messbarer Unterschied in den CPD Profilen entlang des Solarzellenquerschnitts zwischen einer neu prozessierten und einer degradierten Solarzelle festgestellt werden. Die relativen CPD Profile zeigen, dass der Potentialabfall für die neu prozessierte Zelle über den kompletten Querschnitt erfolgt. Dies bedeutet, dass sich auch in dieser Messung keine Potentialbarrieren durch Kontaktprobleme aufbauen. Im Falle der degradierten Zelle findet der komplette Potentialabfall nur am Elektronenkontakt statt. Es baut sich demnach im Laufe der Zeit eine Potentialbarriere an diesem Kontakt auf, welche die Arbeitsweise der Solarzelle einschränkt. Im Vergleich zur Theorie [120, 177] und den Messungen [115, 116] an planaren Solarzellen mit MAPbI<sub>3</sub> als Absor-

## 5.4 Solarzellencharakterisierung mit Hilfe von SKPM



**Abbildung 5.39:** CPD Profile von FACsPbI<sub>3</sub> Solarzellenquerschnitten unter Beleuchtung mit offenem Stromkreis. In a. sind die CPD Profile einer neu prozessierten Solarzelle zu sehen. Es werden die Profile für beide Kontakte auf Erde (schwarz), gezogener Goldkontakt (rot) und gezogener FTO Kontakt (grün) gezeigt. In c. ist der zu diesen Messungen gehörende relative Verlauf abgebildet. Dazu wurde das Profil mit beiden Kontakten auf Erde von denen mit einem gezogenen Kontakt abgezogen. In b. und d. ist das gleiche für den Fall einer degradierten Probe gezeigt.

berschicht, kann festgestellt werden, dass sich im Falle des FACsPbI<sub>3</sub> keine feldfreie Zone innerhalb der Absorberschicht einstellt. Dies spricht entweder dafür, dass diese Schicht stabiler ist oder kristalliner [122].

Für die Ursache dieses Verhaltens bei der Degradation könnte es verschiedene Möglichkeiten geben. Es könnte eine Reaktion des TiO<sub>x</sub> mit dem FACsPbI<sub>3</sub> geschehen. Dabei wären die wahrscheinlichsten Reaktionspartner wohl das Cs oder das I. Eine weitere Möglichkeit wäre, dass der organische Teil des FACsPbI<sub>3</sub> analog zu MAPbI<sub>3</sub> aus dem Film verdampft. Dies würde wahrscheinlich zuerst am oberen Kontakt beginnen und sich dann weiter nach unten fortsetzen, sodass eine Potentialbarriere am unteren Kontakt entstehen kann, oder nur noch an diesem der eigentliche Film vorhanden ist. Es könnte auch eine Ionen-Migration vorliegen, bei der z.B. Ti-Ionen in die FACsPbI<sub>3</sub> Schicht diffundieren [177]. Es könnte auch eine FA Wanderung im inneren Feld der Zelle stattfinden, sodass sich die FA Ionen am Elektronenkontakt ansammeln oder der TiO<sub>x</sub> Film saugt Wasser aus der Umgebungsatmosphäre und erhält dadurch einen blockenden Charakter für Elektronen. Ein weiterer Ansatz könnte auch eine Diffusion der Li-Ionen des Spiro-OMeTAD in die Absorberschicht sein und dadurch eine p-Dotierung in der Schicht errichten, bis in der Nähe des Elektronenkontaktes ein pn-Übergang aufgebaut ist. Aus der Literatur ist bekannt, dass eine Potentialbarriere an einem Kontakt zu einer Verschlechterung der Solarzeleigenschaften führt [180, 181]. Welcher Mechanismus genau vorliegt, muss noch näher untersucht werden.

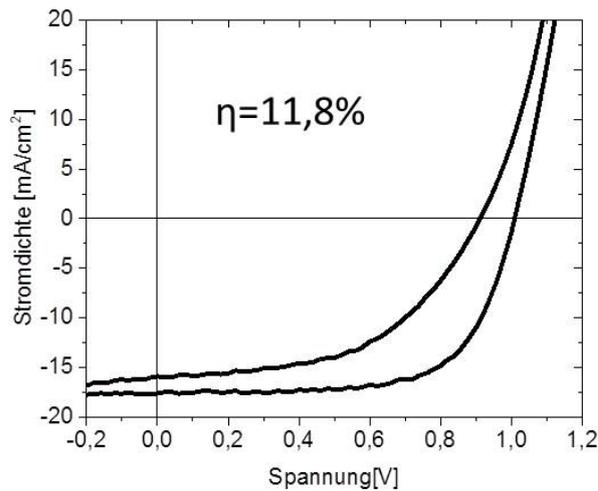
Um dieser Degradation entgegenzuwirken könnte das TiO<sub>x</sub> ausgetauscht werden gegen einen stabileren Elektronenleiter. Außerdem könnte eine Verkapselung der Zelle die Schichten vor der Umgebung schützen. Diese Degradation tritt jedoch auch ohne Beleuchtung und ohne Anlegen einer Spannung auf, was eine Ionen-Migration als Degradationsmechanismus eher unwahrscheinlich macht.

Wie in Abbildung 5.40 zu sehen ist, können auch Solarzellen dieser Struktur mit höheren Effizienzen prozessiert werden, an denen die Messungen nach Fertigstellung dieser Arbeit fortgesetzt werden sollen.

### 5.4.4 SKPM Messungen an MAPbI<sub>3</sub> Solarzellen mit organischen Kontaktmaterialien

Die in diesem Abschnitt präsentierten Ergebnisse wurden an Querschnitten von Solarzellen mit organischen Kontaktmaterialien gemessen. Diese Solarzellen wurden in der Gruppe von Professor Bolink in Valencia hergestellt [51]. Die vermessenen Strukturen waren p-i-n und n-i-p Solarzellen. Hierbei wurde das

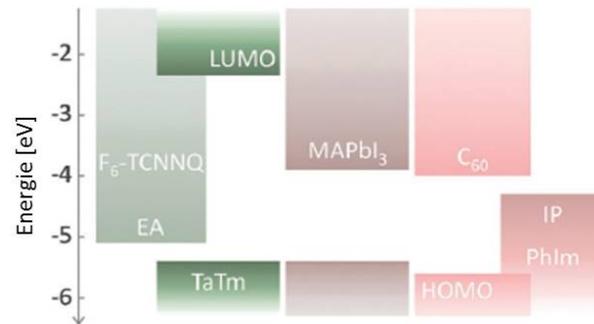
#### 5.4 Solarzellencharakterisierung mit Hilfe von SKPM



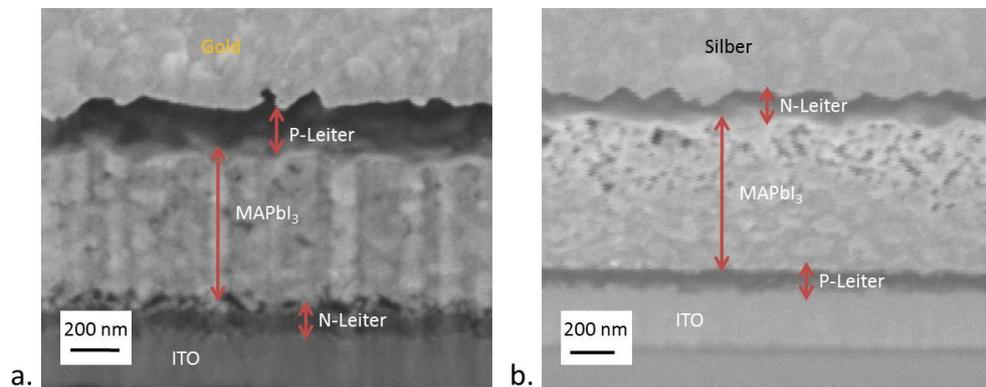
**Abbildung 5.40:** Strom-Spannungskennlinie einer FACsPbI<sub>3</sub> nach Stand der Technik in unserem Labor. Die Solarzelle besitzt eine Effizienz von 11,842%.

MAPbI<sub>3</sub> als intrinsisch angenommen (vgl. Abbildung 2.15). Die Kontakte waren in beiden Fällen ITO und Gold bzw. Silber für n-i-p respektive p-i-n Zellen. Die p-leitende Schicht bestand aus 10 nm reinem N4,N4,N4'',N4''-tetra([1,1'-biphenyl]-4-yl)-[1,1':4',1''-terphenyl]-4,4''-diamine (TaTm) und 40 nm TaTm dotiert mit 2,2'-(perfluoronaphthalene-2,6- diylidene) dimalononitrile (F<sub>6</sub>-TCNNQ). Die n-leitende Schicht bestand aus 10 nm C<sub>60</sub> und 40 nm C<sub>60</sub> dotiert mit N1,N4-bis(tri-p-tolylphosphoranylidene)-benzene-1,4-diamine (PhIm). Abbildung 5.41 zeigt die Energiebänder der verschiedenen Materialien, um die Bandanpassung und Selektivität der Kontakte zu verdeutlichen. REM Bilder der Querschnitte sind in Abbildung 5.42 gezeigt. In a. ist der Querschnitt der p-i-n Zelle gezeigt und in b. der n-i-p Zelle. Da mit dem REM nur ein leichter Materialkontrast erzielt werden kann, sehen beide Bilder ähnlich aus. In beiden Fällen kann jedoch zwischen dem ITO, der p-leitenden Schicht, dem MAPbI<sub>3</sub>, der n-leitenden Schicht und dem Gold bzw. Silber unterschieden werden. Die Schichtdicken entsprechen 50 nm für die p- bzw. n-Leiter und 500 nm für den MAPbI<sub>3</sub>. Das komplette Bauteil ist vollständig vakuumprozessiert und alle folgenden Messungen wurden in-situ durchgeführt. Nur zum Schneiden und Aufbauen der Zellen auf den AFM-Halter (s. Abbildung 3.8) wurden die Zellen für nicht länger als 30min der Umgebungsatmosphäre ausgesetzt.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

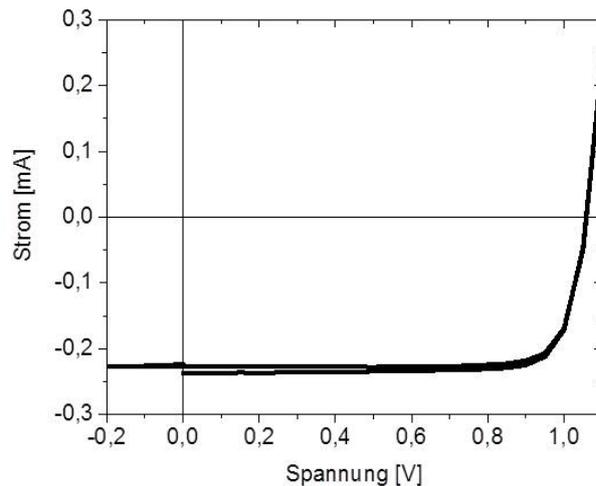


**Abbildung 5.41:** Darstellung der Energieniveaus der organischen Kontaktmaterialien und des  $\text{MAPbI}_3$  (aus [51]).



**Abbildung 5.42:** REM Aufnahmen des Solarzellenquerschnitts von  $\text{MAPbI}_3$  Solarzellen mit organischen Kontakten. Die gezeigten Solarzellen sind vollständig vakuumprozessiert. In a. wird der Schichtstapel der n-i-p Zelle und in b. der p-i-n Zelle gezeigt. Die verschiedenen Schichten sind eingezeichnet und benannt.

## 5.4 Solarzellencharakterisierung mit Hilfe von SKPM



**Abbildung 5.43:** Strom-Spannungskennlinie einer n-i-p Solarzelle mit organischen Kontakten unter Beleuchtung mit einer Weißlicht LED.

### 5.4.4.1 SKPM Messungen an einer n-i-p Struktur

Exemplarisch für diese Schichtstruktur ist der Querschnitt bereits in Abbildung 5.42 a. dargestellt. Für diese Struktur wurde das ITO auf Erde gelegt und die verschiedenen Spannungen zum Betreiben der Solarzelle wurden an dem Goldkontakt angelegt. Es ist zu erwähnen, dass die Zellen sehr empfindlich sind, wodurch im Laufe dieser Arbeit nur drei verschiedene vermessen werden konnten. Diese Messungen werden im Folgenden vorgestellt, zuerst wird auf die Zelle mit den besten elektronischen Eigenschaften eingegangen und im Anschluss auf die mit den etwas schlechteren.

Abbildung 5.43 zeigt eine Strom-Spannungskennlinie der ersten Zelle unter Beleuchtung mit einer Weißlicht LED, die in unserem Mikroskop aufgenommen wurde. Diese Kennlinie wurde aufgenommen, nachdem der Querschnitt freigelegt wurde. Die angegebenen Leistungsmerkmale der Solarzelle wurden unter AM 1,5G Beleuchtung in Valencia gemessen. Die Weißlicht LED auf dem Substrathalter wurde so eingestellt, dass die  $V_{OC}$  der Zelle dem in Valencia gemessenen Wert entspricht. Für die weiteren Zellen wurde darauf geachtet, dass die Einstellungen der LED exakt gleich sind, um die Messergebnisse vergleichbar zu machen. Die erste Zelle, die vermessen wurde, hatte eine Effizienz von 17,28%, einen  $I_{SC}$  von  $21,10 \frac{mA}{cm^2}$  und eine  $V_{OC}$  von 1,058 V. Der Füllfaktor lag bei 77%.

Die erste Messung an dieser Zelle war das Anlegen einer äußeren Spannung

im Dunkeln und im Anschluss unter Beleuchtung. Hierbei wurde 0,5 V als Spannung gewählt, da die Zelle noch für andere Messungen dienen sollte, die im weiteren Verlauf beschrieben werden. Das CPD Profil für die Messung im Dunkeln ist in Abbildung 5.44 a. gezeigt. In schwarz ist das Profil der Messung ohne angelegte Spannung gezeigt und in rot mit angelegter Spannung. Es ist zu erkennen, dass sich der Verlauf des roten Profils von dem des schwarzen unterscheidet. Es ist deutlich zu erkennen, dass im Fall der angelegten Spannung die CPD Richtung Metallkontakt zunimmt. Dieser Verlauf ist so, da an diesem Kontakt die Spannung anliegt und der ITO Kontakt weiterhin auf Erde liegt. Der Offset, der sich einstellt, liegt, wie in Abschnitt 3.2.3.2 erläutert, an den Wechselwirkungen des Cantileverstegs mit der Metalloberfläche, an der die Spannung anliegt. Dies soll im Folgenden nicht mehr betrachtet werden. Zusätzlich wurden in die Abbildung die verschiedenen Schichten eingezeichnet, um den Potentialverlauf den verschiedenen Schichten zuzuordnen.

Um festzustellen, über welchem Bereich des Querschnitts das Potential abfällt, wurde das Profil, welches ohne angelegte Spannung aufgenommen wurde, von dem mit 0,5 V angelegter Spannung abgezogen. Das Resultat ist in Abbildung 5.44 c. gezeigt. Der Verlauf dieses relativen Spannungsabfalls zeigt, dass der Abfall über dem kompletten Solarzellenquerschnitt stattfindet.

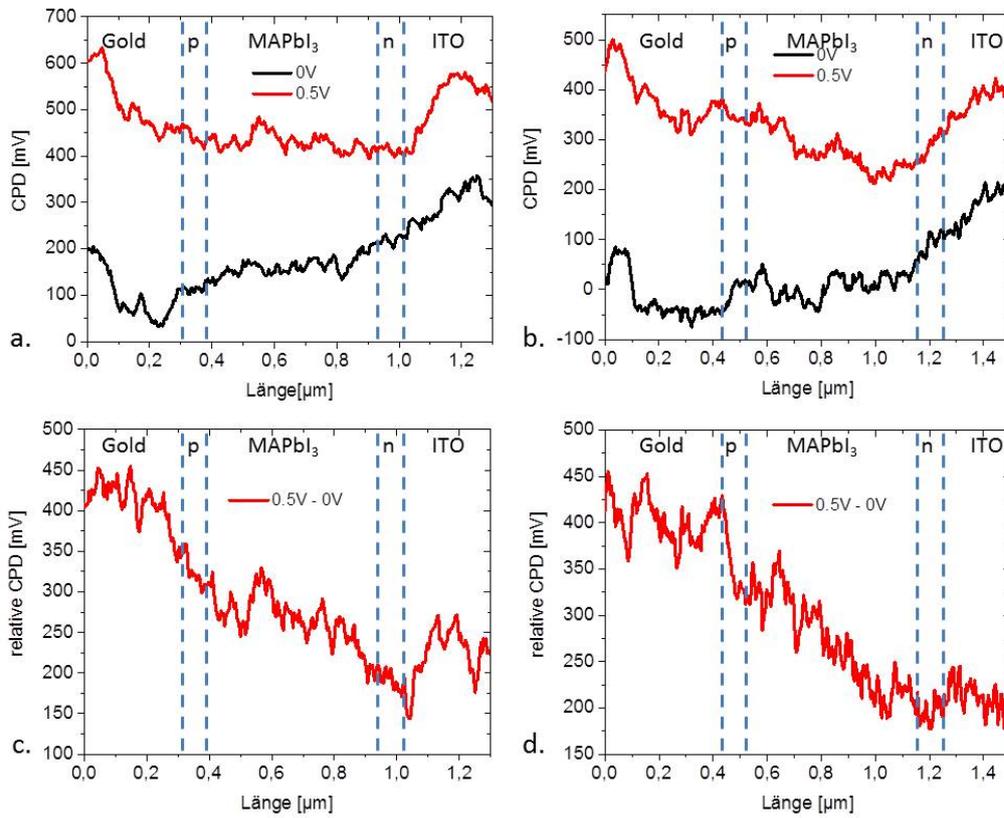
Im nächsten Schritt wurde die Solarzelle mit der LED beleuchtet. Die LED wurde dabei wie beschrieben eingestellt und gewartet, bis sie konstant strahlte. Im Anschluss wurden wieder die CPD Profile für keine angelegte Spannung und für 0,5 V angelegte Spannung aufgenommen. Diese sind in Abbildung 5.44 b. in schwarz und rot zu sehen. Es ist eine Änderung im Verlauf der CPD Profile zu beobachten. Auch hier muss die CPD zum Metallkontakt hin ansteigen, da an diesem erneut die Spannung anliegt.

Zur Veranschaulichung des Potentialabfalls entlang des Querschnitts wurde wie gewohnt vorgegangen und das Profil ohne angelegte Spannung von dem mit 0,5 V angelegter Spannung abgezogen. Der relative CPD Verlauf ist in Abbildung 5.44 d. gezeigt. Der Verlauf zeigt auch in diesem Fall einen Abfall über dem gesamten Querschnitt.

Für die zweite Zelle dieser Art waren die in Valencia gemessenen Werte 1,037 V für die  $V_{OC}$ ,  $20,09 \frac{mA}{cm^2}$  für die  $I_{SC}$  und bei einem Füllfaktor von 79% eine Effizienz von 16,46%. Im Vergleich zu der ersten vermessenen Zelle ist vor allem ein kleinerer Kurzschlussstrom zu erkennen, der die kleinere Effizienz bedingt. Im Folgenden soll untersucht werden, ob sich dieser kleinere Kurzschlussstrom auf eine Änderung in den SKPM Messungen zurückführen lässt. Die ersten Messungen wurden wieder im Dunkeln durchgeführt.

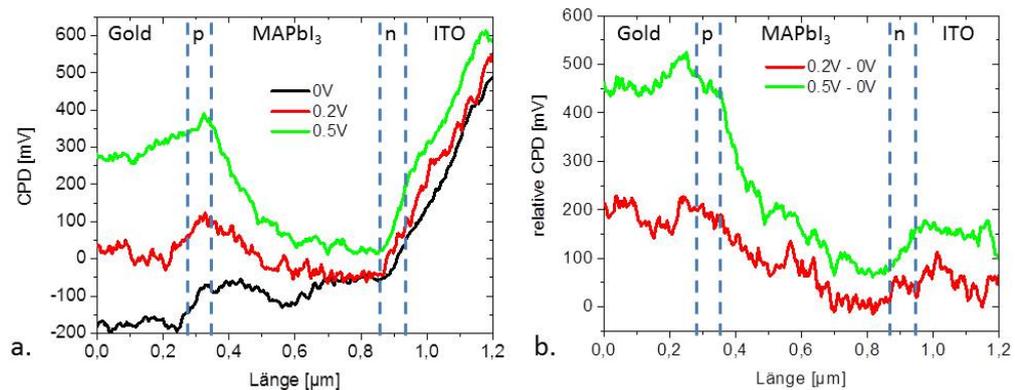
Die verschiedenen CPD Profile sind in Abbildung 5.45 a. dargestellt. In schwarz ist das Profil ohne angelegte Spannung zu sehen, in rot bei einer

## 5.4 Solarzellencharakterisierung mit Hilfe von SKPM



**Abbildung 5.44:** CPD Profile eines MAPbI<sub>3</sub> n-i-p Solarzellenquerschnitts mit organischen Kontakten. In a. und b. werden die CPD Profile im Dunkeln respektive unter Beleuchtung mit keiner angelegten Spannung und bei Anlegen von 0,5 V gezeigt. Der relative Potentialabfall wird für die Messung im Dunkeln in c. und unter Beleuchtung in d. gezeigt.

## 5 Ergebnisse und Diskussion



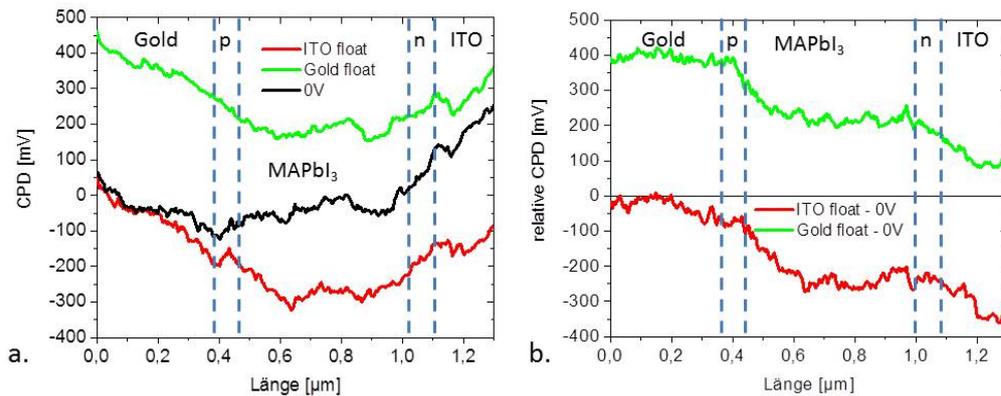
**Abbildung 5.45:** CPD Profile eines MAPbI<sub>3</sub> n-i-p Solarzellenquerschnitts mit organischen Kontakten. In a. werden die CPD Profile im Dunkeln und keiner angelegten Spannung und bei Anlegen von 0,2 V und 0,5 V gezeigt. Der relative Potentialabfall für die angelegten Spannungen wird in b. gezeigt.

angelegten Spannung von 0,2 V und in grün bei einer angelegten Spannung von 0,5 V. Es ist wieder zu erkennen, dass das Anlegen der Spannung die CPD auf der Seite des Goldkontaktes erhöht und sich die CPD Profile zum ITO hin annähern.

Die relativen Potentialabfälle sind in Abbildung 5.45 b. dargestellt. In rot ist hier das Profil ohne angelegte Spannung von dem mit 0,2 V angelegter Spannung abgezogen und in grün von dem mit 0,5 V angelegter Spannung. Die Abfälle finden auch hier über dem kompletten Querschnitt statt. Die Abfälle erscheinen jedoch stärker in der Nähe der selektiven Kontakte aufzutreten.

Im nächsten Schritt wurde die Solarzelle wieder mit der LED beleuchtet. Dieses mal wurde jedoch keine Spannung von außen angelegt, sondern die Spannung wurde in der Solarzelle durch Ziehen eines Kontaktes aufgebaut. Es wurde zuerst der ITO Kontakt abgezogen und im Anschluss der Goldkontakt. Die dazugehörigen CPD Profile sind in Abbildung 5.46 a. gezeigt. In schwarz ist das Profil zu sehen, bei dem beide Kontakte auf Erde liegen. In rot ist das Profil mit gezogenem ITO Kontakt gezeigt. Es ist zu erkennen, wie sich ein Potential am ITO Kontakt aufbaut und die CPD nach unten geht. Im Anschluss wurde der Kontakt wieder angeschlossen und gewartet, bis die Ausgangssituation erreicht wurde. Dies ist hier der Übersichtlichkeit halber nicht gezeigt. Danach wurde der Gold Kontakt gezogen, was in grün dargestellt ist. Die CPD schiebt am Goldkontakt nach oben und fällt zum ITO hin ab. Die aufgebauten Potentiale in der Zelle sollten in beiden Fällen dem gleichen

## 5.4 Solarzellencharakterisierung mit Hilfe von SKPM



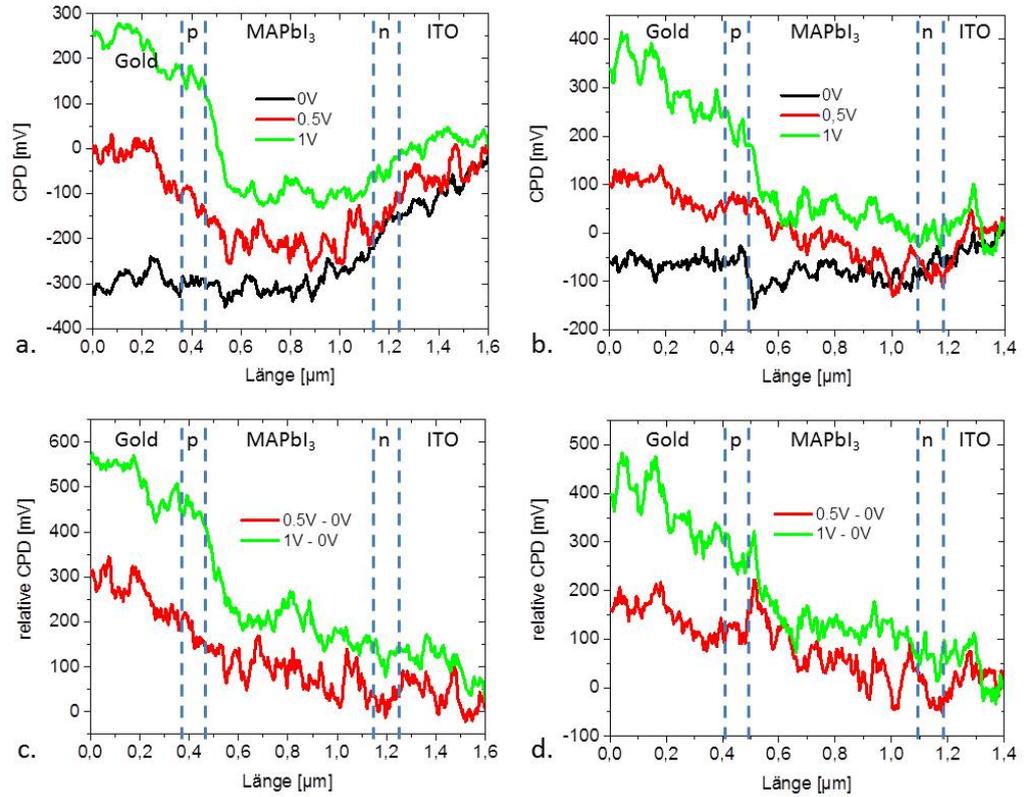
**Abbildung 5.46:** CPD Profile eines MAPbI<sub>3</sub> n-i-p Solarzellenquerschnitts mit organischen Kontakten. In a. werden die CPD Profile unter Beleuchtung mit beiden Kontakten auf Erde (0V), gezogenem ITO Kontakt (ITO float) und gezogenem Goldkontakt (Gold float) gezeigt. Der relative Potentialabfall für die gezogenen Kontakte wird in b. dargestellt.

entsprechen, als wenn  $V_{OC}$  von außen angelegt würde.

Zur Analyse der Potentialabfälle wurden die relativen Potentialverläufe gebildet. Diese sind in Abbildung 5.46 b. dargestellt. In rot ist der relative Potentialverlauf für den gezogenen ITO Kontakt und in grün für den gezogenen Gold Kontakt dargestellt. Beide relativen Profile haben den gleichen Verlauf. Es ist ein Potentialabfall vor allem über den selektiven Kontakten zu erkennen. Dieser zieht sich in die MAPbI<sub>3</sub> Schicht hinein.

Die dritte Zelle, die hier vorgestellt wird, hat eine Effizienz von 14,38%. Die geringere Effizienz ist vor allem durch einen schlechteren Füllfaktor und einen niedrigeren Kurzschlussstrom bedingt. Der Füllfaktor beträgt für diese Zelle nur 71% und der  $I_{SC}$   $19,48 \frac{mA}{cm^2}$ . Die  $V_{OC}$  ist mit 1,047V mit der der vorigen Zellen vergleichbar. Es wurden erneut Messungen im Dunkeln und unter Beleuchtung mit angelegten Spannungen durchgeführt. Abbildung 5.47 a. zeigt zunächst die verschiedenen CPD Profile im Dunkeln. In schwarz ist wieder das Profil ohne angelegte Spannung gezeigt, in rot das mit 0,5 V angelegter Spannung und in grün das mit 1 V angelegter Spannung. Die am Goldkontakt angelegte Spannung ist durch die erhöhte CPD deutlich zu erkennen, bis sich die Profile zum ITO hin annähern. Die daraus resultierenden relativen Verläufe sind in Abbildung 5.47 c. gezeigt. Es wurde das Profil ohne angelegte Spannung von den anderen beiden abgezogen. Sowohl für den in rot dargestellten relativen Verlauf bei 0,5 V angelegter Spannung als auch bei dem in grün dargestellten

## 5 Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 5.47:** CPD Profile eines MAPbI<sub>3</sub> n-i-p Solarzellenquerschnitts mit organischen Kontakten. In a. und b. werden die CPD Profile im Dunkeln respektive unter Beleuchtung mit keiner angelegten Spannung und bei Anlegen von 0,5 V und 1 V gezeigt. Die relativen Potentialabfälle für die angelegten Spannungen im Dunkeln werden in c. und unter Beleuchtung in d. gezeigt.

für 1 V angelegte Spannung ist zu erkennen, dass ein Abfall vor allem in der Nähe des Lochkontaktes stattfindet.

Im Anschluss wurde die Zelle beleuchtet, um festzustellen, ob diese Potentialbarriere auch unter Beleuchtung auftritt. Die CPD Profile zu diesen Messungen sind in Abbildung 5.47 b. gezeigt. In schwarz ist wieder das Profil ohne angelegte Spannung gezeigt und in rot und grün sind 0,5 V respektive 1 V dargestellt. Die relativen Verläufe hierzu sind in Abbildung 5.47 d. dargestellt. Es sieht dabei so aus, dass der Potentialabfall für das Anlegen von 0,5 V über den kompletten Querschnitt erfolgt, wobei dies schwer zu deuten ist. Bei Anlegen von 1 V wird der Abfall am Lochkontakt jedoch wieder stärker.

### 5.4.4.1.1 Diskussion der Ergebnisse

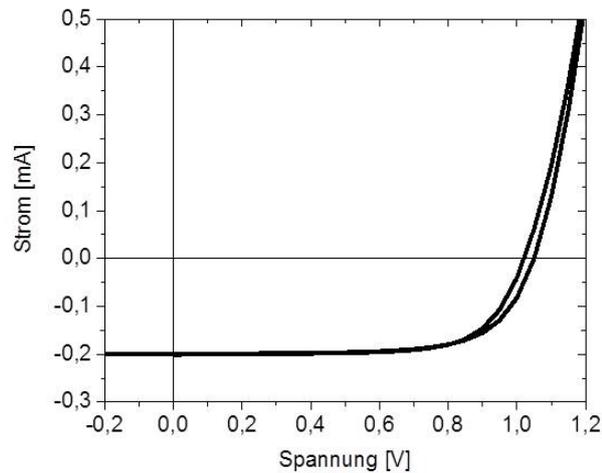
Beim Vergleich der drei verschiedenen Solarzellen fällt auf, dass die Kontakte eine sehr wichtige Rolle spielen. Für die am besten funktionierende Zelle scheinen keine Kontaktprobleme zu bestehen. Es bilden sich dort weder unter Beleuchtung noch im Dunkeln Potentialbarrieren aus. Im Fall der zweiten Zelle scheint es, als würden sich kleinere Potentialbarrieren ausbilden. Vor allem unter Beleuchtung werden diese an den selektiven Kontakten deutlich. Bei der dritten und ineffizientesten Zelle scheint es, dass hauptsächlich am Lochkontakt eine Potentialbarriere ausgebildet wird. Für das Anlegen von 0,5 V ist dies schwer zu erkennen, bei 1 V wird diese Barriere jedoch sehr deutlich. Es scheinen also auch hier schon kleine Änderungen an den Kontakten die Eigenschaften der Solarzelle zu beeinflussen [180] (s. Abbildung 2.15).

Das Auftreten der Potentialbarriere kann verschiedene Gründe haben. Eine Möglichkeit ist das Hineindiffundieren von Gold in den p-Leiter [182], wodurch er verändert wird. Eine Verschlechterung der Zelle könnte jedoch auch entstehen, wenn das Aufdampfen des Lochkontaktes auf die MAPbI<sub>3</sub> Schicht nicht richtig funktioniert. Dabei könnte das Material des Lochkontaktes in das MAPbI<sub>3</sub> hineindiffundieren, wobei gezeigt wurde, dass dieser Effekt für die Verbesserung der Zelle sorgen könnte [183, 184], wenn dieser Effekt zu groß wird, verschlechtert er die Zelle jedoch wieder [185].

### 5.4.4.2 SKPM Messungen an einer p-i-n Struktur

Die zweite Struktur mit organischen Kontaktmaterialien soll im Folgenden näher untersucht werden. Eine REM Aufnahme des Querschnitts ist exemplarisch für alle vermessenen Zellen in Abbildung 5.42 b. zu sehen. Wie im vorigen Abschnitt wurden verschiedene Solarzelle vermessen, die unterschiedliche Leistungsmerkmale aufwiesen. Zuerst wird wieder die Solarzelle vorgestellt, welche die beste Effizienz aufwies. Abbildung 5.48 zeigt die Strom-Spannungskennlinie

## 5 Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 5.48:** Strom-Spannungskennlinie einer p-i-n Solarzelle mit organischen Kontakten unter Beleuchtung mit einer Weißlicht LED.

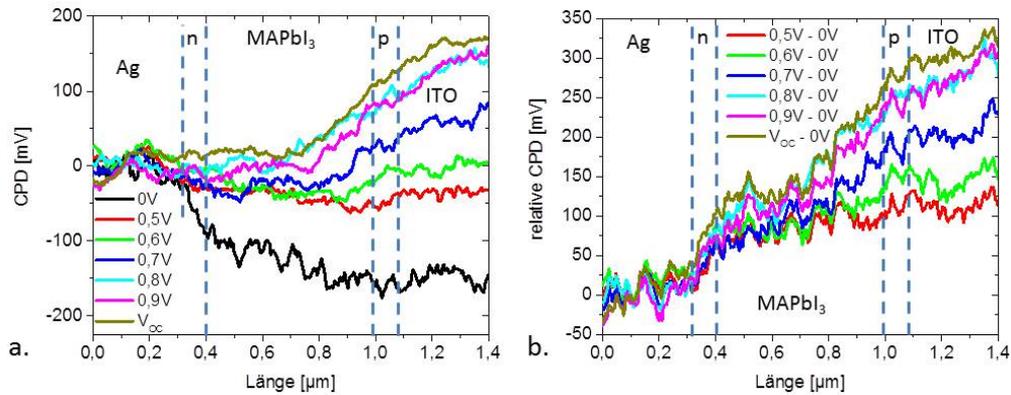
der Solarzelle, die im Messgerät unter Beleuchtung mit einer Weißlicht LED aufgenommen wurde. Die Kennlinie wurde aufgenommen, nachdem der Querschnitt der Zelle freigelegt wurde. Die beste p-i-n Zelle, die vermessen wurde, hatte eine Effizienz von 15,36%. Diese Effizienz wurde erreicht mit einem  $I_{SC}$  von  $20,47 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ , eine  $V_{OC}$  von 1,048 V und einem Füllfaktor von 72%. Die SKPM Messungen wurden unter Beleuchtung mit verschiedenen Spannungen aufgenommen.

Die CPD Profile sind in Abbildung 5.49 a. gezeigt. Es wurden Spannungen von 0,5 V bis  $V_{OC}$  in 0,1 V-Schritten angelegt. Es ist in der Abbildung zu erkennen, dass die Spannung am ITO Kontakt anliegt und zum Silber hin abfällt. Für die relativen Profile, die in Abbildung 5.49 b. gezeigt werden, wurde die Messung ohne angelegte Spannung von den anderen abgezogen. Es ist zu erkennen, dass ein Abfall über den kompletten Querschnitt eintritt. Ein etwas stärkerer Abfall am Elektronenkontakt kann jedoch beobachtet werden, welcher in dieser Geometrie den Topkontakt darstellt. Mit steigender Spannung verschwindet dieser Abfall.

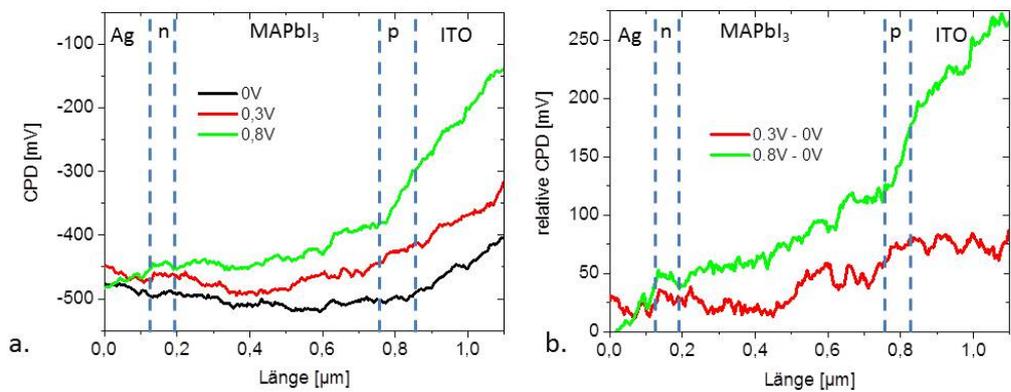
Die zweite Zelle, die vermessen wurde, hatte ähnliche Leistungsmerkmale wie die Erste. Sie wurde gewählt, um eine Messung im Dunkeln als Vergleich zu erhalten. Die Zelle hatte eine Effizienz von 15,15%, eine  $V_{OC}$  von 1,043 V, einen  $I_{SC}$  von  $20,34 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$  und einen Füllfaktor von 71%. Es wurden in diesem Fall im Dunkeln 0,3 V und 0,8 V an die Zelle angelegt.

Die zu diesen Messungen gehörenden CPD Profile werden in Abbildung

## 5.4 Solarzellencharakterisierung mit Hilfe von SKPM

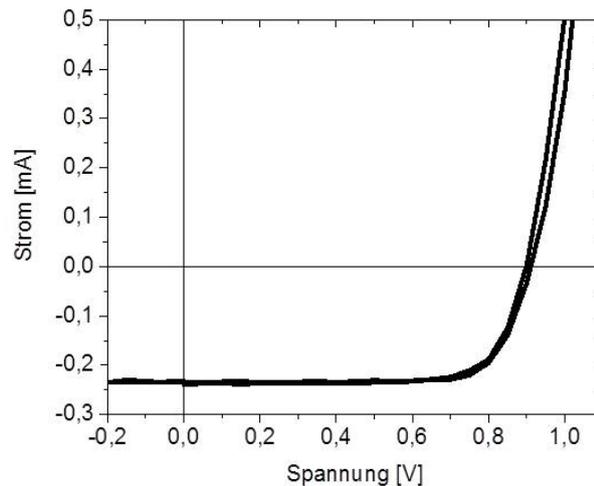


**Abbildung 5.49:** CPD Profile eines MAPbI<sub>3</sub> p-i-n Solarzellenquerschnitts mit organischen Kontakten. In a. werden die CPD Profile unter Bleuchtung mit keiner angelegten Spannung und angelegten Spannungen von 0,5 V -  $V_{OC}$  gezeigt. Die relativen Potentialabfälle für die angelegten Spannungen werden in b. dargestellt.



**Abbildung 5.50:** CPD Profile eines MAPbI<sub>3</sub> p-i-n Solarzellenquerschnitts mit organischen Kontakten. In a. werden die CPD Profile im Dunkeln mit keiner angelegten Spannung und angelegten Spannungen von 0,3 V und 0,8 V gezeigt. Die relativen Potentialabfälle für die angelegten Spannungen werden in b. dargestellt.

## 5 Ergebnisse und Diskussion



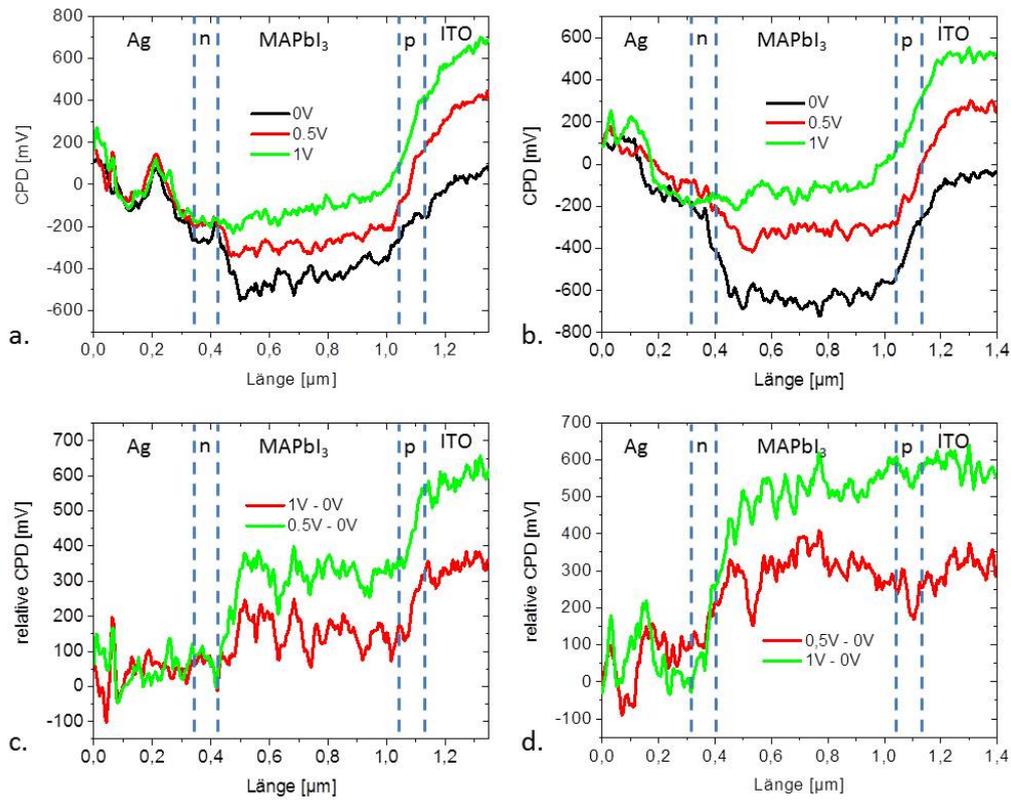
**Abbildung 5.51:** Strom-Spannungskennlinie einer weiteren p-i-n Solarzelle mit organischen Kontakten unter Beleuchtung mit einer Weißlicht LED.

5.50 a. gezeigt. In schwarz ist das Profil ohne angelegte Spannung zu sehen, in rot mit 0,3 V und in grün mit 0,8 V. Es kann das Ansteigen der CPD am ITO beobachtet werden und der Abfall zum Silber hin. Die relativen Potentialverläufe sind in Abbildung 5.50 b. gezeigt. Auch hier zeigen die Profile einen Potentialabfall über den kompletten Querschnitt. Dieser scheint jedoch vor allem für 0,8 V verstärkt am Lochleiter aufzutreten.

Als nächstes wurde eine Zelle vermessen mit einer Effizienz von 14,65%. Diese Zelle hatte einen etwas kleineren  $I_{SC}$  mit  $19,66 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$  und eine etwas kleinere  $V_{OC}$  von 1,005 V. Der Füllfaktor der Zelle lag jedoch bei 74% wodurch die Effizienz nicht deutlich schlechter war als bei der vorigen Zelle. Die Kennlinie, die nach dem Freilegen des Querschnitts in unserem Mikroskop, unter Beleuchtung mit einer Weißlicht LED, aufgenommen wurde, ist in Abbildung 5.51 gezeigt. Diese Zelle wurde zuerst im Dunkeln vermessen mit angelegten Spannungen von 0 V, 0,5 V und 1 V.

Die dazugehörigen Profile der CPD sind in Abbildung 5.52 a. gezeigt. Es ist ein ähnlicher Verlauf wie bei der anderen im Dunkeln vermessenen Zelle zu erkennen. Abbildung 5.52 c. zeigt die relativen Potentialverläufe dieser Zelle. Hierzu wurde wieder das 0 V Profil von den anderen beiden Profilen abgezogen. In rot ist der relative Verlauf des 0,5 V Profils gezeigt und in grün des 1 V Profils. Es liegen zwei Abfälle an den Kontaktmaterialien vor. Über der  $\text{MAPbI}_3$  Schicht findet kein Abfall statt. Zur weiteren Untersuchung wurde die Zelle beleuchtet und auf die gleiche Art mit 0 V, 0,5 V und 1 V

## 5.4 Solarzellencharakterisierung mit Hilfe von SKPM



**Abbildung 5.52:** CPD Profile eines MAPbI<sub>3</sub> p-i-n Solarzellenquerschnitts mit organischen Kontakten. In a. und b. werden die CPD Profile im Dunkeln respektive unter Beleuchtung mit keiner angelegten Spannung und bei Anlegen von 0,5 V und 1 V gezeigt. Die relativen Potentialabfälle für die angelegten Spannungen im Dunkeln werden in c. und unter Beleuchtung in d. gezeigt.

vermessen. Die dazugehörigen CPD Profile sind in Abbildung 5.52 b. gezeigt. Es ist der zu erwartende Verlauf zu sehen mit einem gleichen Niveau der CPD am Silber und einem unterschiedlichen Anstieg zum ITO. Zur Darstellung des Potentialabfalls wurde erneut das 0 V Profil von den anderen beiden Profilen abgezogen. Dies wird in Abbildung 5.52 d. gezeigt. Sowohl der relative Potentialabfall für angelegte 0,5 V, als auch für angelegte 1 V zeigen keinen Abfall am Lochkontakt sondern nur am Elektronenkontakt. Es ist jedoch auch hier kaum ein Potentialabfall über der MAPbI<sub>3</sub> Schicht zu erkennen.

### 5.4.4.2.1 Diskussion der Ergebnisse

Für die am besten funktionierende Zelle konnte gezeigt werden, dass keine Kontaktprobleme vorliegen. Wenn es eine Potentialbarriere geben sollte, läge diese am ehesten im Bereich des Elektronenkontaktes. Die Messung im Dunkeln an einer Zelle mit ähnlichen Leistungsmerkmalen zeigt, dass eine Potentialbarriere am Lochkontakt vorliegt, wenn höhere Spannungen angelegt werden. Es scheint also einen Unterschied zu geben, ob die Zelle unter Beleuchtung oder im Dunkeln vermessen wird, was auch für organische Solarzellen schon beobachtet werden konnte [180]. Für die dritte Zelle ist ein deutlicher Unterschied zu den besser funktionierenden auszumachen. Die Messungen im Dunkeln zeigen, dass an beiden Kontakten Potentialbarrieren vorliegen. Unter Beleuchtung verschwindet jedoch die Barriere am Lochkontakt und das ganze Potential fällt am Elektronenkontakt ab [178]. Dieser Punkt lässt darauf schließen, dass die Potentialbarriere am Elektronenkontakt die signifikantere ist.

Wird für diese Art der Solarzelle ein Vergleich gezogen, so kann auch hier geschlussfolgert werden, dass vor allem die Kontakte eine wesentliche Rolle für die Leistungsmerkmale der Zelle spielen. Wie bei der n-i-p Struktur ist auch bei der p-i-n Struktur der Topkontakt derjenige, der eine Potentialbarriere ausbildet und dadurch den Wirkungsgrad der Zelle verschlechtert. Dies könnte ein weiteres Indiz dafür sein, dass ein Problem beim Topkontakt der Solarzelle vorhanden ist. Wie auch in unserer Arbeitsgruppe schon festgestellt wurde, kann auf die MAPbI<sub>3</sub> Schicht nur sehr schwer etwas aufgedampft werden, ohne dass es in diese hinein diffundiert. Diese Neigung zum Hineindiffundieren könnte, wie auch das Eintreten von Wasser in den Film, durch einen erhöhten MA-Gehalt im Film verstärkt werden [142]. Auch hier könnte das Passivieren durch die Kontaktmaterialien, die durch die Korngrenzen in das Material hinein diffundieren, ein weiterer Grund sein, der zu Grenzflächendefekten führt [183–185].

#### 5.4.4.3 Auswirkung einer länger angelegten Spannung auf MAPbI<sub>3</sub> Solarzellen

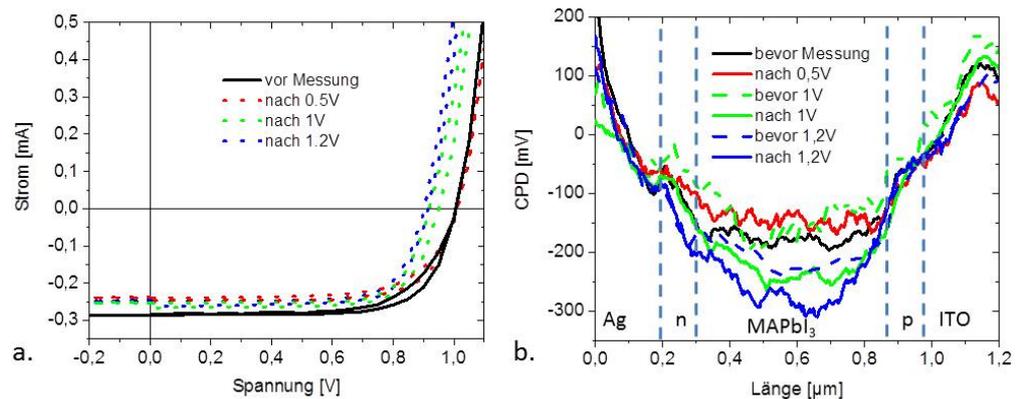
In diesem Abschnitt soll noch einmal auf das Verhalten von MAPbI<sub>3</sub> Schichten unter Anlegen einer äußeren Spannung eingegangen werden. In Abschnitt 5.2 wurde dieses Thema schon einmal an symmetrischen Bauteilen besprochen. In diesem Abschnitt soll untersucht werden, inwieweit sich das Anlegen einer Spannung auf eine Solarzelle auswirkt und ob Unterschiede in der CPD zu erkennen sind. Die ersten Messungen wurden an einer p-i-n Solarzelle durchgeführt und im Anschluss wird die n-i-p Solarzelle behandelt.

Zuerst wurden die Zellen im Dunkeln vermessen und im Anschluss unter Beleuchtung mit einer Weißlicht LED. Für die einzelnen Messungen wurde dabei wie folgt vorgegangen. Für die Messungen im Dunkeln wurde zuerst eine Kennlinie unter Beleuchtung aufgenommen, da diese im Endeffekt das entscheidende Qualitätsmerkmal der Solarzelle ist. Im Anschluss wurde die LED wieder ausgeschaltet und die SKPM Messung gestartet. Nachdem die Messung stabil lief, wurde für 180 s eine Spannung angelegt. Die im Dunkeln verwendeten Spannungen waren 0,5 V, 1 V und 1,2 V. Nach dem Anlegen der Spannung wurde sie wieder auf 0 V zurückgestellt und weitere 180 s gewartet. In dieser Zeit wurde weiter das CPD Signal aufgenommen. Im Anschluss an die 180 s ohne angelegte Spannung wurde erneut eine Kennlinie unter Beleuchtung aufgenommen. Die LED wurde dabei immer mit 2,625 V betrieben, sodass die Kennlinien vergleichbar sind.

Für die Messungen unter Beleuchtung wurde die LED dauerhaft mit 2,625 V betrieben und die Messungen erneut durchgeführt. Bevor die Messungen unter Beleuchtung gestartet wurde, wurde gewartet, bis die Solarzelle einen konstanten Strom aufwies. Dieser ist höher als bei den anfänglichen Messungen im Dunkeln, da die LED mit der Dauer stärker leuchtet und sich etwas erwärmt, wodurch der Strom, der von der Solarzelle erzeugt wird, höher ist. Die  $V_{OC}$  bleibt in diesem Fall jedoch fast gleich (s. Abschnitt 2.1.5 und 2.1.1.2). Die unter Beleuchtung angelegten Spannungen waren 0,5 V,  $V_{OC}$ , 1,2 V, 1,5 V und im Anschluss 1,5 V für 10 Minuten. Danach wurde versucht Änderungen im Verlauf der Kennlinie durch Änderungen im CPD Profil der 0 V Messungen nach Anlegen der Spannung zu korrelieren.

**5.4.4.3.1 Anlegen einer äußeren Spannung an eine MAPbI<sub>3</sub> p-i-n Solarzelle** Zuerst wird das Verhalten der p-i-n Zelle betrachtet. Abbildung 5.53 a. zeigt die verschiedenen Strom-Spannungskennlinien unter Beleuchtung nach dem Anlegen von Spannungen im Dunkeln. Es ist zu erkennen, dass nach dem Anlegen der Spannung die Eigenschaften der Solarzelle schlechter werden.

## 5 Ergebnisse und Diskussion



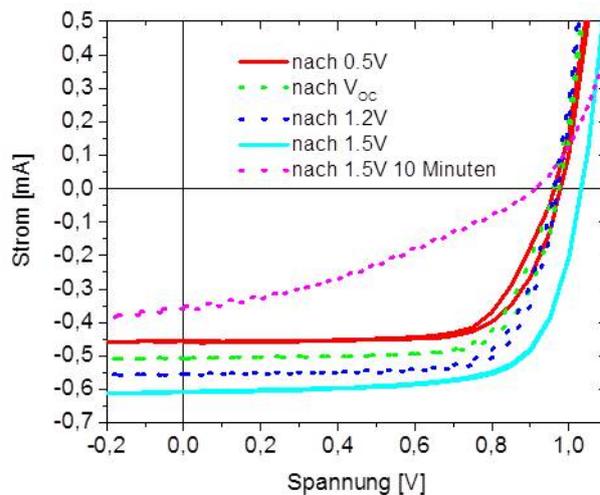
**Abbildung 5.53:** Messungen an einer MAPbI<sub>3</sub> p-i-n Solarzelle mit organischen Kontakten nach Anlegen einer Spannung im Dunkeln. In a. werden die Kennlinien unter Beleuchtung mit einer Weißlicht LED im Mikroskop gezeigt, nach dem zuvor die angegebene Spannung an der Solarzelle anlag. In Abbildung b. werden die CPD Profile dargestellt, die aufgenommen wurden, nachdem die Spannung an der Solarzelle anlag. Die Spannung, die während dieser Messung anlag, war 0 V.

Zuerst nimmt der  $I_{SC}$  ab und im Anschluss auch die  $V_{OC}$ .

Die gemessenen CPD Profile sind in Abbildung 5.53 b. zu sehen. In dieser Abbildung ist das CPD Profil vor Anlegen einer Spannung in schwarz gezeigt. Die weiteren Messungen wurden aufgenommen nachdem die Spannungen angelegt wurden. Während der Aufnahme der CPD Profile lagen jedoch wieder 0 V an. Es ist zu erkennen, dass sich die CPD entlang des Querschnitts nach dem Anlegen von 0,5 V nicht signifikant ändert, weshalb auch die Kennlinie die kleinsten Abweichungen zeigt. Nach 1 V ist eine deutlichere Änderung zu erkennen. In diesem Fall ist die CPD über der MAPbI<sub>3</sub> Schicht abgesenkt, was nach 1,2 V noch deutlicher in Erscheinung tritt. Die gepunkteten CPD Profile wurden aufgenommen, nachdem die Kennlinie aufgenommen wurde und die neue Messung gestartet wurde. Sie zeigen, dass die Änderungen auch nach ein paar Minuten noch bestehen bleiben.

Im Anschluss wurde die selbe Zelle mit der LED dauerhaft beleuchtet. Es wurde gewartet, bis sich der Strom bei etwa 0,45 mA stabilisiert hatte. Danach wurden die Messparameter, wie weiter vorne beschrieben, durchgeführt. Die verschiedenen Kennlinien sind in Abbildung 5.54 zu sehen. Die durchgezogenen Linien sind die Ausgangskennlinie und die mit den besten Leistungsmerkmalen. Es ist zu beobachten, dass die Leistung der Solarzelle erst zugenommen hat, indem der  $I_{SC}$  anstieg. Nach dem Anlegen von 1,5 V für 180 s, ist auch die  $V_{OC}$

#### 5.4 Solarzellencharakterisierung mit Hilfe von SKPM

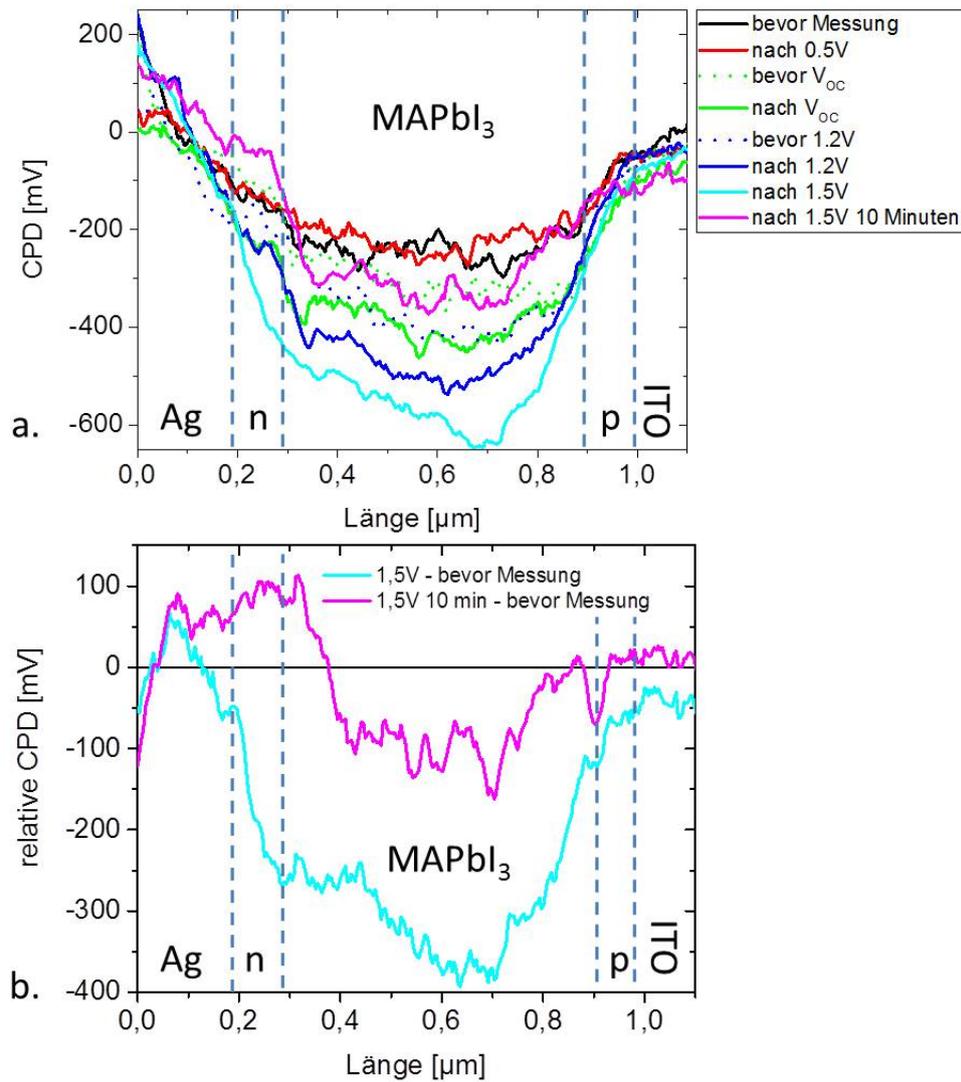


**Abbildung 5.54:** Kennlinien der p-i-n Solarzelle nach angelegten Spannungen unter Beleuchtung mit einer Weißlicht LED.

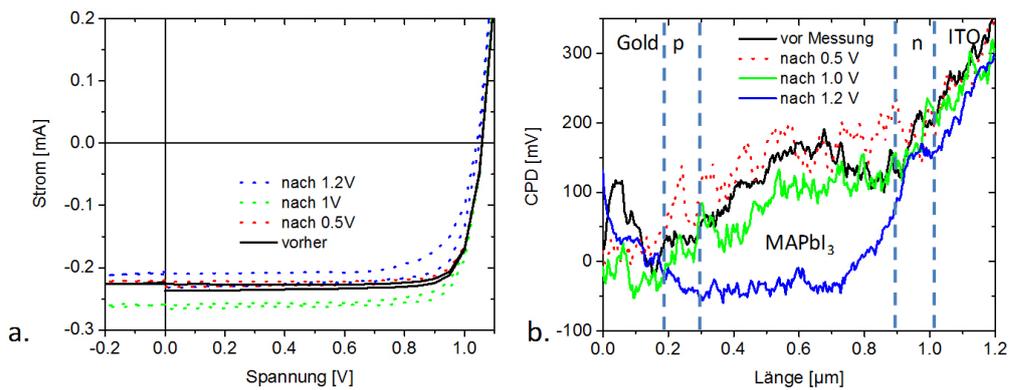
angestiegen, was zu einer weiteren Verbesserung der Solarzelleneigenschaften führt. Nach Anlegen dieser Spannung für 10 Minuten ist dann jedoch ein Leistungseinbruch zu beobachten. Abbildung 5.55 a. zeigt erneut die CPD Profile nach Anlegen der verschiedenen Spannungen. Es sind in dieser Abbildung die Profile für vor der Messung, nach 0,5 V,  $V_{OC}$ , 1,2 V, 1,5 V und 1,5 V für 10 Minuten zu sehen. In gepunktet werden wieder die CPD Profile gezeigt, die nach Aufnahme der Kennlinie und Start der neuen Messungen aufgenommen wurden.

Werden die verschiedenen Profilverläufe betrachtet fällt auf, dass sich die CPD über der  $\text{MAPbI}_3$  Schicht absenkt. In diesem Fall steigt der  $I_{SC}$  an. Am stärksten ist dieses Absenken bei dem Profil nach dem Anlegen von 1,5 V für 180 s und dabei vor allem am Lochkontakt zu erkennen. Nachdem diese Spannung für 10 Minuten angelegt wurde, ist dieser Abfall verschwunden. Die CPD über der  $\text{MAPbI}_3$  Schicht nähert sich den Ausgangswerten an. Am Elektronenkontakt steigt die CPD sogar noch weiter an.

Diese Unterschiede im Verlauf der CPD werden in Abbildung 5.55 b. in den relativen Verläufen noch einmal dargestellt. Hier sind die relativen Verläufe für die Messungen nach Anlegen von 1,5 V für 3 Minuten und 10 Minuten gezeigt. Nach Anlegen von 1,5 V für 3 Minuten ist vor allem ein starker Abfall am Lochkontakt zu erkennen. Zum Elektronenkontakt hin nähert sich die relative CPD wieder 0 V an. Betrachten wir den Potentialabfall bei Anlegen von 1,5 V für 10 Minuten, ist zu erkennen, dass im Bereich des Lochkontaktes die relative



**Abbildung 5.55:** Messungen an einer MAPbI<sub>3</sub> p-i-n Solarzelle mit organischen Kontakten nach Anlegen einer Spannung unter Beleuchtung mit einer Weißlicht LED. In Abbildung a. werden die CPD Profile dargestellt, die aufgenommen wurden, nachdem die Spannung an der Solarzelle anlag. Die Spannung, die während dieser Messung anlag, war 0 V. In b. wird der relative Potentialabfall der CPD nach Anlegen von 1,5 V für 3 Minuten und 10 Minuten gezeigt.



**Abbildung 5.56:** Messungen an einer MAPbI<sub>3</sub> n-i-p Solarzelle mit organischen Kontakten nach Anlegen einer Spannung im Dunkeln. In a. werden die Kennlinien unter Beleuchtung mit einer Weißlicht LED im Mikroskop gezeigt, nach dem zuvor die angegebene Spannung an der Solarzelle anlag. In Abbildung b. werden die CPD Profile dargestellt, die aufgenommen wurden, nachdem die Spannung an der Solarzelle anlag. Die Spannung, die während dieser Messung anlag, war 0 V. Das Profil nach Anlegen von 0,5 V ist gepunktet dargestellt, da hier kaum Änderungen auftraten.

CPD 0 V beträgt. Es ist eine kleine Änderung über der MAPbI<sub>3</sub> Schicht zu erkennen und eine positive Änderung am Elektronenkontakt.

#### 5.4.4.3.2 Anlegen einer äußeren Spannung an eine MAPbI<sub>3</sub> n-i-p Solarzelle

Im Folgenden gilt es zu überprüfen, ob ein solches Verhalten auch für eine n-i-p Zelle zu beobachten ist. Die verschiedenen Kennlinien unter Beleuchtung nach Anlegen der Spannung im Dunkeln sind in Abbildung 5.56 a. zu sehen. Auf dieser Abbildung sind nur kleinere Änderungen zu erkennen. Es sind bei den Kennlinien nur Unterschiede in dem  $I_{SC}$  zu erkennen. Analog zu der vorherigen Zelle ist zu beobachten, dass die Leistung nach Anlegen von 1,2 V abnimmt. Es ist allerdings auch zu beobachten, dass die Zelle bei Anlegen von 1 V etwas besser wird. Kleine Änderungen im  $I_{SC}$  dürfen jedoch nicht überbewertet werden.

Die wie in Abschnitt 5.4.4.3.1 aufgenommenen CPD Profile sind in Abbildung 5.56 b. zu sehen. Die durchgezogenen Linien zeigen die Messungen vor Anlegen der Spannung, nach 1 V und nach 1,2 V. Es ist zu erkennen, dass die CPD über der MAPbI<sub>3</sub> Schicht abfällt. Am deutlichsten ist dies für die Messung nach Anlegen von 1,2 V zu sehen. Die Messung nach Anlegen von 0,5 V ist

## 5 Ergebnisse und Diskussion

gepunktet dargestellt, um die Übersichtlichkeit zu wahren. Dieses Profil zeigt keine Unterschiede zu dem, welches vor Anlegen der Spannungen aufgenommen wurde. Auch die Kennlinie nach Anlegen von 0,5 V änderte sich nicht.

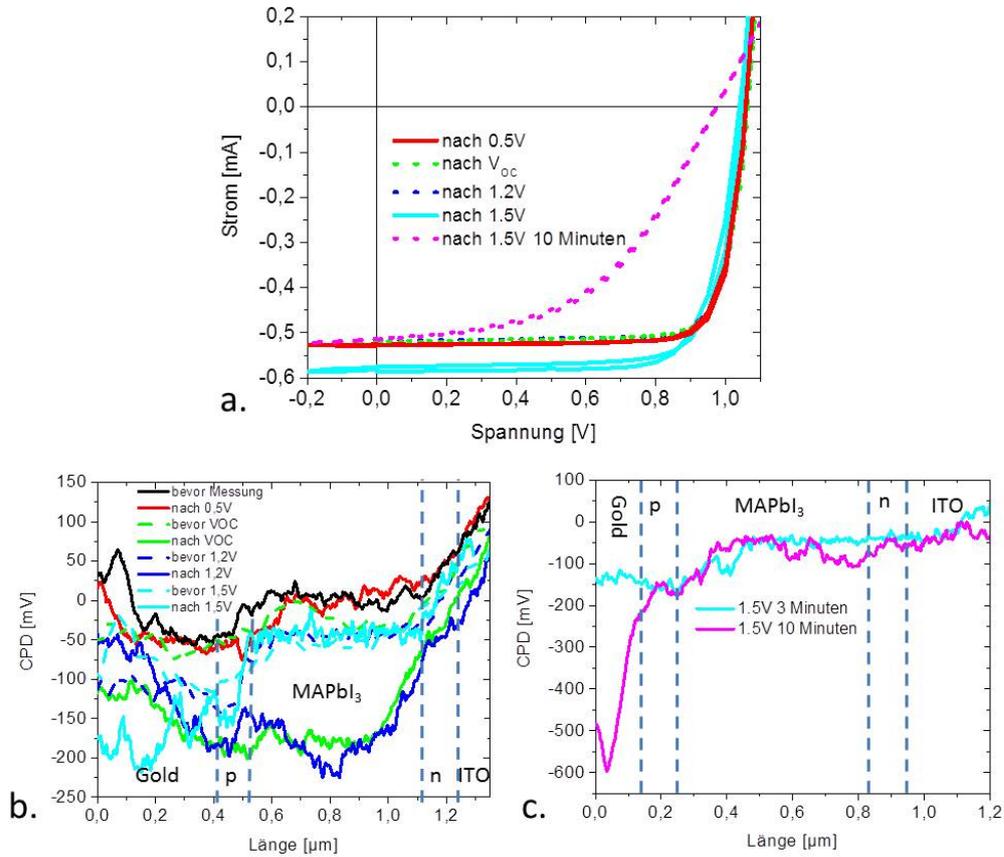
Auch in diesem Fall wurde die Zelle beleuchtet und die Messungen wurden erneut durchgeführt. Die dazugehörigen Kennlinien sind in Abbildung 5.57. a zu sehen. Bis zum Anlegen von 1,5 V sind wenig Änderungen zu erkennen. Der Effekt, dass sich die Eigenschaften der Solarzelle nach Anlegen von 1,5 V erhöhen und bei längerem Anlegen dieser Spannung die Zelle langsam kaputt geht, ist auch hier gegeben. Die verschiedenen CPD Profile sind in Abbildung 5.57 b. gezeigt. Die durchgezogenen Profile zeigen die Messungen vor dem Beginn der Messreihe und nach dem jeweiligen Anlegen der Spannungen. Die gepunkteten Profile zeigen die CPD Profile nach Aufnahme der Kennlinie und vor dem jeweiligen Anlegen der Spannung. Es ist zu erkennen, dass sich die CPD über dem MAPbI<sub>3</sub> Film nach dem Anlegen von  $V_{OC}$  ändert. Die gepunktete grüne Linie, die ein paar Minuten später aufgenommen wurde ist, wieder zum Ausgangs Profil zurück gekehrt, nur die Änderung am p-Leiter bleibt erhalten. Nach dem Anlegen von 1,2 V, ist die gleiche Änderung zu erkennen wie bei  $V_{OC}$ . Die gepunktete hellblaue Linie zeigt, dass auch hier die Änderung wieder zurück geht und nur am p-Leiter erhalten bleibt. Nach dem Anlegen von 1,5 V verhält sich die Zelle jedoch anders. Es fällt nur das CPD Niveau am Übergang zwischen dem Lochleiter und dem Metall. Das Anlegen von 1,5 V für 10 Minuten wird mit dem Anlegen dieser Spannung für 180 s in Abbildung 5.57 c. verglichen. Es ist zu beachten, dass die Skala geändert ist. Es wird deutlich, dass die Veränderung am Metall Lochleiter Kontakt durch die angelegte Spannung noch weiter fortschreitet.

### 5.4.4.3.3 Diskussion der Ergebnisse

Für das Anlegen einer äußeren Spannung an die p-i-n Solarzelle im Dunkeln wurde gezeigt, dass die angelegte Spannung die Eigenschaften der Solarzelle verschlechtert. Zuerst wird der  $I_{SC}$  kleiner und im Anschluss verringert sich die  $V_{OC}$ . Bei der Betrachtung der CPD Profile ist die Änderung vor allem in der MAPbI<sub>3</sub> Schicht zu beobachten. Da die Spannung im Dunkeln angelegt und auch die Messungen im Dunkeln durchgeführt wurden, kann dies nicht auf durch Licht erzeugte freie Ladungsträger zurück geführt werden. Es ist zu beobachten, dass diese Änderung auf einer Zeitskala von ein paar Minuten nicht reversibel ist. Die Änderung der CPD könnte verschiedene Hintergründe haben.

Eine Möglichkeit wäre, dass Ladungsträger durch die angelegte Spannung injiziert werden, die nicht schnell genug abgeführt werden können und es so zu

#### 5.4 Solarzellencharakterisierung mit Hilfe von SKPM



**Abbildung 5.57:** Messungen an einer MAPbI<sub>3</sub> n-i-p Solarzelle mit organischen Kontakten nach Anlegen einer Spannung unter Beleuchtung mit einer Weißlicht LED. In a. werden die Kennlinien gezeigt die unter Beleuchtung mit einer Weißlicht LED im Mikroskop gemessen wurden, nach dem zuvor die angegebene Spannung an der Solarzelle anlag. In Abbildung b. werden die CPD Profile dargestellt, die aufgenommen wurden, nachdem die Spannung an der Solarzelle anlag. Die Spannung, die während dieser Messung anlag, war 0 V. In c. wird noch einmal das CPD Profil nach Anlegen von 1,5 V für 180 s gezeigt und zusätzlich als Vergleich das Profil nach Anlegen von 1,5 V für 10 Minuten.

einer Aufladung im Bauteil kommt. In diesem Fall sollte sich allerdings die Ausgangssituation nach ein paar Minuten wieder einstellen. Ein anderer Grund könnte eine Degradation der MAPbI<sub>3</sub> Schicht sein, die durch das Anlegen der Spannung im Vakuum auftritt, nachdem sie für die Kennlinien das erste mal beleuchtet wurde. Vergleichen wir die angelegte Spannung mit der aus 5.2, ist das elektrische Feld, das an die Solarzelle angelegt wurde, mit  $2,5 \frac{\text{V}}{\mu\text{m}}$  größer als in diesen Beispielen. Auch dort konnten wir Änderungen in den Strom-Spannungskennlinien feststellen, ohne das die Bauteile beleuchtet wurden. Eine weitere Erklärungsmöglichkeit wäre, dass eine Ionenwanderung stattfindet oder durch die Spannung Defektzustände erzeugt werden. [115,118,127]. In Abschnitt 5.2 konnte auch gezeigt werden, dass wenn der Film eine Reaktion auf die Spannung im Dunkeln zeigt, diese entgegengesetzt zu der unter Beleuchtung ist. Dies würde erklären, warum sich die Leistung der Solarzelle durch die Spannung verschlechtert und nicht verbessert [129].

Unter Beleuchtung haben wir bei dieser Zelle eine Verbesserung der Eigenschaften beobachten können. Hierbei ist vor allem die Steigerung der  $V_{OC}$  zu beachten (s. Abschnitt 2.1.5). Die CPD Profile zeigen wieder eine schwer reversible Änderung. Da in diesem Fall die Solarzelle ständig beleuchtet wurde und deshalb immer freie Ladungsträger vorliegen, könnte der Abfall der CPD durch lokale Aufladungen wegen eines Ladungsträgerungleichgewichts zustande kommen [114]. Auch hier wäre eine mögliche Erklärung die Degradation der MAPbI<sub>3</sub> Schicht, wobei sich dann die Verbesserung der Kenngrößen der Solarzelle nicht erklären lassen könnte. Eine weitere Erklärung, wäre dass MA-Ionen zum Elektronenkontakt wandern [128]. Diese Wanderung startet hierbei am p-Leiter [118], wodurch an dieser Stelle MA-Leerstellen entstehen. Diese Leerstellen würden in der Folge das Material lokal p-dotieren, wodurch die CPD absinkt [101, 124, 161]. Bis zu einem gewissen Punkt könnte diese zusätzliche p-Dotierung die Solarzelle verbessern und dann zur Verschlechterung führen [183]. Nach dem Anlegen von 1,5 V für 10 Minuten ist dieser verbessernde Charakter verloren. Wahrscheinlich wurde das Material durch das hohe Feld verändert, was noch untersucht werden muss. Anhand der Solarzellenkennlinie ist zu erkennen, dass sich  $R_p$  verkleinert hat, was auf Kurzschlüsse zurückzuführen sein könnte. Des Weiteren ist  $R_s$  erhöht worden, was Kontaktprobleme nahelegt (s. Abschnitt 2.1.5.5).

Diese Punkte deuten darauf hin, dass vielleicht auch die Kontaktmaterialien anfangen in den MAPbI<sub>3</sub> Film zu diffundieren, bis sich Kurzschlüsse ausbilden [184, 185]. Eine weitere Möglichkeit wäre, dass sich die N-H Bindungen lösen, wodurch die Wasserstoffionen durch das Material wandern [125, 167].

Für das Anlegen einer äußeren Spannung an die n-i-p Solarzelle im Dunkeln

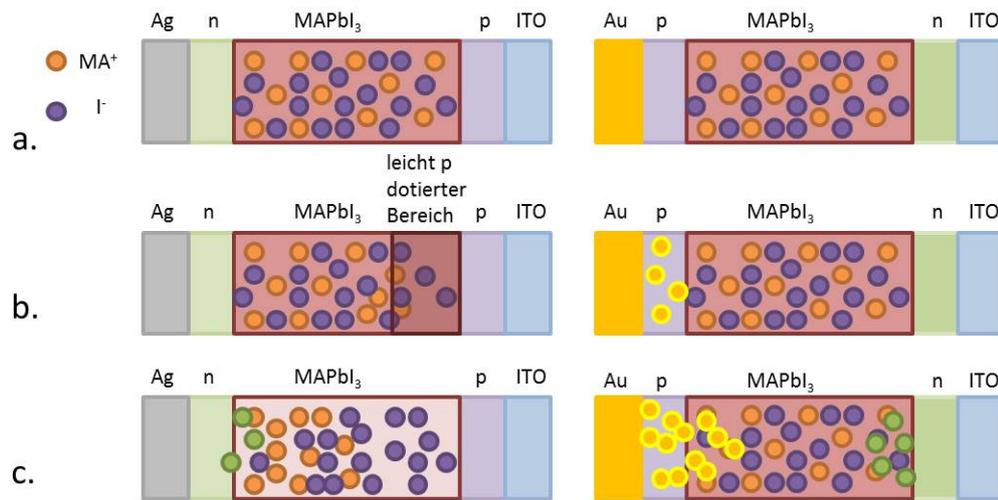
#### 5.4 Solarzellencharakterisierung mit Hilfe von SKPM

konnte festgestellt werden, dass in der Kennlinie keine Veränderungen der  $V_{OC}$  auftreten. Die Zelle scheint also stabiler bei angelegten Spannungen zu sein als die p-i-n Solarzelle. Die Verschlechterung der Zelle nach Anlegen von 1,2 V ist auch nicht signifikant, da diese in der Rückrichtung der Messung sich wieder dem Ausgangswert annähert. Es scheinen also nur einfach reversible Vorgänge aufzutreten, wie z.B. lokale Aufladungen.

Unter Beleuchtung ist in der Kennlinie zu erkennen, dass sich erst ab einer Spannung von 1,5 V Änderungen bemerkbar machen. Zuerst steigert sich hierbei der  $I_{SC}$ . Nach Anlegen von 1,5 V für 10 Minuten verringern sich  $I_{SC}$ , FF und der  $V_{OC}$ . Es ist zu sehen, dass die CPD Änderung über der  $\text{MAPbI}_3$  Schicht auf einer kleinen Zeitskala reversibel ist, die Änderungen am p-Leiter jedoch nicht. Die Änderung der CPD über der  $\text{MAPbI}_3$  Schicht könnte wiederum mit Degradation, Ionenwanderung oder lokalen Aufladungen zusammenhängen, die auf einer kleinen Zeitskala passieren [119–121]. Die diskutierte Änderung der Perowskitstruktur während der Beleuchtung [167], könnte dabei die Ionenwanderung unterstützen. Die Änderung der CPD am p-Leiter könnte auf eine Diffusion des Goldes in diese Schicht hindeuten [182]. Dadurch würde der elektrische Kontakt zwischen  $\text{MAPbI}_3$  und Gold verbessert, weshalb der  $I_{SC}$  ansteigt. Im weiteren Verlauf könnten die Goldionen für Kurzschlüsse sorgen, sodass sich  $R_P$  auch hier verkleinert, wie in der Kennlinie zu erkennen ist.

Abbildung 5.58 verdeutlicht die vorgeschlagenen Mechanismen noch einmal schematisch. Auf der linken Seite der Abbildung ist die p-i-n Zelle und auf der rechten die n-i-p Zelle zu erkennen. In a. sind die Zellen vor der Messung gezeigt. Das Material ist in der gewohnten Ordnung. Nach Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes unter Beleuchtung ändert sich diese Ordnung, wie in b. dargestellt wird. Im Fall der p-i-n Zelle fangen die MA-Ionen an zu wandern, wodurch ein p-dotierter Bereich entsteht, der für ein Absenken der CPD in diesem Bereich sorgt. Im Falle der n-i-p Zelle fangen die Goldatome an in das p-leitende Material einzudringen, wodurch es zu nicht reversiblen Änderungen kommt. Der weitere Verlauf ist in c. dargestellt, wenn das Feld für eine längere Zeit anliegt. In der p-i-n Zelle ordnen sich die Ionen neu an und in der n-i-p Zelle wandern die Goldatome in die Absorberschicht.

Es konnten in diesem Abschnitt erste Messungen gezeigt werden, die die Änderungen der Potentialverläufe am Querschnitt der Solarzellen mit Änderungen der Kennlinie korrelieren. Es scheinen innerhalb der Zelle verschiedene Mechanismen aufzutreten, sowohl reversible als auch irreversible. Die Reversibilität des Effektes durch anlegen eines elektrischen Feldes und Bestrahlung des Bauteils konnte auch schon durch das Ändern der  $V_{OC}$  an symmetrischen Bauteilen gezeigt werden.



**Abbildung 5.58:** Modell der möglichen Ionenwanderung und Goldmigration bei Solarzellen im äußeren elektrischen Feld. Auf der linken Seite ist die p-i-n Zelle dargestellt auf der rechten die n-i-p Zelle. In a. ist der Fall vor der Messung gezeigt. In b. nach Anlegen eines Feldes. In unserem Fall würde dies 1,5 V für 3 Minuten entsprechen. In der p-i-n Zelle wandern die MA-Ionen vom p-Leiter weg und es entsteht ein p-dotierter Bereich. Im Falle der n-i-p Zelle diffundieren Goldatome in den p-Leiter. In c. ist der Fall dargestellt für eine länger angelegte Spannung. In der p-i-n Struktur haben sich die Ionen neu verteilt. Wahrscheinlich kommt es auch zu Reaktionen mit den Kontaktmaterialien. In der n-i-p Zelle schreitet die Diffusion der Goldatome weiter fort. Beides führt zur Verschlechterung der Solarzeleigenschaften.

# 6 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war es, ein tieferes Verständnis der optoelektronischen und strukturellen Eigenschaften von Bleihalogenid-Perowskit-Solarzellen zu gewinnen. Dafür wurden IR-Spektroskopie sowie Strom-Spannungs- und Strom-Zeitmessungen an planaren Schichten mit symmetrischen Kontakten durchgeführt. Der Einfluss der Atmosphäre und des vorherigen Anlegens eines elektrischen Feldes im Dunkeln und unter Beleuchtung wurden überprüft. SKPM Messungen an Solarzellenquerschnitten wurden durchgeführt und der Potentialabfall entlang Solarzellenquerschnitte untersucht.

Die nötigen theoretischen Grundlagen zum Verständnis dieser Arbeit sind in *Kapitel 2* erläutert.

Das *Kapitel 3* erläutert die verwendeten experimentellen Methoden und die Probenherstellung. Das Hauptaugenmerk lag hierbei auf dem SPM und der IR-Spektroskopie. Für die Filmherstellung wurden verschiedene Methoden in einer extra dafür neu aufgebauten Anlage angewendet.

Der Stand der Technik, auf dem diese Arbeit aufbaut, wird in *Kapitel 4* vorgestellt.

In *Kapitel 5* werden die gemessenen Ergebnisse dargestellt, besprochen und verglichen. Als erstes wurden die, in der neu aufgebauten Anlage verwendeten Herstellungsmethoden validiert. Dafür wurden alle bekannten Herstellungsmethoden ausprobiert und die entstandenen Filme mittels AFM, REM und UV/Vis analysiert. Ein Vergleich zeigte, dass die hergestellten Schichten die gleichen optischen und strukturellen Eigenschaften wie schon publizierten Filme aufwiesen. Anhand von AFM und REM Messungen wurde festgestellt, dass die koverdampften Schichten und umgewandelten Schichten nach der VAVP Methode die geringsten Rauigkeiten und die beste Bedeckung liefern. Deshalb wurden sie für die folgenden Messungen verwendet. Außerdem wurde gezeigt, dass durch Koverdampfen die Filmstöchiometrie beeinflusst werden kann.

Zur Untersuchung des **komplexen Zusammenhangs der chemischen Eigenschaften** von  $\text{MAPbI}_3$ ,  $\text{MAPbBr}_3$  und  $\text{MAPbCl}_3$  wurde IR-Spektroskopie angewandt. Es konnte gezeigt werden, dass sich das MA-Ion innerhalb des

MAPbI<sub>3</sub> optisch isotrop verhält. Mit Hilfe von MP2 Rechnungen konnten alle Schwingungsmoden der Filme bestimmt werden und frühere Messungen verbessert werden. In der Reihe Iod, Brom und Chlor konnte eine Verschiebung der Schwingungsmoden zu höheren Wellenzahlen beobachtet werden. Dies kann mit Hilfe der Clausius-Mossotti-Beziehung auf ein sinkendes  $\varepsilon_\infty$  und dadurch auf eine sinkende Polarisierbarkeit zurückgeführt werden. Auch die Schwingungsmoden der NH<sub>3</sub><sup>+</sup> Streckschwingungen verschieben sich zu höheren Wellenzahlen. Diese sind Indikatoren der Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen im Kristall. Die Verschiebung zu höheren Wellenzahlen entspricht nicht den Erwartungen, weshalb geschlossen werden kann, dass sich die Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen in den verschiedenen Filmen nicht signifikant voneinander unterscheiden.

Um das **Verhalten von MAPbI<sub>3</sub> bei Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes** zu untersuchen, wurden planare Bauteile verwendet. Es konnte festgestellt werden, dass sich Filme mit unterschiedlichem MA-Gehalt im Film unterschiedlich verhalten. Der Film mit 185% MA-Gehalt zeigte sowohl eine Klemmspannung nach angelegter Spannung im Dunkeln als auch unter Beleuchtung. Der Film mit 125% MA-Gehalt zeigte in beiden Fällen einen mittleren Effekt. Der Film mit 81% MA-Gehalt zeigte einen sehr starken Effekt unter Beleuchtung jedoch keinen im Dunkeln. Für den Film mit 52% MA-Gehalt war dieses Verhalten genau entgegengesetzt. Dieser zeigte eine Klemmspannung im Dunkeln aber nicht unter Beleuchtung. Dieses Verhalten ist nicht intuitiv, da davon ausgegangen wird, dass, wenn ein Film einen Effekt im Dunkeln zeigt, dieser unter Beleuchtung auf Grund der höheren Energie erst recht auftritt. Dieses Verhalten lässt darauf schließen, dass mindestens zwei verschiedene Mechanismen vorliegen. Dieses Verhalten wurde unter Beleuchtung durch eine Wanderung von MA-Ionen erklärt. Vor allem bei Filmen mit einem extremen MA-Überschuss wird davon ausgegangen, dass Ionen sehr leicht wandern können. Für Filme mit extrem wenig MA-Gehalt konnten noch keine Messungen vorgestellt werden. Da davon ausgegangen wird, dass die Wanderung von Ionen über Defekte geschieht, wird hier vorgeschlagen, dass auf Grund der hohen Zahl an MA-Fehlstellen ein solches Polungsverhalten auftritt.

Zur Untersuchung des **Einflusses der Atmosphäre auf MAPbI<sub>3</sub>** wurden optische Messungen an Umgebungsatmosphäre und im Vakuum durchgeführt. Es konnte mit Hilfe von UV/Vis Messungen gezeigt werden, dass sich  $E_g$  der Filme unabhängig von der Messatmosphäre ist. PL Messungen haben gezeigt, dass der Film an Umgebungsatmosphäre eine höhere Intensität und eine längere Lebensdauer zeigt. Dies spricht für eine Passivierung von Defekten, die strahlende Rekombinationen unterdrücken. XRD Messungen zeigten, dass

die Gitterkonstante an Umgebungsatmosphäre um  $0,003 \text{ \AA}$  vergrößert ist. Mit IR-Messungen konnte an Umgebungsatmosphäre eine neu auftretende Wasserabsorptionsbande bei  $3500 \text{ cm}^{-1}$  im  $\text{MAPbI}_3$  Film nachgewiesen werden. Außerdem konnte beobachtet werden, dass die  $\text{NH}_3^+$  Streckschwingungen zu höheren Wellenzahlen schieben. Das Verschieben der Schwingungsbanden zeigt, dass das Wasser die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem MA und dem anorganischen Käfig beeinflusst und diese verstärkt. Daraus konnte geschlussfolgert werden, dass das Wasser in der Einheitszelle eingebaut wird.

Der Einfluss der Messatmosphäre auf die elektrischen Eigenschaften von  $\text{MAPbI}_3$  wurde zusätzlich an planaren Bauteilen untersucht. Hierzu wurden die Bauteile verschiedenen Atmosphären ausgesetzt und Strom-Spannungskennlinien im Dunkeln und unter Beleuchtung mit einer Solarsimulatorlampe aufgenommen. Es wurde festgestellt, dass sich die Änderung der Atmosphäre auf den Fotostrom auswirkt. Der Anstieg des Fotostromes konnte hierbei dem Anstieg in Wasser und Sauerstoff reicher Atmosphäre beobachtet werden. Anhand von Strom-Zeitmessungen wurde festgestellt, dass es zwei verschiedene Beiträge zur Steigerung des Fotostroms auf zwei verschiedenen Zeitskalen geben muss. Der erste Beitrag ist ein direkter Anstieg des Fotostromes und der zweite ein langsames Anwachsen des Fotostromes mit der Zeit. Der erste Beitrag kann einem Passivieren von Defektzuständen zugeordnet werden, was durch die höhere Intensität und längere Lebenszeit der PL Messung unterstützt wird. Die Zeitskala des zweiten Beitrages ist in einer feuchten Atmosphäre langsamer als in einer Sauerstoff reichen Umgebung. Zusätzlich zur Passivierung von Defektzuständen könnte die Steigerung der Leitfähigkeit einer Steigerung der ionischen Leitfähigkeit zugeschrieben werden. Wie schon gezeigt wurde ist die Leitfähigkeit für Wasserstoffionen unter Beleuchtung in diesem Material sehr wahrscheinlich.

**Zur Messung des Potentialverlaufs entlang des Solarzellenquerschnitts bei  $\text{MAPbI}_3$  Solarzellen mit  $\text{TiO}_x$  als Elektronenleiter und Spiro-OMeTAD als Lochleiter**, wurde die Solarzelle unter Beleuchtung mit einer Weißlicht LED und im Dunkeln vermessen. Der Potentialabfall bei dieser Solarzelle wurde vor allem über dem  $\text{MAPbI}_3$  gemessen. Der Abfall nahm zum Elektronenkontakt hin zu, was mit der p-Dotierung des  $\text{MAPbI}_3$  am Lochkontakt zusammenhängen könnte. Beim Ausschalten der Beleuchtung konnte eine Änderung der CPD über dem  $\text{MAPbI}_3$  festgestellt werden. Diese Änderung kann einerseits durch Ladungsträger erklärt werden, die Defektzustände besetzt haben andererseits durch eine Degradation des Materials oder eine Reaktion des organischen Lochleiters mit dem  $\text{MAPbI}_3$ . Im Anschluss wurden Messungen zu den Ladungstransporteigenschaften der Solarzelle durchgeführt, indem der Arbeitspunkt der Solarzelle unter Beleuchtung und im

Dunkeln variiert wurde. Es konnte festgestellt werden, dass sich die Zelle bei einer angelegten Spannung um  $V_{MPP}$  anders verhält als um  $V_{OC}$ . Für höhere Spannungen bildete sich eine Potentialbarriere am Lochkontakt aus. Diese kann durch Ladungsträgerungleichgewicht aufgrund der schlechteren Leitfähigkeit des Spiro-OMeTAD zustande kommen. Allerdings wäre es auch möglich, dass die schlechte Leitfähigkeit auf Degradation oder einer Reaktion mit dem  $MAPbI_3$  zurückzuführen ist.

Zum **Vergleich des Potentialverlaufs entlang des Solarzellenquerschnitts einer neu prozessierten und einer degradierten FACsPbI<sub>3</sub> Solarzelle**, wurde wie zuvor vorgegangen. Die Degradation fand an Umgebungsatmosphäre im Dunkeln statt. Die Ladungstransporteigenschaften wurden unter Anlegen verschiedener Spannungen im Dunkeln untersucht. Die Zellen zeigten ein unterschiedliches Verhalten. Die neu prozessierte Zelle zeigte einen Abfall der CPD über den kompletten Querschnitt, was auf einen guten Ladungstransport ohne Kontaktprobleme hindeutet. Die degradierte Zelle zeigte nur einen Abfall an dem Elektronenkontakt. Dieses Verhalten deutet auf einen eingeschränkten Ladungsträgertransport hin mit einer Potentialbarriere am  $TiO_x$ . Die Untersuchung der Fotospannung fand unter Beleuchtung und dem Vergleich zwischen einem offenen und einem geschlossenen Stromkreis statt. Für die neu prozessierte Zelle konnte gezeigt werden, dass die Fotospannung über dem kompletten Querschnitt abfällt. Die degradierte Zelle zeigte erneut einen Abfall der Fotospannung am  $FACsPbI_3/TiO_x$  Kontakt. Dieses Verhalten könnte durch ein fortschreitendes p-Dotieren des Filmes durch das Lithium des Spiro-OMeTAD zurückzuführen sein. Eine weitere Erklärung wäre eine Ionenwanderung im Material bedingt durch das eingebaute Feld, wodurch sich die Materialeigenschaften des Filmes ändern. Da die Degradation an Umgebungsatmosphäre stattgefunden hat, könnten Wassereinlagerungen im  $TiO_x$  für Kontaktbarrieren sorgen. Die Änderung könnte aber auch durch ein langsames Verdampfen des organischen Ions kommen, wodurch das Material anders dotiert wird. Dieses Verhalten konnte für  $MAPbI_3$  schon gezeigt werden.

Zur **Untersuchung der Transporteigenschaften von p-i-n und n-i-p  $MAPbI_3$  Solarzellen mit  $C_{60}$  als p-Leiter und TaTm als n-Leiter** wurden verschiedene Spannungen im Dunkeln und unter Beleuchtung mit einer Weißlicht LED an die Solarzellen angelegt. Die n-i-p Konfiguration zeigte hierbei unterschiedliches Verhalten für unterschiedliche Zelleffizienzen. Mit sinkender Effizienz war die relative CPD immer näher an den Kontakten lokalisiert. Dies zeigt, dass die am besten funktionierenden Zellen eine gute Bandanpassung haben und ein sehr guter Ladungstransport stattfindet. Es liegen hierbei keine Kontaktprobleme vor. Bei sinkender Effizienz wird der Ladungstransport verschlechtert und es kommt zur Ausbildung von Potenti-

albarrieren an den Kontakten. Mögliche Ursachen wären erneut Reaktionen zwischen den Kontaktmaterialien und dem MAPbI<sub>3</sub>. Eine zusätzliche Diffusion der Goldatome in den p-Leiter könnte ein weiterer Grund sein. Vor dem Hintergrund der Ionenwanderung könnten sich die Ionen im Feld so verteilen, dass sich eine Potentialbarriere am p-Leiter ausbildet. Eine zusätzliche Änderung der MAPbI<sub>3</sub> Schicht durch Hineindiffundieren der Moleküle des p-Leiters während des Aufdampfvorganges könnte ein solches Verhalten zusätzlich erklären. Zum Vergleich wurden die selben Messungen an einer p-i-n Solarzelle durchgeführt. Auch bei diese Struktur konnte für die effizientesten Zellen ein Abfall der CPD über den kompletten Solarzellenquerschnitt gemessen werden. Dies zeigt erneut, dass keine Kontaktprobleme vorliegen und der Ladungstransport sehr gut funktioniert. Für eine schlechtere Zelle konnte der Abfall der CPD im Dunkeln an beiden Kontakten gemessen werden, unter Beleuchtung war dieser jedoch nur am Elektronenkontakt lokalisiert. Die Verschlechterung der Zelleigenschaften kann auf Kontaktprobleme zurückgeführt werden. Auch hier könnte eine Erklärung das Aufdampfen des n-Leiters auf das MAPbI<sub>3</sub> sein. Des Weiteren könnte sich auch hier eine Neuverteilung der Ionen durch Ionenwanderung im inneren Feld eingestellt haben.

Zur **Überprüfung des Verhaltens einer Solarzelle bei angelegtem äußeren elektrischen Feld** im Dunkeln und unter Beleuchtung mit einer Weißlicht LED wurden die CPD Profile vor und nach dem Anlegen einer Spannung verglichen und Strom-Spannungskennlinien unter Beleuchtung aufgenommen. Hierbei sollten Änderungen der Solarzelleneigenschaften durch ein äußeres Feld auf Änderungen der CPD zurückgeführt werden. Es wurden erneut die p-i-n und n-i-p Solarzellen mit organischen Kontakten verwendet. In beiden Fällen wurden zuerst Messungen im Dunkeln durchgeführt. Diese zeigten im Fall der n-i-p Zelle sowohl in der Kennlinie als auch im Vergleich der CPD kaum Änderungen. Im Fall der p-i-n Zelle konnte durch die zwischenzeitlich angelegte Spannung eine Verschlechterung der Zelle festgestellt werden, was sich in der Zelle durch eine nur sehr langsam reversible Änderung über dem MAPbI<sub>3</sub> widerspiegelte. Da sich die Änderung nur sehr langsam wieder reversierte, könnte die Änderung durch Ionenwanderung erklärt werden, oder durch ein Hineindiffundieren der Kontaktmaterialien in die MAPbI<sub>3</sub> Schicht. Unter Beleuchtung konnte gezeigt werden, dass sich die p-i-n Zelle stetig verbessert, bis sie einbricht. Die n-i-p Zelle zeigte auch hier ein stabileres Verhalten verbesserte sich bei Anlegen von 1,5 V jedoch auch bevor sie einbrach. Im Falle der n-i-p Zelle kann dieses Verhalten auf das Hineindiffundieren von Goldatomen in den Lochleiter erklärt werden. Dieser wird dadurch zuerst verbessert und durch weiteres Wandern der Goldatome kommt es schließlich zu Kurzschlüssen. Im Falle der p-i-n Zelle könnte der Grund eine Ionenwanderung

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

der MA-Ionen weg vom p-Leiter sein. Dies würde zu einer erhöhten p-Dotierung und einem Absenken der CPD führen. Weitere Erklärungsmöglichkeiten wären eine Degradation der MAPbI<sub>3</sub> Schicht, z.B. durch Verdampfen des MA oder eine Reaktion zwischen den Kontaktmaterialien und dem MAPbI<sub>3</sub>, begünstigt durch das elektrische Feld und die Beleuchtung.

Im Folgenden werden die wichtigsten Erkenntnisse dieser Arbeit noch einmal in Stichpunkten zusammengefasst:

- Es konnte erfolgreich eine Anlage zur Herstellung von Bleihalogenid-Perowskiten aufgebaut werden.
- Die Schwingungsmoden der IR-Spektren von MAPbX<sub>3</sub> (X=I, Br, Cl) konnten exakt bestimmt werden und es konnte gezeigt werden, dass sich in diesen Filmen die Stärke der Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem organischen Kation und dem anorganischen Käfig nicht unterscheidet.
- Es konnte gezeigt werden, dass schon bei einer geringen Feuchtigkeit Wasser in MAPbI<sub>3</sub> eindringt und wie es sich in den Film einbaut.
- Eingedrungenes Wasser und Sauerstoff passivieren Defektzustände im MAPbI<sub>3</sub> Film und erhöhen dessen Fotostrom.
- Durch Koverdampfen konnte die Stöchiometrie des MAPbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> verändert werden. Elektrische Messungen haben gezeigt, dass die Ionenwanderung in diesen Filmen vom MA-Gehalt abhängig sind und noch weitere Mechanismen eine Rolle spielen müssen.
- Mittels SKPM konnte die Verschlechterung und Degradation von Solarzellen auf Grenzflächendefekte und Kontaktprobleme zurück geführt werden.
- Die Korrelation von Kennlinien und SKPM Messungen, nach Anlegen eines elektrischen Felds an die Solarzellen, legen auch hier Ionendiffusion nahe und eine Diffusion der Kontaktmaterialien in die Absorberschicht.

Um die Arbeitsweise der Solarzellen noch besser verstehen zu können, müssen noch weiter Messungen vor dem Hintergrund der Ionenmigration gemacht werden. Ein wichtiger Aspekt wird dabei sein, welche Filmstöchiometrie am geeignetsten zur Herstellung von Solarzellen auch im Hinblick auf Stabilität ist. Um diesen Solarzellen aber wirklich den Durchbruch zu ermöglichen, muss die Rolle des Bleis besser verstanden werden, um es auszutauschen.

# Literaturverzeichnis

- [1] <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/28937/umfrage/prognose-zur-kohlendioxid-emission-weltweit-bis-2030/>, Oktober 2016.
- [2] <http://www.iwr-institut.de/de/presse/presseinfos-energie-ressourcen/energieressourcen-reichen-noch-hunderte-von-jahren>, Oktober 2016.
- [3] SCHMIDT-MENDE, LUKAS und WEICKERT, JONAS: *Organic and Hybrid Solar Cells*. 1. Auflage, 2016.
- [4] BECQUEREL, EDMOND: *Recherches sur les effets de la radiation chimique de la lumiere solaire au moyen des courants electriques*. Comptes Rendus de L'Academie des Sciences, 9:145–149, 1839.
- [5] FRITTS, C.E.: *On a new form of selenium cell, and some electrical discoveries made by its use*. American Journal of Science, 3(26):465–472, Dezember 1883.
- [6] RUSSELL S OHL: *Light-sensitive electric device including silicon*, September 1942.
- [7] SHIRAKAWA, H., E. J. LOUIS, A. G. MACDIARMID, C. K. CHIANG und A. J. HEEGER: *Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)<sub>x</sub>*. (16):578–580, Januar 1977.
- [8] [http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/2000/](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/), 2000.
- [9] BRABEC, C. J., J. A. HAUCH, P. SCHILINSKY und C. WALDAUF: *Production Aspects of Organic Photovoltaics and Their Impact on the Commercialization of Devices*. MRS Bulletin, 30(1):50–52, Januar 2005.
- [10] LEE, U. J., S.-H. LEE, J. J. YOON, S. J. OH, S. H. LEE und J. K. LEE: *Surface interpenetration between conducting polymer and PET substrate for mechanically reinforced ITO-free flexible organic solar cells*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 108:50–56, Januar 2013.
- [11] <http://www.heliatek.com/en/heliasfilm/technical-data>, Oktober 2016.
- [12] O'REGAN, B. und M. GRAETZEL: *A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films*. Nature, 353(6346):737–740, Oktober 1991.

## Literaturverzeichnis

- [13] KOJIMA, A., K. TESHIMA, Y. SHIRAI und T. MIYASAKA: *Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells*. Journal of the American Chemical Society, 131(17):6050–6051, 2009.
- [14] LEE, M. M., J. TEUSCHER, T. MIYASAKA, T. N. MURAKAMI und H. J. SNAITH: *Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites*. Science, 338(6107):643–647, November 2012.
- [15] KIM, H.-S., C.-R. LEE, J.-H. IM, K.-B. LEE, T. MOEHL, A. MARCHIORO, S.-J. MOON, R. HUMPHRY-BAKER, J.-H. YUM, J. E. MOSER, M. GRAETZEL und N.-G. PARK: *Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9%*. Scientific Reports, 2, August 2012.
- [16] [http://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency\\_chart.jpg](http://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency_chart.jpg), Oktober 2016.
- [17] KITTEL, A.: *Festkoerperphysik*. 2005.
- [18] HUNKLINGER, S.: *Festkoerperphysik*. De Gruyter Oldenbourg, Berlin, Boston, 2. verbesserte Aufl. Auflage, 2009.
- [19] WURFEL, P.: *Physik der Solarzellen*. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg; Berlin, 2 Auflage, November 2000.
- [20] MERTENS, K.: *Photovoltaik: Lehrbuch zu Grundlagen, Technologien und Praxis ; mit 31 Tabellen*. Fachbuchverl. Leipzig im Carl-Hanser, MÄEnchen, 2. neu bearbeitete Auflage, Februar 2013.
- [21] BRAUER, W.: *Theoretische Grundlagen der Halbleiterphysik*. Springer, 1976.
- [22] DEMTROEDER, W.: *Experimentalphysik 3: Atome, Molekuele und Festkoerper*. Springer, Berlin, Heidelberg, 3 Auflage, 2005.
- [23] GLASER, T.: *Infrarotspektroskopische Untersuchung der p-Dotierung organischer Halbleiter mit Uebergangsmetalloxiden*. Dissertation, Universitaet Heidelberg, Heidelberg, Februar 2013.
- [24] POLMAN, A., M. KNIGHT, E. C. GARNETT, B. EHRLER und W. C. SINKE: *Photovoltaic materials: Present efficiencies and future challenges*. Science, 352(6283), April 2016.
- [25] MUELLER, C.: *Raster-Kelvin-Mikroskopie an Querschnitten organischer Solarzellen*. Masterarbeit, 2013.
- [26] ROSE, G.: *De novis quibusdam fossilibus quae in montibus Uraliis inveniuntur*. typis A.G. Schadii, 1839.

- [27] SCHMIDT-MENDE, L. und J. WEICKERT: *Organic and Hybrid Solar Cells, An Introduction*. De Gruyter, Berlin, Boston, 2016.
- [28] MITZI, D. B., S. WANG, C. A. FEILD, C. A. CHESS und A. M. GULOVY: *Conducting layered organic-inorganic halides containing (110)-oriented perovskite sheets*. *Science*, 267(5203):1473, 1995.
- [29] LIANG, K., D. B. MITZI und M. T. PRIKAS: *Synthesis and Characterization of Organic-Inorganic Perovskite Thin Films Prepared Using a Versatile Two-Step Dipping Technique*. *Chemistry of Materials*, 10(1):403–411, Januar 1998.
- [30] BORRIELLO, I., G. CANTELE und D. NINNO: *Ab initio investigation of hybrid organic-inorganic perovskites based on tin halides*. *Physical Review B*, 77(23):235214, Juni 2008.
- [31] CALABRESE, J., N. L. JONES, R. L. HARLOW, N. HERRON, D. L. THORN und Y. WANG: *Preparation and characterization of layered lead halide compounds*. *Journal of the American Chemical Society*, 113(6):2328–2330, März 1991.
- [32] BAIKIE, T., Y. FANG, J. M. KADRO, M. SCHREYER, F. WEI, S. G. MHAISALKAR, M. GRAETZEL und T. J. WHITE: *Synthesis and crystal chemistry of the hybrid perovskite (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)PbI<sub>3</sub> for solid-state sensitised solar cell applications*. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(18):5628–5641, 2013.
- [33] GRAETZEL, M.: *The light and shade of perovskite solar cells*. *Nature Materials*, 13(9):838–842, September 2014.
- [34] BRIVIO, F., K. T. BUTLER, A. WALSH und M. VAN SCHILFGAARDE: *Relativistic quasiparticle self-consistent electronic structure of hybrid halide perovskite photovoltaic absorbers*. *Physical Review B*, 89(15):155204, 2014.
- [35] MOSCONI, E., C. QUARTI, T. IVANOVSKA, G. RUANI und F. DE ANGELIS: *Structural and electronic properties of organo-halide lead perovskites: a combined IR-spectroscopy and ab initio molecular dynamics investigation*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(30):16137–16144, 2014.
- [36] LEGUY, A. M. A., J. M. FROST, A. P. MCMAHON, V. G. SAKAI, W. KOCHLMANN, C. LAW, X. LI, F. FOGLIA, A. WALSH, B. C. O'REGAN, J. NELSON, J. T. CABRAL und P. R. F. BARNES: *The dynamics of methylammonium ions in hybrid organic-inorganic perovskite solar cells*. *Nature Communications*, 6, Mai 2015.
- [37] FROST, J. M., K. T. BUTLER, F. BRIVIO, C. H. HENDON, M. VAN SCHILFGAARDE und A. WALSH: *Atomistic Origins of High-Performance in Hybrid Halide Perovskite Solar Cells*. *Nano Letters*, 14(5):2584–2590, Mai 2014.

- [38] EPERON, G. E., S. D. STRANKS, C. MENELAOU, M. B. JOHNSTON, L. M. HERZ und H. J. SNAITH: *Formamidinium lead trihalide: a broadly tunable perovskite for efficient planar heterojunction solar cells*. 7(3):982–988, Februar 2014.
- [39] CHOI, H., J. JEONG, H.-B. KIM, S. KIM, B. WALKER, G.-H. KIM und J. Y. KIM: *Cesium-doped methylammonium lead iodide perovskite light absorber for hybrid solar cells*. Nano Energy, 7:80–85, Juli 2014.
- [40] SALIBA, M., T. MATSUI, J.-Y. SEO, K. DOMANSKI, J.-P. CORREA-BAENA, M. K. NAZEERUDDIN, S. M. ZAKEERUDDIN, W. TRESS, A. ABATE, A. HAGFELDT und M. GRAETZEL: *Cesium-containing Triple Cation Perovskite Solar Cells: Improved Stability, Reproducibility and High Efficiency*. Energy & Environmental Science, März 2016.
- [41] BEAL, R. E., D. J. SLOTCAVAGE, T. LEIJTENS, A. R. BOWRING, R. A. BELISLE, W. H. NGUYEN, G. F. BURKHARD, E. T. HOKE und M. D. MC-GEHEE: *Cesium Lead Halide Perovskites with Improved Stability for Tandem Solar Cells*. The Journal of Physical Chemistry Letters, 7(5):746–751, Februar 2016.
- [42] BAKULIN, A. A., O. SELIG, H. J. BAKKER, Y. L. REZUS, C. MÄCELLER, T. GLASER, R. LOVRINCIC, Z. SUN, Z. CHEN, A. WALSH und OTHERS: *Real-time observation of organic cation reorientation in methylammonium lead iodide perovskites*. The journal of physical chemistry letters, 6(18):3663–3669, 2015.
- [43] SCHULZ, P., E. EDRI, S. KIRMAYER, G. HODES, D. CAHEN und A. KAHN: *Interface energetics in organo-metal halide perovskite-based photovoltaic cells*. Energy & Environmental Science, 7(4):1377, 2014.
- [44] PARK, B.-W., B. PHILIPPE, T. GUSTAFSSON, K. SVEINBJOERNSSON, A. HAGFELDT, E. M. J. JOHANSSON und G. BOSCHLOO: *Enhanced Crystallinity in Organic-Inorganic Lead Halide Perovskites on Mesoporous TiO<sub>2</sub> via Disorder-Order Phase Transition*. Chemistry of Materials, 26(15):4466–4471, 2014.
- [45] NOH, J. H., S. H. IM, J. H. HEO, T. N. MANDAL und S. I. SEOK: *Chemical Management for Colorful, Efficient, and Stable Inorganic-Organic Hybrid Nanostructured Solar Cells*. Nano Letters, 13(4):1764–1769, April 2013.
- [46] DE WOLF, S., J. HOLOVSKY, S.-J. MOON, P. LOEPER, B. NIESEN, M. LEDINSKY, F.-J. HAUG, J.-H. YUM und C. BALLIF: *Organometallic Halide Perovskites: Sharp Optical Absorption Edge and Its Relation to Photovoltaic Performance*. The Journal of Physical Chemistry Letters, 5(6):1035–1039, März 2014.

- [47] DONG, Q., Y. FANG, Y. SHAO, P. MULLIGAN, J. QIU, L. CAO und J. HUANG: *Electron-hole diffusion lengths > 175  $\mu\text{m}$  in solution-grown  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  single crystals*. Science, 347(6225):967–970, Februar 2015.
- [48] ZHANG, B., M.-J. ZHANG, S.-P. PANG, C.-S. HUANG, Z.-M. ZHOU, D. WANG, N. WANG und G.-L. CUI: *Carrier Transport in  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  Films with Different Thickness for Perovskite Solar Cells*. Advanced Materials Interfaces, 17(3), Juli 2016.
- [49] NIE, W., H. TSAI, R. ASADPOUR, J.-C. BLANCON, A. J. NEUKIRCH, G. GUPTA, J. J. CROCHET, M. CHHOWALLA, S. TRETIAK, M. A. ALAM, H.-L. WANG und A. D. MOHITE: *High-efficiency solution-processed perovskite solar cells with millimeter-scale grains*. Science, 347(6221):522–525, Januar 2015.
- [50] BARROWS, A. T., A. J. PEARSON, C. K. KWAK, A. D. F. DUNBAR, A. R. BUCKLEY und D. G. LIDZEY: *Efficient planar heterojunction mixed-halide perovskite solar cells deposited via spray-deposition*. Energy & Environmental Science, 7(9):2944, Juli 2014.
- [51] MOMBLONA, C., L. GIL-ESCRIG, E. BANDIELLO, E. M. HUTTER, M. SESOLO, K. LEDERER, J. BLOCHWITZ-NIMOTH und H. J. BOLINK: *Efficient vacuum deposited p-i-n and n-i-p perovskite solar cells employing doped charge transport layers*. September 2016.
- [52] ETGAR, L., P. GAO, Z. XUE, Q. PENG, A. K. CHANDIRAN, B. LIU, M. K. NAZEERUDDIN und M. GRAETZEL: *Mesoscopic  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{TiO}_2$  Heterojunction Solar Cells*. Journal of the American Chemical Society, 134(42):17396–17399, Oktober 2012.
- [53] JEON, N. J., J. H. NOH, Y. C. KIM, W. S. YANG, S. RYU und S. I. SEOK: *Solvent engineering for high-performance inorganic-organic hybrid perovskite solar cells*. Nature Materials, 13(9):897–903, September 2014.
- [54] STRANKS, S. D., P. K. NAYAK, W. ZHANG, T. STERGIOPOULOS und H. J. SNAITH: *Formation of Thin Films of Organic-Inorganic Perovskites for High-Efficiency Solar Cells*. Angewandte Chemie International Edition, 54(11):3240–3248, März 2015.
- [55] LI, Z., M. YANG, J.-S. PARK, S.-H. WEI, J. J. BERRY und K. ZHU: *Stabilizing Perovskite Structures by Tuning Tolerance Factor: Formation of Formamidinium and Cesium Lead Iodide Solid-State Alloys*. Chemistry of Materials, 28(1):284–292, Januar 2016.

- [56] HUANG, L., Z. HU, J. XU, K. ZHANG, J. ZHANG und Y. ZHU: *Multi-step slow annealing perovskite films for high performance planar perovskite solar cells*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 141:377–382, Oktober 2015.
- [57] LIU, M., M. B. JOHNSTON und H. J. SNAITH: *Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition*. Nature, 501(7467):395–398, September 2013.
- [58] ONO, L. K., S. WANG, Y. KATO, S. R. RAGA und Y. QI: *Fabrication of semi-transparent perovskite films with centimeter-scale superior uniformity by the hybrid deposition method*. 7(12):3989–3993, November 2014.
- [59] CHEN, Q., H. ZHOU, Z. HONG, S. LUO, H.-S. DUAN, H.-H. WANG, Y. LIU, G. LI und Y. YANG: *Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells via Vapor-Assisted Solution Process*. Journal of the American Chemical Society, 136(2):622–625, 2013.
- [60] LI, C., F. WANG, J. XU, J. YAO, B. ZHANG, C. ZHANG, M. XIAO, S. DAI, Y. LI und Z. TAN: *Efficient perovskite/fullerene planar heterojunction solar cells with enhanced charge extraction and suppressed charge recombination*. Nanoscale, 7(21):9771–9778, 2015.
- [61] BURSCHKA, J., N. PELLET, S.-J. MOON, R. HUMPHRY-BAKER, P. GAO, M. K. NAZEERUDDIN und M. GRÄTZEL: *Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells*. Nature, 499(7458):316–319, Juli 2013.
- [62] McMULLAN, D.: *Scanning electron microscopy 1928-1965*. Scanning, 17(3):175–185, Mai 1995.
- [63] KOCHAT, V., A. N. PAL, E. S. SNEHA, A. SAMPATHKUMAR, A. GAIROLA, S. A. SHIVASHANKAR, S. RAGHAVAN und A. GHOSH: *High contrast imaging and thickness determination of graphene with in-column secondary electron microscopy*. Journal of Applied Physics, 110(1):014315, Juli 2011.
- [64] SEILER, H.: *Secondary electron emission in the scanning electron microscope*. Journal of Applied Physics, 54(11):R1–R18, November 1983.
- [65] <http://www.microscopy.ethz.ch/se-detectors.htm>, Dezember 2015.
- [66] YAO, N.: *Focused Ion Beam Systems: Basics and Applications*. Cambridge University Press, September 2007.
- [67] ORLOFF, J., L. SWANSON und M. UTLAUT: *High Resolution Focused Ion Beams: FIB and its Applications: Fib and Its Applications : The Physics of Liquid Metal Ion Sources and Ion Optics and Their Application to Focused Ion Beam Technology*. Springer Science & Business Media, 2003.

- [68] GARCIA, R. und R. PEREZ: *Dynamic atomic force microscopy methods*. Surface Science Reports, 47(6-8):197–301, September 2002.
- [69] BINNIG, G., C. F. QUATE und C. GERBER: *Atomic Force Microscope*. Physical Review Letters, 56(9):930–933, März 1986.
- [70] NONNENMACHER, M., M. P. O’BOYLE und H. K. WICKRAMASINGHE: *Kelvin probe force microscopy*. Applied Physics Letters, 58(25):2921–2923, Juni 1991.
- [71] [www.nanosensors.com/Advanced-Tip-at-the-End-of-the-Cantilever-Non-Contact-Tapping-Mode-Pt-Ir-coated-afm-tip-ATEC-NCpt](http://www.nanosensors.com/Advanced-Tip-at-the-End-of-the-Cantilever-Non-Contact-Tapping-Mode-Pt-Ir-coated-afm-tip-ATEC-NCpt), November 2016.
- [72] SASAKI, N. und M. TSUKADA: *Theory for the effect of the tip-surface interaction potential on atomic resolution in forced vibration system of noncontact AFM*. Applied Surface Science, 140(3-4):339–343, Februar 1999.
- [73] MEYER, E., H. J. HUG und R. BENNEWITZ: *Scanning Probe Microscopy: The Lab on a Tip*. Springer Science & Business Media, März 2013.
- [74] SARID, D.: *Scanning Force Microscopy: With Applications to Electric, Magnetic, and Atomic Forces*. Oxford University Press, 1994.
- [75] MELITZ, W., J. SHEN, A. C. KUMMEL und S. LEE: *Kelvin probe force microscopy and its application*. Surface Science Reports, 66(1):1–27, Januar 2011.
- [76] CAHEN, D. und A. KAHN: *Electron Energetics at Surfaces and Interfaces: Concepts and Experiments*. Advanced Materials, 15(4):271–277, Februar 2003.
- [77] LORD KELVIN G. C. V. O. D. C. L. LL D. F. R. S. M.R.I: *V. Contact electricity of metals*. Philosophical Magazine Series 5, 46(278):82–120, Juli 1898.
- [78] BESOCKE, K. und S. BERGER: *Piezoelectric driven Kelvin probe for contact potential difference studies*. Review of Scientific Instruments, 47(7):840–842, Juli 1976.
- [79] HANSEN, W. N. und G. J. HANSEN: *Standard reference surfaces for work function measurements in air*. Surface Science, 481(1-3):172–184, Juni 2001.
- [80] GLATZEL, T., S. SADEWASSER und M. C. LUX-STEINER: *Amplitude or frequency modulation-detection in Kelvin probe force microscopy*. Applied Surface Science, 210(1-2):84–89, März 2003.
- [81] WEAVER, J. M. R. und D. W. ABRAHAM: *High resolution atomic force microscopy potentiometry*. Journal of Vacuum Science & Technology B, 9(3):1559–1561, Mai 1991.

- [82] ELIAS, G., T. GLATZEL, E. MEYER, A. SCHWARZMAN, A. BOAG und Y. ROSENWAKS: *The role of the cantilever in Kelvin probe force microscopy measurements*. Beilstein Journal of Nanotechnology, 2(1):252–260, Mai 2011.
- [83] BARBET, S., M. POPOFF, H. DIESINGER, D. DERESMES, D. THERON und T. MELIN: *Cross-talk artefacts in Kelvin probe force microscopy imaging: A comprehensive study*. Journal of Applied Physics, 115(14):144313, April 2014.
- [84] COHEN, G., E. HALPERN, S. U. NANAYAKKARA, J. M. LUTHER, C. HELD, R. BENNEWITZ, A. BOAG und Y. ROSENWAKS: *Reconstruction of surface potential from Kelvin probe force microscopy images*. Nanotechnology, 24(29):295702, 2013.
- [85] CHARRIER, D. S. H., M. KEMERINK, B. E. SMALBRUGGE, T. DE VRIES und R. A. J. JANSSEN: *Real versus Measured Surface Potentials in Scanning Kelvin Probe Microscopy*. ACS Nano, 2(4):622–626, April 2008.
- [86] <http://www.dme-spm.de/remafm.html>, November 2016.
- [87] <http://www.dme-spm.com/afmimages/semamfskpfm1.png>, November 2016.
- [88] TAUC, J.: *Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si*. Materials Research Bulletin, 3(1):37–46, Januar 1968.
- [89] BRUKER OPTIK GMBH: *Vertex 80v User Manual.*, 2006.
- [90] BECK, S.: *Untersuchung des Ladungstransfers in organischen Halbleitern mit in-situ Infrarotspektroskopie*. Dissertation, Universitaet Heidelberg, Heidelberg, 2014.
- [91] BERRY, J., T. BUONASSISI, D. A. EGGER, G. HODES, L. KRONIK, Y.-L. LOO, I. LUBOMIRSKY, S. R. MARDER, Y. MASTAI, J. S. MILLER, D. B. MITZI, Y. PAZ, A. M. RAPPE, I. RIESS, B. RYBTCHINSKI, O. STAFSUDD, V. STEVANOVIC, M. F. TONEY, D. ZITOUN, A. KAHN, D. GINLEY und D. CAHEN: *Hybrid Organic-Inorganic Perovskites (HOIPs): Opportunities and Challenges*. Advanced Materials, 27(35):5102–5112, September 2015.
- [92] KIM, D., G. Y. KIM, C. KO, S. R. PAE, Y. S. LEE, O. GUNAWAN, D. F. OGLETREE, W. JO und B. SHIN: *Effects of Post-Synthesis Thermal Conditions on Methylammonium Lead Halide Perovskite: Band Bending at Grain Boundaries and Its Impacts on Solar Cell Performance*. The Journal of Physical Chemistry C, September 2016.
- [93] YUN, J. S., A. HO-BAILLIE, S. HUANG, S. H. WOO, Y. HEO, J. SEIDEL, F. HUANG, Y.-B. CHENG und M. A. GREEN: *Benefit of Grain Boundaries in Organic-Inorganic Halide Planar Perovskite Solar Cells*. The Journal of Physical Chemistry Letters, 6(5):875–880, Februar 2015.

- [94] LI, J., J.-Y. MA, Q.-Q. GE, J. HU, D. WANG und L.-J. WAN: *Microscopic Investigation of Grain Boundaries in Organolead Halide Perovskite Solar Cells*. ACS Applied Materials & Interfaces, Dezember 2015.
- [95] CHEN, Q., H. ZHOU, T.-B. SONG, S. LUO, Z. HONG, H.-S. DUAN, L. DOU, Y. LIU und Y. YANG: *Controllable Self-Induced Passivation of Hybrid Lead Iodide Perovskites toward High Performance Solar Cells*. Nano Letters, 14(7):4158–4163, Juli 2014.
- [96] EDRI, E., S. KIRMAYER, A. HENNING, S. MUKHOPADHYAY, K. GARTSMAN, Y. ROSENWAKS, G. HODES und D. CAHEN: *Why Lead Methylammonium Tri-Iodide Perovskite-Based Solar Cells Require a Mesoporous Electron Transporting Scaffold (but Not Necessarily a Hole Conductor)*. Nano Letters, 14(2):1000–1004, Februar 2014.
- [97] PENG, W., B. ANAND, L. LIU, S. SAMPAT, B. E. BEARDEN, A. V. MALKO und Y. J. CHABAL: *Influence of growth temperature on bulk and surface defects in hybrid lead halide perovskite films*. Nanoscale, Dezember 2015.
- [98] LIU, D., L. WU, C. LI, S. REN, J. ZHANG, W. LI und L. FENG: *Controlling CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> Film Morphology with Two-Step Annealing Method for Efficient Hybrid Perovskite Solar Cells*. ACS Applied Materials & Interfaces, Juli 2015.
- [99] CHEN, J., T. SHI, X. LI, B. ZHOU, H. CAO und Y. WANG: *Origin of the high performance of perovskite solar cells with large grains*. Applied Physics Letters, 108(5):053302, Februar 2016.
- [100] LIU, C., K. WANG, C. YI, X. SHI, A. W. SMITH, X. GONG und A. J. HEEGER: *Efficient Perovskite Hybrid Photovoltaics via Alcohol-Vapor Annealing Treatment*. Advanced Functional Materials, 26(1):101–110, November 2015.
- [101] WANG, Q., Y. SHAO, H. XIE, L. LYU, X. LIU, Y. GAO und J. HUANG: *Qualifying composition dependent  $p$  and  $n$  self-doping in CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>*. Applied Physics Letters, 105(16):163508, Oktober 2014.
- [102] TONG, C.-J., W. GENG, Z.-K. TANG, C.-Y. YAM, X.-L. FAN, J. LIU, W.-M. LAU und L.-M. LIU: *Uncovering the Veil of the Degradation in Perovskite CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> upon Humidity Exposure: A First-Principles Study*. The Journal of Physical Chemistry Letters, 6(16):3289–3295, August 2015.
- [103] KOOCHEER, N. Z., D. SALDANA-GRECO, F. WANG, S. LIU und A. M. RAPPE: *Polarization Dependence of Water Adsorption to CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> (001) Surfaces*. The Journal of Physical Chemistry Letters, 6(21):4371–4378, November 2015.

- [104] LI, D., S. A. BRETSCHNEIDER, V. W. BERGMANN, I. M. HERMES, J. MARS, A. KLASSEN, H. LU, W. TREMEL, M. MEZGER, H.-J. BUTT, S. A. L. WEBER und R. BERGER: *Humidity-Induced Grain Boundaries in MAPbI<sub>3</sub> Perovskite Films*. The Journal of Physical Chemistry C, 120(12):6363–6368, März 2016.
- [105] YANG, J., B. D. SIEMPELKAMP, D. LIU und T. L. KELLY: *Investigation of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Degradation Rates and Mechanisms in Controlled Humidity Environments Using in Situ Techniques*. ACS Nano, 9(2):1955–1963, Februar 2015.
- [106] CHRISTIANS, J. A., P. A. MIRANDA HERRERA und P. V. KAMAT: *Transformation of the Excited State and Photovoltaic Efficiency of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Perovskite upon Controlled Exposure to Humidified Air*. Journal of the American Chemical Society, 137(4):1530–1538, Februar 2015.
- [107] LEGUY, A. M. A., Y. HU, M. CAMPOY-QUILES, M. I. ALONSO, O. J. WEBER, P. AZARHOOSH, M. VAN SCHILFGAARDE, M. T. WELLER, T. BEIN, J. NELSON, P. DOCAMPO und P. R. F. BARNES: *Reversible Hydration of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> in Films, Single Crystals, and Solar Cells*. Chemistry of Materials, 27(9):3397–3407, Mai 2015.
- [108] ZHOU, H., Q. CHEN, G. LI, S. LUO, T.-B. SONG, H.-S. DUAN, Z. HONG, J. YOU, Y. LIU und Y. YANG: *Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells*. Science, 345(6196):542–546, Januar 2014.
- [109] EPERON, G. E., S. N. HABISREUTINGER, T. LEIJTENS, B. J. BRUIJNAERS, J. J. VAN FRANKEKER, D. W. DEQUILLETES, S. PATHAK, R. J. SUTTON, G. GRANCINI, D. S. GINGER, R. A. J. JANSSEN, A. PETROZZA und H. J. SNAITH: *The Importance of Moisture in Hybrid Lead Halide Perovskite Thin Film Fabrication*. ACS Nano, August 2015.
- [110] PATHAK, S., A. SEPE, A. SADHANALA, F. DESCHLER, A. HAGHIGHIRAD, N. SAKAI, K. C. GOEDEL, S. D. STRANKS, N. NOEL, M. PRICE, S. HUETTNER, N. A. HAWKINS, R. H. FRIEND, U. STEINER und H. J. SNAITH: *Atmospheric Influence upon Crystallization and Electronic Disorder and Its Impact on the Photophysical Properties of Organic-Inorganic Perovskite Solar Cells*. ACS Nano, 9(3):2311–2320, März 2015.
- [111] YOU, J., Y. M. YANG, Z. HONG, T.-B. SONG, L. MENG, Y. LIU, C. JIANG, H. ZHOU, W.-H. CHANG, G. LI und Y. YANG: *Moisture assisted perovskite film growth for high performance solar cells*. Applied Physics Letters, 105(18):183902, November 2014.
- [112] WU, M.-C., S.-H. CHAN, M.-H. JAO und W.-F. SU: *Enhanced short-circuit current density of perovskite solar cells using Zn-doped TiO<sub>2</sub> as electron*

- transport layer*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 157:447–453, Dezember 2016.
- [113] HU, L., G. SHAO, T. JIANG, D. LI, X. LV, H. WANG, X. LIU, H. SONG, J. TANG und H. LIU: *Investigation of the Interaction between Perovskite Films with Moisture via in Situ Electrical Resistance Measurement*. ACS Applied Materials & Interfaces, 7(45):25113–25120, November 2015.
- [114] BERGMANN, V. W., S. A. L. WEBER, F. JAVIER RAMOS, M. K. NAZEERUD-DIN, M. GRAETZEL, D. LI, A. L. DOMANSKI, I. LIEBERWIRTH, S. AHMAD und R. BERGER: *Real-space observation of unbalanced charge distribution inside a perovskite-sensitized solar cell*. Nature Communications, 5, September 2014.
- [115] BERGMANN, V. W., Y. GUO, H. TANAKA, I. M. HERMES, D. LI, A. KLASSEN, S. A. BRETSCHNEIDER, E. NAKAMURA, R. BERGER und S. A. L. WEBER: *Local Time-Dependent Charging in a Perovskite Solar Cell*. ACS Applied Materials & Interfaces, Juli 2016.
- [116] GUERRERO, A., E. J. JUAREZ-PEREZ, J. BISQUERT, I. MORA-SERO und G. GARCIA-BELMONTE: *Electrical field profile and doping in planar lead halide perovskite solar cells*. Applied Physics Letters, 105(13):133902, September 2014.
- [117] SNAITH, H. J., A. ABATE, J. M. BALL, G. E. EPERON, T. LEIJTENS, N. K. NOEL, S. D. STRANKS, J. T.-W. WANG, K. WOJCIECHOWSKI und W. ZHANG: *Anomalous Hysteresis in Perovskite Solar Cells*. The Journal of Physical Chemistry Letters, 5(9):1511–1515, Mai 2014.
- [118] XIAO, Z., Y. YUAN, Y. SHAO, Q. WANG, Q. DONG, C. BI, P. SHARMA, A. GRUVERMAN und J. HUANG: *Giant switchable photovoltaic effect in organometal trihalide perovskite devices*. Nature Materials, 14(2):193–198, Februar 2015.
- [119] YUAN, Y. und J. HUANG: *Ion Migration in Organometal Trihalide Perovskite and Its Impact on Photovoltaic Efficiency and Stability*. Accounts of Chemical Research, Januar 2016.
- [120] EAMES, C., J. M. FROST, P. R. F. BARNES, B. O'REGAN, A. WALSH und M. S. ISLAM: *Ionic transport in hybrid lead iodide perovskite solar cells*. Nature Communications, 6, Juni 2015.
- [121] AZPIROZ, J. M., E. MOSCONI, J. BISQUERT und F. DE ANGELIS: *Defect migration in methylammonium lead iodide and its role in perovskite solar cell operation*. Energy Environ. Sci., 8(7):2118–2127, 2015.

## Literaturverzeichnis

- [122] HARUYAMA, J., K. SODEYAMA, L. HAN und Y. TATEYAMA: *First-Principles Study of Ion Diffusion in Perovskite Solar Cell Sensitizers*. Journal of the American Chemical Society, 137(32):10048–10051, August 2015.
- [123] EGGER, D. A., A. M. RAPPE und L. KRONIK: *Hybrid Organic-Inorganic Perovskites on the Move*. Accounts of Chemical Research, Februar 2016.
- [124] YIN, W.-J., T. SHI und Y. YAN: *Unusual defect physics in CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite solar cell absorber*. Applied Physics Letters, 104(6):063903, Februar 2014.
- [125] EGGER, D. A., L. KRONIK und A. M. RAPPE: *Theory of Hydrogen Migration in Organic-Inorganic Halide Perovskites*. Angewandte Chemie International Edition, 54(42):12437–12441, Oktober 2015.
- [126] GOTTESMAN, R., E. HALTZI, L. GOUDA, S. TIROSH, Y. BOUHADANA, A. ZABAN, E. MOSCONI und F. DE ANGELIS: *Extremely Slow Photoconductivity Response of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Perovskites Suggesting Structural Changes under Working Conditions*. The Journal of Physical Chemistry Letters, 5(15):2662–2669, August 2014.
- [127] YUAN, Y., J. CHAE, Y. SHAO, Q. WANG, Z. XIAO, A. CENTRONE und J. HUANG: *Photovoltaic Switching Mechanism in Lateral Structure Hybrid Perovskite Solar Cells*. Advanced Energy Materials, 5(15):1500615, August 2015.
- [128] YUAN, Y., Q. WANG, Y. SHAO, H. LU, T. LI, A. GRUVERMAN und J. HUANG: *Electric-Field-Driven Reversible Conversion Between Methylammonium Lead Triiodide Perovskites and Lead Iodide at Elevated Temperatures*. Advanced Energy Materials, 6(2):1501803, Januar 2016.
- [129] DENG, Y., Z. XIAO und J. HUANG: *Light-Induced Self-Poling Effect on Organometal Trihalide Perovskite Solar Cells for Increased Device Efficiency and Stability*. Advanced Energy Materials, 5(20):1500721, Oktober 2015.
- [130] ZHANG, Y., M. LIU, G. E. EPERON, T. LEIJTENS, D. P. McMEEKIN, M. SALIBA, W. ZHANG, M. D. BASTIANI, A. PETROZZA, L. HERZ, M. B. JOHNSTON, H. LIN und H. SNAITH: *Charge selective contacts, mobile ions and anomalous hysteresis in organic-inorganic perovskite solar cells*. Materials Horizons, März 2015.
- [131] CHIN, X. Y., D. CORTECCHIA, J. YIN, A. BRUNO und C. SOCI: *Lead iodide perovskite light-emitting field-effect transistor*. Nature Communications, 6:7383, Juni 2015.

- [132] GUJAR, T. P. und M. THELAKKAT: *Highly Reproducible and Efficient Perovskite Solar Cells with Extraordinary Stability from Robust CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>: Towards Large-Area Devices*. Energy Technology, 4(3):449–457, März 2016.
- [133] LIU, C., K. WANG, P. DU, C. YI, T. MENG und X. GONG: *Efficient Solution-Processed Bulk Heterojunction Perovskite Hybrid Solar Cells*. Advanced Energy Materials, 5(12):1402024, April 2015.
- [134] LIAN, J., Q. WANG, Y. YUAN, Y. SHAO und J. HUANG: *Organic Solvent Vapor Sensitive Methylammonium Lead Trihalide Film Formation for Efficient Hybrid Perovskite Solar Cells*. J. Mater. Chem. A, 2015.
- [135] SHARENKO, A. und M. F. TONEY: *Relationships between Lead Halide Perovskite Thin-Film Fabrication, Morphology, and Performance in Solar Cells*. Journal of the American Chemical Society, November 2015.
- [136] WU, Y., A. ISLAM, X. YANG, C. QIN, J. LIU, K. ZHANG, W. PENG und L. HAN: *Retarding the crystallization of PbI<sub>2</sub> for highly reproducible planar-structured perovskite solar cells via sequential deposition*. Energy & Environmental Science, 7(9):2934, Juni 2014.
- [137] IOAKEIMIDIS, A., C. CHRISTODOULOU, M. LUX-STEINER und K. FOSTIROPOULOS: *Effect of PbI<sub>2</sub> deposition rate on two-step PVD/CVD all-vacuum prepared perovskite*. Journal of Solid State Chemistry.
- [138] [https://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Blei\(II\)-iodid&oldid=157104314](https://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Blei(II)-iodid&oldid=157104314), November 2016.
- [139] [https://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Blei\(II\)-bromid&oldid=159148061](https://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Blei(II)-bromid&oldid=159148061), Oktober 2016.
- [140] [https://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Blei\(II\)-chlorid&oldid=159148113](https://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Blei(II)-chlorid&oldid=159148113), Oktober 2016.
- [141] JENG, J.-Y., Y.-F. CHIANG, M.-H. LEE, S.-R. PENG, T.-F. GUO, P. CHEN und T.-C. WEN: *CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Perovskite/Fullerene Planar-Heterojunction Hybrid Solar Cells*. Advanced Materials, 25(27):3727–3732, Juli 2013.
- [142] WANG, S., L. K. ONO, M. R. LEYDEN, Y. KATO, S. R. RAGA, M. V. LEE und Y. QI: *Smooth perovskite thin films and efficient perovskite solar cells prepared by the hybrid deposition method*. J. Mater. Chem. A, 3(28):14631–14641, 2015.
- [143] MOSCONI, E., A. AMAT, M. K. NAZEERUDDIN, M. GRAETZEL und F. DE ANGELIS: *First-Principles Modeling of Mixed Halide Organometal Perovskites for Photovoltaic Applications*. The Journal of Physical Chemistry C, 117(27):13902–13913, Juli 2013.

- [144] YAMADA, Y., T. NAKAMURA, M. ENDO, A. WAKAMIYA und Y. KANEMITSU: *Near-band-edge optical responses of solution-processed organic-inorganic hybrid perovskite  $CH_3NH_3PbI_3$  on mesoporous  $TiO_2$  electrodes*. Applied Physics Express, 7(3):032302, März 2014.
- [145] PARK, N.-G.: *Organometal Perovskite Light Absorbers Toward a 20% Efficiency Low-Cost Solid-State Mesoscopic Solar Cell*. The Journal of Physical Chemistry Letters, 4(15):2423–2429, August 2013.
- [146] COMIN, R., G. WALTERS, E. S. THIBAU, O. VOZNYI, Z.-H. LU und E. H. SARGENT: *Structural, optical, and electronic studies of wide-bandgap lead halide perovskites*. J. Mater. Chem. C, 3(34):8839–8843, 2015.
- [147] KITAZAWA, N., Y. WATANABE und Y. NAKAMURA: *Optical properties of  $CH_3NH_3PbX_3$  ( $X = \text{halogen}$ ) and their mixed-halide crystals*. Journal of Materials Science, 37(17):3585–3587.
- [148] JANG, D. M., K. PARK, D. H. KIM, J. PARK, F. SHOJAEI, H. S. KANG, J.-P. AHN, J. W. LEE und J. K. SONG: *Reversible Halide Exchange Reaction of Organometal Trihalide Perovskite Colloidal Nanocrystals for Full-Range Band Gap Tuning*. Nano Letters, 15(8):5191–5199, August 2015.
- [149] GUO, Y., C. LIU, H. TANAKA und E. NAKAMURA: *Air-Stable and Solution-Processable Perovskite Photodetectors for Solar-Blind UV and Visible Light*. The Journal of Physical Chemistry Letters, 6(3):535–539, 2015.
- [150] CHEN, C.-W., H.-W. KANG, S.-Y. HSIAO, P.-F. YANG, K.-M. CHIANG und H.-W. LIN: *Efficient and Uniform Planar-Type Perovskite Solar Cells by Simple Sequential Vacuum Deposition*. Advanced Materials, 26(38):6647–6652, Oktober 2014.
- [151] DUALEH, A., N. TETREAULT, T. MOEHL, P. GAO, M. K. NAZEERUDDIN und M. GRAETZEL: *Effect of Annealing Temperature on Film Morphology of Organic-Inorganic Hybrid Perovskite Solid-State Solar Cells*. Advanced Functional Materials, 24(21):3250–3258, Juni 2014.
- [152] ONODA-YAMAMURO, N., T. MATSUO und H. SUGA: *Calorimetric and IR spectroscopic studies of phase transitions in methylammonium trihalogenoplumbates (II)*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 51(12):1383–1395, Januar 1990.
- [153] GLASER, T., C. MUELLER, M. SENDNER, C. KREKELER, O. E. SEMONIN, T. D. HULL, O. YAFFE, J. S. OWEN, W. KOWALSKY, A. PUCCI und R. LOVRINCIC: *Infrared Spectroscopic Study of Vibrational Modes in Methylammonium Lead Halide Perovskites*. The Journal of Physical Chemistry Letters, 6(15):2913–2918, August 2015.

- [154] MOLLER, C. und M. S. PLESSET: *Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems*. Physical Review, 46(7):618–622, Oktober 1934.
- [155] CABANA, A. und C. SANDORFY: *The infrared spectra of solid methylammonium halides*. Spectrochimica Acta, 18(6):843–861, Juni 1962.
- [156] CHEVALIER, P. und C. SANDORFY: *Stretching Vibrations of the Free Group*. Canadian Journal of Chemistry, 38(12):2524–2526, 1960.
- [157] OXTON, I. A., O. KNOP und J. I. DUNCAN: *The infrared spectrum and force field of the methyl-ammonium ion in  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{PtCl}_6$* . Journal of Molecular Structure, 38:25–32, Mai 1977.
- [158] BORCHERT, J., H. BOHT, W. FRAENZEL, R. CSUK, R. SCHEER und P. PISTOR: *Structural investigation of co-evaporated methyl ammonium lead halide perovskite films during growth and thermal decomposition using different  $\text{PbX}_2$  ( $X = \text{I}, \text{Cl}$ ) precursors*. Journal of Materials Chemistry A, 3(39):19842–19849, September 2015.
- [159] PISTOR, P., J. BORCHERT, W. FRAENZEL, R. CSUK und R. SCHEER: *Monitoring the Phase Formation of Coevaporated Lead Halide Perovskite Thin Films by in Situ X-ray Diffraction*. The Journal of Physical Chemistry Letters, 5(19):3308–3312, Oktober 2014.
- [160] SUBBIAH, A. S., A. HALDER, S. GHOSH, N. MAHULI, G. HODES und S. K. SARKAR: *Inorganic Hole Conducting Layers for Perovskite-Based Solar Cells*. The Journal of Physical Chemistry Letters, 5(10):1748–1753, Mai 2014.
- [161] FROLOVA, L. A., N. N. DREMOVA und P. TROSHIN: *Chemical origin of the p-type and n-type doping effects in the hybrid methylammonium - lead iodide ( $\text{MAPbI}_3$ ) perovskite solar cells*. Chemical Communications, August 2015.
- [162] EMARA, J., T. SCHNIER, N. POURDAVOUD, T. RIEDL, K. MEERHOLZ und S. OLTHOF: *Impact of Film Stoichiometry on the Ionization Energy and Electronic Structure of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  Perovskites*. Advanced Materials, 28(3):553–559, Januar 2016.
- [163] XIAO, Z., D. WANG, Q. DONG, Q. WANG, W. WEI, J. DAI, X. ZENG und J. HUANG: *Unraveling the hidden function of a stabilizer in a precursor in improving hybrid perovskite film morphology for high efficiency solar cells*. Energy & Environmental Science, 9(3):867–872, März 2016.
- [164] WANG, F., D. MENG, X. LI, Z. ZHU, Z. FU und Y. LU: *Influence of annealing temperature on the crystallization and ferroelectricity of perovskite  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  film*. Applied Surface Science, 357, Part A:391–396, Dezember 2015.

## Literaturverzeichnis

- [165] TRESS, W., N. MARINOVA, T. MOEHL, S. M. ZAKEERUDDIN, M. K. NAZEE-  
RUDDIN und M. GRAETZEL: *Understanding the rate-dependent J-V hysteresis,  
slow time component, and aging in CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite solar cells: the role  
of a compensated electric field*. Energy & Environmental Science, 8(3):995–1004,  
März 2015.
- [166] AZPIROZ, J. M., E. MOSCONI, J. BISQUERT und F. D. ANGELIS: *Defects  
Migration in Methylammonium Lead Iodide and their Role in Perovskite Solar  
Cells Operation*. Energy & Environmental Science, Mai 2015.
- [167] GOTTESMAN, R., L. GOUDA, B. S. KALANOR, E. HALTZI, S. TIROSH,  
E. ROSH-HODESH, Y. TISCHLER, A. ZABAN, C. QUARTI, E. MOSCONI und  
F. DE ANGELIS: *Photoinduced Reversible Structural Transformations in Free-  
Standing CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Perovskite Films*. The Journal of Physical Chemistry  
Letters, 6(12):2332–2338, Juni 2015.
- [168] GOUDA, L., R. GOTTESMAN, S. TIROSH, E. HALTZI, J. HU, A. GINSBURG,  
D. A. KELLER, Y. BOUHADANA und A. ZABAN: *Vapor and healing treatment  
for CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>-xCl<sub>x</sub> films toward large-area perovskite solar cells*. Nanoscale,  
Januar 2016.
- [169] ZHOU, Z., Z. WANG, Y. ZHOU, S. PANG, D. WANG, H. XU, Z. LIU, N. P.  
PADTURE und G. CUI: *Methylamine-Gas-Induced Defect-Healing Behavior  
of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Thin Films for Perovskite Solar Cells*. Angewandte Chemie  
International Edition, 54(33):9705–9709, August 2015.
- [170] MUELLER, C., T. GLASER, M. PLOGMEYER, M. SENDNER, S. DOERING,  
A. A. BAKULIN, C. BRZUSKA, R. SCHEER, M. S. PSHENICHNIKOV, W. KO-  
WALSKY, A. PUCCI und R. LOVRINCIC: *Water Infiltration in Methylammoni-  
um Lead Iodide Perovskite: Fast and Inconspicuous*. Chemistry of Materials,  
27(22):7835–7841, November 2015.
- [171] MOSCONI, E., J. M. AZPIROZ und F. DE ANGELIS: *Ab Initio Molecular Dy-  
namics Simulations of Methylammonium Lead Iodide Perovskite Degradation  
by Water*. Chemistry of Materials, 27(13):4885–4892, Juli 2015.
- [172] GALISTEO-LOPEZ, J. F., M. ANAYA, M. E. CALVO und H. MIGUEZ: *Envi-  
ronmental Effects on the Photophysics of Organic-Inorganic Halide Perovskites*.  
The Journal of Physical Chemistry Letters, 6(12):2200–2205, Mai 2015.
- [173] CRINGUS, D., T. L. C. JANSEN, M. S. PSHENICHNIKOV und D. A. WIERSMA:  
*Ultrafast anisotropy dynamics of water molecules dissolved in acetonitrile*. The  
Journal of Chemical Physics, 127(8):084507, August 2007.
- [174] BAKULIN, A. A., D. CRINGUS, P. A. PIENIAZEK, J. L. SKINNER, T. L. C.  
JANSEN und M. S. PSHENICHNIKOV: *Dynamics of Water Confined in Reversed*

- Micelles: Multidimensional Vibrational Spectroscopy Study*. The Journal of Physical Chemistry B, 117(49):15545–15558, Dezember 2013.
- [175] SENDNER, M.: *Infrarot-spektroskopische Untersuchungen von Methylammonium-Blei-Halogenid Perowskiten*. Dissertation, Universitaet Heidelberg, Heidelberg, 2016.
- [176] ARISTIDOU, N., I. SANCHEZ-MOLINA, T. CHOTCHUANGCHUTCHAVAL, M. BROWN, L. MARTINEZ, T. RATH und S. A. HAQUE: *The Role of Oxygen in the Degradation of Methylammonium Lead Trihalide Perovskite Photoactive Layers*. Angewandte Chemie International Edition, 54(28):8208–8212, Juli 2015.
- [177] REENEN, S. VAN, M. KEMERINK und H. J. SNAITH: *Modeling Anomalous Hysteresis in Perovskite Solar Cells*. The Journal of Physical Chemistry Letters, 6(19):3808–3814, Oktober 2015.
- [178] SAIVE, R., M. SCHERER, C. MUELLER, D. DAUME, J. SCHINKE, M. KROEGER und W. KOWALSKY: *Imaging the Electric Potential within Organic Solar Cells*. Advanced Functional Materials, 23(47):5854–5860, Dezember 2013.
- [179] FABREGAT-SANTIAGO, F., J. BISQUERT, L. CEVEY, P. CHEN, M. WANG, S. M. ZAKEERUDDIN und M. GRAETZEL: *Electron Transport and Recombination in Solid-State Dye Solar Cell with Spiro-OMeTAD as Hole Conductor*. Journal of the American Chemical Society, 131(2):558–562, Januar 2009.
- [180] SAIVE, R., C. MUELLER, J. SCHINKE, R. LOVRINCIC und W. KOWALSKY: *Understanding S-shaped current-voltage characteristics of organic solar cells: Direct measurement of potential distributions by scanning Kelvin probe*. Applied Physics Letters, 103(24):243303, Dezember 2013.
- [181] HE, Z., C. ZHONG, X. HUANG, W.-Y. WONG, H. WU, L. CHEN, S. SU und Y. CAO: *Simultaneous Enhancement of Open-Circuit Voltage, Short-Circuit Current Density, and Fill Factor in Polymer Solar Cells*. Advanced Materials, 23(40):4636–4643, Oktober 2011.
- [182] DOMANSKI, K., J.-P. CORREA-BAENA, N. MINE, M. K. NAZEERUDDIN, A. ABATE, M. SALIBA, W. TRESS, A. HAGFELDT und M. GRAETZEL: *Not All That Glitters Is Gold: Metal-Migration-Induced Degradation in Perovskite Solar Cells*. ACS Nano, 10(6):6306–6314, Juni 2016.
- [183] LI, C.-Z., C.-C. CHUEH, F. DING, H.-L. YIP, P.-W. LIANG, X. LI und A. K.-Y. JEN: *Doping of Fullerenes via Anion-Induced Electron Transfer and Its Implication for Surfactant Facilitated High Performance Polymer Solar Cells*. Advanced Materials, 25(32):4425–4430, August 2013.

## Literaturverzeichnis

- [184] SHAO, Y., Z. XIAO, C. BI, Y. YUAN und J. HUANG: *Origin and elimination of photocurrent hysteresis by fullerene passivation in CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> planar heterojunction solar cells*. Nature Communications, 5:5784, Dezember 2014.
- [185] WEI, J., H. LI, Y. ZHAO, W. ZHOU, R. FU, Y. LEPRINCE-WANG, D. YU und Q. ZHAO: *Suppressed hysteresis and improved stability in perovskite solar cells with conductive organic network*. Nano Energy, 26:139–147, August 2016.

# Publikationen und Konferenzbeiträge

## Publikationsliste

1. Saive, R., Mueller, C., Schinke, J., Lovrincic, R., & Kowalsky, W.: *Understanding S-shaped current-voltage characteristics of organic solar cells: Direct measurement of potential distributions by scanning Kelvin probe*. Applied Physics Letters, 103(24), 243303, 2013.
2. Nanova, D., Kast, A. K., Pfannmöller, M., Müller, C., Veith, L., Wacker, I., Agari, M., Hermes, W., Erk, P., Kowalsky, W., Schröder, R. R. and Lovrincic, R.: *Unraveling the Nanoscale Morphologies of Mesoporous Perovskite Solar Cells and Their Correlation to Device Performance*. Nano letters, 14(5), 2735-2740, 2014.
3. Glaser, T., Müller, C., Sendner, M., Krekeler, C., Semonin, O., Hull, T., Yaffe, O., Owen, J., Kowalsky, W., Pucci, A. and Lovrincic, R.: *Infrared Spectroscopic Study of Vibrational Modes in Methylammonium Lead Halide Perovskites*. J. Phys. Chem. Lett., 6 (15), 2913–2918, 2015.
4. Bakulin, A., Selig, O., Bakker, H., Rezus, Y., Müller, C., Glaser, T., Lovrincic, R., Sun, Z., Chen, Z., Walsh, A., Frost, J. and Jansen, T.: *Real-Time Observation of Organic Cation Reorientation in Methylammonium Lead Iodide Perovskites*. J. Phys. Chem. Lett., 6 (18), 3663–3669, 2015.
5. Müller, C., Glaser, T., Plogmeyer, M., Sendner, M., Döring, S., Bakulin, A., Brzuska, C., Scheer, R., Pshenichnikov, M., Kowalsky, W., Pucci, A. and Lovrincic, R.: *Water Infiltration in Methylammonium Lead Iodide Perovskite: Fast and Inconspicuous*. Chem. Mater., 27(22), 7835-7841, 2015
6. Sendner, M., Nayak, P.K., Egger, D.A., Beck, S. Müller, C., Epping, B., Kowalsky, W., Kronik, L., Snaith, H.J., Pucci, A. and Lovrincic

R.: *Optical phonons in methylammonium lead halide perovskites and implications for charge transport*. Mater. Horiz., 3, 613-620, 2016

## Konferenzbeiträge

1. C. Müller, R. Saive, J. Schinke, R. Lovrincic, W. Kowalsky: *Imaging the origin of S-shaped current-voltage characteristics of organic solar cells by scanning Kelvin probe microscopy*; Talk; DPG Frühjahrstagung; 2014, Dresden, Deutschland.
2. M. Scherer, T. Jenne, F. Schell, W. Kowalsky, R. Lovrincic, C. Müller: *Applications of Analytical Transmission Electron Microscopy*; Poster; MRS Fall Meeting & Exhibit; 2014, Boston, USA.
3. C. Müller, B. Epping, I. Yoldas, R. Lovrincic, H. Johannes, W. Kowalsky: *Processing influence on structural and electronic properties of Lead Methylammonium Tri-Iodide films*; Poster; DPG Frühjahrstagung; 2015, Berlin, Deutschland.
4. C. Müller, T. Glaser, S. Mukhopadhyay, P. Nayak, R. Lovrincic, A. Pucci, W. Kowalsky: *Processing influence on structural and electronic properties of Lead Methylammonium Tri-Iodide films*; Poster; HOPV; 2015, Rom, Italien.
5. C. Müller, M. Sendner, T. Glaser, A. Pucci, W. Kowalsky, R. Lovrincic: *Environmental Impact on Electronic and Structural Properties of Methylammonium Lead Iodide Perovskite*; Poster; Hybrid-Photovoltaics Symposium; 2015, Berlin, Deutschland.
6. C. Müller, B. Epping, T. Helder, M. Sendner, A. Pucci, R. Lovrincic, W. Kowalsky: *Water infiltration in methylammonium lead iodide: fast and inconspicuous* ; Talk; DPG Frühjahrstagung; 2016, Regensburg, Deutschland.
7. C. Müller, T. Glaser, M. Sendner, A. Bakulin, M. S. Pshenichnikov, A. Pucci, R. Lovrincic, W. Kowalsky: *Water infiltration in methylammonium lead iodide: fast and inconspicuous* ; Talk; MRS Spring Meeting; 2016, Phoenix, USA.

# Danksagung

Ich möchte diese Seite nutzen, um mich bei allen zu bedanken, die mich im Laufe meiner Arbeit begleitet und unterstützt haben. Ganz besonders danke ich

Herrn Prof. Wolfgang Kowalsky, der mir die Möglichkeit gegeben hat, in seiner Arbeitsgruppe am InnovationLab über dieses interessante Thema zu promovieren und für die hervorragende Betreuung während der gesamten Zeit.

Herrn Prof. Albrecht Winnacker für die bereitwillige Übernahme des Zweitgutachtens.

Herrn Dr. Robert Lovrincic, der über die gesamte Dauer der Promotion ein hervorragender Betreuer war. Er war jederzeit für Hilfestellungen bereit und konnte die Arbeit mit guten Ideen vorantreiben.

Frau Tasja Schwenke, die immer wieder dazu bereit war mich mit neuem Methylammoniumiodid zu versorgen.

allen MitarbeiternInnen am InnovationLab, die für ein gutes und produktives Arbeitsklima gesorgt haben.

allen Mitgliedern der Analytik am InnovationLab. Ganz besonders möchte ich mich bei allen Bürokollegen bedanken, die mich in meiner Zeit begleitet und immer unterstützt haben. Es bestand jederzeit eine super Arbeitsatmosphäre, die auch dazu beigetragen hat, Rückschläge wegzustecken.

allen StudentenInnen, die ich während meiner Zeit als Doktorand betreuen durfte und die sehr gute Arbeit leisteten. Sie haben mir sehr geholfen und es hat immer Spaß gemacht und das nicht nur im Labor.

Dr. Tobias Glaser und Herrn Michael Sendner für die Messungen der IR-Spektren.

meinen Freunden, die immer Zeit und ein offenes Ohr für mich hatten.

meiner Cousine Ulrike Zaspel und meinem Bruder Steffen Müller für das bereitwillige Korrekturlesen meiner Arbeit und die ständige Unterstützung.

## *Publikationen und Konferenzbeiträge*

meiner gesamten Familie, die eine große Stütze für mich ist und mich kompromisslos unterstützt, die immer an mich glaubt und mir immer mit Rat und Tat zur Seite steht.

meinen Eltern, die mich bereits während meines gesamten Studiums und meiner vorherigen Laufbahn unterstützt haben und mir vieles ermöglicht haben. Ich danke meiner Mutter, die vor allem in den letzten Wochen dieser Arbeit dafür gesorgt hat, dass ich mich um nichts anderes kümmern musste und meinem Vater, der die Arbeit Korrektur gelesen hat und mich immer wieder durch Tipps und Diskussionen zu neuen Ideen angeregt hat.

*VIELEN DANK EUCH ALLEN!*