

INAUGURAL - DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlich - Mathematischen

Gesamtfakultät

der Ruprecht - Karls - Universität

Heidelberg

vorgelegt von

M. Sc.-Phys. Michael Sendner

aus Dessau

Tag der mündlichen Prüfung: 09.02.2017

**Infrarotspektroskopische
Untersuchungen von Methylammonium-
Blei-Halogenid-Perowskiten**

Gutachter: Prof. Dr. Annemarie Pucci
Prof. Dr. Albrecht Winnacker

Infrarotspektroskopische Untersuchungen von Methylammonium-Blei-Halogenid-Perowskiten - Vorliegend wurden die optischen Eigenschaften der Methylammonium-Blei-Halogenid-Perowskite ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$, $\text{X}=\text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) vom ferninfraroten bis zum sichtbaren Spektralbereich untersucht. Im Ferninfraroten können Gitterschwingungen des anorganischen Blei-Halogenid-Käfigs beobachtet werden. Sie zeigten eine Blauverschiebung vom $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ zum $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ aufgrund der abnehmenden Masse der an der Schwingung beteiligten Halogenide. Außerdem konnte eine Aufspaltung der longitudinal-optischen und transversal-optischen Resonanzfrequenz festgestellt werden. Die durch Phonon-Streuung limitierte Mobilität der Materialien konnte aufgrund der ermittelten Phononenfrequenzen in der Größenordnung von $200 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ berechnet werden. Der mittelinfrarote Spektralbereich (MIR) ist geprägt von den Schwingungen des Methylammonium-Kations. Durch die Substitution des Halogens im anorganischen Gitter wurde die dielektrische Umgebung des Kations verändert, was zu einer energetischen Verschiebung der Schwingungsbanden des Moleküls führte. Außerdem konnte eine Wechselwirkung der Ammoniumgruppe mit dem Käfig in Form einer Wasserstoffbrückenbindung festgestellt werden. Die ermittelten optischen Eigenschaften im von elektronischen Übergängen geprägten sichtbaren Spektralbereich decken sich mit Literaturdaten. Darüber hinaus wurden die optischen Eigenschaften des mit Bismut dotierten $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ untersucht. Die Schwingungsspektren sind dabei gleich zu den des undotierten Kristalls. Im sichtbaren Spektralbereich konnte jedoch eine Verbreiterung der Bandkante festgestellt werden. Darüber hinaus wurde mit Hilfe der MIR-Spektroskopie die reversible Wassereinlagerung in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ -Dünnschichten untersucht, die bereits ab relativen Luftfeuchtigkeiten von 10% auftritt. Abschließend wurden die MIR-optischen Eigenschaften von $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ -Dünnschichten in auf ITO/PEDOT:PSS und FTO/ TiO_x basierenden Solarzellenschichtstapeln mit denen der Einkristalle beziehungsweise intrinsischer Filme verglichen.

Infrared spectroscopic study of methylammonium lead halide perovskites - In this work the optical properties of methylammonium lead halide perovskites ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$, $\text{X}=\text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) were investigated from the far infrared to the visible spectral region. Lattice vibrations of the inorganic lead halide lattice can be observed in the far infrared, whereby a blue shift of the resonance frequencies can be recognized from $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ to $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ due to the decreasing mass of the halide. Additionally, a splitting of the longitudinal optical and transversal optical modes can be ascertained. The mobility of the materials limited by phonon scattering was calculated based on the determined phonon frequencies in the order of $200 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. The mid infrared spectral range (MIR) is determined by the vibrational modes of the methylammonium cation and therefore identical for the different materials. There is just an energetic shift of the resonance frequencies of the cation due to the different surrounding inorganic lattice. In addition, a hydrogen bonding from the cation to the lattice can be ascertained. The determined electronic excitations in the visible spectral range are identical compared to literature values. Furthermore, the optical properties of Bismuth doped $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ crystals were investigated. No change of the vibrational spectra for the resulting crystals was observed but a broadening of the band edge in the visible spectral range. Furthermore, MIR spectroscopy was utilized to investigate the reversible water infiltration in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ which occurs already at low relative humidities as 10%. Finally the MIR optical properties of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ in a solar cell layer stack based on ITO/PEDOT:PSS and FTO/ TiO_x was determined and compared to the ones of the corresponding single crystal or intrinsic layer.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	5
2.1	Maxwell-Gleichungen und Ausbreitung elektromagnetischer Wellen	5
2.2	Gitterschwingungen (Phononen)	7
2.3	Die dielektrische Funktion von Festkörpern	9
2.3.1	Beiträge zur dielektrischen Funktion von Isolatoren und Halbleitern	10
2.3.1.1	Orientierungspolarisation	11
2.3.1.2	Ionenpolarisation	12
2.3.1.3	Elektronische Polarisation	14
2.3.2	Freie Ladungsträger	15
2.4	Verhalten von Licht an Grenzflächen	17
2.5	Polarisationszustände von Licht	20
2.6	Elektron-Phonon-Wechselwirkung (Polaronen)	23
2.7	Methylammonium-Blei-Halogenid-Perowskite	24
3	Experimentelle Methoden	27
3.1	Schwingungsspektroskopie	27
3.1.1	FTIR-Spektroskopie	28
3.1.2	Mikroskopische Infrarotspektroskopie	31
3.1.3	FTIR-Ellipsometrie	31
3.2	Rasterkraftmikroskopie	33
3.3	Herstellung von Methylammonium-Blei-Halogeniden	35
3.3.1	MAPbX ₃ -Dünnschichten	35
3.3.2	MAPbX ₃ -Einkristalle	37
4	Optische Eigenschaften von Methylammonium-Blei-Halogeniden	39
4.1	Ferninfrarot-optische Eigenschaften von MAPbX ₃	39
4.1.1	Gitterschwingungen von MAPbX ₃ und PbI ₂	40
4.1.2	Berechnung der durch Streuung an optischen Phononen limitierten Mobilität	49
4.2	Mittelinfrarot-optische Eigenschaften von MAPbX ₃	55
4.2.1	MAPbX ₃ -Dünnschichten	55
4.2.2	MAPbX ₃ -Einkristalle	64

Inhaltsverzeichnis

4.3	Optische Eigenschaften von MAPbX ₃ im sichtbaren Spektralbereich	71
4.4	Dotierte MAPbBr ₃ -Einkristalle	79
4.5	Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	93
5	Wassereinlagerung in Methylammonium-Bleiodid	95
5.1	Infrarot-Messungen	96
5.1.1	Einfluss von Umgebungsbedingungen auf das Spektrum von MAPbI ₃	96
5.1.2	Bestimmung des Luftfeuchtigkeits-Schwellwertes	100
5.2	Elektrische Messungen	104
5.3	Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	106
6	Methylammonium-Bleiodid in Solarzellen-Schichtstapeln	109
6.1	MAPbI ₃ auf PEDOT:PSS/ITO	110
6.1.1	Das Substrat Indiumzinnoxid/Glas (ITO)	110
6.1.2	Der Schichtstapel PEDOT:PSS/ITO	113
6.1.3	Der Schichtstapel MAPbI ₃ /PEDOT:PSS/ITO	117
6.2	MAPbI ₃ auf TiO _x /FTO	126
6.2.1	Das Substrat Flur-Zinnoxid/Glas (FTO)	127
6.2.2	Der Schichtstapel TiO _x /FTO	129
6.2.3	Der Schichtstapel MAPbI ₃ /TiO _x /FTO	132
6.3	Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	136
7	Zusammenfassung und Ausblick	139
	Literaturverzeichnis	145
A	Anhang	169
A.1	Unterteilung des elektromagnetischen Spektrums	169
A.2	Bruker Vertex 80v	170
A.3	Bruker Hyperion 1000	171
A.4	Die optischen Eigenschaften der verwendeten Substrate	172
A.4.1	Silizium	172
A.4.2	Calciumfluorid	173
A.5	Anhang zu den optischen Eigenschaften der Methylammonium-Blei-Halogenide	174
A.5.1	Vergleich der Gervais-Modellierung mit Lorentz-Modellierung	174
A.5.2	Modellierung mit <i>central peak</i>	176
A.5.3	Minimierung der freien Energie der Polaronen	177
A.5.4	Vergleich der dielektrischen Funktion mit verschiedenen dielektrischem Hintergrund	179
A.5.5	Parameter der Tauc-Lorentz-Oszillatoren und Absorbanzmessung	180

A.5.6	MIR-Spektren und dielektrische Funktion des mit 5% Bismut dotierten Methylammonium-Bleibromids	181
A.6	Weiterführende Spektren zur Wassereinlagerung in Methylammonium-Bleiodid	183
A.7	Anhang zu Methylammonium-Bleiodid in Solarzellen-Schichtstapeln	185
Publikationsliste		188
Abkürzungsverzeichnis		191
Abbildungsverzeichnis		192
Tabellenverzeichnis		195
Index		196
Danksagung		201

1 Einleitung

Mit der stetig wachsenden Weltbevölkerung und der zunehmenden Industrialisierung der Entwicklungsländer, wächst der Energiebedarf der Menschheit [1]. Für die Energiegewinnung werden momentan vorrangig konventionelle Energieträger wie Kohle, Gas und Atomenergie verwendet. Ihr Anteil betrug 2013 weltweit 80% an der Gesamtenergieversorgung [2]. Prognostiziert wird, dass zukünftig für die Deckung des Weltenergiebedarfs weiterhin hauptsächlich die konventionellen Energieträger verwendet werden [3]. Dies führt zu einem verstärkten CO_2 -Ausstoß, der im Jahr 2040 den doppelten Wert im Vergleich zum Jahr 1990 erreichen soll [3]. Darüber hinaus sind die fossilen Brennstoffe, wie Kohle und Erdgas, in ihrer Verfügbarkeit endlich. Damit sind sowohl die ansteigende CO_2 -Emission als auch die limitierten Energiereserven fundamentale Probleme, die als eine der großen Herausforderungen des 21. Jahrhunderts gelten [4]. Dies zeigt klar die Notwendigkeit von neuen oder verbesserten Arten der Energiegewinnung. Diese Problematik gewinnt auch in Deutschland angesichts der beschlossenen Energiewende weiter an Relevanz.

Der Anteil der regenerativen Energien lag in Deutschland im Jahr 2015 bereits bei 29% und setzt sich hauptsächlich aus Windenergie (12%), Photovoltaik (6%) und Biomasse (6%) zusammen [5]. Wesentliche Bestandteile der Energiewende sind der Ausbau der erneuerbaren Energien, die Erhöhung der Effizienz, mit der die bereitgestellte Energie genutzt wird, sowie Maßnahmen zur Energieeinsparung, beispielsweise im Bereich der Wärmedämmung. Um die fossilen Brennstoffe zu ersetzen, muss mithin der Anteil der regenerativen Energien signifikant gesteigert werden. Dies wird insbesondere wichtig angesichts des 2011 beschlossenen Atomausstiegs in Deutschland. Bei der Energiewende werden Wind- und Solarenergie als die wichtigsten Energieressourcen, die Deutschland mit Strom versorgen sollen, angesehen [5]. Neben den Vorteilen der Windenergie stellt sich jedoch ein logistisches Problem. So entfällt die größte Potenzialfläche zur Nutzung der Windenergie auf die norddeutschen Bundesländer [6], wohingegen der Energieverbrauch in West- und Süddeutschland [7] am Höchsten ist, so dass der Strom durch Deutschland geleitet werden muss. Darüber hinaus dürfen aus Lärmschutzgründen gewisse Immissionsrichtwerte nicht überschritten werden, insbesondere in der Nähe von Wohngebieten [8]. Dies schränkt die Nutzung von Windenergie räumlich ein. Solarenergie hat dagegen den Vorteil, dass es zum einen im sonnigeren Süden unmittelbar genutzt werden kann und zusätzlich keine Immissionen auftreten. Somit kann sie dezentral in vielen Bereichen, wie auch Wohngebieten, eingesetzt werden. Dies macht die Solarenergie für viele Anwendungen zusätzlich

1 Einleitung

zur Windenergie interessant, insbesondere weil der Ertrag mit der installierten Solarzellenfläche skaliert werden kann.

Über 90% der weltweit zur Stromerzeugung genutzten Solarzellen bestehen aus kristallinem Silizium [9]. Silizium jedoch hat den Nachteil, dass es ein indirekter Halbleiter ist, so dass die aktiven Schichten der Solarzelle dick sein müssen, um ausreichend Licht absorbieren zu können. Außerdem ist die Herstellung von Solarsilizium energieintensiv, so dass im Vergleich zu anderen Kraftwerkstypen eine vergleichsweise lange Amortisationszeit notwendig ist. So dauert es 2 Jahre [10], bis durch eine Solarzelle mehr Energie generiert wurde als für ihre Herstellung notwendig war.

Alternativ können so genannte Dünnschichtsolarzellen mit direkten Halbleitern wie Cadmiumtellurid, Gallium-Arsenid, Kupfer-Indium-Gallium-Selenid (CIGS) oder das, sich wie ein direkter Halbleiter verhaltende, amorphe Silizium verwendet werden. Durch den so deutlich höheren Absorptionskoeffizienten der Materialien können sie dünner gefertigt werden. Jedoch treten die dafür notwendigen Elemente in der Erdkruste seltener auf, als das für die Siliziumherstellung verwendete Siliziumdioxid. Zudem hat das amorphe Silizium im Vergleich zu den anderen Dünnschichttechnologien eine deutlich schlechtere Effizienz [11], so dass es auch nicht mit den polykristallinen Siliziumsolarzellen konkurrieren kann. Um die durch die Energiewende vorgegebenen Ziele zu erreichen, müssen die erneuerbaren Energien ausgebaut und ihre Effizienzen erhöht werden. Darüber hinaus wird nach Alternativen zum Silizium für die Gewinnung von Energie aus Sonnenlicht gesucht.

Ein vielversprechender Kandidat für zukünftige Solarzellen sind die Blei-Halogenid-Perowskite, die mit hoher Effizienz und geringen Produktionskosten aufwarten. Als Solarzellenmaterial wurden sie erstmalig 2009 von KOJIMA et al. [12] vorgestellt. Sie verwendeten Methylammonium-Bleiodid ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) und Methylammonium-Breibromid ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$) als Absorbermaterial in der 1991 von O'REGAN und GRÄTZEL vorgestellten Farbstoffsolarzelle [13] und erzielten so eine Effizienz von 3,8%. Spätestens seit den Veröffentlichungen der Gruppen von PARK und GRÄTZEL [14] sowie der von SNAITH [15] mit stabilen Methylammonium-Blei-Halogenid-Perowskit-Solarzellen von einem Wirkungsgrad über 9% im Jahr 2012, steigt die Anzahl der Veröffentlichungen und auch der mit den Solarzellen erreichte Wirkungsgrad stetig an. Das momentane Maximum von 22,1% [11] wurde im Frühjahr 2016 erzielt. Betrachtet man die rasante Entwicklung, wird klar, dass diese Dünnschichttechnologie einen enormen Anstieg ihrer Leistungsfähigkeit hinter sich hat und vermutlich auch zukünftig weiterhin Verbesserungspotential bietet. Doch nicht nur der hohe Wirkungsgrad, sondern vielmehr auch die günstigen Herstellungskosten fallen dabei ins

Gewicht. So können die hybriden organisch-anorganischen Perowskit-Solarzellen über verschiedene Methoden, wie der Rotationsbeschichtung, hergestellt werden, wobei die Herstellung bei geringen Temperaturen und daher mit einem geringen energetischen Aufwand erfolgt [16]. Außerdem werden zur Herstellung verfügbare Ressourcen wie Methylamin, Blei und das entsprechende Halogenid, wie Iod, benötigt, so dass eine Produktion dieser Solarzellen im großen Maßstab möglich ist [17]. Trotz dessen, dass innerhalb weniger Jahre bereits riesige Fortschritte in den Effizienzen der Solarzellen gemacht wurden, stellen sich noch viele Herausforderungen. So ist unter anderem die Reproduzierbarkeit, mit der Solarzellen hergestellt werden können, ein großes Problem. Weitere Schwachstellen liegen in der auftretenden Hysterese in den elektrischen Messungen sowie in der Degradation der Schichten, insbesondere durch Luftfeuchtigkeit [16]. Eine weitere Aufgabe wird darin liegen, für die Herstellung von umweltfreundlichen Solarzellen das enthaltene Blei zu reduzieren beziehungsweise gänzlich zu substituieren [18].

Darüber hinaus gibt es viele offene Fragestellungen, die insbesondere das Verständnis der grundlegenden Eigenschaften der Methylammonium-Blei-Halogenid-Perowskite betreffen. So werden trotz der geringen Zustandsdichte in der Bandlücke, der hohen strukturellen Ordnung und den niedrigen effektiven Massen nur geringe Mobilitäten in diesen Materialien beobachtet [19, 20]. Da die genannten Eigenschaften eng mit den Gitterschwingungen der Materialien verknüpft sind, ist eine detaillierte Kenntnis dieser notwendig.

Das organische Kation hingegen trägt zwar nicht direkt zur Bildung der elektronischen Energiebänder bei, beeinflusst jedoch die Gitterkonstante und damit auch indirekt die Bandlücke der Materialien. Da die Wechselwirkung des organischen Kations mit dem anorganischen Käfig durch Wasserstoffbrückenbindungen bestimmt wird [21, 22], müssen zunächst die Eigenschaften dieser untersucht werden, bevor die außergewöhnlichen elektronischen Eigenschaften der Methylammonium-Blei-Halogenid-Perowskite verstanden werden können.

Die Kenntnis der exakten optischen Eigenschaften der Materialien, insbesondere im sichtbaren Spektralbereich, ist des Weiteren essentiell für die Konzipierung von auf ihnen aufbauenden Solarzellen, Lasern und Leuchtdioden. So kann die Ausbeute beziehungsweise die Auskopplung von Licht und damit die Leistungsfähigkeit der Bauteile durch Optimierung ihrer Schichtstapel erhöht werden [23]. Um die in der Literatur teils sehr unterschiedlich berichteten Filmqualitäten und -eigenschaften der Methylammonium-Blei-Halogenide [24] besser zu verstehen, kann der Vergleich der optischen Eigenschaften der Dünnschichten mit denen der entsprechenden Einkristalle helfen, um so beispielsweise Rückschlüsse auf den Einfluss der Prozessierung ziehen zu können.

Ziel dieser Arbeit ist ein besseres Verständnis der optischen Eigenschaften der Methylammonium-Blei-Halogenid-Perowskite. Dazu werden Dünnschichten und Einkristalle der Materialien hinsichtlich ihrer optischen Eigenschaften untersucht.

1 Einleitung

Der Fokus dieser Untersuchungen liegt dabei auf dem infraroten Spektralbereich, in dem beispielsweise Molekülschwingungen der Materialien angeregt und Rückschlüsse auf die chemische Zusammensetzung gezogen werden können. Durch Analyse der Messungen und durch die durch Modellierung bestimmten optischen Eigenschaften wird versucht, das Verständnis der so eben genannten grundlegenden Eigenschaften sowie der daraus resultierenden Materialeigenschaften, wie der Mobilität oder der Wechselwirkung zwischen dem organischen Kation und dem anorganischen Käfig, zu verbessern.

Hierfür werden im Kapitel 2 zunächst die für das Verständnis dieser Arbeit notwendigen theoretischen Grundlagen dargelegt, bevor im Kapitel 3 auf die experimentellen Details sowie die in dieser Arbeit verwendeten Materialien eingegangen wird. Im Kapitel 4 werden die optischen Eigenschaften der Methylammonium-Blei-Halogenide vom ferninfraroten bis zum sichtbaren Spektralbereich untersucht und auf die optischen Eigenschaften von mit Bismut dotierten Methylammonium-Bleibromid-Einkristallen eingegangen. Im Kapitel 5 dieser Arbeit wird sodann der Effekt der reversiblen Wassereinlagerung in Methylammonium-Bleiodid-Dünnschichten vorgestellt und näher untersucht. Darüber hinaus werden im Kapitel 6 die optischen Eigenschaften von Methylammonium-Bleiodid in den in Solarzellen verwendeten Schichtstapeln mit denen der intrinsischen Dünnschichten beziehungsweise Einkristalle im mittelinfraroten Spektralbereich verglichen. Abschließend werden die Ergebnisse dieser Arbeit im Kapitel 7 zusammengefasst.

2 Theoretische Grundlagen

Gegenstand dieser Arbeit sind die infrarot-optischen Eigenschaften von Methylammonium-Blei-Halogenid-Perowskiten. Dazu werden in diesem Kapitel die für das Verständnis dieser Arbeit wichtigen theoretischen Grundlagen erläutert. Eingegangen wird zunächst auf die Beschreibung elektromagnetischer Wellen, auf die der von Gitterschwingungen und die dielektrische Funktion von Festkörpern. Anschließend wird das Verhalten elektromagnetischer Strahlung an Grenzflächen beschrieben, bevor auf die Wechselwirkung von Elektronen und Phononen eingegangen wird. Der letzte Abschnitt des Kapitels widmet sich ferner der Materialklasse der hybriden organisch-anorganischen Perowskite. Auf eine vollständige Herleitung der Gleichungen und Zusammenhänge soll mit Verweis auf geeignete Lehrbücher [25–27] und einschlägiger Doktorarbeiten [28–32] bewusst verzichtet werden. Auch sei auf die Masterarbeit des Autors [33] verwiesen.

2.1 Maxwell-Gleichungen und Ausbreitung elektromagnetischer Wellen

Elektromagnetische Wellen lassen sich im Rahmen der klassischen Theorie anhand der MAXWELL-Gleichungen

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0, \quad (2.1.1)$$

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho, \quad (2.1.2)$$

$$\nabla \times \vec{H} = \vec{j} - \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}, \quad (2.1.3)$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (2.1.4)$$

beschreiben, die die vier makroskopischen Feldgrößen magnetische Flussdichte \vec{B} , dielektrische Verschiebung \vec{D} , magnetische Feldstärke \vec{H} und elektrische Feldstärke \vec{E} über die Ladungsdichte ρ , die Stromdichte \vec{j} sowie die Zeitableitung ∂t miteinander verbinden. Die magnetischen und elektrischen Feldgrößen sind für ein lineares, isotropes und nicht magnetisches Medium über die Materialgleichungen

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H}, \quad (2.1.5)$$

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \varepsilon \vec{E} \quad (2.1.6)$$

2 Theoretische Grundlagen

verknüpft. Sie beinhalten neben den Feldkonstanten des Magnetfeldes (μ_0) und des elektrischen Feldes (ε_0) die im Allgemeinen frequenzabhängige dielektrische Funktion $\varepsilon(\omega)$. Für ein ladungs- und stromfreies Medium ($\rho = 0, j = 0$) kann nun unter Ausnutzung der Maxwell-Gleichungen 2.1.1-2.1.4 eine Differentialgleichung

$$\Delta \vec{E} - \frac{1}{c^2} \left(\varepsilon(\omega) \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} \right) = 0, \quad (2.1.7)$$

hergeleitet werden [34, 35], die in der Literatur als Telegraphengleichung bekannt ist. Dabei wurde die Lichtgeschwindigkeit $c = (\varepsilon_0 \mu_0)^{-1/2}$ eingeführt. Gleichung 2.1.7 lässt sich durch den Ansatz einer ebenen Welle

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \exp[i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)] \quad (2.1.8)$$

mit der Amplitude \vec{E}_0 , dem Wellenvektor \vec{k} , dem Ortsvektor \vec{r} sowie der Kreisfrequenz ω lösen. Daraus ergibt sich die Dispersionsrelation

$$|\vec{k}|^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon(\omega), \quad (2.1.9)$$

die die komplexe dielektrische Funktion

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 \quad (2.1.10)$$

enthält. Sie ist mit dem Brechungsindex n und dem Extinktionskoeffizienten k über den Zusammenhang

$$\varepsilon_1 + i\varepsilon_2 = (n + ik)^2 = \tilde{n}^2 \quad (2.1.11)$$

verknüpft. Unter Nutzung von Gleichung 2.1.8 ergibt sich somit für eine sich in z -Richtung ausbreitende Welle mit der Wellenlänge λ der Zusammenhang

$$I = |\vec{E}|^2 = |E_0|^2 \exp\left(-\frac{4\pi k}{\lambda} z\right) = I_0 \exp(-\alpha z) \quad (2.1.12)$$

zwischen der Intensität der Welle I und dem Absorptionskoeffizienten α . Dieser als LAMBERT-BEERSCHES Gesetz bekannte Zusammenhang beschreibt die Abschwächung einer elektromagnetischen Welle bei der Ausbreitung in einem absorbierenden Medium mit dem Extinktionskoeffizienten k .

2.2 Gitterschwingungen (Phononen)

Die Dynamik einkristalliner Materialien lässt sich im einfachsten Fall einer einatomigen Basis und der Ausbreitung der Schwingung in eine Kristallrichtung hoher Symmetrie, mit Hilfe des Modells der linearen Kette beschreiben [26]. Grund dafür ist, dass für die Ausbreitung einer longitudinalen Schallwelle senkrecht zu den Gitterebenen des Kristalls die Atome einer Ebene zu gleichphasigen Schwingungen angeregt werden und sich somit die Beschreibung der Ebene auf ein einzelnes Atom reduziert. Auf die Darstellung dieser Schwingungen soll im Folgenden eingegangen werden, wobei einschlägiger Literatur [26] gefolgt wird.

Unter der Voraussetzung einer harmonischen Näherung des Potentials der Bewegung und dem draus folgenden linearen Zusammenhang zwischen wirkender Kraft und atomarer Auslenkung, ergibt sich die Bewegungsgleichung

$$M \frac{d^2 x_i}{dt^2} - \sum_n C_n (x_{i+n} - x_i) = 0, \quad (2.2.1)$$

für Atome mit der Masse M . In der durch die durch die effektive Kraftkonstante C_n charakterisierte Bewegung des i -ten Atoms wird also die Wechselwirkung mit den restlichen Atomen an den Positionen x_{i+n} (in Vielfachen des Gitterabstandes g) berücksichtigt. Unter dem Ansatz ebener Wellen, der Nutzung von Symmetriebetrachtungen und unter Beschränkung der Wechselwirkung auf nächste Nachbarn, kann eine Dispersionsrelation

$$\omega = \sqrt{\frac{4C}{M}} \left| \sin \left(\frac{1}{2} K g \right) \right|, \quad (2.2.2)$$

also der Zusammenhang zwischen Frequenz ω und Wellenvektor k der Welle, hergeleitet werden [36]. Möglich sind dabei vorwärtslaufende Wellen mit positiven und rückwärtslaufende Wellen mit negativen Wellenvektor. Betrachtet man die Phasendifferenz benachbarter Atome, so kann diese nur zwischen 0 und 2π liegen, was einem Wellenvektor im Bereich von $-\pi/g < k < \pi/g$ entspricht [26]. Dieser Bereich wird als *1. Brillouin-Zone* des linearen Gitters bezeichnet. Alle außerhalb dieses Bereichs liegenden Wellenvektoren lassen sich aufgrund der Periodizität des Gitters durch Addition des Vielfachen des reziproken Gittervektors ($2\pi/g$) wieder auf die 1. Brillouin-Zone zurückführen.

Die Betrachtungen können dabei ebenso für transversale Wellen durchgeführt werden, bei der also die Atome parallel zur Gitterebene gegeneinander schwingen. Bei diesen auch als Scherwellen bezeichneten Anregungen sind die Kraftkonstanten kleiner als die der entsprechenden longitudinalen Auslenkung, so dass auch ihre Ausbreitungsgeschwindigkeit geringer ist.

2 Theoretische Grundlagen

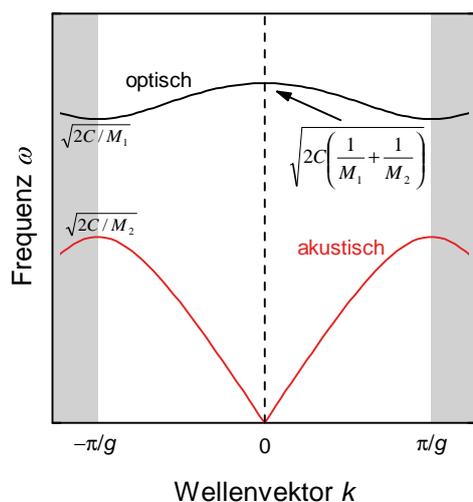


Abbildung 2.1: Dispersionsrelation $\omega(k)$ des optischen und akustischen Zweigs eines Kristalls mit zweiatomiger Basis mit $M_2 > M_1$. Die maximale Frequenz des optischen Zweiges befindet sich bei $k = 0$ und beträgt $\sqrt{2C(M_1^{-1} + M_2^{-2})}$; die des akustischen Zweiges beträgt $\sqrt{2C/M_2}$ für $k = \pm\pi/g$.

Bislang wurde eine einatomige Basis angenommen. In einem Kristall mit zwei verschiedenen Atomen in der Elementarzelle treten jedoch darüber hinaus zusätzliche Effekte auf. So lassen sich analog zur Bewegungsgleichung 2.2.1 unter ausschließlicher Berücksichtigung der Wechselwirkung direkt benachbarter Atome die Gleichungen

$$M_1 \frac{d^2 u_i}{dt^2} = C(v_i + v_{i-1} - 2u_i) \quad M_2 \frac{d^2 v_i}{dt^2} = C(u_i + u_{i-1} - 2v_i) \quad (2.2.3)$$

aufstellen. In der Lösung dieses Gleichungssystems ergeben sich für die Dispersionsrelation [36]

$$\omega_{o,a}^2 = C \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \pm C \sqrt{\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)^2 - \frac{4}{M_1 M_2} \sin^2 \left(\frac{1}{2} K g \right)} \quad (2.2.4)$$

zwei Zweige, die in der Abbildung 2.1 dargestellt sind. Für den Zweig mit negativem Vorzeichen vor der Wurzel in Gleichung 2.2.4 resultiert die in Rot dargestellte Dispersionsrelation, die dem Verhalten der bereits erläuterten einatomigen Kette gleicht. Man bezeichnet diese Lösung daher als akustischen Zweig. Seine maximale Frequenz hat er dabei an den Grenzen der Brillouin-Zone mit $\sqrt{2C/M_2}$, wenn $M_2 > M_1$ gilt. Die zweite Lösung zeigt ein davon abweichendes Verhalten. Ihre Frequenz ist stets ungleich 0 und bewegt sich im Frequenzbereich zwischen $\sqrt{2C/M_1}$ und $\sqrt{2C(M_1^{-1} + M_2^{-1})}$.

Betrachtet man die Phasen der Schwingungen, so kann für den akustischen Zweig festgestellt werden, dass die Atome gleichphasig schwingen. Für den anderen Zweig hingegen schwingen die Atome gegenphasig [26]. Für einen Ionenkristall wie

2.3 Die dielektrische Funktion von Festkörpern

Natriumchlorid bedeutet dies, dass durch diese gegenphasige Schwingung zweier entgegengesetzt geladener Ionen, also Na^+ und Cl^- , das elektrische Dipolmoment während der Schwingung geändert wird. Damit können diese Schwingungen an elektromagnetische Strahlung koppeln und werden daher als optisch bezeichnet. Der akustische Zweig hingegen kann nicht von Licht angeregt werden da er mit keiner Änderung des Dipolmomentes einhergeht. Abhängig davon, ob die Atome dabei in Ausbreitungsrichtung oder eben senkrecht dazu schwingen, unterscheidet man die longitudinal-akustischen oder transversal-akustischen Schwingungen. Gleiches gilt für die optischen Schwingungen. Somit differenziert man zwischen transversal-optischen und longitudinal-optischen Schwingungen.

Überträgt man nun diese Ergebnisse der linearen (eindimensionalen) Kette auf den realen dreidimensionalen Fall, so sind drei unabhängige Schwingungsformen möglich, die sich hinsichtlich ihrer Polarisation unterscheiden. Für ein Gitter mit einer n -atomigen Basis ergeben sich dabei 3 akustische und $3n - 3$ optische Zweige [27]. Aufgrund der Quantisierung der Gitterschwingungen, für deren Diskussion auf Literatur verwiesen sei [26, 27], wird das Quant der Gitterschwingung (in Analogie zum Photon) als *Phonon* bezeichnet. Phononen können dabei nicht nur in einkristallinen Materialien angeregt werden, sondern existieren vielmehr auch in polykristallinen Materialien. Auch können in amorphen Materialien Gitterschwingungen für große Wellenlängen angeregt werden [26].

Somit wurde am Beispiel der Phononen aufgezeigt, dass durch elektromagnetische Strahlungen Schwingungen im Material angeregt werden können. Auf die allgemeine Reaktion von Festkörpern auf Licht und ihre Beschreibung soll im folgenden Abschnitt eingegangen werden.

2.3 Die dielektrische Funktion von Festkörpern

Die in Gleichung 2.1.10 eingeführte dielektrische Funktion beschreibt die makroskopischen optischen Eigenschaften eines Festkörpers und verknüpft den dielektrischen Fluss \vec{D} mit dem elektrischen Feld \vec{E} . Dieser bereits in Gleichung 2.1.6 dargestellte Zusammenhang kann auch mit Hilfe der Polarisation \vec{P} formuliert werden

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P}, \quad (2.3.1)$$

wobei die Polarisation die Ladungsverschiebung in einem Medium durch das äußere elektrische Feld \vec{E} beschreibt und somit ein Maß für die Stärke des Dipolmomentes im Dielektrikum ist. Unter der Annahme, dass alle Dipolmomente parallel zum äußeren elektrischen Feld ausgerichtet sind, lässt sich die makroskopische Polarisation \vec{P} mit Hilfe der Volumendichte der Dipolmomente n_V , der

2 Theoretische Grundlagen

atomaren Polarisierbarkeit $\tilde{\alpha}$ sowie des lokalen elektrischen Feldes \vec{E}_{lok} über

$$\vec{P} = \varepsilon_0(\varepsilon - 1)\vec{E} = n_V \varepsilon_0 \tilde{\alpha} \vec{E}_{\text{lok}} \quad (2.3.2)$$

beschreiben. Der Zusammenhang zwischen dem äußeren und dem lokalen elektrischen Feld kann im Rahmen der LORENTZ-Näherung gefunden werden, die im Ergebnis die Lorentz-Beziehung [26]

$$\vec{E}_{\text{lok}} = \vec{E} + \frac{\vec{P}}{3\varepsilon_0} \quad (2.3.3)$$

liefert. Mit Gleichung 2.3.3 kann der als CLAUSIUS-MOSSOTTI-Beziehung bekannte Zusammenhang [37] zwischen der makroskopischen dielektrischen Funktion und der atomaren Polarisierbarkeit mit

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{n_V \tilde{\alpha}}{3} \quad (2.3.4)$$

angegeben werden.

2.3.1 Beiträge zur dielektrischen Funktion von Isolatoren und Halbleitern

Die dielektrische Funktion $\varepsilon(\omega)$ ist in den verschiedenen Frequenzbereichen durch unterschiedliche Beiträge gekennzeichnet. Sie summieren sich im Realteil der dielektrischen Funktion (ε_1) zu niedrigeren Frequenzen hin auf. Ein typischer Verlauf der dielektrischen Funktion eines Dielektrikums ist in Abbildung 2.2 dargestellt. Im Frequenzbereich der Mikrowellen (MW)¹ werden permanente Dipole angeregt. Bei höheren Frequenzen verschwindet der Anteil dieser *Orientierungspolarisation*, da die Schwingungen dem äußeren elektrischen Feld nicht mehr folgen können. Im höherenergetischen infraroten Spektralbereich (IR) koppelt das einfallende Licht an veränderbare oder induzierte Dipolmomente von Atomen, Atomgruppen oder Ionen. Der durch die Schwingungen geladener Ionen im ionischen Festkörper hervorgerufene Beitrag wird auch als *Ionenpolarisation* bezeichnet.² Im sichtbaren Spektralbereich werden die Elektronenwolken gegenüber den Kernen durch die einfallende elektromagnetische Strahlung ausgelenkt. Dieser als *elektronische Polarisation* bezeichnete Beitrag verschwindet zu größeren Frequenzen hin und die dielektrische Funktion nähert sich dem Vakuumwert $\varepsilon_1 = 1$.

¹Eine Unterteilung des elektromagnetischen Spektrums findet sich in Abschnitt A.1.

²Auch die Anregungsenergien von Rotationen liegen typischerweise im infraroten Spektralbereich, können jedoch in Festkörpern im Allgemeinen nicht angeregt werden.

2.3 Die dielektrische Funktion von Festkörpern

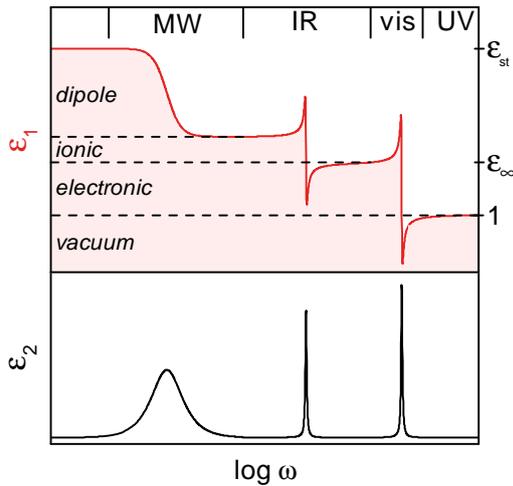


Abbildung 2.2: Darstellung der frequenzabhängigen dielektrischen Funktion $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ mit Absorptionen im Mikrowellen (MW), Infraroten (IR) und sichtbaren (VIS) Spektralbereich. Dargestellt ist der Realteil ε_1 (oben) und der Imaginärteil ε_2 (unten).

In dem in dieser Arbeit betrachteten infraroten Spektralbereich können die Elektronenwolken dem äußeren elektromagnetischen Feld instantan folgen und induzieren Dipole, die zu einem dielektrischen Offset ε_∞ führt. Die Summe aller Beiträge zum Realteil der dielektrischen Funktion führt im Grenzfall für $\omega \rightarrow 0$ zur statischen Dielektrizitätskonstante ε_{st} . Im unteren Teil der Abbildung 2.2 ist der Imaginärteil der dielektrischen Funktion ε_2 dargestellt, welcher über die KRAMERS-KRONIG-Relation [38] mit dem Realteil ε_1 verknüpft ist. Bei seiner Frequenzabhängigkeit fällt auf, dass er nur an den jeweiligen Resonanzfrequenzen³ deutlich von 0 abweicht. Auf die Beiträge zur dielektrischen Funktion und ihrer Beschreibung soll im Folgenden kurz eingegangen werden.

2.3.1.1 Orientierungspolarisation

Ist im Material ein permanenter Dipol vorhanden, so kann dieser mit dem äußeren elektrischen Feld interagieren. Im entsprechenden Energiebereich richten sich die permanenten Dipole im äußeren Wechselfeld aus. Dieser Ausrichtung wirkt jedoch die aufgrund der Temperatur vorhandene thermische Bewegung entgegen. Diese typischerweise im Mikrowellenbereich angeregte Orientierungspolarisation wird durch die DEBYE-Gleichungen beschrieben und zeigt das in Abbildung 2.2 dargestellte spektrale Verhalten. Das Maximum in der Absorption (Maximum im Imaginärteil ε_2) tritt dabei auf, wenn die Schwingungsdauer (vorgegeben durch die äußere Frequenz ω) und die Relaxationszeit ähnlich sind. Dabei zeigt sich im Imaginärteil ein vergleichsweise breites Maximum und ein stetig abnehmender Realteil ε_1 mit zunehmender Frequenz. Bei höheren Frequenzen können die permanenten Dipole dem äußeren Wechselfeld nicht mehr folgen. Jedoch

³In erster Näherung kann die Resonanzfrequenz am Maximum des jeweiligen Peaks im ε_2 -Spektrum abgelesen werden.

2 Theoretische Grundlagen

zeigt sich durch diese Anregung der Unterschied der im Infraroten bestimmten dielektrischen Funktion zur statistischen Dielektrizitätskonstante ε_{st} .

2.3.1.2 Ionenpolarisation

Die Ionenpolarisation kann mikroskopisch als Stoß des einfallenden Photons mit dem jeweiligen Teilchen im Festkörper betrachtet werden. Die daraus folgende Schwingung wird im Rahmen des klassischen harmonischen Oszillators beschrieben, da für kleine Auslenkungen das Potential der Schwingung als harmonisch (Parabel) genähert werden kann. Folgend werden zunächst zwei Ionen mit der Ladung q und $-q$ betrachtet, die durch das elektrische Wechselfeld $E_{\text{lok}}(t) = E_{\text{lok}}^0(t) \cdot \exp(-i\omega t)$ in einem Ionenkristall zu einer Schwingung angeregt werden. Mit Hilfe der reduzierten Masse μ erfolgt die Beschreibung der an der Schwingung beteiligten Ionen über die Differentialgleichung

$$\mu\ddot{x} + \mu\gamma\dot{x} + \mu\tilde{\omega}_0^2 x = qE_{\text{lok}}. \quad (2.3.5)$$

Der Oszillator mit der Resonanzfrequenz $\tilde{\omega}_0$ wird dabei mit der Dämpfungskonstante γ in seiner Schwingung gedämpft. Für diese Differentialgleichung kann eine stationäre Lösung für die Auslenkung $x(t)$ gefunden werden [26], die mit einem Dipolmoment $p = q \cdot x(t)$ verknüpft ist. Betrachtet man nun die makroskopische Polarisation, die sich als Folge der mikroskopischen Dipolmomente nach Gleichung 2.3.2 unter Berücksichtigung der Lorentz-Beziehung (Gleichung 2.3.3) ergibt, so resultiert daraus die dielektrische Funktion

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{n_V p}{\varepsilon_0 E} = 1 + \frac{q^2 n_V}{\mu \varepsilon_0} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}, \quad (2.3.6)$$

bei der eine neue Resonanzfrequenz $\omega_0^2 = \tilde{\omega}_0^2 - n_V q^2 (3\varepsilon_0 \mu)^{-1}$ eingeführt wurde. Sie ist die unmittelbare Folge der Verschiebung zwischen äußerem und lokalem elektrischen Feld, wie sie in der Lorentz-Beziehung (2.3.3) beschrieben wurde. Diese Oszillatorgleichung wird auch als *Lorentz-Oszillator* bezeichnet.

Betrachtet man nun einen Festkörper, so treten eine Vielzahl von Schwingungen mit verschiedenen Resonanzfrequenzen auf, die sich jedoch unterschiedlich stark auf die Polarisation und damit auch auf die dielektrische Funktion auswirken. Dies wird durch die Amplitude A_n der Anregung berücksichtigt. Somit kann über die einzelnen Beiträge zur dielektrischen Funktion summiert werden, so dass sich die dielektrische Funktion über den Zusammenhang

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \sum_n \frac{A_n}{\omega_{0,n}^2 - \omega^2 - i\gamma_n \omega} \quad (2.3.7)$$

2.3 Die dielektrische Funktion von Festkörpern

ergibt. Dabei wurde angenommen, dass die Elektronen im infraroten Spektralbereich, aufgrund ihrer deutlich geringeren Masse im Vergleich zu den Ionen, dem äußeren elektrischen Feld instantan folgen können und damit zum konstanten dielektrischen Hintergrund ϵ_∞ beitragen (siehe Abbildung 2.2). Die in Gleichung 2.3.7 auftretende Amplitude ist damit auch vom dielektrischen Hintergrund abhängig [28, 39].

In der zur Modellierung von Transmissions- und Reflexionsspektren in dieser Arbeit verwendeten, kommerziellen Software *SCOUT*⁴, wird diese Oszillatorgleichung zur Beschreibung von harmonischen Schwingungen benutzt. Dieser rein klassischen Herleitung des Lorentz-Oszillators kann eine quantenmechanische Beschreibung gegenübergestellt werden. Im Ergebnis weicht der Oszillator bis auf einen zusätzlichen Faktor ω_0 im Zähler des in der Summe stehenden Bruchs nicht von Gleichung 2.3.7 ab [40]. In der in dieser Arbeit zur Auswertung von Ellipsometriespektren genutzten kommerziellen Software *WVASE32*⁵ wird diese quantenmechanische Oszillatorgleichung verwendet. Das Lorentz-Oszillator-Modell kann nicht nur zur Beschreibung von Resonanzen eines Ionenkristalls, sondern auch zur Beschreibung von atomaren Schwingungen eines molekularen Festkörpers genutzt werden, da die Bewegungsgleichung 2.3.5 analog auch auf die Schwingung von Atomen, also ihrer Auslenkung aus der Ruhelage, angewendet werden kann.

Gervais-Oszillator

Anders verhält es sich jedoch, wenn das für den Lorentz-Oszillator angenommene harmonische Potential nicht mehr zutreffend ist. Im vorherigen Abschnitt wurde bereits ausgeführt, dass das Potential einer Schwingung nur für kleine Auslenkungen durch eine Parabel beschrieben werden kann. Dies ist gleich bedeutend mit einem linearen Zusammenhang zwischen Auslenkung und wirkender Kraft (Hooksches Gesetz). Werden nun die Atome oder Ionen stärker aus ihrer Ruhelage ausgelenkt, so gilt diese Beziehung nicht mehr. Folglich weicht auch das Potential der Schwingung vom harmonischen Fall ab. Dies kann beispielsweise bei Gitterschwingungen polarer Materialien der Fall sein.

Für die Beschreibung dieser Bewegung kann das GERVAIS-Modell verwendet werden, welches von GERVAIS und PIRIOU zur Modellierung der FIR-Reflexionsspektren von Al_2O_3 und TiO_2 eingeführt wurde [41]. Das Modell erweitert die harmonische Anregung für den Fall eines starken Oszillators, also eines Oszillators bei dem der Realteil negativ wird. Dabei werden die transversal- und longitudinal-optischen Zweige (siehe Abschnitt 2.2) in der dielektrische Funktion über den

⁴W. Theiss Hard- and Software.

⁵J. A. Woollam Co., Inc.

2 Theoretische Grundlagen

Zusammenhang

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty \prod_n \frac{\omega_{\text{LO},n}^2 - \omega^2 + i\gamma_{\text{LO},n}\omega}{\omega_{\text{TO},n}^2 - \omega^2 + i\gamma_{\text{TO},n}\omega} \quad (2.3.8)$$

beschrieben, bei dem im Gegensatz zum Lorentz-Oszillator getrennte Dämpfungskonstanten γ_{LO} und γ_{TO} der Phononen mit der LO-Frequenz ω_{LO} sowie der TO-Frequenz ω_{TO} eingeführt wurden [41, 42]. Anstatt der Summe über n -Oszillatoren, wie im Fall des Lorentz-Oszillators, wird beim Gervais-Oszillator das Produkt über die auftretenden Anregungen gebildet. Aufgrund dieses Unterschiedes wird empfohlen, diesen Oszillator im optischen Modell nicht mit anderen Oszillatortypen zu kombinieren [43]. Wie anhand von Gleichung 2.3.8 überprüft werden kann, treten die TO-Moden als Pole und die LO-Moden als Nullstellen der dielektrischen Funktion auf [41]. Abhängig ist die dielektrische Funktion außerdem vom dielektrischen Hintergrund ε_∞ des Materials.

2.3.1.3 Elektronische Polarisation

Die elektronische Polarisation ist im Fall der Isolatoren von Interband-Übergängen geprägt, da die Bänder entweder voll besetzt oder leer sind. Im einfachsten Fall kann dieser Übergang auch im Rahmen des Lorentz-Modells nach Gleichung 2.3.7 beschrieben werden. Dabei wird die um den positiven Kern befindliche negative Elektronenwolke zu harmonischen Schwingungen durch die einfallende elektromagnetische Strahlung angeregt. Die Beschreibung dieser Oszillation erfolgt ebenfalls nach Gleichung 2.3.5, wobei jedoch die Masse der Elektronen zu verwenden ist. Im Fall von Halbleitern wird jedoch die Bandlücke des Materials durch einen Lorentz-Oszillator nicht richtig wiedergegeben. So muss der Imaginärteil der dielektrischen Funktion unterhalb der Bandlücke unmittelbar auf 0 fallen.

Aus diesem Grund findet man für die optische Beschreibung in der Literatur den *Tauc-Lorentz-Oszillator*. Dieser Oszillatortyp wurde 1996 von JELLISON und MODINE entwickelt [44] und zur Modellierung der optischen Eigenschaften amorpher Halbleiter verwendet. Dabei wird die gemischte Zustandsdichte nach Tauc (*Tauc joint density of states*) [45] mit dem Imaginärteil des Lorentz-Oszillatormodells multipliziert

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 = \varepsilon_1 + i(\varepsilon_{2,T} \cdot \varepsilon_{2,L}). \quad (2.3.9)$$

Der von der TAUC et al. [45] hergeleitete Imaginärteil $\varepsilon_{2,T}$ beschreibt die dielektrische Funktion oberhalb der Bandkante (Energien größer als die Bandlücke E_g) und ist proportional zu $(E - E_g)^2/E^2$. Die Absorption wurde dabei über den direkten Übergang von Ladungsträgern vom Valenz- in das Leitungsband berechnet

2.3 Die dielektrische Funktion von Festkörpern

[45]. Im von JELLISON und MODINE entwickelten Modell wird nun ein quantenmechanischer Lorentz-Oszillator ($\varepsilon_{2,L}$) berücksichtigt, wie er bereits beschrieben wurde.⁶ Damit ergibt sich für den Imaginärteil des Tauc-Lorentz-Oszillators die Gleichung

$$\varepsilon_2 = \begin{cases} \sum_n \frac{A_n \cdot E_n \cdot \gamma_n (E - E_{g,n})^2}{(E^2 - E_n^2)^2 + \gamma_n^2 E^2} \cdot \frac{1}{E} & E > E_{g,n} \\ 0 & E \leq E_{g,n} \end{cases} \quad (2.3.10)$$

die nur für Energien E , die größer als die Bandlücke E_g des Materials sind, von 0 verschieden ist. Summiert wird dabei über alle n Einzelbeiträge, wobei jeder Oszillator durch seine Amplitude A_n , seine Resonanzenergie E_n , seine Dämpfung γ_n sowie durch die jeweilige Bandlücke $E_{g,n}$ bestimmt ist. Der dazugehörige Realteil der dielektrischen Funktion des Tauc-Lorentz-Oszillators wird über die Kramers-Kronig-Transformation

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_{\infty, \text{vis}} + \frac{2}{\pi} I \int_{E_{g,n}}^{\infty} \frac{x \cdot \varepsilon_2(x)}{x^2 - E^2} dx \quad (2.3.11)$$

berechnet [38]. Dabei wird der Imaginärteil aus Gleichung 2.3.10 über alle Energien ausgehend von der Bandlücke integriert sowie der cauchysche Hauptwert I des Integrals berücksichtigt. Außerdem enthält Gleichung 2.3.11 den dielektrischen Hintergrund des sichtbaren Spektralbereich $\varepsilon_{\infty, \text{vis}}$, der analog zum dielektrischen Hintergrund im niederenergetischeren Infrarotbereich der Beiträge zur dielektrischen Funktion höherer Energien Rechnung trägt.

Bislang wurden nur die Beiträge zur dielektrischen Funktion von Isolatoren und Halbleitern dargestellt. Sind in einem Material jedoch freie Ladungsträger vorhanden, so vereinfacht sich die aufgestellte Bewegungsgleichung. Auf den Einfluss dieser freien Ladungsträger auf die dielektrische Funktion soll im Folgenden eingegangen werden.

2.3.2 Freie Ladungsträger

Durch elektromagnetische Strahlung im IR können Elektronen in Metallen und dotierten Halbleitern zu Intrabandübergängen angeregt werden. Im klassischen *Drude*-Modell werden Elektronen im Rahmen der kinetischen Gastheorie als freie Teilchen behandelt, während in der quantenmechanischen Beschreibung nach SOMMERFELD [46] das von DRUDE [47] vorgestellte Modell lediglich durch

⁶Hierbei handelt es sich um den auch in der Software WVASE32 verwendeten Lorentz-Oszillator, der im Vergleich zur Gleichung 2.3.7 im Zähler zusätzlich die Frequenz (ω) enthält.

2 Theoretische Grundlagen

Einführung der effektiven Elektronenmasse m^* korrigiert werden muss. Die Beschreibung dieser Anregung erfolgt analog zu Gleichung 2.3.5, wobei jedoch für ein freies Elektronengas keine Rückstellkräfte auftreten und das System somit keine Resonanzfrequenz ($\omega_0 = 0$) hat, so dass die Bewegungsgleichung

$$m^* \ddot{x} + m^* \gamma \dot{x} = -eE_0 e^{-i\omega t} \quad (2.3.12)$$

mit der Streurrate γ und der Elementarladung e aufgestellt werden kann. Damit ergibt sich für eine Elektronendichte n der *Drude-Oszillator* mit [34]

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{ne^2}{\varepsilon_0 m^*} \frac{1}{\omega^2 + i\omega\gamma}, \quad (2.3.13)$$

wobei auch hier der Einfluss höherenergetischer Interbandübergänge durch ε_∞ berücksichtigt wird. Führt man nun die Plasmafrequenz

$$\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{\varepsilon_0 m^*}} \quad (2.3.14)$$

ein, so vereinfacht sich Gleichung 2.3.13 zu

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma}. \quad (2.3.15)$$

Die Plasmafrequenz ist die Frequenz, mit der die Ladungsdichte der Elektronen eines Elektronengases resonant gegenüber den Ionen (Atomrümpfen) oszilliert. Mit Hilfe der *Plasmakante* $\omega_{p,Kante} = \omega_p / \sqrt{\varepsilon_\infty}$ kann eine Aussage über das Verhalten des Materials getroffen werden. Es kann gezeigt werden [26], dass ein Metall oberhalb seiner Plasmakante transparent ist, während die elektromagnetische Strahlung unterhalb der Plasmakante totalreflektiert wird. Ein anschauliches Beispiel bildet das in der organischen und hybriden Photovoltaik weit verbreitete Elektrodenmaterial Indiumzinnoxid (ITO), welches im sichtbaren Spektralbereich transparent ist, während es im mittleren Infraroten (MIR) totalreflektiert, da seine Plasmakante im Nahinfraroten (NIR) liegt [48].

Des Weiteren sind die Parameter des Drude-Oszillators mit dem *Ohmschen Gesetz* $\vec{j} = \sigma \vec{E}$ zwischen der elektrischen Stromdichte \vec{j} und der elektrischen Feldstärke \vec{E} verknüpft. Für die im Allgemeinen tensorielle Größe der elektrischen Leitfähigkeit σ ergibt sich der Zusammenhang [35]

$$\sigma = \frac{ne^2}{m^* \gamma} = ne\mu, \quad (2.3.16)$$

wobei die Ladungsträgerbeweglichkeit, oder auch Mobilität genannt, $\mu = e/(m^* \gamma)$ eingeführt wurde.

2.4 Verhalten von Licht an Grenzflächen

Bislang wurden die optischen Eigenschaften der Materialien für Einzelschichten beschrieben. Im Realfall müssen jedoch die Grenzflächen zu den umgebenden Medien berücksichtigt werden. Das Verhalten elektromagnetischer Strahlung an der Grenzfläche zweier Medien wird durch ihre jeweiligen optischen Parameter \tilde{n}_i sowie des Einfallswinkels Φ_i bestimmt. Dabei kommt es zur Transmission und zur Reflexion der Strahlung, wie es in Abbildung 2.3 dargestellt ist.

Für ein nichtmagnetisches Material können aus den Maxwell-Gleichungen 2.1.1-2.1.4 unter der Randbedingung einer strom- und ladungsfreien Grenzschicht die FRESNEL-Gleichungen hergeleitet werden, die den Reflexions- r und Transmissionskoeffizienten t für den parallel (p) und senkrecht (s) zur Einfallsebene polarisierten Lichtanteil angeben. Die Einfallsebene wird dabei, wie in Abbildung 2.3 dargestellt, durch den einfallenden und reflektierten Lichtstrahl aufgespannt. Allgemein lassen sich die Fresnel-Koeffizienten für den Übergang vom Material i mit dem komplexen Brechungsindex \tilde{n}_i zum Material j mit dem komplexen Brechungsindex \tilde{n}_j unter dem Einfallswinkel Φ_i sowie dem Brechungswinkel Φ_j (siehe Abbildung 2.3) mit

$$r_{ij,p} = \frac{E_{rp}}{E_{ip}} = \frac{\tilde{n}_j \cos \Phi_i - \tilde{n}_i \cos \Phi_j}{\tilde{n}_j \cos \Phi_i + \tilde{n}_i \cos \Phi_j}, \quad (2.4.1)$$

$$r_{ij,s} = \frac{E_{rs}}{E_{is}} = \frac{\tilde{n}_i \cos \Phi_i - \tilde{n}_j \cos \Phi_j}{\tilde{n}_i \cos \Phi_i + \tilde{n}_j \cos \Phi_j}, \quad (2.4.2)$$

$$t_{ij,p} = \frac{E_{tp}}{E_{ip}} = \frac{2\tilde{n}_i \cos \Phi_i}{\tilde{n}_j \cos \Phi_i + \tilde{n}_i \cos \Phi_j}, \quad (2.4.3)$$

$$t_{ij,s} = \frac{E_{ts}}{E_{is}} = \frac{2\tilde{n}_i \cos \Phi_i}{\tilde{n}_i \cos \Phi_i + \tilde{n}_j \cos \Phi_j}, \quad (2.4.4)$$

angeben. Da in dieser Arbeit nicht nur Einkristalle, sondern auch die auf einem Substrat befindlichen Dünnschichten betrachtet werden, müssen sowohl für die Reflexion als auch für die Transmission alle in diesem Schichtsystem auftretenden Strahlenanteile berücksichtigt werden. Dabei ist der Film so dünn oder schwach absorbierend (siehe Gleichung 2.1.12), dass das Licht durch den Dünnschicht transmittieren kann. So trägt beispielsweise zur Reflexion (s. Abb. 2.3) nicht nur die Grenzfläche zwischen Luft und Dünnschicht bei, sondern auch das an dieser Grenzfläche transmittierte und an der Grenzfläche zwischen Dünnschicht/Substrat reflektierte Licht, welches erneut an der Grenzfläche Dünnschicht/Luft transmittiert.

So ergibt sich der Fresnel-Koeffizient r_{123} für das gesamte Schichtsystem Luft (1), Dünnschicht (2) und Substrat (3) mit Hilfe der geometrischen Reihe [49]

2 Theoretische Grundlagen

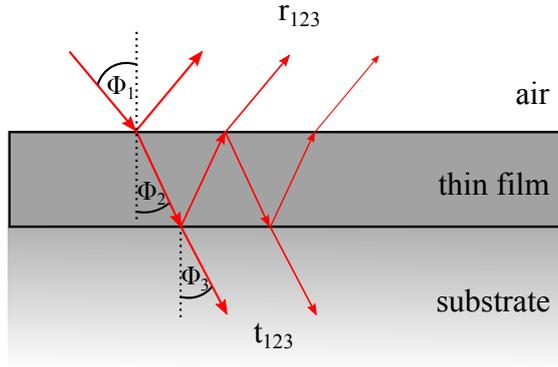


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der Reflexion und Transmission einfallender elektromagnetischer Strahlung unter dem Winkel Φ_1 auf das Schichtsystem Luft/Dünnschicht/Substrat. r und t beschreiben dabei die Fresnel-Koeffizienten für Reflexion und Transmission, wobei nur die ersten Ordnungen der Transmission beziehungsweise Reflexion dargestellt sind.

$$\begin{aligned}
 r_{123} &= r_{12} + t_{12}e^{i\beta}r_{23}e^{i\beta}t_{21} + t_{12}e^{i\beta}r_{23}e^{i\beta}r_{21}e^{i\beta}r_{23}e^{i\beta}t_{21} + \dots \\
 &= \dots \\
 &= \frac{r_{12} + r_{23}e^{i2\beta}}{1 - r_{21}r_{23}e^{i2\beta}}, \tag{2.4.5}
 \end{aligned}$$

die alle Anteile aufsummiert. In Gleichung 2.4.5 ist der Phasenfaktor $e^{i2\beta}$ enthalten, der die Phasenverschiebung

$$\beta = \frac{2\pi d}{\lambda} \sqrt{\tilde{n}_2^2 - \tilde{n}_1^2 \sin^2 \Phi_1} \tag{2.4.6}$$

von transmittiertem und reflektiertem Licht [50] mit der Wellenlänge λ berücksichtigt. Das Reflexionsvermögen R , das über das Verhältnis der Intensität der einfallenden elektromagnetischen Strahlung I_0 zur reflektierten Intensität I_{refl} definiert ist, ergibt sich über den Zusammenhang

$$R = \frac{I_{\text{refl}}}{I_0} = |r_{123}|^2. \tag{2.4.7}$$

Analog kann der Transmissionskoeffizient für das Dreischichtsystem [51]

$$t_{123} = \frac{t_{12}t_{23}e^{i\beta}}{1 - r_{21}r_{23}e^{i2\beta}} \tag{2.4.8}$$

und das Transmissionsvermögen [50]

$$T_{123} = \frac{n_3 \cos \Phi_3}{n_1 \cos \Phi_1} |t_{123}|^2 \tag{2.4.9}$$

berechnet werden.

2.4 Verhalten von Licht an Grenzflächen

Im Fall der Transmission von Licht vom Vakuum ($\tilde{n}_1 = 1$) durch eine auf einem nicht absorbierenden Substrat ($\tilde{n}_3 = n_3$) befindliche dünne Schicht ($d \ll \lambda$), kann für den senkrechten Einfall der Transmissionskoeffizient nach Gleichung 2.4.8 und damit das Transmissionsvermögen nach Gleichung 2.4.9 vereinfacht werden zu [28]

$$T_{123} = n_3 |t_{123}|^2 \approx \frac{4n_3}{(n_3 + 1)(n_3 + 4\pi d \lambda^{-1} \varepsilon_{2,2})}. \quad (2.4.10)$$

Diese Gleichung ist nur noch abhängig von der Schichtdicke des Dünnsfilms d , dem Imaginärteil seiner dielektrischen Funktion $\varepsilon_{2,2} = \varepsilon_2^{\text{Film}}$ sowie dem Brechungsindex des Substrates $n_3 = n_{\text{Substrat}}$. Praktisch relevant ist jedoch das Verhältnis der Transmission durch den Schichtstapel Vakuum/Dünnsfilm/Substrat zu der Transmission durch das blanke Substrat T_{13} [28, 52]

$$T_{\text{rel}} = \frac{T_{123}}{T_{13}} \approx 1 - \frac{4\pi d \tilde{\nu}}{1 + n_{\text{Substrat}}} \varepsilon_2^{\text{Film}}, \quad (2.4.11)$$

die als relative Transmission bezeichnet wird und mit Hilfe einer Taylorreihenentwicklung bestimmt wurde. Auf die Gründe ihrer Einführung wird in Abschnitt 3.1.1 eingegangen. Die Transmission durch das Substrat T_{13} ergibt sich dabei aus Gleichung 2.4.10 für $d = 0$. Eingeführt wurde die für Spektroskopie im infraroten Spektralbereich wichtige Größe Wellenzahl $\tilde{\nu} = 1/\lambda$.

Die im Rahmen der Dünnsfilmnäherung entwickelte Gleichung für die relative Transmission 2.4.11 zeigt, dass die Transmission durch das Dreischichtsystem Vakuum/Dünnsfilm/Substrat für ein bekanntes Substrat n_{Substrat} nur von der Dicke d , dem Imaginärteil der dielektrischen Funktion des Dünnsfilms $\varepsilon_2^{\text{Film}}$ sowie der Wellenzahl des eingestrahnten Lichtes $\tilde{\nu}$ abhängt. So kann bei bekannter Dicke des Films direkt der Imaginärteil und über die Kramers-Kronig-Relation [38] der Realteil ε_1 der dielektrischen Funktion bestimmt werden.

Um die dielektrische Funktion zu ermitteln, wurden die gemessenen Spektren mit Hilfe der kommerziellen Software SCOUT [43] modelliert. Dabei nutzt die Software die Transfer-Matrix-Methode und berücksichtigt auch Mehrfachreflexion durch vorhandene Grenzflächen. Jedes Material wird dabei, wie beispielhaft in Abbildung 2.3 dargestellt, durch eine dielektrische Funktion und durch seine Schichtdicke in einem Schichtstapel beschrieben. Die Abweichung zwischen experimentellen und modellierten Spektren wird mit Hilfe des Downhill-Simplex-Verfahrens [53] minimiert.

Die bislang vorgestellten Schichtstapel gehen von einem ideal glatten Dünnsfilm aus. Bedingt durch die Herstellungsmethoden weisen die Filme meist jedoch eine Rauheit auf, die in der Modellierung berücksichtigt werden muss. Dabei wird die Probe in einen ideal glatten und einen darauf befindlichen rauhen Anteil

aufgeteilt. Der raue Teil besteht aus einer Mischung aus dem ideal glatten Teil (dem *Bulk*⁷) und Hohlräumen. Das zur Beschreibung benutzte analytische Modell soll nachstehend kurz erläutert werden.

Bruggeman-Modell

Das von BRUGGEMAN entwickelte Modell dient zur Beschreibung inhomogener Medien und kann daher zur Beschreibung der Oberflächenrauheit herangezogen werden. Das Modell geht im dreidimensionalen Fall ($D = 3$) von zufällig verteilten kugelförmigen Einschlüssen in einem Matrixmaterial aus. Analog lässt es sich auch für zwei Dimensionen ($D = 2$) auf kreisförmige Einschlüsse übertragen. Für die effektive dielektrische Funktion ε_M gilt der implizite Zusammenhang [54]

$$F \cdot \frac{\varepsilon_b - \varepsilon_M}{\varepsilon_b + (D - 1) \cdot \varepsilon_M} + (1 - F) \cdot \frac{\varepsilon_v - \varepsilon_M}{\varepsilon_v + (D - 1) \cdot \varepsilon_M} = 0. \quad (2.4.12)$$

Die effektive dielektrische Funktion wird somit über einen Füllfaktor F , der den Volumenanteil des Bulk-Materials mit der dielektrischen Funktion ε_b angibt, berechnet. Entsprechend ist der Volumenanteil der Hohlräume mit der dielektrischen Funktion ε_v mit $(1-F)$ gegeben. Für die Betrachtung von Rauheit handelt es sich bei dem Material der Hohlräume um Luft, so dass $\varepsilon_v = 1$ gesetzt werden kann. Dabei wird die Gleichung für den dreidimensionalen Fall ($D = 3$) genutzt. Sofern nicht anders angegeben, wird für die Beschreibung der Oberflächenrauheit ein Füllfaktor von $F = 0,5$ verwendet.

2.5 Polarisationszustände von Licht

Schwarzkörperstrahlung, wie das Sonnenlicht, ist im Allgemeinen unpolarisiert. Das bedeutet, dass die elektrischen Feldvektoren der Schwingungen keine ausgezeichnete Vorzugsrichtung senkrecht zum Wellenvektor \vec{k} aufweisen. Durch optische Bauteile wie Polarisatoren können einzelne Oszillationen ausgewählt und das Licht somit polarisiert werden. Analog zum Ansatz einer ebenen Welle nach Gleichung 2.1.8, lässt sich eine sich in z -Richtung ausbreitende und in x - und y -Richtung schwingende elektromagnetische Welle mit Hilfe der Gleichung

$$\vec{E}(z,t) = \exp[i(2\pi\tilde{n}\tilde{\nu} \cdot z - \omega t)] \begin{pmatrix} E_{x,0} \exp(\delta_x) \\ E_{y,0} \exp(\delta_y) \end{pmatrix} \quad (2.5.1)$$

beschreiben. Enthalten sind die Amplituden der Feldstärken in x - ($E_{x,0}$) und y -Richtung ($E_{y,0}$) sowie ihre jeweiligen Phasen δ_i . Linear polarisiertes Licht entsteht bei einer Phasendifferenz $\Delta\delta = \delta_x - \delta_y$ von 0 oder π (180°) so dass eine

⁷Im Englischen steht das Wort *bulk* für das Innere des Festkörpers.

Projektion der Feldvektoren in die xy -Ebene eine Linie ergibt.

Bei einer Phasendifferenz von $\pm\pi/2$ (90°) entsteht bei gleicher Amplitude ($E_{x,0}=E_{y,0}$) ein Kreis bei der Projektion, so dass man von zirkular polarisiertem Licht spricht. Je nach Vorzeichen handelt es sich hierbei um rechtszirkular polarisiertes Licht ($+\pi/2$), bei der der resultierende Feldvektor $\vec{E}(z,t)$ im Uhrzeigersinn rotiert. Im Fall von ($-\pi/2$) spricht man von linkszirkular polarisiertem Licht.

In allen anderen Fällen entsteht bei Projektion in die xy -Ebene eine Ellipse, so dass man von elliptisch polarisiertem Licht spricht. Strahlt man nun linear polarisiertes Licht auf eine Probe, so kommt es aufgrund ihrer optischen Eigenschaften $\varepsilon(\omega)$ zur Änderung des Polarisationszustandes. Das Licht ist nach Reflexion im Allgemeinen elliptisch polarisiert. Auf den auf dieser Grundlage aufbauenden Messverfahren der *Ellipsometrie* soll im folgenden Absatz eingegangen werden.

Ellipsometrie

Mit Hilfe der Änderung des Polarisationszustandes des von einer Probe reflektierten Lichtes können Rückschlüsse auf die optischen Eigenschaften der Probe gezogen werden. Abweichend von Gleichung 2.5.1 definiert man die E-Feld-Vektoren des einfallenden Lichtes E_i als einen Anteil parallel zur durch einfallenden und reflektierten Strahl aufgespannten Einfallsebene $E_{i,p}$ und den senkrecht zur Einfallsebene auftretenden Anteil $E_{i,s}$, wie sie in Abbildung 2.4 dargestellt sind.

Die Fresnel-Koeffizienten r_p und r_s variieren signifikant bei der Reflexion an einer Oberfläche aufgrund der unterschiedlichen Wechselwirkung mit den elektrischen Dipolen des Materials [51]. Dies führt zu unterschiedlichen Amplituden und Phasen der beiden Lichtkomponenten, sodass das Licht nach Reflexion elliptisch polarisiert ist.

Diese Änderung des Polarisationszustandes wird in der Ellipsometrie gemessen und ist über das Verhältnis der Fresnel-Koeffizienten

$$\rho = \tan \Psi \exp(-i\Delta) = \frac{r_p}{r_s} \quad (2.5.2)$$

definiert. Als ellipsometrische Messgrößen ergeben sich das Amplitudenverhältnis Ψ ($\tan \Psi = |r_p|/|r_s|$) und die Phasendifferenz $\Delta = \delta_{r_p} - \delta_{r_s}$, die in Abbildung 2.4 dargestellt sind. Für anfänglich linear polarisiertes Licht mit gleich großen Feldamplituden der Komponenten kann Gleichung 2.5.2 zu

$$\rho = \tan \Psi \exp(-i\Delta) = \frac{r_p}{r_s} = \frac{E_{r_p}}{E_{r_s}} \quad (2.5.3)$$

vereinfacht werden.

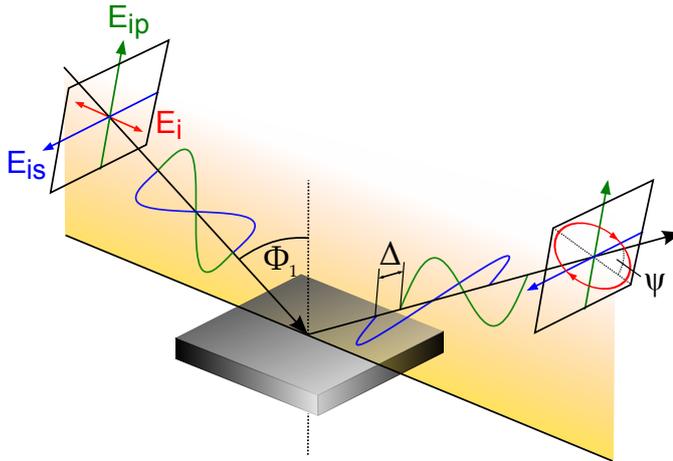


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der Messgrößen der Ellipsometrie. Gemessen wird der Polarisationszustand des vor der Reflexion an einer Probe linear polarisierten Lichtes.

Aus den ellipsometrischen Größen (Ψ, Δ) kann eine pseudodielektrische Funktion

$$\varepsilon_{\text{pseudo}} = \sin^2 \Phi_1 \left[1 + \tan^2 \Phi_1 \left(\frac{1 - \rho}{1 + \rho} \right)^2 \right], \quad (2.5.4)$$

für unter dem Winkel Φ_1 aus Luft ($\varepsilon_{\text{Luft}} = 1$) einfallendes Licht, berechnet werden.

Im Fall eines homogenen, flachen und halb-unendlichen Substrates entspricht sie der dielektrischen Funktion des Materials [51].

Für ein von diesen Bedingungen abweichendes Substrat oder für ein Mehrschichtsystem (wie es in Abbildung 2.3 dargestellt ist), muss die dielektrische Funktion jeder Schicht über Modellierung der Messdaten ermittelt werden. Zur Beschreibung werden die in Abschnitt 2.3 dargestellten Oszillatormodelle, die einzelnen Schichtdicken d sowie die dielektrischen Hintergründe ε_∞ der jeweiligen Materialien berücksichtigt. Dieses optische Modell muss über den regressiven Vorgang eines *Fits* an die Messdaten angepasst werden. Ziel ist dabei, die Abweichung zwischen experimentellen $(\Psi, \Delta)_{\text{exp}}$ und den modellierten Daten $(\Psi, \Delta)_{\text{mod}}$ zu minimieren. Beurteilt wird die Abweichung in der benutzten Software *WVASE 32* über das quadratische Mittel (*mean squared error*, MSE)

$$\text{MSE} = \sqrt{\frac{1}{2N - M} \sum_{k=1}^N \left[\left(\frac{\Psi_{k,\text{mod}} - \Psi_{k,\text{exp}}}{\chi_{\text{exp},i}^\Psi} \right)^2 + \left(\frac{\Delta_{k,\text{mod}} - \Delta_{k,\text{exp}}}{\chi_{\text{exp},i}^\Delta} \right)^2 \right]}. \quad (2.5.5)$$

Gleichung 2.5.5 beinhaltet die Anzahl N der Messwertpaare (Ψ, Δ) sowie der benutzten Variablen M und der Standardabweichung der experimentellen Daten χ_{exp} [55].

2.6 Elektron-Phonon-Wechselwirkung (Polaronen)

Bewegt sich ein freies Elektron durch einen Kristall, so polarisiert es aufgrund seiner Ladung das umgebende Gitter. Durch diese Polarisation kommt es zur Wechselwirkung zwischen den Gitterschwingungen und dem Elektron, was im Fall von Isolatoren als Polaron bezeichnet wird. Das Polaron bewirkt eine Erhöhung der effektiven Masse des Elektrons, da seine freie Bewegung gehemmt wird. Insbesondere in Ionenkristallen fällt dieser Effekt stark ins Gewicht, da die COULOMB-Wechselwirkung zwischen Elektronen und Ionen groß ist. Da die Auslenkung der Phononen in Richtung der Elektronenbewegung stattfindet, handelt es sich dabei um longitudinal-optische Phononen [56].

FRÖHLICH [57] beschrieb die Bewegung von Ladungsträgern im Feld polarer Gitterschwingungen theoretisch durch die Einführung eines Wechselwirkungsparameters, der Kopplungskonstante

$$\alpha = \frac{1}{\varepsilon^*} \sqrt{\frac{R_y}{ch\omega_{LO}}} \sqrt{\frac{m^*}{m_e}}, \quad (2.6.1)$$

die die Wechselwirkung eines Ladungsträgers mit der effektiven Masse m^* mit der eines optischen Phonons mit der Frequenz ω_{LO} ⁸ beschreibt. Um den effektiven dielektrischen Hintergrund, in der sich der Ladungsträger bewegt, zu beschreiben, wird der ionische Abschirmungsparameter $1/\varepsilon^* = 1/\varepsilon_\infty - 1/\varepsilon_{st}$ genutzt. Dieser Abschirmungsparameter wird somit durch die in Abbildung 2.2 dargestellte statische Dielektrizitätskonstante ε_{st} sowie dem dielektrischen Hintergrund ε_∞ bestimmt. Des Weiteren beinhaltet Gleichung 2.6.1 die Lichtgeschwindigkeit c , die Planck-Konstante h , die freie Elektronenmasse m_e sowie die Rydberg-Energie R_y . Mit Hilfe der so ermittelten Kopplungskonstante kann auch die Masse des entstanden Polarons berechnet werden. Dazu wurde von FEYNMAN [58] Fröhlichs Polaronentheorie erweitert, sodass sich die effektive Masse des ausgebildeten Polarons m_p für kleine Kopplungskonstanten α mit

$$m_p = m^* \left(1 + \frac{\alpha}{6} + \frac{\alpha^2}{40} + \dots \right) \quad (2.6.2)$$

berechnet. Da es sich bei der Kopplungskonstante nach Gleichung 2.6.1 stets um eine positive Zahl handelt, wird aus Gleichung 2.6.2 ersichtlich, dass die Polaronenmasse größer ist, als die durch Bandstrukturechnungen ermittelte effektive Masse des Ladungsträgers m^* . Dies entspricht dem Bild der Behinderung der freien Bewegung des Elektrons und der damit einhergehenden effektiven

⁸In Einheiten von cm^{-1} .

Massenerhöhung. Wichtig für die Charakterisierung eines Polarons ist auch die räumliche Ausdehnung der Gitterstörung. So kann der Polaronenradius für kleine Kopplungskonstanten mit [56, 59]

$$l_p = \sqrt{\frac{\hbar}{2m^*\omega_{LOC}}} \quad (2.6.3)$$

angegeben werden. Ergibt sich so ein Polaronenradius, der deutlich über der Größe der Einheitszelle des Kristallgitters liegt, so spricht man von einem großen Polaron. Damit ist die bereits in Gleichung 2.6.2 enthaltene Annahme, dass das umgebende Medium als Kontinuum behandelt werden kann, gerechtfertigt [56]. Im Fall kleiner Polaronen, wenn also der Polaronenradius in der Größenordnung der Ausdehnung einer Einheitszelle liegt, kann die Polaronenmasse und der Polaronenradius nicht über die genannten Gleichungen 2.6.2 und 2.6.3 berechnet werden, sondern müssen vielmehr durch *first principle*-Berechnungen ermittelt werden.

2.7 Methylammonium-Blei-Halogenid-Perowskite

Der Name Perowskit bezeichnet eine allgemeine Materialklasse mit der Kristallstruktur ABX_3 . Der Name geht zurück auf den Entdecker GUSTAV ROSE, der bereits im Jahr 1839 den Kristall des Calcium-Titan-Oxids ($CaTiO_3$) entdeckte und nach dem russischen Mineralogen LEW ALEXEJEWITSCH VON PEROWSKI benannte [60]. Vorliegend wird nicht der klassisch als Perowskit bezeichnete anorganische Calcium-Titan-Oxid Kristall, sondern hybride organisch-anorganische Perowskite untersucht. Vereinfachend bezieht sich die Bezeichnung Perowskit im Folgenden auf die hybriden organisch-anorganischen Methylammonium-Blei-Halogenide, deren Kristallstruktur in Abbildung 2.5 dargestellt ist.

In einem anorganischen Käfig aus Blei (Pb, grau) und drei Halogenatomen ($X=I, Br$ oder Cl , rot) befindet sich das organische Methylammonium-Kation ($CH_3NH_3^+$, MA^+). In dieser Arbeit wurden Filme und Einkristalle der Materialien Methylammonium-Bleiodid ($CH_3NH_3PbI_3$, MAPbI), Methylammonium-Bleibromid ($CH_3NH_3PbBr_3$, MAPbBr) und Methylammonium-Bleichlorid ($CH_3NH_3PbCl_3$, MAPbCl) untersucht. Der Einfachheit halber werden im Folgenden die Kurzformen der Namen ohne Indizes verwendet.

Bei Raumtemperatur liegen dabei MAPbBr und MAPbCl kubisch, MAPbI jedoch im tetragonalen Kristallsystem [20] vor. Durch das geordnete Gitter dieser Materialien ergibt sich eine definierte Bandlücke E_g , die aufgrund der verschiedenen Halogenatome im Gitter variiert. Die Bandlücke bezeichnet

2.7 Methylammonium-Blei-Halogenid-Perowskite

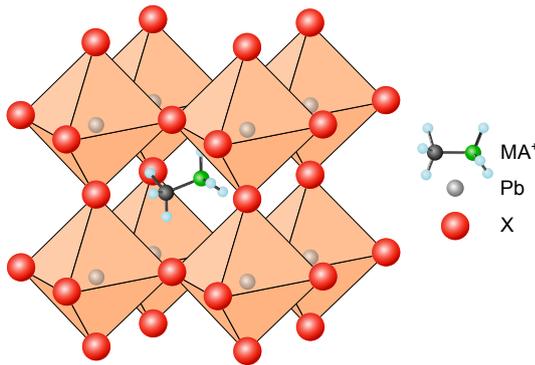


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der Perowskit-Kristallstruktur MAPbX_3 . Das anorganische Gitter wird durch Blei- (grau) und Halogenatome (rot, $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) aufgespannt. Das Methylammonium-Kation (MA^+) befindet sich im Zwischenraum des Gitters.

dabei den energetischen Abstand zwischen dem Valenzbandmaximum und dem Leitungsbandminimum. So können Ladungsträger (in Form von Exzitonen) in diesen halbleitenden Materialien nur dann erzeugt werden, wenn die Energie der einfallenden Photonen größer ist, als dieser energetische Abstand und somit ein Elektron aus dem voll besetzten Valenzband ins Leitungsband angehoben werden kann. Für MAPbI ergibt sich eine Bandlücke von 1,5 eV, für MAPbBr 2,2 eV und die höchste Bandlücke mit 3 eV für MAPbCl [61]. Aufgrund seiner geringen Bandlücke (die einer Anregungswellenlänge von etwa 830 nm entspricht) ist damit MAPbI energetisch am besten für Solarzellen geeignet und soll in den folgenden Betrachtungen exemplarisch als Absorberschicht genutzt werden.

Silizium-Solarzellen haben einen pn-Übergang, das heißt, dass zwei Bereiche mit unterschiedlicher Dotierung in Kontakt gebracht werden. Der stark mit Elektronen dotierte n-Bereich des Siliziums grenzt an den stark mit Löchern dotierten p-Bereich und erzeugt somit durch Diffusion und Rekombination eine Raumladungszone mit der ein elektrisches Feld einhergeht. Durch einfallendes Licht wird nun ein Exziton, also ein Elektron-Loch-Paar, erzeugt, welches durch das intrinsische elektrische Feld in freie Ladungsträger separiert und über Kontakte abtransportiert werden kann [26].

Bei auf Perowskiten basierenden Solarzellen handelt es sich jedoch um pin-Solarzellen, bei der sich zwischen den beschriebenen p- und n-dotierten Bereichen eine intrinsische Schicht, die Perowskitschicht, befindet. Dabei wird durch die unterschiedlichen Austrittsarbeiten der p- beziehungsweise n-Materialien ein elektrisches Feld definiert, welches das in der Perowskitschicht erzeugte Exziton in Elektronen und Löcher trennt [20]. Umgeben sind diese Schichten von Elektroden, um die Ladungen nach Außen abzuführen. Dabei muss eine dieser Elektroden transparent sein, damit Licht in den Schichtstapel eindringen kann. Typischerweise werden dafür transparente, leitfähige Metalloxidschichten wie Indiumzinnoxid (ITO) oder Fluor-Zinnoxid (FTO) auf Glassubstraten verwendet. Abhängig von dem gewählten Substrat ergeben sich verschiedene Materialkombinationen, die

2 Theoretische Grundlagen

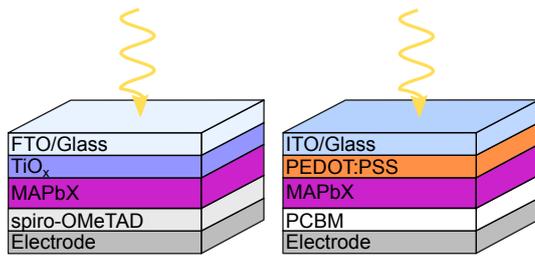


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung von Perowskit-Solarzellen. Dargestellt ist links der normale und rechts der invertierte Perowskit-Schichtstapel. Das Licht dringt dabei von oben kommend in die Solarzelle ein.

für die Solarzelle verwendet werden. Typische Perowskit-Solarzellenstapel sind in Abbildung 2.6 dargestellt.

So können Elektronen leicht in die auf FTO befindlichen Schicht Titanoxid (TiO_2) übergehen, jedoch nicht in die lochleitende Schicht spiro-MeOTAD⁹. Komplementär können Löcher gut in die lochleitende Schicht, jedoch schlecht in die elektronenleitende Schicht übergehen [18]. Dieser auf FTO/Glas-Substrat aufbauende Schichtstapel wird in der Literatur als regulärer Schichtstapel bezeichnet und ist in Abbildung 2.6 auf der linken Seite dargestellt. Rechts ist dabei der invertierte Schichtstapel gezeigt, bei dem an die transparente Elektrode ITO/Glas die lochleitende Schicht der Polymerblende PEDOT:PSS¹⁰ anschließt. Als elektronenleitende (n)-Schicht wird typischerweise PCBM¹¹ verwendet [62]. Mit diesen auch in Dünnschichtsolarzellen verwendeten Schichtstapeln können im Fall der Perowskite Solarzellen mit einer Effizienz von 22,1% erreicht werden [11].

Basierend auf den in diesem Kapitel dargestellten theoretischen Grundlagen, die sich im Wesentlichen auf das Verhalten elektromagnetischer Strahlung sowie der optischen Eigenschaften von Festkörpern konzentrierten, soll im Folgenden auf die experimentellen Details zur Bestimmung dieser optischen Eigenschaften eingegangen werden.

⁹2,2',7,7'-Tetrakis[N,N-di(4-methoxyphenyl)amino]-9,9'-spirobifluoren.

¹⁰(Poly(3,4-ethylenedioxythiophen): Polystyrolsulfonat.

¹¹[6,6]-Phenyl-C61Buttersäuremethylester.

3 Experimentelle Methoden

Im Folgenden werden die verwendeten Messtechniken und -aufbauten erklärt. Dazu wird zunächst allgemein auf die Schwingungsspektroskopie eingegangen, bevor der Aufbau eines Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometers erläutert wird. Im Anschluss daran werden Erweiterungen eines FTIR-Spektrometers in Form eines FTIR-Mikroskops für eine höhere laterale Auflösung oder eines FTIR-Ellipsometers vorgestellt. Weitergehend werden die Grundlagen des Rasterkraftmikroskops dargestellt, mit dem es möglich ist, die Morphologie einer Oberfläche zu messen. Abschließend wird auf die Herstellung der in dieser Arbeit untersuchten Dünnschichten und Einkristalle der Methylammonium-Blei-Halogenide eingegangen.

3.1 Schwingungsspektroskopie

Zur Anregung von Molekülschwingungen muss die elektromagnetische Strahlung an einen Dipol koppeln. Dies ist durch bewegliche Ladungen möglich. Damit Schwingungen infrarotaktiv sind und somit durch Strahlung im infraroten Spektralbereich angeregt werden können, muss ein dynamisches Dipolmoment vorhanden sein. Das bedeutet, dass sich das Dipolmoment p während der Schwingung ändern muss ($dp/dt \neq 0$). Somit wird in einem Molekül IR-Licht mit entsprechender Energie absorbiert, wenn ein Dipolmoment induziert oder geändert wird. Daher können keine zweiatomigen linearen Moleküle wie Stickstoff N_2 oder Sauerstoff O_2 angeregt werden.

In Abbildung 3.1 sind exemplarisch mögliche Schwingungen für ein dreiatomiges Molekül, wie Wasser, dargestellt. Für alle weiteren Schwingungen sei auf Literatur [63] verwiesen. Dargestellt sind die möglichen Anregungen: Biegeschwingung (δ),

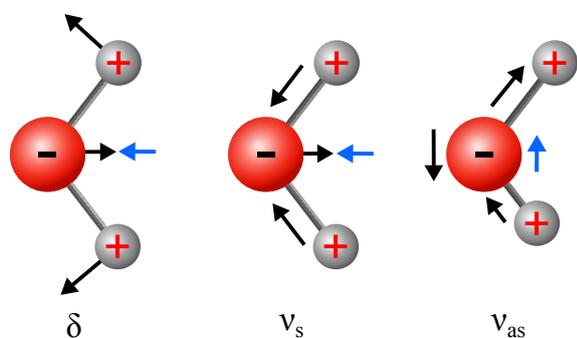


Abbildung 3.1: Schwingungsanregungen eines gewinkelten dreiatomigen Moleküls, wie H_2O . Dargestellt sind die Biegeschwingung (δ , links), die symmetrische Streckschwingung (ν_s , Mitte) und die asymmetrische Streckschwingung (ν_{as}). Die Bewegung der Atome ist mit schwarzen Pfeilen, das resultierende Dipolmoment mit einem blauen Pfeil gekennzeichnet.

3 Experimentelle Methoden

symmetrische (ν_s) und asymmetrische (ν_{as}) Streckschwingung und die aus den Schwingungen resultierenden Dipolmomente (blaue Pfeile). Dabei erfolgt die Bewegung der einzelnen Atome in Richtung der eingetragenen schwarzen Pfeile.

Der Unterschied zwischen symmetrischer und asymmetrischer Streckschwingung liegt darin, ob die beiden mit + gekennzeichneten Atome gleich- (symmetrisch) oder gegenphasig (asymmetrisch) schwingen. Jeder der genannten Anregungen hat eine charakteristische Energie, mit Hilfe derer sie identifiziert werden kann. Für größere Moleküle ergibt sich somit eine Vielzahl von Schwingungsanregungen über einen größeren energetischen Bereich.

Um Moleküle optisch zu charakterisieren, muss daher die Wechselwirkung mit IR-Strahlung in Abhängigkeit von der Energie erfolgen. Die Identifizierung von Molekülen ist insbesondere im charakteristischen Fingerprintbereich ($600 - 1700 \text{ cm}^{-1}$) möglich, da die bei vielen organischen Molekülen auftretenden Schwingungen von Kohlenstoff-, Sauerstoff- oder Stickstoffatomen Absorptionen in diesem Bereich zeigen. Auf die Grundlagen der für die Schwingungsspektroskopie notwendigen Messtechnik soll im Folgenden eingegangen werden.

3.1.1 FTIR-Spektroskopie

Herzstück eines Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometers (FTIR-Spektrometer) ist ein MICHELSON-Interferometer, wie es in Abbildung 3.2 dargestellt ist. Dabei wird elektromagnetische Strahlung von einer breitbandigen Lichtquelle ausgesendet, welche anschließend durch einen Strahlteiler in zwei Teilstrahlen zerlegt wird. Beide Teilstrahlen werden an jeweils einem Spiegel reflektiert, wobei durch die Bewegung eines der Spiegel (*moveable mirror*) eine Wegdifferenz Δx zwischen beiden Teilstrahlen erzeugt wird, bevor sie am Strahlteiler erneut interferieren. Anschließend transmittiert das so erzeugte Licht durch die zu untersuchende Probe bevor es detektiert wird.

Für das breitbandige Spektrum des Globars ergibt sich die größte Intensität am Detektor, wenn die Wegdifferenz beider Teilstrahlen 0 ist. Für alle anderen Wegunterschiede gibt es Teilstrahlen die konstruktiv, andere die destruktiv interferieren. Somit ergibt sich eine Intensitätsverteilung $I(\Delta x)$ in Abhängigkeit vom Spiegelweg Δx am Detektor, die man Interferogramm nennt. Mathematisch müssen zur Beschreibung des Interferogramms die elektrischen Feldstärken beider Teilstrahlen addiert und ihr Betragsquadrat gebildet werden. Das gemessene Interferogramm $I(\Delta x)$ erhält man durch anschließende Integration über alle Wellenzahlen. Durch eine Fourier-Transformation (FT) dieser am Detektor gemessenen Intensität in Abhängigkeit vom Spiegelweg kann die spektrale

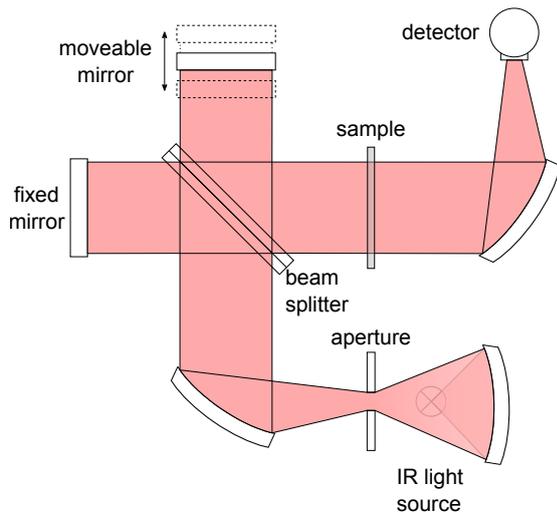


Abbildung 3.2: Schematischer Aufbau eines Michelson-Interferometers. Das Licht wird von einer IR Lichtquelle (*IR light source*) ausgesendet und durch einen Strahlteiler (*beam splitter*) in zwei Teilstrahlen aufgeteilt. Diese interferieren nach Reflexion an einem festen (*fixed mirror*) und einem beweglichen Spiegel (*moveable mirror*) erneut am Strahlteiler und werden nach Transmission durch die Probe detektiert.

Intensitätsverteilung

$$I(\tilde{\nu}) = \int_{-\infty}^{\infty} I(\Delta x) \exp(i2\pi\Delta x\tilde{\nu}) d\Delta x \quad (3.1.1)$$

ermittelt werden [63].

Die Auflösung des so ermittelten Spektrums $\Delta\tilde{\nu}$ ist dabei durch die maximale Auslenkung des Spiegels A mit $1/(2A)$ gegeben. Gemessen wird diese Spiegelauslenkung mit einem parallel zum Infrarotstrahl ausgestrahlten Licht eines Helium-Neon-Lasers, dessen Intensität mit Hilfe einer Photodiode bestimmt wird. Wie in Gleichung 3.1.1 ersichtlich, setzt die Fourier-Transformation eine Integration von $-\infty$ bis ∞ des Spiegelweges voraus. Da sich dies experimentell nicht realisieren lässt, kann es zu einer Ausbildung von Nebenmaxima im Interferogramm kommen. Um dies zu verhindern, wird das ermittelte Interferogramm mit einer entsprechenden *Apodisationsfunktion* multipliziert [63]. Auch wird im Experiment die Intensität nur für diskrete Datenpunkte ermittelt, sodass es passieren kann, dass eine berechnete Frequenzkomponente zwischen zwei aufgenommenen Interferogrammpunkten liegt. Dieser als *Picket-Fence-Effekt* bekannte Einfluss kann zur Verringerung der Intensität bei dieser Frequenz führen. Um diesen Einfluss zu minimieren, wird das so genannte *Zerofilling* verwendet, bei dem dem Spektrum Nullen nach außen angehängt werden, um so die Anzahl der Datenpunkte des Interferogramms zu steigern. Dabei wird lediglich die Dichte der Datenpunkte im Interferogramm erhöht. Die Auflösung der nach der Fourier-Transformation ermittelten spektralen Intensitätsverteilung bleibt davon unberührt [63].

3 Experimentelle Methoden

Das Ergebnis der nach den beschriebenen Korrekturen ermittelten Fourier-Transformation ist ein Spektrum, das das Intensitätsprofil der verwendeten Strahlungsquelle, Einflüsse durch den Strahlengang und der äußeren Umgebung sowie des Detektors enthält. Um den Einfluss dieser Effekte auf das Spektrum zu minimieren, geht man dazu über, den Quotienten aus dem Spektrum der zu messenden Probe $T_s(\tilde{\nu})$ zu einer Referenz $T_{\text{ref}}(\tilde{\nu})$ zu bilden. Das Ergebnis wird als relative Transmission

$$T_{\text{rel}}(\tilde{\nu}) = \frac{T_s(\tilde{\nu})}{T_{\text{ref}}(\tilde{\nu})} \quad (3.1.2)$$

bezeichnet. Da in dieser Arbeit vorrangig Dünnschichten auf einem Substrat gemessen wurden, wurde als Referenzspektrum das Einkanalenspektrum des Substrates verwendet. Resultierend daraus enthält das relative Transmissionspektrum nur noch Informationen über den Dünnschicht. Analog kann das Konzept der relativen Transmission auch auf die Reflexion übertragen werden.

In dieser Arbeit wurde das FTIR-Spektrometer *Vertex 80v* von BRUKER verwendet, welches in Abbildung A.1 im Anhang dargestellt ist. Der Basisdruck in der Probenkammer beträgt dabei 2 mbar, sofern nicht anders angegeben. Als breitbandige Lichtquelle fungiert dabei ein aus Siliziumcarbid bestehender Stab, der *Globalar*, der durch Widerstandsheizung zum Glühen gebracht wird. Als Detektoren wurden für den MIR-Bereich sowohl ein MCT- (Quecksilber-Cadmium-Tellurid, engl. Mercury Cadmium Telluride) als auch ein DLaTGS-Detektor (deuteriertes L-Alanin dotiertes Tri-Glycin-Sulfat) benutzt.

Beim MCT-Detektor ($580 \text{ cm}^{-1} - 6000 \text{ cm}^{-1}$) handelt es sich um einen Halbleiterdetektor, der auf dem inneren photoelektrischen Effekt beruht. Er zeichnet sich durch eine hohe Empfindlichkeit aus, muss jedoch für ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis bei Zimmertemperatur mit Flüssigstickstoff gekühlt werden. Außerdem zeigt der Detektor nur für geringe Lichtintensitäten ein lineares Verhalten zwischen Strom und einfallender Lichtintensität, kann aber durch eine entsprechende (softwarebasierte) Nichtlinearitätskorrektur auch für höhere Intensitäten genutzt werden. Ein deutlich besseres Linearitätsverhalten zeigt der thermische DLaTGS-Detektor ($450 \text{ cm}^{-1} - 5300 \text{ cm}^{-1}$), der überdies nicht mit Flüssigstickstoff gekühlt werden muss, sondern bei Raumtemperatur arbeitet. Jedoch zeigt dieser Detektor eine merklich geringere Empfindlichkeit und damit ein signifikant schlechteres Signal-Rausch-Verhältnis. Meist wurde daher der MCT-Detektor verwendet. Hingegen wurde der DLaTGS-Detektor dann genutzt, wenn Messungen über einen längeren Zeitraum autark laufen sollten. Wenn nicht anders angegeben, wurde eine Blende von 1 mm (siehe Abbildung 3.2 und A.1) sowie ein Strahlteiler aus Kaliumbromid (KBr) verwendet.

Für den Ferninfrarotbereich muss dieser Strahlteiler gewechselt und durch einen aus Mylar bestehenden ersetzt werden. Für diesen niedrigeren Energiebereich müssen auch andere Detektoren verwendet werden. So wurde zum einen ein FIR-DLaTGS-Dektor ($100\text{ cm}^{-1} - 600\text{ cm}^{-1}$) genutzt, bei dem gegen über der MIR-Variante hauptsächlich das Fenstermaterial von KBr auf Polyethylen gewechselt wurde. Zum anderen kann das Bolometer ($30\text{ cm}^{-1} - 650\text{ cm}^{-1}$) genutzt werden, bei dem ein Silizium-Thermistor als Sensor für die Strahlung verwendet wird. Neben dem leicht größeren Messbereich gegenüber dem FIR-DLaTGS hinsichtlich der unteren Grenze (30 cm^{-1} statt 100 cm^{-1}), zeichnet es sich durch seine deutlich höhere Empfindlichkeit aus, muss jedoch mit flüssigem Helium gekühlt werden. Das Bolometer befindet sich aufgrund seiner Größe außerhalb des Spektrometers, so wie in Abbildung A.1 dargestellt. Bei dem beschriebenen Aufbau wird ein Messspot auf der Probe von mehreren wenigen Millimetern im Durchmesser beleuchtet. Um eine höhere laterale Auflösung zu erreichen oder kleinere Proben messen zu können, kann ein FTIR-Mikroskop verwendet werden, auf das folgend eingegangen werden soll.

3.1.2 Mikroskopische Infrarotspektroskopie

Bei einem FTIR-Mikroskop wird der Strahlengang des in Abschnitt 3.1.1 vorgestellten FTIR-Spektrometers um zwei Schwarzschild-Objektive erweitert, die den einige Millimeter großen IR-Strahl fokussieren (Kondensator) und nach Transmission durch die Probe oder Reflexion an ihr erneut defokussieren (Objektiv). Durch eine entsprechende Blende im Strahlengang kann, ebenso wie bei einem Spektrometer, die auf der Probe beleuchtete Fläche ausgewählt werden. Der entsprechende Strahlengang ist im Anhang in Abbildung A.2 dargestellt. Die zu vermessende Probe befindet sich dabei auf einem Tisch, der in der Ebene senkrecht zum IR-Strahl bewegt werden kann und somit eine laterale Auflösung der Probe erlaubt. Nachteilig ist jedoch, dass durch das Nutzen einer Blende im Strahlengang die Intensität des Lichtes auf der Probenoberfläche deutlich reduziert wird und damit die Messzeit erhöht werden muss. Möglich sind dabei Blenden, mit denen auf der Probe Flächen zwischen $105\text{ }\mu\text{m}$ und $8\text{ }\mu\text{m}$ beleuchtet werden können. Aufgrund der höheren Empfindlichkeit wurde für die FTIR-Mikroskopie-Messungen ein MCT-Detektor verwendet.

3.1.3 FTIR-Ellipsometrie

Erweitert man das Michelson-Interferometer um zwei Polarisatoren, die sich im Strahlengang je vor und nach der Probe befinden sowie um eine Verzögerungsplatte, so erhält man ein FTIR-Ellipsometer, wie es in Abbildung 3.3 dargestellt ist.

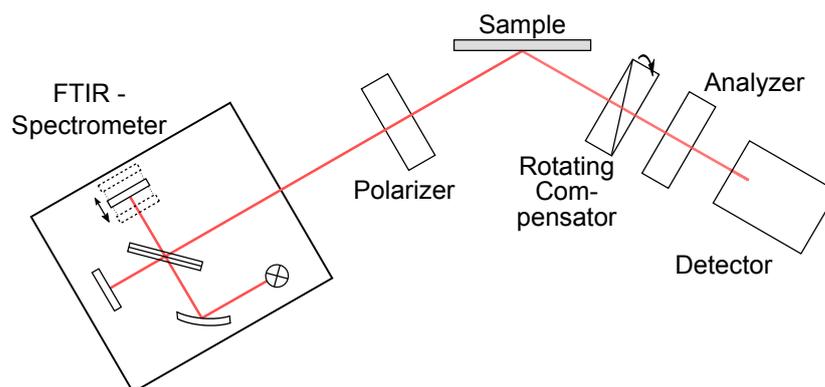


Abbildung 3.3: Schematischer Aufbau eines Rotating Compensator FTIR-Ellipsometers. Das von einem FTIR-Spektrometer ausgestrahlte Licht wird polarisiert und passiert nach Reflexion an einer Probe den rotierenden Compensator sowie einen zweiten Polarisator (Anaylzer), bevor es detektiert wird.

Bei der Verzögerungsplatte handelt es sich um ein $\lambda/4$ -Plättchen, welches sich im Strahlengang zwischen Probe und dem zweiten Polarisator (Analysator) befindet. Bei dem in dieser Arbeit verwendeten IR-Ellipsometer rotiert dieses optische Bauelement, welches auch als Kompensator bezeichnet wird. Ein Ellipsometer kann jedoch auch ohne Rotation des Kompensators verwendet werden. Bei diesem als Nullellipsometer bekannten Aufbau, der bereits im Jahr 1889 von PAUL DRUDE eingeführt wurde, wird monochromatisches Licht zunächst linear polarisiert, bis es an einer Probe reflektiert wird. Anschließend wird der Analysator soweit gedreht, bis die Intensität am Detektor minimal wird. Durch die Winkel von Polarisator (P) und Analysator (A) kann anschließend auf die optischen Eigenschaften der Probe

$$\tan \Psi \exp(i\Delta) = \tan(-A) \exp[i(-2P + 90^\circ)] \quad (3.1.3)$$

geschlossen werden [51, 64].

Bei dem vorliegend genutzten Ellipsometer IR-VASE der Firma J.A. WOOLLAM CO., INC. rotieren nicht Polarisator oder Analysator, sondern der Kompensator, was namensgebend für dieses FTIR-Rotating-Compensator-Ellipsometer (FTIR-RC-Ellipsometer) ist. Dabei ändert sich die Intensität des Lichtes am Detektor mit der Rotation des Kompensators um den Winkel C . Anhand des JONES-Formalismus, auf den im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter eingegangen werden soll, kann die Intensität I am Detektor mit Hilfe der Gleichung [51, 65]

$$I = I_0(a_0 + a_{2c} \cos 2C + a_{2s} \sin 2C + a_{4c} \cos 4C + a_{4s} \sin 4C) \quad (3.1.4)$$

beschrieben werden. Enthalten sind dabei neben der Ausgangsintensität I_0 die Fourier-Koeffizienten a_i , die über eine Fourier-Analyse bestimmt werden können. Aus diesen können anschließend die Messgrößen (Ψ, Δ) ermittelt werden [65, 66]. Somit muss während der Messung lediglich der Kompensator rotiert werden. Durch das angeschlossene FTIR-Spektrometer ist es dabei möglich, ein gesamtes Spektrum aufzunehmen. In den Messungen dieser Arbeit wurde dabei über zwei Polarisatoreinstellungen ($\pm 45^\circ$) und zwei Analysatoreinstellungen gemittelt. Der Einfallswinkel kann dabei im Bereich zwischen 26° und 90° variiert werden, wobei für Ellipsometrie stets ein Winkel nahe am Brewsterwinkel gewählt werden sollte. Beim Brewsterwinkel durchläuft die parallele Reflexionskomponente $|r_p|$ ein Minimum, sodass auch der Quotient ρ (Gleichung 2.5.2) minimiert wird. Das hat zur Folge, dass eine kleine absolute Änderung in r_p eine möglichst große Änderung in $|\tan \Psi|$ zur Folge hat und somit die Sensitivität der Messung erhöht wird [51]. Der kreisförmige IR-Strahl des Ellipsometers hat einen Durchmesser von 8 mm, wird aber geometrisch durch den Einfallswinkel mit $1/\cos \Phi_1$ aufgeweitet, sodass die Probe mit einem elliptischen IR-Strahl beleuchtet wird.

Um den störenden Einfluss von IR-aktiven Gasen wie H_2O und CO_2 auf die Messungen zu minimieren, wurde um das FTIR-RC-Ellipsometer eine Spülbox installiert, bei der das gesamte Volumen mit trockener Luft gespült werden kann. Für Einzelheiten sei auf [29] verwiesen. Sofern nicht anders angegeben, wurden Spektren im Bereich von $333 - 6000 \text{ cm}^{-1}$ mit einer Auflösung von 4 cm^{-1} und für die Einfallswinkel von 50° , 60° und 70° aufgenommen. Dabei wurden 15 Spektren pro Rotationszyklus des Kompensators mit jeweils 20 Scans aufgenommen. Die Anzahl der vollständigen Rotationszyklen wurde dabei an die jeweilige Probe angepasst, sodass ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis des resultierenden Spektrums erreicht werden konnte. Für Dünnschichten beträgt die Anzahl der Rotationszyklen 25, sodass sich eine Messzeit von 24 Stunden pro Einfallswinkel ergibt. Für Messungen an Einkristallen musste aufgrund der geringen Kristallfläche die Anzahl der Rotationszyklen auf 150 bis 200 angepasst werden. Da aufgrund der notwendigen Linearität auch bei hohen Bandenintensitäten ein DTGS-Detektor verwendet werden muss, ergibt sich eine derartig hohe Messzeit. Der im Ellipsometer verwendete Detektor ist dabei jedoch nicht mit L-Alanin dotiert.

3.2 Rasterkraftmikroskopie

Das Rasterkraftmikroskop (engl. atomic force microscope, AFM) dient der Darstellung der Topographie einer Probe und wurde im Jahr 1986 von BINNING et al. [67] entwickelt. Die Oberflächenbeschaffenheit wird durch eine über oder auf der Oberfläche befindlichen Spitze ermittelt. Genutzt wird dazu eine Blattfeder,

3 Experimentelle Methoden

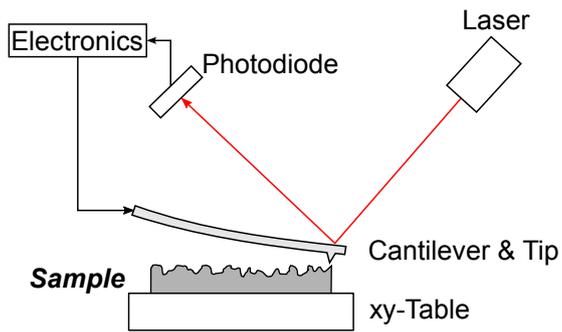


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung eines Rasterkraftmikroskops (AFM). Die Topographie einer Probe wird über die Auslenkung einer vibrierenden Spitze bestimmt. Abbildung wurde auf Grundlage von [69] erstellt.

ein sogenannter *Cantilever*, an dem eine Spitze befestigt ist, der in einem Raster die Oberfläche der zu untersuchenden Probe abfährt. Im so genannten *tapping mode* wird der Cantilever zum Schwingen Nahe der Resonanzfrequenz angeregt. Diese erzwungene Schwingung kann durch die von der Probe ausgehenden Kräfte gestört werden. Im Allgemeinen wirken zwischen ungeladenen, nicht gebundenen Atomen anziehende Kräfte, insbesondere die VAN-DER-WAALS-Kraft. Nähern sich die Atome jedoch weiter an, so wirken aufgrund des PAULI-Prinzips abstoßende Kräfte. Das resultierende Potential wird im simpelsten Fall durch das LENNARD-JONES-Potential beschrieben [26]. Durch diese auf die Spitze wirkenden Kräfte ändert sich die Frequenz der Schwingung und damit auch die Amplitude und die Phasendifferenz zwischen Anregung und Schwingung [68].

Die Auslenkung des Cantilevers wird mit Hilfe eines Laser bestimmt, der von der Rückseite des Cantilevers reflektiert und von einer 4-Quadrant-Photodiode detektiert wird (siehe Abbildung 3.4). Die Höhe des Cantilevers wird dabei über ein Piezo-Element eingestellt, welches über die Feedback-Elektronik geregelt wird, die ihren Input über die Photodiode erhält. Die Höhe wird so geregelt, dass die Amplitude der Schwingung konstant bleibt. Damit ergibt sich die Höheninformation der Probe direkt durch die geregelte Höhe des Cantilevers. Üblicherweise wird jedoch nicht der Cantilever, sondern der Probenstisch in z -Richtung bewegt. Wird nun das Setup um einen xy -Tisch erweitert, der die Probe lateral verfährt, so kann die Topographie der Probe ermittelt werden.

Die in dieser Arbeit dargestellten AFM-Messungen wurden im *tapping mode* unter Umgebungsbedingungen mit DME DS 95 Dualscope AFM oder dem Nanoscope IV AFM von Bruker gemessen. Genutzt wurden dabei Spitzen mit einem Radius von unter 10 nm und einer Resonanzfrequenz von 285 kHz (DME) beziehungsweise 325 kHz (Bruker). Für die Auswertung der Messdaten wurde die freie Software GWYDDION [70, 71] verwendet.

3.3 Herstellung von Methylammonium-Blei-Halogeniden

Die in dieser Arbeit untersuchten Methylammonium-Blei-Halogenid-Dünnschichten wurden von CHRISTIAN MÜLLER¹, BERND EPDING², HELGE EGGERS² und TIM HELDER³ hergestellt. Da die Proben mittels verschiedener Techniken hergestellt wurden, soll im Folgenden kurz auf die Präparation eingegangen werden. Für weiterführende Informationen sei auf die Arbeiten der genannten Personen verwiesen [72–74]. Die untersuchten Einkristalle wurden von PABITRA KUMAR NAYAK⁴ hergestellt. Die von ihm verwendete Herstellungsmethode ist in [75] veröffentlicht.

3.3.1 MAPbX₃-Dünnschichten

Es existieren verschiedene Methoden, um Dünnschichten der in Abschnitt 2.7 eingeführten Methylammonium-Blei-Halogenid-Perowskite (MAPbX) herzustellen. So können Schichten durch einen Koverdampfungsprozess, durch thermisches Bedampfen mit anschließender dampfunterstützter Umwandlung oder durch Rotationsbeschichtung hergestellt werden. Um die IR-optischen Eigenschaften der MAPbX-Schichten zu untersuchen, wurden zunächst Substrate gewählt, die für die Untersuchungen günstige optische Eigenschaften zeigen.

Substrate

Zum einen wurden Siliziumstücke mit einer Größe von etwa (12 mm x 12 mm) aus einem 4 Zoll großen, 1 mm dicken, beidseitig poliertem Siliziumwafer mit einer (111)-Orientierung herausgeschnitten. Für eine gute MIR-Durchlässigkeit von etwa 50% bis 55% in Transmission betrug der spezifische Widerstand der Wafer 5 k Ω cm bis 7 k Ω cm. In der Modellierung des Substrates muss zusätzlich die native Oxidschicht (SiO₂) berücksichtigt werden. Für die Beschreibung wurde vorliegend das in [28] und [39] vorgestellte Modell genutzt, welches in Abschnitt A.4.1 dargestellt ist. Zum anderen wurden Calciumfluorid-Kristalle (CaF₂) mit einer (100)-Orientierung verwendet, die auf eine Wafergröße von (10 mm x 10 mm) mit einer Dicke von 1 mm zugeschnitten wurden. CaF₂ zeigt im IR-Spektralbereich über 1000 cm⁻¹ eine hohe Transmission von über 75%, oberhalb von 1200 cm⁻¹

¹Kirchhoff-Institut für Physik, Universität Heidelberg und Institut für Hochfrequenztechnik, Technische Universität Braunschweig und InnovationLab, Heidelberg.

²Institut für Hochfrequenztechnik, Technische Universität Braunschweig und InnovationLab, Heidelberg.

³Kirchhoff-Institut für Physik, Universität Heidelberg und InnovationLab, Heidelberg.

⁴Clarendon Laboratory, Department of Physics, University of Oxford.

3 Experimentelle Methoden

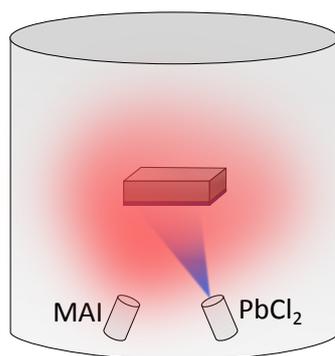


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung des Aufdampfprozesses eines MAPbI-Dünnsfilms. Durch Heizen der Methylammonium-Iodid (MAI)-Quelle wird ein Hintergrunddruck von MAI erzeugt. Anschließend wird die PbCl₂-Quelle erhitzt und es bildet sich ein MAPbI-Film auf dem Substrat.

sogar über 94%. Die optischen Eigenschaften des Substrates sind im Abschnitt A.4.2 dargestellt.

Herstellung durch thermisches Koverdampfen

Die verwendeten Substrate werden zunächst im Ultraschallbad für je 15 Minuten in Aceton und Isopropanol gereinigt und anschließend mit gasförmigem Stickstoff getrocknet. Sodann werden die Substrate auf dem Probenhalter in einer Vakuumkammer befestigt und diese evakuiert (Druck im Bereich 10^{-6} mbar). Im Anschluss wird die Methylammonium-Quelle ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ für MAPbI beziehungsweise $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ für MAPbCl) langsam erwärmt, bis der Kammerdruck in den Bereich von $1 - 2 \cdot 10^{-4}$ mbar steigt. Nachfolgend wird die PbCl₂-Quelle erhitzt, bis eine Verdampfungsrate von 6 nm/min erreicht wird. Damit bildet sich auf dem Substrat ein stetig wachsender MAPbI- beziehungsweise MAPbCl-Film aus, wie es in Abbildung 3.5 dargestellt ist. Der so gebildete Schichtstapel von Substrat und MAPbX-Dünnsfilm wird anschließend auf eine Heizplatte transferiert und bei 100 °C für 45 Minuten in Stickstoffatmosphäre ausgeheizt.

Thermisches Bedampfen mit anschließender dampfgestützter Umwandlung

Die Herstellung der Dünnsfilme unterscheidet sich dadurch, dass lediglich das PbX₂ unter Vakuumbedingungen aufgedampft wurde. So wird beispielsweise das PbBr₂ aufgedampft, welches anschließend aus der Vakuumkammer transferiert und mit dem entsprechenden Methylammoniumsalz (MABr) umgeben in einer Petrischale auf einer Heizplatte in Stickstoffatmosphäre auf 160 °C erwärmt wird. Dabei wird diese Petrischale durch eine zweite abgedeckt, sodass eine Methylammoniumatmosphäre das Substrat umgibt. Belässt man das Substrat nun in dieser Konfiguration für mehrere Stunden, so bildet sich der Perowskit-Dünnsfilm aus. Diese Herstellungsmethode wurde parallel zum Koverdampfungsprozess für MAPbI (Heizplatte bei 155 °C) und MAPbCl (Heizplatte bei 165 °C) genutzt, da so auch zeitgleich Dünnsfilme der Bleihalogenide (PbX₂) hergestellt werden konnten.

Rotationsbeschichtung (*Spin Coating*)

Für die Untersuchung von Perowskit-Schichten in Solarzellenschichtstapeln, wie sie in Abschnitt 2.7 erläutert und in Abbildung 2.6 dargestellt sind, wurden die Dünnschichten durch Rotationsbeschichtung (engl. *spin coating*) hergestellt. Dies hat den Vorteil, dass alle verwendeten Schichten der Solarzelle mit dieser Methode hergestellt werden können und keine Vakuumbedingungen für die Fabrikation notwendig sind. Für die Herstellung des regulären Solarzellenschichtstapels wurden die verwendeten FTO-Substrate (etwa 500 nm FTO auf 0,7 mm Glas [74]) zunächst wie im Fall von Silizium (s.o.) beschrieben gereinigt. Anschließend wurden 25,6 µl Titanium(diisopropoxide)bis(2,4-pentanedionate) (75% Gewichtsprozent in Isopropanol) mit 1 ml Ethanol verdünnt und für 30 s bei 3000 rpm (*rounds per minute*, Umdrehungen pro Minute) gespincoated und die Schicht im Anschluss für 5 Minuten auf einer Heizplatte bei 100 °C ausgeheizt. Für eine möglichst gleichmäßige Bedeckung wurde dieser Vorgang zwei weitere Male wiederholt, bis die Probe abschließend für 2h bei 500 °C gesintert wurde.

Der in dieser Arbeit untersuchte Schichtstapel beinhaltete MAPbI als Absorbermaterial, welches durch Spin Coating auf das eben beschriebene TiO_x/FTO-Substrat aufgebracht wurde. Dazu wurde MAI und PbI₂ in γ -Butyrolacton und Dimethylsulfoxid gelöst und anschließend prozessiert. Dabei wurde die Probe zunächst für 13 s langsam bei 1000 rpm und im direkten Anschluss bei 5000 rpm für 30 s rotiert. Für eine bessere Kristallisation wurde zusätzlich 12 s vor Ende eine kleinere Menge Toluol hinzugegeben und abschließend der Film ausgeheizt [74, 76].

Für die Herstellung des invertierten Schichtstapels wurden ITO-Substrate (etwa 170 nm auf 1 mm Glas) ebenso wie bereits beschrieben gereinigt, jedoch zusätzlich im Anschluss mit Sauerstoffplasma behandelt. Die Polymerblende PEDOT:PSS wurde ebenfalls durch einen zwei-Schritt-Prozess hergestellt. PEDOT:PSS ist dabei bereits kommerziell in Wasser gelöst erhältlich. Zunächst wurde das Substrat beim Spin Coating mit 1000 rpm für 10 s und im Anschluss für 30 s mit 4300 rpm rotiert. Danach wurde die PEDOT:PSS-Schicht zum vollständigen Trocknen für 30 Minuten auf einer 140 °C heißen Heizplatte gelagert [74]. Abschließend wurde wie oben beschrieben die MAPbI-Schicht durch Rotationsbeschichtung oder Koverdampfung aufgetragen.

3.3.2 MAPbX₃-Einkristalle

Die Ausgangslösung zur Herstellung von MAPbCl konnte durch Heizen einer 2 M Lösung von MAcl und PbCl₂ in Dimethylsulfoxid bei 80 °C für 2 Stunden unter ständigem Rühren erzeugt werden. Anschließend wurden 5 ml der Salzlösung genutzt, 4 vol% Ameisensäure hinzugegeben und beides durch einen 0,45 µm

3 Experimentelle Methoden

Filter gepresst. Durch Erwärmen der so hergestellten Lösung auf 55 °C konnten MAPbCl-Saatkristalle generiert werden. Diese Kristalle wurden danach auf einem Siliziumwafer am Boden eines Fläschchens platziert, um in 5 ml der Salzlösung, diesmal jedoch mit 3 vol% Ameisensäure, erneut bei 55 °C zu größeren Kristallen anzuwachsen.

Die Herstellung der MAPbBr-Einkristalle erfolgte ähnlich wie die der MAPbCl-Kristalle, jedoch unter Verwendung einer 1 M Lösung aus MABr, in Dimethylformamid gelöstes PbBr₂ und 3 vol% Ameisensäure. Durch Filtration und Erwärmen konnten erneut Saatkristalle erzeugt werden, die ebenso wie MAPbCl-Saatkristalle anwachsen.

Die Herstellung der MAPbI-Einkristalle erfolgte durch eine 1,2 M Lösung der Salze in 5 ml γ -Butyrolacton, welche bei 55 °C unter ständigem Rühren für mindestens 30 Minuten gelöst wurde. Durch Zugabe von 10 vol% Ameisensäure und Pressen der Lösung durch einen 0,45 μ m Filter konnten die Saatkristalle gewonnen werden. Sie wurden im Anschluss unter den gleichen Bedingungen wie die beiden bereits beschriebenen MAPbX-Kristalle zu etwa Zentimeter großen Einkristallen herangezüchtet.

4 Optische Eigenschaften von Methylammonium-Blei-Halogeniden

In diesem Kapitel werden die optischen Eigenschaften von Methylammonium-Blei-Halogenid-Dünnschichten und -Einkristallen vom Bereich der ferninfraroten bis sichtbaren Strahlung¹ bestimmt. Dabei werden in energetisch aufsteigender Reihenfolge zunächst die Gitterschwingungen der Perowskite im Ferninfraroten untersucht, gefolgt von den Schwingungsanregungen des organischen Anteils, des Methylammonium-Kations, im Mittelinfraroten. Schlussendlich wird kurz auf die elektronischen Übergänge der Materialien im sichtbaren Spektralbereich eingegangen. Dabei werden für die Infrarotmessungen, auf der in dieser Arbeit der Fokus liegt, Spektren von Methylammonium-Blei-Halogenid-Dünnschichten mit denen der entsprechenden Einkristalle verglichen.

Wie gezeigt werden wird, können durch die Kenntnis der optischen Eigenschaften Rückschlüsse auf grundlegende Materialeigenschaften, wie dem Ladungstransport oder die Stärke der im Material vorhandenen Wasserstoffbrückenbindungen, gezogen werden. Darüber hinaus kann eine detaillierte Kenntnis der dielektrischen Funktion Aufschlüsse über potenzielle Verunreinigungen der Ausgangsmaterialien oder Kontaminationen bei der Herstellung geben. Auch ist die dielektrische Funktion notwendige Voraussetzung zur Untersuchung der Degradation dieser Materialien.

4.1 Ferninfrarot-optische Eigenschaften von MAPbX_3

Für MAPbI - und MAPbBr -Einkristalle und Dünnschichten werden in der Literatur Ladungsträgerdiffusionslängen von über $1\ \mu\text{m}$ berichtet [77–79]. Die Urbach-Energien, die ein Maß für die Unordnung im Material sind, fallen mit etwa $15\ \text{meV}$ gering aus und sind vergleichbar mit denen kristalliner, anorganischer Halbleitermaterialien wie GaAs [80]. Da die Urbach-Energie die energetische Breite definiert, mit der der Absorptionskoeffizient exponentiell unterhalb der Bandkante abklingt, indiziert eine niedrige Urbach-Energie eine geringe Zustandsdichte in der Bandlücke. Trotz der geringen Anzahl dieser Zustände, der dreidimensionalen Anordnung des Perowskit-Gitters und der geringen effektiven

¹Siehe Tabelle A.1 für eine detaillierte Unterteilung des elektromagnetischen Spektrums.

Masse, ist die Mobilität der Ladungsträger gering [19, 20]. Auch die thermische Leitfähigkeit von MAPbI wurde theoretisch zu sehr geringen Werten berechnet [81]. All diese beschriebenen Eigenschaften sind eng mit den Gitterschwingungen dieser Materialien verknüpft. In der Literatur wird die relativ geringe Mobilität der Methylammonium-Blei-Halogenide durch den dominierenden Prozess der Elektronenstreuung an akustischen [82–85] oder optischen Phononen [59, 86, 87] oder der Bildung von Polaronen [85, 88–91] erklärt.

Um diese grundlegenden Eigenschaften besser verstehen zu können, ist eine detaillierte Kenntnis der Gitterschwingungen notwendig, deren Absorptionen im ferninfraroten Spektralbereich (FIR) auftreten. In der Literatur finden sich bereits einige FIR-Studien an Methylammonium-Blei-Halogeniden [86, 92, 93]. In der Arbeit von PÉREZ-OSORIO et al. [93] wurde die transversal-optische (TO) Frequenz der Phononen bestimmt und ein starkes LO-TO-Splitting, also eine energetische Aufspaltung von longitudinal- und transversal-optischen Phononen, für die stärkste Schwingung vorhergesagt. In der Arbeit von WRIGHT et al. [87] wurde die longitudinal-optische Frequenz (LO) indirekt über temperaturabhängige Photolumineszenzmessungen bestimmt. Eine direkte Messung der LO-Frequenz wurde jedoch noch nicht berichtet. Aus diesem Grund soll im folgenden Abschnitt auf die ferninfrarot-optischen Messungen der Methylammonium-Blei-Halogenide zur Bestimmung der TO- und LO-Frequenzen eingegangen werden, die vom Autor dieser Arbeit bereits in *Materials Horizons* veröffentlicht sind [94] und aus der viele der Abbildungen übernommen wurden.

4.1.1 Gitterschwingungen von MAPbX₃ und PbI₂

Im ferninfraroten Spektralbereich werden typischerweise Gitterschwingungen, also Phononen, angeregt. Im Fall der organisch-anorganischen Perowskite bezeichnen Gitterschwingungen dabei hauptsächlich die Anregung des anorganischen Anteils, also der Schwingungen des Pb-X-Käfigs (vgl. Abbildung 2.5). Das organische Methylammonium, welches sich in diesem Käfig befindet, wird zu Schwingungen in dem höheren, mittelinfraroten Spektralbereich angeregt, worauf im Abschnitt 4.2 eingegangen wird. Jedoch tritt auch im Bereich der Phononen eine Kopplung zwischen dem anorganischen und dem organischen Teil auf, wie von BRIVIO et al. [92] durchgeführte Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen am Methylammonium-Bleiodid zeigten. Im folgenden Abschnitt wird nun der Spektralbereich zwischen 30 cm⁻¹ und 300 cm⁻¹ untersucht. Dabei werden sowohl Transmissionsmessungen an Dünnschichten als auch Reflexionsmessungen an Einkristallen unter Verwendung des Bolometers (siehe Abschnitt 3.1.1) durchgeführt.

Abbildung 4.1 vergleicht die Spektren eines 266 nm dicken MAPbI-Films auf Silizium bei 0° und 70° Einfallswinkel mit dem Spektrum eines 130 nm dicken Dünnschichtfilms des entsprechenden Bleihalogenids, dem PbI₂. Während unter Normal-

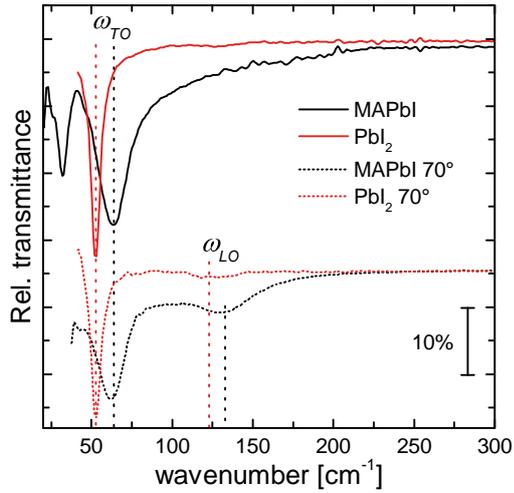


Abbildung 4.1: Relative Transmission eines 266 nm dicken MAPbI- (schwarz) und eines 130 nm dicken PbI_2 -Dünnsfilms auf Silizium unter Normaleinfall (durchgezogen) und unter einem Einfallswinkel von 70° (gestrichelt) gemessen mit unpolarisiertem Licht. Die durch Modellierung bestimmten Positionen der stärksten TO- und LO-Moden sind markiert. Abbildung wurde modifiziert aus [94] übernommen.

einfall für beide Filme nur die transversal-optische Mode (TO, ω_{TO}) gemessen werden kann, kann bei Messungen unter abweichendem Einfallswinkel zusätzlich die energetische Position der longitudinal-optischen Phononenfrequenz (LO, ω_{LO}) über die BERREMAN-Mode bestimmt werden [49]. Für polare Materialien wie MAPbI befindet sich die Anregung von LO-Phononen bei höheren Energien als die der TO-Phononen, sodass ein *LO-TO-Splitting* auftritt.

Vergleicht man nun die Peakpositionen der Anregungen von MAPbI und PbI_2 , die in Abbildung 4.1 markiert sind, so fällt auf, dass sich beide nur um 10 cm^{-1} unterscheiden. Dieser geringe Unterschied kann erwartet werden, da sich die Kompressionsmodule B dieser Materialien ebenfalls sehr ähnlich sind [95] und das Kompressionsmodul direkt mit der LO-Frequenz des Materials ($B \propto \omega_{\text{LO}}^2$) verknüpft ist [96]. Vergleicht man die spektrale Form der Peaks, insbesondere der stärksten TO-Mode beider Materialien, so fällt auf, dass die Anregung im MAPbI (bei 63 cm^{-1}) deutlich breiter und unsymmetrischer ist als im PbI_2 (bei 53 cm^{-1}). Der Unterschied in der Stärke der Anregung fällt insbesondere auf, da der PbI_2 -Film nur etwa die halbe Schichtdicke aufweist.

Schmale Peaks in Röntgenbeugungsmessungen (XRD) bei Raumtemperatur zeigen [97], dass MAPbI hochgradig kristallin ist, so dass die Verbreiterung der Phononen nicht durch statische Unordnung des polykristallinen Films erklärt werden kann. Dies trifft insbesondere zu, da die Verbreiterung, wie später gezeigt wird, ebenso in Einkristallen auftritt. Daher kann sie vielmehr der dynamischen Unordnung der Perowskit-Struktur zugeordnet werden, wie in der Literatur bereits vielfach berichtet [22, 98–101] und auch für bestimmte Oxid-Perowskite beobachtet wurde [102]. Aufgrund des betrachteten Frequenzbereiches sowie der ähnlichen Peakpositionen von MAPbI und PbI_2 , stammt die dynamische Unordnung im Material vermutlich von der Kopplung des Bleihalogenid-Käfigs

4 Optische Eigenschaften von Methylammonium-Blei-Halogeniden

mit der schnellen Reorientierung² des Methylammonium-Kations [103, 104]. Die Unordnung wird möglicherweise zusätzlich durch das stark anharmonische Springen des Pb- und/oder I-Atoms begleitet [41, 98].

Unter senkrechtem Lichteinfall kann die LO-Phononenfrequenz nur indirekt bestimmt werden. Die Tatsache, dass unter schrägem Lichteinfall über die Berreman-Mode direkt die LO-Frequenz bestimmt werden kann, ermöglicht eine eindeutigere Modellierung des Systems.

Abbildung 4.2 zeigt nun die Messung an MAPbI (a) aus Abbildung 4.1 sowie die gleichen Messungen durchgeführt an einem 287 nm dicken MAPbBr- (b) und einem 226 nm dicken MAPbCl-Dünnsfilm (c) jeweils auf Silizium für 0° und 70° Einfallswinkel. Aus den Messungen sind bereits Unterschiede in den TO- und LO-Frequenzen zu erkennen. Eine Blauverschiebung, also eine zunehmende Resonanzfrequenz, tritt in der Serie von I-Br-Cl auf.

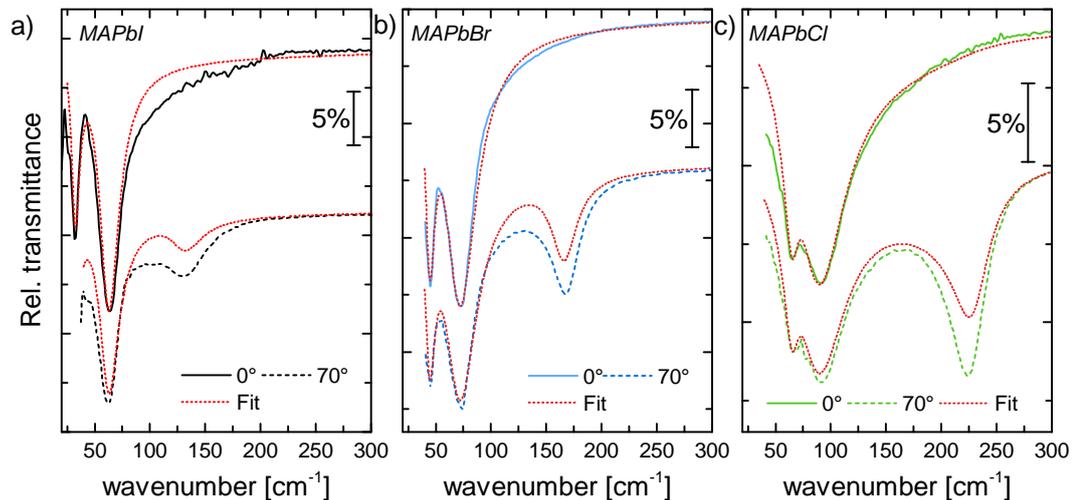


Abbildung 4.2: Relative Transmission eines a) 266 nm dicken MAPbI- (schwarz) b) 287 nm dicken MAPbBr- (blau) und c) eines 226 nm dicken MAPbCl-Dünnsfilms (grün) auf Silizium unter Normaleinfall (durchgezogene Linie) und für einen Einfallswinkel von 70° (gestrichelt). Der jeweilige Modellfit wurde für beide Einfallswinkel zeitgleich durchgeführt und ist als rot gestrichelte Linie dargestellt. Abbildung wurde modifiziert aus [94] übernommen.

Die Beschreibung des Spektrums sowie die Ermittlung der Phononenfrequenzen erfolgt durch optische Modellierung. Jedoch kann für die Beschreibung nicht das Lorentzsche Oszillatormodell (Gleichung 2.3.7) genutzt werden, da es zum

²Schnell in Bezug auf die Zeitskala der durchgeführten Messung. Die typische Reorientierungszeit liegt im Bereich von Pikosekunden [103].

4.1 Ferninfrarot-optische Eigenschaften von MAPbX_3

einen auf einer harmonischen Schwingung beziehungsweise dem daraus folgenden harmonischen Oszillator basiert, welcher jedoch aufgrund der sichtbaren Anharmonizität nicht mehr angenommen werden kann. Zum anderen bietet das Lorentzsche Oszillatormodell nur eine Dämpfungskonstante zur Beschreibung des Spektrums. Bei einem starken LO-TO-Splitting, also bei einem großen energetischen Abstand beider Phononenmoden, gibt es jedoch aufgrund verschiedener Phononenzerfälle dieser Moden keinen Grund für eine gleiche Dämpfungskonstante [41, 105].

Aus diesen Gründen wird für die Modellierung der ferninfrarot-optischen Messungen das Gervais-Modell nach Gleichung 2.3.8 verwendet. Außer von den TO- und LO-Frequenzen sowie ihrer jeweiligen Dämpfung, ist die dielektrische Funktion vom dielektrischen Hintergrund ϵ_∞ abhängig. Es handelt sich hierbei für die drei Materialien jeweils um eine Konstante, auf deren Bestimmung im Abschnitt 4.2 eingegangen wird.

Der Gervais-Oszillator wurde bereits von SERVOIN et al. [105] erfolgreich zur Modellierung der Infraroteigenschaften der anorganischen Perowskite Bariumtitanat (BaTiO_3) und Kaliumniobat (KNbO_3) eingesetzt. Für die in Abbildung 4.2 dargestellten Modellierungen wurden jeweils zwei Oszillatoren verwendet, die simultan an beide Einfallswinkel angefitet wurden. Zu erkennen sind die Oszillatoren im Fall von MAPbI bei 32 cm^{-1} und 62 cm^{-1} . Die longitudinal-optische Frequenz des Stärkeren ergab sich mit 133 cm^{-1} . Für MAPbBr und MAPbCl zeigt sich ein ähnliches Verhalten. Die restlichen Frequenzen und Oszillatorparameter sind in Tabelle 4.1 aufgelistet.

Auch wenn der Fit geringere Abweichungen von den Messdaten zeigt, ist die Übereinstimmung von Modell und Messung, insbesondere im Hinblick auf die bestimmten Phononenfrequenzen sehr gut. Im Anhang ist in Abbildung A.5 die Modellierung des anharmonischen Gervais-Oszillators mit der Modellierung eines harmonischen Lorentz-Oszillators verglichen, der eine deutlich größere Abweichung von den Messdaten für MAPbI und MAPbCl zeigt. Für MAPbBr liefern beide Oszillatoren in etwa das gleiche Ergebnis. Auffällig ist bei MAPbBr jedoch, dass die Dämpfungskonstanten für die TO- und LO-Moden sehr vergleichbar sind (siehe Tabelle 4.1), so dass der Gervais- einem Lorentz-Oszillator sehr ähnlich ist.

Folgt man veröffentlichten Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen, so lässt sich im Fall von MAPbI die Schwingung bei 32 cm^{-1} hauptsächlich der Pb-I-Pb-Schaukelschwingung sowie die stärkere bei 63 cm^{-1} der Pb-I-Streckschwingung zuordnen [93]. Aufgrund der chemischen Ähnlichkeit lässt sich die Schwingung von MAPbBr ($\text{X}=\text{Br}$) und MAPbCl ($\text{X}=\text{Cl}$) bei niedriger Energie analog der Pb-X-Pb-Schaukelschwingung beziehungsweise die höherenergetische der Pb-X-Streckschwingung zuordnen.

4 Optische Eigenschaften von Methylammonium-Blei-Halogeniden

Tabelle 4.1: Zusammenfassung der ermittelten TO- und LO-Frequenzen und die jeweiligen Dämpfungskonstanten γ_i sowie die mit den angegebenen dielektrischen Hintergründen ε_∞ berechneten statistischen Dielektrizitätskonstanten ε_{st} .

	ω_{TO} [cm ⁻¹]	γ_{TO} [cm ⁻¹]	ω_{LO} [cm ⁻¹]	γ_{LO} [cm ⁻¹]	ε_∞	ε_{st}
MAPbI	32	9	40	11	5,0	33,5
	63	20	133	30		
MAPbBr	45	10	51	15	4,7	32,3
	73	30	167	27		
MAPbCl	66	15	70	16	4,0	29,8
	89	52	225	34		

Um den Einfluss der Stöchiometrie oder anderer Dünnschicht-Eigenschaften, wie Korngrößen, auf die Messungen ausschließen zu können, wurden ebenfalls Messungen an den entsprechenden Einkristallen durchgeführt. Aufgrund ihrer Dicke und Extinktion können diese jedoch nur in Reflexionsgeometrie gemessen werden, da kein (FIR)-Licht mehr transmittiert wird. Eine Herausforderung ist dabei jedoch die relativ kleine Fläche der Kristalle, insbesondere bei dem bei Raumtemperatur tetragonalen MAPbI (vgl. Abbildung 4.13). Da die Kristalle thermisch gewachsen sind, unterscheidet sich ihre Dicke. Problematisch bei Reflexionsmessungen ist es, das IR-Licht auf die Kristallebene zu fokussieren und danach wieder einzusammeln. Erforderlich ist dafür eine sehr gute Justage der Probe bezüglich der Fokusebene des Lichtes. Dies wird darüber hinaus dadurch erschwert, dass es sich hierbei um Relativmessungen handelt, bei der ein Goldspiegel aufgrund seines hohen Reflexionsvermögens im IR als Referenz genutzt wird. Da es experimentell sehr herausfordernd ist, sowohl Kristall- als auch Goldspiegelebene deckungsgleich einzustellen, sind die gemessenen Intensitäten der Kristalle nur schwer miteinander zu vergleichen. Insbesondere trifft dies auch auf jede Einzelmessung im Vergleich zu seinem optischen Modell zu, da der IR-Strahl lateral größer als die Einkristallabmessungen ist. Daher sind die an den Einkristallen durchgeführten Messungen in Abbildung 4.3 für MAPbI und MAPbBr skaliert, sodass sie sich mit der an MAPbCl durchgeführten vergleichen lassen.

Neben den Messungen zeigt Abbildung 4.3 das aus den Fits der Dünnschichten in Abbildung 4.2 berechnete Reflexionsspektrum für einen Einfallswinkel von 80°. Zu erkennen ist für alle drei Perowskite ein ähnliches Verhalten: Zwischen der TO- und der LO-Frequenz tritt eine erhöhte Reflexion auf, die auch als

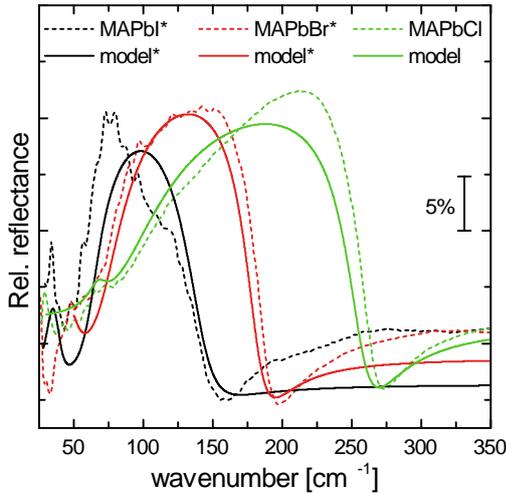


Abbildung 4.3: Relatives Reflexionsspektrum von MAPbI- (schwarz gestrichelt), MAPbBr- (rot gestrichelt) und MAPbCl-Einkristalle (grün gestrichelt) bei Raumtemperatur gemessen mit unpolarisiertem Licht unter einem Einfallswinkel von 80° mit einem Goldspiegel als Referenz. Die durchgezogenen Linien zeigen die berechnete Reflexionsspektren aus dem in Abbildung 4.2 dargestellten optischen Modell. Abbildung wurde modifiziert aus [94] übernommen.

Reststrahlenbande bekannt ist [42, 106]. Sie entsteht, weil sich das Licht im Bereich zwischen der TO- und der LO-Frequenz aufgrund des negativen Realteils ϵ_1 der dielektrischen Funktion nicht im Medium ausbreiten kann und somit eine erhöhte Reflexion auftritt. Sie ist typisch für polare Materialien mit einem LO-TO-Splitting. Ebenso wie die Blauverschiebung der TO- und LO-Frequenzen in der Serie von MAPbI bis MAPbCl in Abbildung 4.2 ersichtlich ist, unterliegt auch die Reststrahlenbande einer Blauverschiebung, die sehr gut in Abbildung 4.3 zu erkennen ist. Darüber hinaus ist eine sehr gute Übereinstimmung des am Dünnfilm bestimmten optischen Modells mit den Messungen am Einkristall für MAPbI und MAPbBr zu erkennen. Leichte Abweichungen sind jedoch für MAPbCl ersichtlich. Diese stammen, wie auch aus Tabelle 4.1 ersichtlich wird, von einer erhöhten Dämpfung insbesondere der TO-Mode, die im Reflexionsspektrum eine Verbreiterung der Reststrahlenbande bewirkt.

Um der Ursache für diese Verbreiterung auf den Grund zu gehen, soll kurz auf die morphologischen Eigenschaften der zuvor untersuchten MAPbX -Dünnfilme eingegangen werden. Abbildung 4.4 zeigt die rasterkraftmikroskopischen (AFM)-Höhenbilder der drei verwendeten Dünnfilme. Abbildung 4.4a (MAPbI) und Abbildung 4.4b (MAPbBr) sind sich hinsichtlich Struktur und Korngrößen sehr ähnlich. Die Morphologie des verwendeten MAPbCl-Dünnfilms (4.4c) weicht jedoch von der der beiden anderen Filme ab. So sind die Flächen der einzelnen Körner kleiner und der Film scheint in der AFM-Aufnahme nicht vollständig geschlossen. Somit kann die größere Dämpfung der Oszillatoren im MAPbCl-Dünnfilm durch die morphologisch bedingte Streuung des Lichtes erklärt werden. Dies wird durch die Tatsache unterstützt, dass bei der Modellierung des Einkristall-Spektrums die entsprechenden Dämpfungskonstanten geringer ausfallen würden, um die steilere Flanke zwischen TO- und LO-Frequenz beschreiben

4 Optische Eigenschaften von Methylammonium-Blei-Halogeniden

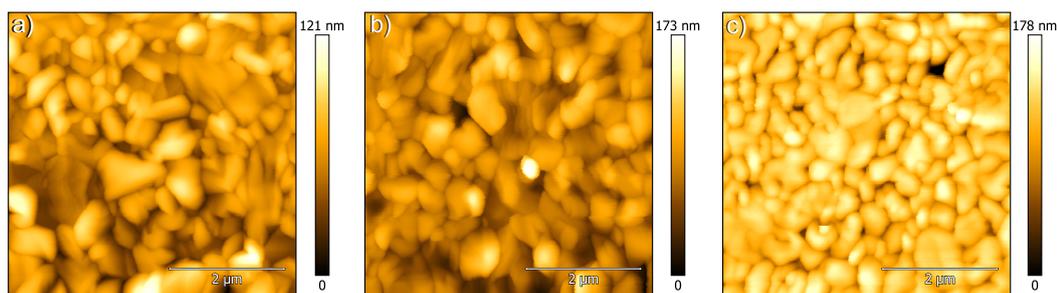


Abbildung 4.4: AFM-Höhenbild der drei verwendeten MAPbX-Dünnschichten auf Silizium sowie deren ermittelten Rauheiten über das quadratische Mittel (*root mean square*). a) MAPbI (17 ± 1 nm), b) MAPbBr (21 ± 1 nm) und c) MAPbCl (18 ± 1 nm). Alle drei Filme wurden über die dampfgestützte Umwandlung hergestellt. Abbildung wurde modifiziert aus [94] übernommen und Messungen von CHRISTIAN MÜLLER und HELGE EGGERS durchgeführt.

zu können. Vergleicht man die gemessenen Einkristall-Spektren, so sind diese von MAPbI, MAPbBr und MAPbCl sehr ähnlich. Auch kann festgestellt werden, dass die für den Dünnschicht bestimmte dielektrische Funktion gut die optischen Eigenschaften der Einkristalle beschreibt. Die bereits für die Dünnschichten angesprochene Abweichung von Messung zum Lorentz-Modell wird auch für die modellierten Reflexionsspektren der Einkristalle ersichtlich, die in Abbildung A.5b dargestellt sind. Es kann somit festgestellt werden, dass die optischen Eigenschaften der Dünnschichten und Einkristalle erfolgreich mit einem Modell beschrieben werden konnten.

Die durch Modellierung der FIR-Spektren bestimmte dielektrische Funktion ist in Abbildung 4.5 dargestellt. Wie bereits angesprochen, wird für den hier vorliegenden *starken* Oszillator der Realteil der dielektrischen Funktion ε_1 (Abb. 4.5a) oberhalb der TO-Frequenz negativ, was zur eben beschriebenen Reststrahlenbande im Reflexionsspektrum führt. Im Imaginärteil der dielektrischen Funktion ε_2 (Abb. 4.5b) kann gut die bereits beschriebene Blauverschiebung der Oszillatorenergien erkannt werden.

Betrachtet man die effektive Ionenmasse $\mu_X^{-1} = m_{\text{Pb}}^{-1} + m_X^{-1}$ der an der Pb-X-Streckschwingung beteiligten Atome Blei (m_{Pb}) sowie des Halogens (m_X), so folgt die in Tabelle 4.1 aufgelistete transversal-optische Resonanzfrequenz dem in Abbildung 4.6 dargestellten Verlauf. Theoretisch ist für die Resonanzfrequenz der durch $\omega_{\text{TO}} \propto \mu^{-0,5}$ gegebene Verlauf zu erwarten und damit eine Zunahme der Resonanzfrequenz bei abnehmender Masse des Halogenids. Zur Überprüfung des Zusammenhangs wurde daher in Abbildung 4.6 die Resonanzfrequenz $\omega_{\text{TO},X}$ in Abhängigkeit von $\mu_X^{-0,5}$ dargestellt, so dass sich theoretisch eine Gerade in der Abbildung ergibt. Normiert wurde dabei auf die Resonanzfrequenz beziehungsweise die effektive Ionenmasse der Pb-I-Streckschwingung von MAPbI. Das

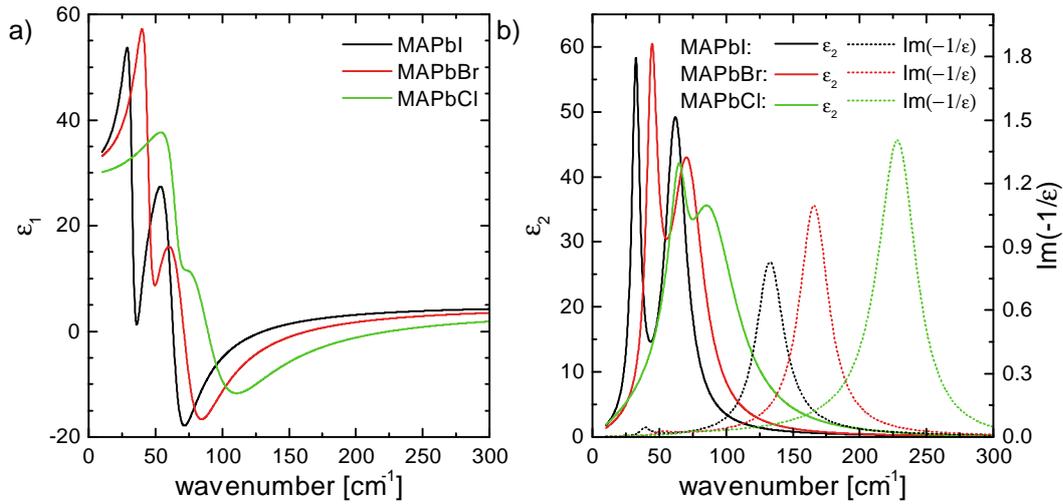


Abbildung 4.5: Ermittelte dielektrische Funktion von MAPbI (schwarz), MAPbBr (rot) und MAPbCl (grün). a) Realteil ϵ_1 der dielektrischen Funktion. b) Imaginärteil ϵ_2 sowie die Energieverlustfunktion $\text{Im}(-1/\epsilon(\omega))$. Abbildung wurde modifiziert aus [94] übernommen.

Verhältnis der experimentell ermittelten transversal-optischen Frequenzen der Pb-X-Streckschwingungen ($\omega_{\text{TO,I}} : \omega_{\text{TO,Br}} : \omega_{\text{TO,Cl}} = 1 : 1,15 : 1,45$) stimmt dabei gut mit den nach dem Massenverhältnis der Halogenatome erwarteten Werten ($\mu_{\text{I}}^{-0,5} : \mu_{\text{Br}}^{-0,5} : \mu_{\text{Cl}}^{-0,5} = 1:1,16:1,61$) überein. Geringere Abweichungen, die insbesondere für Pb-Cl zu erkennen sind, können vermutlich darauf zurückgeführt, dass es sich nicht um reine Streckschwingungen handelt, sondern die bereits beschriebene Kopplung dieser Schwingung zum Methylammonium-Kation auftritt [92].

Das Erfüllen dieser Abhängigkeit im Rahmen der experimentellen Auflösung unterstreicht die getroffene Zuordnung der Peaks zu den Pb-X-Streckschwingungen. In Abbildung 4.5b ist zusätzlich die *Verlustfunktion* $\text{Im}(-1/\epsilon(\omega))$ dargestellt, deren Peaks im Spektrum die energetische Position der entsprechenden longitudinal-optischen Phononen markieren [49] und in den Transmissionsspektren unter schrägem Lichteinfall (Abbildung 4.2) sowie den Reflexionsspektren (Abbildung 4.3) sichtbar sind.

Es konnte die dielektrische Funktion der Methylammonium-Blei-Halogenide im ferninfraroten Spektralbereich erfolgreich bestimmt werden. Die starke Verbreiterung sowie die Anharmonizität der Peaks spricht für eine dynamische Unordnung der Materialien bei Raumtemperatur. In der Arbeit von YAFFE et al. [98] wurde berichtet, dass nicht nur die bereits erwähnte schnelle Rotation des Methylammonium-Kations zu dieser Unordnung beiträgt, sondern dass es sich vielmehr um eine intrinsische Eigenschaft der Blei-Halogenid-Perowskitstruktur

4 Optische Eigenschaften von Methylammonium-Blei-Halogeniden

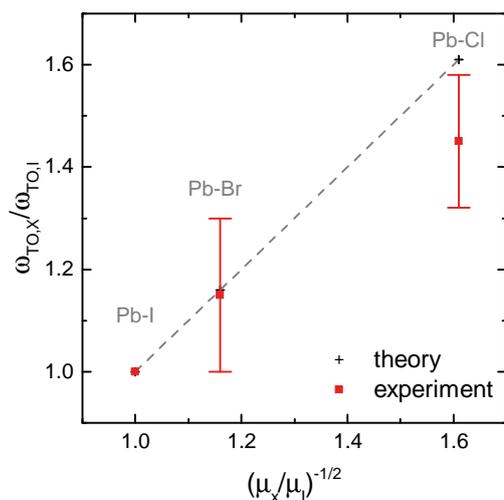


Abbildung 4.6: Abhängigkeit der normierten Resonanzfrequenz der Pb-X-Schwingung von der effektiven Masse der an der Schwingung beteiligten Atome. Sowohl die Resonanzfrequenzen als auch die effektiven Massen wurden jeweils auf die des MAPbI normiert. Dargestellt sind in rot die experimentell ermittelten Resonanzfrequenzen $\omega_{TO,X}$ und in schwarz die aufgrund der Atommasse durch den Zusammenhang $\omega_{TO,X} \propto \mu_X^{-0,5}$ erwarteten. Die dargestellten Fehler ergeben sich durch die experimentelle Auflösung.

handelt, die auch ohne Vorhandensein eines organischen Kations existiert. Diese Tatsache kann somit auch zur beobachteten Verbreiterung der Peaks beitragen. Ein zusätzlicher *central peak* wie er in der Arbeit von OSTAPCHUK et al. genutzt wurde, um das stark anharmonische Springen von Pb oder I-Atomen zu beschreiben [102], ist zwar konsistent mit den hier durchgeführten Messungen, verbessert den durchgeführten Fit jedoch nur geringfügig. Exemplarisch ist im Anhang im Abschnitt A.5.2 dieses optische Modell sowie die ermittelten Phononfrequenzen für MAPbI gezeigt. Die bestimmten TO-Frequenzen für MAPbI sind sehr ähnlich zu denen, die von LA-O-VORAKIAT et al. [86] veröffentlicht wurden, jedoch weichen die Oszillatorstärken um etwa einen Faktor 2 ab. Dies kann auf eine nur partielle Oberflächenbedeckung des Dünnsfilms von LA-O-VORAKIAT et al. zurückgeführt werden. Jedoch gibt es in der Veröffentlichung keine Information zur Morphologie der verwendeten Proben. Die in Abbildung 4.5 dargestellte dielektrische Funktion stimmt außerdem qualitativ gut mit an MAPbI durchgeführten Dichtefunktionaltheorie- (DFT) und Moleküldynamik- (MD) Berechnungen überein [107]. Auch sind die hier ermittelten LO-Frequenzen etwas höher, jedoch aber ähnlich den indirekt bestimmten Frequenzen über die temperaturabhängigen Photolumineszenzmessungen von WRIGHT et al. [87].

Mit Hilfe der bestimmten TO- und LO-Frequenzen kann über die COCHRAN-COWLEY-Beziehung [108]

$$\frac{\varepsilon_{st}}{\varepsilon_{\infty}} = \prod_n \frac{\omega_{LO,n}^2}{\omega_{TO,n}^2} \quad (4.1.1)$$

die statische Dielektrizitätskonstante ε_{st} berechnet werden. Im Gegensatz zur bekannteren LYDDANE-SACHS-TELLER-Relation berücksichtigt die Cochran-

Cowley-Beziehung mehrere (n) Anregungen, die zur statischen Dielektrizitätskonstante beitragen, sodass die Lyddane-Sachs-Teller-Relation mit $n = 1$ ein Spezialfall der Cochran-Cowley-Beziehung ist. Die so bestimmten Werte für die statische Dielektrizitätskonstante liegen mit 33,5 - 32,3 - 29,8 für MAPbI - MAPbBr - MAPbCl nah an den bei einer Frequenz von 90 GHz von POGITSCH und WEBER [99] bestimmten dielektrischen Konstanten von 30,5 - 39 - 26. Die Bestimmung der Konstanten für diese Frequenz erfolgte dabei kontaktlos durch Mikrowellenstrahlung. Jedoch lassen sich in der Literatur auch für eine geringere Anregungsfrequenz von 1 kHz in der Arbeit von ONODA-YAMAMURO et al. [109] Werte finden, die bei 45-60-58 (aus Graphen abgelesen) liegen. Die Abweichung kann, wie in einer Arbeit von YANG et al. [110] gezeigt wurde, durch mobile Ionen zustande kommen, da diese die zur Bestimmung der dielektrischen Funktion genutzte Impedanz-Messungen stark beeinflussen können. So wird in der Arbeit von YANG et al. gezeigt, dass die ionische Leitfähigkeit durch wanderndes Iod in MAPbI größer als die elektronische Leitfähigkeit des Materials ist.

4.1.2 Berechnung der durch Streuung an optischen Phononen limitierten Mobilität

In der jüngsten Literatur wird berichtet, dass die Mobilität von Ladungsträgern in Methylammonium-Blei-Halogenid-Perowskiten, insbesondere im Fall des untersuchten MAPbI , durch Elektron-Phonon-Streuung und nicht durch Streuung an Defekten limitiert wird [19, 88, 111]. Da im vorangegangenen Abschnitt die phononischen Eigenschaften der Materialien bestimmt wurden, kann mit Hilfe der Polaronentheorie eine obere Grenze für die durch optische Elektron-Phonon-Streuung limitierte Mobilität berechnet werden, auf die im Folgenden eingegangen werden soll. Polaronen bezeichnen dabei Quasiteilchen, die die Bewegung eines Ladungsträgers und die damit einhergehende lokale Polarisation des Kristallgitters beschreiben (siehe Abschnitt 2.6). Für die Berechnung der Kopplungskonstante α nach Gleichung 2.6.1 muss der effektive dielektrische Hintergrund, in der sich der Ladungsträger bewegt, berücksichtigt werden. Für die Berechnung dieses ionischen Abschirmungsparameters $1/\epsilon^* = 1/\epsilon_\infty - 1/\epsilon_{\text{st}}$ werden die zuvor über die Cochran-Cowley-Beziehung berechneten statischen Dielektrizitätskonstanten ϵ_{st} der Materialien aus Tabelle 4.1 verwendet.

Problematisch ist nun, dass der von FRÖHLICH gewählte Ansatz nur für eine LO-Phononenbande gültig ist, im Fall der Methylammonium-Blei-Halogenid-Perowskite jedoch jeweils zwei LO-Phononenbanden auftreten. Um die Fröhlich-Theorie weiterhin anwenden zu können, wird dem Ansatz von HELLWARTH und BIAGGIO [112] beziehungsweise BIAGGIO et al. [113] gefolgt. Dabei werden die einzelnen Phononenfrequenzen gemittelt, um eine mittlere Phononenfrequenz, die so genannte *Einphononenfrequenz* zu bestimmen. Ihre Berechnung erfolgt

4 Optische Eigenschaften von Methylammonium-Blei-Halogeniden

mit Hilfe der über das LO-TO-Splitting definierten Oszillatorstärke

$$W_i^2 = \frac{1}{\varepsilon_\infty} (\omega_{\text{LO},i}^2 - \omega_{\text{TO},i}^2), \quad (4.1.2)$$

mit deren Hilfe die einzelnen phononischen Beiträge gewichtet gemittelt werden können, sodass sich die Einphononenfrequenz ω_{LO} aus den beiden Beiträgen $\omega_{\text{LO},1}$ und $\omega_{\text{LO},2}$ über den Zusammenhang

$$\frac{W^2}{\omega_{\text{LO}}} \coth\left(\frac{hc\omega_{\text{LO}}}{2k_{\text{B}}T}\right) = \sum_{i=1}^2 \frac{W_i^2}{\omega_{\text{LO},i}} \coth\left(\frac{hc\omega_{\text{LO},i}}{2k_{\text{B}}T}\right) \quad (4.1.3)$$

ergibt. Für MAPbI resultiert somit eine Einphononenfrequenz von 113 cm^{-1} , für MAPbBr von 149 cm^{-1} und für MAPbCl von 214 cm^{-1} . Diese Werte zeigen zum einen den bereits im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Trend der Blauverschiebung der Resonanzen, liegen aber energetisch auch jeweils zwischen den beiden ermittelten LO-Frequenzen der Materialien (vgl. Tabelle 4.1). Sie befinden sich erwartungsgemäß näher an der stärkeren LO-Mode, womit die ermittelten Einphononenfrequenzen plausibel sind.

Alternativ zur Bestimmung der Einphononenfrequenz ist es möglich, die Streuprozesse der beiden Phononen zunächst einzeln zu betrachten und anschließend über die MATTHIESSENSCHE Regel als unabhängige Streuprozesse zu mitteln. Dieser Ansatz wird in der Literatur jedoch nicht verfolgt und scheint hinsichtlich der starken Anharmonizität der Anregung auch nicht ratsam, da vermutlich ein komplexerer Streuprozess im Material stattfindet als die Wechselwirkung einzelner Ladungsträger mit den einzelnen optischen Moden.

Für die zur Berechnung der Kopplungskonstanten α notwendigen effektiven Masse m^* (vergleiche Gleichung 2.6.1) wird im Folgenden die durch magneto-optische Messungen bestimmte reduzierte Exzitoneneffektive Masse m_{ex}^* ($m^* = m_{\text{ex}}^*$) für MAPbI und MAPbBr aus der Arbeit von GALKOWSKI et al. [114] genutzt. Da in der Literatur keine Masse für MAPbCl veröffentlicht war, wurden von DAVID EGGER³ auf Dichtefunktionaltheorie (DFT) basierende Bandstrukturechnungen⁴ durchgeführt. Die so ermittelte Masse ist in guter Übereinstimmung mit nachträglich veröffentlichten Werten [107].

Die mit Hilfe dieser Werte nach Gleichung 2.6.1 berechneten Kopplungskonstanten der Materialien α sind zusammen mit der Polaronenmasse m_{p} nach Gleichung 2.6.2, dem Polaronenradius l_{p} nach Gleichung 2.6.3 sowie dem ionischen Abschirmungsparameter $1/\varepsilon^*$ in Tabelle 4.2 aufgelistet.

³Department of Materials and Interfaces, Weizmann Institute of Science.

⁴Die Rechnungen nutzen den VASP-Code und das PBE Austausch-Korrelationsfunktional und berücksichtigen die Spin-Bahn-Kopplung. Details können in [94] gefunden werden.

4.1 Ferninfrarot-optische Eigenschaften von MAPbX₃

Tabelle 4.2: Ermittelte Polaronenparameter und durch LO-Phonon-Streuung limitierte Ladungsträgermobilität bei Raumtemperatur von MAPbX und GaAs. Der Fehler der ermittelten Mobilitäten von MAPbX beträgt $\pm 30 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$.

	MAPbI	MAPbBr	MAPbCl	GaAs [115]
effektive Masse [†] m_{ex}^*/m_0	0,104 [114]	0,117 [114]	0,20	0,067
ionische Abschirmung $1/\varepsilon^*$	0,17	0,18	0,22	0,016
Kopplungskonstante α	1,72	1,69	2,17	0,068
Polaronenmasse m_p/m_{ex}^*	1,36	1,35	1,48	1,01
Polaronenradius l_p [Å]	51	43	27	40
Mobilität μ [$\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$]	197	158	58	7000

[†]in Einheiten der freien Elektronenmasse m_0

Auffällig ist, dass sich alle genannten Parameter für MAPbI und MAPbBr sehr ähnlich sind. So beträgt die Kopplungskonstante für MAPbI 1,72, die für MAPbBr 1,69. Für MAPbCl ergibt sich aufgrund der höheren (berechneten) Masse auch eine höhere Kopplungskonstante ($\alpha \propto \sqrt{m^*}$) und Polaronenmasse ($m_p \propto m^*$) sowie ein geringerer Polaronenradius ($l_p \propto 1/\sqrt{m^*}$).

Die berechneten Kopplungskonstanten liegen für alle MAPbX am oberen Ende des typischen Bereiches schwacher Kopplung zwischen Ladungsträger und Gitter beziehungsweise großer Polaronenradien. Betrachtet man jedoch den Polaronradius an sich, so liegt er deutlich über der Gitterkonstanten der Materialien, die für MAPbI beispielsweise in der längsten Richtung der tetragonalen Struktur bei 13 Å [18] liegt und sich das Polaron damit über etwa 4 Gitterplätze erstreckt, sodass die Fröhlich-Theorie der schwachen Kopplung zwischen Ladungsträger und Gitter angewendet werden kann. Ähnliche Ergebnisse für die Kopplungskonstante mit $\alpha = 2,4$ wurden über Phononenrechnungen für MAPbI gefunden, ebenfalls unter der Annahme großer Polaronenradien [92, 100]. In der Konsequenz sind die bestimmten Polaronenmassen um etwa 50% größer als die reduzierten Exzitonenmassen, die über magneto-optische Messungen bestimmt wurden [114] und in Tabelle 4.2 in Einheiten dieser Exzitonenmassen angegeben sind.

4 Optische Eigenschaften von Methylammonium-Blei-Halogeniden

Durch die durch Gleichungen 2.6.1, 4.1.2 und 4.1.3 bestimmten Parameter kann nun eine obere Grenze für die Mobilität bestimmt werden, wenn die Ladungsträger in den Methylammonium-Blei-Halogeniden nur mit den optischen Phononen wechselwirken. In der Arbeit von LA-O-VORAKIAT et al. [86] wurde bereits die KADANOFF-Gleichung [116] für schwach gekoppelte Polaronen im Niedrigtemperaturbereich genutzt, um die Ladungsträgermobilität in MAPbI abzuschätzen. Jedoch kann, aufgrund der geringen Debye-Temperatur von MAPbX [117] von beispielsweise 131 K im Fall des in tetragonaler Form vorliegenden MAPbI und des für den Solarzellenbetrieb wichtigen Temperaturbereiches oberhalb der Raumtemperatur, die Kadanoff-Gleichung nicht mehr genutzt werden. Es muss vielmehr der für höhere Temperaturen entwickelte, generelle Ansatz von FEYNMAN et al. [58, 118] für die Bestimmung der Mobilität [113]

$$\mu = \frac{3\sqrt{\pi}e}{2\pi c\omega_{\text{LO}}m_{\text{ex}}^*\alpha} \frac{\sinh(\beta/2)}{\beta^{5/2}} \frac{w^3}{v^3} \frac{1}{K} \quad (4.1.4)$$

verwendet werden. Gleichung 4.1.4 beinhaltet neben den bereits eingeführten Parametern das Verhältnis von Phononenenergie zur thermischen Energie $\beta = hc\omega_{\text{LO}}/k_{\text{B}}T$ sowie die von der Temperatur abhängigen Variationsparameter v und w . Sie werden ermittelt durch die Minimierung der freien Energie des Polarons und sind abhängig von der Kopplungskonstanten α sowie dem Verhältnis von Temperatur und Phononenfrequenz β [112, 119]. In dieser Minimierung wird dem Ansatz von HELLWARTH und BIAGGIO [112] gefolgt. Die dafür genutzten Gleichungen sowie die ermittelten Parameter sind im Anhang in Abschnitt A.5.3 dargestellt und wurden mit Hilfe numerischer Rechnungen bestimmt.

Der in Gleichung 4.1.4 enthaltene Parameter K ist ebenfalls eine Funktion von β , v und w und stammt aus dem von FEYNMAN eingeführten Linienintegral. Er wird über

$$K(a,b) = \int_0^{\infty} \frac{\cos(u)}{(u^2 + a^2 - b \cos(vu))^{3/2}} du \quad (4.1.5)$$

$$a^2 = \left(\frac{\beta}{2}\right)^2 + R\beta \coth\left(\frac{\beta v}{2}\right) \quad b = \frac{R\beta}{\sinh\left(\frac{b\beta v}{2}\right)} \quad R = \frac{v^2 - w^2}{w^2 v}$$

berechnet. Damit lassen sich die oberen Grenzen für die durch Phonon-Streuung limitierte Mobilität für MAPbI mit $(197 \pm 30) \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, für MAPbBr mit $(158 \pm 30) \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ und für MAPbCl aufgrund der höheren Masse mit $(58 \pm 30) \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ bestimmen. Die Fehler wurden dabei über die Fehlerfortpflanzung aus der experimentellen Auflösung der Messungen bestimmt.

4.1 Ferninfrarot-optische Eigenschaften von MAPbX_3

Ein direkter Vergleich der ermittelten Werte mit Literaturangaben fällt schwer, da die experimentell ermittelten Werte sehr weit streuen. So können für MAPbI Mobilitäten von etwa $50 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ für Dünnschichten [120, 121] oder Werte von $2,5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [77] oder $165 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [122] für Einkristalle gefunden werden. Festgestellt werden kann jedoch, dass die obere Grenze, die durch die Phonon-Streuung berechnet wurde, über den meisten in der Literatur berichteten Werten liegt. Die experimentell bestimmten müssen unterhalb dieser Grenze liegen, da in der durchgeführten Berechnung weder die Defektstreuung noch die Streuung an akustischen Phononen oder der Einfluss lokaler polaronischer Störungen [89] berücksichtigt wurden. Jedoch bleibt noch anzumerken, dass in der Literatur auch Mobilitäten veröffentlicht werden, die deutlich über der hier ermittelten oberen Grenze liegen. So müssen beispielsweise die von VALVERDE-CHÁVEZ et al. [123] publizierten Werte von bis zu $800 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ als kritisch betrachtet werden.

Da die Methylammonium-Blei-Halogenid-Perowskite als Solarzellenmaterialien verwendet werden sollen, müssen sie insbesondere mit den verbreiteten anorganischen Halbleitern verglichen werden. Als Maßstab für die anorganischen Halbleiter kann Galliumarsenid (GaAs) herangezogen werden, bei dem es sich um einen direkten Halbleiter mit einer Bandlücke von $1,42 \text{ eV}$ [124] handelt. In Tabelle 4.2 sind zum Vergleich die polaronischen Parameter von GaAs aufgelistet [115]. Die Mobilität im Material liegt mit $7000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ deutlich höher als im Fall der Perowskite. Da die effektive Masse von GaAs in der gleichen Größenordnung liegt, kann die signifikant höhere Mobilität im Material im Wesentlichen zwei Materialeigenschaften zugeordnet werden. Zum einen ist die ionische Abschirmung im Material mit $0,016$ deutlich geringer und zum anderen die longitudinal-optische Phononenfrequenz ω_{LO} mit 292 cm^{-1} deutlich höher. Damit ist auch die Debye-Temperatur $\Theta_{\text{D}} = hc\omega_{\text{LO}}/k_{\text{B}}$ von GaAs mit rund 370 K [115] höher als beispielsweise im Fall von MAPbI, bei der sie unterhalb der Raumtemperatur liegt. Θ_{D} gibt die Temperatur an, bei der alle Schwingungsmoden im Material angeregt sind. Damit sind bei Raumtemperatur im Fall von MAPbI bereits alle Phononen angeregt, sodass die Mobilität stark eingeschränkt wird.

Mit Hilfe von Gleichung 4.1.4 kann nun auch numerisch die Temperaturabhängigkeit der Mobilität $\mu(T)$ betrachtet werden. Da MAPbI nahe Raumtemperatur (bei 330 K) einen Phasenübergang von der tetragonalen zum kubischen Kristallgitter hat, eignet sich MAPbBr mit einer Übergangstemperatur von 236 K [109] besser, um in diesem Temperaturbereich die Abhängigkeit der Mobilität von der Temperatur zu analysieren. Die zu dieser Betrachtung notwendigen (temperaturabhängigen) Parameter sind im Anhang in Tabelle A.4 aufgelistet.

Abbildung 4.7 zeigt nun die berechnete Temperaturabhängigkeit von MAPbBr im Bereich von 250 K bis 350 K in einer doppeltlogarithmischen Darstellungsweise. Zu erkennen ist in diesem Temperaturbereich ein lineares Verhalten der Mobilität

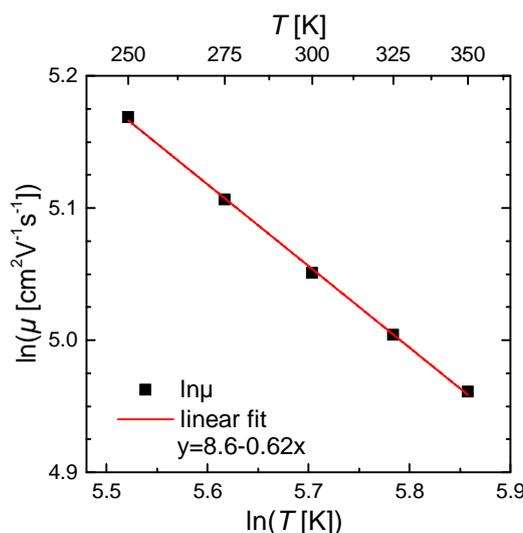


Abbildung 4.7: Berechnete Temperaturabhängigkeit der Mobilität μ von MAPbBr im Temperaturbereich von 250 K bis 350 K nach Gleichung 4.1.4, der Temperatur entsprechenden Einphononenfrequenz (Gleichung 4.1.3) sowie der Variationsparameter v und w (Gleichung A.5.1). Durch einen linearen Fit im doppeltlogarithmischen Plot ergab sich eine Steigung von $-0,62 \pm 0,01$ und somit die Temperaturabhängigkeit $\mu \propto T^{-0,62}$. Der Fehler von $\ln \mu$ beträgt $\sim 0,2$. Abbildung wurde modifiziert aus [94] übernommen.

in der gewählten Darstellungsweise. An die Messdaten wurde eine lineare Funktion $\ln \mu = m \cdot \ln T + n$ angepasst, die in einer Steigung von $m = (-0,62 \pm 0,01)$ resultierte. Somit kann die über den gewählten Ansatz nach Gleichung 4.1.4 die Temperaturabhängigkeit mit $\mu \propto T^{-0,62}$ angegeben werden.

Im Gegensatz dazu kann in den von Yi et al. [85] veröffentlichten Hallmessungen an MAPbBr-Einkristallen die Mobilität im gleichen Temperaturintervall (kubisches Kristallgitter) am Besten mit einer stärkeren Temperaturabhängigkeit von $\mu \propto T^{-1,4}$ beschrieben werden. Diese Abhängigkeit weist auf die Streuung durch akustische Phononen hin. Einige theoretische Arbeiten [125, 126] hingegen zeigen, dass die durch akustische Phononen limitierte Mobilität deutlich höher sein sollte, was wiederum im Gegensatz zu den experimentellen Arbeiten steht. Damit ergibt sich das Problem, dass das Modell des schwach gebundenen Polarons zwar die richtige Größenordnung für die Mobilität angibt, die Temperaturabhängigkeit jedoch nicht beschreiben kann. Bei Modellen, die auf der Streuung akustischer Phononen basieren, wird hingegen die Temperaturabhängigkeit richtig beschrieben, jedoch die Mobilität sehr stark überschätzt. Dies zeigt, dass die gewählten, einfachen Modelle für die Streuung von Ladungsträgern für die Methylammonium-Blei-Halogenid-Perowskite nicht gültig sind.

Im Rahmen der getroffenen Annahmen konnte jedoch gezeigt werden, dass trotz der geringen Polaronenmasse der Methylammonium-Blei-Halogenide die Mobilität der Ladungsträger stark durch die geringe longitudinal-optische Phononenfrequenz ω_{LO} sowie der hohen ionischen Abschirmung der Materialien bereits auf die Größenordnung von $200 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ limitiert wird.

Auf die Bestimmung des bereits in diesem Abschnitt genutzten dielektrischen Hintergrundes ϵ_∞ , sowie der Schwingungseigenschaften des Methylammonium-Kations soll nun im Folgenden eingegangen werden.

4.2 Mittelinfrarot-optische Eigenschaften von MAPbX_3

Im Gegensatz zu den im vorherigen Kapitel beschriebenen ferninfrarot-optischen Eigenschaften sind die mittelinfrarot-optischen Eigenschaften von den Anregungen und Wechselwirkungen des organischen Methylammonium-Kations geprägt und geben somit Aufschluss über grundlegende Materialeigenschaften, wie beispielsweise den Wasserstoffbrückenbindungen, die die Wechselwirkung des MA-Kations mit dem anorganischen Käfig beeinflussen [21, 22].

Zu Beginn der 1990er-Jahre wurden bereits von ONODA-YAMAMURO et al. die durch Temperaturänderung hervorgerufenen Phasenübergänge von Methylammonium-Blei-Halogeniden [109] sowie die IR optischen Eigenschaften [109, 127] untersucht. Dabei handelte es sich jedoch um Messungen an Methylammonium-Blei-Halogeniden in gepressten Pellets aus Kaliumbromid beziehungsweise Kaliumchlorid.

Daher soll im folgenden Abschnitt 4.2.1 auf die mittelinfrarot-optischen Eigenschaften von Methylammonium-Blei-Halogenid-Dünnschichten eingegangen werden, die bereits in *The Journal of Physical Chemistry Letters* veröffentlicht sind [128] und aus der viele der gezeigten Abbildungen entnommen wurden. Die Messungen an MAPbX -Dünnschichten sowie die Modellierung dieser Spektren wurde von TOBIAS GLASER⁵ durchgeführt, sollen aber aufgrund ihrer Wichtigkeit für die folgende Arbeit dargestellt werden. Diese Transmissionsmessungen wurden mit am FTIR-Mikroskop (siehe Abschnitt 3.1.2) vom Autor dieser Arbeit durchgeführten Reflexionsmessungen an nur wenigen 100 μm bis 2 mm großen Einkristallen der MAPbX verglichen. Aufgrund der folgenden Ellipsometrie-Messungen und Modellierungen an etwa 10 mm großen Einkristallen (siehe Abschnitt 4.2.2) wird auf die Reflexionsmessungen jedoch nicht eingegangen. Die ermittelten dielektrischen Funktionen wurden mit dem durch Störungstheorie-Rechnungen am Methylammonium-Kation ermittelten Spektrum verglichen, was die Zuordnung von im Spektrum auftretenden Peaks mit den zugehörigen Schwingungsmoden im Molekül ermöglicht. Diese Rechnungen wurden von CHRISTIAN KREKELER⁶ durchgeführt und sind deshalb hier nur im Ergebnis dargestellt.

4.2.1 MAPbX_3 -Dünnschichten

Abbildung 4.8 zeigt die Transmissionsmessungen eines etwa 500 nm dicken MAPbI -Dünnschicht auf Silizium für die Einfallswinkel von 0° und 70° (durch-

⁵Kirchhoff-Institut für Physik, Universität Heidelberg und InnovationLab, Heidelberg.

⁶Institut für Hochfrequenztechnik, Technische Universität Braunschweig und InnovationLab, Heidelberg.

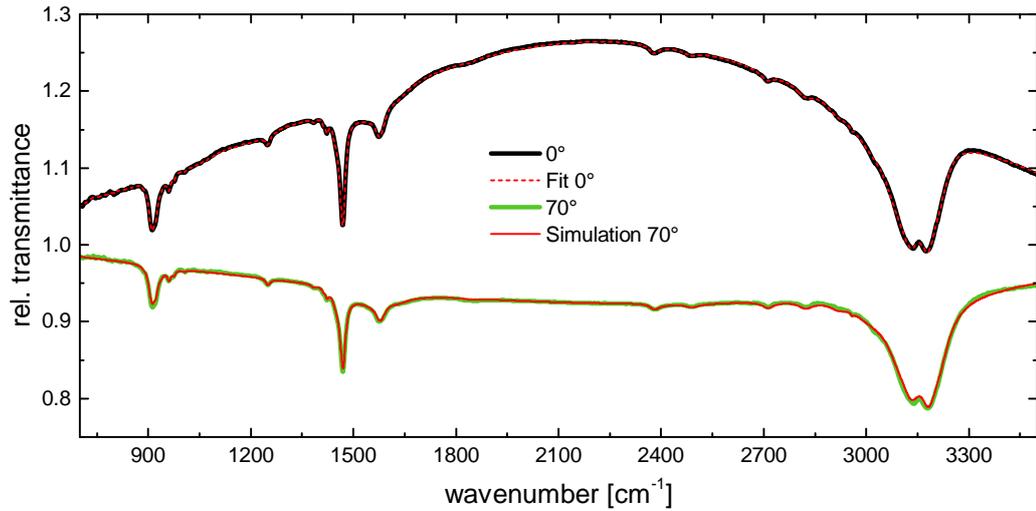


Abbildung 4.8: Relative Transmission eines 498 nm dicken MAPbI-Films auf Silizium gemessen unter 0° Einfallswinkel (schwarz) mit unpolarisiertem Licht und unter 70° Einfallswinkel mit p-polarisiertem Licht (grün). Die rot gepunktete Linie zeigt den Fit an das gemessene 0°-Spektrum, die rote Linie zeigt das daraus simulierte Spektrum einer isotropen MAPbI-Schicht unter 70° Lichteinfall und mit p-polarisiertem Licht. Abbildung wurde modifiziert übernommen aus [128].

gezogene Linien). Zu erkennen sind einzelne Peaks in beiden Spektren sowie insbesondere unter Normaleinfall eine gekrümmte Basislinie, die durch Dünnschicht-Interferenzen zustande kommt. Beeinflusst wird diese durch die Schichtdicke des Filmes d sowie den dielektrischen Hintergrund ϵ_∞ . Die Schichtdicke bestimmt dabei die spektrale Position des auftretenden Maximums der Einhüllenden. Für dickere Filme können weitere Interferenzmaxima im Spektrum auftreten, da der Abstand dieser ($\Delta\tilde{\nu}$) proportional zur inversen Filmdicke ($\Delta\tilde{\nu} \propto d^{-1}$) ist [50]. Der dielektrische Hintergrund ändert geringfügig die Position des Maximums, da es die optische Weglänge im Material bestimmt. Insbesondere ändert sich die absolute Transmission durch die Probe mit variierendem dielektrischen Hintergrund. Vergleichbar ist der Effekt mit der Anti-Reflex-Beschichtung.

So kann mit der MAPbI-Schicht mehr Licht durch den Schichtstapel MAPbI/Si als durch das reine Si-Substrat transmittieren. Daher ist die relative Transmission, wie sie in Gleichung 3.1.2 definiert ist, größer als 1. Aus diesen Gründen können die Schichtdicke und der dielektrische Hintergrund gut mit Hilfe eines optischen Modells aus den Transmissionsmessungen bestimmt werden. Zur Modellierung der Spektren wurde ein isotropes Modell mit Lorentz-Oszillatoren (Gleichung 2.3.7) genutzt, wobei für jede in Abbildung 4.8 sichtbare Bande ein Oszillator verwendet wurde. Somit ergibt sich das in Abbildung 4.8 in roten Punkten dargestellte Modell, welches eine sehr gute Übereinstimmung mit dem

4.2 Mittelinfrarot-optische Eigenschaften von MAPbX_3

gemessenen Spektrum zeigt. Ermittelt wurde dabei die Schichtdicke mit 498 nm sowie der dielektrische Hintergrund mit 5,0. Dieser entspricht nach Gleichung 2.1.11 einem Brechungsindex von 2,24, welcher sehr gut mit Literaturdaten [129] sowie den im folgenden Abschnitt 4.3 dargestellten Messungen im sichtbaren Spektralbereich übereinstimmt. Für die Modellierung des Spektrums wurden dabei 16 Oszillatoren benötigt.

Um die Isotropie des Modells zu bestätigen, wurden Messungen unter einem Winkel von 70° mit p-polarisiertem Licht durchgeführt. Mit Hilfe des für 0° Einfallswinkel ermittelten Modells wurde das Spektrum unter 70° Einfallswinkel simuliert und ist als rote Linie in Abbildung 4.8 dargestellt. Zu erkennen ist eine sehr gute Übereinstimmung aus berechnetem und gemessenem Spektrum, was die optische Isotropie der Methylammonium-Kationen eines polykristallinen MAPbI-Films bestätigt. Dies deckt sich mit der in der Literatur berichteten Bewegung des MA-Kations mit einer Zeitkonstanten von 3 ps, die für die Umorientierung des molekularen Dipols (entlang der C-N-Achse) im anorganischen Käfig [103] benötigt wird. Selbst bei einer Ausrichtung der einzelnen Kationen würde durch die Messung über alle möglichen Orientierungen gemittelt werden. Daher lassen sich die IR-optischen Eigenschaften des Kations isotrop beschreiben.

Die gleichen Messungen wurden an MAPbBr- und MAPbCl-Dünnschichten durchgeführt, die in Abbildung 4.9 dargestellt sind. Aufgrund ihrer geringeren Schichtdicke liegt das Maximum der beschriebenen Dünnschichtinterferenz außerhalb des dargestellten Bereiches (Br: $\approx 6700 \text{ cm}^{-1}$ und Cl: $\approx 4600 \text{ cm}^{-1}$), sodass lediglich eine ansteigende Basislinie zu sehen ist. Das Spektrum unterscheidet sich von seiner Struktur und Anzahl der auftretenden Banden nicht von dem des MAPbI. Insbesondere die Peakverhältnisse der auftretenden Banden sind gleich, unterscheiden sich jedoch in ihrer energetischen Position. Es ist eine Blauverschiebung aller Molekülbanden von MAPbI zu MAPbCl zu beobachten, auf die später eingegangen wird.

Die Morphologie der untersuchten Dünnschichten auf Silizium ist sehr ähnlich. Abbildung 4.10 zeigt die Rasterkraftmikroskopie-Messung an diesen Filmen, deren Rauheit über das quadratische Mittel (*root mean square*, RMS) bestimmt wurde. Für MAPbI ergab sich die größte Rauheit mit $(19 \pm 1) \text{ nm}$, für MAPbBr und MAPbCl ist sie mit $(15 \pm 1) \text{ nm}$ und $(14 \pm 1) \text{ nm}$ gleich. Nachfolgend bezieht sich die Rauheit eines Films immer auf den durch das quadratische Mittel bestimmten Wert.

Abbildung 4.11a fasst nun die aus den Fits ergebenden Imaginärteile ε_2 der dielektrischen Funktionen zusammen und stellt sie gegenüber. Für eine bessere Übersicht wurden die einzelnen dielektrischen Funktionen vertikal verschoben.

4 Optische Eigenschaften von Methylammonium-Blei-Halogeniden

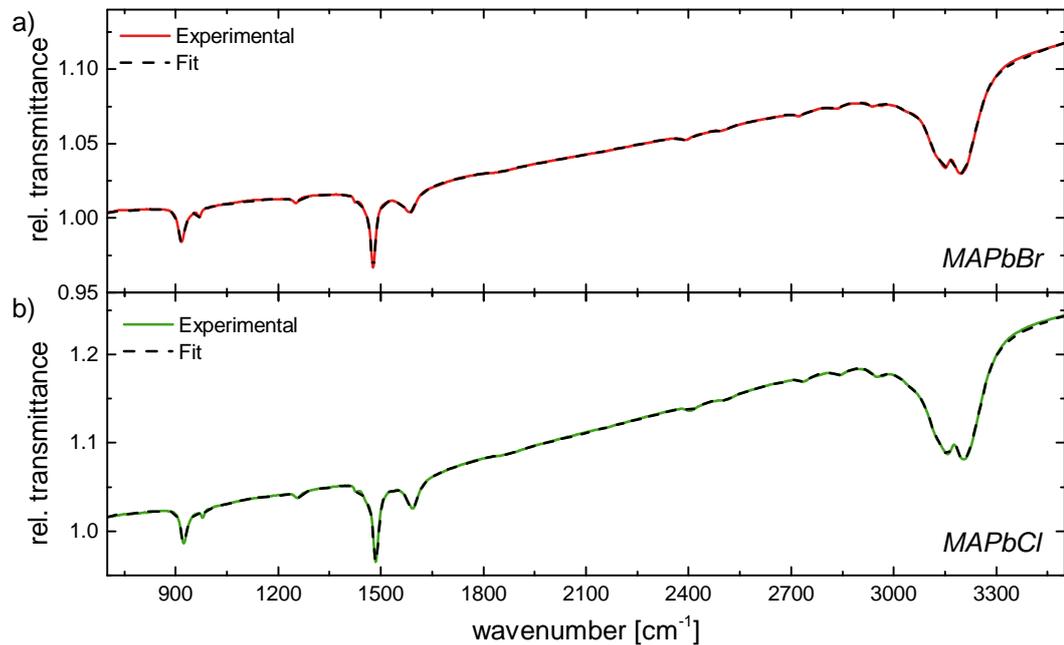


Abbildung 4.9: Relative Transmissionsspektren eines a) 158 nm dicken MAPbBr-Films und b) eines 275 nm dicken MAPbCl-Films auf Silizium. Die schwarz gestrichelten Linien stellen jeweils das ermittelte optische Modell dar. Abbildung wurde modifiziert übernommen aus [128].

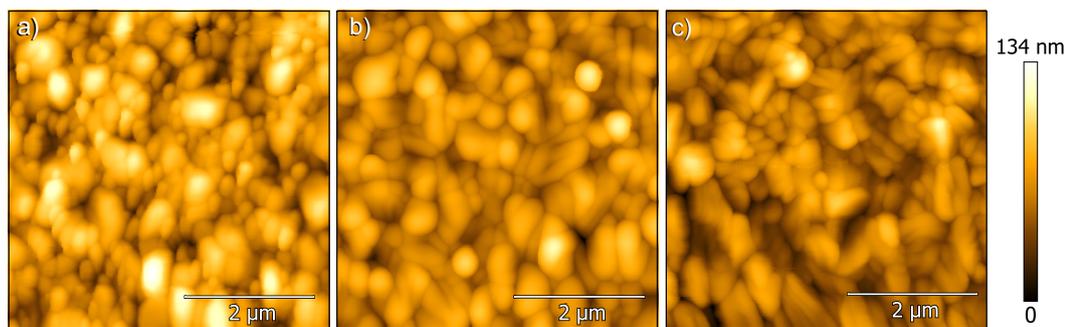


Abbildung 4.10: AFM-Höhenbild der in Abbildung 4.8 und 4.9 gemessenen MAPbX-Dünnschichten auf Silizium: a) MAPbI, b) MAPbBr und c) MAPbCl. Alle Filme zeigen eine ähnliche Rauheit von (19 ± 1) nm, (14 ± 1) nm beziehungsweise (15 ± 1) nm. Abbildung wurde modifiziert übernommen aus [128] und Messungen von CHRISTIAN MÜLLER und MARCEL PLOGMEYER durchgeführt.

4.2 Mittelinfrarot-optische Eigenschaften von MAPbX_3

Da die im Spektrum sichtbaren Schwingungsbanden dem Methylammonium-Kation zugeordnet werden können [130], wurde von CHRISTIAN KREKELER eine störungstheoretische Rechnung am Methylammonium-Kation (CH_3NH_3^+) durchgeführt.

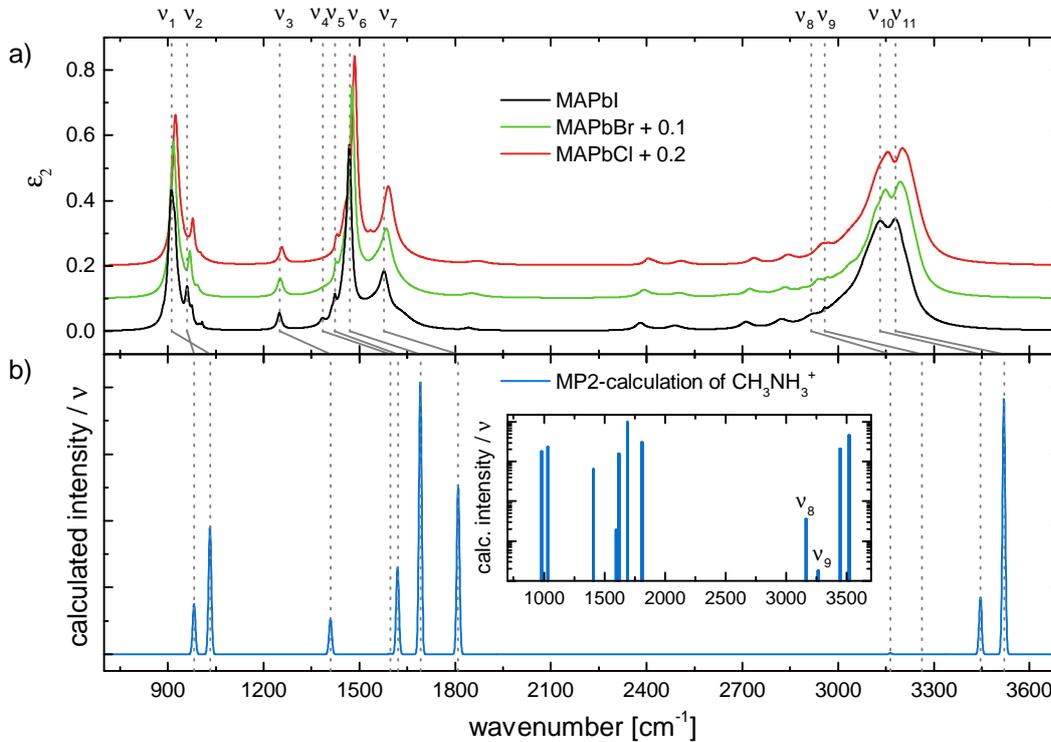


Abbildung 4.11: a) Ermittelter Imaginärteil der dielektrischen Funktion der MAPbX -Dünnschichten (siehe Abbildung 4.8 und 4.9). Für den Imaginärteil der MAPbBr und MAPbCl -Dünnschichten wurde für eine bessere Übersichtlichkeit ein konstanter Offset addiert. b) Mittels MP2-Rechnung eines MA -Kations in Vakuum berechnete IR-Absorption geteilt durch die Wellenzahl $\tilde{\nu}$. Im Inset ist die berechnete Intensität auf einer logarithmischen Skala für eine bessere Sichtbarkeit der schwachen Banden (ν_8 und ν_9) dargestellt. Durch die gepunkteten vertikalen Linien sind die Banden im Spektrum den berechneten Molekülmoden zugeordnet. Die entsprechenden Wellenzahlen und Zuordnungen sind in Tabelle 4.3 angegeben. Abbildung wurde modifiziert übernommen aus [128].

Bei der MØLLER-PLESSET-Störungstheorie 2. Ordnung [131, 132] (kurz MP2) handelt es sich um eine *ab initio* Methode, bei der die HARTREE-FOCK-Gleichungen um einen Elektronenkorrelationsterm erweitert und damit im Rahmen eines Störungsansatzes gelöst wurden. Da die Störungsterme bis zur zweiten Ordnung berücksichtigt wurden, handelt es sich um die Møller-Plesset-Störungstheorie 2. Ordnung. Für weitere Informationen sei auf die Veröffentlichung von MØLLER

4 Optische Eigenschaften von Methylammonium-Blei-Halogeniden

und PLESSET [131] oder weiterführende Literatur [132–134] verwiesen. Das Ergebnis der Rechnung ist in Abbildung 4.11b dargestellt. Dabei wurde die berechnete Intensität der einzelnen Peaks durch die Wellenzahl geteilt, um die Intensitätsverhältnisse der Peaks korrekt zu berücksichtigen.

In Abbildung 4.11 wurden die so dargestellten Peaks den experimentell auftretenden Schwingungsbanden in Abbildung 4.11a zugeordnet. Entsprechend der Zuordnung sind die Peaks in der auftretenden Reihenfolge mit ν_1 bis ν_{11} bezeichnet und in Tabelle 4.3 für das entsprechende Methylammonium-Blei-Halogenid aufgelistet. Auch sind in dieser Tabelle die aus der Rechnung erhaltenen Wellenzahlen sowie die durch die Rechnung mögliche Zuordnung der Banden zur Schwingungsmode des MA-Kations dargestellt. So können im Falle von MAPbI die Schwingungsbanden bei 1469 cm^{-1} und 1577 cm^{-1} der symmetrischen (ν_6) beziehungsweise asymmetrischen Biegeschwingung (ν_7) der NH_3 -Gruppe zugeordnet werden, die stärkeren Schwingungsbanden um 3150 cm^{-1} hingegen den symmetrischen (ν_{10}) und asymmetrischen (ν_{11}) Streckschwingungsmoden der Ammoniumgruppe. Die entsprechenden Biege- (ν_4, ν_5) und Streckschwingungen (ν_8, ν_9) der Methylgruppe sind von ihrer Intensität deutlich geringer. Für eine bessere Sichtbarkeit der CH_3 -Streckschwingungen ist im Inset von Abbildung 4.11b die aus der MP2-Rechnung ermittelte Intensität in einer logarithmischen Skala dargestellt. Der Grund für diesen großen Unterschied liegt in der positiven Ladung des Methylammonium-Kations, die sich auf der Ammonium-Gruppe befindet. Diese Ladung hat eine Verstärkung des Dipolmoments und damit eine größere Absorption beziehungsweise einen höheren Imaginärteil in der dielektrischen Funktion (siehe Gleichung 2.3.6) zur Folge.

Bereits 1990 wurden die Phasenübergänge in Methylammonium-Blei-Halogeniden mit Hilfe von IR-Spektroskopie von ONODA-YAMAMURO et al. untersucht [109]. Dabei wurden diese Perowskite jedoch nicht wie vorliegend in Form von Dünnschichten, sondern in einem gepressten Pellet analysiert. Ein Vergleich der in Tabelle 4.3 aufgelisteten, ermittelten Wellenzahlen mit den Schwingungsfrequenzen von ONODA-YAMAMURO et al. zeigt zunächst ebenfalls 11 zugeordnete Schwingungsfrequenzen. Für die Streckschwingungen der Methylgruppe stimmen die Wellenzahlen innerhalb der Auflösung mit den in dieser Arbeit ermittelten überein. Jedoch weisen alle anderen Frequenzen größere Abweichungen, insbesondere für die auf die Ammoniumgruppe bezogenen Schwingungsbanden, von bis zu 111 cm^{-1} auf. Jedoch wird später gezeigt, dass auch bei Messungen an Einkristallen die Schwingungsmoden bei gleichen Energien, wie die in Tabelle 4.3 aufgeführten, angeregt werden können. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die von ONODA-YAMAMURO et al. [109] aufgeführten Schwingungsfrequenzen fehlerbehaftet sind. Grund für diese Abweichung ist vermutlich die gewählte Messmethodik in gepressten Pellets. Auftretende Artefakte sind in der Literatur

4.2 Mittelinfrarot-optische Eigenschaften von MAPbX_3

Tabelle 4.3: Wellenzahlen der Peaks im MIR-Spektrum der Methylammonium-Blei-Halogenide $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}/\text{Br}/\text{Cl})_3$ und der durch MP2-Rechnung ermittelten Wellenzahlen sowie die Zuordnung dieser zu Schwingungsmoden des freien MA-Kations. Die Zuordnung der gekoppelten Schwingungsmoden sind Vorschläge, sie sind kein Ergebnis der Rechnung. Tabelle wurde modifiziert aus [128] übernommen.

MAPbI [cm ⁻¹]	MAPbBr [cm ⁻¹]	MAPbCl [cm ⁻¹]	MA ⁺ -Rechnung [cm ⁻¹]	Zuordnung
911	917	923	1032	$\text{CH}_3\text{-NH}_3^+$ Schaukel, ν_1
960	969	978	982	C-N Streck, ν_2
1250	1252	1257	1409	$\text{CH}_3\text{-NH}_3^+$ Schaukel, ν_3
1385	-	-	1597	sym. CH_3 Biege, ν_4
1423	1427	1430	1620	asym. CH_3 Biege, ν_5
1469	1477	1485	1691	sym. NH_3 Biege, ν_6
1577	1585	1491	1809	asym. NH_3 Biege, ν_7
1842	1852	1870		$\nu_1 + \nu_2$
-	2156	2167		$\nu_1 + \nu_3$
2380	2392	2405		$\nu_2 + \nu_5$
2489	2501	2508		$2 \cdot \nu_3$
2712	2724	2737		$\nu_3 + \nu_6$
2823	2836	2844		$\nu_3 + \nu_7$
2916	2937	2950	3164	sym. CH_3 Streck, ν_8
2958	2966	2971	3263	asym. CH_3 Streck, ν_9
3132	3148	3156	3446	sym. NH_3 Streck, ν_{10}
3179	3194	3201	3519	asym. NH_3 Streck, ν_{11}

bekannt, insbesondere wenn Materialien, die Halogene enthalten, in solchen aus Kaliumbromid (KBr) oder Kaliumchlorid (KCl) bestehenden Pellets vermessen werden. Dabei wird die Wechselwirkung der Wasserstoffbrückenbindungen durch die Interaktion mit dem Trägermaterial beeinflusst und weicht daher vom intrinsischen Verhalten ab [135].

Die hier vorgestellten und in [128] veröffentlichten Daten wurden bereits durch weitere experimentelle Arbeiten, wie von PÉREZ et al. [93] oder durch theoretische Berechnungen wie von BRIVIO et al. [92] bestätigt. Darüber hinaus wurden auch mit Hilfe von Raman-Spektroskopie Messungen an Methylammonium-Blei-Halogenid-Dünnschichten vorgenommen, die eine sehr ähnliche Zuordnung der

4 Optische Eigenschaften von Methylammonium-Blei-Halogeniden

Schwingungsbanden zu den Schwingungsmoden des Moleküls zeigen [136–138].

Im Spektralbereich von 1800 cm^{-1} bis 2900 cm^{-1} sind in Abbildung 4.11a Schwingungsbanden zu erkennen, die keiner Mode dem aus der Rechnung erhaltenen Spektrum (Abb. 4.11b) zugeordnet werden konnten. Wie später gezeigt werden wird, treten diese Schwingungsmoden auch in den Einkristallspektren auf und können somit nicht auf Verunreinigungen oder Einflüsse des Substrates zurückgeführt werden. Da diese Schwingungsbanden im Fall von Methylammoniumsalzen (MAX) anharmonisch gekoppelten Schwingungsmoden des MA-Kations zugeordnet wurden [130], ist anzunehmen, dass es sich bei den im Spektrum sichtbaren Peaks ebenfalls um diese Kombinationsmoden handelt. Dazu sind in Tabelle 4.3 Vorschläge für eine mögliche Zuordnung dieser schwachen Molekülbanden aufgelistet. Diese anharmonischen Effekte werden nicht im MP2-Ansatz berücksichtigt und treten somit auch nicht im Ergebnis der Rechnung auf. Darüber hinaus können auch in der Arbeit von PÉREZ et al. [93] im Spektrum diese Schwingungsbanden an den gleichen Frequenzen erkannt werden, auf die von den Autoren jedoch nicht eingegangen wurde.

Vergleicht man nun den in Abbildung 4.11 dargestellten Imaginärteil der dielektrischen Funktion der verschiedenen Methylammonium-Blei-Halogenide so fällt auf, dass alle drei Perowskite das gleiche spektrale Verhalten aufweisen. Jedoch tritt eine Blauverschiebung aller Schwingungsbanden auf, wenn man vom Methylammonium-Bleiodid zum Methylammonium-Bleichlorid übergeht. Der Grund dafür liegt in der Tatsache, dass die mittelinfrarot-optischen Eigenschaften der organisch-anorganischen Hybridmaterialien vom organischen Teil, also dem Methylammonium-Kation, bestimmt sind. Unterschiedlich ist somit lediglich der umgebende anorganische Käfig, bei dem das im Käfig befindliche Halogenatom variiert wurde.

Die verschiedenen Halogene zeichnen sich durch eine abnehmende Elektronegativität und zunehmende Masse aus, wenn das jeweilige Chloratom durch Brom oder Iod ersetzt wird. Dies führt zu einer ansteigenden Polarisierbarkeit in der Serie Cl-Br-I. Sichtbar ist dies im dielektrischen Hintergrund ε_{∞} , der, wie in Abbildung 4.12 ersichtlich, 4,0 für MAPbCl, 4,7 für MAPbBr und 5,0 für MAPbI beträgt. Durch die Erhöhung des dielektrischen Hintergrundes wird das lokale elektrische Feld abgeschwächt (siehe Abschnitt 2.3) und somit auch die Resonanzfrequenz des Oszillators. Dieser als Lorentz-Lorenz-Shift bekannte Zusammenhang ergibt sich aus der in Gleichung 2.3.4 dargestellten Clausius-Mossotti-Beziehung.

Das bedeutet, dass sich das MA-Kation für die verschiedenen Methylammonium-Blei-Halogenide in einer unterschiedlichen dielektrischen Umgebung befindet und damit auch die Schwingungen aufgrund des unterschiedlichen lokalen elektrischen Feldes bei verschiedenen Frequenzen angeregt werden. Diese unterschiedliche dielektrische Umgebung wird dabei durch den Pb-X-Käfig erzeugt. Darüber

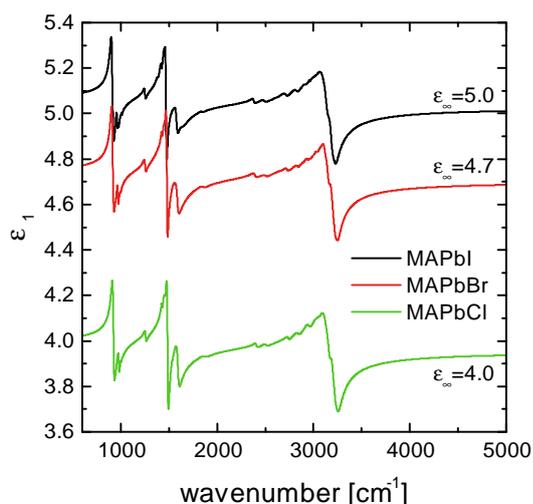


Abbildung 4.12: Ermittelter Realteil der dielektrischen Funktion ϵ_1 der MAPbX-Dünnschichten (siehe Abbildung 4.8 und 4.9) zum in Abbildung 4.11 dargestellten Imaginärteil ϵ_2 . Der Offset der einzelnen Realteile kommt durch den unterschiedlichen dielektrischen Hintergrund ϵ_∞ zustande. Die entsprechenden Werte für die verschiedenen Dünnschichten sind vermerkt.

hinaus sind die Schwingungseigenschaften jedoch deckungsgleich.

Als Grund für die verstärkten Schwingungen der Ammoniumgruppe wurde bereits die darauf lokalisierte positive Ladung angeführt. Sie hat jedoch darüber hinaus die Folge, dass sich eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen diesem Teil und dem anorganischen Käfig ausbildet. Dabei ist die NH-Streckschwingung, die sich im Spektralbereich um 3150 cm^{-1} befindet, sehr sensitiv auf die Stärke dieser Wasserstoffbrückenbindung, wie es für Methylammoniumsalzen (MAX) gezeigt werden konnte [130, 139, 140]. Die eben beschriebene Verschiebung aller Schwingungsfrequenzen für die einzelnen MAPbX tritt ebenso bei den symmetrischen und asymmetrischen NH-Streckschwingungen auf, im Gegensatz zu den von ONODA-YAMAMURO et al. [109] veröffentlichten Frequenzen. Wie oben bereits beschrieben liegt der Grund hierfür vermutlich in der Wechselwirkung der Perowskite mit den in [109] verwendeten Pellet-Materialien KBr und KCl. In MA-Salzen erhöht sich die Energie der NH-Streckschwingungen wenn Cl durch die schwereren Elemente Br oder I ersetzt wird. Das bedeutet also, dass die Stärke der Wasserstoffbrückenbindung für diese Verbindungen abnimmt. Grund dafür ist die abnehmende Elektronegativität der Halogenide, also die Fähigkeit eines Atoms, Ladungen anzuziehen. Auf der PAULING-Skala [141] hat die Elektronegativität für Chlor ein Wert von 3,2, für Brom 3,0 und für Iod 2,7 [142].

In den hier durchgeführten Messungen ist jedoch der gegenteilige Trend zu beobachten. Die notwendige Energie zur Anregung der NH-Streckschwingungen sinkt mit zunehmender Masse des Halogenatoms. Der Grund dafür liegt in der unterschiedlichen dielektrischen Umgebung, in der sich die Schwingung befindet. Da diese Energieverschiebung für alle Schwingungen des MA-Kations der verschiedenen Methylammonium-Blei-Halogenide beobachtet werden kann, kann

daraus geschlussfolgert werden, dass die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Wasserstoffatom und dem Halogenid des umgebenden anorganischen Käfigs ($\text{N}^+ - \text{H} \cdots \text{X}$) nicht signifikant variieren. Dies ist insbesondere überraschend, da die Gitterkonstanten vom MAPbCl zum MAPbI größer werden. In der Literatur können Werte für das kubische MAPbCl mit 5,7 Å, das ebenfalls kubische MAPbBr mit 5,9 Å und für das tetragonale MAPbI für die eine Raumrichtung mit 8,9 Å und für die andere mit 12,7 Å gefunden werden [99]. Damit müsste aufgrund des geringeren räumlichen Abstandes die Stärke der Wasserstoffbrückenbindung zum MAPbCl hin größer werden. Jedoch wird dies experimentell nicht beobachtet. Die Stärke der Wasserstoffbrückenbindung kann jedoch nicht nur innerhalb der verschiedenen Methylammonium-Blei-Halogenide verglichen werden, sondern vielmehr ermöglicht die absolute Position der NH-Streckschwingungen eine Aussage über ihre Stärke. So können die freien NH_3^+ -Streckschwingungen bei über 3200 cm^{-1} angeregt werden [139]. In der in Abbildung 4.11b dargestellten MP2-Rechnung lagen sie sogar bei über 3400 cm^{-1} . In der Literatur können starke Wasserstoffbrückenbindungen für die NH-Streckschwingung mit einem umgebenden Halogenid bei deutlich unter 3000 cm^{-1} oder sogar um 2500 cm^{-1} gefunden werden [143]. Daraus kann geschlossen werden, dass es sich hierbei um eine mittelstarke Wasserstoffbrückenbindung zwischen der Ammonium-Gruppe des Methylammonium-Kations und eines im umgebenden anorganischen Käfig befindlichen Halogenatoms handelt.

Bislang wurden die mittelinfrarot-optischen Eigenschaften von Methylammonium-Blei-Halogenid-Dünnschichten untersucht. Im nun folgenden Abschnitt sollen diese mit den optischen Eigenschaften der entsprechenden Einkristalle verglichen werden.

4.2.2 MAPbX₃-Einkristalle

Erst seit kurzer Zeit können Methylammonium-Blei-Halogenid-Einkristalle von Größen über 1 cm hergestellt werden [61]. Dies ermöglicht aufgrund der damit vorhandenen großen Messfläche die genaue Bestimmung der optischen Eigenschaften, insbesondere der im Infraroten. Vom Autor dieser Arbeit wurden bereits Reflexionsmessungen an deutlich kleineren Einkristallen mit Hilfe des FTIR-Mikroskops (siehe Abschnitt 3.1.2) durchgeführt [128]. Problematisch ist dabei jedoch ebenso wie für die im FIR durchgeführten Reflexionsmessungen die Übereinstimmung der Fokusebene des Lichtes mit der Oberflächenebene des Kristalls. Insbesondere gilt dies bei relativen Reflexionsmessungen hinsichtlich der Position von Einkristall und Referenz. Stimmen diese nicht überein, werden andernfalls die Schwingungssignale scheinbar verstärkt oder abgeschwächt dargestellt. Eine deutlich bessere Bestimmung der jeweiligen Schwingungsstärken ist mit Hilfe der Ellipsometrie möglich, da hierfür keine Referenzmessung notwendig ist. Für den zur Verfügung stehenden Aufbau sind jedoch Einkristalle mit einer Kantenlänge

4.2 Mittelinfrarot-optische Eigenschaften von MAPbX_3

mehrerer Millimeter notwendig, wie sie von PABITRA K. NAYAK zur Verfügung gestellt wurden und in Abbildung 4.13 dargestellt sind.

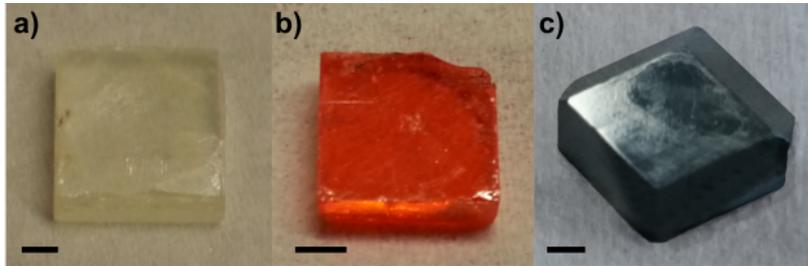


Abbildung 4.13: Foto der verwendeten MAPbX -Einkristalle. a) Methyammonium-Bleichlorid (MAPbCl), b) Methyammonium-Bleibromid (MAPbBr) und c) Methyammonium-Bleiodid (MAPbI). Die Skala in den Bildern zeigt jeweils 2 mm an. Bild wurde modifiziert übernommen aus [94].

Zu erkennen sind die unterschiedlichen Farben und Kristallsysteme der Materialien. Während das transparent-weiße MAPbCl sowie das orangefarbige MAPbBr kubisch vorliegen, ist das schwarz erscheinende MAPbI bei Raumtemperatur tetragonal. Die Einkristalle sind jeweils mehrere Millimeter dick und haben eine Kantenlänge von etwa 1 cm.

Die größte Empfindlichkeit weisen Ellipsometriemessungen nahe des Brewsterwinkels des Materials auf (siehe Abschnitt 3.1.3), der bei diesen Materialien im Bereich zwischen 61° (MAPbCl) und 66° (MAPbI) liegt. Aufgrund der mit steigendem Einfallswinkel geometrisch bedingten, ansteigenden Fläche, die auf dem Kristall beleuchtet wird, muss jedoch ein Optimum gefunden werden. So wird in dem verwendeten Aufbau bei einem Einfallswinkel von 66° eine Ellipse mit einer Abmessung entlang der großen Hauptachse von etwa 20 mm beleuchtet, während sie entlang der kleinen Halbchse winkelunabhängig 8 mm beträgt. Damit geht für die Einkristalle bereits die Hälfte des eingestrahlt IR-Lichts aufgrund dieser geometrischen Abmessungen verloren. Entsprechend muss die Messzeit für diese Einkristall-Messungen erhöht werden. Für ein geeignetes Signal-Rausch-Verhältnis wurde dabei über 150 bis 200 Messzyklen pro Einfallswinkel gemittelt, was 6 bis 8 Tagen Messzeit entspricht.

Eine Transmissionsmessung, wie sie für die Dünnschichten im vorangehenden Abschnitt durchgeführt wurde, ist für diese Einkristalle nicht möglich. Der Grund liegt in der Dicke der Kristalle. So kann durch das Lambert-Beersche Gesetz eine Eindringtiefe (also ein Abfall der Intensität auf $1/e$) von IR-Licht von $3\ \mu\text{m}$ abgeschätzt werden. Damit ist aufgrund der Dicke der Einkristalle keine Messung in Transmissionsgeometrie möglich.

Abbildung 4.14 zeigt die IR-Ellipsometriemessungen an den in Abbildung 4.13 dargestellten Einkristallen für die Einfallswinkel 50° und 60° .

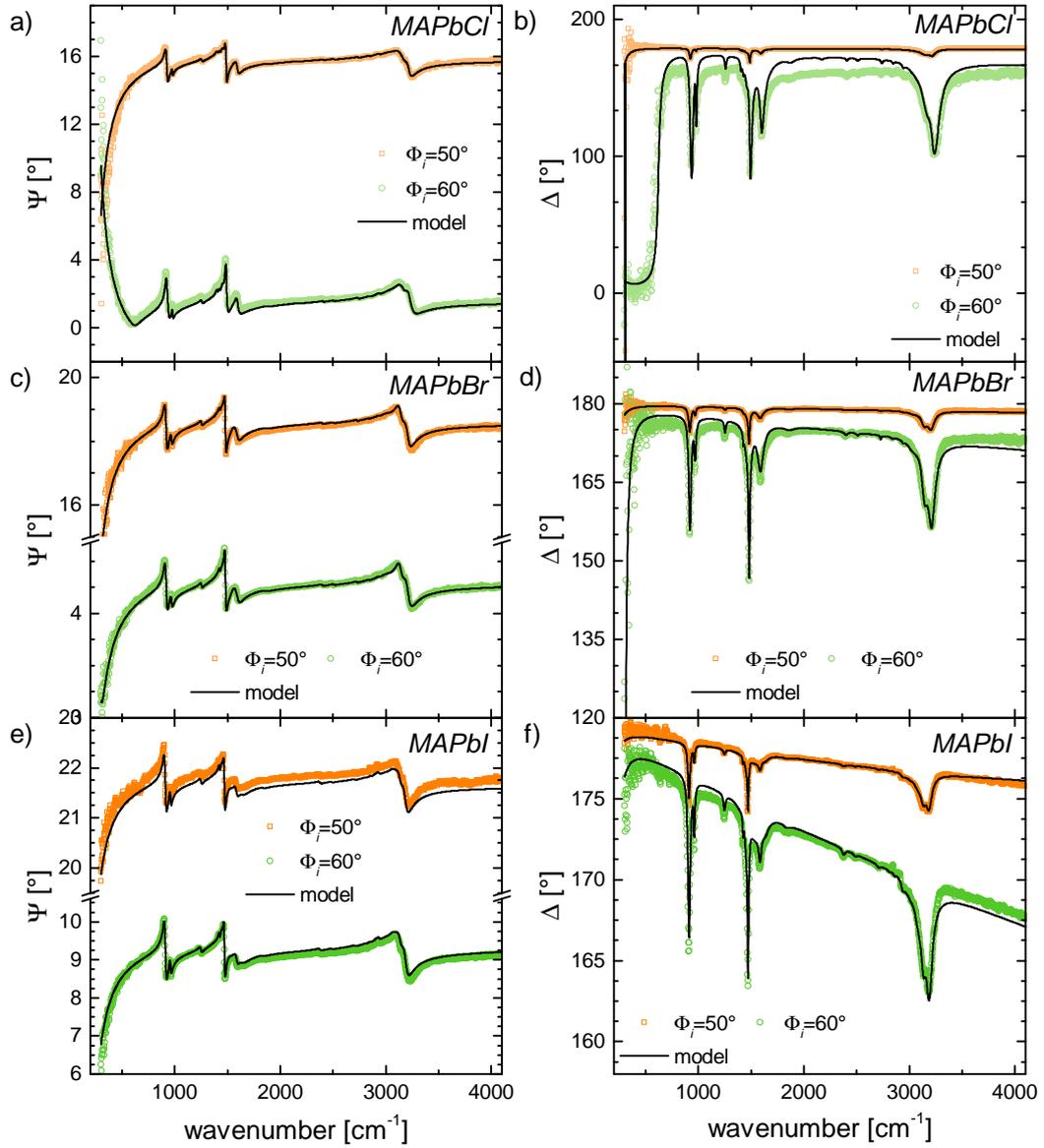


Abbildung 4.14: Ellipsometriemessungen und Fits im mittelinfraroten Spektralbereich an MAPbCl (a und b), MAPbBr (c und d) sowie an MAPbI (e und f) für die Einfallswinkel (Φ_i) von 50° und 60° . Dargestellt sind jeweils die Amplitudenverhältnisse Ψ (a, c und e) sowie die Phasendifferenzen Δ (b, d und f).

4.2 Mittelinfrarot-optische Eigenschaften von MAPbX_3

Zur Beschreibung der optischen Eigenschaften wurde ein isotropes Modell genutzt, wobei analog zur Beschreibung des Dünnspektrums Lorentz-Oszillatoren sowie ein dielektrischer Hintergrund ε_∞ genutzt wurden. Das Modell beinhaltet außerdem eine Oberflächenrauheit. Zu erkennen ist für alle drei Einkristalle eine Krümmung der Basislinie unterhalb von etwa 1000 cm^{-1} , die besonders deutlich in den Ψ -Spektren in Abbildung 4.14a, c und e sichtbar sind. Dieser Verlauf hat seine Ursache in den niederenergetischen FIR-Anregungen, die in Abschnitt 4.1 vorgestellt wurden. In Abbildung 4.5 wird ersichtlich, dass der Realteil der dielektrischen Funktion auch bis hin zu 300 cm^{-1} eine Krümmung aufweist und daher auch in den MIR-optischen Eigenschaften berücksichtigt werden muss. Dabei werden Reflexions- und Ellipsometriemessungen nicht nur durch den Imaginärteil, sondern eben auch durch den Realteil der dielektrischen Funktion beeinflusst, wie anhand der Fresnell-Koeffizienten erkennbar ist (Gleichungen 2.4.1-2.4.4 sowie 2.5.2). Daher wurden die in Abschnitt 4.1 bestimmten Oszillatorparameter in der Modellierung der mittelinfrarot-optischen Eigenschaften berücksichtigt. Andernfalls würden sich in Abbildungen 4.14a, c und e unterhalb von 1000 cm^{-1} eine gerade verlaufende Basislinien ergeben.

Fraglich ist nun, warum dies nicht bereits in dem für die Dünnspektralmessungen aufgestellten Modell notwendig war. Der Grund hierfür liegt in der fehlenden Sensitivität der Transmissionsmessungen, insbesondere unter Normaleinfall, gegenüber dem Realteil der dielektrischen Funktion. So wurde in der Dünnspektralnäherung (Gleichung 2.4.11) gezeigt, dass der wesentliche Beitrag zum Transmissionsignal vom Imaginärteil des Dünnspektrals $\varepsilon_2^{\text{Film}}$ stammt. Eine Änderung der dielektrischen Funktion unterhalb des Messbereiches führt aufgrund des deutlich schneller abfallenden Imaginärteils zu Änderungen des Transmissionssignals, die innerhalb des Rauschniveaus der Messung liegen, also nicht detektiert werden können.

Die zusätzliche Berücksichtigung der Gitterschwingungen im optischen Modell führt zu den in Abbildung 4.14 dargestellten Fits, die die Messungen sehr gut beschreiben. Es zeichnen sich lediglich leichte Abweichungen der Kurven, insbesondere in den Δ -Spektren (4.14b, d und f) ab, deren Ursache in einer unzureichenden Beschreibung der Rauheit des Kristalls liegt. Die sich aus dem in Abbildung 4.14 dargestellten Fits ergebenden dielektrischen Funktionen sind in Abbildung 4.15 dargestellt, wobei die Imaginärteile in Abbildung 4.15b für eine bessere Übersichtlichkeit vertikal verschoben wurden.

Zu erkennen ist ein sehr ähnliches Verhalten zu den in Abschnitt 4.2.1 ermittelten Imaginärteilen der dielektrischen Funktionen. In Abbildung 4.15a ist der entsprechende Realteil der dielektrischen Funktion gezeigt, wobei zum einen die durch die Gitterschwingungen im FIR-Bereich hervorgerufene Krümmung des Realteils der dielektrischen Funktion zu erkennen ist. Zum anderen fällt insbesondere im Vergleich zu Abbildung 4.12 auf, dass die dielektrischen Hintergründe von denen der Dünnspektralmessungen abweichen. Für MAPbI ist der dielektrische Hintergrund

4 Optische Eigenschaften von Methylammonium-Blei-Halogeniden

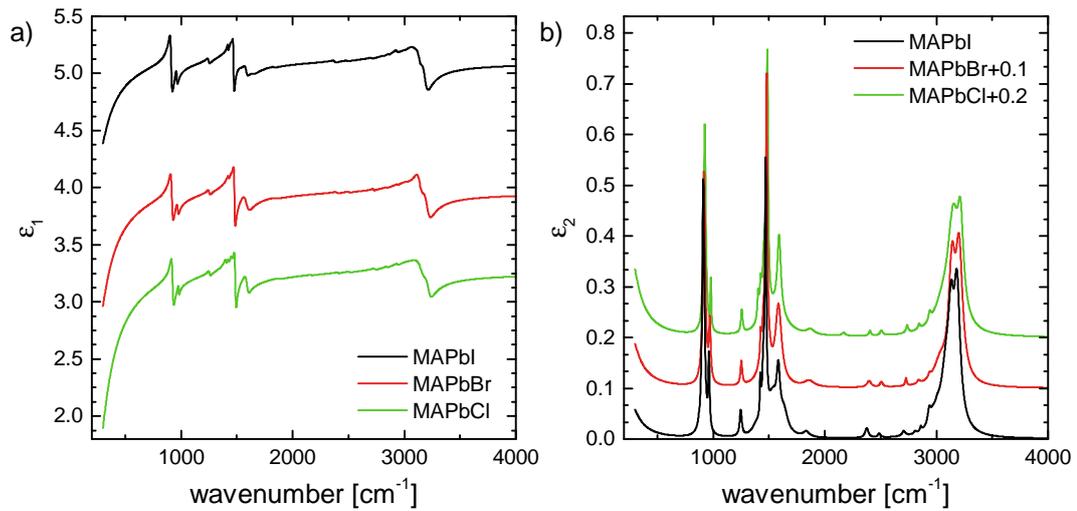


Abbildung 4.15: Dielektrische Funktion der Methylammonium-Blei-Halogenid-Einkristalle im mittelinfraroten Spektralbereich. a) Realteil ϵ_1 und b) Imaginärteil ϵ_2 der aus Abbildung 4.14 bestimmten optischen Eigenschaften.

im Rahmen der Fehler mit $(5,1 \pm 0,1)$ noch gleich zum Dünnsfilm. Für MAPbBr $(4,0 \pm 0,1)$ und MAPbCl $(3,3 \pm 0,1)$ weicht er jedoch stärker vom Ergebnis der Dünnsfilme $(4,7$ bzw. $4,0)$ ab. Wie später gezeigt wird, sind die Ergebnisse des dielektrischen Hintergrundes der Einkristalle aus Ellipsometriemessungen im IR deckungsgleich mit der dielektrischen Funktion im sichtbaren beziehungsweise Nahinfraroten der Einkristalle.

Abbildung 4.16 vergleicht nun den Imaginärteil der ermittelten dielektrischen Funktion von Dünnsfilm und Einkristall für die verschiedenen Methylammonium-Blei-Halogenide. In Teil c dieser Abbildung ist der Imaginärteil von MAPbI dargestellt. Zu erkennen ist eine sehr gute Übereinstimmung der dielektrischen Funktion hinsichtlich Anzahl und Position der Oszillatoren als auch deren Stärke. Lediglich die Berücksichtigung der Gitterschwingung im optischen Modell der Einkristalle führt zu Abweichungen unterhalb von etwa 1000 cm^{-1} . Der gleiche dielektrische Hintergrund von MAPbI-Dünnsfilm und Einkristall und somit auch die übereinstimmenden Realteile der dielektrischen Funktion ϵ_1 unterstreichen die identischen optischen Eigenschaften von Dünnsfilm und Einkristall.

Auch für die MAPbCl- und MAPbBr-Einkristalle (4.16a und b) stimmen die Anzahl der Oszillatoren und ihre Energie mit denen der Dünnsfilme überein. Somit ist die in Tabelle 4.3 getroffene Zuordnung der Schwingungsmoden des Methylammonium-Kations mit den im Spektrum sichtbaren Anregungen ebenso für die Einkristalle gültig. Für die MAPbCl und MAPbBr-Einkristalle zeigt sich für die Peaks jedoch eine geringere Intensität als die des entsprechenden

4.2 Mittelinfrarot-optische Eigenschaften von MAPbX_3

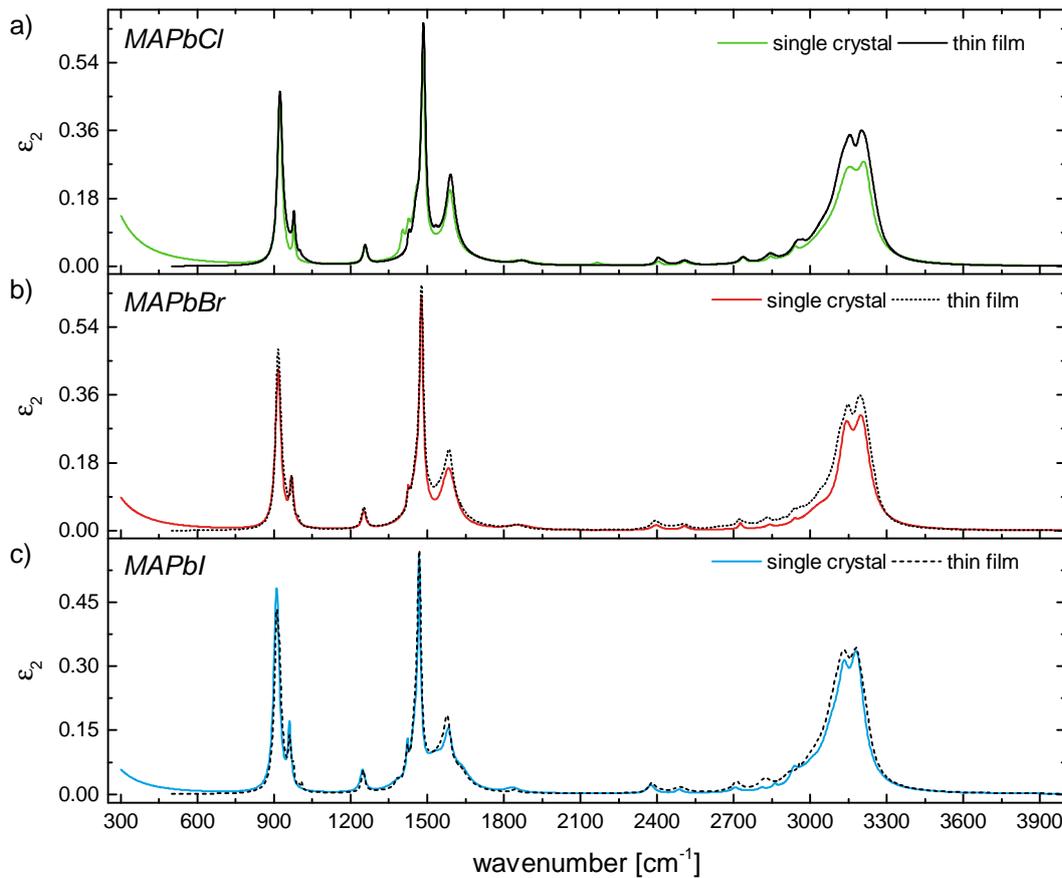


Abbildung 4.16: Vergleich der ermittelten Imaginärteile ϵ_2 der MAPbX -Einkristalle und -Dünnschichten. a) MAPbCl , b) MAPbBr und c) MAPbI .

Dünnschichten. Dies wird insbesondere für die NH-Streckschwingungen sichtbar. Als mögliche Erklärung kann zunächst der unterschiedliche dielektrische Hintergrund der Einkristalle betrachtet werden: Durch eine stärkere Polarisierung der Umgebung (in Form des dielektrischen Hintergrunds) muss die Amplitude des entsprechenden Oszillators im optischen Modell stärker gewählt werden, um die gleiche Stärke des im Spektrum auftretenden Peaks zu erreichen [28]. Da der dielektrische Hintergrund als Ergebnis der Anpassung des optischen Modells an die experimentell ermittelten Daten für die Dünnschichten höher ausfällt, sind auch die entsprechenden Amplituden der Peaks im Imaginärteil (siehe Gleichung 2.3.7) größer. Nun kann aufgrund der geringeren Sensitivität von Transmissionsmessungen auf den Realteil der dielektrischen Funktion angeführt werden, dass der für die Dünnschichten ermittelte dielektrische Hintergrund nicht korrekt ist. Daher wurde, trotz einer größeren Abweichung der Basislinie von den experimentellen Daten, die in Abbildung 4.9 dargestellte Modellierung der Dünnschichten mit dem

4 Optische Eigenschaften von Methylammonium-Blei-Halogeniden

dielektrischen Hintergrund aus den Einkristallmessungen durchgeführt. Im Ergebnis fällt die Amplitude der Oszillatoren kleiner aus, wie es im Anhang in Abbildung A.7 dargestellt ist. Jedoch ist auch nach dieser Korrektur die Amplitude dieser Peaks im Imaginärteil größer als die der entsprechenden Einkristalle.

Es bleibt daher zu vermuten, dass der auftretende Unterschied durch einen erhöhten Methylammonium-Gehalt der Dünnschichten zustande kommt. Es kann davon ausgegangen werden, dass im Einkristall jeder Gitterplatz mit Methylammonium-Kation besetzt ist, also ein mit Methylammonium gesättigter Einkristall vorliegt. Ein erhöhter Gehalt ist dadurch möglich, dass sich bei einem Überangebot von Methylammonium beim Koverdampfungsprozess das überschüssige Methylammonium insbesondere in die Korngrenzen des polykristallinen Films einlagert. Die Moleküle müssen sich jedoch in einer energetisch ähnlichen Umgebung befinden, da ihre spektrale Position gleich zu denen des Bulks sind. Dass ein nicht stöchiometrisches Verhältnis der Ausgangsmaterialien Einfluss auf den entstandenen Film haben kann, zeigten beispielsweise YAN et al. [144, 145], die feststellten, dass bei der Rotationsbeschichtung zusätzliches MAI in der Ausgangslösung in einem glatteren Dünnschicht resultierte. Ein erhöhter Methylammonium-Gehalt im Film hätte folglich auch im IR-Spektrum ein erhöhtes Signal von Methylammonium zur Folge. In den Zwischenraum des Bleiodid-Käfiges der Perowskit-Schicht können aufgrund der Molekülgröße und des zur Verfügung stehenden Raumes [146] nicht zwei Moleküle zeitgleich eingebaut werden.

Eine Schichtbildung reinen Methylammoniumiodids ist aufgrund des beim Koverdampfen ablaufenden Wachstumsprozesses unwahrscheinlich. Außerdem würden sich für den Fall eines reinen Methylammoniumiodid-Films die Absorptionsbanden an anderen spektralen Positionen befinden. Unterstützt wird die Erklärungsmöglichkeit mit Hilfe von Korngrenzen durch die leicht verbreiterten Schwingungsbanden im MAPbBr- und MAPbCl-Dünnschicht, die sich jedoch an den gleichen Schwingungsenergien befinden. Dies wird insbesondere im Fall der NH-Streckschwingungspeaks sichtbar, bei denen der Effekt aufgrund der Oszillatorstärke auffällig ist. So scheint die dielektrische Funktion aufgrund einer höheren Anzahl an beitragenden Oszillatoren erhöht. Der erhöhte Methylammonium-Gehalt kann jedoch nicht in direkten Zusammenhang mit der Änderung des dielektrischen Hintergrundes gebracht werden, da die sichtbaren optischen Eigenschaften durch die elektronischen Übergänge des Methylammonium-Blei-Halogenids geprägt sind.

Auch die Morphologie der untersuchten Dünnschichten ist sehr ähnlich. Es ist jedoch fraglich, ob das in den Korngrenzen eingelagerte Methylammonium mit dem verwendeten Rasterkraftmikroskop sichtbar wäre. Ein Oberflächeneffekt, also ein reduzierter Methylammonium-Gehalt an der Oberfläche des Einkristalls, kann nicht ausgeschlossen werden. Jedoch kann der Einfluss dieses Effektes auf die

Bestimmung des dielektrischen Hintergrundes außer Acht gelassen werden, da die Eindringtiefe von Licht mit Wellenlängen im sichtbaren Spektralbereich deutlich erhöht ist. Insbesondere im Fall des transparenten MAPbCl (siehe 4.13a) dringt das Licht tief in den Kristall (über $3\ \mu\text{m}$ für die stärkste Absorption) ein. Außerdem decken sich, die im sichtbaren Spektralbereich bestimmten dielektrischen Funktion, auf die Folgend eingegangen werden soll, mit Literaturdaten.

4.3 Optische Eigenschaften von MAPbX_3 im sichtbaren Spektralbereich

In Abschnitt 2.3 wurden bereits die unterschiedlichen Beiträge in den einzelnen Frequenzbereichen der dielektrischen Funktion erläutert. Im sichtbaren Spektralbereich können elektronische Übergänge angeregt werden, die sich somit von denen der Molekülschwingungen im IR-Bereich unterscheiden. Für Solarzellenmaterialien wie die Methylammonium-Blei-Halogenide entspricht die Bandlücke typischerweise Lichtenergien, die im sichtbaren Frequenzbereich liegen. Der Grund dafür ist, dass das Intensitätsmaximum des Sonnenspektrums, dessen Licht genutzt werden soll, bei etwa $500\ \text{nm}$ ($20.000\ \text{cm}^{-1}$) liegt. Dies entspricht einer Energie E von $E = h \cdot c / (e \cdot \lambda) = h \cdot c \cdot \tilde{\nu} / e = 2,48\ \text{eV}$. Da im Fall eines Halbleiters unterhalb der Bandkante kein Licht absorbiert wird, kann aus dem Einsetzen der Absorption somit auf die Bandlücke des Materials geschlossen werden. Wie bereits gezeigt wurde, haben die sichtbar-optischen Eigenschaften in Form des dielektrischen Hintergrundes ε_∞ Einfluss auf die infrarot-optischen Eigenschaften. Im vorangegangenen Kapitel wurde bereits diskutiert, dass aufgrund der unterschiedlichen Farben der Einkristalle eine unterschiedliche Bandlücke der Materialien zu erwarten ist.

Zur Messung der Spektren im sichtbaren Spektralbereich (VIS) wurde das UV-VIS Ellipsometer SENpro der Firma SENTECH verwendet. Es ermöglicht Ellipsometriemessungen im Spektralbereich von $370\ \text{nm}$ bis $1.050\ \text{nm}$ ($3,35\ \text{eV}$ bis $1,18\ \text{eV}$) mit einer Auflösung von $1,2\ \text{nm}$. Es basiert auf dem gleichen Messprinzip wie das IR-Ellipsometer, wie es in Abschnitt 2.5 erläutert wurde. Dabei wird für den sichtbaren Spektralbereich eine Wolfram-Halogenlampe verwendet. Bei dem UV-VIS-Ellipsometer von Sentech handelt es sich um ein Ellipsometer, bei der der Analysator und nicht wie beim IR-Ellipsometer der Kompensator rotiert wird. Dabei kann für ein Ellipsometer mit rotierendem Analysator für eine Messung bei einem Einfallswinkel nicht zwischen positivem und negativem Vorzeichen der Phasendifferenz Δ unterschieden werden (zum Beispiel zwischen $\Delta = \pm 45^\circ$), da durch die Messung nur $\cos \Delta$ bestimmt werden kann [51].

In den nachfolgenden Betrachtungen werden jedoch stets Spektren unter mehreren Einfallswinkeln analysiert, so dass sich dieses Problem nicht stellt. Das

4 Optische Eigenschaften von Methylammonium-Blei-Halogeniden

SENpro ermöglicht Messungen im Winkelbereich zwischen 40° und 90° , wobei der Winkel in 5° -Schritten eingestellt werden kann. Vorteilhaft ist dabei die geringe Messzeit von nur wenigen Sekunden für die Ermittlung eines Spektrums bei einem Einfallswinkel.

Zur Modellierung der im sichtbaren Spektralbereich gemessenen Ellipsometrie-spektren wurden in Anlehnung an die Literatur *Tauc-Lorentz-Oszillatoren* (Gleichung 2.3.10) verwendet. Da in den folgenden Modellierungen für die Oszillatoren höherer Energien der Literatur gefolgt wird, wird hier analog zur Literatur $\varepsilon_{\infty, \text{vis}} = 1$ gesetzt. In der verwendeten Software wird dabei die in [147] angegebene analytische Gleichung zur Berechnung des Realteils benutzt.

Abbildung 4.17 zeigt nun das Ergebnis der Ellipsometrie-Messungen im sichtbaren Spektralbereich an den Methylammonium-Blei-Halogenid-Einkristallen für die Einfallswinkel von 50° und 60° . Dargestellt sind jeweils die Amplitudenverhältnisse Ψ in 4.17a, c und e. Die entsprechenden Phasendifferenzen Δ sind in Abbildung 4.18b, d und f gezeigt. Außerdem ist für die einzelnen Messungen das aus Tauc-Lorentz-Oszillatoren bestehende optische Modell in schwarzen Linien dargestellt. Für jedes Material wurden die Ψ und Δ -Spektren für die Einfallswinkel von 50° bis 70° in 10° -Schritten zeitgleich angefitet. Aus Übersichtsgründen sind lediglich zwei der drei Einfallswinkel in Abbildung 4.17 dargestellt.

Da alle Materialien auch oberhalb des untersuchten Bereiches ($E > 3,35 \text{ eV}$) Anregungen zeigen, die aufgrund ihrer Stärke auch den sichtbaren Spektralbereich beeinflussen, wurden für die Oszillatoren außerhalb des Frequenzbereiches Literaturwerte übernommen. So findet man in der Literatur für MAPbI [148] weitere 4, für MAPbBr [149] weitere 5 und für MAPbCl [23] weitere 2 Oszillatoren, deren Tauc-Lorentz-Parameter übernommen wurden. Sie sind für eine exakte Beschreibung der optischen Eigenschaften im hier untersuchten Spektralbereich elementar, da die Krümmung der Basislinie der Ψ -Spektren (resultierend aus der Krümmung des Realteils ε_1) ohne Oszillatoren außerhalb des untersuchten Frequenzbereichs nicht beschrieben werden könnte. Dieser Effekt unterscheidet sich vom bisher im infraroten Spektralbereich verwendeten dielektrischen Hintergrund ε_∞ , da dieser einen konstanten Offset im Realteil bewirkt. Dies ist möglich, da die dafür ursächliche Anregung bei deutlich höheren Energien als dem untersuchten Bereich liegt. Im Sichtbaren sind diese Oszillatoren energetisch jedoch deutlich näher am untersuchten, messtechnisch begrenzten Spektralbereich (siehe Tabelle A.5). Darüber hinaus würde ohne Berücksichtigung dieser Oszillatoren die Amplitude der in Abbildung 4.17 zu erkennenden Peaks überschätzt.

In Anlehnung an bereits vorhandene Literaturdaten wurden zur Beschreibung des Spektralbereichs zwischen $1,18 \text{ eV}$ bis $3,35 \text{ eV}$ für MAPbI und MAPbBr 3 Oszillatoren und für MAPbCl 1 Oszillator verwendet. Zu erkennen ist in Abbil-

4.3 Optische Eigenschaften von MAPbX_3 im sichtbaren Spektralbereich

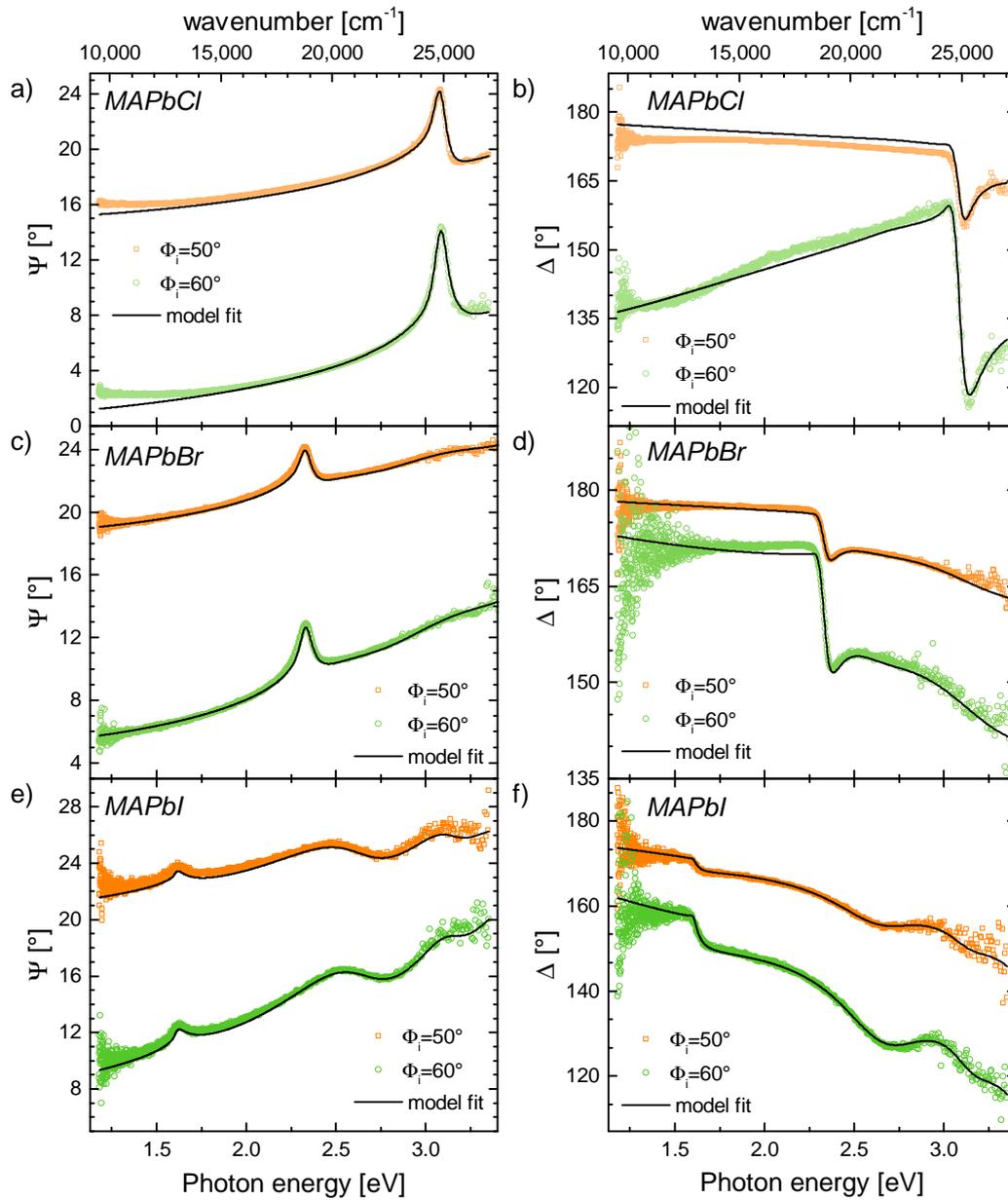


Abbildung 4.17: Ellipsometriemessungen und Fits im sichtbaren Spektralbereich (VIS) an MAPbCl (a und b), MAPbBr (c und d) sowie an MAPbI (e und f) für die Einfallswinkel (Φ_i) von 50° und 60° . Dargestellt sind jeweils die Amplitudenverhältnisse Ψ (a, c und e) sowie die Phasendifferenzen Δ (b, d und f).

4 Optische Eigenschaften von Methylammonium-Blei-Halogeniden

Abbildung 4.17 zeigt eine sehr gute Übereinstimmung der aufgestellten optischen Modelle (durchgezogene Linie) im Vergleich zu den Messungen. Ihre Energien sowie die restlichen Parameter der Tauc-Lorentz-Oszillatoren sind in Tabelle 4.4 aufgelistet. Die höchste Amplitude der Oszillatoren ist dabei für den Tauc-Lorentz-Oszillator nah an der Bandlücke notwendig. Dabei handelt es sich um eine intrinsische Eigenschaft dieses Oszillatortyps, da der Imaginärteil der dielektrischen Funktion proportional zum Quadrat des energetischen Abstandes zur Bandlücke ($(E - E_{g,n})^2$, siehe Gleichung 2.3.10) ist. Zur Modellierung dieser Einkristallspektren musste außerdem, ebenso wie für die IR-Modellierung, die Rauheit der Oberfläche berücksichtigt werden. Dafür wurde das in Abschnitt 2.4 vorgestellte Bruggeman-Modell genutzt. Dabei wurden Rauheiten im Bereich von 5 nm bis 21 nm verwendet, wobei der Füllfaktor der Lufthohlräume $(1 - F)$ zwischen 29% (MAPbCl) und 50% (MAPbBr) lag.

Abbildung 4.18 zeigt nun die aus den Modellen für MAPbX ermittelten dielektrischen Funktionen.

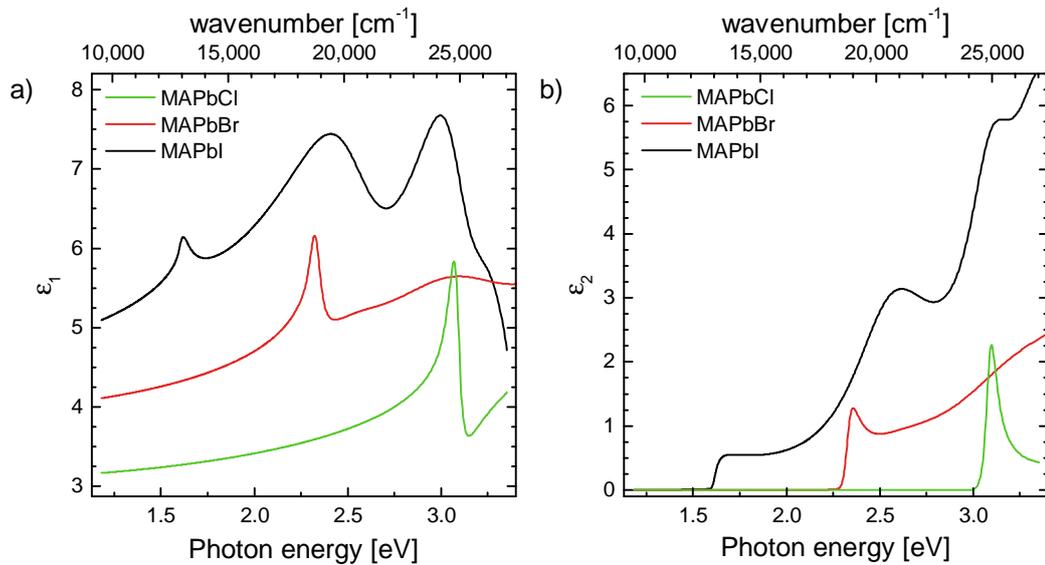


Abbildung 4.18: Dielektrische Funktion der Methylammonium-Blei-Halogenide im sichtbaren Spektralbereich. a) Realteil ϵ_1 und b) Imaginärteil ϵ_2 der aus Abbildung 4.17 bestimmten optischen Eigenschaften.

Im Imaginärteil (Abbildung 4.18b) sind die einzelnen Beiträge der Tauc-Lorentz-Oszillatoren zu erkennen. Zu sehen ist, dass die Absorption (also ein $\epsilon_2 > 0$) erst im Bereich oberhalb eines bestimmten Wertes auftritt. Diese Kante bezeichnet die charakteristische Energie des Materials oberhalb derer erst elektronische Anregungen möglich sind. Diese Energie wird als Bandlücke bezeichnet. In Abbildung 4.13 war bereits die unterschiedliche Farbe der Einkristalle zu erkennen.

4.3 Optische Eigenschaften von MAPbX_3 im sichtbaren Spektralbereich

Diese hat ihre Ursache in den unterschiedlichen optischen Eigenschaften der Kristalle im sichtbaren Spektralbereich. So können ohne detaillierte Auswertung der optischen Eigenschaften bereits Aussagen über die unterschiedlichen Perowskit-Einkristalle getroffen werden. Bekannt ist, dass es sich hierbei um halbleitende Materialien handelt. Unter Vernachlässigung aller anderen Effekte absorbieren halbleitende Materialien Licht, dessen Energie größer als die Bandlücke E_g ist. Da MAPbCl (4.13a) nahezu transparent ist, muss seine Bandlücke energetisch oberhalb oder nah an der Grenze zum sichtbaren Spektralbereich liegen. MAPbI (4.13c) hingegen erscheint schwarz, absorbiert also nahezu das komplette Licht im sichtbaren Spektralbereich. Seine Bandlücke muss also Licht mit einer Wellenlänge im Roten (oder Infraroten) entsprechen. MAPbBr (4.13b) hingegen erscheint orange, seine Bandlücke muss also zwischen denen der beiden anderen Perowskite liegen. Da Licht mit allen Farbanteilen weiß erscheint und die Kristalle nur Energien oberhalb ihrer Bandlücke absorbieren, muss folglich die Bandlücke des Materials im grünen Spektralbereich des sichtbaren Lichtes liegen, damit ein oranger Gesamteindruck entstehen kann.

Diese Überlegungen decken sich mit dem Imaginärteil der dielektrischen Funktion, bei dem das Einsetzen der Absorption bei den im jeweiligen gerade angesprochenen Energiebereichen liegt. So setzt die Absorption des schwarz erscheinenden MAPbI bereits bei etwa 1,6 eV ein, während sie beim transparent erscheinenden MAPbCl erst ab Energien von etwa 3,1 eV einsetzt.

Abbildung 4.18a stellt den entsprechenden Realteil der dielektrischen Funktion dar. Dieser zeigt auch unterhalb der Bandlücke eine leichte Dispersion, die aus den Anregungen oberhalb der Bandlücke resultiert. Deutlich zu erkennen ist, dass der Realteil der dielektrischen Funktion insbesondere zu kleinen Energien, deutlich verschieden ist. Dies erklärt die bereits in den vorangegangenen Abschnitten zu mittelinfraroten Messungen festgestellten Unterschiede hinsichtlich des dielektrischen Hintergrundes ε_∞ der Materialien. Dieser resultiert, wie bereits erläutert, aus den (aus dem MIR-Bereich betrachteten) höherenergetischen Anregungen im VIS/UV-Bereich, die hier dargestellt sind. Da der Messbereich des verwendeten Ellipsometers bis in den NIR-Bereich reicht, können die Werte des hier ermittelten Realteils der dielektrischen Funktion bei $9,500 \text{ cm}^{-1}$ mit dem in MIR-Messung bestimmten ε_∞ verglichen werden. Aus Abbildung 4.18a können die Realteile für MAPbI von $\varepsilon_1(9,500 \text{ cm}^{-1}) = 5,09$, für MAPbBr von 4,11 und für MAPbCl von 3,16 bestimmt werden. Damit zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung dieser Werte mit den an den Einkristallen durch IR-Ellipsometrie bestimmten.

Die Zuordnung der modellierten Peaks ist mit Hilfe von Bandstrukturechnungen an den verschiedenen MAPbX -Kristallgittern möglich. In der Literatur existieren für den sichtbaren Spektralbereich bereits eine Vielzahl solcher Rechnungen und Zuordnungen zum Spektrum. Daher wurden in Tabelle 4.4 die ermittelten Oszillatorenergien durch Vergleich mit Literatur zu Übergängen in der Bandstruktur

Table 4.4: Parameter der verwendeten Tauc-Lorentz-Oszillatoren für die Messung an Methylammonium-Blei-Halogenid-Einkristallen im sichtbaren Spektralbereich.

Material	Peak-Nr.	Amplitude A [eV]	Dämpfung γ [eV]	Energie E [eV]	Bandlücke E_g [eV]	Zuordnung der Peaks nach [23, 148, 149]
MAPbCl ₃	1	272,55	0,06	3,08	3,01	(VB ₁ → LB ₁) _R
	1	115,59	0,08	2,33	2,27	(VB ₁ → LB ₁) _R
	2	7,72	0,57	2,54	2,21	Übergänge am R-Punkt
MAPbBr ₃	3	8,47	0,91	3,20	2,11	Übergänge am M-Punkt
	1	83,43	0,07	1,60	1,59	(VB ₁ → LB ₁) _R
	2	7,80	0,56	2,56	1,49	(VB ₁ → LB ₁) _M + (VB ₁ → LB ₂) _R
MAPbI ₃	3	3,39	0,31	3,09	1,51	(VB ₁ → LB ₁) _X + (VB ₂ → LB ₁) _X + (VB ₄ → LB ₁) _M

4.3 Optische Eigenschaften von MAPbX_3 im sichtbaren Spektralbereich

zugeordnet. Dabei wird die Dispersionsrelation von Ladungsträgern typischerweise im reziproken Gitter des Materials betrachtet. Diese dreidimensionalen, als Brillouin-Zonen bezeichneten Gitter werden durch die Wellenvektoren (\vec{k}_i) aufgespannt. In diesen Brillouin-Zonen (BZ) werden Punkte mit hoher Symmetrie nach den Bezeichnungen in der Gruppentheorie mit Buchstaben wie Γ , R, X oder M abgekürzt [26]. Der Koordinatenursprung der 1. BZ wird dabei stets als Γ bezeichnet. Für MAPbI liegen die X-Punkte auf den durch die k -Vektoren aufgespannten Achsen, die M-Punkte als Schnittpunkte der Flächendiagonalen mit dem Rand der 1. BZ und die R-Punkte an Schnittpunkten der Raumdiagonalen mit dem Rand der 1. BZ [23, 148]. An diesen Symmetriepunkten befinden sich lokale Maxima (im Valenzband, VB) beziehungsweise Minima (im Leitungsband, LB). Daher ist an diesen Punkten die Zustandsdichte am größten und es können vermehrt Übergänge zwischen den Bändern beobachtet werden. Dies führt im optischen Spektrum zu Absorptionen bei den entsprechenden Energien.

Dabei treten Übergänge nicht nur vom energetisch höchsten besetzten Band, dem Valenzband, zum niedrigsten unbesetzten Band, dem Leitungsband, auf. Vielmehr ist auch der Übergang tieferliegender Bänder bei höheren Energien möglich. Der Index an der Abkürzung bezeichnet dabei die Nummer des Bandes. So beschreibt die Formulierung $(\text{VB}_1 \rightarrow \text{LB}_1)_\text{R}$ den Übergang von Ladungsträgern vom höchsten Valenzband (1) zum niedrigsten (1) Leitungsband. Dieser Übergang findet dabei am R-Symmetriepunkt statt. Dem Formalismus folgend beschreibt $(\text{VB}_2 \rightarrow \text{LB}_1)_\text{X}$ den Übergang vom energetisch tieferliegenden 2. Valenzband zum 1. Leitungsband am X-Punkt. Für bestimmte Oszillatoren sind dabei für eine charakteristische Energie mehrere Übergänge möglich, sodass der im sichtbaren Spektrum resultierende Peak seinen Ursprung in mehreren elektronischen Übergängen hat. Für die bei Energien von 2,54 eV und 3,2 eV liegenden Peaks kann aufgrund fehlender Zuordnung in [149] lediglich angegeben werden, dass es sich um Übergänge am R- beziehungsweise M-Punkt handelt. Die restlichen Übergänge ergeben sich nach der jeweiligen Bandstruktur der MAPbX, die für die einzelnen Halogenide verschieden ist. Deutlich wird dies auch bei der Bandlücke der Materialien, die bereits angesprochen wurde. Die Bestimmung dieser erfolgt über den *Tauc-Plot* [150] auf den im Nachfolgenden eingegangen wird.

Da das Einsetzen der Absorption eng mit der Bandlücke des Materials verknüpft ist, wird zur Bestimmung der Bandlücke im Tauc-Plot der Absorptionskoeffizient $\alpha = 4\pi k\tilde{\nu}$ (siehe Gleichung 2.1.12) verwendet. Diese Methode von TAUC [45, 151] wurde zunächst zur Bestimmung der Bandlücken in amorphen Germanium und Silizium genutzt. Dabei wird das Produkt aus Absorptionskoeffizient und einfallender Energie der Photonen $(\alpha h\nu)^{1/r}$ über der Energie $h\nu$ dargestellt.

Der in der Potenz stehende Parameter r hängt von der Art des Überganges ab und beträgt für den hier vorliegenden direkten und erlaubten Übergang (d. h. dass kein zusätzlicher Impuls für den Übergang vom Valenz- ins Leitungsband

notwendig ist) $r = 1/2$ [152].

Abbildung 4.19 zeigt nun den Tauc-Plot für die MAPbX-Einkristalle, wobei der Absorptionskoeffizient aus der ermittelten dielektrischen Funktion (Abbildung 4.25) bestimmt wurde.

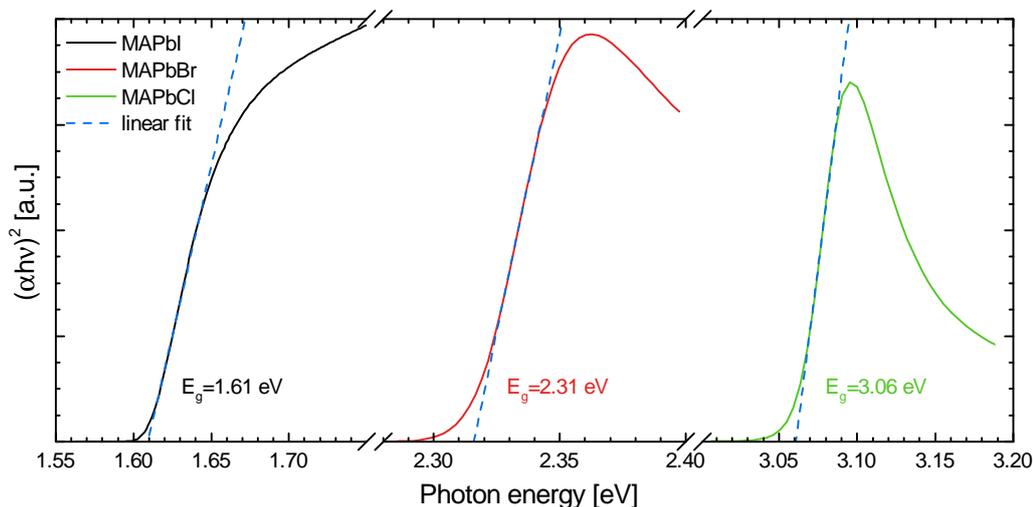


Abbildung 4.19: Tauc-Plots für aus der in Abbildung 4.18 dargestellten dielektrischen Funktion berechnetem Absorptionskoeffizienten nach Gleichung 2.1.12 für MAPbI (schwarz), MAPbBr (rot) und MAPbCl (grün). An die Kurven wurde eine lineare Funktion gefittet, deren Schnittpunkt mit $(\alpha h\nu)^2 = 0$ die Bandlücke angibt. Ermittelt wurden für MAPbI $(1,61 \pm 0,15)$ eV, für MAPbBr $(2,31 \pm 0,05)$ eV und für MAPbCl $(3,06 \pm 0,11)$ eV.

Die Ordinate wurde dabei für die einzelnen Graphen skaliert um sie gemeinsam darstellen zu können. Die Bandlücke wird nun durch Extrapolation des linearen Fits im linearen Bereich der Absorption ermittelt. Die Bandlücke ergibt sich dabei als Schnittpunkt mit der Abszisse $(\alpha h\nu)^2 = 0$. Als Bandlücken ergeben sich für MAPbI $(1,61 \pm 0,15)$ eV, für MAPbBr $(2,31 \pm 0,05)$ eV und für MAPbCl die höchste Bandlücke mit $(3,06 \pm 0,11)$ eV. Im Rahmen der Fehler decken sich diese Werte mit denen in der Literatur berichteten, wie Tabelle 4.5 zeigt.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass durch das aufgestellte isotrope Modell mit den verwendeten Tauc-Lorentz-Oszillatoren eine sehr gute Beschreibung der optischen Eigenschaften der MAPbX-Einkristalle im sichtbaren Spektralbereich möglich ist.

Dies gilt nicht nur hinsichtlich der Übereinstimmung zwischen experimentellen Ellipsometriespektren und den durch das Modell berechneten, sondern vielmehr auch hinsichtlich der Übereinstimmung mit Literaturdaten. Auch im sichtba-

Tabelle 4.5: Vergleich der aus Abbildung 4.19 ermittelte Bandlücken der MAPbX₃-Einkristalle mit Literaturdaten. Des Weiteren ist der Wert des Realteils der ermittelten dielektrischen Funktion bei 9.500 cm⁻¹ angegeben.

Material	Bandlücke [eV]	Bandlücke-Literatur [eV]	$\varepsilon_1(9.500 \text{ cm}^{-1})$
MAPbCl ₃	3,06 ± 0,11	2,97 ± 0,03 [23] 2,97 [61]	3,17
MAPbBr ₃	2,31 ± 0,05	2,24 ± 0,02 [23] 2,25 ± 0,01 [149]	4,11
MAPbI ₃	1,61 ± 0,15	1,55 ± 0,09 [23] 1,61 ± 0,01 [148]	5,09

ren Spektralbereich ist keine Anisotropie der optischen Eigenschaften dieser Materialien zu beobachten.

4.4 Dotierte MAPbBr₃-Einkristalle

Im Fall anorganischer Halbleiter ist das Dotieren der verwendeten Materialien weit verbreitet. Durch die Dotierung, also den Einbau von Fremdatomen in das Kristallgitter des Materials, können gezielt Eigenschaften manipuliert werden. Dies betrifft für die Dotierung von Solarzellen insbesondere die elektrische Leitfähigkeit, die durch das Dotieren erhöht werden soll. Bei der Störstellendotierung wird im Vergleich zum verwendeten Element ein höher- oder niederwertiges Element eingebracht, welches einen Ladungsträger abgeben beziehungsweise aufnehmen kann. Beispielsweise ist das für Solarzellen häufig verwendete Silizium ein vierwertiges Element, hat also vier Außenelektronen. Wird nun ein Element aus der dritten Hauptgruppe oder ein Element aus der fünften Hauptgruppe eingebracht, so kann Silizium mit Löchern beziehungsweise Elektronen dotiert werden.

Als dreiwertiges Element wird häufig Bor verwendet, für eine n-Dotierung Phosphor. Da für die kovalenten Bindungen vom Silizium lediglich vier Elektronen notwendig sind, wird das fünfte Außenelektron von Phosphor beim Einbau nicht benötigt und erfährt hauptsächlich nur noch eine vom Ionenrumpf ausgehende Coulombwechselwirkung [36]. Die Beschreibung dieser Wechselwirkung erfolgt analog zu der des Wasserstoffatoms, da lediglich ein Elektron berücksichtigt

4 Optische Eigenschaften von Methylammonium-Blei-Halogeniden

werden muss. Die Bindungsenergie des vom Phosphor abgegebenen Elektrons hängt im Wesentlichen nur noch von der effektiven Masse des Ladungsträgers sowie der Dielektrizitätskonstanten der Umgebung ab. Die Energie liegt dabei für den beschriebenen Fall bei 45 meV [26] und damit im Bereich der thermischen Energie bei Raumtemperatur ($k_B T = 25$ meV) und führt daher zu einem freien Ladungsträger. Analog kann die Beschreibung für ein Loch im Fall von Bor erfolgen.

In der Literatur werden in Perowskit-Solarzellen momentan hauptsächlich intrinsische Schichten verwendet. Durch die Dotierung können jedoch, wie soeben erläutert, die elektrischen (und optoelektrischen) Eigenschaften verändert werden. Bislang existieren in der Literatur nur isovalente Dotierversuche, bei denen also das Halogen-Anion Iod (I^-) durch Chlor (Cl^-) [78, 153] ersetzt oder aber das Metall-Kation Blei (Pb^{2+}) durch Zinn (Sn^{2+}), Strontium (Sr^{2+}), Cadmium (Cd^{2+}) oder Calcium (Ca^{2+}) [154]. Im Fall der Substitution des Metall-Kations oder Halogen-Anions konnte eine Modifizierung der Bandlücke erreicht werden. Jedoch kann durch diese Dotierung kein Einfluss auf die Ladungsträgerdichte im Material genommen werden.

Problematisch bei der Dotierung ist die Erhaltung des vorhandenen Perowskit-Gitters (wie es in Abbildung 2.5 dargestellt ist), wobei der oktaedrische Faktor und der Toleranzfaktor erfüllt sein müssen. Der Toleranzfaktor eines ABX_3 -Perowskites bezeichnet dabei das Verhältnis des Abstandes von A-X zu B-X und liegt typischerweise im Bereich zwischen 0,81 und 1,11 [146]. Der oktaedrische Faktor hingegen beschreibt das Verhältnis der Ionenradien R_B/R_X und kann Werte zwischen 0,44 und 0,9 annehmen [146]. Problematisch ist nun, dass es sich dabei nur um ein relativ kleines Fenster handelt, in dem die Parameter variiert werden können. In jüngster Zeit lassen sich in der Literatur jedoch auch Veröffentlichungen finden, bei denen Metall-Ionen mit höherer Valenz in ein Methylammonium-Blei-Halogenid eingebracht wurden. So dotieren WANG et al. [155] MAPbI mit Aluminium-Ionen (Al^{3+}), wobei Dotierungen unter 1 mol% die stärkste Verbesserung der Solarzeleigenschaften zeigten. Der Effekt ist dabei vor allem auf die Reduzierung der Rekombinationszentren sowie des Stresses im Material zurückzuführen [155].

Einen anderen Ansatz verfolgten DUNLAP-SHOHL et al. [156], die MAPbI auf eine Schicht Cadmiumsulfid (CdS) durch Rotationsbeschichtung aufbrachten, wobei das Methylammonium-Bleiodid mit dem Cadmium reagierte und eine Zwischenschicht Methylammonium-Cadmiumiodid $((MA)_2CdI_4)$ ausbildete.

Die erste der heterovalenten Substitutionen wurde von ABDELHADY et al. [157] berichtet, bei der dreiwertige Kationen, wie Bismut (Bi^{3+}), Gold (Au^{3+}) und Indium (In^{3+}), in MAPbBr eingebracht wurden. Im Ergebnis beobachteten ABDELHADY et al. den stärksten Effekt für Bismut, mit einer Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit sowie einer Änderung der Bandlücke des so entstandenen Materials.

4.4 Dotierte MAPbBr₃-Einkristalle

Die Untersuchungen wurden dabei mit Hilfe von Röntgenbeugungsexperimenten (XRD), Hall- und Absorbanzmessungen in Transmissionsgeometrie durchgeführt. Analog zur Wortwahl von ABDELHADY et al. wird folgend der Begriff Dotierung für das Einbringen der Bismut-Atome gewählt. Diese Dotierung von MAPbBr erfolgte dabei durch Zugabe der entsprechenden Salze, wie Bismut(III)-Bromid (BiBr₃) in die Ausgangslösung. Die Herstellung der in dieser Arbeit verwendeten Kristalle ist dabei sehr ähnlich zu der von ABDELHADY et al. gewählten, sodass von gleichen Einkristallen ausgegangen werden kann. Vergleichend zu den Untersuchungen von ABDELHADY et al. sollen im folgenden Abschnitt optische Untersuchungen an den mit unterschiedlicher Menge an Bismut dotierten MAPbBr-Einkristallen vom FIR bis zum sichtbaren Spektralbereich durchgeführt werden.

Abbildung 4.20 zeigt die für diese Messungen verwendeten Einkristalle. In Abbildung 4.20a ist zum Vergleich der bereits charakterisierte (undotierte) MAPbBr-Kristall dargestellt.

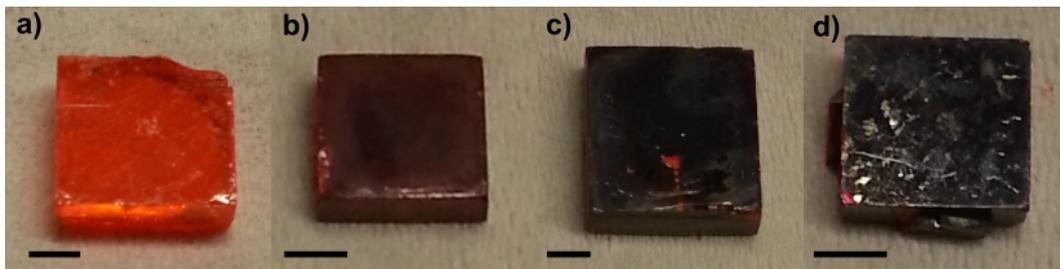


Abbildung 4.20: Foto der verwendeten dotierten MAPbBr-Einkristalle. a) MAPbBr, b) mit 1% Bi dotiertes MAPbBr, c) mit 5% Bi dotiertes MAPbBr und d) mit 10% Bi dotiertes MAPbBr. Die Skala in den Bildern zeigt jeweils 2 mm an.

In Abbildung 4.20b-d sind nun die mit 1%, 5% und 10% Bismut dotierten MAPbBr-Einkristalle abgebildet. Die bezeichneten Konzentrationen beziehen sich dabei auf die Konzentration von Bismutbromid in Bezug auf die anderen verwendeten Salze (Methylammoniumbromid und Bleibromid) in der Ausgangslösung und nicht auf die Konzentration im hergestellten Einkristall. Die Untersuchungen von ABDELHADY et al. [157] zeigten, dass die Konzentration von Bismut im Kristall um etwa Faktor 100 geringer ist als in der Ausgangslösung. In Abbildung 4.20 ist eine klare farbliche Änderung der Kristalle zu erkennen, wobei die Einkristalle von MAPbBr bis zum mit 10% dotierten MAPbBr ihre Farbe von orange hin zu einem tiefrot ändern. Die kubische Kristallstruktur bleibt jedoch gut sichtbar erhalten.

Gleiches Verhalten wurde für die Kristalle von ABDELHADY et al. [157] beobachtet, sodass hier von einem ähnlichen System ausgegangen werden kann. Die Größe der Einkristalle variiert leicht (vergleiche Skala in Abbildung 4.20), liegt jedoch

für alle Kristalle in einem Bereich von 6 mm bis 10 mm und ermöglicht damit IR-Untersuchungen, insbesondere durch IR-Ellipsometrie und FIR-Spektroskopie.

Ferninfrarot-optische Untersuchungen

In Abschnitt 4.1 wurden bereits die ferninfrarot-optischen Eigenschaften von Methylammonium-Blei-Halogeniden mit Hilfe des Gervais-Modells erfolgreich beschrieben. Die gleichen Messungen und Modellierungen wurden an den in Abbildung 4.20 dargestellten, mit Bismut dotierten Einkristallen durchgeführt. Ebenso wie es in Abschnitt 4.1 bereits für die anderen Kristalle beschrieben wurde, ergibt sich aufgrund der im Vergleich zum IR-Strahl geringen Größe das Problem, dass die gemessenen Intensitäten der einzelnen Kristalle nicht direkt verglichen werden können. Aus diesem Grund sind die in Abbildung 4.21 dargestellten Messungen skaliert. Abbildung 4.21a vergleicht die Messungen am undotierten mit den an mit 5% beziehungsweise 10% Bismut dotierten MAPbBr-Einkristallen.

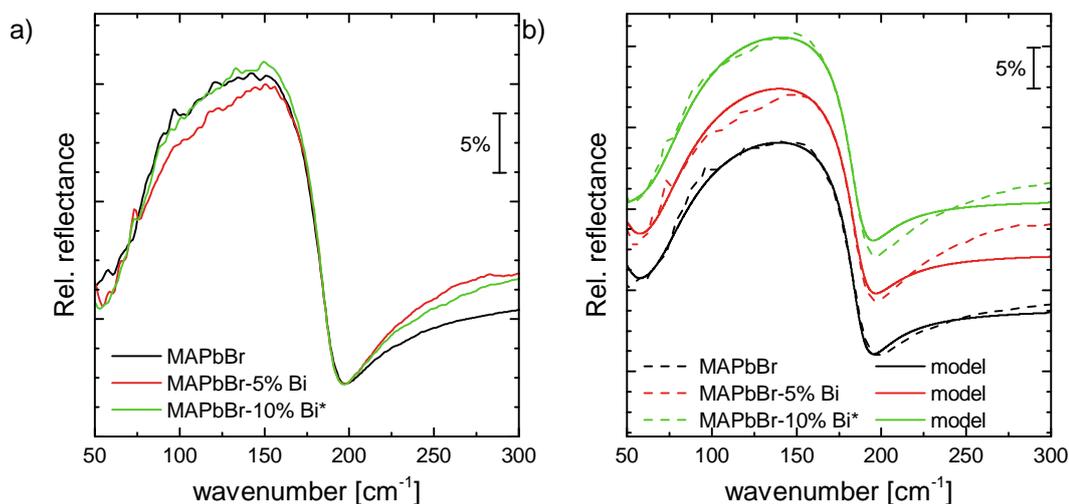


Abbildung 4.21: a) Relative Reflexionsspektren eines undotierten (schwarz), mit 5% Bi (rot) und mit 10% Bi (grün) dotierten MAPbBr₃-Einkristall. b) Modellfit der ermittelten Kristallspektren. Gestrichelt sind die Messungen und in durchgezogenen Linien die aus dem Modell ergebenden Spektren dargestellt. Zum besseren Vergleich wurden die einzelnen Spektren vertikal verschoben.

Der Bereich der Reststrahlenbande ist für die drei gemessenen Einkristalle sehr ähnlich. Leichte Unterschiede in der Basislinie sind durch die unterschiedlichen Größen der Kristalle zu erklären. Da der Bereich der erhöhten Reflexion aufgrund des negativen Realteils der dielektrischen Funktion zwischen der TO- und der LO-Frequenz des Materials entsteht, kann bereits aus den in Abbildung 4.21a dargestellten Spektren geschlussfolgert werden, dass keine signifikanten Unterschiede

in den Gitterschwingungen der Materialien auftreten. Eine genauere Analyse ist mit Hilfe der optischen Modellierung möglich, bei der Gervais-Oszillatoren nach Gleichung 2.3.8 zur Beschreibung verwendet wurden. Genutzt werden dazu die bereits in Abschnitt 4.1 ermittelten Parameter zur Beschreibung von undotiertem MAPbBr. Bei der Modellierung der optischen Eigenschaften wurde jedoch der niederenergetische Oszillator aufgrund der schlechten Basislinie sowie des geringen Signal-Rausch-Verhältnisses unverändert genutzt und somit nur der höherenergetische Oszillator zur Anpassung freigegeben. Der notwendige dielektrische Hintergrund ist, wie später gezeigt wird, für alle dotierten Einkristalle identisch und deckt sich mit dem des undotierten MAPbBr-Einkristalls.

Abbildung 4.21b zeigt nun die aus dem Modell ermittelten Spektren im Vergleich zu den experimentellen, wobei aus Übersichtsgründen die Spektren vertikal verschoben wurden. Zu erkennen ist eine gute Übereinstimmung zwischen dem jeweiligen Modell und der Messung, was angesichts der Ähnlichkeit der Spektren zum undotierten MAPbBr zu erwarten war. Tabelle 4.6 listet nun die ermittelten transversal- und longitudinal-optischen Frequenzen (ω_{TO} , ω_{LO}) sowie die entsprechenden Dämpfungskonstanten (γ_{TO} , γ_{LO}) auf. Im Rahmen der experimentellen Auflösung von 4 cm^{-1} kann kein Unterschied zwischen den jeweiligen Resonanzfrequenzen der Phononenmoden erkannt werden.

Tabelle 4.6: Ermittelte Phononfrequenzen der dotierten und des undotierten MAPbBr-Einkristalls. Aufgelistet sind die TO- und LO-Frequenzen ω_i sowie die dazugehörigen Dämpfungskonstanten γ_i .

	ω_{TO} [cm^{-1}]	γ_{TO} [cm^{-1}]	ω_{LO} [cm^{-1}]	γ_{LO} [cm^{-1}]
MAPbBr	45	10	51	15
	72	34	172	22
MAPbBr-5% Bi	45	10	51	15
	70	36	172	23
MAPbBr-10% Bi	45	10	51	15
	70	35	171	22

Dies ist auch nicht verwunderlich, da Bismut im Periodensystem der Elemente direkt neben Blei steht und mit 208,98 u eine nur sehr geringfügig größere Atommasse als Blei (207,2 u) hat. Die daraus resultierende effektive Ionenmasse der Gitterschwingung $\mu_{\text{Bi}} = (m_{\text{Bi}}^{-1} + m_{\text{Br}}^{-1})^{-1}$ ist gegenüber der effektiven Ionenmasse des reinen Brom-Kristalls μ_{Br} nur um 2% größer. Da die Resonanzfrequenz, wie

bereits in Abschnitt 4.1 gezeigt wurde, proportional zum Kehrwert der Wurzel der effektiven Masse ist ($\omega_{\text{TO}} \propto \mu^{-0,5}$), ist die entsprechend erwartete Änderung der transversal-optischen Phononenfrequenz selbst bei 100% Substitution somit unter der spektralen Auflösung des Experiments.

Die Dämpfung der TO- und der LO-Mode ist dabei im Rahmen der Fehler konstant. Sieht man die Dämpfung als ein Maß für die Unordnung des Gitters, so wäre durch Einbringung von Bismut eine Vergrößerung der Dämpfung zu erwarten. Jedoch ist, wie schon am Beispiel der Resonanzfrequenz gezeigt, der Einfluss der Dotierung von Bismut, zu gering, um gemessen zu werden. Auch in der Veröffentlichung von ABDELHADY et al. [157] konnte durch XRD-Messungen an mit 10% in der Ausgangslösung dotiertem MAPbBr keine Änderung der Beugungsspektren hinsichtlich der Beugungspeaks sowie der Halbwertsbreiten dieser festgestellt werden. Auch wird Abbildung 4.20 deutlich, dass die kubische Perowskit-Struktur erhalten bleibt, sodass von keiner messbaren Änderung der Gittereigenschaften der Kristalle ausgegangen werden kann.

Mittelinfrarot-optische Eigenschaften

Auf die Erkenntnisse der Ferninfrarot-Messungen aufbauend können auch die optischen Eigenschaften im Mittelinfraroten bestimmt werden. Wie bereits in Abschnitt 4.2.2 gezeigt, müssen die Gitterschwingungen in den Reflexions- beziehungsweise Ellipsometrie-Messungen berücksichtigt werden, um eine vollständige Beschreibung der optischen Eigenschaften zu erreichen. Aus diesem Grund wurden die zuvor bestimmten Oszillatorparameter, die in Tabelle 4.6 aufgelistet sind, in der Modellierung berücksichtigt. Zunächst stellt sich jedoch das Problem, dass die verwendeten Kristalle für typische Einfallswinkel, die bei Ellipsometriemessungen verwendet werden, deutlich kleiner sind, als der durch das einfallende Licht gebildete Messspot. Dies führt nicht nur zum Signalverlust gegenüber einer voll ausgeleuchteten Probe, sondern birgt vielmehr die Gefahr von Reflexion durch den Probenhalter, auf dem die Probe befestigt ist. Diese führen zu schwer modellierbaren Einflüssen im Spektrum, die die Ergebnisse verfälschen können. Lösung bietet ein Probenhalter, mit dem die Probe einige Zentimeter vor dem Probenhalter gehalten wird. Damit wird jegliches Licht, welches nicht die Probe beleuchtet, weit außerhalb des Fokus reflektiert und erreicht somit nicht mehr den Detektor.

Abbildung 4.22 zeigt exemplarisch das mit dieser Halterung ermittelte Spektrum von mit 10% Bismut dotiertem MAPbBr für die Einfallswinkel von 50° und 60° sowie das auf dem undotierten MAPbBr-Kristall basierende optische Modell. Die optischen Eigenschaften des dotierten MAPbBr-Films lassen sich weiterhin durch ein isotropes Modell sowie einen dielektrischen Hintergrund von $(4,0 \pm 0,1)$

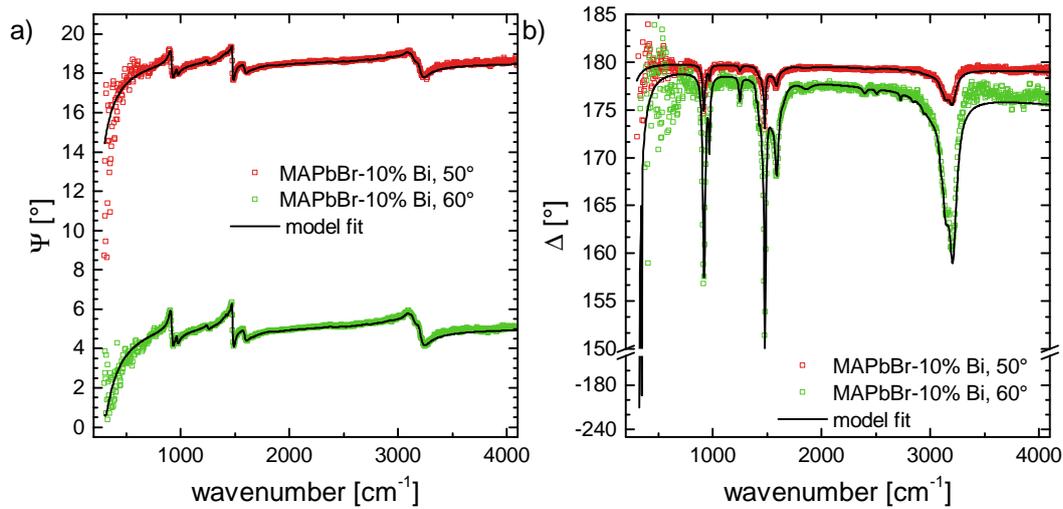


Abbildung 4.22: Ellipsometriemessungen und Fit im mittelinfraroten Spektralbereich an mit 10% Bi dotiertem MAPbBr für die Einfallswinkel (Φ_i) von 50° und 60° . Dargestellt ist a) das Amplitudenverhältnis Ψ sowie b) die Phasendifferenz Δ .

beschreiben. Die Elektronegativität von Blei (auf der Pauling-Skala) ist mit 1,8 nur geringfügig kleiner als die von Bismut mit 1,9. Da von ABDELHADY et al. [157] gezeigt wurde, dass bei einer anfänglich mit 10% Bismut dotierten Probe lediglich 0,1% Bismut im Kristall vorkommt, ist der Effekt, der durch Bismut aufgrund des Lorentz-Lorenz-Shifts zu erwarten ist, vernachlässigbar gering. Daher ist es nicht verwunderlich, dass der dielektrische Hintergrund selbst bei der am stärksten dotierten Probe dem dielektrischen Hintergrund des undotierten MAPbBr-Kristalls gleicht. Zu erkennen ist in Abbildung 4.22 darüber hinaus eine sehr gute Übereinstimmung von experimentellen Daten mit dem optischen Fit. Das Abknicken hin zu kleineren Wellenzahlen tritt dabei aufgrund der bereits geschilderten phononischen Anregung im Material auf. Der mit 10% dotierte Kristall wurde hier beispielhaft dargestellt, da bei ihm der stärkste Effekt auf die Schwingungseigenschaften zu erwarten ist. Im Anhang in Abbildung A.8 sind ebenfalls die Messungen am 5% Kristall gezeigt, die sich mit denen des hier gezeigten 10%igen decken. Gleiches gilt für den dielektrischen Hintergrund, der erwartungsgemäß bei 4,0 liegt.

Der aus Abbildung 4.22 ermittelte Imaginärteil der dielektrischen Funktion ε_2 ist in Abbildung 4.23 im Vergleich zur dielektrischen Funktion des undotierten Einkristalls aus Abbildung 4.15 dargestellt. Zu erkennen sind zunächst sehr ähnliche Imaginärteile der beiden dielektrischen Funktionen. Insbesondere sind keine zusätzlichen Oszillatoren im mit Bi dotierten MAPbBr zu erkennen. Auch weisen die Oszillatoren im dotierten Fall die gleiche Amplitude und Dämpfung wie im

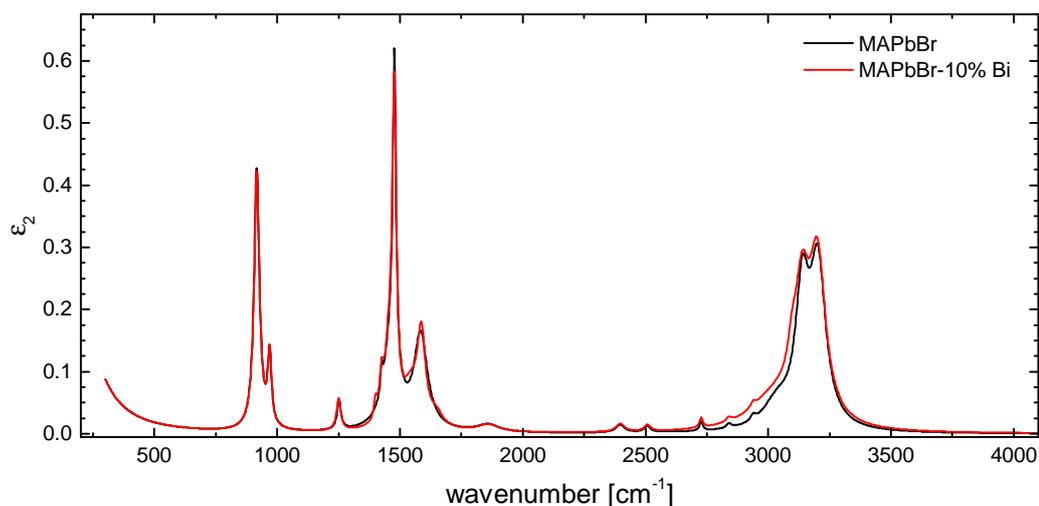


Abbildung 4.23: Vergleich des Imaginärteils ε_2 der dielektrischen Funktion im mittelinfraroten Spektralbereich von MAPbBr und einem mit 10% Bismut (Bi) dotierten MAPbBr-Einkristall. Die dargestellten dielektrischen Funktionen stammen für das undotierte MAPbBr aus dem Abschnitt 4.2.2 und für das dotierte MAPbBr aus dem in Abbildung 4.22 dargestellten optischen Modell.

undotierten Fall auf, sodass die dielektrische Funktion im Fingerprintbereich deckungsgleich ist. Lediglich für den Bereich der NH-Streckschwingungen um 3200 cm^{-1} ist eine leichte Verbreiterung des Peaks zu erkennen.

Da, wie bereits in Abschnitt 4.2 dargestellt, die NH-Streckschwingungen durch die Wasserstoffbrückenbindung zum Brom des anorganischen Gitters gekennzeichnet ist, indiziert die Verbreiterung des NH-Streckschwingungspeaks eine größere energetische Unordnung als im undotierten Fall. Dies ist durchaus vorstellbar, da bereits durch die Farbe der Kristalle ersichtlich wird, dass sich MAPbBr durch das Einbringen von Bismutbromid (in die Ausgangslösung) ändert und sich somit Bismut im Kristall befindet.

Optische Eigenschaften im sichtbaren Spektralbereich

Bislang wurden die dotierten Einkristalle im infraroten Spektralbereich untersucht, wobei innerhalb der experimentellen Genauigkeit kein signifikanter Einfluss der Dotierung festgestellt werden konnte. Abbildung 4.20 zeigt jedoch, dass das Dotieren im sichtbaren Spektralbereich einen Einfluss haben muss, da sich die Farbe der Kristalle ändert. Aus diesem Grund sollen im Folgenden die optischen Eigenschaften im sichtbaren Spektralbereich dieser Kristalle bestimmt werden. Dazu wird analog zum Abschnitt 4.3 vorgegangen und die optischen Eigenschaften aufbauend auf den des undotierten MAPbBr-Kristalls charakterisiert. Zur

Modellierung der Spektren wird dabei der Tauc-Lorentz-Oszillator nach Gleichung 2.3.10 verwendet.

Abbildung 4.24 zeigt die VIS-Ellipsometriemessungen an mit 1% Bismut (a, b), mit 5% Bismut (c, d) und mit 10% Bismut dotierten MAPbBr-Einkristallen (e, f). Gezeigt sind dabei die Amplitudenverhältnisse Ψ (a, c, e) und die Phasendifferenzen Δ (b, d, f) jeweils für die Einfallswinkel von 50° und 60° mit dem entsprechenden Modellfit. Zu erkennen ist für alle Messungen eine gute Übereinstimmung zwischen den Messdaten und dem optischen Modell, für das zusätzlich eine Rauheit in Form eines Bruggeman-Modells genutzt wurde. Ebenso wie für den undotierten Kristall wurde dabei zur Modellierung ein optisches Modell bestehend aus drei Tauc-Lorentz- sowie den im UV liegenden Oszillatoren mit einem dielektrischen Hintergrund von $\varepsilon_{\infty, \text{vis}} = 1$ verwendet.

Auf den ersten Blick sind in den in Abbildung 4.24 dargestellten Ellipsometriemessungen keine großen Unterschiede zwischen den einzelnen Einkristallen zu erkennen. Ein detaillierterer Vergleich ist anhand der durch den optischen Fit bestimmten dielektrischen Funktion möglich, die in Abbildung 4.25 dargestellt ist. Sowohl im Real- als auch im Imaginärteil der dielektrischen Funktion ist hauptsächlich eine Änderung oberhalb von etwa 2,5 eV sichtbar. Für den mit 5% Bismut dotierten MAPbBr-Einkristall ist auch unterhalb dieser Energie ein Offset im Realteil ε_1 von rund 0,15 zu erkennen, der jedoch nicht bei dem mit 1% aber auch nicht bei dem mit 10% Bismut dotierten Kristall auftritt. Somit kann vermutet werden, dass es sich hier nicht um eine systematische Änderung der optischen Eigenschaften handelt, zumal im Mittelinfraroten der gleiche dielektrische Hintergrund des Kristalls ermittelt wurde. Zu erkennen ist jedoch, dass der Realteil ε_1 oberhalb der Bandlücke des Materials mit zunehmender Dotierung kleiner wird. Im Imaginärteil ε_2 wird besonders ersichtlich, dass der bei 3,2 eV liegende Oszillator schwächer wird, sodass auch die Absorption im Bereich oberhalb der Bandlücke des Materials kleiner wird. Auffällig ist, dass der Imaginärteil des mit 10% Bismut dotierten Kristalls in diesem Energiebereich von den anderen abweicht. Anzumerken ist dabei, dass die Ψ - und Δ -Spektren (siehe Abbildung 4.24e und f) in diesem Bereich verrauscht sind und eine Modellierung der Spektren erschweren. Der Grund hierfür ist jedoch unbekannt. Möglich ist ein Einfluss aufgrund der Rauheit des Kristalls.

Insbesondere treten auch Änderungen im Bereich der Bandkante des Materials bei 2,3 eV auf. Zu erkennen ist mit zunehmender Dotierung von MAPbBr eine Verbreiterung der Bandkante, sodass diese immer mehr von der Form einer Stufenkante abweicht und der Kristall auch Photonen mit niedrigerer Energie als die Bandlücke des Materials absorbiert. Die Dämpfung γ des direkt an dieser Bandkante liegenden Oszillators (siehe Gleichung 2.3.10) nimmt dabei von 0,078 eV im Fall des undotierten MAPbBr bis auf 0,146 eV im Fall des mit 10%

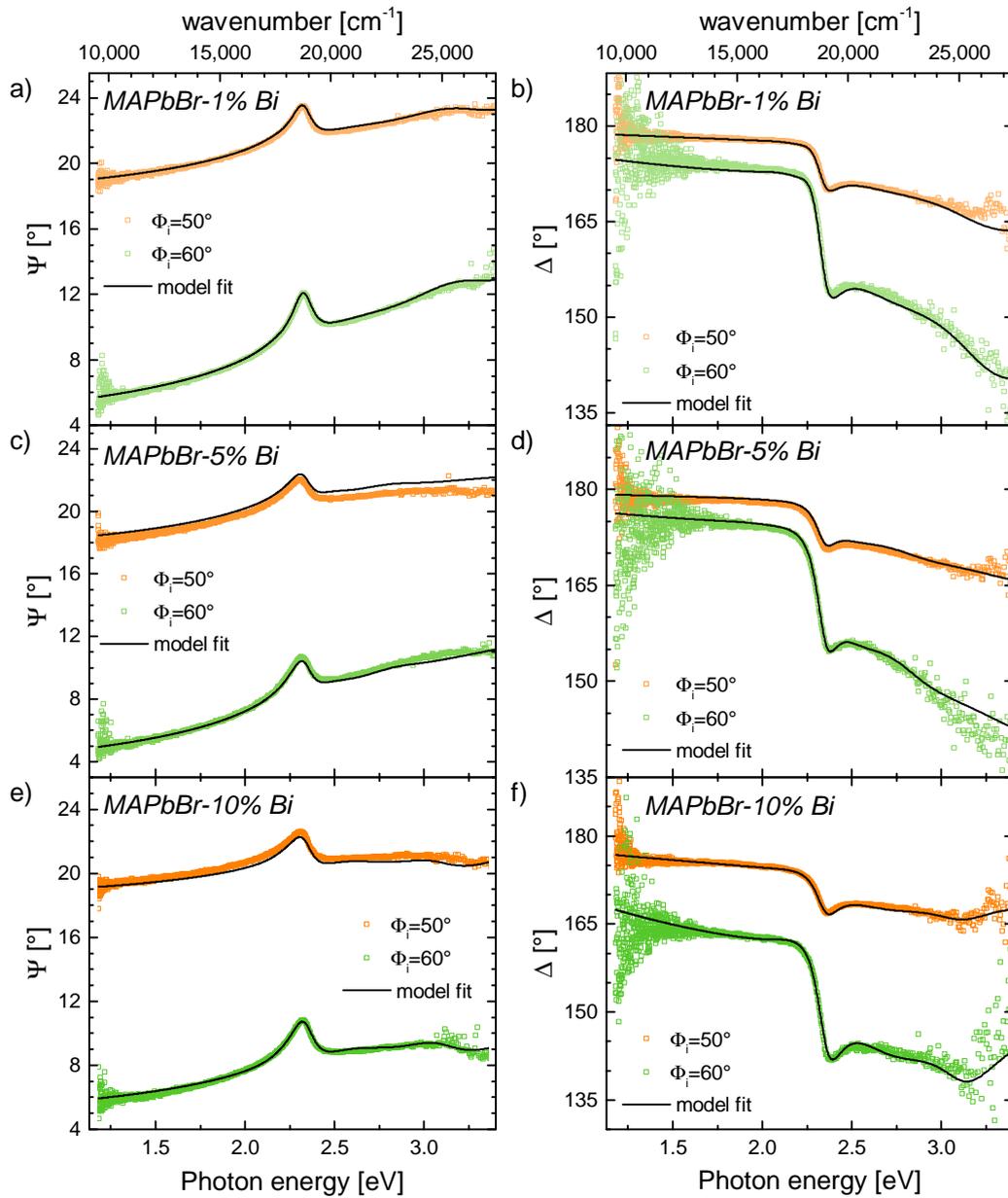


Abbildung 4.24: Ellipsometriemessungen und Fits im sichtbaren Spektralbereich (VIS) an MAPbBr mit 1% Bismut (a und b), MAPbBr mit 5% Bismut (c und d) sowie an MAPbBr mit 10% Bismut (e und f) für die Einfallswinkel (Φ_i) von 50° und 60° . Dargestellt sind jeweils die Amplitudenverhältnisse Ψ (a, c und e) sowie die Phasendifferenzen Δ (b, d und f).

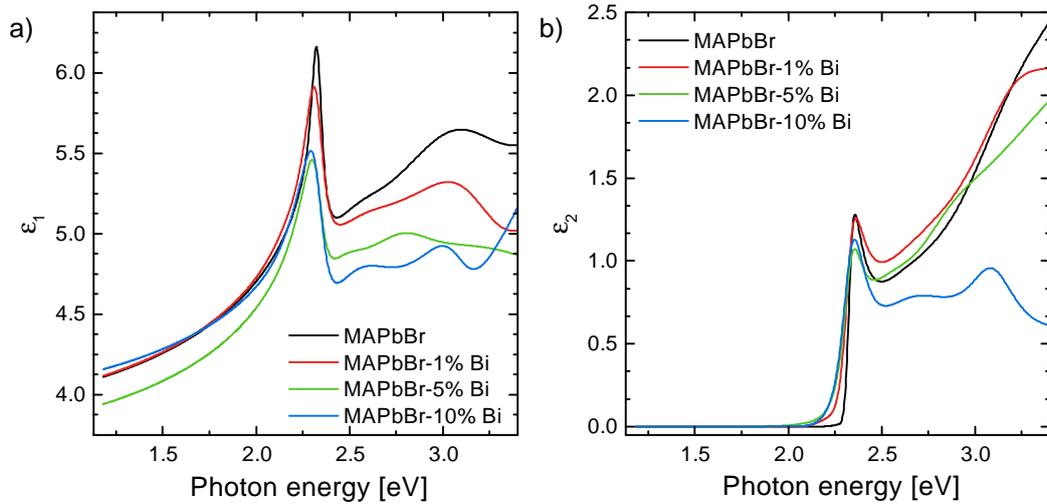


Abbildung 4.25: Dielektrische Funktion der mit Bismut dotierten MAPbBr-Einkristalle im sichtbaren Spektralbereich. a) Realteil ϵ_1 und b) Imaginärteil ϵ_2 der aus Abbildung 4.24 bestimmten optischen Eigenschaften.

Bismut dotierten MAPbBr-Kristalls zu.

In Abschnitt 4.3 wurde bereits in einem vereinfachten Modell die Farbe der Kristalle mit der Bandlücke des Materials verknüpft. So kann über die orangene Farbe des MAPbBr abgeschätzt werden, dass das Einsetzen der Lichtabsorption im Energiebereich grünen Lichtes liegen muss. Vereinfachend kann die Überlegung angestellt werden, dass für den tiefroten Farbeindruck des mit 10% Bismut dotierten MAPbBr-Einkristalls auch Licht unterhalb dieser Energien absorbiert werden muss. Dies deckt sich mit der ermittelten dielektrischen Funktion, die verdeutlicht, dass bereits Licht unterhalb der Bandlücke von MAPbBr absorbiert wird, da der Imaginärteil der dielektrischen Funktion zu kleineren Energien langsamer abklingt als es für den undotierten Kristall der Fall war.

Um die Änderungen der Bandlücke des Materials zu quantifizieren, kann zunächst die Bandlücke der Materialien mit Hilfe des Tauc-Plots ausgewertet werden. Dazu wird, wie bereits in Abschnitt 4.3 durchgeführt, der Absorptionskoeffizient mit Hilfe der dielektrischen Funktion berechnet und unter der Annahme eines direkten Halbleiters das Produkt $(\alpha h\nu)^2$ gegen die Photonenenergie $h\nu$ dargestellt. Mit Hilfe von Geraden können, wie sie in Abbildung 4.26 dargestellt sind, die Bandlücken als Schnittpunkt mit der Abszisse bestimmt werden.

Zum Vergleich ist in Abbildung 4.26 neben den dotierten Kristallen auch die Auswertung für den undotierten MAPbBr-Einkristall gezeigt, bei dem die Bandlücke bereits mit $(2,31 \pm 0,05)$ eV bestimmt wurde. Analog kann nun für die dotierten

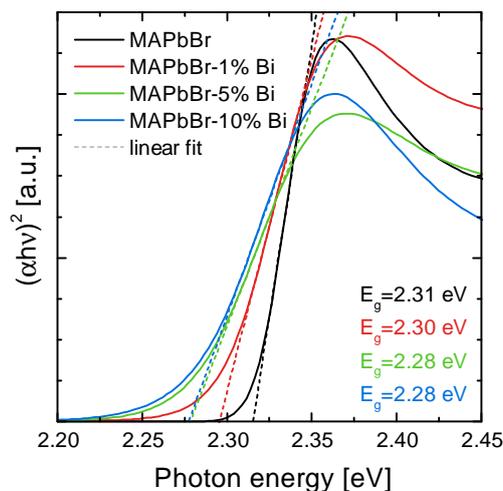


Abbildung 4.26: Tauc-Plots für aus der in Abbildung 4.25 dargestellten dielektrischen Funktion berechnetem Absorptionskoeffizienten nach Gleichung 2.1.12 für MAPbBr (schwarz), MAPbBr mit 1% Bismut dotiert (rot), MAPbBr mit 5% Bismut dotiert (grün) und MAPbBr mit 10% Bismut dotiert (blau). An die Kurven wurde eine lineare Funktion gefittet, deren Schnittpunkt mit $(\alpha h\nu)^2 = 0$ die Bandlücke angibt. Ermittelt wurden für MAPbBr $(2,31 \pm 0,05)$ eV, für MAPbBr-1% Bi $(2,30 \pm 0,04)$ eV, für MAPbBr-5% Bi $(2,28 \pm 0,03)$ eV und für MAPbBr-10% Bi $(2,28 \pm 0,05)$ eV.

Kristalle im Fall des mit 1% Bismut dotiertem MAPbBr eine Bandlücke von $(2,30 \pm 0,04)$ eV gefunden werden, im Fall des mit 5% Bismut dotiertem MAPbBr von $(2,28 \pm 0,03)$ eV und im Fall des mit 10% Bismut dotiertem MAPbBr von $(2,28 \pm 0,05)$ eV. Es zeigt sich somit eine Verringerung der Bandlücke durch Dotierung, wobei die Anregungsenergie im am stärksten dotierten Fall um 30 meV reduziert wurde.

Auch in der Arbeit von ABDELHADY et al. [157] wurde eine Verringerung der Bandlücke der Materialien durch Dotierung festgestellt. Jedoch ist die in der genannten Arbeit beobachtete Änderung der Bandlücke größer. So ändert sie sich von 2,17 eV im undotierten Fall um 280 meV, auf 1,89 eV im Fall des mit 10% Bismut dotierten MAPbBr. Die Werte wurden ebenfalls über einen Tauc-Plot bestimmt, jedoch aus der aus Transmissionsmessung bestimmten Absorbanz der Einkristalle. Die Absorbanz A ist die logarithmische Differenz der Intensität des eintretenden Lichts (I_0) zum austretenden (I) $A = \log(I_0/I)$ und ist damit nach dem Lambert-Beerschen Gesetz direkt proportional zum Produkt aus Absorptionskoeffizient und Schichtdicke. Insofern unterscheidet sich die Messung von ABDELHADY et al. von dem Ergebnis aus 4.26 dadurch, dass sie in Transmissions- und nicht wie im Fall der Ellipsometrie in Reflexionsgeometrie durchgeführt wurde.

Um die Ursache dieser Abweichung zu ergründen, wurden mit Hilfe eines UV-VIS-Spektrometers von AVANTES Messungen an den in der vorliegenden Arbeit verwendeten Einkristallen in Transmissionsgeometrie durchgeführt. Dazu wurde der jeweilige Einkristall auf ein Glassubstrat gelegt und im Strahlengang des Spektrometers platziert. Die Methodik der Transmissionsmessungen im sichtbaren Spektralbereich gleicht der im Infraroten. Um den Einfluss von Strahlenquelle

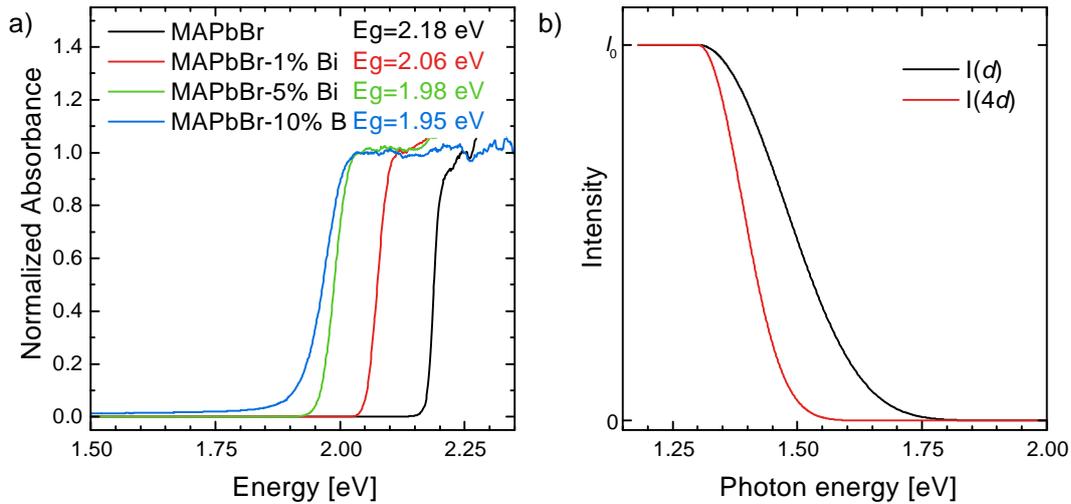


Abbildung 4.27: a) Aus Transmissionsmessungen bestimmte normalisierte Absorbanz der dotierten MAPbBr-Einkristalle. Aus diesen Messungen wurden für MAPbBr ($2,18 \pm 0,07$) eV, für MAPbBr-1% Bi ($2,06 \pm 0,08$) eV, für MAPbBr-5% Bi ($1,98 \pm 0,03$) eV und für MAPbBr-10% Bi ($1,95 \pm 0,03$) eV für die Bandlücken ermittelt. b) Schematische Darstellung für die Intensität des transmittierten Lichtes durch einen mit 10% Bi dotierten MAPbBr mit der Schichtdicke d und $4d$ nach dem Lambert-Beerschem Gesetz $I = I_0 \exp(-\alpha d)$.

und Umgebung zu minimieren, wurden die Messungen durch eine Referenzmessung geteilt, die durch das reine Glassubstrat stattfand.

Das Ergebnis dieser Messungen ist in Abbildung 4.27a dargestellt, wobei die Spektren für eine bessere Vergleichbarkeit normiert wurden. Zu erkennen ist zunächst der erwartete Verlauf: Während unterhalb einer charakteristischen Energie (der Bandlücke) die Probe kein Licht absorbiert, steigt die Absorption oberhalb einer charakteristischen Energie stark an.

Mit Hilfe der Dicke der jeweiligen Kristalle kann nun die Bandlücke über die bestimmte und in Abbildung 4.27a dargestellte Absorbanz durch den Tauc-Plot ermittelt werden ($\alpha = A/d$). Daraus ergibt sich für den undotierten MAPbBr-Kristall eine Bandlücke von ($2,18 \pm 0,07$) eV, für mit 1%, 5% und 10% Bismut dotierten MAPbBr-Einkristallen ergeben sich Bandlücken von jeweils ($2,06 \pm 0,08$) eV, ($1,98 \pm 0,03$) eV beziehungsweise ($1,95 \pm 0,03$) eV. Damit weichen die über diese Methode ermittelten Werte signifikant von den mit Hilfe der optischen Modellierung ermittelten und von den über den Tauc-Plot in Abbildung 4.26 ermittelten Werten ab. Die Bandlücken zeigen damit eine deutlich größere Änderung von 230 meV und liegen viel dichter an den von ABDELHADY et al. veröffentlichten Werten, obwohl sie an den gleichen Kristallen gemessen wurden. Fraglich ist nun, worin der Unterschied der beiden Messmethoden liegt.

4 Optische Eigenschaften von Methylammonium-Blei-Halogeniden

Die Absorbanz wird durch die durch einen Kristall transmittierte Lichtintensität bestimmt, während die Ellipsometriemessungen in Reflexionsgeometrie durchgeführt werden.

Durch das Lambert-Beersche Gesetz wird der Zusammenhang zwischen dem Absorptionskoeffizienten α und der Schichtdicke d eines Materials mit der Intensität I des transmittierten Lichtes im Vergleich zur ursprünglichen Intensität I_0 beschrieben. Das bedeutet, dass mit steigender Schichtdicke eines Materials die transmittierte Lichtintensität sinkt. Unterhalb der Bandkante eines halbleitenden Materials wird im Allgemeinen kein Licht absorbiert; die gemessene Intensität des Lichtes ist hoch. Oberhalb der Bandkante wird Licht absorbiert; die gemessene Intensität ist niedrig. Abbildung 4.27b zeigt nun den berechneten Intensitätsverlauf aus dem Lambert-Beerschen Gesetz für einen Kristall mit der Schichtdicke d (schwarz) und der vierfachen Schichtdicke $4d$ (rot), wobei der Absorptionskoeffizient des mit 10% Bismut dotierten Einkristalls genutzt wurde. Zu erkennen sind klar die zu erwartenden Intensitätsunterschiede, wenn die Dicke des Kristalls erhöht wird. Problematisch bei diesen Kristallen ist nun, dass das Einsetzen der Absorption der Kristalle an der Bandlücke nicht einer Stufenfunktion gleicht, sondern vielmehr, wie es in Abbildung 4.25b zu erkennen ist, gegenüber dem undotierten MAPbBr verbreitert ist. Mit anderen Worten: Der Kristall absorbiert auch unterhalb der Bandlücke E_g Licht.

Dieser zunächst gering erscheinende Effekt wird jedoch wichtig, sobald die Schichtdicke größer wird. Da die Kristalldicke einige Millimeter beträgt, wird trotz des geringen Absorptionskoeffizientens unterhalb der Bandlücke Licht mit der Energie E' ($E' < E_g$) absorbiert. Bei hinreichender Dicke ist aufgrund des langen Lichtweges durch den Kristall die Intensität des Lichtes mit der Energie E' null. Im Transmissionsspektrum erscheint somit das Einsetzen der Bandlücke bei geringeren Energien. Nutzt man nun die durch diese Transmissionsmessungen ermittelte Absorbanz, um über den Tauc-Plot die Bandlücke zu bestimmen, muss diese bei geringeren Energien als die durch die dielektrische Funktion bestimmte liegen.

Dies kann auch an einem einfachen Rechenbeispiel verdeutlicht werden: Durch UV-VIS-Ellipsometriemessungen wurde mit Hilfe der dielektrischen Funktion die Bandlücke des 2 mm dicken und mit 10% Bismut dotierten MAPbBr-Einkristalls mit 2,28 eV bestimmt. Berechnet man für die Photonenergie von 2 eV anhand der ermittelten dielektrischen Funktion die Dicke, in der die Intensität des Lichtes auf 1% der ursprünglichen abgefallen ist, so ergibt sich ein Wert von 0,5 mm. Dieser Wert liegt klar unter der Kristalldicke, womit in Transmissionsmessung, wie sie in Abbildung 4.27a dargestellt ist, keine Intensität des Lichtes nach Transmission mehr gemessen werden kann. Es kann daraus geschlossen werden, dass die durch Transmissionsmessungen bestimmte Bandlücke der Materialien aufgrund der Verbreiterung der Bandkante verfälscht ist.

Die im sichtbaren Spektralbereich erworbenen Erkenntnisse weisen somit weniger auf eine Verringerung der Bandlücke der Materialien hin, sondern vielmehr auf eine durch das Dotieren verursachte Verbreiterung der Bandkante (*band tailing*), wodurch auch Licht mit Energien, die kleiner als die Bandlücke sind, absorbiert werden kann. Dies erklärt auch die Farbänderung der Kristalle von orange bis zum tiefrot, da Licht mit geringerer Energie, als die von der Bandkante vom undotierten MAPbBr definierte, absorbiert werden kann.

Abschließend kann festgestellt werden, dass durch das Einbringen von Bismut in die Ausgangslösung zur Herstellung von MAPbBr-Einkristallen die optischen Eigenschaften im Fern- und Mittelinfraroten im Vergleich zum undotierten Einkristall sehr schwach bis gar nicht beeinflusst werden, während Änderungen im sichtbaren Spektralbereich auftreten. Dies ist bereits durch die ändernde Farbe der Kristalle augenscheinlich.

Durch Auswertung der durch Modellierung erhaltenen dielektrischen Funktion konnte gezeigt werden, dass sich die Bandlücke des Materials nur geringfügig ändert, jedoch eine Verbreiterung der Bandkante auftritt, die Grund für die Farbänderung der Kristalle ist.

4.5 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Die dielektrische Funktion von Methylammonium-Blei-Halogeniden ist in den einzelnen, in dieser Arbeit untersuchten, energetischen Bereichen von unterschiedlichen Beiträgen geprägt. Während im Ferninfraroten die Schwingungen des anorganischen Gitters angeregt werden, ist der mittelinfrarote Spektralbereich von den Molekülschwingungen des organischen Methylammonium-Kations geprägt. Im sichtbaren Spektralbereich hingegen werden die elektronischen Übergänge in den Materialien angeregt.

Im Ferninfraroten konnte durch Modellierung der Spektren mit Hilfe von anharmonischen Oszillatoren nach GERVAIS die longitudinal- und die transversal-optischen Frequenzen der Methylammonium-Blei-Halogenide bestimmt werden. Es zeigt sich dabei aufgrund der an der Schwingung neben dem Blei beteiligtem Halogenatom eine Erhöhung der TO- und LO-Frequenzen vom MAPbI zum MAPbCl. Im Rahmen der Polaronentheorie der schwachen Kopplung zwischen dem Ladungsträger und dem Gitter konnte die im Fall der durch Streuung an optischen Phononen limitierten Mobilität eine obere Grenze von $(197 \pm 30) \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ für MAPbI, von $(158 \pm 30) \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ für MAPbBr und von $(58 \pm 30) \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ für MAPbCl bestimmt werden.

4 Optische Eigenschaften von Methylammonium-Blei-Halogeniden

Die optischen Eigenschaften im Mittelinfraroten sind vom Methylammonium-Kation geprägt, werden jedoch auch vom umgebenden anorganischen Gitter indirekt beeinflusst. So ist eine Blauverschiebung aller Schwingungsbanden des Kations in der Serie von MAPbI zum MAPbCl zu beobachten. Außer dieser Verschiebung sind die optischen Eigenschaften der drei Methylammonium-Blei-Halogenide identisch und die im Spektrum auftretenden Peaks konnten durch Vergleich mit Hilfe von Störungstheorie-Rechnungen den Schwingungsmoden des Moleküls zugeordnet werden.

Insbesondere wurden im mittelinfraroten Spektralbereich die optischen Eigenschaften von Dünnschicht und dem entsprechenden Einkristall verglichen. Dabei wurde eine sehr gute Übereinstimmung der Spektren im Fall von MAPbI gefunden. Für MAPbBr und MAPbCl zeigte sich eine sehr gute Übereinstimmung hinsichtlich der Anzahl und Position der Oszillatoren, jedoch geringere Abweichungen für die Oszillatorstärken sowie des dielektrischen Hintergrundes.

Der an den Einkristallen in MIR bestimmte dielektrische Hintergrund deckt sich mit der dielektrischen Funktion der Kristalle im sichtbaren Spektralbereich. In dem durch elektronische Übergänge geprägten Frequenzbereich konnte dabei die dielektrische Funktion sowie die Bandlücke der Materialien mit sehr guter Übereinstimmung zu Literaturwerten gefunden werden.

Aufbauend auf die zuvor durchgeführte Charakterisierung von MAPbBr wurden mit Bismut dotierte Einkristalle untersucht, wobei im Gegensatz zu bereits veröffentlichten Daten zu diesem System keine signifikante Verkleinerung der Bandlücke, sondern vielmehr eine Verbreiterung der Bandkante festgestellt werden konnte.

Mit Hilfe der in diesem Kapitel durchgeführten optischen Charakterisierung der Methylammonium-Blei-Halogenid-Kristalle konnte die dielektrische Funktion im Bereich von 30 cm^{-1} bis 27.000 cm^{-1} bestimmt werden.

Die so gewonnene Kenntnis über die optischen Eigenschaften der Methylammonium-Blei-Halogenide wird in dem nun folgenden Kapitel zum einen genutzt, um einen Effekt in MAPbI zu beschreiben, wenn dieses Luftfeuchtigkeit ausgesetzt wird. Zum anderen werden aufbauend auf die ermittelte dielektrische Funktion von MAPbI die optischen Eigenschaften des Materials in Solarzellenschichtstapeln untersucht.

5 Wassereinlagerung in Methylammonium-Bleiodid

In der Literatur wurde bereits der Einfluss von Wasser auf die optoelektronischen Eigenschaften von auf MAPbI basierenden Solarzellen diskutiert. So wurde gezeigt, dass durch die Zugabe kleiner Wassermengen während des Kristallisationsprozesses die Leistungsfähigkeit des entstehenden Bauteils verbessert werden kann [158–162]. Auch wurde demonstriert, dass eine Behandlung der Bauelemente mit Luftfeuchtigkeit nach der Herstellung positive Effekte auf die Photolumineszenz und die photovoltaischen Eigenschaften der Solarzelle hat [159], während eine länger andauernde Exposition zur Degradation des Bauteils führt [163]. Denn wird dieses längerfristig der Luftfeuchtigkeit ausgesetzt, so entsteht das farblose Methylammonium-Bleiodid-Monohydrat ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) oder bei noch längerer Exposition das Methylammonium-Bleiodid-Dihydrat ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) [164]. Dabei handelt es sich um einen nur teilweise reversiblen Prozess [164, 165], der jedoch schlussendlich unter dem Vorhandensein von flüssigem Wasser zur Dekomposition des Materials in Methylammoniumiodid ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$) und Bleiodid (PbI_2) führt [166].

Im folgenden Kapitel wird jedoch ein Effekt vorgestellt, der bei deutlich geringeren als denen in der Literatur beschriebenen relativen Luftfeuchtigkeiten auftritt. Auch geht er mit keiner Änderung der optischen Eigenschaften im sichtbaren Spektralbereich sowie keiner Änderung der Kristallstruktur der MAPbI-Dünnschichten einher. Ebenfalls handelt es sich um einen vollkommen reversiblen Prozess, der mit Hilfe von IR-Spektroskopie und elektrischen Messungen untersucht wurde. Die in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse sind bereits in *Chemistry of Materials* veröffentlicht [97]. Daher sind viele der gezeigten Abbildungen der Veröffentlichung entnommen. Die ermittelten IR-Spektren wurden dabei zusammen mit TOBIAS GLASER aufgenommen. Die elektrischen Messungen hingegen wurden von CHRISTIAN MÜLLER und MARCEL PLOGMEYER¹ durchgeführt und evaluiert, sollen hier aber für ein umfassendes Bild des Prozesses kurz dargestellt werden.

¹Kirchhoff-Institut für Physik, Universität Heidelberg und InnovationLab, Heidelberg.

5.1 Infrarot-Messungen

Zunächst soll auf die Infrarot-Messungen eingegangen werden, die an MAPbI-Dünnschichten durchgeführt wurden, wie sie bereits in Abschnitt 4.2.1 dargestellt sind.

5.1.1 Einfluss von Umgebungsbedingungen auf das Spektrum von MAPbI₃

Abbildung 5.1 vergleicht das relative Transmissionsspektrum eines 300 nm dicken MAPbI-Films auf Silizium in Vakuum (schwarz, 3 mbar) mit dem Spektrum des Films in Luft unter Umgebungsbedingungen (45% relative Luftfeuchtigkeit, RH) in Dunkelheit. Das Spektrum unter Umgebungsbedingungen wurde unmittelbar nach Belüftung des Spektrometers mit Umgebungsluft gemessen. Lediglich aufgrund kurzer Wartezeit, die für die Stabilisierung des Spektrometers notwendig ist, beträgt der zeitliche Abstand beider Spektren eine Minute.

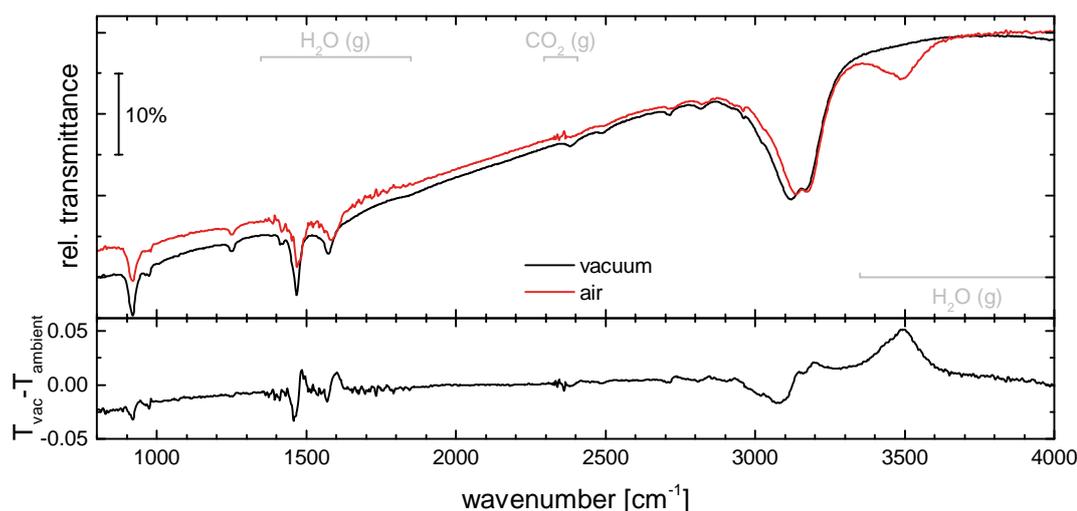


Abbildung 5.1: Relatives Transmissionsspektrum eines 300 nm dicken MAPbI-Films auf Siliziumsubstrat unter Vakuum (schwarz, 3 mbar) und unter Umgebungsbedingungen (rot, 22 °C 45% RH). Markiert sind die Spektralbereiche, in denen jeweils die in der Luft enthaltenen Gase (g) IR-aktive Schwingungen zeigen. Im unteren Teil der Abbildung ist die Differenz der beiden im oberen Teil gezeigten Spektren dargestellt. Abbildung wurde modifiziert aus [97] übernommen.

Im Spektrum sind noch Einflüsse nicht ganz stabiler Messbedingungen sichtbar, sodass im Bereich zwischen 1300 cm^{-1} bis 1850 cm^{-1} und über 3300 cm^{-1} die Schwingungsanregungen des gasförmigen Wassers (also der Luftfeuchtigkeit) sowie im Bereich um 2350 cm^{-1} Schwingungsbanden des in der Luft vorkommenden

gasförmigen CO_2 sichtbar sind [167]. Die entsprechenden Bereiche wurden in Abbildung 5.1 markiert. Im unteren Teil dieser Abbildung wurden die unter Vakuum (vac) und unter Umgebungsbedingungen (air) gemessenen Spektren voneinander subtrahiert, sodass deutlich die Änderungen erkannt werden können. Die größte sichtbare Änderung des Spektrums ist ein neu auftretender Peak bei 3500 cm^{-1} . Außerdem ist eine Änderung im Bereich der NH-Streckschwingungen um 3150 cm^{-1} sichtbar: die Intensität beider Streckschwingungsmoden nimmt ab und beide werden blauverschoben, ihre Anregung liegt bei höheren Energien. So verschiebt sich die symmetrische NH-Streckschwingung von 3120 cm^{-1} nach 3136 cm^{-1} , während bei der asymmetrischen Streckschwingung eine kleinere Verschiebung von 3170 cm^{-1} nach 3176 cm^{-1} sichtbar ist. Auch im Fingerprintbereich sind geringe Änderungen der Banden zu beobachten, die jedoch innerhalb der Auflösung von 4 cm^{-1} liegen. Lediglich die Schwingungsmoden, die den Biegeschwingungen der Ammoniumgruppe zugeordnet werden können, zeigen größere Änderungen, die bei einem Shift von 6 cm^{-1} für die symmetrische und bei etwa 12 cm^{-1} für die asymmetrische Biegeschwingung liegen. Aufgrund der überlagerten Schwingungsbanden des gasförmigen Wassers der Umgebung, ist eine eindeutige Aussage in diesem Bereich jedoch nicht möglich.

Der beschriebene Effekt wurde dabei an einer Vielzahl von Proben gemessen, sowohl an Proben die durch den im Abschnitt 3.3.1 vorgestellten Koverdampfungsprozess als auch durch Rotationsbeschichtung hergestellt wurden. Außerdem wurde dieser Effekt an Proben beobachtet, die nach dem Koverdampfungsprozess nicht ausgeheizt wurden (*not annealed*). Die Spektren dieser Proben sind zum Vergleich in Abbildung A.10a im Anhang dargestellt.

Abbildung 5.2a zeigt den Bereich um die NH-Streckschwingungen sowie den neu auftretenden Peak vergrößert. Zu erkennen ist, dass dieser aus zwei Schwingungsbanden besteht, eine bei 3430 cm^{-1} und eine bei 3500 cm^{-1} . Um die Ursache dieses Effekts zu ergründen, wurden Messungen in verschiedenen Atmosphären durchgeführt. Dazu wurde der in Abbildung A.1 dargestellte Aufbau des Spektrometers um eine die Probe umhüllende Kammer erweitert, die in der Masterarbeit des Autors entwickelt wurde [33]. Damit kann in einem geringen Volumen von etwa 50 ml um die Probe schnell eine definierte Atmosphäre erzeugt werden. Somit kann die Probe *in situ* untersucht werden. Das Ergebnis dieser Untersuchungen ist in Abbildung 5.2 dargestellt.

Die Probe wurde dabei nacheinander in der in Abbildung 5.2b aufgelisteten Reihenfolge verschiedenen Gasen ausgesetzt. Sodann wurde ein Spektrum des 200 nm dicken MAPbI-Films auf Silizium unter Umgebungsbedingungen gemessen (rot), welches sehr ähnlich zu dem des 300 nm dicken Films aus Abbildung 5.2a ist. Durch Fluten der Probenkammer mit gasförmigem Stickstoff (N_2) wurden diese Änderungen wieder rückgängig gemacht und das gleiche Spektrum wie unter Vakuumbedingungen erzielt: erneute Rotverschiebung der NH-Streckschwingungen

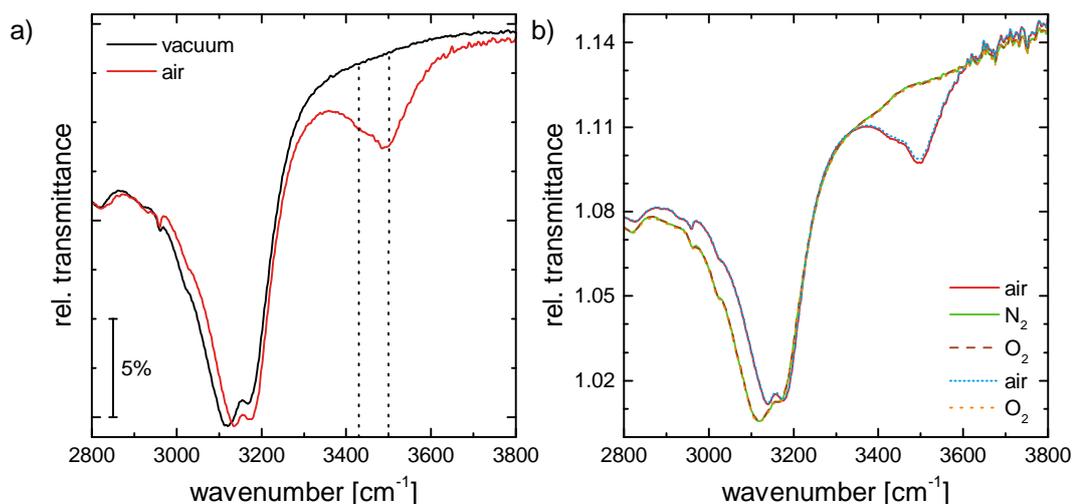


Abbildung 5.2: a) Bereich der NH-Streckschwingungen eines 300 nm dicken MAPbI-Films auf Silizium (aus Abbildung 5.1). b) IR-Spektrum eines 200 nm dicken MAPbI-Films auf Silizium unter verschiedenen Atmosphären. Die Probe wurde in nachstehender Reihenfolge den Gasen ausgesetzt: Umgebungsbedingungen (rot, 45% RH), Stickstoff (grün), Sauerstoff (braun gestrichelt), erneut Umgebungsbedingungen (blau gepunktet) und Sauerstoff (orange gestrichelt). Abbildung wurde modifiziert aus [97] übernommen.

und Verschwinden des neu auftretenden Peaks.

Setzt man die Probe nun einer reinen Sauerstoff-Atmosphäre (O_2) aus, ändert sich das Spektrum nicht, es ist damit deckungsgleich mit dem in Stickstoff und Vakuum. Wurde die Probe nun im direkten Anschluss an die Sauerstoff-Atmosphäre erneut Umgebungsbedingungen ausgesetzt, so traten die bereits beschrieben und in Abbildung 5.2a dargestellten Änderungen abermals auf, die durch anschließende erneute Zufuhr von Sauerstoff rückgängig gemacht werden konnten.

Diese Messreihe zeigt zum einen die hohe Reversibilität des Prozesses, sodass innerhalb weniger 10 Sekunden (die durch den Messaufbau limitiert werden) das Umschalten zwischen beiden Zuständen erreicht werden kann. Zum anderen lässt die Tatsache, dass dieser Effekt unter Umgebungsbedingungen, jedoch aber nicht unter Stickstoff- oder Sauerstoffatmosphäre auftritt, den Schluss zu, dass das in Luft enthaltene Wasser ursächlich für diesen Prozess sein muss. Unterstützt wird diese Erkenntnis dadurch, dass die um 3500 cm^{-1} auftretenden Schwingungsbanden den OH-Streckschwingungen des Wassermoleküls zugeordnet werden können [168]. Dass, wie in Abbildung 5.2a gezeigt, zwei einzelne OH-Peaks ausgemacht werden können, deutet auf separierte Wassermoleküle hin, die sich nicht in einem über Wasserstoffbrückenbindungen verbundenen dreidimensionalen Netzwerk befinden. So ist dieser Peak vergleichbar mit separierten Wassermolekülen in Lösemitteln [169] oder an invertierten Mizellen [170] und nicht mit dem von

flüssigem (dreidimensionalen) Wasser [171]. Die Tatsache, dass beide Peaks, also die symmetrische und asymmetrische OH-Streckschwingung sichtbar sind, lässt den Schluss zu, dass sich beide Bindungen in einer (energetisch) ähnlichen Umgebung befinden, da sie Wasserstoffbrückenbindungen mit ähnlicher Stärke ausbilden. Betrachtet man nun die Änderung der NH-Streckschwingungen, so kann aufgrund der Stärke der Änderung davon ausgegangen werden, dass es sich bei der Ein- beziehungsweise Anlagerung von Wasser nicht um einen Oberflächeneffekt handelt, sondern vielmehr um das Eindringen von Wassermolekülen in das Material (dem *Bulk*). Dies wird auch durch den Einfluss variierender Schichtdicke auf den Effekt unterstrichen, auf die im nächsten Abschnitt eingegangen werden soll.

Da, wie bereits erläutert, die NH-Streckschwingungen sehr empfindlich auf Wasserstoffbrückenbindungen sind, muss sich das Wasser folglich so einlagern, dass es sich zwischen dem Methylammonium-Kation und dem PbI_3 -Käfig befindet. Schematisch ist die Einlagerung in Abbildung 5.3 dargestellt. Dabei interagiert das Sauerstoffatom des Wassermoleküls mit dem MA-Kation, während die OH-Gruppe des Wassers mit dem Iod des umgebenden Käfigs wechselwirkt. Durch die Wechselwirkung des Sauerstoffatoms mit einer der NH-Gruppen, wird eine Änderung in der NH_3^+ -Gruppe induziert, sodass sie zu einer NH_2 -Gruppe mit höherer Schwingungsfrequenz umgewandelt wird. Die Einlagerung der Wassermoleküle muss dabei über Defekte und Korngrenzen erfolgen, da die Stärke des neu auftretenden OH-Peaks von der Mikrostruktur der Proben abhängt. So ist im Anhang zum Vergleich des relativen Reflexionsspektrums eines ebenfalls 300 nm dicken MAPbI-Films auf Gold (Abbildung A.11a) gezeigt, bei dem der auftretende OH-Peak stärker ausfällt. Aus der Abbildung A.11b wird dabei ersichtlich, dass die Morphologie dieser Schicht mit einer Rauheit von (26 ± 2) nm höher ausfällt, als die der Filme auf Silizium (typische Rauheit unter 20 nm) und somit die Einlagerung von Wassermolekülen begünstigt.

Bei MAPbI-Einkristallen ist, auch wenn diese über mehrere Stunden Umgebungsbedingungen ausgesetzt sind, keine Änderung der NH-Streckschwingung oder ein auftretender OH-Peak zu beobachten, wie es Abbildung A.10b zeigt. Um die NH-Schwingungen zu beeinflussen, muss das Wasser in die Körner eindringen und kann so den in Abbildung 5.2a gezeigten Effekt erzielen. Die Wechselwirkungsenergie der Wassermoleküle muss dabei so niedrig sein, dass sie beweglich bleiben und die Kristallite und damit den Dünnfilm verlassen können. Diese Schlussfolgerung deckt sich mit theoretischen Berechnungen zur Wassereinlagerung in MAPbI [172, 173], die zeigen, dass Wassermoleküle in den MAPbI-Kristall eindringen können. In der Arbeit von MOSCONI et al. [173] wurde darüber hinaus gezeigt, dass die Wassereinlagerung ohne Änderung der Kristallstruktur auftreten kann, was mit den von CARLO BRZUSKA und ROLAND SCHEER an den vorliegend verwendeten Proben durchgeführten Röntgenbeugungsmessungen

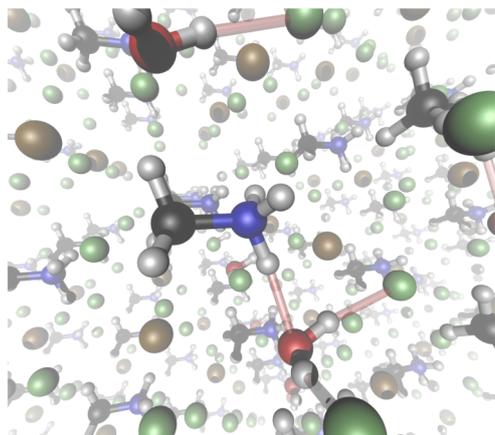


Abbildung 5.3: Darstellung des eingelagerten Wassermoleküls in MAPbI₃: In der Mitte befindet sich das Methylammonium-Kation (CH_3NH_3^+) welches mit dem Wassermolekül (H_2O) interagiert, welches sich zwischen dem Methylammonium-Kation und dem äußeren PbI_3 -Käfig befindet. Dargestellt ist dabei Kohlenstoff (schwarz), Stickstoff (blau), Wasserstoff (weiß), Sauerstoff (rot) und Iod (grün). Abbildung ist aus [97] übernommen und wurde von CHRISTIAN KREKELER erstellt.

(XRD) übereinstimmt [97]. Weiterhin wurde von MOSCONI et al. vorhergesagt, dass sich die Bandlücke von MAPbI₃ durch die Aussetzung der Probe gegenüber Luft um nur 0,05 eV für geringe Luftfeuchtigkeiten vergrößert. Auch dies stimmt mit den an diesen Proben durchgeführten sichtbaren Absorptions- und Photolumineszenzmessungen überein [97].

5.1.2 Bestimmung des Luftfeuchtigkeits-Schwellwertes

Fraglich ist nun, ob die Stärke der Wassereinlagerung von der die Probe umgebenden Luftfeuchtigkeit abhängt. Deshalb wurden Untersuchungen in einer Atmosphäre mit kontrollierter Luftfeuchtigkeit durchgeführt. Dazu wurde der im vorangegangenen Kapitel vorgestellte Aufbau zur *in situ* Messung der Probe in verschiedenen Gasatmosphären erweitert: Der Gaseinlass in die zur Probe umgebende Messkammer bestand aus zwei zusammengeführten Gasleitungen. Eine der beiden Leitungen führte dabei reinen gasförmigen Stickstoff, während das Gas der zweiten Leitung zuvor durch ein System aus zwei Glasflaschen geleitet wurde, um den genutzten Stickstoff mit Luftfeuchtigkeit anzureichern. Dazu war die erste der beiden Glasflaschen zur Hälfte mit Reinstwasser gefüllt, durch das der gasförmige Stickstoff hindurchgeführt (gesprudelt) wurde. Der so entstandene *feuchte* Stickstoff, der als gesättigt (100% RH) angenommen werden kann, wurde am oberen Ende der Flasche abgeführt und in die zweite Flasche geleitet. Sie diente zum einen als Reservoir für mit Wasser gesättigten Stickstoff und zum anderen zum Abfangen von flüssigem Wasser, sollte dieses durch den Sprudelprozess in der ersten Flasche in die Leitungen geraten. Nach Passieren der zweiten Flasche wurde der mit Wasserdampf gesättigte Stickstoff mit dem trockenen Stickstoff vereint. Über Ventile konnte das Verhältnis beider Gase und damit die relative Luftfeuchtigkeit eingestellt werden. Durch ein vor dem Einlass zur Messkammer befindliches Hygrometer konnte anschließend die relative

Luftfeuchtigkeit bestimmt und ihre Konstanz kontrolliert werden.

In Abbildung 5.4a ist das relative Transmissionsspektrum eines 300 nm dicken MAPbI-Films auf Silizium für verschiedene Luftfeuchtigkeiten gezeigt. Die Spektren wurden dabei in direkter Reihenfolge aufgenommen, sodass der zeitliche Abstand durch den Stabilisierungsprozess mit etwa einer Minute vorgegeben ist.

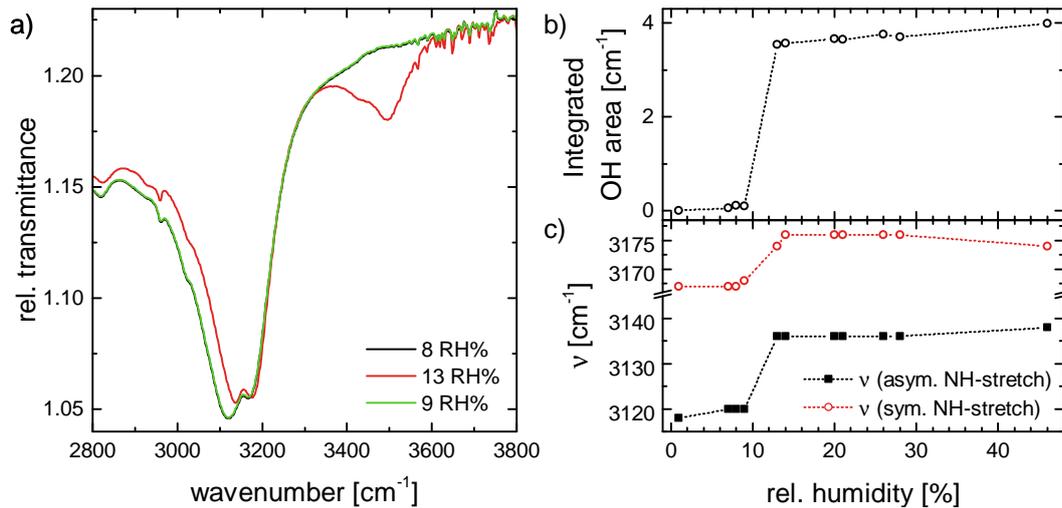


Abbildung 5.4: a) Relatives Transmissionsspektrum eines 300 nm dicken MAPbI-Films auf Silizium unter Stickstoffatmosphäre mit verschiedener relativer Luftfeuchtigkeit in der direkten Reihenfolge 8% RH (schwarz), 13% RH (rot) und 9% RH (grün). b) Integrierte Fläche des OH-Peaks im Bereich von 3360 – 3600 cm⁻¹ in Abhängigkeit von der Luftfeuchtigkeit. Für die berechneten Flächen wurde eine lineare Basislinie angenommen und das Spektrum in Stickstoffatmosphäre subtrahiert. c) Peakposition der symmetrischen und asymmetrischen NH-Streckschwingung in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchtigkeit. Abbildung wurde modifiziert aus [97] übernommen.

Das Spektrum bei 8% RH unterscheidet sich dabei nicht von den zuvor gezeigten Spektren in Vakuum oder trockenem Stickstoff. Wird die Luftfeuchtigkeit jedoch auf 13% RH erhöht, so sind die bereits im vorherigen Abschnitt beschriebenen Änderungen der NH-Streckschwingungen sowie die neu auftretenden OH-Peaks sichtbar. Wird die Luftfeuchtigkeit nun wieder auf 9% RH reduziert, so verschwindet das eingelagerte Wasser. Es wurden nun Spektren für verschiedene relative Luftfeuchtigkeiten aufgenommen. In Abbildung 5.4b ist die Fläche der OH-Peaks (integriert im Bereich von 3360 cm⁻¹ bis 3600 cm⁻¹) in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchtigkeit dargestellt. Dabei wurden die Spektren durch eine lineare Basislinie korrigiert und das Spektrum in reinem Stickstoff von diesen Spektren subtrahiert. Analog dazu sind in Abbildung 5.4c die Peakpositionen der asymmetrischen (schwarz) und der symmetrischen NH-Streckschwingung

(rot) dargestellt. Beide Abbildungen zeigen die gleiche Abhängigkeit: Während unterhalb von 10% RH keine Wassereinlagerung auftritt, so ist ein abrupter Anstieg oberhalb von 10% RH festzustellen, der sich jedoch bis hin zu höheren Luftfeuchtigkeiten nur noch wenig ändert. Der Fehler in der Messung der relativen Luftfeuchtigkeit liegt in diesem Messbereich bei 5% RH. Das bedeutet, dass bereits bei $(10 \pm 5)\%$ RH eine gesättigte Besetzung von MAPbI mit Wassermolekülen auftritt. Die Tatsache, dass sich die Peakpositionen gleich zur OH-Peakfläche (Abbildung 5.4b und c) verhalten, bestätigt die im vorherigen Abschnitt getroffenen Aussagen über die Position des eingelagerten Wassermoleküls.

Nutzt man nun das in Abschnitt 4.2.1 vorgestellte Dünnschicht-Modell für MAPbI und erweitert es um zwei Oszillatoren zur Beschreibung der OH-Peaks, so können die Spektren der mit Wasser eingelagerten Dünnschichten angefüllt werden. Abbildung 5.5a zeigt den Imaginärteil ε_2 der dielektrischen Funktion für verschieden dicke Dünnschichten.

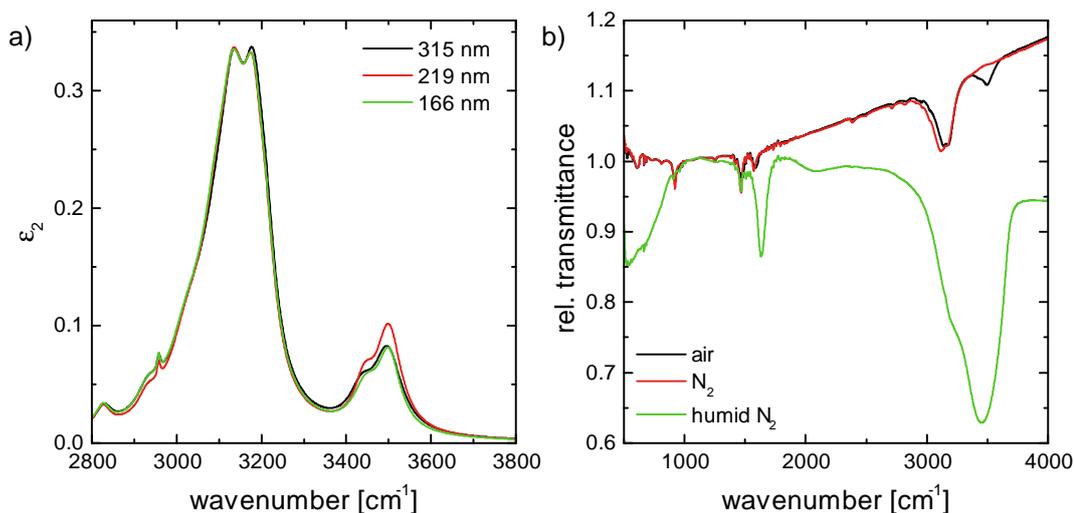


Abbildung 5.5: a) Imaginärteil ε_2 verschieden dicker MAPbI-Filme mit zwei zusätzlichen OH-Oszillatoren. b) Relatives Transmissionsspektrum eines 300 nm dicken MAPbI-Films unter Luft, Stickstoff und unter mit Wasser gesättigter Stickstoffatmosphäre. Abbildung wurde modifiziert aus [97] übernommen.

Zu erkennen ist, dass es in der dielektrischen Funktion zwischen dem 166 nm und dem 315 nm dicken Film nahezu keinen Unterschied gibt, wohingegen der 219 nm dicke Film leicht davon abweicht. Da die Filmstärke der abweichenden dielektrischen Funktion zwischen den beiden anderen liegt, kann davon ausgegangen werden, dass dieser Film eine andere Morphologie hat und somit die Wassereinlagerung begünstigt. Andernfalls müssten die OH-Peaks im Imaginärteil

der dielektrischen Funktion, sollten sie von der Schichtdicke abhängen, für den 315 nm dicken Film deutlich stärker ausfallen. Daraus kann geschlossen werden, dass die Wassereinlagerung in MAPbI nicht von der Schichtdicke abhängt, was die Tatsache unterstreicht, dass es sich hierbei um einen Prozess handelt, der sich nicht an der Oberfläche sondern im Bulk des Materials abspielt.

Mit Hilfe der dielektrischen Funktion kann nun die Anzahl von im Material befindlichen Wassermolekülen berechnet werden. Genutzt wird dazu das Integral über die in Abbildung 5.5a dargestellten OH-Peaks, welches mit Masse der Wasserstoffatome m_H , dem Volumen V sowie der Anzahl von Wasserstoffatomen N_H über den Ausdruck

$$\int_{\text{OH peak}} \omega \varepsilon_2 d\omega = \frac{\pi}{6\varepsilon_0 m_H} Z_T^2 \frac{N_H}{3V} \quad (5.1.1)$$

verknüpft ist [52, 174, 175]. Die darin enthaltene effektive Ladung der Schwingung wird als SZIGETI-Effektivladung bezeichnet und über den Ausdruck

$$Z_T^2 = Z_H^2 \frac{(\varepsilon_\infty + 2)^2}{9} \quad (5.1.2)$$

berechnet. Darin enthalten ist die dynamische effektive Ladung eines Wasserstoffatoms $Z_H = 0.42e$ in Wasser [176]. Somit kann die Oszillatordichte mit $4 \cdot 10^{27} \text{ cm}^{-3}$ berechnet werden, was bei einem Einheitszellenvolumen von 251.6 \AA^3 [120] und zwei Oszillatoren pro Wassermolekül einem Wassermolekül in jeder zweiten Einheitszelle entspricht.

Abbildung 5.5b zeigt nun abschließend das Spektrum eines MAPbI-Dünnsfilms, das einer mit Wasserdampf gesättigten Umgebung ausgesetzt wurde: Der OH-Peak um 3500 cm^{-1} ist deutlich stärker. Auch ist ein neu auftretender Peak bei 1640 cm^{-1} sichtbar. Beides sind Charakteristika von flüssigem Wasser [167], welches sich auf der Probe befindet. Dieses führt zur Bildung des Methylammonium-Bleiodid-Monohydrats ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) [164]. Dieser Prozess ist jedoch nur teilweise reversibel, da sich die Morphologie des Films nach Trocknung ändert. Damit unterscheidet sich der in diesem Kapitel beschriebene Prozess für geringe Luftfeuchtigkeiten mit einem Wassermolekül in jeder zweiten Einheitszelle deutlich von der Ausbildung des in der Literatur beschriebenen Monohydrats bei höheren Luftfeuchtigkeiten.

5.2 Elektrische Messungen

Ebenfalls untersucht wurde vorliegend der Einfluss der umgebenden Atmosphäre auf die elektrischen Messungen an lateralen Bauteilen aus MAPbI. Dabei wurde das MAPbI auf und zwischen zwei Goldelektroden, die einen Abstand von $200\ \mu\text{m}$ aufwiesen, gedampft. Abbildung 5.6a zeigt die Strom-Spannungskurven (I(V)-Kurven) eines solchen Bauteils mit einer $350\ \text{nm}$ dicken MAPbI-Schicht unter der Beleuchtung einer Sonne. Das bedeutet, dass die Lampe, die die Probe illuminiert ein sonnenähnliches Spektrum mit zur Sonne vergleichbaren Intensität aufweist. Charakterisiert wird die Intensität des Spektrums über den in der Luft der Erdatmosphäre zurückgelegten Weg, die so genannte Luftmasse oder *air mass* (AM), der bei einen für Europa oder Nordamerika typischen Wert von 1,5 liegt.

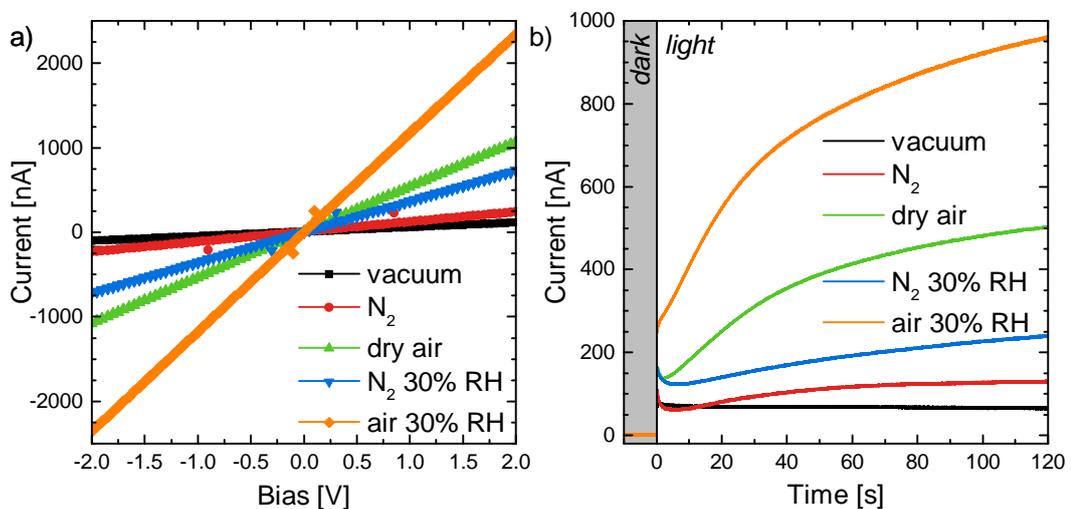


Abbildung 5.6: a) Strom-Spannungsmessung (I(V)) eines lateralen MAPbI-Bauelements unter Beleuchtung. Der $350\ \text{nm}$ dicke MAPbI-Film befindet sich dabei zwischen zwei Elektroden mit einem Abstand von $200\ \mu\text{m}$. Die Probe konnte sich in jeder Atmosphäre vor Beginn der Messungen mindestens 3 Minuten äquilibrieren. b) Strom durch das Bauteil bei $1\ \text{V}$ in Abhängigkeit von der Zeit in verschiedenen Atmosphären. Ab Zeit 0 wird die Probe mit einer Sonne beleuchtet. Abbildung wurde modifiziert aus [97] übernommen.

Gemessen wurde die beleuchtete Probe unter verschiedenen Atmosphären: Vakuum, Stickstoff, trockene Luft, Stickstoff mit 30% RH und Luft mit 30% RH. Zu erkennen ist in Abbildung 5.6a ein etwa sechsfacher Anstieg des Photostroms in Stickstoffatmosphäre mit 30% RH im Vergleich zum Vakuum, während der Wert in reiner Stickstoffatmosphäre nahezu gleich ist. In trockener Luft, in der keine Luftfeuchtigkeit, dafür aber Sauerstoff enthalten ist, fällt der Photostrom sogar noch größer aus. Kombiniert man nun Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit

(Luft mit 30% RH), so erhält man die orangefarbene Kurve, ein etwa um Faktor 20 größeren Photostroms als im Vakuum. Die Änderung des Photostroms ist dabei reversibel, genauso wie es die IR-Spektren bereits zeigten. Die Stärke der Änderung des Photostroms ist dabei für die einzelnen Bauelemente verschieden, der Trend bleibt jedoch der gleiche. Auch hier kann vermutet werden, dass die Morphologie der Schichten Einfluss auf die Einlagerung hat.

Während MIR-Spektren keine Änderung durch umgebenden Sauerstoff zeigten, ist in den elektrischen Messungen ein solcher Einfluss festzustellen, was aus der Tatsache geschlossen werden kann, dass eine Änderung des Photostroms in trockener Luft im Vergleich zu Vakuum oder Stickstoff auftritt. O_2 an sich ist nicht IR-aktiv (siehe Abschnitt 3.1) und kann somit mit MIR-Messungen nicht nachgewiesen werden. Auch bewirkt es (vgl. Abb 5.2b) keine Änderung der Schwingungsbanden des MA-Kations. Es ist daher davon auszugehen, dass Sauerstoff in MAPbI ohne Änderung eindringt, so wie es in anderen metal-organischen Gerüsten (*metal organic frameworks*, MOF) der Fall ist [177, 178]. Um die elektrischen Messungen zu erklären, sind zwei Szenarien möglich. Zum einen kann Wasser beziehungsweise Sauerstoff die elektrische Leitfähigkeit durch Dotierung oder durch Auffüllen der im Material vorhandenen Störstellen erhöhen. Zum anderen erhöht oder löst Wasser beziehungsweise Sauerstoff eine Ionenwanderung im MAPbI aus.

Um dies näher zu untersuchen, wurden transiente Messungen, also zeitabhängige Messungen, an den beschriebenen lateralen MAPbI-Bauelementen durchgeführt. Abbildung 5.6b zeigt diese Messungen, bei denen der Strom in Abhängigkeit von der Zeit für eine angelegte Spannung von 1 V aufgezeichnet wurde. Bei Zeit $t = 0$ wurde dabei das Licht eingeschaltet. Zuvor konnten sich die Bauelemente in der jeweiligen Atmosphäre für mindestens 3 min stabilisieren.

Zunächst ist ein starker Anstieg des Stroms zu verzeichnen, der von durch das einfallende Licht erzeugten Ladungsträgern stammt. Im Vakuum ist dann zunächst ein langsamer Abfall des Stroms zu beobachten, der vermutlich durch die angestrebte Gleichgewichtsverteilung der Ladungsträger erzeugt wird. In den verschiedenen Gasatmosphären ist der Strom bei $t = 0$ s höher und verzeichnet einen leichten Anstieg. Dabei ist der Strom bei feuchten Stickstoff höher, jedoch geringer als für trockene Luft. Der höhere Strom bei $t = 0$ s kann durch das Füllen von Störstellen erklärt werden. Für die unterschiedlich langsamen Zeitkomponenten in den verschiedenen Atmosphären kann jedoch keine einfache Antwort gefunden werden, da der Strom in Luft mit 30% RH höher ist, als die Summe der Ströme in Stickstoff mit 30% RH und trockener Luft. Damit scheint ein komplexer Mechanismus hinter diesen Vorgängen zu stehen. Jedoch kann festgestellt werden, dass die unterschiedlichen Gasatmosphären Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften von MAPbI haben. Es liegt somit der Verdacht nahe, dass Wasser- und Sauerstoffeinlagerungen einen starken Einfluss auf die ionische Leitfähigkeit im Material haben. So könnte Wasser eine Protonenleitung (H^+)

auslösen [179] und somit zur elektrischen Leitfähigkeit beitragen. Zu bemerken ist auch, dass der Anstieg des Stroms nur unter Beleuchtung auftritt, was mit der von EGGER et al. [180] getroffenen Aussage übereinstimmt, dass die Protonenleitung (ausgelöst durch einen BOURGOIN-CORBETT-Mechanismus) nur dann auftreten kann, wenn die Wasserstoffspezies ein nicht-thermisches Elektron einfängt. Diese Elektronen sind nur bei einer illuminierten MAPbI-Schicht in Form photogenerierter Ladungsträger vorhanden. Somit könnte die Protonenleitung nicht in Dunkelheit beobachtet werden, was mit den hier gefundenen Ergebnissen übereinstimmt. Die Energiebarriere für die Diffusion des Protons (H^+) beträgt dabei $0,1 - 0,2 \text{ eV}$ [101].

5.3 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Mit Hilfe von IR-Spektroskopie konnte gezeigt werden, dass eine reversible Wassereinlagerung in MAPbI stattfindet. Sie zeichnet sich zum einen durch einen sehr schnell ablaufenden Prozess innerhalb weniger Sekunden und zum anderen durch eine geringe Luftfeuchtigkeitsschwelle von 10% RH aus. Die Reversibilität des Prozesses ist nicht nur mehrfach möglich, sondern tritt auch in der Rückrichtung in nur wenigen Sekunden auf. Das eingelagerte Wasser kann durch Vakuum, Stickstoff oder Sauerstoff aus dem Dünnsfilm entfernt werden. Jedoch ist diese Wassereinlagerung abhängig vom Herstellungsprozess und damit der Morphologie der Filme. So fällt der Effekt bei einem Dünnsfilm mit mehr Korngrenzen größer aus als bei einem Dünnsfilm mit weniger. Unterstrichen wird dies durch die Tatsache, dass an Einkristallen aus MAPbI auch nach mehreren Stunden keine Wassereinlagerung festgestellt werden konnte. Dieser Effekt unterscheidet sich von der in der Literatur berichteten Ausbildung eines Methylammonium-Bleiodid-Monohydrats ($CH_3NH_3PbI_3 \cdot H_2O$), da er nicht mit einer Änderung des sichtbaren Spektrums einhergeht. Das im Sichtbaren bräunlich bis schwarz wirkende MAPbI (Bandlücke von etwa 1,5 eV) wird bei der Ausbildung des Monohydrates transparent (Bandlücke etwa 3,1 eV [164]). Auch tritt bei dem hier beschriebenen Effekt keine Änderung der Gitterkonstanten auf, wie es für das Monohydrat zu erwarten wäre.

Anhand der im IR-Spektrum auftretenden Änderungen konnte gezeigt werden, dass sich Wassermoleküle zwischen das Methylammonium-Kation und das aus dem umgebenden Käfig stammende Iod einlagern, da es die Wasserstoffbrückenbindung zwischen MA-Kation und Halogenid modifiziert. Dies ist in der Änderung der auf Wasserstoffbrückenbindungen sensiblen NH-Streckschwingungen sichtbar. Durch die Bestimmung der dielektrischen Funktion eines mit Wasser eingelagerten MAPbI-Films konnten die Anzahl der im Film enthaltenen Wassermoleküle berechnet und in Relation zur Anzahl der MA-Ionen im Dünnsfilm gesetzt werden.

5.3 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Im Ergebnis kann festgestellt werden, dass sich in jeder zweiten Einheitszelle von MAPbI ein Wassermolekül befindet. Dieser Wert ist bereits oberhalb von 10% RH gültig und ändert sich nur wenig wenn die Luftfeuchtigkeit erhöht wird. Die Wechselwirkungsenergie für diesen Prozess ist jedoch klein, sodass sich innerhalb weniger Sekunden der ursprüngliche Zustand des Films nur durch Änderung der die Proben umgebenden Atmosphäre wiederherstellen lässt. Ein Ausheizen oder anderweitige Behandlung der Probe ist nicht notwendig. Für deutlich höhere Luftfeuchtigkeiten im Bereich oberhalb von 80% RH findet die in der Literatur beschriebene Änderung des MAPbI statt und das IR-Spektrum ändert sich dramatisch, da sich das Methylammonium-Bleiodid-Monohydrat ausbildet.

Mit Hilfe elektrischer Messungen wurde die Relevanz dieser Wassereinlagerung für den Einsatz von MAPbI als aktive Schicht einer Solarzelle unterstrichen, da eine wasserdampfhaltige Atmosphäre die elektrischen Eigenschaften dieser ändert. Auch konnte gezeigt werden, dass Sauerstoff Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften hat, jedoch keine sichtbaren Änderungen im MIR-Spektrum hervorruft. Es ist zu vermuten, dass sowohl Wasserdampf als auch Sauerstoff zur ionischen Leitfähigkeit beider Materialien beitragen und Störstellen im Material sättigen. Aufgrund der durchgeführten Untersuchungen konnte somit geschlossen werden, dass Wasser bei der Herstellung von Perowskit-Solarzellen unter Umgebungsbedingungen im Dünnschicht immer präsent ist und somit die Stabilität, elektrische Leistungsfähigkeit und Lebensdauer dieser beeinflusst. Der beobachtete Effekt unterstreicht des Weiteren die Notwendigkeit der Prozessierung der Solarzelle in einer wasser- und sauerstofffreien Umgebung sowie der Verkapselung der produzierten Solarzellen.

6 Methylammonium-Bleiodid in Solarzellen-Schichtstapeln

In den vorangegangenen Kapiteln wurden einzelne Schichten von Methylammonium-Bleiodid oder deren Einkristalle vermessen, um ihre optischen Eigenschaften zu bestimmen. Wichtig ist jedoch auch die Charakterisierung der Dünnschichten in den in Solarzellen genutzten Schichtstapeln. Zum einen können so die optischen Eigenschaften, insbesondere im Vergleich zu den „intrinsischen“ einzelner Schichten verglichen werden, da es häufiger zu Wechselwirkungen von zu untersuchender Schicht mit den darunter befindlichen kommen kann, beispielsweise durch veränderte Oberflächenenergien während der Herstellung. So sind die optischen Eigenschaften von Titanoxid-Dünnschichten vom darunter befindlichen Substrat abhängig [181, 182] oder auch die Morphologie von PEDOT:PSS von der Herstellungsmethode [183–185]. Zum anderen können für praktische Anwendungen wichtige Materialparameter des Dünnschichtfilms, wie etwa die Dicke oder aber bestimmte Orientierungseffekte untersucht werden. Mit Hilfe der Infrarotspektroskopie ist darüber hinaus auch die Untersuchung auf Verunreinigungen, die bei der Prozessierung auftreten können, möglich, so wie es zum Beispiel für gedruckte Polymeren gezeigt wurde [29].

Im folgenden Kapitel sollen nun zwei verschiedene Perowskit-Schichtstapel untersucht werden, die in der Literatur häufig anzutreffen sind. Unterschieden werden dabei die *regulären*, auf FTO-Substraten basierenden Solarzellen, und die *invertierten*, auf ITO aufbauenden Solarzellen [18, 186] (siehe Abbildung 2.6 und Abschnitt 2.7). Dabei befindet sich zwischen dem Substrat und der MAPbI-Schicht jeweils eine elektronen- (im Fall von FTO) beziehungsweise eine lochleitende Schicht (im Fall von ITO). Für die Charakterisierung des MAPbI-Dünnschichtfilms auf diesen Schichtstapeln müssen die optischen Eigenschaften der einzelnen Schichten bekannt sein, da auch durch eine mehrere hundert Nanometer dicke Perowskit-Schicht Licht transmittiert wird. Somit enthält das in Summe reflektierte Licht des Schichtstapels auch Informationen über die darunterliegenden Schichten. Aus diesem Grund wird im Folgenden zunächst jeweils das Substrat und anschließend eine weitere Schicht auf dieses Substrat hinzugefügt und charakterisiert, bis schlussendlich die optischen Eigenschaften des Methylammonium-Bleiodid-Dünnschichtfilms auf dem Schichtstapel aus Substrat und selektiv leitender Schicht bestimmt wird. Insbesondere soll dabei die ermittelte dielektrische Funktion des MAPbI-Dünnschichtfilms mit der des Einzelschichtfilms auf Silizium und des Einkristalls verglichen werden.

6.1 MAPbI₃ auf PEDOT:PSS/ITO

Um die in der pin-Struktur der Solarzelle generierten Ladungsträger nutzen zu können, sind Elektroden notwendig, die die Ladungen abführen. Dabei handelt es sich um elektrische Leiter, bei denen die *Fermienergie* in einem der Bänder liegt und sie somit eine hohe Anzahl an frei beweglichen Ladungsträgern haben. Die meisten dieser Leiter sind Metalle, wie Gold, Kupfer oder Aluminium, die jedoch im sichtbaren Spektralbereich geringe Eindringtiefen des Lichtes aufweisen. Folglich würde in eine Solarzelle, die auf beiden Seiten solche Leiter als kompakten Filme enthält, kein Licht eindringen. Im Bereich der organischen und hybriden Perowskit-Solarzellen wird daher als eine der beiden notwendigen Elektroden eine transparente Elektrode genutzt. Dabei handelt es sich um transparente, elektrisch leitfähige Oxide, deren Plasmakanten (siehe Abschnitt 2.3.2), meist im nahinfraroten Spektralbereich liegen [187]. Damit kann elektromagnetische Strahlung im sichtbaren Spektralbereich die leitfähigen Oxide nahezu ungehindert durchdringen, um anschließend im photoaktiven Material absorbiert zu werden. Zeitgleich weisen sie einen niedrigen Flächenwiderstand $R_{\square} = (\sigma d)^{-1}$ im Bereich von $10 \Omega/\square$ [188] auf. Die bekanntesten Vertreter sind das Aluminium-Zinkoxid (*aluminium doped zinc oxide*, AZO), Antimon-Zinnoxid (*antimony tin oxide*, ATO), Fluor-Zinnoxid (*fluorine tin oxide*, FTO) und Indiumzinnoxid (*indium tin oxide*, ITO) [189]. Aufgrund ihrer hervorragenden elektrischen und optischen Eigenschaften werden diese Oxide auch im Bereich der organischen Leuchtdioden (OLED) und Flüssigkristallbildschirme (LCD) eingesetzt [190]. Die an ITO-Substraten durchgeführten Untersuchungen wurden bei *physica status solidi (a)* [48] zur Veröffentlichung angenommen. Aus ihr sind viele der Abbildungen des nächsten Abschnitts übernommen.

6.1.1 Das Substrat Indiumzinnoxid/Glas (ITO)

Aufgrund der hohen Anzahl an Ladungsträgern und der damit einhergehenden Leitfähigkeit von transparenten, elektrisch leitfähigen Oxiden, wie dem Indiumzinnoxid, verhalten sie sich im mittelinfraroten Spektralbereich wie Metalle. Durch die damit einhergehende geringe Eindringtiefe des Lichtes können diese Proben nicht in Transmissions- sondern müssen vielmehr in Reflexionsgeometrie gemessen werden. Die IR-Ellipsometrie eignet sich hierfür besonders, da sie auch auf den Realteil ε_1 der dielektrischen Funktion sensitiv ist und damit die Bestimmung des dielektrischen Hintergrundes ε_{∞} erlaubt, auch wenn keine Dünnschichtinterferenz (wie im Beispiel der MAPbX-Dünnschicht; siehe Abschnitt 4.2.1) im Spektralbereich auftritt. Indiumzinnoxid bezeichnet dabei ein Mischoxid, welches durch Magnetron-Sputtern (einer physikalischen Gasphasenabscheidungstechnik) auf Kalknatronglas hergestellt wurde. Das Verhältnis der Edukte ist dabei für die verwendeten kommerziellen Substrate von KINTEC nicht bekannt,

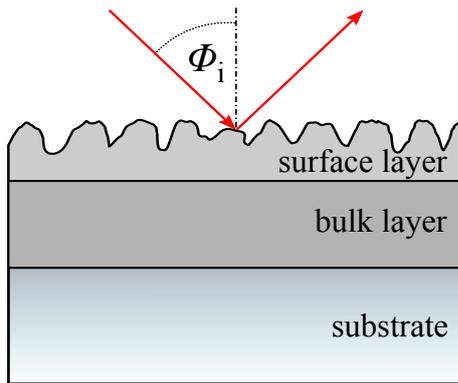


Abbildung 6.1: Darstellung des zur Modellierung der optischen Eigenschaften von Indiumzinnoxid verwendeten Schichtstapels, der aus einer Oberflächen- (*surface layer*) sowie Bulk-Schicht auf einem Glassubstrat besteht. Die dargestellten Schichtdickenverhältnisse entsprechen nicht den tatsächlichen. Die Abbildung wurde modifiziert aus [48] übernommen.

es liegt jedoch meist bei etwa 90% Indiumoxid (In₂O₃) und 10% Zinnoxid (SnO₂) [191–193]. Die Herstellung von ITO-Filmen ist hinsichtlich ihrer Homogenität und Rauheit jedoch immer noch eine Herausforderung [194]. Daher variieren die physikalischen und optischen Eigenschaften innerhalb der Schichtdicke des Films, beispielsweise aufgrund verschiedenen Sauerstoffgehaltes oder verschiedener Packungsdichten des Materials [195].

Aus diesem Grund wird zur Beschreibung der optischen Eigenschaften ein aus zwei Schichten bestehendes Modell auf dem Glassubstrat verwendet, wie es in Abbildung 6.1 dargestellt ist. Dabei wird zwischen einer Oberflächenschicht und der darunter befindlichen Festkörperschicht, dem so genannten *Bulk*, unterschieden. Beide Schichten werden durch einen Drude-Oszillator nach Gleichung 2.3.15 beschrieben, weisen also separate Plasmafrequenzen ω_p , Dämpfungen γ und dielektrische Hintergründe ε_∞ auf, die durch die unterschiedlichen Materialeigenschaften dieser beiden gedachten Schichten entstehen. Darüber hinaus sind die Dicken d der einzelnen Schichten Fitparameter.

Zur Modellierung ist außerdem die darunter befindliche Glasschicht notwendig. Die dafür nötige Charakterisierung wurde ebenfalls mit Ellipsometrie durchgeführt. Das vom Hersteller verwendete Kalknatronglas ist oberhalb von etwa 2200 cm⁻¹ transparent und weist Schwingungsbanden bei 1040 cm⁻¹ und 450 cm⁻¹ auf, die den Si-O Streck- und Biegeschwingungen zuzuordnen sind [196]. Der Brechungsindex liegt in diesem transparenten Bereich bei etwa 1,45. Auf dem Glassubstrat wurde eine nominell 125 nm dicke ITO-Schicht aufgebracht, die eine mittels Rasterkraftmikroskopie bestimmte Rauheit von (3 ± 1) nm aufweist (siehe Abbildung A.12a) und deren nomineller Flächenwiderstand $10 \Omega/\square$ beträgt.

Abbildung 6.2 zeigt nun die IR-Ellipsometriemessung an den beschriebenen ITO-Substraten für die Einfallswinkel von 50° bis 70°. Neben der Messung ist das Modell dargestellt, welches aus einer (166 ± 2) nm dicken Bulk- und einer (17 ± 1) nm dicken Oberflächenschicht besteht, die durch jeweils einen Drude-Oszillator nach Gleichung 2.3.15 beschrieben werden. Dabei wurden die Spektren

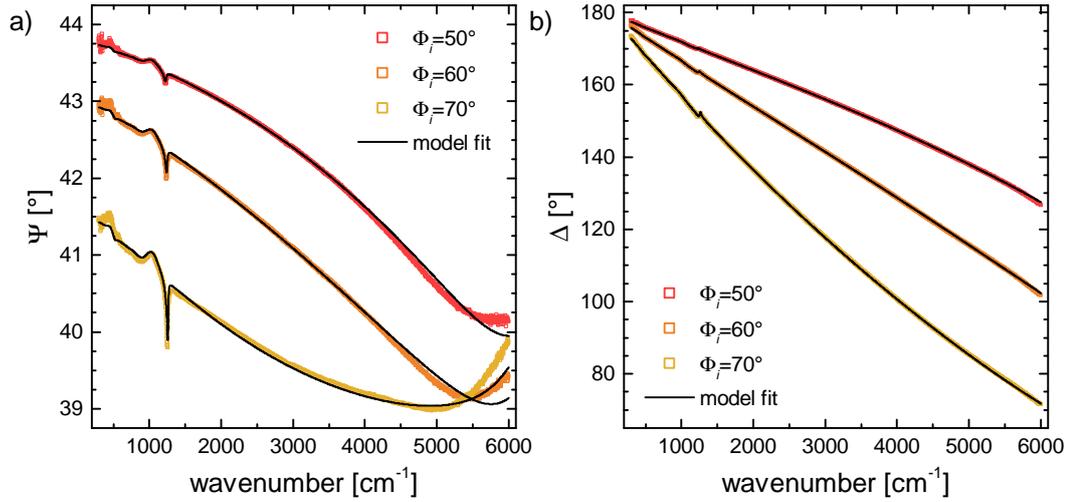


Abbildung 6.2: Ellipsometriemessungen und Fit im mittelinfraroten Spektralbereich an Indiumzinnoxid auf Glas für die Einfallswinkel (Φ_i) von 50° bis 70° . Dargestellt ist a) das Amplitudenverhältnis Ψ sowie b) die Phasendifferenz Δ . Zur Modellbeschreibung wurde eine 166 nm dicke auf Glas befindliche Bulk-Schicht sowie eine darauf befindliche, 17 nm dicke Oberflächen-Schicht genutzt.

für alle drei Einfallswinkel zeitgleich angefitet und der dielektrische Hintergrund ε_∞ mit $(3,7 \pm 0,1)$ für beide Schichten gleich gewählt. Bei Modellierung des in Abbildung 6.2 dargestellten Spektrums ohne die zusätzliche Oberflächenschicht treten Abweichung zwischen Modell und Messung insbesondere im Wellenzahlbereich unterhalb von 1000 cm^{-1} auf. Für die Oberflächenschicht ergibt sich mit einer Plasmafrequenz von $(12,2 \pm 0,1) \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ und einer elektronischen Dämpfung von $(2480 \pm 34) \text{ cm}^{-1}$ eine Schicht mit geringerer elektrischer Leitfähigkeit als die des Bulks mit einer Plasmafrequenz von $(15,1 \pm 0,1) \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ und einer niedrigeren Dämpfung von $(595 \pm 3) \text{ cm}^{-1}$.

Die im Ergebnis dieser Modellierung ermittelte dielektrische Funktion beider Schichten ist in Abbildung 6.3 dargestellt und entspricht der Erwartung des metallischen Verhaltens von Indiumzinnoxid im mittelinfraroten Spektralbereich.

Mit Hilfe des Imaginärteils der dielektrischen Funktion unter Berücksichtigung der Gleichungen 2.3.14 und 2.3.16 sowie der aus dem Fit bestimmten Dämpfung kann über den Zusammenhang [48]

$$\rho_{\text{DC}} = \frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon_2(\omega)} \frac{\gamma^2}{\omega \gamma^2 + \omega^2} \quad (6.1.1)$$

der spezifische (Gleichstrom-)Widerstand ρ_{DC} ermittelt werden. Nimmt man nun eine Parallelschaltung von Oberflächen- und Bulkwiderständen an, so kann der

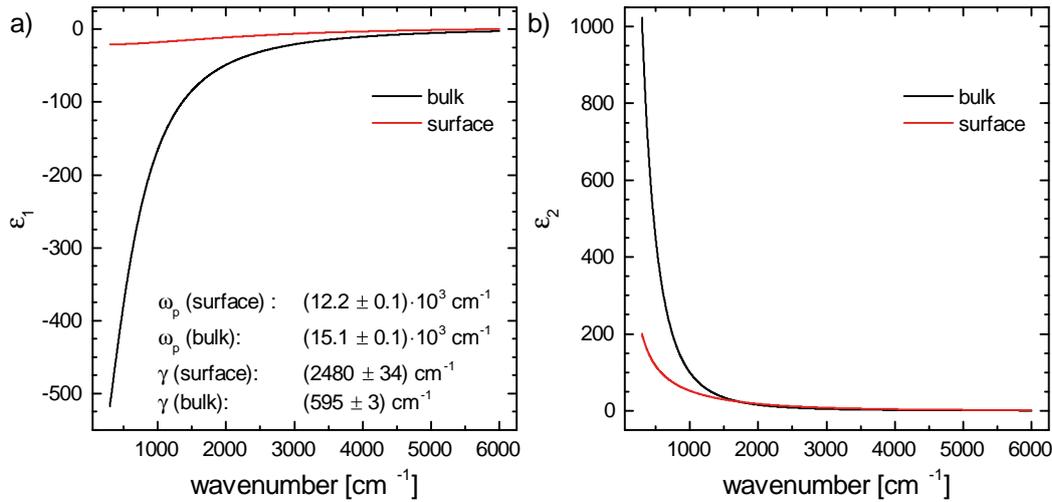


Abbildung 6.3: Dielektrische Funktion der Bulk- und Oberflächenschicht (surface) von Indiumzinnoxid im mittelinfraroten Spektralbereich. a) Realteil ϵ_1 und b) Imaginärteil ϵ_2 der aus Abbildung 6.2 bestimmten optischen Eigenschaften. Abbildung wurde modifiziert übernommen aus [48].

Flächenwiderstand $R_{\square} = \rho \cdot d^{-1}$ für das Substrat mit $(9,3 \pm 0,1) \Omega/\square$ berechnet werden. Der so ermittelte Wert liegt nah am vom Hersteller angegebenen nominalen Flächenwiderstand von $10 \Omega/\square$, insbesondere, wenn man die laterale Inhomogenität der Substrate berücksichtigt [197].

6.1.2 Der Schichtstapel PEDOT:PSS/ITO

Bei PEDOT:PSS handelt es sich um eine Polymermischung, bei der das Polymer PEDOT (Poly(3,4-ethylenedioxythiophen)) eine positive Ladung trägt, während die negative Ladung auf dem PSS (Polystyrolsulfonat) lokalisiert ist. Diese Polymerblende ist im Ergebnis ein transparenter und leitfähiger Polymerfilm, der sich somit sehr gut für die Nutzung in optischen Bauelementen, wie Solarzellen, eignet [198] und die sichtbare Transparenz der Elektrode ITO fortsetzt. Der Dünnschicht wird dabei durch Rotationsbeschichtung auf das im vorherigen Abschnitt charakterisierte ITO-Substrat aufgebracht und fungiert in der MAPbI-Solarzelle als lochleitende Schicht, führt also die Löcher zur Elektrode.

Da die Charakterisierung der PEDOT:PSS-Zwischenschicht für die weitere Charakterisierung der darauf befindlichen MAPbI-Schicht relevant, jedoch für diese Arbeit darüber hinaus nicht weiter von Interesse ist, soll hier nur in Kürze auf die optischen Eigenschaften der Polymerschicht eingegangen werden. Für eine ausführliche Diskussion sei auf einschlägige Literatur verwiesen [199–203], die die

6 Methylammonium-Bleiodid in Solarzellen-Schichtstapeln

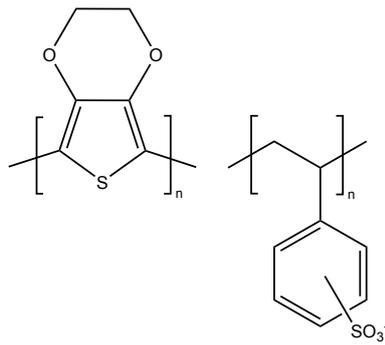


Abbildung 6.4: Strukturformel der beiden Polymere Poly(3,4-ethylenedioxythiophen) (PEDOT, links) und Polystyrolsulfonat (PSS, rechts). Die positive Ladung trägt dabei das PEDOT, die aufgrund ihrer Delokalisierung jedoch nicht eingetragen ist. Die negative Ladung trägt das PSS.

Untersuchung der IR-optischen Eigenschaften von PEDOT:PSS, beziehungsweise von PEDOT [204–206], zum Gegenstand haben. Insbesondere sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass die optischen Eigenschaften beziehungsweise die relativen Intensitätsverhältnisse der im Spektrum auftretenden Banden vom Oxidationslevel von PEDOT abhängen [199]. Daher ist ein direkter Vergleich mit Literaturdaten schwer, eine Zuordnung der auftretenden Banden im Spektrum jedoch möglich.

Abbildung 6.5 zeigt nun die Ellipsometriemessung eines (27 ± 2) nm dicken PEDOT:PSS-Films auf ITO für die Einfallswinkel von 50° und 60° . Aus Übersichtsgründen sind folgend nur noch Messungen für diese beiden Einfallswinkel gezeigt, die Bestimmung der optischen Eigenschaften erfolgte jedoch stets auch für 70° .

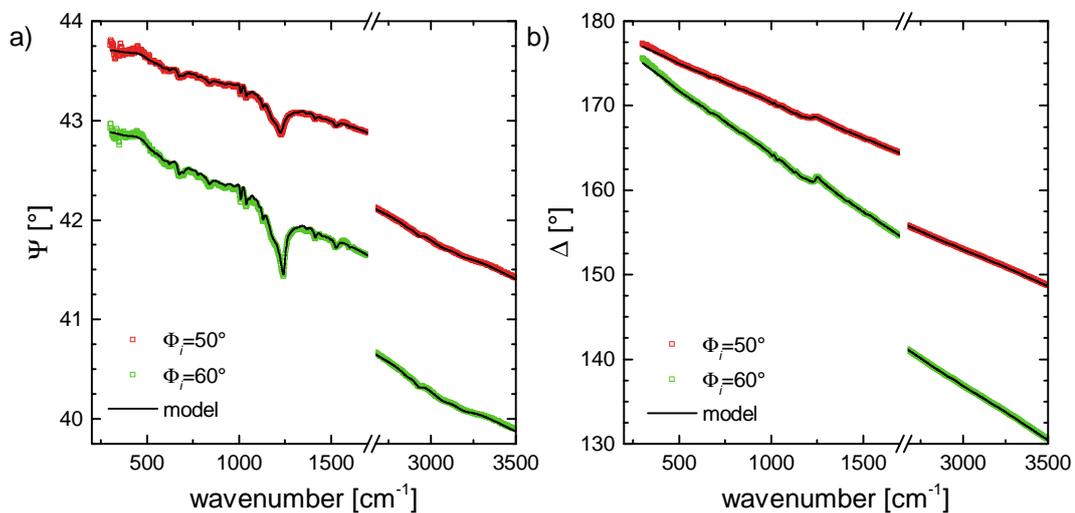


Abbildung 6.5: Ellipsometriemessungen und Fit im mittelinfraroten Spektralbereich an einer 32 nm dicken PEDOT:PSS-Schicht auf Indiumzinnoxid auf Glas für die Einfallswinkel (Φ_i) von 50° und 60° . Dargestellt ist a) das Amplitudenverhältnis Ψ sowie b) die Phasendifferenz Δ .

Zu erkennen ist sowohl im Amplitudenverhältnis Ψ (Abb. 6.5 a) also auch in der Phasendifferenz Δ (Abb. 6.5 b) eine sehr gute Übereinstimmung zwischen experimentellen und modellierten Daten. Aufgrund der Vielzahl unterschiedlicher Bindungen dieser Polymerblende sind zur Beschreibung der optischen Eigenschaften 52 Lorentz-Oszillatoren notwendig, wobei der dielektrische Hintergrund ε_∞ mit $(1,7 \pm 0,1)$ bestimmt wurde. Dies stimmt gut mit Daten aus dem sichtbaren Spektralbereich überein [199].

Abbildung 6.6 zeigt die aus Abbildung 6.5 bestimmte dielektrische Funktion des in dieser Arbeit verwendeten PEDOT:PSS-Dünnsfilms. Zu erkennen sind eine Vielzahl an Absorptionen im Fingerprintbereich und schwächere Banden im Bereich der CH-Streckschwingungen, wie sie typischerweise für Polymere auftreten [33, 207, 208].

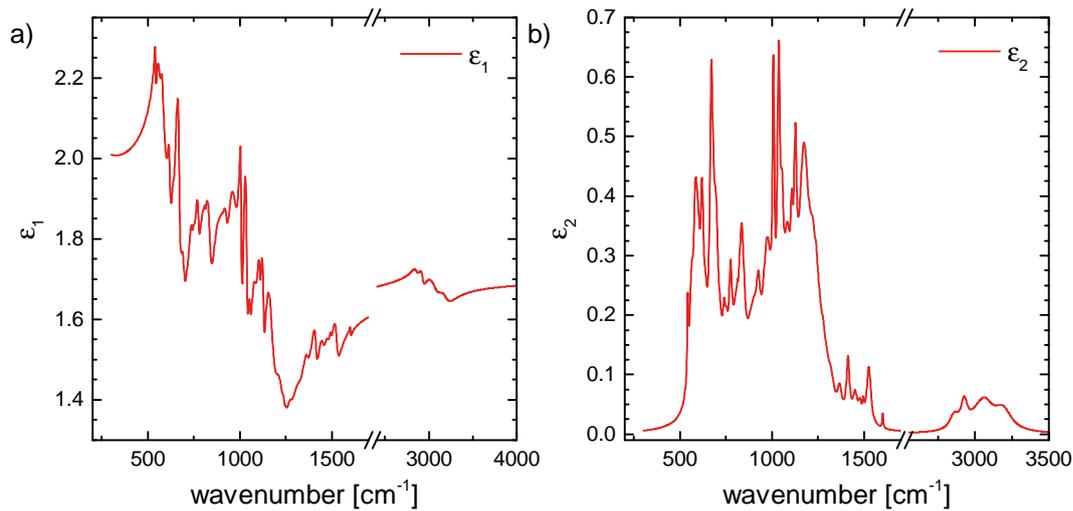


Abbildung 6.6: Dielektrische Funktion von PEDOT:PSS im mittelinfraroten Spektralbereich. a) Realteil ε_1 und b) Imaginärteil ε_2 der aus Abbildung 6.5 bestimmten optischen Eigenschaften.

An dieser Stelle sei für die Diskussion der dielektrischen Funktion auf die bereits genannte Literatur verwiesen. Klar zuordenbare Schwingungsmoden von PEDOT beziehungsweise PSS sind im Anhang in Abbildung A.13 markiert. Die optischen Eigenschaften der Polymerblende konnten dabei durch ein isotropes Modell beschrieben werden.

Da es sich zwar um verschiedene Proben handelt, die jeweils zur Messung der optischen Eigenschaften von ITO beziehungsweise PEDOT:PSS/ITO genutzt wurden, jedoch alle verwendeten Substratstücke aus einem gemeinsamen ITO/Glas-Wafer herausgeschnitten wurden, kann davon ausgegangen werden, dass die optischen Eigenschaften des Substrates zunächst gleich sind. Für das

in Abbildung 6.5 dargestellte optische Modell mussten jedoch auch die Drude-Parameter des verwendeten ITO-Substrates angepasst werden. Dabei wurden die Bulk-Eigenschaften des verwendeten ITO gleich zu den in Abschnitt 6.1.1 verwendeten gewählt, die Eigenschaften der Oberfläche jedoch angepasst [209]. Damit ergab sich für die Oberflächenschicht von ITO sowohl eine erhöhte Plasmafrequenz von $(14,7 \pm 0,1) \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ sowie, im Vergleich zum unbedeckten ITO, eine erhöhte Dämpfung mit $(3464 \pm 14) \text{ cm}^{-1}$.

Bei der Erhöhung der Plasmafrequenz handelt es sich um einen bekannten Oberflächeneffekt [210, 211], der bereits für andere organische Moleküle auf ITO beobachtet wurde [209, 212] und auf einen Ladungstransfer zurückgeführt werden kann. Dabei gehen Ladungsträger von der PEDOT:PSS-Schicht zum ITO über. Aufgrund der damit erhöhten Anzahl an Ladungsträgern vergrößert sich nach Gleichung 2.3.14 auch die Plasmafrequenz des Materials. Dieser Ladungstransfer ist insbesondere vorstellbar, da die Austrittsarbeit von ITO stark von der Oxidation der Oberfläche abhängt [213] und durch die Behandlung mit Sauerstoffplasma vergrößert wird [214]. Da die Austrittsarbeit von PEDOT:PSS ebenfalls abhängig vom PSS-Gehalt ist und damit im Bereich von etwa $-5,2 \text{ eV}$ bis $-4,9 \text{ eV}$ [215] liegt, ist ein Ladungstransfer zum ITO (Austrittsarbeit in etwa $-5,2 \text{ eV}$) vorstellbar.

Die Erhöhung der Dämpfung der Oberflächenschicht von ITO lässt sich durch den Effekt der *surface friction* erklären. Dabei streuen die Metall-Elektronen des Substrates (in diesem Fall ITO) an den auf der Oberfläche befindlichen Molekülen [216]. Grund dafür ist, dass die Elektronendichte über die Oberfläche des Festkörpers hinausragend abklingt, der so genannte *spill out* [217]. Somit können die Elektronen mit den auf der Oberfläche befindlichen Molekülen wechselwirken. Die Lösung zur Beschreibung dieser Effekte ist die Einführung von Drude-Parametern, die von der Oberflächenbedeckung abhängen [218].

Fraglich ist nun jedoch, ob diese stark erhöhte Dämpfung der Ladungsträger im ITO noch sinnvoll durch ein Drude-Modell beschrieben werden kann. Das Modell basiert auf der Annahme freier Ladungsträger, die durch ihre effektive Masse beschrieben werden (vgl. Abschnitt 2.3.2). Werden die Elektronen jedoch in ihrer Bewegung gestreut, so verkürzt sich ihre Lebensdauer als freies Teilchen. Geprüft werden muss somit, ob die Strecke, die ein Elektron zwischen zwei Streuprozessen zurücklegt, größer ist, als der mittlere Gitterabstand. Ist diese auch als IOFFE-REGEL-Kriterium [219] bezeichnete Bedingung erfüllt, kann das Elektron als frei betrachtet werden. Mit Hilfe der durch den optischen Fit bestimmten Streurate γ kann die Stoßzeit, also die Zeit zwischen Stößen, mit $\tau = \gamma^{-1}$ berechnet werden. Multipliziert man diese Zeit nun mit der Geschwindigkeit der Elektronen

(Fermigeschwindigkeit) v_F , so kann die im Mittel zurückgelegte Strecke

$$\bar{l} = v_F \cdot \tau = \frac{\hbar}{(m^*)^{2/3}} \left(\frac{3\pi^2 \varepsilon_0 \omega_p^2}{e^2} \right)^{1/3} \cdot \tau \quad (6.1.2)$$

für die oben angegebenen Parameter mit 16 \AA berechnet werden. Berechnet wird die Fermigeschwindigkeit mit Hilfe der Fermienergie, die durch die Teilchendichte (siehe Gleichung 2.3.14) sowie die effektive Masse m^* bestimmt wird. Die so berechnete mittlere freie Weglänge ist etwa 1,5-Mal so groß wie die Gitterparameter von ITO [220], wenn man eine effektive Masse von $0,3 \cdot m_e$ annimmt [221]. Damit können die Ladungsträger in der Oberflächenschicht von ITO weiterhin als freie Ladungsträger betrachtet und das Drude-Modell angewendet werden.

Da in dieser Arbeit jedoch keine Variation der Schichtdicke von PEDOT:PSS untersucht wird, werden lediglich die Drude-Parameter der Oberflächenschicht von ITO nach Aufbringung von PEDOT:PSS korrigiert. Durch schichtdickenabhängige Messungen könnte der Ladungstransfer näher charakterisiert werden. Beispielsweise könnte die Ausdehnung der Raumladungszone bestimmt werden. Die Morphologie des Schichtsystems PEDOT:PSS/ITO (siehe Abbildung A.12) zeigt gegenüber dem reinen ITO-Substrat kaum eine Änderung. Auch die Rauheit des Filmes beträgt $(3 \pm 1) \text{ nm}$.

6.1.3 Der Schichtstapel MAPbI₃/PEDOT:PSS/ITO

Auf Grundlage des im Abschnitt 6.1.2 charakterisierten Schichtstapels von PEDOT:PSS auf ITO soll nun die aktive Schicht der Solarzelle, das MAPbI₃, insbesondere vergleichend mit den in Abschnitt 4.2 bestimmten Eigenschaften, optisch charakterisiert werden. Dazu wurde auf die Schichtstapel eine MAPbI₃-Schicht zum einen durch den Koverdampfungsprozess und zum anderen durch Rotationsbeschichtung aufgebracht (für Details der Herstellung siehe Abschnitt 3.3.1). Zunächst soll auf die optischen Eigenschaften des gedampften Films eingegangen werden.

Abbildung 6.7 zeigt die IR-Ellipsometriemessung eines $(169 \pm 3) \text{ nm}$ dicken MAPbI₃-Films für die Einfallswinkel von 50° und 60° sowie den ermittelten optischen Fit. Zu erkennen ist sowohl für die Amplitude Ψ als auch für die Phasendifferenz Δ eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Modell und experimentellen Daten. Das Spektrum für das Amplitudenverhältnis Ψ ähnelt dem Transmissionsspektrum, wie es in Abbildung 4.8 dargestellt wurde. Das Ansteigen der Basislinie bei etwa 2500 cm^{-1} lässt sich auf die Dünnschichtinterferenz des Materials zurückführen. Außerdem sind die Absorptionsbanden von MAPbI₃, zusätzlich zu den von PEDOT:PSS stammenden, ersichtlich.

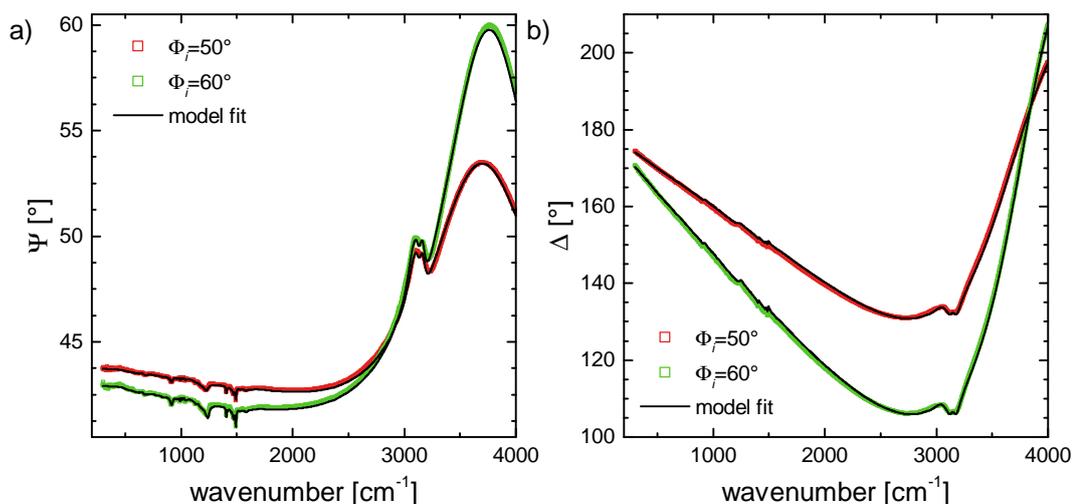


Abbildung 6.7: Ellipsometriemessungen und Fit im mittelinfraroten Spektralbereich an einer 169 nm dicken MAPbI-Schicht auf dem Schichtstapel PEDOT:PSS/ITO/Glas für die Einfallswinkel (Φ_i) von 50° und 60° . Dargestellt ist a) das Amplitudenverhältnis Ψ sowie b) die Phasendifferenz Δ .

Zur Beschreibung der optischen Daten wurden ebenfalls die Drude-Parameter der darunter befindlichen Oberflächenschicht des ITO-Films freigegeben, um auftretende Abweichungen in der Basislinie beschreiben zu können. Zunächst ist keine Abweichung der Drude-Parameter zu erwarten, da die auftretenden Änderungen, wie der Ladungstransfer und die Erhöhung der Dämpfung, durch surface friction bereits im optischen Modell für PEDOT:PSS auf ITO beschrieben wurden. Nach dem Aufdampfen des MAPbI-Dünnsfilms ist die Plasmafrequenz der Oberflächenschicht im Vergleich zum Schichtstapel PEDOT:PSS/ITO jedoch mit $(13,7 \pm 0,1) \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ erniedrigt und die Dämpfung mit $(4027 \pm 40) \text{ cm}^{-1}$ im Vergleich zum Schichtstapel PEDOT:PSS/ITO erhöht. Für diese Drude-Parameter liegt die mittlere freie Weglänge der Ladungsträger nach Gleichung 6.1.2 mit 14 \AA ebenfalls über der Gitterkonstanten des Materials.

Auch wenn von einer gewissen Inhomogenität des ITO-Wafers ausgegangen werden kann [197], aus dem die einzelnen Substrate geschnitten wurden, so sind diese Abweichungen jedoch außerhalb dieses Fehlerbereiches. Auf die Gründe der Abweichung der Drude-Parameter von denen in Abschnitt 6.1.2 beschrieben wird später in diesem Abschnitt eingegangen. Durch Korrektur der Drude-Parameter wird zunächst eine Basislinie erreicht, die die Beschreibung der optischen Eigenschaften von MAPbI im Schichtstapel auf PEDOT:PSS/ITO ermöglicht. Der dielektrische Hintergrund des 169 nm dicken MAPbI-Films ergab sich dabei mit $4,9 \pm 0,1$ und ist im Rahmen der Fehler gleich zum dielektrischen Hintergrund des Einkristalls.

In der Arbeit von CHEN et al. [222] wurde mit Hilfe von Ellipsometrie die dielektrische Funktion von MAPbI im Schichtstapel auf PEDOT:PSS/ITO/Glas im sichtbaren Spektralbereich bestimmt. Dabei kann kein Unterschied zu der in dieser Arbeit bestimmten dielektrischen Funktion der Einkristalle im VIS (Abschnitt 4.3) festgestellt werden. Der aus dieser Modellierung von CHEN et al. bestimmte Realteil deckt sich mit dem hier ermittelten dielektrischen Hintergrund (im MIR), sodass auch im sichtbaren Spektralbereich von ähnlichen optischen Eigenschaften des Dünnsfilms im Solarzellenschichtstapel in Bezug auf den Einkristall ausgegangen werden kann. Die resultierende dielektrische Funktion ist in Abbildung 6.8 dargestellt.

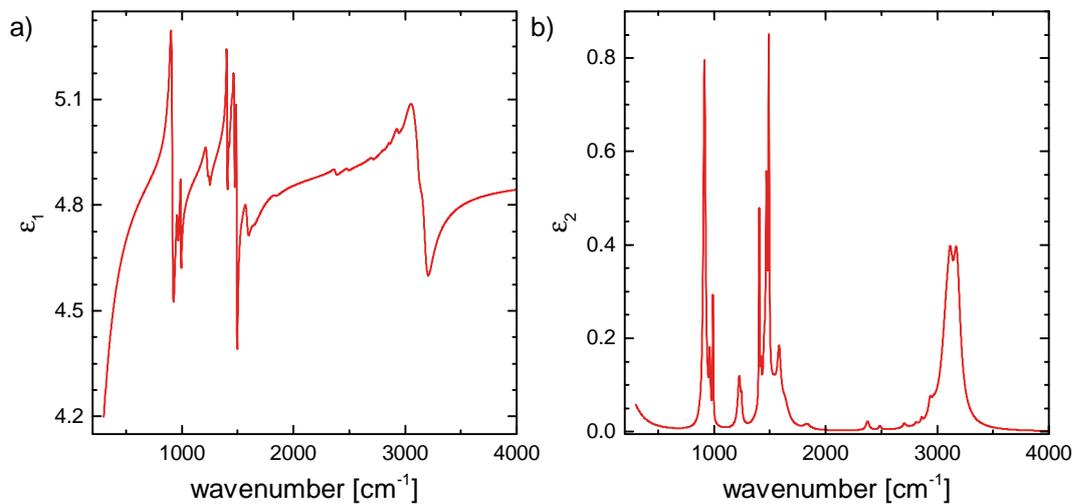


Abbildung 6.8: Dielektrische Funktion von MAPbI auf PEDOT:PSS im mittelinfraroten Spektralbereich. a) Realteil ε_1 und b) Imaginärteil ε_2 der aus Abbildung 6.7 bestimmten optischen Eigenschaften.

Die Morphologie des auf PEDOT:PSS/ITO hergestellten MAPbI-Dünnsfilms ist ähnlich zu dem des durch Koverdampfung hergestellten Films auf Siliziumsubstraten (vgl. Abbildung 4.10), wobei die Rauheit des Films mit (24 ± 2) nm im Vergleich zum einfachen Dünnsfilm erhöht ist. Auffällig sind jedoch die leicht kleineren Korngrößen, die ebenfalls auf eine abweichende Oberflächenmorphologie hindeuten. Für die Modellierung des MAPbI-Dünnsfilms auf PEDOT:PSS/ITO wurde dieser Tatsache durch das im Abschnitt 2.4 vorgestellte Bruggeman-Modell zur Beschreibung der Oberflächenrauheit Rechnung getragen. Dabei wurde eine (40 ± 2) nm dicke Oberflächenschicht in der Modellierung der optischen Eigenschaften berücksichtigt, die zu etwa 2/3 aus MAPbI und zu 1/3 aus Hohlräumen besteht. Diese Werte stimmen sehr gut mit der durch AFM-Messung bestimmten Rauheit überein.

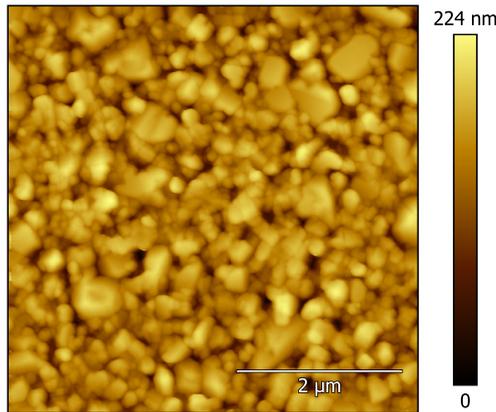


Abbildung 6.9: AFM-Höhenbild des in Abbildung 6.7 gemessenen, 169 nm dicken MAPbI-Films auf einer 27 nm dicken PEDOT:PSS-Schicht auf ITO-Glas. Die ermittelte Rauheit beträgt (24 ± 2) nm. Dargestellt ist ein Bildausschnitt von $(5 \times 5) \mu\text{m}^2$.

Vergleicht man die in Abbildung 6.8 dargestellte dielektrische Funktion mit der an Dünnschichten auf Silizium (Abbildung 4.11) oder mit der von Einkristallen (Abbildung 4.16), so fallen im Spektrum neue Peaks beziehungsweise Änderungen der Oszillatoren einiger bereits vorhandener Anregungen im MAPbI auf. Abbildung 6.10a vergleicht diese dielektrischen Funktionen miteinander. Änderungen können bei 914 cm^{-1} , 990 cm^{-1} , 1226 cm^{-1} , 1406 cm^{-1} , 1490 cm^{-1} , 3107 cm^{-1} und 3151 cm^{-1} festgestellt werden. Auffällig sind dabei insbesondere die im Spektrum neu auftretenden Peaks. Fraglich ist, woher diese Änderungen stammen. Da diese neu auftretenden Peaks reproduzierbar auf PEDOT:PSS, jedoch nicht bei einem einzelnen Dünnschicht auf Silizium oder Calciumfluorid (CaF_2) auftreten, muss ihre Ursache im Herstellungsprozess in Kombination mit dem verwendeten Schichtstapel liegen. Beim Aufdampfprozess wird das mit PEDOT:PSS bedeckte ITO-Substrat ins Vakuum eingebracht und anschließend MAPbI durch einen Koverdampfungsprozess aus Methylammoniumiodid ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$, MAI) und Bleichlorid (PbCl_2) hergestellt. Da Bleichlorid die gleichen Schwingungseigenschaften wie Bleiodid (siehe Abschnitt 4.1) aufweist, liegen seine Anregungen im FIR. Zum Vergleich ist im Anhang das Spektrum von Bleichlorid vom FIR bis zum MIR in Abbildung A.14 dargestellt. Somit können die im Spektrum sichtbaren Schwingungsbanden nur vom MAI stammen.

Abbildung 6.10b zeigt das von TOBIAS GLASER aufgenommene Spektrum einer etwa 250 nm dicken Methylammoniumiodid-Schicht auf Silizium, die durch Verdampfung des beim Koverdampfungsprozesses genutzten MAI hergestellt wurde. Die energetische Position der im Spektrum auftretenden Anregungen stimmt dabei sehr gut mit den Literaturdaten von CABANA und SANDORFY [130] überein, bei denen ebenfalls MAI-Dünnschichten durch Sublimation hergestellt wurden. Die Herstellung erfolgte dabei auf Kaliumbromid- (KBr) und Natriumchlorid (NaCl)-Substrate, wobei von keiner Wechselwirkung des Methylammoniumiodids mit den Substraten ausgegangen wird [130].

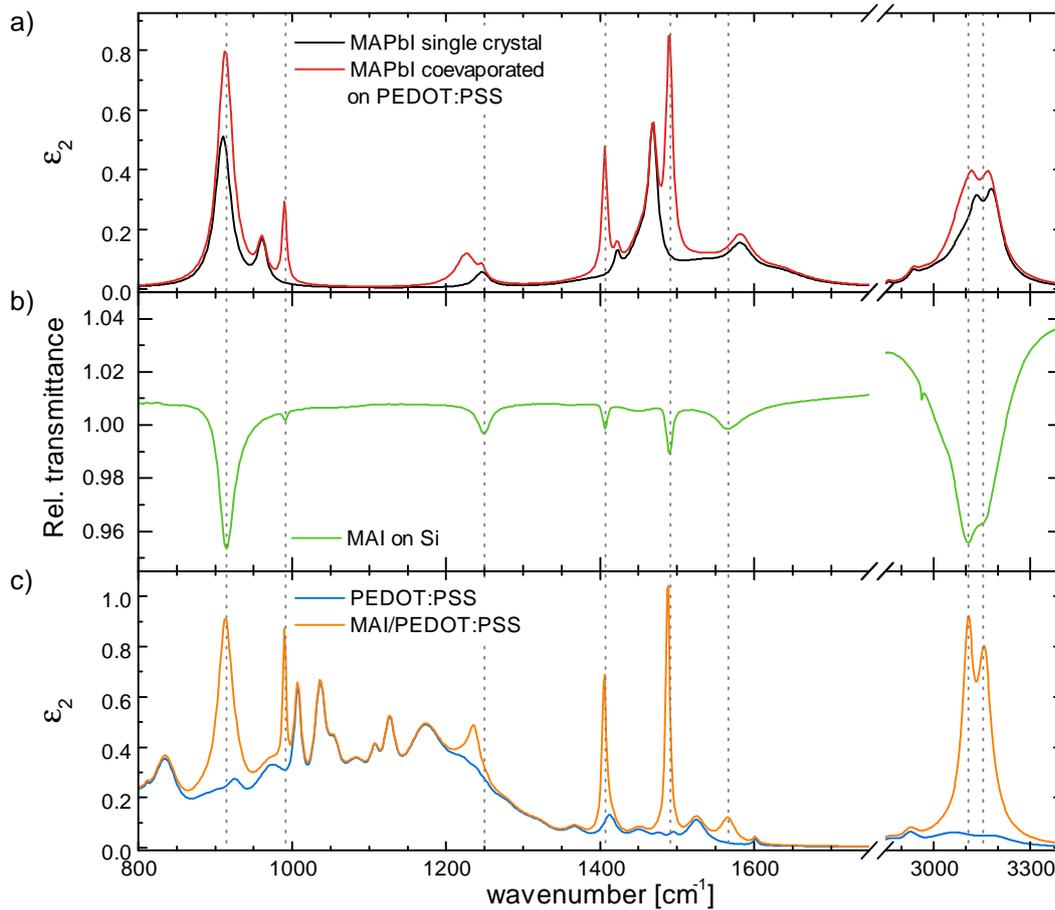


Abbildung 6.10: a) Imaginärteil der dielektrischen Funktion aus Abbildung 6.8 im Vergleich zur dielektrischen Funktion des Einkristalls aus Abbildung 4.15 im mittelinfraroten Spektralbereich. b) Relatives Transmissionspektrum einer etwa 250 nm dicken MAI-Schicht auf Silizium (Spektrum wurde von T. GLASER gemessen). c) Imaginärteil der dielektrischen Funktion von PEDOT:PSS, bei der die in den Messungen (siehe Abb. 6.7) auftretenden Änderungen in der PEDOT:PSS-Schicht berücksichtigt wurden. Die im Schichtstapel auf PEDOT:PSS befindliche MAPbI-Schicht wurde im optischen Modell jedoch unverändert und damit durch die in Abbildungsteil a) dargestellten schwarzen Kurve beschrieben.

Das in Abbildung 6.10b dargestellte Spektrum stimmt dabei auch hinsichtlich der spektralen Form gut mit den Daten von CABANA und SANDORFY überein, kann somit folglich als Bestätigung der nicht vorhandenen Wechselwirkung mit dem Substrat betrachtet werden. Die im Mittelinfraroten auftretenden Schwingungsbanden werden dabei erneut dem Methylammonium-Kation zugeordnet.

Die in Abbildung 6.10a neu auftretenden/verstärkten Absorptionsbanden können durch den Vergleich mit dem Transmissionsspektrum des MAI-Dünnsfilms dem Methylammoniumsalz zugeordnet werden und sind mit gestrichelten Linien markiert. Alle im Spektrum von MAI auftretenden Absorptionsbanden befinden sich an den gleichen Stellen, an denen Änderungen im Spektrum von MAPbI auf PEDOT:PSS auftreten. Geringere Abweichungen zeigen sich lediglich für die bei 1226 cm^{-1} liegende Schwingung, die der $\text{CH}_3\text{-NH}_3$ -Schaukelschwingung zuzuordnen ist [130]. Insbesondere im Fingerprintbereich sind auch die Intensitätsverhältnisse der im MAI auftretenden Schwingungsbanden durch die in Abbildung 6.10a dargestellten neu auftretenden Peaks richtig wiedergegeben. Fraglich ist jedoch, ob sich das Methylammoniumiodid im MAPbI befindet. Da für die Herstellung des Perowskit-Dünnsfilms das PEDOT:PSS/ITO-Substrat zunächst dem Vakuum ausgesetzt wird, bevor der Dünnsfilm darauf gedampft wird, ist es vorstellbar, dass sich MAI in PEDOT:PSS einlagert. Wie in Abschnitt 3.3.1 erläutert, wird bereits vor dem Erhitzen der PbCl_2 -Quelle das MAI erwärmt, sodass der PEDOT:PSS-Dünnsfilm vor dem Aufdampfen des MAPbI-Dünnsfilms Vakuum mit einem erhöhten Hintergrunddruck an Methylammoniumiodid ausgesetzt ist.

Zur Überprüfung dieser Hypothese wurde ein mit PEDOT:PSS beschichtetes ITO-Substrat in die Herstellungskammer eingebracht und dem Vakuum ausgesetzt. Anschließend wurde die MAI-Quelle so lang erwärmt bis der Kammerdruck von $2 \cdot 10^{-4}$ mbar erreicht wurde. Bei der Herstellung von Methylammonium-Bleiodid wird anschließend normalerweise die Bleichlorid-Quelle erhitzt. Dies erfolgte jedoch bei diesem Experiment nicht. Die Bleichlorid-Quelle wurde nicht erhitzt, sondern die Methylammonium-Quelle nach Erreichen des Kammerdrucks ausgeschaltet und der Tiegel abkühlen lassen. Die ganze Zeit über wurde die Probe durch einen vor ihnen befindlichen Shutter abgeschirmt, so dass das PEDOT:PSS/ITO-Substrat keinen Sichtkontakt mit der Verdampferquelle hatte. Anschließend wurde die Probe aus dem Vakuum geschleust und mit Hilfe des IR-Ellipsometers gemessen.

Abbildung 6.11 vergleicht nun das Spektrum der so von CHRISTIAN MÜLLER hergestellten Probe mit der bereits in Abbildung 6.5 dargestellten Messung des PEDOT:PSS-Dünnsfilms auf ITO. Im Spektrum der Probe, die einer MAI-Atmosphäre ausgesetzt war, treten im Vergleich zum PEDOT:PSS eine Vielzahl neuer Schwingungsbanden sowohl im Fingerprintbereich als auch im Bereich der

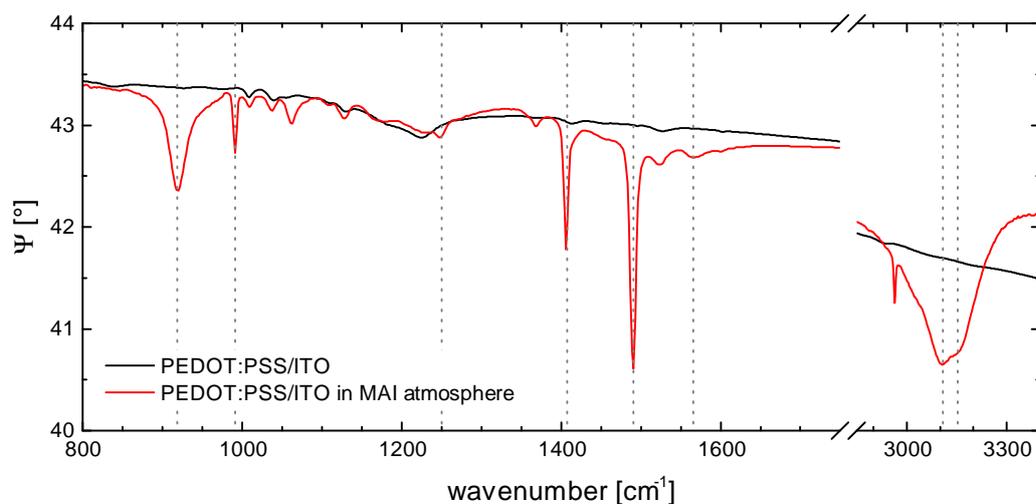


Abbildung 6.11: Ellipsometriemessungen im mittelinfraroten Spektralbereich der PEDOT:PSS-Schicht auf ITO auf Glas aus Abbildung 6.7 (schwarz) sowie einer PEDOT:PSS-Schicht auf ITO, die einer MAI-Atmosphäre ausgesetzt wurde (rot). Beide Spektren wurden unter einem Einfallswinkel (Φ_i) von 50° gemessen. Mit gestrichelten Linien sind die Schwingungsbanden von MAI aus Abbildung 6.10b markiert.

CH-Streckschwingungen auf. Dabei ist auffällig, dass diese Schwingungsbanden deutlich stärker sind, als die des PEDOT:PSS-Films. In Abbildung 6.11 sind die energetischen Positionen der stärksten Schwingungsbanden von Methylammoniumiodid aus Abbildung 6.10b markiert. Festgestellt werden kann eine sehr gute Übereinstimmung der im Spektrum neu auftretenden Peaks mit denen von MAI, sowohl hinsichtlich der Anzahl und als auch der Positionen im Spektrum. Auch stimmt das Verhältnis der Peakintensitäten mit denen der im MAPbI-Spektrum festgestellten, neuen Absorptionsbanden sehr gut überein (vgl. Abbildung 6.10a).

Darüber hinaus ist bereits mit bloßem Auge eine Änderung des PEDOT:PSS-Films durch die MAI-Atmosphäre sichtbar. So ist der Schichtstapel von PEDOT:PSS/ITO transparent, wie es bereits in Abschnitt 2.7 dargelegt wurde. Durch das Aussetzen der Probe gegenüber Vakuum und dem Hintergrunddruck von MAI wird der PEDOT:PSS-Film leicht milchig-weiß. Aus diesen Beobachtungen kann geschlossen werden, dass bereits vor dem Heizen der Bleichlorid-Quelle und der anschließenden Bildung des MAPbI-Dünnschichtfilms auf PEDOT:PSS MAI auf die Probe abgeschieden oder in das PEDOT:PSS eingelagert wird. Folglich sind die neu auftretenden Schwingungsbanden im Spektrum von MAPbI auf PEDOT:PSS nicht dem Perowskit-Film, sondern dem darunter befindlichen MAI zuzuordnen. Auf die Gründe, warum darüber hinaus das Einlagern in die PEDOT:PSS-Schicht wahrscheinlicher ist, soll im Folgenden eingegangen werden.

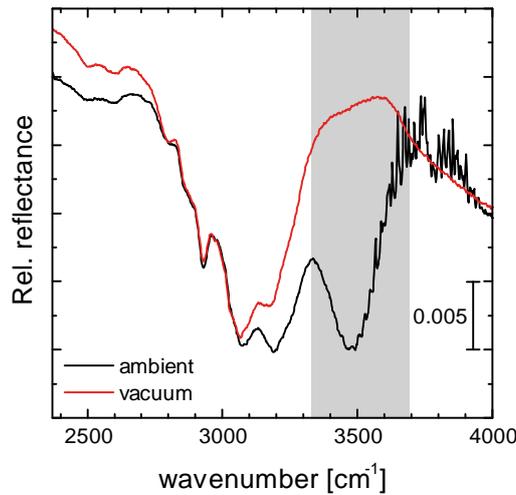


Abbildung 6.12: Relatives Reflexionspektrum eines 43 nm dicken PEDOT:PSS-Films auf ITO im Bereich der CH-Streckschwingungen. Dargestellt ist in schwarz das Spektrum unter Umgebungsbedingungen und in rot unter Vakuum (3 mbar). Grau hinterlegt ist der Bereich um 3500 cm^{-1} , dem Bereich der OH-Streckschwingungen.

Wie bereits beschrieben, ändern sich die Drude-Parameter des ITO-Substrates, wenn MAPbI darauf gedampft wird. Da sich auf dem Substrat eine etwa 27 nm dicke PEDOT:PSS-Schicht befindet, die wie in Abbildung A.12b dargestellt einen homogenen Film bildet, ist nur schwer vorstellbar, dass die elektrischen Eigenschaften des ITO-Films durch die auf dem PEDOT:PSS befindliche MAPbI-Schicht geändert wird. Vielmehr kann durch Einlagerung von MAI und der damit einhergehenden Änderung des PEDOT:PSS-Films die erhöhte Dämpfung und die erniedrigte Plasmafrequenz der Oberflächenschicht des ITO erklärt werden. In der Veröffentlichung von RANJUSHA et al. [223] wurde gezeigt, dass durch Gefriertrocknung mikrometergroße Poren in PEDOT:PSS entstehen, da das enthaltene Wasser sublimiert. Ein ähnlicher Vorgang ist vorstellbar, wenn der durch Rotationsbeschichtung aus wässriger Lösung hergestellte PEDOT:PSS-Dünnsfilm in die Hochvakuumkammer geschleust wird, um darauf MAPbI zu verdampfen. Durch Reflexionsmessung unter Umgebungsbedingungen, die in Abbildung 6.12 dargestellt ist, konnte eine OH-Bande mit hoher Intensität in einem reinen PEDOT:PSS-Dünnsfilm auf ITO festgestellt werden. Diese verschwand, sobald die Probe dem Vakuum ausgesetzt wurde, da das im Film enthaltene Wasser verdampft. Die potenziell so entstandenen schwammartigen Poren im PEDOT:PSS bieten Platz für die Einlagerung des während der Herstellung von MAPbI angebotenen MAI. So agiert das MAI als Dotant im PEDOT:PSS-Dünnsfilm und erniedrigt die Plasmafrequenz im Vergleich zum reinen PEDOT:PSS/ITO-Oberflächenfilm und erhöht die Dämpfung der Ladungsträger im ITO analog zu den in Abschnitt 6.1.1 beschriebenen Gründen.

Aus eigener Erfahrung ist bekannt, dass es nicht möglich ist, funktionierende Solarzellen durch das Koverdampfen von MAPbI auf die vorhandene PEDOT:PSS-

Schicht herzustellen. Auch ist dem Autor dieser Arbeit keine Literatur bekannt, in der dies durch unmittelbares Aufbringen des MAPbI-Films auf PEDOT:PSS durch Koverdampfung möglich war. Durch Rotationsbeschichtung werden auf PEDOT:PSS jedoch MAPbI-Dünnschichten aufgebracht, entweder durch einen Umwandlungsprozess, bei dem zunächst PbI₂ gespincoated wird [224, 225] oder durch direkte Rotationsbeschichtung des Perowskit-Films [226, 227]. Dies spricht auch für die Einlagerung des MAI in das PEDOT:PSS durch den Koverdampfungsprozess. Dass MAI einen Einfluss auf die Schichteigenschaften von PEDOT:PSS und insbesondere auf die Leitfähigkeit hat, wurde von YU et al. [228] gezeigt. So konnte durch das Hinzugeben von 0,1 M MAI in die Ausgangslösung die Leitfähigkeit der durch Rotationsbeschichtung hergestellten PEDOT:PSS-Filme auf Glassubstraten um mehrere Größenordnungen gesteigert werden.

Folglich sollten die in Abbildung 6.7 auftretenden Änderungen vielmehr in der PEDOT:PSS-Schicht berücksichtigt werden. Im Ergebnis der Modellierung ist die Abweichung zwischen experimentellen und generierten Daten gleich zu den in Abbildung 6.7 dargestellten. Wie die resultierende dielektrische Funktion in Abbildung 6.10c zeigt, sind die dargestellten Änderungen hinsichtlich ihrer energetischen Positionen und Intensitäten ebenso zutreffend wie die in Abbildung 6.10a dargestellten. Auffällig ist bei beiden Spektren die Abweichung der spektralen Form vom Spektrum des reinen MAI-Films (Abbildung 6.10c), insbesondere bei den beiden Schwingungsbanden bei 1406 cm⁻¹ und 1490 cm⁻¹, aber auch bei 990 cm⁻¹. Die beiden erst genannten Peaks können den CH₃-Biegeschwingungen, die letztgenannte der CN-Streckschwingung zugeordnet werden [130]. Der Grund für die Verstärkung dieser Schwingungsbanden ist jedoch unklar. Festzustellen bleibt jedoch, dass die spektrale Form der neu auftretenden Peaks in der ermittelten dielektrischen Funktion in Abbildung 6.10c deckungsgleich mit dem in Abbildung 6.11 dargestellten Spektrum ist. Dies rechtfertigt folglich die Modellierung der scheinbar im MAPbI auf PEDOT:PSS/ITO neu auftretenden Peaks nicht im optischen Modell von MAPbI, sondern vielmehr in dem von PEDOT:PSS zu berücksichtigen.

Um die gewonnenen Erkenntnisse weiter zu untermauern, wurde nun aus den gleichen Ausgangsmaterialien, die für das Koverdampfen genutzt wurden, ein MAPbI-Film durch Rotationsbeschichtung hergestellt. Für diesen Film ergibt sich die in Abbildung 6.13 dargestellte dielektrische Funktion, die mit den bereits ermittelten optischen Eigenschaften des durch Koverdampfung hergestellten Films ohne MAI-Einlagerungen sowie den des entsprechenden MAPbI-Einkristalls verglichen wird. Festgestellt werden kann, dass die zuvor beschriebenen, neu auftretenden Absorptionsbanden im Spektrum bei den auf diese Weise hergestellten Schichtstapeln weder im PEDOT:PSS noch in dem darauf befindlichen MAPbI sichtbar sind. Somit decken sich die optischen Eigenschaften des durch

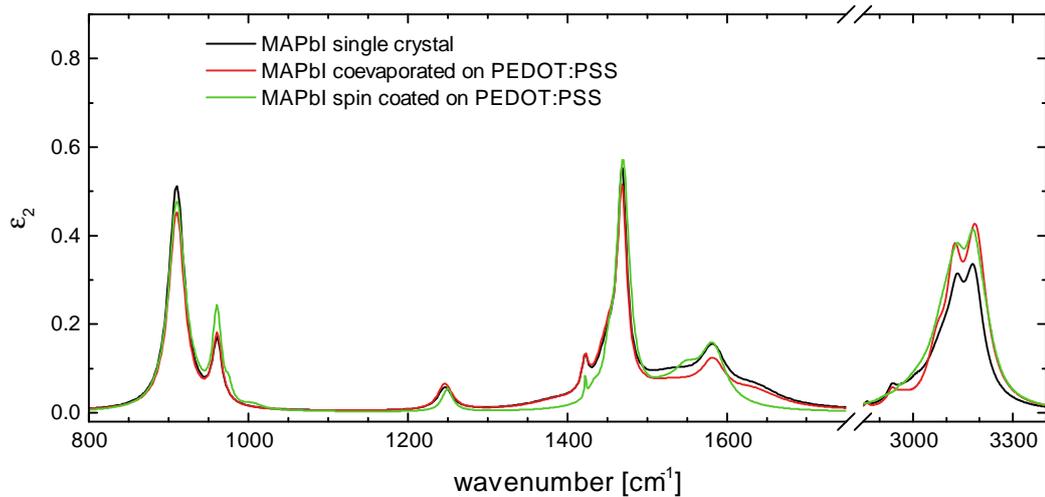


Abbildung 6.13: Vergleich des Imaginärteils der dielektrischen Funktion ε_2 von MAPbI-Einkristallen (schwarz) sowie eines gedampften (rot) und eines gespincoateten (grün) MAPbI-Dünnsfilms auf PEDOT:PSS/ITO/Glas im mittelinfraroten Spektralbereich.

Rotationsbeschichtung hergestellten Dünnsfilms auf PEDOT:PSS/ITO mit den optischen Eigenschaften des Einkristalls beziehungsweise des durch Koverdampfung hergestellten Dünnsfilms auf Silizium. Ursächlich für geringe Abweichungen sind Unsicherheiten bei der Modellierung des Schichtstapels. Auch ändern sich die Drude-Parameter der Oberflächenschicht von ITO nicht durch das Aufbringen von MAPbI auf den PEDOT:PSS-Film. Somit können die neu auftretenden Banden im durch Koverdampfung hergestellten MAPbI-Film unmittelbar auf den Verdampfungsprozess zurückgeführt werden.

6.2 MAPbI₃ auf TiO_x/FTO

Ein alternatives Material für ITO als transparente Elektrode ist mit Fluor dotiertes Zinnoxid (F:SnO₂, Flur-Zinnoxid). Das Dotierungsverhältnis von Flur zu Zinnoxid variiert. Die besten Leitfähigkeitswerte werden bei Dotierungen im Bereich von 5 bis 30 Gewichtsprozent [229, 230] erreicht. Für die Herstellung von FTO-Filmen auf Glassubstraten existieren, ebenso wie im Fall von ITO, verschiedene Möglichkeiten. Die prominentesten sind die Herstellung über ein Sputter-Vorgang [231] und mittels einer Sprühpyrolyse (*spray pyrolysis*) [232]. Die Herstellungsmethode sowie weitere Parameter der verwendeten FTO-Substrate der Firma DYENAMO AB sind jedoch unbekannt.

6.2.1 Das Substrat Flur-Zinnoxid/Glas (FTO)

Auch der FTO-Dünnschicht befindet sich auf einem Glas-Substrat, welches sich jedoch von dem von ITO unterscheidet, da es sich um einen anderen Hersteller handelt. Aufgrund des ähnlichen Aufbaus und ähnlicher Eigenschaften werden die FTO-Substrate ebenso wie die im Kapitel 6.1 mit einem optischen Modell bestehend aus einer Bulk- und einer Oberflächenschicht beschrieben. Diese weisen jeweils unabhängige Drude-Parameter auf.

Das für die FTO-Filme vom Hersteller genutzte Glas-Substrat unterscheidet sich jedoch leicht von dem für ITO genutzten. Es zeigt ebenso eine Transparenz ab 2200 cm^{-1} , jedoch oberhalb von 4000 cm^{-1} eine Dispersion, die aufgrund der beschriebenen Durchlässigkeit für Licht in diesem Spektralbereich und der damit einhergehenden Mehrfachreflexion im Substrat mit Hilfe der Ellipsometrie nur sehr schwer zu modellieren ist [51, 233]. Da diese Komplikationen jedoch in einem für diese Arbeit unerheblichen Spektralbereich stattfindet, wird im Folgenden nur auf die optischen Eigenschaften unterhalb von 3500 cm^{-1} eingegangen. Der Brechungsindex ist im höheren Wellenzahlbereich mit 1,45 gleich dem bei ITO-Substraten verwendeten Glas.

Abbildung 6.14 zeigt nun die MIR-Ellipsometriemessungen an diesen FTO-Dünnschichten auf Glassubstraten für die Einfallswinkel von 50° bis 70° . Zugleich zeigt der dargestellte Modellfit für alle drei Winkel eine sehr gute Übereinstimmung

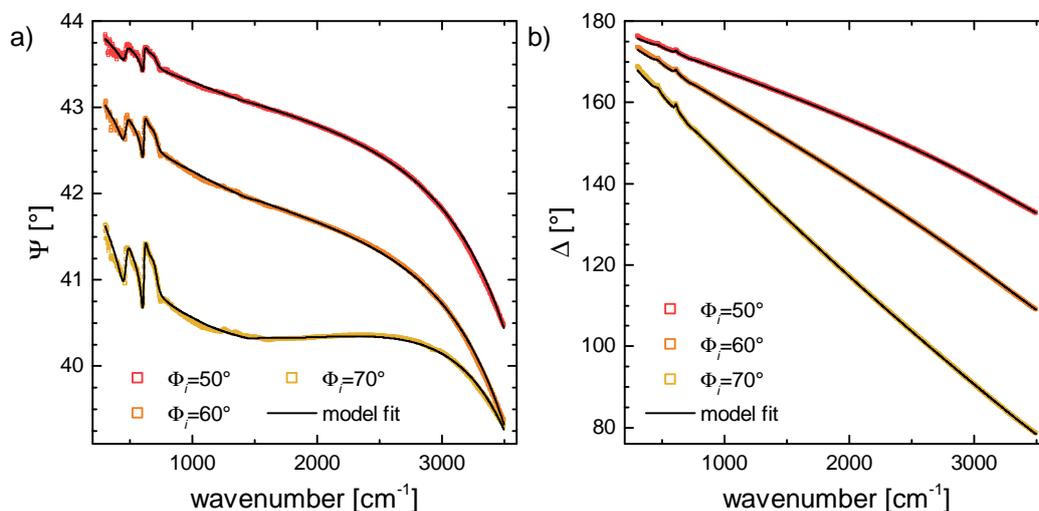


Abbildung 6.14: Ellipsometriemessungen und Fit im mittelinfraroten Spektralbereich an Flur-Zinnoxid auf Glas für die Einfallswinkel (Φ_i) von 50° bis 70° . Dargestellt sind a) das Amplitudenverhältnis Ψ sowie b) die Phasendifferenz Δ . Zur Modellbeschreibung wurde eine 425 nm dicke auf Glas befindliche Bulk-Schicht sowie eine darauf befindliche 68 nm dicke Oberflächenschicht genutzt.

mung mit den experimentellen Daten, sowohl im Amplitudenverhältnis Ψ als auch für die Phasendifferenz Δ . Im unteren Spektralbereich sind Schwingungsbanden zu erkennen, die, wie schon in Abbildung 6.2 gezeigt, dem darunter befindlichen Glas (Siliziumoxid) zuzuordnen sind. Die Schwingungen von Si-O treten dabei bei 447 cm^{-1} (Streck) und 1040 cm^{-1} (Biege) auf. Der FTO-Dünnschicht auf diesem Glas wurde zum einen durch den in Kapitel 6.1 vorgestellten Schichtstapel aus einer Bulk- sowie einer Oberflächenschicht beschrieben. Für die Drude-Parameter ergaben sich dabei durch Fit für die (425 ± 7) nm dicke Bulk-Schicht eine Plasmafrequenz von $(10,9 \pm 0,1) \cdot 10^3\text{ cm}^{-1}$ und eine Dämpfung von $(579 \pm 6)\text{ cm}^{-1}$. Für die darauf befindliche, (68 ± 1) nm dicke Oberflächenschicht ergab sich eine niedrigere Plasmafrequenz mit $(7,7 \pm 0,1) \cdot 10^3\text{ cm}^{-1}$ sowie eine erhöhte Dämpfung mit $(1042 \pm 13)\text{ cm}^{-1}$. In der dielektrischen Funktion in Abbildung 6.15 ist ersichtlich, dass in FTO-Dünnschicht zusätzlich Schwingungsmoden angeregt werden, die dem SnO_2 zuzuordnen sind.

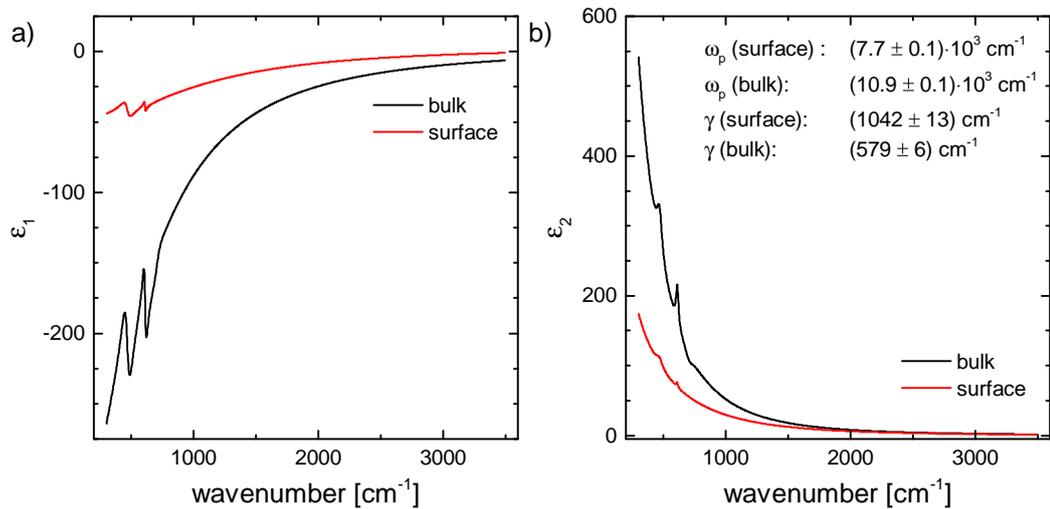


Abbildung 6.15: Dielektrische Funktion der Bulk- und Oberflächenschicht (surface) von Fluor-Zinnoxid im mittelinfraroten Spektralbereich. a) Realteil ϵ_1 und b) Imaginärteil ϵ_2 der aus Abbildung 6.14 bestimmten optischen Eigenschaften.

So tritt die O-Sn-O- bei 469 cm^{-1} und die Sn-O-Streckschwingung bei 612 cm^{-1} auf [234, 235]. Problematisch ist dabei jedoch die Unterscheidung der Oszillatorstärken und -dämpfungen in diesen beiden optischen Schichten, da sie sehr stark korrelieren. Die Rauheit der verwendeten FTO-Substrate, wie sie in Abbildung A.15a im Anhang dargestellt ist, ist mit (24 ± 1) nm sehr hoch. Auch in der Literatur wird der FTO-Film auf Glassubstraten als sehr rau angegeben und deren kritische Rolle für die Solarzellenherstellung diskutiert [227]. Da die Rauheit jedoch insbesondere im höheren Wellenzahlbereich eine Rolle spielt, ist ihr Einfluss, insbesondere durch das Nutzen einer Oberflächenschicht bei der Model-

lierung, hier vernachlässigbar gering. Der dielektrische Hintergrund wurde in der Modellierung für beide Schichten gleich gewählt und mit $(3,4 \pm 0,1)$ bestimmt. Dieser Wert ist dem von RAKHSHANI et al. veröffentlichtem Wert von 3,7 [236] sehr ähnlich, wobei die optischen Eigenschaften von der Herstellungsmethode abhängig sind. Ebenso wie im Fall von ITO lässt sich anhand der ermittelten Drude-Parameter nach Gleichung 6.1.1 der Flächenwiderstand des FTO-Films mit $(6,5 \pm 0,1) \Omega/\square$ ermitteln. Nominell wird für die Substrate vom Hersteller ein Flächenwiderstand von $8 \Omega/\square$ angegeben, was außerhalb des Fehlerbereiches liegt, jedoch nur geringfügig vom ermittelten Wert abweicht.

6.2.2 Der Schichtstapel TiO_x/FTO

Im regulären Schichtstapel einer Perowskit-Solarzelle wird, wie in Abbildung 2.6 dargestellt, auf die transparente Elektrode (FTO) eine elektronenleitende Schicht, das Titanoxid (TiO_x), aufgebracht. Titanoxid zeichnet sich durch seine Bandlücke von 3,2 eV (TiO₂) [237] und damit folglich auch durch seine Transparenz im sichtbaren Spektralbereich aus. Da das Titanoxid durch Oxidation einer Titanverbindung durch Zufuhr von Temperatur (siehe Abschnitt 3.3.1) hergestellt wird, kann nicht von einer stöchiometrischen Titanoxid-Verbindung ausgegangen werden. Daher wird im Folgenden stets die allgemeine Form TiO_x genannt. Die wahrscheinlichst auftretende, stöchiometrische Form des Titanoxids wäre in der vierten Oxidationsstufe des Titans, also das Titan(IV)-Oxid (TiO₂), da die anderen Verbindungen bei höheren Temperaturen entstehen [238]. Im Folgenden dient der Titanoxid-Film lediglich als Zwischenschicht, deren optische Eigenschaften wichtig für die weitere Charakterisierung des MAPbI-Dünnsfilms ist. Daher wird für die Diskussion der optischen Eigenschaften auf die einschlägige Literatur [239–242] verwiesen.

Abbildung 6.16 zeigt die MIR-Ellipsometrie-Messungen einer (7 ± 1) nm dicken TiO_x-Schicht auf FTO/Glas für die Einfallswinkel von 50° bis 60° sowie des dazugehörigen Fits. Zu erkennen ist eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Messdaten und optischem Modell. Dieses Modell wurde auf Grundlage des in der verwendeten Software [55] vorhandenen Modells für TiO₂ erstellt, welches von TIWALD und SCHUBERT [241] entwickelt wurde. Die in der dielektrischen Funktion in Abbildung 6.17 sichtbare Anregung bei 796 cm^{-1} ist dabei der Ti-O-Streckschwingung zuzuordnen [242]. Der zu kleineren Wellenzahl hin sichtbare Anstieg im Imaginärteil ε_2 beziehungsweise der Abfall im Realteil ε_1 ist der Gitterschwingung des Materials zuzuordnen, die jedoch außerhalb des gemessenen Bereiches liegt [41].

Um den in Abbildung 6.16 dargestellten Fit zu erreichen, mussten jedoch, wie im Fall von PEDOT:PSS, auch die optischen Eigenschaften des Substrates geändert werden. Dazu wurden die Drude-Parameter der (425 ± 7) nm dicken Bulk-Schicht

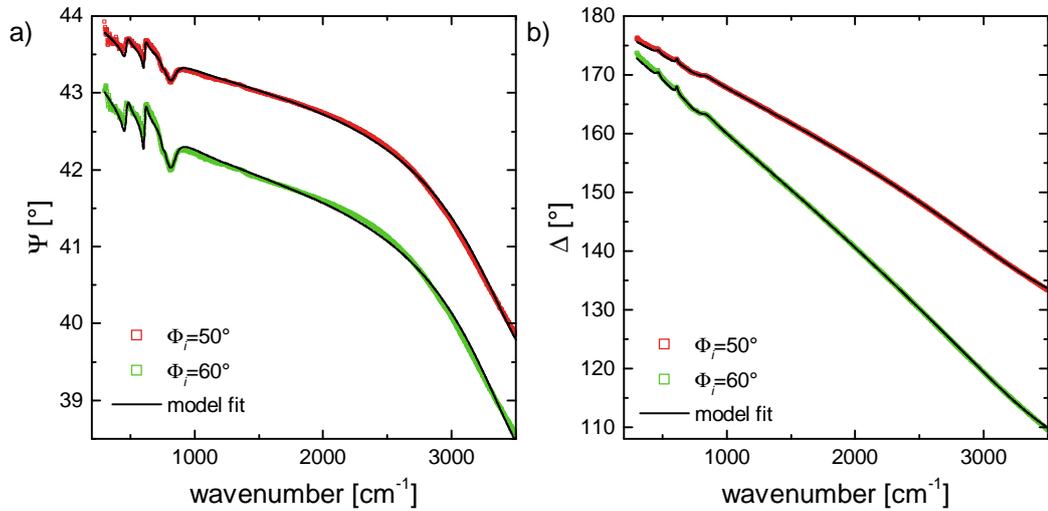


Abbildung 6.16: Ellipsometriemessungen und Fit im mittelinfraroten Spektralbereich an einer (7 ± 1) nm dicken TiO_x -Schicht auf Flur-Zinnoxid auf Glas für die Einfallswinkel (Φ_i) von 50° und 60° . Dargestellt sind a) das Amplitudenverhältnis Ψ sowie b) die Phasendifferenz Δ .

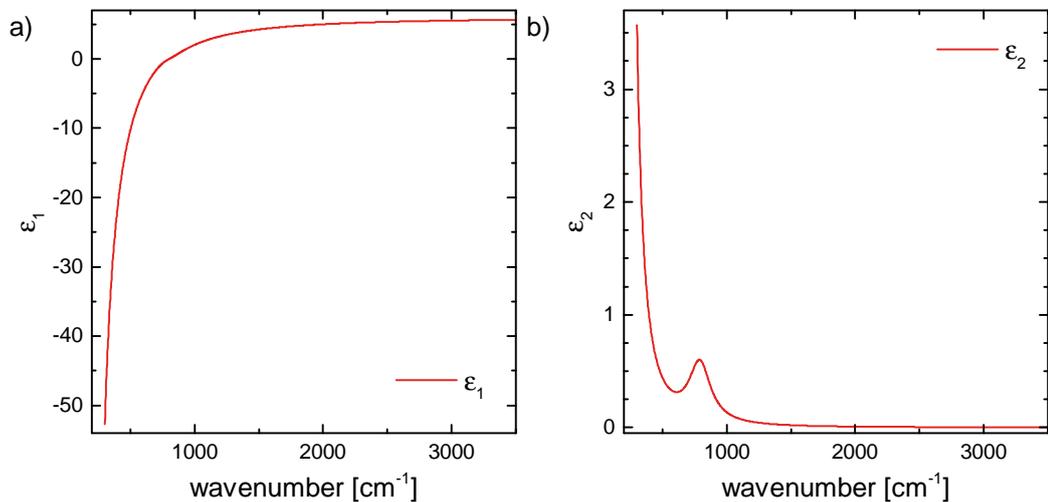


Abbildung 6.17: Dielektrische Funktion von MAPbI auf TiO_x/FTO im mittelinfraroten Spektralbereich. a) Realteil ϵ_1 und b) Imaginärteil ϵ_2 der aus Abbildung 6.16 bestimmten optischen Eigenschaften.

als konstant betrachtet und nicht verändert. Als freie Parameter wurden dabei die Plasmafrequenz, Dämpfung und die Dicke der Oberflächenschicht genutzt. Es ergab sich für die (48 ± 1) nm dicke Oberflächenschicht eine im Vergleich zum unbedeckten Substrat erniedrigte Plasmafrequenz mit $(7,1 \pm 0,1) \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ sowie einer erhöhten Dämpfung mit $(1272 \pm 13) \text{ cm}^{-1}$. Trotz der Tatsache, dass die Schichtdicke des TiO_x-Dünnsfilms geringer ist als die Rauheit der Oberflächenschicht, bringt das Einführen einer effektiven Mischschicht (Bruggeman) keine signifikante Verbesserung des optischen Modells.

Ebenso wie im Fall von PEDOT:PSS treten Änderungen sowohl in der Plasmafrequenz als auch der Dämpfung auf. Für die Erklärung dieser können daher erneut der Ladungstransfer sowie die surface friction herangezogen werden. Auffällig ist jedoch, dass sich im Fall von TiO_x auf FTO die Plasmafrequenz der Elektrode erniedrigt, sich jedoch im Fall von PEDOT:PSS auf ITO erhöht hatte. Im Fall von FTO und TiO_x liegen die Energieniveaus der Materialien jedoch anders, sodass sich ein Ladungstransfer von der Elektrode zum Titanoxid hin ergeben könnte. In der Literatur können für die lösungsmittelbasierte Reinigung von FTO Austrittsarbeiten im Bereich von $-4,5 \text{ eV}$ bis $-4,7 \text{ eV}$ [243] gefunden werden, wobei der Reinigungsvorgang deckungsgleich zu dem in dieser Arbeit verwendeten ist. Da die genaue Stöchiometrie von TiO_x unbekannt ist, fällt ein Vergleich der Austrittsarbeit des verwendeten Titanoxids mit Literaturwerten schwer. Für TiO₂ werden Austrittsarbeiten im Bereich von $-3,8 \text{ eV}$ bis $-4,4 \text{ eV}$ [244–246] berichtet, die jedoch stark von der Präparation abhängen und auch geringere Werte annehmen können [246].

Wahrscheinlichere Ursache für die Änderung der optischen Eigenschaften ist jedoch, dass das FTO-Substrat zur Herstellung des TiO_x-Films hohen Temperaturen ausgesetzt wird. So befindet sich das Substrat für zwei Stunden bei 500 °C im Ofen (siehe Abschnitt 3.3.1), was einer Temperatur entspricht, die im Bereich der *Annealing*-Temperatur der Filme liegt und somit einen signifikanten Einfluss auf seine Eigenschaften hat [247, 248].

Die Tatsache, dass auch im Fall von TiO_x auf FTO Änderungen der Drude-Parameter der Oberflächenschicht des transparenten, elektrisch leitfähigen Oxids auftreten, betätigt die Gültigkeit der bereits für den Schichtstapel auf ITO durchgeführten Modellierung. Die Rauheit des FTO-Substrates wird durch Aufbringen des TiO_x-Filmes reduziert, wie Abbildung A.15b zeigt. So ergibt sich statt einer Rauheit von 24 nm für FTO/Glas (siehe Abschnitt 6.2.1) nur noch eine Rauheit von $(17 \pm 2) \text{ nm}$. Größere strukturelle Unterschiede der Dünnsfilme können nicht gefunden werden.

6.2.3 Der Schichtstapel MAPbI₃/TiO_x/FTO

Die Methylammonium-Bleiodid-Dünnschicht wurde auf den im vorangegangenen Abschnitt vorgestellten TiO_x/FTO/Glas-Schichtstapel durch Rotationsbeschichtung aufgebracht. In der Literatur wird aufgrund der einfacheren Herstellung meist die Nassprozessierung gegenüber dem Koverdampfungsprozess bevorzugt [249]. Aus diesem Grund werden im Folgenden die für den praktischen Einsatz relevanteren, durch Rotationsbeschichtung hergestellten MAPbI-Dünnschichten untersucht. Für Details der Herstellung sei auf Abschnitt 3.3.1 verwiesen. Abbildung 6.18 zeigt die Messung an einem (174 ± 2) nm dicken MAPbI-Dünnschicht auf TiO_x/FTO für die Einfallswinkel von 50° und 60°.

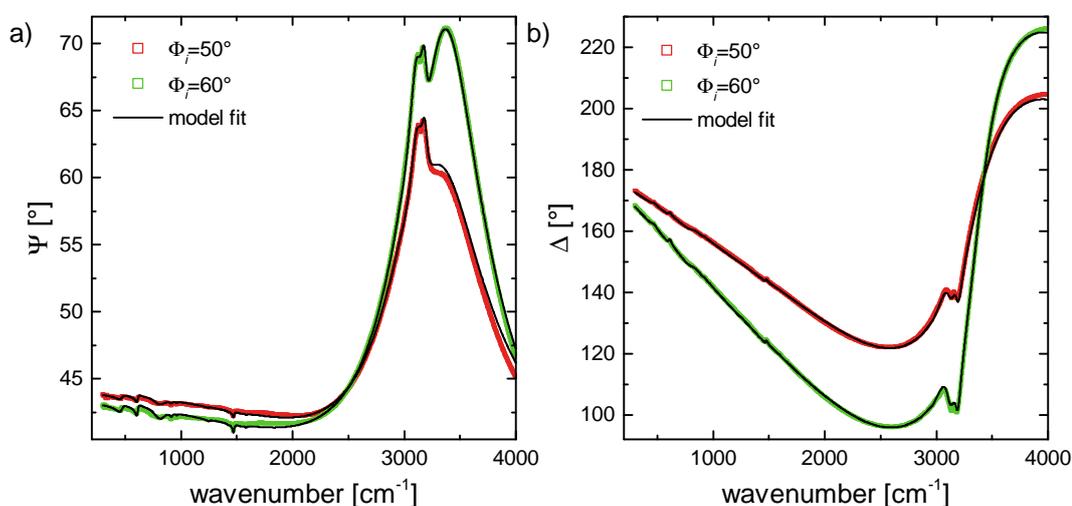


Abbildung 6.18: Ellipsometriemessungen und Fit im mittelinfraroten Spektralbereich an einer (174 ± 2) nm dicken MAPbI-Schicht auf dem Schichtstapel TiO_x/Flurzinnoxid/Glas für die Einfallswinkel (Φ_i) von 50° und 60°. Dargestellt ist a) das Amplitudenverhältnis Ψ sowie b) die Phasendifferenz Δ .

Zur Modellierung der Spektren wurde ein isotropes Modell von MAPbI genutzt, wie es bereits der Fall bei der Beschreibung der optischen Eigenschaften von MAPbI auf PEDOT:PSS war sowie bei der Modellierung des entsprechenden Einkristalls. Angefittet wurden dabei alle Oszillatorparameter zur Beschreibung der optischen Eigenschaften von MAPbI. Zu erkennen ist eine sehr gute Übereinstimmung von Modell und Messung sowohl für das Amplitudenverhältnis Ψ als auch der Phasendifferenz Δ . Ebenso wie bei der Modellierung von MAPbI auf PEDOT:PSS/ITO, ist die gekrümmte Basislinie durch die Dünnschichtinterferenz des Materials zu erklären.

Um den in Abbildung 6.18 dargestellten Fit der optischen Daten zu erhalten, wurden ebenfalls die Schichtdicke, der dielektrische Hintergrund des TiO_x-Dünnschichtfilms

sowie die Drude-Parameter der Oberflächenschicht von FTO angepasst. Die Bulk-Schicht wurde dabei als konstant betrachtet. Für das Titanoxid blieb der dielektrische Hintergrund gleich, die Schichtdicke ergab sich mit (5 ± 2) nm. Da es sich bei der in diesem Abschnitt gemessenen Probe um eine andere handelt, als die, die in Abschnitt 6.2.2 verwendet wurde, ist die leichte Abweichung der Schichtdicke durch geringfügige Unterschiede im Spin Coating Prozess zu erklären.

Deutlich größere Änderungen sind jedoch für die elektronischen Eigenschaften der Oberflächenschicht von FTO zu verzeichnen. Die Plasmafrequenz der (55 ± 1) nm dicken Schicht erhöht sich auf $(9,8 \pm 0,1) \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$, die Dämpfung vergrößert sich und erreicht einen Wert von $(3630 \pm 200) \text{ cm}^{-1}$. Für die in Abbildung 6.18 dargestellte Modellierung muss dabei das Titanoxid als effektives Medium betrachtet werden. Wie im Fall von ITO muss vorliegend hinterfragt werden, ob aufgrund der hohen ermittelten Dämpfung das Drude-Modell noch auf die optischen Eigenschaften angewendet werden kann. Nutzt man für FTO ebenfalls eine effektive Ladungsträgermasse von $0,3 \cdot m_e$ [236], so ergibt sich nach Gleichung 6.1.2 eine mittlere freie Weglänge von 11 Å. Die so zwischen zwei Streuprozessen zurückgelegte Strecke ist mehr als doppelt so groß wie die Gitterkonstante von FTO [250], womit die Annahme freier Ladungsträger auch in diesem Fall gerechtfertigt ist. Berechnet man mit Hilfe der ermittelten Drude-Parameter den Flächenwiderstand des FTO-Substrates, so ergibt sich im Vergleich zum unbedeckten Substrat nur eine geringfügige Erhöhung auf $(6,7 \pm 0,1) \Omega/\square$.

Die erhöhte Dämpfung der Elektronen ist nicht verwunderlich, da die TiO_x-Schicht sehr dünn und in Anbetracht der Morphologie, also der hohen Rauheit des Titanoxid-Dünnsfilms (vergleiche Abbildung A.15), auch die Oberfläche des Materials sehr groß ist. Die Erhöhung der Plasmafrequenz von FTO ist dabei denkbar, da die Austrittsarbeit von MAPbI-Einkristallen $-4,3 \text{ eV}$ beträgt [251] und die Titanoxid-Schicht dünn ist, sodass eine Anpassung der Energie-Niveaus vorstellbar ist. Für einen MAPbI-Dünnsfilm auf TiO₂/FTO/Glas-Substrat wurde die Austrittsarbeit mit Hilfe von Photoemissionsmessungen auf -4 eV bestimmt [244]. Für organische Moleküle auf Oxiden kann ein Ladungstransfer im Schichtdickenbereich einiger Nanometer stattfinden [252], sodass dieser auch für den TiO_x-Film vorstellbar ist. Die Dicke des darauf befindlichen MAPbI-Films beträgt (174 ± 2) nm und der dielektrische Hintergrund des Dünnsfilms $(4,9 \pm 0,1)$, wie auch auf PEDOT:PSS/ITO. Zur Modellierung musste die Rauheit des Films durch ein Bruggeman-Modell berücksichtigt werden. Dabei ergab sich eine Dicke von (46 ± 6) nm für diese Mischschicht aus intrinsischen Eigenschaften von MAPbI und Hohlräumen mit einem Füllfaktor (siehe Gleichung 2.4.12) von 46%.

Zum Vergleich ist in Abbildung 6.19 die rasterkraftmikroskopische Messung des mit Hilfe der IR-Ellipsometrie vermessenen Films dargestellt. Zu erkennen sind große Unterschiede in der lateralen Höhenverteilung, sodass es sich um einen

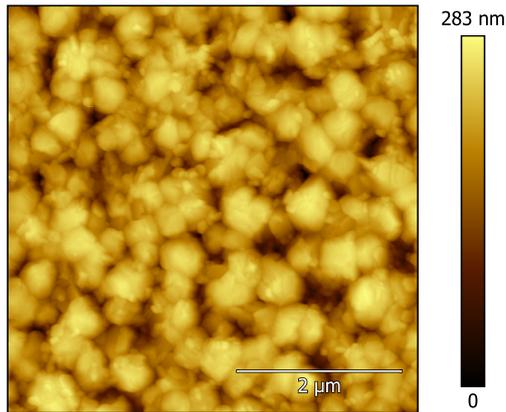


Abbildung 6.19: AFM-Höhenbild des in Abbildung 6.18 gemessenen, 171 nm dicken MAPbI-Films auf einer 5 nm dicken TiO_x -Schicht auf FTO-Glas. Die ermittelte Rauheit beträgt (38 ± 3) nm. Dargestellt ist ein Bildausschnitt von $(5 \times 5) \mu\text{m}^2$.

relativ rauhen Film handelt. Die Rauheit konnte dabei mit (38 ± 3) nm bestimmt werden und ist damit größer als im Fall des auf PEDOT:PSS/ITO/Glas gedampften Films. Die durch optische Modellierung und durch Rasterkraftmikroskopie bestimmten Werte für die Morphologie des Dünnsfilms stimmen damit gut überein. Abbildung 6.20 zeigt nun die aus Abbildung 6.18 ermittelte dielektrische Funktion von MAPbI, wie sie auf dem Schichtstapel TiO_x/FTO bestimmt wurde.

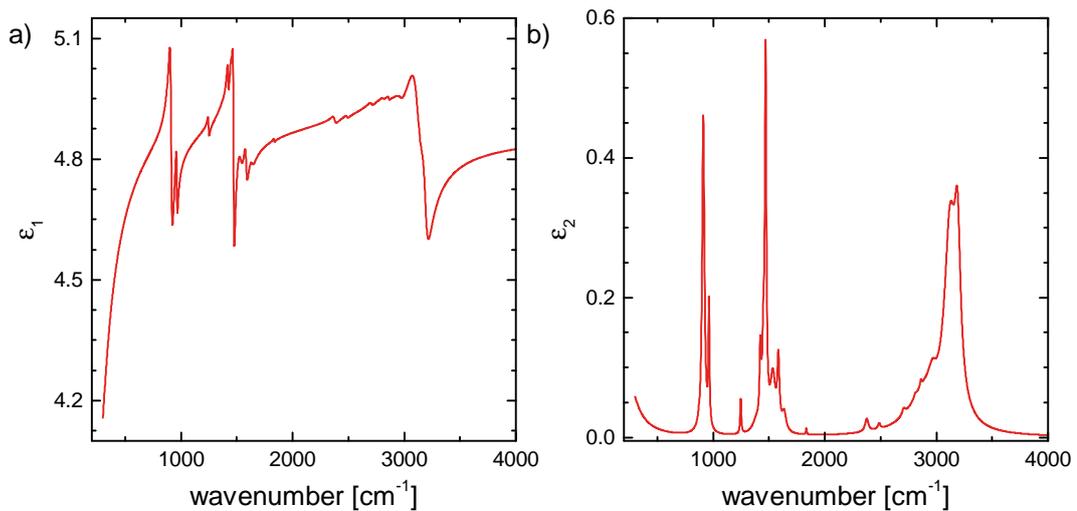


Abbildung 6.20: Dielektrische Funktion von MAPbI auf TiO_x im mittelinfraroten Spektralbereich. a) Realteil ϵ_1 und b) Imaginärteil ϵ_2 der aus Abbildung 6.18 bestimmten optischen Eigenschaften.

In der Arbeit von IDÍGORAS et al. [253] wurden bereits schwingungsspektroskopische Untersuchungen von MAPbI auf selektiven Elektrodenmaterialien wie Zinkoxid (ZnO), Aluminiumoxid (Al_2O_3) und Titanoxid (TiO_2) durchgeführt. Während es für ZnO Unterschiede in den Transmissionsspektren hinsichtlich der energetischen Position aber auch der Linienform der einzelnen Banden gab,

waren die optischen Eigenschaften auf Aluminiumoxid und Titanoxid gleich. Insbesondere wurde von IDÍGORAS et al. [253] gezeigt, dass die optischen Eigenschaften verschiedener Formen des Titanoxids, wie des kompakten oder des mesoporösen Films hinsichtlich der MIR-Eigenschaften identisch sind. Gleiches kann für die in dieser Arbeit ermittelten optischen Eigenschaften gezeigt werden. So ist in Abbildung 6.21 der Realteil ε_2 der in Abbildung 6.20 dargestellten dielektrischen Funktion zusammen mit dem Imaginärteil des Einkristalls (Abschnitt 4.2.2) sowie des durch Rotationsbeschichtung auf PEDOT:PSS/ITO hergestellten MAPbI-Dünnsfilms (Abschnitt 6.1.3) vergleichend dargestellt.

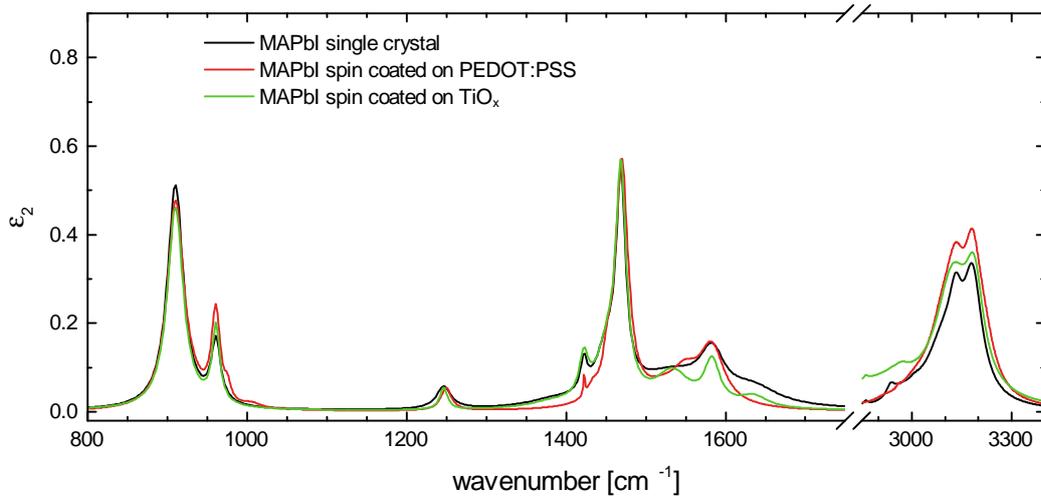


Abbildung 6.21: Vergleich des Imaginärteils der dielektrischen Funktion ε_2 von MAPbI-Einkristallen (schwarz) sowie eines gedampften (rot) MAPbI-Dünnsfilms auf PEDOT:PSS/ITO/Glas und dem auf TiO_x/FTO/Glas gespincoateten MAPbI-Dünnsfilms im mittelinfraroten Spektralbereich.

Zu erkennen ist zunächst, dass alle im Einkristall vorhandenen Oszillatoren auch bei den Dünnschichten auf TiO_x beziehungsweise PEDOT:PSS vorhanden sind und sich bei den gleichen Wellenzahlen befinden. Leichte Unterschiede können jedoch in der Amplitude beziehungsweise der Dämpfung der Materialien ausgemacht werden, jedoch kein signifikanter Unterschied im Peakverhältnis der auftretenden Schwingungsanregungen. Die erkennbaren Abweichungen liegen jedoch im Rahmen der Genauigkeit, mit der das optische Modell der Materialien in diesen Schichtstapeln bestimmt werden kann. Insbesondere durch die Rauheit der Materialien und der mit ihr einhergehenden Schwierigkeiten bei der Modellierung der optischen Daten [233], sowie dem Einfluss der Änderung der unter MAPbI befindlichen Schichten durch das Aufbringen von MAPbI, können die dielektrischen Funktionen als gleich betrachtet werden.

Unterstützt wird diese Tatsache dadurch, dass der dielektrische Hintergrund der Dünnschichten mit $(4,9 \pm 0,1)$ sowohl im regulären als auch im invertierten Schichtstapel gleich ist. Damit ist ε_∞ auch im Rahmen der Fehler mit dem des Einkristalls $(5,1 \pm 0,1)$ gleich. Auch wird in der Literatur für den sichtbaren Spektralbereich keine Änderung der dielektrischen Funktion angegeben, wenn der alleinige Dünnschicht mit dem im Schichtstapel verglichen wird [254].

6.3 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

In diesem Kapitel wurden die optischen Eigenschaften der für Solarzellen wichtigen, transparenten Elektroden ITO und FTO bestimmt. Dazu wurde ein Modell, bestehend aus zwei Schichten auf dem Glassubstrat verwendet, wobei die Einzelschichten durch unabhängige Drude-Modelle beschrieben wurden. Sie tragen der durch die Herstellung der leitfähigen Oxide bedingten, unterschiedlichen optischen Eigenschaften entlang der Oberflächennormalen der Filme Rechnung, wobei die Oberflächenschicht stets schlechtere elektronische Eigenschaften als die der darunter befindlichen aufwies.

Darauf aufbauend wurden isotrope optische Modelle zur Beschreibung der auf diesen Substraten aufgetragenen loch- beziehungsweise elektronenleitenden Schichten PEDOT:PSS und TiO_x entwickelt. Festgestellt wurde, dass durch das Aufbringen der Schichten die elektronischen Eigenschaften der Substrate durch Ladungstransfer und zusätzliche Streuung der Elektronen im Oxid, verändert werden, was für eine korrekte Beschreibung im Modell berücksichtigt werden muss. Auf Grundlage dessen konnte das bereits für die Einzelschicht von MAPbI bestimmte optische Modell mit den Eigenschaften im regulären beziehungsweise invertierten Schichtstapel verglichen werden. Dabei wurde festgestellt, dass sich für das Koverdampfen von MAPbI auf PEDOT:PSS Methylammoniumiodid in die lochleitende Schicht einlagert und somit einen Kurzschluss in den daraus gebauten Solarzellen erzeugen kann. Für die durch Rotationsbeschichtung hergestellten Schichten von MAPbI auf den jeweiligen Schichtstapeln sind die optischen Eigenschaften jedoch deckungsgleich mit denen der Einkristalle beziehungsweise einzelner Dünnschichten auf Silizium.

Damit konnte gezeigt werden, dass im Bezug auf die Schwingungseigenschaften des Methylammonium-Kations keine Wechselwirkung zwischen dem Perowskit-Dünnschicht und den darunter befindlichen Schichten stattfindet. Der dielektrische Hintergrund sowie einschlägige Literaturdaten legen nahe, dass dies auch für die elektronischen Eigenschaften (im sichtbaren Spektralbereich) gültig ist. Somit können die mittelinfrarot-optischen Eigenschaften von MAPbI in Schichtstapeln als die eines ungestörten Films betrachtet werden und ermöglichen somit die Charakterisierung der Solarzellenschichtstapel. So kann mit Hilfe der IR-

6.3 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Spektroskopie eine Qualitätskontrolle der Filme hinsichtlich der Schichtdicke oder möglicher Verunreinigungen durchgeführt werden.

Darüber hinaus ist es interessant, die in diesem Kapitel für MAPbI durchgeführte Charakterisierung auch auf andere Perowskit-Solarzellen, wie der von MAPbBr, der Iod-Chlor-Mischung $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ oder organisch-anorganischer Mischperowskite wie Cäsium-Formamidinium-Bleiodid ($\text{Cs}_{0.15}(\text{CH}_5\text{N}_2)_{0.85}\text{PbI}_3$), zu übertragen. Außerdem können aufbauend auf die in diesem Kapitel gewonnenen Erkenntnisse Untersuchungen an den restlichen, in Abbildung 2.6 dargestellten, Schichten einer Perowskit-Solarzelle durchgeführt werden. So kann im Fall des invertierten Schichtstapels einer Perowskit-Solarzelle ITO/PEDOT:PSS/MAPbI die elektronenleitende Schicht PCBM und im Fall des regulären Stapels FTO/ TiO_x /MAPbI die lochleitende Schicht spiro-MeOTAD aufgebracht und charakterisiert werden.

7 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden die optischen Eigenschaften einer hybriden organisch-anorganischen Materialklasse, der Methylammonium-Blei-Halogenid-Perowskite ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$, $\text{X}=\text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$), untersucht. Gegenstand der Untersuchungen waren dabei sowohl Dünnschichten als auch Einkristalle der Materialien Methylammonium-Bleiodid, -Bleibromid und -Bleichlorid, die vom Bereich der Ferninfrarotstrahlung bis hin zum sichtbaren Spektralbereich ($330\ \mu\text{m}$ bis $370\ \text{nm}$ Wellenlänge) charakterisiert wurden.

Optische Eigenschaften von Methylammonium-Blei-Halogeniden

Die optischen Eigenschaften der Methylammonium-Blei-Halogenid-Perowskite sind in den einzelnen Frequenzbereichen von unterschiedlichen Beiträgen geprägt, die im Folgenden zusammenfassend dargestellt werden.

Ferninfrarot-optische Eigenschaften

Durch Modellierung der optischen Spektren konnten die longitudinal- (LO) und transversal-optischen (TO) Frequenzen der Methylammonium-Blei-Halogenide im ferninfraroten Spektralbereich bestimmt werden. Dabei wurde ersichtlich, dass ein LO-TO-Splitting in den Materialien auftritt. Außerdem findet eine Erhöhung der Resonanzfrequenzen in der Serie vom Methylammonium-Bleiodid zum Methylammonium-Bleichlorid aufgrund der Variation der an den Gitterschwingungen beteiligten Halogenatome statt. Des Weiteren wurde eine starke Verbreiterung sowie eine Anharmonizität der Peaks im Spektrum festgestellt. Im Rahmen der Theorie schwacher Kopplung von Ladungsträgern und Gitterschwingungen konnte für die Materialien jeweils die durch die Phonon-Streuung bestimmte obere Grenze für die im Material mögliche Ladungsträgermobilität berechnet werden. Die so bestimmten Werte liegen im Bereich von $200\ \text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ für Methylammonium-Bleiodid, $150\ \text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ für -Bleibromid und $50\ \text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ für -Bleichlorid.

Zukünftig kann, auf den Ergebnissen dieser Arbeit aufbauend, der Einfluss freier Ladungsträger auf die Ferninfrarot-Spektren untersucht werden. Dazu

müsste zeitgleich zur den FIR-Messungen die Probe mit Licht, welches Energien oberhalb der Bandlücke der Materialien aufweist, beleuchtet werden. Somit würden in den Solarzellenmaterialien durch dieses einfallende Licht Elektron-Loch-Paare beziehungsweise freie Ladungsträger erzeugt werden. Abhängig von der Anzahl der Ladungsträger ist durch die damit bestimmte Plasmafrequenz und Absorption der Ladungsträger ein Einfluss auf die Ferninfrarot-Spektren möglich. So kann, ähnlich zum metallischen Verhalten der in dieser Arbeit untersuchten transparenten, leitfähigen Oxide, durch einen Drude-Fit die elektronischen Eigenschaften und damit auch die Anzahl der durch das einfallende Licht erzeugten Ladungsträger bestimmt werden.

Mittelinfrarot-optische Eigenschaften

Die optischen Eigenschaften im mittelinfraroten Spektralbereich sind durch die Schwingung des Methylammonium-Kations bestimmt und somit grundsätzlich für die drei untersuchten Perowskite gleich. Mittels störungstheoretischer Rechnungen am Kation konnten die im Spektrum auftretenden Banden den Schwingungsmoden des Moleküls zugeordnet werden. Sichtbar ist eine durch die positive Ladung des Ions hervorgerufene Verstärkung aller Schwingungsbanden, welche der Ammoniumgruppe zugeordnet werden konnten. Durch eine vergleichende Betrachtung der drei untersuchten Methylammonium-Blei-Halogenide konnte eine energetische Verschiebung aller Schwingungsbanden des Moleküls zu höheren Wellenzahlen in der Serie vom Methylammonium-Bleiodid zum Methylammonium-Bleichlorid festgestellt werden. Zurückgeführt wurde sie auf die sich ändernde Polarisierbarkeit der Halogenatome im das Kation umgebenden anorganischen Gitter. Mit Hilfe der energetischen Position der NH-Streckschwingungen konnte auf eine signifikante Wechselwirkung des organischen Kations mit dem umgebenden anorganischen Blei-Halogenid-Käfig in Form einer Wasserstoffbrückenbindung geschlossen werden.

Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen gab es bereits Anzeichen dafür, dass Methylammonium-Blei-Halogenide mit unterschiedlichem Anteil von Methylammonium hergestellt werden können. So ist beispielsweise vorstellbar, dass Dünnschichten produziert werden können, bei denen nicht jeder Gitterplatz mit einem Methylammonium-Kation besetzt ist. Die Möglichkeit dieser Variation sowie ihren Einfluss auf die Eigenschaften der Dünnschichten sollte systematisch näher betrachtet werden. Auch die Degradation der Methylammonium-Blei-Halogenid-Dünnschichten sollte mit Hilfe der Infrarotspektroskopie untersucht werden, da sie Rückschlüsse auf die chemische Zusammensetzung des Materials zulässt. Insbesondere gab es im Rahmen dieser Arbeit Anzeichen für die Degradation der Filme durch langanhaltende Exposition gegenüber gasförmigem Stickstoff oder Vakuum.

Optische Eigenschaften im sichtbaren Spektralbereich

Im von elektronischen Übergängen geprägten sichtbaren Spektralbereich wurde die bereits im Infraroten begonnene optische Charakterisierung fortgesetzt. So konnte die dielektrische Funktion der Methylammonium-Blei-Halogenid-Einkristalle im Sichtbaren in sehr guter Übereinstimmung mit Literaturdaten sowie des dielektrischen Hintergrundes im Mittelinfraroten ermittelt werden. Auch die bestimmten Bandlücken der Materialien decken sich dabei mit den aus der Literatur bekannten Werten.

Darüber hinaus kann zukünftig die dielektrische Funktion von Dünnschichten der Materialien mit der bereits an Einkristallen bestimmten verglichen werden. Dazu ist jedoch zunächst die optische Charakterisierung der Substrate beziehungsweise gegebenenfalls weiterer Schichten des Schichtstapels im Sichtbaren notwendig.

Optische Eigenschaften mit Bismut dotierter Methylammonium-Bleibromid-Einkristalle

Aufbauend auf der bereits durchgeführten Charakterisierung des undotierten Methylammonium-Bleibromid-Einkristalls wurden die optischen Eigenschaften der mit unterschiedlicher Konzentration an Bismutbromid in der Ausgangslösung hergestellten Methylammonium-Bleibromid-Einkristalle vom ferninfrarot zum sichtbaren Spektralbereich untersucht. Ziel dieser Manipulation war dabei die Dotierung des Perowskits. In den Gitterschwingungen der Kristalle konnte keine Änderung zum undotierten Fall festgestellt werden. Auch in den Molekülschwingungen trat lediglich eine geringe Verbreiterung der NH-Streckschwingungen auf. Augenscheinlich war jedoch eine sichtbare, farbliche Änderung der Kristalle. Im Gegensatz zu in der Literatur veröffentlichten Daten konnte jedoch keine signifikante Verringerung der Bandlücke von Methylammonium-Bleibromid durch das Einbringen von Bismut beobachtet werden. Vielmehr konnte durch die in dieser Arbeit durchgeführte Untersuchung eine Verbreiterung der Bandkante in Abhängigkeit von der anfänglich eingebrachten Menge an Bismutbromid festgestellt werden.

Wassereinlagerung in Methylammonium-Bleiodid

Mit Hilfe der Infrarot-Spektroskopie wurde die reversible Wassereinlagerung in Methylammonium-Bleiodid untersucht, die durch Exposition der Probe gegenüber Umgebungsbedingungen innerhalb weniger Sekunden auftritt. Dieser Effekt ist schon bei sehr geringen Luftfeuchtigkeiten ab 10% RH zu beobach-

ten und unterscheidet sich von der in der Literatur berichteten Ausbildung des Methylammonium-Bleiodid-Monohydrats, welches bei höheren relativen Luftfeuchtigkeiten auftritt. Bei dem in dieser Arbeit beschriebenen Effekt lagert sich ein Wassermolekül zwischen das Methylammonium-Kation und dem um ihn herum befindlichen anorganischen Käfig aus Bleiodid ein. Durch Evaluation der modellierten Daten konnte berechnet werden, dass sich ein Wassermolekül in jeder zweiten Einheitszelle des Perowskits befindet. Zeitgleich wurde der Einfluss dieses Effektes auf die elektrischen Eigenschaften des Materials dargestellt. Dabei zeigte sich eine Abhängigkeit des Photostroms von der umgebenden Atmosphäre sowie ein langsamer Anstieg im zeitabhängigen Strom des Bauteils bei Exposition gegenüber Umgebungsbedingungen, der auf eine Protonenleitung im Material hinweist.

Methylammonium-Bleiodid in Solarzellenschichtstapeln

Für die Charakterisierung von Methylammonium-Bleiodid in Solarzellenschichtstapeln mussten zunächst die optischen Eigenschaften der unter dem Perowskit-Dünnschicht befindlichen Schichten bestimmt werden. Dazu wurden die transparenten, elektrisch leitfähigen Oxide Indiumzinnoxid und Fluor-Zinnoxid optisch charakterisiert. Sie zeigen im Mittelinfraroten ein metallisches Verhalten, was mit Hilfe einer Bulk- und einer Oberflächenschicht modelliert werden konnte. Die jeweils durch ein Drude-Modell beschriebenen Schichten tragen den durch Herstellung bedingten unterschiedlichen Eigenschaften des Materials senkrecht zur Substratebene Rechnung. Darauf aufbauend wurden die optischen Eigenschaften des lochleitenden Materials PEDOT:PSS beziehungsweise des elektronenleitenden Materials Titanoxid bestimmt. Dabei konnte festgestellt werden, dass durch das Aufbringen einer Schicht auf die Elektroden die elektronischen Eigenschaften der Oberflächenschicht des Oxids durch einen Ladungstransfer sowie durch einen zusätzlichen Streuprozess verändert werden.

Wird das PEDOT:PSS/Indiumzinnoxid-Substrat Vakuum ausgesetzt und die Methylammoniumiodid-Quelle erhitzt, so lagert sich, trotz der Abschirmung der Probe, aufgrund des Hintergrunddruckes an Methylammoniumiodid, das Methylammoniumiodid in die Schicht ein. Wird nun auf dem PEDOT:PSS/Indiumzinnoxid-Substrat ein Methylammonium-Bleiodid-Dünnschicht durch Koverdampfung hergestellt, so treten im Spektrum von Methylammonium-Bleiodid scheinbar neue Absorptionsbanden auf, die jedoch dem im PEDOT:PSS-Film befindlichen Methylammoniumiodid zugeordnet werden konnten. Wird ein Methylammonium-Bleiodid-Film jedoch durch Rotationsbeschichtung auf PEDOT:PSS/ITO gebracht, so gleichen seine optischen Eigenschaften den von Einkristallen. Auch bei den durch Rotationsbeschichtung auf Titanoxid/Fluor-Zinnoxid hergestellten

Methylammonium-Bleiodid-Dünnschicht konnte keine Änderung der optischen Eigenschaften festgestellt werden.

Zukünftig kann eine weiterführende Charakterisierung des Solarzellenschichtstapels mit den entsprechend fehlenden Schichten erfolgen. So kann überprüft werden, ob die optischen Eigenschaften der Perowskit-Schicht auch mit den entsprechenden elektronenleitenden beziehungsweise lochleitenden Schichten, die zur Vervollständigung der Solarzelle fehlen, übereinstimmen. Auch ist die Charakterisierung von Solarzellen mit anderen Perowskiten, wie dem Methylammonium-Bleibromid oder einer Mischung aus Methylammonium-Bleiodid und -Bleichlorid interessant.

Allgemeiner Ausblick

Während die Degradation der Perowskite beispielsweise durch Luftfeuchtigkeit [255] oder Sauerstoff [256] in der Literatur bekannt ist, gab es bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen Anzeichen dafür, dass sich Methylammonium-Blei-Halogenide durch Exposition gegenüber Vakuum ebenfalls auf einer Zeitskala von Tagen oder Wochen ändern. Eine systematische Untersuchung dieses Effektes kann somit weitere Informationen über grundlegende Eigenschaften der Perowskit-Dünnschichten geben. In der Literatur wurde bereits der Einfluss eines elektrischen Feldes auf die Eigenschaften der Dünnschichten eruiert [257]. Es existiert dabei eine Untersuchung, die mittels photothermisch induzierter Resonanzspektroskopie (*photothermal induced resonance microscopy*) [258] die Migration von Methylammonium-Kationen zwischen Anode und Kathode beobachtet. Diese Form der Spektroskopie ist der Infrarotspektroskopie ähnlich, jedoch kann mit Hilfe der in dieser Arbeit ermittelten dielektrischen Funktion darüber hinaus quantitativ die Menge an migrierten Kationen bestimmt und über Evaluation des gesamten Spektrums gegebenenfalls weitere Rückschlüsse gezogen werden.

Wie bereits ausgeführt wurde, ist aufgrund des geringen Platzes im anorganischen Perowskitkäfig die Möglichkeit der Substitution des Methylammonium-Kations begrenzt. In jüngster Vergangenheit wurde von LI et al. [259] gezeigt, dass durch eine Mischung von Formamidinium und Cäsium ($\text{Cs}_{0.15}(\text{CH}_5\text{N}_2)_{0.85}\text{PbI}_3$) ein Perowskit-Dünnschicht mit erhöhter Stabilität gegen Umgebungen mit hoher Luftfeuchtigkeit und guten photovoltaischen Eigenschaften hergestellt werden kann. Eine Studie seiner optischen Eigenschaften, insbesondere im Vergleich mit den untersuchten Methylammonium-Blei-Halogeniden könnte damit zum verbesserten Verständnis der Eigenschaften des Dünnschichts beitragen.

Literaturverzeichnis

- [1] BP: *Statistical Review of World Energy 2016*. online, 2016. <http://www.bp.com/content/dam/bp/pdf/energy-economics/statistical-review-2016/bp-statistical-review-of-world-energy-2016-full-report.pdf>, November 2016.
- [2] DARLING, S. B. und F. YOU: *The case for organic photovoltaics*. RSC Adv., 3:17633–17648, 2013.
- [3] U.S. ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION: *International Energy Outlook 2016 - With Projections to 2040*. online, Mai 2015. [http://www.eia.gov/forecasts/ieo/pdf/0484\(2016\).pdf](http://www.eia.gov/forecasts/ieo/pdf/0484(2016).pdf), November 2016.
- [4] ARMAROLI, N. und V. BALZANI: *The Future of Energy Supply: Challenges and Opportunities*. Angewandte Chemie International Edition, 46(1-2):52–66, 12 2006.
- [5] BUNDESMINISTERIUM FÜR WIRTSCHAFT UND ENERGIE: *Erneuerbare Energien auf einen Blick*. online, 2016. <https://www.bmwi.de/DE/Themen/Energie/Erneuerbare-Energien/erneuerbare-energien-auf-einen-blick.html>, November 2016.
- [6] UMWELTBUNDESAMT: *Potenzial der Windenergie an Land*. online, 2013. http://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/378/publikationen/potenzial_der_windenergie.pdf, Stand November 2015.
- [7] ARBEITSGEMEINSCHAFT ENERGIEBILANZEN: *Primärenergieverbrauch 1990 - 2014 nach Bundesländern*. online, 2016. <http://www.ugrd1.de/tab21.htm>, Stand: November 2016.
- [8] UMWELTBUNDESAMT: *Lärm von Windenergieanlagen*. online, 2013. <http://www.umweltbundesamt.de/themen/verkehr-laerm/nachbarschaftslaerm-laerm-von-anlagen/laerm-von-windenergieanlagen>, Stand November 2016.
- [9] FRAUNHOFER ISE: *Silicium-Photovoltaik*. online, 2014. https://www.ise.fraunhofer.de/de/downloads/pdf-files/auszuege-aus-jahresbericht-2014-15/jb_ise_2014_sipv_dt.pdf/at_download/file, November 2016.
- [10] FRAUNHOFER INSTITUTE FOR SOLAR ENERGY SYSTEMS, ISE: *PHOTOVOLTAICS REPORT*. online, November 2016. https://www.ise.fraunhofer.de/de/downloads/pdf-files/auszuege-aus-jahresbericht-2014-15/jb_ise_2014_sipv_dt.pdf

- [//www.ise.fraunhofer.de/de/downloads/pdf-files/aktuelles/photovoltaics-report-in-englischer-sprache.pdf](http://www.ise.fraunhofer.de/de/downloads/pdf-files/aktuelles/photovoltaics-report-in-englischer-sprache.pdf), November 2016.
- [11] NREL: *Best Research-Cell Efficiencies*. online, 2016. http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg Stand: November 2016.
- [12] 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.
- [13] O'REGAN, B. und M. GRATZEL: *A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films*. Nature, 353(6346):737–740, Oktober 1991.
- [14] 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. GRATZEL und N.-G. PARK: *Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9%*. Sci. Rep., 2:591, August 2012.
- [15] 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, 2012.
- [16] YANG, L., A. T. BARROWS, D. G. LIDZEY und T. WANG: *Recent progress and challenges of organometal halide perovskite solar cells*. Reports on Progress in Physics, 79(2):026501, 2016.
- [17] OFFICE OF ENERGY EFFICIENCY & RENEWABLE ENERGY: *Hybrid Organic-Inorganic Halide Perovskite Solar Cells*. online. <http://www.energy.gov/eere/sunshot/hybrid-organic-inorganic-halide-perovskite-solar-cells>, November 2016.
- [18] PARK, N.-G.: *Perovskite solar cells: an emerging photovoltaic technology*. Materials Today, 18(2):65 – 72, 2015.
- [19] BRENNER, T. M., D. A. EGGER, A. M. RAPPE, L. KRONIK, G. HODES und D. CAHEN: *Are Mobilities in Hybrid Organic-Inorganic Halide Perovskites Actually "High"?* The Journal of Physical Chemistry Letters, 6(23):4754–4757, 2015.
- [20] BRENNER, T. M., D. A. EGGER, L. KRONIK, G. HODES und D. CAHEN: *Hybrid organic-inorganic perovskites: low-cost semiconductors with intriguing charge-transport properties*. Nature Reviews Materials, 1:15007, 2016.
- [21] 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*. Phys. Chem. Chem. Phys., 16:16137–16144, 2014.

- [22] WELLER, M. T., O. J. WEBER, P. F. HENRY, A. M. DI PUMPO und T. C. HANSEN: *Complete structure and cation orientation in the perovskite photovoltaic methylammonium lead iodide between 100 and 352 K*. Chem. Commun., 51:4180–4183, 2015.
- [23] LEGUY, A., P. AZARHOOSH, M. I. ALONSO, M. CAMPOY-QUILES, O. J. WEBER, J. YAO, D. BRYANT, M. T. WELLER, J. NELSON, A. WALSH, M. VAN SCHILFGAARDE und P. R. F. BARNES: *Experimental and theoretical optical properties of methylammonium lead halide perovskites*. Nanoscale, 8:6317–6327, 2015.
- [24] 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, 2015.
- [25] ASHCROFT, N. W. und N. D. MERMIN: *Festkörperphysik*. Oldenbourg Verlag, 2. Auflage, 2005.
- [26] HUNKLINGER, S.: *Festkörperphysik*. Oldenbourg Verlag, 2. Auflage, 2009.
- [27] KITTEL, C.: *Einführung in die Festkörperphysik*. Oldenbourg Verlag, 7. Auflage, 1988.
- [28] GLASER, T.: *Infrarotspektroskopische Untersuchung der p-Dotierung organischer Halbleiter mit Übergangsmetalloxiden*. Doktorarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2013.
- [29] TROLLMANN, J.: *Infrarot-Ellipsometrie-Untersuchungen zum Einfluss von Wärme und Feuchte auf organische Halbleiter sowie zum Einfluss der Morphologie von Goldfilmen auf ihre dielektrische Funktion*. Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2014.
- [30] HUCK, C.: *Nanoantennenverstärkte Infrarotspektroskopie*. Doktorarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2015.
- [31] BOCHTERLE, J.: *Nanoantennenverstärkte Infrarotspektroskopie von Molekülen*. Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2013.
- [32] PISCHEL, J.: *Über die schwingungsspektroskopische Untersuchung von Anregungen im mittleren und fernen Infrarot an Oberflächen metallischer Einkristalle*. Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2014.
- [33] SENDNER, M.: *Untersuchung der Degradation und Trocknung des organischen Halbleiters PTAA mittels IR-Ellipsometrie und IR-Spektroskopie*. Masterarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2013.

Literaturverzeichnis

- [34] DEMTRÖDER, W.: *Experimentalphysik 2: Elektrizität und Optik*. Springer, 4. Auflage, 2006.
- [35] NOLTING, W.: *Grundkurs Theoretische Physik 3 - Elektrodynamik*. Springer, 8. Auflage, 2007.
- [36] DEMTRÖDER, W.: *Experimentalphysik 3: Atome, Moleküle und Festkörper*. Springer, 3. Auflage, 2005.
- [37] HAKEN, H. und C. WOLF: *Molekülphysik und Quantenchemie*. Springer, 5. Auflage, 2006.
- [38] LANDAU, L. D. und E. M. LIFSHITZ: *Electrodynamics Of Continuous Media*. Pergamon Press, 1984.
- [39] BECK, S.: *Untersuchung des Ladungstransfers in organischen Halbleitern mit in-situ Infrarotspektroskopie*. Doktorarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2014.
- [40] WOOTEN, F.: *Optical Properties of Solids*. Academic Press, New York and London, 1972.
- [41] GERVAIS, F. und B. PIRIOU: *Anharmonicity in several-polar-mode crystals: adjusting phonon self-energy of LO and TO modes in Al_2O_3 and TiO_2 to fit infrared reflectivity*. Journal of Physics C: Solid State Physics, 7(13):2374, 1974.
- [42] BERREMAN, D. W. und F. C. UNTERWALD: *Adjusting Poles and Zeros of Dielectric Dispersion to Fit Reststrahlen of $PrCl_3$ and $LaCl_3$* . Phys. Rev., 174(3):791–799, Oktober 1968.
- [43] THEISS, W.: *SCOUT Online Manual- Spectrum Interpretation by simulation*, 2012. http://www.mtheiss.com/help/final/html/scout3/?scout_main.htm, November 2016.
- [44] JELLISON, G. E. und F. A. MODINE: *Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region*. Applied Physics Letters, 69(3):371–373, 1996.
- [45] TAUC, J., R. GRIGOROVICI und A. VANCU: *Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium*. physica status solidi (b), 15(2):627–637, 1 1966.
- [46] SOMMERFELD, A. und H. BETHE: *Aufbau Der Zusammenhängenden Materie*, Kapitel Elektronentheorie der Metalle, Seiten 333–622. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1933.
- [47] DRUDE, P.: *Zur Elektronentheorie der Metalle*. Annalen der Physik, 306(3):566–613, 1900.

- [48] TAMANAI, A., D. D. THANG, M. SENDNER, A. PUCCI und T. NAGAO: *Mid-infrared optical and physical properties of indium tin oxide films*. Physica Status Solidi A: Applications and Materials Science, 2016. just accepted, DOI: 10.1002/pssa.201600467.
- [49] BERREMAN, D. W.: *Infrared Absorption at Longitudinal Optic Frequency in Cubic Crystal Films*. Phys. Rev., 130:2193–2198, Jun 1963.
- [50] STENZEL, O.: *Das Dünnschichtspektrum*. Akademie Verlag, 1. Auflage, 1996.
- [51] FUJIWARA, H.: *Spectroscopic Ellipsometry - Principles and Applications*. John Wiley & Sons, 2007.
- [52] LEHMANN, A.: *Theory of Infrared Transmission Spectra of Thin Insulating Films*. physica status solidi (b), 148(1):401–405, 1988.
- [53] NELDER, J. A. und R. MEAD: *A Simplex Method for Function Minimization*. The Computer Journal, 7(4):308–313, 1965.
- [54] BRUGGEMAN, D. A. G.: *Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen*. Annalen der Physik, 416(7):636–664, 1 1935.
- [55] J. A. WOOLLAM CO., I.: *Guide to Using WVASE32 - Spectroscopic Ellipsometry Data Acquisition and Analysis Software*, 2008. WVASE32.
- [56] FOX, M.: *Optical properties of solids*. Oxford master series in physics. Oxford Univ. Press, Oxford [u.a.], Repr., with corr. Auflage, 2008.
- [57] FRÖHLICH, H.: *Electrons in lattice fields*. Advances in Physics, 3(11):325–361, 1954.
- [58] FEYNMAN, R. P.: *Slow Electrons in a Polar Crystal*. Phys. Rev., 97:660–665, 1955.
- [59] MENÉNDEZ-PROUPIN, E., C. L. BELTRÁN RÍOS und P. WAHNÓN: *Nonhydrogenic exciton spectrum in perovskite $CH_3NH_3PbI_3$* . physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters, 9(10):559–563, 2015.
- [60] ROSE, G.: *Beschreibung einiger neuen Mineralien des Urals*. Annalen der Physik, 124(12):551–573, 1839.
- [61] LIU, Y., Z. YANG, D. CUI, X. REN, J. SUN, X. LIU, J. ZHANG, Q. WEI, H. FAN, F. YU, X. ZHANG, C. ZHAO und S. F. LIU: *Two-Inch-Sized Perovskite $CH_3NH_3PbX_3$ ($X = Cl, Br, I$) Crystals: Growth and Characterization*. Adv. Mater., 27(35):5176–5183, 2015.

Literaturverzeichnis

- [62] MENG, L., J. YOU, T.-F. GUO und Y. YANG: *Recent Advances in the Inverted Planar Structure of Perovskite Solar Cells*. Accounts of Chemical Research, 49(1):155–165, 2016.
- [63] H. GÜNZLER, H.-U. G.: *IR-Spektroskopie*. Wiley-VCH, 4. Auflage, 2003.
- [64] TOMPKINS, H. G. und E. A. IRENE: *Handbook of Ellipsometry*. William Andrew, 2005.
- [65] HAUGE, P. und F. DILL: *A rotating-compensator fourier ellipsometer*. Optics Communications, 14(4):431 – 437, 1975.
- [66] HAUGE, P.: *Generalized rotating-compensator ellipsometry*. Surface Science, 56:148 – 160, 1976.
- [67] BINNIG, G., C. F. QUATE und C. GERBER: *Atomic Force Microscope*. Phys. Rev. Lett., 56:930–933, 1986.
- [68] DEMTRÖDER, W.: *Experimentalphysik 1: Mechanik und Wärme*. Springer, 4. Auflage, 2006.
- [69] RUPRECHT-KARLS UNIVERSITÄT HEIDELBERG, KIRCHHOFF-INSTITUT FÜR PHYSIK: *Atomic Force Microscopy - Instructions to the lab course*, 2012.
- [70] NECAS, D. und P. KLAPETEK: *Gwyddion: an open-source software for SPM data analysis*. Central European Journal of Physics, 10(1):181–188, 2012.
- [71] NECAS, D. und P. KLAPETEK: *Gwyddion*. <http://gwyddion.net>.
- [72] MÜLLER, C.: *Herstellung und Charakterisierung dünner Schichten aus Bleihalogenid-Perowskit-Halbleitern und darauf basierender Solarzellen*. Doktorarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2016.
- [73] EPDING, B.: *Impact of stoichiometry and external electric fields on electronic properties of lead-halide-perovskite films and solar cells*. Masterarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2016.
- [74] HELDER, T.: *Einfluss des Herstellungs-Prozesses auf elektrische Eigenschaften von Methylammonium-Bleiiodid-Filmen*. Bachelorarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2016.
- [75] NAYAK, P. K., D. T. MOORE, B. WENGER, S. NAYAK, A. A. HAGHIGHIRAD, A. FINEBERG, N. K. NOEL, O. G. REID, G. RUMBLES, P. KUKURA, K. A. VINCENT und H. J. SNAITH: *Mechanism for rapid growth of organic-inorganic halide perovskite crystals*. Nat. Commun., 7:13303, 2016.
- [76] STRANKS, S. D., P. K. NAYAK, W. ZHANG, T. STERGIPOULOS 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, 2015.

- [77] SHI, D., V. ADINOLFI, R. COMIN, M. YUAN, E. ALAROUSU, A. BUIN, Y. CHEN, S. HOOGLAND, A. ROTHENBERGER, K. KATSIEV, Y. LOSOVYJ, X. ZHANG, P. A. DOWBEN, O. F. MOHAMMED, E. H. SARGENT und O. M. BAKR: *Low trap-state density and long carrier diffusion in organolead trihalide perovskite single crystals*. Science, 347(6221):519–522, 2015.
- [78] STRANKS, S. D., G. E. EPERON, G. GRANCINI, C. MENELAOU, M. J. P. ALCOCER, T. LEIJTENS, L. M. HERZ, A. PETROZZA und H. J. SNAITH: *Electron-Hole Diffusion Lengths Exceeding 1 Micrometer in an Organometal Trihalide Perovskite Absorber*. Science, 342(6156):341–344, Oktober 2013.
- [79] CHEN, Y., H. T. YI, X. WU, R. HAROLDSON, Y. N. GARTSTEIN, Y. I. RODIONOV, K. S. TIKHONOV, A. ZAKHIDOV, X. Y. ZHU und V. PODZOROV: *Extended carrier lifetimes and diffusion in hybrid perovskites revealed by Hall effect and photoconductivity measurements*. Nature Communications, 7:12253, 2016.
- [80] DE WOLF, S., J. HOLOVSKY, S.-J. MOON, P. LÖPER, 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*. J. Phys. Chem. Lett., 5(6):1035–1039, 2014.
- [81] WANG, M. und S. LIN: *Anisotropic and Ultralow Phonon Thermal Transport in Organic-Inorganic Hybrid Perovskites: Atomistic Insights into Solar Cell Thermal Management and Thermoelectric Energy Conversion Efficiency*. Advanced Functional Materials, 26(29):5297–5306, 2016.
- [82] MILOT, R. L., G. E. EPERON, H. J. SNAITH, M. B. JOHNSTON und L. M. HERZ: *Temperature-Dependent Charge-Carrier Dynamics in CH₃NH₃PbI₃ Perovskite Thin Films*. Adv. Funct. Mater., 25(39):6218–6227, 2015.
- [83] OGA, H., A. SAEKI, Y. OGOMI, S. HAYASE und S. SEKI: *Improved Understanding of the Electronic and Energetic Landscapes of Perovskite Solar Cells: High Local Charge Carrier Mobility, Reduced Recombination, and Extremely Shallow Traps*. J. Am. Chem. Soc., 136(39):13818–13825, 2014.
- [84] SAVENIJE, T. J., C. S. PONSECA, L. KUNNEMAN, M. ABDELLAH, K. ZHENG, Y. TIAN, Q. ZHU, S. E. CANTON, I. G. SCHEBLYKIN, T. PULLERITS, A. YARTSEV und V. SUNDSTRÖM: *Thermally Activated Exciton Dissociation and Recombination Control the Carrier Dynamics in Organometal Halide Perovskite*. J. Phys. Chem. Lett., 5(13):2189–2194, 2014.
- [85] YI, H. T., X. WU, X. ZHU und V. PODZOROV: *Intrinsic Charge Transport across Phase Transitions in Hybrid Organo-Inorganic Perovskites*. Advanced Materials, 28(30):6509–6514, 5 2016.

- [86] LA-O-VORAKIAT, C., H. XIA, J. KADRO, T. SALIM, D. ZHAO, T. AHMED, Y. M. LAM, J.-X. ZHU, R. A. MARCUS, M.-E. MICHEL-BEYERLE und E. E. M. CHIA: *Phonon Mode Transformation Across the Orthorhombic-Tetragonal Phase Transition in a Lead Iodide Perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$: A Terahertz Time-Domain Spectroscopy Approach*. J. Phys. Chem. Lett., 7(1):1–6, 2016.
- [87] WRIGHT, A. D., C. VERDI, R. L. MILOT, G. E. EPERON, M. A. PEREZ-OSORIO, H. J. SNAITH, F. GIUSTINO, M. B. JOHNSTON und L. M. HERZ: *Electron-phonon coupling in hybrid lead halide perovskites*. Nat Commun, 7:11755, 2016.
- [88] ZHU, X.-Y. und V. PODZOROV: *Charge Carriers in Hybrid Organic-Inorganic Lead Halide Perovskites Might Be Protected as Large Polarons*. The Journal of Physical Chemistry Letters, 6(23):4758–4761, 2015.
- [89] NEUKIRCH, A. J., W. NIE, J.-C. BLANCON, K. APPAVOO, H. TSAI, M. Y. SFEIR, C. KATAN, L. PEDESSEAU, J. EVEN, J. J. CROCHET, G. GUPTA, A. D. MOHITE und S. TRETIAK: *Polaron Stabilization by Cooperative Lattice Distortion and Cation Rotations in Hybrid Perovskite Materials*. Nano Letters, 16(6):3809–3816, 2016.
- [90] NIE, W., J.-C. BLANCON, A. J. NEUKIRCH, K. APPAVOO, H. TSAI, M. CHHOWALLA, M. A. ALAM, M. Y. SFEIR, C. KATAN, J. EVEN, S. TRETIAK, J. J. CROCHET, G. GUPTA und A. D. MOHITE: *Light-activated photocurrent degradation and self-healing in perovskite solar cells*. Nat. Commun., 7:11574, 2016.
- [91] SOUFIANI, A. M., F. HUANG, P. REECE, R. SHENG, A. HO-BAILLIE und M. A. GREEN: *Polaronic exciton binding energy in iodide and bromide organic-inorganic lead halide perovskites*. Applied Physics Letters, 107(23):231902, 2015.
- [92] BRIVIO, F., J. M. FROST, J. M. SKELTON, A. J. JACKSON, O. J. WEBER, M. T. WELLER, A. R. GOÑI, A. M. A. LEGUY, P. R. F. BARNES und A. WALSH: *Lattice dynamics and vibrational spectra of the orthorhombic, tetragonal, and cubic phases of methylammonium lead iodide*. Phys. Rev. B, 92:144308, 2015.
- [93] PÉREZ-OSORIO, M. A., R. L. MILOT, M. R. FILIP, J. B. PATEL, L. M. HERZ, M. B. JOHNSTON und F. GIUSTINO: *Vibrational Properties of the Organic-Inorganic Halide Perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ from Theory and Experiment: Factor Group Analysis, First-Principles Calculations, and Low-Temperature Infrared Spectra*. The Journal of Physical Chemistry C, 119(46):25703–25718, 2015.
- [94] SENDNER, M., P. K. NAYAK, D. A. EGGER, S. BECK, C. MULLER, B. EPDING, W. KOWALSKY, L. KRONIK, H. J. SNAITH, A. PUCCI und R. LOVRINCIC: *Optical phonons in methylammonium lead halide perovskites and implications for charge transport*. Mater. Horiz., 3:613–620, 2016.

- [95] RAKITA, Y., S. R. COHEN, N. K. KEDEM, G. HODES und D. CAHEN: *Mechanical properties of $APbX_3$ ($A = Cs$ or CH_3NH_3 ; $X = I$ or Br) perovskite single crystals*. MRS Communications, 5:623–629, 2015.
- [96] AGUADO, F. und V. G. BAONZA: *Prediction of bulk modulus at high temperatures from longitudinal phonon frequencies: Application to diamond, c-BN, and 3C-SiC*. Phys. Rev. B, 73:024111, 2006.
- [97] MÜLLER, C., T. GLASER, M. PLOGMEYER, M. SENDNER, S. DÖRING, A. A. BAKULIN, C. BRZUSKA, R. SCHEER, M. S. PSHENICHNIKOV, W. KOWALSKY, A. PUCCI und R. LOVRINCIC: *Water Infiltration in Methylammonium Lead Iodide Perovskite: Fast and Inconspicuous*. Chemistry of Materials, 27(22):7835–7841, 2015.
- [98] YAFFE, O., Y. GUO, T. HULL, C. C. STOUMPOS, L. Z. TAN, D. A. EGGER, F. ZHENG, G. SZPAK, O. E. SEMONIN, A. N. BEECHER, T. F. HEINZ, L. KRONIK, A. M. RAPPE, M. G. KANATZIDIS, J. S. OWEN, M. A. PIMENTA und L. E. BRUS: *The nature of dynamic disorder in lead halide perovskite crystals*. arXiv:1604.08107 [cond-mat], April 2016. arXiv: 1604.08107.
- [99] POGLITSCH, A. und D. WEBER: *Dynamic disorder in methylammoniumtrihalogenoplumbates (II) observed by millimeter-wave spectroscopy*. The Journal of Chemical Physics, 87(11):6373–6378, 1987.
- [100] FROST, J. M. und A. WALSH: *What Is Moving in Hybrid Halide Perovskite Solar Cells?* Acc. Chem. Res., 49(3):528–535, 2016.
- [101] EGGER, D. A., A. M. RAPPE und L. KRONIK: *Hybrid Organic-Inorganic Perovskites on the Move*. Accounts of Chemical Research, 49(3):573–581, 2016.
- [102] OSTAPCHUK, T., J. PETZELT, V. ZELEZNY, S. KAMBA, V. BOVTUN, V. POROKHONSKYY, A. PASHKIN, P. KUZEL, M. D. GLINCHUK, I. P. BYKOV, B. GORSUNOV und M. DRESSEL: *Polar phonons and central mode in antiferroelectric $PbZrO_3$ ceramics*. J. Phys.: Condens. Matter, 13(11):2677, 2001.
- [103] BAKULIN, A. A., O. SELIG, H. J. BAKKER, Y. L. REZUS, C. MÜLLER, T. GLASER, R. LOVRINCIC, Z. SUN, Z. CHEN, A. WALSH, J. M. FROST und T. L. C. JANSEN: *Real-Time Observation of Organic Cation Reorientation in Methylammonium Lead Iodide Perovskites*. The Journal of Physical Chemistry Letters, 6(18):3663–3669, 2015.
- [104] LEGUY, A. M. A., J. M. FROST, A. P. MCMAHON, V. G. SAKAI, W. KOCHELMANN, 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*. Nat. Commun., 6:7124, 2015.

- [105] SERVOIN, J. L., F. GERVAIS, A. M. QUITTET und Y. LUSPIN: *Infrared and Raman responses in ferroelectric perovskite crystals: Apparent inconsistencies*. Phys. Rev. B, 21:2038–2041, 1980.
- [106] RUBENS, H. und E. F. NICHOLS: *Versuche mit Wärmestrahlen von grosser Wellenlänge*. Ann. Phys., 296(3):418–462, 1897.
- [107] BOKDAM, M., T. SANDER, A. STROPPA, S. PICOZZI, D. D. SARMA, C. FRANCHINI und G. KRESSE: *Role of Polar Phonons in the Photo Excited State of Metal Halide Perovskites*. Sci. Rep., 6:28618, 2016.
- [108] COCHRAN, W. und R. COWLEY: *Dielectric constants and lattice vibrations*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 23(5):447 – 450, 1962.
- [109] 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, 1990.
- [110] YANG, T.-Y., G. GREGORI, N. PELLET, M. GRÄTZEL und J. MAIER: *The Significance of Ion Conduction in a Hybrid Organic-Inorganic Lead-Iodide-Based Perovskite Photosensitizer*. Angew. Chem., 127(27):8016–8021, 2015.
- [111] KARAKUS, M., S. A. JENSEN, F. D'ANGELO, D. TURCHINOVICH, M. BONN und E. CÁNOVAS: *Phonon-Electron Scattering Limits Free Charge Mobility in Methylammonium Lead Iodide Perovskites*. The Journal of Physical Chemistry Letters, 6(24):4991–4996, 2015.
- [112] HELLWARTH, R. W. und I. BIAGGIO: *Mobility of an electron in a multimode polar lattice*. Phys. Rev. B, 60:299–307, 1999.
- [113] BIAGGIO, I., R. W. HELLWARTH und J. P. PARTANEN: *Band Mobility of Photoexcited Electrons in Bi₁₂SiO₂₀*. Phys. Rev. Lett., 78:891–894, 1997.
- [114] GALKOWSKI, K., A. MITIOGLU, A. MIYATA, P. PLOCHOCKA, O. PORTUGALL, G. E. EPERON, J. T.-W. WANG, T. STERGIPOULOS, S. D. STRANKS, H. J. SNAITH und R. J. NICHOLAS: *Determination of the exciton binding energy and effective masses for methylammonium and formamidinium lead tri-halide perovskite semiconductors*. Energy Environ. Sci., 9:962–970, 2016.
- [115] ADACHI, S.: *GaAs, AlAs, and Al_xGa_{1-x}As: Material parameters for use in research and device applications*. Journal of Applied Physics, 58(3):R1–R29, 1985.
- [116] KADANOFF, L. P.: *Boltzmann Equation for Polarons*. Phys. Rev., 130:1364–1369, 1963.
- [117] FENG, J.: *Mechanical properties of hybrid organic-inorganic CH₃NH₃BX₃ (B = Sn, Pb; X = Br, I) perovskites for solar cell absorbers*. APL Mater., 2(8):081801, 2014.

- [118] FEYNMAN, R. P., R. W. HELLWARTH, C. K. IDDINGS und P. M. PLATZMAN: *Mobility of Slow Electrons in a Polar Crystal*. Phys. Rev., 127:1004–1017, 1962.
- [119] ÖSAKA, Y.: *Polaron State at a Finite Temperature*. Progress of Theoretical Physics, 22(3):437–446, 1959.
- [120] STOUMPOS, C. C., C. D. MALLIAKAS und M. G. KANATZIDIS: *Semiconducting Tin and Lead Iodide Perovskites with Organic Cations: Phase Transitions, High Mobilities, and Near-Infrared Photoluminescent Properties*. Inorganic Chemistry, 52(15):9019–9038, 2013.
- [121] WEHRENFENNIG, C., M. LIU, H. J. SNAITH, M. B. JOHNSTON und L. M. HERZ: *Charge-carrier dynamics in vapour-deposited films of the organolead halide perovskite $CH_3NH_3PbI_{1-x}Cl_x$* . Energy Environ. Sci., 7(7):2269–2275, 2014.
- [122] DONG, Q., Y. FANG, Y. SHAO, P. MULLIGAN, J. QIU, L. CAO und J. HUANG: *Electron-hole diffusion lengths $> 175 \mu m$ in solution-grown $CH_3NH_3PbI_3$ single crystals*. Science, 347(6225):967–970, 2015.
- [123] VALVERDE-CHÁVEZ, D. A., C. S. PONSECA, C. C. STOUMPOS, A. YARTSEV, M. G. KANATZIDIS, V. SUNDSTROM und D. G. COOKE: *Intrinsic femtosecond charge generation dynamics in single crystal $CH_3NH_3PbI_3$* . Energy Environ. Sci., 8(12):3700–3707, 2015.
- [124] DAKIN, J. und R. BROWN: *Handbook of Optoelectronics (Two-Volume Set)*. Series in Optics and Optoelectronics. Taylor & Francis, 2006.
- [125] HE, Y. und G. GALLI: *Perovskites for Solar Thermoelectric Applications: A First Principle Study of $CH_3NH_3AI_3$ ($A = Pb$ and Sn)*. Chem. Mater., 26(18):5394–5400, 2014.
- [126] WANG, Y., Y. ZHANG, P. ZHANG und W. ZHANG: *High intrinsic carrier mobility and photon absorption in the perovskite $CH_3NH_3PbI_3$* . Phys. Chem. Chem. Phys., 17:11516–11520, 2015.
- [127] ONODA-YAMAMURO, N., T. MATSUO und H. SUGA: *Dielectric study of $CH_3NH_3PbX_3$ ($X = Cl, Br, I$)*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 53(7):935 – 939, 1992.
- [128] GLASER, T., C. MÜLLER, 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, 2015.
- [129] LÖPER, P., M. STUCKELBERGER, B. NIESEN, J. WERNER, M. FILIPIC, S.-J. MOON, J.-H. YUM, M. TOPIC, S. DE WOLF und C. BALLIF: *Complex Refractive Index Spectra of $CH_3NH_3PbI_3$ Perovskite Thin Films Determined*

Literaturverzeichnis

- by Spectroscopic Ellipsometry and Spectrophotometry*. The Journal of Physical Chemistry Letters, 6(1):66–71, 2015.
- [130] CABANA, A. und C. SANDORFY: *The infrared spectra of solid methylammonium halides*. Spectrochimica Acta, 18(6):843 – 861, 1962.
- [131] MØLLER, C. und M. S. PLESSET: *Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems*. Phys. Rev., 46:618–622, 1934.
- [132] HEAD-GORDON, M., J. A. POPLE und M. J. FRISCH: *MP2 energy evaluation by direct methods*. Chemical Physics Letters, 153(6):503 – 506, 1988.
- [133] CREMER, D.: *Møller-Plesset perturbation theory: from small molecule methods to methods for thousands of atoms*. Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science, 1(4):509–530, 2011.
- [134] WIND, P., W. KLOPPER und T. HELGAKER: *Second-order Møller–Plesset perturbation theory with terms linear in the interelectronic coordinates and exact evaluation of three-electron integrals*. Theoretical Chemistry Accounts, 107(3):173–179, 2002.
- [135] BELLANATO, J.: *Infra-red spectra of ethylenediamine dihydrochloride and other amine hydrochlorides in alkali halide disks*. Spectrochimica Acta, 16(11):1344 – 1357, 1960.
- [136] LEGUY, A. M. A., A. R. GONI, J. M. FROST, J. SKELTON, F. BRIVIO, X. RODRIGUEZ-MARTINEZ, O. J. WEBER, A. PALLIPURATH, M. I. ALONSO, M. CAMPOY-QUILES, M. T. WELLER, J. NELSON, A. WALSH und P. R. F. BARNES: *Dynamic disorder, phonon lifetimes, and the assignment of modes to the vibrational spectra of methylammonium lead halide perovskites*. Phys. Chem. Chem. Phys., 18:27051–27066, 2016.
- [137] MATTONI, A., A. FILIPPETTI, M. SABA, C. CADDEO und P. DELUGAS: *Temperature Evolution of Methylammonium Trihalide Vibrations at the Atomic Scale*. The Journal of Physical Chemistry Letters, 7(3):529–535, 2016.
- [138] NIEMANN, R. G., A. G. KONTOS, D. PALLES, E. I. KAMITSOS, A. KALTZOGLOU, F. BRIVIO, P. FALARAS und P. J. CAMERON: *Halogen Effects on Ordering and Bonding of CH_3NH_3^+ in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) Hybrid Perovskites: A Vibrational Spectroscopic Study*. The Journal of Physical Chemistry C, 120(5):2509–2519, 2016.
- [139] CHEVALIER, P. und C. SANDORFY: *STRETCHING VIBRATIONS OF THE FREE GROUP*. Canadian Journal of Chemistry, 38(12):2524–2526, 1960.
- [140] OXTON, I. A. und O. KNOP: *The infrared spectrum of the methylammonium ion in bis(methylammonium)tetrachlorocadmate(II)*. Journal of Molecular Structure, 37(1):59 – 68, 1977.

- [141] IUPAC. *Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book")*. Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997), 1997.
- [142] HAYNES, W. M.: *CRC handbook of chemistry and physics*. Taylor & Francis, Boca Raton, Fla. [u.a.], 90 Auflage, 2010.
- [143] NOVAK, A.: *Hydrogen bonding in solids correlation of spectroscopic and crystallographic data*, Seiten 177–216. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1974.
- [144] YAN, K., M. LONG, T. ZHANG, Z. WEI, H. CHEN, S. YANG und J. XU: *Hybrid Halide Perovskite Solar Cell Precursors: Colloidal Chemistry and Coordination Engineering behind Device Processing for High Efficiency*. J. Am. Chem. Soc., 137(13):4460–4468, 2015.
- [145] SHARENKO, A. und M. F. TONEY: *Relationships between Lead Halide Perovskite Thin-Film Fabrication, Morphology, and Performance in Solar Cells*. J. Am. Chem. Soc., 138(2):463–470, 2016.
- [146] GREEN, M. A., A. HO-BAILLIE und H. J. SNAITH: *The emergence of perovskite solar cells*. Nat Photon, 8(7):506–514, 2014.
- [147] JELLISON, G. E. und F. A. MODINE: *Erratum: "Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region"*[*Appl. Phys. Lett.* 69, 371 (1996)]. Applied Physics Letters, 69(14):2137–2137, 1996.
- [148] SHIRAYAMA, M., H. KADOWAKI, T. MIYADERA, T. SUGITA, M. TAMAKOSHI, M. KATO, T. FUJISEKI, D. MURATA, S. HARA, T. N. MURAKAMI, S. FUJIMOTO, M. CHIKAMATSU und H. FUJIWARA: *Optical Transitions in Hybrid Perovskite Solar Cells: Ellipsometry, Density Functional Theory, and Quantum Efficiency Analyses for CH₃NH₃PbI₃*. Phys. Rev. Applied, 5:014012, 2016.
- [149] PARK, J.-S., S. CHOI, Y. YAN, Y. YANG, J. M. LUTHER, S.-H. WEI, P. PARILLA und K. ZHU: *Electronic Structure and Optical Properties of α -CH₃NH₃PbBr₃ Perovskite Single Crystal*. The Journal of Physical Chemistry Letters, 6(21):4304–4308, 2015.
- [150] GREEN, M. A., Y. JIANG, A. M. SOUFIANI und A. W.-Y. HO-BAILLIE: *Optical Properties of Photovoltaic Organic-Inorganic Lead Halide Perovskites*. The Journal of Physical Chemistry Letters, 6(23):4774–4785, 2015.
- [151] TAUC, J.: *Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si*. Materials Research Bulletin, 3(1):37 – 46, 1968.
- [152] DAVIS, E. A. und N. F. MOTT: *Conduction in non-crystalline systems V. Conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors*. Philosophical Magazine, 22(179):0903–0922, 1970.

- [153] COLELLA, S., E. MOSCONI, P. FEDELI, A. LISTORTI, F. GAZZA, F. ORLANDI, P. FERRO, T. BESAGNI, A. RIZZO, G. CALESTANI, G. GIGLI, F. DE ANGELIS und R. MOSCA: *MAPbI₃-xCl_x Mixed Halide Perovskite for Hybrid Solar Cells: The Role of Chloride as Dopant on the Transport and Structural Properties*. Chem. Mater., 25(22):4613–4618, 2013.
- [154] NAVAS, J., A. SANCHEZ-CORONILLA, J. J. GALLARDO, N. CRUZ HERNANDEZ, J. C. PINERO, R. ALCANTARA, C. FERNANDEZ-LORENZO, D. M. DE LOS SANTOS, T. AGUILAR und J. MARTIN-CALLEJA: *New insights into organic-inorganic hybrid perovskite CH₃NH₃PbI₃ nanoparticles. An experimental and theoretical study of doping in Pb²⁺ sites with Sn²⁺, Sr²⁺, Cd²⁺ and Ca²⁺*. Nanoscale, 7:6216–6229, 2015.
- [155] WANG, J. T.-W., Z. WANG, S. PATHAK, W. ZHANG, D. W. DEQUILLETES, F. WISNIVESKY-ROCCA-RIVAROLA, J. HUANG, P. K. NAYAK, J. B. PATEL, H. A. MOHD YUSOF, Y. VAYNZOF, R. ZHU, I. RAMIREZ, J. ZHANG, C. DUCATI, C. GROVENOR, M. B. JOHNSTON, D. S. GINGER, R. J. NICHOLAS und H. J. SNAITH: *Efficient perovskite solar cells by metal ion doping*. Energy Environ. Sci., 9:2892–2901, 2016.
- [156] DUNLAP-SHOHL, W. A., R. YOUNTS, B. GAUTAM, K. GUNDOGDU und D. B. MITZI: *Effects of Cd Diffusion and Doping in High-Performance Perovskite Solar Cells Using CdS as Electron Transport Layer*. J. Phys. Chem. C, 120(30):16437–16445, 2016.
- [157] ABDELHADY, A. L., M. I. SAIDAMINOV, B. MURALI, V. ADINOLFI, O. VOZNYIY, K. KATSIEV, E. ALAROUSU, R. COMIN, I. DURSUN, L. SINATRA, E. H. SARGENT, O. F. MOHAMMED und O. M. BAKR: *Heterovalent Dopant Incorporation for Bandgap and Type Engineering of Perovskite Crystals*. The Journal of Physical Chemistry Letters, 7(2):295–301, 2016.
- [158] LV, M., X. DONG, X. FANG, B. LIN, S. ZHANG, X. XU, J. DING und N. YUAN: *Improved photovoltaic performance in perovskite solar cells based on CH₃NH₃PbI₃ films fabricated under controlled relative humidity*. RSC Adv., 5:93957–93963, 2015.
- [159] EPERON, G. E., S. N. HABISREUTINGER, T. LEIJTENS, B. J. BRUIJNAERS, J. J. VAN FRANEKER, 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, 9(9):9380–9393, 2015.
- [160] 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 CH₃NH₃PbI₃ Thin Films for Perovskite Solar Cells*. Angewandte Chemie International Edition, 54(33):9705–9709, 2015.

- [161] PATHAK, S., A. SEPE, A. SADHANALA, F. DESCHLER, A. HAGHIGHIRAD, N. SAKAI, K. C. GOEDEL, S. D. STRANKS, N. NOEL, M. PRICE, S. HÜTTNER, 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, 2015.
- [162] GONG, X., M. LI, X.-B. SHI, H. MA, Z.-K. WANG und L.-S. LIAO: *Controllable Perovskite Crystallization by Water Additive for High-Performance Solar Cells*. Advanced Functional Materials, 25(42):6671–6678, 2015.
- [163] CHRISTIANS, J. A., P. A. M. HERRERA und P. V. KAMAT: *Transformation of the Excited State and Photovoltaic Efficiency of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Perovskite upon Controlled Exposure to Humidified Air*. Journal of the American Chemical Society, 137(4):1530–1538, 2015.
- [164] 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 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ in Films, Single Crystals, and Solar Cells*. Chemistry of Materials, 27(9):3397–3407, 2015.
- [165] HALDER, A., D. CHOUDHURY, S. GHOSH, A. S. SUBBIAH und S. K. SARKAR: *Exploring Thermochromic Behavior of Hydrated Hybrid Perovskites in Solar Cells*. The Journal of Physical Chemistry Letters, 6(16):3180–3184, 2015.
- [166] HAILEGNAW, B., S. KIRMAYER, E. EDRI, G. HODES und D. CAHEN: *Rain on Methylammonium Lead Iodide Based Perovskites: Possible Environmental Effects of Perovskite Solar Cells*. The Journal of Physical Chemistry Letters, 6(9):1543–1547, 2015.
- [167] STUART, B.: *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. Wiley, 2004.
- [168] COATES, J.: *Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach*. Encyclopedia of Analytical Chemistry, Seiten 10815–10837, 2000.
- [169] 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), 2007.
- [170] 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, 2013.
- [171] WALRAFEN, G. E.: *Raman Spectral Studies of the Effects of Temperature on Water Structure*. The Journal of Chemical Physics, 47(1):114–126, 1967.

- [172] KOOCHEER, N. Z., D. SALDANA-GRECO, F. WANG, S. LIU und A. M. RAPPE: *Polarization Dependence of Water Adsorption to $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (001) Surfaces*. The Journal of Physical Chemistry Letters, 6(21):4371–4378, 2015.
- [173] MOSCONI, E., J. M. AZPIROZ und F. D. ANGELIS: *Ab Initio Molecular Dynamics Simulations of Methylammonium Lead Iodide Perovskite Degradation by Water*. Chemistry of Materials, 27(13):4885–4892, 2015.
- [174] BONCH-BRUEVICH, V. L.: *The Optical Properties of Solids*. Academic Press, New York and London, 1966.
- [175] PUCCI, A.: *Private Kommunikation*, 2015.
- [176] MARK, P., und L. NILSSON*: *Structure and Dynamics of the TIP3P, SPC, and SPC/E Water Models at 298 K*. The Journal of Physical Chemistry A, 105(43):9954–9960, 2001.
- [177] LIN, X., A. J. BLAKE, C. WILSON, X. Z. SUN, N. R. CHAMPNESS, M. W. GEORGE, P. HUBBERSTEY, R. MOKAYA und M. SCHRÖDER: *A Porous Framework Polymer Based on a Zinc(II) 4,4'-Bipyridine-2,6,2',6'-tetracarboxylate: Synthesis, Structure, and "Zeolite-Like" Behaviors*. Journal of the American Chemical Society, 128(33):10745–10753, 2006.
- [178] KÜSGENS, P., M. ROSE, I. SENKOVSKA, H. FRÖDE, A. HENSCHER, S. SIEGLE und S. KASKEL: *Characterization of metal-organic frameworks by water adsorption*. Microporous and Mesoporous Materials, 120(3):325 – 330, 2009.
- [179] FROST, J. M., K. T. BUTLER, F. BRIVIO, C. H. HENDON, M. VAN SCHILF-GAARDE und A. WALSH: *Atomistic Origins of High-Performance in Hybrid Halide Perovskite Solar Cells*. Nano Letters, 14(5):2584–2590, 2014.
- [180] 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, 2015.
- [181] CHEN, J.-S., S. CHAO, J.-S. KAO, G.-R. LAI und W.-H. WANG: *Substrate-dependent optical absorption characteristics of titanium dioxide thin films*. Appl. Opt., 36(19):4403–4408, 1997.
- [182] KOWALSKI, J., A. SOBCZYK-GUZENDA, H. SZYMANOWSKI und M. GAZICKI-LIPMAN: *Optical properties and morphology of PECVD deposited titanium dioxide films*. JAMME, 37(2):298–303, 2009.
- [183] RIVNAY, J., S. INAL, B. A. COLLINS, M. SESSOLO, E. STAVRINIDOU, X. STRAKOSAS, C. TASSONE, D. M. DELONGCHAMP und G. G. MALLIARAS: *Structural control of mixed ionic and electronic transport in conducting polymers*. Nature Communications, 7:11287, 2016.

- [184] KIM, K.-J., Y.-S. KIM, W.-S. KANG, B.-H. KANG, S.-H. YEOM, D.-E. KIM, J.-H. KIM und S.-W. KANG: *Inspection of substrate-heated modified PEDOT:PSS morphology for all spray deposited organic photovoltaics*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 94(7):1303 – 1306, 2010.
- [185] TIMPANARO, S., M. KEMERINK, F. TOUWSLAGER, M. D. KOK und S. SCHRAEDER: *Morphology and conductivity of PEDOT:PSS films studied by scanning-tunneling microscopy*. Chemical Physics Letters, 394:339 – 343, 2004.
- [186] BERHE, T. A., W.-N. SU, C.-H. CHEN, C.-J. PAN, J.-H. CHENG, H.-M. CHEN, M.-C. TSAI, L.-Y. CHEN, A. A. DUBALE und B.-J. HWANG: *Organometal halide perovskite solar cells: degradation and stability*. Energy Environ. Sci., 9:323–356, 2016.
- [187] HAACKE, G.: *Transparent Conducting Coatings*. Annual Review of Materials Science, 7(1):73–93, 1977.
- [188] KINTEC: *Indium-tin-oxide (ITO) coated substrates - Product Details*. <http://www.kintec.hk/?gclid=CK2dy5GB1ckCFRSeGwodKmkMkQ> Stand: August 2016.
- [189] ELLMER, K., A. KLEIN und B. RECH: *Transparent Conductive Zinc Oxide*. Springer Series in Materials Science ; 104 ; SpringerLink : Bücher. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2008.
- [190] HOSONO, H., H. OHTA, M. ORITA, K. UEDA und M. HIRANO: *Frontier of transparent conductive oxide thin films*. Vacuum, 66:419 – 425, 2002.
- [191] YANG, Y., X. SUN, B. CHEN, C. XU, T. CHEN, C. SUN, B. TAY und Z. SUN: *Refractive indices of textured indium tin oxide and zinc oxide thin films*. Thin Solid Films, 510(1–2):95 –101, 2006.
- [192] ELIM, H., W. JI und F. ZHU: *Carrier concentration dependence of optical Kerr nonlinearity in indium tin oxide films*. Applied Physics B, 82(3):439–442, 2006.
- [193] YOON, H. K., R. MURAKAMI, D. H. SHIN und D. H. KIM: *Electromagnetic Wave Shielding Properties of ITO/PET Thin Film by Film Thickness*. In: *The Mechanical Behavior of Materials X*, Band 345 der Reihe *Key Engineering Materials*, Seiten 1585–1588. Trans Tech Publications, 2007.
- [194] SYNOWICKI, R.: *Spectroscopic ellipsometry characterization of indium tin oxide film microstructure and optical constants*. Thin Solid Films, 313-314:394–397, 1998.
- [195] VON ROTTKAY, K., M. RUBIN und N. OZER: *Optical Indices of Tin-Doped Indium Oxide and Tungsten Oxide Electrochromic Coatings*. In: *Symposium I - Polycrystalline Thin Films: Structure, Texture, Properties and Applications II*, Band 403 der Reihe *MRS Proceedings*, 1995.

Literaturverzeichnis

- [196] RUBIN, M.: *Optical properties of soda lime silica glasses*. Solar Energy Materials, 12(4):275 – 288, 1985.
- [197] DEPLA, D. und S. MAHIEU: *Reactive Sputter Deposition*. Springer Series in Materials Science. Springer Berlin Heidelberg, 2008.
- [198] GROENENDAAL, L., F. JONAS, D. FREITAG, H. PIELARTZIK und J. R. REYNOLDS: *Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and Its Derivatives: Past, Present, and Future*. Advanced Materials, 12(7):481–494, 2000.
- [199] ELSCHNER, A., S. KIRCHMEYER, W. LOVENICH, U. MERKER und K. REUTER: *PEDOT: Principles and Applications of an Intrinsically Conductive Polymer*. CRC Press, 2010.
- [200] GUSTAFSSON, J., B. LIEDBERG und O. INGANÄS: *In situ spectroscopic investigations of electrochromism and ion transport in a poly (3,4-ethylenedioxythiophene) electrode in a solid state electrochemical cell*. Solid State Ionics, 69(2):145 –152, 1994.
- [201] JOHNSON, S., H. PARK und R. H. JR.: *Properties of conductive polymer films deposited by infrared laser ablation*. Applied Surface Science, 253(15):6430 – 6434, 2007. Proceedings of the Fifth International Conference on Photo-Excited Processes and Applications(5-ICPEPA).
- [202] RATTAN, S., P. SINGHAL und A. VERMA: *Synthesis of PEDOT:PSS (poly(3,4-ethylenedioxythiophene))/poly(4-styrene sulfonate))/ ngps (nanographitic platelets) nanocomposites as chemiresistive sensors for detection of nitroaromatics*. Polymer Engineering & Science, 53(10):2045–2052, 2013.
- [203] GRAVALIDIS, C., LASKARAKIS, A. und LOGOTHETIDIS, S.: *Fine tuning of PEDOT electronic properties using solvents*. Eur. Phys. J. Appl. Phys., 46(1):12505, 2009.
- [204] SANDOVAL, A. P., M. F. SUÁREZ-HERRERA und J. M. FELIU: *IR and electrochemical synthesis and characterization of thin films of PEDOT grown on platinum single crystal electrodes in [EMMIM]Tf₂N ionic liquid*. Beilstein Journal of Organic Chemistry, 11:348–357, 2015.
- [205] KVARNSTRÖM, C., H. NEUGEBAUER, S. BLOMQUIST, H. AHONEN, J. KANKARE und A. IVASKA: *In situ spectroelectrochemical characterization of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)*. Electrochimica Acta, 44(16):2739 – 2750, 1999.
- [206] GARREAU, S., G. LOUARN, J. P. BUISSON, G. FROYER und S. LEFRANT: *In Situ Spectroelectrochemical Raman Studies of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDT)*. Macromolecules, 32(20):6807–6812, 1999.

- [207] SENDNER, M., J. TROLLMANN und A. PUCCI: *Dielectric function and degradation process of poly(triarylamine) (PTAA)*. *Organic Electronics*, 15(11):2959 – 2963, 2014.
- [208] LASKARAKIS, A. und S. LOGOTHETIDIS: *Study of the electronic and vibrational properties of poly(ethylene terephthalate) and poly(ethylene naphthalate) films*. *J. Appl. Phys.*, 101:053503, 2007.
- [209] WU, Q.-H.: *Progress in Modification of Indium-Tin Oxide/Organic Interfaces for Organic Light-Emitting Diodes*. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 38(4):318–352, 2013.
- [210] MCCULLEN, E., C.-L. HSU und R. TOBIN: *Electron density changes and the surface resistivity of thin metal films: oxygen on Cu(100)*. *Surface Science*, 481:198–204, 2001.
- [211] LOVRINCIC, R.: *Über die Bestimmung der dynamischen Leitfähigkeit dünner Metallfilme auf der (100)-Diamantoberfläche mittels Infrarot-Spektroskopie*. Doktorarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2009.
- [212] KOO, Y.-M. und O.-K. SONG: *Spontaneous charge transfer from indium tin oxide to organic molecules for effective hole injection*. *Applied Physics Letters*, 94(15), 2009.
- [213] MINIBAEV, R. F., A. A. BAGATUR'YANTS, D. I. BAZHANOV, A. A. KNIZHNIK und M. V. ALFIMOV: *First-principles investigation of the electron work function for the (001) surface of indium oxide In_2O_3 and indium tin oxide (ITO) as a function of the surface oxidation level*. *Nanotechnologies in Russia*, 5(3):185–190, 2010.
- [214] SCHLAF, R., H. MURATA und Z. KAFABI: *Work function measurements on indium tin oxide films*. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 120(1–3):149 – 154, 2001.
- [215] LIU, T., K. CHEN, Q. HU, R. ZHU und Q. GONG: *Inverted Perovskite Solar Cells: Progresses and Perspectives*. *Advanced Energy Materials*, 6(17):1600457, 2016.
- [216] PERSSON, B. N. J.: *Surface resistivity and vibrational damping in adsorbed layers*. *Phys. Rev. B*, 44:3277–3296, Aug 1991.
- [217] IBACH, H.: *Physics of Surfaces and Interfaces*. Springer Berlin Heidelberg, 2006.
- [218] FAHSOLD, G., M. SINTHER, A. PRIEBE, S. DIEZ und A. PUCCI: *Adsorbate-induced changes in the broadband infrared transmission of ultrathin metal films*. *Phys. Rev. B*, 65:235408, 2002.

- [219] IOFFE, A. F. und A. R. REGEL: *Progress in Semiconductors*, Band 4, Kapitel Non-crystalline, amorphous, and liquid electronic semiconductors, Seiten 237–291. Heywood & Company, London, 1960.
- [220] KIM, H., C. M. GILMORE, A. PIQUÉ, J. S. HORWITZ, H. MATTOUSSI, H. MURATA, Z. H. KAFAFI und D. B. CHRISSEY: *Electrical, optical, and structural properties of indium-tin-oxide thin films for organic light-emitting devices*. Journal of Applied Physics, 86(11):6451–6461, 1999.
- [221] NAGATOMO, T., Y. MARUTA und O. OMOTO: *Electrical and optical properties of vacuum-evaporated indium-tin oxide films with high electron mobility*. Thin Solid Films, 192(1):17 – 25, 1990.
- [222] CHEN, C.-W., S.-Y. HSIAO, C.-Y. CHEN, H.-W. KANG, Z.-Y. HUANG und H.-W. LIN: *Optical properties of organometal halide perovskite thin films and general device structure design rules for perovskite single and tandem solar cells*. J. Mater. Chem. A, 3:9152–9159, 2015.
- [223] RANJUSHA, R., K. SAJESH, S. ROSHNY, V. LAKSHMI, P. ANJALI, T. SONIA, A. S. NAIR, K. SUBRAMANIAN, S. V. NAIR, K. CHENNAZHI und A. BALAKRISHNAN: *Supercapacitors based on freeze dried MnO₂ embedded PEDOT: PSS hybrid sponges*. Microporous and Mesoporous Materials, 186:30 – 36, 2014.
- [224] GU, Z., L. ZUO, T. T. LARSEN-OLSEN, T. YE, G. WU, F. C. KREBS und H. CHEN: *Interfacial engineering of self-assembling monolayer modified semi-roll-to-roll planar heterojunction mixed halide perovskite solar cells on flexible substrates*. J. Mater. Chem. A, 3:24254–24260, 2015.
- [225] WU, C.-G., C.-H. CHIANG, Z.-L. TSENG, M. K. NAZEERUDDIN, A. HAGFELDT und M. GRATZEL: *High efficiency stable inverted perovskite solar cells without current hysteresis*. Energy Environ. Sci., 8:2725–2733, 2015.
- [226] LIANG, P.-W., C.-Y. LIAO, C.-C. CHUEH, F. ZUO, S. T. WILLIAMS, X.-K. XIN, J. LIN und A. K.-Y. JEN: *Additive Enhanced Crystallization of Solution-Processed Perovskite for Highly Efficient Planar-Heterojunction Solar Cells*. Advanced Materials, 26(22):3748–3754, 2014.
- [227] DOCAMPO, P., J. M. BALL, M. DARWICH, G. E. EPERON und H. J. SNAITH: *Efficient organometal trihalide perovskite planar-heterojunction solar cells on flexible polymer substrates*. Nature Communications, 4:2761, 2013.
- [228] YU, Z., Y. XIA, D. DU und J. OUYANG: *PEDOT:PSS Films with Metallic Conductivity through a Treatment with Common Organic Solutions of Organic Salts and Their Application as a Transparent Electrode of Polymer Solar Cells*. ACS Applied Materials & Interfaces, 8(18):11629–11638, 2016.
- [229] CHOPRA, K., S. MAJOR und D. PANDYA: *Transparent conductors-A status review*. Thin Solid Films, 102(1):1 – 46, 1983.

- [230] ELANGOVA, E. und K. RAMAMURTHI: *A study on low cost-high conducting fluorine and antimony-doped tin oxide thin films*. Applied Surface Science, 249:183 – 196, 2005.
- [231] BANYAMIN, Z. Y., P. J. KELLY, G. WEST und J. BOARDMAN: *Electrical and Optical Properties of Fluorine Doped Tin Oxide Thin Films Prepared by Magnetron Sputtering*. Coatings, 4(4):732, 2014.
- [232] ELANGOVA, E. und K. RAMAMURTHI: *Optoelectronic properties of spray deposited SnO₂: F thin films for window materials in solar cells*. Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 5(1):45–54, 2003.
- [233] SYNOWICKI, R. A.: *Suppression of backside reflections from transparent substrates*. physica status solidi (c), 5(5):1085–1088, 2008.
- [234] ZHANG, B., Y. TIAN, J. ZHANG und W. CAI: *The characterization of fluorine doped tin oxide films by Fourier Transformation Infrared spectrum*. Materials Letters, 64(24):2707 – 2709, 2010.
- [235] KUANTAMA, E., D.-W. HAN, Y.-M. SUNG, J.-E. SONG und C.-H. HAN: *Structure and thermal properties of transparent conductive nanoporous F:SnO₂ films*. Thin Solid Films, 517(14):4211 – 4214, 2009. The proceedings of the 1st International Conference on Microelectronics and Plasma Technology (ICMAP 2008).
- [236] RAKHSHANI, A. E., Y. MAKDISI und H. A. RAMAZANIYAN: *Electronic and optical properties of fluorine-doped tin oxide films*. Journal of Applied Physics, 83(2):1049–1057, 1998.
- [237] ASAHI, R., T. MORIKAWA, T. OHWAKI, K. AOKI und Y. TAGA: *Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides*. Science, 293(5528):269–271, 2001.
- [238] GREENWOOD, N. und A. EARNSHAW: *21 - Titanium, Zirconium and Hafnium*. In: GREENWOOD, N. und A. EARNSHAW (Herausgeber): *Chemistry of the Elements (Second Edition)*, Seiten 954 – 975. Butterworth-Heinemann, Oxford, Second Edition Auflage, 1997.
- [239] KISCHKAT, J., S. PETERS, B. GRUSKA, M. SEMTSIV, M. CHASHNIKOVA, M. KLINKMÜLLER, O. FEDOSENKO, S. MACHULIK, A. ALEKSANDROVA, G. MONASTYRSKYI, Y. FLORES und W. T. MASSELINK: *Mid-infrared optical properties of thin films of aluminum oxide, titanium dioxide, silicon dioxide, aluminum nitride, and silicon nitride*. Appl. Opt., 51(28):6789–6798, 2012.
- [240] LEE, Y. und M. KANG: *The optical properties of nanoporous structured titanium dioxide and the photovoltaic efficiency on {DSSC}*. Materials Chemistry and Physics, 122(1):284 – 289, 2010.

Literaturverzeichnis

- [241] TIWALD, T. E. und M. SCHUBERT (Herausgeber): *Measurement of rutile TiO₂ dielectric tensor from 0.148 to 33 μm using generalized ellipsometry*, Band 4103, 2000.
- [242] AMOR, S., L. GUEDRI, G. BAUD, M. JACQUET und M. GHEDIRA: *Influence of the temperature on the properties of sputtered titanium oxide films*. Mater. Chem. Phys., 77(3):903 – 911, 2003.
- [243] HELANDER, M. G., M. T. GREINER, Z. B. WANG, W. M. TANG und Z. H. LU: *Work function of fluorine doped tin oxide*. Journal of Vacuum Science & Technology A, 29(1), 2011.
- [244] SCHULZ, P., E. EDRI, S. KIRMAYER, G. HODES, D. CAHEN und A. KAHN: *Interface energetics in organo-metal halide perovskite-based photovoltaic cells*. Energy Environ. Sci., 7:1377–1381, 2014.
- [245] IMANISHI, A., E. TSUJI und Y. NAKATO: *Dependence of the Work Function of TiO₂ (Rutile) on Crystal Faces, Studied by a Scanning Auger Microprobe*. J. Phys. Chem. C, 111(5):2128–2132, 2007.
- [246] ONDA, K., B. LI und H. PETEK: *Two-photon photoemission spectroscopy of TiO₂(110) surfaces modified by defects and O₂ or H₂O adsorbates*. Phys. Rev. B, 70:045415, 2004.
- [247] HOSSAIN, M. F. und T. TAKAHASHI: *The Effect of Substrate Temperature on the Spray-Deposited TiO₂ Nanostructured Films for Dye-Sensitized Solar Cells*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 11(4):3222–3228, 2011.
- [248] ABDULLAHI, S., A. MOREH, B. HAMZA, U. SADIYA, Z. ABDULLAHI, M. A. WARAH, H. KAMALUDDEEN, M. A. KEBBE und U. F. MONSURAT: *Optical Characterization of Fluorine doped Tin Oxide (FTO) thin films deposited by spray pyrolysis technique and annealed under Nitrogen atmosphere*. International Journal of Innovation and Applied Studies, 9(2):947–955, 2014.
- [249] JUNG, H. S. und N.-G. PARK: *Perovskite Solar Cells: From Materials to Devices*. Small, 11(1):10–25, 2015.
- [250] ABD-LEFDIL, M., DIAZ, R., BIHRI, H., AIT AOUAJ, M. und RUEDA, F.: *Preparation and characterization of sprayed FTO thin films*. Eur. Phys. J. Appl. Phys., 38(3):217–219, 2007.
- [251] ADINOLFI, V., M. YUAN, R. COMIN, E. S. THIBAU, D. SHI, M. I. SAIDAMINOV, P. KANJANABOOS, D. KOPILOVIC, S. HOOGLAND, Z.-H. LU, O. M. BAKR und E. H. SARGENT: *The In-Gap Electronic State Spectrum of Methylammonium Lead Iodide Single-Crystal Perovskites*. Adv. Mater., 28(17):3406–3410, 2016.

- [252] BECK, S., D. GERBERT, T. GLASER und A. PUCCI: *Charge Transfer at Organic/Inorganic Interfaces and the Formation of Space Charge Regions Studied with Infrared Light*. The Journal of Physical Chemistry C, 119(22):12545–12550, 2015.
- [253] IDIGORAS, J. A., A. TODINOVA, J. R. SANCHEZ-VALENCIA, A. BARRANCO, A. BORRAS und J. A. ANTA: *The Interaction between Hybrid Organic-Inorganic Halide Perovskite and Selective Contacts in Perovskite Solar Cells: an Infrared Spectroscopy Study*. Phys. Chem. Chem. Phys., 18:13583–13590, 2016.
- [254] BALL, J. M., S. D. STRANKS, M. T. HORANTNER, S. HUTTNER, W. ZHANG, E. J. W. CROSSLAND, I. RAMIREZ, M. RIEDE, M. B. JOHNSTON, R. H. FRIEND und H. J. SNAITH: *Optical properties and limiting photocurrent of thin-film perovskite solar cells*. Energy Environ. Sci., 8:602–609, 2015.
- [255] SHIRAYAMA, M., M. KATO, T. MIYADERA, T. SUGITA, T. FUJISEKI, S. HARA, H. KADOWAKI, D. MURATA, M. CHIKAMATSU und H. FUJIWARA: *Degradation mechanism of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite materials upon exposure to humid air*. Journal of Applied Physics, 119(11), 2016.
- [256] BRYANT, D., N. ARISTIDOU, S. PONT, I. SANCHEZ-MOLINA, T. CHOTCHUN-ANGATCHAVAL, S. WHEELER, J. R. DURRANT und S. A. HAQUE: *Light and oxygen induced degradation limits the operational stability of methylammonium lead triiodide perovskite solar cells*. Energy Environ. Sci., 9:1655–1660, 2016.
- [257] LEIJTENS, T., E. T. HOKE, G. GRANCINI, D. J. SLOTCAVAGE, G. E. EPERON, J. M. BALL, M. DE BASTIANI, A. R. BOWRING, N. MARTINO, K. WOJCIECHOWSKI, M. D. MCGEHEE, H. J. SNAITH und A. PETROZZA: *Mapping Electric Field-Induced Switchable Poling and Structural Degradation in Hybrid Lead Halide Perovskite Thin Films*. Advanced Energy Materials, 5(20):1500962, 2015.
- [258] 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–, 2015.
- [259] 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, 2016.
- [260] BRUKER: *Vertex 80v Benutzerhandbuch*. Bruker Optic GmbH, Rudolf Planck Str. 27 D-76275 Ettlingen, 2006.
- [261] BRUKER: *Hyperion Benutzerhandbuch*. Bruker Optic GmbH, Rudolf Planck Str. 27 D-76275 Ettlingen, 1.Auflage 2005 Auflage, 2005.

Literaturverzeichnis

- [262] KAISSNER, R.: *Degradation von Methylammonium-Bleiodid-Dünnschichtfilmen durch Vakuum*. Bachelorarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2016.
- [263] GERBERT, D.: *Infrarotspektroskopische Untersuchungen an dotierten und undotierten organischen Halbleitern*. Masterarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2013.
- [264] GLASER, T., S. BECK, B. LUNKENHEIMER, D. DONHAUSER, A. KÖHN, M. KRÖGER und A. PUCCI: *Infrared study of the MoO₃ doping efficiency in 4,4'-bis(N-carbazolyl)-1,1'-biphenyl (CBP)*. *Org. Electron.*, 14(2):575 – 583, 2013.
- [265] KAISER, W., W. G. SPITZER, R. H. KAISER und L. E. HOWARTH: *Infrared Properties of CaF₂, SrF₂, and BaF₂*. *Phys. Rev.*, 127:1950–1954, 1962.

A Anhang

A.1 Unterteilung des elektromagnetischen Spektrums

Tabelle A.1 soll eine Übersicht für die in dieser Arbeit wichtigen spektralen Bereiche und ihrer charakteristischen Frequenzen geben. Aufgrund der in der Literatur leicht abweichenden Angaben soll Tabelle A.1 lediglich als Orientierung gelten. Im Wesentlichen wird der Unterteilung von [34] gefolgt.

Tabelle A.1: Unterteilung des elektromagnetischen Spektrums

	Wellenzahl $\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	Wellenlänge λ [μ m]	Photonenergie [eV]	Frequenz [THz]
Mikrowellen (MW)	0,01-25	10 ⁶ -400	1,2·10 ⁻⁶ -0,003	3·10 ⁻⁴ -0,75
	FIR ^a	25-500	0,003-0,06	0,75-15
Infrarot (IR)	MIR ^b	500-5.000	0,06-0,6	15-150
	NIR ^c	5.000-13.000	0,6-1,6	150-390
Sichtbar (VIS)	13.000-26.300	0,77-0,38	1,6-3,3	390-790
UV	26.300-1·10 ⁶	0,38-0,01	3,3-124	790-3·10 ⁴

^aFerninfrarot

^bMittelinfrarot

^cNahinfrarot

A.2 Bruker Vertex 80v

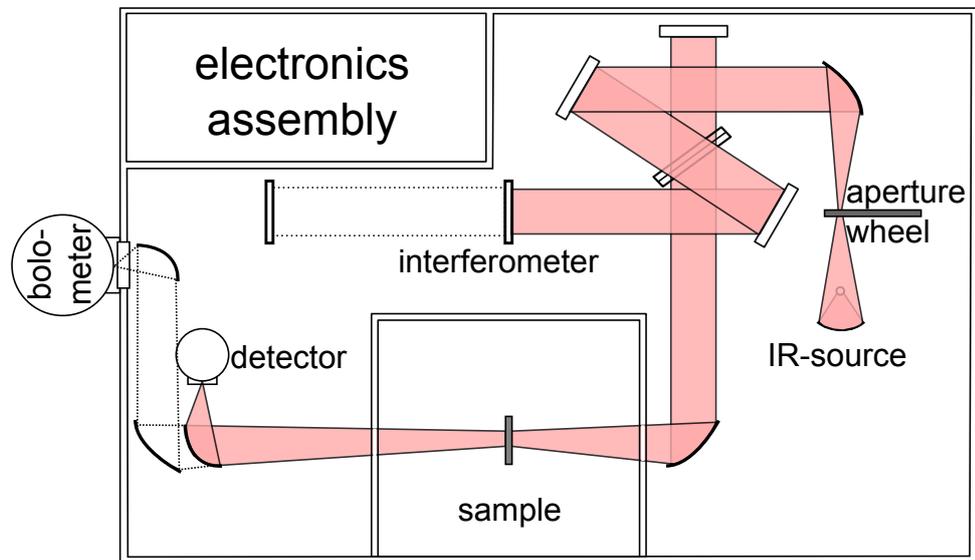


Abbildung A.1: Schematischer Aufbau des in der Arbeit verwendeten Spektrometers Vertex 80v von Bruker. Abbildung wurde auf Grundlage von [260] erstellt.

A.3 Bruker Hyperion 1000

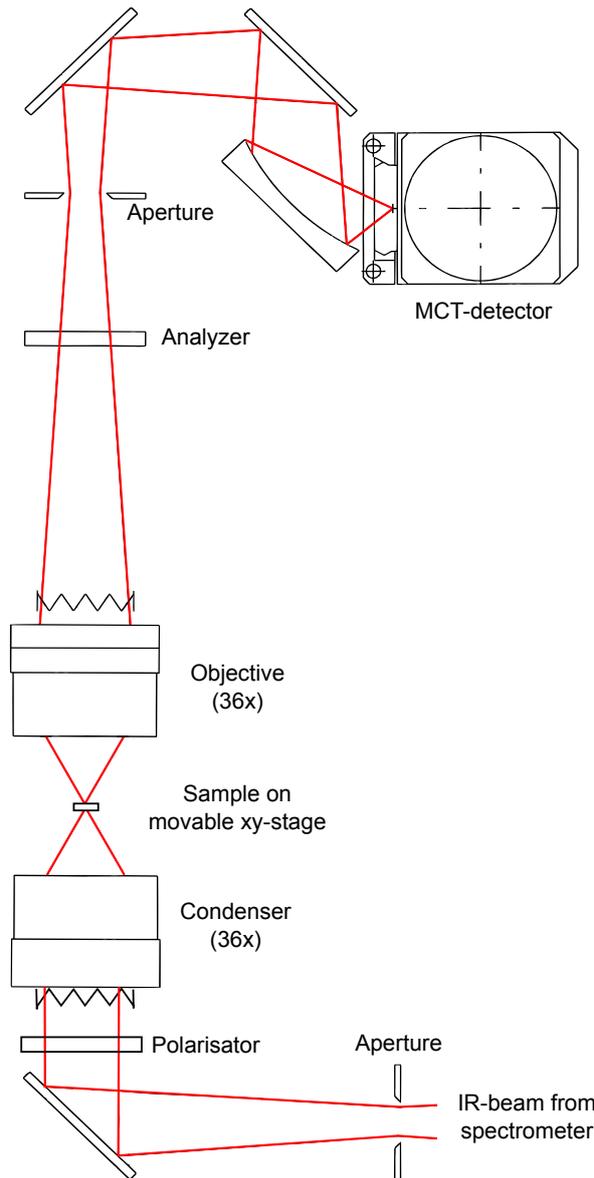


Abbildung A.2: Bruker Hyperion 1000. Abbildung modifiziert übernommen aus [261].

A.4 Die optischen Eigenschaften der verwendeten Substrate

A.4.1 Silizium

Das in dieser Arbeit verwendete Oszillatormodell wurde von TOBIAS GLASER entwickelt [28] und bereits in vielzähligen Arbeiten erfolgreich angewendet [39, 262–264]. Das hier in Kürze dargestellte Modell besteht aus 19 BRENDEL-Oszillatoren sowie einem dielektrischen Hintergrund von $\varepsilon_\infty = 11,68$. Da in einem amorphen Festkörper im Gegensatz zum kristallinen die Parameter einzelner Bindungen und damit die lokale Umgebung der Moleküle variiert, weichen die Resonanzfrequenzen der Moleküle leicht voneinander ab. Es muss eine Verteilung der Resonanzfrequenzen berücksichtigt werden, was meist in Form einer Gaußverteilung erfolgt. Für die Modellierung der Spektren solcher Festkörper ist nun die Faltung dieser Gaußverteilung mit dem Lorenz-Oszillator (Gleichung 2.3.7) notwendig, welche zum Brendel-Oszillator

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \sum_j \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_j} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{(x - \omega_{0,j})^2}{2\sigma_j^2}\right) \left(\frac{\omega_{m,j}^2}{x^2 - \omega^2 + i\gamma_j\omega}\right) dx \quad (\text{A.4.1})$$

führt, bei dem ebenfalls über alle j Oszillatoren summiert wird. Enthalten ist in Gleichung A.4.1 die Oszillatorstärke ω_m , die Dämpfung γ_j , die Resonanzfrequenz ω_0 sowie die Gaußverbreiterung σ .

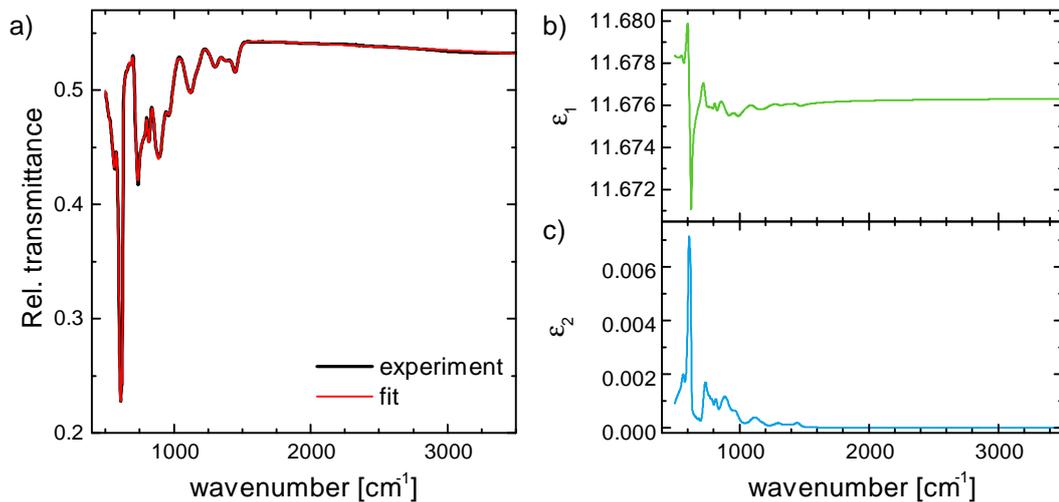


Abbildung A.3: Optische Eigenschaften des Siliziumsubstrates. a) Relative Transmission durch ein 1 mm dicken, beidseitig polierten Silizium-Wafer und ein mit SCOUT durchgeführter Fit. b) Durch den Fit ermittelter Realteil ε_1 und Imaginärteil ε_2 c).

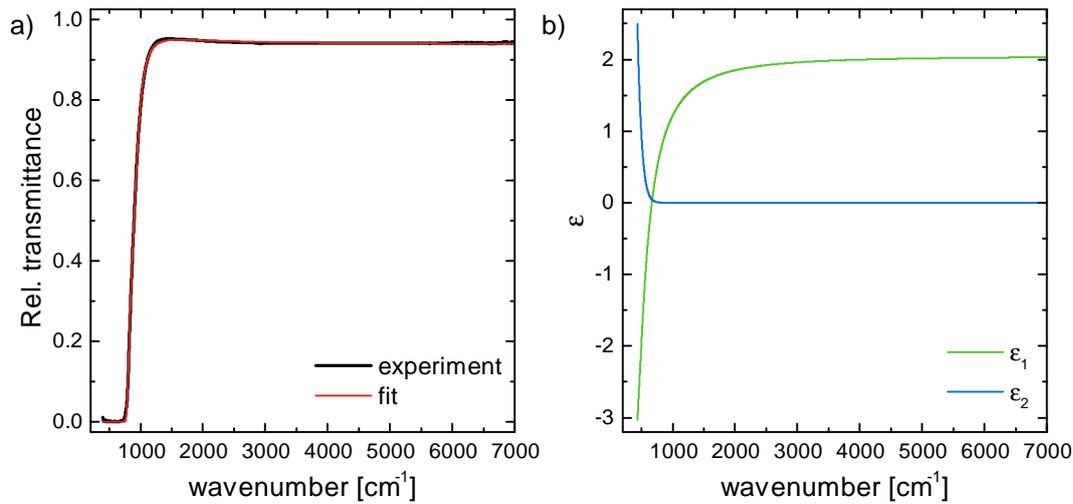


Abbildung A.4: Optische Eigenschaften des Substrates CaF₂ a) Relative Transmission durch ein 1 mm dickes CaF₂-Substrat und ein mit SCOUT durchgeführter Fit. b) Durch den Fit an das Transmissionsspektrum erhaltene dielektrische Funktion $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$.

Für den Fall $\sigma/\gamma \ll 1$ ergibt sich somit eine Lorentz-, im Falle $\sigma/\gamma \gg 1$ eine Gaußkurve. Das optische Modell wurde dabei an die Spektren der in dieser Arbeit verwendeten Siliziumsubstrate angefitet und für die weitere Modellierung verwendet. Der Fit an das Spektrum eines 1 mm dicken Siliziumwafers gegen Leerkanal ist in Abbildung A.3a gezeigt. Der Realteil der aus diesem Fit erhaltenen dielektrischen Funktion ist in Abbildung A.3b, der Imaginärteil in Abbildung A.3c dargestellt. Das Spektrum von Silizium ist neben denen Multiphononenbanden und den durch eingebauten Sauerstoff entstehenden Molekülschwingungen insbesondere durch die Schwingungsanregungen der auf dem Substrat befindlichen nativen Oxidschicht geprägt [29].

A.4.2 Calciumfluorid

Calciumfluorid (CaF₂) liegt bei Raumtemperatur im kubischen Kristallsystem vor und ist im sichtbaren Spektralbereich transparent. Diese Transparenz setzt sich bis zum MIR fort, wobei sich das Substrat durch geringe Reflexionsverlust auszeichnet (siehe Abbildung A.4). Im FIR werden jedoch Gitterschwingungen angeregt, so dass aufgrund ihrer Anregung keine Transmission im unteren Spektralbereich möglich ist. In Übereinstimmung mit KAISER et al. [265] wurde das Spektrum durch eine dem TO Phonon zuzuordnende Schwingung bei 257 cm⁻¹ modelliert, wobei sich ein dielektrischer Hintergrund von 2,05 ergab. Für eine bessere Beschreibung des optischen Verhaltens musste ein zweiter, schwacher Oszillator bei 876 cm⁻¹ hinzugenommen werden, der bei KAISER et al. bei 770 cm⁻¹

lag. Der Fit an die Transmissionsmessung ist in Abbildung A.4a gezeigt, während in Abbildung A.4b die resultierende dielektrische Funktion dargestellt ist. Das negative Vorzeichen des Realteils der dielektrischen Funktion unterhalb von 667 cm^{-1} ist ein Ergebnis des starken Oszillators, der die Phononenbande beschreibt und wird gemeinhin als Restrahleneffekt bezeichnet.

A.5 Anhang zu den optischen Eigenschaften der Methyllummonium-Blei-Halogenide

A.5.1 Vergleich der Gervais-Modellierung mit Lorentz-Modellierung

Abbildung A.5 vergleicht die Modellierung der Transmissionsspektren der MAPbX-Filme und die der Reflexionsspektren der entsprechenden Einkristalle zwischen dem Gervais- und dem Lorentz-Modell.

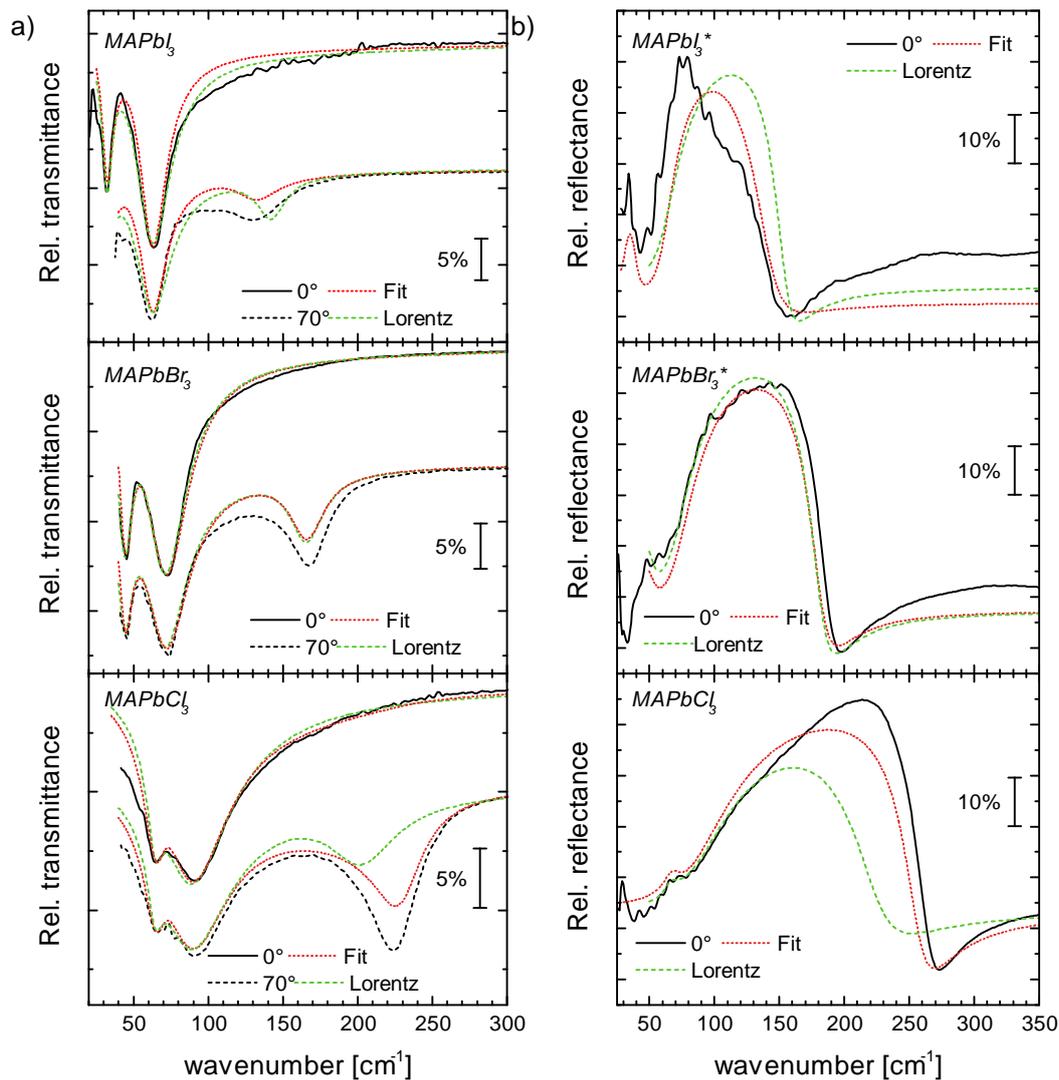


Abbildung A.5: a) Relative Transmission eines 266 nm dicken MAPbI- (oben), 287 nm dicken MAPbBr- (mittig) und eines 226 nm MAPbCl-Dünnsfilms (unten) auf Silizium unter Normaleinfall (durchgezogene Linie) und unter 70° Einfallswinkel (gestrichelte Linie) mit unpolarisiertem Licht. Der Fit mit Gervais-Oszillatoren ist in rot gestrichelten Linien und der auf Lorentz-Oszillatoren basierenden in grün gestrichelten Linien dargestellt. b) Relative Reflexionsspektren von MAPbI- (oben), MAPbBr- (mittig) und MAPbCl-Einkristallen (unten) bei Raumtemperatur und unpolarisiertem Licht für einen Einfallswinkel von 80° mit einem Goldspiegel als Referenz. Die mit Stern gekennzeichneten Spektren wurden in Intensität skaliert. Dargestellt sind die berechneten Reflexionsspektren aus den in a) dargestellten Dünnsfilmmodellen für das Gervais-Modell (rot gestrichelt) sowie das Lorentz-Modell (grün gestrichelt). Abbildung wurde modifiziert aus [94] übernommen.

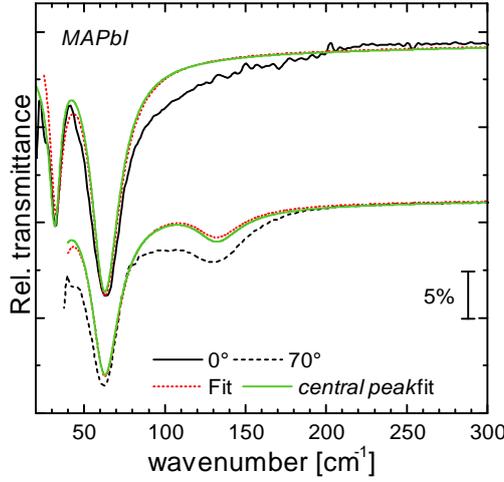


Abbildung A.6: Relatives Transmissionspektrum eines 266 nm dicken MAPbI Dünnsfilms auf Silizium unter Normaleinfall (durchgezogen schwarz) und unter 70° Einfallswinkel (gestrichelt schwarz) mit unpolarisiertem Licht. In rot gestrichelten Linien ist das Gervais-Modell aus Abbildung 4.2 gezeigt, in Grün das Modell mit einem zusätzlichen central peak. Die Parameter des Fits sind in Tabelle A.2 aufgelistet. Abbildung wurde modifiziert aus [94] übernommen.

A.5.2 Modellierung mit *central peak*

Analog zu OSTAPCHUK et al. [102] wurde zur Modellierung mit zwei Oszillatoren ein zusätzlicher Oszillator, der das anharmonische Springen (siehe Haupttext) beschreiben soll. Das Ergebnis der Modellierung mit diesem *central peak* ist in Abbildung A.6 dargestellt.

Tabelle A.2 fasst die ermittelten Phononenfrequenzen für den in Abbildung A.6 dargestellten Fit zusammen.

Tabelle A.2: Ermittelte Oszillatorparameter der TO- und LO-Phononenfrequenzen und Dämpfungskonstanten im Gervais-Modell mit einem zusätzlichen Oszillator, dem *central peak*.

	ω_{TO} [cm ⁻¹]	γ_{TO} [cm ⁻¹]	ω_{LO} [cm ⁻¹]	γ_{LO} [cm ⁻¹]
	15	131	34	132
MAPbI	32	8	40	8
	63	18	133	32

A.5.3 Minimierung der freien Energie der Polaronen

Für gegebene Werte der Kopplungskonstanten α und Temperatur T ($\beta = h\omega_{\text{LO}}/k_{\text{B}}T$) wird die freie Energie der Polaronen F nach dem Ansatz von HELLWARTH und BIAGGIO [112] hinsichtlich der Parameter v und w minimiert. Die freie Energie der Polaronen ist dabei mit

$$F = -(A + B + C) \quad (\text{A.5.1})$$

gegeben. Die darin enthaltenen Beiträge berechnen sich über

$$A = \frac{3}{\beta} \left[\ln \left(\frac{v}{w} \right) - \frac{\ln(2\pi\beta)}{2} - \ln \frac{\sinh \left(\frac{v\beta}{2} \right)}{\sinh \left(\frac{w\beta}{2} \right)} \right],$$

$$B = \frac{\alpha \cdot v}{\sqrt{\pi}[\exp(\beta) - 1]} \int_0^{\beta/2} \frac{\exp(\beta - x) + \exp(x)}{\sqrt{w^2 x(1 - \frac{x}{\beta}) + Y(x)(v^2 - w^2)/v}} dx,$$

$$Y(x) = \frac{1}{1 - \exp(-v\beta)} \{1 + \exp(-v\beta) - \exp(-vx) - \exp(v[x - \beta])\},$$

$$C = \frac{3(v^2 - w^2)}{4v} \left[\coth \left(\frac{v\beta}{2} \right) - \frac{2}{v\beta} \right].$$

Somit konnten für die Materialien bei Raumtemperatur (293 K) die in Tabelle A.3 aufgelisteten Werte ermittelt werden.

Tabelle A.3: Ermittelte Variationsparameter v und w die durch Minimierung von Gleichung A.5.1 für Raumtemperatur ($T = 293$ K) ermittelt wurden.

	Kopplungskonstante		Variationsparameter	
	α	$\beta = \frac{h\omega_{\text{LO}}}{k_{\text{B}}T}$	v	w
MAPbI	1,72	0,55	12,95	11,29
MAPbBr	1,69	0,73	9,96	8,53
MAPbCl	2,17	1,05	7,47	5,86

Für MAPbBr wurde im Temperaturbereich von 250 K bis 350 K die Abhängigkeit der Mobilität von der Temperatur betrachtet. Die dazu berechneten Parameter sind in Tabelle A.4 aufgelistet.

Tabelle A.4: Ermittelte Variationsparameter v und w für MAPbBr die durch Minimierung von Gleichung A.5.1 im Temperaturbereich von 250 K bis 350 K ermittelt wurden.

Temperatur T [K]	Kopplungskonstante α	$\beta = \frac{hc\omega_{\text{LO}}}{k_{\text{B}}T}$	Variationsparameter	
			v	w
250		0,86	8,59	7,27
275		0,78	9,38	8,00
300	1,69	0,71	10,22	8,77
325		0,66	10,92	9,42
350		0,61	11,75	10,19

Die Abhängigkeit der Kopplungskonstanten α wurde ebenso berechnet, ist im Rahmen der angegebenen Genauigkeit jedoch identisch.

A.5.4 Vergleich der dielektrischen Funktion mit verschiedenen dielektrischem Hintergrund

Abbildung A.7 vergleicht den Imaginärteil der dielektrischen Funktion der MAPbX-Dünnsfilme modelliert zum einem mit dem dielektrischen Hintergrund des entsprechenden Einkristalls und zum anderen mit dem des direkt aus den Dünnsfilmmessungen bestimmten dielektrischen Hintergrundes.

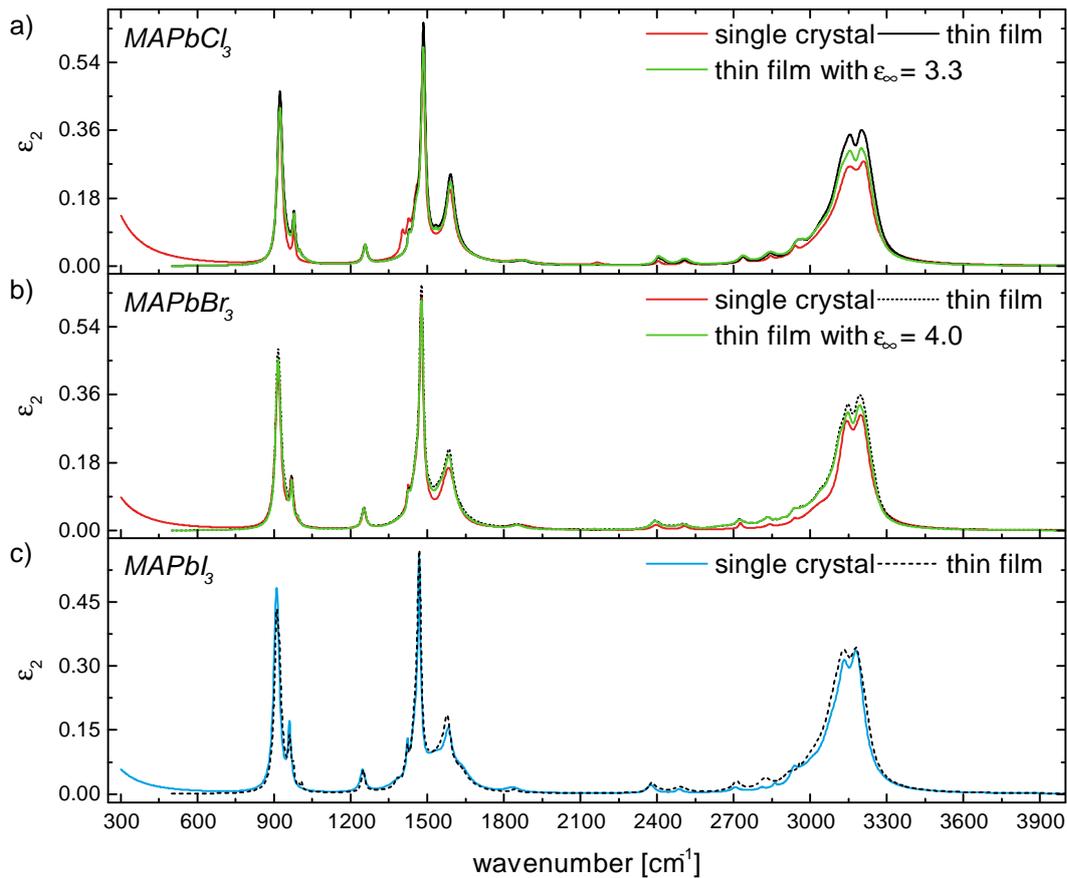


Abbildung A.7: Vergleich der ermittelten Imaginärteile ϵ_2 der MAPbX-Einkristalle und -Dünnsfilme sowie des Dünnsfilm mit dem dielektrischen Hintergrund ϵ_∞ des Einkristalls. a) MAPbCl, b) MAPbBr und c) MAPbI.

A.5.5 Parameter der Tauc-Lorentz-Oszillatoren und Absorbanzmessung

Tabelle A.5 listet die verwendeten Oszillatoren auf, die außerhalb des untersuchten Bereiches liegen, im optischen Modell jedoch zur Beschreibung im sichtbaren Spektralbereich berücksichtigt werden mussten. Zur Beschreibung der Oszillatoren wurden Literaturwerte für MAPbCl₃ LEGUY et al. [23], für MAPbBr₃ PARK et al. [149] und für MAPbI₃ SHIRAYAMA et al. [148] verwendet.

Tabelle A.5: Energien der verwendeten Oszillatoren außerhalb des untersuchten Energiebereiches. Die Energie wurde entsprechend der angegebenen Literatur übernommen

	MAPbCl ₃ nach [23] [eV]	MAPbBr ₃ nach [149] [eV]	MAPbI ₃ nach [148] [eV]
Oszillator- energien E_n	4,6 5,6	3,42 3,92 4,36 5,88 9,65	3,58 4,73 5,65 7,41

A.5.6 MIR-Spektren und dielektrische Funktion des mit 5% Bismut dotierten Methylammonium-Bleibromids

Nachfolgend ist analog zur in Abbildung 4.22 dargestellten Modellierung des mit 10% Bismut dotierten MAPbBr-Einkristalls in Abbildung A.8 die durchgeführte Messung zusammen mit dem optischen Modell für den mit 5% Bismut dotierten MAPbBr-Einkristall dargestellt.

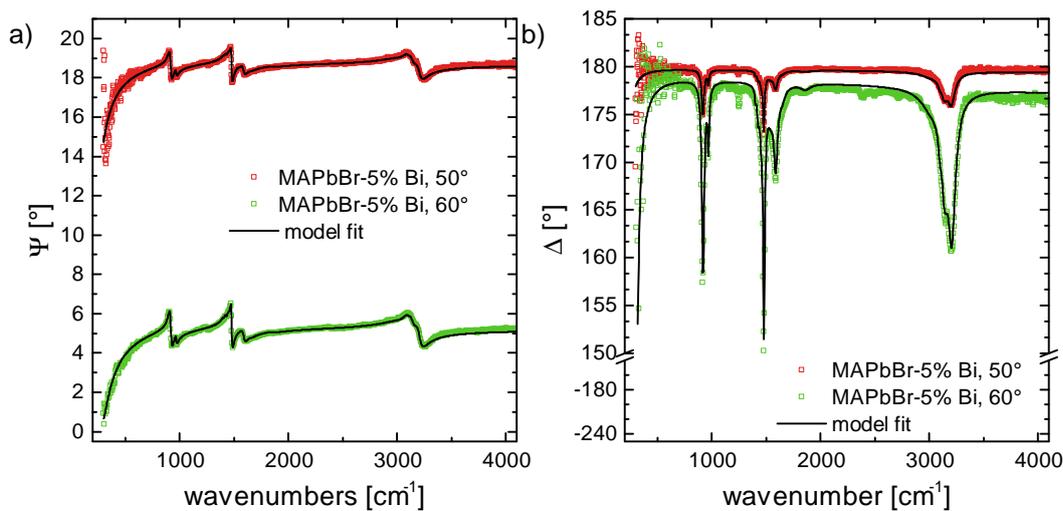


Abbildung A.8: Ellipsometriemessungen und Fits im mittelinfraroten Spektralbereich (MIR) an mit 5% Bi dotierten MAPbBr₃ für die Einfallswinkel (Φ_i) von 50° und 60°. Dargestellt ist a) das Amplitudenverhältnis Ψ sowie b) die Phasendifferenz Δ .

Die aus Abbildung A.8 ermittelte dielektrische Funktion ist im Vergleich zu der des mit 10% Bismut dotierten sowie zum undotierten MAPbBr-Einkristall in Abbildung A.9 dargestellt.

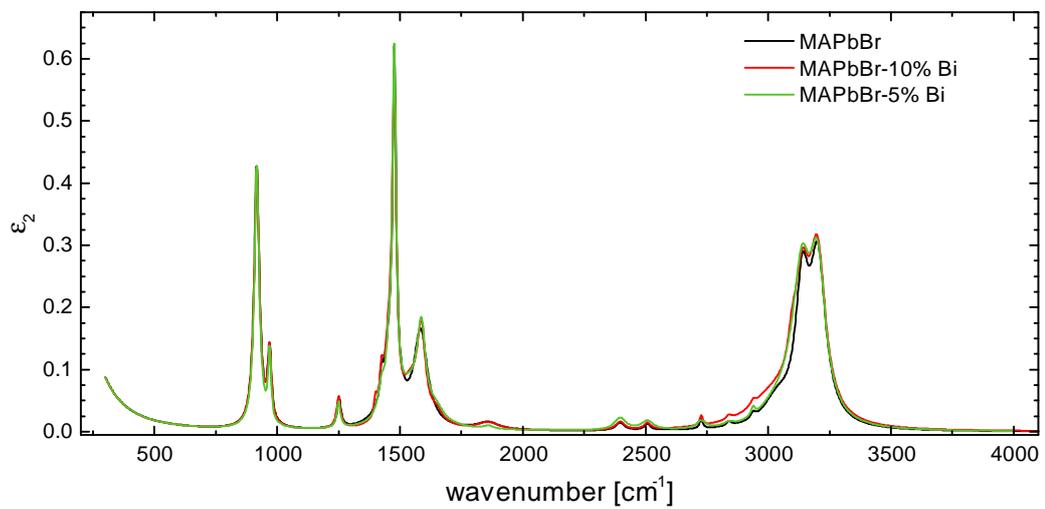


Abbildung A.9: Vergleich des Imaginärteils ϵ_2 der dielektrischen Funktion im mittelinfraroten Spektralbereich von MAPbBr und einem mit 10% (rot) und 5% Bismut (grün) dotierten MAPbBr-Einkristall. Die dargestellten dielektrischen Funktionen stammen für das undotierte MAPbBr aus dem Abschnitt 4.2.2 und für das mit 5% dotierte MAPbBr aus dem in Abbildung A.8 dargestellten optischen Modell.

A.6 Weiterführende Spektren zur Wassereinlagerung in Methylammonium-Bleiodid

Abbildung A.10a zeigt die Spektren eines nicht ausgeheizten sowie eines durch Rotationsbeschichtung hergestellten Methylammonium-Bleiodid-Dünnsfilms. In beiden Spektren sind unter Umgebungsbedingungen charakteristische OH-Peaks zu erkennen, die unter Vakuumbedingungen verschwinden. Im mit Hilfe des IR-Mikroskops (siehe Abschnitt 3.1.2 und Abbildung A.2) gemessenen Reflexionsspektrums eines Methylammonium-Bleiodid-Dünnsfilms sind auch nach 2 Stunden unter Umgebungsbedingungen keine OH-Peaks festzustellen.

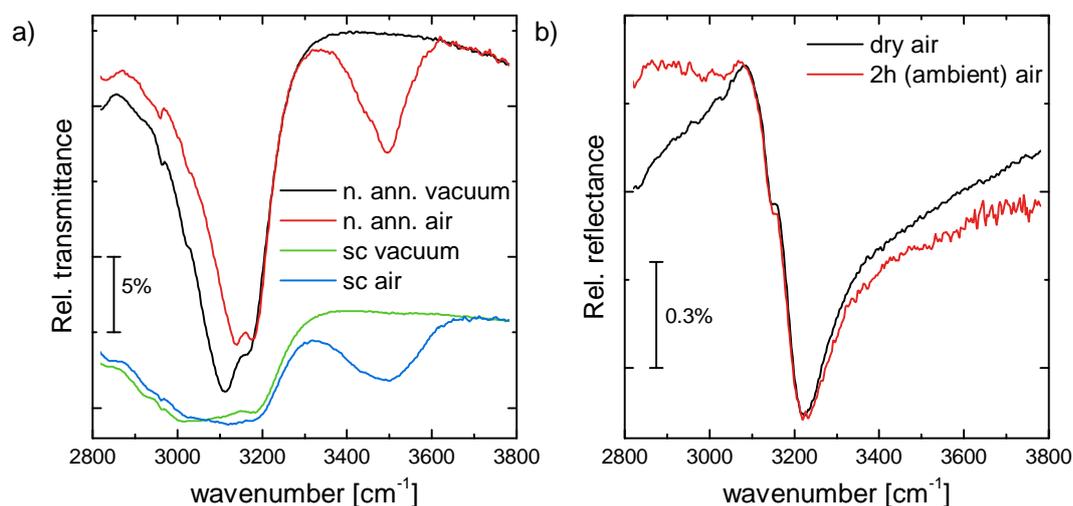


Abbildung A.10: a) Relatives Transmissionsspektrum eines nach dem Aufdampfprozess nicht ausgeheizten (n. ann.) MAPbI-Films unter Vakuum (schwarz) und Luft (rot) sowie eines gespinoateten Dünnsfilms unter Vakuum (grün) und Luft (blau). b) Relatives Reflexionsspektrum eines MAPbI-Einkristalls unter trockener Luft (Taupunkt $-73\text{ }^{\circ}\text{C}$, schwarz) sowie nach 2 Stunden unter Umgebungsbedingungen (rot). Abbildung wurde modifiziert aus [97] übernommen.

Abbildung A.11a zeigt das Reflexionsspektrum eines 300 nm dicken Methylammonium-Bleiodid-Dünnsfilms auf einem Goldsubstrat. Auch hier sind unter Umgebungsbedingungen OH-Peaks bei etwa 3500 cm^{-1} zu erkennen, die unter Vakuumbedingungen verschwinden. Abbildung A.11b zeigt die Oberflächenrauheit des so hergestellten Films.

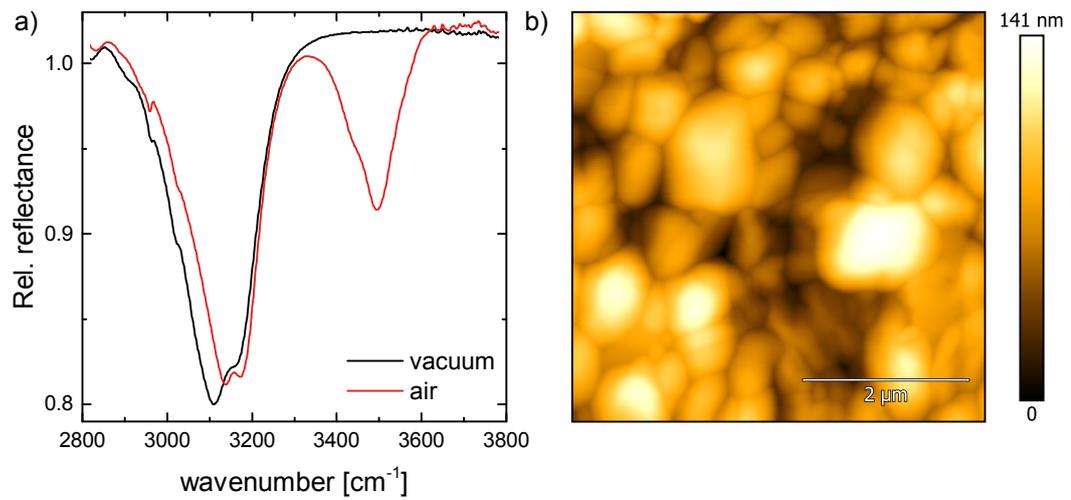


Abbildung A.11: a) Relatives Reflexionsspektrum eines 300 nm dicken MAPbI-Films auf einem Gold-Substrat unter Vakuum (schwarz, 3 mbar) und unter Umgebungsbedingungen (rot). b) Rasterkraftmikroskopische Aufnahme des MAPbI-Films auf Gold. Die Rauheit des Filmes beträgt (26 ± 2) nm. Abbildung wurde modifiziert aus [97] übernommen.

A.7 Anhang zu Methylammonium-Bleiodid in Solarzellen-Schichtstapeln

PEDOT:PSS/ITO

AFM-Messungen

Abbildung A.12 zeigt die rasterkraftmikroskopische Messung des reinen ITO-Films (a) und die des mit PEDOT:PSS bedeckten Substrates (b).

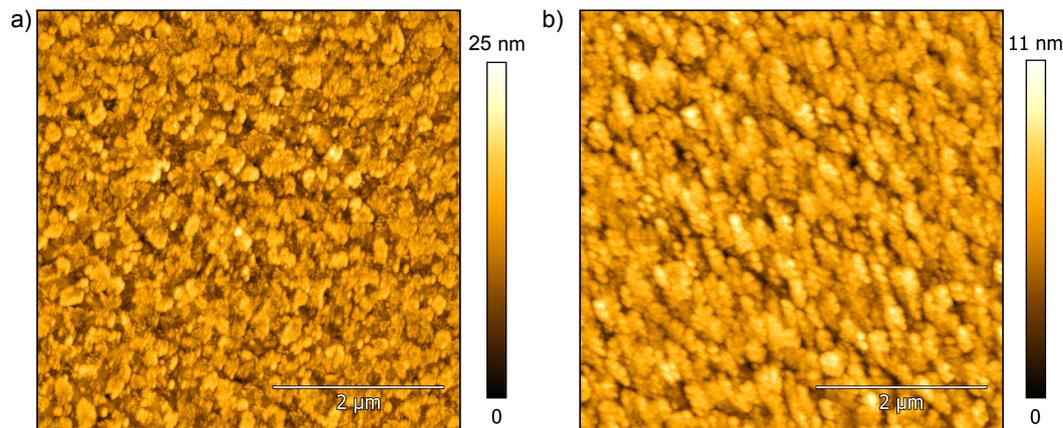


Abbildung A.12: AFM-Höhenbild des a) in Abbildung 6.2 dargestellten ITO-Films auf Glas (modifiziert übernommen aus [48]) und b) der in Abbildung 6.5 dargestellten 32 nm dicken PEDOT:PSS-Schicht auf ITO-Glas. Die ermittelte Rauheit beträgt in beiden Fällen (3 ± 1) nm. Dargestellt ist jeweils ein Bildausschnitt von $(5 \times 5) \mu\text{m}^2$.

Zuordnung der Schwingungsbanden von PEDOT:PSS im MIR

PEDOT (siehe Abbildung 6.4) können die C-S-Schwingungen des Thiophen-Rings bei 697 cm^{-1} , 740 cm^{-1} , 835 cm^{-1} und 923 cm^{-1} ($\nu_1 - \nu_4$) zugeordnet werden. Außerdem treten die die C=C und C-C-Streckschwingungen im Spektrum bei 1175 cm^{-1} , 1370 cm^{-1} , 1412 cm^{-1} und 1525 cm^{-1} ($\nu_5 - \nu_8$) auf [205]. Dem PSS-Anion (siehe Abbildung 6.4) können entsprechend nach GUSTAFFSON et al. [200] die Schwingungsbanden bei 620 cm^{-1} , 672 cm^{-1} , 805 cm^{-1} und 1007 cm^{-1} ($\nu_a - \nu_d$) zugeordnet werden.

Transmissionsspektrum von PbCl_2

Abbildung A.14 zeigt das Transmissionsspektrum eines 134 nm dicken PbCl_2 -Dünnsfilms auf Silizium für den FIR- und MIR-Spektralbereich.

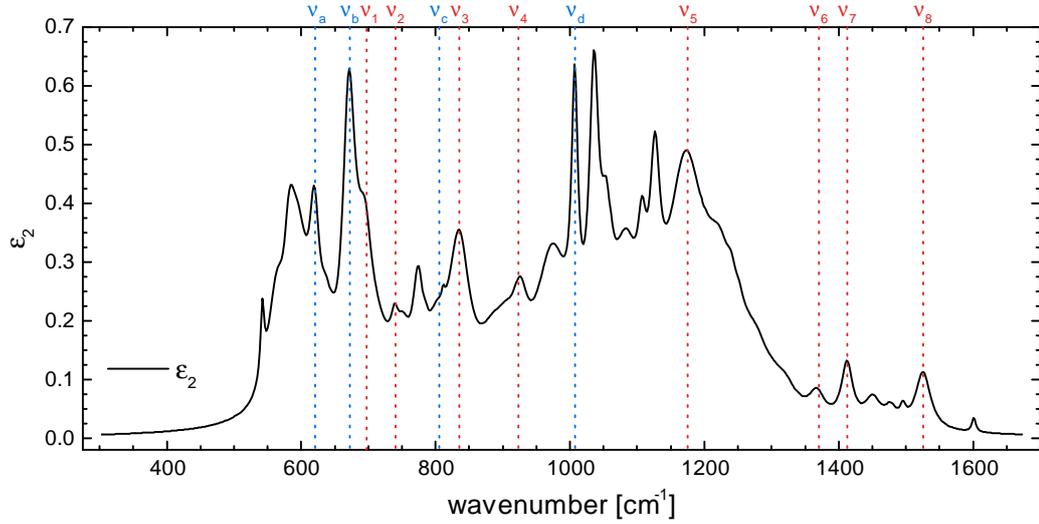


Abbildung A.13: Imaginärteil ε_2 der dielektrische Funktion von PEDOT:PSS im mittelinfraroten Spektralbereich aus Abbildung 6.6. Markiert sind ausgewählte, zu PEDOT (rot, $\nu_1 - \nu_8$) und PSS (blau, $\nu_a - \nu_b$) zugeordneten Banden.

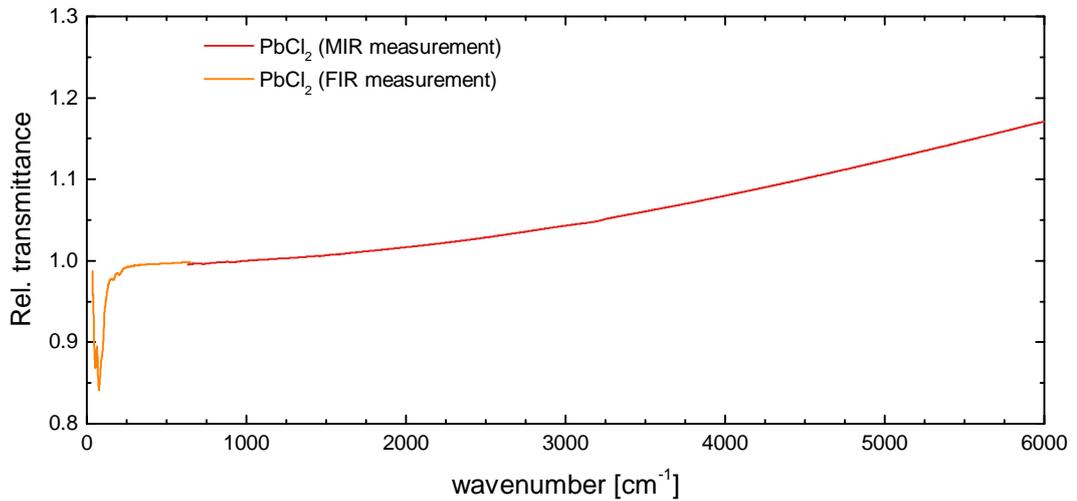


Abbildung A.14: Relative Transmission eines 134 nm dicken PbCl_2 -Dünnsfilms auf Silizium unter Normaleinfall mit unpolarisiertem Licht im FIR (orange) und im MIR (rot).

TiO_x/FTO

Abbildung A.15 zeigt die rasterkraftmikroskopische Messung des reinen FTO-Films (a) und die des mit TiO_x bedeckten Substrates (b).

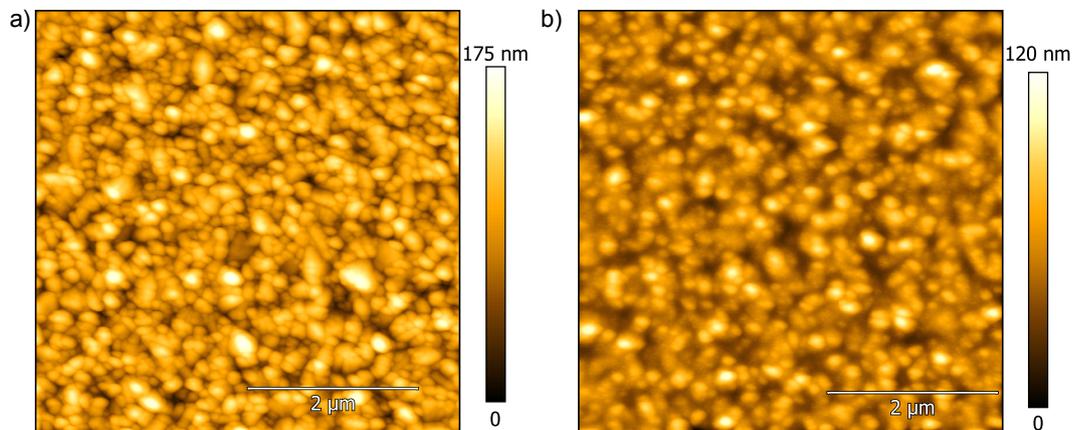


Abbildung A.15: AFM-Höhenbild des a) in Abbildung 6.14 dargestellten FTO-Films auf Glas und b) der in Abbildung 6.16 dargestellten 27 nm dicken TiO_x-Schicht auf FTO-Glas. Die ermittelte Rauheit beträgt (24 ± 2) nm (FTO) beziehungsweise (17 ± 2) nm (TiO_x). Dargestellt ist jeweils ein Bildausschnitt von $(5 \times 5) \mu\text{m}^2$.

Publikationsliste

Publikationen in Journalen (*peer-reviewed*)

A. TAMANAI, T. D. DAO, M. **Sendner**, T. NAGAO, AND A. PUCCI: Mid-infrared optical and electrical properties of indium tin oxide films. *Physica Status Solidi A: Applications and Materials Science*, 2016, DOI: 10.1002/PS-SA.201600467, *just accepted*.

M. **Sendner**, P. NAYAK, D. EGGER, S. BECK, C. MÜLLER, B. EPDING, W. KOWALSKY, L. KRONIK, H. J. SNAITH, A. PUCCI AND R. LOVRINCIC: *Optical Phonons in Methylammonium Lead Halide Perovskites and Implications for Charge Transport*. *Materials Horizons*, 2016, 3, pp 613-620

S. STOLZ, M. PETZOLDT, S. DÜCK, M. **Sendner**, U. H. F. BUNZ, U. LEMMER, M. HAMBURGER, G. HERANDEZ-SOSA: *High-Performance Electron Injection Layers with a Wide Processing Window from an Amidoamine-Functionalized Polyfluorene*. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8 (20), pp 12959–12967

C. MÜLLER, T. GLASER, M. PLOGMEYER, M. **Sendner**, S. DÖRING, A. A. BAKULIN, C. BRZUSKA, R. SCHEER, M. S. PSHENICHNIKOV, W. KOWALSKY, A. PUCCI, R. LOVRINCIC: *Water Infiltration in Methylammonium Lead Iodide Perovskite: Fast and Inconspicuous*. *Chemistry of Materials*, 27 (22), pp 7835–7841, 2015.

C. HUCK, J. VOGT, M. **Sendner**, D. HENGSTLER, F. NEUBRECH, A. PUCCI: *Plasmonic Enhancement of Infrared Vibrational Signals: Nanoslits versus Nanorods*. *ACS Photonics*, 2(10), pp 1489-1497, 2015.

T. GLASER, C. MÜLLER, M. **Sendner**, C. KREKELER, O. E. SEMONIN, T. D. HULL, O. YAFFE, J. S. OWEN, W. KOWALSKY, A. PUCCI, R. LOVRINCIC: *Infrared Spectroscopic Study of Vibrational Modes in Methylammonium Lead Halide Perovskites*. *The Journal Of Physical Chemistry Letters*, 6(15), pp 2913–2918, 2015.

M. **Sendner**, J. TROLLMANN, A. PUCCI: *Dielectric function and degradation process of poly(triarylamine) (PTAA)*. *Organic Electronics*, 15(11), pp 2959-2963, 2014.

Conference Proceedings

M. Sendner, A. Pucci: *Enhanced infrared spectroscopy of organic field effect transistor (OFET) materials*, AIP Conference Proceedings, 1646, pp 115–121, 2015.

Im Rahmen dieser Arbeit mitbetreute Bachelorarbeiten

ROBIN KAISSNER, *Degradation von Methylammonium-Bleiodid-Dünnschichtfilmen durch Vakuum*, Bachelorarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2016

SCHKO SABIR, *Untersuchungen zur Degradation von Methylammonium-Bleiodid-Dünnschichtfilmen innerhalb einer Stickstoffatmosphäre*, Bachelorarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2016

Abkürzungsverzeichnis

AFM	Rasterkraftmikroskop (A tomic F orce M icroscope)
Bi	Bismut
CaF₂	Calciumfluorid
DLaTGS	deutერიertes L -Alanin dotiertes Tri-G lycin- S ulfat
FIR	Ferninfrarot
FTIR	F ourier- T ransform- I nfrarot (Spektroskopie)
FTIR-RC	F ourier- T ransform- I nfrarot- R otating- C ompensator(-Ellipsometer)
FTO	Flur-Zinnoxid (engl. F lourine doped T in O xide)
IR	Infrarot
ITO	Indiumzinnoxid (engl. I ndium t in o xide)
LO	longitudinal-optisch
MA	Methylammonium
MA⁺	Methylammonium-Kation (CH_3NH_3^+)
MAI	Methylammoniumiodid ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$)
MAPbI	Methylammonium-Bleiodid ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$)
MAPbBr	Methylammonium-Bleibromid ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$)
MAPbCl	Methylammonium-Bleichlorid ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$)
MAPbX	Methylammonium-Blei-Halogenide ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$)
MCT	Quecksilber-Cadmium-Tellurid (engl. M ercury C admium T elluride)
MIR	Mittelinfrarot
MSE	Quadratische Abweichung (engl. M ean S quare E rror)
NIR	Nahinfrarot
PEDOT:PSS	Poly(3,4-ethylenedioxythiophen): Polystyrolsulfonat
RH	relative Luftfeuchtigkeit (engl. R elative H umidity)
Si	Silizium
TiO_x	Titanoxid
TO	transversal-optisch
UV	Ultraviolett
VIS	Sichtbarer Spektralbereich (<i>visible</i>)

Abbildungsverzeichnis

2.1	Dispersionsrelation eines Kristalls mit zweiatomiger Basis	8
2.2	Beiträge zur dielektrischen Funktion	11
2.3	Fresnel-Koeffizienten eines Dreischichtsystems	18
2.4	Messprinzip der Ellipsometrie	22
2.5	Perowskit-Kristallstruktur	25
2.6	Schematische Darstellung von Perowskit-Solarzellen	26
3.1	Molekülschwingungen	27
3.2	Michelson-Interferometer	29
3.3	Schematischer Aufbau eines RC-FTIR-Ellipsometers	32
3.4	Aufbau eines Rasterkraftmikroskops (schematisch)	34
3.5	Aufdampfprozesses der Perowskit-Dünnschichten (schematisch)	36
4.1	FIR-Transmissionsspektrum von MAPbI ₃ und PbI ₂	41
4.2	Fit der MAPbX-Spektren im FIR	42
4.3	Reflexionsspektrum von MAPbX-Einkristallen im FIR	45
4.4	AFM-Höhenbild der für FIR-Messung verwendeten MAPbX-Dünnschichten	46
4.5	Dielektrische Funktion von MAPbX im FIR	47
4.6	Zusammenhang zwischen TO-Resonanzfrequenz und effektiver Ionenmasse	48
4.7	Temperaturabhängigkeit der Mobilität von MAPbBr	54
4.8	Fit des MAPbI-Dünnschichtspektrums auf Silizium im MIR	56
4.9	Fit der MAPbBr und MAPbCl-Dünnschichtspektren auf Silizium im MIR	58
4.10	AFM-Höhenbild von MAPbX auf Si	58
4.11	Zuordnung der MAPbX-Peaks zu Schwingungsmoden im MIR	59
4.12	Realteil der dielektrischen Funktion der MAPbX-Dünnschichten	63
4.13	Foto der MAPbX-Einkristalle	65
4.14	MIR-Ellipsometriemessungen an MAPbX-Einkristallen	66
4.15	Dielektrische Funktion der MAPbX-Einkristalle im MIR	68
4.16	Vergleich der dielektrischen Funktion von MAPbX-Einkristallen und -Dünnschichten	69
4.17	VIS-Ellipsometriemessungen an MAPbX	73
4.18	Dielektrische Funktion von MAPbX im Sichtbaren	74
4.19	Tauc-Plots für MAPbX	78
4.20	Foto der verwendeten dotierten MAPbBr-Einkristalle	81
4.21	FIR-Messungen an mit Bi dotierten MAPbBr-Einkristallen	82

4.22	MIR-Ellipsometriemessung und Fit am mit 10% Bi dotiertem MAPbBr-Einkristall	85
4.23	Vergleich des Imaginärteils ε_2 von dotierten und undotiertem MAPbBr im MIR	86
4.24	VIS-Ellipsometriemessung an dotierten MAPbBr-Einkristallen	88
4.25	Dielektrische Funktion der dotierten MAPbBr-Einkristalle im VIS	89
4.26	Tauc-Plots für dotierte MAPbBr-Einkristalle	90
4.27	Aus Transmissionsmessung bestimmte Absorbanz der dotierten MAPbBr-Einkristalle	91
5.1	Einfluss des von Luft auf das MAPbI-Spektrum	96
5.2	Einfluss verschiedener Atmosphären auf das MAPbI-Spektrum	98
5.3	Darstellung des eingelagerten Wassermoleküls in MAPbI	100
5.4	Bestimmung des Luftfeuchtigkeits-Schwellwertes für die Wassereinlagerung in MAPbI	101
5.5	Imaginärteil unter Luftfeuchtigkeit und hydrierter MAPbI-Film	102
5.6	Einfluss der Atmosphäre auf die elektrischen Messungen an MAPbI-Dünnschichten	104
6.1	Schichtstapel zur Beschreibung der optischen Eigenschaften der transparent leitfähigen Oxide im MIR	111
6.2	MIR-Ellipsometriemessung an ITO-Substraten	112
6.3	Dielektrische Funktion von ITO im MIR	113
6.4	Strukturformel von PEDOT:PSS	114
6.5	MIR-Ellipsometriemessung an PEDOT:PSS	114
6.6	Dielektrische Funktion von PEDOT:PSS im MIR	115
6.7	MIR-Ellipsometriemessung an MAPbI auf PEDOT:PSS/ITO	118
6.8	Dielektrische Funktion von MAPbI auf PEDOT:PSS im MIR	119
6.9	AFM-Höhenbild von MAPbI auf PEDOT:PSS/ITO	120
6.10	Vergleich der dielektrischen von MAPbI auf PEDOT:PSS und PEDOT:PSS mit MAI	121
6.11	MIR-Ellipsometriemessung an PEDOT:PSS in einer MAI-Atmosphäre	123
6.12	Reflexionsspektrum von PEDOT:PSS auf ITO unter Umgebungsbedingungen	124
6.13	Vergleich von koverdampften und durch Rotationsbeschichtung hergestellten MAPbI-Dünnschichten auf PEDOT:PSS/ITO	126
6.14	MIR-Ellipsometriemessungen an FTO-Substraten	127
6.15	Dielektrische Funktion von FTO im MIR	128
6.16	MIR-Ellipsometriemessung an TiO_x	130
6.17	Dielektrische Funktion von TiO_x im MIR	130
6.18	MIR-Ellipsometriemessung an MAPbI auf TiO_x /FTO	132
6.19	AFM-Höhenbild von MAPbI auf TiO_x /FTO	134

Abbildungsverzeichnis

6.20	Dielektrische Funktion von MAPbI auf TiO_x im MIR	134
6.21	Vergleich von MAPbI-Dünnschichten auf PEDOT:PSS und TiO_x mit MAPbI-Einkristallen	135
A.1	Bruker Vertex 80v	170
A.2	Bruker Hyperion 1000	171
A.3	IR-optische Eigenschaften von Silizium	172
A.4	IR-optische Eigenschaften von Calciumfluorid	173
A.5	Vergleich der FIR-Modellierung zwischen Gervais- und Lorentz- Modell	175
A.6	FIR-Modellierung mit einem zusätzlichen <i>central peak</i>	176
A.7	Imaginärteil der dielektrischen Funktion der Dünnschichten ermittelt mit dem dielektrischen Hintergrund der Einkristalle	179
A.8	MIR-Ellipsometriemessung und Fit am mit 5% Bi dotiertem MAPbBr- Einkristall	181
A.9	Vergleich des Imaginärteils ε_2 von 5% und 10% dotierten und undo- tiertem MAPbBr im MIR	182
A.10	Einfluss der Herstellungsmethode von MAPbI auf die Wassereinlagerung	183
A.11	Wassereinlagerung bei MAPbI-Filmen auf Gold	184
A.12	AFM-Höhenbild von ITO und PEDOT:PSS/ITO	185
A.13	Imaginärteil der dielektrischen Funktion von PEDOT:PSS im Fin- gerprintbereich	186
A.14	Transmissionsspektrum von PbCl_2 im MIR und FIR	186
A.15	AFM-Höhenbild von FTO und TiO_x /FTO	187

Tabellenverzeichnis

4.1	Phononenfrequenzen von MAPbX	44
4.2	Ermittelte Polaronenparameter und maximale Mobilitäten in MAPbX	51
4.3	Zuordnung der Schwingungsmoden des MA-Kations	61
4.4	Tauc-Lorentz-Parameter für MAPbX-Einkristalle im VIS	76
4.5	Ermittelte Bandlücken der MAPbX ₃ -Einkristalle	79
4.6	Phononenfrequenzen von dotiertem MAPbBr	83
A.1	Unterteilung des elektromagnetischen Spektrums	169
A.2	Phononenfrequenzen von MAPbI mit <i>central peak</i>	176
A.3	Ermittelte Variationsparameter v und w durch Minimierung der freien Energie der Polaronen	177
A.4	Abhängigkeit der Variationsparameter von MAPbBr von der Temperatur	178
A.5	Oszillatorenergien für MAPbX im UV-Bereich	180

Index

A

Absorbanz, 91
Absorptionskoeffizient, 6, 78
AFM, 45, 46, 58, 122, 136, 186, 187, 189
air mass, 106
Amplitudenverhältnis Ψ , 21
anorganische Perowskite
 Bariumtitanat, 43
 Calcium-Titan-Oxid, 24
 Kaliumniobat, 43
Apodisationsfunktion, 29
atomare Polarisierbarkeit, 10
Auflösung, 29
Austrittsarbeit, 118, 133

B

Bandlücke, 24, 88, 131
Bandstruktur, 76
Berreman-Mode, 41
Biegeschwingung, 27
Blauverschiebung, 42, 62
Bleihalogenid, 36
 Bleibromid, 36
 Bleichlorid, 36, 122
 Bleiodid, 37, 40
Bourgoin-Corbett-Mechanismus, 108
Brechungsindex, 6
Brewsterwinkel, 33, 65
Brillouin-Zone, 7, 76
Bruggeman-Modell, 20, 88, 121, 135

C

Calciumfluorid, 35
central peak, 48, 178

Clausius-Mossotti-Beziehung, 10, 63
Cochran-Cowley-Beziehung, 48
Coulomb-Wechselwirkung, 23

D

Debye-Temperatur, 52, 53
Detektor
 Bolometer, 31
 DLaTGS, 30
 FIR-DLaTGS, 31
 MCT, 30
Dichtefunktionaltheorie, 40, 50
Dichtefunktionaltheorie-, 48
dielektrische Funktion, 6, 87, 88, 184
 dotiertes MAPbBr, 90
 effektive, 20
 FTO, 130
 ITO, 115
 MAPbI, 121, 136
 MAPbX (FIR), 47
 MAPbX (MIR), 68
 MAPbX (VIS), 75
 PEDOT:PSS, 117, 188
 pseudodielektrische, 22
 TiO_x, 132
dielektrischer Hintergrund, 13, 14, 43, 54, 56, 63, 66, 68, 71, 76, 85, 88, 130, 135, 137
Dipolmoment, 27
Dispersionsrelation, 6, 7
Dotierung, 80
 heterovalent, 81
 isovalent, 81
Drude
 mittlere freie Weglänge, 119, 135

- Modell, 15, 118, 135
- Oszillator, 16
- Stoßzeit, 118
- Streurate, 16, 118
- Dünnschichtnäherung, 19
- dynamisches Dipolmoment, 27
- E**
- Einphononenfrequenz, 49
- elektrische Leitfähigkeit, 16
- elektrische Stromdichte, 16
- Elektronegativität
 - Pauling-Skala, 64, 85
- Elektronenmasse
 - effektive, 16, 50, 119
- elektronische Polarisierung, 10
- Elektron-Phonon-Streuung, 49
- Ellipsometer
 - FTIR-RC-Ellipsometer, 32
 - Kompensator, 32
 - Nullellipsometer, 32
- Ellipsometrie, 21
- elliptisch polarisiertes Licht, 21
- Extinktionskoeffizienten, 6
- Exziton, 25
- F**
- Fermienergie, 112
- Fermigeschwindigkeit, 118
- Fingerprintbereich, 28
- Fit, 22
- Flächenwiderstand, 112, 115, 135
- Flur-Zinnoxid (FTO), 25, 128
- Fourier
 - Analyse, 33
 - Koeffizient, 33
- freie Energie
 - des Polarons, 52
- Fresnel-Gleichungen, 17
- Fresnel-Koeffizienten, 21
- FTIR
 - Ellipsometrie, 31
 - Mikroskopie, 31
- Spektrometer, 32
- Spektroskopie, 28
- Füllfaktor, 20
- G**
- Galliumarsenid, 53
- Gervais-Modell, 13, 43, 83
- Globar, 30
- H**
- harmonischen Oszillator, 12
- I**
- Indiumzinnoxid (ITO), 16, 25, 112
- Interbandübergang, 16
- Interferogramm, 28
- Intrabandübergang, 15
- Ioffe-Regel-Kriterium, 118
- Ionenmasse
 - effektive, 46, 84
- Ionenpolarisation, 10
- ionischer Abschirmungsparameter, 23, 49
- J**
- Jones-Formalismus, 32
- K**
- Kopplungskonstante, 23, 49
- Kramers-Kronig
 - Relation, 11, 19
 - Transformation, 15
- L**
- Ladungsträgerbeweglichkeit, 16
- Ladungstransfer, 118, 133
- Lambert-Beersches Gesetz, 6, 66, 91, 93
- Lennard-Jones-Potential, 34
- linear polarisiertes Licht, 20
- linkszirkular polarisiertes Licht, 21
- Lorentz-Beziehung, 10, 12
- Lorentz-Lorenz-Shift, 63, 86
- Lorentz-Oszillator, 12, 14, 56

Index

LO-TO-Splitting, 41, 50

M

Materialgleichungen, 5
Matthiessensche Regel, 50
Maxwell-Gleichungen, 5
Methylammonium-Blei-Halogenide, 24, 35
 Methylammonium-Bleibromid, 24
 Methylammonium-Bleichlorid, 24
 Methylammonium-Bleiodid, 24
Methylammoniumiodid, 36
Michelson-Interferometer, 28
Mobilität, 16, 49, 52
 Temperaturabhängigkeit, 53
Modell der linearen Kette, 7
Molekülschwingung, 27
Møller-Plesset-Störungstheorie, 59
MSE, 22

O

Ohmsches Gesetz, 16
oktaedrischer Faktor, 81
organisch-anorganischer Mischperowskit, 138

P

Pauli-Prinzip, 34
PEDOT:PSS, 26, 115, 119
Phasendifferenz, 20
Phasendifferenz Δ , 21
Phasenfaktor, 18
Phasenverschiebung, 18
Phonon, 7, 9, 23, 40
 longitudinal-optisch, 9, 23, 41, 49, 84
 transversal-optisch, 9, 41, 84
Picket-Fence-Effekt, 29
pin-Solarzelle, 25
Plasmafrequenz, 16
Plasmakante, 16, 112
Polarisation, 9, 20
Polarisator, 20

Polaron, 23

 Masse, 23, 50
 Radius, 24, 50

R

Rasterkraftmikroskopie, 33
Rauheit, 57, 113, 119, 130, 135
rechtszirkular polarisiertes Licht, 21
reduzierte Masse, 12
Reflexionskoeffizient, 17
Reflexionsvermögen, 18
relative Transmission, 19, 30
Reststrahlenbande, 45, 46, 83
Röntgenbeugung, 41
root mean square (RMS), 57

S

Signal-Rausch-Verhältnis, 84
Signal-Rausch-Verhältnis, 30
Silizium, 35, 80
Solarzelle, 25
 invertierter Perowskit-Schichtstapel, 26, 111
 regulärer Perowskit-Schichtstapel, 26, 111, 128
 Silizium, 25
Sommerfeld-Modell, 15
spezifischer Widerstand, 114
starker Oszillator, 46
statische Dielektrizitätskonstante, 11, 48
Strahlteiler, 30
Streckschwingung, 28
Strom-Spannungskurven, 106
surface friction, 118, 133
Szigeti-Effektivladung, 105

T

tapping mode, 34
Tauc-Lorentz-Oszillator, 14, 72, 87
Tauc-Plot, 78
Taylorreihenentwicklung, 19
Telegraphengleichung, 6

Titanoxid, 26, 131
Toleranzfaktor, 81
Transmissionskoeffizient, 17, 18
Transmissionsvermögen, 18
transparente leitfähige Oxide, 112

U

Urbach-Energie, 39
UV-VIS-Ellipsometrie, 71

V

Van-der-Waals-Kraft, 34
Variationsparameter, 52
Verlustfunktion, 47

W

Wellenlänge, 18
Wellenvektor, 20
Wellenzahl, 19

Z

Zerofilling, 29
Zustandsdichte, 39

Danksagung

Abschließend möchte ich mich bei allen bedanken, die mich im Laufe meiner Doktorarbeit begleitet und unterstützt haben.

Besonders danken möchte ich Frau Prof. Dr. Annemarie Pucci für die Möglichkeit, in ihrer Arbeitsgruppe zu promovieren, und für die hervorragende Betreuung während der gesamten Promotion.

Weiterer Dank gebührt Herrn Prof. Dr. Albrecht Winnacker für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens.

Herrn Dr. Robert Lovrinčić danke ich als meine erste Anlaufstelle für alle experimentellen und theoretischen Probleme, die vielen hilfreichen Ratschläge und Diskussionen sowie das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Danken möchte ich auch Herrn Dr. Sebastian Beck für die Hilfe bei zahlreichen Experimenten, für wertvolle Diskussionen und Anregungen sowie für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Genauso gilt mein Dank der „Probenmanufaktur“ Christian Müller, Bernd Epping, Helge Eggers und Tim Helder, für die Herstellung der Proben zu jeder Tages- und Nachtzeit und für die ausgezeichnete Zusammenarbeit.

Zudem danke ich Herrn Dr. Pabitra K. Nayak für das Bereitstellen der in dieser Arbeit untersuchten Einkristalle, Herrn Dr. Tobias Glaser für die gemeinsamen Experimente sowie das Einführen in die Thematik, Herrn Dr. David Egger für die Diskussionen und Hilfe bei den durchgeführten Berechnungen und Herrn Dr. Christian Krekeler für die am Methylammonium-Kation durchgeführten MP2-Rechnungen.

Bei allen aktuellen und ehemaligen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe sowie aller Kollegen am InnovationLab bedanke ich mich für die tolle Arbeitsumgebung, gute Zusammenarbeit und große Hilfsbereitschaft. Speziellen Dank möchte ich an Dr. Christian Huck, Fabian Hötzel, Jochen Vogt, Christian Müller und Bernd Epping für die hervorragende Arbeitsatmosphäre aussprechen.

Der *Heidelberg Graduate School of Fundamental Physics* (HGSFP) danke ich für finanzielle Unterstützung bei Reisen.

Ein ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern, die mich im Laufe meines Studiums bestmöglich unterstützten.

Der größte Dank gebührt meiner Freundin Prisca, die Korrektur las, stets ein offenes Ohr hatte und immer die richtigen Worte fand.