

**Perovskitsolarzellen:
Prozessierung, Lochtransportschichten und Ferroelektrizität**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.)

von der KIT-Fakultät für
Elektrotechnik und Informationstechnik
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

angenommene

DISSERTATION

von

M.Sc. Alexander Deniz Schulz
geb. am 26.05.1992 in Frankfurt am Main

Tag der mündlichen Prüfung:

13.12.2023

Hauptreferent:

Apl. Prof. Dr. Alexander Colsmann

Korreferent:

Prof. Dr. rer. nat. Thomas Riedl



Dieses Werk ist lizenziert unter einer Creative Commons Namensnennung -
Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International Lizenz (CC BY-SA 4.0):
<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/deed.de>

Kurzfassung

Das Interesse an Organik-Metallhalogenid (OMH)-Perowskitsolarzellen ist vor allem durch hohe Wirkungsgrade und die Möglichkeit energieeffizienter Prozessierung als Dünnschichten getrieben. Seinen Beginn im Jahr 2009 fand das Forschungsfeld durch Methylammoniumbleiiodid ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, auch MAPbI_3) und Methylammoniumbleibromid, welche in Farbstoffsolarzellen als Absorbermaterialien eingesetzt wurden.[1] Dabei kam eine Solarzellenarchitektur mit mesoporösem Titandioxid als Elektronentransportschicht und einem Flüssigelektrolyt zum Einsatz. Drei Jahre später wurde die Elektrolytlösung durch den Feststoff 2,2',7,7'-Tetrakis[*N,N*-di(4-methoxyphenyl)amino]-9,9'-spirobifluoren (Spiro-MeOTAD) ersetzt, welcher seitdem die meistverwendete Lochtransportschicht (engl. *hole transport layer*, HTL) in Perowskitsolarzellen regulärer Architektur geworden ist.[2, 3] Jedoch ist die Spiro-MeOTAD-Synthese vielschrittig,[4] was sie teuer macht und die üblicherweise verwendeten Dotanden sind Ursache von Instabilität in Solarzellen.[5–9] Deswegen wird im Rahmen dieser Arbeit die Eignung alternativer HTLs basierend auf Tetraphenylethen-, Paracyclophan- und Porphyrinkernen untersucht. Tetraphenylethen und Paracyclophan sind potentiell günstigere Kerne als Spirobifluoren, während Porphyrine durch ihre Planarität leichter geordnete Strukturen eingehen können, was eine höhere Ladungsträgermobilität zur Folge haben kann. Zur Beurteilung der neu entwickelten HTLs werden Messungen der Ladungsträgermobilitäten mittels *charge extraction by linearly increasing voltage* (CELIV) an Metall-Isolator-Halbleiter-Strukturen (engl. *metal insulator semiconductor*, MIS) durchgeführt. Die optische Charakterisierung erfolgt per UV-Vis-Absorptionsspektroskopie und das Ionisierungspotential wird an Dünnschichten mittels Photoelektronenspektroskopie an Luft (engl. *photoelectron spectroscopy in air*, PESA) gemessen. Zudem werden ein reproduzierbarer Perowskitprozess und eine reguläre Referenzarchitektur entwickelt, um die Transportschichten in Solarzellen unter einem Solarsimulator charakterisieren zu können. Abschließend wird die Dotierbarkeit der neuen HTLs untersucht und die Leitfähigkeit sowie die durch Dotierung erzeugte Ladungsträgerkonzentration mittels CELIV-Messungen im ohmschen und kapazitivem Regime analysiert. Unter verschiedenen Methoxy-substitutionspositionen an den Triphenylamingruppen tetraphenylethenbasierter HTLs wird die *para*-Position als für die Ladungsträgermobilität am günstigsten identifiziert. Die Verwendung verschiedener π -Brücken und Donorgruppen in Porphyrinen und disubstituierten Paracyclo-

phanen ermöglicht zudem das Erreichen einer großen Bandbreite von Ionisierungspotentialen. Das tetrasubstituierte Paracyclophan mit Triphenylamin-Donorgruppe und Methoxysubstitution in *para*-Position 4,7,13,16-Tetra(4-(2-thienyl)-*N,N*-bis(4-methoxyphenyl)anilin)[2.2]paracyclophan (TPCP-3) wird trotz seines Ionisierungspotentials, das 150 meV größer ist als das von Spiro-MeOTAD, erfolgreich dotiert. Es werden ähnliche Leitfähigkeiten wie bei gleich dotiertem Spiro-MeOTAD erzielt.

Neben der Solarzellenarchitektur stellt sich die Frage, was die Ursache der guten photovoltaischen Eigenschaften von MAPbI₃ und verwandten OMH-Perowskiten ist. Ferroelektrizität wird in der Literatur als ein möglicher Grund angeführt.[10–12] Nach Drift-Diffusions-Simulationen können Domänen mit lateraler Polarisierung eine örtliche Separation von Elektronen und Löchern verursachen, was Rekombinationsraten reduzieren und insbesondere den Füllfaktor von Solarzellen verbessern kann.[13, 14] Ein experimenteller Nachweis des Einflusses ferroelektrischer Domänen auf Solarzellen ist dadurch erschwert, dass jede Beeinflussung der Domänenstruktur potentiell auch andere Materialeigenschaften verändert. Leonhard et al.[15] modifizierten die Domänenstruktur mittels eines auf Methylammoniumchlorid-Additiv basierten Prozesses und beobachteten bei thermischer Behandlung der MAPbI₃(Cl)-Proben ein Umklappen der Domänen vom Vertikalen ins Laterale, was mit verbesserten Solarzellenparametern einherging. Im Rahmen dieser Arbeit wird die Manipulation ferroelektrischer Domänen mittels der Bildung von Mischkristallen umgesetzt. Methylammonium (MA), das A-Platz-Kation in MAPbI₃, wird graduell durch Cäsium, Formamidinium (FA) und Guanidinium (GA) ersetzt. Dabei wird die Veränderung der Kristallstruktur mittels Röntgenbeugungsmessungen (XRD) und die Veränderung der Domänenstruktur mittels *Piezoresponse Force Microscopy* (PFM) untersucht. Abschließend werden die Kenngrößen der Solarzellen mit Dünnschichten aus Mischkristallen, die MA und FA enthalten, mit den Daten aus XRD und PFM korreliert. Höchste Wirkungsgrade werden in tetragonaler Phase mit ferroelektrischen Domänen erzielt, aber auch innerhalb der bei steigendem FA Anteil entstehenden kubischen Phase, welche keine ferroelektrischen Domänen in PFM zeigt, setzt sich die Änderung der Solarzellenparameter über der Zusammensetzung fort. Somit muss in Zweifel gezogen werden, ob der beobachtete Trend auf die Ferroelektrizität zurückzuführen ist. Jedoch ist in dieser Arbeit das Vorhandensein ferroelektrischer Domänen in PFM-Daten immer mit der tetragonalen Phase und einer Verdrehung der PbI₆-Oktaeder (Überstruktureflex in XRD) verbunden. Deswegen wird darauf geschlossen, dass für das Auftreten von Ferroelektrizität in MAPbI₃ und verwandten Materialien eine Verzerrung des anorganischen Gitters notwendig ist und dass Ferroelektrizität nicht alleine durch eine Orientierung der organischen Kationen entsteht.

Publikationen

Referierte Artikel in Fachjournalen

- S. A. Otterbach, D. Elsing, A. D. Schulz, H. Tappert, W. Wenzel, M. Kozłowska, H. Röhm, S. Bräse, *Pseudo-para-substituted [2.2]Paracyclophanes for Hole Transport in Perovskite Solar Cells*, *Advanced Functional Materials* **2023**, 2309226.
DOI: 10.1002/adfm.202309226
- A. D. Schulz, M.O. Schmitt, M. Braun, A. Colsmann, M. Hinterstein, H. Röhm, *Ferroelectricity and Crystal Phases in Mixed-Cation Lead Iodide Perovskite Solar Cells*, *Solar RRL* **2022**, 6 (12), 2200808.
DOI: 10.1002/solr.202200808
- A. Colsmann, T. Leonhard, A. D. Schulz, H. Röhm, *Comment on “ferroelectricity-free lead halide perovskites”*, *Energy & Environmental Science* **2020**, 13 (6), 1888-1891.
DOI: 10.1039/c9ee04159a
- A. D. Schulz, H. Röhm, T. Leonhard, S. Wagner, M. J. Hoffmann, A. Colsmann, *On the ferroelectricity of $CH_3NH_3PbI_3$ perovskites*, *Nature Materials* **2019**, 18 (10), 1050.
DOI: 10.1038/s41563-019-0480-7
- H. Röhm, T. Leonhard, A. D. Schulz, S. Wagner, M. J. Hoffmann, A. Colsmann, *Ferroelectric Properties of Perovskite Thin Films and Their Implications for Solar Energy Conversion*, *Advanced Materials* **2019**, 1806661.
DOI: 10.1002/adma.201806661

Eingereichte Artikel

- A. D. Schulz, S. A. Otterbach, H. Tappert, D. Elsing, W. Wenzel, M. Kozłowska, S. Bräse, A. Colsmann, H. Röhm, *Doping Strategies for Tetrasubstituted Paracyclophane Hole Transport Layers in Perovskite Solar Cells*, *Advanced Functional Materials*, eingereicht.

Posterpräsentationen auf Workshops und Fachtagungen

- A. D. Schulz, S. Otterbach, H. Tappert, S. Bräse, H. Röhm, *Porphyrin and cyclophane based hole transport materials for thin-film solar cells*, Jahrestagung Zentrum Energie **2022**, Eggenstein-Leopoldshafen, Deutschland.
- A. D. Schulz, S. Otterbach, H. Tappert, S. Bräse, H. Röhm, *Porphyrin and cyclophane based hole transport materials for thin-film solar cells*, Materials Day **2022**, Eggenstein-Leopoldshafen, Deutschland.

Betreute wissenschaftliche Arbeiten

Abschlussarbeiten

- Felix Alexander Mayer, *Perowskit-Solarzellen mit dotiertem Spiro-MeOTAD*, Bachelorarbeit Materialwissenschaften und Werkstofftechnik, 2022.
- Janis Viktor Schmidt, *Flüssigprozessierte Bleihalogenid-Perowskitesolarzellen mit carbazolbasierten Monolagen*, Bachelorarbeit Materialwissenschaften und Werkstofftechnik, 2021.
- Ronald Kurzweil, *Kristalline Zwischenphasen von vakuumgetrockneten Perowskiteschichten*, Bachelorarbeit Elektro- und Informationstechnik, 2021.
- Max Schmitt, *Vakuumtrocknungsbasierte Prozessierung von Organik-Metallhalogenid-Schichten für Perowskitesolarzellen*, Bachelorarbeit Materialwissenschaften und Werkstofftechnik, 2020.
- Farouk Aljasem, *Stoichiometry variations in organic metal halide perovskite solar cells*, Masterarbeit Physik, 2020.
- Christoph Klein, *P(VDF-TrFE) in Perowskit-Solarzellen*, Bachelorarbeit Elektro- und Informationstechnik, 2020.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	i
Publikationen	iii
Betreute wissenschaftliche Arbeiten	v
1 Einleitung	1
2 Grundlagen und Messmethoden	5
2.1 Organische Halbleiter	5
2.1.1 Molekülorbitale von Kohlenstoffverbindungen	5
2.1.2 Grenzorbitale, Zustände und Ladungstransport	7
2.1.3 Dotierung	10
2.1.4 Grenzflächen	11
2.2 MIS-CELIV	12
2.2.1 Ohmsche CELIV-Messungen	17
2.2.2 Kapazitive CELIV-Messungen	18
2.2.3 Messaufbau	20
2.3 UV-Vis-NIR-Absorptionsspektroskopie	20
2.4 Photoelektronenspektroskopie an Luft	22
2.5 Oberflächenbenetzung	23
2.5.1 OWRK-Verfahren	24
2.5.2 Benetzung strukturierter Oberflächen	25
2.5.3 Statische Kontaktwinkelmessung	25
2.6 Kristallographie	27
2.6.1 Einheitszellen und Symmetrie	27
2.6.2 Millersche Indizes und Laue-Indizes	31
2.6.3 Röntgenbeugung	32
2.6.4 Piezoelektrizität, Pyroelektrizität und Ferroelektrizität	33
2.6.5 Organik-Metallhalogenid-Perowskite	36

2.6.6	Ferroelektrizität in OMH-Perowskiten	39
2.7	Rasterkraftmikroskopie	41
2.7.1	Aufbau des Rasterkraftmikroskops	42
2.7.2	Piezoresponse Force Microscopy	43
2.8	Kristalline anorganische Halbleiter	45
2.9	Funktionsweise und Messung von Solarzellen	48
2.9.1	JV-Kennlinien und Solarzellenparameter	50
2.9.2	Solarsimulator	51
2.9.3	Externe Quanteneffizienz	53
2.9.4	Probenlayout	53
3	Solarzellenarchitekturen und Entwicklung von Referenzprozessen	55
3.1	Solarzellenarchitekturen	55
3.2	Prozessierung von Perowskit-Dünnschichten	57
3.2.1	Schichttrocknung	57
3.2.2	Reproduzierbarkeit	62
3.2.3	Lewis-Addukte mit Lösungsmitteln und Thioharnstoff	68
3.2.4	Kristalline Zwischenphasen	72
3.2.5	FAPbI ₃ , MAPbI ₃ und Cs _{0,06} MA _{0,94} PbI ₃	77
3.2.6	Reduktion der JV-Hysterese von Cs _{0,06} MA _{0,94} PbI ₃ -Solarzellen	80
3.3	Carbazolbasierte Monolagen zur Verbesserung der Lochextraktion	82
3.3.1	Oberflächenenergien	82
3.3.2	Lösungsansätze zur Benetzung und Verhalten an Luft	86
3.4	Referenzsolarzellen mit regulärer Architektur	91
3.4.1	Spiro-MeOTAD-Dotierung mittels LiTFSI + tBP	91
3.4.2	Grenzflächenpassivierung mittels C60-SAM und n-BABr	94
3.4.3	MAPbI ₃ -Schichtdicke und externe Quanteneffizienz	98
4	Tetraphenylethen-, paracyclophan- und porphyrinbasierte HTLs	103
4.1	Tetraphenylethene – Methoxy-Substitutionspositionen	104
4.2	Porphyrine – Metalle, π -Brücken und Donorgruppen	110
4.3	Disubstituierte Paracyclophane	118
4.4	Tetrasubstituierte Paracyclophane	125
4.5	Dotierung der Lochtransportschichten	128
4.5.1	Dotierung mittels Ionenaustausch	129
4.5.2	LiTFSI + tBP-Dotierung einiger DiPCPs, TPCPs und Porphyrine	132

4.5.3	Leitfähigkeiten FK209- und F4TCNQ-dotierter HTLs	134
4.5.4	Dotierung tetrasubstituierter Paracyclophane mit FK209 und F4TCNQ .	138
4.5.5	Vergleich von dotiertem TPCP-3 und dotiertem Spiro-MeOTAD in Solarzellen	146
5	Einfluss der Substitution des A-Platz-Kations auf die Ferroelektrizität in MAPbI₃	151
5.1	Ferroelektrizität in (GA,MA)PbI ₃ -Dünnschichten	153
5.2	Ferroelektrizität in (Cs,FA,MA)PbI ₃ -Dünnschichten und ihr Einfluss auf Solarzellenkenngrößen	157
6	Zusammenfassung und Ausblick	165
A	Anhang	169
	Literaturverzeichnis	185

1 Einleitung

Der Klimawandel ist über die letzten Jahre bis Jahrzehnte ein in den Medien zunehmend präsenteres Thema geworden, aber er ist schon seit längerer Zeit Gegenstand der Forschung. Joseph Fourier entdeckte den das Klima maßgeblich beeinflussenden Treibhauseffekt bereits im Jahr 1824.[16] 1856 untersuchte Eunice Foote die Erwärmung verschiedener der Sonne ausgesetzter Gase in Glasröhrchen und folgerte aus ihren Messungen, dass ein größerer CO₂-Anteil in der Atmosphäre zwangsläufig zu einem Anstieg der Temperatur führen müsse.[17] Der Rückkopplungseffekt durch reduzierte Reflektivität der Erdoberfläche bei Abnahme der Eis- und Schneeabdeckung wurde 1896 von Svante Arrhenius quantitativ beschrieben.[18] Jedoch bedurfte es Messungen der atmosphärischen CO₂-Konzentration, um den Einfluss des Menschen auf die Erderwärmung nachzuweisen. Charles Keeling trieb ab 1957 den Aufbau eines Netzes aus Messstationen voran, welche einen kontinuierlichen Anstieg des Jahresmittels der CO₂-Konzentration in der Atmosphäre nachwiesen.[19] Da seit der Industrialisierung die größte Quelle von CO₂ Emissionen die Verbrennung fossiler Energieträger ist, besteht kein Zweifel, dass die Zunahme der CO₂-Konzentration in der Atmosphäre vom Menschen verursacht wird. Aufgrund des grundlegenden kausalen Zusammenhangs von Treibhausgasen und steigender Temperatur, sowie starker Korrelation zwischen atmosphärischer CO₂-Konzentration und historischen Temperaturlaufzeichnungen, besteht wissenschaftlicher Konsens, dass auch der Klimawandel menschengemacht ist.[20] Werden die zunehmende Frequenz von extremen Wetterereignissen, der selbstverstärkende Effekt des Klimawandels und die begrenzte Reversibilität betrachtet, stellt sich die Frage, warum die Reduktion der CO₂-Emissionen nicht oberste Priorität in Gesellschaft und Politik hat. Dem zukunftsorientierten Denken stehen der hohe Energiebedarf der modernen Gesellschaft und das Streben nach Wohlstand in der Gegenwart gegenüber. Wenn der Energiebedarf nicht eingeschränkt werden kann, muss ein großskaliger Umbruch in der Energiegewinnung stattfinden. Dieser wird inzwischen auch von sinkenden Preisen für Photovoltaik und Windkraft getrieben.[21] Der Marktbedarf an Photovoltaik wird überwiegend durch Siliziumtechnologie gedeckt.[22] Geringere Marktanteile haben Dünnschichtsolarzellen aus Cadmiumtellurid und Kupfer-Indium-Gallium-Diselenid (CIGS). Dünnschichttechnologien (Dicke $\leq 2\ \mu\text{m}$) haben den Vorteil eines geringen Materialbedarfs und sie ermöglichen die Prozessierung auf mechanisch flexiblen Substraten wie Plastikfolien, was ihren Anwendungs-

bereich auf mit kristallinem Silizium nicht erschließbare Umgebungen erweitert. In der universitären Forschung hat in den letzten Jahren vor allem die junge Technologie der Perowskitphotovoltaik viel Beachtung erfahren. Organik-Metall-Halogenid (OMH)-Perowskite wurden erstmals 2009 in einer Farbstoffsolarzelle als Absorbermaterial eingesetzt.[1] Innerhalb weniger Jahre konnten im Labormaßstab Wirkungsgrade (bis zu 26%) auf dem Niveau von monokristallinem Silizium erreicht werden.[23] Dies ist insbesondere deswegen bemerkenswert, weil diese Wirkungsgrade mit aus Lösung prozessierten polykristallinen Schichten erreicht wurden. Der Energiebedarf solch eines Prozesses ist gering. Die Skalierung auf einen industriellen Maßstab ist im Gange und die Zukunft wird zeigen, ob häufig angeführte Probleme der Technologie wie begrenzte Stabilität und Schwermetallbelastung angemessen gelöst werden können.

Diese Arbeit beschäftigt sich vorwiegend mit der Entwicklung von Materialien und Verständnisgewinn an Bauteilen im Labormaßstab. Grundsätzlich benötigen Solarzellen eine Absorberschicht, mit der Photonen in freie Ladungsträger umgesetzt werden können und ladungsträgerselektive Kontakte, um diese abzuführen und eine externe Last betreiben zu können. Hier werden sowohl lochleitfähige Transportschichten entwickelt als auch das Verständnis bezüglich der Funktion des OMH-Absorbers erweitert. Lochtransportschichten (engl. *hole transport layers*, HTLs) in Perowskitsolarzellen können in drei Kategorien unterteilt werden: Anorganische Materialien, Polymere und kleine Moleküle (engl. *small molecules*). Anorganische HTLs sind zwar kostengünstig, aber nur schwer aus Lösung auf dem OMH-Perowskit abscheidbar.[24] Polymere leiden aufgrund komplexer Aufreinigungsverfahren unter hohen Kosten und aufgrund variierender Molekulargewichtsverteilungen unter begrenzter Reproduzierbarkeit. Kleine Moleküle vereinen moderate Kosten mit hoher Prozesskompatibilität und Reproduzierbarkeit, weshalb das meistverbreitete Lochtransportmaterial in Perowskitsolarzellen regulärer Architektur 2,2',7,7'-Tetrakis[*N,N*-di(4-methoxyphenyl)amino]-9,9'-spirobifluoren (Spiro-MeOTAD) ist.[3] Dennoch gibt es problematische Aspekte von Spiro-MeOTAD. Seine Synthese ist aufgrund der großen Anzahl an Schritten für ein kleines Molekül vergleichsweise aufwändig und die intrinsische Leitfähigkeit ist mangelhaft.[4, 25] Eine Erhöhung der Leitfähigkeit ist durch Dotierung möglich, welche üblicherweise mit dem Gemisch Lithiumbis(trifluormethansulfonyl)imid (LiTFSI) und 4-*tert*-butylpyridin (tBP) umgesetzt wird. Diese Dotanden bringen jedoch Stabilitätsprobleme mit sich, weswegen die Entwicklung undotierter Transportschichten mit hohen intrinsischen Mobilitäten Gegenstand aktueller Forschung ist.[26] Im Rahmen dieser Arbeit werden durch Steffen Otterbach und Henrik Tappert synthetisierte Lochtransportmaterialien auf Basis von Tetraphenylethen, Paracyclophan und Porphyrin auf ihre Eignung als HTL in Perowskitsolarzellen hin untersucht. Tetraphenylethen und [2.2]Paracyclophan sind potentiell kostengünstigere Kerne als das im Spiro-MeOTAD verwendete 9,9'Spirobifluoren. Porphyrine neigen durch ihre planare Struktur stärker zu kristalliner Ordnung, was höhere Lochmobilitäten

ermöglichen kann. Die Evaluation der Materialien erfolgt mittels Photoelektronenspektroskopie, elektrischer Messungen in einer Metall-Isolator-Halbleiterstruktur und der Implementation in Solarzellen.

Bezüglich der OMH-Perowskitabsorberschicht selbst besteht die Frage, warum OMH-Perowskite gute photovoltaische Eigenschaften aufweisen. In der Literatur angeführte Gründe sind hohe Ladungsträgerdiffusionslängen auf der Mikrometerskala,[27–30] hohe Toleranz gegenüber Defekten,[31] und Ferroelektrizität.[10–12] Ferroelektrizität wurde bisher nur im für Perowskit-solarzellen archetypischen Methylammoniumbleiiodid (MAPbI_3) nachgewiesen,[32, 33] aber andere OMH-Perowskite auf Basis von Formamidiniumbleiiodid (FAPbI_3) und Mischkristallen sind aufgrund ihrer kleineren Bandlücke und höheren thermischen Stabilität inzwischen weit verbreitet.[34] Die Rekordwirkungsgrade innerhalb der Klasse der OMH-Perowskite wurden in den letzten Jahre alle mit formamidiniumreichen Systemen erreicht.[23, 35–39] Dies wirft die Frage auf, ob Ferroelektrizität wirklich einen signifikanten Einfluss auf die Funktion von OMH-Perowskitsolarzellen hat. Nach Drift-Diffusions-Simulationen können lateral orientierte ferroelektrische Domänen (Bereiche unterschiedlicher spontaner Polarisation) eine örtliche Separation von Elektronen und Löchern verursachen, was Rekombinationsraten reduzieren und insbesondere den Füllfaktor von Solarzellen verbessern kann.[13, 14] Experimentell ist eine komplett isolierte Betrachtung des Einflusses der ferroelektrischen Domänen auf Solarzellen unmöglich, da jede Beeinflussung der Domänenstruktur potentiell auch andere Materialeigenschaften verändert. Leonhard et al.[15] modifizierten die Domänenstruktur in $\text{MAPbI}_3(\text{Cl})$ mittels eines auf Methylammoniumchlorid-Additiv basierten Prozesses und beobachteten bei thermischer Behandlung der $\text{MAPbI}_3(\text{Cl})$ Proben ein Umklappen der Domänen vom Vertikalen ins Laterale, was mit verbesserten Solarzellenparametern einherging. Im Rahmen dieser Arbeit wird hingegen die Bildung von Mischkristallen mittels Substitution des A-Platz Kations Methylammonium durch Cäsium, Formamidinium und Guanidinium zur Beeinflussung der Ferroelektrizität genutzt. Zu diesem Zweck und zur Untersuchung der Transportschichten werden zunächst reproduzierbare Herstellungsprozesse entwickelt. Anschließend folgt die Korrelation von *Piezoresponse Force Microscopy* (PFM)-Daten zur Detektion ferroelektrischer Domänenstrukturen, Röntgenbeugungsdaten zur Bestimmung der Kristallstrukturen und Solar-simulatordaten zur Bestimmung photovoltaischer Eigenschaften. Dadurch wird das Verständnis des Einflusses von Ferroelektrizität auf OMH-Perowskitsolarzellen erweitert.

2 Grundlagen und Messmethoden

2.1 Organische Halbleiter

Dieses Kapitel soll als grundlegende Einführung in das Feld der organischen Halbleiter dienen und ist an Teile des Buches *Electronic Processes in Organic Semiconductors* von Anna Köhler und Heinz Bässler angelehnt.[40] Dabei wird der Fokus auf den Ladungstransport in überwiegend amorphen Materialien und die Eigenschaften geladener Moleküle gelegt.

Organische Halbleiter sind kohlenwasserstoffbasierte Verbindungen, die eine gewisse Leitfähigkeit haben, sodass sie in typischen Halbleiteranwendungen wie lichtemittierenden Dioden (LEDs), Solarzellen und Transistoren nutzbar sind. Dafür werden sie in der Regel mittels Sublimation oder aus Lösungen auf ein Substrat abgeschieden. Die daraus resultierenden Dünnschichten können stark variierende Ordnungsgrade haben. Einige organische Halbleiter sind amorph, haben also keine Fernordnung und andere Materialien können durch Einheitszellen definierbare Kristallgitter bilden, die sich räumlich wiederholen. Des Weiteren kann es lokale Ordnung von benachbarten Molekülen oder Polymerketten geben. Diese entsteht durch Wechselwirkungen der Molekülorbitale, elektrostatische Interaktion und Van-der-Waals-Kräfte.

2.1.1 Molekülorbitale von Kohlenstoffverbindungen

Für das Verständnis der elektronischen Struktur und des Ladungstransportes in organischen Halbleitern ist eine nähere Betrachtung der Atomorbitale von Kohlenstoff und Molekülorbitale von Kohlenstoffverbindungen notwendig. Im Grundzustand hat Kohlenstoff sechs Elektronen. Von diesen befinden sich zwei in einem 1s-Orbital, zwei in einem 2s-Orbital und zwei in zwei der drei 2p_x-, 2p_y- und 2p_z-Orbitale. In der Konfiguration $(1s)^2(2s)^2(2p_x)^1(2p_y)^1(2p_z)^0$ könnte Kohlenstoff zwei kovalente Bindungen eingehen. Tatsächlich kann Kohlenstoff jedoch bis zu vier kovalente Bindungen eingehen. Die durch Bindungspartner hinzukommenden externen Kräfte kompensieren die Energiedifferenz zwischen den 2s und 2p Orbitalen, sodass diese entarten und durch Linearkombination der Wellenfunktionen Hybridorbitale bilden. Je nach Anzahl der Bindungspartner entstehen vier 2sp³-Orbitale, drei 2sp²-Orbitale, oder zwei 2sp-Orbitale. Bindungen, an denen diese Orbitale beteiligt sind, liegen auf der molekularen Achse und werden als σ -Bindungen bezeichnet. Molekülorbitale aus den nicht hybridisierten p-Orbitalen hingegen

liegen versetzt zur molekularen Achse und bilden π -Bindungen. Ein einfaches Molekül, das $2sp^2$ -Hybridisierung der Kohlenstoffatome (Konfiguration: $(1s)^2(2sp^2)^3(2p_z)^1$) zeigt, ist Ethen (Abb. 2.1a). Die Kohlenstoffatome gehen zu den Wasserstoffatomen σ -Bindungen ein und zwischen den Kohlenstoffatomen liegt sowohl eine σ - als auch eine π -Bindung vor.

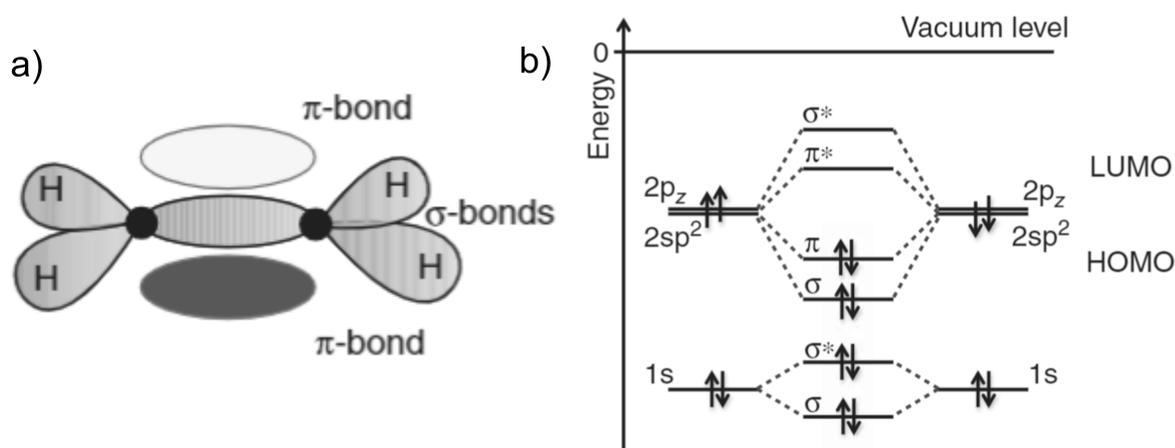


Abbildung 2.1: a) Molekülorbitale von Ethen. Die Kohlenstoffatome gehen jeweils drei σ -Bindungen ein: zwei zu Wasserstoffatomen und eine untereinander. Die π -Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen liegt abseits der molekularen Achse.[40] b) Aufspaltung der $1s$ -, $2sp^2$ - und $2p_z$ - Orbitale der Kohlenstoffe in bindende und antibindende Molekülorbitale. Die energetische Aufspaltung von π und π^* ist geringer als bei den aus σ -Bindungen entstehenden Molekülorbitalen. π und π^* sind das höchste besetzte und das tiefste unbesetzte Molekülorbital (HOMO und LUMO). Abbildungen aus [40], nach [41]. Mit freundlicher Genehmigung der Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, © 2015.

Molekülorbitale können als konstruktive und destruktive Überlagerung von Elektronenwellenfunktionen der beteiligten Atome betrachtet werden. Die erhöhte Elektronendichte zwischen den Atomen bei konstruktiver Interferenz formt das bindende Molekülorbital und die reduzierte Elektronendichte zwischen den Atomkernen bei destruktiver Interferenz das antibindende Molekülorbital, welches mit einem Sternchen * gekennzeichnet wird. Die Energien dieser neu geformten Zustände weichen von denen der ursprünglichen Atomorbitale ab, wobei das bindende Orbital bei niedrigerer Energie liegt als das antibindende Orbital. Wie groß die Aufspaltung zwischen diesen beiden neu gebildeten Orbitalen ist, hängt von der Differenz der Energien der ursprünglichen Orbitale ab und der Distanz der Orbitale von den Atomkernen. Da $2sp^2$ -Hybridorbitale auf der molekularen Achse liegen, sind der bindende und der antibindende Charakter der σ - und σ^* -Orbitale stark und die Aufspaltung der Energieniveaus ist groß. Bei der Interaktion von p_z -Orbitalen abseits der molekularen Achse hingegen ist die Aufspaltung zwischen den π - und π^* -Orbitalen geringer.

Im Grundzustand eines Moleküls befinden sich alle Elektronen auf den niedrigstmöglichen verfügbaren Energieniveaus. Im Ethen (Abb. 2.1b) liegen die meisten σ - und σ^* -Orbitale so tief,

dass sowohl bindende als auch antibindende Orbitale besetzt sind. Das aus den $2sp^2$ -Orbitalen entstandene σ -Orbital ist ebenfalls besetzt, aber das entsprechende antibindende σ^* -Orbital nicht, da das π -Orbital energetisch tiefer liegt. Damit sind alle Elektronen verteilt, sodass das π -Orbital das höchste besetzte Orbital ist (*highest occupied molecular orbital*, HOMO). Das π^* -Orbital ist aufgrund der geringen Aufspaltung das niedrigste unbesetzte Orbital (*lowest unoccupied molecular orbital*, LUMO). Die meisten organischen Moleküle sind jedoch komplexer als Ethen und haben mehrere Kohlenstoff-Kohlenstoff Bindungen. Elektronen können dabei auch über ein größeres Molekül hinweg in einem zusammenhängenden π -Elektronensystem delokalisiert sein. In Strukturformeln werden diese Moleküle in der Regel mit abwechselnden Einzel- und Doppelbindungen dargestellt, auch wenn diese Darstellung fehlleitend ist, da die π -Elektronen nicht nur den eingezeichneten Doppelbindungen zuzuschreiben sind.

2.1.2 Grenzorbitale, Zustände und Ladungstransport

Die Grenzorbitale HOMO und LUMO haben für die optischen und elektrischen Eigenschaften von organischen Halbleitern eine große Bedeutung. Häufig wird der Vergleich zum Valenzband und Leitungsband eines kristallinen anorganischen Halbleiters gezogen, obwohl es signifikante Unterschiede zwischen den beiden gibt. Ein Band ist eine quasikontinuierliche Verteilung von Zuständen, welche durch die Periodizität des Potentials eines Kristallgitters zustande kommt. HOMO und LUMO sind hingegen auf einzelne Moleküle bezogene diskrete Orbitale. Deswegen wird die Differenz der HOMO- und LUMO-Energien auch als Energielücke bezeichnet und nicht als Bandlücke. Des Weiteren sind die optische Energielücke und elektrische Energielücke zu unterscheiden.[42] Dies liegt an der geringen Dielektrizitätskonstante $\epsilon_r \approx 3$ in organischen Halbleitern. Wird zum Beispiel durch Absorption eines Photons ein Elektron aus dem HOMO in das LUMO befördert, hinterlässt dies auf dem HOMO ein Loch. Elektron und Loch sind noch durch die Coulombkraft aneinander gebunden, sodass die Energie des Ladungsträgerpaares nicht der Differenz der Energien von HOMO und LUMO entspricht, sondern ca. 0,5 - 1 eV weniger. Zusammengefasst wird dieses Paar aus angeregtem Elektron und Loch als das Quasiteilchen Exziton mit der durch die Coulomb-Wechselwirkung gegebenen Exzitonbindungsenergie. Die optische Energielücke entspricht der Energie eines solchen Exzitons.

Die elektrische Energielücke entspricht der Differenz der Energie, die benötigt wird, um ein Elektron von einem Molekül zu entfernen und der Energie die gewonnen wird, wenn ein Elektron zusätzlich auf einem Molekül platziert wird. Ersteres ist das Ionisierungspotential (IP) und Letzteres die Elektronenaffinität (EA). Gemessene IPs oder EAs werden häufig mit HOMOs und LUMOs verwechselt. Diese sind nicht äquivalent, da die Änderung der Ladung eines Moleküls in einer Änderung seiner Orbitalenergien resultiert (Abb. 2.2). Im Vergleich zum ungelad-

denen Molekül entstehen einzeln besetzte Orbitale (*singly occupied molecular orbital*, SOMO), aber auch die restlichen Energien besetzter und unbesetzter Orbitale verschieben sich. Dadurch entstehen auch die neuen Übergänge C_1 und C_2 , welche zum Beispiel in Absorptionsspektren rotverschoben zur ursprünglichen optischen Energielücke liegen. IP und EA werden experimentell selten an einzelnen Molekülen in der Gasphase gemessen, sondern eher an gelösten Materialien oder Feststoffen. Dadurch kommen Polarisierungseffekte der Umgebung hinzu, die das Ionisieren der Moleküle energetisch günstiger machen. Es ist also auch zwischen IP und EA bei verschiedenen Umgebungsbedingungen zu unterscheiden.

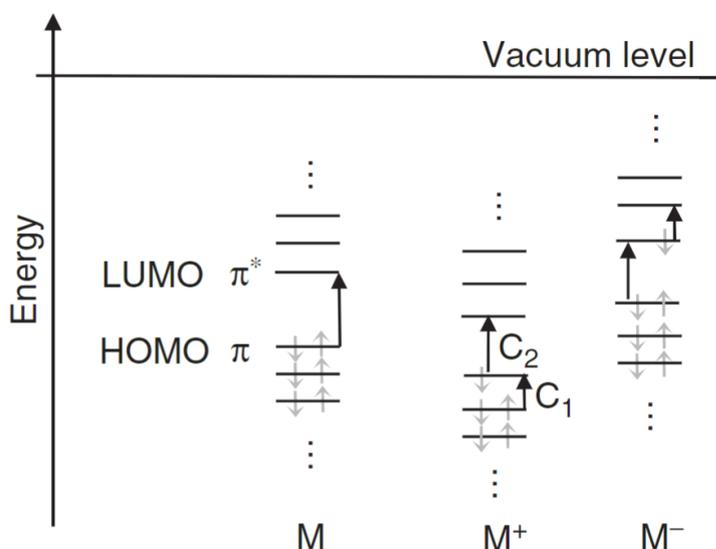


Abbildung 2.2: Bei einfach geladenen Molekülen gibt es einzeln besetzte Molekülorbitale (SOMO) und die Energien aller Molekülorbitale verschieben sich gegenüber ihrer Lage im neutralen Molekül. Dies hat die neuen optischen Übergänge C_1 und C_2 zur Folge, die rotverschoben gegenüber der optischen Lücke des neutralen Moleküls auftreten. Abbildung aus [40]. Mit freundlicher Genehmigung der Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, © 2015.

Dies führt direkt zu der Tatsache, dass sich die Umgebung gleicher Moleküle in einem System mit Unordnung unterscheidet und somit variieren auch die Orbital- und Zustandsenergien. Zustände sind hier definiert als die Energie von Molekülen mit einer positiven, neutralen, oder negativen Ladung und sind somit Grundzustände von Kationen, neutralen Molekülen und Anionen. Ein einfaches Modell zur Beschreibung der Zustandsverteilung in einem ungeordneten System ist das *Gaussian disorder model* (GDM).[43] Im GDM wird angenommen, dass die Zustandsenergien und deren räumliche Distanz zueinander jeweils durch eine Gaußsche Verteilung abgebildet werden können. Es hat sich allerdings herausgestellt, dass die örtliche Verteilung der Energieniveaus nicht zufällig ist, sondern dass die Energieniveaus benachbarter Moleküle miteinander korreliert sind.[44] Dies hat Implikationen für den Ladungstransport, weil in diesem *correlated disorder model* (CDM) die Energiedifferenzen zwischen direkt be-

nachbarten Molekülen geringer sind als im GDM (Abb. 2.3).[45, 46] Ladungsträger sind auf den Molekülen weitestgehend lokalisiert. Dennoch kann der Übergang auf den Zustand eines benachbarten Moleküls, wenn dieser energetisch günstiger ist, spontan erfolgen. Liegt er höher, wird thermische Aktivierungsenergie für den Sprung benötigt. Dieses inkohärente Tunneln zwischen lokalisierten Zuständen wird als Hopping-Transport bezeichnet. Dass die Ladungsträgermobilität in einem solchen Prozess von der Temperatur abhängig ist, scheint offensichtlich. Aus dem GDM ergibt sich aber auch die Abhängigkeit der Ladungsträgermobilität vom elektrischen Feld, der Anzahl der Ladungsträger und der Anzahl lokalisierter Zustände.[47] Für die nähere Beschreibung des Ladungstransportes wurden fortgeschrittene Modelle auf Basis der Perkolationstheorie und der Bestimmung von Transportenergien erstellt.[48] Die Perkolationstheorie basiert auf der Notwendigkeit vieler Einzelsprünge für den Transport über größere Distanzen. Das Konzept der Transportenergie besagt, dass ein großer Teil des Ladungstransportes um ein Energieniveau stattfindet, welches weder dem Fermi-niveau, noch dem Maximum der Ladungsträgerdichte, noch dem Maximum der Zustandsdichte (engl. *density of states*, DOS) entspricht, sondern in der Regel etwas unter dem Maximum der DOS liegt (Abb. 2.4). Zu begründen ist das durch die Steilheit der DOS, wodurch das Maximum der besetzten Zustände weit über dem Fermi-niveau liegt. Außerdem können energetisch etwas höher liegende Zustände mehr zum Transport beitragen, da es in der Nähe des Maximum der DOS mehr verfügbare Zustände gibt.[49, 50]

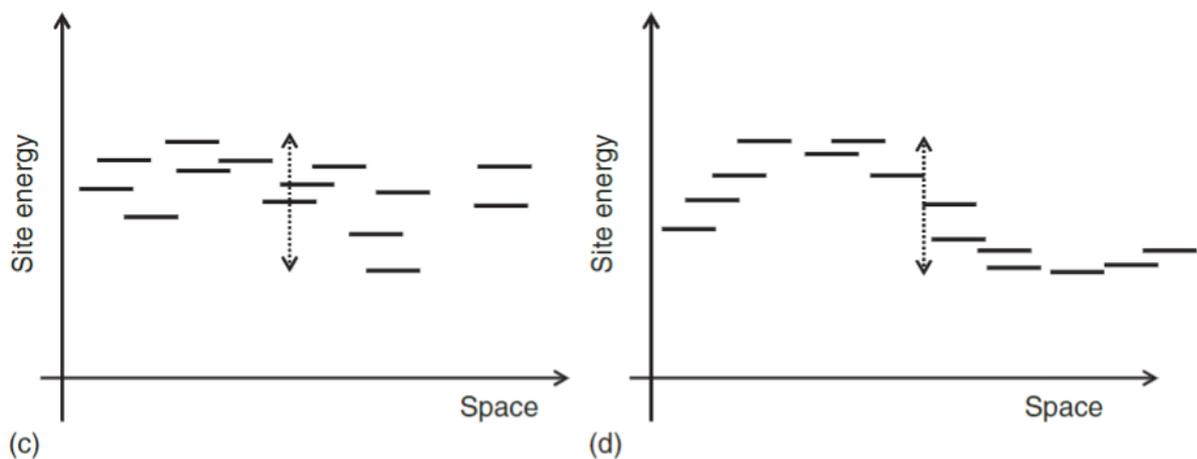


Abbildung 2.3: a) Zustandsverteilung im *Gaussian disorder model*. b) Im *correlated disorder model* ist die Energie örtlich benachbarter Zustände miteinander korreliert. Abbildungen aus [40]. Mit freundlicher Genehmigung der Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, © 2015.

Makroskopisch wird Ladungstransport in Halbleitern über Drift- und Diffusionsgleichungen beschrieben. „Drift“ bezeichnet den Ladungstransport, der durch den Gradienten im elektrostatischen Potential ∇V entsteht und von der Elementarladung q , der Ladungsträgerdichte ρ ,

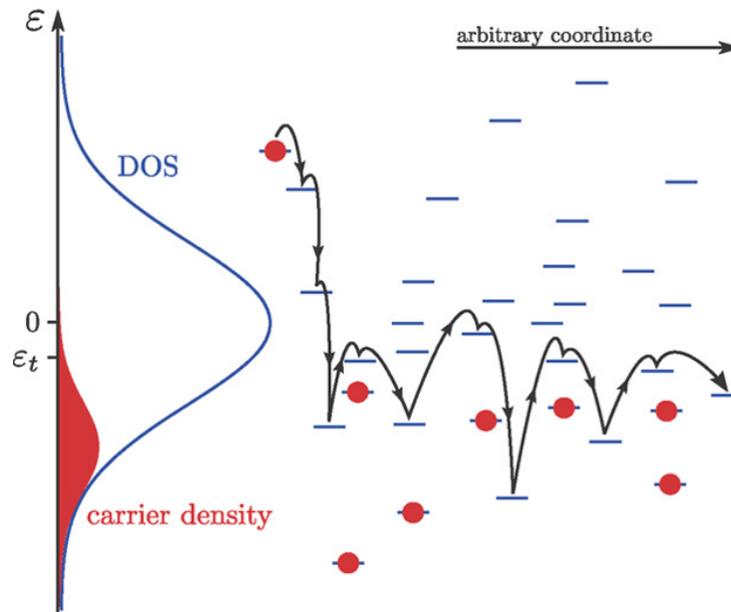


Abbildung 2.4: Ladungstransport findet in einer Gaußschen Zustandsverteilung hauptsächlich über Zustände in der Nähe der Transportenergie ε statt, welche weder der Lage des Maximums der Ladungsträgerdichte, noch der Fermienergie, noch zwingend dem Maximum der DOS entspricht. Abbildung aus [50]. Mit freundlicher Genehmigung der Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, © 2014.

sowie der Ladungsträgermobilität μ abhängt. „Diffusion“ entsteht durch einen Konzentrationsgradienten von Ladungsträgern $\nabla\rho$. Der zugehörige Koeffizient ist $-\mu k_B T$, wobei k_B die Boltzmann-Konstante ist und T die Temperatur. Werden Drift und Diffusion überlagert, ergibt sich nach 2.1 die Gesamtstromdichte J , die extern messbar ist:

$$J = \underbrace{-\mu k_B T \nabla\rho}_{\text{Diffusion}} \underbrace{-q\rho \mu \nabla V}_{\text{Drift}} \quad (2.1)$$

2.1.3 Dotierung

Dotierung zielt in der Regel auf eine Erhöhung der Ladungsträgerdichte ρ und somit der Leitfähigkeit ($\sigma = q\rho\mu$) eines Halbleiters ab, kann aber auch die Ladungsträgermobilität μ verändern oder der Bildung eines ohmschen Kontaktes dienen.[51] Der zu dotierende Halbleiter wird häufig als Host bezeichnet. Das Entfernen eines Elektrons von einem Host-Molekül ist eine Oxidation und das Aufbringen eines Elektrons eine Reduktion. Dabei entsteht jeweils ein radikales Kation oder Anion. Erfolgt dies durch Hinzugabe eines starken Elektronenakzeptors (große EA) oder Elektronendonators (geringes IP), wird von Dotierung gesprochen und der Dotand wird zum Gegenion. Durch die gegensätzliche Ladung sind Host und Dotand in einem *charge transfer complex* (CTC) aneinander gebunden. Der durch Dotierung auf dem Host erzeugte Zustand wird häufig auch als Polaron bezeichnet. Der Begriff des Polarons im Bereich

organischer Halbleiter stammt von molekularen Kristallen, in denen die Gitterverzerrung, die mit einer Ladung einhergeht, für die Energie eines Ladungsträgers zu berücksichtigen ist. Obwohl es ein solches Gitter in amorphen Materialien nicht gibt, hat sich die Bezeichnung für dieses Quasiteilchen gehalten und beinhaltet hier die geometrische Relaxation des geladenen Moleküls und – in verminderter Ausprägung – seiner Umgebung. Statt eines ganzzahligen Ladungsübertrags (*integer charge transfer*, ICT) kann es auch zur Hybridisierung der Orbitale des Dotanden und des Hosts in einem CTC kommen. Diese Hybridisierung der Orbitale verhindert einen ganzzahligen Ladungstransfer, da die Aufspaltung des Hybridorbitals im Grundzustand zur Besetzung des tieferen Energieniveaus mit zwei Elektronen führt und das flachere Energieniveau unbesetzt bleibt. Unterscheiden lassen sich ganzzahliger Ladungsübertrag und Hybridisierung über die Veränderung des Absorptionsspektrums eines organischen Halbleiters bei Dotierung mit verschiedenen starken Dotanden. Wenn es einen ICT gibt, bleibt die Energie der Absorptionsübergänge des oxidierten oder reduzierten Hosts bei verschiedenen Dotanden sehr ähnlich. Bei der Ausbildung von Hybridorbitalen hingegen tritt eine spektrale Verschiebung der Absorption des CTCs in Abhängigkeit der Stärke des Dotanden auf.[52]

Um die Veränderung der Ladungsträgermobilität durch Dotierung zu verstehen, ist es hilfreich, das GDM und das Konzept der Transportenergie im Kontext der Dotierung erneut zu betrachten. Energetische Unordnung in undotierten amorphen organischen Halbleitern stammt von Interaktionen zufällig orientierter Dipole.[53] Dotierung bringt durch die Gegenladung der Dotanden Coulomb-Interaktionen ein, welche die energetische Unordnung und somit die Breite der DOS weiter erhöhen und zu einer Verringerung der Ladungsträgermobilität führen. Die Transportenergie wird dadurch aber kaum verändert. Bei niedriger bis mittlerer Dotierung führt das Füllen der tiefen Zustände im niederenergetischen Schweif der Zustandsdichte zu einer Erhöhung der Verteilung der besetzten Zustände näher zur Transportenergie. Dieser Effekt kann einen größeren Einfluss auf die Ladungsträgermobilität haben als die erhöhte energetische Unordnung und somit zu einem starken Anstieg der Ladungsträgermobilität führen.[54] Des Weiteren können bei hoch dotierten Materialien die durch die Dotierung eingebrachten Coulomb-Potentiale überlappen, sodass Barrieren für den Ladungstransport wieder kleiner werden als bei niedriger Dotierung.[55]

2.1.4 Grenzflächen

Bei der Kontaktierung organischer Halbleiter wird in der Regel ein ohmscher Kontakt angestrebt. Ein idealer ohmscher Kontakt hat keine gleichrichtende Wirkung und ermöglicht die barrierefreie Injektion und Extraktion von Ladungsträgern in bzw. aus einem Halbleiter. Wer-

den mehr Ladungsträger in einen Halbleiter injiziert, als durch diesen effektiv transportiert werden können, führt dies zu einem raumladungslimitierten Strom (*space charge limited current*, SCLC), bei dem die Raumladung im Halbleiter einen Teil des angelegten elektrischen Feldes abschirmt. Dem gegenüber steht der injektionslimitierte Fall. Ob eine signifikante Injektionsbarriere vorliegt, hängt von der Energie der Zustände, in die injiziert werden soll, der Austrittsarbeit (*work function*, WF) der verwendeten Elektrode und Dipolschichten an der Grenzfläche ab. Dipolschichten wiederum treten abhängig von Ladungstransfer durch die relative Lage des IP oder EA des Halbleiters im Vergleich zur WF der Elektrode auf, oder durch chemische Reaktionen, die Zustände in der Energielücke des organischen Halbleiters erzeugen. Dabei wird das Fermilevel an den zum ganzzahligen Ladungstransfer gehörigen Zustand gepinnt, was mit einer Stufe im Vakuumniveau einhergeht.[56] Weiterhin kommt es bei direktem Kontakt eines organischen Halbleiters zu einer Metalloberfläche zur Hybridisierung der Molekülorbitale mit Zuständen im Metall, was einem teilweisen Ladungstransfer entspricht und ebenso eine Stufe im Vakuumniveau erzeugt.[57] Hat das am Metall adsorbierte Molekül schon ein intrinsisches Dipolmoment, kann dies die Stufe sogar noch verstärken. Injektionsbarrieren können so kleiner ausfallen als der Vergleich von WF und IP oder EA suggeriert. Eine tolerierbare Energiebarriere für raumladungslimitierte Injektion in einen organischen Halbleiter mit einer Mobilität von $10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ beträgt ca. 0,3 eV.[58] Für eine umfassende Betrachtung von Grenzflächen wird auf die Review-Artikel von Goiri et al. und Fahlman et al. verwiesen.[59, 60]

2.2 MIS-CELIV

Ladungstransporteigenschaften von Halbleitern können in Metall-Isolator-Halbleiter-Strukturen (MIS-Strukturen) durch das Anlegen einer linearen Spannungsrampe zur Extraktion von Ladungsträgern (CELIV) gemessen werden. MIS-CELIV ist dem Namen entsprechend eine Abwandlung von CELIV. CELIV wurde ursprünglich von Juška et al.[61] zur Untersuchung des Ladungstransports in mikrokristallinem Silizium entwickelt. Diese Methode wird inzwischen aber auch häufig auf organische Halbleiter angewendet, da mit CELIV sowohl Ladungsträgerdichte, als auch Ladungsträgermobilität bei anwendungsnahen Schichtdicken gemessen werden können.[62–74] Allerdings setzt dies das Vorhandensein einer signifikanten Ladungsträgerdichte voraus, welche in undotierten Bauteilen erst eingebracht werden muss. Dies wird üblicherweise durch Injektion von einer Elektrode oder durch Photoinjektion erreicht. Insbesondere bei Photoinjektion ist jedoch problematisch, dass die mobilere Ladungsträgerspezies (Loch oder Elektron) die Messung dominiert.[68, 75, 76] Außerdem ist es herausfordernd, eine Ladungsträgerverteilung in der Schicht zu erzielen, die für CELIV-Messungen angemessen ist.[63, 77, 78] Um ein definierteres Ladungsträgerprofil zu erzeugen, wurde deswegen von

Juška et al.[79] eine MIS-Struktur (Abb. 2.5a) anstelle der ansonsten üblichen Diodenstruktur verwendet. In MIS-CELIV werden Ladungsträger mittels einer Gleichspannung über eine Elektrode in den zu untersuchenden Halbleiter injiziert, wo sie sich als Raumladung an der Grenzfläche zum Isolator ansammeln. Durch die Wahl der Elektrode und die Polarität der Injektionspannung kann selektiv der Loch- oder der Elektronentransport vermessen werden. Wird nach der Injektion eine lineare Spannungsrampe umgekehrter Polarität zur Extraktion angelegt (Abb. 2.5b), verhält sich die Raumladung wie ein ohmscher Kontakt. Es entsteht (ideal betrachtet) ein rein raumladungslimitierter Strom (space charge limited current, SCLC). Die Anstiegszeit dieses transienten Stromes (Abb. 2.5c) ist von der Ladungsträgermobilität in der Halbleiterschicht abhängig. Sandberg et al.[80] haben herausgearbeitet, dass der Strom abhängig von den Messparametern aber kein reiner SCLC-Driftstrom ist und die ursprünglich von Juška et al.[79] hergeleitete Formel um einen Faktor erweitert, der den ohmschen Strombeitrag von eindiffundierten Ladungsträgern berücksichtigt. Bei sehr steilen Spannungsrampen wird dieser ohmsche Beitrag vernachlässigbar und die beiden Theorien konvergieren. In der Anwendung verhindert jedoch die endlich kleine RC-Konstante des Systems aus Probe und Messaufbau die Verwendung sehr steiler Spannungsrampen, sodass die Theorie von Sandberg et al.[80] besser mit experimentellen Ergebnissen übereinstimmt. Im Folgenden wird die Herleitung der Formel für die Ladungsträgermobilität von Sandberg et al.[80] zusammengefasst.

Bei einem eindimensionalen Stromfluss ist der transiente Gesamtstrom $J(t)$ unabhängig von x und kann beschrieben werden durch:

$$J(t) = \underbrace{J_c(x,t)}_{\text{Leitungsstrom}} + \underbrace{\epsilon_r \epsilon_0 \frac{\partial E(x,t)}{\partial t}}_{\text{Verschiebungsstrom}} \quad (2.2)$$

wobei J_c der durch die elektrische Leitfähigkeit entstehende Strom ist und $E(x,t)$ das elektrische Feld. Der hintere Term steht für den dielektrischen Verschiebungsstrom. Die Isolatorschicht mit Dicke d_i wird als perfekt ladungsträgerblockierend betrachtet und deswegen $J_c(t) = 0$ für $-d_i < x < 0$ gesetzt. Außerdem gilt in diesem Bereich die relative Permittivität des Isolators ϵ_i , während für $0 < x < d_s$ die relative Permittivität des Halbleiters ϵ_s gilt. Eine wichtige Annahme ist die anfängliche Abwesenheit von Ladungsträgern in der Schicht, also die Annahme einer undotierten Schicht. Durch das Anlegen einer Spannung U_{inj} werden Ladungsträger in die Halbleiterschicht injiziert und an die Grenzfläche zum Isolator getrieben. Nach ausreichend Zeit bildet sich ein Gleichgewicht, welches der Ausgangspunkt für den Beginn der Messung bei $t = 0$ ist. Die bei $x = 0$ vorhandenen Ladungsträger werden mittels einer linearen Spannungsrampe der Steigung A durch die Schicht getrieben und bei $x = d_s$ extrahiert. Der transiente

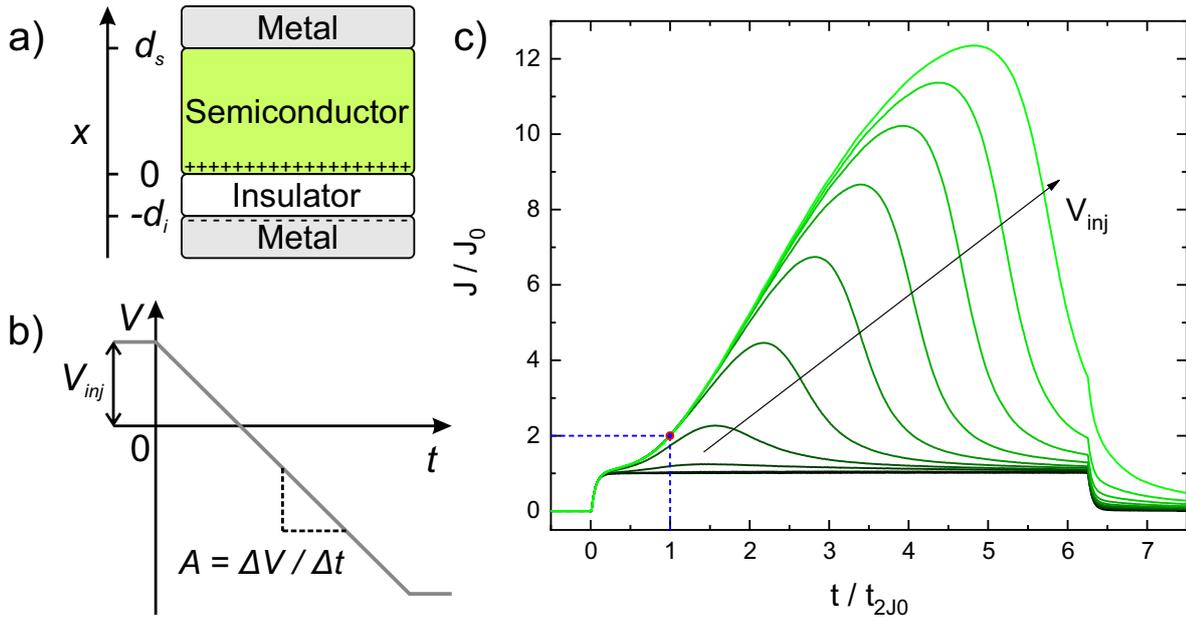


Abbildung 2.5: a) MIS-Architektur mit einer Halbleiterschicht der Dicke d_s und einer Isolatorschicht der Dicke d_i . Durch die Elektrode bei $x = d_s$ werden Löchern injiziert, die sich an der Isolator-Halbleiter-Grenzfläche bei $x = 0$ ansammeln. b) Diese Ladungsträger werden anschließend mit einer linearen Spannungsrampe der Steigung A ab dem Zeitpunkt $t = 0$ extrahiert. c) Ein raumladungslimitierter transienter Strom entsteht, dessen Anstieg mit steigender Injektionsspannung V_{inj} sättigt. Abbildung nach [80].

Strom kann dabei aufgeteilt werden in den Verschiebungsstrom der geometrischen Kapazität J_0 und den Strom $\Delta J(t)$, welcher durch mobile Ladungsträger in der Schicht entsteht:

$$J(t) = J_0 + \Delta J(t) \quad (2.3)$$

$J(t)$ ist durch den Sättigungsstrom J_{sat} der Kapazität der Isolatorschicht limitiert:

$$J_{sat} = \frac{\epsilon_i \epsilon_0 A}{d_i} \quad (2.4)$$

Im Fall eines MIS-CELIV Bauteils besteht die geometrische Gesamtkapazität (C_{ges}) aus den in Reihe geschalteten geometrischen Kapazitäten der Isolator- (C_i) und der Halbleiterschicht (C_s). Deswegen gilt $C_{ges}^{-1} = C_i^{-1} + C_s^{-1}$ und für den Verschiebungsstrom J_0 :

$$J_0 = \frac{\epsilon_0 A}{\frac{d_s}{\epsilon_s} + \frac{d_i}{\epsilon_i}} \quad (2.5)$$

Die Herleitung von $\Delta J(t)$ ist aufwändiger. Da zu jedem Zeitpunkt die Stromdichte an jedem Ort x gleich sein muss, wird jeweils über den Ort x gemittelt. Dann wird die Gleichung der

Isolatorregion nach der zeitlichen Änderung des Spannungsabfalls über der Halbleiterschicht umgestellt und in die Gleichung für den Strom in der Halbleiterregion eingesetzt. Daraus folgt:

$$\Delta J(t) = \frac{1}{d_s} \int_0^{d_s} \frac{J_c(x,t)}{1 + \frac{\epsilon_s d_i}{\epsilon_i d_s}} dx \quad (2.6)$$

Für das weitere Verständnis ist es nützlich, vorerst von einem driftdominierten raumladungslimitierten Strom auszugehen. Daraus folgt mit der Lochdichte

$$p(x,t) = \frac{\epsilon_s \epsilon_0}{q} \frac{dE(x,t)}{dx} \quad (2.7)$$

für den Leitungsstrom

$$J_c(x,t) = q \mu p(x,t) E(x,t) = \frac{\mu \epsilon_s \epsilon_0}{2} \frac{dE^2(x,t)}{dx} \quad (2.8)$$

Die Überlagerung von J_0 und $\Delta J(t)$ samt Lösung des Integrals aus 2.6 mit dem elektrischen Feld an der Grenzfläche zum Isolator $E(0,t) = 0$ und dem elektrischen Feld am injizierenden Kontakt $E_{an}(t) = E(d_s, t)$ und $E_{an}(0) = 0$, ergibt dann

$$J(t) = J_0 + \frac{\mu \epsilon_s \epsilon_0 E_{an}^2(t)}{2 d_s \left[1 + \frac{\epsilon_s d_i}{\epsilon_i d_s} \right]} = J_0 \left[1 + \frac{\mu}{2A} E_{an}^2(t) \right] \quad (2.9)$$

Des Weiteren folgt aus der Annahme, dass anfänglich alle Ladungsträger bei $x = 0$ vorliegen, dass der Leitungsstrom am injizierenden Kontakt zu Beginn der Spannungsrampe $J_c(d_s, t) = 0$ ist. Dies bedeutet für den Gesamtstrom

$$J(t) = \epsilon_s \epsilon_0 \frac{\partial E_{an}(t)}{\partial t} \quad (2.10)$$

Gleichsetzen von 2.9 und 2.10 ergibt demnach

$$\epsilon_s \epsilon_0 \frac{\partial E_{an}(t)}{\partial t} = J_0 \left[1 + \frac{\mu}{2A} E_{an}^2(t) \right] \quad (2.11)$$

und Lösung der Differentialgleichung

$$E_{an}(t) = \sqrt{\frac{2A}{\mu}} \tan \left(\frac{t}{t_{tr}} \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{\epsilon_s d_i}{\epsilon_i d_s}}} \right), \quad (2.12)$$

wobei t_{tr} die Transitzeit einer kleinen Anzahl von Ladungsträgern ($\Delta J \ll J_0$) beim Durchlaufen der Halbleiterschicht zum extrahierenden (zuvor injizierenden) Kontakt ist:

$$t_{\text{tr}} = \sqrt{\frac{2d_s^2}{\mu A} \left(1 + \frac{\epsilon_s d_i}{\epsilon_i d_s} \right)} \quad (2.13)$$

2.12 kann in 2.9 eingesetzt werden, woraus folgt:

$$J(t) = J_0 \left[1 + \tan^2 \left(\frac{t}{t_{\text{tr}}} \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{\epsilon_s d_i}{\epsilon_i d_s}}} \right) \right] \quad (2.14)$$

Dies ist allerdings nur für $0 \leq t \leq t_{\text{sc}}$ gültig. $t_{\text{sc}} \approx 0,92t_{\text{tr}}$ bezeichnet die Zeit zu der die vordere Front der Ladungsträger den extrahierenden Kontakt erreicht. Zu späteren Zeitpunkten ($t > t_{\text{sc}}$) kann sich das elektrische Feld an der Anode neu einstellen und stattdessen gilt

$$J(t) = J_0 + (J_{\text{sat}} - J_0) \tanh^2 \left(\frac{3t}{2t_{\text{tr}}} \sqrt{\frac{J_0}{J_{\text{sat}}}} \right) \quad (2.15)$$

Für die Bestimmung der Ladungsträgermobilität μ ist es nützlich, den Zeitpunkt t_{2J_0} zu betrachten, zu dem der transiente Strom $J(t)$ den doppelten Verschiebungsstrom der geometrischen Kapazität erreicht. Wenn $J_{\text{sat}} > J_0 (1 - \ln(2))^{-1} \approx 3,3J_0$ ist, liegt t_{2J_0} im Gültigkeitsbereich von 2.14. Durch Umstellen von 2.14 nach t_{tr} zum Zeitpunkt t_{2J_0} und Einsetzen in 2.13 (nach μ umgeformt) folgt:

$$\mu = \frac{\pi^2 d_s^2}{8A t_{2J_0}^2} \left(1 + \frac{\epsilon_s d_i}{\epsilon_i d_s} \right)^2, \quad (2.16)$$

welches die Ladungsträgermobilität eines MIS-CELIV-Bauteils ohne jegliche Diffusion ist. Im Folgenden wird Diffusion mit berücksichtigt. Nach der Injektion von Ladungsträgern und Bildung des Ladungsträgerreservoirs an der Halbleiter-Isolator Grenzfläche hat die Halbleiterschicht effektiv zwei ohmsche Kontakte. Von diesen Kontakten können Ladungsträger in die Halbleiterschicht diffundieren, sodass die ursprüngliche Annahme der Abwesenheit von Hintergrundladungsträgern nicht mehr korrekt ist. Bei zwei idealen ohmschen Kontakten bildet sich ein symmetrisches Ladungsträgerprofil aus, welches in der Mitte der Halbleiterschicht die geringste Konzentration $p_{\text{mid}} = \frac{2\pi^2 \epsilon_s \epsilon_0 k_B T}{q^2 d_s^2}$ aufweist. Durch die Hintergrundladungsträger entsteht eine ohmsche Leitfähigkeit in der Schicht und während der Extraktionsrampe der Strom

$$\Delta J(t) \approx \frac{2q p_{\text{mid}} \mu A t}{d_s \left(1 + \frac{\epsilon_s d_i}{\epsilon_i d_s} \right)^2} = \frac{J_0 t}{t_D} \quad (2.17)$$

mit der über den Halbleiter abfallenden Spannung $V_s = \frac{A}{1 + \frac{\epsilon_s d_i}{\epsilon_i d_s}} t$ und der Zeit

$$t_D \equiv \frac{q d_s^2}{4 \pi^2 \mu k_B T} \left(1 + \frac{\epsilon_s d_i}{\epsilon_i d_s} \right) \quad (2.18)$$

Der Strombeitrag der ohmschen Leitfähigkeit durch eindiffundierte Ladungsträger ist nur vernachlässigbar, wenn $t_{2J0} \ll t_D$ bzw.

$$\frac{A}{1 + \frac{\epsilon_s d_i}{\epsilon_i d_s}} t_{2J0} \gg \frac{A t_{2J0}^2}{t_D \left(1 + \frac{\epsilon_s d_i}{\epsilon_i d_s} \right)} = \frac{\pi^4 k_B T}{2q} \quad (2.19)$$

Bei Nichterfüllung von 2.19 überschätzt 2.16 die Ladungsträgermobilität, da t_{2J0} früher erreicht wird, als dies bei einem rein raumladungslimitierten Driftstrom geschehen würde. Wenn der ohmsche Beitrag dominiert, was einem Umdrehen des Ungleichungszeichens in Bedingung 2.19 entspricht, gilt für die Mobilität

$$\mu \approx \frac{q d_s^2}{4 \pi^2 t_{2J0} k_B T} \left(1 + \frac{\epsilon_s d_i}{\epsilon_i d_s} \right) \quad (2.20)$$

Demzufolge würde in diesem Limit Gleichung 2.16 die Mobilität um das Verhältnis von 2.16 zu 2.20 überschätzen. Überlagerung des raumladungslimitierten Driftstromes und des ohmschen Beitrags ist notwendig, um mit MIS-CELIV akkurat die Mobilität einer Schicht bestimmen zu können, wenn 2.19 nicht erfüllt ist. Dann gilt:

$$\mu = \frac{\pi^2 d_s^2}{8 A t_{2J0}^2} \left(1 + \frac{\epsilon_s d_i}{\epsilon_i d_s} \right)^2 \left[1 + \frac{\pi^4 k_B T}{2 q A t_{2J0}} \left(1 + \frac{\epsilon_s d_i}{\epsilon_i d_s} \right) \right]^{-1} \quad (2.21)$$

Nach Sandberg et al.[80] gibt es aufgrund der Diffusionskapazität der Halbleiterschicht im Falle der Nichterfüllung der Ungleichung 2.19 auch bei Anwendung von Gleichung 2.21 noch Abweichungen der analytischen Lösung zu numerischen Drift-Diffusions-Simulationen. Deshalb sind eine steile Spannungsrampe und ein hohes Verhältnis der geometrischen Kapazitäten von Isolator- und Halbleiterschicht auch mit Berücksichtigung der in die Schicht diffundierten Ladungsträger wünschenswert.

2.2.1 Ohmsche CELIV-Messungen

Bei Dotierung werden größere Ladungsträgerdichten im Halbleiter erzeugt, sodass die ohmsche Leitfähigkeit anstelle des raumladungslimitierten Stromes den Beginn des transienten Extraktionsstromes dominiert.[61, 81] Über die Poisson-Gleichung und Kontinuitätsgleichung kann für die Stromdichte hergeleitet werden:

$$J(t) = J_0 + \frac{J_0 q p \mu t}{\epsilon_s \epsilon_0} \quad (2.22)$$

Somit folgt für die Lochleitfähigkeit $\sigma = qp\mu$:

$$\sigma = \frac{\varepsilon_s \varepsilon_0}{J_0} \frac{\Delta J(t)}{\Delta t} \quad (2.23)$$

Es sei erwähnt, dass auch für die Messung im ohmschen Extraktionsregime zuerst durch Injektion ein Ladungsträgerreservoir an der Halbleiter-Isolator-Grenzfläche erzeugt werden muss, das während der Messung wie ein ohmscher Kontakt fungiert. Des Weiteren ist für die Messbarkeit des ohmschen Extraktionsregimes eine steile Spannungsrampe A hilfreich.

2.2.2 Kapazitive CELIV-Messungen

Bei stark reduzierter Spannungsrampe A wird das kapazitive Extraktionsregime erreicht, welches für die Messung der Dotierkonzentration genutzt werden kann (doping-CELIV).[61, 63] Doping-CELIV basiert auf der Ausbildung einer Verarmungszone der Breite $w < d_s$ an der Grenzfläche zum blockierenden Kontakt. In diesem Fall fällt das elektrische Feld im Bauteil nur über der Raumladungszone ab. Wie in der allgemeinen CELIV Theorie, entspricht der Gesamtstrom der Summe aus dem Verschiebungsstrom der geometrischen Kapazität J_0 und dem Leitungsstrom $J_c(x, t)$ (2.2). Da sich in der Verarmungszone eine vernachlässigbare Anzahl Ladungsträger befindet, gilt:

$$J_c(x, t) = \begin{cases} 0 & \text{falls } x < w(t) \\ J_c(t) = qp \frac{dw(t)}{dt} & \text{falls } x \geq w(t) \end{cases} \quad (2.24)$$

Durch Mittelung über die Schichtdicke folgt:

$$\Delta J(t) = \frac{1}{d_s} \int_0^{d_s} J_c(x, t) dx = \underbrace{\frac{1}{d_s} \int_0^{w(t)} J_c(x, t) dx}_{=0} + \frac{1}{d_s} \int_{w(t)}^{d_s} J_c(x, t) dx = qp \left[1 - \frac{w(t)}{d_s} \right] \frac{dw(t)}{dt} \quad (2.25)$$

Die zeitliche Veränderung der Breite der Verarmungszone $\frac{dw(t)}{dt}$ kann durch Beiträge von Drift und Diffusion angenähert werden:

$$\frac{dw(t)}{dt} \approx \underbrace{\mu E(w(t), t)}_{\text{Drift}} - \underbrace{\frac{\mu k_B T}{qd_s}}_{\text{Diffusion}} \quad (2.26)$$

Da das elektrische Feld außerhalb der Verarmungszone konstant ist und sich in der Verarmungszone durch die Poissongleichung beschreiben lässt als $\frac{dE(x, t)}{dx} = -\frac{qp}{\varepsilon_s \varepsilon_0}$, folgt durch Integration unter Annahme von Stetigkeit des elektrischen Feldes:

$$E(x,t) = \begin{cases} \frac{qp}{\epsilon_s \epsilon_0} [w(t) - x] + E(w(t),t) & \text{falls } 0 < x < w(t) \\ E(w(t),t) & \text{falls } w(t) < x < d_s \end{cases} \quad (2.27)$$

Die über der Halbleiterschicht abfallende Spannung entspricht der Summe der durch die Rampe entstehenden Spannung $A \cdot t$, der Vorspannung V_{off} und der eingebauten Spannung V_{bi} . Diese Gesamtspannung muss dem Integral des elektrischen Feldes entsprechen:

$$At + V_{\text{off}} + V_{\text{bi}} = \int_0^{d_s} E(x,t) dx = \frac{qp}{2\epsilon_s \epsilon_0} w(t)^2 + E(w(t),t) d_s \quad (2.28)$$

Substitution von 2.26 in 2.28 ergibt schließlich:

$$At + V_{\text{off}} + V_{\text{bi}} - \frac{k_B T}{q} = \frac{qp}{2\epsilon_s \epsilon_0} w(t)^2 + \frac{d_s}{\mu} \frac{dw(t)}{dt} \quad (2.29)$$

Im kapazitiven Regime (kleine Spannungsrampe A) haben die Ladungsträger in der Halbleiterschicht ausreichend Zeit den Gleichgewichtszustand zu erreichen, sodass in guter Näherung keine Spannung über den neutralen Teil der Halbleiterschicht abfällt. Der Term $\frac{d_s}{\mu} \frac{dw(t)}{dt}$ aus 2.29 wird vernachlässigbar klein. Daraus folgt für die Breite der Verarmungszone:

$$w(t) = \sqrt{\frac{2\epsilon_s \epsilon_0 \left(At + V_{\text{off}} + V_{\text{bi}} - \frac{k_B T}{q} \right)}{qp}} \quad (2.30)$$

Da sich die Änderung des elektrischen Feldes über der Zeit auf die Verarmungszone beschränkt, gibt es nur dort einen Verschiebungsstrom. Einsetzen von 2.25 in 2.2 bei Substitution der Breite der Verarmungszone mit 2.30 ergibt:

$$J(t) = \frac{\epsilon_s \epsilon_0 A}{w(t)} = A \sqrt{\frac{qp \epsilon_s \epsilon_0}{2 \left(At + V_{\text{off}} + V_{\text{bi}} - \frac{k_B T}{q} \right)}} \quad (2.31)$$

Diese Gleichung kann zur späteren Bestimmung der Ladungsträgerdichte und der eingebauten Spannung aus dem transienten Strom umgeformt werden zu:

$$\frac{J(t)^{-2}}{At + V_{\text{off}} + V_{\text{bi}} - \frac{k_B T}{q}} = \frac{2}{qp \epsilon_s \epsilon_0 A^2} \quad (2.32)$$

Die Spannung $V_{\text{off}} + V_{\text{bi}} - \frac{k_B T}{q}$ entspricht einer Verschiebung des x-Achsen-Abschnitts im zu 2.32 gehörigen Graphen, wodurch sich zum Beispiel die eingebaute Spannung V_{bi} einer Diodenstruktur bestimmen lässt. Für die Bestimmung der Ladungsträgerdichte ist auch die iso-

lierte Betrachtung des zeitabhängigen Terms ausreichend, welcher der Steigung im Graphen entspricht:

$$\frac{J(t)^{-2}}{At} = \frac{2}{qp\epsilon_s\epsilon_0A^2} \quad (2.33)$$

bzw.

$$p = \frac{At}{J(t)^{-2}} \frac{2}{q\epsilon_s\epsilon_0A^2} \quad (2.34)$$

Prinzipiell können kapazitive CELIV-Messungen sowohl in der vom klassischen CELIV bekannten diodenartigen Architektur durchgeführt werden, als auch in MIS-Strukturen.[81] Jedoch gelten die zuvor diskutierten Ausführungen in ihrer Gesamtheit nur für eine Diodenstruktur, da in einer MIS-Struktur das elektrische Feld auch über der Isolatorschicht abfällt. Die Herleitung kapazitiver Messungen in MIS-Strukturen ist nicht publiziert, zeigt aber lokal die gleiche Abhängigkeit der Steigung im Graphen $J(t)^{-2}$ über $A \cdot t$ von der Ladungsträgerdichte (2.33).

2.2.3 Messaufbau

Für die Durchführung von CELIV-Messungen ist das Anlegen einer Injektionsspannung und einer linearen Spannungsrampe notwendig. Das Spannungsprofil wurde mit der Software *Bench-Link Waveform Builder Pro* erstellt und anschließend mit einem *Keysight 81150A* Funktionsgenerator erzeugt. Bei einer Periodendauer von $800 \mu\text{s}$ betrug die Dauer der Spannungsrampe mit Ausnahme der kapazitiven Messungen nur $15 \mu\text{s}$. Den Großteil der verbleibenden Zeit lag die Injektionsspannung an, um einen Gleichgewichtszustand zu erreichen. Der durch das Spannungsprofil erzeugte Strom des Bauteils wurde mittels des Transimpedanzverstärkers *Femto DHP-100* in eine Spannung gewandelt, welche wiederum mit dem Digitaloszilloskop *Keysight Infiniium DSO-S 104A* aufgenommen wurde. Die RC-Konstante des Systems aus Messaufbau und Probe wurde durch die Wahl einer kleinen aktiven Fläche ($3,5 \text{ mm}^2$) gering gehalten und bei Messungen des ohmschen Extraktionsregimes wurde außerdem ein 10Ω -Widerstand parallel zum Eingang (50Ω) des Transimpedanzverstärkers geschaltet.

2.3 UV-Vis-NIR-Absorptionsspektroskopie

Das in dieser Arbeit verwendete *Cary 5000* UV-Vis-NIR-Spektrophotometer von *Agilent Technologies* ist für optische Messungen an Lösungen in Küvetten und an Feststoffproben geeignet. Abb. 2.6a zeigt ein Schema des Aufbaus mit Lampe, Monochromator, geteiltem Strahl,

Probenkammer und Detektor. Der weite Spektralbereich wird durch Beleuchtung mit einer Halogenlampe für den sichtbaren und nahen infraroten Bereich sowie einer Deuteriumlampe für den UV-Bereich abgedeckt. Der Monochromator erlaubt Auswahl der Wellenlänge im Bereich 175 nm bis 3300 nm. Anschließend trifft der monochromatische Strahl auf einen Sektorspiegel in Form einer rotierenden Halbscheibe, wodurch der Strahl abwechselnd zwei verschiedene Pfade durchläuft (Zweistrahlaufbau). Zum einen ist das der Referenzpfad, welcher freigelassen oder mit einer zur untersuchten Probe passenden Referenz besetzt werden kann, und zum anderen der Probenpfad, in welchem sich die Probe befindet. Die transmittierte Komponente der beiden Strahlengänge wird je nach Wellenlängenbereich mit einem Photonenvervielfacher (engl. *photomultiplier tube*, UV-Vis-Bereich) oder einem Bleisulfiddetektor aufgenommen. Das durch den Sektorspiegel modulierte Signal erlaubt die Unterscheidung der Strahlengänge, sodass die Differenz der Strahlintensitäten von Probenstrahl und Referenzstrahl gebildet werden kann.

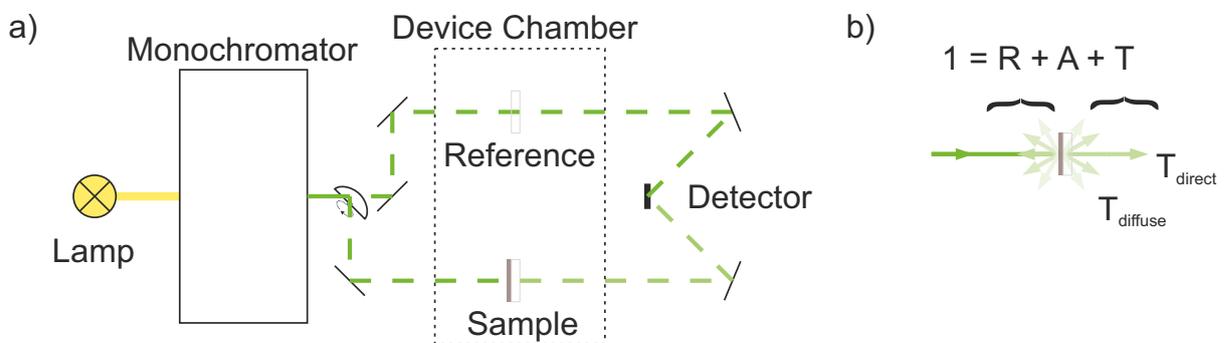


Abbildung 2.6: a) Schematischer Aufbau des UV-Vis-NIR Spektrophotometers. Die mittels einer Lampe erzeugte Strahlung wird durch einen Monochromator spektral aufgespalten. Der Strahl der ausgewählten Wellenlänge durchläuft nach Modulation durch einen rotierenden Sektorspiegel abwechselnd den Referenzpfad und den Probenpfad, wodurch am Detektor die Differenz der beiden Signale gebildet werden kann. b) Aufteilung der eingestrahnten Intensität durch Reflektionsgrad, Absorptionsgrad und Transmissionsgrad der Probe. Nur direkte Transmission gelangt zum Detektor. Modifizierte Abbildung aus der Dissertation von Christian Sprau, veröffentlicht unter der Lizenz CC BY-SA 4.0, 2019.[82]

Üblich ist die Darstellung des Messergebnisses als Absorbanz, welche definiert ist als das logarithmische Verhältnis der auf die Probe eingestrahnten Intensität I_i und der transmittierten Intensität I_t :

$$\text{Abs}(\lambda) = \log_{10} \frac{I_i(\lambda)}{I_t(\lambda)} \quad (2.35)$$

Die Absorbanz ist erwähnenswerterweise nicht nur von der Absorption der Probe abhängig, sondern kann auch Reflektion und Streuung (diffuse Transmission) beinhalten. Abbildung 2.6b zeigt die Aufteilung der eingestrahnten Intensität durch Reflektionsgrad R, Absorptionsgrad A und Transmissionsgrad T der Probe. An den Detektor gelangt nur die direkt transmittierte Kom-

ponente. Ein besetzter Referenzpfad kann jedoch zum Herausrechnen der Reflektion der verwendeten Küvette oder der Absorption des verwendeten Lösungsmittels dienen. Sind Reflektion und Streuung vernachlässigbar, entspricht die Absorbanz der Extinktion $E(\lambda)$ des Materials und es gilt das Lambert-Beersche Gesetz, wodurch die Absorbanz linear vom Absorptionskoeffizienten α , der Konzentration des absorbierenden Materials c und der durch das Medium zurückgelegten Distanz d abhängt:

$$\text{Abs}(\lambda) = E(\lambda) = \alpha(\lambda) c d \quad (2.36)$$

2.4 Photoelektronenspektroskopie an Luft

Eine Methode zur Bestimmung des Ionisierungspotentials von Materialien ist Photoelektronenspektroskopie an Luft (engl. *photoelectron spectroscopy in air*, PESA).[83] Abb. 2.7a zeigt schematisch den Aufbau des hier verwendeten *Riken Keiki AC-2E* aus Lampe, Monochromator, Probe und Detektor. Eine Deuteriumlampe erzeugt UV-Strahlung, welche durch den Monochromator in seine spektralen Bestandteile aufgespalten wird. So kann die Wellenlänge der durch eine Faser in die Probenkammer eingekoppelten Strahlung variiert werden. Überschreitet die Energie der Photonen die zur Entfernung eines Elektrons benötigte Energie, kann dieses als Photoelektron aus der Schicht emittiert werden. Dies führt wiederum zur Erzeugung eines Sauerstoffanions in der Luft, welches aufgrund einer am Unterdrückungsgitter angelegten Spannung (engl. *suppressor grid*, 80 V) dorthin driftet. Nach dem Passieren des Unterdrückungsgitters und des Löschungsgitters (engl. *quenching grid*, 100 V) folgt eine starke Beschleunigung zur Anode (2,9 kV), während der eine Elektronenlawine erzeugt wird.[84] Die Elektronen werden über die Anode abgeführt und der Zähler um eins erhöht, aber in der Umgebung bleiben positive Ionen zurück. Durch Änderung der Spannung am Löschungsgitter auf 400 V wird die Lawine unterbrochen und Anlegung von -30 V am Unterdrückungsgitter verhindert das Austreten positiver Ionen zur Probenoberfläche und das Eindringen weiterer Sauerstoffanionen während der 3 ms anhaltenden Lösungszeit. Danach folgt Rücksetzung der Spannungen auf den ursprünglichen Zustand und es können weitere Photoelektronen detektiert werden. Die Kalibration der eingestrahnten Photonenzahl bei den jeweiligen Photonenenergien erfolgt mithilfe einer internen Referenz, was die Bestimmung der Ausbeute aus der Zählrate ermöglicht. Ein Auswertungsbeispiel einer Messung ist in Abb. 2.7b dargestellt. Auch vor Überschreitung des IP (hier: 4,65 eV) der untersuchten Probe gibt es bereits eine Zählrate ungleich null, welche per linearer Regression als Grundlinie bestimmt wird. Nach Überschreitung des IP hängt die Steigung der Ausbeute von der Form der elektronischen Zustandsdichte (über der Energie) und Energieverlust durch Phononen ab.[85] Zwecks Bestimmung des IPs wird die n-te Wur-

zel der Ausbeute über der Energie aufgetragen, wobei für organische Halbleiter typischerweise $n = 2$ angenommen. In der Literatur ist gelegentlich aber auch $n = 3$ zu finden.[86–91] Die Überschneidung der Grundlinie und der linearen Regression der Steigung entspricht dem IP.

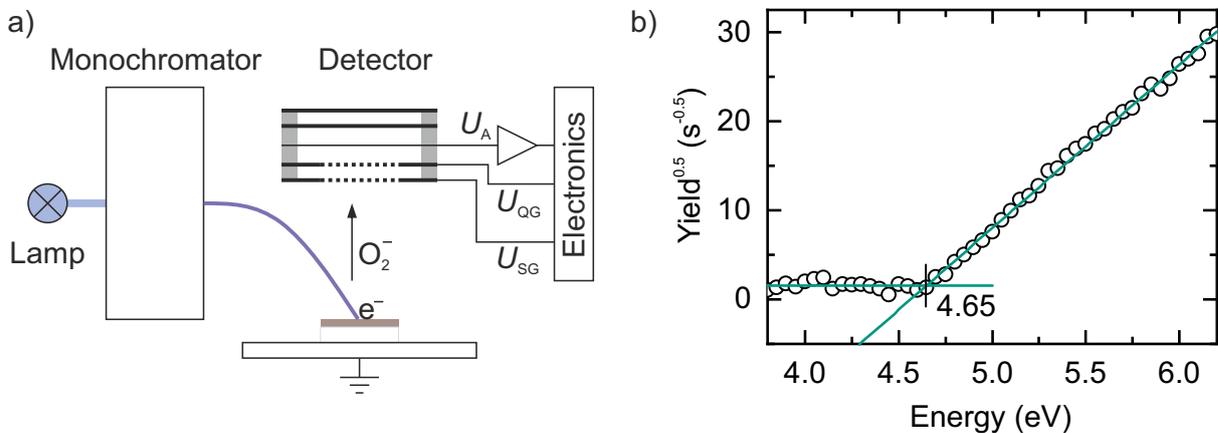


Abbildung 2.7: a) Messaufbau des Photoelektronenspektrometers. Die UV-Strahlung der Deuteriumlampe wird mittels eines Monochromators aufgespalten und über eine Faser in die Probenkammer eingekoppelt. Übersteigt die Energie der Photonen das Ionisierungspotential der Probe, kann ein Photoelektron aus dieser emittiert werden, welches wiederum Sauerstoff ionisiert. Innerhalb des Detektors und der zugehörigen Elektronik wird durch einen Lawineneffekt ein Zähler getriggert. Nach einer Totzeit von 3 ms kann ein weiteres Photoelektron detektiert werden. b) Beispielhafte Auswertung einer PESA-Messung. Das IP wird durch den Schnittpunkt der Grundlinie und der linearen Regression des Anstiegs bestimmt. Modifizierte Abbildung aus der Dissertation von Christian Sprau, veröffentlicht unter der Lizenz CC BY-SA 4.0, 2019.[82]

2.5 Oberflächenbenetzung

Aufgrund von Bindungen und anziehenden Kräften in Materialien sind Oberflächen von Materialien energetisch ungünstig. In Feststoffen ist die Mobilität der Atome oder Moleküle zu gering, sodass ihre Oberflächenenergie nicht direkt sichtbar ist, aber in Flüssigkeiten bilden sich Tropfen als Ergebnis der Minimierung der Oberflächenenergie aus. In einer idealen Umgebung sind diese Tropfen kugelförmig. Ist die Umgebung nicht ideal, wie durch die Gravitationskraft auf der Erde oder bei Kontakt einer Flüssigkeit zu einem Feststoff, verändert sich die Form des Tropfens. Die Energie der Interaktion mit einer weiteren Oberfläche wird als Grenzflächenenergie bezeichnet.[92] Für den Fall eines Tropfens Flüssigkeit auf einem glatten Substrat (2.8) sind die Grenzflächenenergie γ_{SL} zwischen Substrat und Flüssigkeit, die Oberflächenenergie der Flüssigkeit γ_L und die Oberflächenenergie des Festkörpers γ_S relevant.

Das umgebende Gas wird vernachlässigt ($\gamma_{LG} = \gamma_L$, $\gamma_{SG} = \gamma_S$), weil die Teilchendichte dort um Größenordnungen geringer ist. Die Youngsche Gleichung beschreibt dann die Abhängigkeit des Kontaktwinkels θ von den Oberflächenenergien als:

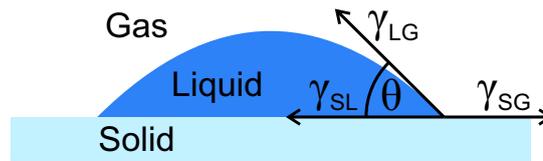


Abbildung 2.8: Schema der Benetzung einer Substratoberfläche mit einer Flüssigkeit samt dazugehörigen Grenzflächenenergien, durch die sich nach Young der Kontaktwinkel θ ergibt. γ_{LG} ist die Grenzflächenenergie zwischen Flüssigkeit und Gas, γ_{SG} die zwischen Feststoff und Flüssigkeit und γ_{SL} die zwischen Feststoff und Gas.

$$\cos(\theta) = \frac{\gamma_S - \gamma_{SL}}{\gamma_L} \quad (2.37)$$

2.5.1 OWRK-Verfahren

Nach Fowkes lässt sich die Oberflächenenergie einer Substanz in dazu beitragende Komponenten zerlegen, nämlich einen dispersen Anteil, Dipol-Dipol-Wechselwirkung, induzierte Dipol-Dipol-Wechselwirkung, Wasserstoffbrückenbindungen und den Säure-Base-Anteil.[93] Eine Abwandlung dieses Modells zur vereinfachten Messung von Oberflächenenergien ist das OWRK-Verfahren, benannt nach seinen Entwicklern Owens, Wendt, Rabel und Kaelble.[94] Dabei wird die Oberflächenenergie nur in die zwei Komponenten polar (γ^p) und dispers (γ^d) zerlegt. Der polare Anteil fasst alle nicht-dispersen Wechselwirkungen zusammen. Für die Grenzflächenenergie von Feststoff und Flüssigkeit gilt dann:

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} - 2\sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p} \quad (2.38)$$

Wird diese in die Youngsche Gleichung (2.37) eingesetzt und umgestellt folgt:

$$(1 + \cos(\theta)) \gamma_L = 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} + 2\sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p} \quad (2.39)$$

Linearisierung ergibt:

$$\frac{(1 + \cos(\theta)) \gamma_L}{2\sqrt{\gamma_L^d}} = \sqrt{\gamma_S^d} + \sqrt{\gamma_S^p} \sqrt{\frac{\gamma_L^p}{\gamma_L^d}} \quad (2.40)$$

Zur Bestimmung der Oberflächenenergie eines Feststoffes können nun Kontaktwinkel-Messdaten von Lösungsmitteln mit bekanntem polaren und dispersen Anteil in einem Graphen $\frac{(1 + \cos(\theta)) \gamma_L}{2\sqrt{\gamma_L^d}}$ über $\sqrt{\frac{\gamma_L^p}{\gamma_L^d}}$ aufgetragen werden. Wird eine lineare Regression der Messpunkte in diesem Graphen

durchgeführt, so entspricht die Steigung dem polaren Anteil $\sqrt{\gamma_S^p}$ und der y-Achsenabschnitt dem dispersiven Anteil $\sqrt{\gamma_S^d}$.

2.5.2 Benetzung strukturierter Oberflächen

Hat eine Substrat lokal verschiedene Oberflächenenergien oder eine Rauigkeit, wirkt sich das auf den Kontaktwinkel aus. Dabei kann unterteilt werden in fein und grob strukturierte Oberflächen. Für feine raue Oberflächen hat Wenzel 1936 einen Rauigkeitsfaktor des Kontaktwinkels eingeführt, der die Beziehung zwischen dem Kontaktwinkel einer glatten Schicht und einer rauen Schicht beschreibt.[95] Cassie wiederum beschrieb 1948 den Kontaktwinkel auf Kompositmaterialien in Abhängigkeit des Oberflächenanteils der Einzelmaterialien und deren Kontaktwinkel.[96] Größere Relevanz hat hier jedoch die Benetzung grob strukturierter Oberflächen, da die in dieser Arbeit verwendeten Solarzellensubstrate zwecks elektrischer Isolation in Bereiche von Indiumzinnoxid (auf Glas) und freiliegendem Glas unterteilt sind. Befindet sich ein Flüssigkeitstropfen an der Grenze zweier Materialien unterschiedlicher Oberflächenenergie, so kann der Kontaktwinkel beliebige Werte zwischen den Kontaktwinkeln auf den Einzelmaterialien annehmen. Des Weiteren kann es bei Unterschieden zwischen den Kontaktwinkeln auf den Materialien zu einer bevorzugten Benetzung des Materials mit geringerem Kontaktwinkel kommen. Im Extremfall befindet sich gar keine Flüssigkeit mehr auf dem schlechter benetzbaren Material. Lenz und Lipowsky betrachteten 1998 die Benetzung einer grob strukturierten Oberfläche in Abhängigkeit des Anteils eines hydrophilen Materials und des aufgebracht Wasservolumens.[97] Sie identifizierten drei Benetzungszustände (A, B, C, Abb. 2.9). Geringe Wasservolumen resultierten in Zustand A mit einem homogenen Muster aus Tropfen gleicher Größe auf den kreisförmigen hydrophilen Strukturen. Höhere Wasservolumen bei geringem bis mittlerem Anteil der hydrophilen Oberfläche resultierten in einer inhomogenen Tröpfchengröße (Zustand B). Nur bei sowohl mittlerem bis hohem Anteil der hydrophilen Oberfläche und ausreichend Volumen wurde Zustand C mit homogener Benetzung der gesamten Oberfläche erreicht. Es ist weiterhin erwähnenswert, dass unterhalb eines Flächenanteils von ca. 40% auch mit hohem Volumen keine vollständige Benetzung der Oberfläche erreicht werden konnte. Diese Ergebnisse sind sicherlich nicht direkt auf jede Oberflächenstruktur übertragbar, aber zeigen deutlich, dass lokal eine vollständige Entnetzung stattfinden kann.

2.5.3 Statische Kontaktwinkelmessung

Um zuverlässig Kontaktwinkel zu messen, bedarf es einer angemessenen Beleuchtung. Diese wurde in der vorliegenden Arbeit erreicht, indem eine Taschenlampe in einem Winkel von 45° hinter weißen Tüchern platziert wurde, die als Diffuser dienten. Davor wurde das Substrat plat-

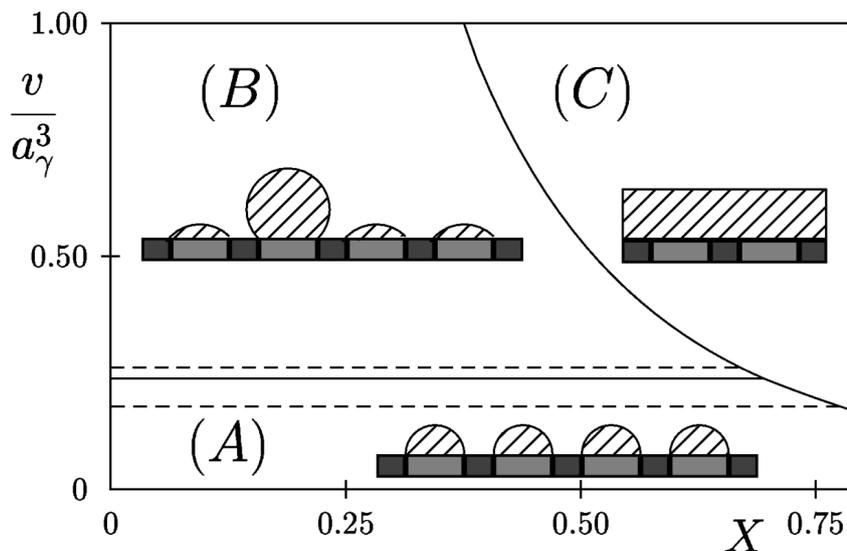


Abbildung 2.9: Benetzung von kreisförmigen hydrophilen Bereichen des Durchmessers a_γ in Abhängigkeit des Wasservolumens V und des Oberflächenanteils X der hydrophilen Bereiche. Teils findet vollständige Entnetzung des hydrophoben Bereiches statt. Abbildung aus [97]. Mit freundlicher Genehmigung der American Physical Society, © 1998.

ziert und ein Tropfen mit dem Volumen $10 \mu\text{L}$ mit einer Mikropipette aufgebracht, da mit dieser (kleinen) Menge der Einfluss der Gravitation vernachlässigt werden kann.[98, 99] Nachdem der Tropfen sein Gleichgewicht erreicht hatte, wurde er mit einer Canon EOS 5D Mark IV Kamera durch ein Objektiv (Zoom Lens EF24-105mm 1:4 L IS USM Macro 0.45m/1.5ft Ultrasonic) und einen Zwischenring (Extension Tube EF25 II) fotografiert.

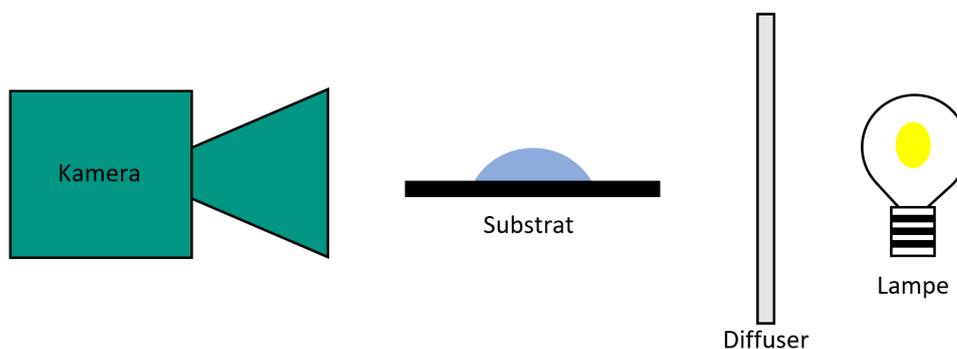


Abbildung 2.10: Schematischer Aufbau zur Kontaktwinkelmessung. Der auf das Substrat gegebene Tropfen wird unter homogener Hintergrundbeleuchtung durch eine Kamera fotografiert. Abbildung aus der Bachelorarbeit von Janis Schmidt.[100]

Zur Datenauswertung wurde das Programm *ImageJ* mit dem Plugin *Contact Angle* von Marco Brugnara verwendet. Damit wurde eine Ellipse auf den Tropfen gefittet und deren Tangente an

den beiden Tripelpunkten (Kontaktpunkte Flüssigkeit, Feststoff und Gas) zur Bestimmung des Kontaktwinkels zwischen dem Tropfen und dem Substrat genutzt.

2.6 Kristallographie

Dieses Kapitel führt in das Feld der Kristallographie ein und stellt anschließend den Zusammenhang von Kristallstrukturen zu den makroskopisch messbaren Effekten Piezoelektrizität, Pyroelektrizität und Ferroelektrizität her. Die kristallographischen Grundlagen sind an Teile des Buches *Introduction to Crystallography* von Frank Hoffmann angelehnt.[101]

2.6.1 Einheitszellen und Symmetrie

Die Wissenschaft der Kristalle ist die Kristallographie. Kristalle sind sich räumlich periodisch wiederholende Anordnungen von Atomen, Ionen, oder Molekülen in Festkörpern. Das bezüglich des Volumens kleinste Konstrukt, welches durch räumliche Wiederholung den kompletten Raum ausfüllen kann und dabei die Symmetrie des Kristallgitters widerspiegelt, ist die Einheitszelle eines Kristalls. Diese hat immer acht Ecken und sechs Flächen. Tatsächlich ist die Symmetrie das wesentliche Merkmal eines Kristalls und bildet die Grundlage zur Klassifikation von Kristallen. Für die sieben Kristallsysteme kubisch, tetragonal, orthorhombisch, hexagonal, trigonal, monoklin und triklin lassen sich Bedingungen für die Kantenlängen a , b , c und Winkel α , β , γ aufstellen (Tab. 2.1). Es fällt auf, dass das hexagonale und das trigonale System die gleichen Anforderungen an Kantenlängen und Winkel haben. Sie unterscheiden sich durch ihre Drehachsensymmetrie. In hexagonalen Systemen gibt es eine sechsfache Drehachsensymmetrie, während das trigonale System nur eine dreifache Drehachsensymmetrie hat. Des Weiteren ist ein Kristall, der zum Beispiel drei gleiche Kantenlängen $a = b = c$ und drei gleiche Winkel $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ hat, nicht zwingend kubisch, sondern kann auch tetragonal, orthorhombisch, monoklin oder triklin sein. Die in Abb. 2.1 angegebenen Gitterparameter sind als eine Mindestanforderung für die Einordnung in die jeweiligen Kristallsysteme zu verstehen. Dies liegt darin begründet, dass die Kristallsysteme durch ihre Symmetrie definiert sind und nicht direkt durch ihre Gitterparameter. Die Bedingungen für die Gitterparameter sind eine Folge der Symmetrie. Zur Beschreibung der Gitterpositionen in einer Einheitszelle kann weiter in die 14 verschiedenen Bravais-Gitter (Translationsgitter) unterteilt werden (Abb. 2.11). Abgekürzt werden die Bravais-Gitter mit einem Kleinbuchstaben für das Kristallsystem und einem Großbuchstaben für die Position der Atome in der Einheitszelle. Das kubische Kristallsystem lässt sich zum Beispiel in die Untergruppen kubisch-primitiv (cP, nur die Eckatome sind vorhanden), kubisch-raumzentriert (cI, ein zusätzliches Atom in der Mitte der Einheitszelle) und kubisch-flächen-

zentriert (cF, sechs zusätzliche Atome, die jeweils mittig auf den Flächen des Würfels sitzen) unterteilen. Gründe für das Fehlen gewisser Zentrierungen bei einigen Kristallsystemen sind die Redundanz mit den Zentrierungen in Abb. 2.11, oder die Inkompatibilität mit der Symmetrie der Kristallsysteme.

Wird nun berücksichtigt, welche Atome, Ionen oder Moleküle tatsächlich auf den Gitterpositionen sitzen und ob es kleine Verschiebungen von diesen idealen Gitterpositionen gibt, reichen die Bravais-Gitter nicht mehr zur vollständigen Symmetriebeschreibung aus. Zur Beschreibung kristalliner Feststoffe hat sich die nach ihren Erfindern benannte Hermann-Mauguin-Symbolik durchgesetzt. Mit ihr lassen sich die 230 möglichen kristallographischen Raumgruppen notieren. Im Kern dieser Notation stehen der Bravais-Gittertyp (P , I , F , A , B , C , oder R) und Symmetrieoperationen. Symmetrieoperationen sind geometrische Transformationen, die ein Objekt in sich selbst überführen. Die Anordnung vor und nach der Transformation ist nicht unterscheidbar. Diese Symmetrieoperationen beziehen sich jeweils auf einen Punkt, eine Linie oder eine Ebene, an der die Symmetrieoperation ausgeführt wird. Zur vollständigen Beschreibung aller möglichen Kristallsymmetrien reicht es aus, für jedes Kristallsystem bis zu drei Betrachtungsrichtungen zu definieren (Tab. 2.1) und auf diese Betrachtungsrichtungen bezogene Symmetrieoperationen anzugeben. Dies sind Drechachsen, Drehinversionsachsen, Spiegelebenen und Drechachsen senkrecht zu Spiegelebenen. Bei Drehachsen bestimmt die Drehachsenzahl $n \in \{1, 2, 3, 4, 6\}$ den Drehwinkel $\frac{360^\circ}{n}$, um den unter Beibehaltung des exakt gleichen Gitters beliebig häufig gedreht werden kann. Drehinversionsachsen \bar{n} beinhalten zusätzlich eine Punktspiegelung an einem Punkt auf der Drehachse. Spiegelebenen führen zum gleichen Ergebnis wie eine zweizählige Drehinversionsachse und werden mit m bezeichnet. Außerdem können Drehachsen und Drehinversionsachsen senkrecht zu Spiegelebenen auftreten, was als n/m notiert wird. Eine weitere Art von Drehachse ist die Schraubenachse n_m , mit Verschiebung (Translation) um $\frac{m}{n}$ der Einheitszelle in Betrachtungsrichtung nach jeder Drehung um $\frac{360^\circ}{n}$. Ebenso kann Translation nach Spiegelung an einer Gleitebene (a, b, c, n, d, e) auftreten, wobei der Buchstabe für die Richtung der Translation steht. Die Symmetrieebenen liegen immer orthogonal zu den jeweiligen Betrachtungsrichtungen.

Als Beispiel soll im Folgenden die Raumgruppe $I4cm$ der tetragonalen Einheitszelle des Perowskits MAPbI_3 dienen. Im tetragonalen System sind die Betrachtungsrichtungen per Konvention c , a , $[110]$. Die Bravais Gruppe I steht für eine raumzentrierte Einheitszelle. Die 4 an erster Stelle danach steht für eine vierzählige Drehachse in c -Richtung. Diese Symmetrie mit 90° Drehwinkeln fällt bei Sicht entlang der c -Achse (Abb. 2.12) auch sofort auf! Das c an nächster Stelle steht für eine Gleitebene parallel zur ac -Ebene (oder äquivalent bc -Ebene) mit Translation in c -Richtung. Durch diese Symmetrie kann die gegensätzliche Verdrehung der in c -Richtung übereinander liegenden Oktaeder (Abb. 2.13) aufeinander abgebildet werden. Die

Tabelle 2.1: Die sieben Kristallsysteme. Bedingungen für Achsenlängen und Winkel ergeben sich aus der Maximalsymmetrie der Kristallsysteme. Zur Beschreibung der Symmetrie wird die Hermann-Mauguin-Notation mit den für jedes Kristallsystem vordefinierten Betrachtungsrichtungen verwendet.[101]

Kristallsystem	Achsenlängen	Winkel	Max. Symmetrie	Betrachtungsr.
Triklin	beliebig	beliebig	$\bar{1}$	keine
Monoklin	beliebig	$\alpha = \gamma = 90^\circ$	$2/m$	b
Orthorhombisch	beliebig	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	mmm	a, b, c
Tetragonal	$a = b$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$4/mmm$	c, a, [110]
Trigonal	$a = b$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	$\bar{3}/m$	c, a
Hexagonal	$a = b$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	$6/mmm$	c, a, [210]
Kubisch	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$m\bar{3}m$	c, [111], [110]

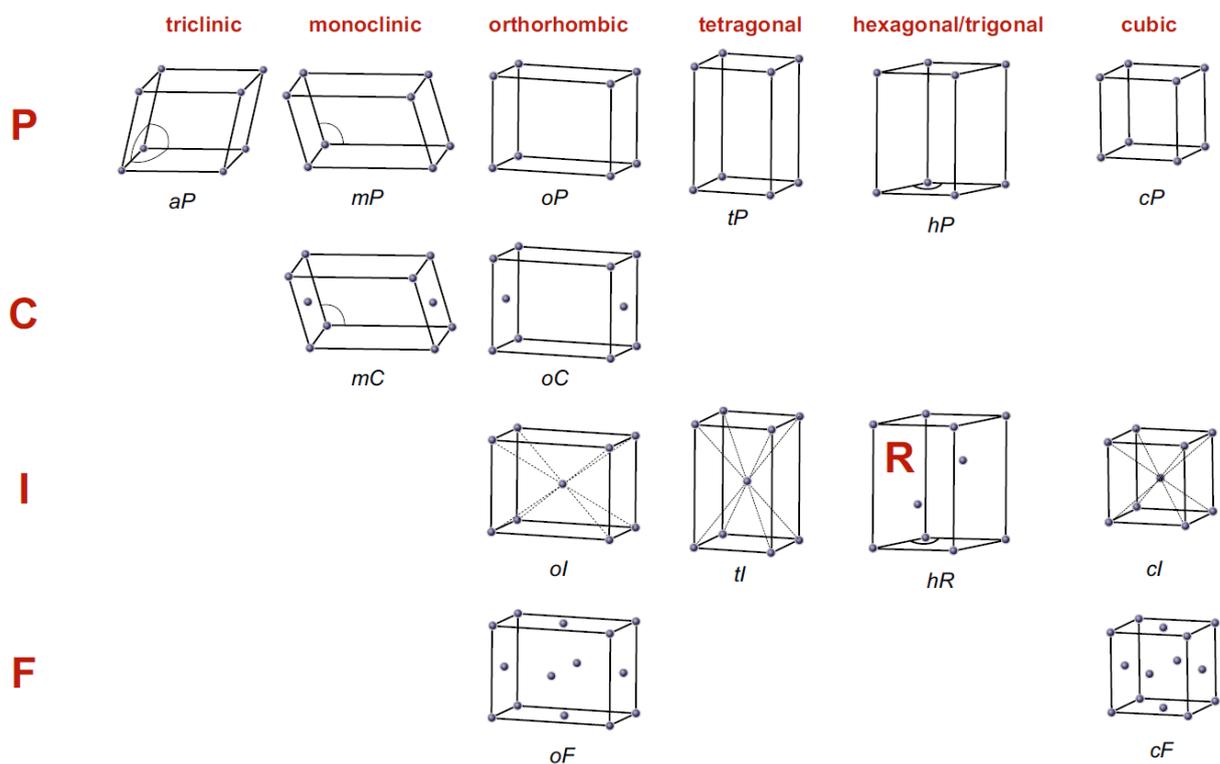


Abbildung 2.11: Die 14 Bravais-Gitter sind die möglichen Translationsgruppen regelmäßiger Punktegitter.[102] Dabei wird nicht unterschieden, welches Element oder Molekül auf dem Gitterplatz sitzen könnte. Abbildung aus [101]. Mit freundlicher Genehmigung der Springer Nature Switzerland AG, © 2020.

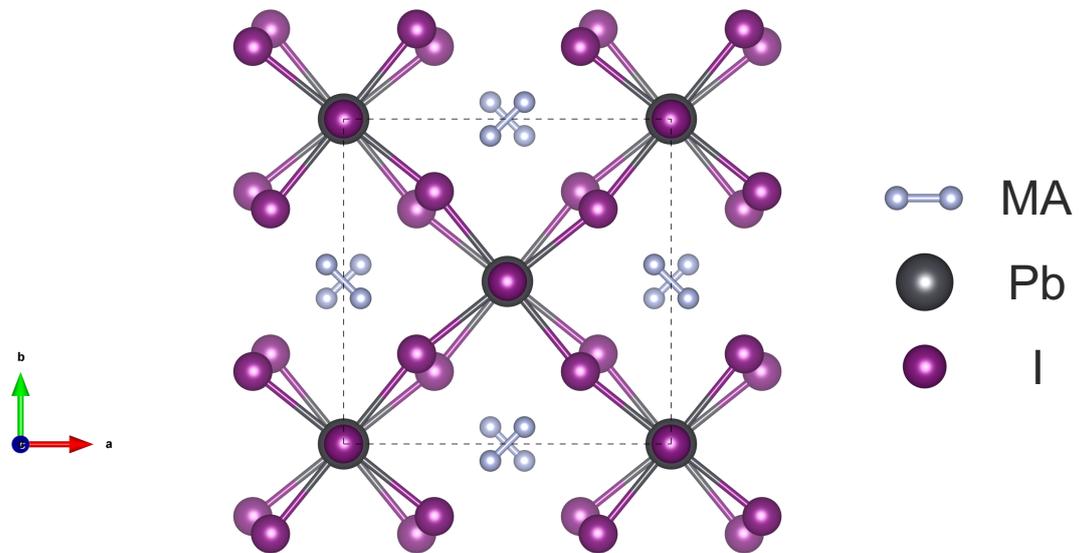


Abbildung 2.12: MAPbI_3 Einheitszelle nach Dang et al., betrachtet aus c-Richtung.[103] Die Einheitszelle wird durch 90° -Drehungen perfekt auf sich selbst abgebildet, es gibt also eine vierzählige Drechachse parallel zur c-Richtung. Mit VESTA erstellt.[104]

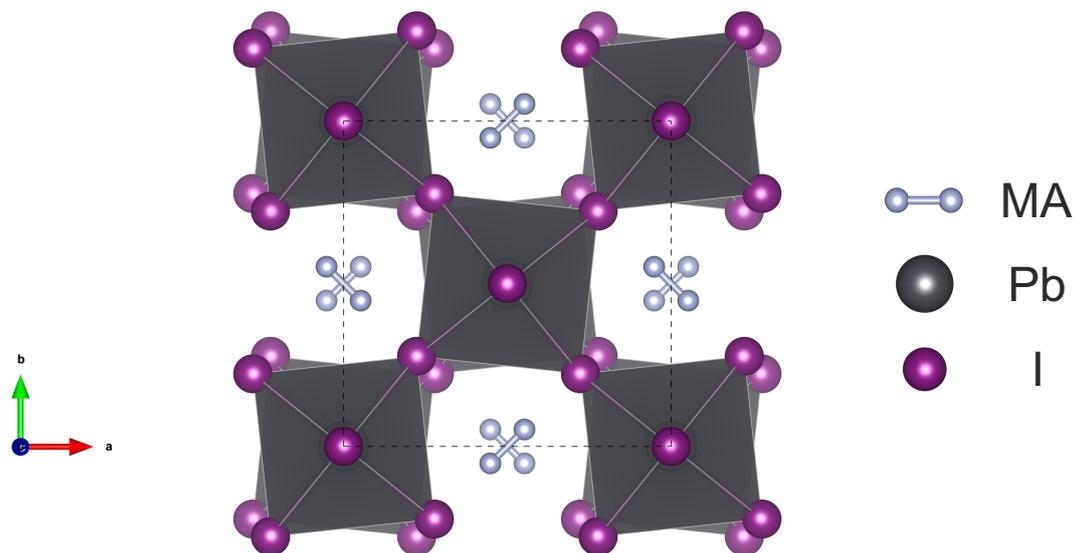


Abbildung 2.13: Gleiche Einheitszelle und Betrachtungsrichtung wie in Abb. 2.12. Zusätzlich wird die Oktaederstruktur gezeigt, welche die übereinander liegenden, gegeneinander verdrehten Oktaeder veranschaulichen soll. Mit VESTA erstellt.[104]

letzte Betrachtungsrichtung ist die $[110]$ -Richtung, bei der eine Spiegelebene m vorhanden ist. Auf die Bedeutung der Notation $[110]$ wird im Folgenden eingegangen.

2.6.2 Millersche Indizes und Laue-Indizes

Der Mineraloge und Kristallograph William Hallowes Miller führte 1839 ein System zur eindeutigen Bezeichnung von Kristallfacetten ein.[105] Da Kristallfacetten Ebenen des Kristallgitters entsprechen, können ebenso Gitterebenen notiert werden. Gitterebenen werden aus Gitterpunkten konstruiert, die diese Ebenen schneiden. Parallel zu jeder so definierten Ebene gibt es bedingt durch die Kristallsymmetrie äquivalente Ebenen im Ebenenabstand d . Deswegen ist es ausreichend, eine Gitterebene durch die Schnittpunkte mit der Einheitszelle des Kristalls zu definieren. Dies wird mithilfe der sogenannten hkl -Indizes umgesetzt, welche den größten gemeinsamen Teiler 1 haben müssen. Die Gitterkonstanten a , b , c des Kristalls werden durch die Ebene (hkl) bei $\frac{1}{h}$, $\frac{1}{k}$ und $\frac{1}{l}$ geschnitten. Ist einer der Werte 0, so liegt die Ebene parallel zur entsprechenden Achse. Anders ausgedrückt entspricht der Millersche Index dem auf die Gitterparameter normierten und auf den kleinsten gemeinsamen Teiler reduzierten Normalenvektor der Ebene.

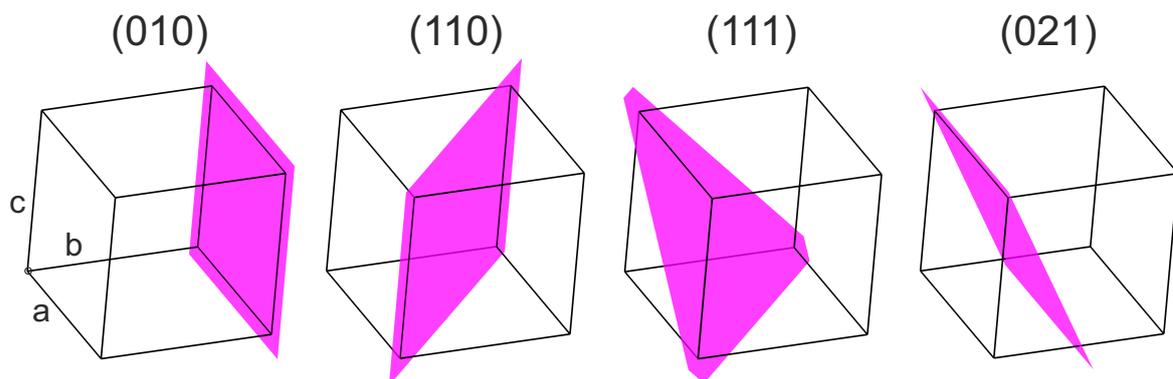


Abbildung 2.14: Konstruktion von Gitterebenen aus ihren Millerschen Indizes. Der jeweilige Kehrwert der hkl -Indizes bestimmt, an welchem Anteil der Gitterparameter a , b , c die Einheitszellenkanten geschnitten werden. Sind h , k oder l null, so liegt die Ebene parallel zur entsprechenden Achse. Mit VESTA erstellt.[104]

Beispiele für die Konstruktion von Ebenen aus den Indizes sind in Abb. 2.14 an kubischen Einheitszellen gegeben. Die (010) -Ebene liegt parallel zur a - und c -Achse des Kristalls. Durch Konstruktion mit Schnittpunkt bei b ergibt sich eine zur Würfelfläche parallele Ebene. Im Fall der (110) -Ebene wird auch die a -Achse bei a geschnitten und bei der (111) -Ebene zusätzlich noch die c -Achse bei c . Die parallel zur a -Achse liegende (021) -Ebene schneidet die b -Achse bei $\frac{1}{2}b$ und die c -Achse bei c . Durch die Kristallsymmetrie äquivalente Ebenen werden in der Regel zusammengefasst. So steht $\{100\}$ (häufig schlicht (100)) bei einem kubischen Kristall

für die Ebenen $\{(100), (010), (001), (\bar{1}00), (0\bar{1}0), (00\bar{1})\}$. Bei der Beschreibung von Beugungsexperimenten übliche Laue-Indizes erlauben zusätzlich ganzzahlige Vielfache der Millerschen Indizes. Die Beugung findet dabei immer noch an den durch die Millerschen Indizes definierbaren Ebenen statt, aber die Beugungsordnung n ist höher. Kristallrichtungen werden in eckige Klammern $[uvw]$ gesetzt und in spitze Klammern $\langle uvw \rangle$, wenn alle kristallographisch äquivalenten Richtungen gemeint sind.

2.6.3 Röntgenbeugung

Der Wellenlängenbereich von Röntgenstrahlung liegt etwa zwischen 10 nm und 10 pm und umfasst somit die Größenordnung von Atomabständen in Feststoffen. Dies ermöglicht die Untersuchung der Struktur kristalliner Materie, weshalb Röntgenbeugung (engl. *X-ray diffraction*, XRD) eine in Wissenschaft und Industrie weitverbreitete Methode ist. Um zu verstehen, was Beugung ist, muss zuerst der Begriff der Streuung eingeführt werden, welcher für die Änderung der Ausbreitungsrichtung von Strahlung durch Materie steht. Streuung kann elastisch, also ohne Energieverlust des Photons, oder inelastisch, also mit Energieverlust des Photons stattfinden. Kohärente Streuung, auch Beugung genannt, ist definiert als elastische Streuung mit fester Phasenbeziehung zur eingestrahlten Primärwelle. In der Röntgenbeugung ist der zugrundeliegende Prozess die Thomson-Streuung, welche durch Interaktion der Röntgenstrahlung mit einem an ein Atom gebundenen Elektron zustande kommt. Die Strahlung lenkt das Elektron aus seiner Ruhelage aus, wodurch es eine harmonische Schwingung um die Ruhelage ausführt und dann Streustrahlung gleicher Energie mit einer Phasendifferenz von typischerweise π emittiert.[106] Findet Röntgenbeugung an einem Kristallgitter statt (Abb. 2.15a), tritt aufgrund der periodisch angeordneten Atome Interferenz auf. Die Bedingung für konstruktive Interferenz an einer Ebenenschar mit dem Ebenenabstand d ist nach Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (2.41)$$

Die so entstehenden Beugungsreflexe lassen Rückschlüsse auf die atomare Anordnung des untersuchten Kristalls zu. In dieser Arbeit wurde der Großteil der XRD-Daten mit einer Cu-K α Quelle und einem LYNXEYE XE-T Detektor in einem Bruker AXS D8 Advance aufgenommen. Der Aufbau ist in Bragg-Brentano-Geometrie ausgelegt, welche durch gleichzeitige Bewegung von Röntgenquelle und Detektor auf einem Halbkreis um die im Fokus liegende Probe realisiert wird (Abb. 2.15b). Verfahrung von Quelle und Detektor um jeweils θ ergibt den Gesamtbeugungswinkel 2θ , welcher in Diffraktogrammen als x-Achse gewählt wird. Als y-Achse wird die Zählrate (häufig auch Intensität) aufgetragen, welche immer bei den Winkeln hoch ist, welche die Bragg-Bedingung für konstruktive Interferenz am Kristallgitter erfüllen.

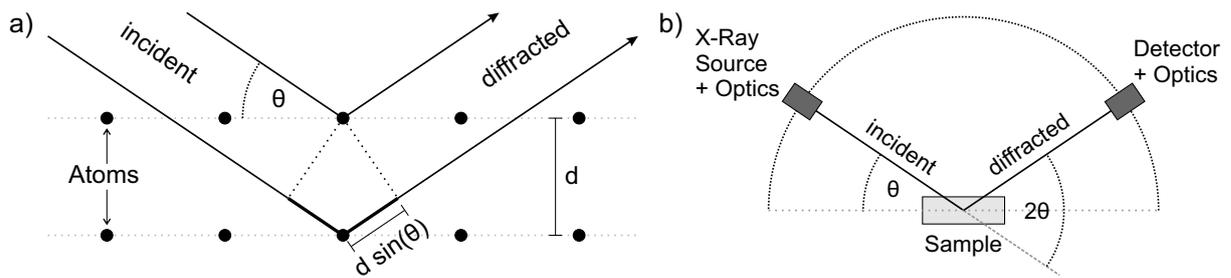


Abbildung 2.15: a) Geometrische Veranschaulichung der Bragg-Bedingung an einem Raumgitter: Parallel einfallende Strahlen werden an übereinanderliegenden Gitterebenen gebeugt, sodass sie nach Beugung den Gangunterschied $2d \sin(\theta)$ aufweisen. Entspricht dieser Gangunterschied $n\lambda$, tritt konstruktive Interferenz auf. b) Aufbau eines Röntgendiffraktometers in Bragg-Brentano Geometrie mit Quelle und Detektor, die entlang eines Halbkreises verfahren werden können.

Zur Erzeugung der Röntgenstrahlung wird der inverse photoelektrische Effekt genutzt. Beschleunigung von Elektronen auf eine Kupferanode schlägt Elektronen aus den für die Atome charakteristischen Schalen heraus. Bei folgender Relaxation eines Elektrons aus einer äußeren Schale in eine innere Schale wird die Energiedifferenz in Form von Röntgenstrahlung abgegeben. Damit überlagert ist Bremsstrahlung, welche zusammen mit unerwünschten Übergängen gefiltert wird, sodass idealerweise nur Cu-K α Strahlung die Röntgenquelle verlässt. Diese hat Wellenlängen von 1,54059 Å bei Cu-K α 1 und 1,54443 Å bei Cu-K α 2.[107, 108]

Im Bragg-Brentano Aufbau mit 1D-Detektor können nur Kristallebenen, welche parallel zur Substratebene liegen, gemessen werden. In Pulverproben ist die Orientierung der Kristallite zufällig verteilt, sodass alle vorhandenen Gitterebenen gleichmäßig repräsentiert sind. Bei polykristallinen Proben mit Vorzugsorientierung der Kristallite (Textur) sind manche Gitterebenen hingegen stärker repräsentiert als andere, oder im Extremfall können manche Gitterebenen auch gar nicht sichtbar sein. Deswegen sind für die Untersuchung stark texturierter Proben und von Einkristallen andere Messsysteme mit 2D-Detektor zu bevorzugen. Solch ein 2D-Detektor (*Perkin Elmer XRD 1621*) wurde bei den von Manuel Hinterstein durchgeführten Synchrotronröntgenbeugungsmessungen, welche in dieser Arbeit mit behandelt werden, verwendet. Die Wellenlänge an der P02.1 Strahllinie (PETRA III) des Deutschen Elektronen-Synchrotron (DESY) betrug 0,2073587 Å.[109, 110]

2.6.4 Piezoelektrizität, Pyroelektrizität und Ferroelektrizität

Die Symmetrie der Einheitszelle eines Kristalls bestimmt nicht nur die mikroskopischen Eigenschaften, sondern hat auch makroskopisch messbare Phänomene zur Folge. Werden die inneren Verschiebungssymmetrien (Translationssymmetrien) der 230 Raumgruppen vernachlässigt, verbleiben die durch Rotations- und Reflektionssymmetrie definierbaren 32 kristallographischen Punktgruppen. 20 der 21 Punktgruppen ohne Inversionszentrum sind piezoelektrisch.

Sie weisen bei Ausübung einer mechanischen Kraft auf den Kristall eine Separation der positiven und negativen Ladungsschwerpunkte entlang einer polaren Achse auf, wodurch extern eine elektrische Spannung messbar ist (Abb. 2.16). Dieser Effekt ist reversibel. Beim inversen piezoelektrischen Effekt wird eine Spannung an einen piezoelektrischen Kristall angelegt, woraufhin sich dieser mechanisch ausdehnt. Beide Effekte finden z.B. bei Sensoren und Aktoren vielfältige technische Anwendungen.

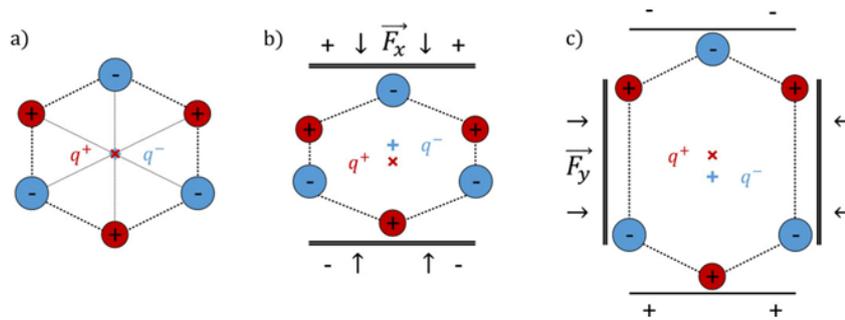


Abbildung 2.16: Piezoelektrischer Effekt am Beispiel nicht zentrosymmetrisch angeordneter Ionen eines Kristallgitters. a) Ohne Außeneinwirkung sind positiver und negativer Ladungsschwerpunkt miteinander überlagert. b) und c) Durch Wirkung einer Kraft von außen wird das Gitter verzerrt. Positiver und negativer Ladungsschwerpunkt sind jetzt getrennt, sodass an der Kristalloberfläche eine Spannung messbar ist. Abbildung aus [111], nach [112]. Mit freundlicher Genehmigung der Wiley-VCH GmbH, © 2021.

Zehn der piezoelektrischen Punktgruppen sind außerdem pyroelektrisch und potentiell ferroelektrisch, weil sie bereits ohne Außeneinwirkung eine polare Achse mit zugehöriger Polarisation haben. Erfährt ein pyroelektrischer Kristall eine zeitabhängige Temperaturänderung, verändert sich die Polarisationsstärke, wodurch eine Ladungsverschiebung stattfindet und temporär eine Spannung messbar wird. In Ferroelektrika wird zusätzlich vorausgesetzt, dass die spontane Polarisation mindestens zwei mögliche stabile Orientierungen hat und sich mit einem elektrischen Feld umschalten lässt (Polung). Klassische Beispiele für Ferroelektrika sind Bariumtitanat (BaTiO_3), Bleititanat (PbTiO_3) und Bleizirkonattitanat (PZT, $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$, $0 \leq x \leq 1$). [113–115] Hilfreich für die Definition der Polarisationsorientierungen ist die Betrachtung des paraelektrisch zu ferroelektrischen Phasenübergangs, welcher bei Unterschreitung der Curie-Temperatur T_C des Materials stattfindet. Oberhalb der Curie-Temperatur ist die Kristallsymmetrie hoch und es gibt ein Inversionszentrum. Unterhalb von T_C wird die Symmetrie reduziert, sodass kein Inversionszentrum mehr existiert und es entsteht spontane Polarisation. Kôitsiro Aizu veröffentlichte 1966 ein Notationssystem, das auf dem Übergang von paraelektrischen Punktgruppen in ferroelektrische Spezies basiert, um alle mathematisch möglichen ferroelektrischen Spezies zu bestimmen. [116] Dazu wurde ein ferroelektrischer Kristall als eine leichte Modifikation einer nichtferroischen idealen Prototypphase definiert. Alle

Symmetrioperationen zur Übertragung der möglichen Polarisationsorientierungen aufeinander sind in dieser Prototypphase bereits vorhanden. Auf die Aizu-Notation wird an dieser Stelle nicht weiter eingegangen, aber das Konzept der Prototypphase wird im Folgenden genutzt. Bei Bariumtitanat ist die Prototypphase kubisch und die Kristallrichtungen entlang a_C, b_C, c_C sind identisch. Der Index steht für die Kristallphase (C für kubisch und T für tetragonal). In tetragonalem Bariumtitanat ist die Polarisation aufgrund eines Versatzes des Ti^{4+} Ions relativ zum Rest des Gitters entlang der c_T -Achse orientiert. Es ist eine Konvention, dass die c -Achse im tetragonalen System die Achse mit reduzierter Symmetrie ist. Von der kubischen Prototypphase ausgehend, kann sich die Polarisation parallel oder antiparallel zu a_C, b_C, c_C entwickeln. Somit gibt es sechs äquivalente Polarisationsorientierungen.

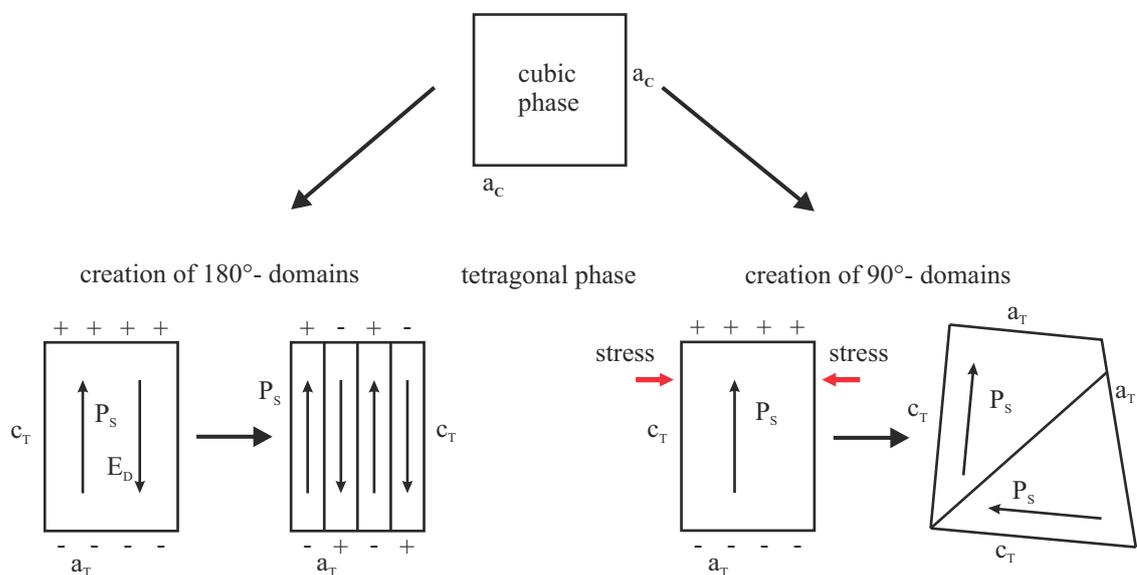


Abbildung 2.17: Domänenbildung beim Übergang einer kubischen Prototypphase in eine ferroelektrische tetragonale Phase. Die spontane Polarisation in benachbarten Domänen steht in einem Winkel von 90° oder 180° zueinander. Beide Anordnungen reduzieren die elektrostatische Energie des Kristalls, aber nur 90° Domänen minimieren auch die elastische Energie. Abbildung aus der Dissertation von Tobias Leonhard, veröffentlicht unter der Lizenz CC BY-SA 4.0, 2021. [117] nach [118].

In ferroelektrischen Kristallen gibt es Übergänge zwischen Bereichen verschiedener Polarisationsorientierung. Dies widerspricht der zuvor eingeführten Definition eines idealen Kristalls, der sich im Raum durch Translation der Einheitszelle konstruieren lässt. Ein realer Kristall ist nicht unendlich ausgedehnt und enthält diverse Defektarten wie Punkt-, Linien- und Flächendefekte.[119] Der Übergang zwischen Bereichen verschiedener Polarisation kann als ein Flächendefekt betrachtet werden und nennt sich Domänenwand. Domänenwände in Ferroelektrika sind nur wenige Einheitszellen breit.[120, 121] Außerdem sind die durch eine Wand getrennten Domänen symmetrisch zueinander, weswegen sie häufig als Zwillingsdomänen bezeichnet werden.[119] Domänenwände zwischen gegensätzlich polarisierten Domänen heißen 180° -Wände

und bei senkrecht aufeinander stehender Polarisation 90° -Wände (Abb. 2.17). Es ist jedoch nicht nur die Polarisationsorientierung, in der sich die Domänen voneinander unterscheiden. Der Phasenübergang von der paraelektrischen Phase in die ferroelektrische Phase ist immer mit einer Änderung der Gitterparameter der Einheitszelle verbunden, also einer spontanen Deformation. Fousek und Janovec bestimmten 1969 unter der Berücksichtigung, dass benachbarte Domänen bezüglich ihrer spontanen Deformation kompatibel sein müssen, welche Kristallebenen mögliche Domänenwände sind.[122] Die mit dem Phasenübergang einhergehende spontane Deformation führt außerdem zu elastischen Verspannungen. Domänenbildung zur Minimierung elastischer Verspannung wird Ferroelastizität genannt und kann als Analogon zur Ferroelektrizität betrachtet werden. Tatsächlich sind Bariumtitanat, Bleititanat und PZT sowohl ferroelektrisch als auch ferroelastisch.[123–128] In Ferroelektrika führt die spontane Polarisation zur Bildung von Oberflächenladungen an Orten nichthomogener Polarisation wie einer Kristalloberfläche oder Korngrenze.[129] Daraus ergibt sich ein Depolarisationsfeld mit einer Stärke in der Größenordnung von MV m^{-1} , welches die elektrostatische Energie einer über den ganzen Kristall ausgedehnten Domäne ungünstig macht. Sowohl 90° -Domänenwände, als auch 180° -Domänenwände reduzieren die elektrostatische Energie, aber nur die Bildung von 90° Wänden minimiert auch die elastische Energie. [118, 130] Dem gegenüber steht die zur Bildung einer Domänenwand notwendige Energie. In Dünnschichten skaliert die Domänengröße mit der Quadratwurzel der Schichtdicke, was auf eine mit der Domänengröße skalierende Energie und eine gegenwirkende mit der Domänenwandfläche skalierende Energie hindeutet.[131] Makroskopisch kann die Domänenbildung in einem ferroelektrischen Kristall zu einer vernachlässigbar kleinen Gesamtpolarisation oder Gesamtverspannung führen, weshalb bei *Bulk*-Ferroelektrika zur Beobachtung einer makroskopischen Polarisation erst eine Polung durch ein starkes elektrisches Feld vonnöten sein kann.[118, 132]

2.6.5 Organik-Metallhalogenid-Perowskite

Der Begriff Perowskit geht zurück auf das Jahr 1839. Gustav Rose entdeckte in einer Gesteinsprobe aus dem Uralgebirge das Mineral Calciumtitanat (CaTiO_3), welches er zu Ehren von Lev Alekseyevich Perovski mit dem Namen „Perowskit“ versah.[133] Bereits 1819 wurde von Eilhard Mitscherlich das Prinzip des Isomorphismus entdeckt, wonach Kristalle aus unterschiedlichen Elementen verwandte Kristallstrukturen bilden können.[134] Victor Goldschmidt prägte dann 1926 den Begriff der „Perowskitstruktur“ für Verbindungen der Formel ABX_3 , welche eine kubische oder nahezu kubische Kristallstruktur haben (Abb. 2.18).[135] Er stellte weiterhin fest, dass das Verhältnis der Ionenradien eine wichtige Rolle für die Bildung einer Perowskit-

struktur spielt und notierte folgende Formel mit dem Radius des großen Kations R_A , dem Radius des kleinen Kations R_B und dem Radius des Anions R_X :

$$R_A + R_X = \alpha \sqrt{2} (R_B + R_X) \quad (2.42)$$

Durch empirische Untersuchungen fand Goldschmidt bei Perowskitstrukturen für den Koeffizienten α Werte von 0,8 bis 1,0 und bei Werten über 1,0 oder unter 0,8 abweichende Kristallstrukturen. Heutzutage wird dieser Koeffizient Goldschmidtscher Toleranzfaktor genannt und als Anhaltspunkt, ob potentiell eine Perowskitstruktur gebildet wird, verwendet. Obwohl die Großzahl der Körper mit Perowskitstruktur Oxidverbindungen sind, beschrieb Goldschmidt bereits den Halidperowskit KMgF_3 mit Fluor auf dem X-Platz. In Organik-Metallhalogenid-Perowskiten (OMH-Perowskite) befindet sich neben dem Halogen auf dem X-Platz noch ein organisches Kation auf dem A-Platz des Kristalls. 1978 entdeckte Dieter Weber die Methylammoniumbleihalogenid- und Methylammoniumzinnhalogenid-Perowskite.[136, 137] Die Größe der Blei- und Zinnionen auf dem B-Platz und der Halogenionen auf dem X-Platz erfordert zur Bildung einer Perowskitstruktur ein ebenfalls großes Kation auf dem A-Platz. Die Alkalimetalle sind hier eine Limitation, da 12-fach koordiniertes Cäsium nur einen effektiven Ionenradius von 188 pm hat und das nächstgrößere Alkalimetall Francium radioaktiv ist.[138] Das organische Kation Methylammonium (MA) mit einem effektiven Ionenradius von 217 pm löst dieses Problem und stabilisiert die Perowskitstruktur.[139]

Aus dem zuvor bereits diskutierten Isomorphismus von Kristallen ergibt sich auch die Möglichkeit, Mischkristalle zu bilden, bei denen Mischung von Ionen ähnlicher Radii auf dem gleichen Gitterplatz eines Kristalls erfolgen kann. Dies trägt maßgeblich zur Modifizierbarkeit der Eigenschaften funktionaler Materialien bei. Entsprechend wurde auch bei OMH-Perowskiten für die photovoltaische Anwendung an Mischkristallen experimentiert. Angefangen hat die OMH-Perowskitsolarzellenforschung mit MAPbI_3 , aber schon wenige Jahre später wurde realisiert, dass auch Formamidiniumbleiiodid (FAPbI_3) als Absorbermaterial gut geeignet ist.[1, 140] Des Weiteren wurde die Mischung der Kationen auf dem A-Platz und der Anionen auf dem X-Platz als eine Stellschraube für die Optimierung photovoltaischer Parameter etabliert.[34, 141] Mit der Änderung des Kations oder des Anions kann natürlich auch eine potentielle Änderung der Kristallphase eintreten. Typische Kationen und Anionen in Organik-Metallhalogenid-Perowskiten sowie ihre effektiven Ionenradii sind in Tabelle 2.2 aufgeführt. Sofern Mischbarkeit gegeben ist, können diese wie in einem Baukastensystem beliebig kombiniert werden. Dies ermöglicht eine hohe Flexibilität im Design der Perowskite, erzeugt aber gleichzeitig einen enormen Parameterraum, der kaum vollständig erforschbar ist. Im Rahmen dieser Arbeit liegt der Fokus vor allem auf dem A-Platz-Kation. Einige Beispiele für OMH-Perowskite sind in

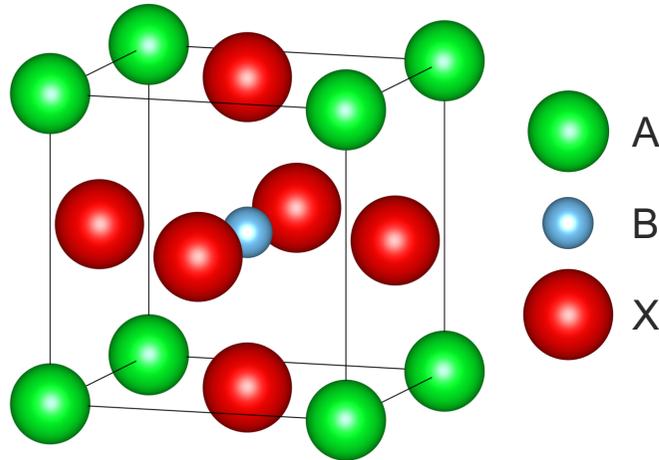


Abbildung 2.18: Ideale kubische Perowskitstruktur ABX_3 . Reale Perowskite können auch tetragonal oder orthorhombisch sein, aber die Koordinationszahl der Ionen bleibt erhalten.

Tabelle 2.2: Effektive Ionenradii r_{eff} typischer Ionen in OMH-Perowskiten.

Ion	Gitterplatz	r_{eff} (pm)	Quelle
Cs^+	A	188	[138]
MA^+	A	217	[139]
FA^+	A	253	[139]
GA^+	A	278	[139]
Sn^{2+}	B	102	[147]
Pb^{2+}	B	119	[138]
Cl^-	X	181	[138]
Br^-	X	196	[138]
I^-	X	220	[138]

Tabelle 2.3: Kristallographische Parameter einiger OMH-Perowskite. Das Kristallsystem korreliert mit dem Goldschmidtschen Toleranzfaktor.

Kristall	Toleranzfaktor	System	Raumgruppe	Volumen ^a (\AA^3)	Messmethode ^b	Quelle
β -MAPbI ₃	0,91	Tetragonal	$I4cm$	250,0	SXRD	[103]
α -FAPbI ₃	0,99	Kubisch	$Pm\bar{3}m$	257,5	NPD	[148]
δ -FAPbI ₃	0,99	Hexagonal	$P6_3mc$	256,6	SXRD	[149]
δ -CsPbI ₃	0,85	Orthorhombisch	$Pnma$	221,9	SXRD	[149]
$\text{Cs}_{0,1}\text{FA}_{0,9}\text{PbI}_3$	0,97	Kubisch	$Pm\bar{3}m$	255,5	NPD	[143]
$\text{FA}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$	0,91 - 0,99	Tetragonal / Kubisch	–	250 - 257	SXRD, PXRD	[142]
$\text{Cs}_{0,05}(\text{MA}_{0,17}\text{FA}_{0,83})_{0,95}\text{Pb}(\text{I}_{0,83}\text{Br}_{0,17})_3$	0,97	Kubisch	$Pm\bar{3}m$	248,7	PXRD	[150]

^aVolumen der pseudokubischen Einheitszelle

^bSXRD: *single-crystal X-ray diffraction*, NPD: *neutron powder diffraction*, PXRD: *powder X-ray diffraction*

Tabelle 2.3 gegeben. Mit aufsteigender Kationengröße (A-Platz) steigt auch der Goldschmidt-sche Toleranzfaktor, aber bei allen dargestellten Verbindungen wäre nach Goldschmidt eine Perowskitstruktur zu erwarten. Die Verbindungen mit einem Toleranzfaktor $> 0,95$ sind bis auf δ -FAPbI₃ alle kubisch. Bei geringerem Toleranzfaktor nimmt die Symmetrie ab, sodass β -MAPbI₃ tetragonal verzerrt ist und δ -CsPbI₃ orthorhombisch. Das hexagonale Polymorph von FAPbI₃ tritt auf, da das Formamidinium (FA) Kation grenzwertig groß ist. Es wird allgemein versucht, die Transformation des metastabilen schwarzen kubischen α -FAPbI₃ in die gelbe hexagonale δ -Phase zu vermeiden, da die kubische Phase mehr Licht absorbiert und somit höhere Wirkungsgrade von Solarzellen ermöglicht.[142] Die Stabilisierung der α -Phase kann durch Beimischung von Methylammonium oder Cäsium erreicht werden, wobei MAPbI₃ und FAPbI₃ über den gesamten Zusammensetzungsbereich mischbar sind, während Cäsium nur bis unter 15% Anteil auf dem A-Platz mit FAPbI₃ mischbar ist.[141–143] Guanidinium (GA) ist ein noch größeres organisches Kation als FA, das auf dem A-Platz bis zu einem Anteil von 40% in MAPbI₃ substituiert werden kann. Ist im Präkursor mehr GA vorhanden, bildet sich zusätzlich zum Mischkristall eine niederdimensionale GAPbI₃-Phase aus.[144, 145] Die Entstehung von niederdimensionalen Phasen durch große A-Platz-Kationen ist üblich und bildet ein eigenes Forschungsgebiet.[146]

2.6.6 Ferroelektrizität in OMH-Perowskiten

Wie zuvor diskutiert, ist Symmetriebrechung der Einheitszelle mit der Entstehung mindestens einer permanenten polaren Achse eine grundlegende Voraussetzung für das Vorhandensein von Ferroelektrizität. Im kubischen Kristallsystem gibt es keine polare Punktgruppe, sodass kubische Kristalle nicht ferroelektrisch sein können. Bei OMH-Perowskiten kommt jedoch die Besonderheit hinzu, dass das organische Kation eine Vorzugsorientierung haben kann, welche durch Beugungsexperimente schwer zu bestimmen ist. Außerdem kann in Pulverröntgenbeugung nicht zwischen Raumgruppen, die zur gleichen Beugungsgruppe gehören, unterschieden werden.[151] Zum Beispiel wird bei tetragonalem MAPbI₃ (Abb. 2.12 und 2.13) häufig die Raumgruppe $I4/mcm$ statt $I4cm$ angegeben.[152–155] $I4/mcm$ enthält eine Spiegelebene m senkrecht zur c -Achse, welche bei $I4cm$ nicht vorhanden ist. Erstere Raumgruppe hat keine polare Achse, letztere ist polar entlang der c -Achse, aber beide Raumgruppen gehören zur gleichen Beugungsgruppe.[151, 156] Das Vorhandensein ferroelektrischer Domänen in MAPbI₃ mit Polarisation entlang der c -Achse legt nahe, dass die polare Raumgruppe korrekt sein muss, aber es stellt sich die Frage, was genau zur Brechung der Symmetrie und Bildung der polaren Achse führt.[32, 157–160] Bereits vor der Messung ferroelektrischer Domänen wurde deren Bildung von Frost et al.[10] vorhergesagt. In ihren Simulationen orientieren sich die intrin-

sisch vorhandenen Dipole der MA Kationen parallel zueinander, sodass eine makroskopische Polarisation auftritt. Jedoch vermutete Dieter Weber bereits 1978, dass das organische Kation beweglich sei, was ihm einen sphärischen Charakter gibt.[137] Dies entspricht auch dem heutigen Verständnis des Verhaltens von MA in der kubischen Phase von MAPI_3 , wo es in Beugungsexperimenten durch seine Unordnung wie eine Kugel erscheint.[161] In der tetragonalen Phase bei Raumtemperatur hingegen liegt das MA Kation nach Weller et al. und Franz et al. über acht Vorzugsorientierungen verteilt vor.[153, 154] Diese Vorzugsorientierungen kommen durch Wasserstoffbrückenbindungen von MA mit den Iod-Anionen der umgebenden $[\text{PbI}_6]^-$ -Oktaeder zustande. Jedoch nahmen diese Studien $I4/mcm$ als Raumgruppe an, was einen direkten Einfluss auf die möglichen MA-Orientierungen hat. An eigenen Messungen verfeinerten Breternitz et al. das Modell weiter unter Berücksichtigung einer möglichen $I4cm$ -Raumgruppe und bestimmten so vier Vorzugsorientierungen von MA (Abb. 2.19a,b).[33] Zudem fanden sie eine asymmetrische Verschiebung der Iod-Positionen aus der ab-Ebene, welche nur mit der Raumgruppe $I4cm$ kompatibel ist (Abb. 2.19d). Die Verschiebung der Iodpositionen erlaubt kürzere H-I Distanzen und hängt deswegen wahrscheinlich mit den Wasserstoffbrückenbindungen zu MA zusammen. Diese Symmetriebrechung der Einheitszelle bietet eine Erklärung für die Beobachtung von Ferroelektrizität in MAPbI_3 . [33]

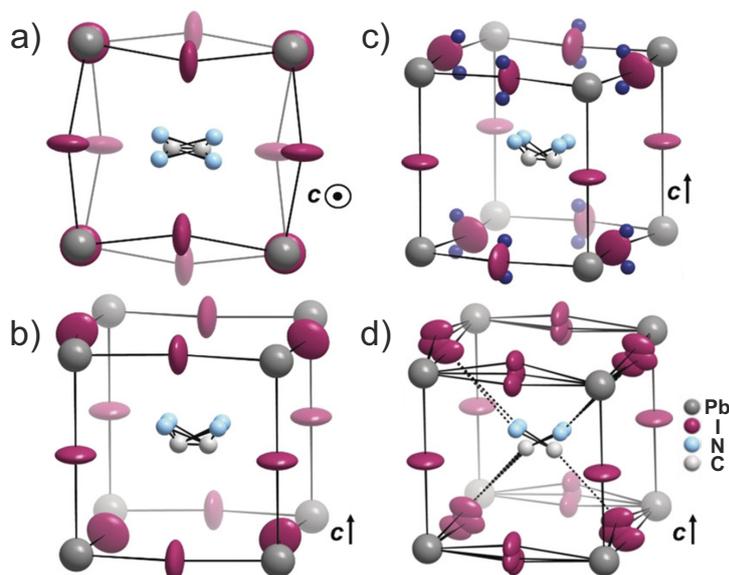


Abbildung 2.19: Vorzugsorientierung von MA und dessen Interaktion mit Iod in tetragonalem MAPbI_3 nach Breternitz et al.[33] a,b) Die vier Vorzugsorientierungen des MA-Kations in der pseudokubischen Einheitszelle, betrachtet in Richtung der c-Achse und von der Seite. c) In dunkelblau die verbleibende Elektronendichte bei Fit der Daten aus einem Synchrotronröntgenbeugungsexperiment mit nur zwei Iod-Positionen (Verdrehung der Oktaeder). d) Weiter aufgespaltene Iod-Position, welche auch einen Versatz aus der ab-Ebene heraus erlaubt. Dies reduziert die verbleibende Elektronendichte und begünstigt die Wasserstoffbrückenbindung des MA zu Iod. Abbildung aus [33], veröffentlicht unter der Lizenz CC BY 4.0, 2019.

Bei Betrachtung der Raumgruppen in Tabelle 2.3 fällt auf, dass die FA-reichen Verbindungen zum kubischen Kristallsystem gehören. Wenn die aus der Literatur entnommenen Raumgruppen korrekt sind, ist keine Ferroelektrizität in diesen Materialien zu erwarten. Dennoch berichteten Wright et al. über Quantenbeschränkung in FAPbI_3 und spekulierten über Ferroelektrizität als eine mögliche Ursache.[162] Wenn FAPbI_3 nicht ferroelektrisch ist, muss es in Mischkristallen aus MAPbI_3 und FAPbI_3 bei einem gewissen Mischverhältnis einen Übergang zwischen einer ferroelektrischen und einer nicht-ferroelektrischen Phase geben. Die Untersuchung dieses Übergangs und eines möglichen Zusammenhangs mit Solarzellenparametern ist Gegenstand des experimentellen Teils dieser Arbeit.

2.7 Rasterkraftmikroskopie

Die Rasterkraftmikroskopie (*atomic force microscopy*, AFM) wurde 1985 von G. Binnig, C. F. Quate und C. Gerber erfunden.[163] Sie kombiniert Prinzipien der Rastertunnelmikroskopie (*scanning tunneling microscopy*, STM) und der Nadelprofilometrie.[164] Wie im 1981 entwickelten Rastertunnelmikroskop wird eine Messspitze nah an die Probenoberfläche gebracht, welche mithilfe einer piezoelektrischen *scanner tube* abgerastert wird. Im Gegensatz zum STM können jedoch auch elektrische Isolatoren vermessen werden, da kein Tunnelstrom zwischen Spitze und Probe notwendig ist. Stattdessen werden mittels der Verbiegung einer feinen Feder, an der die Messspitze befestigt ist, bereits Kräfte der Größenordnung 10^{-18} N detektiert. Eine Rückkopplungsschleife wird verwendet, um die Kraft zwischen Spitze und Probe konstant zu halten. Alternativ kann auch mit einer zur Schwingung angeregten Feder (oder Probe) gemessen werden. Bei Annäherung der schwingenden Spitze an die Probe, erfährt diese eine Kraft, welche die Schwingungsamplitude und -phase des Systems aus Spitze, Feder und Probe beeinflusst. Die auf die Spitze wirkende Kraft lässt sich in Abhängigkeit der Distanz zwischen Probe und Spitze als Lennard-Jones-Potential beschreiben (Abb. 2.20), welches durch die Überlagerung von mit r^{-6} skalierenden anziehenden van-der-Waals Kräften und mit r^{-12} skalierenden abstoßenden Kräften auf Basis des Pauli-Prinzips entsteht.[165] Anfangs wurden Messungen im Kontakt, also im Bereich abstoßender Kraft, durchgeführt. 1987 beschrieben Martin et al.[166] einen Messaufbau, bei dem die Amplitude der angeregten Feder mittels eines optischen Aufbaus vermessen wurde. Dies ermöglichte die Detektion höherer Schwingungsamplituden als zuvor und machte *non-contact* Messungen zuverlässig genug, um sie als probenschonende Alternative zu Kontaktmessungen zu etablieren. Allerdings kann die Spitze im *non-contact* Modus bei unzureichender Nachregelung der Spitzen-Proben-Distanz an der Oberfläche durch Adhäsionskräfte kleben bleiben, wodurch Messartefakte entstehen. Die Vermeidung solcher Artefakte durch Einhaltung größerer Distanzen resultiert in einer verringerten lateralen Auflösung. 1993

wurde deshalb von Zhong et al.[167] der *tapping*-Modus entwickelt, bei dem die Oberfläche absichtlich in jeder Schwingungsperiode kontaktiert wird. Durch die stärkere Anregung können Adhäsionskräfte auf Kosten geringfügig höherer Proben- und Spitzenabnutzung überwunden werden.

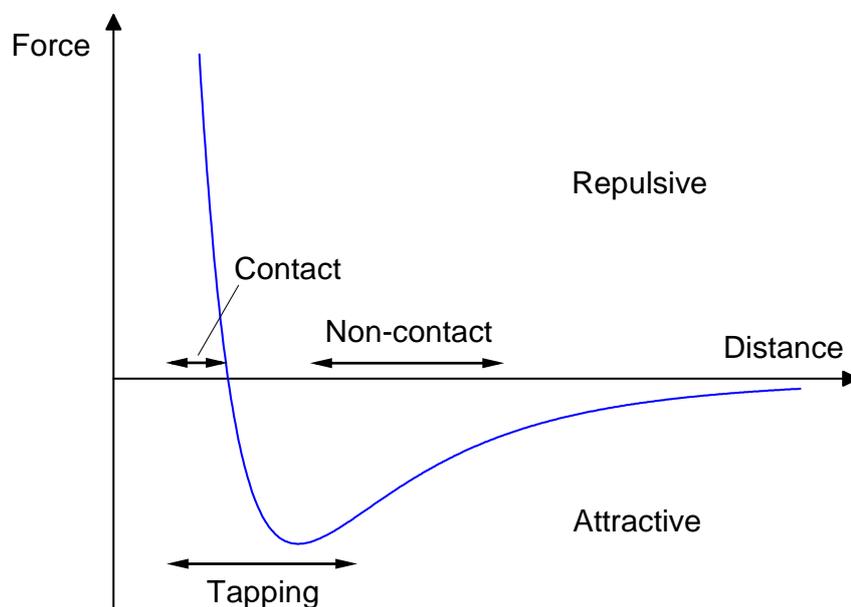


Abbildung 2.20: Kraft über Distanz in einem Lennard-Jones-Potential, wie es bei der Annäherung einer Messspitze an eine Probe auftritt. Messungen im Kontakt mit der Probe werden im Bereich abstoßender Kraft durchgeführt. *Non-contact*-Messungen finden im Bereich anziehender Kraft statt. *Tapping* durchläuft beide Bereiche periodisch.

Die Messung der Topographie bildet die Grundlage einer jeden AFM-Messung. Die Möglichkeit, weitere elektrische, magnetische und optische Anregungen und Messungen zu überlagern, hat zur Entwicklung einer Vielzahl von Messmodi geführt und Rasterkraftmikroskopie unentbehrlich zur Charakterisierung von Oberflächen auf der Nanoskala gemacht.

2.7.1 Aufbau des Rasterkraftmikroskops

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Rasterkraftmikroskop der Firma *Bruker*, Modell *Dimension Icon* verwendet, das sich in einer Handschuhbox befindet. Durch die Stickstoffatmosphäre in der Handschuhbox und ein dazugehöriges Gasreinigungssystem wird die Aussetzung der Proben an Wasser und Sauerstoff minimiert. Das Herz des Rasterkraftmikroskops ist der *controller*, mit dem alle Signale des Messsystems verarbeitet werden (Abb. 2.21). Mithilfe einer *xy-stage* und des *z stepper motor* wird die Messspitze auf der gewünschten Probenstelle positioniert. Der *xyz-Piezo* dient der Abrasterung der Probenoberfläche, während der *tapping-Piezo* zur Schwingungsanregung der Feder benutzt werden kann, an der sich die Messspitze befindet. Die Aus-

lenkung dieser Feder wird mithilfe eines optischen Systems aus Laserdiode, Linsen, Spiegeln auf eine vier-Quadranten-Photodiode übertragen. Die oberen und unteren Segmente der Photodiode dienen zur Messung der vertikalen Auslenkung, die linken und rechten Segmente zur Messung der lateralen Auslenkung (Torsionskräfte auf die Spitze). Die resultierenden vertikalen oder lateralen Signale können mittels im *AFM-controller* integrierter *lock-in*-Verstärker mit hohem Signal-Rausch-Verhältnis weiterverarbeitet werden.

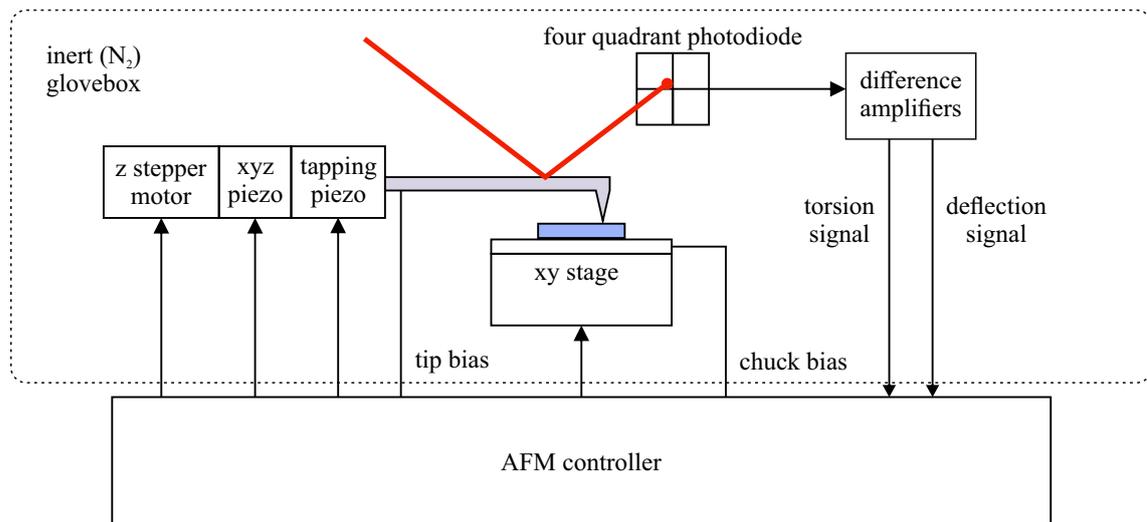


Abbildung 2.21: Schematischer Messaufbau des AFM: Die Signalverarbeitung geschieht größtenteils im *AFM controller*. Dieser steuert diverse Piezoaktoren und erhält das in vertikale und laterale Auslenkung zerlegte Signal vom optischen System. Abbildung aus der Dissertation von Holger Röhmer, veröffentlicht unter der Lizenz CC BY-SA 4.0, 2019.[168]

2.7.2 Piezoresponse Force Microscopy

Piezoresponse force microscopy (PFM) ist eine AFM-Technik, mit der piezoelektrische Proben vermessen werden können. Das Messprinzip basiert auf dem Kontaktmodus und dem inversen piezoelektrischen Effekt.[169] Durch Anlegen einer sinusförmigen Wechselspannung zwischen der elektrisch leitfähigen Messspitze und einer piezoelektrischen Probe wird eine mechanische Oszillation der Probe erzeugt, die sich auf Spitze und Feder überträgt. Die Anregung $V = V_{AC} \cdot \cos(\omega t)$ erzeugt die erste harmonische Komponente der Spitzenauslenkung $A = A_{1\omega} \cdot \cos(\omega t + \phi)$ mit dem Phasenversatz ϕ . ϕ enthält die Information über das Vorzeichen der Piezoantwort.[170] Dies ist insbesondere relevant für Ferroelektrika, in denen Bereiche unterschiedlicher Orientierung der spontanen Polarisierung vorliegen (Domänen). Ausdehnung der Probe findet bei gleicher Orientierung von elektrischem Feld und spontaner Polarisierung statt, während Kontraktion bei entgegengesetzter Ausrichtung folgt (Abb. 2.22a,b). Die Antwort gegensätzlich orientierter Domänen ist somit um 180° phasenversetzt zueinander. Ebenso kann es

aufgrund verschieden starker piezoelektrischer Antworten entlang verschiedener Kristallrichtungen einen Amplitudenkontrast zwischen Domänen geben. Die Breite der Domänen skaliert bei Dünnschichten aufgrund der Abschirmung von Oberflächenladungen mit der Schichtdicke. Die PFM-Ortsauflösung hängt von der Kontaktfläche zwischen Spitze und Probe ab, welche wiederum vom Spitzenradius, der wirkenden Kraft und mechanischen Eigenschaften der Probe abhängt.[171] Gut sichtbar wird die Ortsauflösung an Übergängen zwischen Domänen, also Domänenwänden. Diese erstrecken sich eigentlich nur über wenige Einheitszellen,[120, 121] erscheinen in PFM aber deutlich breiter. Erreicht werden können laterale Auflösungen $< 20\text{ nm}$.[172]

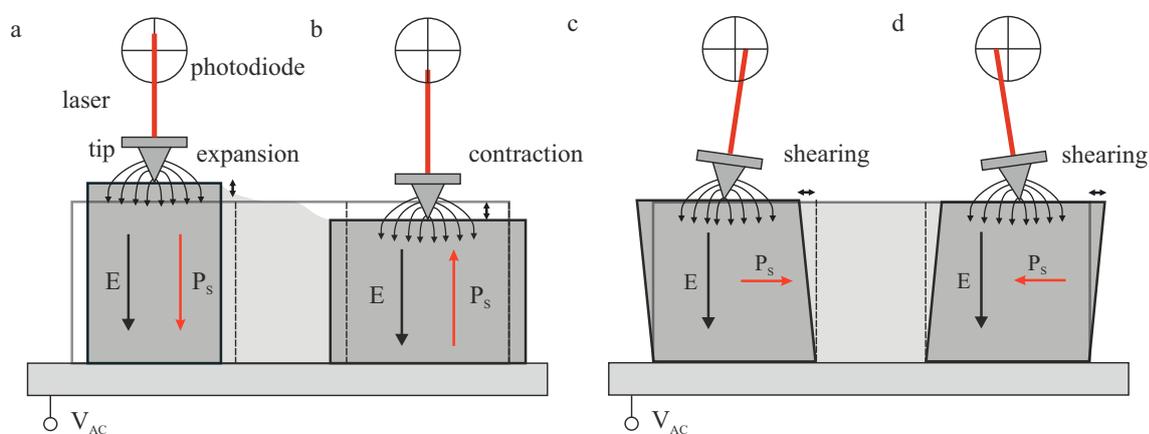


Abbildung 2.22: a) Vertikale Ausdehnung der Probe bei paralleler Ausrichtung von elektrischem Feld und spontaner Polarisation. b) Vertikale Kontraktion der Probe bei entgegengesetzter Ausrichtung von elektrischem Feld und spontaner Polarisation. Beides führt zu einer vertikalen Auslenkung auf der Vier-Quadranten-Photodiode. c,d) Torsion der Spitze und Feder durch Scherkräfte, wodurch eine horizontale Auslenkung auf der Photodiode entsteht. Modifizierte Abbildung aus [173]. Mit freundlicher Genehmigung der Wiley-VCH GmbH, © 2022.

Die vertikale Antwort der Probe wird in guter Näherung direkt auf die Messspitze übertragen, sodass bei vertikalem PFM (VPFM) eine lineare Abhängigkeit der Amplitude von der Spannung zu erwarten ist. Bei Ausdehnung und Kontraktion durch Scherkräfte in lateralem PFM (LPFM, Abb. 2.22c,d) sättigt die auf das Messsystem übertragene Amplitude jedoch aufgrund von Gleitreibung.[174] Weitere Herausforderungen für die Interpretation von PFM-Messdaten sind elektrostatische Einflüsse, *buckling* der Feder, *Vegard strain* durch mobile Ionen und Übersprechen der Topographie.[175–177] Letzteres ist vor allem bei Messungen in Resonanzverstärkung problematisch. Zur Unterscheidung des elektromechanischen Signals und der Topographie bietet sich ein Vergleich der entsprechenden Messkanäle an. Ist die Korrelation mit der Topographie groß, ist Vorsicht geboten. Gibt es im PFM-Signal Muster, die nicht mit der Topographie korreliert sind, ist von einer echten elektromechanischen Antwort auszugehen. Das PFM-Signal ist

aber auch dann noch eine Überlagerung von piezoelektrischer Antwort und elektrostatischen Einflüssen. Ein Weg, den elektrostatischen Anteil zu bestimmen, können Messungen bei über die Wechselspannung gelegten konstanten Vorspannungen sein. Des Weiteren kann das Hintergrundsignal durch Betrachtung des inphasigen Teilsignals unterdrückt werden, da eine ideale piezoelektrische Antwort immer eine Phase von 0° oder 180° hat. Die *inphase* ist definiert als $X = \frac{A}{2} \cos(\phi + \phi_{\text{lock-in}})$. Entsprechend enthält die um 90° zur *inphase* versetzte Quadratur $Y = \frac{A}{2} \sin(\phi + \phi_{\text{lock-in}})$ den Rest des Gesamtsignals. Durch Änderung der Phasenverschiebung des *lock-in* Verstärkers $\phi_{\text{lock-in}}$ kann die piezoelektrische Antwort auch in die Quadratur verschoben werden.

Zur Durchführung quantitativer PFM-Messungen ist es erstrebenswert, weit abseits der Resonanzfrequenzen der Piezoaktoren im Messsystem und der Feder zu arbeiten. Dennoch kann es sinnvoll sein, in Nähe der Resonanzfrequenz des Probe-Spitze-Feder Systems zu messen. Dadurch wird ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis erreicht und es können schwache elektromechanische Antworten verstärkt werden.[175] Es entsteht aber auch eine neue Quelle von Messartefakten. Die Resonanzfrequenz kann z.B. durch lokal verschiedene mechanische Eigenschaften der Probe variieren, wodurch auch die Verstärkung der Piezoantwort ungleichmäßig ist.[178] Zur Lösung dieses Problems gibt es Ansätze zur simultanen Messung von Amplitude und Resonanzfrequenz. In *band excitation*-PFM bestehen Anregungssignal und Messsignal aus einem Band von Frequenzen.[179] In *dual AC resonance tracking*-PFM wird die Resonanzfrequenz mittels Messung der Amplituden bei zwei Frequenzen um die Resonanzfrequenz verfolgt. Sind die Amplituden gleich, liegt die Resonanzfrequenz mittig dazwischen. Falls dies nicht der Fall ist, werden die beiden Frequenzen entsprechend der Differenz der Amplituden nachgeregelt.[180] In jedem Fall ist die Interpretation von PFM-Messungen ein komplexes Thema, welches Wissen über diverse Interaktionen zwischen Messapparatur und Probe erfordert.

2.8 Kristalline anorganische Halbleiter

Halbleiter sind ein essentieller Bestandteil einer Vielzahl elektronischer Bauteile. Für das Verständnis von kristallinen Halbleitern spielen die Wellenfunktionen von Elektronen im periodischen Potential von Kristallgittern eine entscheidende Rolle. Die Dispersionsrelation eines Elektrons beschreibt den Zusammenhang zwischen seiner Energie E und dem Wellenvektor \vec{k} . Freie Elektronen haben eine parabolische Dispersionsrelation mit dem reduzierten Planckschen Wirkungsquantum \hbar und der Elektronenmasse m :

$$E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} \quad (2.43)$$

Im periodischen Potential eines Kristallgitters sind Elektronen nicht mehr frei. Zur vereinfachten Beschreibung dieses Umstands kann das Einführen einer effektiven Masse m^* dienen, wodurch die Parabelkrümmung der Dispersionsrelation modifiziert wird. Diese Parabelnäherung kann die Krümmung in der Nähe der Hochsymmetriepunkte des reziproken Raums eines Kristalls gut abbilden. Eine erweiterte Beschreibung der Kristallelektronen ergibt jedoch Dispersionsrelationen wie sie in Abb. 2.23 für die Halbleiter Galliumarsenid und Silizium dargestellt sind.

Elektronen der Energie E können nur im Kristall existieren, wenn es einen die Dispersionsrelation erfüllenden Wellenvektor \vec{k} gibt. Definierend für Halbleiter und Isolatoren ist das Vorhandensein einer Energielücke E_g , in der es (ideal betrachtet) keine erlaubten Zustände gibt. Unterhalb der Energielücke, welche auch Bandlücke genannt wird, befindet sich das Valenzband und oberhalb das Leitungsband. Liegen die Kanten der Bänder beim gleichen Wellenvektor, handelt es sich um einen direkten Halbleiter und ansonsten um einen indirekten Halbleiter. In einem Halbleiter oder Isolator sind bei 0 K alle Zustände im Valenzband besetzt und alle Zustände im Leitungsband unbesetzt.

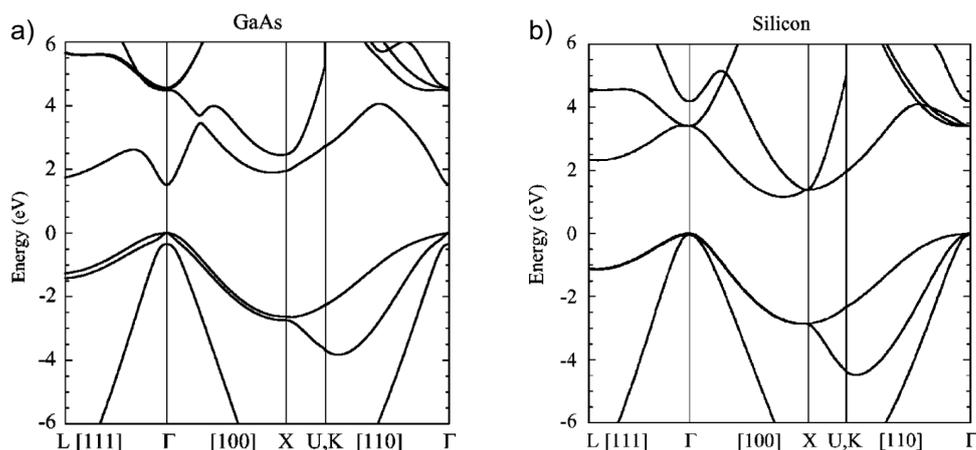


Abbildung 2.23: a) Bandstruktur des direkten Halbleiters Galliumarsenid. Das Leitungsband hat sein Minimum beim gleichen Wellenvektor, wo auch das Maximum des Valenzbandes liegt. b) Bandstruktur des indirekten Halbleiters Silizium. Das Minimum des Leitungsbandes und das Maximum des Valenzbandes liegen bei verschiedenen Wellenvektoren. Abbildung aus [181]. Mit freundlicher Genehmigung der American Physical Society, © 2004.

Im Allgemeinen werden Halbleiter und Isolatoren durch ihre Leitfähigkeit voneinander unterschieden, aber es gibt keine klar definierte Leitfähigkeit, welche den Übergang zwischen den Materialklassen markiert. In beiden Fällen ist die Leitfähigkeit σ abhängig von der Anzahl der Elektronen im Leitungsband n , der Elektronenmobilität μ_e , der Anzahl der Löcher p (fehlender Elektronen) im Valenzband und der Lochmobilität μ_h . q steht für die Elementarladung.

$$\sigma = qn\mu_e + qp\mu_h \quad (2.44)$$

Da sich ohne äußere Anregung bei 0 K weder Elektronen im Leitungsband noch Löcher im Valenzband befinden, ist die Leitfähigkeit dort null. Erst bei steigenden Temperaturen werden Elektronen unter gleichzeitiger Erzeugung von Löchern durch thermische Anregung in das Leitungsband befördert und die Leitfähigkeit steigt entsprechend. Die Besetzungswahrscheinlichkeit f der elektronischen Zustände in Abhängigkeit der Zustandsenergie E und Temperatur T folgt der Fermi-Dirac Statistik:

$$f(E, T) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{k_B T}} + 1} \quad (2.45)$$

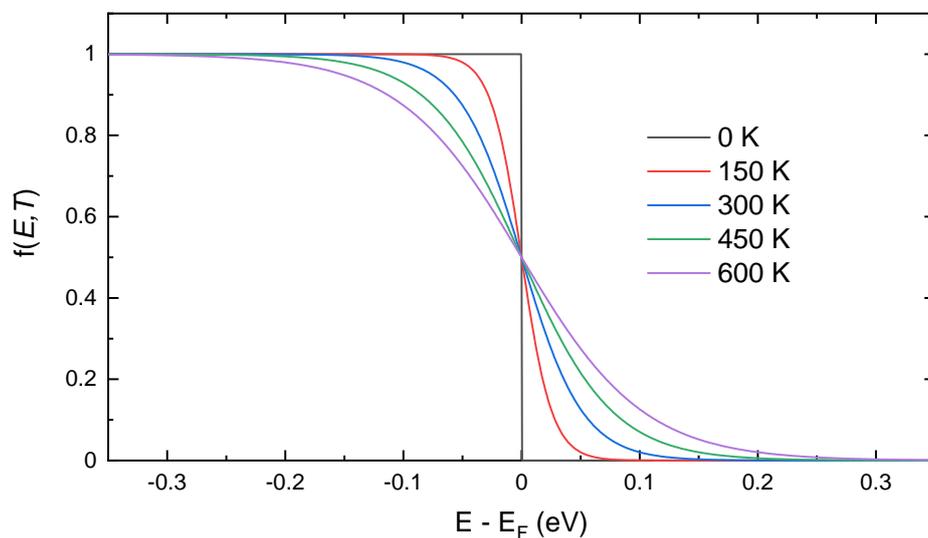


Abbildung 2.24: Besetzungswahrscheinlichkeit von Zuständen der Energie E bei der Temperatur T nach der Fermi-Dirac-Statistik. Am absoluten Nullpunkt entspricht diese einer Stufenfunktion um das Fermi-niveau, sodass alle Zustände unter dem Fermi-niveau besetzt und alle Zustände über dem Fermi-niveau unbesetzt sind. Bei $T > 0$ steigt die Wahrscheinlichkeit für die Besetzung elektronischer Zustände über dem Fermi-niveau aufgrund von thermischer Anregung.

k_B ist die Boltzmann-Konstante und E_F das Fermi-niveau, welches in der Mitte der Bandlücke liegt und bei dessen Energie die Besetzungswahrscheinlichkeit 50% beträgt. Solange kein Zustand in der Bandlücke existiert, ist die Angabe von Besetzungswahrscheinlichkeiten dort allerdings nur ein mathematisches Konzept. Abb. 2.24 zeigt die Besetzungswahrscheinlichkeit von Zuständen in Abhängigkeit ihrer Nähe zum Fermi-niveau bei variierender Temperatur. In Übereinstimmung mit einem voll besetzten Valenzband und leeren Leitungsband, ist die Besetzungswahrscheinlichkeit bei 0 K eine Stufenfunktion um das Fermi-niveau. Diese Stufe schmilzt mit steigender Temperatur aus und die Besetzungswahrscheinlichkeit hängt von der Energiedif-

ferenz zum Fermi-niveau ab. Daraus folgt, dass bei $T > 0$ ein Halbleiter mit kleiner Bandlücke mehr Elektronen im Leitungsband und Löcher im Valenzband aufweist als einer mit großer Bandlücke. Somit ist nach Gleichung 2.44 auch die Leitfähigkeit von der Bandlückenenergie E_g abhängig.[165] Dotierung eines Halbleiters mit Fremdatomen oder äußere Anregung verändern allerdings die Besetzungswahrscheinlichkeit von Zuständen und die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Temperatur.

2.9 Funktionsweise und Messung von Solarzellen

Die grundlegende Funktion einer Solarzelle ist die Wandlung von Strahlungsenergie in elektrische Energie. In einem kristallinen Halbleiter kann die Absorption von Photonen zur Anregung von Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband führen, wenn die Photonenenergie die Bandlückenenergie übersteigt. Das entstehende Elektron-Loch-Paar ist durch Coulomb-Kräfte aneinander gebunden, aber kann in Materialien wie Silizium und MAPbI₃ durch thermische Energie dissoziieren, sodass freie Ladungsträger vorliegen.[182–186] Relaxation zu den Bandkanten durch Verluste an Gitterschwingungen (Phononen) findet deutlich schneller statt als sonstige Rekombinationsprozesse, weswegen sich der Großteil der erzeugten Ladungsträger in Nähe der Bandkante befindet. Durch die äußere Anregung folgt die Besetzungswahrscheinlichkeit der Zustände nicht mehr der Fermi-Dirac-Statistik mit einem einzelnen Fermi-niveau. Stattdessen können aber separate Quasifermi-niveaus $E_{F,e}$ für Elektronen im Leitungsband und $E_{F,h}$ für Löcher im Valenzband die Besetzung beschreiben. Die Energiedifferenz zwischen den Quasifermi-niveaus wird als Aufspaltung der Quasifermi-niveaus (engl. *quasi-Fermi level splitting*, QFLS) bezeichnet und kann mit der freien Energie der Elektron-Loch Paare gleichgesetzt werden. Für sie gilt der folgende Zusammenhang mit der freien Elektronen- (n_e) und Lochdichte (n_h) sowie der freien Ladungsträgerdichte im Dunkeln (n_i):[187, 188]

$$QFLS = E_{F,h} - E_{F,e} = k_B T \ln \left(\frac{n_e n_h}{n_i^2} \right) \quad (2.46)$$

Um die freie Energie der Ladungsträger in einer externen Last nutzen zu können, müssen den Elektronen und Löchern separate Extraktionspfade geboten werden. Im Grunde werden also zwei selektive Kontakte benötigt, von denen einer möglichst nur Elektronen und der andere nur Löcher passieren lässt. Solche Kontakte lassen sich auf verschiedenen Wegen realisieren: Zum einen können die Transportniveaus der Kontakte so gewählt werden, dass jeweils Elektronen oder Löcher blockiert werden, zum anderen kann die Selektivität aber auch über verschiedene Leitfähigkeiten für Elektronen und Löcher erfolgen.[189]

Der Stromfluss in Solarzellen ist von Driftkräften und Diffusionskräften getrieben. Überlagerung dieser Kräfte lässt nach Peter Würfel die Beschreibung der Stromdichte J anhand der Gradienten der Quasiferminiveaus und der ladungsträgerspezifischen Leitfähigkeiten zu:[188]

$$J_e = \frac{\sigma_e}{q} \text{grad} E_{F,e} \quad (2.47)$$

$$J_h = \frac{\sigma_h}{q} \text{grad} E_{F,h} \quad (2.48)$$

Abb. 2.25 zeigt die Energieniveaus einer beleuchteten Solarzelle, in der Selektivität durch dotierte Kontakte und blockierende Energieniveaus realisiert wurde. Tatsächlich ist ein elektrisches Feld über der Absorberschicht keine zwingende Voraussetzung für die Funktion einer Solarzelle, auch wenn hier eines vorhanden ist. Die einzige Bedingung für Ladungstransport ist, dass dabei die freie Energie der Ladungsträger abnimmt.[188] Es genügt bereits ein kleiner Gradient der Quasiferminiveaus, um Ladungsträger zu den Kontakten zu bewegen. Wenn die Kontakte passende Transportniveaus haben, entspricht die Leerlaufspannung der Solarzelle der freien Energie der Ladungsträger in der Absorberschicht bzw. dem QFLS. Dann folgen die Quasiferminiveaus der Elektronen in der Elektronentransportschicht und der Löcher in der Lochtransportschicht den jeweiligen Quasiferminiveaus in der Absorberschicht.[187, 190–194]

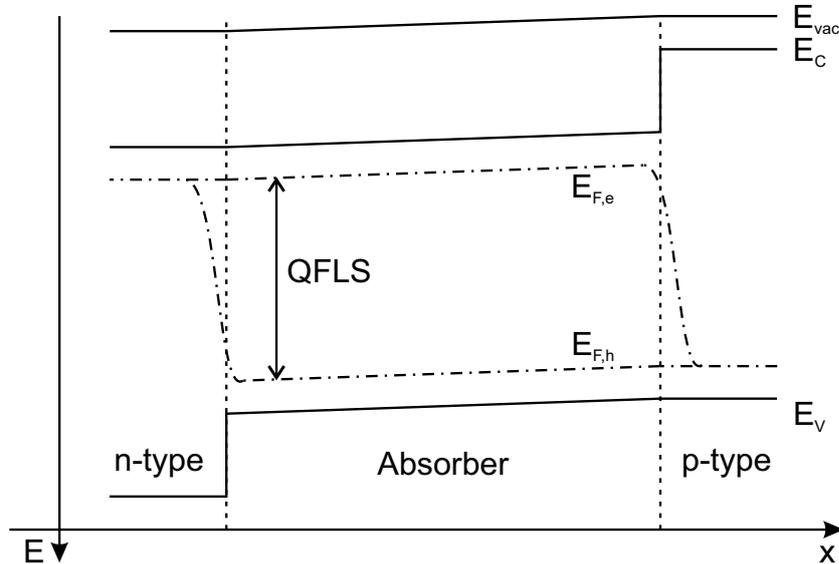


Abbildung 2.25: Energieniveaus einer Solarzelle unter Beleuchtung im Arbeitspunkt. Das Fermi-niveau ist in die Quasiferminiveaus der Elektronen $E_{F,e}$ und der Löcher $E_{F,h}$ aufgespalten. Diese weisen eine Steigung auf, welche Elektronen zum n-Typ-Kontakt und Löcher zum p-Typ-Kontakt treibt. E_{vac} ist das Vakuumniveau, E_C die Energie der Leitungsbandkanten und E_V die Energie der Valenzbandkanten.

2.9.1 JV-Kennlinien und Solarzellenparameter

Die Charakterisierung einer Solarzelle wird üblicherweise per Messung ihrer Stromdichte-Spannungs-Kennlinie (JV-Kennlinie) unter Beleuchtung und im Dunkeln durchgeführt. Die Kennlinie unter Beleuchtung (Hellkennlinie, Abb. 2.26) weist einige charakteristische Punkte auf, an denen Solarzellenparameter abgelesen werden können. Zum einen sind dies die Kurzschlussstromdichte (engl. *short circuit current density*, J_{SC}) bei einer Spannung von 0 V und die Leerlaufspannung (engl. *open circuit voltage*, V_{OC}) bei einer Stromdichte von 0 mA cm^{-2} und zum anderen der Punkt maximaler Leistungsabgabe (engl. *maximum power point*, MPP) bei der Spannung V_{MPP} und der Stromdichte J_{MPP} . Des Weiteren ist das Flächenverhältnis der mittels dieser Parameter konstruierten Rechtecke (siehe Abb. 2.26) eine geometrische Darstellung des Verhältnisses der tatsächlich erreichten elektrischen Leistungsdichte im MPP und dem Produkt aus V_{OC} und J_{SC} . Dieses Verhältnis wird durch den den Füllfaktor (FF) beschrieben.

Die erreichbare J_{SC} ist davon limitiert, wie viele der eingestrahlenen Photonen im Absorber absorbiert werden können, was wiederum von Bandlücke, Absorptionskoeffizient und optischen Verlusten in der Solarzellenarchitektur abhängt. Die erreichbare V_{OC} entspricht maximal dem QFLS in der Absorberschicht, welches in Perowskitsolarzellen stark von Selektivität und Oberflächenrekombination an den Kontakten abhängt.[187, 190–194] Der Füllfaktor wiederum hat einen komplexeren Ursprung. Jeder Ladungsträger, der nicht extrahiert wird, rekombiniert in der Absorberschicht oder an Grenzflächen. Wenn der Gradient der Quasiferminiveaus groß ist (kleine Spannung), wird der Großteil der Ladungsträger extrahiert, bevor er rekombinieren kann, während bei einem kleinen Gradienten (Spannung geht gegen V_{OC}) der Großteil der Ladungsträger rekombiniert. Der Füllfaktor ist somit ein Maß für Transportverluste. Eine Besonderheit von Perowskitsolarzellen ist ihre JV-Hysterese, also die Abhängigkeit der gemessenen Stromdichte nicht nur von der gerade anliegenden Spannung, sondern auch von der Spannungshistorie. Diese JV-Hysterese entsteht durch die Bildung und den Abbau ionischer Gitterdefekte in der Nähe der Grenzflächen des Perowskits zu den Transportschichten.[195–198] Die so entstehenden Raumladungen beeinflussen die Extraktion photogenerierter Ladungsträger.[199]

Die diodenartige Dunkelkennlinie enthält ebenfalls wertvolle Informationen. Anhand der Steigung der Kennlinie in Rückwärtsrichtung kann evaluiert werden, ob Kurzschlüsse vorhanden sind, welche die Funktion der Solarzelle beeinträchtigen. In diesem Beispiel ist der Parallelwiderstand der Solarzelle so hoch, dass keine von 0 abweichende Stromdichte erkennbar ist. Analog kann die Steigung der Dunkelkennlinie in Durchlassrichtung zur Bestimmung des Serienwiderstands betrachtet werden. Allerdings wird oft innerhalb des vermessenen Spannungsintervalls kein linearer Bereich erreicht, sodass nur eine Abschätzung des Serienwiderstands

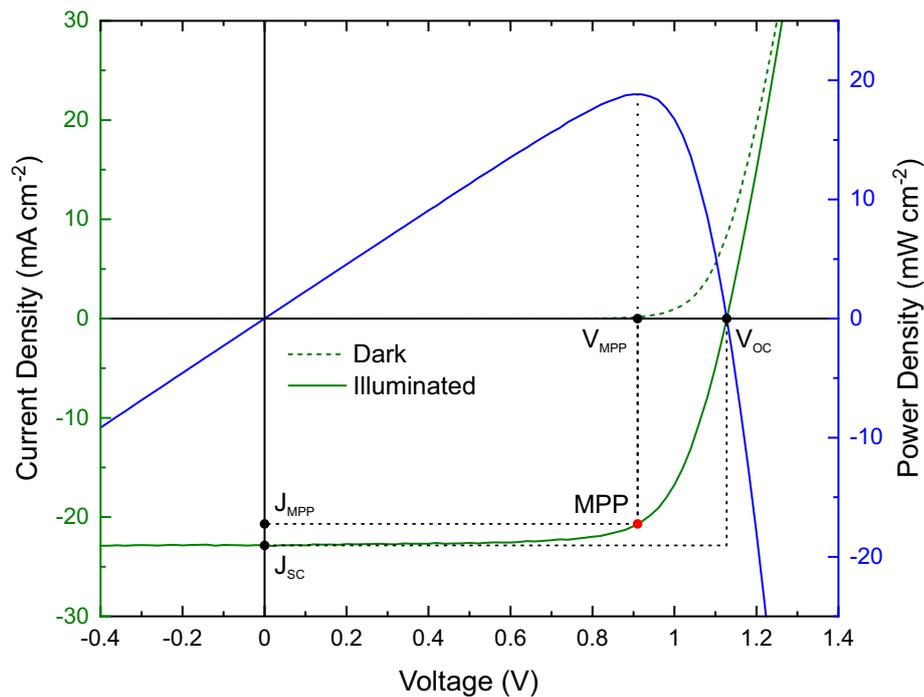


Abbildung 2.26: JV-Kennlinie einer Solarzelle mit dem Punkt maximaler Leistungsabgabe (MPP) bei der Spannung V_{MPP} und der Stromdichte J_{MPP} . Außerdem können die Leerlaufspannung V_{OC} und die Kurzschlussstromdichte J_{SC} abgelesen werden.

erfolgen kann. Des Weiteren kann die Leitfähigkeit in der Hellkennlinie aufgrund der photogenerierten Ladungsträger höher sein.

Das entscheidende Maß für die Güte einer Solarzelle ist jedoch der Wirkungsgrad η der Umsetzung der Bestrahlungsstärke E_e in elektrische Leistungsdichte (Leistung pro Fläche) P_d , welcher sich wie folgt aus den zuvor eingeführten Parametern zusammensetzt:

$$\eta = \frac{P_d}{E_e} = \frac{V_{MPP} J_{MPP}}{E_e} = \frac{V_{OC} J_{SC} FF}{E_e} \quad (2.49)$$

2.9.2 Solarsimulator

Die spektrale Bestrahlungsstärke der Sonne wird im Labor mittels Solarsimulatoren nachgeahmt. Eigentlich ist die Sonne ein nahezu idealer Schwarzkörperstrahler mit einer Temperatur von 5772 K.[200] Bevor das Strahlungsspektrum die Erdoberfläche erreicht, wird es jedoch durch die Atmosphäre modifiziert. Als Standard für die Messung von Solarzellen hat sich das ASTM AM 1.5 G-Spektrum durchgesetzt, bei welchem die Strahlung 1,5-fach die Dicke der Atmosphäre durchläuft. Dieses ist in Abb. 2.27 zusammen mit der spektralen Bestrahlungsstärke des in dieser Arbeit verwendeten Solarsimulators *Sciencetech Lightline AX-LA 200* dargestellt. Während die Spektren innerhalb des sichtbaren Bereichs gut übereinstimmen, hat der

Solarsimulator mit Xenonhochdrucklampe und Einkopplungsfaser (in eine Handschuhbox) im UV-Bereich eine zu geringe und im Infraroten eine zu hohe Intensität. Des weiteren gibt es Unterschiede in der spektralen Antwort der Siliziumreferenzzelle mit KG5-Fenster (*Newport 91150-KG5*), welche zur Kalibration der Bestrahlungsstärke verwendet wird und zum Beispiel einer MAPbI₃-Solarzelle. Aufgrund der spektralen Fehlanpassung ergibt sich ein Messfehler, welcher sich aber mittels eines Korrekturfaktors (*engl. spectral mismatch correction factor, SM-CF*) egalisieren lässt.[201] Bei einem Großteil der Solarzellendaten in dieser Arbeit wird solch eine Korrektur nicht durchgeführt, weil die Unterschätzung der Bestrahlungsintensität basierend auf Erfahrungswerten an ähnlichen Bauteilen nur ca. 2-3% beträgt und sich die Interpretation der Experimente dadurch nicht wesentlich ändert. Weitere Messfehler kommen durch die Unsicherheit der Spannungsmessung ($\pm 0,02\%$) der verwendeten Messeinheit (*Keithley SMU 2420*), die zeitliche Stabilität der Bestrahlungsstärke des Solarsimulators ($\pm 1\%$) und die räumliche Homogenität der Bestrahlung ($\pm 1\%$) hinzu. Zur Messung der JV-Kennlinien in dieser Arbeit werden 91 linear verteilte Spannungen zwischen $-0,4\text{ V}$ und $1,4\text{ V}$ mit einer Messgeschwindigkeit von 300 mV s^{-1} durchlaufen.

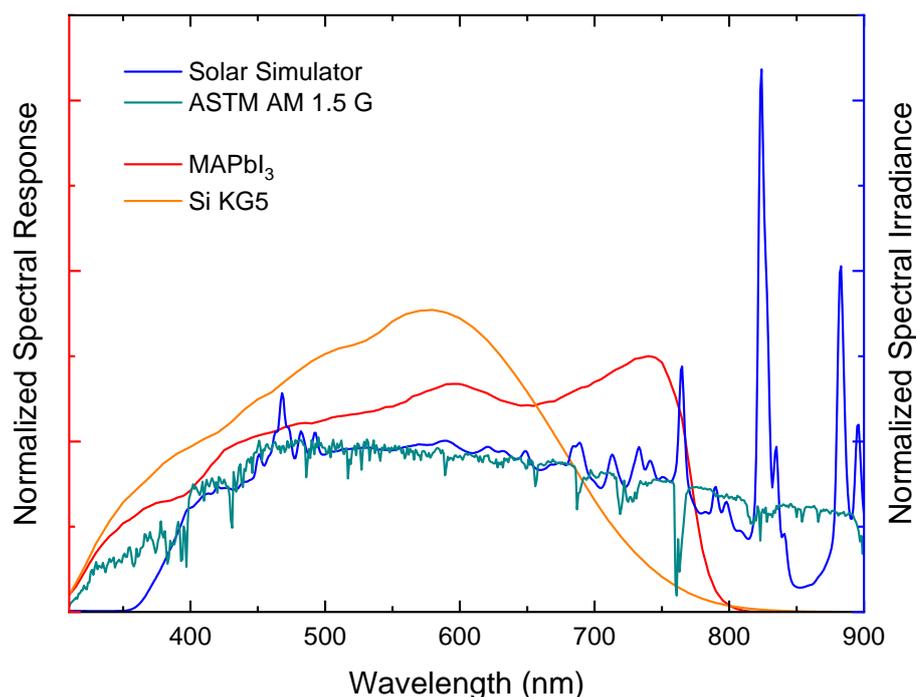


Abbildung 2.27: Auf ihre Integrale normierte Bestrahlungsstärken des ASTM AM 1.5 G Spektrums und des in dieser Arbeit verwendeten Solarsimulators mit Xenonhochdrucklampe (rechte y-Achse). Die spektralen Antworten der zur Kalibration verwendeten KG5-Referenz (Si) und von MAPbI₃ (linke y-Achse) sind ebenfalls auf ihre Integrale normiert. Die Abweichung der Spektren verursacht eine Unterschätzung der Bestrahlungsstärke in Solarsimulatorenmessungen.

2.9.3 Externe Quanteneffizienz

Die spektrale Antwort einer Solarzelle lässt sich durch Messung des Stroms bei monochromatischer Bestrahlung bekannter Bestrahlungsstärke bestimmen. Als Quelle dient eine Xenonhochdrucklampe, deren Strahlung durch einen Monochromator in ihre spektralen Bestandteile aufgespalten wird. In Schritten von 5 nm wird so die Wellenlänge der transmittierten Photonen variiert. Um die schwankende Bestrahlungsstärke der Lampe herausrechnen zu können, wird der Strahl außerdem mithilfe eines Glassubstrats aufgeteilt, sodass ein Teil auf eine Monitordiode (*Hamamatsu K1713-09*) fällt und der Rest mithilfe einer optischen Faser auf die Probe gelenkt wird. Des Weiteren befindet sich direkt hinter dem Monochromator ein optischer Chopper (*Thorlabs MC2000B*, mit Scheibe *MC1F10*, Frequenz 373 Hz). Dieser moduliert die Bestrahlungsstärke zu einem Rechtecksignal, welches Unterscheidung der Umgebungsbeleuchtung und des Messsignals ermöglicht. Der an der Probe gemessene Strom wird mittels eines Transimpedanzverstärkers (*Femto OE-200S*) in eine Spannung gewandelt, aus der anschließend mithilfe eines Lock-in Verstärkers (*Anfatec Instruments eLockIn 203*) das Messsignal herausgefiltert wird. Um daraus die spektrale Antwort einer zu untersuchenden Probe SR_{Probe} zu bestimmen, muss eine Referenz mit bekannter spektraler Antwort SR_{Ref} vorliegen (*Newport 818-UV*). Dann gilt für jeden Messpunkt mit dem Strom der Probe I_{Probe} , dem Strom der auf gleiche Weise gemessenen Referenz I_{Ref} und den gleichzeitig gemessenen Strömen der Monitordiode $I_{\text{Mon,Ref}}$ und $I_{\text{Mon,Probe}}$:

$$SR_{\text{Probe}} = \frac{I_{\text{Probe}}}{I_{\text{Ref}}} \cdot SR_{\text{Ref}} \cdot \frac{I_{\text{Mon,Ref}}}{I_{\text{Mon,Probe}}} \quad (2.50)$$

Zumeist wird aber nicht die spektrale Antwort, sondern die externe Quanteneffizienz (EQE) einer Solarzelle dargestellt. Diese entspricht dem Verhältnis der Anzahl extrahierter Ladungsträger zur Anzahl auf die Probe eingestrahelter Photonen und hängt mit der spektralen Antwort wie folgt zusammen:

$$EQE(\lambda) = SR(\lambda) \frac{E_{\text{Ph}}(\lambda)}{q} \quad (2.51)$$

2.9.4 Probenlayout

Damit Solarzellen eine definierte Fläche haben, bedarf es Strukturierung mindestens einer der Elektroden. Ein Schema der kommerziell erworbenen, vorstrukturierten Indiumzinnoxid (engl. *indium tin oxide*, ITO) beschichteten Substrate ist in Abb. 2.28 dargestellt. Nach Beschichtung der Substrate mit Transportschichten und Perowskitschicht werden die Enden der länglichen ITO-Streifen freigekratzt, um nach anschließendem Aufdampfen der Metallelektrode

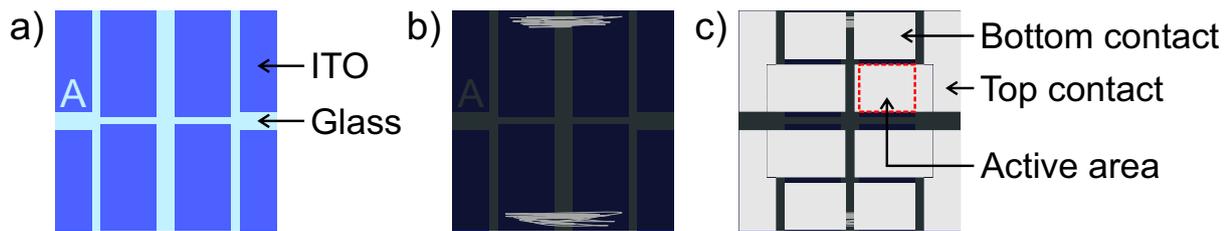


Abbildung 2.28: a) Schematisches Probenlayout mit strukturiertem Indiumzinnoxid (ITO) auf Glas. b) Mit Transportschichten und Perowskit beschichtete Probe. Außen werden die ITO-Streifen durch Kratzen freigelegt. c) Probe mit durch eine Schattenmaske aufgedampfter Metallelektrode. Der zuvor freigelegte Bereich wird als unterer Kontakt der Solarzelle verwendet, während der Überlapp des oberen Kontaktes und des länglichen ITO-Streifens die aktive Fläche definiert.

einen ohmschen Kontakt zu den ITO-Streifen zu erhalten, welche die untere Elektrode bilden. Die Metallelektrode ist durch Nutzung einer Schattenmaske ebenfalls strukturiert, sodass sich durch Überlapp der oberen Elektroden mit den ITO-Streifen vier aktive Flächen mit einer Größe von jeweils $10,5 \text{ mm}^2$ ergeben.

3 Solarzellenarchitekturen und Entwicklung von Referenzprozessen

3.1 Solarzellenarchitekturen

Solarzellenarchitekturen werden je nach Schichtabfolge relativ zum Substrat als reguläre oder invertierte Architektur klassifiziert. Eine Perowskitsolarzelle in regulärer Architektur (häufig n-i-p Struktur) hat ihre Kathode substratseitig und ihre Anode auf der Oberseite (Abb. 3.1a). In einer invertierten Architektur (häufig p-i-n Struktur) ist die Position der Elektroden umgekehrt (Abb. 3.1c). Da Ladungsträgerrekombination an den Grenzflächen des Perowskits ein Verlustmechanismus ist und mindestens einer der Kontakte für die Funktion der Solarzelle selektiv sein muss, werden zwischen Perowskit und Metallen oder hochleitfähigen transparenten Oxiden wie ITO zusätzlich eine Elektronentransportschicht (engl. *electron transport layer*, ETL) und eine Lochtransportschicht (engl. *hole transport layer*, HTL) eingebracht. Neben der Selektivität von ETL und HTL ist eine weitere Funktion das Verhindern von Kurzschlüssen durch direkten Kontakt der Elektroden bei einer nicht vollständig geschlossenen Perowskitschicht. Aufgrund ihrer Prozesskompatibilität (z.B. orthogonale Löslichkeit, Temperaturbeständigkeit) werden verschiedene Materialien in regulären und invertierten Architekturen verwendet. Im Rahmen dieser Arbeit wurden im Labor Prozesse für Referenzarchitekturen etabliert, welche den Ausgangspunkt für die Analyse modifizierter Perowskitschichten boten und die Einordnung neu entwickelter Transportschichten ermöglichten.

Abb. 3.1b zeigt die in dieser Arbeit meistverwendete reguläre Architektur. Von unterer zu oberer Elektrode ist die Schichtabfolge ITO / Zinnoxid (SnO_2) / 4-(1',5'-Dihydro-1'-methyl-2'-H-[5,6]fullereno- C_{60} - I_h -[1,9-c]-pyrrol-2'-yl)benzolcarbonsäure (hier C60-SAM, häufig auch C60-COOH-SAM) / Perowskit / Spiro-MeOTAD / Molybdänoxid (MoO_x) / Silber (Ag). Auf die Funktion der C60-SAM zwischen SnO_2 und Perowskit wird in Kapitel 3.4.2 eingegangen. Molybdänoxid dient der Bildung eines ohmschen Kontaktes zwischen HTL und Silber. Abb. 3.1d zeigt die in dieser Arbeit meistverwendete invertierte Architektur. Von unterer zu oberer Elektrode ist hier die Schichtabfolge ITO / Poly[bis(4-phenyl)(2,4,6-trimethylphenyl)amin] (PTAA) / Perowskit / [6,6]-Phenyl- C_{61} -Buttersäuremethylester (PCBM) / Bathocuproin (BCP) / Ag. BCP bildet mittels der Stickstoffatome in seiner Struktur (Abb. 3.2) einen Komplex mit Silber, was Zustände in der Energielücke von BCP erzeugt, über die Elektronentransport stattfinden

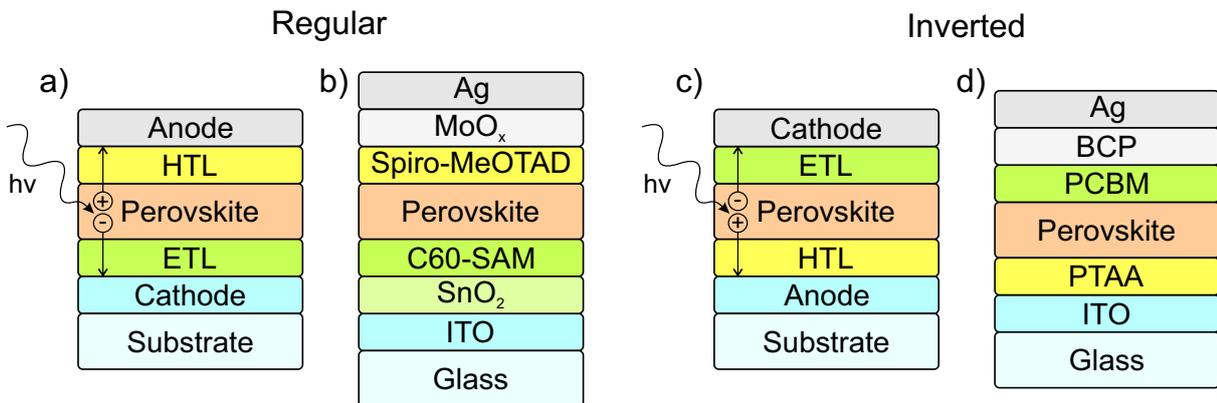


Abbildung 3.1: a) Schema einer regulären Perowskitsolarzellenarchitektur. Die in der Perovskitschicht generierten Elektronen werden substratseitig über die ETL zur Kathode abgeführt, während Löcher durch die HTL zur gegenüberliegenden Anode extrahiert werden. b) Reguläre Perowskitsolarzellenarchitektur mit den in dieser Arbeit meistverwendeten Materialien. c) Schema einer invertierten Perowskitsolarzellenarchitektur. Löcher werden substratseitig über die HTL zur Anode abgeführt, während Elektronen durch die ETL zur gegenüberliegenden Kathode extrahiert werden. d) Invertierte Perowskitsolarzellenarchitektur mit den in dieser Arbeit meistverwendeten Materialien.

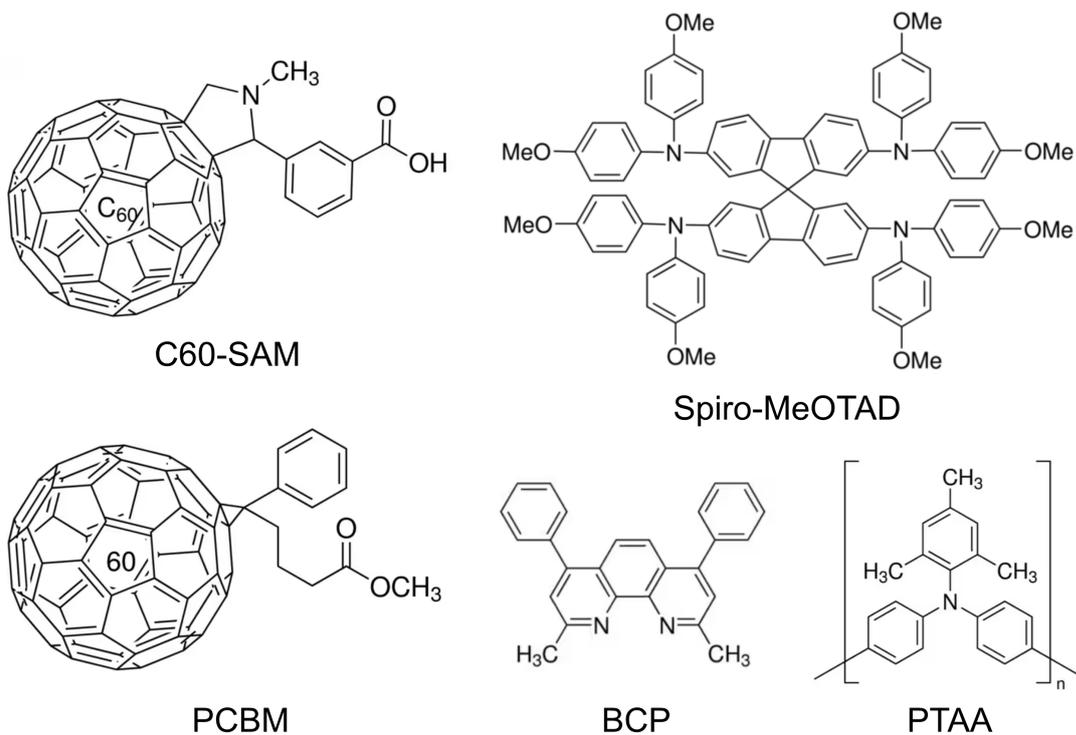


Abbildung 3.2: Molekülstrukturen der HTL und ETL aus Abb. 3.1.

kann.[202–205] Des Weiteren entsteht durch Grenzflächendipole eine Stufe im Vakuumniveau, was die energetische Anpassung zur Silberelektrode verändert.[203, 205, 206]

3.2 Prozessierung von Perowskit-Dünnschichten

Zu Beginn dieser Arbeit gab es in der Laborumgebung bereits einen Prozess zur Herstellung von MAPbI₃-Solarzellen. Allerdings hat sich dieser Prozess nicht direkt auf Mischkristalle mit Cäsium und FA auf dem A-Platz (Cs_xFA_{1-x}PbI₃) übertragen lassen. Die Entwicklung eines Referenzprozesses zur Herstellung von Cs_{0,06}FA_{0,94}PbI₃-Dünnschichten im Rahmen der Bachelorarbeit von Max Oliver Schmitt diente als Nachweis,[207] dass der neue Prozess zur Herstellung von Mischkristallen geeignet ist. Anschließend wurde dieser Prozess zurück auf MAPbI₃ übertragen, um eine gewisse Universalität des Prozesses zu zeigen.

3.2.1 Schichttrocknung

Der hier beschriebene Cs_{0,06}FA_{0,94}PbI₃-Prozess basiert auf einem von Brinkmann et al.[208] publizierten Vorgehen, wobei Cäsiumiodid (CsI), Formamidiniumiodid (FAI) und Bleiodid (PbI₂) in einem Gemisch aus *N,N*-Dimethylformamid (DMF) und *N*-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) (Volumenverhältnis: 7:3) gelöst werden, mit Thioharnstoff als Kornwachstumsförderndem Additiv und Bleiodidüberschuss. Nach der Rotationsbeschichtung (30 s) dieser Lösung trocknen Brinkmann et al. den verbleibenden, noch Lösungsmittel enthaltenden Dünnschicht mit einer Stickstoffpistole, gefolgt von der Umsetzung zur Perowskitschicht auf einer Heizplatte bei 100 °C. Die Trocknung mittels einer Stickstoffpistole unmittelbar nach oder während der Rotationsbeschichtung wurde in dieser Arbeit aufgrund von Sicherheitsbedenken nicht übernommen. Stattdessen wurde die Probe nach der Rotationsbeschichtung in eine Vakuumschleuse mit einem Volumen von ca. 5 L transferiert, welche für eine definierte Zeit durch eine Vakuumpumpe evakuiert wurde (nominaler Enddruck 0,007 mbar). Darauf folgte ebenfalls Ausheizen auf einer Heizplatte bei 100 °C. Das Ersetzen der Stickstoffpistolentrocknung durch Vakuumtrocknung erforderte eine Neubewertung der Prozessparameter, welche im Folgenden beschrieben wird. Das primäre Ziel der Beschichtung ist die vollständige Abdeckung des Substrats mit dem aufzutragendem Material. Eine unvollständige Abdeckung würde die Absorption der Perowskitschicht reduzieren und somit auch den möglichen Photostrom. Außerdem wären elektrische Kurzschlüsse wahrscheinlicher. Zur Betrachtung des Einflusses der Vakuumtrocknungsdauer auf die Schichtabdeckung wurde als Substrat Glas mit plasmabehandeltem PTAA gewählt, so dass die Benetzung der Oberfläche mit Lösung unproblematisch ist.[209] In diesem Fall hängt die Schichtabdeckung vor allem von der diffusionsgesteuerten Kristallisationskinetik ab. Dünnschichten mit einer Trocknungsdauer bis 15 s weisen bei Betrachtung unter einem Konfokal-

mikroskop (Abb. 3.3) Inselbildung auf. Der dunkelblaue Bereich der Farbskala ist hier der Substratoberfläche zuzuordnen. Klassisch werden Kristallisationsprozesse aufgeteilt in Keimbildung und Keimwachstum. Schnelle Übersättigung einer Lösung führt zu mehr Keimbildung als Keimwachstum, während langsame Übersättigung mehr Keimwachstum und weniger Keimbildung zur Folge hat. Jedoch findet hier die Perowskitkristallbildung nicht durch Übersättigung einer Lösung statt, sondern durch Ausheizen einer Art Gel aus Feststoffpräkursoren des Perowskits und aus den verwendeten Lösungsmitteln. Dabei scheint das Restlösungsmittel in der Schicht die Diffusivität der Präkursoren zu erhöhen, wodurch wenige große Kristalle entstehen können. Wird der Lösungsmittelgehalt durch Trocknungsdauern von 30 s oder mehr reduziert, entsteht stattdessen eine weitestgehend geschlossene Schicht aus vielen kleinen Kristallen.

In den Histogrammen der Konfokalmikroskopaufnahmen (Abb. 3.4) zeigt sich die Inselbildung bei geringen Trocknungsdauern durch Höhenverteilungen mit mehreren Maxima. Auffällig ist die Bildung einer Art trimodalen Verteilung bei einer Vakuumdauer von 5 s, nämlich einer Verteilung für die Substratebene, einer Verteilung für die hellblaue schuppenartige Struktur aus Abb. 3.3 und einer Verteilung für die höherliegenden Plateaus. An dieser Stelle ist nicht das Ziel, die Ursache für die Bildung einer solch komplexen Struktur zu klären, da der Fokus eher auf der Bildung geschlossener Schichten liegt. Geschlossene Schichten zeigen in ihren Histogrammen unimodale Verteilungen um die durchschnittliche Höhe. Unterschiede in der Halbwertsbreite sind hier aufgrund der geringen Probenanzahl als insignifikant zu bewerten. Im Sinne der Robustheit des Prozesses ist jedoch eine Vakuumtrocknungsdauer von 40 s oder mehr vorteilhaft. Nach der Vakuumtrocknungsdauer wurde der Einfluss des Lösungsmittelgemisches auf die Schichtbildung betrachtet. Das in der Literatur meistverwendete Lösungsmittelgemisch zur Prozessierung von OMH-Perowskitdünnschichten ist DMF:DMSO im Volumenverhältnis 4:1. Zum Vergleich mit dem Gemisch DMF:NMP (7:3) wurden $\text{Cs}_{0,06}\text{FA}_{0,94}\text{PbI}_3$ -Schichten aus DMF:DMSO (4:1) abgeschieden und ebenso mit dem Konfokalmikroskop vermessen. Die Rauigkeit der Oberflächen als arithmetisches Mittel der Höhendifferenz aller Datenpunkte zum Höhendurchschnitt ist in Abb. 3.5a über der Vakuumtrocknungsdauer aufgetragen. Bei 15 s Vakuumtrocknungsdauer oder weniger liegt die Rauigkeit unabhängig vom Lösungsmittelgemisch über 200 nm, was durch die bereits beobachtete Inselbildung zu erklären ist, welche auch mit den Lösungsmitteln DMF:DMSO (4:1) stattfindet. Bei einer Vakuumtrocknungsdauer von 30 s ist die Rauigkeit von aus DMF:DMSO (4:1) prozessierten Schichten mit 74 nm fast doppelt so groß wie die Rauigkeit von aus DMF:NMP (7:3) prozessierten Schichten (40 nm). Womöglich ist der Grund hierfür die stärkere Bindung von DMSO zu Bleiiodid,[210] wodurch potentiell mehr Lösungsmittel in der Schicht verbleibt. Erst nach einer Dauer von 50 s sind die Rauigkeiten kaum mehr unterscheidbar. Der Vakuumtrocknungsprozess ist somit auch für die Prozessierung aus DMF:DMSO (4:1) geeignet.

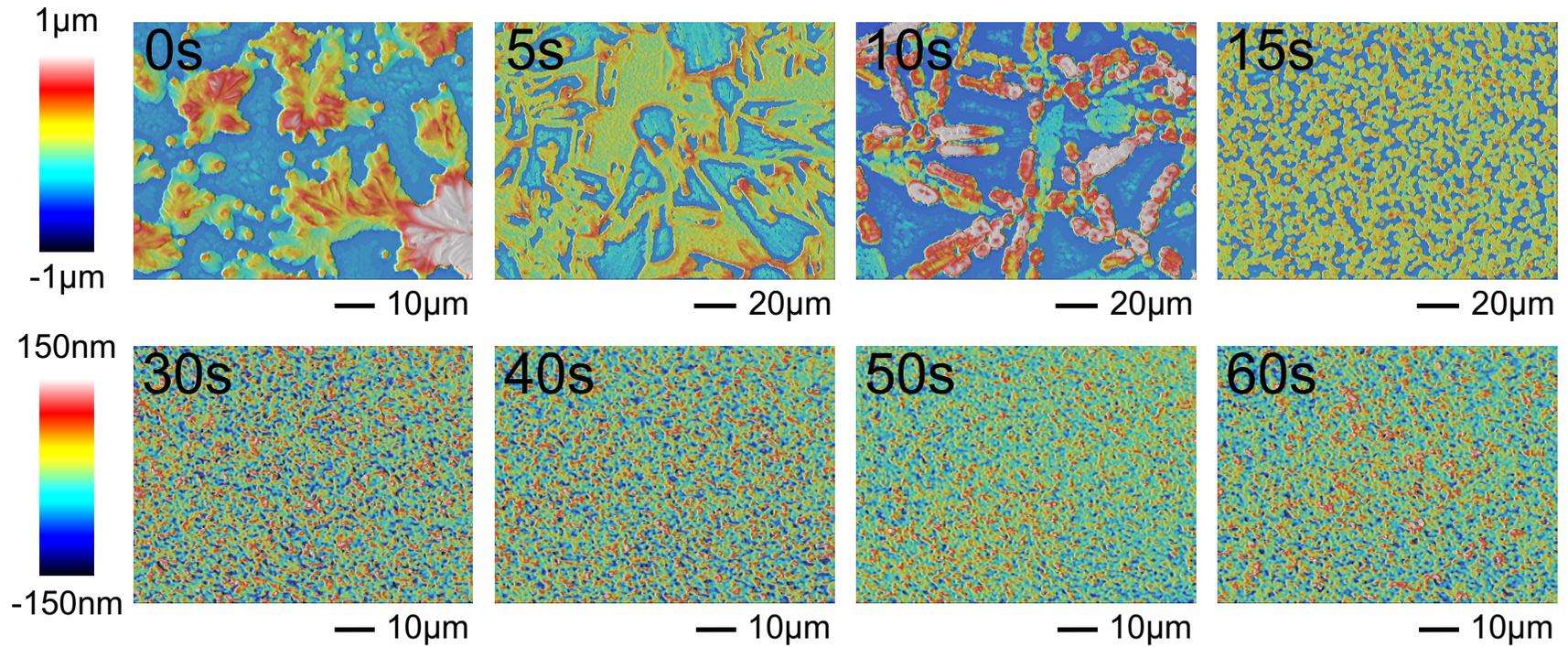


Abbildung 3.3: Mittels Konfokalmikroskopie (150x) vermessene Topographie von $\text{Cs}_{0.06}\text{FA}_{0.94}\text{PbI}_3$ -Schichten, hergestellt mit steigender Trocknungsdauer im Vakuum vor dem Ausheizen. Innerhalb der oberen und unteren Zeile gilt jeweils dieselbe Höhenskala. Ohne Vakuumtrocknung bilden sich große Inseln und die Schichtabdeckung ist mangelhaft. Bei Vakuumtrocknungsdauern von 30 s oder mehr bilden sich geschlossene Schichten.

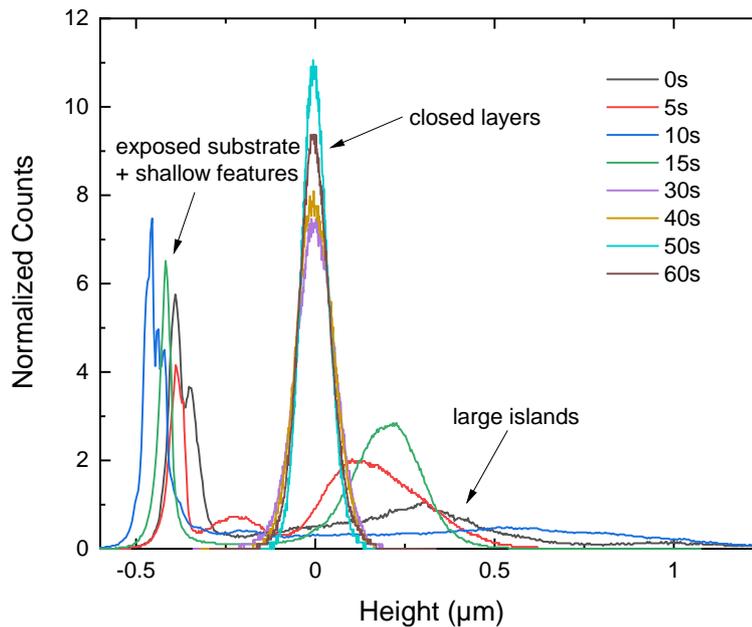


Abbildung 3.4: Histogramme der Höhenverteilungen der Konfokalmikroskopaufnahmen aus Abb. 3.3. Nicht geschlossene Schichten weisen mehrere Maxima auf, während geschlossene Schichten eine unimodale Verteilung um die durchschnittliche Höhe zeigen.

Beim Transfer der Proben nach der Rotationsbeschichtung in die Vakuumkammer fiel die vereinzelte Bildung größerer Kristallite auf. Die Lagerung einer rotationsbeschichteten Probe (Lösungsmittel: DMF:NMP, 7:3) über einen Zeitraum von zwei Minuten hatte ein vollständiges Kristallisieren der Probe zur Folge (weißliches Aussehen, Streuung von Licht). Dies würde die Schichtbildung abhängig von der für den Transfer benötigten Zeit machen. Als möglicher Grund für die Kristallisation wurde die Flüchtigkeit von DMF identifiziert. Ein gutes Maß für die Flüchtigkeit eines Lösungsmittels ist der Dampfdruck, welcher bei DMF 3,77 hPa beträgt ($T = 20^\circ\text{C}$), was eine Größenordnung mehr ist als der Dampfdruck von NMP (0,32 hPa). Ein Ansatz wäre also Reduktion des DMF-Anteils und Erhöhung des NMP-Anteils der Lösung. Zur Evaluation der Robustheit des Prozesses wurde die Dauer der Rotationsbeschichtung erhöht, also die Dauer langsamer Trocknung vor der schnelleren Vakuumtrocknung (hier 50 s Vakuumtrocknungsdauer). Im Vergleich der Gemische DMF:NMP 7:3 und DMF:NMP 1:1 (Abb. 3.5b) ist klar zu sehen, dass die Rauigkeit beim Verhältnis 7:3 mit der Rotationsbeschichtungsdauer stark ansteigt, während sie bei mit dem 1:1-Gemisch prozessierten Proben nahezu konstant bleibt. Wird eine mit 1:1-Gemisch prozessierte Probe statt der längeren Rotationsbeschichtung liegen gelassen, so fängt diese erst nach etwa zwei Minuten an, sichtbar zu kristallisieren. Der

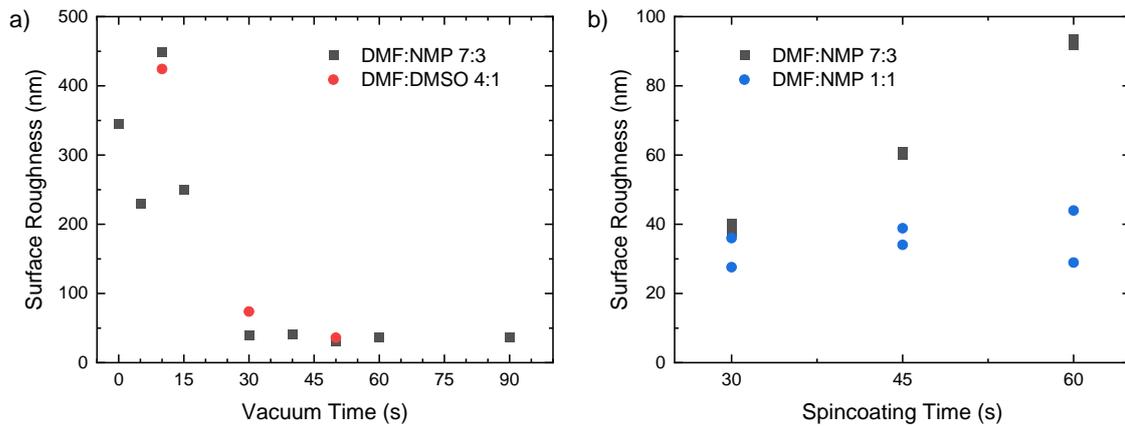


Abbildung 3.5: a) Oberflächenrauigkeit von $\text{Cs}_{0,06}\text{FA}_{0,94}\text{PbI}_3$ -Schichten über der Vakuumdauer bei der Prozessierung aus den Lösungsmittelgemischen DMF:NMP (7:3) und DMF:DMSO (4:1). Der Trend ist ähnlich, aber bei einer Vakuumdauer von 30 s ist die aus DMF:DMSO prozessierte Probe erheblich rauer als die aus DMF:NMP prozessierte Probe. Bei einer Dauer von 50 s ist die mit verschiedenen Lösungsmittelgemischen erzielte Rauigkeit nicht mehr unterscheidbar. b) Oberflächenrauigkeit über der Dauer der Rotationsbeschichtung. Ein höherer NMP-Anteil im Gemisch DMF:NMP macht den Prozess robuster gegenüber längerer Trocknung vor dem Transfer in die Vakuumschleuse.

Prozess ist mit dem Lösungsmittelgemisch DMF:NMP 1:1 also deutlich robuster gegenüber der Transferzeit zwischen Rotationsbeschichtung und Vakuumbehandlung. Mit DMF:DMSO (4:1) findet sichtbare Kristallisation sogar erst nach etwa sechs Minuten Lagerzeit statt.

Entsprechend wurden die Prozesse mit den Lösungsmitteln DMF:NMP (1:1) und DMF:DMSO (4:1) als geeignet eingestuft, um zur Herstellung von Solarzellen voranzuschreiten. Dafür wurde eine invertierte Architektur mit den Schichten ITO / PTAA / $\text{Cs}_{0,06}\text{FA}_{0,94}\text{PbI}_3$ / PCBM / BCP / Ag gewählt. Obwohl bei Vakuumtrocknungsdauern über 50 s keine Veränderung der Rauigkeit mehr festgestellt werden konnte, bedeutet das nicht zwingend gleiches Verhalten der Schichten in Solarzellen. Deswegen wurde zusätzlich zur Variation des Lösungsmittelgemisches der Einfluss der Vakuumtrocknungsdauer (50 s oder 80 s) auf Solarzellenparameter überprüft (Tab. 3.1). Am meisten stechen die Solarzellen, bei denen die Perowskitschicht aus DMF:DMSO (4:1) mit einer Trocknungsdauer von 80 s hergestellt wurde, hervor. Sie weisen die niedrigsten Leerlaufspannungen (V_{OC}), die niedrigsten Füllfaktoren (FF) und die niedrigsten Wirkungsgrade (η) auf. Die sonstigen Varianten unterscheiden sich in Leerlaufspannung, Füllfaktor und Wirkungsgrad nur wenig. Umso auffälliger ist, dass mit DMF:DMSO (4:1) und einer Trocknungsdauer von 80 s die höchste Stromdichte (J_{SC}) erzielt wurde. Zudem steigt die durchschnittliche Stromdichte in der Herstellungsreihenfolge. Das lässt die Vermutung aufkommen, dass die Lösungsmittelatmosphäre, die sich während der Prozessierung in der Handschuhbox aufbaut, den Prozess beeinflusst.

Tabelle 3.1: Parameter von $\text{Cs}_{0,06}\text{FA}_{0,94}\text{PbI}_3$ -Solarzellen nach Prozessierung aus verschiedenen Lösungsmittelgemischen und Vakuumtrocknungsdauern von 50 s oder 80 s. Solarzellen mit offensichtlichen Defekten wie Kurzschlüssen wurden zuvor aussortiert, wodurch von ursprünglich 16 Solarzellen pro Prozessvariante noch 11 bis 14 verblieben. Die Statistik enthält sowohl Daten aus JV-Kennlinien absteigender Messrichtung (Durchlassbereich zu Sperrbereich) als auch Daten aus JV-Kennlinien aufsteigender Messrichtung (Sperrbereich zu Durchlassbereich). Der erste Wert in jeder Zelle entspricht dem Durchschnitt. Danach folgen die Standardabweichung, welche auch die Streuung durch das Hystereseverhalten beinhaltet und die höchste Einzelmessung.

Prozess	V_{OC} (V)	FF (%)	J_{SC} (mA cm^{-2})	η (%)
DMF:NMP 1:1, 50 s	$1,00 \pm 0,04$ (1,05)	71 ± 3 (76)	$17,3 \pm 1,7$ (19,7)	$12,4 \pm 2,0$ (15,2)
DMF:NMP 1:1, 80 s	$1,01 \pm 0,03$ (1,05)	73 ± 2 (76)	$18,4 \pm 1,5$ (20,2)	$13,7 \pm 1,6$ (15,5)
DMF:DMSO 4:1, 50 s	$1,02 \pm 0,01$ (1,05)	67 ± 4 (73)	$19,1 \pm 0,6$ (20,3)	$13,2 \pm 1,0$ (15,3)
DMF:DMSO 4:1, 80 s	$0,95 \pm 0,04$ (1,02)	59 ± 3 (67)	$20,3 \pm 0,7$ (21,7)	$11,3 \pm 1,0$ (13,9)

3.2.2 Reproduzierbarkeit

Um herauszufinden, ob der Anstieg der Stromdichte zwischen den Variationen wirklich auf die bewusst veränderten Prozessparameter zurückzuführen ist, oder möglicherweise auf die Lösungsmittelatmosphäre, wurde ein Versuch mit einheitlicher Prozessierung der Perowskitschicht (DMF:NMP 1:1, 60 s Vakuumdauer) über alle 16 Substrate bzw. 64 Solarzellen durchgeführt (Abb. 3.6). Nach der Prozessierung von 8 der 16 Proben wurde reines Lösungsmittel (2 mL DMF:NMP 1:1) auf den Tüchern im Rotationsbeschichter verteilt und der Lösungsmittelfilter der Handschuhbox deaktiviert, um die bereits durch Rotationsbeschichtung entstehende Lösungsmittelatmosphäre (60 μL Lösung je Probe) weiter zu verstärken. Zusätzlich zu den Solarzellen wurden auch 5 mit $\text{Cs}_{0,06}\text{FA}_{0,94}\text{PbI}_3$ beschichtete Proben (auf Glas / PTAA) zur Untersuchung der Topographie mittels Rasterkraftmikroskopie gefertigt. Dies geschah vor Solarzelle Nummer 1 und jeweils direkt nach den Solarzellen Nummer 2, 8, 9 und 16. Die Prozessierungszeit pro Probe betrug etwa vier bis fünf Minuten.

Die zuvor vermutete Abhängigkeit der Stromdichte von der Prozessierungsreihenfolge bestätigt sich (Abb. 3.6). Zudem zeigen Füllfaktor und Wirkungsgrad auch einen Aufwärtstrend über der Probennummer (bzw. Gesamtprozessdauer). In der Leerlaufspannung ist ein leichter Anstieg vorhanden. Es ist allerdings kein Einfluss des nach 8 prozessierten Proben zugegebenen Lösungsmittels zu beobachten. Womöglich sind die Tücher im Rotationsbeschichter sowieso schon feucht und das zusätzliche Lösungsmittel ändert die Verdampfungsrate nicht signifikant.

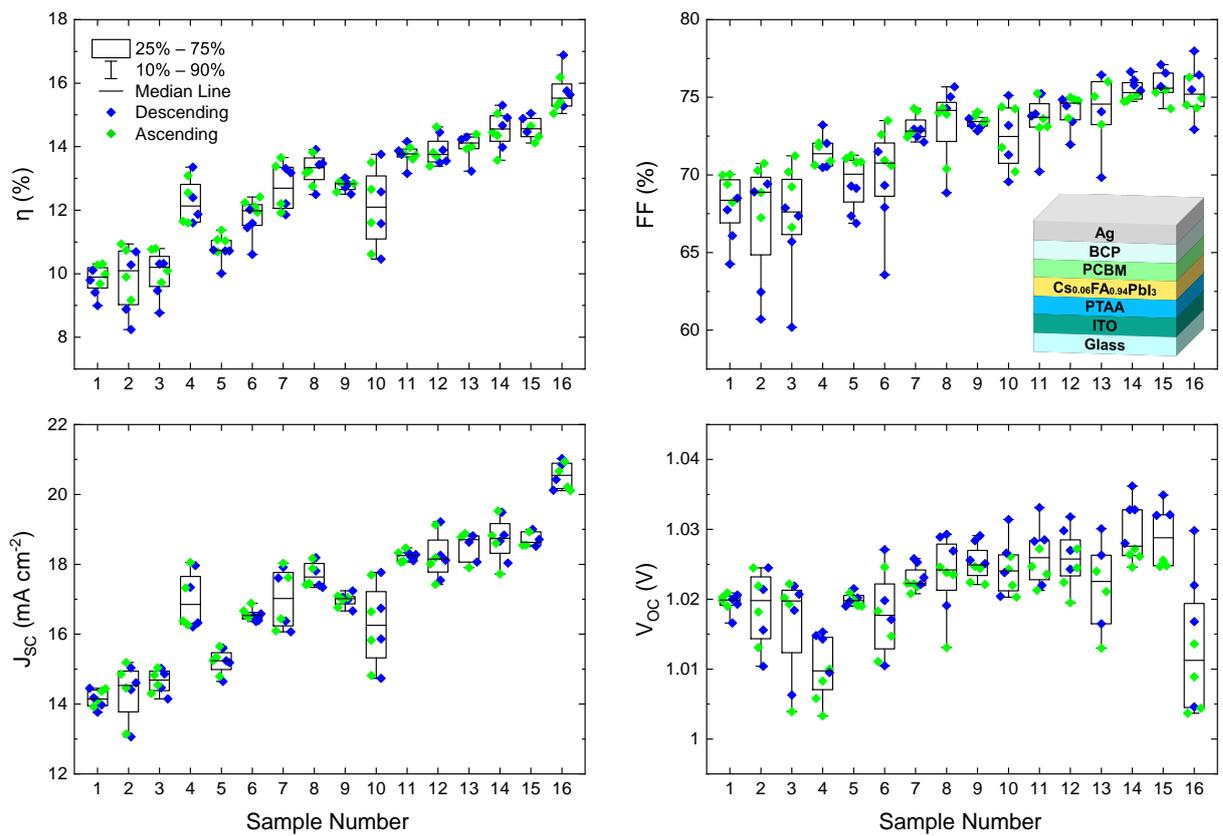


Abbildung 3.6: Parameter von Cs_{0,06}FA_{0,94}PbI₃-Solarzellen über der laufenden Probennummer innerhalb eines Versuches. Stromdichte, Füllfaktor und Wirkungsgrad nehmen im Laufe der Prozessführung zu, was auf eine stärker werdende Lösungsmittelatmosphäre zurückgeführt wird.

In jedem Fall müssen die Solarzellenparameter aus dem vorherigen Versuch zu verschiedenen Lösungsmittelgemischen und Vakuumtrocknungsdauern als eingeschränkt aussagekräftig bewertet werden. Der Unterschied der J_{SC} zwischen Proben, die mit Vakuumtrocknungsdauern von 50 s und 80 s prozessiert wurden, könnte nur durch die zeitliche Abfolge der Prozessierung zustande gekommen sein. Da Solarzellen, die mit dem Gemisch DMF:DMSO (4:1) prozessiert wurden, große Unterschiede der V_{OC} und des Füllfaktors bei Vakuumdauern von 50 s und 80 s aufwiesen, wurde in weiteren Versuchen das Lösungsmittelgemisch DMF:NMP (1:1) favorisiert. Verbleibende Fragen sind, was die Ursache für die Veränderung der Solarzellenparameter mit der Lösungsmittelatmosphäre ist und bei welchem Schritt des Prozesses die Lösungsmittelatmosphäre kritisch ist. Nach der Rotationsbeschichtung enthält der Dünnfilm noch große Mengen Lösungsmittel, womit der Einfluss einer vergleichsweise kleinen Stoffmenge aus der Lösungsmittelatmosphäre eher unwahrscheinlich ist. Wahrscheinlicher ist die Reabsorption von Lösungsmittel bei Transfer nach Vakuumtrocknung zur Heizplatte oder ein Einfluss während des Ausheizens. Dass eine Lösungsmittelatmosphäre während des Ausheizens das Kornwachstum in $MAPbI_3$ beeinflusst, ist aus der Literatur bekannt.[211–213] Die Betrachtung der zu diesem Zweck hergestellten $Cs_{0,06}FA_{0,94}PbI_3$ -Proben vom Prozessbeginn und Prozessende erfolgte mittels Rasterkraftmikroskopie (Abb. 3.7). Korngrößen liegen überwiegend im Bereich 100 nm bis 500 nm. Aufgrund der dichten Packweise der Körner ist allerdings nicht trivial feststellbar, wo genau die Korngrenzen liegen. Kristallographisch betrachtet ist eine Korngrenze eine Diskontinuität in der Kristallorientierung. Diese ist zwar häufig stark mit der Topographie korreliert, aber einen sicheren Schluss lässt die Topographiemessung nicht zu. Basierend auf diesen Daten scheint jedoch kein großer Unterschied in der Mikrostruktur vorzuliegen.

Um eine reproduzierbare Prozessumgebung zu schaffen, wurde als Nächstes mit einem lösungsmittelgetränkten Tuch unter einer Petrischale lokal eine starke Lösungsmittelatmosphäre erzeugt. Dieser Atmosphäre wurden Proben zwischen der Vakuumtrocknung und dem Ausheizen für 0 s, 1 s, 5 s oder 10 s ausgesetzt. Zudem wurden die Solarzellen zwecks Identifikation einer möglichen zeitlichen Veränderung der Prozessumgebung in kaskadierender Reihenfolge gebaut (0 s → 5 s → 10 s → 1 s → 0 s → 5 s → ...). Abb. 3.8 zeigt die J_{SC} der Solarzellen in ihrer Prozessierungsreihenfolge. Im Gegensatz zum vorherigen Versuch (Abb. 3.6) ist die zeitliche Abhängigkeit der J_{SC} nur noch sehr schwach. Ebenso sind die Solarzellenparameter der unter einer Petrischale Lösungsmittelatmosphäre ausgesetzten Proben nur wenig verschieden von Solarzellenparametern der Proben, die stattdessen direkt auf die Heizplatte transferiert wurden (0 s) (Abb. 3.9). Dies spricht für einen eher kleinen Einfluss der Lösungsmittelatmosphäre beim Probentransfer von der Vakuumkammer zur Heizplatte und stattdessen für die Relevanz der Lösungsmittelatmosphäre beim Ausheizen. Die Erzeugung einer stärkeren Lösungsmittelatmosphäre in der Handschuhbox und nicht nur unter der Petrischale war unvermeidbar und wird hier

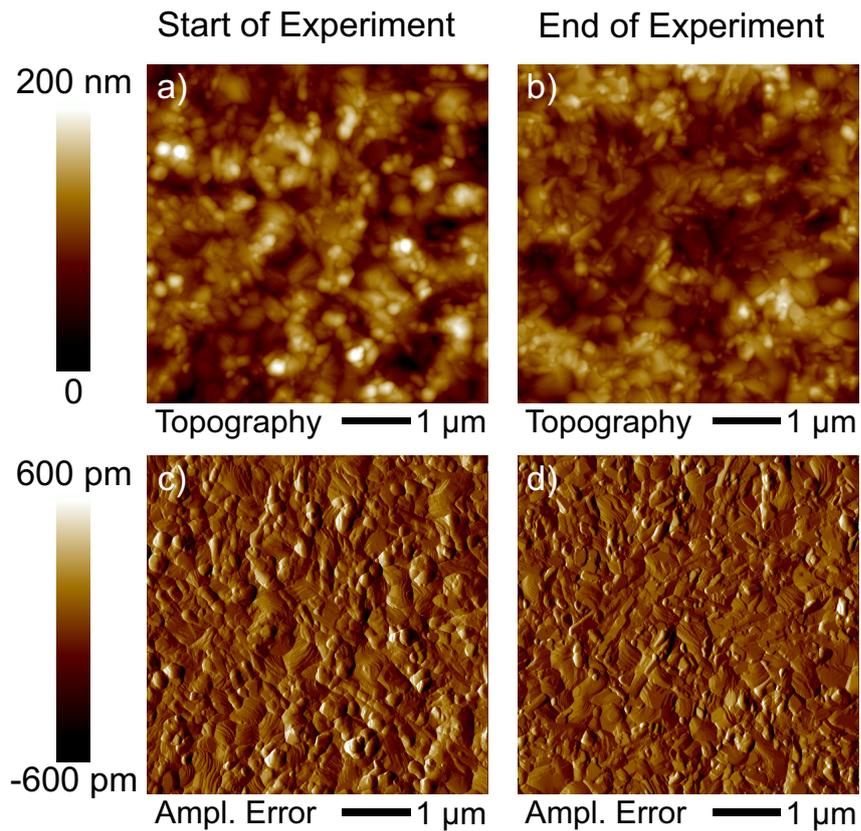


Abbildung 3.7: Rasterkraftmikroskopiemessungen im *tapping*-Modus an $\text{Cs}_{0,06}\text{FA}_{0,94}\text{PbI}_3$ -Dünnschichten. a) Topographie einer Probe, die zu Beginn des Versuches hergestellt wurde und b) einer Probe, die gegen Ende des Versuches hergestellt wurde. Zwischen den beiden Proben ist kein großer Unterschied der Korngröße oder sonstiger Eigenschaften feststellbar. c,d) Dazugehöriger Amplitudenfehler der Messungen.

als der Grund für die schon mit den ersten Proben hohen erzielten Stromdichten angesehen. Die logische Folge wäre, dass vor Prozessbeginn eine Lösungsmittelatmosphäre in der Box erzeugt werden muss, um vergleichbare Prozessbedingungen über eine gesamte Charge Solarzellen zu erzielen. Auffälligerweise ist in diesem Versuch aber immer noch eine signifikante Streuung der Solarzellenparameter innerhalb der Gruppen gleich prozessierter Proben vorhanden. Ursache dafür könnten teils Inhomogenitäten der PCBM-Schichten sein. Diese Inhomogenitäten könnten auf die Kontamination mit Silikonschmiermittel aus den Spritzen zurückzuführen sein, welche zur Filtration der Lösungen verwendet wurden. Des Weiteren haben die Solarzellen eine nicht zu vernachlässigende JV-Hysterese, welche in den Messergebnissen (Abb. 3.9) anhand der tendenziell höheren Werte aus Messungen mit absteigender Messrichtung sichtbar ist.

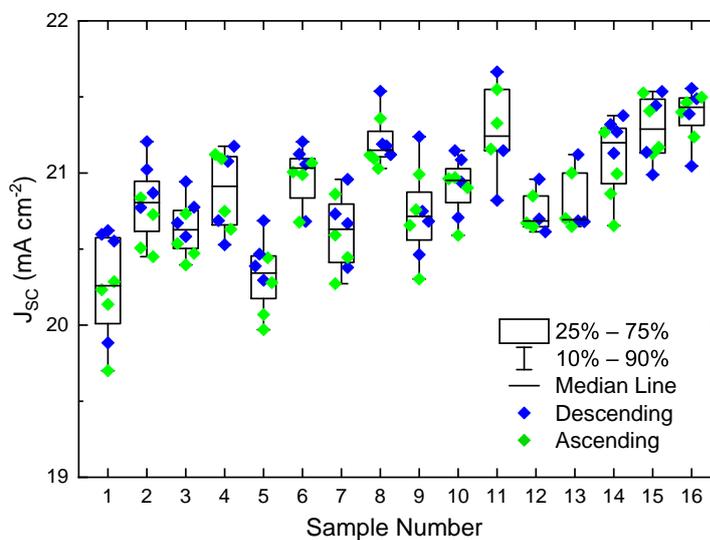


Abbildung 3.8: Kurzschlussstromdichte über der Prozessierungsreihenfolge der Solarzellen. Durch die zusätzliche Lösungsmittelatmosphäre in der Handschuhbox ist die Kurzschlussstromdichte bereits bei den zu Beginn prozessierten Solarzellen hoch und der ansteigende Trend ist schwächer als im vorherigen Experiment.

Wenn die Lösungsmittelatmosphäre in der Handschuhbox während des Ausheizens kritisch für den Prozess ist, liegt es nahe, während des Ausheizens unter einer Petrischale lokal eine stärkere Lösungsmittelatmosphäre zu erzeugen. Lösungsmittelkandidaten waren DMF, NMP, *N,N*-Dimethylacetamid (DMAc) und 1:1 (nach Volumen) Gemische aus DMF:NMP und DMAc:NMP. Erneut wurde Rasterkraftmikroskopie angewandt, um Änderungen der Mikrostruktur verfolgen zu können. Exakte Dosierung der unter die Petrischälchen zu gebenden Lösungsmittelmenge ist nur bis zum unteren Limit der verwendeten Mikropipette von 0,5 μL möglich. Dafür wurde das Lösungsmittel vor der Rotationsbeschichtung der jeweiligen Probe unter Anheben des Petrischälchens direkt auf die Heizplatte gegeben. Nach Rotationsbeschichtung und Vakuumtrocknung folgte kurzes Ausheizen, bis die jeweilige Probe schwarz wurde (Perowskitbildung)

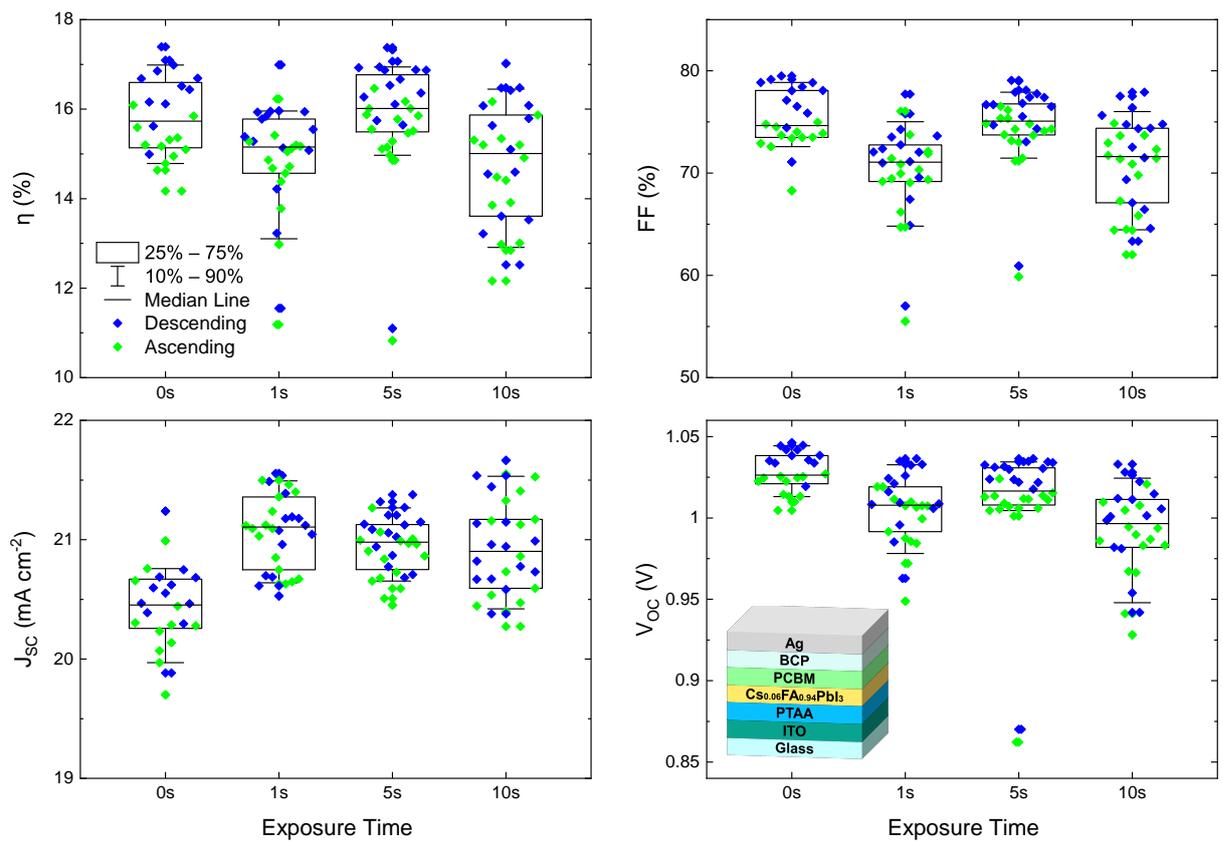


Abbildung 3.9: Solarzellenparameter nach Aussetzung der Proben an einer DMF:NMP-Lösungsmittelatmosphäre unter einer Petrischale zwischen Vakuumtrocknung und Ausheizen. Proben, die nicht unter die Petrischale gelegt wurden (0 s), weisen eine etwas geringere J_{sc} auf als die anderen Proben.

und erst danach wurde die Probe bei vorsichtigem Anheben des Petrischälchens in die Lösungsmittelatmosphäre darunter geschoben. Die Topographien der $\text{Cs}_{0,06}\text{FA}_{0,94}\text{PbI}_3$ -Schichten (Abb. 3.10) bleiben bei Prozessierung mit DMF- oder DMAc-Atmosphäre sehr ähnlich zur Referenz ohne Lösungsmittelatmosphäre. Mit NMP-Atmosphäre hingegen wachsen die Körner zu Durchmessern von ca. $1\ \mu\text{m}$ an. Wird ein Gemisch aus NMP und DMF zur Erzeugung der Lösungsmittelatmosphäre verwendet, resultiert dies in Korngrößen, die wieder näher an der Referenz liegen. Wird stattdessen ein Gemisch aus NMP und DMAc angewandt, entsteht zusätzlich eine überlagerte Nadelstruktur. Dabei könnte es sich um Bleiiodid (ggf. mit Thioharnstoff) handeln, welches zur Nadelbildung neigt, oder Perowskit, der auf Bleiiodidnadeln gewachsen ist. Von den hier getesteten Optionen ist NMP-Lösungsmittelatmosphäre am vielversprechendsten für die Bildung einer geschlossenen Schicht mit erhöhter Korngröße.

Mit allen Ausheizvarianten wurden außerdem Solarzellen gebaut. Diese zeigten jedoch nur Wirkungsgrade zwischen 3% und 9% mit dem größten Defizit in der Kurzschlussstromdichte (ca. $9\ \text{mA cm}^{-2}$ bis $14\ \text{mA cm}^{-2}$). Eine NMP-behandelte Probe mit einem Wirkungsgrad von 9% stach mit Stromdichten bis zu $18\ \text{mA cm}^{-2}$ hervor. Da für die Herstellung effizienter Solarzellen kein Vorteil dieser Behandlung festgestellt werden konnte, wurde der zuvor diskutierte Prozess mit Erzeugung einer Lösungsmittelatmosphäre in der gesamten Handschuhbox beibehalten. Von den aus dem Perowskitpräkursor in die Atmosphäre der Handschuhbox gelangenden Lösungsmitteln hat NMP einen deutlich größeren Einfluss auf das $\text{Cs}_{0,06}\text{FA}_{0,94}\text{PbI}_3$ -Kornwachstum als DMF.

3.2.3 Lewis-Addukte mit Lösungsmitteln und Thioharnstoff

Ein Aspekt, der bis hier noch nicht betrachtet wurde, ist die Bindungsfähigkeit der Lösungsmittel zu Bleiiodid in Form eines Lewis-Addukts. Lewis definiert eine Säure als jegliche Substanz, die ein nichtbindendes Elektronenpaar aufnehmen kann und eine Base als jegliche Substanz, die ein nichtbindendes Elektronenpaar abgeben kann.[214] Übliche Lösungsmittel zur Prozessierung von Perowskiten wie γ -Butyrolacton (GBL), DMF, NMP, DMAc und DMSO sind allesamt Lewis-Basen. Ein Maß für die Lewis-Basizität ist Gutmanns *donor number*,[215] welche in Reihenfolge der Nennung der Lösungsmittel ansteigt.[210] Außerdem ist das Iod-Anion aus dem organischen Präkursor (z.B. MAI, FAI, CsI) eine Lewis Base, während Bleiiodid eine Lewis-Säure ist, sodass sich Addukte aus 3 Komponenten bilden können.[216] Die I^- -Lösungsmittel- PbI_2 -Addukte spielen beim Perowskitprozess eine wichtige Rolle, da sie bei der Bildung einer geschlossenen Schicht helfen, indem sie exzessives Kristallwachstum der Präkursormaterialien verhindern und bei der Umsetzung auf der Heizplatte die Reaktion zum Perowskit verlangsamen.[217] Die zuvor genannten Lösungsmittel haben alle Sauerstoff als

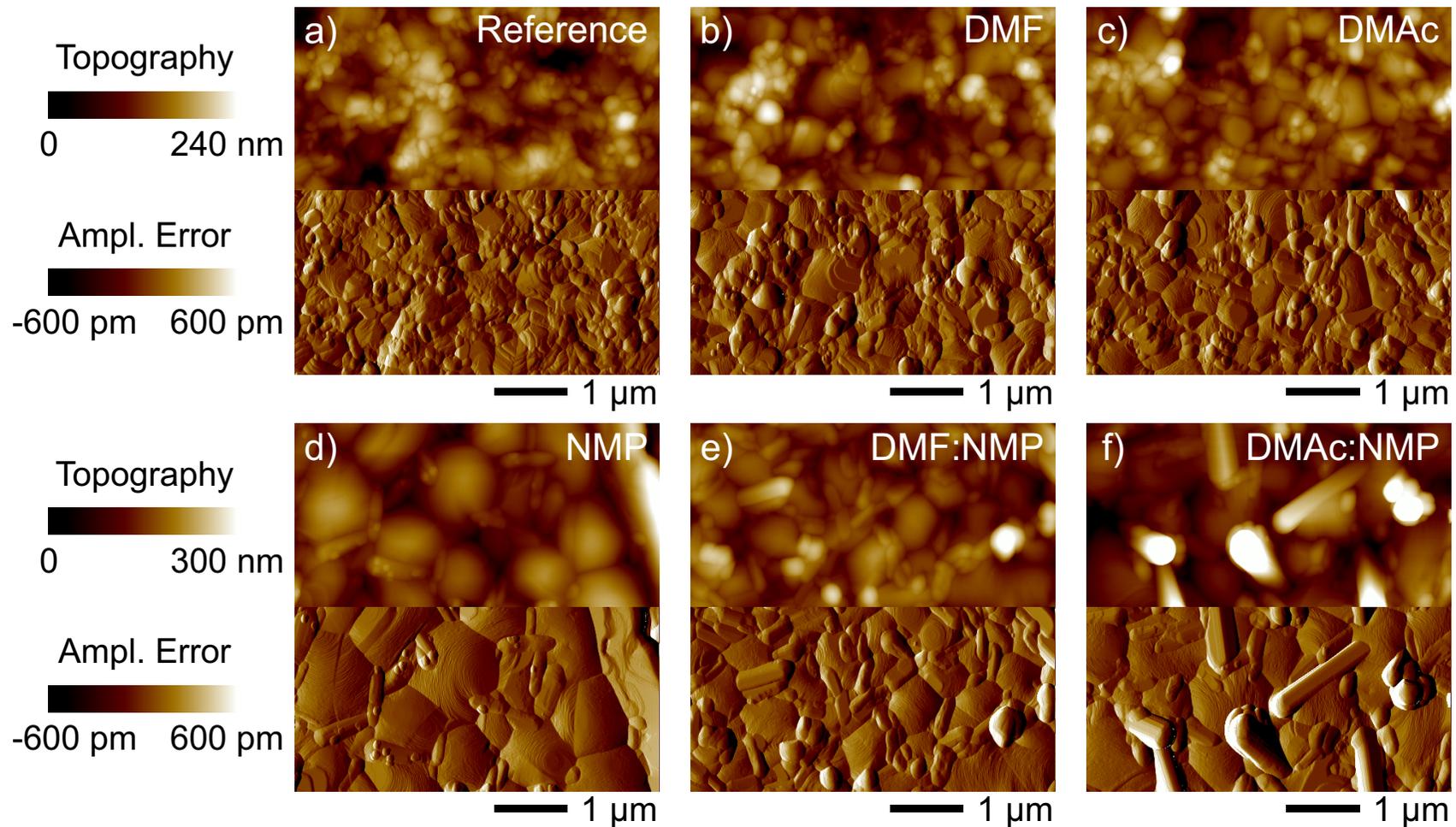


Abbildung 3.10: Rasterkraftmikroskopiemessungen im *tapping*-Modus an $\text{Cs}_{0,06}\text{FA}_{0,94}\text{PbI}_3$ -Dünnschichten, die unter verschiedenen Lösungsmittelatmosphären ausgeheizt wurden. a) Die Referenz, die ohne Lösungsmittelatmosphäre ausgeheizt wurde. b-f) Die Proben, die sich während des Ausheizens unter Petrischälchen mit DMF-, DMAc-, NMP-, DMF:NMP- und DMAc:NMP-Lösungsmittelatmosphäre befanden. Nur beim Vorhandensein von NMP ist deutliches Kornwachstum gegenüber der Referenz zu beobachten. Bei Mischung des NMPs mit DMF liegt die Korngröße zwischen der Korngröße der Referenz und der Korngröße der NMP-Variante, während Ausheizen der $\text{Cs}_{0,06}\text{FA}_{0,94}\text{PbI}_3$ -Schicht in einer NMP:DMAc-Atmosphäre eine überlagerte nadelartige Struktur zur Folge hat.

Donorgruppe. Thioharnstoff (engl. *thiourea*, TU), das vom Prozess von Brinkmann et al.[208] übernommene Additiv, ist eine Lewis-Base mit Schwefel als Donorgruppe. Der Einfluss von TU auf Perowskitsolarzellen ist in der Literatur intensiv behandelt worden und es wurde eine Vielzahl positiver Eigenschaften hervorgehoben. Kristallographisch interessant sind vor allem eine geringere Übergangstemperatur der Präkursorsalze zum Perowskit,[218] verstärktes Kornwachstum,[208, 217–221] ausgeprägtere Texturierung des Perowskits,[208, 219] und die Ausbildung niederdimensionaler Strukturen.[222–224] Anwendungsseitig betrachtet stechen die Unterdrückung von Defektzuständen und längere Ladungsträgerlebensdauern,[217–221, 224, 225] sowie erhöhte chemische Beständigkeit und Temperaturstabilität hervor.[218, 220] Es gibt dabei keinen Konsens über die für Solarzellen optimale TU-Konzentration, weswegen diese auch im Rahmen dieser Arbeit variiert wurde (Abb. 3.11). Der Fokus lag bei Konzentrationen um $7,5 \text{ gL}^{-1}$, der von Brinkmann et al.[208] verwendeten Konzentration. Bei der geringsten Konzentration $2,5 \text{ gL}^{-1}$ haben die Solarzellen lediglich einen durchschnittlichen Wirkungsgrad von 6,5% mit großen Defiziten in FF, J_{SC} und V_{OC} . All diese Parameter steigen bis zu einer Konzentration von ca. 7 gL^{-1} an und erreichen dann ein Plateau. Bei 10 gL^{-1} ist ein leichter Rückgang des Wirkungsgrades und der J_{SC} zu verzeichnen. Gao et al.[218] und Wang et al.[220] stellten erhöhte nichtstrahlende Rekombination und reduzierte Wirkungsgrade von Solarzellen bei Verwendung zu hoher TU-Anteile fest. Deswegen wurde hier für weitere Versuche eine TU-Konzentration gewählt, die sicher in der Plateauregion der Solarzellenparameter (Abb. 3.11) liegt, nämlich $7,5 \text{ gL}^{-1}$.

Da TU ein Feststoff ist, verbleibt dieser nach der Perowskitherstellung in der Dünnschicht. Um herauszufinden, ob TU als Teil eines Adduktes vorliegt oder nicht, wurde Infrarotspektroskopie (*attenuated total reflection Fourier transform infrared spectroscopy*, ATR-FTIR) an vollständig prozessierten Perowskitschichten durchgeführt. Verglichen wurden diese mit im gleichen Aufbau gemessenen Pulvern von TU und FAI. Infrarotspektroskopie basiert darauf, dass Bindungen zwischen Atomen in Molekülen Schwingungsmodi mit charakteristischen Energien haben. Infrarotstrahlung mit zu den Bindungsschwingungen passender Photonenenergie wird von den Molekülen absorbiert. Im Fall von ATR-FTIR geschieht dies durch teilweises Eindringen der Welle in die Oberfläche des zu untersuchenden Materials bei (mehrfacher) Totalreflexion an dieser. Die Darstellung der Absorbanz oder des Transmissionsgrades im Frequenzraum ist üblich. Abb. 3.12a zeigt die ATR-FTIR-Messung des TU im Wellenzahlbereich von 500 cm^{-1} bis 1800 cm^{-1} . Streckschwingungen der C=S Bindung und der C-N Bindungen von TU liegen in diesem Bereich, sowie Rotationsschwingungen der H-N-H Bindungen.[226] Rotationsschwingungen von H-N-H Bindungen treten auch bei FAI auf (Abb. 3.12b), allerdings bei anderen Wellenzahlen. Außerdem hat FAI im Gegensatz zu TU eine C-H Bindung mit entsprechenden Rotationsschwingungen und N-C=N Bindungen mit entsprechenden Streckschwingungen.[227]

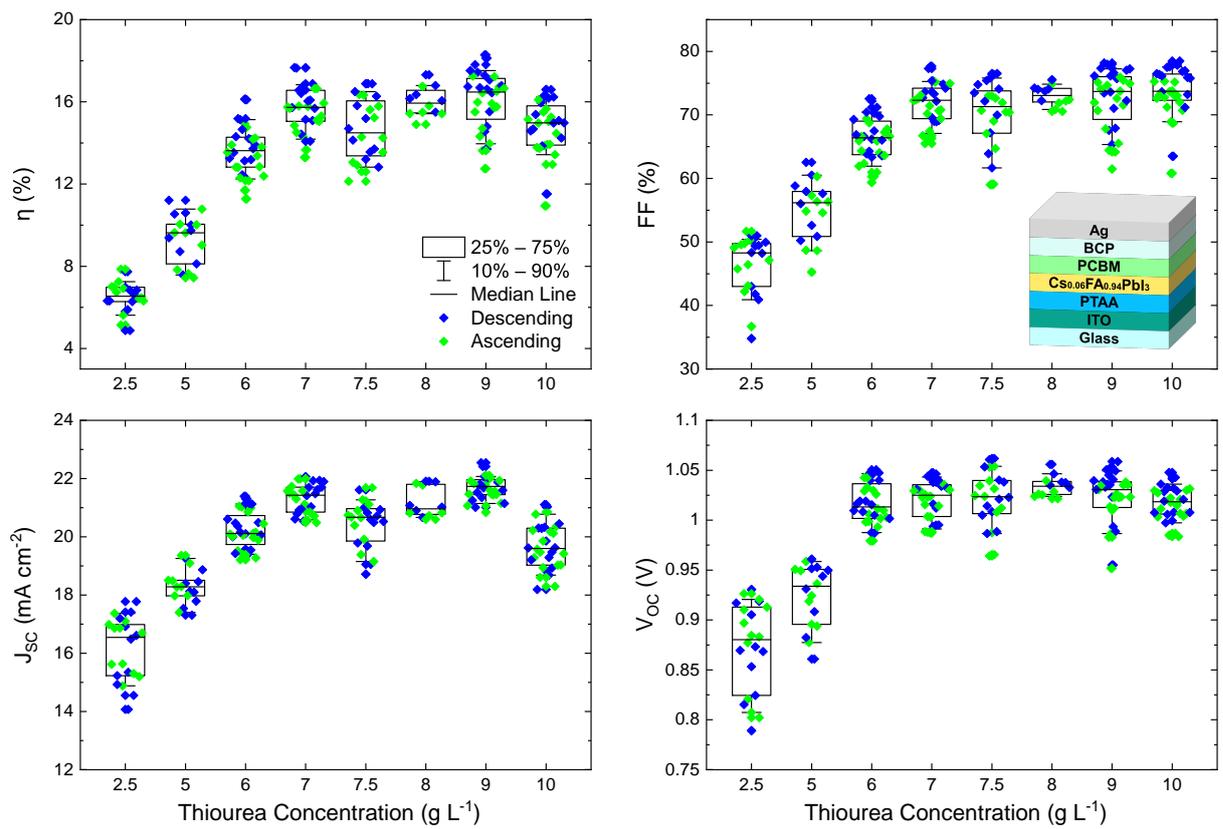


Abbildung 3.11: Solarzellenparameter über der Thioharnstoffkonzentration im Perowskitpräcursor. Bei geringen Konzentrationen ist ein rapider Anstieg aller Solarzellenparameter zu beobachten, welcher ab ca. 7 g L^{-1} sättigt.

Aufgrund der Vielzahl an charakteristischen Schwingungsmodi im untersuchten Frequenzbereich sind die Verbindungen also eindeutig zu identifizieren. Somit wären Präkursorreste in Perowskitschichten klar zu erkennen. Wird $\text{Cs}_{0,06}\text{FA}_{0,94}\text{PbI}_3$ ohne TU-Additiv hergestellt und mit ATR-FTIR untersucht (Abb. 3.12c), sticht nur die starke Veränderung der Schwingungsmodi des FA-Kations in $\text{Cs}_{0,06}\text{FA}_{0,94}\text{PbI}_3$ -Umgebung im Vergleich zur FAI-Umgebung hervor. Die zuvor sichtbaren Bindungen mit Wasserstoff werden durch die Infrarotstrahlung kaum mehr angeregt und das Spektrum wird von der asymmetrischen Streckschwingung der N-C=N Bindungen bei 1712 cm^{-1} dominiert, welche gegenüber der FAI-Umgebung um 21 cm^{-1} blauverschoben liegt. Des Weiteren ist bei dieser Probe das Substrat mit seinen O-Si-O Bindungen zu erkennen. Abb. 3.12d zeigt das Spektrum einer mit TU-Additiv hergestellten $\text{Cs}_{0,06}\text{FA}_{0,94}\text{PbI}_3$ -Schicht. Die FA zuzuordnenden Schwingungen liegen im Vergleich zur $\text{Cs}_{0,06}\text{FA}_{0,94}\text{PbI}_3$ -Probe ohne TU-Additiv unverändert vor, da es keine direkte Interaktion von TU mit FA gibt. Zusätzlich sind die Absorptionsmaxima von TU vorhanden, aber bei veränderter Wellenzahl gegenüber reinem TU. Entsprechend muss sich die chemische Umgebung von TU verändert haben. Stewart zeigte bei TU-Komplexen mit Alkalihaliden eine Aufspaltung der C=S Streckschwingung in zwei Maxima.[226] Solch ein Verhalten ist auch hier zu beobachten. Das der C=S Streckschwingung zuzuordnende Maximum bei 1408 cm^{-1} spaltet sich in ein Maximum bei 1398 cm^{-1} und eines bei 1429 cm^{-1} auf. Dies ist wahrscheinlich auf Komplexierung des TU mit dem Bleiodidüberschuss aus dem Präkursorgemisch zurückzuführen. Weiterhin kann TU durch Adduktbildung an der Perowskitoberfläche verankert sein.[225]

3.2.4 Kristalline Zwischenphasen

Die eingeführten Lewis-Addukte können während der Prozessierung kristalline Phasen bilden, die in Röntgenbeugungsmessungen (engl. *X-ray diffraction*, XRD) nachweisbar sind. Da die Lösungsmittel und A-Platz-Kationen nur aus leichten Atomen bestehen, dominieren die Röntgenstrahlungsreflexe von Bleiodidebenen (quasi-2D), welche durch interkalierte Moleküle einen größeren Abstand zueinander haben, als dies in reinem Bleiodid der Fall ist.[228, 229] Von besonderem Interesse ist hier der Zusammenhang zwischen der nach der Vakuumtrocknung entstehenden Zwischenphase und der Kristallinität der daraus beim Ausheizen entstehenden Perowskitphase, was im Rahmen der Bachelorarbeit von Ronald Kurzweil betrachtet wurde.[230] Erneut wurden die Lösungsmittel DMF, DMAc und NMP sowie Mischungen davon verwendet. Zur Untersuchung der Zwischenphasen wurden Proben rotationsbeschichtet und vakuumgetrocknet. Danach wurden diese Schichten jedoch nicht ausgeheizt, sondern innerhalb der Handschuhbox in XRD-geeignete verschließbare Hartplastikkapseln gelegt. So konnten die Proben ohne Luftaussetzung zum Röntgendiffraktometer gebracht werden. Abb. 3.13 zeigt die

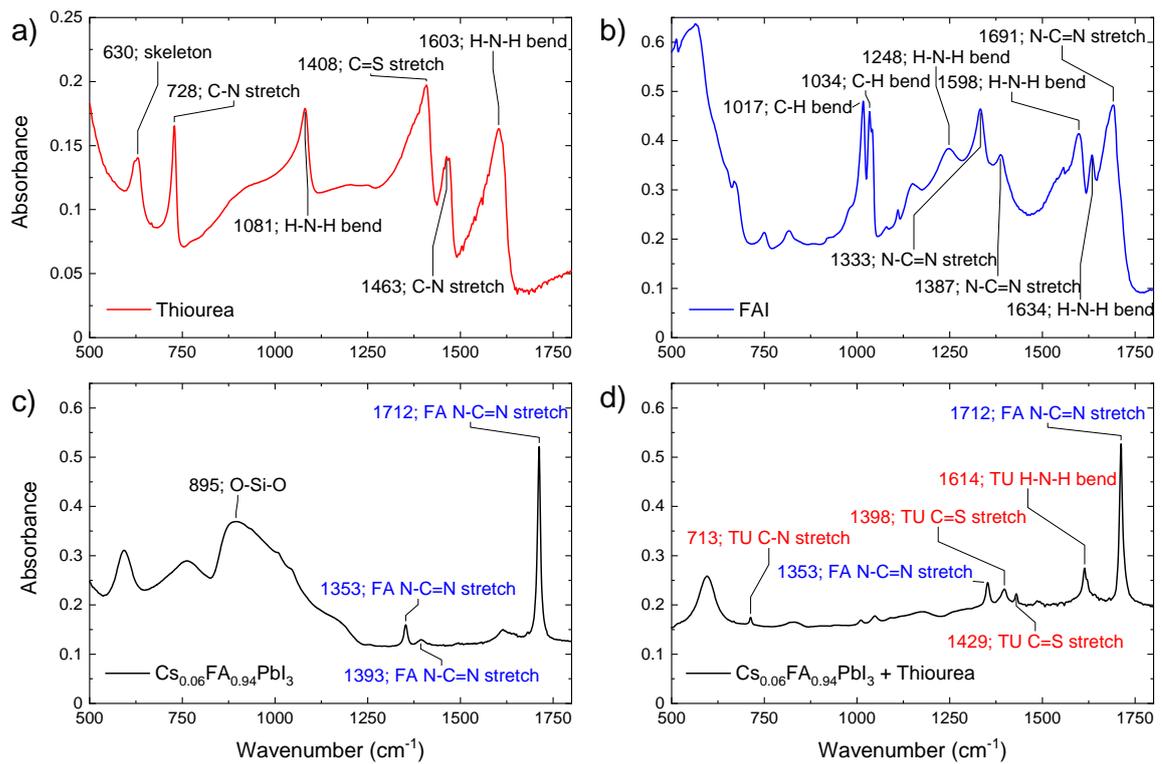


Abbildung 3.12: ATR-FTIR Messungen von a) Thioharnstoff, b) Formamidiniumiodid, c) einer $\text{Cs}_{0.06}\text{FA}_{0.94}\text{PbI}_3$ -Dünnschicht ohne Thioharnstoff im Herstellungsprozess und d) mit Thioharnstoff im Herstellungsprozess. Die Verschiebung der Absorptionsmaxima gegenüber reinem TU, sowie die Aufspaltung der C=S Streckschwingung in zwei Maxima sprechen dafür, dass TU in der Perowskit-schicht nur in komplexierter Form vorliegt.

Diffraktogramme von vakuumgetrockneten Perowskitpräkursorschichten, die aus Präkursorlösungen mit DMF, DMAc oder NMP hergestellt wurden (mit TU). Wie bei der Interkalation von Molekülen zwischen Bleiodidebenen zu erwarten, befinden sich einige Reflexe bei niedrigeren Winkeln und somit größeren Ebenenabständen als die ebenfalls vorhandene Bleiodidphase. Die Bleiodidphase ist aufgrund ihres Stapelaufbaus aus Bleiodidebenen stark (001)-texturiert und da die Zwischenphasen mit interkalierten organischen Molekülen ebenfalls eine solche Stapelstruktur bilden, ist auch dort eine Textur wahrscheinlich.[228, 229] Die aus DMAc prozessierte Schicht zeigt die Zwischenphase mit der höchsten Kristallinität (hohe Reflexintensitäten und geringe Halbwertsbreite), während diese bei DMF schwächer ausgeprägt und bei NMP kaum vorhanden ist. Aus DMAc und aus NMP prozessierte Schichten zeigen außerdem eine kubische Perowskitphase, passend zu α -(Cs)FAPbI₃.

Doch es ist unüblich geworden, den Perowskit nur aus einem Lösungsmittel zu prozessieren, da die Mischung von Lösungsmitteln bessere Kontrolle über Schichtbildung und Kristallwachstum bietet. Deswegen werden an dieser Stelle auch die nach Vakuumtrocknung erhaltenen Zwischenphasen bei mit Lösungsmittelgemischen prozessierten Proben betrachtet (Abb. 3.14). Dabei ist nicht das Ziel, die exakten Kristallstrukturen der Zwischenphasen zu bestimmen. Allein das Gemisch aus TU, einem A-Platz-Kation und Bleiodid kann eine Vielzahl von Phasen erzeugen.[222, 223] Selbst mit Kenntnis der Kristallstrukturen wäre eine Zuordnung texturierter Phasen aufgrund des verwendeten Messaufbaus (Bragg-Brentano-Geometrie) erschwert. Es lässt sich anhand der Messungen jedoch feststellen, dass die Bildung einer Bleiodidphase effektiv unterdrückt wird, solange NMP Teil des Lösungsmittelgemisches ist. Zudem wird die zuvor diskutierte hohe Kristallinität der Zwischenphase bei Prozessierung aus DMAc durch Mischung des DMAc mit NMP stark reduziert. Behandlung einer aus DMF:NMP prozessierten Präkursorschicht mit einer DMF:NMP-Lösungsmittelatmosphäre führt ebenfalls zu reduzierter Kristallinität der Zwischenphase, aber in diesem Fall entsteht bereits Perowskit. Perowskit entstand auch bei allen Proben, die mit DMAc in der Präkursorlösung prozessiert wurden.

Zur Analyse des Zusammenhangs der Zwischenphase mit der beim Ausheizen entstehenden Perowskitphase wurden weitere XRD-Messungen durchgeführt (Abb. 3.15, 3.16). Alle ausgeheizten Schichten weisen eindeutig eine kubische Perowskitphase auf, nämlich α -(Cs)FAPbI₃. Des Weiteren ist kaum Bleiodid in den ausgeheizten Schichten vorhanden, auch wenn bei den entsprechenden Präkursorschichten deutlich Bleiodid zuzuordnende Reflexe vorhanden waren. Stattdessen findet sich eine andere Nicht-Perowskitphase, welche vermutlich einem TU-Addukt mit Bleiodid und potentiell zusätzlich Formamidiniumiodid zuzuordnen ist. Diese Phase hat ihren Reflex mit höchster Intensität bei 8,2°. Tatsächlich ist die Intensität dieses Reflexes im Diffraktogramm der DMAc-Variante so hoch, dass sich die Frage stellt, ob durch diese zusätzliche Phase weniger Perowskitphase entsteht, weil mehr als nur das überschüssige Bleiodid aus

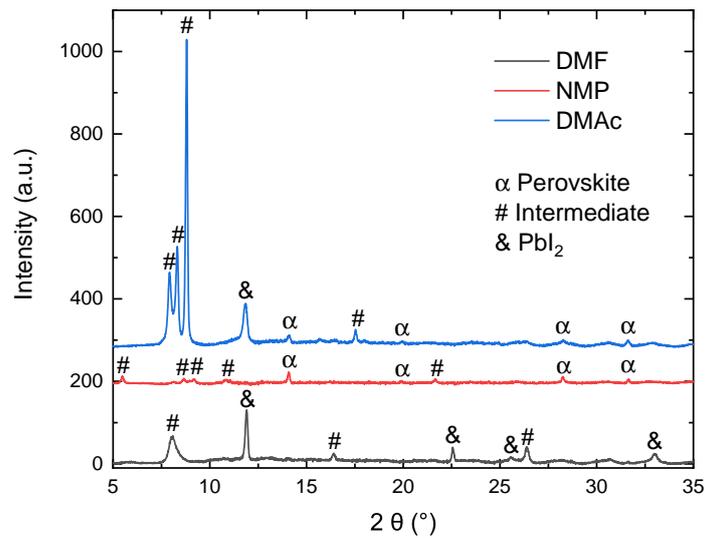


Abbildung 3.13: Diffraktogramme vakuumgetrockneter Perowskitpräkursorschichten, die aus verschiedenen Lösungsmitteln abgeschieden wurden. DMAc erzeugt die Zwischenphase mit der höchsten Kristallinität. Aus DMF und NMP prozessierte Proben zeigen Reflexe, die eindeutig PbI_2 zuzuordnen sind. Aus DMAc und NMP prozessierte Schichten weisen (bereits vor dem Ausheizen) einen Anteil kubischer Perowskitphase auf.

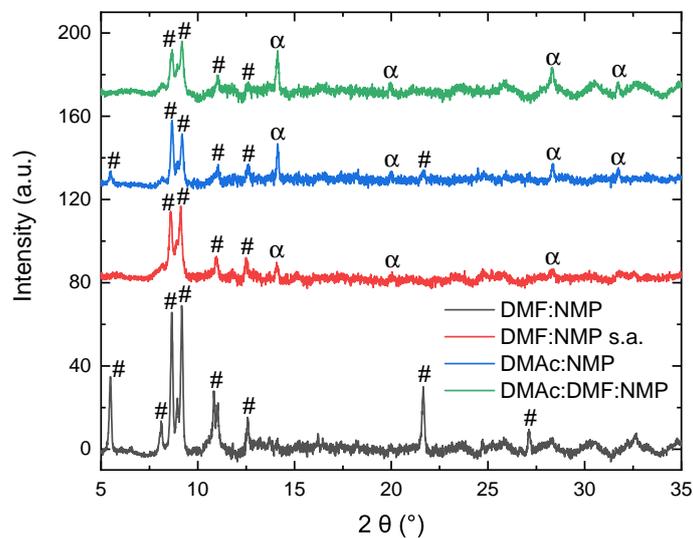


Abbildung 3.14: Diffraktogramme vakuumgetrockneter Perowskitpräkursorschichten, die aus Lösungsmittelgemischen abgeschieden wurden. Alle Gemische enthalten NMP und keine der Proben zeigt eine Bleiodidphase. Wird eine aus DMF:NMP prozessierte Schicht zusätzlich einer DMF:NMP-Lösungsmittelatmosphäre (*solvent annealing*, s.a.) ausgesetzt, reduziert sich die Kristallinität der Zwischenphase und es entsteht Perowskitphase. Wenn DMAc Teil des Lösungsmittelgemisches ist, weisen Proben einen größeren Anteil Perowskitphase auf.

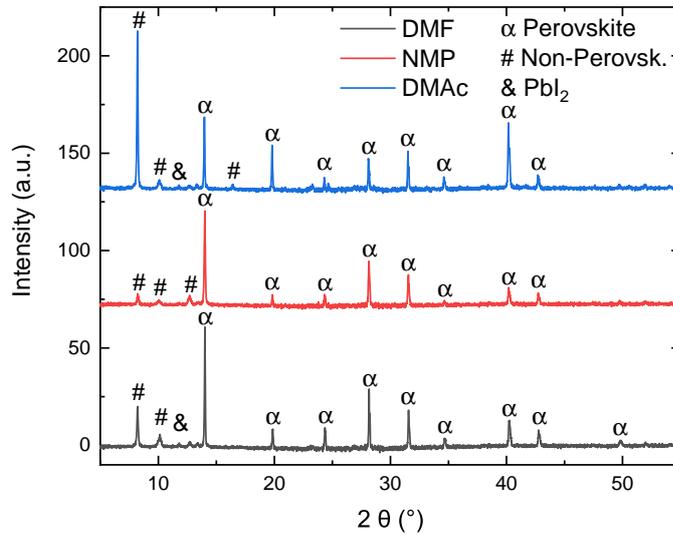


Abbildung 3.15: Diffraktogramme von $\text{Cs}_{0.06}\text{FA}_{0.94}\text{PbI}_3$ -Schichten, die aus verschiedenen Lösungsmitteln prozessiert wurden. Es sind nur kleinste Mengen PbI_2 zu erkennen, aber es existiert eine weitere Nicht-Perowskitphase mit größerem Ebenenabstand (kleinere Beugungswinkel).

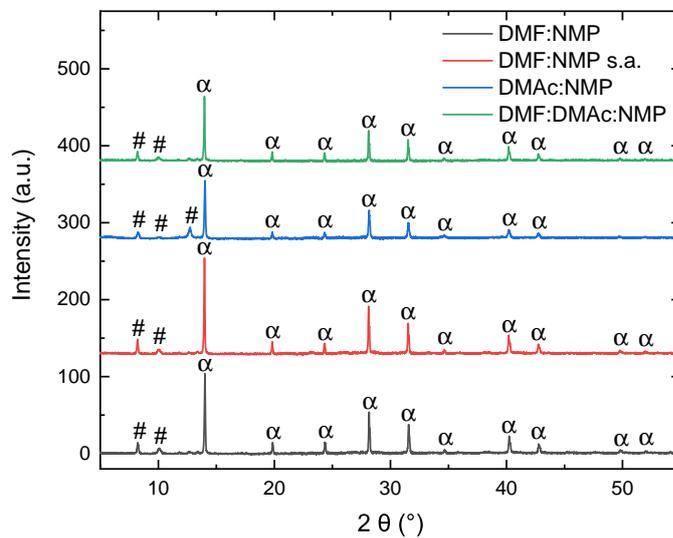


Abbildung 3.16: Diffraktogramme von $\text{Cs}_{0.06}\text{FA}_{0.94}\text{PbI}_3$ -Schichten, die aus Lösungsmittelgemischen prozessiert wurden. Die Reflexhöhe der Nicht-Perowskitphase ist eher mit Schichten vergleichbar, die aus NMP prozessiert wurden, als mit Schichten, die aus DMF oder DMAc prozessiert wurden. Beschichtung aus DMF:NMP mit anschließender Lösungsmittelatmosphärenbehandlung (*solvent annealing*, s.a.) erzeugt (nach Ausheizen) die Perowskitphase höchster Kristallinität.

dem Präkursorgemisch komplexiert wird. Bei allen Proben, die mit NMP im Präkursorgemisch hergestellt wurden, sind die Reflexintensitäten der Nicht-Perowskitphase deutlich schwächer ausgeprägt. Die Kristallinität der Perowskitphase ist bei der DMF:NMP-Variante mit zusätzlicher Lösungsmittelbehandlung am höchsten. Zusammengefasst, hat sich die hohe Kristallinität der Zwischenphase mit DMAc prozessierter Proben nicht positiv auf die Kristallinität der Perowskitphase ausgewirkt, sondern stattdessen die Bildung einer Nicht-Perowskitphase begünstigt. NMP hingegen ist für sich alleine und in Gemischen gut geeignet, die Bildung der Nicht-Perowskitphase zu unterdrücken. Ein kleiner Anteil Nicht-Perowskitphase verbleibt aber auch dort.

3.2.5 FAPbI₃, MAPbI₃ und Cs_{0,06}MA_{0,94}PbI₃

Nach Etablierung des Cs_{0,06}FA_{0,94}PbI₃-Prozesses wurde die Übertragbarkeit des Prozesses auf andere OMH-Perowskite geprüft. Dafür wurden Solarzellen mit Dünnschichten aus FAPbI₃, Cs_{0,06}FA_{0,94}PbI₃, MAPbI₃ oder Cs_{0,06}MA_{0,94}PbI₃ gebaut, fortan zwecks Übersichtlichkeit als FAPI, CsFAPI, MAPI und CsMAPI abgekürzt. Solarzellen mit CsFAPI, MAPI und CsMAPI als Absorberschicht zeigen enge Verteilungen der V_{OC} , wobei der Median bei Solarzellen mit MAPI und CsMAPI über 70 mV höher liegt als mit CsFAPI. (Abb. 3.17). Die Füllfaktoren sind jedoch im Fall von CsFAPI höher. Dies resultiert insgesamt in ähnlichen durchschnittlichen Wirkungsgraden der CsFAPI- und MAPI-Solarzellen (15.3% und 15.6%). Der Vergleich der Messrichtungen (absteigend vs. aufsteigend, engl. *descending* vs. *ascending*) offenbart jedoch eine größere JV-Hysterese der MAPI-Solarzellen. FAPI-Solarzellen weisen mit Abstand die niedrigsten Solarzellenparameter auf. Eine mögliche Erklärung dafür ist die geringe Phasenstabilität von α -FAPI, welches bei Raumtemperatur leicht in δ -FAPI übergeht.[149, 231–233] Das Einbringen weiterer Kationen wie z.B. Cäsium kann die α -Phase stabilisieren, was den höheren Wirkungsgrad der CsFAPI-Solarzellen erklärt.[234–238] Der Trend der J_{SC} (geringer in CsFAPI- als in MAPI-Solarzellen) widerspricht in diesem Versuch der Erwartung, da FA-basierte Perowskite eine kleinere Bandlücke haben und somit typischerweise höhere J_{SC} erreichen.

Messung der externen Quanteneffizienz (EQE) kann durch ihre spektrale Auflösung Aufschluss über die Ursache der größeren J_{SC} von MAPI-Solarzellen geben. Abb. 3.18 zeigt tatsächlich höhere EQEs der MAPI- und CsMAPI-Solarzellen über den Großteil des sichtbaren Spektrums (400 nm bis 780 nm). Die kleinere Bandlücke von FAPI und CsFAPI ist anhand eines um ca. 40 nm rotverschobenen EQE-Anstieges im Vergleich zu MAPI und CsMAPI zu sehen. Per Integration des Produktes aus EQE und der einfallenden Photonenzahl pro Fläche und Wellenlängenintervall wird außerdem die nach der EQE zu erwartende Kurzschlussstrom-

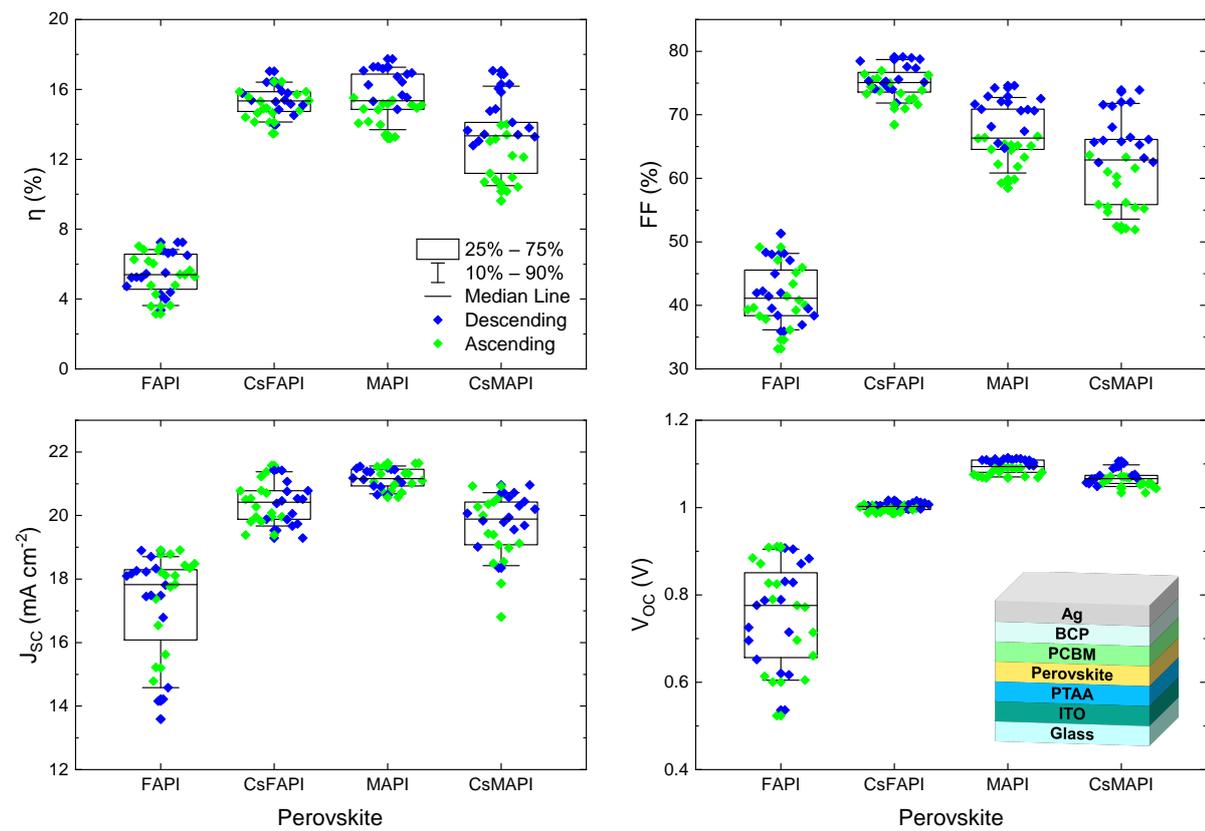


Abbildung 3.17: Solarzellenparameter mit verschiedenen Perowskitabsorberschichten. Der CsFAPI Prozess wurde erfolgreich auf MAPI und CsMAPI übertragen.

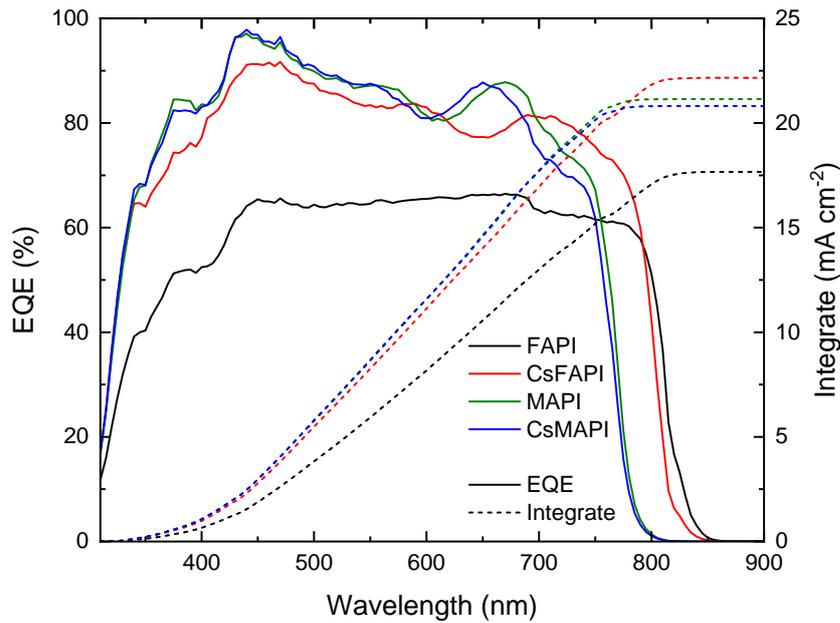


Abbildung 3.18: EQEs von Solarzellen mit verschiedenen Perowskitabsorberschichten. Aufgrund ihrer kleineren Bandlücke absorbieren FAPI und CsFAPI weiter ins nahe Infrarote als MAPI und CsMAPI. Dafür weisen Solarzellen mit CsFAPI und FAPI geringere EQEs im sichtbaren Bereich des Spektrums auf. Wird die Kurzschlussstromdichte aus der EQE berechnet, weicht diese teilweise von den Solarsimulormessungen ab.

dichte bestimmt. Dabei hat sich herausgestellt, dass die zusätzliche Absorption der CsFAPI-Solarzelle im nahen Infraroten ausreichend ist, um eine höhere J_{SC} als die MAPI-Solarzelle zu erreichen. Dies widerspricht offensichtlich dem Ergebnis der Solarsimulormessungen. Die J_{SC} einer unter dem Solarsimulator gemessenen MAPI-Solarzelle stimmt gut mit der integrierten EQE überein ($20,9 \text{ mA cm}^{-2}$ vs. $21,1 \text{ mA cm}^{-2}$). Die CsFAPI-Solarzelle weist hingegen abhängig von der Messmethode unterschiedliche J_{SC} auf: Integration der EQE ergibt eine J_{SC} von $22,2 \text{ mA cm}^{-2}$, während unter dem Solarsimulator nur $21,4 \text{ mA cm}^{-2}$ gemessen werden. Unterschiedliche Kurzschlussstromdichten aus EQE- und Solarsimulormessungen können mehrere Ursachen haben. In die Berechnung der J_{SC} aus dem EQE-Spektrum geht direkt das AM 1.5 G-Referenzspektrum mit ein, während bei der Solarsimulormessung die Bestrahlungsstärke mithilfe einer Siliziumreferenz (KG5) kalibriert wird. Durch die verschiedenen spektralen Antworten der zu messenden Probe und der Siliziumreferenz, sowie dem vom AM 1.5 G-Referenzspektrum abweichenden Solarsimulatorspektrum entsteht ein spektraler Fehler (engl. *spectral mismatch*). [201] Mit den in dieser Arbeit verwendeten Materialien führt dieser allerdings zu einer Überschätzung der Stromdichte in Solarsimulormessungen von ca. 2% bis 3% und kann somit nicht die unter dem Solarsimulator geringere Kurzschlussstromdichte von CsFAPI-Solarzellen erklären. Ein weiterer zu berücksichtigender Aspekt ist

die Abhängigkeit der Ladungsträgerrekombinationsrate von der Ladungsträgerdichte. Mit höherer Bestrahlungsstärke und Ladungsträgerdichte im Perowskit steigt auch die Rekombinationswahrscheinlichkeit. Die Bestrahlungsstärke während der EQE-Messung ist vergleichsweise gering, sodass absolut und relativ weniger Rekombination stattfindet und die durch Integration der EQE erhaltene J_{SC} höher ist als bei der Bestimmung unter dem Solarsimulator.

3.2.6 Reduktion der JV-Hysterese von $\text{Cs}_{0,06}\text{MA}_{0,94}\text{PbI}_3$ -Solarzellen

Die MAPI- und CsMAPI-Solarzellen aus Abb. 3.17 zeigen eine vergleichsweise große JV-Hysterese, im Boxplot erkennbar an den versetzten Verteilungen der Datenpunkte insbesondere des Füllfaktors und des Wirkungsgrades. Die JV-Hysterese der Perowskitesolarzellen lässt sich mit der Bildung und dem Abbau von Gitterdefekten in der Nähe der Grenzflächen des Perowskites zu den Transportschichten erklären.[195–198] Die so entstehenden Raumladungen führen zur Abhängigkeit der Stromdichte der Solarzellen von ihrer Spannungshistorie.[199] Eine ausgeprägte JV-Hysterese wird häufig mit geringer Stabilität assoziiert und ist deswegen unerwünscht.[198, 239–241] Aufgrund der Erfahrung, dass bei Beginn des Ausheizens sehr nasse Schichten besonders große JV-Hysteresen von Solarzellen zur Folge haben, wird hier als Nächstes die Trocknung von MA-haltigen Schichten am Beispiel von CsMAPI weiterentwickelt. Als Basis dient der auf CsFAPI optimierte Prozess, aber anstatt die Proben direkt nach der Vakuumtrocknung auf die Heizplatte zu legen, werden diese zuvor auch 1 min bis 10 min in der Handschuhbox gelagert oder mit einer Stickstoffpistole getrocknet. Erneut ist anhand der versetzten Verteilung der Datenpunkte aus Messungen ansteigender und absteigender Messrichtung eine große Hysterese zu erkennen, wenn Proben direkt von der Vakuumkammer auf die Heizplatte transferiert werden (Abb. 3.19). Wird vor dem Transfer auf die Heizplatte eine Lagerungszeit von 1 min abgewartet, zeigen Solarzellen engere Verteilungen des Wirkungsgrades, des FF und der V_{OC} . Es verändern sich vor allem die aus der aufsteigenden Messrichtung erhaltenen Parameter. Dieser Trend setzt sich bei einer Auslagerungszeit von 10 min mit einer weiteren Verengung der Verteilungen fort. Die engste Verteilung wird jedoch erzielt, wenn die Proben nach der Vakuumtrocknung zusätzlich 1 min lang mit der Stickstoffpistole getrocknet werden. Der Wirkungsgrad in aufsteigender Messrichtung wird dabei gegenüber direktem Ausheizen von $11,8 \pm 1,0 \%$ auf $14,5 \pm 0,5 \%$ gesteigert. Dennoch verbleibt eine gewisse JV-Hysterese. In absteigender Messrichtung beträgt der Wirkungsgrad $15,7 \pm 0,5 \%$. Aufgrund der signifikanten Verbesserung wurde die Trocknung per Stickstoffpistole für alle MA-haltigen Perowskite übernommen.

An dieser Stelle wird angemerkt, dass eine gewisse Abhängigkeit dieses Prozesses von der Jahreszeit beobachtet wurde. In den Sommermonaten waren MAPI- (bzw. Präkursor-) Schichten

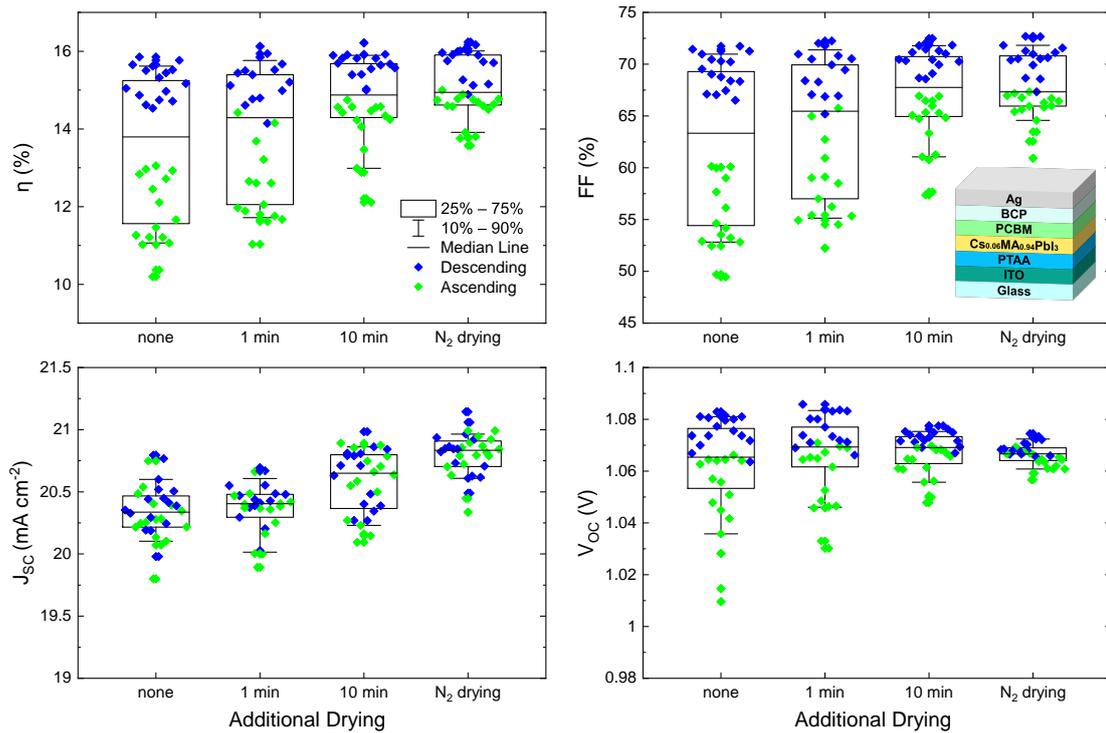


Abbildung 3.19: Parameter der CsMAPI-Solarzellen nach zusätzlicher Präkursorstrocknung zwischen der Vakuumbehandlung und dem Ausheizen. Keine Nachbehandlung ergibt Solarzellen mit großer JV-Hysterese, was an den unterschiedlichen Solarzellenparametern bei aufsteigender (engl. *ascending*) und absteigender (engl. *descending*) Messrichtung zu sehen ist. Lagerung in der Handschuhbox über eine Dauer von 1 min oder 10 min reduziert die Hysterese. Die engste Verteilung der Solarzellenparameter wird jedoch durch Trocknung mit einer Stickstoffpistole (N₂ drying) zwischen Vakuumbehandlung und Ausheizen erzielt.

bereits nach der Vakuumtrocknung dunkelbraun, während sie in den Wintermonaten eher hellbraun bis farblos transparent waren. Außerdem war die JV-Hysterese der in den Wintermonaten prozessierten MAPI-Solarzellen tendenziell größer. Nach dieser Erkenntnis wurde die Vakuumumschleuse während der Versuche auf 40 °C geheizt, wodurch alle MAPI-Proben nach Vakuumtrocknung bereits eine dunkelbraune Färbung zeigten. Da dieser Trend über sehr verschiedene Versuche beobachtet wurde, ist eine wissenschaftlich akkurate Analyse an dieser Stelle nicht möglich. Eine weitere Überprüfung der Beobachtung könnte durch gezielte Variation der Schleusentemperatur bei geringen Umgebungstemperaturen durchgeführt werden.

3.3 Carbazolbasierte Monolagen zur Verbesserung der Lochextraktion

In invertierter Architektur wurde im Großteil dieser Arbeit PTAA als HTL verwendet. Mago-medov et al.[242] wandten im November 2018 eine Klasse von Molekülen für Lochtransport in Perowskitsolarzellen an, welche mit einer Phosphonsäuregruppe an Oxidoberflächen bindet und so Monolagen bilden kann.[243] Im Oktober 2019 folgten dann die Derivate [2-(9H-carbazol-9-yl)ethyl]phosphonsäure (2PACz) und [2-(3,6-dimethoxy-9H-carbazol-9-yl)ethyl]phosphonsäure (MeO-2PACz), welche durch verringerte Rekombination an der Grenzfläche zum Perowskit sofort höhere Solarzellenwirkungsgrade als PTAA ermöglichten.[244] Weitere Vorteile dieser Materialklasse sind minimale Materialkosten, erhöhte Stabilität von Solarzellen (vs. PTAA) und die problemlose Beschichtung komplexer Oberflächengeometrien. Dies waren ausreichend starke Argumente, um im Rahmen der Bachelorarbeit von Janis Schmidt die Lochtransport-schicht PTAA durch die carbazolbasierten Monolagen zu ersetzen.[100] Aufbringung der Moleküle erfolgte durch Rotationsbeschichtung. Anschließend wurden die Proben ausgeheizt und mit Ethanol gewaschen, sodass nur die an die Oberfläche gebundenen Moleküle verbleiben.

3.3.1 Oberflächenenergien

Ein direkter Übertrag des Perowskitprozesses auf Substrate mit 2PACz und MeO-2PACz hatte jedoch eine geringe Abdeckung der Probenoberfläche zur Folge (Abb. 3.20a,b). Bei Vergleich mit der Strukturierung des ITO-Glassubstrates (Abb. 3.20c) fällt auf, dass der Glasbereich nahezu vollständig mit Perowskit beschichtet ist, während der ITO-Bereich kaum bedeckt ist (Abb. 3.20). Diese Entnetzung wurde auch dann beobachtet, wenn vor der Rotationsbeschichtung die gesamte Probe mit der Präkursorlösung benetzt war. Es liegt der Gedanke nahe, dass sich die Monolagen womöglich nur auf einer der beiden Oberflächen (ITO oder Glas) bilden. Um zu überprüfen, wie es zur Entnetzung kommt, wurden deswegen die Oberflächenenergien von 2PACz-beschichtetem ITO und Glas, MeO-2PACz-beschichtetem ITO, PTAA, sowie unbeschichtetem ITO und Glas bestimmt. Dafür wurden Kontaktwinkelmessungen mit den Test-

flüssigkeiten deionisiertes Wasser, Diiodmethan, DMSO, NMP, DMF und 2-Methoxyethanol (2-ME) durchgeführt. Es wurde das OWRK-Verfahren (siehe 2.5.1) angewandt, bei welcher die Oberflächenenergie aus einem dispersiven und einem polaren Teil zusammengesetzt ist. Wasser und Diiodmethan (auch Methyleniodid, MI) sind für diese Messungen gut geeignet, da Wasser eine sehr hohe Polarität aufweist ($\gamma_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{p}} = 50,6 \text{ mN m}^{-1}$; $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{d}} = 22,1 \text{ mN m}^{-1}$) und Diiodmethan eine vernachlässigbar kleine Polarität und sehr hohe Dispersivität hat ($\gamma_{\text{MI}}^{\text{p}} = 0$; $\gamma_{\text{MI}}^{\text{d}} = 50,8 \text{ mN m}^{-1}$). [245, 246] Die weiteren Lösungsmittel können zur Prozessierung von Perowskitschichten benutzt werden. Auf strukturierten Substraten sind die verfügbaren Flächen für eine verlässliche Kontaktwinkelmessung zu klein, weshalb stattdessen unstrukturierte flächige Substrate verwendet wurden. Diese wurden der gleichen Reinigungsprozedur unterzogen wie Solarzellensubstrate. Die Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen sind in Tab. 3.2 aufgelistet. Bei vollständiger Benetzung wurde der Kontaktwinkel als $\approx 0^\circ$ angegeben.

Tabelle 3.2: Kontaktwinkel der Lösungsmittel auf PACz-modifizierten und unmodifizierten Oberflächen. Die bei der Perowskitprozessierung verwendeten Lösungsmittel benetzen die PACz-Monolagen gut.

Oberfläche	Wasser	MI	DMSO	DMF	NMP	2-ME
PTAA	84°	34°	32°	11°	14°	$\approx 0^\circ$
MeO-2PACz (ITO)	55°	25°	$\approx 0^\circ$	$\approx 0^\circ$	$\approx 0^\circ$	$\approx 0^\circ$
2PACz (ITO)	75°	27°	10°	$\approx 0^\circ$	$\approx 0^\circ$	$\approx 0^\circ$
2PACz (Glas)	59°	48°	-	-	-	-
ITO	62°	48°	-	-	-	-
Glas	45°	50°	-	-	-	-

Es ist unmittelbar zu sehen, dass die Benetzung von DMSO, DMF, NMP und 2-ME auf den PACz-Monolagen mit Kontaktwinkeln von $\leq 10^\circ$ hervorragend ist und besser als auf PTAA. Die Lösungsmittel selbst können also nicht der Grund für die zuvor beobachtete Entnetzung der Perowskitlösung sein. Werden die gemessenen Kontaktwinkel nach dem OWRK-Verfahren in einem Graphen $\frac{(1 + \cos(\theta))\gamma_{\text{L}}}{2\sqrt{\gamma_{\text{L}}^{\text{d}}}}$ über $\sqrt{\frac{\gamma_{\text{L}}^{\text{p}}}{\gamma_{\text{L}}^{\text{d}}}}$ aufgetragen und für jede Oberfläche eine lineare Regression durchgeführt, entsteht Abb. 3.21.

Der y-Achsenabschnitt entspricht $\sqrt{\gamma_{\text{S}}^{\text{d}}}$ und die Steigung $\sqrt{\gamma_{\text{S}}^{\text{p}}}$. Die aus dem Graphen ermittelten Oberflächenenergien sind in Tabelle 3.3 zusammengefasst. ITO- und Glassubstrate haben eine ähnlich große disperse Oberflächenenergie, aber die polare Oberflächenenergie ist auf Glas nahezu doppelt so hoch wie auf ITO. Wird 2PACz auf Glas und ITO aufgebracht, nimmt auf beiden Untergründen der polare Anteil der Oberflächenenergien um 9 mN m^{-1} ab, aber die Differenz bleibt erhalten. Der disperse Beitrag steigt auf ITO um 10 mN m^{-1} , auf Glas hingegen

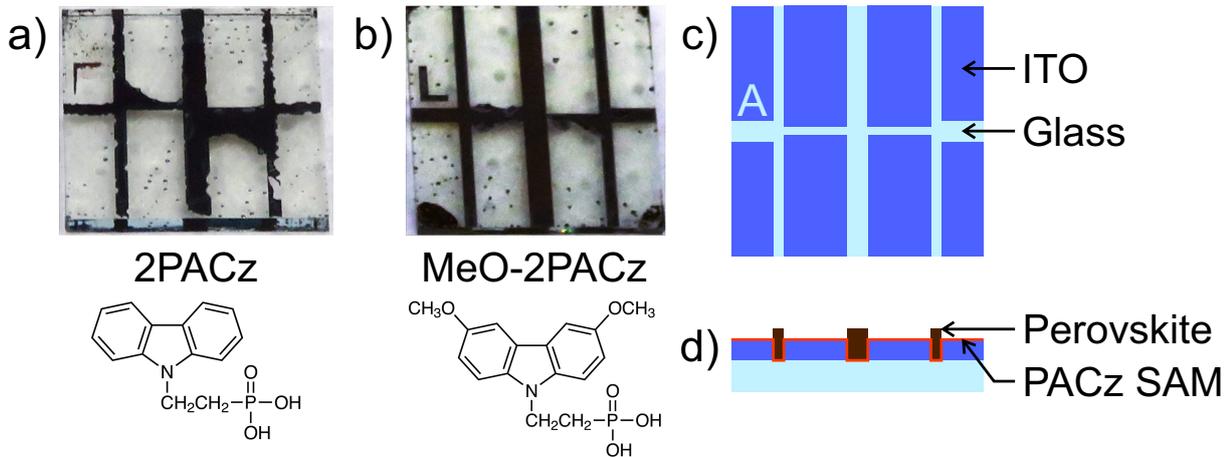


Abbildung 3.20: a,b) Unvollständige Perovskitschichtabdeckung bei Anwendung von 2PACz und MeO-2PACz als grenzflächenmodifizierende Monolagen. c) Schema der strukturierten ITO-Glassubstrate in Draufsicht. d) Schematischer Querschnitt mit PACz-Monolage und Perovskitbeschichtung. Der Perovskit bedeckt überwiegend die ITO-freien Glasbereiche.

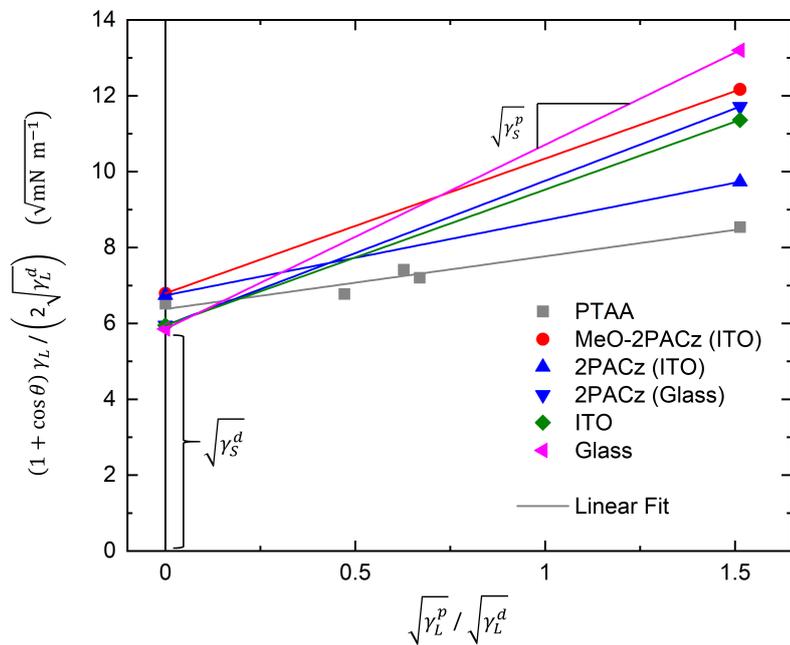


Abbildung 3.21: Bestimmung der Oberflächenenergien von beschichteten und unbeschichteten Substraten nach dem OWRK-Verfahren.

Tabelle 3.3: Aus Kontaktwinkeln berechnete Oberflächenenergien mit dispersivem und polarem Anteil.

Oberfläche	γ_S (mN m ⁻¹)	γ_S^d (mN m ⁻¹)	γ_S^p (mN m ⁻¹)
PTAA	43	41	2
MeO-2PACz (ITO)	59	46	13
2PACz (ITO)	49	45	4
2PACz (Glas)	50	35	15
ITO	48	35	13
Glas	58	34	24

bleibt er etwa gleich. 2PACz verändert also die Oberflächenenergie, aber das darunterliegende Substrat hat immer noch einen Einfluss auf die Oberflächenenergie und somit die Benetzung (Abb. 3.22). Somit ist die zuvor aufgestellte Hypothese, dass 2PACz mit seiner Phosphonsäuregruppe nur auf ITO, aber nicht auf Glas bindet, widerlegt. Der noch vorhandene Einfluss des Substrats könnte mehrere Gründe haben. Zum einen kann nicht sichergestellt werden, dass die 2PACz-Moleküle mit der gleichen Dichte auf Glas und ITO binden. Zum anderen könnten die Moleküle auch abseits der bindenden Phosphonsäuregruppe mit der Substratoberfläche wechselwirken, insbesondere wenn die Carbazolgruppe flach auf der Oberfläche liegen sollte. Bezüglich der in Abb. 3.20 dargestellten unvollständigen Schichtabdeckung ist festzustellen, dass diese auf die unterschiedlichen Oberflächenenergien der 2PACz-beschichteten Glas- und ITO-Flächen zurückzuführen ist. Ähnlich wie von Lenz und Lipowsky beschrieben,[97] zieht sich die Lösung auf strukturierten Substraten auf die besser benetzbaren Bereiche zurück. In diesem Fall ist das der Glasbereich, welcher auch nach 2PACz-Beschichtung noch einen höheren polaren Beitrag der Oberflächenenergie hat als der ITO-Bereich.

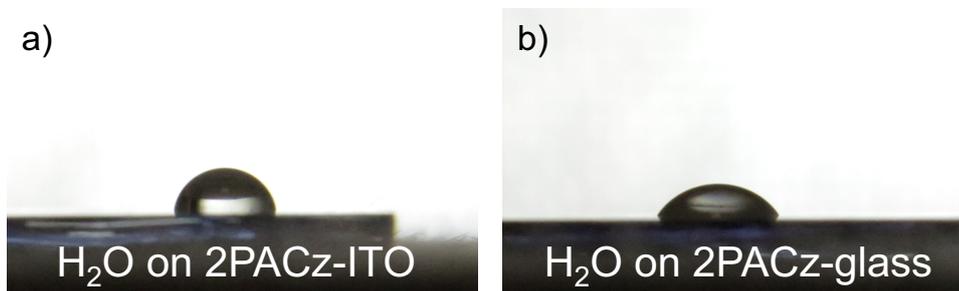


Abbildung 3.22: Unterschiedliche Benetzung von Wasser auf 2PACz-beschichtetem Glas und 2PACz-beschichtetem ITO. Das Substrat beeinflusst den Kontaktwinkel trotz Monolage.

3.3.2 Lösungsansätze zur Benetzung und Verhalten an Luft

Zum Verhindern der Entnetzung auf strukturierten Substraten wurden mehrere Lösungsansätze verfolgt. Die Grundideen waren die Nutzung von Tensiden und die Adsorption von polaren Spezies an der Oberfläche der Substrate. Tenside sind eine Materialklasse, die spezifisch darauf ausgelegt ist, Grenzflächenenergien zu verändern. Dafür sind sie in der Regel mit einer unpolaren und einer polaren Gruppe ausgestattet. An Grenzflächen richten sich die Moleküle so aus, dass der jeweils besser zur angrenzenden Substanz passende Teil (polar oder unpolar) mit dieser interagiert.[247] Durch die Reduktion der Oberflächenenergie der Flüssigkeit wird die Tropfenbildung unterdrückt. Hier wurde das Tensid Polyoxyethylensorbitanmonooleat (Polysorbat 80, TWEEN 80) mit einer Konzentration von ca. 2% nach Volumen eingesetzt. PTAA-, 2PACz- und MeO-2PACz-Oberflächen konnten so problemlos mit Perowskit beschichtet werden. Allerdings zeigten viele Solarzellen Durchbrüche, was auf lokale Kurzschlüsse hindeutet. Dies deckt sich mit der Beobachtung einer starken Lichtstreuung der Proben, was für eine hohe Rauigkeit der Schichten spricht. Womöglich wäre dies durch eine geringere Tensidkonzentration behebbar, aber es gab zusätzlich das Bedenken, dass das Tensid als grenzflächenaktive Substanz den Ladungstransfer zu HTL und ETL behindern könnte.

Wasser und organische Lösungsmittel sind erheblich kleiner als Tenside, können aber auch bei Adsorption an der Oberfläche die Benetzbarkeit verändern. Mit dem Ziel, die Oberfläche der Monolagen durch Anlagerung von Wasser polarer zu machen, wurde die Prozessierung der Monolagen statt wie zuvor in der Handschuhbox an Luft ausgeführt. Zwecks Vermeidung sonstiger Oberflächenkontamination wurde dafür eine Reinraumumgebung nach ISO-Klasse 6 gewählt. Sowohl im Fall von 2PACz als auch im Fall von MeO-2PACz konnte so eine vollständige Abdeckung der Probenoberfläche mit Perowskit erreicht werden (Abb. 3.23a). Zur Überprüfung, ob die Verbesserung tatsächlich durch Adsorption von Wasser an der Probenoberfläche erreicht wurde, erfolgte außerdem Lagerung (1 Tag) der an Luft prozessierten Monolagen in einer Handschuhbox mit N₂-Atmosphäre, bevor diese mit Perowskit beschichtet wurden. Die Schichtabdeckung wird dadurch eindeutig wieder schlechter (Abb. 3.23b), was zumindest eine teilweise Reversibilität des Benetzung verbessernden Effekts beweist. Dies wäre konsistent mit Wasseradsorption an Luft (Abb. 3.23d) und Desorption in Stickstoffatmosphäre. Ein weitere Weg, Wasseradsorption herbeizuführen, ist Vorbenetzung der Probenoberfläche mit Wasser. Da Wasser aber schlecht benetzt, wurde hier ein Wasser:Ethanol Gemisch im Volumenverhältnis 1:1 angewandt. Damit konnte auch bei Prozessierung in der Handschuhbox eine nahezu vollständige Perowskitabdeckung erzielt werden (Abb. 3.23c).

Die Prozessierung an Luft durchzuführen ist weniger Aufwand als Proben vorzubenetzen, aber es besteht die Möglichkeit der Degradation durch Sauerstoff oder Wasser. Deswegen wurde in

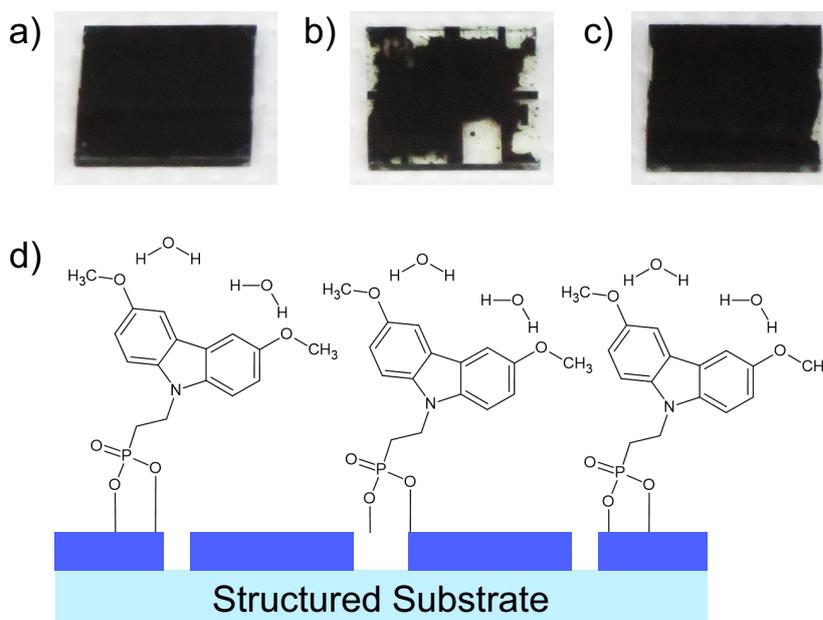


Abbildung 3.23: a) Vollständige Perowskitschichtabdeckung nach Prozessierung der MeO-2PACz Monolage an Luft. b) Reduzierte Perowskitschichtabdeckung durch Lagerung von an Luft prozessiertem MeO-2PACz in einer Handschuhbox. c) Vollständige Schichtabdeckung durch Vorbenetzung der Probenoberfläche mit einem Wasser:Ethanol-Gemisch. d) Schema der Wasseradsorption an der Probenoberfläche.

drei Solarzellenchargen A, B und C (Abb. 3.24) evaluiert, ob die Prozessierung der Monolagen an Luft problematisch ist oder nicht. Als Referenz wurde in allen drei Chargen PTAA genutzt und in Charge C zusätzlich ITO ohne Lochtransportmaterial. Nach Aufbringung der Perowskitschicht direkt auf ITO zeigen die JV-Kennlinien der Solarzellen eine S-Form, was einen geringen Füllfaktor von $33 \pm 6\%$ zur Folge hat. Zudem ist die V_{OC} mit $0,68 \pm 0,12$ V gering und die JV-Hysterese stark ausgeprägt. Ebenso weisen alle Solarzellen mit 2PACz-modifiziertem ITO S-Formen auf, was auf eine schlechte energetische Anpassung an das Valenzband von $MAPbI_3$ schließen lässt. MeO-2PACz-Proben hingegen zeigen keinerlei S-Form der JV-Kennlinie, auch bei Proben mit Füllfaktoren von lediglich 60%. An Luft prozessierte Proben aus Charge A waren nach Aufbringung der Monolage mehrere Tage an Luft, während an Luft prozessierte Proben aus den Chargen B und C noch innerhalb des gleichen Tages weiter prozessiert wurden. Die V_{OC} der Solarzellen mit Luft-ausgesetztem 2PACz und MeO-2PACz streut in Charge A deutlich mehr als in Charge B. Des Weiteren sind die V_{OC} geringer als wenn 2PACz und MeO-2PACz in der Handschuhbox prozessiert werden. Dies deutet auf eine Veränderung bzw. Degradation der Monolagen an Luft hin. Der höchste Wirkungsgrad der Solarzellen mit PACz-Monolagen wurde in Charge C mit in der Handschuhbox prozessiertem MeO-2PACz erreicht ($18,2 \pm 0,7\%$), eine Verbesserung gegenüber der PTAA-Referenz innerhalb der gleichen Char-

ge ($17,2 \pm 0,3 \%$). Allerdings zeigten in Charge B Solarzellen mit PTAA ($17,4 \pm 0,4 \%$) höhere Wirkungsgrade als Solarzellen mit MeO-2PACz ($16,8 \pm 0,5 \%$). Konsistent besser waren MeO-2PACz-Proben nur in der V_{OC} . Der Grund für den Unterschied zwischen den Chargen B und C könnte eine längere Plasmaveraschung der Substrate vor der Monolagenprozessierung in Charge C sein (15 min vs. 2 min). Bemerkenswert ist, dass bei erneuter Messung einer Solarzelle mit MeO-2PACz nach sechs Monaten Lagerung in Stickstoffatmosphäre immer noch die gleichen Wirkungsgrade erzielt werden konnten.

Die Veränderung einer Monolage auf molekularer Ebene zu messen ist extrem herausfordernd, aber die Veränderung makroskopischer Eigenschaften ist zugänglicher. Mit PESA kann das Ionisierungspotential einer Probe bestimmt werden, indem die Anzahl emittierter Photoelektronen abhängig von der eingestrahlten Photonenenergie gemessen wird. Die Anwendung dieser Messmethode auf ITO, mit Monolagen modifiziertem ITO und MAPbI_3 ergibt die in Abb. 3.26 dargestellten IPs. Das IP der Probe mit freiliegender ITO ist mit 4,80 eV am geringsten, während das IP einer MAPbI_3 -Probe mit 5,60 eV deutlich größer ist. Dies bietet eine Erklärung für die S-Form der JV-Kennlinie bei direktem Abscheiden von MAPbI_3 auf ITO und die geringe Leerlaufspannung (Abb. 3.24). Ebenso problematisch ist die Lage des IPs von 2PACz (5,74 eV) gegenüber MAPbI_3 . Das größere IP des 2PACz macht einen Lochtransfer von MAPbI_3 zu 2PACz-modifiziertem ITO energetisch ungünstig. Das hat unter Beleuchtung die Entstehung einer Raumladung an der Grenzfläche zur Folge und die damit verbundene typische S-Form in der JV-Kennlinie (Abb. 3.25). Eintägige Aussetzung des 2PACz an Luft verändert das IP nur in geringem Maß. Wird hingegen MeO-2PACz an Luft prozessiert und einen Tag lang dort gelagert, ist das IP anschließend um ca. 200 meV größer als bei in Stickstoffatmosphäre prozessiertem MeO-2PACz. In beiden Fällen ist das IP etwas kleiner als bei MAPbI_3 und der Ladungstransport in Solarzellen ist ungehindert. JV-Kennlinien der Solarzellen weisen mit MeO-2PACz Modifikation keine S-Form auf (Abb. 3.25). Während der PESA-Messungen kam die Frage auf, ob die gemessenen Photoelektronen aus ITO oder aus den Monolagen selbst stammen. Zum Vergleich wurde mit 2PACz und MeO-2PACz beschichtetes Glas gemessen. Tatsächlich konnten auf Glas IPs bestimmt werden, auch wenn die Anregungsintensität dafür verzehnfacht werden musste. Das IP des MeO-2PACz (5,32 eV; GB) und des 2PACz (5,78 eV; GB) lag auf Glas sogar in einem ähnlichen Bereich wie auf ITO. Dies unterstützt die bei den Kontaktwinkelmessungen festgestellte Tatsache der Bindungsfähigkeit auf Glas und legt nahe, dass keine starke Abhängigkeit des ausgebildeten IPs der Monolage vom IP der darunterliegenden transparenten Elektrode besteht. Entsprechend wäre die Anwendung der Monolagen auf nahezu beliebigen hochleitfähigen Oxiden denkbar.

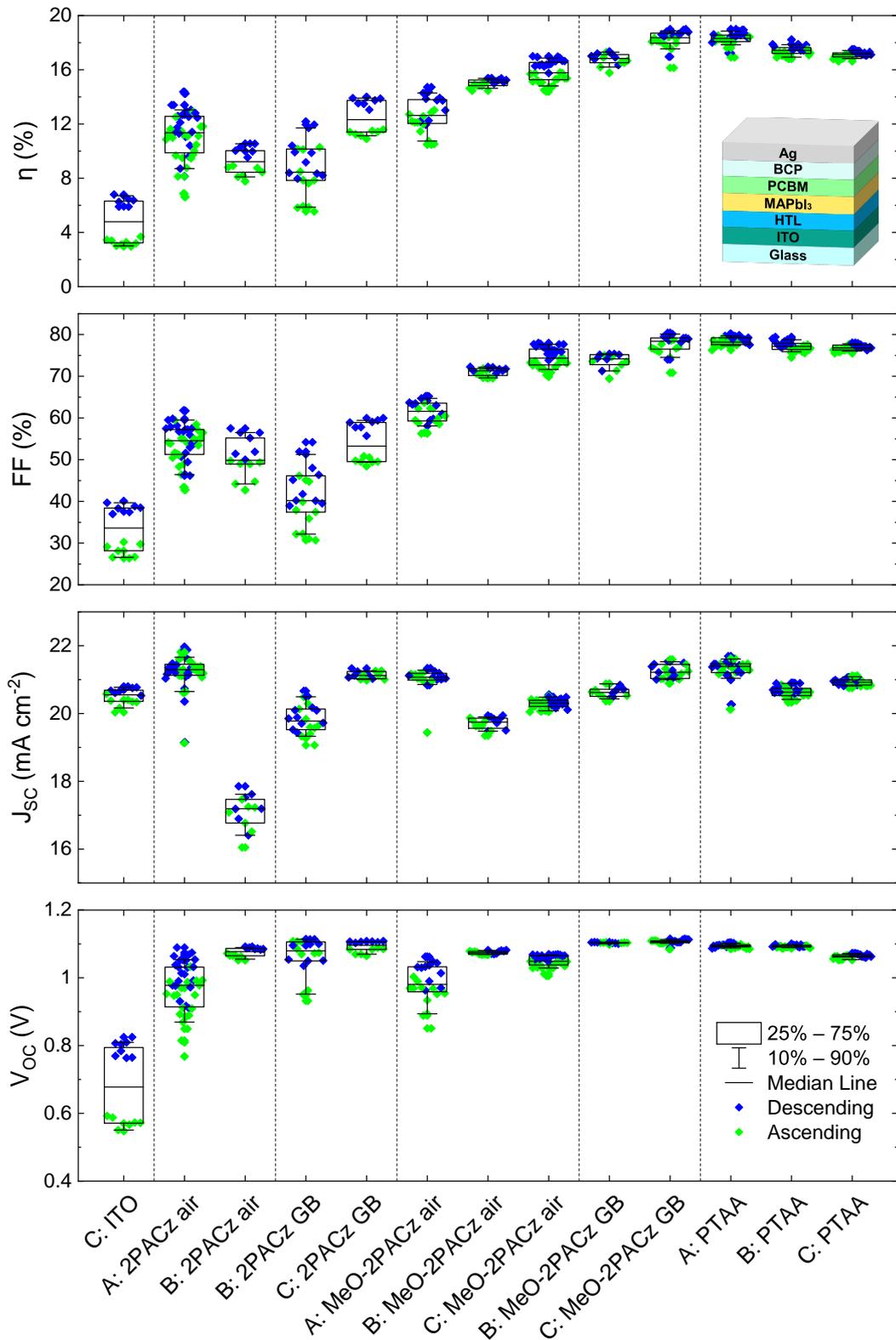


Abbildung 3.24: Parameter der Solarzellen aus den Chargen A, B, und C mit PACz-Monolagen oder PTAA als Referenz. An Luft prozessierte Proben aus der Charge A lagen mehrere Tage an Luft, während die ebenfalls an Luft prozessierten Proben aus den Chargen B und C am selben Tag weiterverarbeitet wurden. GB steht für die Prozessierung in einer Handschuhbox (engl. *glovebox*, GB).

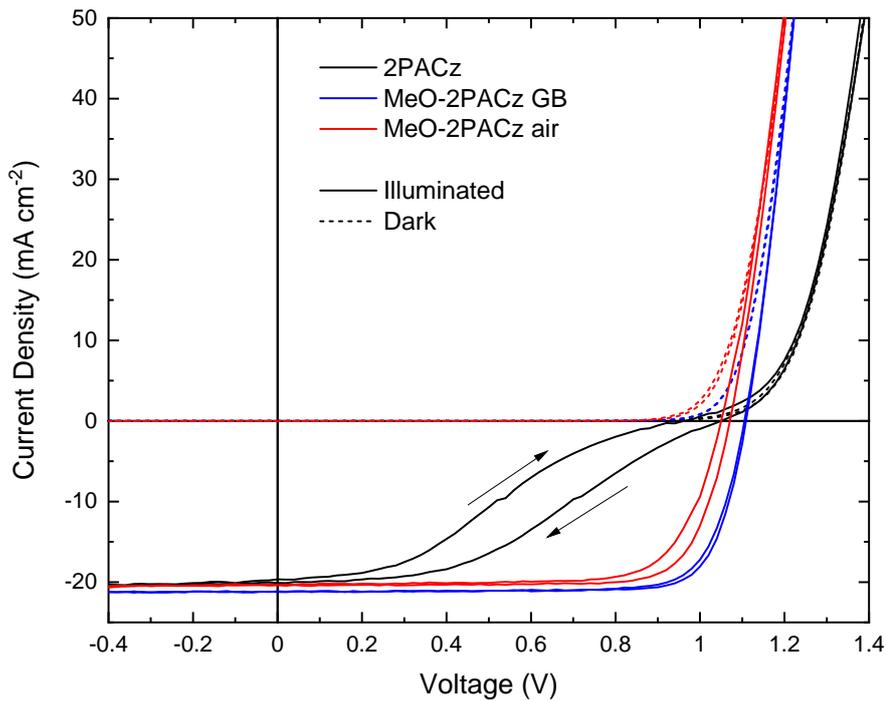


Abbildung 3.25: JV-Kennlinien der Solarzellen mit 2PACz und MeO-2PACz unter Beleuchtung und im Dunkeln. MAPbI₃-Solarzellen mit 2PACz zeigen unter Beleuchtung eine ausgeprägte S-Form der Kennlinie. Mit MeO-2PACz liegt keinerlei S-Form vor und bei Prozessierung in der Glovebox erreichen die Solarzellen Wirkungsgrade von bis zu 19%.

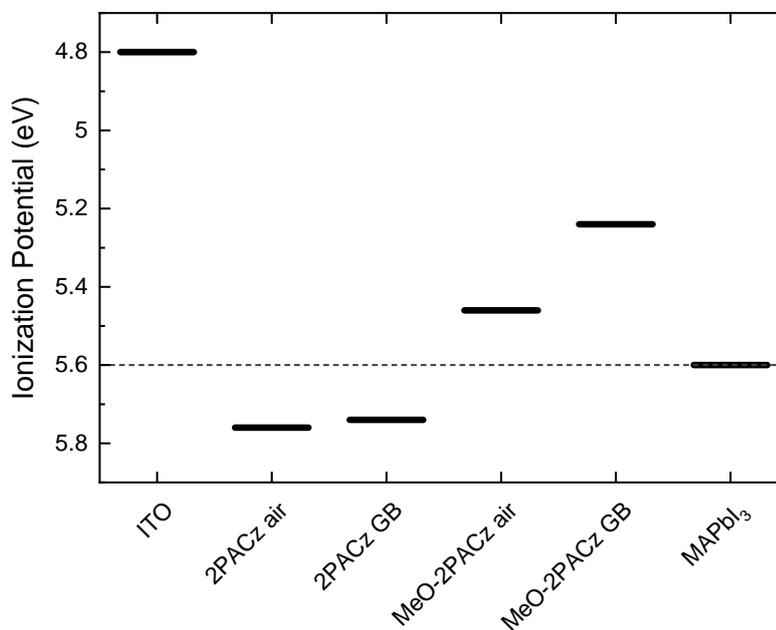


Abbildung 3.26: Ionisierungspotentiale aus PESA-Messungen von ITO, MAPbI₃ und mit PACz-Monolagen-modifiziertem ITO. 2PACz auf ITO hat ein größeres IP als MAPbI₃, wohingegen das IP des MeO-2PACz auf ITO kleiner ist und sich stark durch Luftaussetzung verändert.

3.4 Referenzsolarzellen mit regulärer Architektur

Zu Beginn dieser Arbeit gab es in der Arbeitsgruppe keinen Prozess zur Herstellung von Perowskitsolarzellen mit regulärer Architektur. Die Entwicklung neuer Lochtransportschichten erforderte aber eine reguläre Architektur, da die hier untersuchten HTLs in bei der Perowskitbeschichtung üblicherweise verwendeten Lösungsmitteln löslich sind. Als Elektronentransportschicht in Perowskitsolarzellen regulärer Architektur sind Zinndioxid (SnO_2) und Titandioxid (TiO_2) am weitesten verbreitet. Die Prävalenz von TiO_2 ist unter anderem Ergebnis des historischen Ursprungs der Perowskitsolarzellen. Die erste MAPbI_3 -Solarzelle aus dem Jahr 2009 basierte auf dem Prinzip der elektrochemischen Farbstoffsolarzelle,[1] ein Forschungsgebiet in dem überwiegend TiO_2 als ETL zum Einsatz kommt. SnO_2 hat gegenüber TiO_2 den Vorteil niedrigerer Prozesstemperaturen ($< 200^\circ\text{C}$), sodass ITO-Glas statt FTO-Glas (FTO: *fluorine doped tin oxide*) als Substrat verwendet werden kann. Hier wurde die Herstellung der SnO_2 -Schichten mittels Rotationsbeschichtung einer kommerziell erhältlichen kolloidalen Dispersion in Wasser realisiert, ein vergleichsweise einfacher Prozess.

3.4.1 Spiro-MeOTAD-Dotierung mittels LiTFSI + tBP

Die in regulärer Architektur meistverbreitete HTL Spiro-MeOTAD hat ihren Ursprung in Feststoff-Farbstoffsolarzellen,[248] Sie wird zumeist mit Lithiumbis(trifluormethansulfonyl)imid (LiTFSI) und 4-*tert*-butylpyridin (tBP) dotiert, um eine ausreichende Leitfähigkeit zu erreichen. Eine elektrische Dotierung findet jedoch erst bei Sauerstoffaussetzung des Gemisches Spiro-MeOTAD:LiTFSI:tBP statt. Spiro-MeOTAD bildet aufgrund seines geringen Ionisierungspotentials schwach gebundene Donor-Akzeptor-Komplexe mit Sauerstoff ($\text{Spiro-MeOTAD}^+\text{O}_2^-$). Anschließend wird das O_2^- -Anion mit dem von LiTFSI stammenden TFSI $^-$ -Anion ausgetauscht und es bildet sich $\text{Spiro-MeOTAD}^+\text{TFSI}^-$, sowie Lithiumoxid.[249] Ein weiterer Reaktionspartner kann Wasser sein.[250] In jedem Fall ist das auf Spiro-MeOTAD erzeugte Loch nur schwach an die auf dem TFSI-Anion delokalisierte negative Ladung gebunden und kann so zum Lochtransport in der Schicht beitragen.[249, 251] tBP ist zwar nicht Teil der Redoxreaktion, aber es ermöglicht das Auflösen des LiTFSI in Chlorbenzol (CB) und beeinflusst die Schichtmorphologie, die sich während der Rotationsbeschichtung ausbildet.[6] Des Weiteren reduziert tBP die Grenzflächenrekombination zwischen Transportschicht und Absorber durch Defektpassivierung.[252, 253]

Aufgrund der Abhängigkeit des Dotierprozesses von der Umgebung bei gleichzeitig begrenzter Stabilität der OMH-Perowskite bei Kontakt mit Sauerstoff und Wasser, wurde kein Prozess direkt aus der Literatur übernommen, sondern im Rahmen der Bachelorarbeit von Felix Alexander Mayer eine eigene Optimierung vorgenommen.[254] Das einfachste Vorgehen ist, Proben nach

der Rotationsbeschichtung Umgebungsluft auszusetzen. Dies hat den offensichtlichen Nachteil einer von Versuch zu Versuch variierenden Luftfeuchtigkeit. Um eine höhere Reproduzierbarkeit zu erreichen und die Aussetzung der Perowskitschicht gegenüber Wasser zu reduzieren, wurden einige Proben in einer nach kurzer Luftaussetzung verschlossenen Box mit Silikagel gelagert. Die relative Luftfeuchtigkeit in der Box wird durch das stark hygroskopische Silikagel innerhalb weniger Stunden auf $\leq 10\%$ reduziert. Die Solarzellenparameter undotierter und LiTFSI + tBP dotierter Spiro-MeOTAD Schichten sind in Abb. 3.27 zusammengefasst. Ohne Dotierung werden lediglich Wirkungsgrade von $3,6 \pm 0,7\%$ erreicht, ohne dass ein signifikanter Unterschied zwischen an Stickstoff und mit Silicagel (relative Luftfeuchtigkeit 10%, RH10) gelagerten Proben feststellbar ist. Vor allem der erreichte Füllfaktor ist mit $23 \pm 2\%$ sehr gering, was auf eine stark ausgeprägte S-Form der Solarzellenkennlinien zurückzuführen ist (Abb. 3.28). Die Leitfähigkeit von Spiro-MeOTAD ist ohne Dotierung nicht ausreichend, um effektiv die in MAPbI₃ generierten Ladungsträger zu extrahieren, sodass sich an den Grenzflächen der HTL Raumladungen bilden, welche das elektrische Feld über der Perowskitschicht teilweise abschirmen.[199] Bereits die Dotierung mit LiTFSI + tBP ohne Luftaussetzung hat höhere Wirkungsgrade von $8,7 \pm 1,2\%$ zur Folge mit Verbesserungen des FF, der J_{SC} und der V_{OC} . Der Anstieg der V_{OC} könnte teilweise durch die zuvor diskutierte Defektpassivierung per tBP zustande kommen. Zudem deutet die (unter Beleuchtung) weniger ausgeprägte S-Form und auch im Dunkeln erhöhte Steigung der JV-Kennlinie in Durchlassrichtung auf gestiegene Leitfähigkeit der HTL hin. Snaith und Grätzel haben 2006 mit time-of-flight- (TOF-) Messungen trotz erhöhter Dispersivität eine erhöhte Ladungsträgermobilität in LiTFSI + tBP dotiertem Spiro-MeOTAD gemessen und diese mit einem positiven Effekt der großen Anzahl eingebrachter Coulombfallen begründet. Die hohe Fallenzustandsdichte erhöht die Überschneidung der Potentialtöpfe und ermöglicht so effektiven Ladungstransport über diese Zustände. Zudem stellten sie die Vermutung auf, Lithiumionen könnten zu besonders tief liegenden Coulombfallen migrieren und diese ausgleichen. Dies sind Erklärungsansätze für die bessere Solarzellenperformance trotz Vermeidung von Sauerstoff und Wasser, welche nach der Literatur überhaupt erst den Redox-Dotierprozess von Spiro-MeOTAD ermöglichen.

Werden LiTFSI + tBP-dotierte Proben mit Silikagel (RH10) für 18 h gelagert, steigt der Wirkungsgrad auf $12,0 \pm 1,1\%$, primär getrieben durch einen auf $54 \pm 4\%$ gestiegenen Füllfaktor. Dies ist erneut mit einer erhöhten Steigung in Durchlassrichtung verbunden, welche auf eine erhöhte Leitfähigkeit der HTL zurückgeführt wird. Bei gleich langer Lagerung LiTFSI + tBP-dotierter Proben an Luft (RH45), steigt der Wirkungsgrad ($13,3 \pm 1,6\%$) erneut vor allem aufgrund des Füllfaktors ($59 \pm 6\%$). Dieser steigt jedoch in absteigender Messrichtung mehr an als in aufsteigender Scanrichtung. Die JV-Hysterese ist also stärker ausgeprägt. Wie in Kapitel 3.2.6 diskutiert, entsteht die JV-Hysterese durch Bildung von ionischen Defekten und wird mit

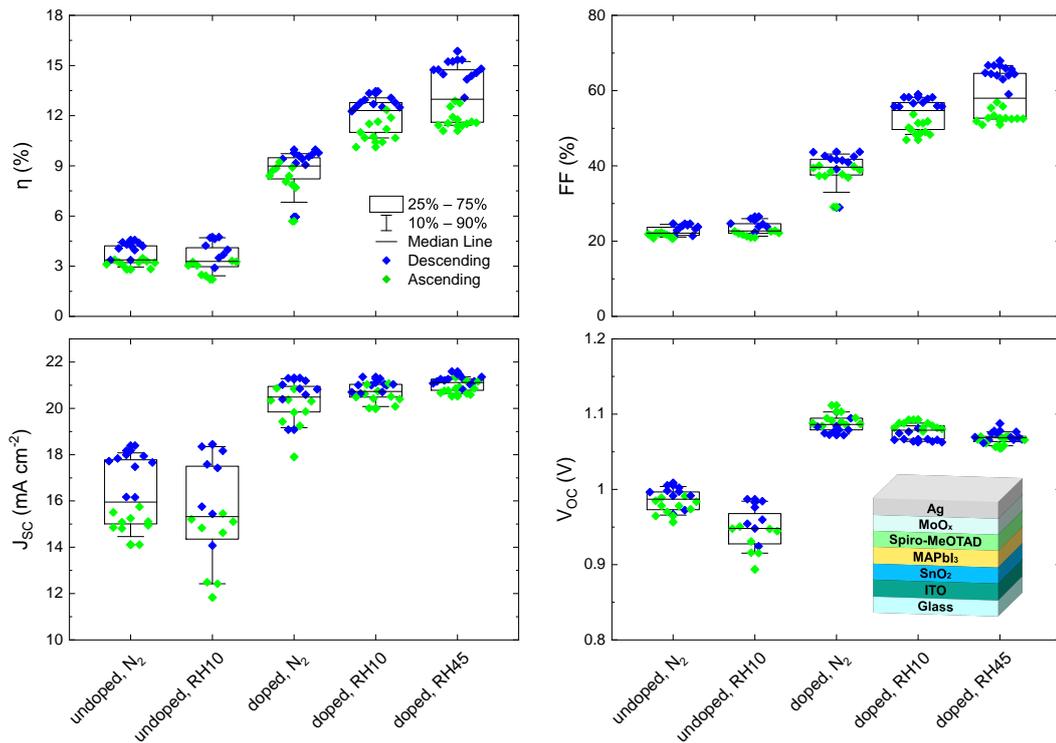


Abbildung 3.27: Parameter der Solarzellen nach Lagerung von Spiro-MeOTAD in verschiedenen Umgebungsbedingungen. Solarzellen mit undotiertem Spiro-MeOTAD verändern sich kaum durch Lagerung, während Solarzellen mit LiTFSI + tBP-Dotierung einen Anstieg des Füllfaktors und des Wirkungsgrades aufweisen, wenn Spiro-MeOTAD Umgebungsluft mit einer relativen Feuchtigkeit von $\leq 10\%$ (RH10) oder 45% (RH45) ausgesetzt wird.

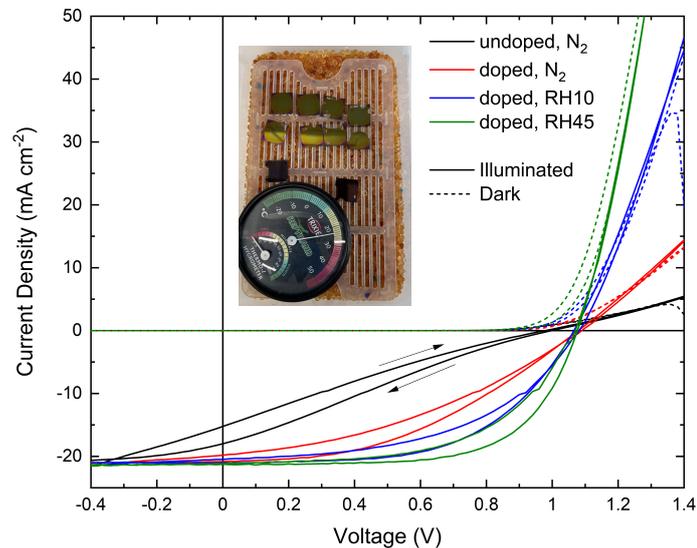


Abbildung 3.28: JV-Kennlinien der Solarzellen mit verschiedenen gelagerten Spiro-MeOTAD-Schichten. Im Fall des dotierten Spiro-MeOTAD ist der Anstieg der Kennlinien in Durchlassrichtung nach vorheriger Lagerung an trockener Luft (RH10) oder an Umgebungsluft (RH45) erheblich steiler. Das Foto zeigt eine Box mit Silikagel und einem Hygrometer, wie sie zur Lagerung der Proben bei reduzierter Luftfeuchtigkeit genutzt wurden.

reduzierter Stabilität der Solarzellen in Verbindung gebracht. Deswegen ergibt sich aus diesem Versuch die Herausforderung, wie der Füllfaktor und Wirkungsgrad weiter gesteigert werden können, ohne die Hysterese zu erhöhen.

Wenn Wasser nur der Beschleunigung der Oxidation des Spiro-MeOTADs dient, kann auch über einen längeren Zeitraum an trockener Luft (Silikagelbox) gelagert werden, um die gleichen oder sogar bessere Füllfaktoren zu erreichen. In einem weiteren Versuch wurden deswegen einige Solarzellen 40 h lang mit Silikagel gelagert. Diese erreichen gleiche Füllfaktoren ($51 \pm 5 \%$) mit reduzierter Hysterese im Vergleich zu 16 h Luft ausgesetzten Proben ($51 \pm 7 \%$). Weitere Optimierung wäre durch noch längere Lagerung oder eine Variation der Menge Silikagel in der zur Lagerung verwendeten Box möglich. Bei späteren Experimenten wurde darauf geachtet, den Boden der Box nur mit einer Lage Silikakügelchen zu bedecken, um ausreichend starke Dotierung zu gewährleisten.

Ein weiterer Weg, die Oxidationsgeschwindigkeit und die Leitfähigkeit zu beeinflussen, führt über die Schichtmorphologie, welche sich vor allem durch tBP beeinflussen lässt.[6] Empirisch hat sich in der Literatur ein molares Verhältnis Spiro-MeOTAD:LiTFSI:tBP von 1:0,5:3 durchgesetzt. Wang et al.[8] fanden jedoch heraus, dass LiTFSI mit tBP komplexieren kann und identifizierten ein LiTFSI:tBP Verhältnis von 1:4 (bzw. 0,5:2) als den größtmöglichen tBP-Anteil, bei dem nur Feststoff und kein unkomplexiertes tBP verbleibt. Der vorstehende Lagerungsversuch wurde mit dem Verhältnis 1:0,5:3 durchgeführt. In dieser Arbeit wurde keine eigene Untersuchung der Morphologie durchgeführt, aber es wurde der Einfluss des molaren Verhältnisses Spiro-MeOTAD:LiTFSI:tBP auf die Solarzellenparameter betrachtet. Dafür wird das molare Verhältnis von Spiro-MeOTAD:LiTFSI konstant bei 1:0,5 gehalten und der tBP-Anteil verändert. Im Mittel werden mit einem Verhältnis von 1:0,5:2,5 der höchste Wirkungsgrad, der größte Füllfaktor und die höchste Kurzschlussstromdichte erreicht. Dies ist ein höherer tBP-Anteil, als durch die Komplexbildung mit LiTFSI gebunden werden kann,[8] aber ein geringerer Anteil als beim in der Literatur weit verbreiteten Verhältnis 1:0,5:3.

3.4.2 Grenzflächenpassivierung mittels C60-SAM und n-BABr

Bauteile mit großer JV-Hysterese zeigten in aufsteigender Messrichtung Artefakte, was die Interpretation dieser Messungen erschwerte. Da die JV-Hysterese das Ergebnis der Bildung von ionischen Defekten im Perowskit an den Grenzflächen zu den Transportschichten ist,[195–198] wurden diese Grenzflächen zur Elimination der Hysterese modifiziert. Es gab zwei vielversprechende Strategien: Zum einen zeigten Wojciechowski et al. bereits 2014 eine starke Abschwächung der JV-Hysterese bei Modifizierung einer TiO_2 -ETL mit einer fullerenbasierten Monolage (C60-SAM) und Wang et al.[255] beobachteten 2017 den gleichen Effekt auf einer SnO_2 -

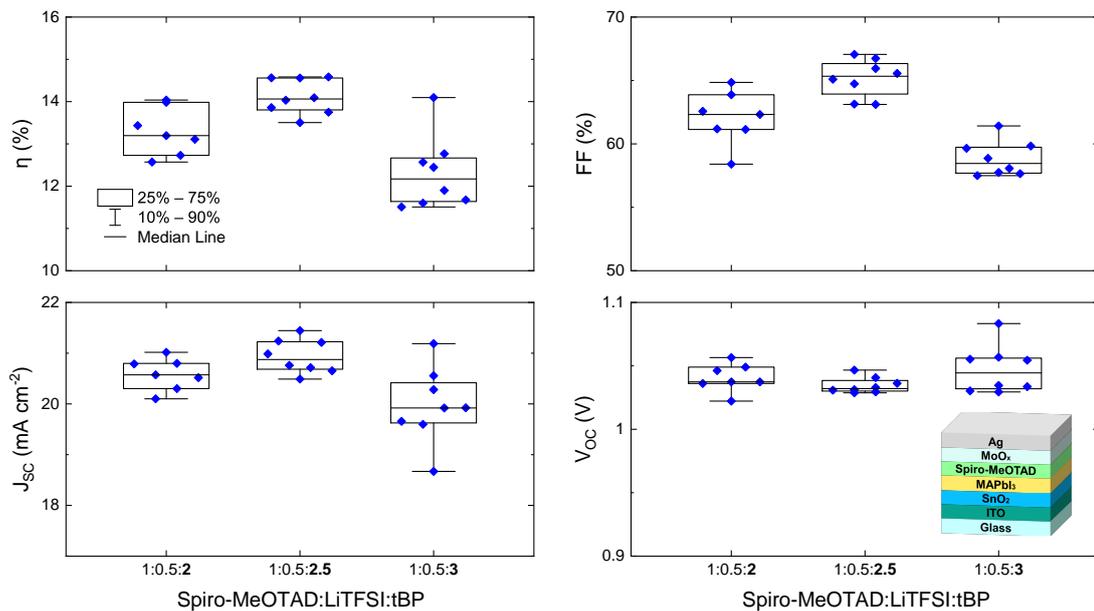


Abbildung 3.29: Parameter der Solarzellen mit dotiertem Spiro-MeOTAD und variiertem tBP-Anteil. Im Mittel sind Wirkungsgrad, Füllfaktor und Kurzschlussstromdichte mit einem molaren Verhältnis des Spiro-MeOTAD:LiTFSI:tBP-Gemisches von 1:0,5:2,5 am höchsten. Nur aus der absteigenden Messrichtung abgelesene Parameter sind dargestellt, da die aufsteigende Messrichtung artefaktbehaftet ist. Dies hängt vermutlich mit der in diesem Versuch stark ausgeprägten JV-Hysteresis zusammen.

ETL. Zum anderen passivierten Gharibzadeh et al.[256] die Perowskitoberfläche mit einer durch n-Butylammoniumbromid (n-BABr) herbeigeführten 2D/3D-Perowskit-Heterostruktur, was sowohl die JV-Hysterese reduzierte, als auch die Leerlaufspannung erhöhte. Die Aufbringung der C60-SAM auf SnO₂ wurde hier durch Rotationsbeschichtung (3000 rpm) einer Lösung mit einer Konzentration von 0,5 gL⁻¹ in Tetrahydrofuran (THF) mit anschließendem Ausheizen bei 120 °C über eine Zeitspanne von 5 min auf einer Heizplatte realisiert. n-BABr wurde entsprechend des durch Gharibzadeh et al.[256] publizierten Vorgehens aufgebracht. Tatsächlich wird durch die C60-SAM die Hysterese stark reduziert (Vergleich absteigende und aufsteigende Messrichtung, Abb. 3.30). Füllfaktor und Wirkungsgrad konvergieren dabei im Vergleich zur nicht passivierten Referenz sogar zu den höheren Werten aus der absteigenden Messrichtung. Bemerkenswert ist die Veränderung der Hystereseverhaltens im Bereich um die Leerlaufspannung. Die V_{OC} der Solarzellen mit C60-SAM ist in aufsteigender Messrichtung größer, wohingegen sie bei den Referenzsolarzellen in absteigender Messrichtung größer ist, was auf eine fundamentale Änderung der Ionenmigrationsdynamik im Bauteil hindeutet.

Die Vermessung von Solarzellen mittels Spannungsdurchlauf und der JV-Kennlinie als Ergebnis liefert zwar wichtige Parameter zur Analyse, kann bei Bauteilen, die eine JV-Hysterese zeigen, jedoch nie akkurat die dauerhaft im Betriebspunkt (MPP) erreichbare Leistung vorhersagen. Diese kann angenähert werden, indem in einem Quasi-Gleichgewicht der Strom gemessen und die Spannung in kleinen Schritten nachgeregelt wird. Ist die abgegebene Leistung für einige Zeit stabil (es besteht kein Konsens über die Zeitdauer), wird dies als stabilisierter Wirkungsgrad bezeichnet. Die Anwendung dieses Vorgehens auf die Referenz und grenzflächenpassivierte Proben offenbart nach Einregelung auf den MPP (ca. 10 s bis 20 s) große Unterschiede (Abb. 3.31). Während die Referenz innerhalb von 4 min auf einen Wirkungsgrad von 14.4% degradiert und kaum so etwas wie ein stabilisierter Wirkungsgrad bestimmt werden kann, stabilisiert sich der Wirkungsgrad der Probe mit der C60-SAM bei 17.4%. Die Vermeidung kurzfristiger Degradation ist essentiell für reproduzierbare Ergebnisse, weswegen nachfolgend alle in regulärer Architektur gebauten Solarzellen mit einer C60-SAM modifiziert wurden.

Die Oberflächenmodifikation mit n-BABr war im Sinne der Solarzellenparameter, des Hystereseverhaltens und der Stabilität in der MPP-Verfolgung nicht erfolgreich. Da durch n-BABr die grenzflächennahen Kristallebenen verändert werden, wurden Röntgenbeugungsmessungen zur weiteren Analyse durchgeführt. Abb. 3.32 zeigt die Diffraktogramme einer Referenzprobe und einer n-BABr-modifizierten Probe. Beide Proben zeigen eindeutig Reflexe von tetragonalem MAPbI₃, welche in ihren absoluten (Kristallinität) und relativen (Textur) Intensitäten ähnlich sind. Die Probe mit n-BABr zeigt weitere Reflexe, welche niederdimensionalen Perowskitphasen zuzuordnen sind. Das Butylammonium-Kation ist zu groß, als dass es eine 3D-Perowskitstruktur wie bei MAPbI₃ bilden könnte. Stattdessen entstehen perowskitartige

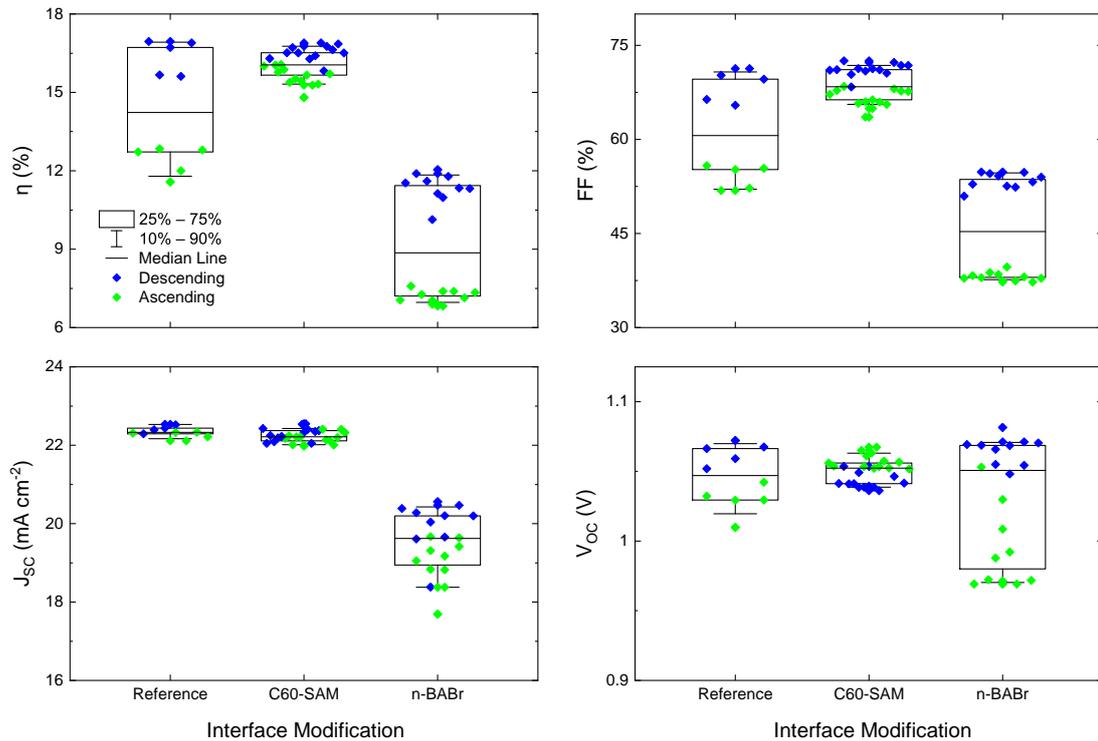


Abbildung 3.30: Parameter der Solarzellen mit Grenzflächenpassivierung und der unmodifizierten Referenz. Bei Modifikation des SnO₂ mit einer C60-SAM wird die Hysterese stark abgeschwächt, während sich durch Erzeugung einer 2D/3D-Perowskit-Heterostruktur mittels n-BABr alle Solarzellenparameter verschlechtern.

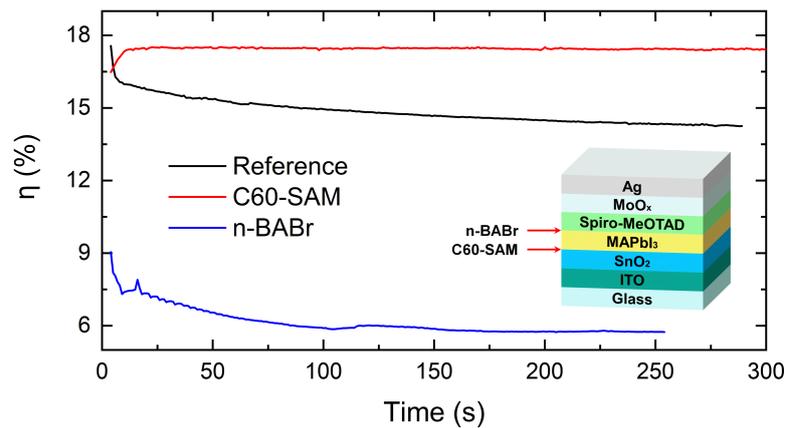


Abbildung 3.31: MPP-Verfolgung der Solarzellen mit Grenzflächenpassivierung und der unmodifizierten Referenz. Proben mit C60-SAM-modifiziertem SnO₂ sind erheblich stabiler als unmodifizierte Referenzen und Proben mit einer mittels n-BABr erzeugten 2D/3D-Perowskit-Heterostruktur.

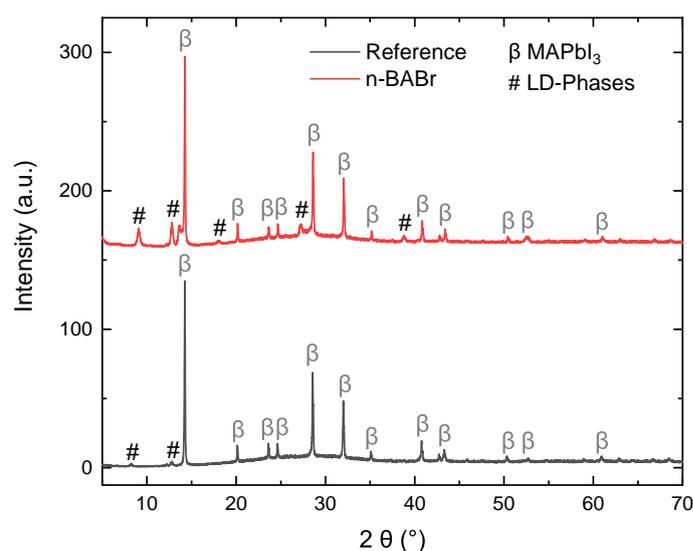


Abbildung 3.32: Röntgenbeugungsmessungen an n-BABr-modifiziertem und unmodifiziertem MAPbI₃. Durch die Behandlung mit n-BABr entstehen neue Reflexe, welche niederdimensionalen (engl. *low dimensional*, LD) Phasen zuzuordnen sind. Die Referenz zeigt schwach ausgeprägte Reflexe bei niedrigen Winkeln, welche durch das Addukt des in Kapitel 3.2.3 und 3.2.4 diskutierten Thioharnstoffadditivs mit Bleiodid entstehen.

Ebenen, z.B. mit zwei pseudokubischen Einheitszellen pro Ebene, welche durch die großen organischen Kationen von weiteren perowskitartigen Ebenen separiert sind. Reflexe dieser Überstrukturen liegen deswegen teils auch bei niedrigeren Winkeln (höheren Ebenenabständen) als die der 3D-Perowskitphase. Es stellt sich die Frage, warum bei gelungener Bildung der niederdimensionalen Struktur die erzielten Wirkungsgrade trotzdem gering sind. In der Veröffentlichung von Gharibzadeh et al.[256] zeigte die n-BABr modifizierte Perowskitschicht einen optimalen Wirkungsgrad in Solarzellen, welche kaum XRD-Reflexe der niederdimensionalen Phase aufwies. Erst bei der Verwendung höherer n-BABr-Konzentrationen bei der Herstellung wurden die Reflexe in Diffraktogrammen sichtbar und dies korrelierte mit einer Verschlechterung aller Solarzellenparameter gegenüber der Referenz, genau wie hier beobachtet. Demnach könnte eine Verringerung der n-BABr-Konzentration bessere Wirkungsgrade ermöglichen. Allerdings zeigt hier auch die Referenzprobe schwach ausgeprägte XRD-Reflexe einer niederdimensionalen Phase, was vermutlich auf das Addukt des Thioharnstoffadditivs mit überschüssigem Bleiodid zurückzuführen ist (Kapitel 3.2.3 und 3.2.4).

3.4.3 MAPbI₃-Schichtdicke und externe Quanteneffizienz

Als finale Optimierung der regulären Referenzarchitektur wurde die MAPbI₃-Schichtdicke angepasst. Dieser Versuch wurde ohne Thioharnstoffadditiv und mit einem äquimolaren Verhältnis

von MAI zu PbI_2 durchgeführt. Diese wurden jeweils gemeinsam in einem Fläschchen abgewogen und mit Konzentrationen von 1 M und 1,5 M in DMF:NMP 1:1 (nach Volumen) gelöst. Anschließend folgte Mischung, um weitere Lösungen mit Konzentrationen von 1,17 M und 1,33 M zu erhalten. Die Expansion des Gesamtvolumens durch die gelösten Feststoffe und die entsprechende Reduktion der Konzentration wird bei der Bezeichnung der Lösungen vernachlässigt. Nach Rotationsbeschichtung, Trocknung und Ausheizen entsprechen die Lösungen in Reihenfolge steigender Präkursorkonzentration Schichtdicken von 300 nm, 380 nm, 480 nm und 610 nm, gemessen mit einem Profilometer. Die Schichtdicke skaliert also nichtlinear mit der Konzentration, was für eine mit der Konzentration steigende Viskosität der Präkursorlösung spricht. Proben, die mit einer Lösungskonzentration von 1,5 M hergestellt wurden, streuen sichtbar Licht und haben somit eine nicht zu vernachlässigende Rauigkeit. Dennoch wurde mit der Herstellung von Solarzellen fortgefahren.

Abb. 3.33 zeigt die Abhängigkeit des Wirkungsgrades, des Füllfaktors, der J_{SC} und der V_{OC} der Solarzellen von der zur Prozessierung der Perowskitschicht verwendeten Präkursorkonzentration. Der Füllfaktor streut so stark, dass keine signifikante Abhängigkeit von der Präkursorkonzentration festgestellt werden konnte. Die Leerlaufspannung ist bei den Varianten 1 M bis 1,33 M nahezu konstant, aber bei einer Konzentration von 1,5 M um ca. 10 mV höher. Der meistveränderte Parameter ist jedoch J_{SC} . Bei Annahme von Absorption nach dem Lambert-Beerschen Gesetz und idealem Ladungstransport wäre mit höherer Perowskitschichtdicke immer eine höhere Kurzschlussstromdichte zu erwarten. Tatsächlich ist J_{SC} bei einer Konzentration von 1 M (300 nm) am kleinsten und bei 1,5 M (610 nm) am größten. Dies wird durch die hohen Ladungsträgerdiffusionslängen in OMH-Perowskiten ermöglicht.[257, 258] Die J_{SC} der Solarzellen der Variante 1,33 M ist jedoch kleiner als bei der Variante 1,17 M. EQE-Messungen (3.34) zeigen im Blauen ähnliche Ladungsträgerausbeuten zwischen den verschiedenen prozessierten Proben, aber im Roten Schwankungen zwischen 60% EQE und 85% EQE. Die damit einhergehende Verschiebung des lokalen Absorptionsmaximums ist typisch für Dünnschichtinterferenzen. Wenn die Schichtdicke eines Dünnschichtfilms $m \cdot \lambda_{\text{Film}}$ oder $(m + \frac{1}{2})\lambda_{\text{Film}}$ (Wellenlänge im Medium, m ganzzahlig) entspricht, entstehen konstruktive oder destruktive Interferenzen. Dies ändert effektiv die Reflektivität der Grenzflächen in Abhängigkeit der Wellenlänge, sodass mehr oder weniger Photonen von der photoaktiven Schicht absorbiert werden können. Hier ermöglicht eine MAPbI_3 -Schicht der Dicke 380 nm (1,17 M) durch Dünnschichtinterferenz die Absorption von mehr Photonen als dies bei einer Schichtdicke von 480 nm (1,33 M) der Fall ist. Ebenso bemerkenswert ist die erhöhte Absorption nahe $\lambda = 800$ nm bei Solarzellen mit einer MAPbI_3 -Schichtdicke von 610 nm. Diese erweckt den Schein einer kleineren Bandlücke, ist aber aller Wahrscheinlichkeit nach nur das Ergebnis von Dünnschichtinterferenzen.

3 Solarzellenarchitekturen und Entwicklung von Referenzprozessen

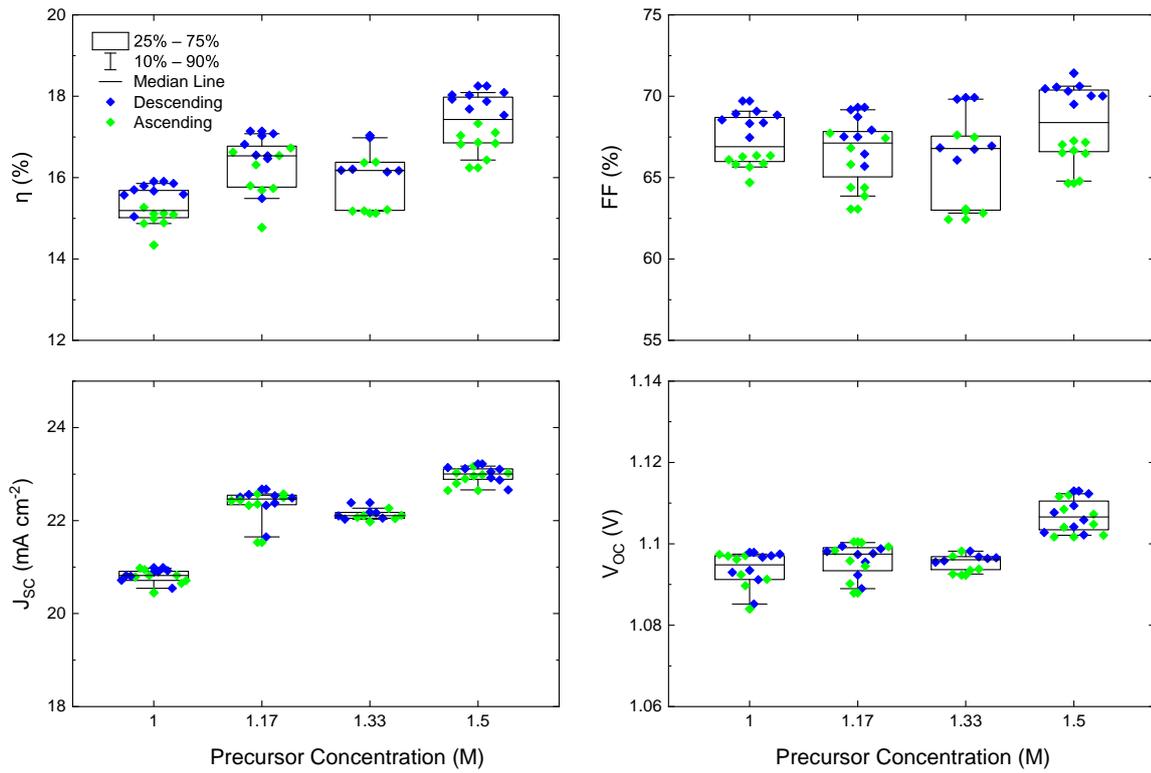


Abbildung 3.33: Einfluss der Perowskitpräkursorkonzentration auf die Solarzellenparameter. Die größten Gewinne bei Erhöhung der Konzentration sind bei der Kurzschlussstromdichte zu verzeichnen.

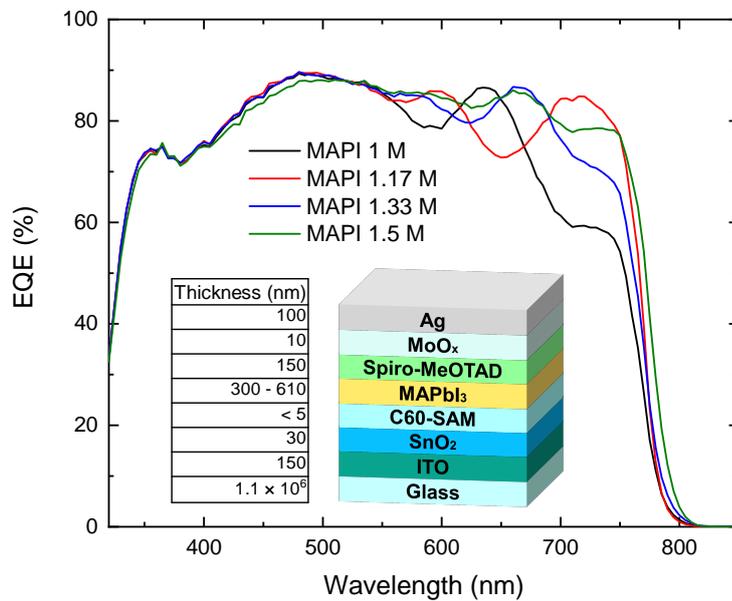


Abbildung 3.34: Externe Quanteneffizienzen der mit variierender Präkursorkonzentration hergestellten MAPbI₃-Solarzellen. Dünnschichtinterferenzen beeinflussen die EQE im Roten signifikant.

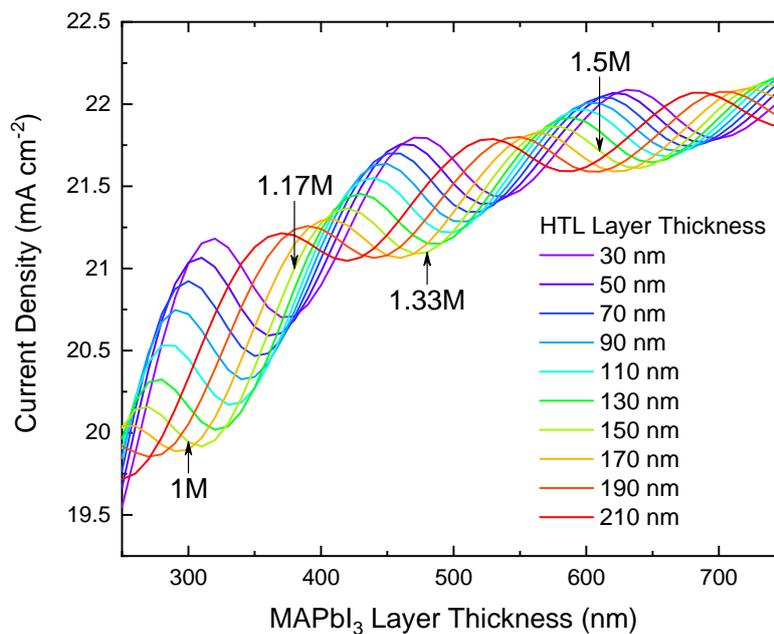


Abbildung 3.35: Simulation der Kurzschlussstromdichte in Abhängigkeit der Spiro-MeOTAD- und MAPbI₃-Schichtdicken.

Auch die Dicken der weiteren Schichten beeinflussen die Reflektivität des Gesamtsystems und somit den erreichbaren Photostrom. Der Parameterraum der Schichtdickenkombinationen ist aber so groß, dass eine experimentelle Optimierung sehr aufwändig wäre. Deswegen wurde an dieser Stelle eine optische Simulation mit der Software *Semiconducting Thin Film Optics Simulation* (SETFOS) der Fluxim AG durchgeführt (Abb. 3.35). Reale und imaginäre wellenlängenabhängige Brechungsindizes wurden der Standardbibliothek des Programms entnommen, wobei SnO₂ durch TiO₂ ersetzt wurde. Dann wurde unter Annahme eines idealen Ladungstransportes der Photostrom in Abhängigkeit der Dicken der Perowskitschicht und der Spiro-MeOTAD-Schicht simuliert (sonstige Schichtdicken wie in Abb. 3.34). Die Simulation (Abb. 3.35) zeigt einige lokale Maxima der Stromdichte, welche abhängig von der Spiro-MeOTAD-Schichtdicke bei verschiedenen MAPbI₃-Schichtdicken liegen. Mit einer HTL-Dicke von 150 nm liegen lokale Minima bei den mit 1 M und 1,33 M Präkursorkonzentration erreichten MAPbI₃-Schichtdicken. Deshalb und weil die Nutzung hoher Präkursorkonzentrationen raue Schichten verursacht, wurde eine Präkursorkonzentration von 1,17 M (380 nm) als Standardprozess übernommen. Nach den Simulationsergebnissen wäre mit einer leicht höheren Konzentration (ca. 1,2 M bis 1,23 M) das lokale Maximum der Stromdichte bei einer Perowskitschichtdicke von 420 nm erreichbar. Höhere Stromdichten sind nach der Simulation teilweise auch bei geringeren HTL-Schichtdicken erreichbar, aber dies würde das Risiko von Kurzschlü-

sen erhöhen. Die optimierten Prozesse zur Herstellung von Perowskitsolarzellen mit invertierter und regulärer Architektur werden im Anhang A beschrieben.

4 Tetraphenylethen-, paracyclophan- und porphyrinbasierte HTLs

HTLs in Perowskitesolarzellen können in drei Kategorien unterteilt werden: Erstens anorganische Materialien, zweitens Polymere und drittens kleine Moleküle (engl. *small molecules*). Anorganische HTLs sind zwar kostengünstig, aber in der regulären Architektur ist das Einbringen flüssigprozessierter anorganischer HTLs problematisch, da die verwendeten Lösungsmittel die Perowskiteschicht auflösen können.[24] Polymere leiden aufgrund komplexer Aufreinigungsverfahren unter hohen Kosten und aufgrund variierender Molekulargewichtsverteilungen unter begrenzter Reproduzierbarkeit. Kleine Moleküle vereinen moderate Kosten mit hoher Prozessierungskompatibilität und Reproduzierbarkeit, weshalb das meistverbreitete Lochtransportmaterial in der regulären Architektur das kleine Molekül Spiro-MeOTAD ist.[3] Dennoch ist Spiro-MeOTAD nicht das ideale Lochtransportmaterial. Die Synthese benötigt eine große Anzahl von Schritten und ist deswegen für ein kleines Molekül vergleichsweise aufwändig.[4] Zudem ist die intrinsische Leitfähigkeit mangelhaft.[25] Eine Erhöhung der Leitfähigkeit ist durch Dotierung möglich, welche üblicherweise mit dem Gemisch LiTFSI + tBP realisiert wird. Diese Dotanden bringen jedoch Stabilitätsprobleme mit sich, weswegen die Entwicklung undotierter Transportschichten mit hohen intrinsischen Ladungsträgermobilitäten Gegenstand aktueller Forschung ist.[26] Im Rahmen dieser Arbeit wurden durch Steffen Otterbach und Henrik Tappert synthetisierte Lochtransportmaterialien auf Basis von Tetraphenylethen, Paracyclophan und Porphyrin auf ihre Eignung als HTL in Perowskitesolarzellen hin untersucht.

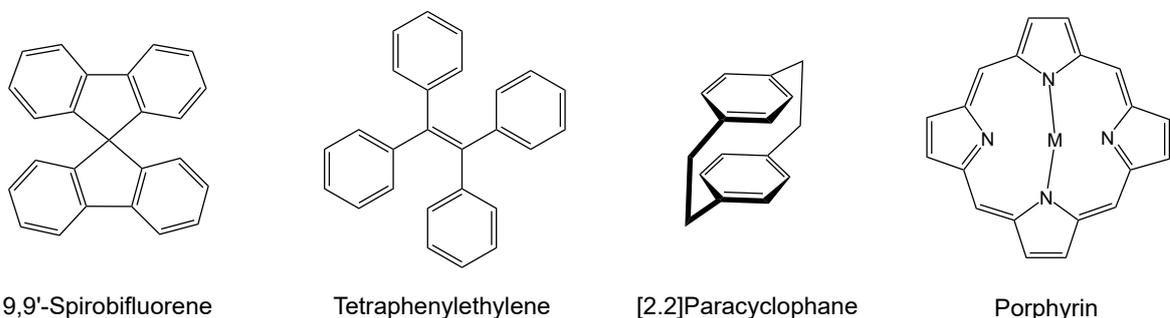


Abbildung 4.1: Strukturformeln der HTL-Kerne 9,9'-Spirobifluoren, Tetraphenylethen, [2.2]Paracyclophan und Porphyrin (mit M = 2H oder Metallen).

Tetraphenylethen ist eine einfache Struktur aus vier Phenylringen, welche mit Ethen als π -Brücke verbunden sind (Abb. 4.1). Sie ist im Vergleich zu 9,9'-Spirobifluoren kostengünstig herzustellen und über die Phenylringe leicht modifizierbar. [2.2]Paracyclophan (PCP) ist ein weiterer potentiell günstigerer Kern. In der Strukturformel von PCP (Abb. 4.1) fallen auf den ersten Blick die nur aus Einzelbindungen (σ -Bindungen) bestehenden, die Benzolringe verbindenden, Kohlenstoffketten auf. Wie in Kapitel 2.1 ausgeführt, sind delokalisierte π -Elektronen aber essentiell für den Ladungstransport in organischen Molekülen. Anhand der Strukturformel nicht ersichtlich ist die Konjugation der Benzolringe durch den Raum hindurch, welche durch die geringe Distanz zwischen den Ringen ermöglicht wird. Weiterhin kann durch Substitution der Ringe das π -Elektronensystem erweitert werden. Der weitaus größere Porphyrinkern (Abb. 4.1) besteht aus vier mit Methinbrücken verbundenen Pyrrolringen und ist vollständig durchkonjugiert. Das Zentrum eines freien Porphyrins enthält Protonen (2H), während in einem Porphyrinkomplex ein Metallkation im Zentrum sitzt, welches mit den Stickstoffen der Pyrroleinheiten koordiniert ist. Abhängig von den Substituenten und der Größe des Metallkations können Porphyrine nahezu planar sein. Entsprechend kann auch ihre Kristallinität und Ladungsträgermobilität beeinflusst werden. Ein Beispiel dafür ist der Einsatz verschiedener Metallkationen in Etioporphyrin-I. Che et al.[259] erreichten mit Platin-Etioporphyrin-I eine Lochmobilität von $3,2 \cdot 10^{-1} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, während die Nickel-, Kupfer- und 2H-Analoga mit anderer Kristallstruktur um mehrere Größenordnungen geringere Mobilitäten aufzeigten. Die hohe Kristallinität solcher Verbindungen kann allerdings problematisch für die Bildung geschlossener Schichten sein. Des Weiteren ist für die Anwendung in flüssigprozessierten Perowskitsolarzellen das Einbringen von Gruppen zur Verbesserung der Löslichkeit notwendig,[260] was die Kristallinität verändert. Folglich haben porphyrinbasierte HTLs noch großes Entwicklungspotential.

4.1 Tetraphenylethene – Methoxy-Substitutionspositionen

Am Beispiel des Tetraphenylethens mit Triphenylamingruppen (Abb. 4.2) wurde zuerst der Einfluss der Substitutionsposition von Methoxyeinheiten (an den Phenylgruppen des Triphenylamin) auf das Ionisierungspotential, die optische Energielücke und die Ladungsträgermobilität von HTLs erforscht. Triphenylamingruppen sind aufgrund guter Löslichkeit und geeigneter IPs ein häufiges Motiv in HTLs für Perowskitsolarzellen. Methoxygruppen sind (wie bei Spiro-MeOTAD) zumeist an der *para*-Position der Phenylringe substituiert. Messungen der IPs mittels PESA und zyklischer Voltammetrie (engl. *cyclic voltammetry*, CV), sowie Simulation mittels *density-functional theory* (DFT) sollten ein umfassendes Bild geben. CV wurde von Steffen Otterbach durchgeführt und die DFT-Simulationen von David Elsing. Die PESA-Messungen der

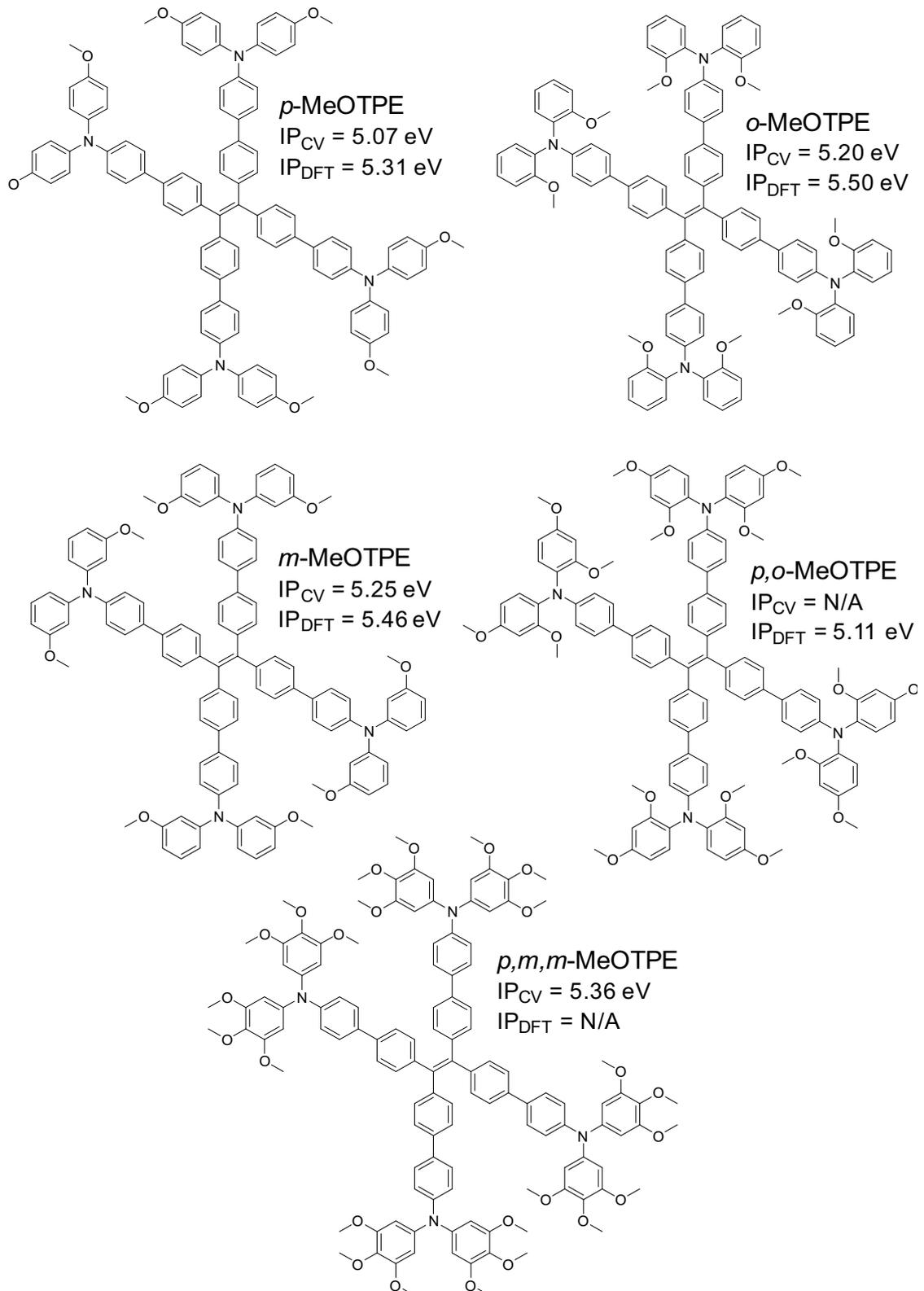


Abbildung 4.2: Strukturformeln der Tetraphenylethene mit Triphenylamingruppen, welche an unterschiedlichen Positionen mit Methoxygruppen substituiert sind.

Tetraphenylethene zeigten jedoch keine verwertbaren Ergebnisse. Im Gegensatz zu allen anderen in dieser Arbeit untersuchten HTLs gab es selbst bei hohen UV-Intensitäten von 500 nW keine ausreichend hohe Zählrate. Die einzige Ausnahme war das an der *para*-Position substituierte *p*-MeOTPE, welches bei PESA-Messungen an drei Proben ein IP von $5,27 \pm 0,01$ eV aufwies. Deutlich kleiner war das IP aus der CV-Messung (5,07 eV). Zu begründen ist dies durch die unterschiedliche Umgebung der vermessenen Moleküle. Bei PESA wird eine Dünnschicht vermessen, in der die HTL-Moleküle in weitere gleichartige Moleküle eingebettet sind, wohingegen bei CV das polare Lösungsmittel DMF den Großteil der Umgebung ausmacht. In einer polaren Umgebung sind Moleküle leichter zu ionisieren, da nach der Ionisierung ihre Ladung besser abgeschirmt wird. Bei der Berechnung des IP mittels DFT wiederum werden die Moleküle isoliert in einem Vakuum betrachtet und haben entsprechend größere IPs. Methoxygruppen sind durch den mesomeren Effekt Donorgruppen für aromatische Systeme. Werden die Substitutionspositionen der Methoxygruppe *para*, *meta* und *ortho* verglichen, so hat *p*-MeOTPE nach CV-Messungen das kleinste IP, gefolgt von *o*-MeOTPE und *m*-MeOTPE mit ca. 150 meV größeren IPs. Die IPs des *o*-MeOTPE und des *m*-MeOTPE liegen nah beieinander und in DFT-Berechnungen ist der Trend zwischen diesen beiden Molekülen umgekehrt. Methoxygruppen sind als aktivierende Gruppe in elektrophilen aromatischen Substitutionen bekannt. Bei solchen Reaktionen wird die *para*-Position für die Substitution präferiert, gemäß der gängigen Begründung, dass die Methoxygruppe die Substitutionsposition über die Resonanzstruktur des Moleküls dirigiert. Wird angenommen, dass bei Ionisierung von *p*-MeOTPE die resultierende positive Ladung auf dem Stickstoffatom sitzt, könnte die Resonanzstruktur wie in Abb. 4.3 gezeigt aussehen.[261] Die Stabilisierung radikaler Triphenylaminkationen durch *para*-Substitution ist ein etabliertes Vorgehen.[261–263] Mesomerie ist ein einfaches Konzept, welches zwar als Erklärung für bevorzugte Substitutionspositionen nützlich ist, aber letztendlich erlauben DFT-Simulationen der Molekülorbitale präzisere Aussagen über Reaktionen oder auch das IP. Das mit zwei Methoxygruppen substituierte *p,o*-MeOTPE zeigt in DFT-Rechnungen ein noch geringeres IP als *p*-MeOTPE, während das dreifach substituierte *p,m,m*-MeOTPE in CV-Messungen das größte IP aller untersuchten Verbindungen aufweist, ca. 300 meV größer als *p*-MeOTPE. Zusammengefasst lässt sich also festhalten, dass das IP durch die Substitutionsposition und die Anzahl der Methoxygruppen signifikant verändert werden kann.

Ein weiteres Kriterium zur Auswahl einer passenden HTL ist die Vermeidung von parasitärer Absorption, was in der Regel durch eine große optische Energielücke erreicht wird. Diese entspricht dem Übergang des jeweiligen Moleküls vom Grundzustand S_0 in den ersten angeregten Singulettzustand S_1 . In anderen Worten findet der Übergang eines Elektrons vom HOMO in das LUMO statt, wobei auf dem HOMO ein Loch hinterlassen wird. Elektron und Loch sind durch coulombsche Wechselwirkung aneinander gebunden, wodurch die Gesamtenergie des Zustands

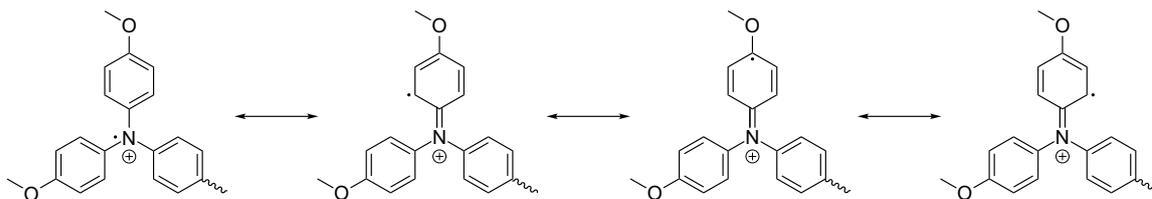


Abbildung 4.3: Vorgeschlagene Resonanzstruktur von ionisiertem Triphenylamin mit Methoxygruppen in *para*-Position.

geringer als die HOMO-LUMO-Differenz ist. Die Messung der TPE-basierten Moleküle mittels UV-Vis-Spektroskopie und Auftragung der Daten in einem Tauc-Plot erlaubt die Bestimmung der optischen Energielücke (Abb. 4.4). Zu diesem Zweck wird jeweils eine lineare Regression um den Wendepunkt der Absorptionsflanke im Tauc-Plot angewandt. Für einen Vergleich verschiedener Methoden zur Energielückenbestimmung wird auf eine Abhandlung von Aderne et al.[264] verwiesen. Allgemein sind die Unterschiede in der optischen Energielücke gering und somit nur wenig abhängig von der Substitutionsposition und der Anzahl der Methoxygruppen. Alle TPE-basierten HTLs zeigen optische Energielücken zwischen 2,7 eV und 2,8 eV und haben demzufolge vernachlässigbare parasitäre Absorption, insbesondere beim Einsatz in einer regulären Architektur. Außerdem lässt sich abschätzen, dass die Elektronenaffinität der HTLs klein genug ist, um einen Elektronentransfer vom Perowskitabsorber in die HTL effektiv zu blockieren.

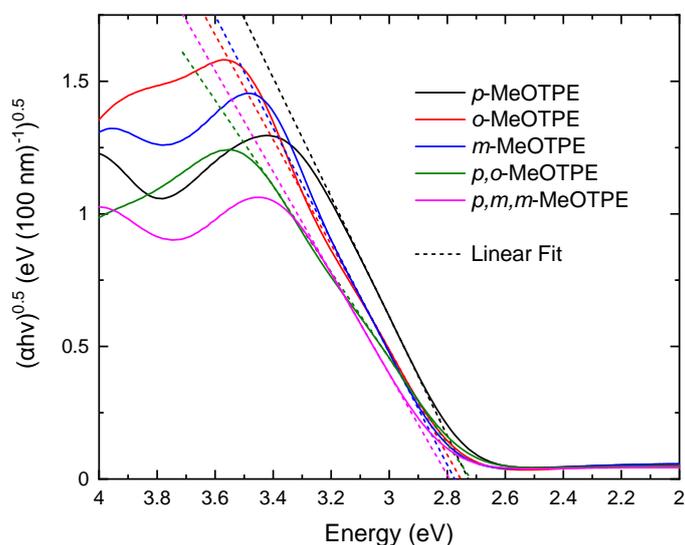


Abbildung 4.4: Tauc-Plot der UV-Vis-Absorptionsspektroskopie-Daten von MeOTPE-Dünnschichten. Die Unterschiede in der optischen Energielücke sind gering.

Löcher, die in die HTL übergehen, müssen von dieser transportiert werden und dafür ist in einer undotierten Transportschicht die Ladungsträgermobilität das entscheidende Kriterium. Zur Messung der Mobilität kommt die in Kapitel 2.2 eingeführte Messmethode MIS-CELIV zum Einsatz. Die dafür notwendige MIS-Struktur wurde optimiert, indem der in Vorarbeiten als elektrischer Isolator verwendete Photolack durch im Hochvakuum aufgedampft Lithiumfluorid (LiF, Dicke 20 nm) ersetzt wurde. Dadurch wird zum einen der Leckstrom der Bauteile reduziert und zum anderen aufgrund geringerer Schichtdicke und höherer relativer Permittivität des Isolators der Sättigungsstrom erhöht, sodass $J_{\text{sat}} > 3,3 J_0$ erfüllt ist. Mit einer Spannungsrampe von $A = 400 \text{ mV}\mu\text{s}^{-1}$ ab dem Zeitpunkt $t = 0$ folgen die in Abb. 4.5 dargestellten transienten Ströme.

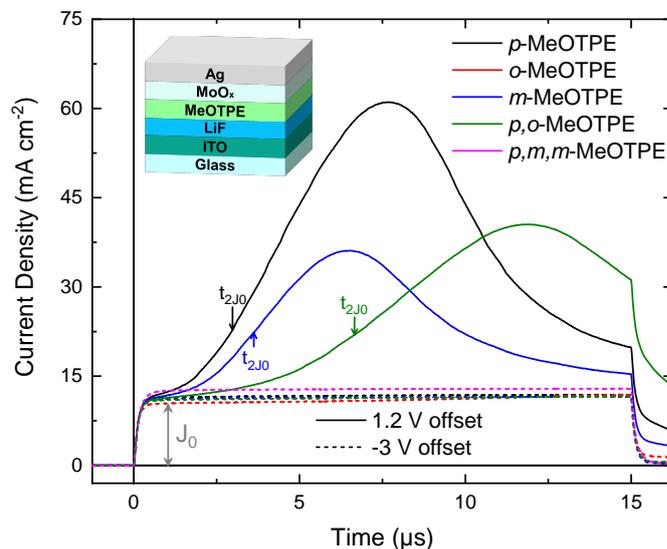


Abbildung 4.5: Transiente Ströme aus MIS-CELIV-Messungen der Tetraphenylethene mit einer Spannungsrampe von $A = 400 \text{ mV}\mu\text{s}^{-1}$ ab $t = 0$. Der Verschiebungsstrom der Bauteile unterscheidet sich nur wenig, aber der Anstieg des raumladungslimitierten Extraktionsstromes ist bei der Probe mit p -MeOTPE am steilsten.

Zur Interpretation ist die Kenntnis der Schichtdicken notwendig, welche mittels eines Profilometers bestimmt wurden und mit weiteren Eigenschaften in Tabelle 4.1 zusammengefasst sind. Die Schichtdickenmessung (bzw. die Reproduzierbarkeit der Schichtdicke) wurde als die größte Fehlerquelle angesehen und die Fortpflanzung der bestimmten Standardabweichungen auf aus der Schichtdicke berechnete Parameter berücksichtigt. Teils sind die Standardabweichungen der gemessenen Schichtdicken gering (z.B. $\pm 1 \text{ nm}$), was ein Ergebnis der geringen Stichprobenzahl ist. Aufgrund von Erfahrungen aus Schichtdickenmessungen über eine Vielzahl verschiedener Materialien wird die wahre Genauigkeit der Schichtdickenbestimmung auf $\pm 5 \text{ nm}$ geschätzt.

Der am einfachsten aus den transienten Messungen bestimmbare Parameter ist die relative Permittivität der Materialien, da der Verschiebungsstrom der geometrischen Kapazität direkt von dieser abhängt. Zu diesem Zweck wurden Messungen mit negativer Vorspannung durchgeführt, sodass die Schichten bereits vor Beginn der Extraktionsrampe keine freien Ladungsträger enthalten. Die Position der Methoxygruppe in einfach methoxysubstituierten MeOTPEs hat nur einen geringen Einfluss auf die relativen Permittivitäten ($\epsilon_s = 3,2$ bis $\epsilon_s = 3,4$). Die höchste Permittivität zeigt das dreifach substituierte *p,m,m*-MeOTPE mit $\epsilon_s = 3,6$. Wird jedoch eine Ungenauigkeit der Schichtdicke von ± 5 nm angenommen, beträgt die Standardabweichung der Permittivitäten $\pm 0,2$ und die relativen Permittivitäten einiger MeOTPEs sind kaum mehr unterscheidbar. Größere Unterschiede im transienten Strom werden bei Injektion von Ladungsträgern vor Beginn der Spannungsrampe beobachtet. Der Stromanstieg bis zum Erreichen des doppelten Verschiebungsstromes der geometrischen Kapazität t_{2J_0} sättigt im Fall von *p*-MeOTPE, *m*-MeOTPE und *p,o*-MeOTPE mit steigender Injektionsspannung (ähnlich wie in Abb. 2.5c), während der Anstieg bei MIS-Bauteilen mit *o*-MeOTPE und *p,m,m*-MeOTPE gering bleibt und auch mit höheren Spannungen von bis zu 3 V nicht sättigt. Die MoO_x / Ag Elektrode bildet offensichtlich keinen ohmschen Kontakt zu *o*-MeOTPE und *p,m,m*-MeOTPE. Zwecks Übersichtlichkeit sind in Abb. 4.5 nur die transienten Kurven mit vorheriger Injektion dargestellt, welche eine Sättigung des Stromanstiegs zeigen. t_{2J_0} beträgt bei Proben mit *p*-MeOTPE nur 3,0 μ s und bei Proben mit *m*-MeOTPE 3,6 μ s, während Bauteile mit dem doppelt substituierte *p,o*-MeOTPE ein erheblich größeres t_{2J_0} von 6,7 μ s aufweisen. Entsprechend ist die daraus berechnete Lochmobilität im Fall von *p*-MeOTPE mit $\mu_h = 1,9 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ am höchsten und die berechnete Lochmobilität des *p,o*-MeOTPE am geringsten. Diese Unterschiede wären auch bei einer Schichtdickenabweichung von ± 5 nm noch signifikant.

Tabelle 4.1: Schichtdicken und aus MIS-CELIV bestimmte elektronische Eigenschaften der TPE-basierten HTLs. d_s ist die Schichtdicke der untersuchten HTL, J_0 der Verschiebungsstrom der geometrischen Kapazität, t_{2J_0} die Zeit, die zwischen dem Beginn der Spannungsrampe und dem Erreichen von $2J_0$ vergeht, ϵ_s die relative Permittivität der untersuchten HTL und μ_h ihre Lochmobilität.

MeO-Positionen	d_s (nm)	J_0 (mA cm ⁻²)	t_{2J_0} (μ s)	ϵ_s	μ_h ($10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)
<i>para</i>	99 ± 1	11,4	3,0	$3,4 \pm 0,0$	$1,9 \pm 0,0$
<i>ortho</i>	101 ± 1	10,4	-	$3,2 \pm 0,0$	-
<i>meta</i>	98 ± 1	11,2	3,6	$3,3 \pm 0,0$	$1,4 \pm 0,0$
<i>p,o</i>	96 ± 5	11,0	6,7	$3,2 \pm 0,2$	$0,49 \pm 0,05$
<i>p,m,m</i>	94 ± 3	12,5	-	$3,6 \pm 0,1$	-

4.2 Porphyrine – Metalle, π -Brücken und Donorgruppen

Die hier untersuchten Porphyrine basieren alle auf Tetraphenylporphyrin, welches über eine π -Brücke mit einer Donorgruppe verbunden wird. Als π -Brücken kommen Thiophen und 3,4-Ethylendioxythiophen (EDOT) zum Einsatz, während als Donorgruppen methoxysubstituiertes Triphenylamin und Carbazol gewählt wurden. Des Weiteren wird das Zentrum mit zwei Protonen (2H), Zink, Nickel oder Cobalt besetzt. Dies ergibt insgesamt 16 Verbindungen, welche ein umfassendes Bild der Eignung und der Modifizierbarkeit der Porphyrine für den Einsatz als HTL ermöglichen. Zwecks Übersichtlichkeit werden an dieser Stelle die Abkürzungen TPATP (Triphenylamin-Thiophen-Porphyrin), CzTP (Carbazol-Thiophen-Porphyrin), TPAEP (Triphenylamin-EDOT-Porphyrin) und CzEP (Carbazol-EDOT-Porphyrin) eingeführt (Abb. 4.6).

Die Ionisierungspotentiale der Porphyrine wurden sowohl mittels PESA als auch mittels CV gemessen. Porphyrine mit Carbazol-Donorgruppe weisen sowohl in PESA- als auch in CV-Messungen größere IPs auf als Porphyrine mit Triphenylamin-Donorgruppe. Am auffälligsten ist jedoch die in Abb. 4.7 dargestellte geringe Abhängigkeit des IPs vom zentralen Metallkation in den CV-Daten, während die PESA-Daten signifikante Unterschiede zeigen. Neben den verschiedenen Polarisierungseffekten in Feststoffumgebung und DMF-Lösung, beeinflussen π - π -Interaktionen zwischen den Molekülen das IP. Ein Erklärungsansatz ist somit die veränderte Stapelung der Moleküle in Abhängigkeit des Metalls, auch wenn die Größe von Zink-, Nickel- und Cobaltionen ähnlich ist.[138] Solch eine Interaktion wäre in Lösung irrelevant, weil die Porphyrinmoleküle dort überwiegend von Lösungsmittelmolekülen umgeben sind. Hervorzuheben ist weiterhin, dass in PESA-Messungen Porphyrine mit unterschiedlichen Metallen das jeweils größte IP der TPATPs und der TPAEPs erzielen (Abb. 4.7).

Die Absorptionsspektren von Porphyrinen sind gut erforscht. In der Regel haben sie im Blauen ein sogenanntes Soret-Band (Übergang HOMO-1 \rightarrow LUMO) und dazu rotverschoben ein Q-Band (Übergang HOMO \rightarrow LUMO).[265, 266] Ausreichend symmetrische Porphyrine mit einem Metall im Zentrum haben ein entartetes LUMO, wodurch das Q-Band nur dem HOMO \rightarrow LUMO-Übergang entstammt, wohingegen Porphyrine mit freiem Zentrum durch die zwei Protonen reduzierte Symmetrie aufweisen, das LUMO nicht mehr entartet ist, und das Q-Band den HOMO \rightarrow LUMO und HOMO \rightarrow LUMO+1-Übergängen entstammt.[267] Wird weiterhin der Übergang vom vibronischen Grundzustand in den ersten angeregten Zustand berücksichtigt, verdoppelt sich die Anzahl der Absorptions-Subbänder der metallhaltigen Porphyrine im Q-Band auf zwei bzw. die der freien Porphyrine auf vier. Die UV-Vis-Absorptionsspektren von Dünnschichten aller 16 untersuchten Porphyrine in Abb. 4.8 folgen diesem Verhalten, auch wenn die Oszillatorstärke der Übergänge variiert. Bei Porphyrinen mit Nickel und Cobalt ist die

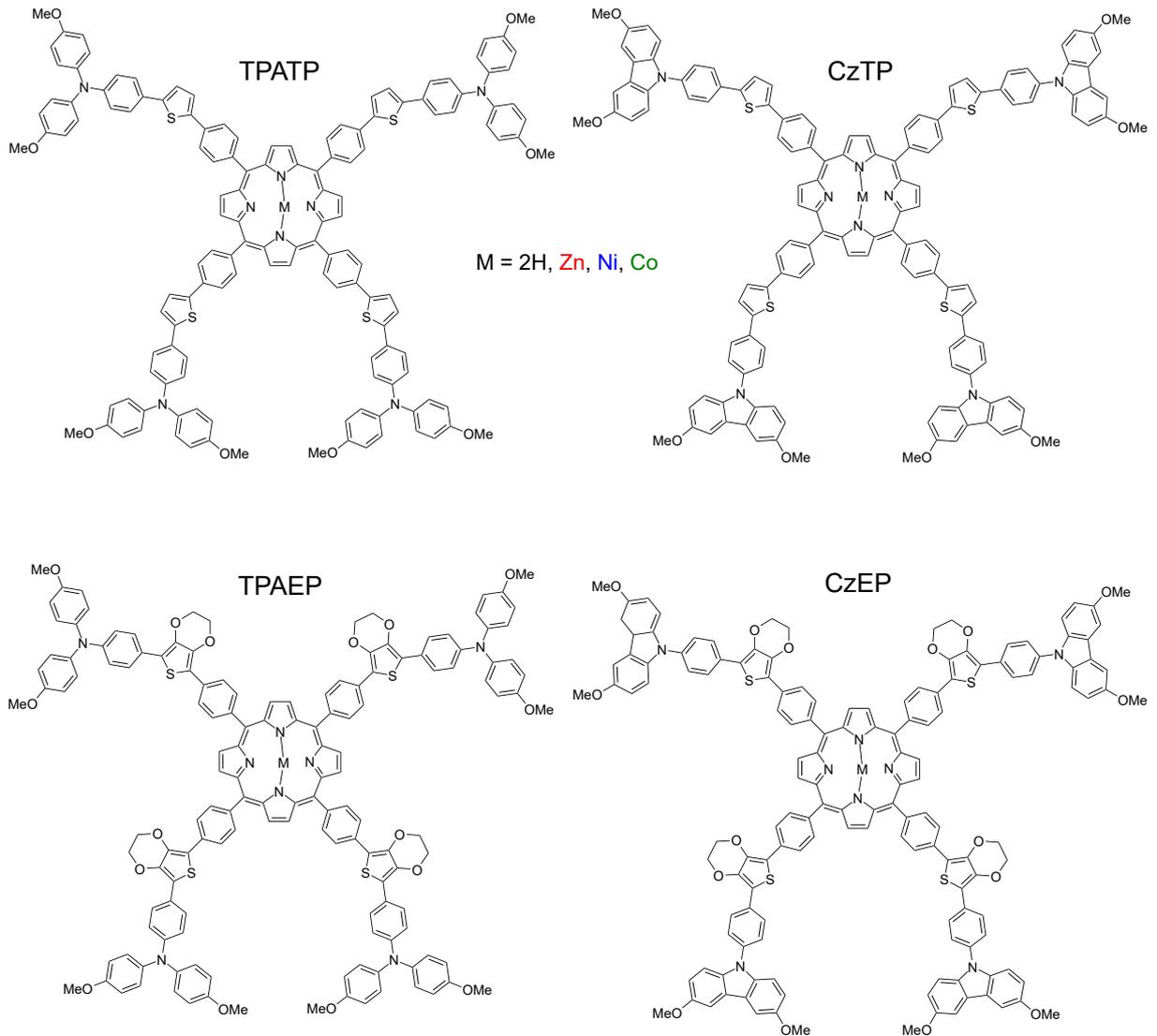


Abbildung 4.6: Strukturformeln der untersuchten Porphyrine mit Triphenylamin- (TPA) und Carbazol- (Cz) Donorgruppen, sowie Thiophen- (T) und EDOT- (E) π -Brücken. Das Zentrum der Porphyrine ist entweder mit zwei Protonen, Zink, Nickel oder Cobalt besetzt.

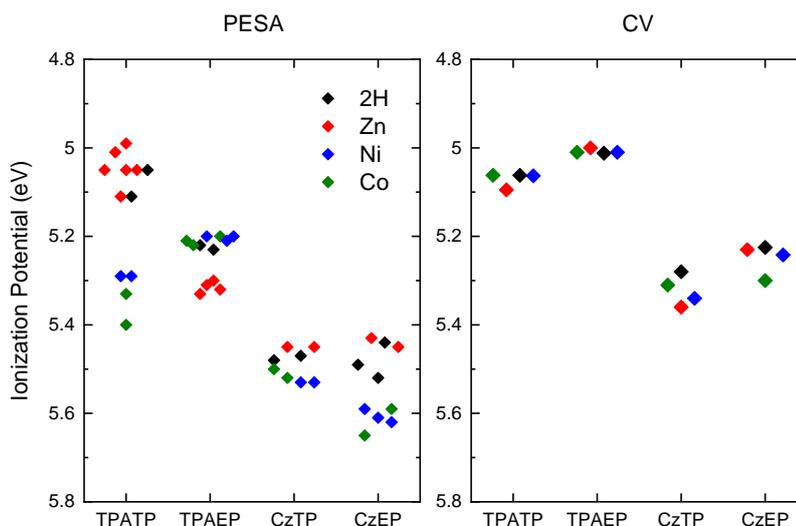


Abbildung 4.7: Mittels PESA (an Dünnschichten) und CV (in Lösung) bestimmte Ionisierungspotentiale der Porphyrine. Jedes Symbol entspricht jeweils einer Messung und seine Farbe der Besetzung des Porphyrinzentrums mit 2H oder einem Metallkation. Der Einfluss verschiedener Metalle auf das IP ist in PESA-Messungen deutlich vorhanden. In CV-Messungen hingegen ist der Einfluss der Metalle auf das IP gering und das IP ist überwiegend von der Donorgruppe (Triphenylamin oder Carbazol) abhängig.

Absorbanz des Subbandes niedrigster Energie im Q-Band nur schwach, wohingegen mit Zink beide Q-Band-Subbänder nahezu die gleiche Absorbanz aufweisen. Das Maximum des Soret-Bandes verschiebt sich durch die Variation der Besetzung des Zentrums bei allen Donor- und π -Brückenvariationen in der gleichen Ordnung. Am tiefsten im Blauen liegen die Absorbanzmaxima der Cobaltporphyrine, gefolgt von Nickelporphyrinen, freien Porphyrinen und Zinkporphyrinen mit den am meisten rotverschobenen Maxima. Aufgrund der Lage des Q-Bandes im Grünen und Roten sind Porphyrine hinsichtlich parasitärer Absorption nur bedingt als Transportschichten geeignet. In einer invertierten Architektur, bei der das Licht vor dem Perowskit die HTL passieren muss, wären die Verluste erheblich. In einer regulären Architektur hingegen ist die parasitäre Absorption tolerierbar, weil ein großer Teil der Photonen bereits im Perowskit absorbiert werden kann, bevor diese die HTL erreichen. Zudem ist der Absorptionskoeffizient des Porphyrin-Q-Bandes im Vergleich zum Perowskit eher gering.

Zur Messung der Ladungsträgermobilitäten wurde die gleiche MIS-Architektur wie zur Untersuchung der Tetraphenylethene eingesetzt. Allerdings bilden nur vier der 16 Porphyrine einen für MIS-CELIV-Messungen ausreichend guten Kontakt mit der MoO_x / Ag-Elektrode, welcher in einer Sättigung des Anstiegs des transienten Stromes mit steigender Injektionsspannung resultiert. Bei MIS-Bauteilen mit Ni-CzTP sättigt dieser Anstieg zwar, aber es ist eine Injektionss-

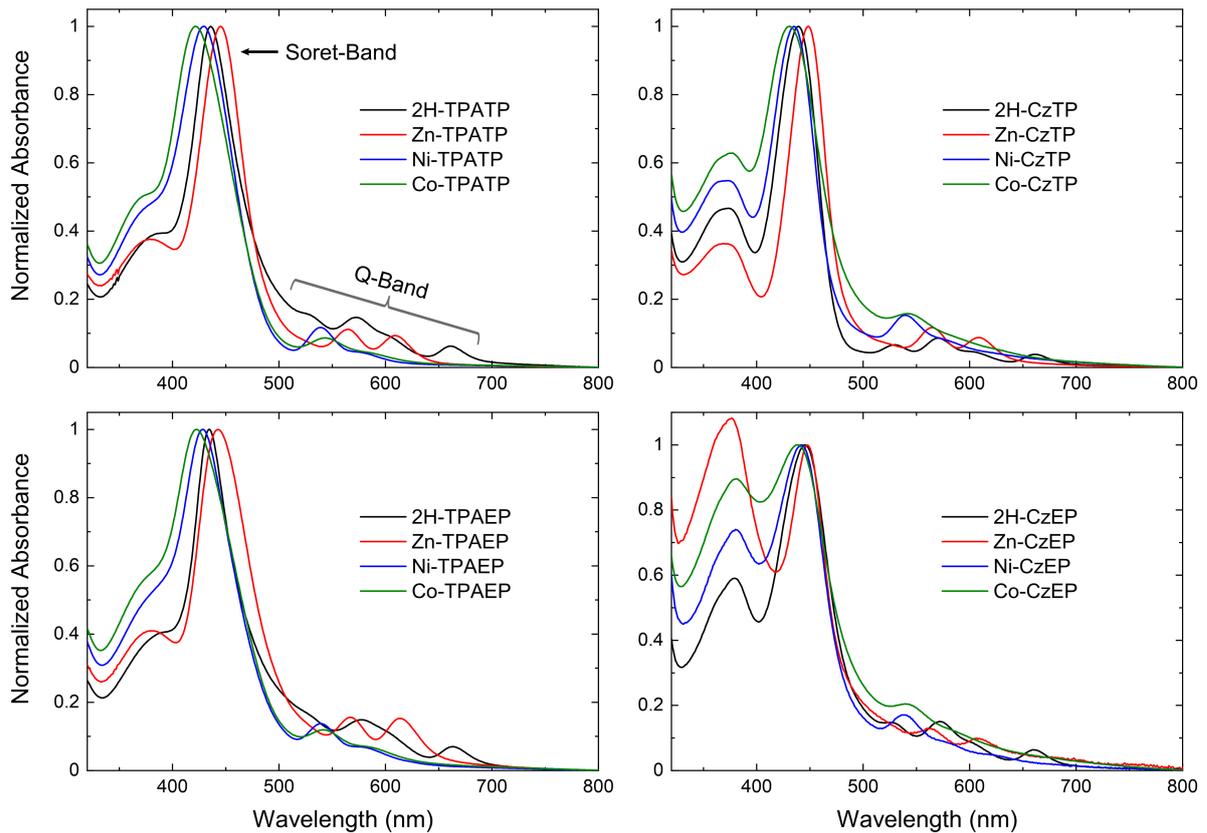


Abbildung 4.8: Auf das Maximum des Soret-Bandes normierte Absorptionsspektren der Porphyrindünnschichten. Das Maximum des Soret-Bandes wird durch Besetzung des Porphyrin-Zentrums mit Zink im Vergleich zu den 2H-Porphyrinen rotverschoben, während es durch Nickel und Cobalt blauverschoben wird. 2H-Porphyrine haben ein Q-Band, das aus vier Subbanden besteht, während das Q-Band der Porphyrine mit Metall im Zentrum nur aus jeweils zwei Subbanden besteht.

pannung von ca. 1 V notwendig, um eine signifikante Anzahl an Ladungsträgern zu injizieren und anschließend zu extrahieren. Es ist kein klarer Zusammenhang zwischen dem mittels PESA gemessenen IP und der Bildung eines ohmschen Kontaktes zu MoO_x / Ag zu beobachten. Das IP ist womöglich nur begrenzt aussagekräftig, weil andere Effekte wie Dipolbildung an der Grenzfläche berücksichtigt werden müssten, welche aber experimentell schwer zugänglich sind. Im Fall von Zn-TPAEP wurde auch versucht, MoO_x / Ag durch einen Goldkontakt zu ersetzen, aber dies verschlechtert den elektrischen Kontakt. Des Weiteren wurde nur ein ohmscher Kontakt erreicht, wenn das Zn-TPAEP aus Chlorbenzol prozessiert wurde, aber nicht wenn es aus Chloroform prozessiert wurde. Umgekehrtes galt für Ni-CzTP. Es ist bekannt, dass die Trocknungsgeschwindigkeit bei der Beschichtung einen Einfluss auf die Schichtmorphologie haben kann, was eine Erklärung für unterschiedlich gute Kontakte bei der Prozessierung aus Chlorbenzol oder Chloroform bietet. Einige Porphyrine konnten nicht aus Chlorbenzol abgeschieden werden, da die Löslichkeit nicht hoch genug war. TPAEP-Derivate zeigten die beste Löslichkeit in Chlorbenzol ($> 30 \text{ gL}^{-1}$).

Abb. 4.9 zeigt MIS-CELIV-Messungen der vier erfolgreich vermessenen Porphyrine Zn-TPATP, Ni-TPATP, Zn-TPAEP und Ni-CzTP. Die aus dem Verschiebungsstrom berechnete relative Permittivität (Abb. 4.2) ist im Fall des Zn-TPATPs am geringsten ($\epsilon_s = 3,0$) und im Fall des Zn-TPAEPs am höchsten ($\epsilon_s = 3,8$), obwohl sich die Strukturen der beiden Moleküle nur durch die π -Brücke unterscheiden. Zusätzlich zur Polarität, die direkt durch die EDOT-Gruppe eingebracht wird, könnte auch veränderte Stapelung der Moleküle ein Einfluss sein. Die relativen Permittivitäten der sich nur durch die Donorgruppe unterscheidenden Porphyrine Ni-TPATP und Ni-CzTP sind ähnlich ($\epsilon_s = 3,6$). Wird, wie bei den MIS-CELIV-Messungen der Tetraphenylethene diskutiert, eine erhöhte Standardabweichung der Schichtdicken von 5 nm angenommen, unterscheidet sich die Permittivität des Zn-TPATPs nicht mehr signifikant von den Permittivitäten des Ni-TPATPs und des Ni-CzTPs. Ni-TPATP zeigt allerdings mehr als die vierfache Lochmobilität des Ni-CzTPs und etwa die doppelte Lochmobilität des Zn-TPATPs. Als Trend lässt sich ablesen, dass Nickel im Zentrum des Porphyrins (vs. Zink) und TPA als Donorgruppe (vs. Carbazol) vorteilhaft für die Mobilität sind.

Die MIS-CELIV-Messungen an Zinkporphyrinen weisen auch bei einer Injektionsspannung von 0 V eine Steigung ungleich null auf, was auf die Präsenz von Hintergrundladungsträgern hindeutet. Diese HTLs weisen eine intrinsische Dotierung auf, ein Phänomen das auch von organischen Halbleitern wie Poly(3-hexylthiophen) (P3HT) und Spiro-MeOTAD bekannt ist.[268–270] In MIS-CELIV-Messungen führt dies zu einem ohmschen Strombeitrag, welcher eine leichte Überschätzung der Ladungsträgermobilitäten zur Folge hat. Inwiefern die unterschiedlichen Ladungsträgermobilitäten auf die Kristallinität der Moleküle zurückzuführen sind, kann an dieser Stelle nicht beantwortet werden. Es wurde versucht, die Kristallinität durch Aushei-

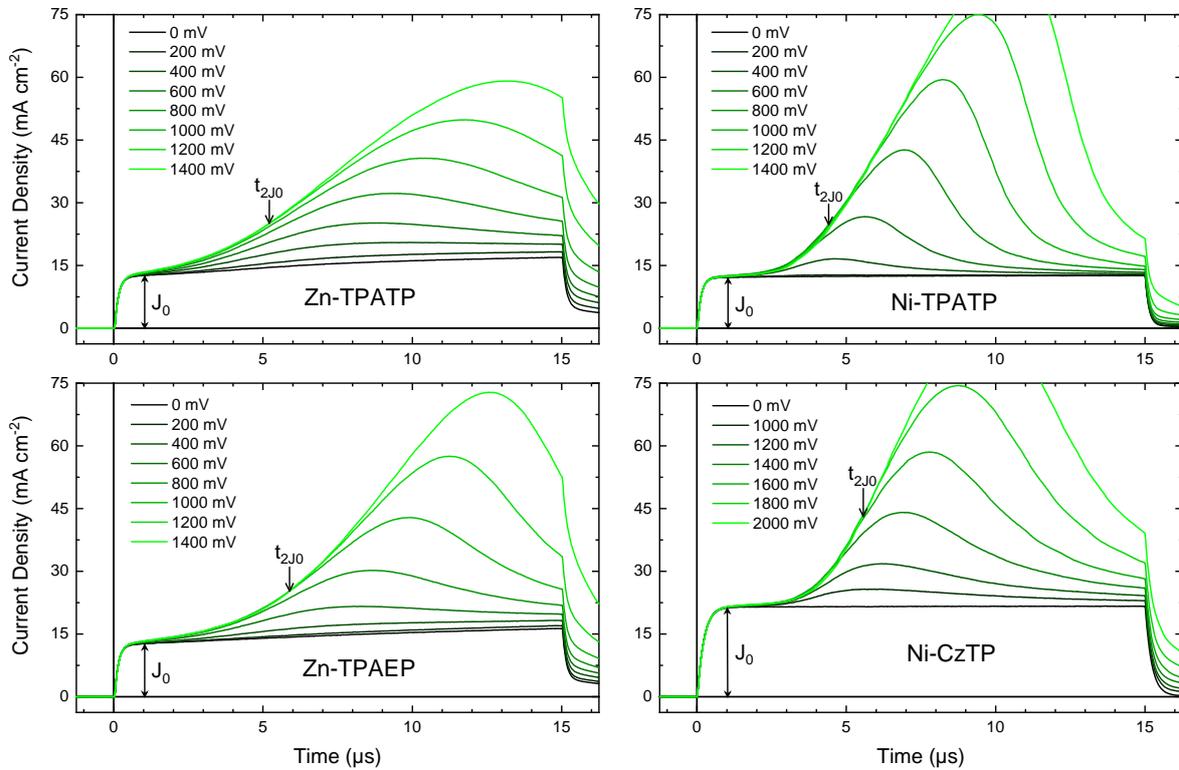


Abbildung 4.9: MIS-CELIV-Messungen an Zn-TPATP-, Ni-TPATP-, Zn-TPAEP- und Ni-CzTP-Dünnschichten mit einer Spannungsrampe von $400 \text{ mV } \mu\text{s}^{-1}$. Der Anstieg des transienten Stromes sättigt entsprechend der MIS-CELIV-Theorie hin zu hohen Injektionsspannungen. Zinkhaltige Porphyrine zeigen auch ohne Injektion von Ladungsträgern (0 V) einen Extraktionsstrom, was auf die Präsenz von Hintergrundladungsträgern hindeutet. Zn-TPATP und Ni-CzTP wurden aus Chloroform abgeschieden, während Zn-TPAEP und Ni-TPATP aus Chlorbenzol abgeschieden wurden.

Tabelle 4.2: Schichtdicken und aus MIS-CELIV bestimmte elektronische Eigenschaften porphyrinbasierter HTLs.

Porphyrin	d_s (nm)	J_0 (mA cm^{-2})	t_{2J_0} (μs)	ϵ_s	μ ($10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)
Zn-TPATP	78 ± 1	12,6	5,2	$3,0 \pm 0,0$	$5,0 \pm 0,1$
Ni-TPATP	95 ± 1	12,4	4,4	$3,6 \pm 0,0$	$9,6 \pm 0,2$
Zn-TPAEP	98 ± 2	12,7	5,9	$3,8 \pm 0,1$	$6,4 \pm 0,3$
Ni-CzTP	51 ± 4	21,5	5,5	$3,6 \pm 0,3$	$2,2 \pm 0,4$

zen bei 100 °C zu manipulieren, was aber in MIS-Bauteilen mit Zn-TPAEP zum Verlust des ohmschen Kontaktes und in MIS-Bauteilen mit Ni-TPATP zu keiner Veränderung der Mobilität führte.

Um zu untersuchen, wie kristallin die Porphyrine sind, wurden Röntgenbeugungsmessungen im streifenden Einfall (*grazing incidence wide angle x-ray scattering*, GIWAXS) an einer Zn-TPAEP-Dünnschicht durchgeführt. Abb. 4.10 zeigt die mit einem 2D-Detektor aufgenommenen Beugungsmuster, welche eindeutig einer polykristallinen Struktur mit Textur zuzuordnen sind: Die ringförmigen Reflexe zeigen Bereiche erhöhter und reduzierter Intensität. Ungewöhnlich ist die nicht zur Achse des Primärstrahls (Bereich höchster Intensität) symmetrische Intensität. Eine dadurch implizierte ähnliche Orientierung der Moleküle entsprechend einer Drehachse, welche orthogonal zur Substratebene steht, wäre überraschend. Wahrscheinlicher ist eine leichte seitliche Verkipfung der Probe. Es gibt außerdem Unterschiede zwischen dem in der Probenmitte und dem am Probenrand erhaltenen Beugungsmuster. Die Auftragung der Intensität über dem Streuvektor q (Abb. 4.11) zeigt im vertikalen Ausschnitt der GIWAXS-Messungen des Mittelbereiches und des Randbereiches Reflexe bei $0,93 \text{ \AA}^{-1}$ und $1,23 \text{ \AA}^{-1}$. Außerdem weist der vertikale Ausschnitt der Messung des Randbereiches einen starken Reflex bei $1,13 \text{ \AA}^{-1}$ auf, welcher bei der Messung der Probenmitte nur schwach ausgeprägt ist. Die Stapelung der Moleküle ist also über die Probe inhomogen. Der Reflex bei $0,93 \text{ \AA}^{-1}$ ist auch im horizontalen Ausschnitt vorhanden, aber die anderen im vertikalen Ausschnitt beobachteten Reflexe nicht. Reflexe bei Streuvektoren $q > 1,4 \text{ \AA}^{-1}$ sind nur im Horizontalen sichtbar, weil der Detektor entlang der horizontalen Achse größer bzw. entlang der vertikalen Achse kleiner ist. Bei extensiver π - π -Stapelung wären im Bereich von $1,5 \text{ \AA}^{-1}$ bis 2 \AA^{-1} Reflexe höherer Intensitäten zu erwarten. In den realen Raum abgebildet, liegen die Ebenenabstände des Zn-TPAEPs im Bereich von 0,4 nm bis 0,7 nm. Zusammengefasst ist Zn-TPAEP trotz seiner großen Seitengruppen ein polykristallines Material, welches aber nicht so stapelt, dass die Ladungsträgermobilität höher wäre als zum Beispiel bei den zuvor untersuchten Tetraphenylethenen. Auch Ni-TPATP, welches unter den Porphyrinen die höchste Lochmobilität zeigt, verliert diesen Vergleich gegen *p*-MeOTPE und *m*-MeOTPE. Einerseits ist denkbar, dass die großen Seitengruppen eine π - π Stapelung der Porphyrinkerne aufeinander behindern. Andererseits sind Seitengruppen für eine ausreichende Löslichkeit notwendig, sodass diese nicht ersatzlos gestrichen werden können. Womöglich wären einfache Alkylketten statt eines ausgeweiteten π -Elektronensystems ein besseres Konzept, ähnlich dem zuvor diskutierten Platin-Etioporphyrin-I.

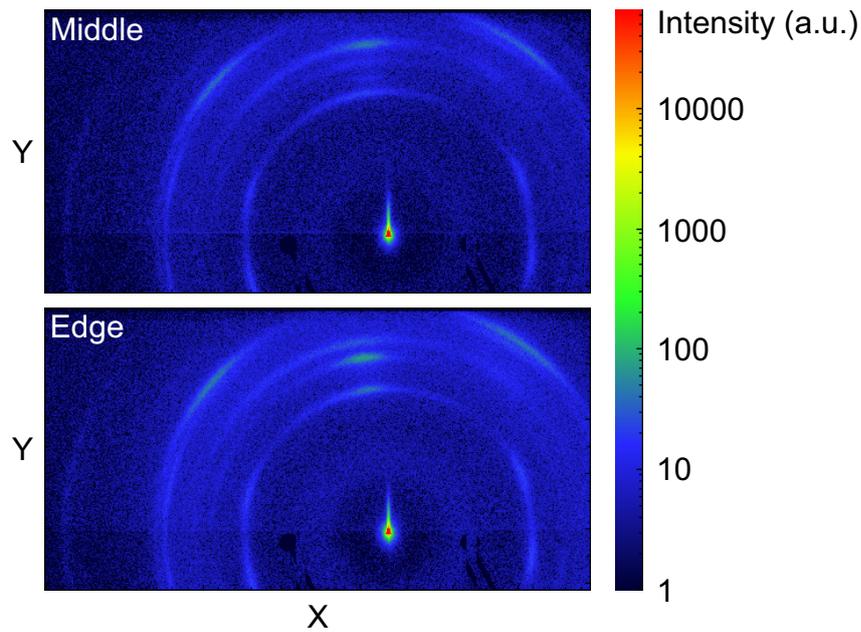


Abbildung 4.10: GIWAXS-Messungen an Zn-TPAEP in der Mitte und am Rand einer rotationsbeschichteten Dünnschichtprobe. Es ist eindeutig eine polykristalline Struktur mit Vorzugsorientierung zu erkennen. X und Y bezeichnen die Ortskoordinaten der Messpunkte auf dem 2D-Detektor.

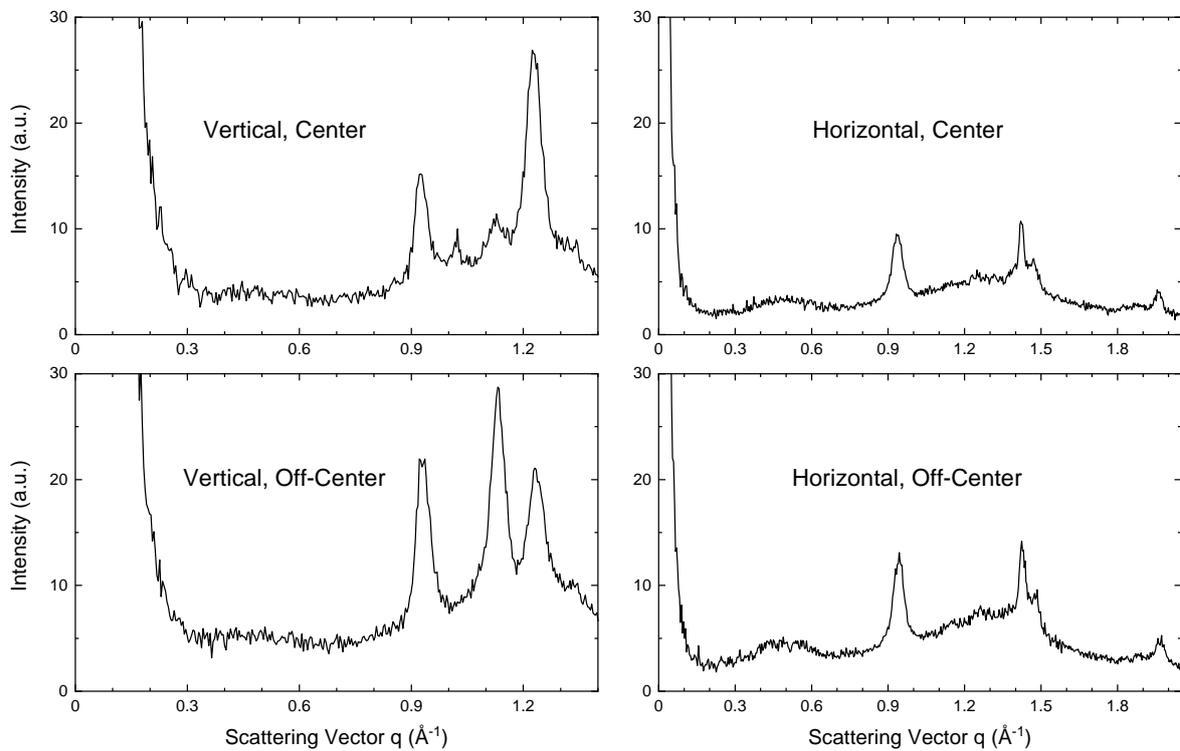


Abbildung 4.11: Intensität über Streuvektor q des vertikalen und des horizontalen Ausschnitts der GIWAXS-Messungen.

4.3 Disubstituierte Paracyclophane

PCP ist ein nicht planarer, erheblich kleinerer und kostengünstigerer Kern als Porphyrin. Park et al.[91, 271] veröffentlichten 2015 und 2016 mit Triphenylamin tri- und tetrasubstituierte PCPs, aber kein disubstituiertes Derivat. 2021 ergänzten Lin et al.[272] die Materialklasse um tetrasubstituierte Varianten mit Ethen als π -Brücke zwischen PCP und Triphenylamin, welche in Solarzellen höhere Wirkungsgrade ermöglichten. Gemessen an diesen vielversprechenden Ergebnissen hat diese Materialklasse wenig Beachtung erhalten, sodass es viel Raum zur weiteren Erforschung gibt. Im Folgenden wird anhand von disubstituierten und tetrasubstituierten PCPs mit Thiophen oder EDOT als π -Brücke sowie Triphenylamin und Carbazol als Donorgruppe die Vielseitigkeit von PCP-basierten HTLs aufgezeigt. Weitere Substitution der Donorgruppen mit *tert*-Butyl- und Methoxyeinheiten ermöglicht aufgrund induktiver und mesomerer Effekte eine Feinabstimmung der IPs. Zuerst wird auf die disubstituierten PCPs eingegangen, deren Strukturformeln und Abkürzungen in Abb. 4.12 dargestellt sind.

Die optische Energielücke aller DiPCP-HTLs beträgt $> 2,7\text{ eV}$, sodass in Solarzellen Verluste durch parasitäre Absorption weitgehend vernachlässigbar sind. IPs wurden sowohl mittels PESA als auch mittels CV bestimmt. Die Auftragung der Resultate beider Messmethoden ergibt Abb. 4.13. Mit Ausnahme von DiPCP-7 weisen die HTLs in PESA-Messungen größere IPs auf als in CV-Messungen, wie zuvor auch bei den Porphyrinen. Ein linearer Fit ergibt einen Versatz von ca. 200 meV zwischen den beiden Messmethoden. Wie zuvor diskutiert, ist dies auf die unterschiedliche Umgebung der Moleküle (Feststoff vs. polare Lösung) zurückzuführen. Die IPs der Moleküle mit Triphenylamin als Donorgruppe sind eher kleiner als die IPs der Moleküle mit Carbazol. In beiden Fällen hat Substitution der Donorgruppe mit Methoxy- oder *tert*-Butyleinheiten eine Verringerung der IPs gegenüber den unsubstituierten Referenzen zur Folge. Da die Methoxygruppe in *para*-Position durch den mesomeren Effekt selbst eine starke Donorgruppe für aromatische Systeme ist, sind die IPs der Moleküle mit Methoxysubstitution von Triphenylamin (DiPCP-2; PESA: 5,31 eV; CV: 5,05 eV) oder Carbazol (DiPCP-7; PESA: 5,24 eV; CV: 5,33 eV) besonders klein. Die dreifache Methoxysubstitution von Triphenylamin an den *para*-, *meta*-, *meta*-Positionen hat nur eine vernachlässigbare Änderung des IPs gegenüber einfacher Methoxysubstitution an der *para*-Position zur Folge. *tert*-Butylsubstitution fungiert durch den induktiven Effekt als ein schwächerer Donor für das aromatische System, wodurch die IPs von DiPCP-5 und DiPCP-8 größer sind als bei Methoxysubstitution. Literaturwerte des IPs von MAPbI₃ liegen im Durchschnitt bei ca. 5,6 eV, zeigen aber eine große Varianz.[273, 274] Demnach ist bei einer Bewertung nach den IPs der Großteil der DiPCP-HTLs für den Einsatz in MAPbI₃-Solarzellen geeignet. Allerdings zeigen DiPCP-1, DiPCP-4 und DiPCP-6 nur eine geringe Löslichkeit (10 gL⁻¹ in Chlorbenzol), was mangelhaft für die Bildung einer ausreichend

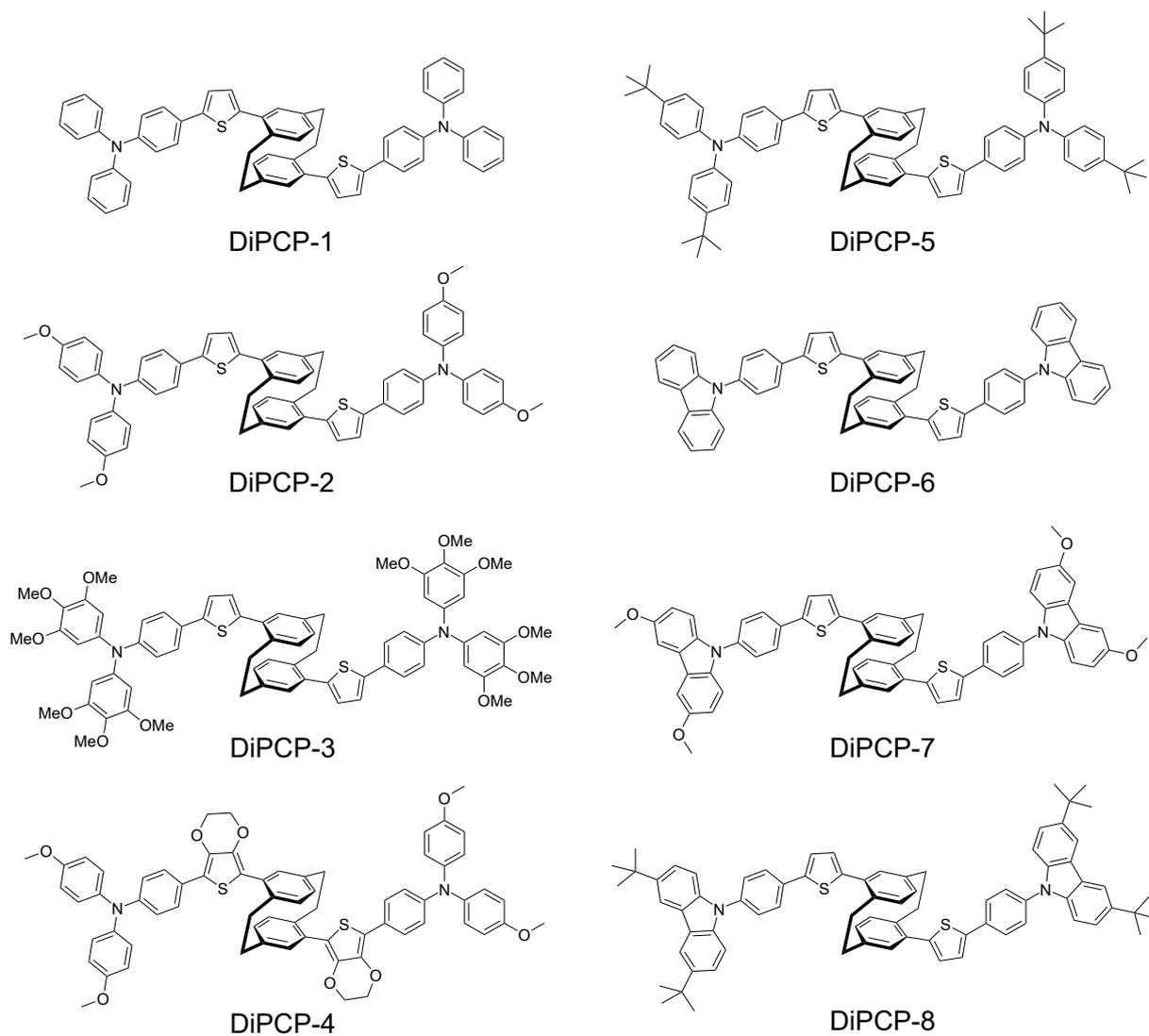


Abbildung 4.12: Strukturformeln der untersuchten disubstituierten PCP-HTLs.

dicken Schicht auf dem Perowskitabsorber ist. Die Wahl des Lösungsmittels ist durch die Kompatibilität zur Prozessierung auf der Perowskitschicht eingeschränkt. In weiteren kompatiblen Lösungsmitteln wie Ethylacetat oder Toluol weisen DiPCP-1, DiPCP-4 und DiPCP-6 eine noch geringere Löslichkeit auf. Präzise bestimmt wurden die Löslichkeiten von DiPCP-1 ($5,5 \text{ gL}^{-1}$), DiPCP-2 (37 gL^{-1}) und DiPCP-5 (38 gL^{-1}) in Chlorbenzol (Anhang, Abb. A.1).

Zur Messung der Ladungsträgermobilitäten mittels MIS-CELIV ist ebenfalls die Bildung einer ausreichend dicken Schicht notwendig, aber es kann auch Chloroform (CF) als Lösungsmittel verwendet werden, was immer dann genutzt wurde, wenn die Löslichkeit in Chlorbenzol (CB) zu gering war. In vier der acht DiPCP-HTLs konnten Ladungsträger injiziert und anschließend wieder daraus extrahiert werden, sodass der Anstieg des transienten Stromes hin zu großen Injektionsspannungen sättigt. Abb. 4.14 zeigt die entsprechenden Messergebnisse der MIS-Bauteile mit DiPCP-1 (aus CF), DiPCP-2 (aus CB), DiPCP-5 (aus CB) und DiPCP-7 (aus CF). Aufgrund verschiedener Schichtdicken und verschiedener relativer Permittivitäten (Tab. 4.3) unterscheiden sich die jeweiligen Verschiebungsströme stark. Die aus den Messdaten errechnete relative Permittivität des *tert*-butylsubstituierten DiPCP-5 ist mit $\epsilon_s = 3,0$ erheblich geringer als beim unsubstituierten DiPCP-1 ($\epsilon_s = 3,8$), dem methoxysubstituierten DiPCP-2 ($\epsilon_s = 3,9$) und DiPCP-7 ($\epsilon_s = 4,1$). Die vergleichsweise hohe Permittivität des DiPCP-1 ist überraschend, da in seiner Struktur keine besonders polaren Gruppen vorhanden sind. Die geringe Permittivität des DiPCP-5 hingegen kann mit der großen unpolaren *tert*-Butyleinheit rationalisiert werden. Bei der aus t_{2J0} (und weiteren Parametern) errechneten Ladungsträgermobilität sticht das unsubstituierte triphenylaminhaltige DiPCP-1 mit dem höchsten Wert hervor, gefolgt vom methoxysubstituierten DiPCP-2 und dem *tert*-butylsubstituierten DiPCP-5. Beide Substitutionen an der Triphenylamingruppe reduzieren hier also die Ladungsträgermobilität. Den direkten Vergleich der (methoxysubstituierten) Donorgruppen Triphenylamin und Carbazol (DiPCP-2 vs. DiPCP-7) gewinnt Triphenylamin. In der Gesamtheit seiner Eigenschaften ist DiPCP-2 aufgrund der höchsten Ladungsträgermobilität unter den gut löslichen DiPCP-Verbindungen das vielversprechendste Material. DiPCP-5 könnte jedoch bei Anwendungen, welche ein etwas größeres IP voraussetzen, eine interessante Alternative sein. DiPCP-8 zeigt zwar ein noch größeres IP, aber es müsste für den Einsatz in Bauteilen erst ein passendes Elektrodenmaterial gefunden werden.

Aufgrund ihrer großen optischen Energielücken, angemessenen IPs, konkurrenzfähigen Lochmobilitäten und ausreichenden Löslichkeiten boten sich DiPCP-2, DiPCP-5 und DiPCP-7 für den Einsatz in MAPbI₃-Solarzellen an. Zu diesem Zweck wurden die HTLs mit einer Konzentration von 10 gL^{-1} in Chlorbenzol gelöst und in einer regulären Architektur bei 1000 rpm auf MAPbI₃ rotationsbeschichtet. JV-Kennlinien wurden unter einem LED-Solarsimulator mit variierender Bestrahlungsstärke aufgenommen, um die Ladungsträgerextraktion analysieren zu

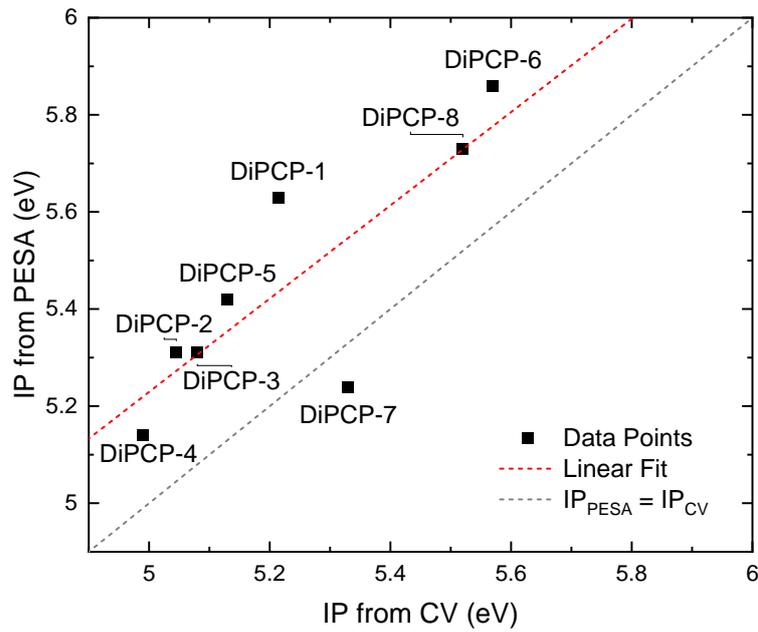


Abbildung 4.13: IPs der DiPCPs. Die mittels PESA gemessenen IPs sind um ca. 200 meV größer als die mittels CV gemessenen IPs.

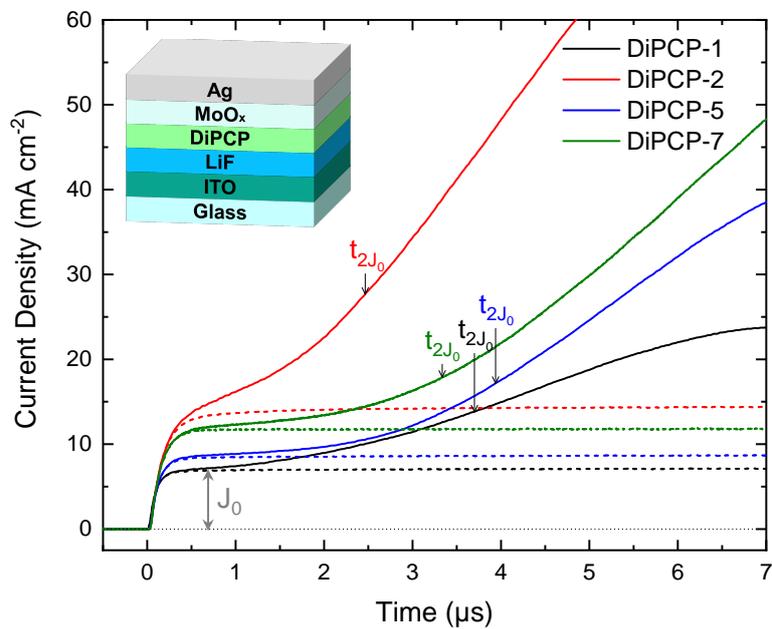


Abbildung 4.14: MIS-CELIV-Messungen an disubstituierten PCP-HTLs mit einer Spannungsrampe von $400 \text{ mV } \mu\text{s}^{-1}$. Die Extraktionstransienten mit vorheriger Injektion (DiPCP-1: 1,4 V; DiPCP-2,5,7: 1,2 V) sind mit durchgezogener Linie dargestellt und diejenigen ohne vorherige Injektion (0 V) gestrichelt.

Tabelle 4.3: Schichtdicken und aus MIS-CELIV bestimmte elektronische Eigenschaften der DiPCP-HTLs.

	d_s (nm)	J_0 (mA cm ⁻²)	t_{2J_0} (μs)	ϵ_s	μ (10 ⁻⁵ cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)
DiPCP-1	183 ± 4	7,0	3,7	3,8 ± 0,1	4,4 ± 0,2
DiPCP-2	93 ± 5	13,9	2,5	3,9 ± 0,2	2,2 ± 0,2
DiPCP-5	120 ± 6	8,5	3,9	3,0 ± 0,2	1,7 ± 0,2
DiPCP-7	114 ± 6	11,7	3,3	4,1 ± 0,2	1,5 ± 0,2

können. Zur Bestimmung der in Abb. 4.15 angegebenen Bestrahlungsstärken wurden die Kurzschlussstromdichten einer Perowskitsolarzelle in invertierter Architektur verwendet (Abb. 4.15, rechts unten). Das Spektrum des hier verwendeten LED-Solarsimulators verändert sich mit der Bestrahlungsstärke. Die Perowskitsolarzellenreferenz wurde gewählt, weil sie aufgrund ihrer ähnlichen spektralen Antwort zu den untersuchten Solarzellen keinen zusätzlichen spektralen Fehler einbringt (im Gegensatz zu einer Siliziumreferenz). Der spektrale Fehler bleibt also bei allen Bestrahlungsstärken gleich wie bei der Standardkalibration mit der Siliziumreferenz auf 1000 W m⁻² (ca. 2% Unterschätzung der Bestrahlungsstärke, nicht korrigiert). Solarzellen mit DiPCP-5 oder DiPCP-7 als HTLs weisen bei einer Bestrahlungsstärke von 1000 W m⁻² ausgeprägte S-Formen der Kennlinien auf. Basierend auf den gemessenen IPs sollte aber keine Energiebarriere für den Ladungstransfer vom Perowskit zur HTL vorhanden sein. Eine Variation der Bestrahlungsstärke und die Analyse der JV-Kennlinien kann Aufschluss über das Vorhandensein einer Injektions- oder Extraktionsbarriere geben. Mit einer Injektionsbarriere alleine verändert sich die JV-Kennlinie (bei Normierung auf die Stromdichte in Rückwärtsrichtung) im vierten Quadranten nur wenig.[275] Besteht hingegen eine Extraktionsbarriere, sammeln sich unter Beleuchtung Ladungsträger am Übergang zur limitierenden Transportschicht an und zusätzlich Gegenladungen in der nächsten Schicht dahinter, in welche Elektronen injiziert werden können (oder eine signifikante Hintergrundladungsdichte besteht). Entsprechend fällt das Potential über der limitierenden Transportschicht ab, was einer Schirmung des elektrischen Feldes in der Perowskitschicht und einem reduzierten Gradienten der freien Energie der Ladungsträger entspricht. Bei kleineren Bestrahlungsstärken entsteht eine kleinere Raumladung und somit wird das elektrische Feld im Perowskit auch weniger geschirmt. Die Ladungsträgerextraktion wird demzufolge effizienter und die JV-Kennlinien verlieren ihre S-Form. Da Solarzellen mit DiPCP-5 und DiPCP-7 bei geringer Bestrahlungsstärke keine S-Formen mehr zeigten, müssen Extraktionsbarrieren vorhanden sein. Damit ist aber noch keine Aussage über die Herkunft der Barriere getroffen. Wie zuvor erwähnt, ist von der Lage der Energieniveaus her keine Extraktionsbarriere zu erwarten. Stattdessen sind vermutlich die unterschiedlichen Leitfähigkeiten der

DiPCP-2-, DiPCP-5- und DiPCP-7-Schichten, welche maßgeblich von deren Lochmobilitäten abhängen, für stärker oder schwächer ausgeprägte S-Formen verantwortlich.

Zur Überprüfung, ob dies mit den Ladungsträgermobilitäten der hier untersuchten Verbindungen plausibel ist, wurden JV-Kennlinien mittels gekoppelter optischer und Drift-Diffusionsimulationen (SETFOS) generiert und mit dem Experiment verglichen (Abb. 4.15 und 4.16). Die dafür verwendeten optischen Parameter entstammten der Programmbibliothek, wobei die Brechungsindizes von SnO_2 durch die Brechungsindizes von TiO_2 substituiert wurden. SnO_2 wurde weiterhin mit einer Elektronenmobilität von $100 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und einer Dotierkonzentration von $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ simuliert und die elektrischen Eigenschaften von MAPbI_3 wurden bei den Parametern der in SETFOS enthaltenen Beispielsimulation belassen.[276] Die energetische Anpassung der Kontakte wurde idealisiert, um isoliert den Einfluss der Ladungsträgermobilität betrachten zu können. Bei der Wahl von Ladungsträgermobilitäten entsprechend der DiPCP-HTLs ($d_{\text{HTL}} = 30 \text{ nm}$) und einer ungefähr den realen Bauteilen entsprechenden HTL-Schichtdicke von 30 nm , war die S-Form der Kennlinien empfindlich von der Ladungsträgermobilität abhängig. Dies unterstützt die These, dass unzureichende Leitfähigkeiten der Grund für die S-Formen der JV-Kennlinien der Solarzellen mit DiPCP-HTLs ist. Zudem erklärt es, warum die S-Form mit DiPCP-2 am schwächsten ausgeprägt ist: DiPCP-2 ist die HTL mit der höchsten Lochmobilität. Eine Simulation des Potentialabfalls über dem Schichtstapel bei von außen angelegter Spannung ($0,8 \text{ V}$, Abb. 4.16) zeigt weiterhin bei geringeren Ladungsträgermobilitäten der simulierten HTL einen höheren Potentialabfall über dieser und eine Schirmung des elektrischen Feldes über der Perowskitschicht. Das erklärt die reduzierten Stromdichten der JV-Kennlinien im Bereich der S-Form.

Auch Simulationen mit variierter Bestrahlungsintensität ($\mu_{\text{HTL}} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) passen gut zu den experimentellen Ergebnissen. Sogar die Schnittpunkte der normierten JV-Kennlinien liegen ähnlich (Abb. 4.15 und 4.16, links unten). (In den realen Bauteilen wirkt sich die behinderte Ladungsträgerextraktion jedoch noch zu geringeren Spannungen aus als im simulierten Bauteil.) Zur vorherigen Erklärung der verbesserten Ladungsträgerextraktion bei geringen Bestrahlungsstärken passend, zeigen entsprechende Simulationen einen bei reduzierter Bestrahlungsstärke reduzierten Potentialabfall über der HTL und einen höheren Potentialabfall über der MAPbI_3 -Schicht (Abb. 4.16, rechts unten). Zusammengefasst ist die Leitfähigkeit der (undotierten) DiPCP-HTLs unzureichend für die Herstellung effizienter Perowskitsolarzellen. Der mit DiPCP-2 als HTL erreichte Wirkungsgrad in absteigender Messrichtung beträgt $7,2 \pm 0,6 \%$. Zur Verbesserung des Wirkungsgrades bedarf es entweder einer weiteren Modifizierung der Molekülstruktur oder einer Dotierung. Da die an den Tetraphenylethenen und Porphyrinen gemessenen Lochmobilitäten nicht höher sind, ist davon auszugehen, dass auch dort eine Dotierung notwendig wäre.

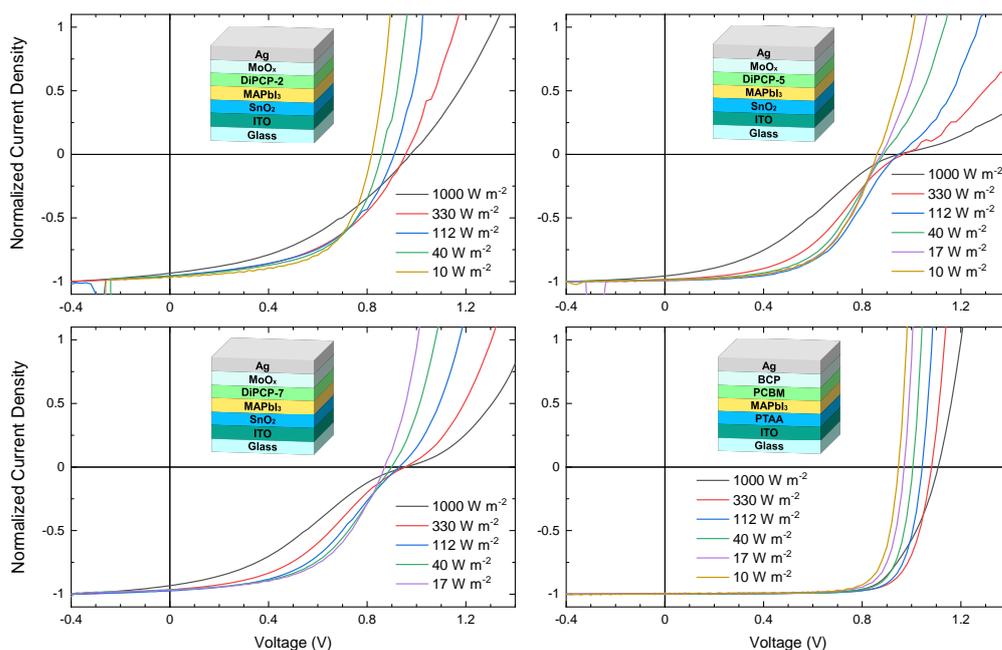


Abbildung 4.15: JV-Kennlinien der Solarzellen mit DiPCP-HTLs unter variierter Bestrahlungsstärke. Im Fall von DiPCP-5 und DiPCP-7 treten bei hoher Bestrahlungsintensität ausgeprägte S-Formen auf, während die S-Form der Kennlinie mit DiPCP-2 als HTL schwächer ist. Bei geringer Bestrahlungsintensität tritt keine S-Form mehr auf. Die Kennlinien der Referenzzelle in invertierter Architektur zeigen keine S-Form, aber auch dort ist eine kleine Extraktionsbarriere vorhanden.

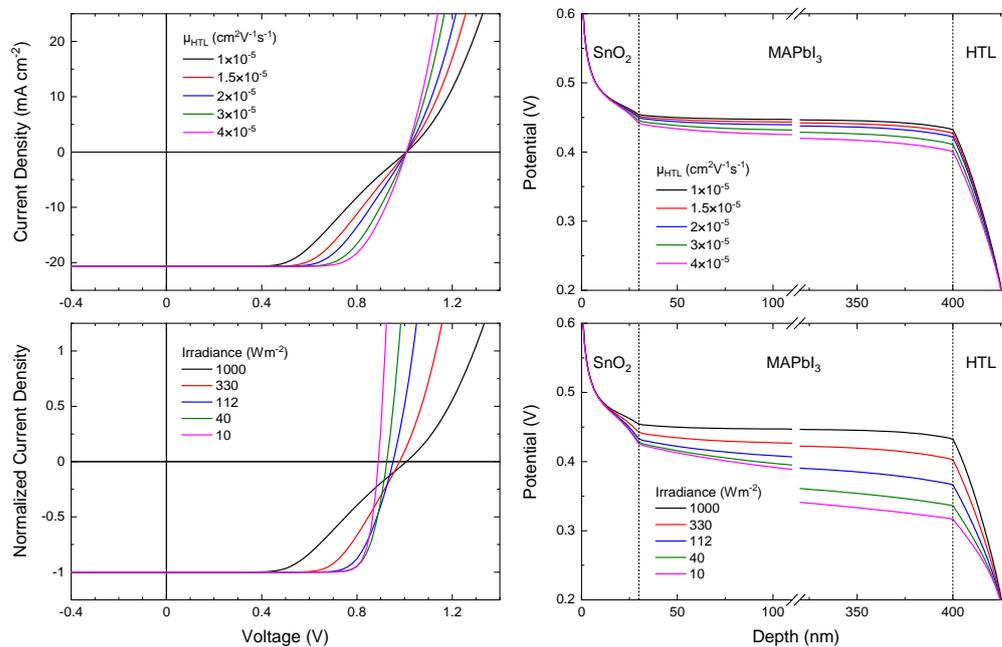


Abbildung 4.16: Simulierte JV-Kennlinien mit variierter Ladungsträgermobilität der HTL und variierter Bestrahlungsstärke. Passend zum Experiment lässt sich die Ausprägung der S-Form mit höherer Ladungsträgermobilität und geringerer Bestrahlungsstärke reduzieren, weil dadurch ein größerer Anteil des Potentials über der Perovskitschicht abfällt.

4.4 Tetrasubstituierte Paracyclophane

Auch bei tetrasubstituierten Paracyclophanen (TPCP) wurden die Substitution am Triphenylamin variiert und die Donorgruppen Triphenylamin und Carbazol verglichen (Abb. 4.17). Es wurde zusätzlich Spiro-MeOTAD als Referenz untersucht.

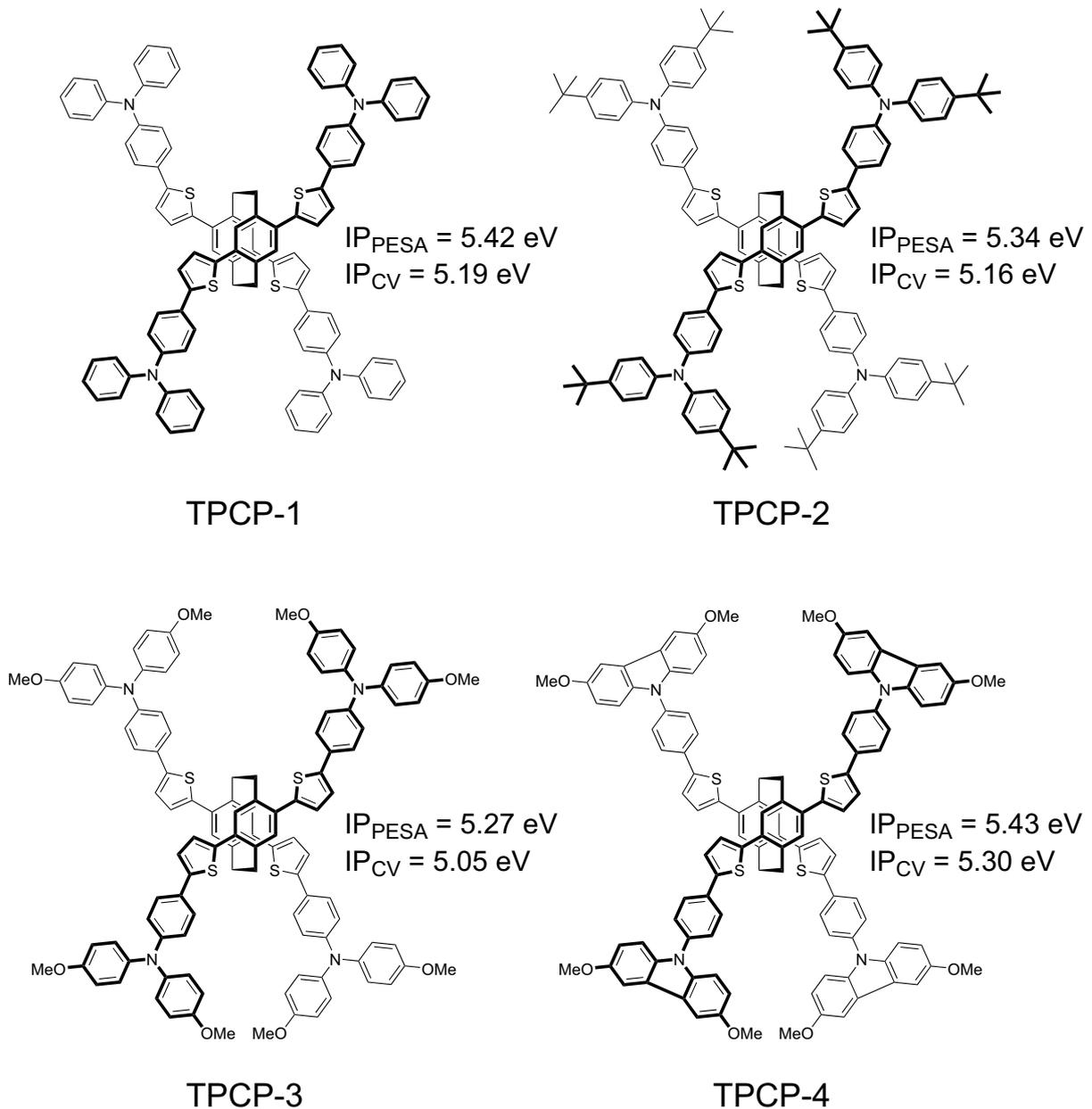


Abbildung 4.17: Strukturformeln der untersuchten tetrasubstituierten PCP-HTLs.

Während Spiro-MeOTAD überwiegend im UV-Bereich $< 410 \text{ nm}$ absorbiert und kaum im Sichtbaren, absorbieren die TPCP-HTLs ins Blaue hinein (Abb. 4.18a). Mit Triphenylamin als Don-

orgruppe (TPCP-1,2,3) liegt die Absorption gegenüber Carbazol als Donorgruppe (TPCP-4) rotverschoben, aber hinsichtlich parasitärer Absorption nach wie vor in einem unbedenklichen Bereich für den Einsatz in Perowskitsolarzellen regulärer Architektur. Die mittels PESA gemessenen IPs liegen in einer relativ geringen Spannbreite zwischen 5,27 eV und 5,43 eV (Abb. 4.18b). Somit hat die Methoxysubstitution am Triphenylamin bei den TPCPs einen geringeren Einfluss auf das IP als bei den DiPCPs. Ähnlich ist jedoch die Differenz der IPs aus CV- und PESA-Messungen. CV-Messungen ergeben erneut ca. 200 meV kleinere IPs. Das IP von Spiro-MeOTAD aus PESA-Messungen ist mit 5,12 eV kleiner als es die IPs der TPCPs sind.

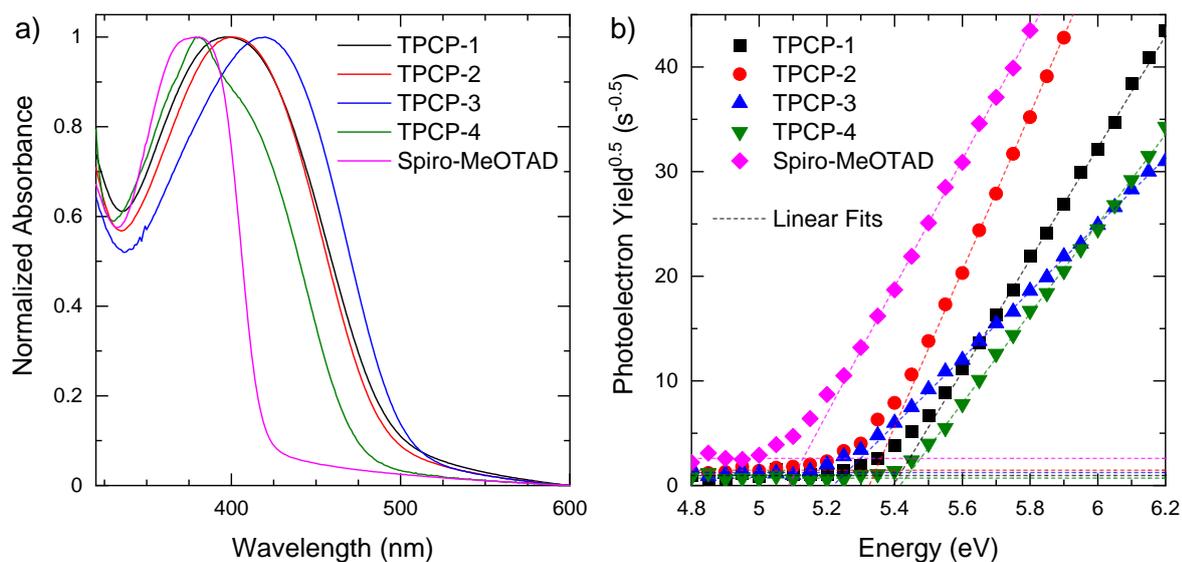


Abbildung 4.18: a) UV-Vis-Absorbanzmessungen an TPCP-Dünnschichten. Spiro-MeOTAD dient als Referenz. Die TPCP-Moleküle absorbieren hauptsächlich im UV-Bereich und Blauen, aber etwas rotverschoben gegenüber Spiro-MeOTAD. b) PESA-Messungen an TPCP- und Spiro-MeOTAD-Dünnschichten. Die IPs der TPCP-HTLs sind größer als das IP von Spiro-MeOTAD.

Prozessierung der Triphenylamin-TPCP-HTLs für MIS-CELIV-Bauteile und Solarzellen ist unproblematisch, da TPCP-1 ($> 30 \text{ gL}^{-1}$), TPCP-2 ($> 30 \text{ gL}^{-1}$) und TPCP-3 ($> 50 \text{ gL}^{-1}$) alle hohe Löslichkeiten in Chlorbenzol aufweisen. TPCP-1 aggregiert zwar bei Lagerung über einen Zeitraum von mehreren Tagen, aber die Aggregation kann durch Aufwärmen der Lösung rückgängig gemacht werden. TPCP-4 ist ähnlich wie die DiPCP-HTLs mit Carbazolgruppe nur in Chloroform löslich genug für die Prozessierung einer Dünnschicht mit ausreichender Dicke für MIS-CELIV-Messungen. Die an den TPCP-HTLs und Spiro-MeOTAD gemessenen transienten Ströme sind in Abb. 4.19 dargestellt und die daraus abgeleiteten Parameter in Tab. 4.4 aufgelistet. Aufgrund der geringen Schichtdicke von TPCP-4 ist der Verschiebungsstrom des entsprechenden MIS-Bauteils mit Abstand am größten. Die relative Permittivität des TPCP-4 liegt mit $\epsilon_s = 3,5$ in der Mitte der Permittivitäten der TPCP-Verbindungen. Trotz der geringen

Schichtdicke ist die Transitzeit der Ladungsträger noch relativ groß, sodass t_{2J_0} erst nach $3,1 \mu\text{s}$ erreicht wird. Das Ergebnis ist eine geringe Lochmobilität von $\mu_h = 7,2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Mit Triphenylamin als Donorgruppe liegen die Lochmobilitäten höher. Das am Triphenylamin unsubstituierte TPCP-1 ($\epsilon_s = 3,2$) zeigt eine Mobilität von $\mu_h = 3,7 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Sie liegt über 30% höher als die Lochmobilität von Spiro-MeOTAD. Beim methoxysubstituierten Analogon TPCP-3 liegen sowohl die relative Permittivität ($\epsilon_s = 4,1$) als auch die Ladungsträgermobilität ($\mu_h = 2,7 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) auf dem Niveau von Spiro-MeOTAD, während die *tert*-Butylsubstitution (TPCP-2) beide Parameter stark reduziert. Zusammengefasst ist dies zwar vielversprechend, aber der Vergleich zu den mit DiPCPs erreichten Lochmobilitäten und Wirkungsgraden in Solarzellen sowie die erneute Betrachtung der Bauteilsimulationen aus Abb. 4.16 offenbart auch hier die Notwendigkeit von Dotierung.

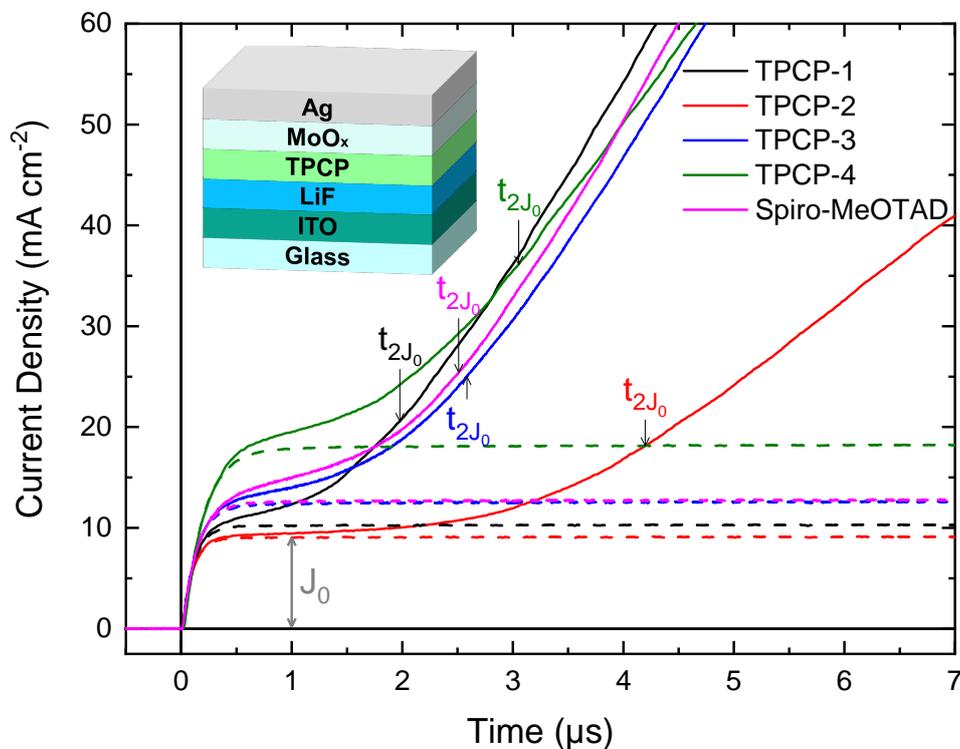


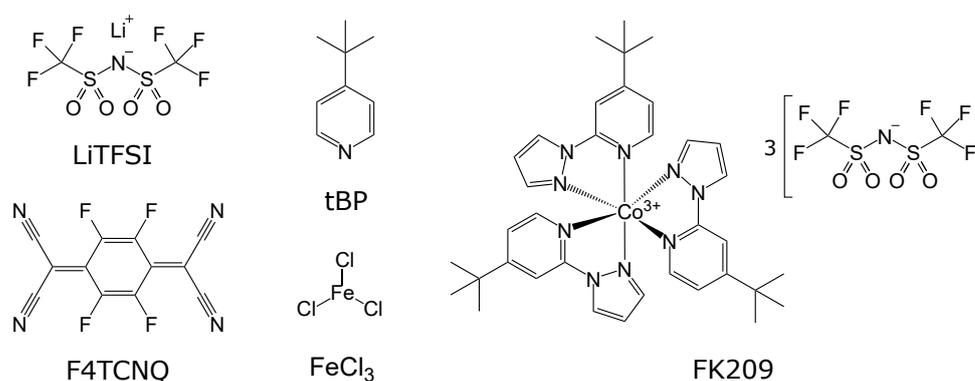
Abbildung 4.19: MIS-CELIV-Messungen der tetrasubstituierten PCP-HTLs ($A = 400 \text{ mV} \mu\text{s}^{-1}$). Die Extraktions-transienten mit vorheriger Injektion (TPCP-1,2,3 und Spiro-MeOTAD: $1,0 \text{ V}$; TPCP-4: $1,2 \text{ V}$) sind mit durchgezogener Linie dargestellt und diejenigen ohne vorherige Injektion ($-3,0 \text{ V}$) gestrichelt. Bei TPCP-4 ist eine Injektionsspannung von 600 mV notwendig, um eine signifikante Anzahl Ladungsträger zu injizieren und zu extrahieren. Anschließend sättigt der Anstieg des transienten Stromes jedoch wie bei den anderen Transportschichten.

Tabelle 4.4: Schichtdicken und aus MIS-CELIV bestimmte elektronische Eigenschaften der TPCP-HTLs und Spiro-MeOTADs.

	d_s (nm)	J_0 (mA cm ⁻²)	t_{2J_0} (μs)	ϵ_s	μ (10 ⁻⁵ cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)
TPCP-1	105 ± 4	10,2	2,0	3,2 ± 0,1	3,7 ± 0,3
TPCP-2	100 ± 4	9,1	4,2	2,7 ± 0,2	1,1 ± 0,1
TPCP-3	108 ± 5	12,5	2,6	4,1 ± 0,2	2,7 ± 0,3
TPCP-4	61 ± 4	18,1	3,1	3,5 ± 0,2	0,72 ± 0,10
Spiro-MeOTAD	104 ± 5	12,7	2,5	4,0 ± 0,2	2,7 ± 0,3

4.5 Dotierung der Lochtransportschichten

Die üblichste Dotierstrategie für neue HTLs in Perowskitsolarzellen ist die Übernahme der bei Spiro-MeOTAD etablierten LiTFSI + tBP-Dotierung,[277–280] obwohl diese problematisch für die Stabilität der Solarzellen ist. LiTFSI ist hygroskopisch und unkomplexiertes tBP korrodiert den Perowskit.[5–9] Tris(2-(1*H*-pyrazol-1-yl)-4-*tert*-butylpyridin)cobalt(III) tris(bis(trifluormethylsulfonyl)imid) (FK209) ist über die Jahre als weiterer Zusatz immer beliebter geworden,[277, 278, 280] kann HTLs aber auch als alleiniger Dotand oxidieren.[281] Eisen(III)-chlorid (FeCl₃) kann ebenfalls als Zusatz zu LiTFSI + tBP verwendet werden und HTLs alleine oxidieren.[282] Ein weiterer, häufig bei organischen Halbleitern verwendeter Dotand, ist 2,3,5,6-tetrafluor-7,7,8,8-tetracyanquinodimethan (F4TCNQ). Im Folgenden wird die Eignung dieser Dotanden für die neu entwickelten HTLs evaluiert.

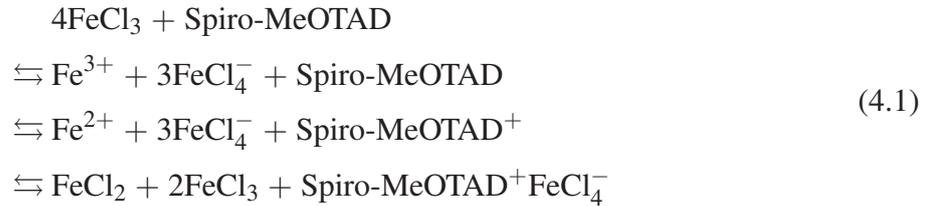
Abbildung 4.20: Molekülstrukturen der Dotanden LiTFSI + tBP, F4TCNQ, FeCl₃ und FK209.

Einige Grundlagen der Dotierung organischer Halbleiter sind in Kapitel 2.1.3 zusammengefasst. Als erste Abschätzung, ob eine p-Dotierung möglich ist, wird häufig das IP der HTL mit der EA des Dotanden verglichen, wobei eine größere EA des Dotanden und ein kleineres IP der HTL einen ICT begünstigen. F4TCNQ hat gemäß Messungen mittels inverser Photoelek-

tronenspektroskopie eine EA zwischen 5,08 eV und 5,24 eV und gemäß CV-Messungen eine EA zwischen 5,23 eV und 5,33 eV.[283–286] Jedoch hängt die EA von F4TCNQ nach DFT-Rechnungen stark vom umgebenden Material ab.[287] Die EA von FK209 beträgt nach einer Messung mittels differentieller Pulsvoltammetrie 5,12 eV.[281] CV-Messungen an FeCl₃ bescheinigen je nach Lösungsmittel EAs zwischen 5,2 eV und 6,3 eV.[288] Im Vergleich zu den IPs vieler der neuen HTLs sind die EAs von F4TCNQ und FK209 also geringer. Dennoch kann potentiell ICT stattfinden, weil die coulombsche Bindungsenergie der positiven Ladung auf dem HTL-Molekül und der negativen Ladung auf dem Dotanden sowie die energetische Unordnung im Feststoff den Ladungstransfer um mehrere hundert meV günstiger machen können.[289]

4.5.1 Dotierung mittels Ionenaustausch

Die Dotierung mit LiTFSI benötigt als Zwischenschritt die Oxidation der HTL durch Sauerstoff, Wasser, oder einen sonstigen Dotanden. Sauerstoff und Wasser können die in einer regulären Architektur unter der HTL liegende Perowskitschicht degradieren. Dies führte zur Idee, am Beispiel von Spiro-MeOTAD statt Luftaussetzung eine Dotierung durch Ionenaustausch mit FeCl₃ durchzuführen.[290] Da FeCl₃ und LiTFSI beide in Isopropanol löslich sind, wird auch kein tBP mehr zur Erhöhung der Löslichkeit des LiTFSIs benötigt. Nach Jacobs et al.[288] würde ein noch polareres Lösungsmittel wie Acetonitril das Reduktionspotential der Fe³⁺-Ionen erhöhen und so die Dotiereffizienz verbessern, aber hier ist die Perowskitschicht limitierend, da diese von Acetonitril angelöst wird. Ebenso darf das vor dem Dotierschritt aufzutragende Spiro-MeOTAD nicht gelöst werden. Es wurden also LiTFSI (5 g L⁻¹) und FeCl₃ (1 g L⁻¹) in Isopropanol gelöst und Solarzellen bis zur (intrinsischen) Spiro-MeOTAD-Schicht angefertigt. Anschließend wurden die Proben mit 70 µL der LiTFSI + FeCl₃-Lösung benetzt und unter einer Petrischale über eine Zeitspanne von 5 min liegen gelassen. In der Lösung dissoziiert FeCl₃ in Fe³⁺-Kationen und FeCl₄⁻-Anionen.[288] Anschließend wird das Fe³⁺ durch Spiro-MeOTAD zu Fe²⁺ reduziert und es bildet sich in einer Gleichgewichtsreaktion der CTC Spiro-MeOTAD⁺FeCl₄⁻ (Gl. 4.1). Durch irreversiblen Anionenaustausch mit LiTFSI (Gl. 4.2) ist es bei einer hohen Dotandenkonzentration und einer hinreichend langen Zeitspanne möglich, sämtliches Spiro-MeOTAD zu oxidieren. Nach Ablauf der 5 min wurden die Proben mit Isopropanol gespült, um lösliche Salze wieder aus der Probe zu entfernen und nur Spiro-MeOTAD sowie dessen TFSI-Salz zu hinterlassen. Dieser Prozess ist erheblich schneller als die Auslagerung von LiTFSI + tBP-dotiertem Spiro-MeOTAD an sauerstoffhaltiger Atmosphäre.



Nach der Aufdampfung der oberen MoO_x / Ag-Elektrode wurden die Solarzellen vermessen (Abb. 4.21). Als Vergleich dienen undotiertes Spiro-MeOTAD, Spiro-MeOTAD + tBP, konventionell oxidiertes Spiro-MeOTAD + LiTFSI + tBP (Kapitel 3.4) und bereits in Lösung F4TCNQ- oder FeCl_3 -dotiertes Spiro-MeOTAD. Die Schichtdicken aller HTLs liegen im Bereich von 140 nm bis 150 nm. Zuerst fällt auf, dass die JV-Kennlinien der Solarzellen mit dotiertem Spiro-MeOTAD ohne tBP-Zusatz größere Hysteresen aufweisen als mit tBP-Zusatz. Dies ist mit der Fähigkeit des tBPs zur Passivierung von Defekten an Grenzflächen zu begründen.[252] Wird die Steigung der Kennlinie in Durchlassrichtung als Maß für die Leitfähigkeit der HTLs verwendet, sind die F4TCNQ- und die FeCl_3 -Dotierung in Lösung am effektivsten. Allerdings zeigen diese Solarzellen die geringsten Leerlaufspannungen ($0,90 \pm 0,02$ V bzw. $0,84 \pm 0,01$ V). Da die Dunkelkennlinien kein Kurzschlussverhalten zeigen, ist dies vermutlich auf erhöhte Rekombinationsraten an der Perowskit / HTL-Grenzfläche zurückzuführen. Zhang et al. zeigten, dass sowohl die Spiro-MeOTAD⁺-Konzentration als auch die Dotandenkonzentration die Rekombinationsrate beeinflussen. Die Dotierung mittels Ionenaustausch in LiTFSI + FeCl_3 -Lösung hat im Vergleich zwar eine geringere Steigung der Kennlinie in Durchlassrichtung zur Folge, aber weist dafür eine deutlich höhere V_{OC} von $0,97 \pm 0,02$ V auf. Der Füllfaktor der Solarzellen korreliert stark mit der Steigung in Durchlassrichtung. Die höchsten Wirkungsgrade erzielt der Referenzprozess mit LiTFSI + tBP-Dotierung, da dieser sowohl zu einem hohen Füllfaktor, als auch zu einer hohen Leerlaufspannung ($1,11 \pm 0,01$ V) führt. Grenzflächenpassivierung durch tBP kann einen Teil der Rekombination unterdrücken.[252, 253] Dies wird auch beim Vergleich der Leerlaufspannungen der Solarzellen mit intrinsischem Spiro-MeOTAD ($0,97 \pm 0,01$ V) und mit Spiro-MeOTAD + tBP ($1,11 \pm 0,01$ V) offensichtlich. Der tBP-Zusatz erhöht die V_{OC} um 140 mV. Allerdings führt der tBP-Zusatz auch zu einem sehr kleinen Füllfaktor.

Zur weiteren Analyse wurden in einer Ulbricht-Kugel Photolumineszenzspektren von MAPbI_3 auf Glas gemessen und die Veränderung der Photolumineszenzausbeute (engl. *photoluminescence quantum yield*, PLQY) bei Beschichtung mit dotiertem und undotiertem Spiro-MeOTAD bestimmt. Mittels der PLQY kann die freie Energie bzw. die Aufspaltung der Quasifermini-

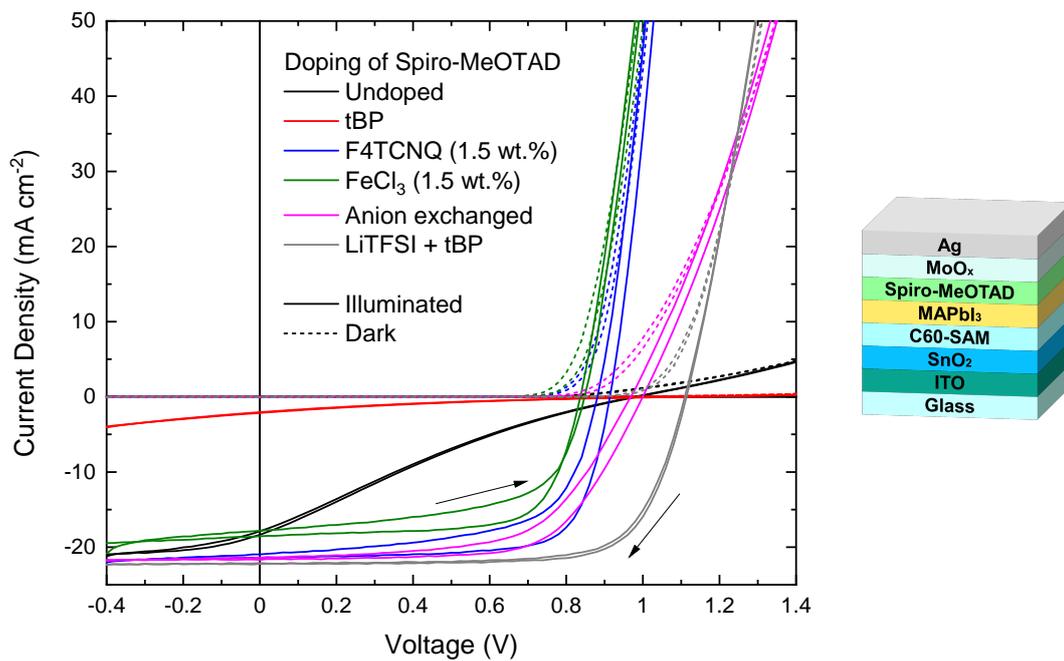


Abbildung 4.21: JV-Kennlinien der Solarzellen mit verschiedenen dotierten Spiro-MeOTAD-HTLs: Intrinsisch, LiTFSI + tBP-dotiert, nur mit tBP-Zusatz, F4TCNQ-dotiert, FeCl₃-dotiert oder mittels Ionenaustausch dotiert. Eine hohe Leitfähigkeit der HTL kann durch Dotierung mittels F4TCNQ, FeCl₃ und Ionenaustausch erreicht werden, aber die Leerlaufspannung der konventionellen LiTFSI + tBP-Dotierung wird aufgrund fehlender Passivierung nicht erzielt. Stattdessen bringen die Dotanden weitere Grenzflächenrekombination ein.

veaus der Elektronen und Löcher bestimmt werden.[187] Bei Raumtemperatur und einer Bestrahlungsstärke von einer Sonne (AM 1.5 G) liegt die obere Grenze der freien Energie (nur strahlende Rekombination) von MAPbI₃ bei 1,33 eV. Prinzipiell wäre es möglich, die in diesem Experiment verwendete Bestrahlungsstärke zu bestimmen, aber von Interesse ist primär die relative Änderung der PLQY. Bei den meisten Varianten inklusive dem mit intrinsischem Spiro-MeOTAD beschichtetem MAPbI₃ lag die Photolumineszenz durch zu hohe nichtstrahlende Rekombinationsraten unter der Detektionsschwelle, sodass keine PLQY bestimmt werden konnte. Nur MAPbI₃ auf Glas und MAPbI₃, welches mit Spiro-MeOTAD + LiTFSI + tBP oder Spiro-MeOTAD + tBP beschichtet wurde, zeigten messbare Photolumineszenzen. Somit reduziert tBP eindeutig die nichtstrahlende Rekombination an der Perowskit / HTL-Grenzfläche. Mit tBP-Zusatz in Spiro-MeOTAD beträgt der verbleibende Verlust an freier Energie gegenüber MAPbI₃ auf Glas ohne darüberliegende Schicht in diesen Messungen 60 meV.

Es passt zum Trend der Leerlaufspannungen der Solarzellen, dass unter den HTL-beschichteten MAPbI₃-Proben die PLQY der Proben mit tBP als Zusatz zu Spiro-MeOTAD am höchsten ist. Dies erklärt aber nicht den erheblich geringeren Füllfaktor der Variante Spiro-MeOTAD + tBP gegenüber intrinsischem Spiro-MeOTAD (Abb. 4.21). Ein Erklärungsansatz wäre intrinsische Dotierung von Spiro-MeOTAD, welche durch tBP reduziert wird. Ono et al.[270] fanden heraus, dass die Aussetzung von Spiro-MeOTAD an Sauerstoff und Wasser zu einer p-Dotierung führt. Die Proben wurden im Rahmen dieser Arbeit zwar an Stickstoff prozessiert, aber die Langlebigkeit der Dotierung durch Sauerstoff und Wasser ist unbekannt. Ein Hinweis auf eine gewisse Langlebigkeit ist, dass diese Dotierung mittels ultravioletter Photoelektronenspektroskopie im Hochvakuum gemessen werden konnte.[270] Außerdem zeigten in dieser Arbeit MIS-CELIV-Bauteile mit Spiro-MeOTAD intrinsische Dotierung, welche über einen Zeitraum von mehreren Tagen abnahm (Abb. 4.22). Lamberti et al.[291] wiesen den Verlust der Dotierung in Spiro-MeOTAD durch tBP nach. Somit könnte ohne tBP prozessiertes Spiro-MeOTAD durch intrinsische Dotierung leitfähiger sein als mit tBP prozessiertes Spiro-MeOTAD. Zusammengefasst hat die Dotierung von Spiro-MeOTAD per Ionenaustausch zwar dessen Leitfähigkeit erhöht, aber es gibt noch Potential, welches ausgeschöpft werden muss, um die mit LiTFSI + tBP-Dotierung erzielten Wirkungsgrade in Solarzellen zu erreichen. Durch eine Optimierung der Prozessparameter könnte eine noch höhere Leitfähigkeit erzielt werden. Eine Grenzflächenpassivierung wäre zur Erhöhung der Leerlaufspannung notwendig.

4.5.2 LiTFSI + tBP-Dotierung einiger DiPCPs, TPCPs und Porphyrine

Als erste Option für die Dotierung neuer HTLs wurde der an Spiro-MeOTAD optimierte LiTFSI + tBP-Dotierprozess übernommen und es wurden Solarzellen gebaut. Dafür wurden nur HTLs,

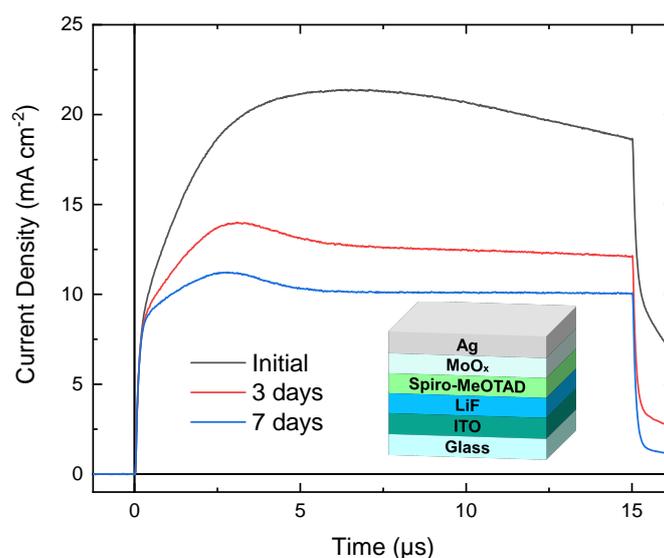


Abbildung 4.22: MIS-CELIV-Messungen (ohne Injektion) von intrinsisch dotiertem Spiro-MeOTAD unmittelbar nach Herstellung des Bauteils, sowie nach drei und sieben Tagen Lagerung in einer stickstoffgefüllten Handschuhbox. Den Verschiebungsstrom überlagernd werden Löcher extrahiert. Die Anzahl der extrahierten Hintergrundladungsträger und somit auch die Ausprägung der intrinsischen Dotierung nimmt mit der Lagerungszeit ab.

welche eine Löslichkeit von $\geq 30 \text{ g L}^{-1}$ in Chlorbenzol aufwies berücksichtigt. LiTFSI + tBP wurde im optimierten molaren Verhältnis hinzugegeben, als würde es sich um Spiro-MeOTAD-Lösungen der Konzentration 30 g L^{-1} handeln. In anderen Worten wurden die unterschiedlichen molaren Massen der HTLs nicht beachtet, sodass nur das Gewichtsverhältnis der Dotanden zur HTL gleich blieb. Spiro-MeOTAD selbst wurde mit einer Konzentration von 50 g L^{-1} prozessiert und die Menge Dotand entsprechend skaliert. Dafür wurden die neuen HTLs und Spiro-MeOTAD bei unterschiedlicher Umdrehungszahl mittels Rotationsbeschichtung aufgetragen (neue HTLs: 1000 rpm, Spiro-MeOTAD: 2000 rpm). Dies resultierte bei den neuen HTLs in Schichtdicken von ca. 100 nm und bei Spiro-MeOTAD in Schichtdicken von ca. 150 nm. Aufgrund der C60-SAM (Kapitel 3.4.2) und des tBP-Zusatzes sind die JV-Hysteresen der Solarzellen nur schwach ausgeprägt und in Abb. 4.23 ist zur Verbesserung der Übersichtlichkeit nur die absteigende Messrichtung dargestellt. Die Referenzsolarzellen mit Spiro-MeOTAD erreichen Wirkungsgrade von $17,9 \pm 0,2 \%$ bei Füllfaktoren von $72 \pm 1 \%$. Die Solarzellen mit allen anderen HTLs zeigen hingegen geringe Füllfaktoren, wahrscheinlich aufgrund unzureichender Leitfähigkeit der HTLs. Innerhalb dieser Gruppe stechen TPCP-3, Zn-TPAEP und 2H-TPAEP mit den am wenigsten ausgeprägten S-Formen der JV-Kennlinien hervor, was auf die erfolgreiche Dotierung dieser HTLs hindeutet. Wiederum innerhalb dieses Trios weisen Solarzellen mit TPCP-3 die höchste V_{OC} von $1,11 \pm 0,01 \text{ V}$ auf, während Solarzellen mit Zn-TPAEP

($V_{OC} = 1,09 \pm 0,01$ V) oder 2H-TPAEP ($V_{OC} = 1,06 \pm 0,01$ V) größere Verluste zeigen. Dass mit 2H-TPAEP als HTL überhaupt eine Solarzellenkennlinie gemessen werden konnte, mag überraschend sein, da mit MIS-CELIV aufgrund eines mangelhaften elektrischen Kontakts an undotiertem 2H-TPAEP keine Lochmobilität gemessen werden konnte. Die Dotierung kann jedoch die Bildung eines ohmschen Kontakts ermöglichen.[51] Eine weitere Auffälligkeit ist die in Rückwärtsrichtung geringere Stromdichte im Fall des 2H-TPAEPs im Vergleich zu Zn-TPAEP und Spiro-MeOTAD. 2H-TPAEP absorbiert weiter ins Rote hinein als Zn-TPAEP (Abb. 4.8) und ist deswegen problematischer hinsichtlich parasitärer Absorption. LiTFSI + tBP-dotierte DiPCP-Dünnschichten haben eine mit bloßem Auge sichtbare Rauigkeit (Lichtstreuung), was auf Morphologieprobleme hindeutet und die zugehörigen JV-Kennlinien zeigen häufig Durchbrüche wie z.B. die in Abb. 4.23 dargestellte Dunkelkennlinie der Solarzelle mit DiPCP-2 als HTL. Zusammengefasst können zwar einige der neuen HTLs mit LiTFSI + tBP dotiert werden, aber keine davon ist in Solarzellen konkurrenzfähig zu äquivalent dotiertem Spiro-MeOTAD.

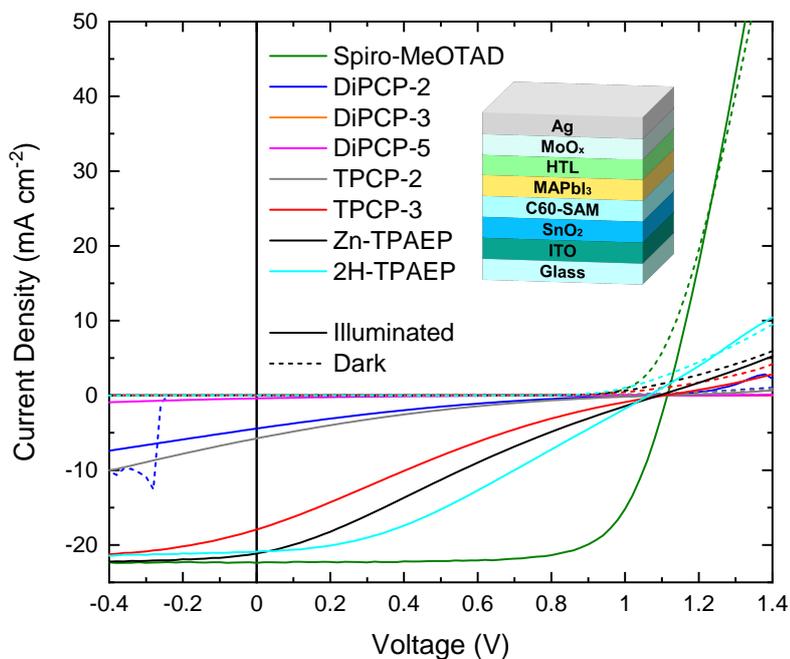


Abbildung 4.23: JV-Kennlinien (absteigende Messrichtung) der Solarzellen mit LiTFSI + tBP-dotierten HTLs. Direkter Übertrag des an Spiro-MeOTAD optimierten Dotierungsprozesses auf die neuen HTLs resultiert nicht in konkurrenzfähigen Füllfaktoren.

4.5.3 Leitfähigkeiten FK209- und F4TCNQ-dotierter HTLs

Aufgrund dieser durchwachsenen Ergebnisse wurde die Aufmerksamkeit verstärkt den Dotanden FK209 und F4TCNQ gewidmet. Als HTLs wurden aufgrund ihrer guten Löslichkeiten ($\geq 30 \text{ gL}^{-1}$ in CB) und vergleichsweise geringen IPs die HTLs Zn-TPAEP, DiPCP-2,

TPCP-3 und Spiro-MeOTAD gewählt. Anhand von Leitfähigkeitsmessungen an MIS-CELIV-Bauteilen wird evaluiert, welche HTLs sich gut dotieren lassen. Die Leitfähigkeiten LiTFSI + tBP-dotierter HTLs lassen sich nicht reproduzierbar transient vermessen, da der Anstieg des transienten Stromes mit steigender Injektionsspannung nicht sättigt, mutmaßlich wegen der mobilen Lithiumionen. Weiterhin kann die Bestimmung der Ladungsträgermobilität nicht mehr wie bei undotierten Schichten erfolgen, da in dotierten HTLs der transiente Strom einen großen ohmschen Beitrag enthält. Am Beginn der Spannungsrampe zur Extraktion von Ladungsträgern dominiert sogar alleine der ohmsche Strom. Genau diese Tatsache erlaubt die Bestimmung der Leitfähigkeit aus dem Beginn der Extraktionstransienten (Kapitel 2.2.1). Allerdings ist für die Messbarkeit dieses Bereiches eine geringe RC-Konstante notwendig.

In einem ersten Versuch wurde der Aufbau mit einem Transimpedanzverstärker und einem Oszilloskop unmodifiziert belassen, sodass der Lastwiderstand dem Eingangswiderstand des Transimpedanzverstärkers entsprach (50Ω). Die so bestimmten Leitfähigkeiten der dotierten und der undotierten HTLs Zn-TPAEP, DiPCP-2, TPCP-3 und Spiro-MeOTAD sind in Abb. 4.24 dargestellt. Ohne extrinsische Dotierung ist nur eine Leitfähigkeit messbar, weil im Fall von Spiro-MeOTAD und Zn-TPAEP eine intrinsische Dotierung besteht und im Fall von DiPCP-2 und TPCP-3 Ladungsträger aus den Kontakten (injiziertes Reservoir + realer Kontakt) eindiffundieren. Spiro-MeOTAD zeigt ohne extrinsische Dotierung die höchste Leitfähigkeit, gefolgt von TPCP-3, DiPCP-2 und Zn-TPAEP mit der geringsten Leitfähigkeit. Diese Reihenfolge liegt auch bei der Dotierung mit F4TCNQ (bis zu 1 wt.%) vor, wobei die Leitfähigkeit des Spiro-MeOTADs den größten Anstieg aufweist. Dieses Bild ändert sich bei der Dotierung mit FK209 (3 wt.%). Zn-TPAEP und DiPCP-2 zeigen zueinander eine nahezu identische Leitfähigkeit und zudem ist diese Leitfähigkeit größer als mit der F4TCNQ-Dotierung (1 wt.%), obwohl die molare Konzentration von FK209 durch sein hohes Molekulargewicht bei gleichem Gewichtsanteil wie F4TCNQ nur 18% der molaren Konzentration von F4TCNQ beträgt (bzw. 55% des molaren Anteils von F4TCNQ bei dreifachem Gewichtsanteil). Im Sinne der erzielten Leitfähigkeiten in Abhängigkeit des molaren Anteils der Dotanden ist FK209-Dotierung also effizienter als F4TCNQ-Dotierung. Dies gilt auch bei der Dotierung von TPCP-3, welches mit der FK209-Dotierung (3 wt.%) sogar die gleiche Leitfähigkeit wie äquivalent dotiertes Spiro-MeOTAD erreicht. Nur bei Spiro-MeOTAD wird die höchste Leitfähigkeit mit der F4TCNQ-Dotierung (1 wt.%) erzielt.

Als Nächstes wurde die RC-Konstante durch Parallelschaltung eines 10Ω -Widerstands zum Eingang des Transimpedanzverstärkers von 54 ns auf 9 ns reduziert. Zur Berechnung der RC-Konstante wurde die geometrische Kapazität der Bauteile mit TPCP-3 verwendet (1,08 nF). Die mit den verschiedenen RC-Konstanten gemessenen Transienten einer undotierten TPCP-3-Schicht sind in Abb. 4.26 dargestellt. Erwartungsgemäß ist der Anstieg des Verschiebungsstro-

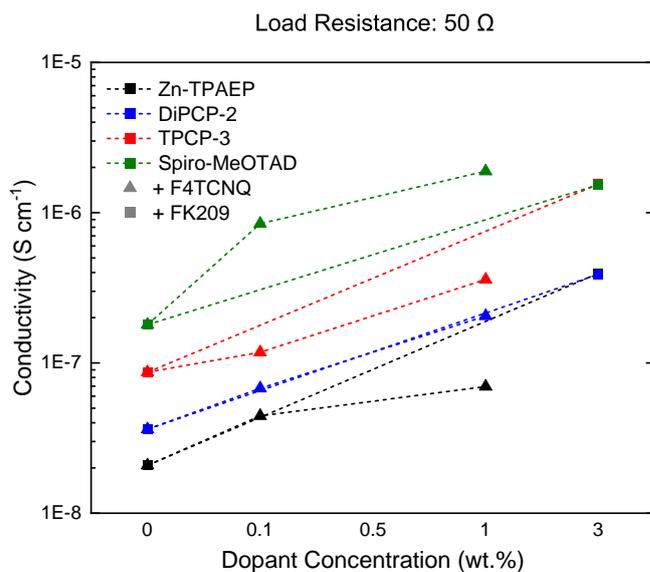


Abbildung 4.24: MIS-CELIV-Messungen (Lastwiderstand: 50 Ω) der Leitfähigkeiten der dotierten und undotierten HTLs durch Auswertung des ohmschen Regimes. Auf der x-Achse sind die Abstände nicht gleichmäßig verteilt und die Verbindung der Messpunkte mit Linien dient nur als Betrachtungshilfe. Undotiert und mit F4TCNQ dotiert zeigt Spiro-MeOTAD die größte Leitfähigkeit. Bei FK209-Dotierung (3 wt.%) weist TPCP-3 die gleiche Leitfähigkeit auf wie Spiro-MeOTAD.

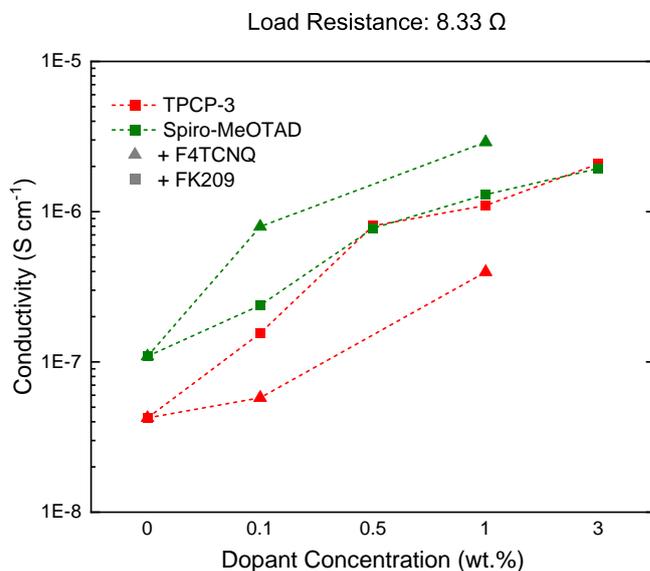


Abbildung 4.25: MIS-CELIV-Messungen (Lastwiderstand: 8,33 Ω) der Leitfähigkeiten der dotierten und undotierten HTLs durch Auswertung des ohmschen Regimes. Die Verbindung der Messpunkte mit Linien dient als Betrachtungshilfe. Die an undotierten Schichten gemessenen Leitfähigkeiten sind geringer als bei den Messungen mit einem Lastwiderstand von 50 Ω , während bei Dotierkonzentrationen > 0,5 wt.% die gemessenen Leitfähigkeiten größer sind. TPCP-3 zeigt auch hier bei FK209-Dotierung (3 wt.%) die gleiche Leitfähigkeit wie äquivalent dotiertes Spiro-MeOTAD.

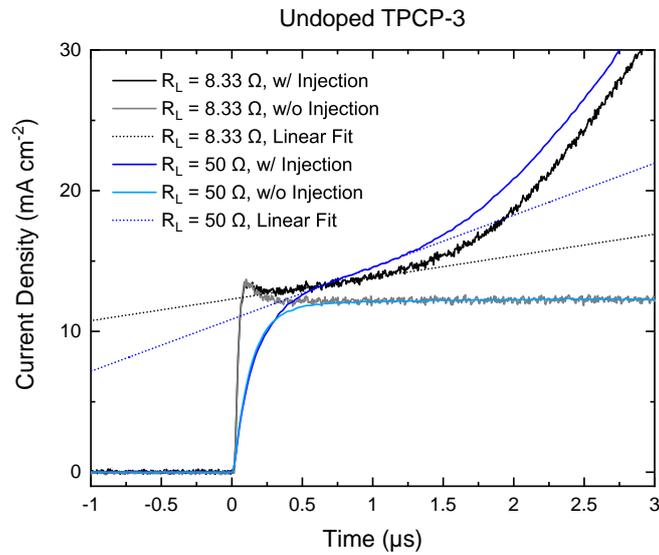


Abbildung 4.26: Transiente Ströme einer undotierten TPCP-3-Schicht bei Lastwiderständen von $50\ \Omega$ oder $8,33\ \Omega$ innerhalb der ersten $3\ \mu\text{s}$ nach Beginn der Spannungsrampe ($A = 400\ \text{mV}\ \mu\text{s}^{-1}$). Die eingezeichneten linearen Regressionen dienen der Bestimmung der Leitfähigkeit.

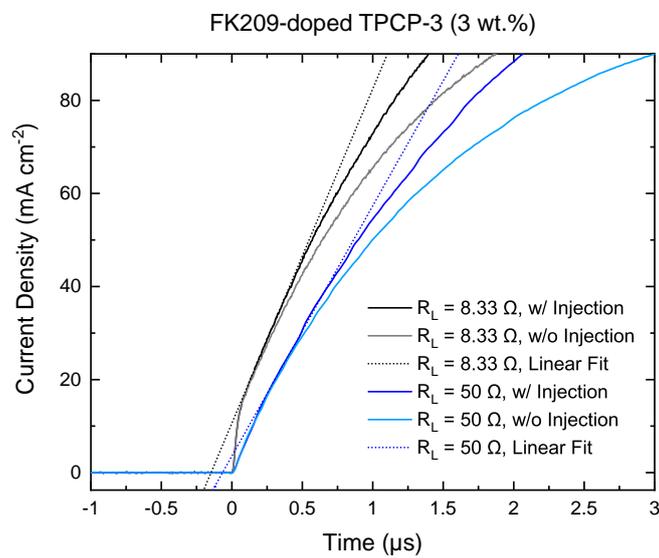


Abbildung 4.27: Transiente Ströme einer FK209-dotierten (3 wt.%) TPCP-3-Schicht bei Lastwiderständen von $50\ \Omega$ oder $8,33\ \Omega$. Die eingezeichneten linearen Regressionen dienen der Bestimmung der Leitfähigkeit.

mes bei geringerem Lastwiderstand und geringerer RC-Konstante erheblich steiler. Allerdings wird hier auch ein induktiver Beitrag sichtbar, welcher zu einer kurzzeitigen Übersteigerung des Verschiebungsstromes führt. Das zusätzliche Rauschen ist mit dem geringeren Stromfluss (Faktor $\frac{1}{6}$) durch den Widerstand des Transimpedanzverstärkers und die Wahl einer kleineren Integrationszeit am Oszilloskop (10 ns vs. 5 ns) zu begründen. Ohne Injektion überlappen die Verschiebungsströme nach etwa 1 μ s nahezu perfekt, was bedeutet, dass der eingefügte Widerstand seine Spezifikation von $\pm 5\%$ übererfüllt. Mit Injektion zeigt das System mit geringerem Lastwiderstand deutlich einen ohmschen Bereich, dessen Steigung mittels einer linearen Regression bestimmt werden kann. Ebenso kann bei Messungen mit dem 50 Ω -Lastwiderstand die Steigung per linearer Regression bestimmt werden, aber es ist aufgrund der hohen RC-Konstante zu bezweifeln, ob diese wirklich nur die ohmsche Leitfähigkeit repräsentiert. Da die Steigung in diesem Fall höher ist, würde die Leitfähigkeit der undotierten Schicht durch die Messung mit einer großen RC-Konstante überschätzt werden.

Bei der FK209-Dotierung mit einer Dotierkonzentration von 3 wt.% (Abb. 4.27) ist die durch die Dotierung erzeugte Ladungsträgerdichte so groß, dass der Verschiebungsstrom nicht mehr klar erkennbar ist. Erneute Durchführung linearer Regressionen zeigt einen steileren Anstieg des transienten Stromes, wenn der kleinere Lastwiderstand (kleinere RC-Konstante) verwendet wird. Im Fall des 50 Ω -Lastwiderstands limitiert die RC-Konstante den Anstieg der Stromdichte, was zu einer Unterschätzung der ohmschen Leitfähigkeit der dotierten Schicht führt.

Anwendung der Messprozedur mit geringerem Lastwiderstand auf dotierte TPCP-3- und Spiro-MeOTAD-Schichten resultiert in den in Abb. 4.25 aufgetragenen Leitfähigkeiten. Der allgemeine Trend ist ähnlich zu den Messungen mit dem 50 Ω -Lastwiderstand, aber es wird ein größerer Anstieg der Leitfähigkeit durch Dotierung festgestellt. Es ist nicht auszuschließen, dass mit einer noch kleineren RC-Konstante bei dotierten Schichten weiter erhöhte Steigungen der transienten Ströme messbar wären. Kleinere Pixelgrößen als die hier verwendeten 3,5 mm² wären ein Weg, dies zu erreichen.

4.5.4 Dotierung tetrasubstituierter Paracyclophane mit FK209 und F4TCNQ

Die gleiche Leitfähigkeit von TPCP-3 und Spiro-MeOTAD bei FK209-Dotierung (3 wt.%) motivierte zur weiteren Untersuchung der tetrasubstituierten Paracyclophane. Die Dotierung von Molekülen verändert ihr Absorptionsspektrum, da neue Übergänge durch das bei der Dotierung entstehende einfach besetzte Molekülorbital ermöglicht werden (Kapitel 2.1.2). Einige dieser Übergänge liegen rotverschoben zur optischen Energielücke des neutralen Moleküls, sodass sich die Farbe der Lösungen sichtbar ändert. Tatsächlich weisen Lösungen der HTLs (10 g L⁻¹

in CB) bei Hinzugabe hoch konzentrierter Dotandenlösungen (aus Acetonitril) einen deutlichen Farbumschlag auf (Abb. 4.28), was ein Hinweis auf eine erfolgreiche Dotierung ist.

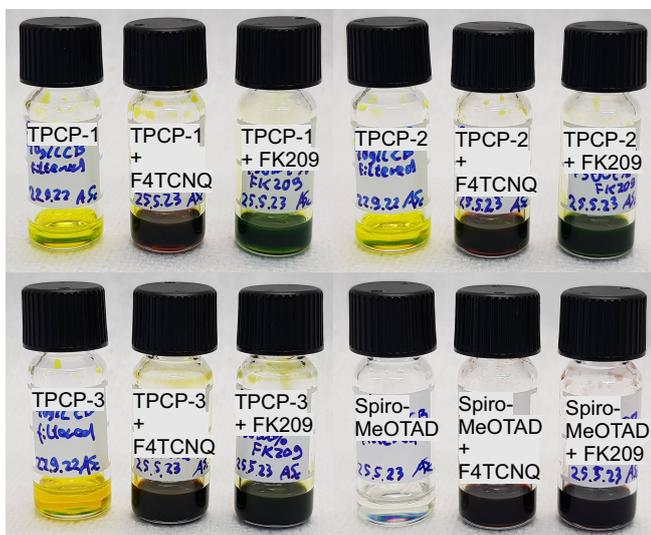


Abbildung 4.28: Fotos F4TCNQ- (10 wt.%) und FK209-dotierter (50 wt.%) TPCP-Lösungen in Chlorbenzol mit Spiro-MeOTAD als Referenz. Ursprünglich farblose und gelbe Lösungen bekommen durch die Hinzugabe des F4TCNQs und des FK209s eine sehr dunkle Färbung, was auf eine erfolgreiche Dotierung hindeutet.

Absorptionsmessungen können sowohl an Lösung als auch an Dünnschichten durchgeführt werden, wobei beide Vorgehen ihre Vorteile haben. In Lösung können der Reflektionsverlust der Quarzküvette und die Absorption des Lösungsmittels nach der Messung abgezogen werden und die Transmissionsmessung ist dann in guter Näherung nur von der Absorption der gelösten Stoffe abhängig. Dünnschichten sind näher am Anwendungsfall, aber sie bringen neue Grenzflächen ein, an denen Reflektion stattfinden kann und modulieren die Reflektion (und somit auch Absorption) weiter durch Dünnschichtinterferenzen. Hier wird auf UV-Vis-NIR-Messungen in Chlorbenzollösungen gesetzt. Die Lösungen wurden für die Absorptionsmessungen auf HTL-Konzentrationen von $30 \mu\text{g mL}^{-1}$ verdünnt. CB absorbiert bei Photonenergien um $0,74 \text{ eV}$ so stark, dass dort die Sensitivität des Detektors nicht ausreicht und die Absorption des Lösungsmittels nicht herausgerechnet werden kann. In diesem spektral schmalen Bereich wird deswegen nur Rauschen gemessen. Abb. 4.29 zeigt die Absorptionsspektren der dotierten HTL-Lösungen mit abzogener Chlorbenzolreferenz. Aufgrund des großen Verhältnisses der molaren Gewichte von FK209 und F4TCNQ (5,4:1) ist das molare Verhältnis der Dotanden zu den HTLs trotz der verschiedenen Gewichtsanteile ähnlich. Neutrales F4TCNQ zeigt wie die neutralen HTLs ein Absorptionsband nahe 3 eV , [292] wodurch F4TCNQ-dotierte HTL-Lösungen (10 wt.%) in dieser Region erhöhte Absorption aufweisen. Im Gegensatz dazu wird bei FK209-Dotierung (50 wt.%) eine Abschwächung der Absorption dieses Bandes beobachtet, da die HTLs durch

FK209 oxidiert werden. Damit einhergehend entstehen neue Absorptionsbänder im Sichtbaren und im nahen Infraroten. Diese neuen Bänder sind im Fall der F4TCNQ-Dotierung deutlich schwächer ausgeprägt bis kaum sichtbar, sodass auf eine höhere Dotiereffizienz bei FK209-Dotierung geschlossen werden kann.

In logarithmischer Darstellung (Abb. 4.30) ist eine Signatur der HTL-Kationen bei F4TCNQ-Dotierung nach wie vor nur im Fall von Spiro-MeOTAD deutlich zu erkennen, aber dafür zeigen alle F4TCNQ-dotierten HTL-Lösungen unterschiedlich stark ausgeprägte Absorptionsbänder des F4TCNQ-Anions. F4TCNQ ist also in der Lage, auch die TPCP-HTLs zu oxidieren, aber nur mit sehr geringer Dotiereffizienz. FK209 erweist sich somit als ein erheblich stärkerer Dotand als F4TCNQ, auch wenn die zuvor diskutierten Elektronenaffinitäten dies nicht widerspiegeln. Welcher Anteil der HTL-Moleküle oxidiert wird, lässt sich bei den FK209-dotierten HTL-Lösungen anhand der relativen Absorptionsänderung der Maxima um 3 eV bewerten. Dies ist eine gute Näherung, da sich die Energie, bei der das Maximum liegt, bei FK209-Dotierung kaum verschiebt. Somit kann es keine starke Überlappung der Absorption oxidierteter Moleküle mit diesem Absorptionsband geben. Die relative Änderung des Absorbanzmaximums beträgt bei TPCP-1, TPCP-2, TPCP-3 und Spiro-MeOTAD jeweils $-4,5\%$, $-7,9\%$, $-16,0\%$ und $-15,9\%$. Vor dem Hintergrund des in PESA-Messungen um 150 meV größeren IPs von TPCP-3 gegenüber Spiro-MeOTAD ist dies bemerkenswert. FK209 ist somit ein exzellenter Dotand für TPCP-3. Im Gegensatz dazu verlieren FK209-dotierte TPCP-1- und TPCP-2-Lösungen im Laufe einiger Minuten bis Stunden ihre dunkle Färbung und kleine Agglomerate entstehen am Fläschchenrand und -boden (siehe z.B. FK209-dotiertes TPCP-1 in Abb. 4.28). Für sich alleine ist FK209 in Chlorbenzol unlöslich, weswegen womöglich abhängig von der Dotiereffizienz mehr oder weniger FK209 ausfällt. Als Vorsichtsmaßnahme sollten deswegen auch FK209-dotierte TPCP-3- und Spiro-MeOTAD-Lösungen vor der Nutzung frisch angesetzt werden.

Zuvor wurde bereits die Leitfähigkeit von FK209-dotiertem TPCP-3 und Spiro-MeOTAD bestimmt und diskutiert, dass aufgrund der ohmschen Leitfähigkeit nicht die gleiche MIS-CELIV-Methodik zur Bestimmung der Ladungsträgermobilität genutzt werden kann wie für undotierte Schichten. Stattdessen kann aber die Leitfähigkeit zur Berechnung der Mobilität verwendet werden, wenn die durch Dotierung erzeugte Ladungsträgerkonzentration bekannt ist. Diese wiederum lässt sich durch Messungen im kapazitiven Extraktionsregime mittels *doping*-CELIV herausfinden (Kapitel 2.2.2). Abb. 4.31 zeigt mit einer Spannungsrampe von $12 \text{ mV } \mu\text{s}^{-1}$ gemessene transiente Ströme an FK209-dotierten Spiro-MeOTAD-Proben ohne vorherige Injektion oder Extraktion. Wie bei den Mobilitätsmessungen ist die intrinsische Dotierung des Spiro-MeOTADs an einem den Verschiebungsstrom überlagernden Beitrag zu erkennen. Mit steigender Dotierkonzentration wird eine zunehmende Anzahl von Ladungsträgern extrahiert und bei

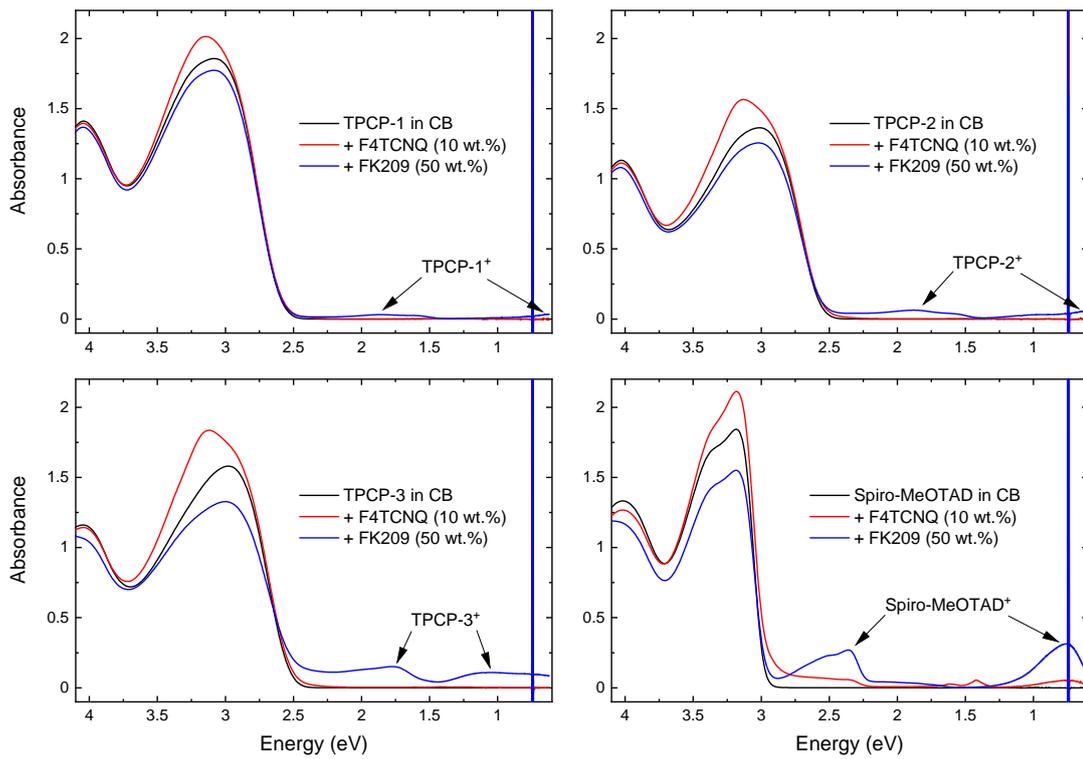


Abbildung 4.29: UV-Vis-NIR-Absorptionsspektren dotierter HTL-Lösungen in CB, lineare Darstellung.

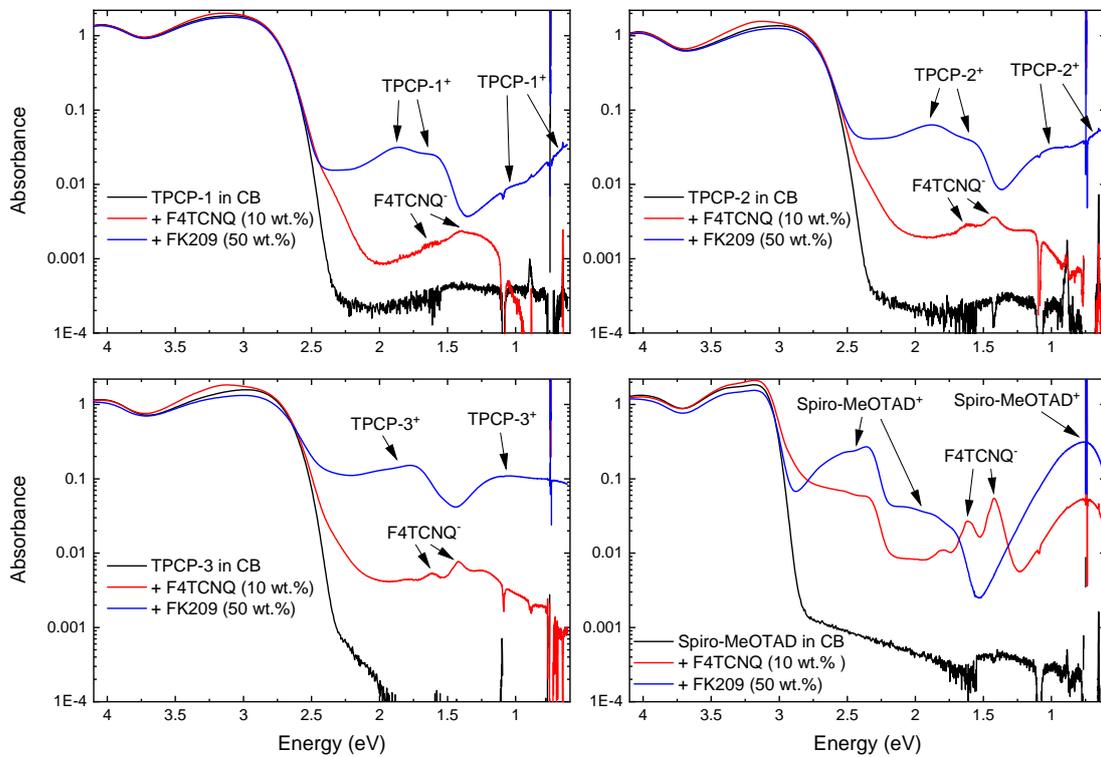


Abbildung 4.30: UV-Vis-NIR-Absorptionsspektren dotierter HTL-Lösungen in CB, logarithmische Darstellung.

einer FK209-Dotierung von (3 wt.%) nähert sich die Stromdichte der Sättigungsstromdichte der MIS-Struktur an (berechnet: $4,8 \text{ mA cm}^{-2}$). Bezogen auf die *doping*-CELIV-Messung verhält sich die 3 wt.-%-FK209-dotierte Spiro-MeOTAD-Schicht also fast wie ein Metall. Proben mit TPCP-3 zeigen bis auf die intrinsische Dotierung den gleichen Trend. Mit F4TCNQ-Dotierung war der Leckströme zu groß für akkurate Messungen.

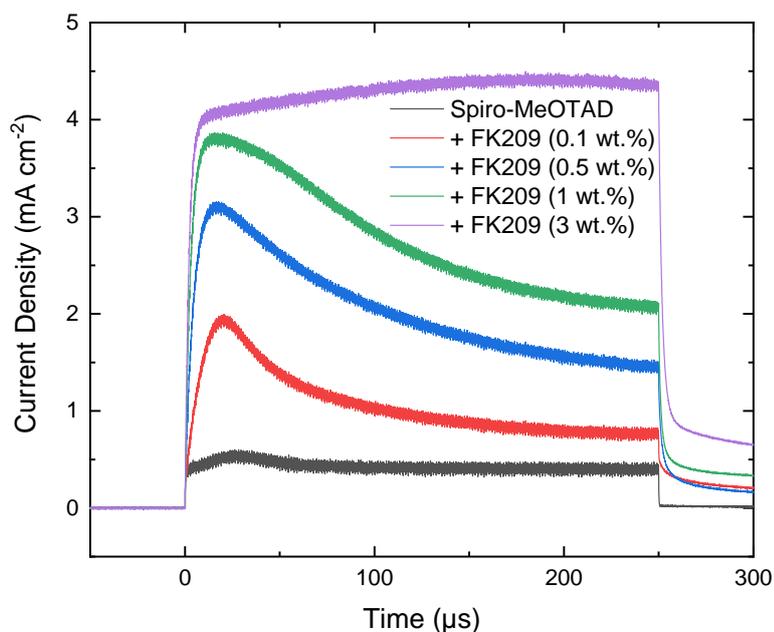


Abbildung 4.31: MIS-CELIV-Transienten im kapazitiven Regime ($A = 12 \text{ mV } \mu\text{s}^{-1}$). Durch die Dotierung des Spiro-MeOTADs mit 3 wt.-% FK209 wird der Sättigungsstrom des Bauteils erreicht.

Die Auswertung der *doping*-CELIV-Messungen wird üblicherweise mittels der Auftragung von J^{-2} über $A \cdot t$ oder $A \cdot t - V_{\text{inj}}$ durchgeführt. Bei *doping*-CELIV-Messungen an einer MIS-Struktur gibt es in dieser Auftragung einen Bereich, der exakt die gleiche Steigung hat, wie dies bei der Messung an einer diodenartigen Struktur der Fall wäre. Diese Steigung wird mittels einer linearen Regression bestimmt, um die Ladungsträgerkonzentration zu berechnen (Abb. 4.32). Die analytische Herleitung der Kennlinien von *doping*-CELIV-Messungen an MIS-Strukturen ist unveröffentlicht und wurde großzügigerweise von Oskar Sandberg (Swansea University) bereitgestellt, welcher auch die *doping*-CELIV Methodik an diodenartigen Strukturen publizierte.[63] Die Injektion von Ladungsträgern durch das Anlegen einer Vorspannung resultiert bei der Auftragung von J^{-2} über $A \cdot t - V_{\text{inj}}$ im Gegensatz zu herkömmlichem *doping*-CELIV nicht in aufeinander liegenden Kennlinien. Die durch die Ladungsträgerverarmung der Schichten erzeugte Steigung bleibt allerdings gleich. Gegen Ende der Spannungsrampe weist 1 wt.-%-FK209-dotiertes Spiro-MeOTAD einen Leckstrom auf, weswegen dort ein engerer Bereich für

die lineare Regression gewählt wurde. Die aus diesen Messungen bestimmten Ladungsträgerkonzentrationen N_p sind in Tab. 4.5 zusammengefasst und bei gleicher Dotierkonzentration in TPCP-3 höher als in Spiro-MeOTAD. Da für die Lochleitfähigkeit $\sigma = qp\mu$ gilt, konnte zudem die Lochmobilität der dotierten Schichten berechnet werden. Diese ist um etwa eine Größenordnung geringer als in undotierten Schichten, was nach Stand der Literatur auf durch Dotierung eingebrachte Coulombfallen zurückzuführen ist (Kapitel 2.1.3).

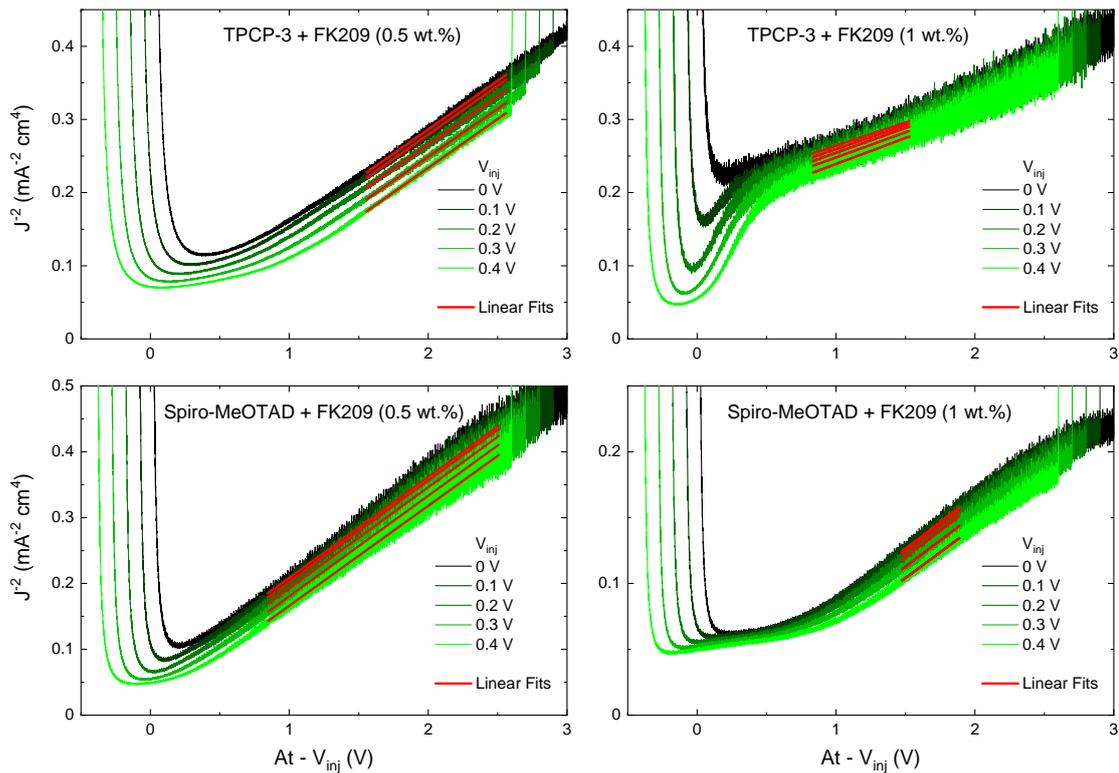


Abbildung 4.32: Auftragung der kapazitiven CELIV-Messungen als J^{-2} über $A \cdot t - V_{\text{inj}}$ zur Bestimmung der Steigung mittels linearer Regressionen. Geringere Steigungen entsprechen höheren Ladungsträgerkonzentrationen.

Um aus der Ladungsträgerkonzentration die Dotiereffizienz zu bestimmen, wurde zusätzlich die Anzahl der Dotiermoleküle pro Raumeinheit in der dotierten Schicht benötigt. Dafür wurde angenommen, dass die Massendichten der TPCP-3- und Spiro-MeOTAD-Schichten bei der Dotierung unverändert bleiben. Die Bestimmung der Massendichten erfolgte mittels Lösung von TPCP-3- und Spiro-MeOTAD-Dünnschichten bekannter Schichtdicke in Chlorbenzol. Zur Vermeidung von Inhomogenitäten wurden Substrate der Größe $25 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$ rotationsbeschichtet und anschließend wurde der äußere Rand mit einer Breite von 5 mm abgetrennt. Die resultierenden Substrate der Größe $15 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$ wurden in ein Glasfläschchen geeigneter Größe transferiert und die HTL-Schicht jeweils in 1,8 mL Chlorbenzol gelöst. Der Vergleich

Tabelle 4.5: Durch die Dotierung mit FK209 erzeugte Ladungsträgerkonzentrationen (*doping*-CELIV, kapazitives Regime) sowie Leitfähigkeiten (ohmsches Regime), aus denen die Lochmobilitäten der dotierten Materialien berechnet wurden. Die Kenntnis der Ladungsträgerkonzentration, der Dotierkonzentration und der Massendichte erlaubt die Bestimmung der Dotiereffizienz.

	N_p (10^{18} cm^{-3})	σ ($10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$)	μ_h ($10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	Dot.eff. (%)
TPCP-3 (0,5%)	$1,76 \pm 0,08$	$0,81 \pm 0,04$	$2,8 \pm 0,3$	67 ± 6
TPCP-3 (1%)	$3,46 \pm 0,16$	$1,10 \pm 0,05$	$1,9 \pm 0,2$	66 ± 6
Spiro (0,5%)	$1,56 \pm 0,08$	$0,78 \pm 0,04$	$3,0 \pm 0,3$	62 ± 5
Spiro (1%)	$3,00 \pm 0,14$	$1,30 \pm 0,06$	$2,6 \pm 0,3$	60 ± 5

von UV-Vis-Messungen dieser Lösungen mit Referenzlösungen bekannter Konzentration (Abb. 4.33 und 4.34) erlaubte die Berechnung der von den Substraten gelösten Masse. Unter Berücksichtigung der Standardabweichung der Schichtdickenmessungen ergaben sich Massendichten von $1,33 \pm 0,05 \text{ g cm}^{-3}$ und $1,29 \pm 0,03 \text{ g cm}^{-3}$ jeweils bei TCP-3 und Spiro-MeOTAD.

Dies ist eine erhebliche Abweichung von Literaturwerten der Dichte von Spiro-MeOTAD, welche $1,02 \pm 0,03 \text{ g cm}^{-3}$ (gleiche Methode) und $1,82 \text{ g cm}^{-3}$ (Gewichtsänderung einer Wafers) sind.[293, 294] Deswegen wurden die Kalibration des Profilometers, das experimentelle Vorgehen und die Berechnungen erneut überprüft. Die durchschnittlich gemessene Höhe einer 180 nm Referenzprobe stimmte innerhalb von 1 nm mit dem Referenzwert überein. Als weitere mögliche Fehlerquelle wurde das Pipettieren bei der Erstellung der Referenzlösungen in Betracht gezogen, aber die Abweichung der einzelnen Datenpunkte von der linearen Regression war gering. Zudem wurden zur Erstellung der Referenzlösungen absichtlich Lösungen mit höherem Volumen und höherer Konzentration als für die UV-Vis-Messungen nötig angesetzt, um Fehler beim Abwiegen der Materialien zu minimieren. Deswegen erscheint es plausibel, dass die Messwerte im Rahmen der angegebenen Standardabweichung korrekt sind. Aus dem Gewichtsanteil der Dotanden wurde mithilfe der Massendichte der HTLs die Anzahl der Moleküle pro Raumeinheit berechnet. Diese entspricht der maximal durch Dotierung erzeugbaren Ladungsträgerkonzentration, wenn von Erzeugung einer ganzzahligen Ladung pro Dotiermolekül ausgegangen wird (100% Dotiereffizienz). Das Verhältnis der gemessenen Ladungsträgerkonzentration zu diesem Wert ist die Dotiereffizienz. FK209 weist bei der Dotierung von TCP-3 eine etwas größere Dotiereffizienz auf ($67 \pm 6 \%$ und $66 \pm 6 \%$) als bei der Dotierung von Spiro-MeOTAD ($62 \pm 5 \%$ und $60 \pm 5 \%$). Allerdings ist die Standardabweichung der Dotiereffizienz vergleichsweise hoch. Gemessen am 150 meV größeren IP (PESA) von TCP-3 gegenüber Spiro-MeOTAD, ist TCP-3 also auch in der Dünnschicht exzellent mittels FK209 dotierbar.

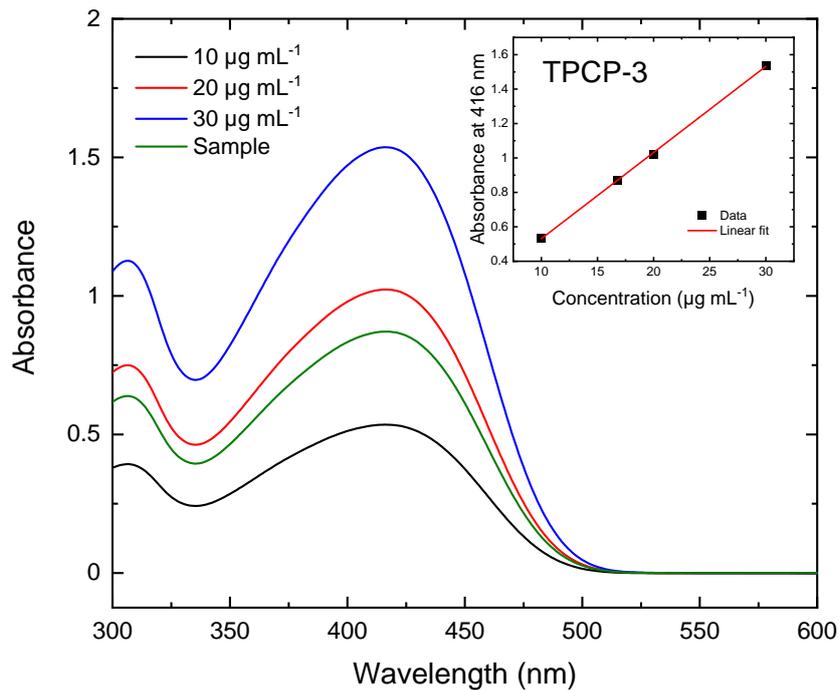


Abbildung 4.33: UV-Vis-Messungen zur Bestimmung der Massendichte von TPCP-3. Eine durch Ablösung einer TPCP-3-Schicht (Dicke: 101 ± 4 nm) gewonnene Lösung (Volumen: 1,8 mL, Chlorbenzol) wird mit Referenzlösungen bekannter Konzentration verglichen.

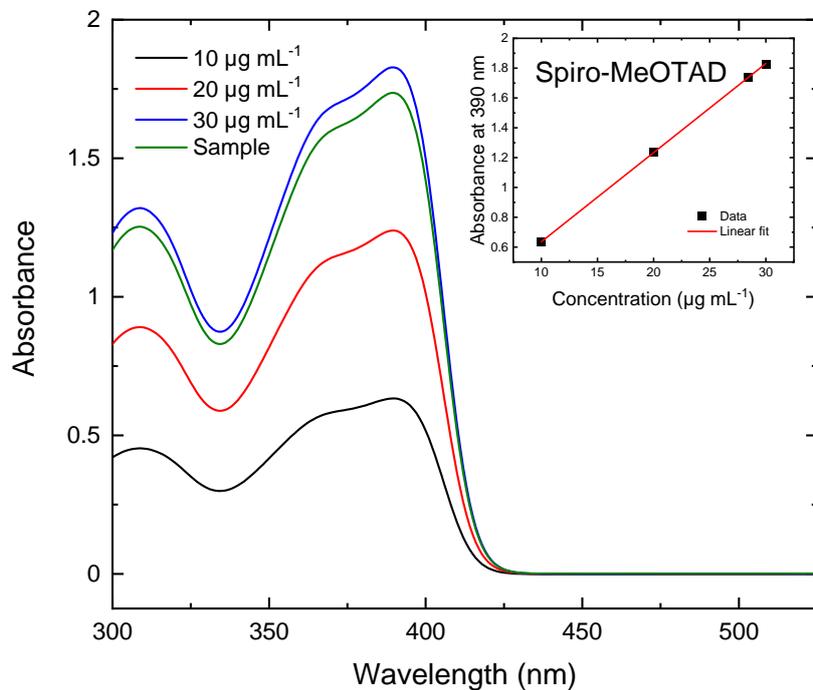


Abbildung 4.34: UV-Vis-Messungen zur Bestimmung der Massendichte von Spiro-MeOTAD. Eine durch Ablösung einer Spiro-MeOTAD-Schicht (Dicke: 176 ± 5 nm) gewonnene Lösung (Volumen: 1,8 mL, Chlorbenzol) wird mit Referenzlösungen bekannter Konzentration verglichen.

4.5.5 Vergleich von dotiertem TPCP-3 und dotiertem Spiro-MeOTAD in Solarzellen

TPCP-3 ist aufgrund seiner hohen Löslichkeit ($> 50 \text{ g L}^{-1}$ in CB), konkurrenzfähigen Ladungsträgermobilität ($\mu_{\text{h}} = 2,7 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) und der guten Dotierbarkeit der vielversprechendste Kandidat aus der Gruppe der neu entwickelten HTLs. Deswegen wurden abschließend Solarzellen mit TPCP-3 als HTL und mit Spiro-MeOTAD als HTL verglichen, wobei als Dotanden LiTFSI + tBP, LiTFSI + tBP + FK209, F4TCNQ und FK209 zum Einsatz kamen. Thermisches Ausheizen bei 70°C offenbart zudem mögliche Stabilitätsprobleme. Abb. 4.35 zeigt repräsentative JV-Kennlinien aller HTL-Varianten vor und nach dem Ausheizen. Eine Zusammenfassung der Solarzellenstatistik befindet sich im Anhang (Abb. A.2 und A.3). Die S-Formen der Kennlinien der intrinsischen HTLs sind hier stärker ausgeprägt als bei den zuvor gezeigten Solarzellen mit DiPCPs, weil höher konzentrierte Lösungen (30 g L^{-1} vs. 10 g L^{-1}) zur Aufbringung der Schichten verwendet wurden, was in höheren Schichtdicken resultierte. Solarzellen mit LiTFSI + tBP- und LiTFSI + tBP + FK209-dotiertem TPCP-3 haben sogar noch stärker ausgeprägte S-Formen (Abb. 4.35a), als hätten die eingebrachten Dotanden die Leitfähigkeit der HTL reduziert, obwohl FK209 alleine TPCP-3 oxidieren kann. Einen Hinweis auf den dahinterstehenden Prozess liefert die Farbänderung von LiTFSI + tBP + FK209-dotiertem TPCP-3 in Lösung über Zeit (Abb. A.4). Während FK209-dotiertes TPCP-3 über 21 h seine dunkle Färbung beibehält, wird LiTFSI + tBP + FK209-dotiertes TPCP-3 bereits unmittelbar nach dem Ansetzen der Lösung etwas blasser und zeigt nach 21 h nahezu die Färbung undotierten TPCP-3s. Im direkten Vergleich ändert sich die Farbe von LiTFSI + tBP + FK209-dotiertem Spiro-MeOTAD nicht sichtbar. Dennoch kann an Spiro-MeOTAD erlangtes Wissen möglicherweise den bei dotiertem TPCP-3 stattfindenden Prozess erklären. Lamberti et al.[291] stellten den Verlust der Dotierung von Spiro-MeOTAD sowohl im festen Zustand als auch in Lösung fest, wenn tBP vorhanden war. Sie brachten dieses Phänomen mit einem Ladungstransfer von Spiro-MeOTAD⁺ zu tBP und der Bildung eines Addukts zwischen dem dann geladenen tBP⁺ mit einem weiteren Spiro-MeOTAD⁺-Kation in Verbindung. Eine ähnliche Interaktion könnte zwischen TPCP-3⁺ und tBP stattfinden, aber mit einer erhöhten Reaktionsrate im Vergleich zu Spiro-MeOTAD oder einem ungünstigerem Gleichgewicht. Die nur FK209-dotierte TPCP-3-Lösung zeigt über den gleichen Zeitraum keine Entfärbung und in Solarzellen einen deutlich besseren Füllfaktor ($59 \pm 6 \%$). Die vergleichsweise hohe Standardabweichung ist überwiegend das Ergebnis der Berücksichtigung beider Messrichtungen in der Auswertung. Bei separater Betrachtung beträgt diese nur 2 %, der Füllfaktor ist also gut reproduzierbar. Gleiches gilt für F4TCNQ-dotiertes TPCP-3, welches einen Füllfaktor von $62 \pm 6 \%$ zeigt. Dafür ist die bei F4TCNQ-Dotierung erzielte V_{OC} geringer als bei FK209-Dotierung ($0,97 \pm 0,01 \text{ V}$ vs. $1,00 \pm 0,03 \text{ V}$).

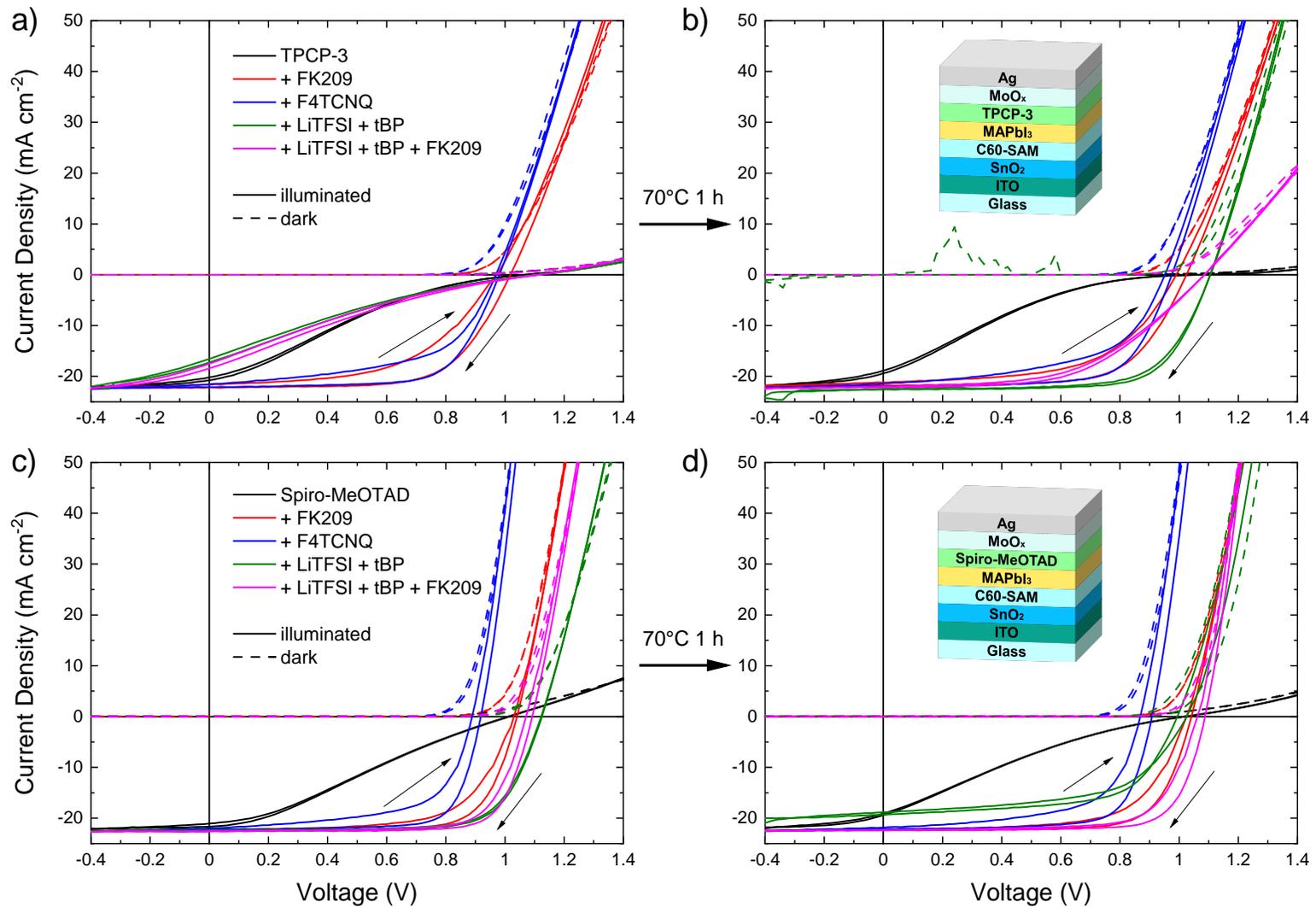


Abbildung 4.35: MAPbI₃-Solarzellenkennlinien mit dotiertem TPCP-3 und dotiertem Spiro-MeOTAD als HTL vor und nach dem Ausheizen der Solarzellen bei 70 °C. Die JV-Kennlinien der Solarzellen mit den LiTFSI + tBP-dotierten HTLs werden durch das Ausheizen stark verändert, während die Kennlinien bei FK209- und F4TCNQ-Dotierung durch das Ausheizen kaum verändert werden. Die Solarzellen mit LiTFSI + tBP-dotiertem Spiro-MeOTAD werden durch die Zugabe von FK209 stabilisiert.

Die Kennlinien der Solarzellen mit dotiertem Spiro-MeOTAD zeigen keinerlei S-Form (Abb. 4.35c). Auffällig ist hier die stark von der Dotierung abhängige Leerlaufspannung. Die Solarzellen mit F4TCNQ-dotiertem Spiro-MeOTAD erzielen die geringste Leerlaufspannung ($V_{OC} = 0,91 \pm 0,02$ V), während die Solarzellen mit intrinsischem und FK209-dotiertem Spiro-MeOTAD höhere Leerlaufspannungen von $1,01 \pm 0,01$ V und $1,03 \pm 0,01$ V erreichen. Mit LiTFSI + tBP + FK209- und LiTFSI + tBP-Dotierung erzielen die Solarzellen jeweils Leerlaufspannungen von $1,08 \pm 0,02$ V und $1,12 \pm 0,01$ V. Wie im Experiment zur Dotierung mittels Ionenaustausch bereits beobachtet wurde, ist für das Erreichen hoher Leerlaufspannungen tBP als Zusatz vonnöten und F4TCNQ-Dotierung reduziert die V_{OC} . Die Solarzellen mit FK209-dotiertem Spiro-MeOTAD weisen hier jedoch sogar eine höhere V_{OC} auf als die Solarzellen mit intrinsischem Spiro-MeOTAD. Somit scheint FK209-Dotierung von Spiro-MeOTAD keine zusätzliche Grenzflächenrekombination einzubringen und könnte im Gegenteil sogar passivierend wirken. Die zuvor diskutierte FK209-Dotierung von TPCP-3 führte in Solarzellen jedoch zu geringeren Leerlaufspannungen im Vergleich zu Solarzellen mit intrinsischem TPCP-3. Weitere Untersuchungen dieses Umstandes benötigen sehr sensitive Messungen der PLQY zur Quantifizierung der Aufspaltung der Quasiferminiveaus.[187]

Das Ausheizen der Solarzellen mit TPCP-3-HTLs bei 70°C für eine Zeitspanne von einer Stunde erhöht den Wirkungsgrad bei LiTFSI + tBP- und LiTFSI + tBP + FK209-Dotierung von $3,3 \pm 1,1$ % und $3,3 \pm 0,7$ % auf $16,5 \pm 0,8$ % und $11,5 \pm 1,6$ %. Nach der reduzierten S-Form und der hohen Steigung in Durchlassrichtung zu urteilen, muss dabei die Leitfähigkeit der HTL stark erhöht worden sein. Dieser Effekt ist im Fall der LiTFSI + tBP + FK209-Dotierung stärker ausgeprägt als im Fall von nur LiTFSI + tBP-Dotierung. Gleichzeitig zeigen aber einige der Solarzellen mit LiTFSI + tBP-dotiertem TPCP-3 vor und nach dem Ausheizen Durchbrüche, wie z.B. bei der in Abb. 4.35 dargestellten Dunkelkennlinie. Zudem weisen diese HTL-Schichten bereits unmittelbar nach ihrer Prozessierung feine Risse auf. Zugabe von FK209 kann diese Risse eliminieren und die Anzahl der Durchbrüche reduzieren. Spiro-MeOTAD zeigt bei gleicher Dotierung ein ganz anderes Verhalten. Wird nur LiTFSI + tBP-dotiert, sinkt der Wirkungsgrad beim Ausheizen von $17,8 \pm 1,0$ % auf $11,5 \pm 1,2$ %, was mit einer Verringerung aller Solarzellenparameter verbunden ist. Wird jedoch zusätzlich mit FK209 dotiert, sinkt der Wirkungsgrad nur von $18,4 \pm 0,6$ % auf $17,7 \pm 0,9$ %. Die Zugabe des FK209s stabilisiert LiTFSI + tBP-dotiertes Spiro-MeOTAD also signifikant. Das so unterschiedliche Verhalten von TPCP-3 und Spiro-MeOTAD bei LiTFSI + tBP-Dotierung hebt die Komplexität dieses Dotiersystems hervor. Die geringe Stabilität ist die Hauptmotivation zur Erforschung anderer Dotanden. Tatsächlich sind in diesem Ausheizversuch F4TCNQ- oder FK209-dotierte HTLs sowohl bei Solarzellen mit TPCP-3 als auch bei Solarzellen mit Spiro-MeOTAD stabiler als LiTFSI + tBP-dotierte Referenzen. Allerdings sind die V_{OC} und der Wirkungsgrad durch den fehlenden passivieren-

den Effekt des tBPs limitiert. Eine naheliegende Idee wäre die Kombination FK209 + tBP, um zumindest die Verwendung des LiTFSIs zu vermeiden. Allerdings tritt bei entsprechenden Lösungen mit TPCP-3 + FK209 + tBP eine Entfärbung (Verlust der Dotierung) innerhalb weniger Minuten auf (Abb. A.4). Somit ist FK209 zwar ein exzellenter Dotand für TPCP-3 und Spiro-MeOTAD, aber es stellt sich die neue Herausforderung, die Perowskit / HTL-Grenzfläche zu passivieren, ohne die Dotierung der HTL zu gefährden.

Auch vor dem hier beschriebenen Experiment wurden bereits TPCP-3- und Spiro-MeOTAD-Schichten in Solarzellen mit FK209-Dotierung versehen und dort lagen die Wirkungsgrade näher beieinander als bei den hier dargestellten Daten. Die Ursache dafür könnten verschiedene Zeitspannen zwischen dem Ansetzen und der Nutzung der FK209-dotierten HTL-Lösungen sein, wenn das Ausfallen von Material aus FK209-dotierten TPCP-1- und TPCP-2-Lösungen bedacht wird.

Des Weiteren wurden Passivierungsversuche mit neuen 2D/3D-Perowskit-Heterostrukturen (basierend auf Carbazolsalzen), BCP, 1,10-Phenantrolin und 4,7-Dimethyl-1,10-Phenantrolin in dieser Arbeit durchgeführt. Die 2D/3D-Perowskit-Heterostrukturen konnten zwar teilweise die erzielte PLQY gegenüber unmodifiziertem MAPbI₃ erhöhen, aber blieben dabei hinter der in Kapitel 3.4.2 diskutierten Passivierung mittels n-BABr zurück. Es wäre also eher eine Optimierung des n-BABr-Prozesses zielführend als weitere Arbeit an den Carbazolsalzen. Die Zugabe von 1,10-Phenantrolin führte genau wie tBP zum Verlust der Dotierung in TPCP-3 + FK209-Lösungen und die Zugabe von 1,10-Phenantrolin zu einer Spiro-MeOTAD + LiTFSI-Lösung zerstörte bei der Rotationsbeschichtung die darunterliegende Perowskitschicht. Das gleiche geschah bei direkter Beschichtung von MAPbI₃ mit 1,10-Phenantrolin und 4,7-Dimethyl-1,10-Phenantrolin. Vermutlich ist die Koordination dieser Liganden mit Pb²⁺ stark genug, um MAPbI₃ anzulösen. Insofern ist es bemerkenswert, dass durch Zhao et al.[295] die Integration von 1,10-Phenantrolin in eine HTL-Molekülstruktur gelang, ohne dass dies problematisch für die Prozessierung von Solarzellen mit dieser HTL war. Als weiterer Passivierungskandidat für zukünftige Untersuchungen steht *N*-Phenylglycin zur Verfügung, welches nach Zhang et al.[296] mittels Koordination, Wasserstoffbrückenbindungen und Van-der-Waals-Wechselwirkungen alle an der Perowskitoberfläche auftretenden Defekte passivieren kann.

5 Einfluss der Substitution des A-Platz-Kations auf die Ferroelektrizität in MAPbI₃

Das in MAPbI₃ den A-Platz einnehmende MA-Kation lässt sich mit anderen Kationen wie Cs, FA und GA substituieren (Kapitel 2.6.5). Mit FA existiert dabei keine Mischbarkeitslücke, sodass über alle Verhältnisse Mischkristalle gebildet werden.[39, 142] Guanidinium und Cäsium können nur teilweise MA ersetzen, bevor es zu einer Phasenseparation kommt.[145, 297] Es ist von Interesse, welchen Einfluss die Substitution des A-Platz-Kations auf ferroelektrische Domänen hat. Zu diesem Zweck wurden von MAPbI₃ ausgehend graduell GA, Cs und FA eingebracht und der MA-Anteil entsprechend reduziert. Die Kationenvariationen wurden anhand der prozentualen Anteile der für den A-Platz bestimmten Kationen im Präkursorgemisch benannt (z.B. GA5MA95 für 5% Guanidinium und 95% Methylammonium). Die aus den Präkursorlösungen prozessierten Schichten wurden dann per XRD und PFM vermessen, um die Kristallstruktur und das Vorhandensein ferroelektrischer Domänen zu korrelieren. In den XRD-Messungen diente Glas mit einer dünnen PTAA-Schicht als Substrat. ITO wurde hier vermieden, um keine zusätzlichen Reflexe bei den Messungen zu erzeugen. In allen PFM-Messungen befand sich zusätzlich ITO zwischen Glas und PTAA. In der Ecke der Substrate wurde die ITO-Oberfläche freigekratzt, um sie mit Silberleitlack kontaktieren und als unteren elektrischen Kontakt verwenden zu können. Die Messspitze des Rasterkraftmikroskops diente als obere Elektrode. Vorherige Untersuchungen hatten ergeben, dass die Polarisation texturierter MAPbI₃-Dünnschichten bevorzugt in der Ebene orientiert ist.[159, 160] Alle in dieser Arbeit dargestellten PFM-Messungen wurden deswegen mittels LPFM vermessen. Bei allen Versuchen, VPFM-Messungen an den Proben durchzuführen, wurde nur mit der Topographie korrelierter Kontrast festgestellt. Dieses Übersprechen der Topographie war auch in LPFM-Messungen zu sehen. Es entsteht vor allem durch Verschiebung der Resonanzfrequenz des Feder-Probensystems.[180] Messungen in Nähe der Resonanzfrequenz (LPFM: 250 kHz, Bruker SCM-PIC-V2) waren jedoch zur Signalverstärkung notwendig. Als Anregung wurde eine sinusförmige Spannung mit einer Amplitude von 2 V gewählt.

Hier wird zunächst als Referenz auf die PFM-Messung einer MAPbI₃-Schicht eingegangen. In Abb. 5.1 sind die Messkanäle Topographie, Ablenkungsfehler, Amplitude, Phase, Quadratur und Inphase dargestellt. Die Topographie der Probe zeigt Körner mit Größen bis zu 1 µm und

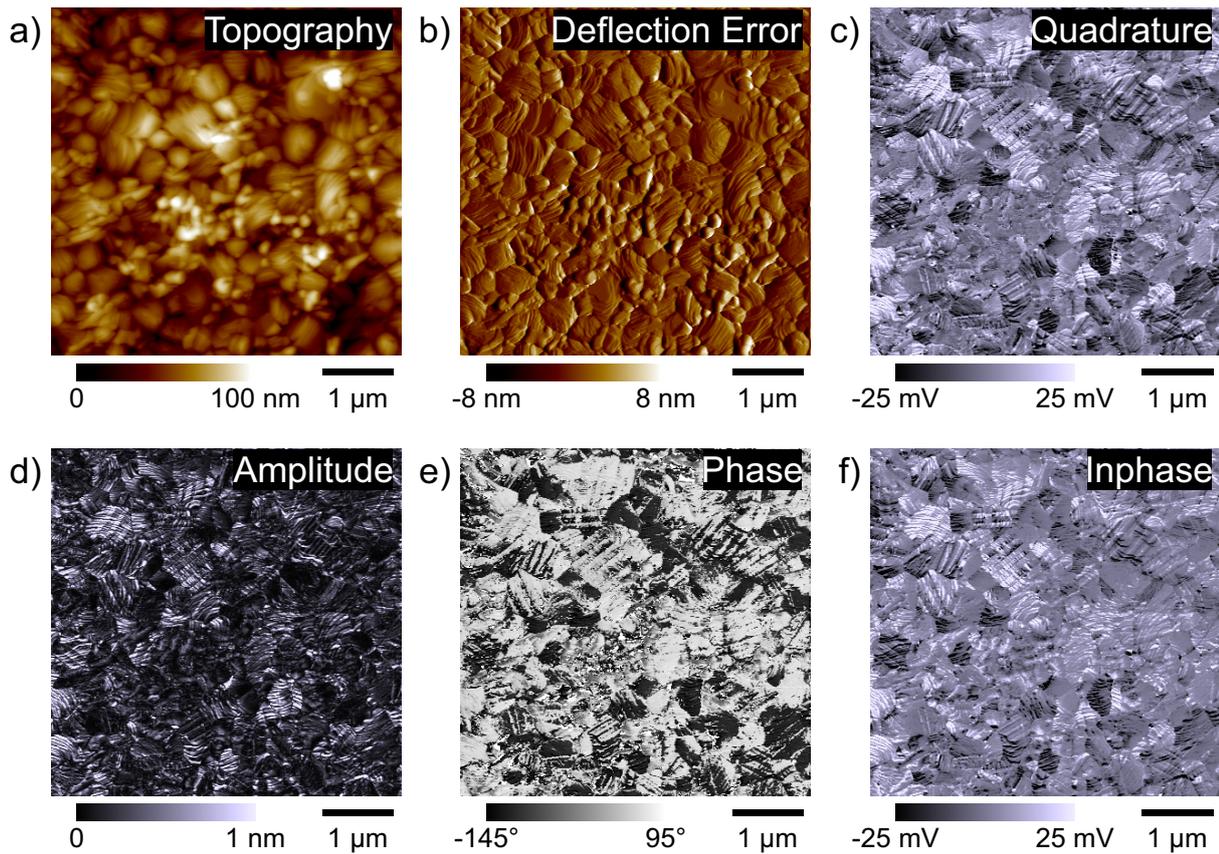


Abbildung 5.1: LPFM-Messdaten von MAPbI₃-Dünnschichten. a) Topographie, b) Ablenkungsfehler, c) Quadratur, d) Amplitude, e) Phase und f) Inphase. Im PFM-Signal sind sowohl Muster zu erkennen, die direkt mit der Topographie korrelieren, als auch Streifenmuster, welche nicht direkt mit der Topographie korrelieren. Bei Letzterem handelt es sich um ferroelektrische Domänen.[32, 33]

eine quadratische Rauigkeit von 14,3 nm. Der Ablenkungsfehler ist der Nachregelfehler der Federverbiegung (Topographiemessung) und hilft allgemein bei der Identifikation von Korngrenzen, die in der Topographie weniger offensichtlich sind. Außerdem sind lokale Steigungsänderungen wie Stufen besser erkennbar. Der Vergleich des Ablenkungsfehlers und des PFM-Signals kann deswegen nützlich zur Identifikation von durch das Übersprechen der Topographie entstehendem Kontrast sein. Der Zusammenhang von Amplitude, Phase, Quadratur und Inphase wird in Kapitel 2.7.2 diskutiert. Die hier untersuchten Proben zeigen zwar einen gewissen Amplituden- und Phasenkontrast, aber dies ist nicht immer Kontrast zwischen Domänen, sondern teilweise nur Kontrast zwischen Domänenwänden und Domäneninnerem. In der Vergangenheit wurde mit dem gleichen Rasterkraftmikroskop bereits ein klarerer Domänenkontrast gemessen.[32] Dass der Kontrast hier schwächer ist, liegt vermutlich an der stufenreicheren Topographie und den kleineren Körnern, welche durch den hier verwendeten Perowskitprozess bedingt sind. Auch der elektrische Kontakt des Perowskits zur darunterliegenden Elektrode könnte eine Rolle spielen. Die mittlere Phase ist in dieser Messung nicht mittels der Phase des Lock-in Verstärkers auf 0° angepasst, weswegen die Skala der Phase verschoben dargestellt ist. Dies hat weiterhin zur Folge, dass Domänenkontrast nicht nur in der Quadratur sichtbar ist, sondern auch in der Inphase. Die Darstellung der Quadratur oder der Inphase kann hilfreich sein, um den Domänenkontrast besser sichtbar zu machen. Bei den folgenden Messungen werden zugunsten der Übersichtlichkeit nicht alle Messkanäle gezeigt.

5.1 Ferroelektrizität in (GA,MA)PbI₃-Dünnschichten

Als Erstes wird das 217 pm große MA-Kation graduell durch das mit 278 pm erheblich größere GA-Kation ersetzt.[139] Während GA₅MA₉₅ und GA₁₀MA₉₀ noch ähnliche Korngrößen wie MA₁₀₀ zeigen, werden die Korngrößen ab GA₁₅MA₈₅ kleiner (Abb. 5.2). Außerdem sind bei GA₅MA₉₅ und GA₁₀MA₉₀ in der PFM-Quadratur Domänen sichtbar. Bei GA₁₅MA₈₅ hingegen können keine Domänen mehr identifiziert werden. Dies wirft die Frage auf, ob nur aufgrund der Topographie und der Korngröße keine Domänen mehr gemessen werden können, oder ob die Verbindung nicht mehr ferroelektrisch ist. Wie in Kapitel 3.2.2 beschrieben, können Körner durch Ausheizen mit NMP-Lösungsmittelatmosphäre vergrößert werden, was hier erneut angewandt wird, um bessere PFM-Messungen durchführen zu können. Abb. 5.3 zeigt Körner mit einem erhöhten Durchmesser von bis zu 1,5 µm. Überlagert sind allerdings Nadelstrukturen, welche bei der MA₁₀₀- und der GA₅MA₉₅-Probe noch recht breit sind und dann mit einem höherem GA-Anteil dünner werden. In der Quadratur des PFM-Signals zeigen die Nadeln keinen Domänenkontrast, weshalb es sich dabei wahrscheinlich nicht um MAPbI₃ handelt. Bleiodid und das Addukt PbI₂·Thioharnstoff wiederum neigen zur Bildung solcher Nadel-

strukturen. Abgesehen von den Nadelstrukturen ist der Domänenkontrast tatsächlich stärker als zuvor. Auch wenn der Kontrast mit steigendem GA-Anteil abnimmt, können bei jeder der Zusammensetzungen Domänen identifiziert werden. Insbesondere bei der GA25MA75-Probe ist die Messung jedoch mit Scan-Artefakten (horizontale Linien) durchzogen und Domänen sind nur vereinzelt erkennbar.

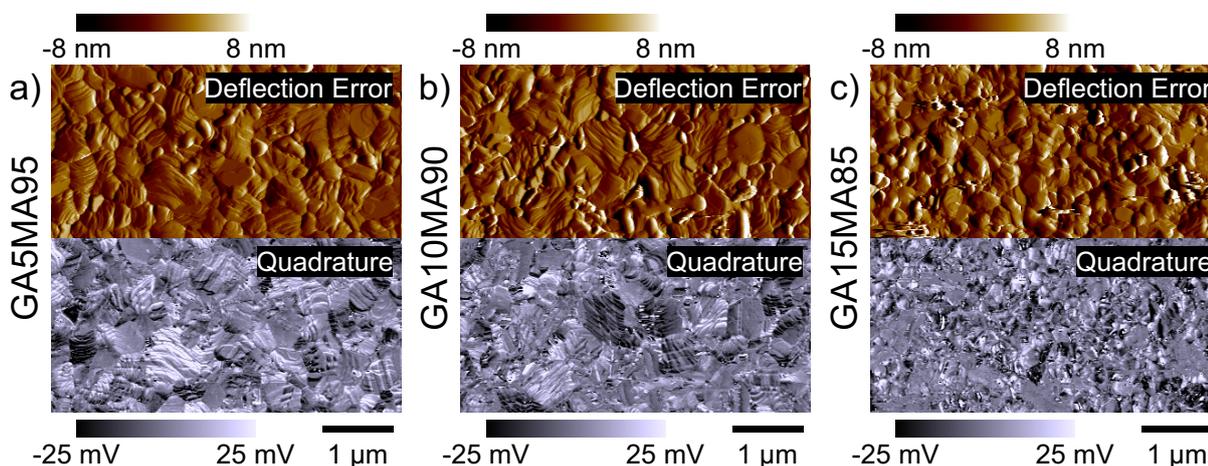


Abbildung 5.2: LPFM-Messdaten von Schichten, bei denen ein Teil der Methylammoniumkationen durch Guanidinium ersetzt wurde. Der Ablenkungsfehler gibt einen Eindruck der Kornstruktur. In der Quadratur des PFM-Signals sind bei den Zusammensetzungen GA5MA95 und GA10MA90 Domänenstrukturen zu erkennen.

Zur weiteren Interpretation ist Wissen über die vorhandenen Kristallphasen unabdingbar. Deswegen wurden die in NMP-Lösungsmittelatmosphäre ausgeheizten Proben per XRD in Bragg-Brentano-Geometrie vermessen. Abb. 5.4 zeigt die entsprechenden Diffraktogramme. Es sind bei allen Zusammensetzungen Reflexe einer tetragonalen Perowskitphase analog zu β -MAPbI₃ vorhanden. Zusätzlich gibt es einen Reflex bei $8,2^\circ$, welcher charakteristisch für das Addukt aus überschüssigem Bleiodid und Thioharnstoff ist.[298] Dieses Addukt muss hochtexturiert vorliegen, da es keinen weiteren Reflex dieser Phase gibt. Möglicherweise hat das Ausheizen unter der NMP-Lösungsmittelatmosphäre die Bildung des PbI₂·Thioharnstoff-Addukts begünstigt. Passend zum Vorhandensein des Addukts ist trotz des Bleiodidüberschusses im Prozess kein dem Bleiodid zuzuordnender Reflex präsent. Demnach muss die bei der MA100-Probe in PFM beobachtete Nadelstruktur dem Addukt entsprechen. Die am stärksten ausgeprägten Reflexe der ebenfalls hochtexturierten tetragonalen Perowskitphase verlieren mit zunehmendem GA-Anteil an Intensität, was auf eine reduzierte Kristallinität hindeutet. Der durch Oktaederverdrehung (Kapitel 2.6.6) entstehende Überstrukturreflex bei $23,6^\circ$ bis $23,7^\circ$ ist bei allen Proben vorhanden (vergrößerter Ausschnitt der Diffraktogramme im Anhang, Abb. A.5). Ab einem GA-Anteil von 10% auf dem A-Platz entsteht beim Winkel $11,3^\circ$ ein neuer Reflex, welcher nach Jodlowski et al.[145, 299] von einer 1D-GAPbI₃-Phase stammt. Dieser Reflex weist bei der GA25MA75-

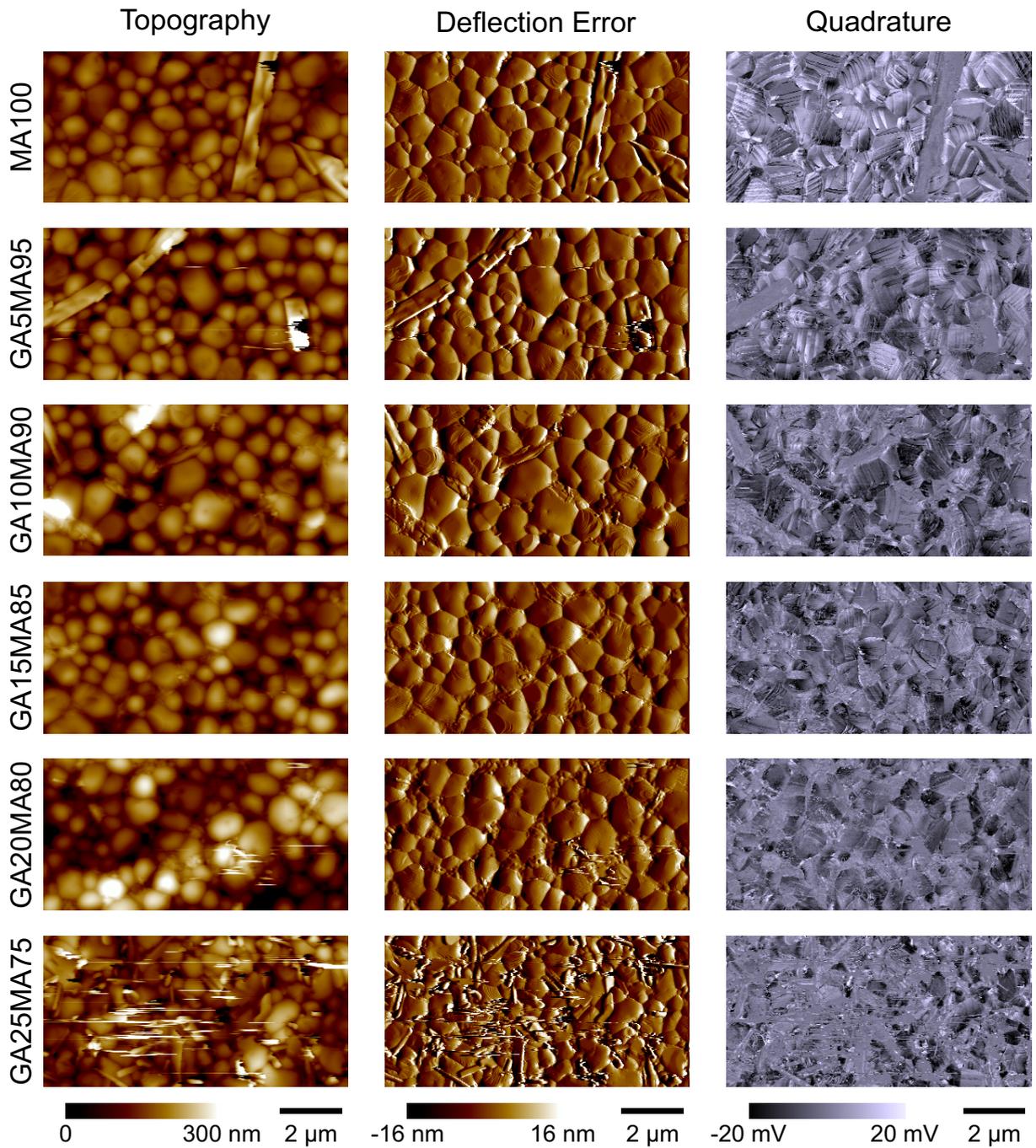


Abbildung 5.3: LPFM-Messdaten von in NMP-Lösungsmittelatmosphäre ausgeheizten Dünnschichten, bei denen ein Teil der Methylammoniumkationen durch Guanidinium ersetzt wurde. Jede Spalte entspricht einem Messkanal und jede Zeile einer Kationenzusammensetzung.

Probe eine besonders hohe Intensität auf. Die zusätzliche 1D-GAPbI₃-Phase könnte die feinen Nadelstrukturen, die in den PFM-Daten bei hohen GA-Anteilen auftreten, erklären.

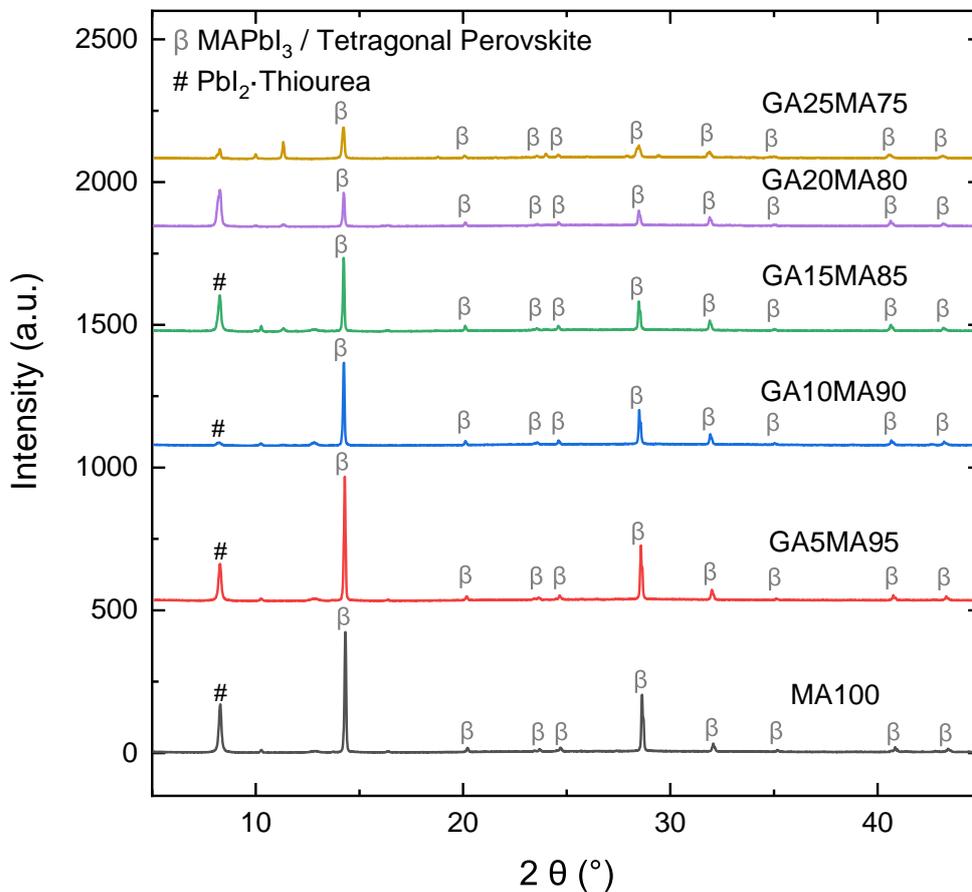


Abbildung 5.4: Diffraktogramme der in NMP-Lösungsmittelatmosphäre ausgeheizten Schichten, bei denen ein Teil der Methylammoniumkationen durch Guanidinium ersetzt wurde. Alle Proben weisen eine tetragonale Perowskitphase auf.

Das Gesamtbild der PFM-Daten und der Diffraktogramme spricht dafür, dass die Perowskitphase bis zur Mischbarkeitsgrenze ferroelektrisch bleibt. Dies wird dadurch unterstützt, dass alle Proben eine Oktaederverdrehung aufweisen, was durch Breternitz et al.[33] in Verbindung mit dem Auftreten von Ferroelektrizität in MAPbI₃ gebracht wurde. Der abnehmende Domänenkontrast könnte auf eine reduzierte Polarisationsstärke hindeuten, aber die während der PFM-Messungen genutzte Resonanzverstärkung verhindert eine quantitative Bestimmung der Polarisation.

5.2 Ferroelektrizität in (Cs,FA,MA)PbI₃-Dünnschichten und ihr Einfluss auf Solarzellenkenngrößen

Als Nächstes wurde MA graduell durch das ebenfalls größere FA-Kation (253 pm) ersetzt (FAMA-Serie).[139] Da FA über den vollen Zusammensetzungsbereich mit MA auf dem A-Platz mischbar ist,[39, 142] wurden hier keine Probleme durch Phasenseparation beobachtet. FA-reiche Organik-Bleihalogenid-Perowskite sind kubisch.[39, 142, 143, 148, 150, 300] Demnach muss von tetragonalem MAPbI₃ ausgehend mit steigendem FA-Anteil ein Phasenübergang ins Kubische zu beobachten sein. Kubische Kristalle können nicht ferroelektrisch sein, da es keine polaren kubischen Punktgruppen gibt. Allerdings gestaltet sich die präzise Bestimmung der Kristallphase in OMH-Perowskiten schwer, da das organische Kation je nach Kristallphase keine Ordnung oder Vorzugsorientierungen aufweist, die in Beugungsexperimenten schwer zu identifizieren sind.[33, 155, 301–304] Hier wird erforscht, ob Mischkristalle mit MA und FA auf dem A-Platz über den mittels XRD bestimmbaren Phasenübergang hinweg ferroelektrische Domänen zeigen und wie der Phasenübergang Solarzellenparameter beeinflusst. Das Einbringen einer kleinen Menge Cäsium ist ein bei Multi-Kation-Perowskiten übliches Vorgehen und wird mit höherer Reproduzierbarkeit und verbesserter thermischer Stabilität assoziiert.[300] Deswegen wurde in einer weiteren Probenreihe 5% Cäsium auf dem A-Platz eingebracht und erst dann MA durch FA substituiert (CsFAMA-Serie).

Nach Breternitz et al.[33] ist die Methylammonium-Iod Interaktion durch Wasserstoffbrückenbindung, welche zu einem Versatz von Iod aus der ab-Ebene führt, die treibende Kraft für das Auftreten von Ferroelektrizität in tetragonalem MAPbI₃ (siehe auch Kapitel 2.6.6). Des Weiteren begünstigt diese Interaktion die Verdrehung der PbI₆-Oktaeder gegeneinander, weshalb hier dem durch die Oktaederverdrehung entstehenden Überstrukturefflex besondere Aufmerksamkeit gewidmet wird. Abb. 5.5 zeigt einen Ausschnitt der Diffraktogramme von an den FAMA- und CsFAMA-Serien durchgeführten XRD-Messungen (in Bragg-Brentano-Geometrie). Die Diffraktogramme beider Serien weisen nur bei einem MA-Anteil $\geq 90\%$ den Überstrukturefflex auf. Da die Oktaederverdrehung charakteristisch für die tetragonale Phase von MAPbI₃ ist, aber nicht in der kubischen Phase auftritt, wird dies vorläufig als der tetragonal-kubische Phasenübergang betrachtet. In einem anderen Satz Messungen an einem heißen Sommertag zeigte FA10MA90 keinen Überstrukturefflex (im Gegensatz zu den in Abb. 5.5 dargestellten Daten). Effektiv wird durch die Substitution der MA-Kationen mit FA-Kationen die Curie-Temperatur der Mischkristalle immer geringer, was den Phasenübergang immer weiter in Richtung der Raumtemperatur (oder darunter) verschiebt. Dies erklärt das unterschiedliche Verhalten der FA10MA90-Dünnschichten in den beiden Versuchen: Im Sommer lag die Umgebungstemperatur während der XRD-Messungen höher als die Curie-Temperatur der FA10MA90-

Probe. Francisco-López et al.[39] und Weber et al.[142] bestimmten bei FA10MA90 Curie-Temperaturen zwischen 30 °C und 40 °C. Da die PFM-Messungen in dieser Arbeit in einer besser temperierten Umgebung durchgeführt wurden, ist dort vom Vorliegen der FA10MA90-Dünnschichten in der tetragonalen Phase auszugehen (entsprechend der in Abb. 5.5 gezeigten Diffraktogramme).

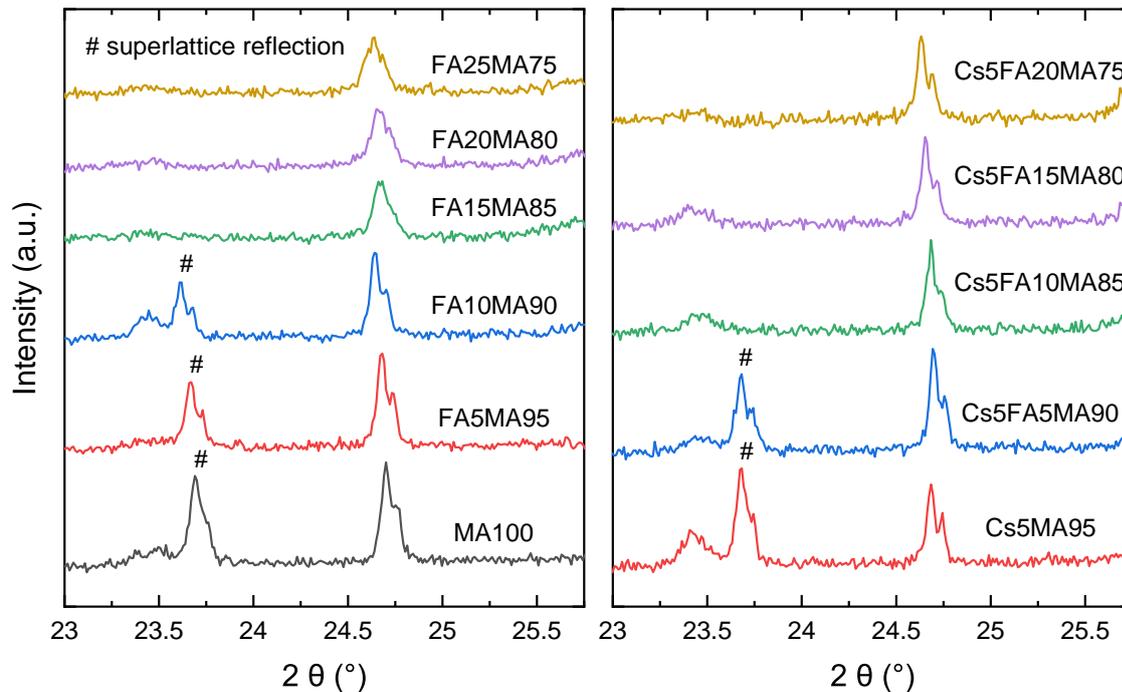


Abbildung 5.5: Winkelausschnitt der Diffraktogramme der FAMA- und CsFAMA-Serien. Nur Proben mit $\geq 90\%$ MA auf dem A-Platz weisen den durch die Oktaederverdrehung entstehenden Überstrukturreflex bei 23,6° bis 23,7° auf. Abbildung aus [305], veröffentlicht unter der Lizenz CC BY 4.0, 2022.

Da bei CsFAMA-Proben mit hohem MA-Anteil kaum Literaturdaten existieren, wurde für diese Serie zusätzlich ein Synchrotronröntgenbeugungsexperiment mit einem 2D-Detektor arrangiert. Diese Messungen wurden von Manuel Hinterstein durchgeführt und mittels der *Strain, Texture, and Rietveld Analysis for Piezoceramics* (STRAP)-Methode zu einem Strukturmodell mit Texturinformationen verfeinert.[306] Repräsentative Verfeinerungen der Beugungsdaten einer tetragonalen (Cs5FA5MA90) und einer kubischen (Cs5FA15MA80) Probe sind in Abb. 5.6 dargestellt. Beide Verfeinerungen zeigen eine stark texturierte Bleiiodidphase, welche durch den Bleiiodidüberschuss im Präkursorgemisch zustande kommt. Die Perowskitphase in den Proben ist ebenfalls texturiert, aber allgemein nimmt die Texturierung mit sinkendem MA-Anteil ab. Außerdem verändert sich die Tetragonalität der Proben. Um die aus den Verfeinerungen erhaltenen Gitterparameter zu veranschaulichen, wurden diese in pseudokubische Gitterparameter konvertiert. Die Einheitszelle des tetragonalen MAPbI₃ ist aufgrund der Notwendigkeit der

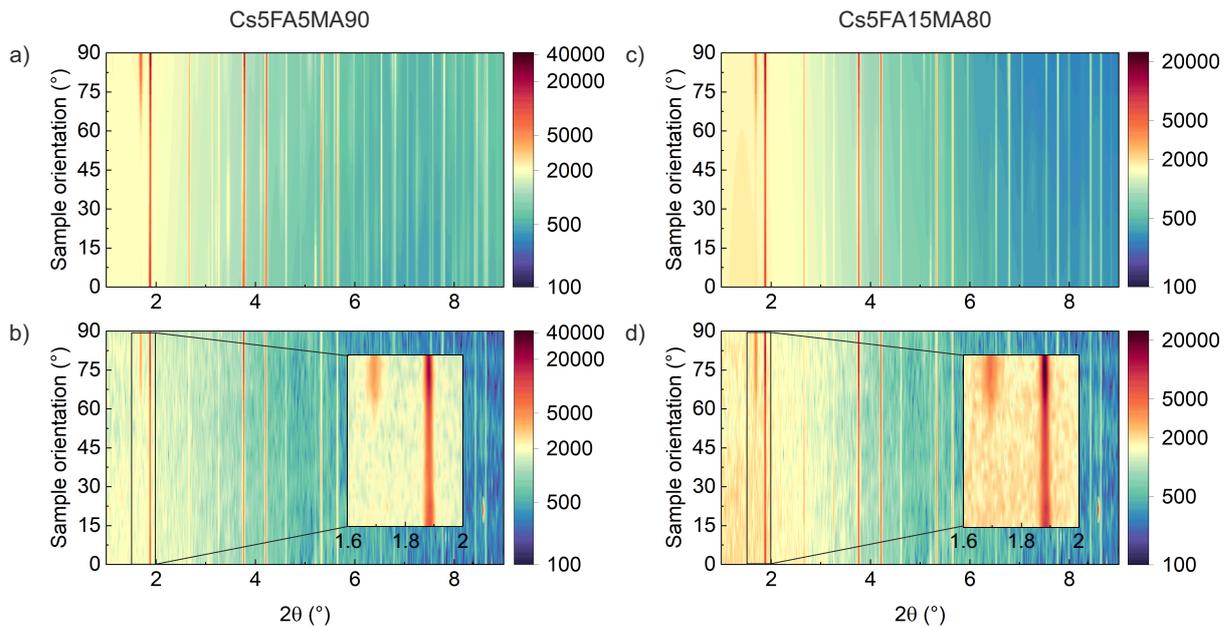


Abbildung 5.6: Daten aus Synchrotronröntgenbeugungsmessungen. Oben sind die verfeinerten Daten dargestellt und unten die hintergrundkorrigierten Rohdaten von a,b) Cs5FA5MA90 und c,d) Cs5FA15MA80. Die Einsätze zeigen die starke Abhängigkeit des (001)-Bleiiodid-Reflexes bei $2\theta = 1,7^\circ$ von der Probenorientierung und die (002)_T-, (110)_T- und (100)_C-Reflexe der Perowskitphase. Beide Phasen sind stark texturiert. Abbildung aus [305], veröffentlicht unter der Lizenz CC BY 4.0, 2022.

vollständigen Symmetrieabbildung vergleichsweise groß (Kapitel 2.6.1). Wird die Symmetrieberechnung durch die verdrehten Oktaeder vernachlässigt, kann stattdessen die kleinere geläufige ABX₃-Perowskit-Einheitszelle verwendet werden, welche dann als pseudokubisch bezeichnet wird. Die Betrachtung der pseudokubischen Gitterparameter (Abb. 5.7) offenbart eine Vergrößerung der Einheitszelle durch den Anstieg von a_{pc} bis zu einem MA-Anteil von 90%. Bei einem MA-Anteil von 85% sind a_{pc} und c_{pc} dann im Rahmen der Messgenauigkeit kaum mehr unterscheidbar, sodass die Messdaten auch mit einem kubischen Modell verfeinert werden könnten und von einer kubischen oder nahezu kubischen Struktur gesprochen werden kann. Bei einem MA-Anteil von $\leq 80\%$ oder weniger wurde daher nur noch das kubische Modell zur Verfeinerung genutzt. Der Verlust der Tetragonalität passt gut zum ab einem MA-Anteil von $\leq 85\%$ nicht mehr vorhandenen Überstrukturreflex in den Diffraktogrammen der zuvor beschriebenen Messungen in Bragg-Brentano-Geometrie.

Mit dem Wissen, dass der tetragonal-zu-kubische Phasenübergang sowohl bei der FAMA- als auch bei der CsFAMA-Reihe zwischen MA-Anteilen von 85% und 90% liegt, können die Ergebnisse aus PFM-Messungen eingeordnet werden. Das Messvorgehen entsprach dem zuvor bereits für die Messung von GA-substituierten Proben beschriebenen. Es wurden alle mittels XRD vermessenen Proben auch per PFM vermessen. In Abb. 5.8 sind nur die Daten der MA100-

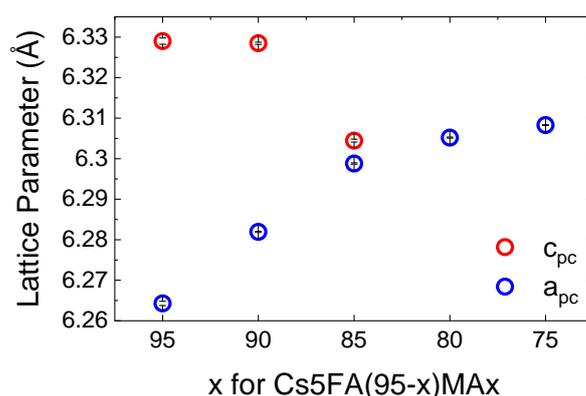


Abbildung 5.7: Aus den Verfeinerungen der Synchrotronröntgenbeugungsmessungen erhaltene pseudokubische Gitterparameter. Bei MA-Anteilen $\geq 90\%$ ist die Perowskitphase tetragonal, bei einem MA-Anteile von 85% ist sie nahezu kubisch und bei MA-Anteilen $\leq 80\%$ ist sie kubisch. Abbildung aus [305], veröffentlicht unter der Lizenz CC BY 4.0, 2022.

Probe und der Zusammensetzungen um den tetragonal-kubischen Phasenübergang dargestellt. Die weiteren Messdaten befinden sich im Anhang (Abb. A.6 und A.7). Die Korngrößen aller Zusammensetzungen liegen bei Durchmessern bis zu 1 μm . Die Ähnlichkeit der Korngrößen macht die Proben gut vergleichbar. Die CsFAMA-Schichten sind allerdings etwas rauer als die FAMA-Schichten, weil diese vor dem Ausheizen zusätzlich einer DMF:NMP-Lösungsmittelatmosphäre ausgesetzt wurden. Dies ist ein Relikt aus dem von CsFAPI übertragenen Herstellungsprozess. Die FAMA-Proben wurden stattdessen mit einer Stickstoffpistole getrocknet. Alle Proben zeigen ein Übersprechen der Topographie in der PFM-Quadratur, aber nur die Proben, welche in XRD-Messungen den für die tetragonale Phase charakteristischen Überstrukturreflex aufweisen, zeigen auch von der Topographie unabhängige Streifenmuster. Aufgrund der bekannten Eigenschaften von MAPbI₃ werden diese als ferroelektrische Domänen interpretiert.[32] Dieses Ergebnis unterstützt die Hypothese von Breternitz et al.[33], dass die Oktaederverdrehung und die damit einhergehende begünstigte Methylammonium-Iod-Wasserstoffbrückenbindung das Auftreten von Ferroelektrizität in MAPbI₃ verursachen. Deswegen ist nur bei MAPbI₃-Derivaten, welche einen Überstrukturreflex in Diffraktogrammen aufweisen, das Auftreten von Ferroelektrizität zu erwarten. Dazu passend konnten im Laufe dieser Arbeit an keinem der häufig in Solarzellen verwendeten FA-reichen Perowskite (z.B. Cs_{0,06}FA_{0,94}PbI₃ und FA_{0,83}MA_{0,17}Pb(I_{0,83}Br_{0,17})₃) mittels PFM ferroelektrische Domänen nachgewiesen werden.

Abgesehen vom Kristallsystem verändert die Substitution des A-Platz-Kations auch die Bandlückenenergie des Perowskites und somit die spektrale Antwort von Solarzellen. Im Fall der Substitution mit Cs findet eine Blauverschiebung statt und bei der Substitution mit FA eine

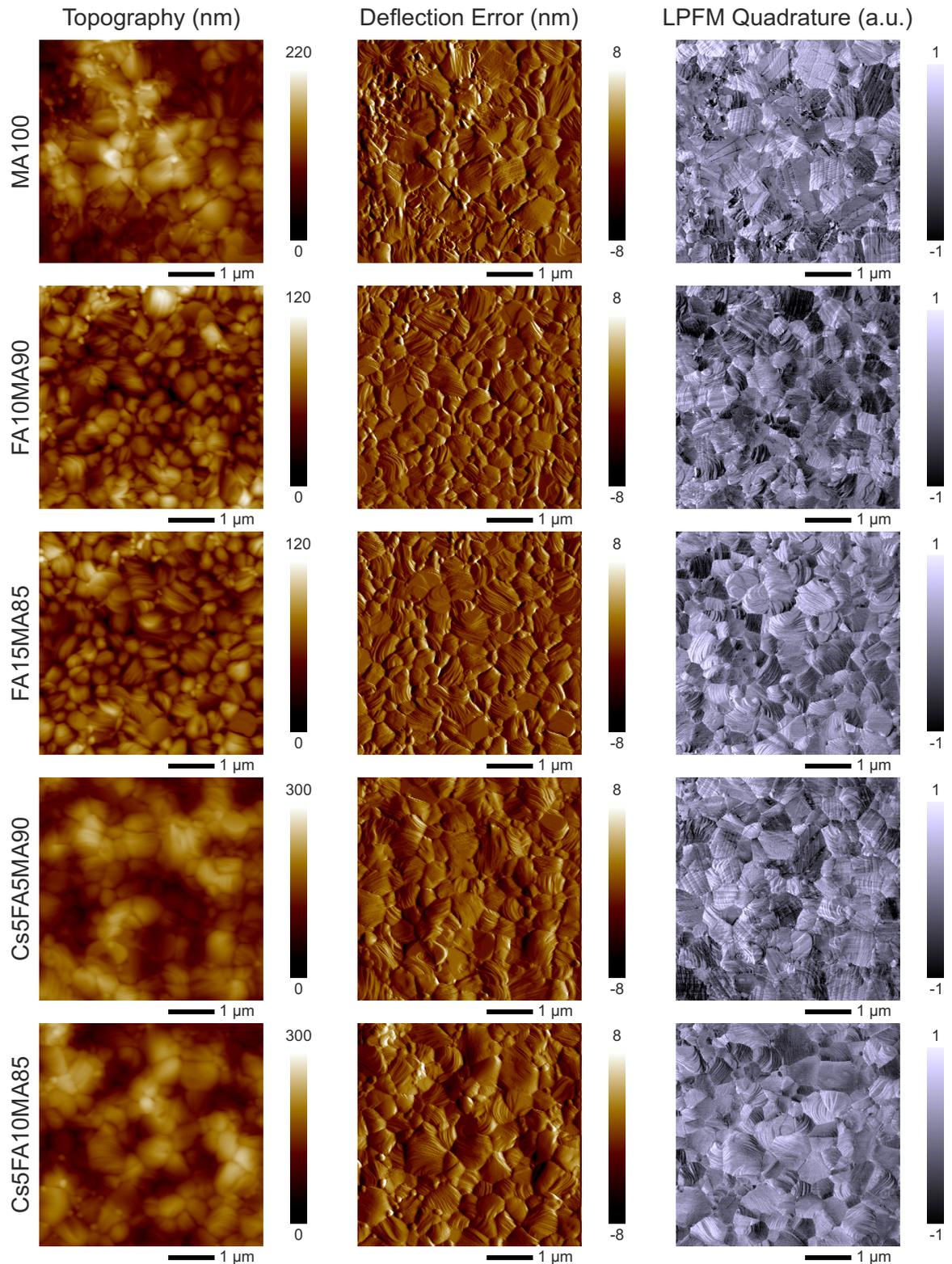


Abbildung 5.8: PFM-Messdaten von Perowskitzusammensetzungen um den tetragonal-kubischen Phasenübergang. Die Messkanäle sind in Spalten und die Perowskitzusammensetzungen in Reihen dargestellt. Nur Proben, die in XRD-Messungen den Überstrukturefflex zeigen, weisen ferroelektrische Domänen auf. Alle anderen Proben zeigen lediglich durch Übersprechen der Topographie einen Kontrast.

Rotverschiebung. (Anhang, Abb. A.8a,b). Eine Veränderung der spektralen Antwort beeinflusst die Güte der Kalibration des Solarsimulators.[201] Zur Kalibration der Bestrahlungsstärke wird die Stromdichte einer Siliziumreferenz mit KG5-Fenster verwendet, welche weniger weit im Infraroten absorbiert als die FAMA- und CsFAMA-Serien. Des Weiteren hat die Xenon-Kurzbogenlampe des Solarsimulators bei einer Wellenlänge von 765 nm eine hohe Emissionsintensität, welche stark vom ASTM AM 1.5 G-Referenzspektrum abweicht (Anhang, Abb. A.8c). Die Kombination dieser Umstände verursacht einen Kalibrationsfehler, welcher bei den hier untersuchten Serien zwischen 2% und 3% liegt. Bei den im Folgenden diskutierten Solarzellen wurden deswegen der Wirkungsgrad und die Stromdichte durch Division mit den in Tabelle 5.1 dargestellten Korrekturfaktoren (engl. *spectral mismatch correction factor*, SMCF) angepasst.

Tabelle 5.1: Korrekturfaktoren zur Kompensation der spektralen Fehlanpassung bei der Solarsimulorkalibration.

A-Platz	MA100	FA5MA95	FA10MA90	FA15MA85	FA20MA80	FA25MA75
SMCF	1,024	1,024	1,025	1,026	1,026	1,029
A-Platz		Cs5MA95	Cs5FA5MA90	Cs5FA10MA85	Cs5FA15MA80	Cs5FA20MA75
SMCF		1,019	1,019	1,023	1,023	1,025

Abb. 5.9 und 5.10 zeigen die Solarzellenparameter der FAMA- und CsFAMA-Serien in absteigender Messrichtung. Die Parameter der aufsteigenden Messrichtung folgen einem ähnlichen Trend und sind im Anhang zu finden (Abb. A.9 und A.10). Einige der Solarzellen weisen bei wiederholter Messung eine Degradation auf, weshalb zusätzlich zur ersten Messung (blau) die zweite Messung (grün) mit aufgeführt wird. Der Verlust an Wirkungsgrad zwischen jeweils der ersten und der zweiten Messung nimmt mit sinkendem MA-Anteil zu und ist mit einer Reduktion der Parameter J_{SC} , V_{OC} und FF verbunden. Aber auch innerhalb der ersten Messungen nehmen die Solarzellenparameter abhängig vom sinkendem MA-Anteil ab. Die Leerlaufspannung nimmt über die Zusammensetzungen um etwa 20 mV bis 30 mV ab, was gut zur mit steigendem FA-Anteil reduzierten Bandlückenenergie passt. Es gibt bei keiner der Zusammensetzungen einen Sprung in den Solarzellenparametern, sondern die Änderung tritt graduell auf. Sherkar et al.[13] und Rossi et al.[14] sagten mittels Drift-Diffusionssimulationen vor allem eine Verbesserung des Füllfaktors durch Ferroelektrizität voraus. Tatsächlich weisen in diesem Experiment die Solarzellen der Zusammensetzungen, bei denen ferroelektrische Domänen in PFM zu erkennen sind und welche in XRD den Überstrukturreflex der Oktaederverdrehung zeigen ($\geq 90\%$ MA), die höchsten Füllfaktoren auf. Gegenüber den kubischen Zusammensetzungen ohne ferroelektrische Domänen ist der Vorteil jedoch geringer als in den idealisierten Simulationen. Hervorzuheben ist auch die weitere Abnahme des Füllfaktors innerhalb der kubischen Zusammensetzungen. Entsprechend sind die veränderten Solarzellenkenngrößen zumindest nicht aus-

schließlich auf die Änderung des Kristallsystems und der Ferroelektrizität zurückzuführen. Eine mögliche Erklärung für die weitere Verschlechterung der Solarzellenkenngrößen innerhalb des kubischen Regimes könnten durch Stapelfehler eingebrachte Defekte sein, welche nach Li et al.[307] mit steigendem FA-Anteil zunehmen. Für die Vergleichbarkeit der Solarzellen wurde hier ein einheitlicher Herstellungsprozess beibehalten, aber wahrscheinlich wären durch separate Optimierungen der Prozessierung der Zusammensetzungen höhere Wirkungsgrade auch bei steigendem FA-Anteil möglich. Diese Vermutung wird dadurch unterstützt, dass Solarzellen mit FAMA-Gemischen in der Literatur höchste Wirkungsgrade nicht bei MA100, sondern bei den Zusammensetzungen FA10MA90, FA30MA70 und FA40MA60 aufweisen.[308–310]

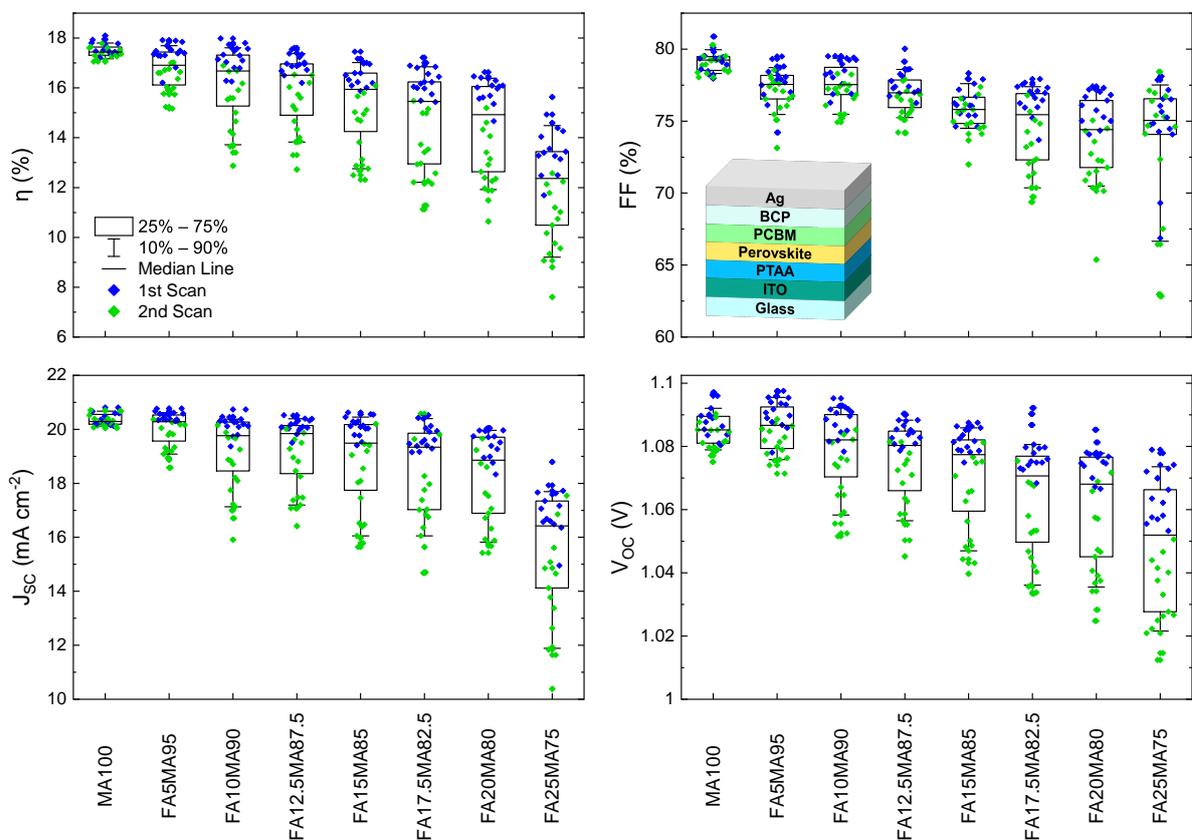


Abbildung 5.9: Kenngrößen der Solarzellen der FAMA-Serie. Hin zu einem steigendem FA-Anteil (sinkendem MA-Anteil) verringern sich alle Kenngrößen und die Differenz zwischen der ersten (grün) und der zweiten (blau) Messung nimmt zu.

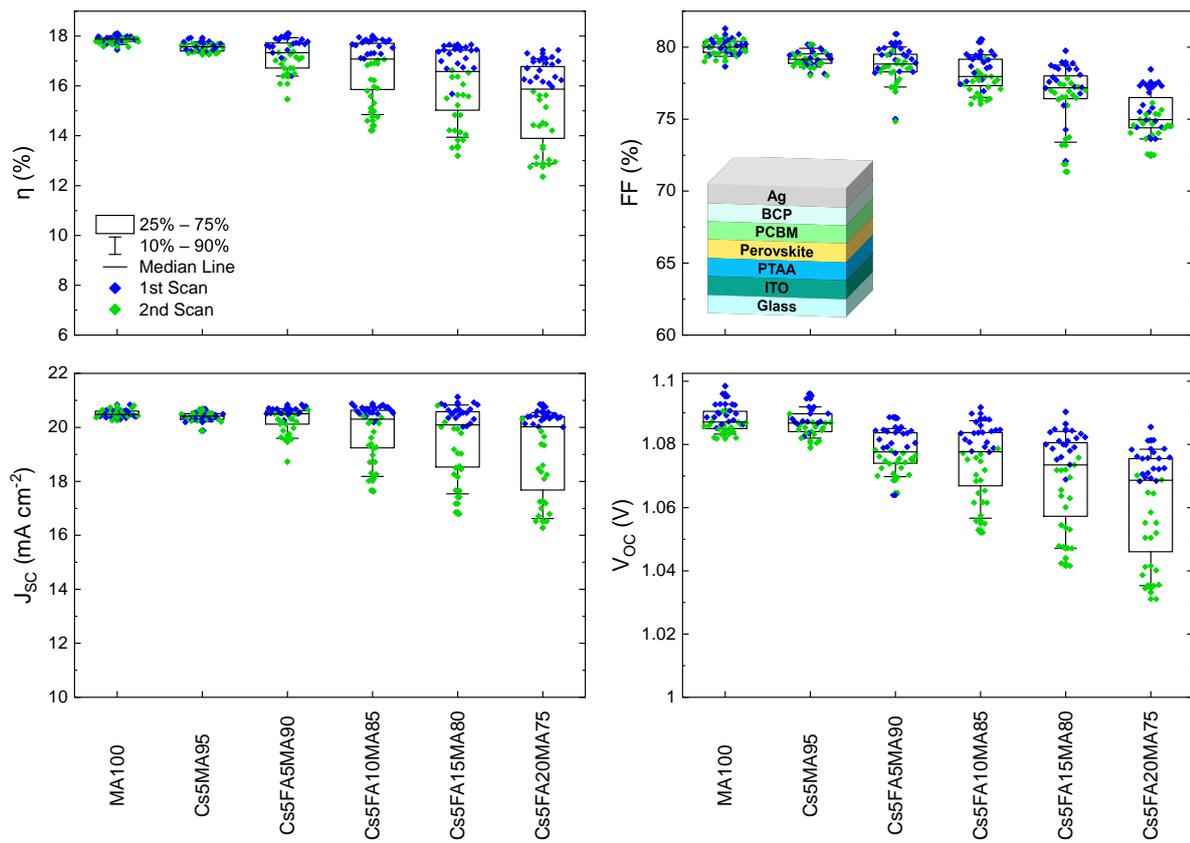


Abbildung 5.10: Kenngrößen der Solarzellen der CsFAMA-Serie. Ähnlich wie bei der FAMA-Serie verringern sich alle Kenngrößen hin zu einem steigendem FA-Anteil (sinkendem MA-Anteil) und die Differenz zwischen der ersten (grün) und der zweiten (blau) Messung nimmt zu.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Am Anfang dieser Arbeit standen die Fragen, ob neu entwickelte Lochtransportmaterialien auf Basis von Tetraphenylethen-, [2.2]Paracyclophan- und Porphyrinkernen für den Einsatz in Perowskitsolarzellen geeignet sind und welchen Einfluss die Substitution des A-Platz-Kations in MAPbI_3 auf die Ferroelektrizität und Wirkungsgrade in Solarzellen hat. Zu diesem Zweck mussten zuerst Referenzprozesse für Perowskitschichten und Solarzellenarchitekturen entwickelt werden. Die Herstellung der Perowskitschichten wurde mittels eines Vakuumtrocknungsprozesses umgesetzt. Zur Prozessierung von $\text{Cs}_{0,06}\text{FA}_{0,94}\text{PbI}_3$ -Solarzellen mit reproduzierbaren Wirkungsgraden war dabei die Erzeugung einer Lösungsmittelatmosphäre in der Handschuhbox während des Ausheizens der Perowskitschicht notwendig. Zur Herstellung von MAPbI_3 -Solarzellen mit reproduzierbaren Wirkungsgraden musste hingegen die Trocknung mit einer Stickstoffpistole nach der Vakuumtrocknung (vor dem Ausheizen) erfolgen. In diesem Zusammenhang wurde festgestellt, dass eine besonders kristalline Zwischenphase der Präkursoren nicht zwingend eine besonders kristalline Perowskitphase zur Folge hat, sondern sogar die Bildung niederdimensionaler Strukturen fördern kann. Anschließend wurde eine reguläre Architektur mit SnO_2 als ETL und $\text{LiTFSI} + \text{tBP}$ -dotiertem Spiro-MeOTAD als HTL etabliert. Diese Architektur wurde für die Untersuchung neuer HTLs dringend benötigt. Die Modifikation der Grenzfläche zwischen SnO_2 und MAPbI_3 mittels C60-SAM stabilisierte die Solarzellen gegenüber einer Degradation bei Messungen unter dem Solarsimulator.

Anhand von HTLs mit Tetraphenylethen als Kern und Triphenylamin als Donorgruppe konnte die *para*-Substitutionsposition der Methoxygruppe als für die Ladungsträgermobilität am günstigsten identifiziert werden. Stellvertretend für die Porphyrine zeigte Zn-TPAEP Reflexe in Röntgenbeugungsmessungen, die eindeutig auf eine polykristalline Struktur zurückzuführen waren, aber die Lochmobilitäten der Porphyrine waren dennoch geringer als mit anderen Kernen, was Zweifel am Konzept großer Triphenylaminseitengruppen am Porphyrinkern aufkommen ließ. Der Schlüssel liegt in der Beeinflussung der Stapelung der Porphyrinkerne, was in zukünftigen Untersuchungen mehr im Fokus stehen sollte. Die Gesamtheit der Messungen an über 30 verschiedenen HTLs offenbarte weitere Trends wie das Erreichen der höchsten Lochmobilitäten ohne Substitution am Triphenylamin (DiPCP-1, TPCP-1) und höhere Lochmobilität mit Methoxysubstitution (DiPCP-2, TPCP-3) als mit *tert*-Butylsubstitution (DiPCP-5,

TPCP-2). Zudem wies Triphenylamin als Donorgruppe (DiPCP-2, TPCP-3) höhere Mobilitäten als Carbazol (DiPCP-7, TPCP-4) auf. Der Einsatz verschiedener Kerne (TPE, Porphyrin, PCP), π -Brücken (Thiophen, EDOT), Donorgruppen (Triphenylamin, Carbazol) und Substituenten (Methoxy, *tert*-Butyl) resultierte in einer großen Spanne von IPs (5,0 eV bis 5,9 eV), was nützlich zur Anpassung der Transportenergie der HTL an die Valenzbandkante verschiedener Absorbermaterialien sein könnte, aber letztendlich muss für einen effizienten Ladungstransport auch die Leitfähigkeit der Schichten ausreichend hoch sein. TPCP-3 stach als das vielversprechendste Material hervor, da es sich trotz eines in PESA-Messungen 150 meV größeren IPs im Vergleich zu Spiro-MeOTAD gut dotieren ließ und mit FK209-Dotierung Leitfähigkeiten auf dem Niveau von äquivalent dotiertem Spiro-MeOTAD erreicht werden konnten. In Solarzellen wurde mit LiTFSI + tBP-dotiertem TPCP-3 nach Ausheizen der Bauteile bei 70 °C Wirkungsgrade von 16,5 % erzielt, obwohl die JV-Kennlinien vor dem Ausheizen eine ausgeprägte S-Form hatten. Sowohl bei Spiro-MeOTAD als auch bei TPCP-3 war die thermische Stabilität der Solarzellen im Fall von F4TCNQ- und FK209-Dotierung erheblich besser als mit LiTFSI + tBP-Dotierung, aber es konnten nicht die gleichen Wirkungsgrade erreicht werden. Insbesondere bestand aufgrund des Fehlens des grenzflächenpassivierenden Effekts von tBP ein Defizit in der Leerlaufspannung, aber die Beimischung von tBP zu FK209 führte zum Verlust der Dotierung. In der Zukunft muss deswegen eine Passivierungsstrategie der Grenzfläche zwischen Perowskit und HTL entwickelt werden, welche nicht der Dotierung der HTL schadet. Ein möglicher Kandidat ist *N*-Phenylglycin, oder die mittels *n*-BABr gebildete 2D/3D-Perowskit-heterostruktur könnte weiter optimiert werden. Zusammengefasst wurde mit FK209-dotiertem TPCP-3 eine gute Alternative zu Spiro-MeOTAD entwickelt, welche durch ihr größeres IP auch für den Einsatz in Solarzellen mit Absorbermaterialien, die größere IPs als MAPbI₃ haben, geeignet sein könnte. Es besteht jedoch der Bedarf nach weiterer Erforschung des Einflusses der HTL-Dotierung auf die Rekombination an der Perowskit / HTL-Grenzfläche.

Die Manipulation ferroelektrischer Domänen durch partielle A-Platz-Substitution war erfolgreich. Methylammonium (MA), das A-Platz-Kation in MAPbI₃, wurde graduell durch Cäsium, Formamidinium (FA) und Guanidinium (GA) ersetzt. Dabei wurde die Veränderung der Kristallstruktur mittels XRD und die Veränderung der Domänenstruktur mittels PFM untersucht. Abschließend wurden bei Mischkristallen mit MA und FA zusätzlich die Solarzellenkenngrößen korreliert. Das Vorhandensein ferroelektrischer Domänen war in dieser Arbeit immer mit der tetragonalen Kristallphase und dem Auftreten des Überstrukturefflexes der PbI₆-Oktaederverdrehung verbunden. Deshalb wird auf die Notwendigkeit der mittels XRD messbaren Verzerrung des anorganischen Gitters für das Auftreten von Ferroelektrizität in MAPbI₃ und seinen verwandten Materialien geschlossen. Höchste Wirkungsgrade wurden in der tetragonalen Phase mit ferroelektrischen Domänen erzielt, aber auch innerhalb der bei steigendem FA-

Anteil entstehenden kubischen Phase, welche keine ferroelektrischen Domänen in PFM-Messungen zeigte, setzte sich die Änderung der Solarzellenkenngrößen über der Zusammensetzung fort. Somit muss in Zweifel gezogen werden, ob der beobachtete Trend auf die Ferroelektrizität zurückzuführen ist. In der Literatur variiert die für Solarzellen optimale FAMA-Zusammensetzung zwischen FA10MA90 und FA40MA60 und die entsprechende Kristallphase liegt somit mal im tetragonalen und mal im kubischen Bereich.[308–311] Wird zudem in Kontext gesetzt, dass Rekordwirkungsgrade in Perowskitesolarzellen in den letzten Jahren alle mit kubischen Systemen, die einen hohem FA-Anteil enthalten, erzielt wurden,[23, 35–39] ist der Einfluss der Ferroelektrizität auf die Wirkungsgrade in OMH-Perowskitesolarzellen wahrscheinlich zu vernachlässigen.

A Anhang

Im Laufe dieser Arbeit wurde eine große Datenmenge erzeugt. Die wichtigsten das Hauptmanuskript unterstützenden Daten sind an dieser Stelle aufbereitet. Des Weiteren folgen detaillierte Beschreibungen der optimierten Prozesse zur Fertigung stabiler und effizienter Perovskitsolarzellen mit invertierter und regulärer Architektur.

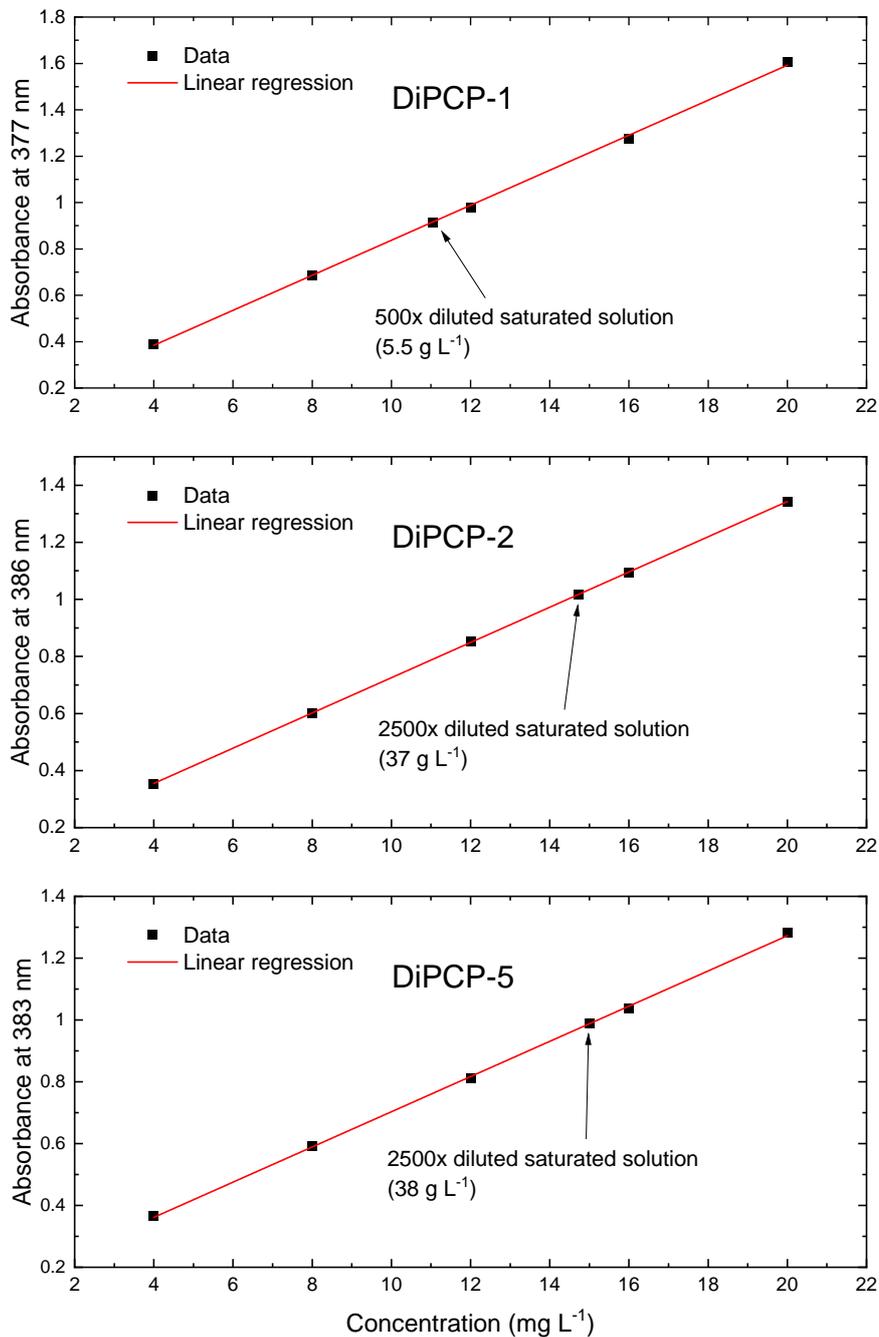


Abbildung A.1: Bestimmung der Löslichkeit von DiPCP-1, DiPCP-2 und DiPCP-5 mittels UV-Vis-Absorptionsspektroskopie. Es wurde jeweils eine gesättigte Lösung der HTL angesetzt, welche dann filtriert wurde. Durch Verdünnung dieser Lösung und anschließendem Vergleich ihrer Absorbanz mit Lösungen bekannter Konzentrationen konnte die Löslichkeit berechnet werden.

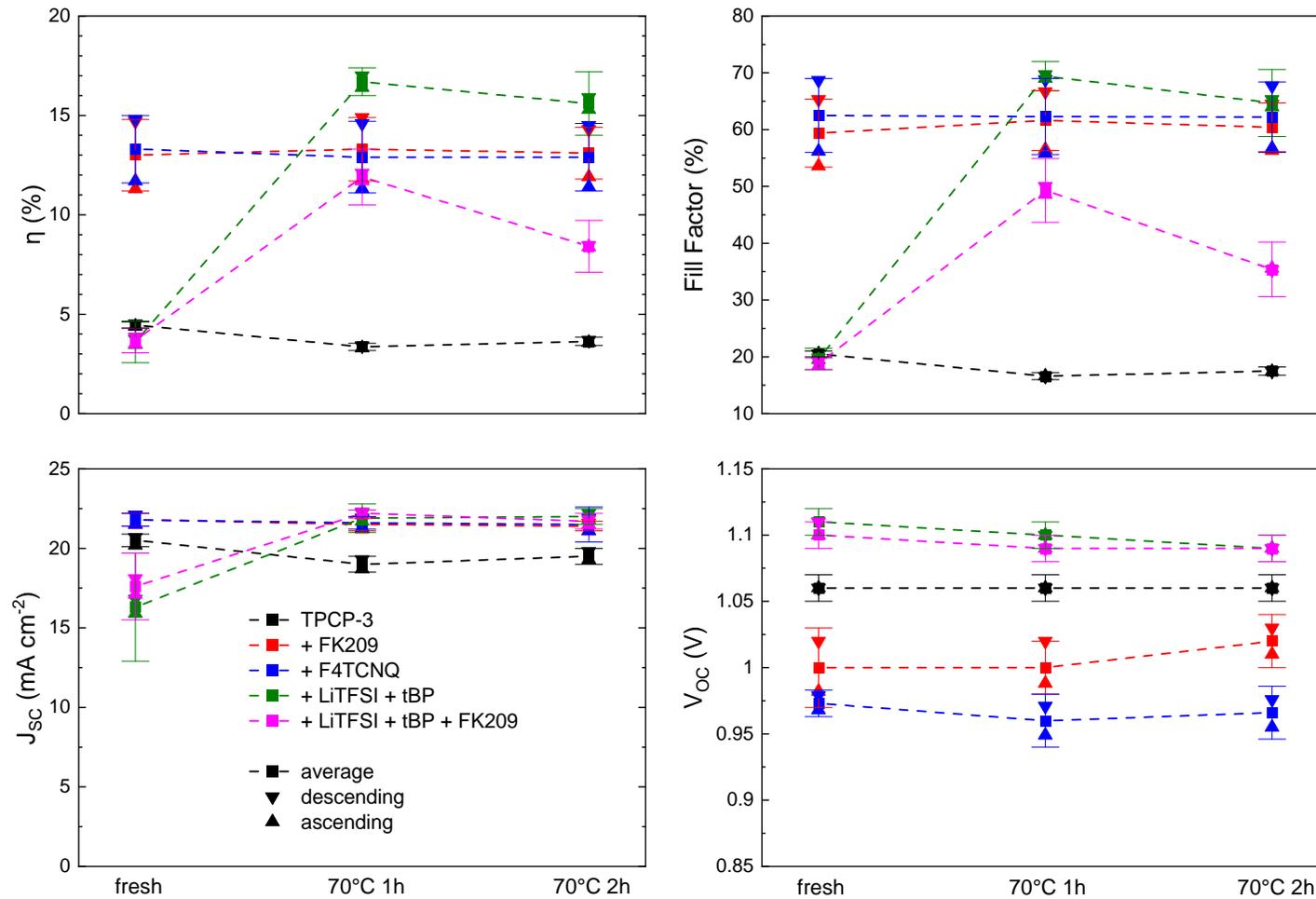


Abbildung A.2: Statistik der Solarzellen mit dotiertem TCP-3 vor und nach dem Ausheizen. Architektur ITO / SnO₂ / C60-SAM / MAPbI₃ / TCP-3 / MoO_x / Ag. Die Quadrate repräsentieren den Gesamtdurchschnitt einer Variante, während das auf dem Kopf stehende Dreieck für den Schnitt der absteigenden Messrichtung (Vorwärtsrichtung zu Sperrrichtung) steht und das aufrechte Dreieck für den Schnitt der aufsteigenden Messrichtung (Sperrrichtung zu Vorwärtsrichtung). Die Ausläufer repräsentieren die Standardabweichung aller Messwerte einer Variante.

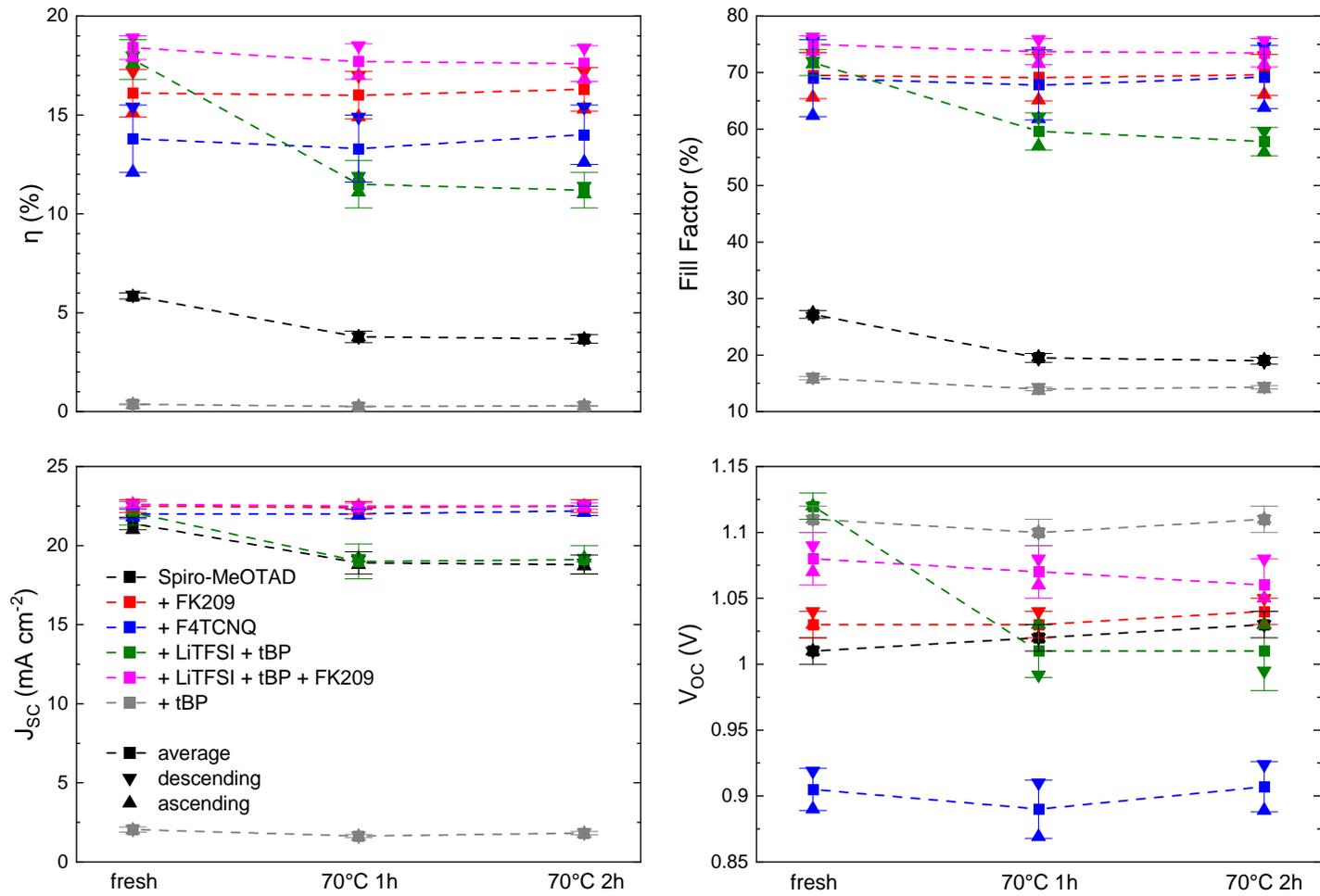


Abbildung A.3: Statistik der Solarzellen mit dotiertem Spiro-MeOTAD vor und nach Ausheizen. Architektur ITO / SnO₂ / C60-SAM / MAPbI₃ / Spiro-MeOTAD / MoOx / Ag. Die Quadrate repräsentieren den Gesamtdurchschnitt einer Variante, während das auf dem Kopf stehende Dreieck für den Schnitt der absteigenden Messrichtung (Vorwärtsrichtung zu Sperrrichtung) steht und das aufrechte Dreieck für den Schnitt der aufsteigenden Messrichtung (Sperrrichtung zu Vorwärtsrichtung). Die Ausläufer repräsentieren die Standardabweichung aller Messwerte einer Variante.

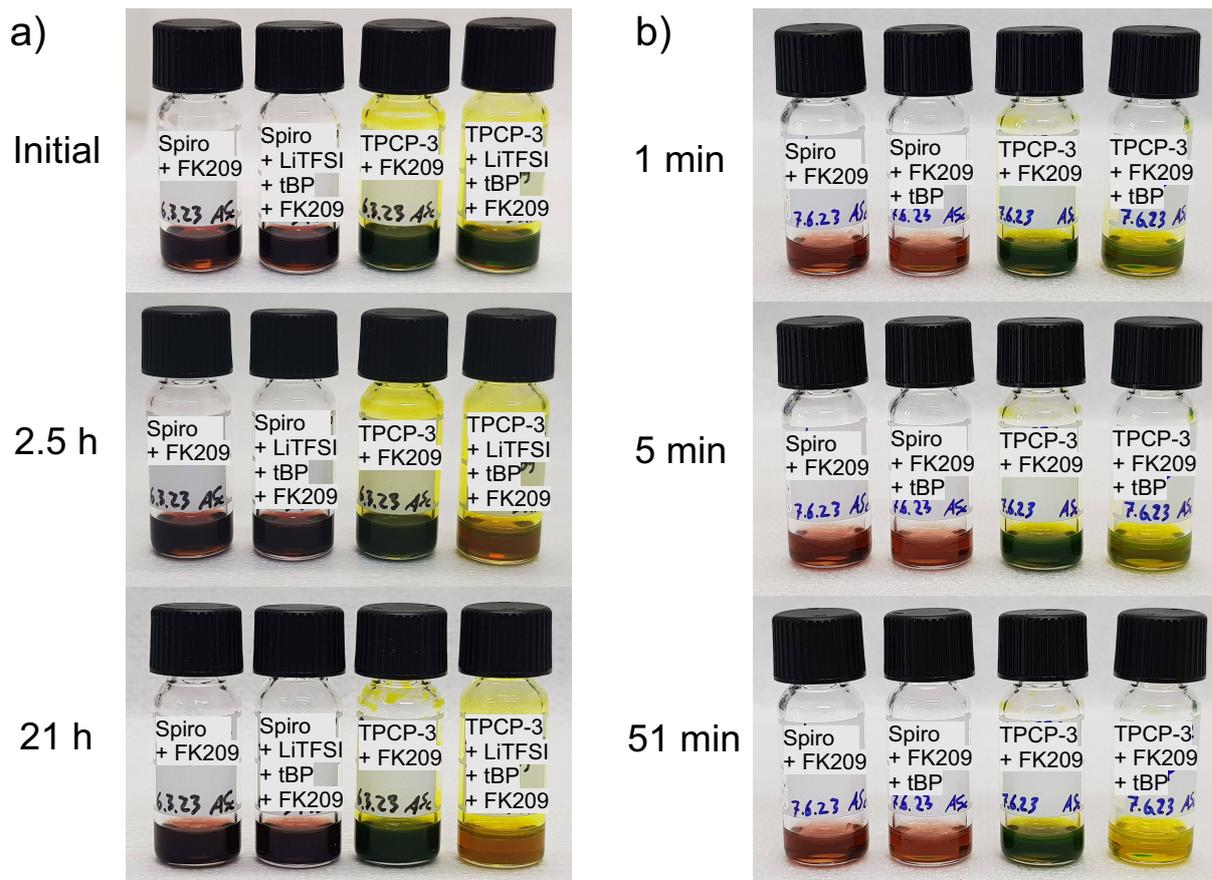


Abbildung A.4: Fotos des Verlusts der Dotierung von TPCP-3 durch tBP über Zeit. a) 50 gL^{-1} -Spiro-MeOTAD- und 30 gL^{-1} -TPCP-3-Lösungen in Chlorbenzol mit 3 wt.% FK209 und LiTFSI + tBP + 3 wt.% FK209-Dotierung. Anfangs erscheint das LiTFSI + tBP + FK209-dotierte TPCP-3 nahezu schwarz. Über mehrere Stunden wird die Lösung aber gelb, was der Farbe von undotiertem TPCP-3 entspricht. Bei nur FK209-dotiertem TPCP-3 und äquivalent dotierten Spiro-MeOTAD-Lösungen ist dieser Effekt nicht zu beobachten. b) Spiro-MeOTAD- und TPCP-3-Lösungen mit einer Konzentration von 10 gL^{-1} in Chlorbenzol samt FK209-Dotierung (3 wt.% relativ zur HTL) und tBP-Zusatz (0,3 vol% relativ zum Lösungsvolumen). Bereits 1 min nach dem Ansetzen der Lösung ist das Gemisch TPCP-3 + FK209 + tBP gegenüber dem Gemisch TPCP-3 + FK209 sichtbar entfärbt. 50 min später entspricht die Farbe der TPCP-3 + FK209 + tBP-Lösung der einer undotierten TPCP-3-Lösung. FK209-dotiertes Spiro-MeOTAD (3 wt.%) wirkt mit tBP-Zusatz über alle drei Fotos etwas blässer, zeigt aber keine offensichtliche Veränderung über der Zeit.

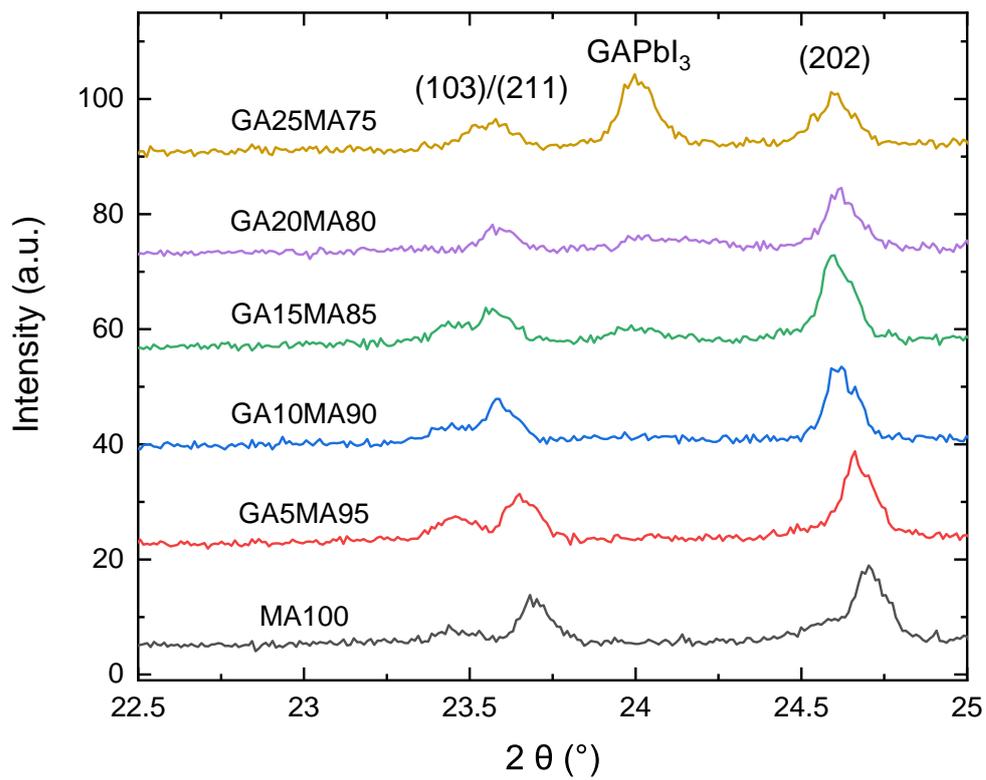


Abbildung A.5: Ausschnitt der Diffraktogramme der Perowskitdünnschichten mit Methylammonium- und Guanidiniumkationen. Alle Proben weisen den Überstruktureflex bei $23,6^\circ$ bis $23,7^\circ$ auf, welcher durch Verdrehung der PbI_6 -Oktaeder entsteht und mit dem Vorhandensein von Ferroelektrizität in MAPbI_3 zusammenhängt.

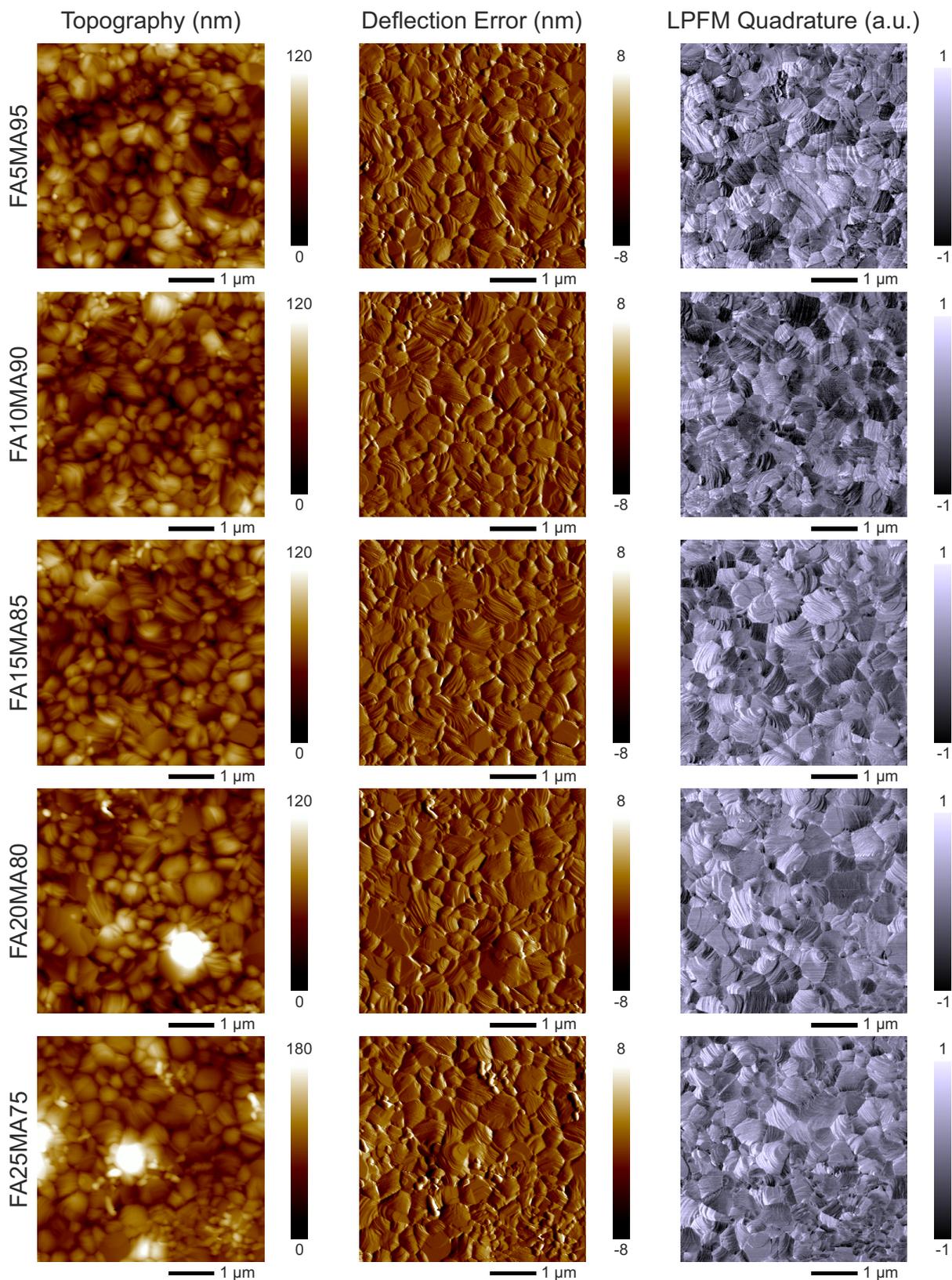


Abbildung A.6: PFM-Messdaten der graduell mit FA substituierten Proben der FAMA-Serie. Von der Topographie unabhängige streifenartige Muster (ferroelektrische Domänen) sind nur bei MA-Anteilen $\geq 90\%$ vorhanden.

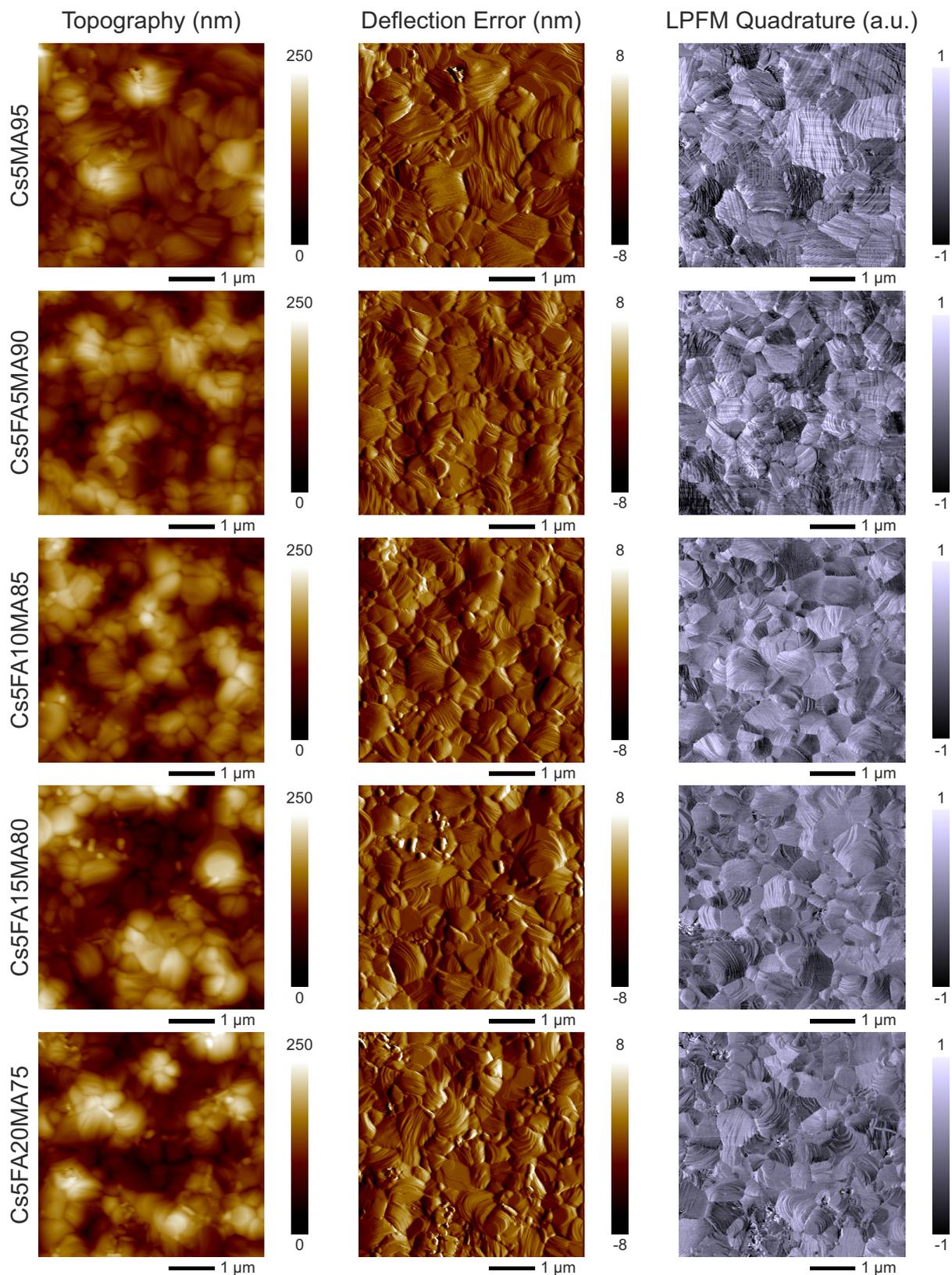


Abbildung A.7: PFM-Messdaten der graduell mit FA substituierten Proben der CsFAMA-Serie. Von der Topographie unabhängige streifenartige Muster (ferroelektrische Domänen) sind nur bei MA-Anteilen $\geq 90\%$ vorhanden.

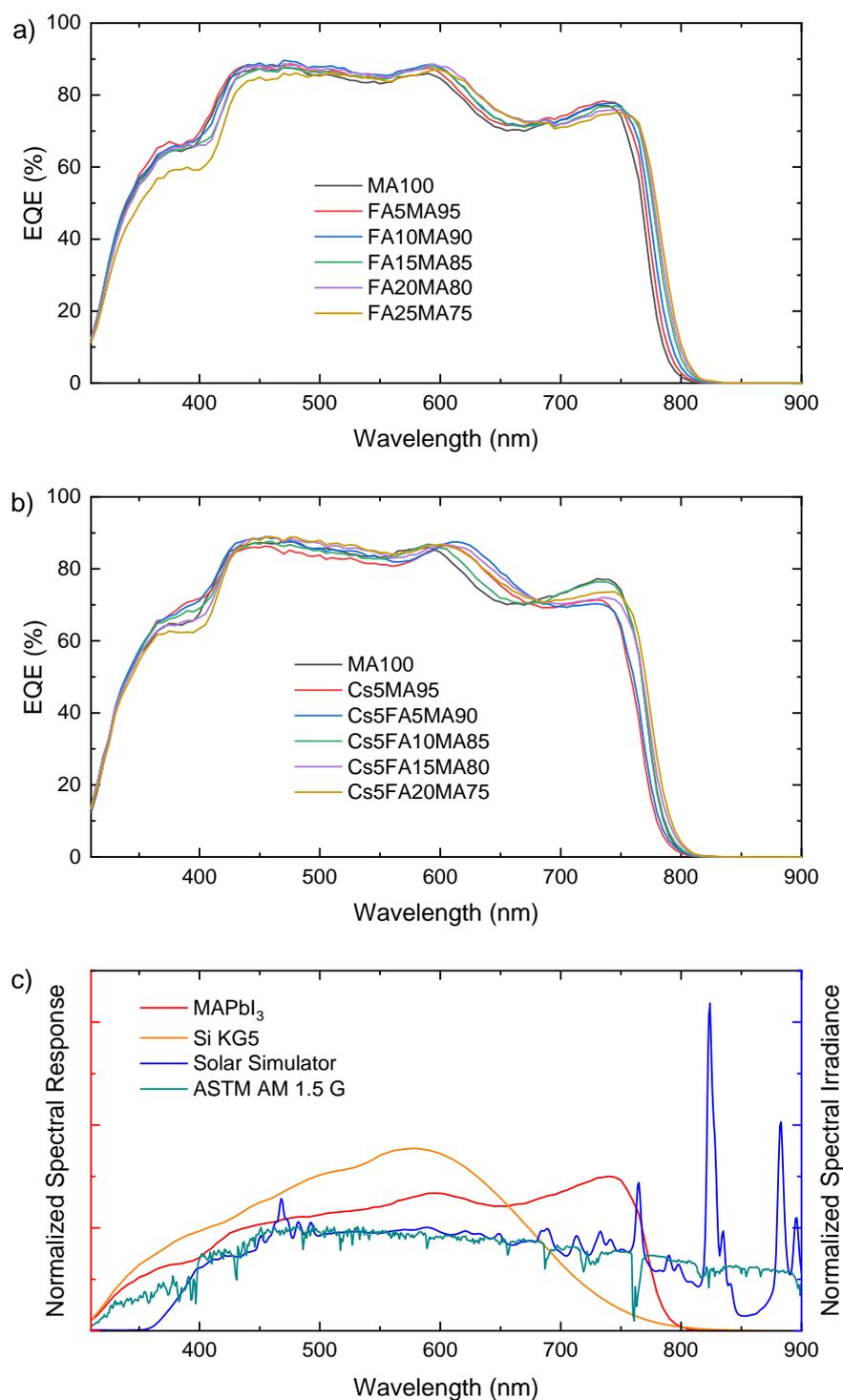


Abbildung A.8: a) EQEs der Solarzellen der FAMA-Serie. Die Bandlücke wird durch FA rotverschoben. b) EQEs der Solarzellen der CsFAMA-Serie. Die Bandlücke wird durch Cs blauverschoben, aber dann durch FA wieder rotverschoben. c) Die Abweichung der spektralen Antworten einer MAPbI₃-Solarzelle (rot) und der Si KG5-Referenz (orange), welche zur Kalibration des Solarsimulators verwendet wurde, voneinander. Die spektrale Bestrahlungsstärke des Solarsimulators (blau) unterscheidet sich vor allem im Infraroten vom ASTM AM 1.5 G-Referenzspektrum (blaugrün). Diese Abweichungen verursachen einen Kalibrationsfehler.

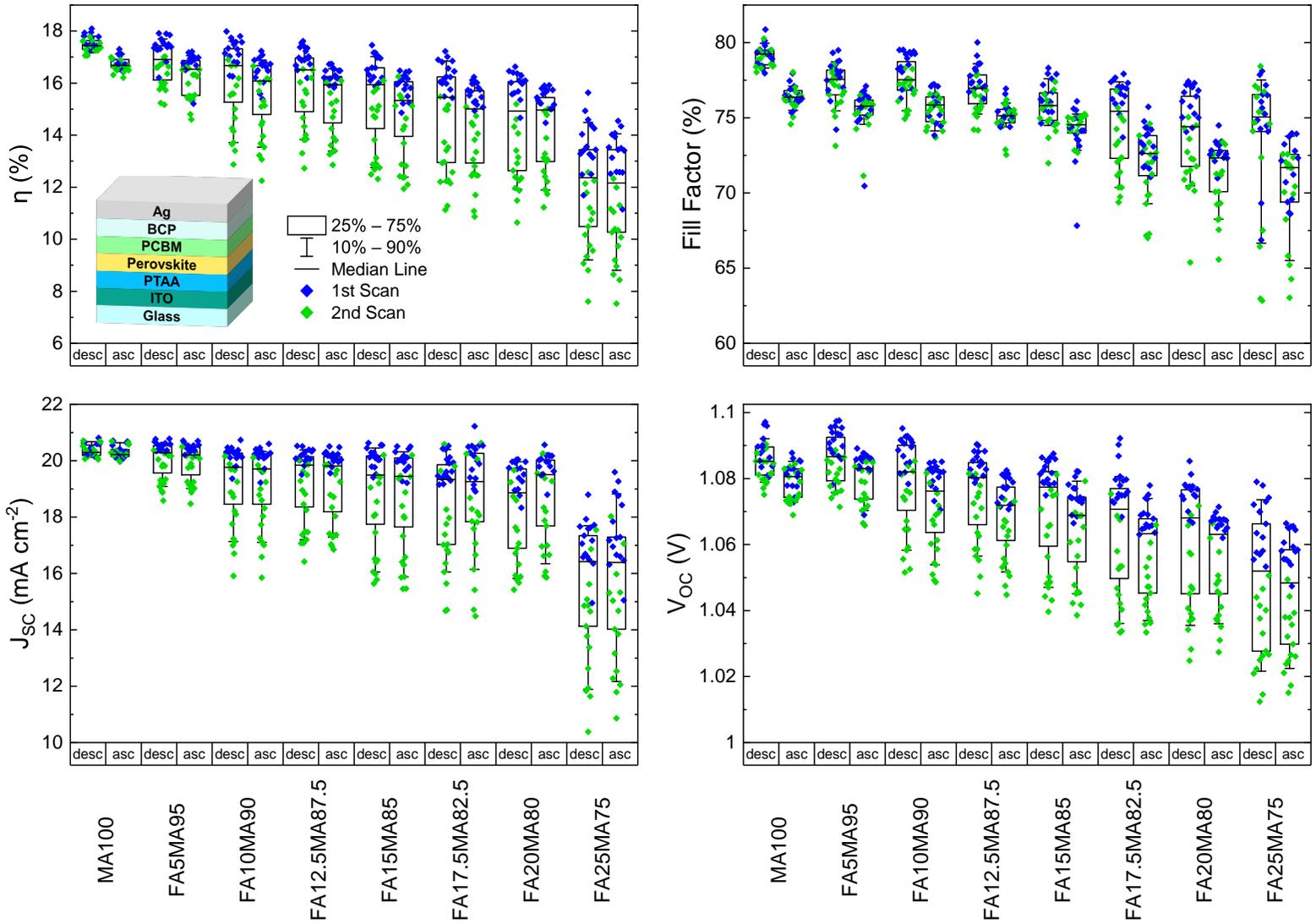


Abbildung A.9: Solarzellenstatistik der FAMA-Serie mit absteigender und aufsteigender Messrichtung. Der Trend bleibt ähnlich.

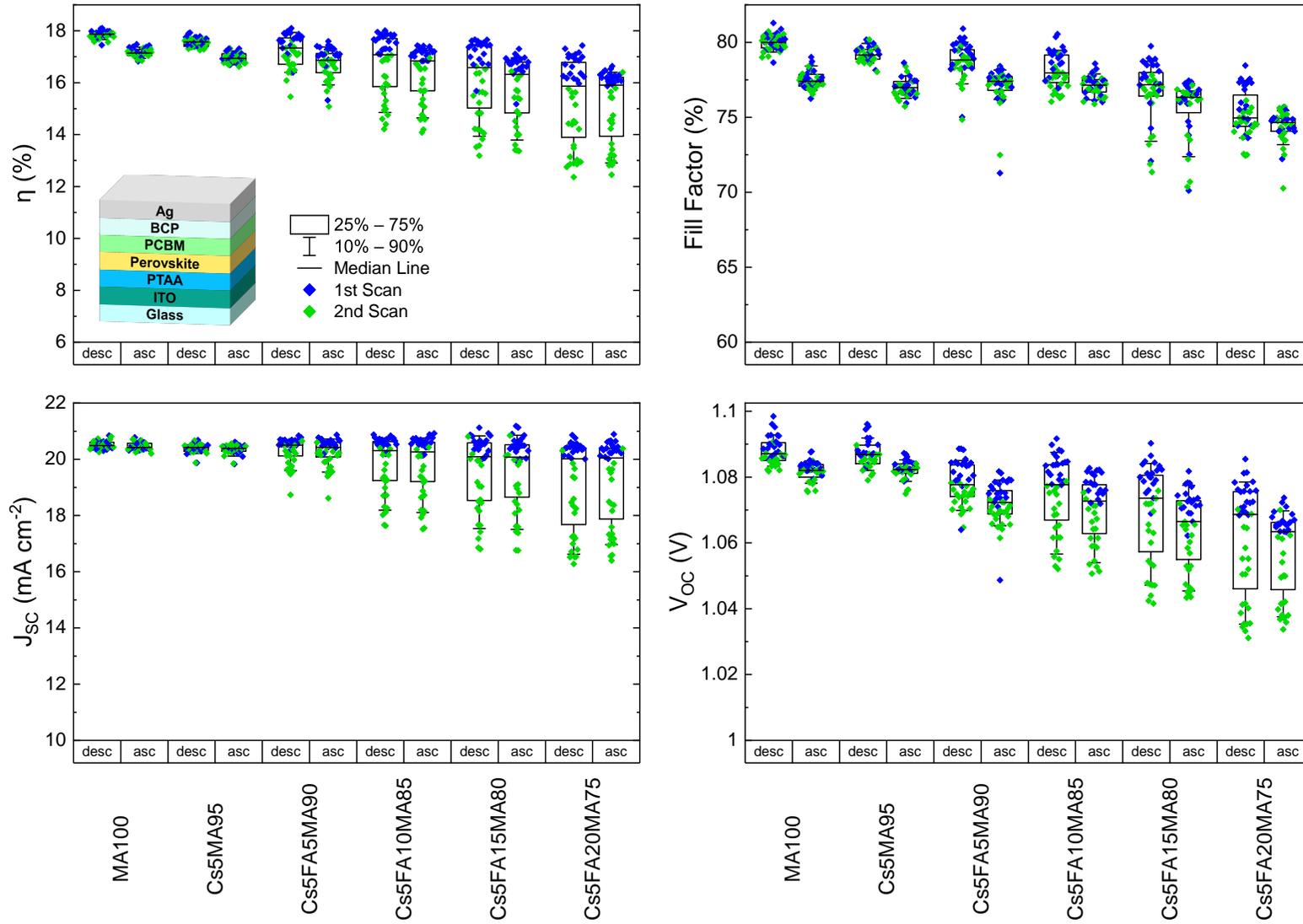


Abbildung A.10: Solarzellenstatistik der CsFAMA-Serie mit absteigender und aufsteigender Messrichtung. Der Trend bleibt ähnlich.

Optimierte Prozesse und Materialien

Cs_{0,06}FA_{0,94}PbI₃-Prozess mit Thioharnstoffadditiv

Lösungsvorbereitung: Erstellung einer Vorratslösung 100 gL⁻¹ TU in DMF. Abwiegen von CsI, FAI und PbI₂ in ein Fläschchen zum Erhalt einer Lösung aus 0,06 mmol CsI, 0,94 mmol FAI und 1,08 mmol PbI₂ pro mL Lösungsmittel (DMF:NMP) unter Berücksichtigung des noch durch die TU-Lösung hinzukommenden DMFs. Durch Hinzugabe der TU-Vorratslösung wird eine TU-Konzentration von 7,5 gL⁻¹ und ein finales DMF:NMP-Volumenverhältnis von 1:1 erreicht. Nach > 2h Magnetrühren bei Raumtemperatur ergibt sich eine leicht trübe Lösung. Die lichtstreuenden Partikel stammen von unlöslichen Unreinheiten des PbI₂-Präkursors, deren Gewichtsanteil aber < 1% beträgt. Filtration mit einem Polytetrafluorethylen- (PTFE) Spritzenfilter (Porengröße 0,2 µm) resultiert in einer klaren Cs_{0,06}FA_{0,94}PbI₃-Präkursorlösung. Bei Lagerung der Lösung über mehrere Monate wurde keine Degradation festgestellt.

Rotationsbeschichtung: Für einen reproduzierbaren Prozess mit hohen Wirkungsgraden muss vor dem Ausheizen der Präkursorsschichten eine Lösungsmittelatmosphäre in der Handschuhbox erzeugt werden. Ein Weg diese zu erreichen, ist das Verteilen von 400 µL DMF:NMP (1:1) auf einem Tuch zu Beginn des Prozesses. Rotationsbeschichtung erfolgt bei 3000 rpm, 300 rpm/s, 30 s. Direkt nach der Rotationsbeschichtung wird die jeweilige Probe in eine Vakuumschleuse überführt (Volumen: 5 L), welche für 60 s mit einer Vakuumpumpe evakuiert (12,7 m³h⁻¹, nominaler Enddruck: 0,007 mbar) und anschließend wieder mit Stickstoff befüllt wird. Es erfolgt sofortiger Transfer der Probe auf die Heizplatte (100 °C, 30 min). Dieser Prozess wird für jede Probe wiederholt. Wird der Prozess schnell genug durchgeführt (ca. 3-4 min pro Probe), reicht die zu Beginn erzeugte Lösungsmittelatmosphäre für die Prozessierung einer ganzen Charge von Solarzellen (16 Stück) aus. Es ist empfehlenswert, zusätzlich für die Dauer des Perowskitprozesses den Lösungsmittelfilter der Handschuhbox zu deaktivieren.

Potentielle Probleme und Lösungen: Problem geringer Stromdichten von Solarzellen und Abhängigkeit der Stromdichte von der Prozessierungsreihenfolge. Lösung: Stärkere Lösungsmittelatmosphäre während des Ausheizens erzeugen. Lösungsmittelfilter der Handschuhbox während des Perowskitprozesses deaktivieren.

MAPbI₃-Prozess mit Thioharnstoffadditiv

Lösungsvorbereitung: Erstellung einer Vorratslösung 100 gL⁻¹ TU in DMF. Abwiegen von MAI und PbI₂ in ein Fläschchen zum Erhalt einer Lösung aus 1 mmol MAI und 1,08 mmol PbI₂ pro mL Lösungsmittel (DMF:NMP) unter Berücksichtigung des noch durch die TU-Lösung hinzukommenden DMFs. Durch Hinzugabe der TU-Vorratslösung wird eine TU-Konzentration

Tabelle A.1: Perowskitpräkursormaterialien und zugehörige Lösungsmittel.

Material	Kurzform	Spezifikation	Produktnummer	Hersteller
Cäsiumiodid	CsI	99,999% (Metallbasis)	203033	Sigma-Aldrich
Formamidiniumiodid	FAI	> 99,5%	LT-S9136	Lumtec
Methylammoniumiodid	MAI	> 99,5%	LT-S9126	Lumtec
Bleiodid	PbI ₂	99,999% (Metallbasis)	44314.22	Alfa Aesar
Thioharnstoff	TU	> 99,0%	T2835	TCI
<i>N,N</i> -Dimethylformamid	DMF	99,8%, wasserfrei	227056	Sigma-Aldrich
<i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidon	NMP	99,5%, extra trocken	326931000	Acros Organics

Tabelle A.2: Ladungstransportmaterialien und zugehörige Lösungsmittel.

Material	Kurzform	Spezifikation	Produktnummer	Hersteller
Poly(triarylamin)	PTAA	M _n 7000 – 10000	702471	Sigma-Aldrich
MeO-2PACz	MeO-2PACz	> 98%	D5798	TCI
PC ₆₁ BM	PCBM	> 99,5%	LT-S905	Lumtec
Bathocuproin	BCP	-	-	Sigma-Aldrich
Zinnoxiddispersion	SnO ₂	-	044592.36	Alfa Aesar
C60-COOH-SAM	C60-SAM	> 99%	LT-S9161	Lumtec
Spiro-MeOTAD	Spiro-MeOTAD	99% (HPLC)	792071	Sigma-Aldrich
LiTFSI	LiTFSI	> 98%	H27307.09	Alfa Aesar
4- <i>tert</i> -Butylpyridin	tBP	98%	142379	Sigma-Aldrich
FK209 Co(III) TFSI	FK209	98%	805394	Sigma-Aldrich
Toluol	Toluol	99,8%, wasserfrei	244511	Sigma-Aldrich
Ethanol absolut	EtOH	max. 0,003% H ₂ O	83672.269P	VWR Chemicals
Chlorbenzol	CB	99,8%, wasserfrei	284513	Sigma-Aldrich
Tetrahydrofuran	THF	≥99,9%, inhibitorfrei	401757	Sigma-Aldrich
Acetonitril	ACN	99,8%, wasserfrei	271004	Sigma-Aldrich

von $7,5 \text{ g L}^{-1}$ und ein finales DMF:NMP-Volumenverhältnis von 1:1 erreicht. Nach $> 2 \text{ h}$ Magnetrühren bei Raumtemperatur ergibt sich eine leicht trübe Lösung. Die lichtstreuenden Partikel stammen von unlöslichen Unreinheiten des PbI_2 -Präkursors, deren Gewichtsanteil aber $< 1\%$ beträgt. Filtration mit einem Polytetrafluorethylen- (PTFE) Spritzenfilter (Porengröße $0,2 \mu\text{m}$) resultiert in einer klaren MAPbI_3 -Präkursorlösung. Bei Lagerung der Lösung über mehrere Monate wurde keine Degradation festgestellt.

Rotationsbeschichtung: Für einen reproduzierbaren Prozess mit hohen Wirkungsgraden muss die Vakuumschleuse der Handschuhbox auf $30\text{-}40^\circ\text{C}$ beheizt werden. Rotationsbeschichtung erfolgt bei 3000 rpm , 300 rpm/s , 30 s . Direkt nach der Rotationsbeschichtung wird die jeweilige Probe in die Vakuumschleuse überführt (Volumen: 5 L), welche für 60 s mit einer Vakuumpumpe evakuiert ($12,7 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, nominaler Enddruck: $0,007 \text{ mbar}$) und anschließend wieder mit Stickstoff befüllt wird. Danach wird die Probe für 60 s mit einer Stickstoffpistole getrocknet und erst dann auf eine Heizplatte (100°C , 30 min) überführt. Im Gegensatz zum $\text{Cs}_{0,06}\text{FA}_{0,94}\text{PbI}_3$ -Prozess besteht hier keine Abhängigkeit von der Lösungsmittelatmosphäre. Nach der Vakuumentrocknung sollten die Proben bereits bräunlich aussehen und nach der Trocknung per Stickstoffpistole noch etwas dunkler.

Potentielle Probleme und Lösungen: Problem nahezu transparenter Präkursorsschicht nach der Trocknung und rauer MAPbI_3 -Schicht nach dem Ausheizen. Lösung: Temperatur der Vakuumschleuse erhöhen.

MAPbI₃-Prozess ohne Thioharnstoffadditiv

Lösungsvorbereitung: Abwiegen von MAI und PbI_2 in ein Fläschchen zum Erhalt einer Lösung aus $1,17 \text{ mmol}$ MAI und $1,17 \text{ mmol}$ PbI_2 pro mL Lösungsmittel (DMF:NMP 1:1 nach Volumen). Nach $> 2 \text{ h}$ Magnetrühren bei Raumtemperatur ergibt sich eine leicht trübe Lösung. Die lichtstreuenden Partikel stammen von unlöslichen Unreinheiten des PbI_2 -Präkursors, deren Gewichtsanteil aber $< 1\%$ beträgt. Filtration mit einem Polytetrafluorethylen- (PTFE) Spritzenfilter (Porengröße $0,2 \mu\text{m}$) resultiert in einer klaren MAPbI_3 -Präkursorlösung. Bei Lagerung der Lösung über mehrere Monate wurde keine Degradation festgestellt.

Rotationsbeschichtung: Gleiches Vorgehen wie mit Thioharnstoffadditiv. Beheizung der Vakuumschleuse nicht vergessen.

Potentielle Probleme und Lösungen: Je höher die Konzentration von MAI und PbI_2 in der Präkursorlösung ist, desto rauer werden die Perowskitschichten. Dem kann zu einem gewissen Grad mit einer Erhöhung der Schleusentemperatur entgegengewirkt werden.

Invertierte Architektur mit PTAA oder MeO-2PACz als HTL

Probenreinigung: Zugabe der Substrate mit strukturiertem ITO-Glas in Aceton und 5 min Ultraschallbehandlung. Nach Trocknung per Stickstoffpistole beidseitiges Abwischen der Substrate mit einem in Glasreiniger getränkten Reinigungsstäbchen. Anschließendes Abspülen des Glasreinigers mit Isopropanol und erneute Trocknung per Stickstoffpistole.

Plasmabehandlung vor der Aufbringung der HTL: Bei Proben mit PTAA als HTL ist an dieser Stelle keine Plasmabehandlung notwendig. Vor der Aufbringung von MeO-2PACz sollten Substrate jedoch 15 min einem Sauerstoffplasma ausgesetzt werden (200 W, 40 kHz, 0,7 mbar). PTAA: $1,25 \text{ gL}^{-1}$ in Toluol. 70 μL , 6000 rpm, 1000 rpm/s, 30 s, an Luft. oder MeO-2PACz: 2 mmolL^{-1} in EtOH. 70 μL , 3000 rpm, 1000 rpm/s, 20 s in Handschuhbox, gefolgt von Ausheizen bei 100°C für 10 min. Es können zuerst alle Proben beschichtet und dann gemeinsam ausgeheizt werden.

Plasmabehandlung vor der Aufbringung des Perowskits: Bei MeO-2PACz-beschichteten Proben ist eine Plasmabehandlung weder notwendig, noch ist sie ratsam. Zur verbesserten Benetzung auf PTAA müssen die Proben für 1-2 s mit einem Sauerstoffplasma behandelt werden (200 W, 40 kHz, 0,7 mbar).

Perowskitprozess: Diese Architektur wurde ausschließlich mit Thioharnstoffadditiv-basierten Perowskitprozessen verwendet. Wirkungsgrade mit MAPbI_3 waren leichter zu reproduzieren als mit $\text{Cs}_{0,06}\text{FA}_{0,94}\text{PbI}_3$.

PCBM: Vor Beginn dieses Schrittes müssen die Tücher im Rotationsbeschichter getauscht werden. 40 gL^{-1} in CB, filtriert mit einem Spritzenfilter (PTFE, $0,2 \mu\text{m}$ Porengröße). Neue Pipettenspitzen für jede Probe. 50 μL , 1000 rpm, 1000 rpm/s, 30 s, gefolgt von 4000 rpm, 1000 rpm/s, 10 s zur Trocknung der Ecken.

BCP: $0,5 \text{ gL}^{-1}$ in EtOH. 60 μL , 4000 rpm, 2000 rpm/s, 15 s.

Ag: 100 nm thermisch aufgedampft im Hochvakuum ($< 3 \cdot 10^{-6}$ mbar).

Potentielle Probleme und Lösungen: Problem der Entnetzung der Perowskitlösung auf MeO-2PACz. Lösung: Vorbenetzung des MeO-2PACz mit einem $\text{H}_2\text{O}:\text{EtOH}$ -Gemisch oder Prozessierung bei höherer MeO-2PACz-Konzentration. Problem von Partikeln in der PCBM-Schicht. Lösung: Eine geringere PCBM-Konzentration (z.B. 20 gL^{-1}) verwenden und nicht filtrieren. Bedenken, dass sich hierdurch die PCBM-Schichtdicke und somit auch die Dünnschichtinterferenz in der Solarzelle verändert.

Reguläre Architektur

Probenreinigung: Zugabe der Substrate mit strukturiertem ITO-Glas in Aceton und 5 min Ultraschallbehandlung. Nach Trocknung per Stickstoffpistole beidseitiges Abwischen der Substrate mit einem in Glasreiniger getränkten Reinigungsstäbchen. Anschließendes Abspülen des Glasreinigers mit Isopropanol und erneute Trocknung per Stickstoffpistole.

Sauerstoffplasma vor der SnO₂-Beschichtung: 2 min, 200 W, 40 kHz, 0,7 mbar.

SnO₂: Verdünnung der kommerziell erworbenen SnO₂-Dispersion mit deionisiertem Wasser im Volumenverhältnis 1:9, sodass die SnO₂-Konzentration gezehntelt wird. 70 µL, 3000 rpm, 1000 rpm/s, 30 s, an Luft. Ausheizen an Luft (150 °C, 30 min). Es können zuerst alle Proben beschichtet und dann gemeinsam ausgeheizt werden.

C60-SAM: 0,5 gL⁻¹ in THF. 50 µL, 3000 rpm, 1000 rpm/s, 30 s, in Handschuhbox. Ausheizen bei 120 °C für 5 min.

Perowskitprozess: Diese Architektur wurde überwiegend mit MAPbI₃ ohne Thioharnstoffadditiv verwendet.

Spiro-MeOTAD + LiTFSI + tBP: Vor Beginn dieses Schrittes müssen die Tücher im Rotationsbeschichter getauscht werden. Vorratslösung LiTFSI 520 gL⁻¹ in ACN. Lösen von Spiro-MeOTAD in CB mit 50 gL⁻¹. Dotierung mit LiTFSI + tBP im molaren Verhältnis Spiro-MeOTAD zu LiTFSI zu tBP 1:0,5:2,5. Dafür wird zuerst tBP hinzugegeben und anschließend LiTFSI aus der Vorratslösung. Um vollständige Lösung des LiTFSI zu ermöglichen, wird das Gemisch mindestens 15 min stehengelassen. Beschichtung der Proben erfolgt dann mit 50 µL, 2000 rpm, 1000 rpm/s, 30 s in der Handschuhbox. Anschließend wird eine Probenbox mit einer einzelnen Lage an Silikagelkügelchen und einer löchrigen Plastikeinlage ausgedeckt. Darauf werden die Proben platziert. Diese Box wird dann an Luft gebracht und geöffnet, sodass Luft einströmen kann. Nach Verschließen der Box wird diese für 40 h im Dunkeln gelagert. Während dieser Zeit nimmt das Silikagel den Großteil der Luftfeuchtigkeit auf und Spiro-MeOTAD wird mithilfe von Sauerstoff und Wasser oxidiert. Zuletzt wird die Box geöffnet und sofort in die Handschuhbox eingeschleust. Optional kann zusätzliche oder alleinige Dotierung mit FK209 umgesetzt werden (3 wt.% relativ zu Spiro-MeOTAD, Zugabe aus einer 100 gL⁻¹ Vorratslösung in ACN).

MoO_x: 10 nm thermisch aufgedampft im Hochvakuum ($< 3 \cdot 10^{-6}$ mbar).

Ag: 100 nm thermisch aufgedampft im Hochvakuum ($< 3 \cdot 10^{-6}$ mbar).

Potentielle Probleme und Lösungen: Problem zu geringer Füllfaktoren in Solarzellen. Lösung: Die Menge Silikagel reduzieren oder zusätzlich mit FK209 dotieren.

Literaturverzeichnis

- [1] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, „Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells“, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, PMID: 19366264, 6050–6051.
- [2] H.-S. Kim, C.-R. Lee, J.-H. Im, K.-B. Lee, T. Moehl, A. Marchioro, S.-J. Moon, R. Humphry-Baker, J.-H. Yum, J. E. Moser, M. Grätzel, N.-G. Park, „Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9%“, *Scientific Reports* **2012**, *2*, 591.
- [3] T. J. Jacobsson, A. Hultqvist, A. García-Fernández, A. Anand, A. Al-Ashouri, A. Hagfeldt, A. Crovetto, A. Abate, A. G. Ricciardulli, A. Vijayan, A. Kulkarni, A. Y. Anderson, B. P. Darwich, B. Yang, B. L. Coles, C. A. R. Perini, C. Rehermann, D. Ramirez, D. Fairen-Jimenez, D. Di Girolamo, D. Jia, E. Avila, E. J. Juarez-Perez, F. Baumann, F. Mathies, G. S. A. González, G. Boschloo, G. Nasti, G. Paramasivam, G. Martínez-Denegri, H. Näsström, H. Michaels, H. Köbler, H. Wu, I. Benesperi, M. I. Dar, I. Bayrak Pehlivan, I. E. Gould, J. N. Vagott, J. Dagar, J. Kettle, J. Yang, J. Li, J. A. Smith, J. Pascual, J. J. Jerónimo-Rendón, J. F. Montoya, J.-P. Correa-Baena, J. Qiu, J. Wang, K. Sveinbjörnsson, K. Hirselandt, K. Dey, K. Frohna, L. Mathies, L. A. Castriotta, M. H. Aldamasy, M. Vasquez-Montoya, M. A. Ruiz-Preciado, M. A. Flatken, M. V. Khenkin, M. Grischek, M. Kedia, M. Saliba, M. Anaya, M. Veldhoen, N. Arora, O. Shargaieva, O. Maus, O. S. Game, O. Yudilevich, P. Fassel, Q. Zhou, R. Betancur, R. Munir, R. Patidar, S. D. Stranks, S. Alam, S. Kar, T. Unold, T. Abzieher, T. Edvinsson, T. W. David, U. W. Paetzold, W. Zia, W. Fu, W. Zuo, V. R. F. Schröder, W. Tress, X. Zhang, Y.-H. Chiang, Z. Iqbal, Z. Xie, E. Unger, „An open-access database and analysis tool for perovskite solar cells based on the FAIR data principles“, *Nature Energy* **2022**, *7*, 107–115.
- [4] M. Maciejczyk, A. Ivaturi, N. Robertson, „SFX as a low-cost ‘Spiro’ hole-transport material for efficient perovskite solar cells“, *Journal of Materials Chemistry A* **2016**, *4*, 4855–4863.

- [5] W. Li, H. Dong, L. Wang, N. Li, X. Guo, J. Li, Y. Qiu, „Montmorillonite as bifunctional buffer layer material for hybrid perovskite solar cells with protection from corrosion and retarding recombination“, *Journal of Materials Chemistry A* **2014**, *2*, 13587–13592.
- [6] S. Wang, M. Sina, P. Parikh, T. Uekert, B. Shahbazian, A. Devaraj, Y. S. Meng, „Role of 4-*tert*-Butylpyridine as a Hole Transport Layer Morphological Controller in Perovskite Solar Cells“, *Nano Letters* **2016**, *16*, PMID: 27547991, 5594–5600.
- [7] Y. Yue, N. Salim, Y. Wu, X. Yang, A. Islam, W. Chen, J. Liu, E. Bi, F. Xie, M. Cai, L. Han, „Enhanced Stability of Perovskite Solar Cells through Corrosion-Free Pyridine Derivatives in Hole-Transporting Materials“, *Advanced Materials* **2016**, *28*, 10738–10743.
- [8] S. Wang, Z. Huang, X. Wang, Y. Li, M. Günther, S. Valenzuela, P. Parikh, A. Cabreros, W. Xiong, Y. S. Meng, „Unveiling the Role of tBP–LiTFSI Complexes in Perovskite Solar Cells“, *Journal of the American Chemical Society* **2018**, *140*, PMID: 30400739, 16720–16730.
- [9] G. Ren, W. Han, Q. Zhang, Z. Li, Y. Deng, C. Liu, W. Guo, „Overcoming Perovskite Corrosion and De-Doping Through Chemical Binding of Halogen Bonds Toward Efficient and Stable Perovskite Solar Cells“, *Nano-Micro Letters* **2022**, *14*, 175.
- [10] J. M. Frost, K. T. Butler, F. Brivio, C. H. Hendon, M. van Schilfgaarde, A. Walsh, „Atomistic Origins of High-Performance in Hybrid Halide Perovskite Solar Cells“, *Nano Letters* **2014**, *14*, PMID: 24684284, 2584–2590.
- [11] S. Liu, F. Zheng, N. Z. Koocher, H. Takenaka, F. Wang, A. M. Rappe, „Ferroelectric Domain Wall Induced Band Gap Reduction and Charge Separation in Organometal Halide Perovskites“, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2015**, *6*, PMID: 26262488, 693–699.
- [12] H. Röhm, T. Leonhard, A. D. Schulz, S. Wagner, M. J. Hoffmann, A. Colmann, „Ferroelectric Properties of Perovskite Thin Films and Their Implications for Solar Energy Conversion“, *Advanced Materials* **2019**, *31*, 1806661.
- [13] T. S. Sherkar, L. Jan Anton Koster, „Can ferroelectric polarization explain the high performance of hybrid halide perovskite solar cells?“, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2016**, *18*, 331–338.

- [14] D. Rossi, A. Pecchia, M. A. der Maur, T. Leonhard, H. Röhm, M. J. Hoffmann, A. Colsmann, A. D. Carlo, „On the importance of ferroelectric domains for the performance of perovskite solar cells“, *Nano Energy* **2018**, *48*, 20–26.
- [15] T. Leonhard, H. Röhm, F. J. Altermann, M. J. Hoffmann, A. Colsmann, „Evolution of ferroelectric domains in methylammonium lead iodide and correlation with the performance of perovskite solar cells“, *Journal of Materials Chemistry A* **2021**, *9*, 21845–21858.
- [16] J. Fourier in *Annales de Chimie et de Physique*, *Bd. 27*, **1824**, S. 136–167.
- [17] E. Foote, „Circumstances affecting the heat of the sun’s rays“, *American Journal of Science and Arts* **1856**, *22*, 383–384.
- [18] S. Arrhenius, „XXXI. On the influence of carbonic acid in the air upon the temperature of the ground“, *The London Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **1896**, *41*, 237–276.
- [19] D. C. Harris, „Charles David Keeling and the Story of Atmospheric CO₂ Measurements“, *Analytical Chemistry* **2010**, *82*, PMID: 20536268, 7865–7870.
- [20] I. P. on Climate Change (IPCC) in *Climate Change 2021 – The Physical Science Basis: Working Group I Contribution to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, Cambridge University Press, **2023**, S. 35–144.
- [21] H. Lee, J. Romero, *Climate Change 2023: Synthesis Report. A Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Contribution of Working Groups I, II and III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, Techn. Ber., IPCC, Genf, Schweiz, **2023**.
- [22] S. Philipps, W. Warmuth, *Photovoltaics Report*, Zugriff: 21.08.2023, Freiburg, Deutschland, **2023**.
- [23] M. A. Green, E. D. Dunlop, M. Yoshita, N. Kopidakis, K. Bothe, G. Siefert, X. Hao, „Solar cell efficiency tables (version 62)“, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **2023**, *31*, 651–663.
- [24] P. Qin, S. Tanaka, S. Ito, N. Tetreault, K. Manabe, H. Nishino, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, „Inorganic hole conductor-based lead halide perovskite solar cells with 12.4% conversion efficiency“, *Nature Communications* **2014**, *5*, 3834.
- [25] L. Nakka, Y. Cheng, A. G. Aberle, F. Lin, „Analytical Review of Spiro-OMeTAD Hole Transport Materials: Paths Toward Stable and Efficient Perovskite Solar Cells“, *Advanced Energy and Sustainability Research* **2022**, *3*, 2200045.

- [26] P. Yan, D. Yang, H. Wang, S. Yang, Z. Ge, „Recent advances in dopant-free organic hole-transporting materials for efficient, stable and low-cost perovskite solar cells“, *Energy & Environmental Science* **2022**, *15*, 3630–3669.
- [27] O. E. Semonin, G. A. Elbaz, D. B. Straus, T. D. Hull, D. W. Paley, A. M. van der Zande, J. C. Hone, I. Kymissis, C. R. Kagan, X. Roy, J. S. Owen, „Limits of Carrier Diffusion in n-Type and p-Type CH₃NH₃PbI₃ Perovskite Single Crystals“, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2016**, *7*, PMID: 27525491, 3510–3518.
- [28] W. Tian, C. Zhao, J. Leng, R. Cui, S. Jin, „Visualizing Carrier Diffusion in Individual Single-Crystal Organolead Halide Perovskite Nanowires and Nanoplates“, *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137*, PMID: 26390276, 12458–12461.
- [29] K. Handloser, N. Giesbrecht, T. Bein, P. Docampo, M. Handloser, A. Hartschuh, „Contactless Visualization of Fast Charge Carrier Diffusion in Hybrid Halide Perovskite Thin Films“, *ACS Photonics* **2016**, *3*, 255–261.
- [30] D. H. Arias, D. T. Moore, J. van de Lagemaat, J. C. Johnson, „Direct Measurements of Carrier Transport in Polycrystalline Methylammonium Lead Iodide Perovskite Films with Transient Grating Spectroscopy“, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2018**, *9*, PMID: 30204448, 5710–5717.
- [31] R. E. Brandt, V. Stevanović, D. S. Ginley, T. Buonassisi, „Identifying defect-tolerant semiconductors with high minority-carrier lifetimes: beyond hybrid lead halide perovskites“, *MRS Communications* **2015**, *5*, 265–275.
- [32] H. Röhm, T. Leonhard, M. J. Hoffmann, A. Colsmann, „Ferroelectric Poling of Methylammonium Lead Iodide Thin Films“, *Advanced Functional Materials* **2020**, *30*, 1908657.
- [33] J. Breternitz, F. Lehmann, S. A. Barnett, H. Nowell, S. Schorr, „Role of the Iodide–Methylammonium Interaction in the Ferroelectricity of CH₃NH₃PbI₃“, *Angewandte Chemie International Edition* **2020**, *59*, 424–428.
- [34] G. E. Eperon, S. D. Stranks, C. Menelaou, M. B. Johnston, L. M. Herz, H. J. Snaith, „Formamidinium lead trihalide: a broadly tunable perovskite for efficient planar heterojunction solar cells“, *Energy & Environmental Science* **2014**, *7*, 982–988.
- [35] J. Y. Kim, J.-W. Lee, H. S. Jung, H. Shin, N.-G. Park, „High-Efficiency Perovskite Solar Cells“, *Chemical Reviews* **2020**, *120*, PMID: 32786671, 7867–7918.

- [36] Q. Jiang, Z. Chu, P. Wang, X. Yang, H. Liu, Y. Wang, Z. Yin, J. Wu, X. Zhang, J. You, „Planar-Structure Perovskite Solar Cells with Efficiency beyond 21%“, *Advanced Materials* **2017**, *29*, 1703852.
- [37] E. H. Jung, N. J. Jeon, E. Y. Park, C. S. Moon, T. J. Shin, T.-Y. Yang, J. H. Noh, J. Seo, „Efficient, stable and scalable perovskite solar cells using poly(3-hexylthiophene)“, *Nature* **2019**, *567*, 511–515.
- [38] M. Jeong, I. W. Choi, E. M. Go, Y. Cho, M. Kim, B. Lee, S. Jeong, Y. Jo, H. W. Choi, J. Lee, J.-H. Bae, S. K. Kwak, D. S. Kim, C. Yang, „Stable perovskite solar cells with efficiency exceeding 24.8% and 0.3-V voltage loss“, *Science* **2020**, *369*, 1615–1620.
- [39] A. Francisco-López, B. Charles, M. I. Alonso, M. Garriga, M. Campoy-Quiles, M. T. Weller, A. R. Goñi, „Phase Diagram of Methylammonium/Formamidinium Lead Iodide Perovskite Solid Solutions from Temperature-Dependent Photoluminescence and Raman Spectroscopies“, *The Journal of Physical Chemistry C* **2020**, *124*, 3448–3458.
- [40] A. Köhler, H. Bässler, *Electronic Processes in Organic Semiconductors*, John Wiley & Sons, Ltd, **2015**.
- [41] P. W. Atkins, *Molecular Quantum Mechanics*, Oxford University Press, **1983**.
- [42] C. Deibel, D. Mack, J. Gorenflot, A. Schöll, S. Krause, F. Reinert, D. Rauh, V. Dyakonov, „Energetics of excited states in the conjugated polymer poly(3-hexylthiophene)“, *Physical Review B* **2010**, *81*, 085202.
- [43] H. Bässler, „Charge Transport in Disordered Organic Photoconductors a Monte Carlo Simulation Study“, *physica status solidi (b)* **1993**, *175*, 15–56.
- [44] S. V. Novikov, A. V. Vannikov, „Cluster Structure in the Distribution of the Electrostatic Potential in a Lattice of Randomly Oriented Dipoles“, *The Journal of Physical Chemistry* **1995**, *99*, 14573–14576.
- [45] Y. Gartstein, E. Conwell, „High-field hopping mobility in molecular systems with spatially correlated energetic disorder“, *Chemical Physics Letters* **1995**, *245*, 351–358.
- [46] C. Tonezer, J. A. Freire, „The mobility in disordered molecular systems with energies given by a charge-induced dipoles interaction“, *The Journal of Chemical Physics* **2010**, *133*, 214101.
- [47] J. O. Oelerich, D. Huemmer, M. Weseloh, S. D. Baranovskii, „Concentration dependence of the transport energy level for charge carriers in organic semiconductors“, *Applied Physics Letters* **2010**, *97*, 143302.

- [48] S. Baranovskii, I. Zvyagin, H. Cordes, S. Yamasaki, P. Thomas, „Percolation Approach to Hopping Transport in Organic Disordered Solids“, *physica status solidi (b)* **2002**, *230*, 281–288.
- [49] A. Miller, E. Abrahams, „Impurity Conduction at Low Concentrations“, *Physical Review* **1960**, *120*, 745–755.
- [50] S. D. Baranovskii, „Theoretical description of charge transport in disordered organic semiconductors“, *physica status solidi (b)* **2014**, *251*, 487–525.
- [51] Y. Shen, A. R. Hosseini, M. H. Wong, G. G. Malliaras, „How To Make Ohmic Contacts to Organic Semiconductors“, *ChemPhysChem* **2004**, *5*, 16–25.
- [52] H. Méndez, G. Heimel, A. Opitz, K. Sauer, P. Barkowski, M. Oehzelt, J. Soeda, T. Okamoto, J. Takeya, J.-B. Arlin, J.-Y. Balandier, Y. Geerts, N. Koch, I. Salzmann, „Doping of Organic Semiconductors: Impact of Dopant Strength and Electronic Coupling“, *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, *52*, 7751–7755.
- [53] D. H. Dunlap, P. E. Parris, V. M. Kenkre, „Charge-Dipole Model for the Universal Field Dependence of Mobilities in Molecularly Doped Polymers“, *Physical Review Letters* **1996**, *77*, 542–545.
- [54] V. I. Arkhipov, P. Heremans, E. V. Emelianova, G. J. Adriaenssens, H. Bässler, „Charge carrier mobility in doped semiconducting polymers“, *Applied Physics Letters* **2003**, *82*, 3245–3247.
- [55] V. I. Arkhipov, E. V. Emelianova, P. Heremans, H. Bässler, „Analytic model of carrier mobility in doped disordered organic semiconductors“, *Physical Review B* **2005**, *72*, 235202.
- [56] Q. Bao, S. Braun, C. Wang, X. Liu, M. Fahlman, „Interfaces of (Ultra)thin Polymer Films in Organic Electronics“, *Advanced Materials Interfaces* **2019**, *6*, 1800897.
- [57] X. Crispin, V. Geskin, A. Crispin, J. Cornil, R. Lazzaroni, W. R. Salaneck, J.-L. Brédas, „Characterization of the Interface Dipole at Organic/ Metal Interfaces“, *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, PMID: 12095359, 8131–8141.
- [58] P. S. Davids, I. H. Campbell, D. L. Smith, „Device model for single carrier organic diodes“, *Journal of Applied Physics* **1997**, *82*, 6319–6325.
- [59] E. Goiri, P. Borghetti, A. El-Sayed, J. E. Ortega, D. G. de Oteyza, „Multi-Component Organic Layers on Metal Substrates“, *Advanced Materials* **2016**, *28*, 1340–1368.
- [60] M. Fahlman, S. Fabiano, V. Gueskine, D. Simon, M. Berggren, X. Crispin, „Interfaces in organic electronics“, *Nature Reviews Materials* **2019**, *4*, 627–650.

- [61] G. Juška, K. Arlauskas, M. Viliūnas, J. Kočka, „Extraction Current Transients: New Method of Study of Charge Transport in Microcrystalline Silicon“, *Physical Review Letters* **2000**, *84*, 4946–4949.
- [62] G. Juška, K. Genevičius, K. Arlauskas, R. Österbacka, H. Stubb, „Features of charge carrier concentration and mobility in π -conjugated polymers“, *Macromolecular Symposia* **2004**, *212*, 209–218.
- [63] O. J. Sandberg, M. Nyman, R. Österbacka, „Direct determination of doping concentration and built-in voltage from extraction current transients“, *Organic Electronics* **2014**, *15*, 3413–3420.
- [64] M. Stephen, K. Genevičius, G. Juška, K. Arlauskas, R. C. Hiorns, „Charge transport and its characterization using photo-CELIV in bulk heterojunction solar cells“, *Polymer International* **2017**, *66*, 13–25.
- [65] S. Jenatsch, S. Züfle, B. Blülle, B. Ruhstaller, „Combining steady-state with frequency and time domain data to quantitatively analyze charge transport in organic light-emitting diodes“, *Journal of Applied Physics* **2020**, *127*, 031102.
- [66] M. Regnat, C.-K. Moon, S. Jenatsch, B. Ruhstaller, K. P. Pernstich, „Pinpointing the origin of the increased driving voltage during prolonged operation in a phosphorescent OLED based on an exciplex host“, *Organic Electronics* **2022**, *108*, 106570.
- [67] A. J. Mozer, N. S. Sariciftci, L. Lutsen, D. Vanderzande, R. Österbacka, M. Westerling, G. Juška, „Charge transport and recombination in bulk heterojunction solar cells studied by the photoinduced charge extraction in linearly increasing voltage technique“, *Applied Physics Letters* **2005**, *86*, 112104.
- [68] A. J. Mozer, N. S. Sariciftci, A. Pivrikas, R. Österbacka, G. Juška, L. Brassat, H. Bässler, „Charge carrier mobility in regioregular poly(3-hexylthiophene) probed by transient conductivity techniques: A comparative study“, *Physical Review B* **2005**, *71*, 035214.
- [69] G. Dennler, A. Mozer, G. Juška, A. Pivrikas, R. Österbacka, A. Fuchsbauer, N. Sariciftci, „Charge carrier mobility and lifetime versus composition of conjugated polymer/fullerene bulk-heterojunction solar cells“, *Organic Electronics* **2006**, *7*, 229–234.
- [70] S. Chen, K. R. Choudhury, J. Subbiah, C. M. Amb, J. R. Reynolds, F. So, „Photo-Carrier Recombination in Polymer Solar Cells Based on P3HT and Silole-Based Copolymer“, *Advanced Energy Materials* **2011**, *1*, 963–969.

- [71] A. Baumann, T. J. Savenije, D. H. K. Murthy, M. Heeney, V. Dyakonov, C. Deibel, „Influence of Phase Segregation on Recombination Dynamics in Organic Bulk-Heterojunction Solar Cells“, *Advanced Functional Materials* **2011**, *21*, 1687–1692.
- [72] A. Baumann, J. Lorrmann, D. Rauh, C. Deibel, V. Dyakonov, „A New Approach for Probing the Mobility and Lifetime of Photogenerated Charge Carriers in Organic Solar Cells Under Real Operating Conditions“, *Advanced Materials* **2012**, *24*, 4381–4386.
- [73] M. Neukom, S. Züfle, B. Ruhstaller, „Reliable extraction of organic solar cell parameters by combining steady-state and transient techniques“, *Organic Electronics* **2012**, *13*, 2910–2916.
- [74] M. Schubert, E. Preis, J. C. Blakesley, P. Pingel, U. Scherf, D. Neher, „Mobility relaxation and electron trapping in a donor/acceptor copolymer“, *Physical Review B* **2013**, *87*, 024203.
- [75] A. Armin, G. Juska, M. Ullah, M. Velusamy, P. L. Burn, P. Meredith, A. Pivrikas, „Balanced Carrier Mobilities: Not a Necessary Condition for High-Efficiency Thin Organic Solar Cells as Determined by MIS-CELIV“, *Advanced Energy Materials* **2014**, *4*, 1300954.
- [76] O. J. Sandberg, M. Nyman, „Charge extraction by a linearly increasing voltage of photo-generated carriers: The influence of two mobile carrier types, bimolecular recombination, and series resistance“, *Organic Electronics* **2019**, *64*, 97–103.
- [77] S. Bange, M. Schubert, D. Neher, „Charge mobility determination by current extraction under linear increasing voltages: Case of nonequilibrium charges and field-dependent mobilities“, *Physical Review B* **2010**, *81*, 035209.
- [78] G. Juška, N. Nekrašas, V. Valentinavičius, P. Meredith, A. Pivrikas, „Extraction of photogenerated charge carriers by linearly increasing voltage in the case of Langevin recombination“, *Physical Review B* **2011**, *84*, 155202.
- [79] G. Juška, N. Nekrašas, K. Genevičius, „Investigation of charge carriers transport from extraction current transients of injected charge carriers“, *Journal of Non-Crystalline Solids* **2012**, *358*, 748–750.
- [80] O. J. Sandberg, M. Nyman, S. Dahlström, S. Sandén, B. Törngren, J.-H. Smått, R. Österbacka, „On the validity of MIS-CELIV for mobility determination in organic thin-film devices“, *Applied Physics Letters* **2017**, *110*, 153504.

-
- [81] M. Nyman, O. J. Sandberg, W. Li, S. Zeiske, R. Kerremans, P. Meredith, A. Armin, „Requirements for Making Thick Junctions of Organic Solar Cells based on Nonfullerene Acceptors“, *Solar RRL* **2021**, 5, 2100018.
- [82] C. Sprau, Herstellung organischer Solarzellen aus halogenfreien Lösungsmitteln: Struktur-Eigenschafts-Beziehungen, Dissertation, Karlsruhe, Deutschland, **2019**.
- [83] H. Kirihata, M. Uda, „Externally quenched air counter for low-energy electron emission measurements“, *Review of Scientific Instruments* **1981**, 52, 68–70.
- [84] Atmospheric Photoemission Yield Spectrometers - AC Series, Zugriff: 24.08.2023, Tokyo, Japan, **2023**.
- [85] J. M. Ballantyne, „Effect of Phonon Energy Loss on Photoemissive Yield near Threshold“, *Physical Review B* **1972**, 6, 1436–1455.
- [86] K. Yoshino, M. Onoda, Y. Manda, M. Yokoyama, „Electronic States in Polythiophene and Poly(3-methylthiophene) Studied by Photoelectron Spectroscopy in Air“, *Japanese Journal of Applied Physics* **1988**, 27, L1606.
- [87] R. J. Davis, M. T. Lloyd, S. R. Ferreira, M. J. Bruzek, S. E. Watkins, L. Lindell, P. Sehati, M. Fahlman, J. E. Anthony, J. W. Hsu, „Determination of energy level alignment at interfaces of hybrid and organic solar cells under ambient environment“, *Journal of Materials Chemistry* **2011**, 21, 1721–1729.
- [88] T. Umeyama, Y. Watanabe, M. Oodoi, D. Evgenia, T. Shishido, H. Imahori, „Synthesis of low bandgap polymers based on thienoquinodimethane units and their applications in bulk heterojunction solar cells“, *Journal of Materials Chemistry* **2012**, 22, 24394–24402.
- [89] Y. Zhou, H. Zhong, J. Han, M. Tai, X. Yin, M. Zhang, Z. Wu, H. Lin, „Synergistic effect of charge separation and defect passivation using zinc porphyrin dye incorporation for efficient and stable perovskite solar cells“, *Journal of Materials Chemistry A* **2019**, 7, 26334–26341.
- [90] D. M. Lyons, J. Kesters, W. Maes, C. W. Bielawski, J. L. Sessler, „Improving efficiencies by modulating the central metal ion in porphyrin-oligothiophene-mediated P3HT/PCBM organic solar cells“, *Synthetic Metals* **2013**, 178, 56–61.
- [91] S. Park, J. H. Heo, C. H. Cheon, H. Kim, S. H. Im, H. J. Son, „A [2,2]paracyclophane triarylamine-based hole-transporting material for high performance perovskite solar cells“, *Journal of Materials Chemistry A* **2015**, 3, 24215–24220.

- [92] T. Young, „III. An essay on the cohesion of fluids“, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **1805**, 95, 65–87.
- [93] F. M. Fowkes, „Donor-Acceptor Interactions at Interfaces“, *The Journal of Adhesion* **1972**, 4, 155–159.
- [94] D. K. Owens, R. C. Wendt, „Estimation of the surface free energy of polymers“, *Journal of Applied Polymer Science* **1969**, 13, 1741–1747.
- [95] R. N. Wenzel, „Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water“, *Industrial & Engineering Chemistry* **1936**, 28, 988–994.
- [96] A. B. D. Cassie, „Contact angles“, *Discussions of the Faraday Society* **1948**, 3, 11–16.
- [97] P. Lenz, R. Lipowsky, „Morphological Transitions of Wetting Layers on Structured Surfaces“, *Physical Review Letters* **1998**, 80, 1920–1923.
- [98] C. W. Extrand, S. I. Moon, „When Sessile Drops Are No Longer Small: Transitions from Spherical to Fully Flattened“, *Langmuir* **2010**, 26, PMID: 20553001, 11815–11822.
- [99] K.-Y. Law, H. Zhao, *Surface Wetting, Characterization, Contact Angle, and Fundamentals*, Springer Cham, **2016**.
- [100] J. V. Schmidt, Flüssigprozessierte Bleihalogenid-Perowskitesolarzellen mit carbazolbasierten Monolagen, Bachelorarbeit, Karlsruhe, Deutschland, **2021**.
- [101] F. Hoffmann, *Introduction to Crystallography*, 1. Aufl., Springer Cham, **2020**.
- [102] In *Mineralogie: Eine Einführung in die spezielle Mineralogie, Petrologie und Lagerstättenkunde*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2005**, S. 1–16.
- [103] Y. Dang, Y. Liu, Y. Sun, D. Yuan, X. Liu, W. Lu, G. Liu, H. Xia, X. Tao, „Bulk crystal growth of hybrid perovskite material $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ “, *CrystEngComm* **2015**, 17, 665–670.
- [104] K. Momma, F. Izumi, „VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data“, *Journal of Applied Crystallography* **2011**, 44, 1272–1276.
- [105] W. H. Miller, *A Treatise on Crystallography*, J. & J.J. Deighton, **1839**.
- [106] L. Spieß, G. Teichert, R. Schwarzer, H. Behnken, C. Genzel, *Moderne Röntgenbeugung, Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*, 3. Aufl., Springer Spektrum Wiesbaden, **2019**.

- [107] G. Hölzer, M. Fritsch, M. Deutsch, J. Härtwig, E. Förster, „ $K\alpha_{1,2}$ and $K\beta_{1,3}$ x-ray emission lines of the 3d transition metals“, *Physical Review A* **1997**, *56*, 4554–4568.
- [108] M. H. Mendenhall, A. Henins, L. T. Hudson, C. I. Szabo, D. Windover, J. P. Cline, „High-precision measurement of the x-ray Cu $K\alpha$ spectrum“, *Journal of Physics B: Atomic Molecular and Optical Physics* **2017**, *50*, 115004.
- [109] M. Herklotz, F. Scheiba, M. Hinterstein, K. Nikolowski, M. Knapp, A.-C. Dippel, L. Giebeler, J. Eckert, H. Ehrenberg, „Advances in *in situ* powder diffraction of battery materials: a case study of the new beamline P02.1 at DESY, Hamburg“, *Journal of Applied Crystallography* **2013**, *46*, 1117–1127.
- [110] A.-C. Dippel, H.-P. Liermann, J. T. Delitz, P. Walter, H. Schulte-Schrepping, O. H. Seeck, H. Franz, „Beamline P02.1 at PETRA III for high-resolution and high-energy powder diffraction“, *Journal of Synchrotron Radiation* **2015**, *22*, 675–687.
- [111] C. Broß, T. Plöger, C. Enzingmüller, I. Parchmann, „Kristalle unter Spannung – Piezoelektrizität als Beispiel für Struktur-Eigenschafts-Beziehungen“, *CHEMKON* **2022**, *29*, 240–246.
- [112] W. Kleber, H.-J. Bautsch, J. Bohm, D. Klimm, *Einführung in die Kristallographie*, Oldenbourg Verlag, **2010**.
- [113] J. Harada, T. Pedersen, Z. Barnea, „X-ray and neutron diffraction study of tetragonal barium titanate“, *Acta Crystallographica Section A* **1970**, *26*, 336–344.
- [114] R. Nelmes, W. Kuhs, „The crystal structure of tetragonal $PbTiO_3$ at room temperature and at 700 K“, *Solid State Communications* **1985**, *54*, 721–723.
- [115] B. Jaffe, R. S. Roth, S. Marzullo, „Piezoelectric Properties of Lead Zirconate-Lead Titanate Solid-Solution Ceramics“, *Journal of Applied Physics* **1954**, *25*, 809–810.
- [116] K. Aizu, „Possible Species of Ferroelectrics“, *Physical Review B* **1966**, *146*, 423–429.
- [117] T. Leonhard, Mikrostrukturelle Eigenschaften polykristalliner Methylammoniumbleiodid-Dünnschichten und ihr Einfluss auf die Funktionsweise von Solarzellen, Dissertation, Karlsruhe, Deutschland, **2021**.
- [118] D. Damjanovic, „Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics“, *Reports on Progress in Physics* **1998**, *61*, 1267.
- [119] *Kristallographie : Eine Einführung für Naturwissenschaftler*, 7. Aufl., (Hrsg.: W. Borchardt-Ott), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2009**.
- [120] V. A. Zhirnov, „A contribution to the Theory of Domain Walls in Ferroelectrics“, *Journal of Experimental and Theoretical Physics* **1958**, *8*, 822–7.

- [121] S. Stemmer, S. K. Streiffer, F. Ernst, M. Rühle, „Atomistic structure of 90° domain walls in ferroelectric PbTiO₃ thin films“, *Philosophical Magazine A* **1995**, *71*, 713–724.
- [122] J. Fousek, V. Janovec, „The Orientation of Domain Walls in Twinned Ferroelectric Crystals“, *Journal of Applied Physics* **1969**, *40*, 135–142.
- [123] E. A. Little, „Dynamic Behavior of Domain Walls in Barium Titanate“, *Physical Review* **1955**, *98*, 978–984.
- [124] C. Kittel, „Thickness of domain walls in ferroelectric and ferroelastic crystals“, *Solid State Communications* **1972**, *10*, 119–121.
- [125] R. E. Newnham, „Domains in minerals“, *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials* **1974**, *59*, 906–918.
- [126] A. R. Damodaran, S. Pandya, J. C. Agar, Y. Cao, R. K. Vasudevan, R. Xu, S. Saremi, Q. Li, J. Kim, M. R. McCarter, L. R. Dedon, T. Angsten, N. Balke, S. Jesse, M. Asta, S. V. Kalinin, L. W. Martin, „Three-State Ferroelastic Switching and Large Electromechanical Responses in PbTiO₃ Thin Films“, *Advanced Materials* **2017**, *29*, 1702069.
- [127] A. Amin, M. J. Haun, B. Badger, H. McKinstry, L. E. Cross, „A phenomenological Gibbs function for the single cell region of the PbZrO₃:PbTiO₃ solid solution system“, *Ferroelectrics* **1985**, *65*, 107–130.
- [128] A. B. Schäufele, K. Heinz Härdtl, „Ferroelastic Properties of Lead Zirconate Titanate Ceramics“, *Journal of the American Ceramic Society* **1996**, *79*, 2637–2640.
- [129] D. Y. He, L. J. Qiao, A. A. Volinsky, Y. Bai, L. Q. Guo, „Electric field and surface charge effects on ferroelectric domain dynamics in BaTiO₃ single crystal“, *Physical Review B* **2011**, *84*, 024101.
- [130] G. Arlt, „Twinning in ferroelectric and ferroelastic ceramics: stress relief“, *Journal of Materials Science* **1990**, *25*, 2655–2666.
- [131] A. Schilling, T. B. Adams, R. M. Bowman, J. M. Gregg, G. Catalan, J. F. Scott, „Scaling of domain periodicity with thickness measured in BaTiO₃ single crystal lamellae and comparison with other ferroics“, *Physical Review B* **2006**, *74*, 024115.
- [132] E. K. H. Salje, Y. Ishibashi, „Mesoscopic structures in ferroelastic crystals: needle twins and right-angled domains“, *Journal of Physics: Condensed Matter* **1996**, *8*, 8477.
- [133] G. Rose, „Beschreibung einiger neuen Mineralien des Urals“, *Annalen der Physik* **1839**, *124*, 551–573.

- [134] E. Mitscherlich, „Sur la relation qui existe entre la forme cristalline et les proportions chimiques. Deuxième mémoire sur les Arsénates et les Phosphates“, *Annales de Chimie et de Physique* **1821**, *19*, 350–419.
- [135] V. M. Goldschmidt, „Die Gesetze der Krystallochemie“, *Naturwissenschaften* **1926**, *14*, 477–485.
- [136] D. Weber, „CH₃NH₃SnBr_xI_{3-x} (x = 0-3), ein Sn(II)-System mit kubischer Perowskitstruktur / CH₃NH₃SnBr_xI_{3-x} (x = 0-3), a Sn(II)-System with Cubic Perovskite Structure“, *Zeitschrift für Naturforschung B* **1978**, *33*, 862–865.
- [137] D. Weber, „CH₃NH₃PbX₃, ein Pb(II)-System mit kubischer Perowskitstruktur / CH₃NH₃PbX₃, a Pb(II)-System with Cubic Perovskite Structure“, *Zeitschrift für Naturforschung B* **1978**, *33*, 1443–1445.
- [138] R. D. Shannon, „Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides“, *Acta Crystallographica Section A* **1976**, *32*, 751–767.
- [139] G. Kieslich, S. Sun, A. K. Cheetham, „Solid-state principles applied to organic–inorganic perovskites: new tricks for an old dog“, *Chemical Science* **2014**, *5*, 4712–4715.
- [140] J.-W. Lee, D.-J. Seol, A.-N. Cho, N.-G. Park, „High-Efficiency Perovskite Solar Cells Based on the Black Polymorph of HC(NH₂)₂PbI₃“, *Advanced Materials* **2014**, *26*, 4991–4998.
- [141] N. Pellet, P. Gao, G. Gregori, T.-Y. Yang, M. K. Nazeeruddin, J. Maier, M. Grätzel, „Mixed-Organic-Cation Perovskite Photovoltaics for Enhanced Solar-Light Harvesting“, *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, *53*, 3151–3157.
- [142] O. J. Weber, B. Charles, M. T. Weller, „Phase behaviour and composition in the formamidinium–methylammonium hybrid lead iodide perovskite solid solution“, *Journal of Materials Chemistry A* **2016**, *4*, 15375–15382.
- [143] B. Charles, M. T. Weller, S. Rieger, L. E. Hatcher, P. F. Henry, J. Feldmann, D. Wolverson, C. C. Wilson, „Phase Behavior and Substitution Limit of Mixed Cesium-Formamidinium Lead Triiodide Perovskites“, *Chemistry of Materials* **2020**, *32*, 2282–2291.

- [144] D. J. Kubicki, D. Prochowicz, A. Hofstetter, M. Saski, P. Yadav, D. Bi, N. Pellet, J. Lewiński, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, L. Emsley, „Formation of Stable Mixed Guanidinium–Methylammonium Phases with Exceptionally Long Carrier Lifetimes for High-Efficiency Lead Iodide-Based Perovskite Photovoltaics“, *Journal of the American Chemical Society* **2018**, *140*, PMID: 29429335, 3345–3351.
- [145] A. D. Jodlowski, C. Roldán-Carmona, G. Grancini, M. Salado, M. Ralaiarisoa, S. Ahmad, N. Koch, L. Camacho, G. de Miguel, M. K. Nazeeruddin, „Large guanidinium cation mixed with methylammonium in lead iodide perovskites for 19% efficient solar cells“, *Nature Energy* **2017**, *2*, 972–979.
- [146] Y. Chen, Y. Sun, J. Peng, J. Tang, K. Zheng, Z. Liang, „2D Ruddlesden–Popper Perovskites for Optoelectronics“, *Advanced Materials* **2018**, *30*, 1703487.
- [147] V. Sidey, „On the effective ionic radii for the tin(II) cation“, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2022**, *171*, 110992.
- [148] M. T. Weller, O. J. Weber, J. M. Frost, A. Walsh, „Cubic Perovskite Structure of Black Formamidinium Lead Iodide, α -[HC(NH₂)₂]PbI₃, at 298 K“, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2015**, *6*, 3209–3212.
- [149] C. C. Stoumpos, C. D. Malliakas, M. G. Kanatzidis, „Semiconducting Tin and Lead Iodide Perovskites with Organic Cations: Phase Transitions, High Mobilities, and Near-Infrared Photoluminescent Properties“, *Inorganic Chemistry* **2013**, *52*, PMID: 23834108, 9019–9038.
- [150] S. Ašmontas, A. Čerškus, J. Gradauskas, A. Grigučevičienė, K. Leinartas, A. Lučun, K. Petrauskas, A. Selskis, A. Sužiedėlis, E. Širmulis, R. Juškėnas, „Cesium-Containing Triple Cation Perovskite Solar Cells“, *Coatings* **2021**, *11*.
- [151] V. Pecharsky, P. Zavalij, *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural characterization of Materials Springer Science+Business Media*, Springer Science+Business Media, **2005**.
- [152] A. Poglitsch, D. Weber, „Dynamic disorder in methylammoniumtrihalogenoplumbates (II) observed by millimeter-wave spectroscopy“, *The Journal of Chemical Physics* **1987**, *87*, 6373–6378.
- [153] M. T. Weller, O. J. Weber, P. F. Henry, A. M. Di Pumpo, T. C. Hansen, „Complete structure and cation orientation in the perovskite photovoltaic methylammonium lead iodide between 100 and 352 K“, *ChemComm* **2015**, *51*, 4180–4183.

- [154] A. Franz, D. M. Töbrens, S. Schorr, „Interaction between cation orientation, octahedra tilting and hydrogen bonding in methylammonium lead triiodide“, *Crystal Research and Technology* **2016**, *51*, 534–540.
- [155] P. S. Whitfield, N. Herron, W. E. Guise, K. Page, Y. Q. Cheng, I. Milas, M. K. Crawford, „Structures, Phase Transitions and Tricritical Behavior of the Hybrid Perovskite Methyl Ammonium Lead Iodide“, *Scientific Reports* **2016**, *6*, 35685.
- [156] J. Breternitz, M. Tovar, S. Schorr, „Twinning in MAPbI₃ at room temperature uncovered through Laue neutron diffraction“, *Scientific Reports* **2020**, *10*, 16613.
- [157] H. Röhm, T. Leonhard, M. J. Hoffmann, A. Colsmann, „Ferroelectric domains in methylammonium lead iodide perovskite thin-films“, *Energy & Environmental Science* **2017**, *10*, 950–955.
- [158] Y. Rakita, O. Bar-Elli, E. Meirzadeh, H. Kaslasi, Y. Peleg, G. Hodes, I. Lubomirsky, D. Oron, D. Ehre, D. Cahen, „Tetragonal CH₃NH₃PbI₃ is ferroelectric“, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2017**, *114*, E5504–E5512.
- [159] S. M. Vorpahl, R. Giridharagopal, G. E. Eperon, I. M. Hermes, S. A. L. Weber, D. S. Ginger, „Orientation of Ferroelectric Domains and Disappearance upon Heating Methylammonium Lead Triiodide Perovskite from Tetragonal to Cubic Phase“, *ACS Applied Energy Materials* **2018**, *1*, 1534–1539.
- [160] T. Leonhard, A. D. Schulz, H. Röhm, S. Wagner, F. J. Altermann, W. Rheinheimer, M. J. Hoffmann, A. Colsmann, „Probing the Microstructure of Methylammonium Lead Iodide Perovskite Solar Cells“, *Energy Technology* **2019**, *7*, 1800989.
- [161] J. Breternitz, „The “ferros” of MAPbI₃: ferroelectricity, ferroelasticity and its crystallographic foundations in hybrid halide perovskites“, *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* **2022**, *237*, 135–140.
- [162] A. D. Wright, G. Volonakis, J. Borchert, C. L. Davies, F. Giustino, M. B. Johnston, L. M. Herz, „Intrinsic quantum confinement in formamidinium lead triiodide perovskite“, *Nature Materials* **2020**, *19*, 1201–1206.
- [163] G. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber, „Atomic Force Microscope“, *Physical Review Letters* **1986**, *56*, 930–933.
- [164] G. Binnig, H. Rohrer, „The Scanning Tunneling Microscope“, *Scientific American* **1985**, *253*, 50–58.
- [165] S. Hunklinger, *Festkörperphysik*, 4. Aufl., De Gruyter München, **2014**.

- [166] Y. Martin, C. C. Williams, H. K. Wickramasinghe, „Atomic force microscope – force mapping and profiling on a sub 100-Å scale“, *Journal of Applied Physics* **1987**, *61*, 4723–4729.
- [167] Q. Zhong, D. Inniss, K. Kjoller, V. Elings, „Fractured polymer/silica fiber surface studied by tapping mode atomic force microscopy“, *Surface Science Letters* **1993**, *290*, L688–L692.
- [168] H. Röhm, *Ferroelektrizität in Methylammoniumbleiiodid-Solarzellen*, Dissertation, Karlsruhe, Deutschland, **2021**.
- [169] P. Güthner, K. Dransfeld, „Local poling of ferroelectric polymers by scanning force microscopy“, *Applied Physics Letters* **1992**, *61*, 1137–1139.
- [170] A. Gruverman, A. Kholkin, „Nanoscale ferroelectrics: processing, characterization and future trends“, *Reports on Progress in Physics* **2005**, *69*, 2443.
- [171] A. Gruverman, O. Auciello, H. Tokumoto, „Imaging and Control of Domain Structures in Ferroelectric Thin Films via Scanning Force Microscopy“, *Annual Review of Materials Science* **1998**, *28*, 101–123.
- [172] T. Jungk, Á. Hoffmann, E. Soergel, „Impact of the tip radius on the lateral resolution in piezoresponse force microscopy“, *New Journal of Physics* **2008**, *10*, 013019.
- [173] T. Leonhard, H. Röhm, A. D. Schulz, A. Colsmann in *Hybrid Perovskite Solar Cells*, John Wiley & Sons, Ltd, **2021**, Kap. 7, S. 173–206.
- [174] I. K. Bdikin, V. V. Shvartsman, S.-H. Kim, J. M. Herrero, A. L. Kholkin, „Frequency-Dependent Electromechanical Response in Ferroelectric Materials Measured via Piezoresponse Force Microscopy“, *MRS Online Proceedings Library (OPL)* **2003**, *784*, C11.3.
- [175] S. Jesse, S. Guo, A. Kumar, B. J. Rodriguez, R. Proksch, S. V. Kalinin, „Resolution theory, and static and frequency-dependent cross-talk in piezoresponse force microscopy“, *Nanotechnology* **2010**, *21*, 405703.
- [176] Q. N. Chen, Y. Ou, F. Ma, J. Li, „Mechanisms of electromechanical coupling in strain based scanning probe microscopy“, *Applied Physics Letters* **2014**, *104*, 242907.
- [177] E. Soergel, „Piezoresponse force microscopy (PFM)“, *Journal of Physics D: Applied Physics* **2011**, *44*, 464003.
- [178] S. Jesse, B. Mirman, S. V. Kalinin, „Resonance enhancement in piezoresponse force microscopy: Mapping electromechanical activity, contact stiffness, and Q factor“, *Applied Physics Letters* **2006**, *89*, 022906.

- [179] S. Jesse, S. V. Kalinin, R. Proksch, A. P. Baddorf, B. J. Rodriguez, „The band excitation method in scanning probe microscopy for rapid mapping of energy dissipation on the nanoscale“, *Nanotechnology* **2007**, *18*, 435503.
- [180] B. J. Rodriguez, C. Callahan, S. V. Kalinin, R. Proksch, „Dual-frequency resonance-tracking atomic force microscopy“, *Nanotechnology* **2007**, *18*, 475504.
- [181] S. Richard, F. Aniel, G. Fishman, „Energy-band structure of Ge, Si, and GaAs: A thirty-band $\mathbf{k}\text{-p}$ method“, *Phys. Rev. B* **2004**, *70*, 235204.
- [182] M. A. Green, „Improved value for the silicon free exciton binding energy“, *AIP Advances* **2013**, *3*, 112104.
- [183] H. Wang, L. Whittaker-Brooks, G. R. Fleming, „Exciton and Free Charge Dynamics of Methylammonium Lead Iodide Perovskites Are Different in the Tetragonal and Orthorhombic Phases“, *The Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119*, 19590–19595.
- [184] X. Chen, H. Lu, Y. Yang, M. C. Beard, „Excitonic Effects in Methylammonium Lead Halide Perovskites“, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2018**, *9*, PMID: 29714488, 2595–2603.
- [185] Z. Yang, A. Surrente, K. Galkowski, N. Bruyant, D. K. Maude, A. A. Haghighirad, H. J. Snaith, P. Plochocka, R. J. Nicholas, „Unraveling the Exciton Binding Energy and the Dielectric Constant in Single-Crystal Methylammonium Lead Triiodide Perovskite“, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2017**, *8*, PMID: 28393517, 1851–1855.
- [186] K. Galkowski, A. Mitioglu, A. Miyata, P. Plochocka, O. Portugall, G. E. Eperon, J. T.-W. Wang, T. Stergiopoulos, S. D. Stranks, H. J. Snaith, R. J. Nicholas, „Determination of the exciton binding energy and effective masses for methylammonium and formamidinium lead tri-halide perovskite semiconductors“, *Energy & Environmental Science* **2016**, *9*, 962–970.
- [187] V. Sarritzu, N. Sestu, D. Marongiu, X. Chang, S. Masi, A. Rizzo, S. Colella, F. Quochi, M. Saba, A. Mura, G. Bongiovanni, „Optical determination of Shockley-Read-Hall and interface recombination currents in hybrid perovskites“, *Scientific Reports* **2017**, *7*, 44629.
- [188] P. Würfel, *Physics of solar cells : from basic principles to advanced concepts*, (Hrsg.: U. Würfel), Weinheim, **2016**.
- [189] U. Würfel, A. Cuevas, P. Würfel, „Charge Carrier Separation in Solar Cells“, *IEEE Journal of Photovoltaics* **2015**, *5*, 461–469.

- [190] S. Ravishankar, S. Gharibzadeh, C. Roldán-Carmona, G. Grancini, Y. Lee, M. Ralailarisoa, A. M. Asiri, N. Koch, J. Bisquert, M. K. Nazeeruddin, „Influence of Charge Transport Layers on Open-Circuit Voltage and Hysteresis in Perovskite Solar Cells“, *Joule* **2018**, 2, 788–798.
- [191] I. Mora-Seró, „How do perovskite solar cells work?“, *Joule* **2018**, 2, 585–587.
- [192] P. Caprioglio, M. Stolterfoht, C. M. Wolff, T. Unold, B. Rech, S. Albrecht, D. Neher, „On the Relation between the Open-Circuit Voltage and Quasi-Fermi Level Splitting in Efficient Perovskite Solar Cells“, *Advanced Energy Materials* **2019**, 9, 1901631.
- [193] C. M. Wolff, P. Caprioglio, M. Stolterfoht, D. Neher, „Nonradiative Recombination in Perovskite Solar Cells: The Role of Interfaces“, *Advanced Materials* **2019**, 31, 1902762.
- [194] M. Stolterfoht, P. Caprioglio, C. M. Wolff, J. A. Márquez, J. Nordmann, S. Zhang, D. Rothhardt, U. Hörmann, Y. Amir, A. Redinger, L. Kegelmann, F. Zu, S. Albrecht, N. Koch, T. Kirchartz, M. Saliba, T. Unold, D. Neher, „The impact of energy alignment and interfacial recombination on the internal and external open-circuit voltage of perovskite solar cells“, *Energy & Environmental Science* **2019**, 12, 2778–2788.
- [195] C. Eames, J. M. Frost, P. R. F. Barnes, B. C. O’Regan, A. Walsh, M. S. Islam, „Ionic transport in hybrid lead iodide perovskite solar cells“, *Nature Communications* **2015**, 6, 7497.
- [196] S. Meloni, T. Moehl, W. Tress, M. Franckevičius, M. Saliba, Y. H. Lee, P. Gao, M. K. Nazeeruddin, S. M. Zakeeruddin, U. Rothlisberger, M. Graetzel, „Ionic polarization-induced current–voltage hysteresis in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ perovskite solar cells“, *Nature Communications* **2016**, 7, 10334.
- [197] S. A. L. Weber, I. M. Hermes, S.-H. Turren-Cruz, C. Gort, V. W. Bergmann, L. Gilson, A. Hagfeldt, M. Graetzel, W. Tress, R. Berger, „How the formation of interfacial charge causes hysteresis in perovskite solar cells“, *Energy & Environmental Science* **2018**, 11, 2404–2413.
- [198] G. Tumen-Ulzii, T. Matsushima, D. Klotz, M. R. Leyden, P. Wang, C. Qin, J.-W. Lee, S.-J. Lee, Y. Yang, C. Adachi, „Hysteresis-less and stable perovskite solar cells with a self-assembled monolayer“, *Communications Materials* **2020**, 1, 31.

- [199] W. Tress, N. Marinova, T. Moehl, S. M. Zakeeruddin, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, „Understanding the rate-dependent J–V hysteresis, slow time component, and aging in CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells: the role of a compensated electric field“, *Energy & Environmental Science* **2015**, *8*, 995–1004.
- [200] D. R. Williams, Sun Fact Sheet, Zugriff: 28.08.2023, **2022**, <https://nssdc.gsfc.nasa.gov/planetary/factsheet/sunfact.html>.
- [201] C. H. Seaman, „Calibration of solar cells by the reference cell method—The spectral mismatch problem“, *Solar Energy* **1982**, *29*, 291–298.
- [202] M. D. Bhatt, S. Suzuki, T. Sakurai, K. Akimoto, „Interaction of bathocuproine with metals (Ca, Mg, Al, Ag, and Au) studied by density functional theory“, *Applied Surface Science* **2010**, *256*, 2661–2667.
- [203] T. Sakurai, S. Toyoshima, H. Kitazume, S. Masuda, H. Kato, K. Akimoto, „Influence of gap states on electrical properties at interface between bathocuproine and various types of metals“, *Journal of Applied Physics* **2010**, *107*, 043707.
- [204] X. Hao, S. Wang, W. Fu, T. Sakurai, S. Masuda, K. Akimoto, „Novel cathode buffer layer of Ag-doped bathocuproine for small molecule organic solar cell with inverted structure“, *Organic Electronics* **2014**, *15*, 1773–1779.
- [205] H. Yoshida, „Electron Transport in Bathocuproine Interlayer in Organic Semiconductor Devices“, *The Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119*, 24459–24464.
- [206] S. Toyoshima, K. Kuwabara, T. Sakurai, T. Taima, K. Saito, H. Kato, K. Akimoto, „Electronic Structure of Bathocuproine on Metal Studied by Ultraviolet Photoemission Spectroscopy“, *Japanese Journal of Applied Physics* **2007**, *46*, 2692.
- [207] M. O. Schmitt, Vakuumtrocknungsbasierte Prozessierung von Organik-Metallhalogenid-Schichten für Perowskitesolarzellen, Bachelorarbeit, Karlsruhe, Deutschland, **2020**.
- [208] K. O. Brinkmann, J. He, F. Schubert, J. Malerczyk, C. Kreuzel, F. van gen Hassend, S. Weber, J. Song, J. Qu, T. Riedl, „Extremely Robust Gas-Quenching Deposition of Halide Perovskites on Top of Hydrophobic Hole Transport Materials for Inverted (p–i–n) Solar Cells by Targeting the Precursor Wetting Issue“, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2019**, *11*, PMID: 31581769, 40172–40179.

- [209] S. Zhang, M. Stolterfoht, A. Armin, Q. Lin, F. Zu, J. Sobus, H. Jin, N. Koch, P. Meredith, P. L. Burn, D. Neher, „Interface Engineering of Solution-Processed Hybrid Organohalide Perovskite Solar Cells“, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2018**, *10*, PMID: 29856202, 21681–21687.
- [210] J. C. J. Hamill, J. Schwartz, Y.-L. Loo, „Influence of Solvent Coordination on Hybrid Organic–Inorganic Perovskite Formation“, *ACS Energy Letters* **2018**, *3*, 92–97.
- [211] Z. Xiao, Q. Dong, C. Bi, Y. Shao, Y. Yuan, J. Huang, „Solvent Annealing of Perovskite-Induced Crystal Growth for Photovoltaic-Device Efficiency Enhancement“, *Advanced Materials* **2014**, *26*, 6503–6509.
- [212] J. Liu, C. Gao, X. He, Q. Ye, L. Ouyang, D. Zhuang, C. Liao, J. Mei, W. Lau, „Improved Crystallization of Perovskite Films by Optimized Solvent Annealing for High Efficiency Solar Cell“, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2015**, *7*, PMID: 26485481, 24008–24015.
- [213] D. Liu, L. Wu, C. Li, S. Ren, J. Zhang, W. Li, L. Feng, „Controlling $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ Film Morphology with Two-Step Annealing Method for Efficient Hybrid Perovskite Solar Cells“, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2015**, *7*, PMID: 26154760, 16330–16337.
- [214] G. N. Lewis, „Acids and bases“, *Journal of the Franklin Institute* **1938**, *226*, 293–313.
- [215] V. Gutmann, „Solvent effects on the reactivities of organometallic compounds“, *Coordination Chemistry Reviews* **1976**, *18*, 225–255.
- [216] N. Ahn, D.-Y. Son, I.-H. Jang, S. M. Kang, M. Choi, N.-G. Park, „Highly Reproducible Perovskite Solar Cells with Average Efficiency of 18.3% and Best Efficiency of 19.7% Fabricated via Lewis Base Adduct of Lead(II) Iodide“, *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137*, PMID: 26125203, 8696–8699.
- [217] J.-W. Lee, H.-S. Kim, N.-G. Park, „Lewis Acid–Base Adduct Approach for High Efficiency Perovskite Solar Cells“, *Accounts of Chemical Research* **2016**, *49*, PMID: 26797391, 311–319.
- [218] L. Gao, S. Huang, L. Chen, X. Li, B. Ding, S. Huang, G. Yang, „Excellent Stability of Perovskite Solar Cells by Passivation Engineering“, *Solar RRL* **2018**, *2*, 1800088.
- [219] C. Fei, B. Li, R. Zhang, H. Fu, J. Tian, G. Cao, „Highly Efficient and Stable Perovskite Solar Cells Based on Monolithically Grained $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Film“, *Advanced Energy Materials* **2017**, *7*, 1602017.

- [220] S. Wang, Z. Ma, B. Liu, W. Wu, Y. Zhu, R. Ma, C. Wang, „High-Performance Perovskite Solar Cells with Large Grain-Size obtained by using the Lewis Acid-Base Adduct of Thiourea“, *Solar RRL* **2018**, 2, 1800034.
- [221] K.-W. Yeom, D.-K. Lee, N.-G. Park, „Hard and Soft Acid and Base (HSAB) Engineering for Efficient and Stable Sn-Pb Perovskite Solar Cells“, *Advanced Energy Materials* **2022**, 12, 2202496.
- [222] S.-K. Yu, N.-N. Xu, M. Jiang, Y.-G. Weng, Q.-Y. Zhu, J. Dai, „Hybrid Lead Iodide Perovskites with Mixed Cations of Thiourea and Methylamine, From One Dimension to Three Dimensions“, *Inorganic Chemistry* **2020**, 59, PMID: 33048518, 15842–15847.
- [223] M. Daub, H. Hillebrecht, „From 1D to 3D: Perovskites within the System $\text{HSC}(\text{NH}_2)_2\text{I}/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}/\text{PbI}_2$ with Maintenance of the Cubic Closest Packing“, *Inorganic Chemistry* **2021**, 60, PMID: 33595298, 3082–3093.
- [224] Q. Sun, B. Tuo, Z. Ren, T. Xue, Y. Zhang, J. Ma, P. Li, Y. Song, „A Thiourea Competitive Crystallization Strategy for FA-Based Perovskite Solar Cells“, *Advanced Functional Materials* **2022**, 32, 2208885.
- [225] G. Giorgi, K. Yamashita, H. Segawa, „First-principles investigation of the Lewis acid–base adduct formation at the methylammonium lead iodide surface“, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2018**, 20, 11183–11195.
- [226] J. E. Stewart, „Infrared Absorption Spectra of Urea, Thiourea, and Some Thiourea-Alkali Halide Complexes“, *The Journal of Chemical Physics* **1957**, 26, 248–254.
- [227] M. Bukleski, S. Dimitrovska-Lazova, S. Aleksovska, „Vibrational spectra of methylammonium iodide and formamidinium iodide in a wide temperature range“, *Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering* **2019**, 38, 237–252.
- [228] D. Shen, X. Yu, X. Cai, M. Peng, Y. Ma, X. Su, L. Xiao, D. Zou, „Understanding the solvent-assisted crystallization mechanism inherent in efficient organic–inorganic halide perovskite solar cells“, *Journal of Materials Chemistry A* **2014**, 2, 20454–20461.
- [229] J. Cao, X. Jing, J. Yan, C. Hu, R. Chen, J. Yin, J. Li, N. Zheng, „Identifying the Molecular Structures of Intermediates for Optimizing the Fabrication of High-Quality Perovskite Films“, *Journal of the American Chemical Society* **2016**, 138, PMID: 27427774, 9919–9926.

- [230] R. Kurzweil, Kristalline Zwischenphasen von vakuumgetrockneten Perowskitschichten, Bachelorarbeit, Karlsruhe, Deutschland, **2021**.
- [231] Q. Han, S.-H. Bae, P. Sun, Y.-T. Hsieh, Y. M. Yang, Y. S. Rim, H. Zhao, Q. Chen, W. Shi, G. Li, Y. Yang, „Single Crystal Formamidinium Lead Iodide (FAPbI₃): Insight into the Structural, Optical, and Electrical Properties“, *Advanced Materials* **2016**, *28*, 2253–2258.
- [232] O. J. Weber, D. Ghosh, S. Gaines, P. F. Henry, A. B. Walker, M. S. Islam, M. T. Weller, „Phase Behavior and Polymorphism of Formamidinium Lead Iodide“, *Chemistry of Materials* **2018**, *30*, 3768–3778.
- [233] E. H. Driscoll, A. Orera, P. A. Anderson, M. L. Sanjuán, P. R. Slater, „Raman spectroscopy insights into the α - and δ -phases of formamidinium lead iodide (FAPbI₃)“, *Dalton Transactions* **2021**, *50*, 3315–3323.
- [234] O. A. Syzgantseva, M. Saliba, M. Grätzel, U. Rothlisberger, „Stabilization of the Perovskite Phase of Formamidinium Lead Triiodide by Methylammonium, Cs, and/or Rb Doping“, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2017**, *8*, PMID: 28229595, 1191–1196.
- [235] H. Min, M. Kim, S.-U. Lee, H. Kim, G. Kim, K. Choi, J. H. Lee, S. I. Seok, „Efficient, stable solar cells by using inherent bandgap of α -phase formamidinium lead iodide“, *Science* **2019**, *366*, 749–753.
- [236] G. Kim, H. Min, K. S. Lee, D. Y. Lee, S. M. Yoon, S. I. Seok, „Impact of strain relaxation on performance of α -formamidinium lead iodide perovskite solar cells“, *Science* **2020**, *370*, 108–112.
- [237] A. Q. Alanazi, M. H. Almalki, A. Mishra, D. J. Kubicki, Z. Wang, L. Merten, F. T. Eickemeyer, H. Zhang, D. Ren, A. Y. Alyamani, H. Albrithen, A. Albadri, M. H. Alotaibi, A. Hinderhofer, S. M. Zakeeruddin, F. Schreiber, A. Hagfeldt, L. Emsley, J. V. Milić, M. Graetzel, „Benzylammonium-Mediated Formamidinium Lead Iodide Perovskite Phase Stabilization for Photovoltaics“, *Advanced Functional Materials* **2021**, *31*, 2101163.
- [238] S. Kundu, D. Zhang, A. M. Askar, E. G. Moloney, M. M. Adachi, A. Nadeem, S. Moradi, V. Yeddu, A. L. Abdelhady, O. Voznyy, M. I. Saidaminov, „Bismuth Stabilizes the α -Phase of Formamidinium Lead Iodide Perovskite Single Crystals“, *ACS Materials Letters* **2022**, *4*, 707–712.

- [239] T. Bu, X. Liu, Y. Zhou, J. Yi, X. Huang, L. Luo, J. Xiao, Z. Ku, Y. Peng, F. Huang, Y.-B. Cheng, J. Zhong, „A novel quadruple-cation absorber for universal hysteresis elimination for high efficiency and stable perovskite solar cells“, *Energy & Environmental Science* **2017**, *10*, 2509–2515.
- [240] J. Cao, B. Wu, R. Chen, Y. Wu, Y. Hui, B.-W. Mao, N. Zheng, „Efficient, Hysteresis-Free, and Stable Perovskite Solar Cells with ZnO as Electron-Transport Layer: Effect of Surface Passivation“, *Advanced Materials* **2018**, *30*, 1705596.
- [241] D.-H. Kang, N.-G. Park, „On the Current–Voltage Hysteresis in Perovskite Solar Cells: Dependence on Perovskite Composition and Methods to Remove Hysteresis“, *Advanced Materials* **2019**, *31*, 1805214.
- [242] A. Magomedov, A. Al-Ashouri, E. Kasparavičius, S. Strazdaite, G. Niaura, M. Jošt, T. Malinauskas, S. Albrecht, V. Getautis, „Self-Assembled Hole Transporting Monolayer for Highly Efficient Perovskite Solar Cells“, *Advanced Energy Materials* **2018**, *8*, 1801892.
- [243] P. B. Paramonov, S. A. Paniagua, P. J. Hotchkiss, S. C. Jones, N. R. Armstrong, S. R. Marder, J.-L. Brédas, „Theoretical Characterization of the Indium Tin Oxide Surface and of Its Binding Sites for Adsorption of Phosphonic Acid Monolayers“, *Chemistry of Materials* **2008**, *20*, 5131–5133.
- [244] A. Al-Ashouri, A. Magomedov, M. Roß, M. Jošt, M. Talaikis, G. Chistiakova, T. Bertram, J. A. Márquez, E. Köhnen, E. Kasparavičius, S. Levenco, L. Gil-Escrig, C. J. Hages, R. Schlattmann, B. Rech, T. Malinauskas, T. Unold, C. A. Kaufmann, L. Korte, G. Niaura, V. Getautis, S. Albrecht, „Conformal monolayer contacts with lossless interfaces for perovskite single junction and monolithic tandem solar cells“, *Energy & Environmental Science* **2019**, *12*, 3356–3369.
- [245] M. Gindl, G. Sinn, W. Gindl, A. Reiterer, S. Tschegg, „A comparison of different methods to calculate the surface free energy of wood using contact angle measurements“, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2001**, *181*, 279–287.
- [246] J. Shen, Y. He, J. Wu, C. Gao, K. Keyshar, X. Zhang, Y. Yang, M. Ye, R. Vajtai, J. Lou, P. M. Ajayan, „Liquid Phase Exfoliation of Two-Dimensional Materials by Directly Probing and Matching Surface Tension Components“, *Nano Letters* **2015**, *15*, PMID: 26200657, 5449–5454.
- [247] B. Fabry, „Tenside. Eigenschaften, Rohstoffe, Produktion, Anwendungen“, *Chemie in unserer Zeit* **1991**, *25*, 214–222.

- [248] U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J. E. Moser, F. Weissörtel, J. Salbeck, H. Spreitzer, M. Grätzel, „Solid-state dye-sensitized mesoporous TiO₂ solar cells with high photon-to-electron conversion efficiencies“, *Nature* **1998**, 395, 583–585.
- [249] A. Abate, T. Leijtens, S. Pathak, J. Teuscher, R. Avolio, M. E. Errico, J. Kirkpatrick, J. M. Ball, P. Docampo, I. McPherson, H. J. Snaith, „Lithium salts as “redox active” p-type dopants for organic semiconductors and their impact in solid-state dye-sensitized solar cells“, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2013**, 15, 2572–2579.
- [250] C. Ding, R. Huang, C. Ahläng, J. Lin, L. Zhang, D. Zhang, Q. Luo, F. Li, R. Österbacka, C.-Q. Ma, „Synergetic effects of electrochemical oxidation of Spiro-OMeTAD and Li⁺ ion migration for improving the performance of n-i-p type perovskite solar cells“, *Journal of Materials Chemistry A* **2021**, 9, 7575–7585.
- [251] H. Djellab, M. Armand, D. Delabouglise, „Stabilization of the conductivity of poly(3-methylthiophene) by triflimide anions“, *Synthetic Metals* **1995**, 74, 223–226.
- [252] M. Dürr, A. Yasuda, G. Nelles, „On the origin of increased open circuit voltage of dye-sensitized solar cells using 4-*tert*-butyl pyridine as additive to the electrolyte“, *Applied Physics Letters* **2006**, 89, 061110.
- [253] A. Dualeh, T. Moehl, N. Tétreault, J. Teuscher, P. Gao, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, „Impedance Spectroscopic Analysis of Lead Iodide Perovskite-Sensitized Solid-State Solar Cells“, *ACS Nano* **2014**, 8, PMID: 24341597, 362–373.
- [254] F. A. Mayer, Perovskits-Solarzellen mit dotiertem Spiro-MeOTAD, Bachelorarbeit, Karlsruhe, Deutschland, **2022**.
- [255] C. Wang, C. Xiao, Y. Yu, D. Zhao, R. A. Awni, C. R. Grice, K. Ghimire, I. Constantinou, W. Liao, A. J. Cimaroli, P. Liu, J. Chen, N. J. Podraza, C.-S. Jiang, M. M. Al-Jassim, X. Zhao, Y. Yan, „Understanding and Eliminating Hysteresis for Highly Efficient Planar Perovskite Solar Cells“, *Advanced Energy Materials* **2017**, 7, 1700414.
- [256] S. Gharibzadeh, B. Abdollahi Nejand, M. Jakoby, T. Abzieher, D. Hauschild, S. Moghadamzadeh, J. A. Schwenzler, P. Brenner, R. Schmager, A. A. Haghighirad, L. Weinhardt, U. Lemmer, B. S. Richards, I. A. Howard, U. W. Paetzold, „Record Open-Circuit Voltage Wide-Bandgap Perovskite Solar Cells Utilizing 2D/3D Perovskite Heterostructure“, *Advanced Energy Materials* **2019**, 9, 1803699.

- [257] S. D. Stranks, G. E. Eperon, G. Grancini, C. Menelaou, M. J. P. Alcocer, T. Leijtens, L. M. Herz, A. Petrozza, H. J. Snaith, „Electron-Hole Diffusion Lengths Exceeding 1 Micrometer in an Organometal Trihalide Perovskite Absorber“, *Science* **2013**, *342*, 341–344.
- [258] B. Turedi, M. N. Lintangpradipto, O. J. Sandberg, A. Yazmaciyan, G. J. Matt, A. Y. Alsalloum, K. Almasabi, K. Sakhatskyi, S. Yakunin, X. Zheng, R. Naphade, S. Nematulloev, V. Yeddu, D. Baran, A. Armin, M. I. Saidaminov, M. V. Kovalenko, O. F. Mohammed, O. M. Bakr, „Single-Crystal Perovskite Solar Cells Exhibit Close to Half A Millimeter Electron-Diffusion Length“, *Advanced Materials* **2022**, *34*, 2202390.
- [259] C.-M. Che, H.-F. Xiang, S. S.-Y. Chui, Z.-X. Xu, V. A. L. Roy, J. J. Yan, W.-F. Fu, P. T. Lai, I. D. Williams, „A High-Performance Organic Field-Effect Transistor Based on Platinum(II) Porphyrin: Peripheral Substituents on Porphyrin Ligand Significantly Affect Film Structure and Charge Mobility“, *Chemistry – An Asian Journal* **2008**, *3*, 1092–1103.
- [260] Y. Matsuo, K. Ogumi, I. Jeon, H. Wang, T. Nakagawa, „Recent progress in porphyrin- and phthalocyanine-containing perovskite solar cells“, *RSC Advances* **2020**, *10*, 32678–32689.
- [261] H.-J. Yen, S.-M. Guo, G.-S. Liou, „Synthesis and unexpected electrochemical behavior of the triphenylamine-based aramids with ortho- and para-trimethyl-protective substituents“, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2010**, *48*, 5271–5281.
- [262] L. Hagopian, G. Koehler, R. I. Walter, „Substituent effects on the properties of stable aromatic free radicals. Oxidation-reduction potentials of triaryl-amine-triarylammonium ion systems“, *The Journal of Physical Chemistry* **1967**, *71*, 2290–2296.
- [263] A. Ito, H. Ino, K. Tanaka, K. Kanemoto, T. Kato, „Facile Synthesis, Crystal Structures, and High-Spin Cationic States of All-*para*-Brominated Oligo(*N*-phenyl-*m*-aniline)s“, *The Journal of Organic Chemistry* **2002**, *67*, PMID: 11798322, 491–498.
- [264] R. E. Aderne, B. G. A. L. Borges, H. C. Ávila, F. von Kieseritzky, J. Hellberg, M. Koehler, M. Cremona, L. S. Roman, C. M. Araujo, M. L. M. Rocco, C. F. N. Marchiori, „On the energy gap determination of organic optoelectronic materials: the case of porphyrin derivatives“, *Materials Advances* **2022**, *3*, 1791–1803.
- [265] M. Gouterman, „Spectra of porphyrins“, *Journal of Molecular Spectroscopy* **1961**, *6*, 138–163.

- [266] M. Gouterman, G. H. Wagnière, L. C. Snyder, „Spectra of porphyrins: Part II. Four orbital model“, *Journal of Molecular Spectroscopy* **1963**, *11*, 108–127.
- [267] A. Zhang, L. Kwan, M. J. Stillman, „The spectroscopic impact of interactions with the four Gouterman orbitals from peripheral decoration of porphyrins with simple electron withdrawing and donating groups“, *Organic and Biomolecular Chemistry* **2017**, *15*, 9081–9094.
- [268] M. S. A. Abdou, F. P. Orfino, Y. Son, S. Holdcroft, „Interaction of Oxygen with Conjugated Polymers: Charge Transfer Complex Formation with Poly(3-alkylthiophenes)“, *Journal of the American Chemical Society* **1997**, *119*, 4518–4524.
- [269] J. Schafferhans, A. Baumann, A. Wagenpahl, C. Deibel, V. Dyakonov, „Oxygen doping of P3HT:PCBM blends: Influence on trap states, charge carrier mobility and solar cell performance“, *Organic Electronics* **2010**, *11*, 1693–1700.
- [270] L. K. Ono, P. Schulz, J. J. Endres, G. O. Nikiforov, Y. Kato, A. Kahn, Y. Qi, „Air-Exposure-Induced Gas-Molecule Incorporation into Spiro-MeOTAD Films“, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2014**, *5*, PMID: 26269982, 1374–1379.
- [271] S. Park, J. H. Heo, J. H. Yun, T. S. Jung, K. Kwak, M. J. Ko, C. H. Cheon, J. Y. Kim, S. H. Im, H. J. Son, „Effect of multi-armed triphenylamine-based hole transporting materials for high performance perovskite solar cells“, *Chemical Science* **2016**, *7*, 5517–5522.
- [272] Y.-S. Lin, H. Li, W.-S. Yu, S.-T. Wang, Y.-M. Chang, T.-H. Liu, S.-S. Li, M. Watanabe, H.-H. Chiu, D.-Y. Wang, Y. J. Chang, „[2.2]Paracyclophane-based hole-transporting materials for perovskite solar cells“, *Journal of Power Sources* **2021**, *491*, 229543.
- [273] S. Olthof, „Research Update: The electronic structure of hybrid perovskite layers and their energetic alignment in devices“, *APL Materials* **2016**, *4*, 091502.
- [274] S. M. Park, S. M. Mazza, Z. Liang, A. Abtahi, A. M. Boehm, S. R. Parkin, J. E. Anthony, K. R. Graham, „Processing Dependent Influence of the Hole Transport Layer Ionization Energy on Methylammonium Lead Iodide Perovskite Photovoltaics“, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2018**, *10*, PMID: 29672012, 15548–15557.
- [275] W. Tress, *Organic Solar Cells*, Springer Cham, **2014**.
- [276] Q. Jiang, X. Zhang, J. You, „SnO₂: A Wonderful Electron Transport Layer for Perovskite Solar Cells“, *Small* **2018**, *14*, 1801154.

- [277] L. Calió, S. Kazim, M. Grätzel, S. Ahmad, „Hole-Transport Materials for Perovskite Solar Cells“, *Angewandte Chemie International Edition* **2016**, *55*, 14522–14545.
- [278] Z. H. Bakr, Q. Wali, A. Fakharuddin, L. Schmidt-Mende, T. M. Brown, R. Jose, „Advances in hole transport materials engineering for stable and efficient perovskite solar cells“, *Nano Energy* **2017**, *34*, 271–305.
- [279] M. Urbani, G. de la Torre, M. K. Nazeeruddin, T. Torres, „Phthalocyanines and porphyrinoid analogues as hole- and electron-transporting materials for perovskite solar cells“, *Chemical Society Reviews* **2019**, *48*, 2738–2766.
- [280] D. Molina, J. Follana-Berná, Á. Sastre-Santos, „Phthalocyanines, porphyrins and other porphyrinoids as components of perovskite solar cells“, *Journal of Materials Chemistry C* **2023**, *11*, 7885–7919.
- [281] J. Burschka, F. Kessler, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, „Co(III) Complexes as p-Dopants in Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells“, *Chemistry of Materials* **2013**, *25*, 2986–2990.
- [282] X. Gu, Y. Li, Y. Mu, M. Zhang, T. Lu, P. Wang, „FeCl₃ as a low-cost and efficient p-type dopant of Spiro-OMeTAD for high performance perovskite solar cells“, *RSC Advances* **2018**, *8*, 9409–9413.
- [283] K. Kanai, K. Akaike, K. Koyasu, K. Sakai, T. Nishi, Y. Kamizuru, T. Nishi, Y. Ouchi, K. Seki, „Determination of electron affinity of electron accepting molecules“, *Applied Physics A* **2009**, *95*, 309–313.
- [284] W. Gao, A. Kahn, „Controlled p-doping of zinc phthalocyanine by coevaporation with tetrafluorotetracyanoquinodimethane: A direct and inverse photoemission study“, *Applied Physics Letters* **2001**, *79*, 4040–4042.
- [285] J. Li, G. Zhang, D. M. Holm, I. E. Jacobs, B. Yin, P. Stroeve, M. Mascal, A. J. Moulé, „Introducing Solubility Control for Improved Organic P-Type Dopants“, *Chemistry of Materials* **2015**, *27*, 5765–5774.
- [286] Z. Q. Gao, B. X. Mi, G. Z. Xu, Y. Q. Wan, M. L. Gong, K. W. Cheah, C. H. Chen, „An organic p-type dopant with high thermal stability for an organic semiconductor“, *ChemComm* **2008**, 117–119.
- [287] J. Li, I. Duchemin, O. M. Roscioni, P. Friederich, M. Anderson, E. Da Como, G. Kociok-Köhn, W. Wenzel, C. Zannoni, D. Beljonne, X. Blase, G. D’Avino, „Host dependence of the electron affinity of molecular dopants“, *Materials Horizons* **2019**, *6*, 107–114.

- [288] I. E. Jacobs, Y. Lin, Y. Huang, X. Ren, D. Simatos, C. Chen, D. Tjhe, M. Statz, L. Lai, P. A. Finn, W. G. Neal, G. D'Avino, V. Lemaur, S. Fratini, D. Beljonne, J. Strzalka, C. B. Nielsen, S. Barlow, S. R. Marder, I. McCulloch, H. Siringhaus, „High-Efficiency Ion-Exchange Doping of Conducting Polymers“, *Advanced Materials* **2022**, *34*, 2102988.
- [289] A. Fediai, F. Symalla, P. Friederich, W. Wenzel, „Disorder compensation controls doping efficiency in organic semiconductors“, *Nature Communications* **2019**, *10*, 4547.
- [290] Y. Yamashita, J. Tsurumi, M. Ohno, R. Fujimoto, S. Kumagai, T. Kurosawa, T. Okamoto, J. Takeya, S. Watanabe, „Efficient molecular doping of polymeric semiconductors driven by anion exchange“, *Nature* **2019**, *572*, 634–638.
- [291] F. Lamberti, T. Gatti, E. Cescon, R. Sorrentino, A. Rizzo, E. Menna, G. Meneghesso, M. Meneghetti, A. Petrozza, L. Franco, „Evidence of Spiro-OMeTAD De-doping by *tert*-Butylpyridine Additive in Hole-Transporting Layers for Perovskite Solar Cells“, *Chem* **2019**, *5*, 1806–1817.
- [292] S. Panja, U. Kadhane, J. U. Andersen, A. I. S. Holm, P. Hvelplund, M.-B. S. Kirketerp, S. B. Nielsen, K. Støchkel, R. N. Compton, J. S. Forster, K. Kilså, M. B. Nielsen, „Dianions of 7,7,8,8-tetracyano-p-quinodimethane and perfluorinated tetracyanoquinodimethane: Information on excited states from lifetime measurements in an electrostatic storage ring and optical absorption spectroscopy“, *The Journal of Chemical Physics* **2007**, *127*, 124301.
- [293] P. Docampo, A. Hey, S. Guldin, R. Gunning, U. Steiner, H. J. Snaith, „Pore Filling of Spiro-OMeTAD in Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells Determined Via Optical Reflectometry“, *Advanced Functional Materials* **2012**, *22*, 5010–5019.
- [294] I.-K. Ding, N. Tétreault, J. Brilllet, B. E. Hardin, E. H. Smith, S. J. Rosenthal, F. Sauvage, M. Grätzel, M. D. McGehee, „Pore-Filling of Spiro-OMeTAD in Solid-State Dye Sensitized Solar Cells: Quantification, Mechanism, and Consequences for Device Performance“, *Advanced Functional Materials* **2009**, *19*, 2431–2436.
- [295] B. X. Zhao, C. Yao, K. Gu, T. Liu, Y. Xia, Y.-L. Loo, „A hole-transport material that also passivates perovskite surface defects for solar cells with improved efficiency and stability“, *Energy & Environmental Science* **2020**, *13*, 4334–4343.
- [296] D. Zhang, X. Liu, Y. Chen, Y. Xia, Y. Tang, H. Wang, Y. Ni, „Universal Surface-Defect Passivant for Perovskite Solar Cells Based on *N*-Phenylglycine for Improved Photovoltaic Performance and Stability“, *Physical Review Applied* **2022**, *17*, 024039.

- [297] H. Choi, J. Jeong, H.-B. Kim, S. Kim, B. Walker, G.-H. Kim, J. Y. Kim, „Cesium-doped methylammonium lead iodide perovskite light absorber for hybrid solar cells“, *Nano Energy* **2014**, *7*, 80–85.
- [298] L. Zhu, Y. Xu, P. Zhang, J. Shi, Y. Zhao, H. Zhang, J. Wu, Y. Luo, D. Li, Q. Meng, „Investigation on the role of Lewis bases in the ripening process of perovskite films for highly efficient perovskite solar cells“, *Journal of Materials Chemistry A* **2017**, *5*, 20874–20881.
- [299] A. D. Jodlowski, A. Yépez, R. Luque, L. Camacho, G. de Miguel, „Benign-by-Design Solventless Mechanochemical Synthesis of Three-, Two-, and One-Dimensional Hybrid Perovskites“, *Angewandte Chemie International Edition* **2016**, *55*, 14972–14977.
- [300] M. Saliba, T. Matsui, J.-Y. Seo, K. Domanski, J.-P. Correa-Baena, M. K. Nazeeruddin, S. M. Zakeeruddin, W. Tress, A. Abate, A. Hagfeldt, M. Grätzel, „Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: improved stability, reproducibility and high efficiency“, *Energy & Environmental Science* **2016**, *9*, 1989–1997.
- [301] A. A. Bakulin, O. Selig, H. J. Bakker, Y. L. Rezus, C. Müller, T. Glaser, R. Lovrincic, Z. Sun, Z. Chen, A. Walsh, J. M. Frost, T. L. C. Jansen, „Real-Time Observation of Organic Cation Reorientation in Methylammonium Lead Iodide Perovskites“, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2015**, *6*, PMID: 26722739, 3663–3669.
- [302] J. M. Frost, A. Walsh, „What Is Moving in Hybrid Halide Perovskite Solar Cells?“, *Accounts of Chemical Research* **2016**, *49*, PMID: 26859250, 528–535.
- [303] V. C. A. Taylor, D. Tiwari, M. Duchi, P. M. Donaldson, I. P. Clark, D. J. Fermin, T. A. A. Oliver, „Investigating the Role of the Organic Cation in Formamidinium Lead Iodide Perovskite Using Ultrafast Spectroscopy“, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2018**, *9*, PMID: 29389137, 895–901.
- [304] B. Yang, W. Ming, M.-H. Du, J. K. Keum, A. A. Puretzky, C. M. Rouleau, J. Huang, D. B. Geohegan, X. Wang, K. Xiao, „Real-Time Observation of Order-Disorder Transformation of Organic Cations Induced Phase Transition and Anomalous Photoluminescence in Hybrid Perovskites“, *Advanced Materials* **2018**, *30*, 1705801.
- [305] A. D. Schulz, M. O. Schmitt, M. Braun, A. Colsmann, M. Hinterstein, H. Röhm, „Ferroelectricity and Crystal Phases in Mixed-Cation Lead Iodide Perovskite Solar Cells“, *Solar RRL* **2022**, *6*, 2200808.

- [306] M. Hinterstein, K.-Y. Lee, S. Esslinger, J. Glaum, A. J. Studer, M. Hoffman, M. J. Hoffmann, „Determining fundamental properties from diffraction: Electric field induced strain and piezoelectric coefficient“, *Physical Review B* **2019**, *99*, 174107.
- [307] W. Li, M. U. Rothmann, Y. Zhu, W. Chen, C. Yang, Y. Yuan, Y. Y. Choo, X. Wen, Y.-B. Cheng, U. Bach, J. Etheridge, „The critical role of composition-dependent intragrain planar defects in the performance of $\text{MA}_{1-x}\text{FA}_x\text{PbI}_3$ perovskite solar cells“, *Nature Energy* **2021**, *6*, 624–632.
- [308] M. Salado, L. Calio, R. Berger, S. Kazim, S. Ahmad, „Influence of the mixed organic cation ratio in lead iodide based perovskite on the performance of solar cells“, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2016**, *18*, 27148–27157.
- [309] Y. Zhang, G. Grancini, Y. Feng, A. M. Asiri, M. K. Nazeeruddin, „Optimization of Stable Quasi-Cubic $\text{FA}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$ Perovskite Structure for Solar Cells with Efficiency beyond 20%“, *ACS Energy Letters* **2017**, *2*, 802–806.
- [310] Y. Zhao, X. Xu, H. Zhang, J. Shi, L. Zhu, H. Wu, D. Li, Y. Luo, Q. Meng, „Sequential multi-drop coating method for large crystallized α -(NH_2)₂CHPbI₃ and mixed-organic-cation perovskite films for highly efficient mesoscopic perovskite solar cells“, *Journal of Power Sources* **2017**, *359*, 147–156.
- [311] X. Guo, K. Ngai, M. Qin, X. Lu, J. Xu, M. Long, „The compatibility of methylammonium and formamidinium in mixed cation perovskite: the optoelectronic and stability properties“, *Nanotechnology* **2020**, *32*, 075406.