

Untersuchung der Photorespons von Perowskit- Solarzellen auf der Nanometerskala

von

Selim Basaran,

geboren in Wiesbaden

Masterarbeit in Chemie

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

Master of Science

Johannes Gutenberg-Universität Mainz

Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften (FB 09)

05. April 2019

Die Arbeit wurde angefertigt im

Max-Planck-Institut für Polymerforschung Mainz
Ackermannweg 10
55128 Mainz

1. Gutachter: Dr. Rüdiger Berger/AK Butt
2. Gutachter: Prof. Dr. Wolfgang Tremel

**Masterarbeit im Studiengang Chemie oder Biomedizinische Chemie an der
Johannes Gutenberg - Universität Mainz**

Eigenständigkeitserklärung

Ich, Selim Basaran, Matrikelnummer 2681212 versichere, dass ich meine Masterarbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen schriftlichen und elektronischen Quellen sowie andere Hilfsmittel benutzt habe. Alle Ausführungen, die anderen Schriften wörtlich oder sinngemäß entnommen wurden, habe ich kenntlich gemacht.

(Ort, Datum)

(Unterschrift)

Selim Basaran
Johannes Gutenberg-Universität Mainz
Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften (FB 09)
Duesbergweg 10-14
55128 Mainz
sbasaran@students.uni-mainz.d

Danksagung

Zuerst bedanke ich mich bei Herrn Prof. Butt für die Möglichkeit, meine Masterarbeit in seinem Arbeitskreis anfertigen zu können. Weiterhin bedanke ich mich bei Herrn Prof. Tremel für die Übernahme der Betreuung und die Korrektur.

Weiterhin bedanke ich mich bei Herrn Berger für die Betreuung, Korrektur, Ratschläge und das Erklären des AFM Gerätes. Ich bin froh, dass ich im Rahmen des Uni Praktikums einen Vortrag über Nano-IR hatte. Das Thema hat mich sehr interessiert und dies führte über das Forschungspraktikum zu der Masterarbeit. Vielen Dank für die Möglichkeit und den Einblick in die interessante AFM Welt.

Genosse! Du bist und wirst mein Lieblingsgenosse bleiben. Hörst du das Geflüster, erhebe deinen Banner. Alexander Klasen, ich kann mich bei dir nicht genug bedanken. Du hast mir immer fachlich kompetente Ratschläge gegeben und mir auch zugehört, als ich über meinen frustierenden Labortag berichtete. Sowohl als Mensch als auch Betreuer bist du einsame Spitze. (Du weißt, was nach so einer Aussage eigentlich hier stehen müsste.) Vielen dank für die Betreuung und das Korrigieren meiner Arbeit. Danke, dass du mir gezeigt hast, wie man Solarzellen baut. Das ist mega cool. Ich wünsche dir das Beste!

Sascha, mein Sonnenstrahl, danke für das Korrektur Lesen. Es war eine schöne Zeit mit den Kaffee-Klatsch Pausen. In meiner streßigen Zeit hast du mir beigestanden und seelisch geholfen. Vielen Dank!

Danke Helma, dass du mir gezeigt hast, wie das Nano-IR bedient wird. Du warst immer hilfsbereit. An der Stelle will ich mich auch bei dir bedanken, Uwe und Maren. Ihr wart sehr nette und unterhaltsame Bürokollegen.

Ein ganz großer Dank geht an Andreas Best. Wir haben immer so lange am Nano-IR Geräte rumgemessen und probiert, vielen Dank für deine Mühen und Geduld. Du hast mir auch so viel erklärt und ich habe viel in der Zeit gelernt. Dein Fachwissen war sehr wertvoll. Ohne dich hätten wir das Projekt nicht starten können. Nochmals vielen Dank.

Ein Dank geht auch an Anna-Lena. Du hast mir Futter gebracht, als ich in Streß war. Du warst immer da und hast mich aufgemuntert und mich unterstützt. Danke!

Am Ende möchte ich mich bei meinen Eltern, Sevgi und Ibrahim, und bei meinem Bruder bedanken. Ohne euch wäre das alles nicht möglich. Ihr standet immer zu mir, egal für was ich mich entschieden habe.

Inhaltsverzeichnis

Eigenständigkeitserklärung.....	I
Danksagung.....	II
1. Einleitung	1
2. Motivation.....	2
3. Theoretische Grundlagen.....	3
3.1 Perowskit Solarzellen	3
3.1.1 Struktur der Perowskite	3
3.1.2 Aufbau und Funktionsweise von Perowskit-Solarzellen	5
3.2 Rasterkraftmikroskopie.....	7
3.2.1 Conductive AFM (cAFM)	9
4. Ergebnisse und Diskussion	10
4.1 Photovoltaische Eigenschaften der Perowskit-Solarzellen.....	10
4.1.1 Solarzellen auf FTO Basis	12
4.1.2 Solarzellen auf ITO Basis	14
4.1.3 Vergleich Solarzellen mit unterschiedlichen Substratdicken.....	14
4.2 Optische Eigenschaften der Perowskit-Solarzellen	16
4.2.1 Absorptionsspektrum.....	16
4.2.2 Elektrolumineszenzspektrum.....	18
4.2.3 Zusammenfassung	19
4.3 Modifizieren des AFM-IR Gerätes.....	20
4.4 cAFM Messungen.....	24
4.4.1 cAFM Messung auf halbe Solarzellen	25
4.4.2 cAFM Messung auf dünnen halben Solarzellen.....	27
4.5 IR Analyse der Perowskit-Solarzellen.....	29
4.5.1 IR-Spektroskopie des Perowskit Filmes	29
4.5.2 Nano-IR Messungen.....	30
4.5.3 Zusammenfassung	33
5. Experimenteller Teil.....	34
5.1 Materialien und Ausrüstung	34
5.2 Herstellung von Perowskit-Solarzellen	36
5.3 Modifizieren des AFM-IR Gerätes.....	42
5.4 Charakterisierungsmethoden.....	45

5.4.1	UV-VIS-Spektroskopie und Schichtdickenbestimmung.....	45
5.4.2	Bestimmung der Wellenlänge der Elektrolumineszenz.....	45
5.4.3	cAFM Messungen.....	46
5.4.4	IR Messungen.....	47
6.	Schlussfolgerung und Ausblick.....	48
7.	Tabellenverzeichnis.....	49
8.	Abbildungsverzeichnis	50
9.	Anhang	53
10.	Literaturverzeichnis	62

1. Einleitung

Fossile Brennstoffe wie Rohöl, Kohle und Gas sind die Hauptressourcen für die Energieversorgung auf der Erde. Jedoch sind diese nicht erneuerbaren Rohstoffe endlich. Das damit einhergehende Problem der zukünftigen Energieversorgung wird durch einen steigenden globalen Energieverbrauch verstärkt. Insbesondere aufgrund sich rapide entwickelnder Länder wie China und Indien wird der globale Energiebedarf in den nächsten 50 Jahren weiter ansteigen.^[1] Derzeit werden 1000 Barrel Öl pro Sekunde verbraucht und der derzeitige globale Energieverbrauch liegt bei 13 Terrawatt (TW).^[2] Die Ressourcen Öl, Kohle und Gas werden in 35, 107 bzw. 37 Jahren (Stand: 2009) erschöpft sein.^[3] Das heißt, dass ab dem Jahr 2042 voraussichtlich nur noch Kohlereserven bis zum Jahr 2112 verfügbar sind.

Durch die Verbrennung von fossilen Brennstoffen hat sich die CO₂ Konzentration in der Atmosphäre erhöht. Folgen sind Klimaänderungen auf der Erde resultierend, mit Teils drastischen Folgen wie eines Anstieges der Meeresspiegel, Entwaldung, Versauerung der Ozeane und das Aussterben vieler Spezies.^[4]

Um die hohe Nachfrage an Energie decken zu können und die Emission von Treibhausgasen zu reduzieren, kann auf erneuerbare, CO₂-emissionsfreie Energie zurückgegriffen werden. Pro Stunde erreicht der Erde eine Energiemenge von $1,2 \cdot 10^5$ TW.^[5] Eine Möglichkeit diese Energien zu nutzen, sind Photovoltaikzellen. Solarzellen basierend auf Silizium dominieren zur Zeit den photovoltaischen Markt. Jedoch überschreiten diese Solarzellen die wettbewerbsfähige Kosten von US\$0,5/W um das zwei-bis dreifache aufgrund schlechte energetische Armotisationszeiten und geringe Erntefaktoren des Sonnenlichtes.^{[6], [7]}

Daher wird nach kostengünstigeren Alternativen mit dem Potential höhere Effizienzen zu erreichen gesucht. In jüngster Entwicklung haben sich Perowskit basierte Solarzellen als vielversprechende Kandidaten etabliert. Die erste berichtete Perowskit Solarzelle in 2009 hatte eine Effizienz von 4 %. Nach nur 7 Jahren überschritt die Effizienz 22 %.^[8]

2. Motivation

Organisch inorganische Hybrid Perowskit-Solarzellen haben hohe Wirkungsgrade bei der Umwandlung von Licht in elektrische Energie. Diese Materialien können kostengünstig aus Lösungen hergestellt werden und haben hohe Energieumwandlungseffizienzen.^[9]

Organische Bleihalogenide wie MAPbI_3 mit Methylammonium (MA) als organisches Kation sind direkte Halbleiter mit hohen Absorptionskoeffizienten, haben eine hohe Loch- und Elektronenmobilität und eine lange Ladungsdiffusionslänge. Darüber hinaus sind sie gute Lichtemitter.^{[10], [11]} Jedoch ist die Lebenszeit stark begrenzt durch die Degradation durch z.B. Feuchtigkeit und Wärme.^{[12], [13]}

In dieser Arbeit wurden Solarzellen basierend auf Perowskiten mit der allgemeinen Summenformel $\text{Rb}_x\text{Cs}_x(\text{FA}_y\text{MA}_{1-y})_{1-2x}\text{Pb}(\text{I}_y\text{Br}_{1-y})_3$ hergestellt. Perowskite mit dieser Zusammensetzung zeigen eine bessere Stabilität gegenüber Feuchtigkeit und Wärme und haben Effizienzen von über 20%.^{[12], [14]}

Jedoch berichten nur einige Forschungsgruppen über Perowskit-Solarzellen mit Effizienzen von über 20% und die Reproduktion dieser Zellen gestaltet sich als schwierig.^[15] Daher ist mein erstes Ziel in dieser Arbeit, relativ stabile Solarzellen mit guten Effizienzen nach der Vorschrift von *Saliba et al.* herzustellen.^[15]

Ein weiteres Problem neben der Degradation stellt die oben erwähnte Reproduzierbarkeit hoher Effizienzen dar. Dies ist unter Anderen in der schwer kontrollierbaren Morphologie der Perowskit-Filme begründet. So ist das Kristallwachstum der Perowskite schwer zu kontrollieren und die Herstellung einheitlicher und Loch-freier Schichten schwierig. Die Herstellungsbedingungen haben zudem Einfluss auf Ladungsträgerlebenszeiten.^{[16], [17]} Daher ist es wichtig, z.B. die Körnchengrößen und Kristallinität der Perowskite zu untersuchen. Elektrolumineszenz bietet eine weitere Möglichkeit, Informationen über lokale Ladungsträgerrekombinationen und Ladungsträgertransport in Solarzellen zu erlangen.^[17] Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Elektrolumineszenz der Perowskitoberfläche auf mikroskopischer Ebene mit Hilfe von AFM-basierten Techniken untersucht.

In dieser Arbeit habe ich Literaturrezepte für Perowskiten- mit gemischtvalenten Perowskit-Solarzellen auf ihre Anwendbarkeit und Reproduzierbarkeit in unseren Labors untersucht. Dabei konnte ich Solarzellen herstellen mit Effizienzen von ca. 14%. Als zweiter Meilenstein konnte durch Anlegen einer externen Spannung an meine selbstgebaute Solarzellen Lumineszenz erzeugt werden, die selbst mit bloßem Auge erkennbar waren. Diese Lumineszenz wurde auf makroskopischer Ebene auf ihr Emissionsspektrum mit einem Spektrometer untersucht. Zudem habe ich die Absorptionseigenschaften der Perowskit-Schicht auf TiO_2 und FTO untersucht. Darauf aufbauend untersuche ich die morphologische Eigenschaften und die Elektrolumineszenz der Perowskitoberfläche auf mikroskopischer Ebene mit Hilfe von AFM-basierten Techniken. Dafür habe ich ein bestehendes AFM-Gerät mit einem entsprechenden Photodetektor erweitert. Dies ermöglichte mir, räumliche Informationen und gleichzeitig Strahlungsgangwege auf der Perowskit-Oberfläche zu ermitteln, die wiederum die Bestimmung von Rekombinationszentren, Zelldefekten und inhomogenen Flächen ermöglicht. Mit diesen Erkenntnissen können Rückschlüsse auf photovoltaische Leistungsverluste gezogen werden.

3. Theoretische Grundlagen

In dieser Arbeit wurden Perowskit-Solarzellen dargestellt und charakterisiert. Im Folgenden werden die perowskit-Struktur und die Funktionsweise von Perowskit-Solarzellen. Die Charakterisierung der Perowskit Schichten erfolgte mittels verschiedener Rasterkraftmikroskopie-Methoden wie conductive AFM (cAFM) und Nano-IR. Daher werden in den folgenden Abschnitten kurz Aufbau und Grundprinzipien dieser Technik erläutert.

3.1 Perowskit Solarzellen

Solarzellen absorbieren Sonnenlicht und wandeln diese in elektrische Energie um. Als Licht absorbierende Komponente dient hierbei eine dünne Perowskitschicht, auf dessen Struktur und Variationsmöglichkeiten kurz eingegangen wird. Danach wird die Funktionsweise von Perowskit-Solarzellen erläutert.

3.1.1 Struktur der Perowskite

Perowskite haben die formelle stöchiometrische Formel ABX_3 und deren Struktur leitet sich vom Mineral $CaTiO_3$ ab. Für Halogenid Perowskite ist der Ladungsausgleich zwischen den Kationen A und B und dem Anion X gewährleistet, wenn $q^A + q^B = -3 q^X = 3$ gilt, wobei q die Ladungsmenge des jeweiligen Ions ist. Für Hybrid Halogenid Perowskite wie $CH_3NH_3PbI_3$ ($MAPbI_3$) besteht mit dem organischen Methylammonium und dem divalenten anorganischen Blei(II) ein Ladungsausgleich. Die Struktur des am besten beschreibendem System $CH_3NH_3PbI_3$ (im Folgenden $MAPbI_3$), wird gebildet von eckenverknüpften PbI_6 -Oktaedern, die ein dreidimensionales Netzwerk aufspannen. In der Kuboktaedarlücke jeder Einheitszelle befindet sich ein Methylammonium-Ion (MA) (Abbildung 1).

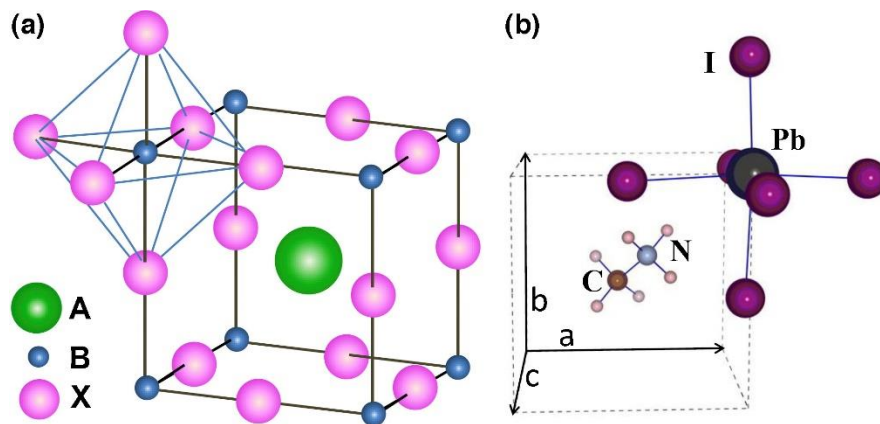


Abbildung 1: a) Die Struktur des Perowskites ABX_3 . Die Zelle besteht aus eckenverknüpften BX_6 Oktaedern und einem Kation A , welches die Kuboktaedarlücke besetzt. Hierbei besitzt das Kation A einen größeren Ionenradius als B . b) Einheitszelle des kubischen $MAPbI_3$ Perowskites. MA besetzt die A Seite, Pb besetzt die B Seite und die Halogenide besetzen die X Seite.^[18]

Die Bandlücke des Halbleiters wird bestimmt vom Halogenid und Blei(II), wobei Energiezustände des Halogenids die obere Valenzbandkante formen und das Blei(II) die untere Leitungsbandkante formt. Das MA hat auf die Bandstruktur nur einen untergeordneten Einfluss. MAPbI₃ kristallisiert im kubischen (T > 327 K) Bravais-Gitter und durchläuft Phasenübergänge mit absteigender Temperatur einer tetragonalen (T = 165 K-327 K) und orthorombischen (T < 165 K) Bravais-Gitterstruktur.

Der Goldschmidt-Toleranzfaktor t in Gleichung (1) gibt den Grad an Verzerrung der Perowskit-Struktur an:^[18]

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

, wobei r_A , r_B und r_X die effektiven Ionenradien für die A, B und X Ionen sind. Der Toleranzfaktor gibt auch den Bereich an Ionenradienverhältnissen an, in dem eine Perowskit-Struktur gebildet werden kann. Eine ideale kubische Perowskit-Struktur existiert bei $t = 1$. Bei $t < 1$ tritt eine Oktaedarverzerrung auf. MAPI hat einen Toleranzfaktor von $t = 0,83$. Zwischen $0,813 < t < 1,107$ ist für Halid Perowskite eine photoaktive Perowskit-Struktur zu erwarten.^[18] Ein weiteres monovalentes organisches Kation Formamidinium (FA) $\text{CH}_3(\text{NH}_2)_2^+$ kann die Kuboktaedarlücke in der Perowskit-Struktur besetzen. Der Radius von MA^+ ist $2,17 \text{ \AA}$ und von FA^+ ist $2,53 \text{ \AA}$. Der größere Radius von FA^+ führt dazu, dass der Toleranzfaktor der Verbindung FAPbI₃ (gek.: FAPI) näher dem idealen Wert $t = 1$ kommt. Jedoch kann FAPbI₃ zwei verschiedene Phasen ausbilden: Eine kubische α -Phase (schwarze Phase) eckenverknüpfter Oktaedar und sowie eine hexagonale δ -Phase (gelbe Phase) flächenverknüpfter Oktaedar.^[19] Die gelbe δ -Phase besitzt einen geringeren Absorptionsbereich als die schwarze α -Phase und ist für Solarzellen nicht erwünscht. Jedoch hat FAPbI₃ eine kleinere Bandlücke als MAPI und kann daher ein breiteres Spektrum des Sonnenlichtes absorbieren. Zudem zeichnet sich FAPbI₃ durch eine größere thermische Stabilität gegenüber MAPbI₃ aus. Das Beimischen von MA zum Perowskit FAPbI₃ unterdrückt die gelbe δ -Phase, und ist gleichzeitig thermisch stabil mit der Summenformel $(\text{FA}_x\text{MA}_{1-x})\text{PbX}_3$ (gek.: FAMA). Jedoch sind auch in der FAMA-PbI₃-Zusammensetzung geringe Spuren von gelber Phase vorhanden. Das Beimischen von inorganischen Kationen wie Caesium mit einem Ionenradius von $1,81 \text{ \AA}$ stabilisiert die Perowskit-Struktur gegenüber Wärme und Feuchtigkeit und verschiebt das Phasengleichgewicht in Richtung der α -Phase aufgrund des großen Ionenradiusunterschiedes zwischen Cs^+ und FA^+ .^[20] Das Beimischen von Rubidium mit dem Ionenradius $1,52 \text{ \AA}$ zu $\text{Cs}_x(\text{FA}_y\text{MA}_{1-y})_{1-x}\text{PbX}_3$ (gek.: CsFAMA) führt zusätzlich zu einer besseren Phasenstabilität von FAPbI₃ und führt zu einer besseren Leistung der Perowskit Solarzellen aufgrund der Erhöhung von Ladungsträgermobilitäten.^[14, 21] In Abbildung 2 ist der Toleranzfaktor von APbI₃ für verschiedene A-Kationen gezeigt.

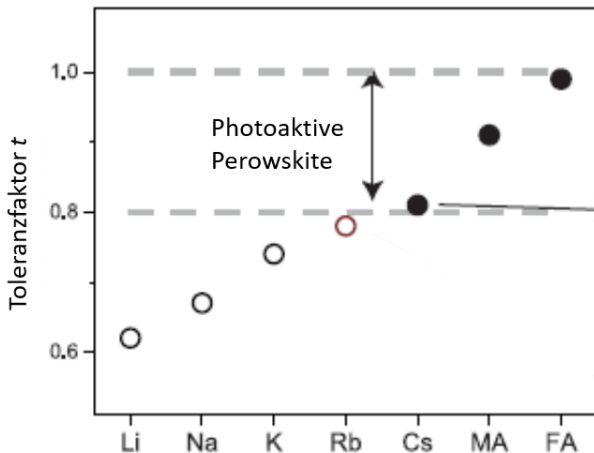


Abbildung 2: Toleranzfaktor der Struktur $APbI_3$ für A als Alkalimetalle bzw. MA und FA. Der Toleranzfaktor der photoaktiven schwarzen α -Phase ist mit grauen gestrichelten Linien markiert und liegt zwischen $t = 0,8 - 1$. Ungefüllte Kreise repräsentieren $APbI_3$ -Strukturen mit photoinaktiven Phasen und gefüllte Kreise repräsentieren $APbI_3$ -Strukturen mit photoaktiven Phasen. Rb ist nah an der Grenze zur photoaktiven Phase (roter Kreis), daher ist dieser ein Kandidat für das Beimischen in das Perowskit-Gitter.^[21]

Zu sehen ist, dass $CsPbI_3$ und $MAPbI_3$ die kubische photoaktive Perowskit-Phase bilden, wobei die Kationen Rb und FA gerade an dem Toleranzfaktor für die schwarze Perowskit-Phase aufgrund ihrer Ionengröße grenzen. Um die Vorteile aller in Frage kommenden Kationen für eine stabile kubische Perowskit-Phase zu nutzen, ist es vorteilhaft ein vierfach Kation Halogenid Perowskit mit der Zusammensetzung $Rb_xCs_x(FA_yMA_{1-y})_{1-2x}PbX_3$ herzustellen. Zusätzlich wird Bromid in die Zusammensetzung beigemischt, um ein gegenüber der Feuchtigkeit stabileres Perowskit zu erhalten, resultierend in der Stöchiometrie $Rb_xCs_x(FA_yMA_{1-y})_{1-2x}Pb(I_yBr_{1-y})_3$.

3.1.2 Aufbau und Funktionsweise von Perowskit-Solarzellen

Die Funktionsweise der Perowskit-Solarzelle basiert auf das Prinzip von Festkörper Farbstoff sensibilisierten Solarzellen (engl.: solid state dye sensitized solar cell, gek.: ssDSSC). Die Perowskit-Schicht dient innerhalb der Solarzelle als Lichtabsorber. Vorteilhaft hierfür ist eine starke optische Absorption durch die antibindende s-p-Kopplung, eine hohe Elektron- und Lochmobilität und eine Diffusionslänge von über 1000 nm sowie geringe Diffusionsraten als auch Ladungsträgerlebenszeiten von über 100 ns.^[22] Die Konfiguration von Perowskit Solarzellen besteht aus den Schichten: Transparent, elektrisch leitfähige Oxid (TCO) Glassubstrate (Frontkontakt, Anode), einer halbleitenden kompakten Schicht, genannt Elektronentransportschicht (ETL), z.B.: c-TiO₂ (kompaktes Titandioxid), einer mesoporösen Halbleiterschicht, z.B. m-TiO₂ (mesoporöses Titandioxid), dem Perowskitabsorbermaterial, einer Lochtransportschicht (HTL) und einem elektrisch leitfähigen Rückseitenkontakt (Kathode). In Abbildung **3a**) ist der Aufbau der Solarzelle dargestellt.

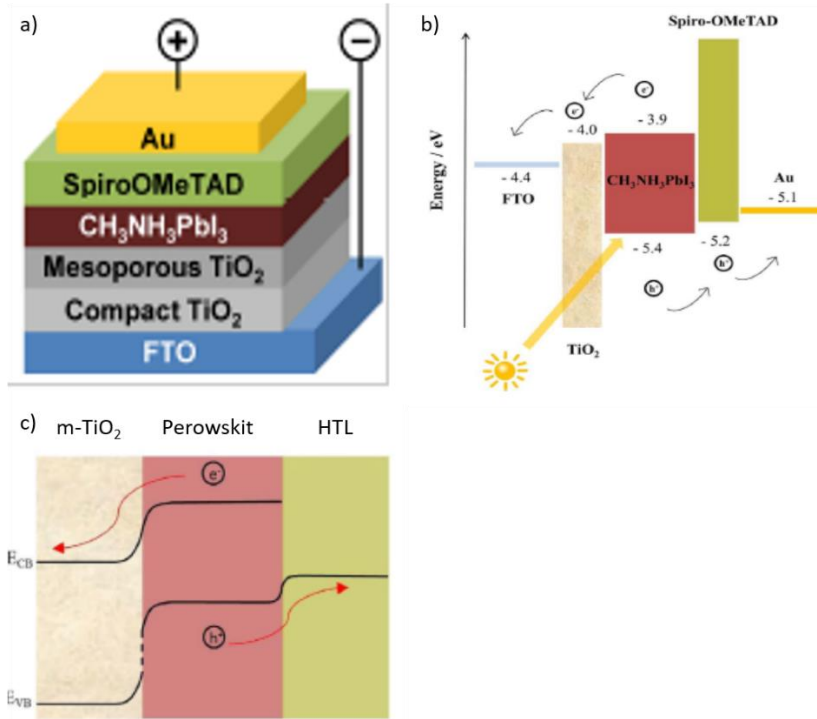
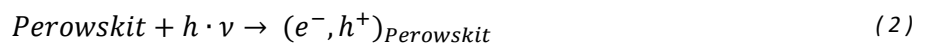
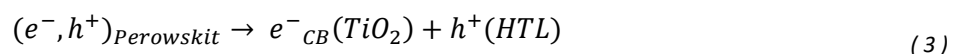


Abbildung 3: a) Aufbau einer Perowskit-Solarzelle. Fluor-dotiertes Zinnoxid dient als TCO [23] b) Energiediagramm der unterschiedlichen Schichten. Licht regt Elektronen e^- im Valenzband des Halbleiters MAPbI₃ in den Leitungsband an. Das Elektron hinterlässt ein Loch h^+ . Die Elektronen können die TiO₂ Schicht passieren und gelangen in die FTO Elektrode. Die Löcher können die HTL passieren und werden zur Au Elektrode transportiert. [22]. c) Bandkrümmung zwischen den unterschiedlichen Schichten bei der Trennung der Ladungsträger. Das angeregte Elektron wandert in den energetisch günstigeren Leitungsband E_{CB} des m-TiO₂. Das Elektron aus dem Valenzband des HTL fällt in den energetisch günstigeren Valenzband E_{VB} des Perowskites, wobei es ein Loch h^+ im HTL hinterlässt (Hüpfmechanismus des Lochs).

Die Perowskit-Schicht absorbiert das Licht, wenn die Energie des Lichtes ($h \cdot \nu$) mindestens der Energie der Bandlücke entspricht. Elektronen werden vom Valenzband in das Leitungsband angeregt. Die Elektronen hinterlassen im Valenzband Löcher, somit werden Exzitonen (angeregtes Elektronen-Loch-Paar) erzeugt (siehe Gleichung (2)).



Es findet eine Ladungstrennung von Elektronen und Löchern statt, um einen elektrischen Strom zu generieren. Die c-TiO₂-Schicht ist ein n-Halbleiter und selektiv für den Transport von Elektronen verantwortlich. Die m-TiO₂-Schicht dient sowohl zum Transport der photoinjizierten Elektronen als auch als ein Gerüst zur Vergrößerung der Oberfläche und damit der Grenzfläche zwischen Perowskit und ETL und reduziert den Einfluss von Defekten. [24] Die Löcher können zum p-Halbleiter HTL (Spiro-MeOTAD) wandern (siehe Abbildung 3b) und durch diese zur Gold Elektrode transportiert werden. Für eine effiziente Ladungstrennung muss die Leitungsbandkante vom ETL geringer als die des Perowskites sein und die Valenzbandkante vom HTL muss höher als der Valenzband des Perowskites sein (Abbildung 3c). In Gleichung (3) ist die Ladungstrennung dargestellt.



Das Elektron fließt durch eine extern angelegte Schaltung bis zum Rückseitenkontakt und das Loch hüpfet bis zum selben Kontakt. An der Grenzfläche HTL/Rückseitenkontakt rekombinieren Elektronen mit Löchern, somit regeneriert sich das System. Der p-n-Übergang erzeugt ein internes elektrisches Feld, welches die Ladungen in unterschiedliche Richtungen lenkt. Da p- und n-Materialien unterschiedliche Fermieenergien haben, fließen die Ladungsträger bis ein Gleichgewicht erreicht ist.

Jedoch gibt es Konkurrenzreaktionen zu der Trennung von Ladungsträger durch ETL und HTL. In Gleichung (4) ist die Annihilation vom Exziton gezeigt, resultierend in einer Photolumineszenz.



Es kann eine strahlungslose Rekombination stattfinden (Gleichung (5)), wobei Phononen emittiert werden:



Diese Konkurrenzreaktionen verursachen eine geringere Effizienz der Perowskit Solarzellen.

3.2 Rasterkraftmikroskopie

Das Rasterkraftmikroskop (engl.: atomic force microscope, AFM) ist eine Methode der Oberflächenerforschung in atomischer Skala. Mit dieser Methode können Kräfte bis zu 10^{-18} N in Distanzen von bis zu 10^{-4} Å gemessen werden. Die Kräfte werden zwischen einer scharfen Spitze, befestigt an einem Biegebalken (Cantilever) und wenigen Atomen auf der Probenoberfläche gemessen. Dazu wird die Spitze an die Probenoberfläche angenähert. Die Kraft wird mit einem Feedback Mechanismus konstant gehalten. Wird die Spitze horizontal über die Oberfläche gerastert, folgt die Spitze den Konturen der Oberfläche. Der Cantilever ist an einem piezoelektrischen Element befestigt, welches den Cantilever in seine Eigenmoden anregt und diesen in z-Richtung bewegen kann.^[25] In Abbildung 4 ist ein schematischer Aufbau eines AFM dargestellt.

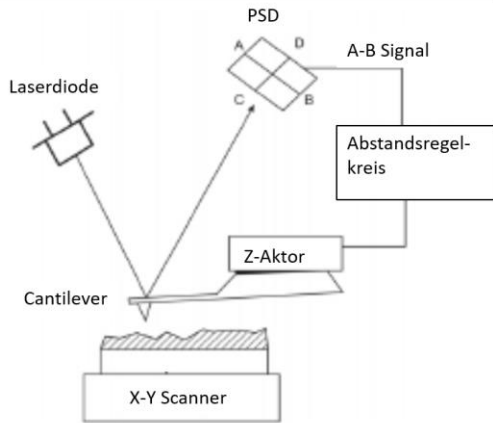


Abbildung 4: Schematischer Aufbau des AFM. Die Laserdiode emittiert Licht auf den Cantilever. Das Licht reflektiert auf den PSD (Photosensitive Photodiode). Die Spitze des Cantilevers rastert über die Probe. Bei Verbiegung des Cantilevers bedingt durch die Topographie der Probe ändert sich die Position des reflektierten Lichtes und somit das AB-Signal aus der Laserdiode auf der PSD. Der PI-Regler reagiert auf diese Änderung und kontrolliert die Höhe des Cantilevers durch den Z-Aktor. Der X-Y Scanner bewegt die Probe.^[26]

Eine Laserdiode bestrahlt den Cantilever über der Spitze. Das Laserlicht wird auf einen positionssensitiven Photodetektor reflektiert, welches die Verbiegung des Cantilevers ermittelt. Die Verbiegung des Cantilevers hängt dabei von der Größenordnung der wirkenden Kraft zwischen Spitze und Probe ab. Relevante Kräfte für die AFM Messung sind Van-der-Waals-Kräfte mit einer Abstandsabhängigkeit zwischen zwei Punkten $F_{vdW} \sim 1/z^7$, Coulombkraft mit $F_C \sim 1/z^2$ und Paulirepulsion mit $F_P \sim 1/z^{13}$. Dabei ist z der Abstand zwischen Spitze und Probe. Coulombkraft und Van-der-Waals-Kräfte haben dabei lange Reichweiten und können repulsiv oder attraktiv sein, wobei die Paulirepulsion eine Kraft mit kurzer Reichweite ist und immer repulsiv ist. Der Gesamtbeitrag der Kräfte kann durch die Lennard-Jones-Kraft F_{LJ} (Gleichung (6)) zwischen zwei ungeladenen Atomen beschrieben werden.^[26]

$$F_{LJ}(z) = -12 \cdot \frac{V_0}{z} \left[\left(\frac{z_0}{z} \right)^7 - \left(\frac{z_0}{z} \right)^{13} \right] \quad (6)$$

Der Term $(z_0/z)^7$ beschreibt die attraktive Wechselwirkung und der Term $(z_0/z)^{13}$ beschreibt die repulsive Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe. Bei dem Gleichgewichtsabstand z_0 sind die repulsiven Kräfte gleich der attraktiven Kräfte und das Potential zwischen Spitze und Probe befindet sich im Minimum V_0 .

Jedoch geben die Kraft-Abstands-Verhältnisse keine Auskunft über den tatsächlichen Abstand zwischen Spitze und Probe wieder, da die Cantileververbiegung nicht mit einbezogen wird. Dazu wird die Kraft der Cantileververbiegung F_e in Abhängigkeit der Cantileververbiegung Δz betrachtet. Dieser Zusammenhang ist gegeben durch das Hookesche Gesetz (siehe Gleichung (7)):^[26]

$$F_e(\Delta z) = -k \cdot \Delta z \quad (7)$$

Die Federkonstante wird durch k beschrieben. Der tatsächliche Abstand zwischen Spitze und Probe ist also $z + \Delta z$. Bei Annäherung der Spitze zur Probe dominieren zunächst die attraktive Kräfte, Δz ist positiv (Extend Prozess). Der Cantilever wird also zur Probe hin verbogen. An einem gewissen Abstand sind die attraktiven Kräfte so stark, dass der Cantilever auf die Probenoberfläche springt (snap-into-contact). Bei weiterer Annäherung dominieren die repulsiven Kräfte und der Cantilever zieht sich von der Oberfläche weg. Wird

der Cantilever mittels Z-Aktor zurückgezogen (Retract) dominieren die attraktiven Kräfte wieder bis die rücktreibende Kraft (Δz negativ) des Cantilevers die attraktiven Kräfte überschreitet und der Cantilever in seine Ausgangslage zurückkehrt.

Die Verbiegung (Kontaktmodus) bzw. Schwingungsamplitude (Tapping Modus) des Cantilevers wird durch einen Sollwert vordefiniert. Ein Abstandsregelkreis sorgt während des Rastervorgangs dafür, dass dieser Sollwert konstant gehalten wird.

3.2.1 Conductive AFM (cAFM)

Die Grundlagen des Aufbaus des conductive AFMs (cAFM) beruhen auf denen des AFMs.

Mit dem cAFM können Stromflüsse lokal auf der Probenoberfläche gemessen werden. Dazu wird eine leitfähige Messspitze (z.B. aus Pt/Ir), eine Spannungsquelle und ein Strom-Spannungs-Vorverstärker benötigt (Abbildung 5). Die Spannungsquelle sorgt für eine Potentialdifferenz zwischen der leitfähigen Messspitze und dem leitfähigen Probenhalter. Bei einer konstant angelegten Spannung (z.B. von 1 V) wird ein Stromfluss zwischen Probenhalter und Messspitze induziert. Der Vorverstärker konvertiert den gemessenen Strom in Spannung und verstärkt zusätzlich diesen, sodass das Signal-Rausch-Verhältnis kleiner wird.

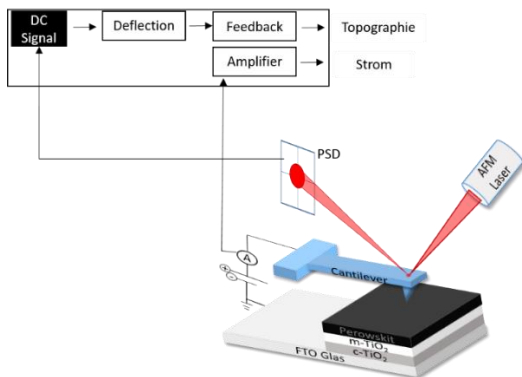


Abbildung 5: Schematischer Aufbau des cAFMs. Skizze entlehnt nach^[27].

Um einen Stromfluss auf der Probe zu erzeugen, kann die Probe mit Silberlack auf den Probenhalter fixiert werden. Die Spannungsquelle erzeugt somit ein elektrisches Feld zwischen Messspitze und Probe. Dies führt zu einem Stromfluss zwischen Probe und der Messspitze. Dieser Stromfluss ist proportional zur Stromdichte und zur effektiven Fläche, also die Fläche, an denen die Elektronen sich von Probe zur Messspitze bewegen. Mit diesem Zusammenhang werden Informationen zur Leitfähigkeit erhalten. Die elektrische Leitfähigkeit steigt mit steigendem Stromfluss zwischen Messspitze und Probe. Regionen auf der Probenoberfläche mit hoher Leitfähigkeit lassen den Strom leicht durchkommen, wobei Regionen mit kleiner Leitfähigkeit einen geringen Stromfluss aufweisen, also einen höheren elektrischen Widerstand haben.

4. Ergebnisse und Diskussion

In diesem Abschnitt zeige ich meine Ergebnisse aus den Messungen und vergleiche diese mit ausgewählter Literatur. Zum besseren Verständnis werden die untersuchten Parameter der dargestellten Ergebnisse erklärt und die Vorgehensweise der Messungen erläutert. Im ersten Teil werden die Solarzellen auf ihre photovoltaischen Leistungen untersucht. Somit kann ich überprüfen, ob die Solarzellen funktionieren und deren Effizienzen vergleichbar mit Literaturangaben sind. Für die Solarzellen wurde die Perowskit-Zusammensetzung $\text{Rb}_{0,05}\text{Cs}_{0,05}(\text{FA}_{0,83}\text{MA}_{0,17})_{0,9}\text{Pb}(\text{I}_{0,83}\text{Br}_{0,17})_3$ verwendet, da diese Zusammensetzung relativ stabil gegenüber Feuchtigkeit und Wärme ist (siehe Kapitel **3.1.2**).

Die Untersuchung der optischen Eigenschaften der Perowskit-Schichten erfolgt, um Kenntnisse über die Wellenlänge der Elektrolumineszenz zu erhalten. Diese Information ist wichtig für den Wahl des Bandpassfilters im Aufbau in Kapitel **4.3**. Diese Zellen werden zusätzlich auf ihre photovoltaischen Leistungen untersucht. Damit wollte ich überprüfen, ob für die Lumineszenz der Zellen hohe Effizienzen notwendig sind.

Basierend auf diesen gewonnenen Kenntnissen, wurde das AFM-IR Gerät mit optischen Elementen erweitert. Mit diesem Aufbau ist es möglich, Elektrolumineszenz auf der Perowskit-Oberfläche im Nanometer-Bereich zu bestimmen.

Die Perowskit-Oberflächen wurden mit dem cAFM untersucht. Diese Messungen wurden durchgeführt um zu testen, ob der über den Cantilever eingebrachte Elektronenfluss ausreicht um Elektrolumineszenz zu erzeugen.

Anschließend wurden Nano-IR Messungen auf der Perowskit-Oberfläche durchgeführt. Die Motivation dieser Messung war eine zusammenhängende Information von Elektrolumineszenz in nm Skala mit der chemischen Verteilung auf der Perowskit-Oberfläche zu erhalten. Meine Hypothese ist, dass die Intensität der Elektrolumineszenz auf der Oberfläche unterschiedlich stark je nach der chemischen Verteilung der einzelnen Komponenten des Perowskites (FA, MA, Rb, Cs) ist. Daher habe ich die Verteilung der FA und MA im nm Skala mit dieser Methode untersucht. Ich habe mich für diese beiden Komponenten entschieden, da die Schwingungsfrequenzen aus der Literatur bekannt sind.

4.1 Photovoltaische Eigenschaften der Perowskit-Solarzellen

In diesem Kapitel werden die photovoltaischen Parameter der Solarzellen mit der Perowskit-Zusammensetzung $\text{Rb}_{0,05}\text{Cs}_{0,05}(\text{FA}_{0,83}\text{MA}_{0,17})_{0,9}\text{Pb}(\text{I}_{0,83}\text{Br}_{0,17})_3$ untersucht. Die Herstellung der Solarzellen ist in Kapitel **5.2** erklärt. Die wichtigen Parameter sind Kurzschlussstromdichte J_{SC} , die Leerlaufspannung U_{OC} , der Füllfaktor FF und die Energieumwandlungseffizienz (engl.: photo conversion efficiency, PCE) η . Typischerweise werden für Solarzellen eine Strom-Spannungs-Kennlinie in einem Diagramm aufgetragen (I - U -Diagramm), um den Zusammenhang zwischen elektrischen Stromfluss I und Spannung U darzustellen. Anstelle der Stromstärke kann die Stromdichte J aufgetragen werden. Somit wird ein auf die Elektrodenfläche normiertes J - U -Diagramm erhalten. Das J - U -Diagramm ist einer der Indikatoren, um die Leistung der Solarzellen festzustellen. An die Solarzelle wird eine Spannung in einem bestimmten Bereich

angelegt und die darauf resultierende Stromstärke gemessen. Dann wird die Stromstärke durch die Fläche des Goldpixels (0,09 cm²) geteilt, um die Stromdichte zu erhalten. Die Stromdichte wird dann in Abhängigkeit der angelegten Spannung aufgetragen. Im resultierenden J - U -Diagramm kann die Kurzschlussstromdichte J_{sc} bei einer Spannung von $U=0$ V und die Leerlaufspannung U_{oc} bei $J_{sc} = 0$ mA/cm² ermittelt werden. Der Füllfaktor und die PCE werden von der Software berechnet.

In den folgenden Abbildung 6, Abbildung 7 und Abbildung 8 sind die J - U -Diagramme der selbstgebaute Solarzellen unter Beleuchtung dargestellt. Der Stromfluss wird im Spannungsbereich von -0,1 V bis 1,2 V (Vorwärts Scan) bzw. von 1,2 V bis -0,1 V (Rückwärts Scan) gemessen. In den J - U -Diagrammen sind die einzelnen J -Werte von mehreren Zellen aus einem Batch gemittelt worden, um das Diagramm übersichtlicher zu gestalten. In diesem Diagramm wird zum Vergleich zusätzlich das J - U -Diagramm der Siegerzelle mit der höchsten PCE erstellt. In den jeweiligen Tabellen sind die Mittelwerte der wichtigsten Parameter aller Zellen aus einem Batch mit den Standardabweichungen eingetragen.

Der Kurvenverlauf für eine J - U -Kurve wird in der folgenden Gleichung (8) näherungsweise beschrieben.

$$i = i_L - i_0 \cdot e^{-\frac{qU}{kT}} \quad (8)$$

i ist die gemessene Stromstärke, i_L ist die durch Licht erzeugte Stromstärke und i_0 ist der Dunkel-Speerstrom der Zelle. Der exponentielle Verlauf wird durch die Elementarladung q , die Boltzmannkonstante k und die Temperatur T beschrieben. Für eine ideale Solarzelle kann die Kurzschlussstromstärke I_{sc} mit i_L gleichgesetzt werden. I_{sc} ist proportional zur Generationsrate, die die Rate zur Erzeugung der Ladungsträger durch Licht angibt. Wird die obige Gleichung umgeformt, wird U_{oc} (Gleichung (9)) erhalten.^[16]

$$U_{oc} = \frac{kT}{q} \cdot \ln\left(\frac{i_L}{i_0}\right) \quad (9)$$

U_{oc} hängt antiproportional vom Sättigungsstrom ab, was wiederum von der Rekombination von Loch und Elektron in der Solarzelle abhängt. Je größer die Bandlücke des Halbleiters, desto größer ist auch U_{oc} . Dieser Zusammenhang ist in Gleichung (10) beschrieben.^[16]

$$qU_{oc} = E_g - k_B T \ln\left(\frac{N_V N_C}{np}\right) \quad (10)$$

N_V und N_C sind die Zustandsdichten des Valenzbandes bzw. Leitungsbandes des Perowskit Halbleiters, n und p sind die Dichten der Elektronen bzw. die der Löcher.

Der Füllfaktor FF gibt die maximale Leistung der Solarzelle an. Das Verhältnis von der maximalen Leistung P_{max} (Einheit in Watt) zu dem Produkt von I_{sc} und V_{oc} bestimmt den FF . Gleichung (11) gibt diesen Zusammenhang wieder.

$$FF = \frac{P_{max}}{I_{sc} V_{oc}} \quad (11)$$

Der Wirkungsgrad der Solarzelle wird mit der Energieumwandlungseffizienz (PCE) beschrieben und gibt an, wie viel Prozent der Photonen des Sonnenlichts über photovoltaische Prozesse in Elektrizität

umgewandelt werden. In Gleichung (12) für PCE als Verhältnis der erzeugten Elektrizität der Solarzelle zu einstrahlenden Lichtenergie gegeben.

$$PCE = \frac{I_{sc}U_{oc}FF}{P_{light}} \quad (12)$$

4.1.1 Solarzellen auf FTO Basis

In Abbildung 6a ist das J - U -Diagramm der Solarzelle dargestellt. Im Anhang 1 ist das Balkendiagramm der aller einzelnen Werten dargestellt.

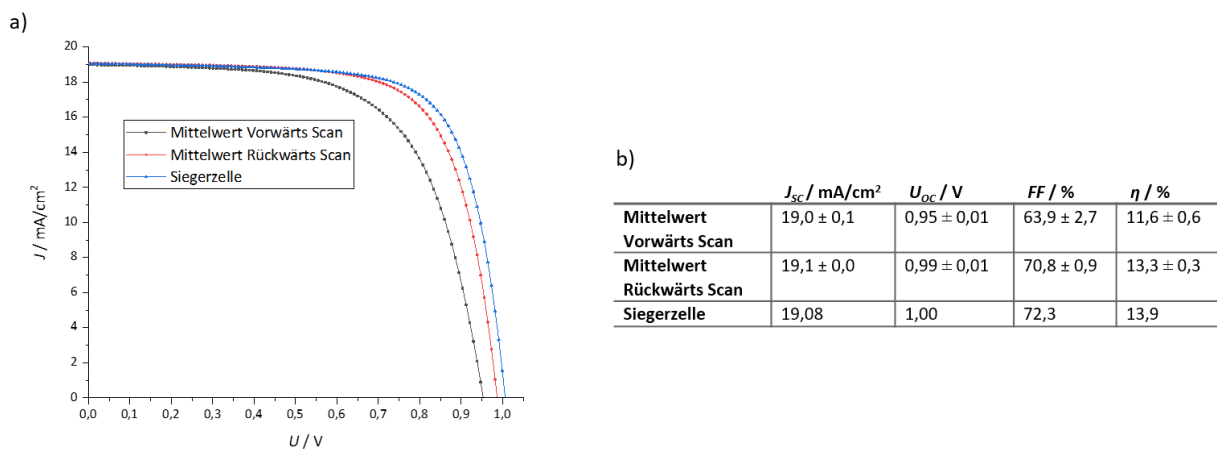


Abbildung 6: a) Stromdichte-Spannung-Charakteristik der $\text{Rb}_{0,05}\text{Cs}_{0,05}(\text{FA}_{0,83}\text{MA}_{0,17})_{0,9}\text{Pb}(\text{I}_{0,83}\text{Br}_{0,17})_3$ Solarzellen mit mesoporöser und planarer TiO_2 -Schicht unter ca. 900 mW AM1.5 Bestrahlung. Gezeigt ist der Mittelwert der J - U -Kurven der gemessenen Pixel aus den Zellen und die JU -Kurve der Siegerzelle mit der höchsten PCE. B) Die Parameter sind in der Tabelle dargestellt. Die Schichten der Solarzelle sind Glas/FTO/c-TiO₂/m-TiO₂/Perowskit/Spiro/Gold.

Meine beste Zelle hatte die folgenden Eigenschaften: $J_{sc} = 19,08 \text{ mA/cm}^2$, $U_{oc} = 1,00 \text{ V}$, $FF = 72,3 \%$ und $\eta = 13,9 \%$. In der folgenden Tabelle 1 sind Literaturwerte für den Vergleich ausgesucht worden.

Tabelle 1: Literaturwerte für photovoltaische Parameter und der Schockley-Queissler Wert für Perowskit-Solarzellen.

Perowskit-Zusammensetzung	$J_{sc} / \text{mA/cm}^2$	U_{oc} / V	$FF / \%$	$\eta / \%$
$\text{Cs}_{0,05}\text{FA}_{0,80}\text{MA}_{0,15}\text{PbI}_{2,55}\text{Br}_{0,45}$ ^[28]	22,4	1,15	75,5	19,4
$\text{Rb}_{0,05}\text{FA}_{0,80}\text{MA}_{0,15}\text{PbI}_{2,55}\text{Br}_{0,45}$ ^[28]	22,5	1,17	74,7	19,6
$\text{Rb}_{0,05}\text{Cs}_{0,05}[(\text{FA}_{0,83}\text{MA}_{0,17})]_{0,9}\text{Pb}(\text{I}_{0,83}\text{Br}_{0,17})_3$ Rückwärts Scan ^[14]	20,65	1,14	72	17,02
$\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ Schockley-Queissler Werte ^[29]	27,20	1,28	90,2	31,4

Der Füllfaktor der hier hergestellten Zellen hat ähnliche Werte wie die Zellen, die in der Literatur erwähnt wurden. Das bedeutet, dass die für den Füllfaktor limitierenden Faktoren, d.h. der serielle Widerstand und der Kurzschlusswiderstand vergleichbar mit den Literaturwerten sind. Die niedrigen

Kurzschlussstromdichten J_{sc} und Leerlaufspannungen U_{oc} der in dieser Arbeit dargestellten Zellen resultieren in einer geringen PCE. Die geringen J_{sc} Werte deuten auf eine niedrige Generationsrate der Ladungsträger und mit geringen Loch- und Elektronendiffusionslängen. Die geringen U_{oc} Werte sind Indikatoren für eine Rekombination innerhalb der Zelle und geben damit Hinweise auf Anzahl an Defekten bzw. die Kristallinität des Perowskites. Meine Perowskit-Oberflächen hatten eine optisch sichtbare Trübung. Dies deutet auf eine raue Oberfläche hin, an der das Licht im sichtbaren Bereich gestreut wird. Dies würde auf schlechte Kristallinität der Perowskite hindeuten und somit die geringe U_{oc} Werte erklären.

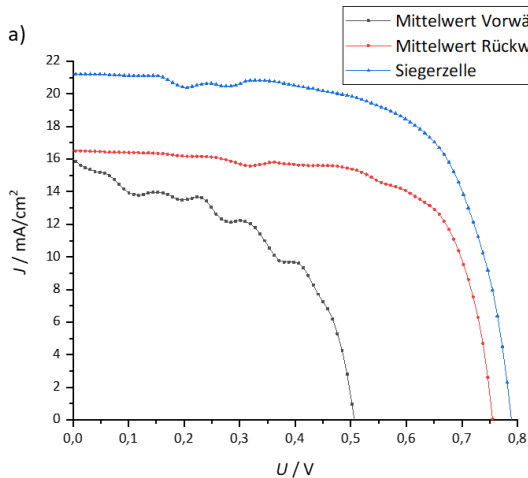
Die geringen Werte können durch Degradation der Schichten durch Feuchtigkeit, Licht induziert, UV induzierte Degradation der c-TiO₂ Schicht und durch Wärmeeinfluss erklärt werden.^[13] Bei der Beschichtung mit Perowskit Präkursor ergeben sich Schwierigkeiten die gelbe δ -Phase aufgrund der Umgebungsparameter in der Glove Box zu unterdrücken. Spuren von dieser Phase im α -Perowskit Film verschlechtern die photovoltaischen Eigenschaften des Filmes und können durch ungünstige Umgebungsparametern wie zu hohe Luftfeuchtigkeit, zu niedrige bzw. zu hohe Temperaturen in der Glove Box verursacht werden.

Zum Vergleich wurden Publikationen ausgesucht, in denen ähnliche Perowskit-Zusammensetzungen hergestellt wurden. Jedoch unterscheiden sich die Herstellungsmethoden dieser Gruppen mit denen der für diese Arbeit verwendete Herstellungsmethode. *Zhang et. al.* haben eine andere Zusammensetzung für den Perowskit-Film benutzt. Die Beschichtung der Perowskit-Schicht erfolgt durch das Gas Quenching. In dieser Methode wird der Deckel der Spin Coaters in der Glove Box entfernt und an den Spin Coater eine Stickstoff-Pistole montiert. Während der Beschichtung des Perowskites wurde ein Druck von 6 bar von der Pistole auf das Substrat ausgeübt.^[28] Das Gas Quenching wäscht das Antisolvent (Chlorbenzol) aus und es formt sich die Zwischenphase Perowskit-DMSO. Nach dem Ausheizen bildet sich der Perowskit-Film aus den verbleibenden Salzen. Dies bewirkt eine kristallinere Perowskit-Schicht.^[30] Die Gas Quenching Methode habe ich nicht verwendet, da ich eine leichter realisierbare Variante ausprobiert habe. Die Glove Box in unserem Labor wird konstant mit Stickstoff geflutet. Während der Beschichtung des Perowskites mittels Spin Coating war der Druck des Stickstoffstroms in der Glove Box 2 bar. *Hu et. al.* stellten die Solarzellen mit der selben Perowskit-Stöchiometrie wie in meiner Arbeit her.^[14] Ich habe mich für die Herstellung dieser Perowskite entschieden, da *Saliba et. al.* die Vorschrift für die Solarzellen in seiner Arbeit detailliert dokumentiert haben.^[15] *Saliba et. al.* und *Hu et. al.* arbeiten in Glove Box mit Wasser- und Sauerstoffgehalt von kleiner als 1 ppm. Diese Umgebungsparameter sind in unserer Glove Box nicht gewährleistet. Das sind Faktoren, die die Kristallisation des Perowskites beeinflussen.

Die Shockley Queisser Werte von MAPbI_{3-x}Cl_x sind zu Vergleich in Tabelle 1 eingetragen. Diese Werte sind die maximal theoretisch erreichbaren Werte für eine Solarzelle.

4.1.2 Solarzellen auf ITO Basis

In Abbildung **7a**) ist die J - U -Kurve mit den ermittelten Parametern für eine Solarzelle mit den Schichten Glas/ITO/SnO₂/Perowskit/Spiro/Gold dargestellt. Die Tabelle in Abbildung **7b**) stellt die wichtigen Parameter dar. Die einzelnen Parameter sind als Balkendiagramm in Anhang **2** dargestellt.



b)

	$J_{sc} / \text{mA/cm}^2$	U_{oc} / V	$FF / \%$	$\eta / \%$
Mittelwert Vorwärts Scan	$16,0 \pm 4,9$	$0,62 \pm 0,13$	$42,7 \pm 7,0$	$4,4 \pm 1,9$
Mittelwert Rückwärts Scan	$16,5 \pm 4,1$	$0,76 \pm 0,02$	$70,3 \pm 6,7$	$8,7 \pm 2,0$
Siegerzelle	21,2	0,79	66,6	11,1

Abbildung 7: a) Stromdichte-Spannung-Charakteristik der $\text{Rb}_{0,05}\text{Cs}_{0,05}(\text{FA}_{0,83}\text{MA}_{0,17})_{0,9}\text{Pb}(\text{I}_{0,83}\text{Br}_{0,17})_3$ Solarzellen mit planarer SnO₂-Schicht unter ca. 900 mW AM1.5 Bestrahlung. Gezeigt ist der Mittelwert der J - U -Kurven der gemessenen Pixel aus den Zellen und die J - U -Kurve der Siegerzelle mit der höchsten PCE. b) Die Parameter sind in der Tabelle dargestellt. Die Schichten der Solarzelle sind Glas/ITO/SnO₂/Perowskit/Spiro/Gold.

Die Zellen aus dieser Batch wurden zur Untersuchung der Wellenlänge der Elektrolumineszenz verwendet (siehe Kapitel **4.2**), um diese mit der Wellenlänge der Elektrolumineszenz von Perowskit-Solarzellen auf FTO Basis zu vergleichen. Damit kann ermittelt werden, ob die Schichten unter der Perowskit-Schicht Einfluss auf die Elektrolumineszenz haben. Hierbei können die ermittelten Effizienzwerte nicht ausgewertet werden da die gemessenen Parameter Werte zu stark streuen. Dies kann durch eine hohe Hysterese begründet werden, welche wahrscheinlich durch Löcher und Inhomogenitäten in der Perowskit-Schicht verursacht wird.^[13] Diese können durch die Herstellungsmethode zum Beispiel durch die hohe Luftfeuchtigkeit auftreten.

4.1.3 Vergleich Solarzellen mit unterschiedlichen Substratdicken

In Abbildung **8a**) sind die J - U -Kurven und die jeweiligen Parameter von Solarzellen auf Basis von FTO mit einer Dicke von 2,2 mm bzw. 170 μm (dünn) dargestellt. In der Tabelle in Abbildung **8b**) sind die jeweiligen Parameter eingetragen. In Anhang **3** sind die einzelnen Werte aus dieser Messung in einem Balkendiagramm dargestellt.

FTO mit einem Oberflächenwiderstand 10 – 15 Ω/sq und einer Dicke von 170 μm ist eine kundenspezifische Bestellung von *Solaronix*. Für Messungen am AFM Gerät ist es wichtig, dass die Probe innerhalb der Brennweite der unteren Objektivlinse (siehe Kapitel **5.3**) ist, um so viele erzeugte Photonen

wie möglich auf der Probenoberfläche einfangen zu können. Die Herstellung von dünnen FTOs von *Solaronix* erwies sich als problematisch und die Oberflächen waren inhomogen, rau und dunstig (Anhang 4). Es wurde eine Batch von Solarzellen basierend auf dünnen und Standard FTOs hergestellt und die photovoltaischen Parameter verglichen, um eine Aussage über die Qualität der dünnen FTOs zu machen.

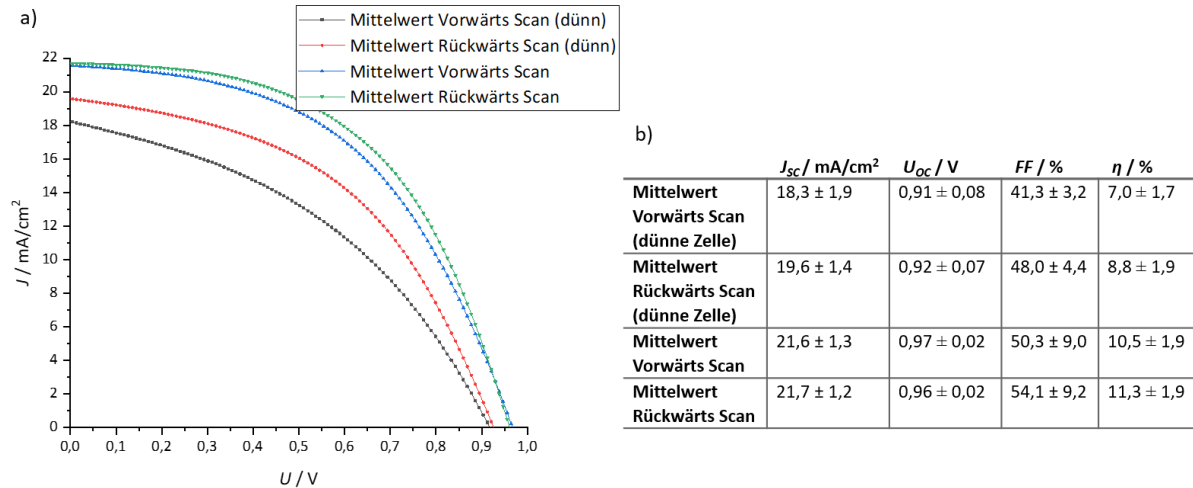


Abbildung 8: a) Stromdichte-Spannung-Charakteristik der $\text{Rb}_{0,05}\text{Cs}_{0,05}(\text{FA}_{0,83}\text{MA}_{0,17})_{0,9}\text{Pb}(\text{I}_{0,83}\text{Br}_{0,17})_3$ Solarzellen mit mesoporöser und planarer TiO_2 -Schicht unter ca. 900 mW AM1.5 Bestrahlung. Gezeigt ist der Mittelwert der J-U-Kurven der gemessenen Pixel aus den Zellen und die J-U-Kurve der Siegerzelle mit der höchsten PCE. b) Die Parameter sind in der Tabelle eingetragen. Die Schichten der Solarzelle sind Glas/FTO/c-TiO₂/m-TiO₂/Perowskit/Spiro/Gold. Verglichen wird die J-U-Kurve und die jeweiligen Parameter von Solarzellen auf Basis von dünnem FTO (Dicke 170 μm) und auf FTO Pelkington 7 Ω (Dicke 2,2 mm)

Es ist zu erkennen, dass die Leistung der dünnen Perowskit Solarzellen unter deren der Standard Solarzellen liegt. Solarzellen, die auf dünnen Substraten hergestellt wurden, hatten sowohl eine geringere Effizienz, als auch geringe J_{sc} , V_{oc} und FF . Dies ist erklärbar mit den Inhomogenitäten des dünnen FTO. Eine hohe Rauigkeit sorgt für Löcher in der c-TiO₂-Schicht. Dadurch sinkt der Kurzschlusswiderstand und verursacht geringe FF .

Der Füllfaktor ist in diesem Stapel mit ca. 50 % für beide Arten von Solarzellen gering im Vergleich zu den Solarzellen aus den obigen Messungen. Der geringe Füllfaktor ist die Ursache für die geringen Effizienzen in diesem Stapel (Gleichung (12)). Geringer FF weist auf geringe maximale Leistung P_{max} der Zellen hin.

Die maximale Leistung wiederum wird vom niedrigem Shunt Widerstand R_{sh} verringert. Niedriger R_{sh} tritt auf, wenn die Perowskit Schicht die TiO₂-Schicht nicht vollständig bedeckt, sodass es zu Kontakt zwischen der TiO₂- und der Spiro-Schicht kommt. Dieser Kontakt wirkt wie eine zweite parallel geschaltete Diode und reduziert V_{oc} und FF .^[31]

4.2 Optische Eigenschaften der Perowskit-Solarzellen

4.2.1 Absorptionsspektrum

Die Perowskit Probe wurde im UV-VIS Bereich spektroskopisch untersucht. Das UV-VIS Spektrum der Proben wird als Intensität des transmittierenden Lichtes durch die Probe in Abhängigkeit der Wellenlänge erhalten. Die Intensität I wird mit der Lambert Beerschen Gleichung in den spektralen Absorptionskoeffizienten α konvertiert mit der Annahme, dass keine Intensitätsverluste durch Reflexion, Streuung und Beugung des einstrahlenden Lichtes I_0 auf der Grenzfläche zwischen Probe und Luft stattfindet. In dem Fall kann die Intensität I mit der Absorbanz A gleichgesetzt werden.

$$\alpha = \frac{1}{d} \cdot \ln(10^A) \quad (13)$$

Die Schichtdicke d wurde mit dem *Profilometer* (siehe Kapitel 5.4.1) bestimmt. Der Werte beträgt $d = 520$ nm und für Gleichung (13) eingesetzt.

Das Absorptionsspektrum der Perowskit Schicht ist in Abbildung 9 dargestellt. Die gemessene Probe war eine halbe Solarzelle. Die Schichten der Probe waren Glas/FTO/c-TiO₂/m-TiO₂/Perowskit. Die Referenz war Glas/FTO/c-TiO₂/m-TiO₂. Diese Referenz wurde gewählt, um die Absorptionseigenschaften des Perowskites auf Elektronentransport-Schicht zu untersuchen. Die Analysesoftware des Gerätes zieht die Referenzmessung von der Probenmessung automatisch ab. Die Probe wurde so platziert, dass das Licht I_0 (einfallende Lichtintensität) aus der Lichtquelle des UV-VIS Spektrometers auf die Glasseite der Probe einfällt.

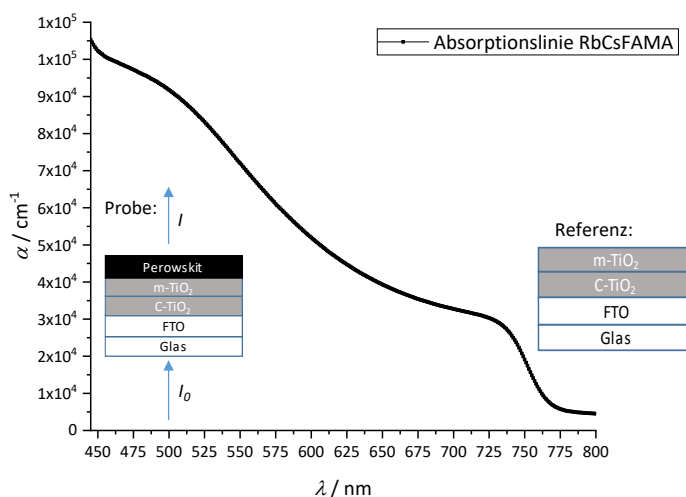


Abbildung 9: UV-VIS Spektroskopie der Perowskit Probe mit der Perowskitzusammensetzung $\text{Rb}_5\text{Cs}_5(\text{FAPbI}_3)_{73}(\text{MAPbBr}_3)_7$. Die Probe ist eine halbe Solarzelle. Als Referenz wurde eine halbe Solarzelle ohne die Perowskit Schicht gemessen, um nur die spektrale Eigenschaften der Perowskit Schicht zu bekommen. Hintergrundrauschen wurde vom Probenspektrum abgezogen.

Basierend auf das UV-VIS-Spektrum habe ich dann die Bandlücke des Perowksit Filmes mit der Zusammensetzung $\text{Rb}_5\text{Cs}_5(\text{FAPbI}_3)_{73}(\text{MAPbBr}_3)_7$ durch einen Tauc Plot bestimmt. Der Zusammenhang zwischen Absorptionskoeffizient α und Bandlücke E_g lautet:^[32]

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{n}} = A(h\nu - E_g) \quad (14)$$

h ist das Planksche Wirkungsquantum, ν ist die Frequenz des Lichtes und A ist eine Proportionalitätskonstante. n beträgt für Halbleiter mit direktem elektronischem Übergang $n=1/2$. Der Absorptionskoeffizient α wird also mit der jeweiligen Energie multipliziert und das Ergebnis quadriert. Dieses Ergebnis wird für das Tauc Plot als y-Achse eingetragen. $(\alpha h\nu)^2$ wird in Abhängigkeit der Energie in Elektronenvolt eingetragen. Die Wellenlängen aus Abbildung 9 werden mit der Plankschen Energie in Elektronenvolt konvertiert.

$$E = h \cdot \nu, \quad \nu = \frac{c}{\lambda} \quad (15)$$

c ist die Lichtgeschwindigkeit. Das Ergebnis des Plots ist in Abbildung 10 abgebildet. Der lineare Teil des Plots von $E = 1,64 \text{ eV} - 1,68 \text{ eV}$ wird extrapoliert und der Schnittpunkt mit der x-Achse definiert. Der x-Achsenabschnitt der Extrapolation bestimmt die Bandlücke von $E_g = 1,63 \text{ eV}$. Dies entspricht einer Wellenlänge von $\lambda_g = 761 \text{ nm}$.

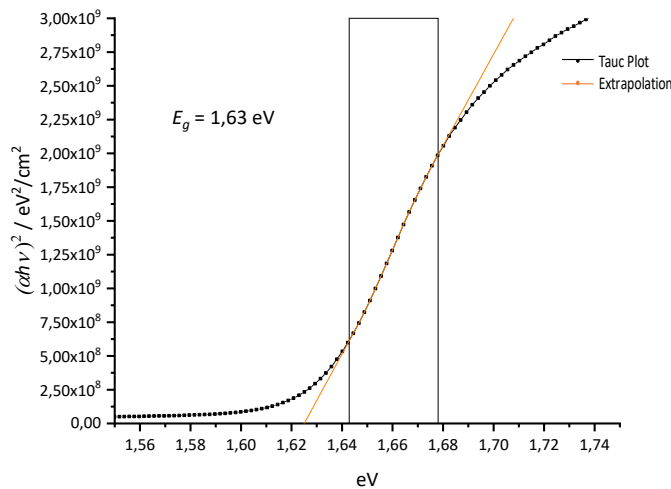


Abbildung 10: Tauc-Plot (schwarz) des UV-VIS Spektrums der Perowksit Probe mit der Annahme, dass direkte elektronische Übergänge in der Perowksit Schicht stattfinden. Der lineare Teil des Plots wird extrapoliert (orange) und der x-Achsenabschnitt gibt die Bandlücke $E_g = 1,63 \text{ eV}$ an. Die lineare Extrapolation wurde in dem schwarzen Rechteck durchgeführt.

Bei kleinen Energien des einstrahlenden Lichtes nähert sich die Absorption zu Nullwerten. Der Perowksit Film ist in diesen Bereichen transparent. In der Nähe des Bandlücken Wertes wird die Absorption stärker und weist einen linearen Anstieg auf. Richtung höhere Energiewerten verschwindet die Linearität wieder. Bei niedrigeren Energiewerten von der Energiebandlücke aus resultiert die Abweichung der Linearität aus Defekt Absorption Zuständen. Diese befinden sich in der Nähe der Bandkante. Diese Zustände werden in

dem Tauc Plot als „Urbach Tail“ bezeichnet und haben einen exponentiellen Anstieg im Tauc-Plot. In höheren Energiewerten findet eine Sättigung der Übergangszustände statt und die Kurve wird flacher.

In Tabelle 2 sind Literaturwerte für die Bandlücke von Perowskiten aufgelistet.

Tabelle 2: Literaturwerte für Bandlücken E_g von Perowskit Filmen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen.

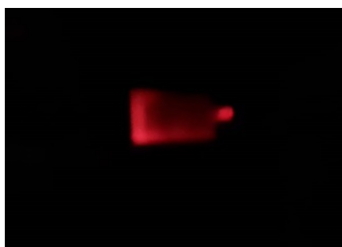
Perowskit-Zusammensetzung	E_g / eV
FAPb₃ ^[33]	1,48
MAPb₃ ^[33]	1,57
CsPb₃ ^[33]	1,73
Rb_{0,05}Cs_{0,05}(MA_{0,17}FA_{0,83})_{0,90}Pb(I_{0,83}Br_{0,17})₃ ^[21]	1,63

Die hier bestimmte Bandlücke von $E_g = 1,63$ eV stimmt mit dem Literaturwert von *Saliba et. al.* überein, der die Bandlücke des Perowskiten mit der selben Zusammensetzung ermittelt hat.^[21] Die Bandlücke vom Perowskit APb₃ steigt mit kleineren Kationen A (Tabelle 2). Mit größerem Kation dehnt sich das Perowskit-Gitter aus und die Bandlücke wird kleiner. Dennoch ist die Bandlücke von RbCsFAMA größer als die von MAPb₃. Dies begründet sich in der Dotierung mit Bromid, welches kleiner als Iodid ist. Die geringere Wechselwirkung zwischen Bleikation und Bromid bewirkt eine geringere Aufspaltung zwischen bindenden und antibindenden Zuständen. Jedoch wird die Bandlücke im PbI₆-Oktaedar durch die antibindenden Zuständen bestimmt. Die Aufspaltung zwischen den antibindenden Zuständen vergrößert sich mit geringerer Wechselwirkung zwischen Bleikation und Halogenid.^[34]

4.2.2 Elektrolumineszenzspektrum

Die Wellenlänge der Elektrolumineszenz der Solarzellen mit der Perowskit-Zusammensetzung der Rb_{0,05}Cs_{0,05}(FA_{0,83}MA_{0,17})_{0,9}Pb(I_{0,83}Br_{0,17})₃ wurde ermittelt. Es wurde eine Spannung an die FTO-Anode und an die Gold-Kathode auf Proben angelegt und mit einem Spektrometer die Wellenlänge gemessen (siehe Kapitel 5.4.2). Die Proben waren wie folgt beschichtet: Glas/FTO/c-TiO₂/m-TiO₂/Perowskit/Spiro/Gold und Glas/ITO/SnO₂/Perowskit/Spiro/Gold. Bei Anlegen einer Spannung an die Solarzelle mit der Spannungsquelle ist das emittierende Licht mit bloßem Auge sehbar (Abbildung 11). Zur Messung wird das emittierte Licht kollimiert und in eine Glasfaser gekoppelt, die mit einem Spektrometer verbunden ist (Abbildung 12).

a)



b)

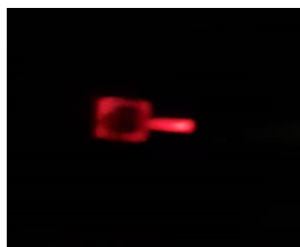


Abbildung 11: Leuchtende Perowskit Solarzelle bei Anlegen einer Spannung. Der leuchtende Bereich ist eine Goldpixel auf der Zelle. Es sind unterschiedliche Goldpixel a) und b) auf der selben Solarzelle zu sehen.

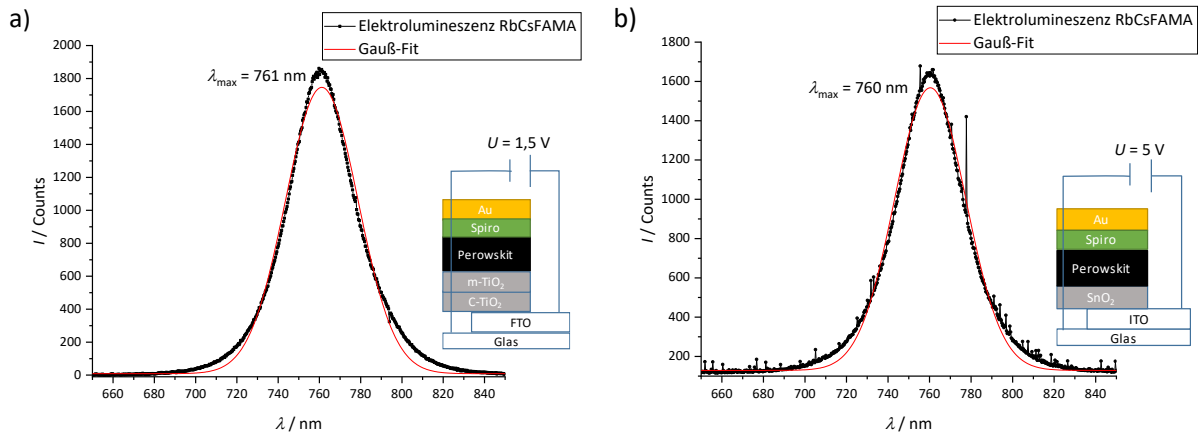


Abbildung 12: Das Spektrum der Elektrolumineszenz für Perowskit Solarzelle mit a) FTO und b) ITO (b) als Basis. Die Intensität ist in Counts der Photonen in Abhängigkeit der Wellenlänge λ eingetragen. Die Wellenlänge $\lambda_{max} = 760$ bzw. $\lambda_{max} = 761$ mit der höchsten Intensität wurde mittels Gauß-Fit ermittelt.

Die Wellenlänge mit der maximalen Intensität λ_{max} wurde mit einem Gauß-Fit in *Origin* ermittelt. Der Mittelwert der Wellenlängen aus Abbildung 12a und Abbildung 12b beträgt $\lambda_{max, Mittelwert} = 761$ nm. Die Wellenlänge der Elektrolumineszenz unterscheidet sich für beide Proben kaum. Dies ist zu erwarten, da die Elektrolumineszenz von der Bandlücke des Perowskit-Filmes abhängt und in beiden Proben die selbe Zusammensetzung von Perowskit Film verwendet wurde. Die Energie der Elektrolumineszenz entspricht der Energie der Bandlücke aus dem obigen UV-VIS Spektrometer ermittelten Wert.

4.2.3 Zusammenfassung

Mit den gewonnenen Informationen über die optischen Eigenschaften der Solarzellen kann ein geeigneter Bandpassfilter für den Aufbau in Kapitel 5.3 gewählt werden. Der Bandpassfilter 769/41 ist für Messung der Elektrolumineszenz der Solarzellen im nanometer Skala geeignet. Der Transmissionsbereich dieses Filters liegt im Elektrolumineszenzbereich der in dieser Arbeit gebauten Solarzellen.

Das UV-VIS Spektrum diene als ergänzende Information zu dem Elektrolumineszenzspektrum der Zelle. Es konnte somit überprüft werden, ob $\lambda_{max} = 761$ nm ein reproduzierbarer Wert ist, da die Perowskit-Struktur durch Feuchtigkeits- und Lichteinfluss aus der Umgebung degradiert und eine Änderung von λ_{max} verursachen kann. Da $E_g = 1,63$ eV $\approx \lambda_{max}$ ist kann gesagt werden, dass λ_{max} die tatsächliche Wellenlänge der Elektrolumineszenz ist.

4.3 Modifizieren des AFM-IR Gerätes

Das AFM-IR Gehäuse (Anhang 9) hat einen optischen Anschluss für die Erweiterung mit optischen Elementen an dem Gerät. Dieser Anschluss wurde genutzt, um einen Detektor an das AFM-IR Gerät zu koppeln. Als Detektor wurde die Avalanche-Photodiode von *PerkinElmer* gewählt. Diese Photodiode ermöglicht einzelne Photonen von der Probe über einem Wellenlängenbereich von 400 nm – 1060 nm zu detektieren. Die Photodiode hat hohe Photonen Detektionseffizienzen im sichtbaren roten Wellenlängenbereich (Anhang 6).

Zunächst wurde ein Spektrometer anstelle der Photodiode angeschlossen (siehe Kapitel 5.3), damit das AFM Laserspektrum gemessen werden kann. Dieses Spektrum kann mit der Elektrolumineszenzspektrum verglichen werden. Dies gibt uns Informationen, ob die AFM Lasersignale evtl. die Elektrolumineszenz Signale überdecken. Zunächst wird das AFM Laserspektrum gemessen. Der Cantilever ist 2000 μm über dem Objektivglas. In dieser Distanz deckt der Cantilever größere Flächen über die Objektivlinse von Laserstrahlen ab als im Kontaktmodus und es kann eine Messung mit dem Spektrometer durchgeführt werden ohne diesen zu sättigen bzw. schädigen. In Abbildung 13 sind die Ergebnisse der AFM Spektren ohne Bandpassfilter (Messung 1) und mit Bandpassfilter (Messung 2) im Aufbau dargestellt.

Die Signale der Spektren wurden in *Origin* über die Analysefunktion *Peakanalyse* bzw. über eine Gauß-Fit Funktion (Anhang 7) ermittelt.

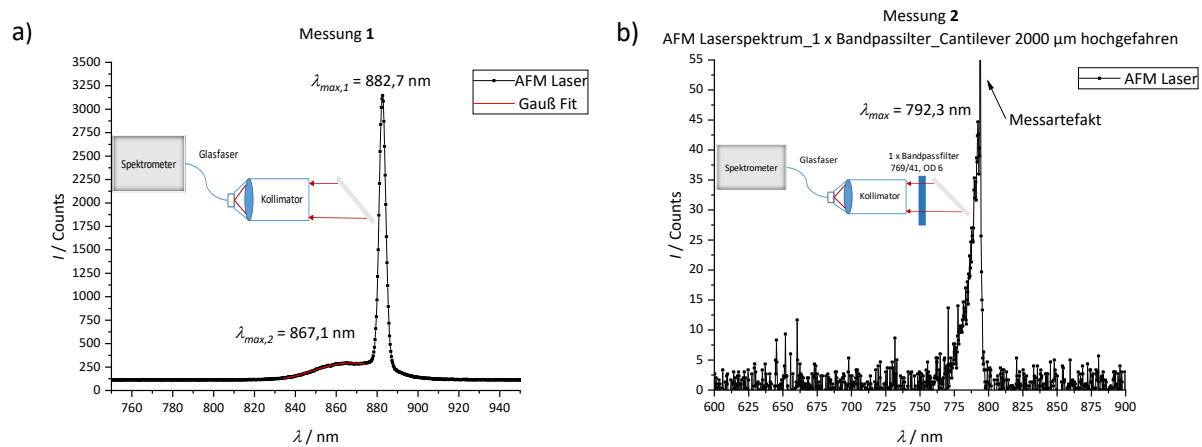


Abbildung 13: AFM Laserspektren resultierend aus a) Messung 1 und b) Messung 2. Die Intensität ist in Abhängigkeit der Wellenlänge eingetragen. Der Cantilever ist 2000 μm über dem Objektivträger. Dies verhindert, dass zu hohe Laserstrahlintensitäten vom Spektrometer erfasst werden. In Messung 1 ist kein Bandpassfilter vor dem Spektrometer eingebaut worden. Für Messung 2 wurde ein Bandpassfilter eingebaut. Mit dem Einbau des Bandpassfilters gelangen die beiden intensivstärksten Lasersignale ($\lambda = 882,7 \text{ nm}$ und $\lambda = 867,1 \text{ nm}$) nicht an den Spektrometer. Jedoch ist ein AFM Lasersignal bei 792,3 nm zu erkennen. Die roten Pfeile im eingefügten Bild im Graphen stellen die AFM Laserstrahlen dar.

In Abbildung 13a) ist zu sehen, dass der AFM Laser einen Peakmaxima bei $\lambda = 882,7 \text{ nm}$ und eine Schulter bei $\lambda = 867,1 \text{ nm}$ hat. Hier wurde kein Hintergrundrauschen vom Spektrum abgezogen. Es wurde ein Bandpassfilter 769/41 (Zentrum der Wellenlänge der Transmissionskurve bei $\lambda = 769 \text{ nm}$ mit einer minimalen Bandbreite von $w = 41 \text{ nm}$) eingebaut. Dieser blockiert das Licht außerhalb des Wellenlängenbereiches von 748,5 nm – 789,5 nm ($T_{\text{avg}} > 93 \%^{[35]}$) mit einer optischen Dichte von 6, d.h. das Licht wird zu einer Millionstel außerhalb dieses Wellenlängenbereiches abgeschwächt. Die

Wellenlänge der Elektrolumineszenz der Perowskit Proben liegt innerhalb des Transmissionsbereiches dieses Bandpassfilters (siehe Abbildung 12). Die primäre Aufgabe des Bandpassfilters ist es, die AFM Laserstrahlen, die am Cantilever vorbei zum Detektor gelangen, zu blockieren. Diese AFM Laserstrahlen überdecken Elektrolumineszenzstrahlen der Proben überdecken bzw. führen zu einem niedrigeren Signal-Rausch-Verhältnis führen. In Abbildung 13b) ist Messung 2 mit einem Bandpassfilter im Aufbau zwischen Probe und Spektrometer dargestellt. In dieser Messung wurde das Dunkelrauschen des Spektrometers gemessen und vom Laserspektrum abgezogen. Die Peakmaxima der Laser Signale aus Messung 1 werden vom Bandpassfilter vollständig geblockt. Jedoch dringt ein Lasersignal bei $\lambda = 792,3$ nm durch das Filter durch. Dieses Signal ist in Messung 1 nicht zu sehen, da das Hintergrundrauschen das Signal überdeckt. Das Signal streckt sich von $\lambda = 769,3$ nm bis $\lambda = 793,7$ nm. Ein Teil des Signals bei $\lambda = 769,3$ nm – 789,5 nm liegt im Transmissionsbereich des Bandfilters. Der andere Teil des Signals $\lambda = 789,5$ nm – 793,7 nm liegt nicht im oben genannten Transmissionsbereich des Filters. Jedoch ist hier zu beachten, dass die Transmissionskurve des Filters eine Linienbreite von $FWHM = 49,3$ nm hat. Das heißt der Filter lässt noch Licht zwischen den Wellenlängen von $\lambda = 789,5$ nm und $\lambda = 793,7$ nm passieren, jedoch mit einer geringeren Effizienz als die $T_{avg} > 93\%$. In Abbildung 13b) ist zu sehen, dass das Lasersignal nicht einer Gauß- Kurve entspricht, da die Strahlen ab 793,5 nm vollständig blockiert werden. Aus diesen Angaben ist zu schlussfolgern, dass ein Teil Lichtes auch mit Bandpassfilter zum Detektor passiert, wobei die intensivstärksten Lasersignale vollständig blockiert werden. Zu beachten ist, dass der Cantilever 2000 μm über dem Deckglas (das Deckglas selbst ist ca. 170 μm dick) ist. Dies bewirkt, dass weniger Laserstrahlen an die Objektivlinse gelangen und verringert die Intensität der Laserstrahlen. Für die Probenmessungen im cAFM Modus ist der Cantilever jedoch in Kontakt mit der Probenoberfläche und somit näher an der Objektivlinse (ca. 170 μm über der Objektivlinse) befindet.

Die folgende Abbildung 14 zeigt Messungen der AFM Laserspektren während der Cantilever 2 in Kontakt mit der Oberfläche des Objektivträgers ist und das Spektrum der Elektrolumineszenz einer Perowskit Solarzelle. Die Belichtungszeit des Spektrometers betrug für die AFM Laser Messungen 10 s und für die Elektrolumineszenz Messungen 1 s. Die untere Objektivlinse ist im Fokus der Cantilever Spitze. Dies ist wichtig, damit die Linse so viel Licht wie möglich von der Elektrolumineszenz sammeln kann.

Für Messung 3 wurde ein Bandpassfilter verwendet. Das AFM Lasersignal liegt bei 793,9 nm. Das Signal ist 2,1 fach stärker als das AFM Lasersignal bei Messung 2 begründet in der kürzeren Distanz des Cantilvers zur oberen Obkejtivlinse. Bei dem Einbau eines zweiten Bandpassfilters sinkt die Intensität des AFM Signals bei ca. $\lambda = 793$ nm (Messung 4) um das 1,4 fache im Vergleich zu Messung 3. Hier ist zu erwähnen, dass der Messartefakt (siehe Abbildung 14) bei der Bestimmung der Intensitätsmaxima stört und es schwieriger gestaltet, eine Gauß-Fit Funktion auf das Signal mit *Origin* anzuwenden. Um das AFM Signal, welches das Detektor erreicht, weiter abzuschwächen wurde Folgendes versucht. Der Fokus des AFM Lasers wurde auf dem Cantilever von der vorderen Kante zur Mitte verschoben. Das Ergebnis ist in Messung 5 zu sehen. Die Intensität des AFM Signals bei ca. $\lambda = 793$ nm ändert sich nach dieser Veränderung nicht maßgebend. Zu sehen bei allen AFM Laser Spektren ist die Kante des Wirkungsbereiches des Bandpassfitlers bei ca. $\lambda = 794,4$ nm. Hier ist eine abrupte Intensitätsabnahme der Kurven zum Nullpunkt zu sehen.

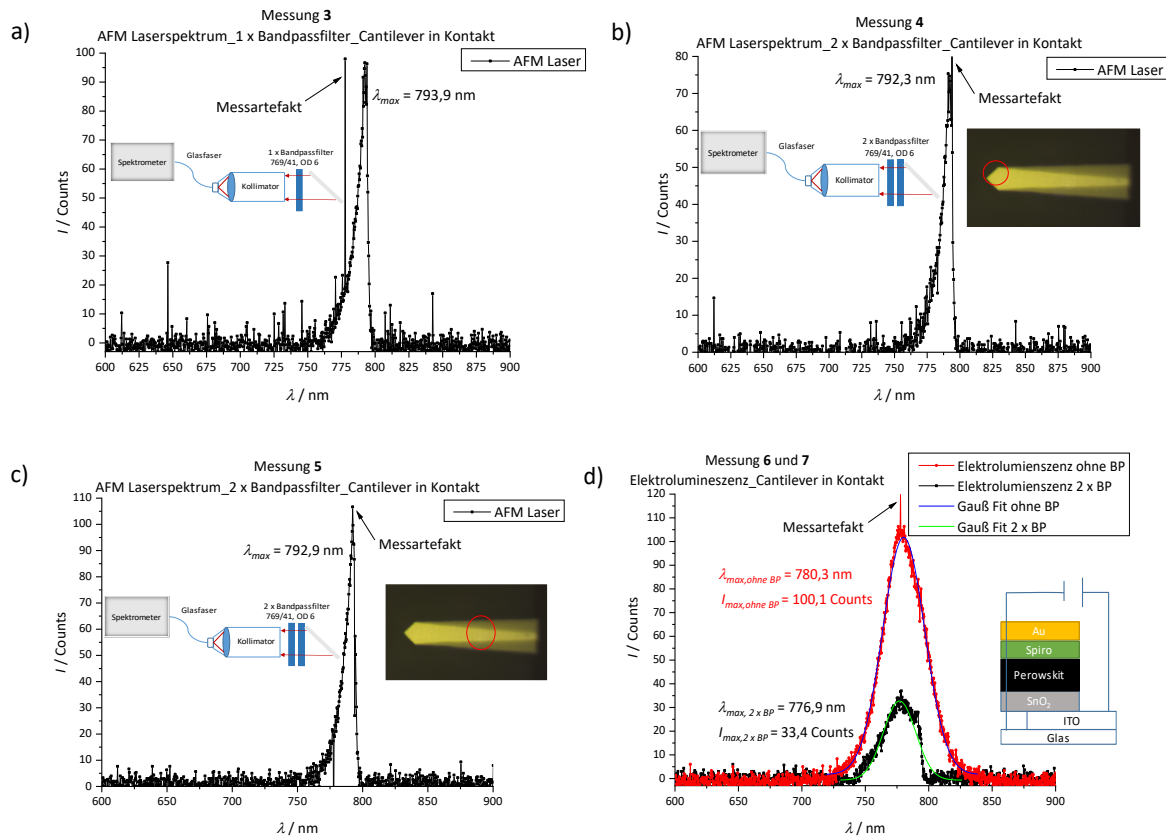


Abbildung 14: Spektren vom AFM Laser im Kontaktmodus des Cantilevers auf einem Objektivträger und von der Elektrolumineszenz einer Perowskit Solarzelle. Die roten Pfeile stellen die AFM Laserstrahlen dar. Der rote Kreis stellt den Fokus des AFM Lasers auf dem Cantilever dar. A): Messung des AFM Laser Signals mit einem Bandpassfilter (Messung 3). b) Messung des AFM Laser Signals mit zwei Bandpassfiltern (Messung 4). c) Messung des AFM Laser Signals mit zwei Bandpassfiltern. Im Unterschied zu den vorherigen Messungen wurde hier der Fokus des AFM Laserstrahls auf die Mitte des Cantilevers verschoben (Messung 5). d) Spektrum der Elektrolumineszenz aus der Probe. Gemessen ohne Bandpassfilter (Messung 6, rot) und mit zwei Bandpassfiltern (Messung 7, schwarz). Das Zentrum der Wellenlängen der beiden Kurven wurde mit einem Gauß Fit (blaue Fitkurve für Messung 6 und grüne Fitkurve für Messung 7) ermittelt. BP ist eine Abkürzung für Bandpassfilter. Das Bild im Spektrum zeigt die Schichten der Perowskit Solarzelle, an der eine Spannungsquelle angelegt wurde. Das Cantilever Bild wurde mit der Beleuchtung der LED Lampe von der oberen CCD Kamera aufgenommen.

Es wurde mit dem Aufbau überprüft, ob Elektrolumineszenz Signale der Proben bis zum Spektrometer passieren. Dazu wurde eine Perowskit Solarzelle lose auf ein Deckglas, welches über der unteren Objektivlinse befestigt wurde, anstelle des AFM Kopfes gelegt. Eine Spannungsquelle wurde an die Probe angeschlossen. Dabei ist die Goldschicht die Kathode und die ITO Schicht die Anode. Die Elektrolumineszenz wurde ohne Bandpassfilter (Messung 6) und mit zwei Bandpassfilter (Messung 7) im Aufbau gemessen. Eine 2,5 Volt Spannung induziert dabei das Licht aus der Probe. In Abbildung 14 unten rechts sind die Spektren der Messungen 6 und 7 abgebildet. Das Zentrum der Spektren und die jeweilige maximale Intensität wurde mit einem Gauß Fit der Kurven bestimmt. Beim Einbau von zwei Bandpassfiltern ist eine dreifache Intensitätsabnahme der Elektrolumineszenz zu sehen. Zwar liegen die Wellenlängen der Elektrolumineszenz Signale $\lambda = 780,3 \text{ nm}$ und $\lambda = 776,9 \text{ nm}$ im Transmissionsbereich des Bandpassfilters, jedoch weist der Bandpassfilter bei $\lambda = 776,9 \text{ nm}$ eine Transmission von 98,8 %^[35] auf. Zwei Bandpassfilter sollten jedoch das Intensitätsmaximum $I_{max} = 100,1 \text{ Counts}$ auf lediglich nur auf $I_{max} = 97,6 \text{ Counts}$ für Messung 7 senken. Eine Begründung für die stärker als erwartete Intensitätsabnahme

nach dem Einbau von zwei Bandpassfiltern, könnte eine Rotverschiebung des Elektrolumineszenz Signals nach Degradation an der Luft und nach Spannungsanlegung sein. Dieses Argument wird durch das Spektrum aus Messung 7 unterstützt, da die Kurve des Spektrums eine Kante aufweist, sodass eventuell das Maximum dieser Kurve im Blockbereich des Filters liegt. Zudem wird durch öfteres Anlegen einer Spannung an die Zelle die Kristallstruktur verändert resultierend in einem geringeren Ladungsträger initiierten Exzitonbildung und damit eine Intensitätsabnahme der Elektrolumineszenz. Ein weiterer Grund für die nicht erwartete starke Intensitätsabnahme der Elektrolumineszenz bei dem Einbau von Bandpassfiltern ist die Reflektion oder Streuung von den Strahlen an der Filteroberfläche.

In der Abbildung 15 ist der Vergleich der Elektrolumineszenz Intensitäten mit und ohne Bandpassfilter im AFM Aufbau und die AFM Laser Intensität mit Bandpassfilter in Abhängigkeit der Wellenlänge aus den obigen Spektren im selben Graphen dargestellt. In diesem Spektrum ist zu sehen, dass die Wellenlänge des AFM Lasersignals $\lambda_{max,AFM\ Laser} = 792,9\text{ nm}$ nicht weit von der Wellenlänge des Elektrolumineszenz Signals $\lambda_{max,EL} = 780,3\text{ nm}$ der Proben liegt. Dies stellt ein Störfaktor für die eigentlichen Messungen der Proben für den gedachten Aufbau mit einer Photodiode dar. Es kann nicht vom Probensignal und Lasersignal unterschieden werden. Ein Austauschen des Filters hat bei naheliegenden Emissionswellenlängen keinen Zweck, da ansonsten das Blocken des Probensignals riskiert wird. Zwar hat das AFM Lasersignal eine höhere Intensität $I_{max,AFM\ Laser} = 100,3\text{ Counts}$ mit zwei Bandpassfilter im Aufbau als die des Probensignals mit zwei Bandpassfiltern $I_{max,EL\ 2\ x\ BP} = 33,4\text{ Counts}$, jedoch wurde bei den Probenmessungen mit einer Belichtungszeit von 1 s gemessen. Das AFM Lasersignal wurde mit einer Belichtungszeit von 10 s vom Spektrometer gemessen. Da das AFM Laser stetig leuchtet, wird mit höheren Belichtungszeiten höhere Intensitäten gemessen. Die Belichtungszeit für die Probenmessungen wurde gering gehalten, da die Leuchtdauer der Proben unbekannt ist.

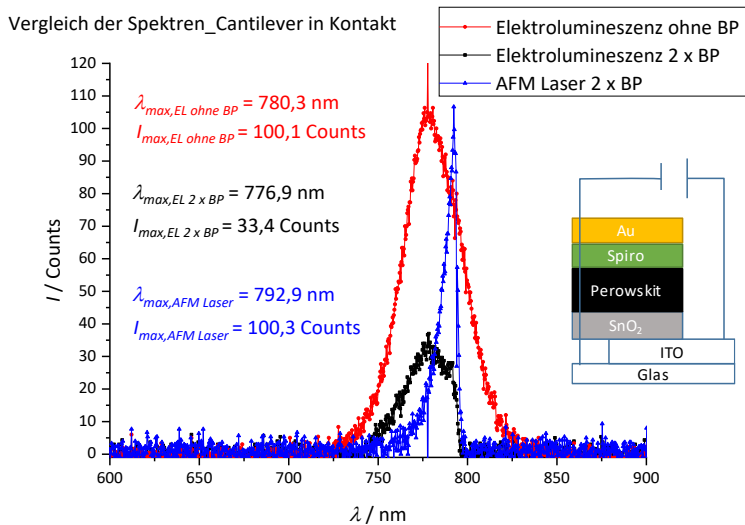


Abbildung 15: Vergleich des AFM Lasersignals mit zwei Bandpassfiltern im Aufbau mit dem Elektrolumineszenz Spektrum der Proben. Die Intensität der jeweiligen Strahlen ist in Abhängigkeit der Wellenlänge. Das rote Signal stellt das Elektrolumineszenz Signal ohne Bandpassfilter, das schwarze Signal stellt das Elektrolumineszenz Signal mit zwei Bandpassfiltern im AFM Aufbau und das blaue Signal stellt das AFM Lasersignal mit zwei Bandpassfiltern dar. BP und EL sind Abkürzungen für Bandpassfilter bzw. Elektrolumineszenz.

Eine weitere Möglichkeit, um die AFM Laserstrahlen an der Photodiode zu blockieren, ist zusätzlich zu den Bandpassfiltern (fungieren als Emissionsfilter) der Einbau von einem Anregungsfilter. Der in diesem

Aufbau eingebaute Anregungsfilter ist ein Langpassfilter RG 850. Der Filter wurde mit einem Heißkleber parallel zum schon vorhandenen Filter befestigt. Es wurden Messungen zur Überprüfung der Effektivität des Filters durchgeführt. Für diese Messungen wurde kein Spektrometer in den Aufbau eingeschlossen. Die für die eigentlichen Messungen (Messungen der Elektrolumineszenz in nanometer Bereich, siehe Kapitel 2) vorgesehene Photodiode (SPCM-AQR-WX) wurde angeschlossen und mit einem Funktionsgenerator verbunden. D.h es wird die Intensität des AFM Lasersignals ermittelt, wobei Wellenlänge des Signal ausgehend von Messung 2 bis 5 bei ca. $\lambda = 793$ nm liegt. Zusätzlich wurde der AFM Laser Fokus noch weiter rechts auf dem Cantilever verschoben.

In Tabelle 3 ist die Distanz des Cantilevers zum Objektivträger (Dicke: 170 μm) und die jeweilige Anzeige auf dem Funktionsgenerator gegeben mit der Information, ob ein zweiter Absorptionsfilter eingebaut war oder nicht. Für die Messungen waren die zwei Bandpassfilter eingebaut. Die Belichtungszeit betrug 10 s. Das Dunkelrauschen der Photodiode wurde mit dem Funktionsgenerator bei 260 Hz bestimmt.

Tabelle 3: Messungen der Intensität der AFM Laserstrahlen mit der Photodiode mittels Funktionsgenerator.

Messung	Distanz Deckglas- Cantilever	Funktionsgenerator / Hz	2. RG 850
8	200 μm	$115 \cdot 10^3$	nein
9	200 μm	750 Hz	ja
10	Kontakt im Tapping Modus	510 Hz	ja

Ohne den zweiten Anregungsfilter RG 850 ist bei 200 μm Abstand des Cantilevers vom Deckglas die Intensität des detektierten AFM Signals die Intensität in der Größenordnung von 100 kHz (Messung 8). Eine weitere Annäherung auf den Deckglas wurde aufgrund einer möglichen Folge von Sättigung der Photodiode nicht vorgenommen. Der Anregungsfilter wurde im Strahlengang zwischen dem Cantilever und dem AFM Laser im AFM Kopf platziert. Messung 9 zeigt das Ergebnis mit dem selben Abstand aus Messung 8. Der AFM Laserfokus auf dem Cantilever hat sich wenig verschoben. Es wurde versucht, den Fokus auf ungefähr dieselbe Stelle wie in Messung 8 zu positionieren. Das heißt die Ergebnisse von Messung 9 und 10 sind nicht direkt mit dem Ergebnis aus Messung 8 vergleichbar. Mit dem Einbau des zweiten Absorptionsfilters ist die Intensität des AFM Lasersignals um eine Größenordnung von 5 gesunken.

Der Cantilever angenähert im Tapping Modus (setpoint 85 %) auf das Deckglas (Messung 10) zeigt eine schwache Intensität des AFM Signals. Das bedeutet, zwei Bandpassfilter und zwei Langpassfilter blocken das AFM Lasersignal genügend ab. Dieser Aufbau wird für die Messung der Elektrolumineszenz in nanometer Bereich benutzt.

4.4 cAFM Messungen

Das cAFM Verfahren gibt die Möglichkeit die Topographie der Probe mit dem korrelierenden Stromfluss auf dessen Oberfläche zu bestimmen. Es kann eine Bias Spannung an die Probe angelegt werden, um den Stromfluss zu induzieren. Im Falle einer Solarzelle kann Stromfluss aber auch durch Licht induziert werden. Die Ladungsmenge, die dabei in einer bestimmten Zeit fließt, wird als Stromstärke angezeigt. Diese Messungen geben mir Rückschlüsse auf die Stromstärke der generierten Elektronen abhängig der angelegten Bias Spannung auf der Perowskit-Oberfläche. Mit dieser Information kann eine Vermutung

über die Intensität der Elektrolumineszenz der Solarzellen aufgestellt werden. Ausgehend von der hier gewonnenen Information kann eine Photodiode mit geeignetem Hintergrundrauschen für die Messungen der Elektrolumineszenz in nanometer Skala gewählt werden.

Es wurden halbe Solarzellen mit der Perowskit Zusammensetzung $\text{Rb}_{0,05}\text{Cs}_{0,05}(\text{FA}_{0,83}\text{MA}_{0,17})_{0,9}\text{Pb}(\text{I}_{0,83}\text{Br}_{0,17})_3$ hergestellt. Die Schichten waren Glas/FTO/c-TiO₂/m-TiO₂/Perowskit. Es wurde die Topographie und der Stromfluss auf der Perowskit Oberfläche ermittelt. Die Messungen werden mit dem Median und der Rauheit R_q (RMS, root mean square) im Programm *Gwyddion* quantifiziert. Der Median wird erhalten, wenn die Messwerte nach der Größe aufgereiht werden. Die Mitte dieser Werte entspricht dem Median. Die Gleichung für die Rauheit R_q ist in Formel (16) gegeben.

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i - \bar{y}^2} \quad (16)$$

n ist die Anzahl der Messwerte, y_i ist der jeweilige Messwert und \bar{y} der Mittelwert aller Messwerte. Die Rauheit ist analog zu der Standardabweichung von Messwerten, wenn diese eine Gauß Verteilung aufweisen. Die Anzahl der Werte für das Höhenbild in Abhängigkeit der Höhenwerte ergibt eine Gauß-Verteilung. Die Anzahl der gemessenen Stromwerte in Abhängigkeit der Stromwerte ergibt eine exponentiell abfallende Kurve.

4.4.1 cAFM Messung auf halbe Solarzellen

In Abbildung 16 sind die cAFM Messungen 1, 2 und 3 dargestellt. Für die genaue Bedeutung der Messeinstellungen siehe Kapitel 5.4.3. Die statistischen Größen für diese Messungen sind in Tabelle 4 eingetragen.

Die cAFM Messung 1 (Abbildung 16a)) wurde ohne Spannungseinfluss und ohne Lichteinfluss gemessen. Ohne eine Bias Spannung auf der Probe und ohne Lichteinwirkung ist der Median für den Strom auf der Perowskit-Oberfläche 1,55 pA. Um den Photostrom ermitteln zu können, wurde die cAFM Messung 2 durchgeführt. In dieser Messung betrug die Bias Spannung $U_{bias} = 0$ V wie in cAFM Messung 1. Mit dem Unterschied, dass die LED-Lampe eingeschaltet war und die Probe von oben beleuchtet wurde. Die Messung erfolgte an einer um 10 µm in Richtung x-Achse verschobene Position als in cAFM Messung 1. Der Median der Höhen in diesem Bereich und die Rauigkeit ist ähnlich der Werte aus cAFM Messung 1. Daraus kann angenommen werden, dass die die Probenoberfläche homogen ist. Der Median des Stromwertes auf der Oberfläche der Perowskit-Schicht ist um 0,19 pA aufgrund des photoinduzierten Stromflusses auf der Perowskit-Oberfläche gestiegen. Das Hintergrundrauschen der Messung für den Strom beträgt 3 pA. Die Mediane für die Stromstärke dieser beiden Messungen liegt zwar unter dem Hintergrundrauschen, jedoch ist in in den Bildern (Abbildung 16a) und b)) ein deutlicher Anstieg der Stromstärken auf lokaler Ebene zu sehen.

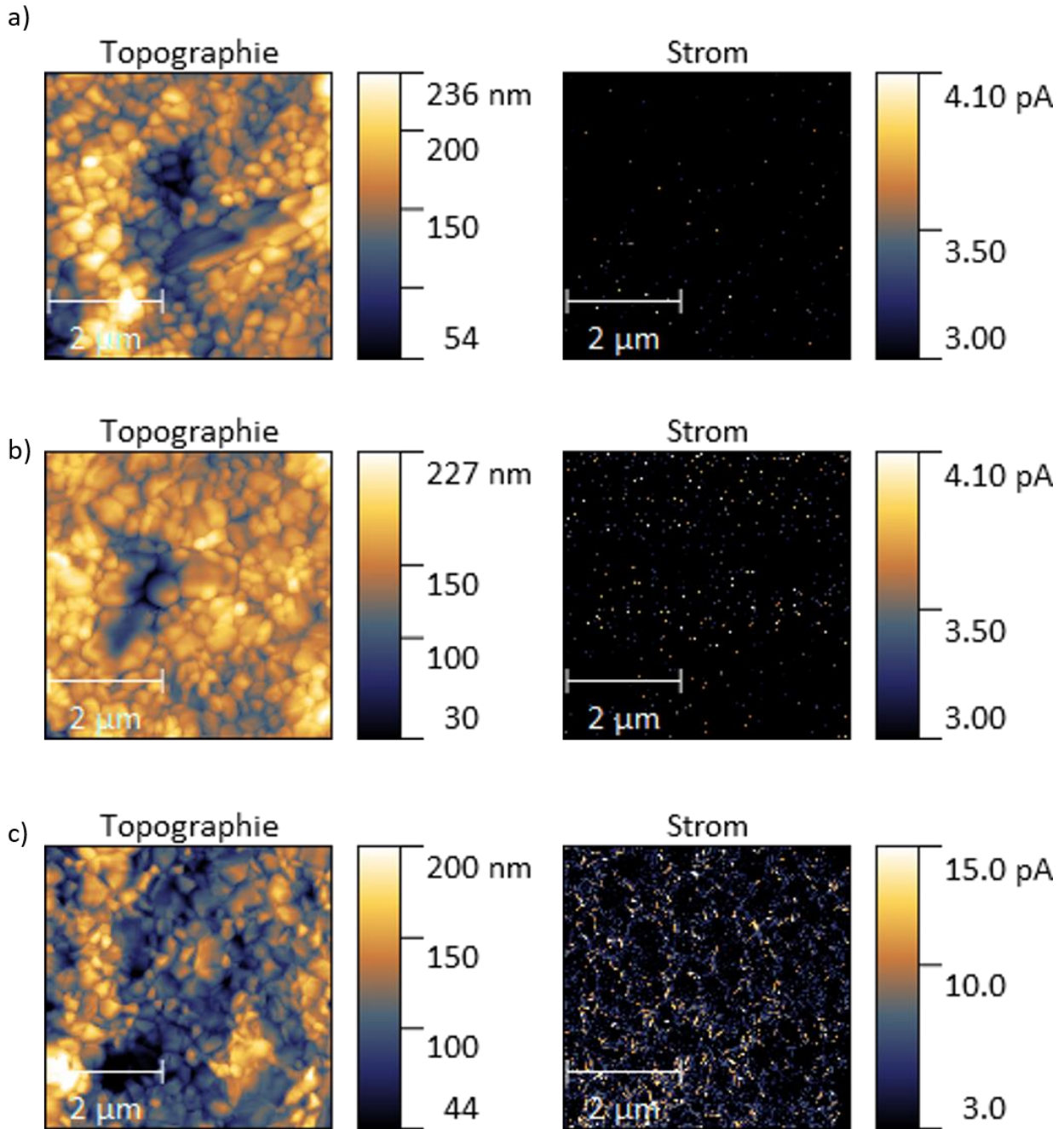


Abbildung 16: a) Topographie (links) und das Strombild (rechts) aus der cAFM Messung 1. Die Einstellungen dieser Messung sind: Sollwert: 20nN, Z-Länge: 500 nm, Pixelzeit: 10ms, Bildbreite: 5 μ m, Pixelauflösung: 128 px, Bias Spannung: 0V. b) Topographie (links) und das Strombild (rechts) aus der cAFM Messung 2. Die Einstellungen dieser Messung sind: Sollwert: 20nN, Z-Länge: 500 nm, Pixelzeit: 10ms, Bildbreite: 5 μ m, Pixelauflösung: 128 px, Bias Spannung: 0V. c) Topographie (links) und das Strombild (rechts) aus der cAFM Messung 3. Die Einstellungen dieser Messung sind: Sollwert: 20nN, Z-Länge: 500 nm, Pixelzeit: 10ms, Bildbreite: 5 μ m, Pixelauflösung: 128 px, Bias Spannung: 1,5 V.

In Abbildung 16c) ist die cAFM Messung 3 und in Tabelle 4 die statistischen Größen aus dieser Messung dargestellt. In diesem Fall wurde eine Spannung $U_{bias} = 1,5$ V angelegt. Bei einer $U_{bias} = 1,5$ V erhöht sich der Median der Stromwerte um über 1 pA im Vergleich zu den oberen Messungen.

Tabelle 4: Statistische Größen aus der cAFM Messung 1, 2 und 3.

cAFM Messung	Statistische Größen	Topographie / nm	Stromstärke / pA
1	Median	115	2,93
	R _q	32	-----
2	Median	150	1,74
	R _q	26	-----
3	Median	115	2,93
	R _q	32	-----

Die Messungen zeigen, dass mittels cAFM Verfahren die Stromflüsse auf der Perowskit-Oberfläche gemessen werden können. Dies zeigt uns die Erhöhung der Stromstärke bei Anlegen einer Bias Spannung.

4.4.2 cAFM Messung auf dünnen halben Solarzellen

Es werden cAFM Messungen auf den dünnen FTOs von *Solaronix* durchgeführt. Die Schichten sind Glas/FTO/c-TiO₂/m-TiO₂/Perowskit. Da die Messungen am Molekular Vista mit dünnen Zellen erfolgt, wird mit diesen der Stromfluss auf der Perowskit Oberfläche ermittelt und daraus eine Rechnung für die Anzahl an Photonen resultierend aus Elektron-Loch Paar Rekombination durchgeführt.

In Abbildung 17 ist die cAFM Messung 4 und in Tabelle 5 die statistischen Größe aus dieser Messung dargestellt.

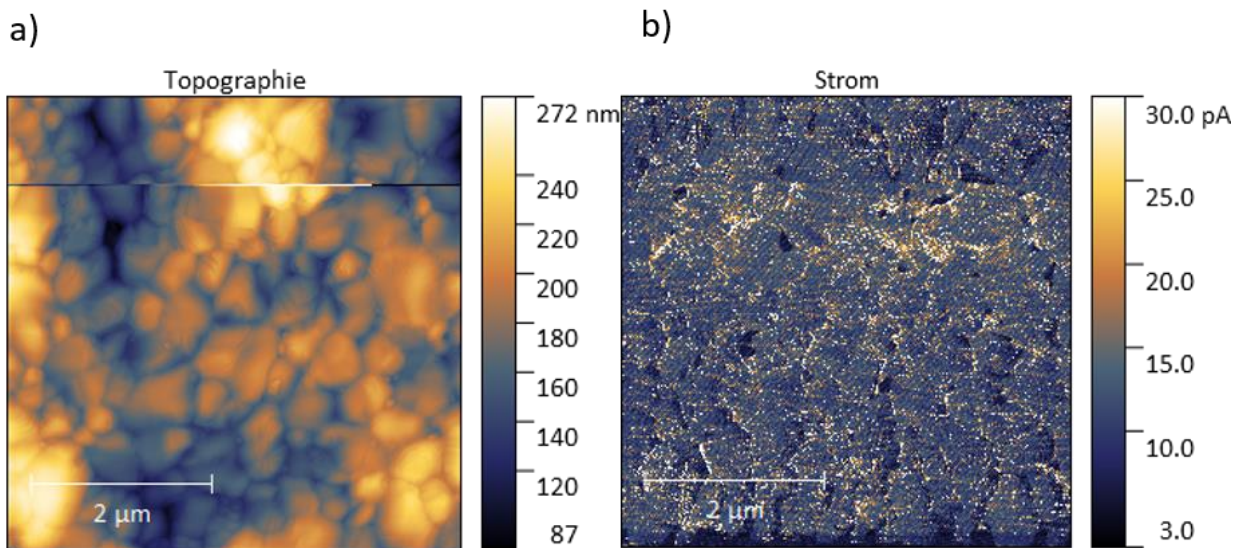


Abbildung 17: a) Topographie und b) das Strombild aus der cAFM Messung 4. Die Einstellungen dieser Messung sind: Sollwert: 20nN, Z-Länge: 150 nm, Pixel Zeit: 5ms, Bildbreite: 5 µm, Pixelauflösung: 256 px, Bias Spannung: 2 V.

Tabelle 5: Statistische Größen aus der cAFM Messung 4.

	Topographie / nm	Stromstärke / pA
Median	180	11,87
R _q	31	-----

Der Median und die Rauheit des Höhenbildes der Perowskit-Oberfläche ist mit den Werten aus den obigen Messungen mit Standard FTOs zu vergleichen. Bei einer $U_{Bias} = 2$ V ist der Median der Werte der Stromstärke bei ca. 12 pA. Dieser Wert ist um ca. das Vierfache höher als bei den vorherigen Messungen. Die Bias Spannung ist in der cAFM Messung 4 um 0,5 V höher als in der cAFM Messung 3. Dies verursacht einen höheren Stromfluss auf der Perowskit-Oberfläche. Der erhöhte Median vom Strom kann hier auftreten, wenn die Cantileverspitze während den Messungen von Verunreinigungen freigekratzt wurde.

Durch die hier ermittelte Stromstärke wird eine Annäherung für die Rechnung von Anzahl der Photonen aus der Elektrolumineszenz der Perowskit Zelle durchgeführt. Die Stromstärke ist abhängig von der Ladungsmenge der Elektronen e und der konstanten Zeit t . Die Pixelzeit t_{px} beträgt 5 ms/px. Aus der Ladungsmenge kann die Anzahl der Elektronen für einen Pixel mit dem Median der Stromstärke von $i_{Median} = 12$ pA und der Zeit, den die Cantileverspitze auf dem Pixel verbracht hat t_{px} berechnet werden.

$$Q = i_{Median} \cdot t_{px} = 12 \cdot 10^{-12} A \cdot 5 \cdot 10^{-3} \frac{s}{px} = 6 \cdot 10^{-14} \frac{C}{px}, n_e = \frac{Q}{e} = \frac{6 \cdot 10^{-14} \frac{C}{px}}{1,6 \cdot 10^{-19} C} \quad (17)$$

$$= 3,75 \cdot 10^5 \frac{1}{px}$$

Auf einem Pixel auf der Perowskitoberfläche wurden mit einer $U_{Bias} = 2$ V Elektronen mit der Anzahl $n_e = 3,75 \cdot 10^5$ Elektronen auf einer Pixel generiert. Gleichzeitig werden genauso viele Löcher generiert, $n_e = n_h$. Wenn eine Quanteneffizienz von 5 % angenommen wird, rekombinieren 18750 Elektronen mit Löcher und emittieren 18750 Photonen/pixel. Wird nun versucht nach Aufbau 4.3 die Photonen zu detektieren, muss eine Einschränkung zur Sammlung von Photonen durch die Numerische Apertur der unteren Objektivlinse, dem Kollimator berücksichtigt werden. Wird angenommen, dass nur 5 % der Photonen pro Pixel detektiert werden, ergibt das 937 Photonen/px bei einer Pixelzeit von 5 ms/px. Dies muss bei der Detektion von Elektrolumineszenz Strahlung im nanometer Bereich bei dem Aufbau 5.3 berücksichtigt werden, um einen geeigneten Detektor mit entsprechend niedrigem Hintergrundrauschen zu wählen.

4.5 IR Analyse der Perowskit-Solarzellen

Der Perowskit-Film mit der Zusammensetzung $\text{Rb}_{0,05}\text{Cs}_{0,05}(\text{FA}_{0,83}\text{MA}_{0,17})_{0,9}\text{Pb}(\text{I}_{0,83}\text{Br}_{0,17})_3$ wurde auf IR-Schwingungsfrequenzen im makroskopischen mittels IR-Spektrometer und in mikroskopischen Bereich mittels Nano-IR untersucht. Das Nano-IR kann im IR-Wellenlängenbereich von $\nu = 795 \text{ cm}^{-1}$ - 1900 cm^{-1} detektieren. Zunächst wurde ein Reflexions-IR-Spektrum aufgenommen. Mit dieser Methode wurden dann die IR-Schwingungswellenlängen der organischen Kationen im Perowskit bestimmt. Diese makroskopische Untersuchung ist notwendig, damit ich weiß in welchen Wellenlängen das Perowskit im Nano-IR angeregt werden muss. Dafür wurde Glas mittels Sputtering mit Gold (60 nm) beschichtet. Die Goldschicht garantiert einen hohen Grad an Reflexion. Auf die Goldschicht wurde der Perowskit Film durch Rotationsbeschichtung aufgetragen.

4.5.1 IR-Spektroskopie des Perowskit Filmes

In Abbildung 18 ist das Ergebnis im Wellenlängenbereich von 1300 cm^{-1} bis 1800 cm^{-1} dargestellt. In Abbildung 18 sind die ermittelten Schwingungsfrequenzen eingetragen. Dabei wurde die NH-Schwingung von MA^+ und FA^+ im Wellenlängenbereich von 2900 cm^{-1} - 3300 cm^{-1} außer Acht gelassen, da das Nano-IR in diesen Wellenlängen nicht anregen kann. Das vollständige IR Spektrum ist in Anhang 13 dargestellt.

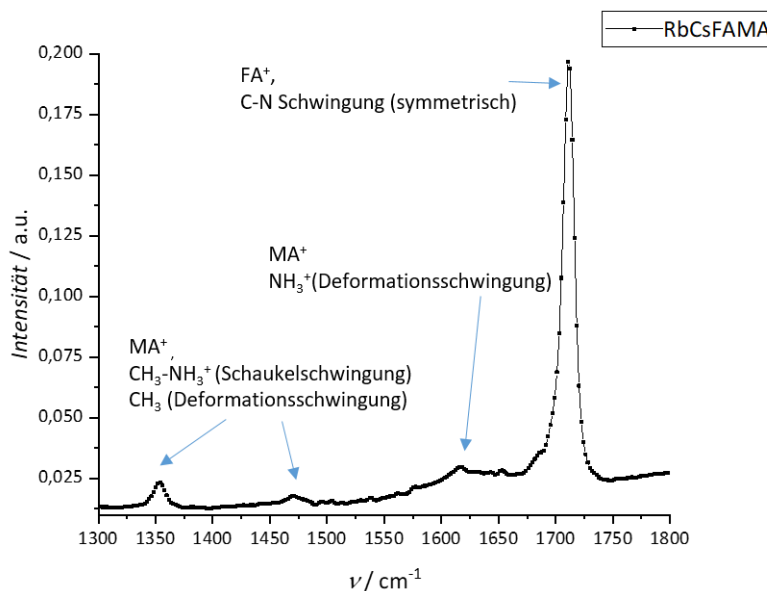


Abbildung 18: Reflexions Infrarot Spektrum von $\text{Rb}_{0,05}\text{Cs}_{0,05}(\text{FA}_{0,83}\text{MA}_{0,17})_{0,9}\text{Pb}(\text{I}_{0,83}\text{Br}_{0,17})_3$ im Wellenlängenbereich $\nu = 1300 \text{ cm}^{-1}$ - 1800 cm^{-1} .

Die C-N Schwingung von FA^+ ist bei $\nu = 1711 \text{ cm}^{-1}$ am intensivsten. Dies ist zu erwarten, da FA^+ in der Perowskit Zusammensetzung den höchsten Anteil hat. Die MA^+ Schwingungen liegen bei $\nu = 1353 \text{ cm}^{-1}$, 1472 cm^{-1} und 1617 cm^{-1} .

Tabelle 6: IR-Schwingungsmoden des RbCsFAMA Perowskit Filmes im Wellenlängenbereich von 900 cm^{-1} - 1800 cm^{-1}

Wellenlänge / cm^{-1}	Molekül / Ion	Schwingungsmodus	Literaturwert / cm^{-1}
910	$\text{CH}_3\text{-NH}_3^+ / \text{MA}^+$	Schaukelschwingung Sehr schwach (siehe Anhang 13)	911 ^[36] (MAPbI_3)
960	$\text{C-N} / \text{MA}^+$	Streckschwingung Sehr schwach (siehe Anhang 13)	960 ^[36]
1353	$\text{CH}_3 / \text{MA}^+$	Deformationsschwingung (symm.)	1385 ^[36]
1472	$\text{NH}_3^+ / \text{MA}^+$	Deformationsschwingung (symm.)	1484 ^[37] (MAPbI_3)
1617	$\text{NH}_3^+ / \text{MA}^+$	Deformationsschwingung (symm.)	1582 ^[37]
1711	$\text{C-N} / \text{FA}^+$	Streckschwingung	1712 ^[37] (FAPbI_3)

4.5.2 Nano-IR Messungen

In diesem Kapitel wurden die Perowskit Proben mit dem Nano-IR untersucht. Mit dieser Technik kann eine Topographie und die dazu korrelierende IR Signale dargestellt werden. Zudem kann die Cantileverspitze in einem nanometer Bereich (ca. 20 nm) auf der Oberfläche des erstellten Bildes bewegt werden und ein IR Spektrum aufgenommen werden. So kann die chemische Verteilung auf der Perowskitoberfläche ermittelt werden. Es wird dabei versucht, die MA^+ und FA^+ Verteilung auf dem Perowskit Film bzw. innerhalb eines Kornes zu untersuchen. Dies ist nicht einfach zu realisieren. Messungen von Proben mit den Schichten Glas/c-TiO₂/m-TiO₂/Perowskit zeigten kein IR-Signal. Wurde in den Kontaktmodus gewechselt, um stärkere IR-Signale zu erhalten, wurde die Probenoberfläche verschmiert. Die besten Ergebnisse wurden bei Messung von Proben mit den Schichten Glas/Perowskit und Glas/Gold/Perowskit im PiFM Modus erhalten. Im PiFM Modus (engl.: photo induced force microscopy) wird der Cantilever im Tapping Modus betrieben. Die Bilder aus den Nano-IR Messungen wurden im *SurfaceWorks 2.4* bearbeitet. Das PiFM Bild wird ab dem Bereich von 50 μV kontrastiert, da unter diesem Bereich die thermische Schwingung vom Cantilever liegt. Die statistischen Größen wurden mit dem Programm *Gwyddion* ermittelt.

In Abbildung 19 sind die Ergebnisse von der Messung der Perowskit-Oberfläche mit den Schichten Glas/Perowskit dargestellt (Nano-IR Messung 1). Der Median der Höhenwerte beträgt 87 nm mit einer Rauheit R_q von 20 nm. Damit ist der Perowskit Film flacher als die Proben für die cAFM Messungen, erklärbar mit dem Fehlen der rauerer Unterschichten von TiO₂ Schichten. Die Oberfläche des Perowskite Filmes unter der Cantileverspitze wurde mit einer IR-Wellenlänge von 1450 cm^{-1} angeregt. Dies korrespondiert mit der Deformationsschwingung des MA^+ Ions. Bei hohen PiFM Signalen ist also zu erwarten, dass in diesen Bereichen MA^+ vorliegt. In Abbildung 19b) ist das PiFM Bild der Perowskit Oberfläche dargestellt. Die IR-Spektren auf dem jeweiligen numerierten Punkt auf der Topographie sind in Abbildung 19c)d) dargestellt.

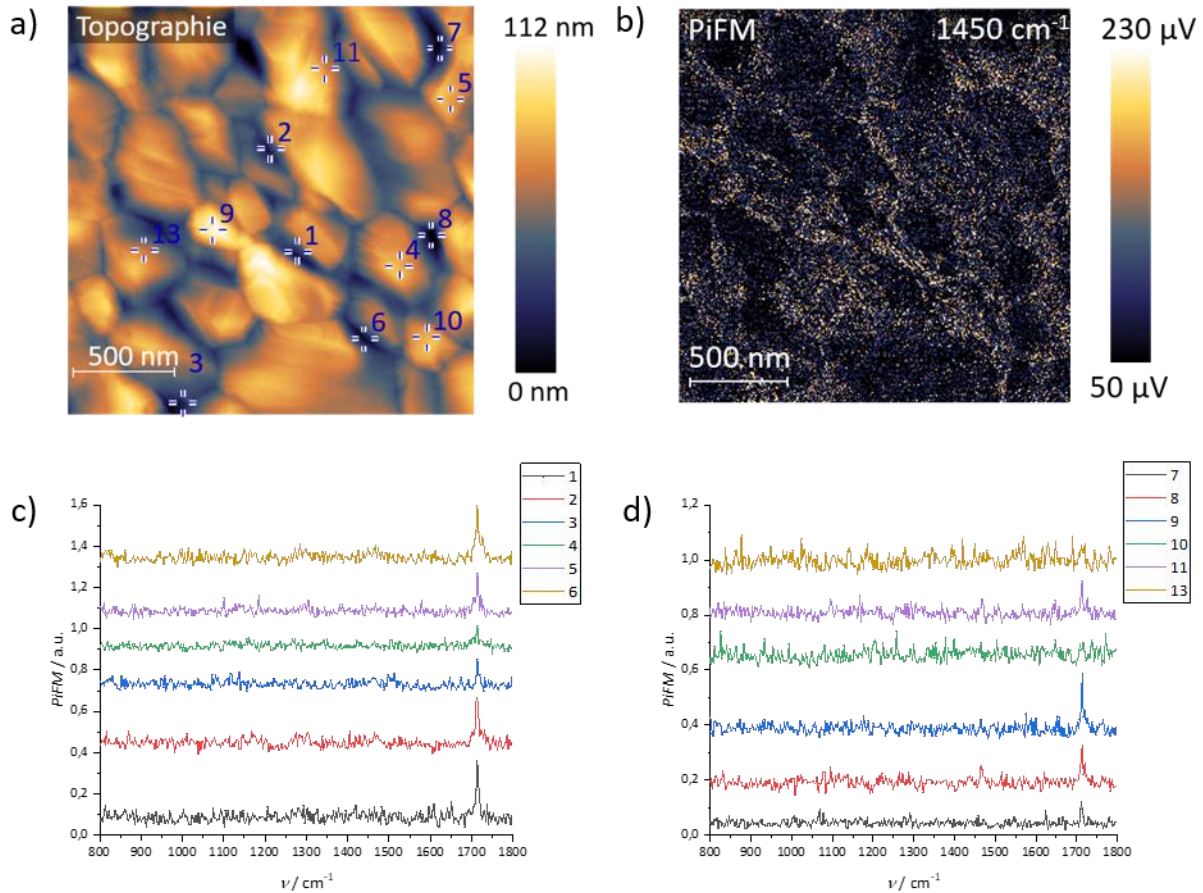


Abbildung 19: Nano-IR Messung 1. a) Topographie der Perowskit Oberfläche mit der Zusammensetzung $Rb_{0,05}Cs_{0,05}(FA_{0,83}MA_{0,17})_{0,9}Pb(I_{0,83}Br_{0,17})_3$ gemessen mit dem Nano-IR. b) Das dazu korrelierende PiFM Signal zeigt die IR-Detektion bei einer Wellenlänge von $\nu = 1450 \text{ cm}^{-1}$ korrespondierend mit der Anregung der Deformationsschwingung von MA^+ . c) und d) Die IR Spektren für die jeweiligen Punkte auf dem Topographie Bild sind dargestellt.

Die IR-Spektren wurden mit einem Versatz von 10 % in den selben Graphen eingetragen. Das FA^+ Strecksignal bei der Wellenlänge zwischen $\nu = 1710 \text{ cm}^{-1}$ - 1714 cm^{-1} ist zu erkennen, korrelierend mit den Ergebnissen aus dem IR-Spektrum. Spektrum 4, 10 und 13 haben dabei kein bzw. sehr schwaches FA^+ Signal. Der gemessene Bereich liegt bei diesen Spektren innerhalb des jeweiligen Kornes. Spektrum 1, 2, 6 und 8 hingegen liegen am Rande der jeweiligen Körner und weisen ein starkes IR-Signal für die Schwingung von C-N im FA^+ auf. Ein Signal für MA^+ ist in diesen Spektren nicht zu erkennen. Es kann vermutet werden, dass die FA^+ Ionen am Rande der Perowskit Körner verteilt sind.

In Abbildung 20 ist die Messung der Probe mit den Schichten Glas/Gold (60 nm)/Perowskit dargestellt. In dieser Messung wird die Verteilung von FA^+ Ionen auf der Perowskit-Oberfläche untersucht. Der Median der Höhenwerte beträgt 82 nm mit einer Rauigkeit R_q von 22 nm. Diese Werte sind geringer als bei den cAFM Messungen, da der Perowskit-Film das PiFM Bild wurde bei einer Anregungswellenlänge von $\nu = 1700 \text{ cm}^{-1}$ korrespondierend mit der C-N Streckschwingung der FA^+ Ionen im Perowskit Gitter. In Abbildung 20c) ist das Topographie Bild kombiniert mit dem PiFM Bild dargestellt, um die IR Signale besser auf die Perowskit-Oberfläche zuordnen zu können. Im oberen Teil des Bildes ist zu erkennen, dass die FA^+ Ionen die Körner auf dem Perowskit Film umrunden. Im unteren Teil wird das PiFM Signal stärker. Dies

scheint durch die Messung bedingt zu sein. In dem unteren Teil des Bildes ist keine Regelmäßigkeit des PiFM Signals zu erkennen.

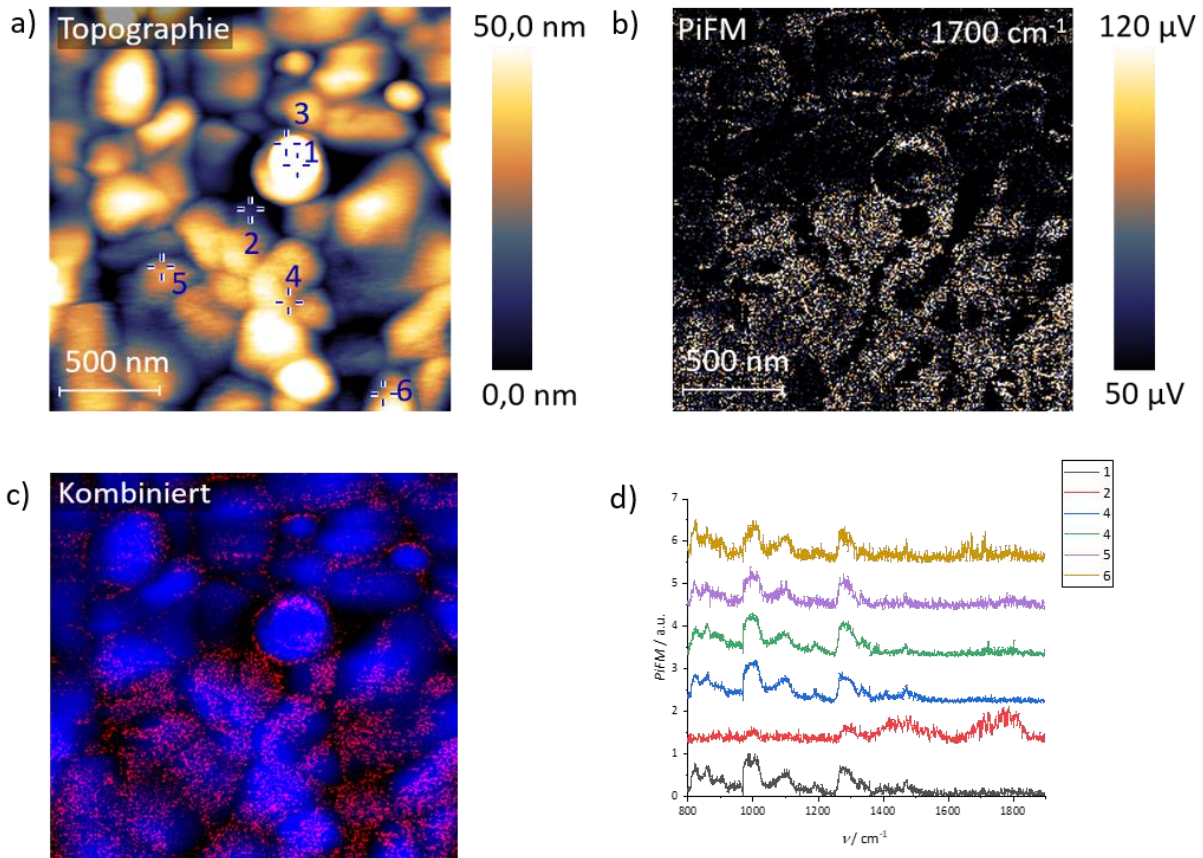


Abbildung 20: Nano-IR Messung 2. a) Topographie der Perowskit Oberfläche mit der Zusammensetzung $Rb_{0,05}Cs_{0,05}(FA_{0,83}MA_{0,17})_{0,9}Pb(I_{0,83}Br_{0,17})_3$ gemessen mit dem Nano-IR. b) Das dazu korrelierende PiFM Signal zeigt die IR-Detektion bei einer Wellenlänge von $\nu = 1700 \text{ cm}^{-1}$ korrespondierend mit der Anregung der Schwingung von FA^+ . c) d) Die IR Spektren für die jeweiligen Punkte auf dem Topographie Bild sind dargestellt.

In Abbildung 20d) sind die IR-Spektren für die jeweiligen Bereiche auf der Topographie des Perowskites abgebildet. In diesen Spektren sind die MA^+ IR-Schwingungen in den Wellenlängen um ca. $\nu = 1000 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu = 1300 \text{ cm}^{-1}$ zu erkennen. Spektrum 1,3,4,5 und 6 zeigen weisen MA^+ Schwingungen auf, jedoch keine FA^+ Schwingungen. Spektrum 2 liegt am Rand des Kornes. In diesem Spektrum ist bei ca. $\nu = 1700 \text{ cm}^{-1}$ die CN-Streckschwingung von FA^+ zu charakterisieren. Spektrum 2 weist sehr schwache Schwingungsfrequenzen verursacht durch MA^+ Ionen auf. Es scheint, dass die Konzentration der MA^+ Ionen in dieser betrachteten Perowskit-Zusammensetzung Richtung Rand der Körner abnimmt.

4.5.3 Zusammenfassung

Das IR-Spektrum des Perowskites mit der Zusammensetzung $\text{Rb}_{0,05}\text{Cs}_{0,05}(\text{FA}_{0,83}\text{MA}_{0,17})_{0,9}\text{Pb}(\text{I}_{0,83}\text{Br}_{0,17})_3$ im Wellenlängenbereich $\nu = 1300 \text{ cm}^{-1}$ - 1800 cm^{-1} wurde in diesem Kapitel ermittelt. Die Schwingungswellenlängen der organischen Kationen FA und MA in der Perowskit-Zusammensetzung konnten ermittelt werden. Mit den hier ermittelten Wellenlängen wurde die Perowskit-Oberfläche mit dem Nano-IR angeregt. Somit konnte die Verteilung von FA und MA auf der Oberfläche bestimmt werden. Aus den Messungen lässt sich die Hypothese erschließen, dass die FA-Ionen sich in den äußeren Rändern der Körnchen befindet. Gleichzeitig zeigt die IR-Analyse, die auf verschiedenen Positionen auf der Perowskit-Oberfläche durchgeführt wurde, dass das MA an den Rändern der Körner weniger wird. Es scheint eine bevorzugte Verteilung der Kationen auf der Oberfläche zu geben.

5. Experimenteller Teil

5.1 Materialien und Ausrüstung

In Tabelle 7 sind die in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien, Materialien und Lösungsmittel aufgelistet. Die FTO und ITO Substrate wurden auf eine Fläche von 2,5 x 2,5 cm² maß geschnitten.

Tabelle 7: Chemikalien, Materialien und Lösungsmittel.

Chemikalie	Reinheit, Spezifikation	Lieferant
FTO Substrat	7 Ω/sq, Pilkington TEC7	Sigma-Aldrich
Dünne FTO Substrat	ca. 10 Ω/sq, kundenspezifisch,	Solaronix
ITO Substrat	15 Ω/sq	Sigma-Aldrich
Methylammoniumiodid	99 %	Dyesol
Methylammoniumbromid	99 %	Dyesol
Blei(II)iodid	99,999 % (Spurenmittel Basis)	Sigma-Aldrich
Blei(II)bromid	99,999 % (Spurenmittel Basis)	Sigma-Aldrich
Caesium(I)iodid	99,999 % (Spurenmittel Basis)	Sigma-Aldrich
Rubidium(I)iodid	99,999 % (Spurenmittel Basis)	Sigma-Aldrich
Formamidiniumiodid	99 %	Dyesol
Dimethylformamid	wasserfrei, 99 %	Sigma-Aldrich
Dimethylsulfoxid	wasserfrei, 99 %	Sigma-Aldrich
Spiro-MeOTAD (N,N,N',N',N'',N'',N''',N''''-Octakis(4-methoxyphenyl)-9,9'-spirobi[fluoren]-2,2',7,7'-tetramin)	99 %	Sigma-Aldrich
tBP	99 %	
Chlorbenzol		Sigma-Aldrich
Lithium bis(trifluoromethanesulphonyl)imid	99,95% (Spurenmittel Basis)	Sigma-Aldrich
cobalt(III)tris(bis(trifluoromethylsulfonyl)imid)) FK 209	98 %	Sigma-Aldrich
Titan(IV)chlorid	99,9 % (Spurenmittel Basis)	Sigma-Aldrich
Titanium-Paste (30 NR-D)	Keine Info	Dyesol

Die optischen Bauelemente, die für die Erweiterung des nano-IRs benutzt wurden, sind in Tabelle 8 aufgelistet.

Tabelle 8: optische Bauelemente für die Erweiterung des Nano-IRs.

Bauelemente	Spezifikation	Firma
Ø1" Filterhalter	CFH2/(M)	Thorlabs
Kollimator	F810FC-780	Thorlabs
Beamsplitter	BSS10R	Thorlabs
Langpassfilter	RG850	Schott
Bandpassfilter	769/41 BrightLine HC F39-769	AHF Analysentechnik
Photodiode	SPCM-AQR-WX	Perkin Elmer (Excelitas)
Spektrometer	S2000	Ocean Optics

In Tabelle 9 sind die für die Arbeit verwendeten Ausrüstungen aufgelistet.

Tabelle 9: Die für die Arbeit verwendeten Ausrüstungen.

Geräte	Spezifikation	Firma
Glove Box	P10T2	GS Glove Box Systemtechnik GmbH
Solarsimulator	Sunlite Solar Simulators Model 11002 SunLite	ABET Technologies
Spannungsquelle	Multifunktionsgerät (SMU) Keithley 2450	Tektronix
Referenzzelle	RK5N6880 Silikon KG5 Calc.Value 59,6 mA	ReRa Sytems
UV-VIS Spektrometer	Lambda 9000	Perkin Elmer
Profilometer	KLA-Tencor Stylus- Profilier Modell P7	KLA

5.2 Herstellung von Perowskit-Solarzellen

In dieser Arbeit wurden Perowskit Solarzellen mit FTO Substraten und ITO Substraten hergestellt. FTO Substrate sind Gläser auf die Fluor-dotiertes Zinnoxid beschichtet wurde. ITOs sind Indiumzinnoxid Glassubstrate.

Auf FTO Basis

Im Folgenden wird die Übersicht zur Herstellung von Perowskit Solarzellen der *n-i-p* Struktur auf FTO Basis erklärt.

Die FTO Substrate werden an einer Seite geätzt. Dazu wird die nicht zu ätzende Seite mit Kapton zugeklebt. Auf die freie Fläche wird Zinkpulver gleichmäßig verteilt und 3 M HCl auf das Zink getropft. Anschließend werden die Substrate mit deionisiertem Wasser gewaschen und das Kapton entfernt

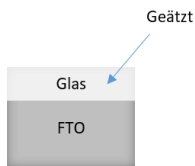
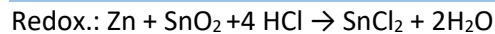
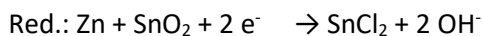


Abbildung 21: Die Oberfläche des geätzten FTO Substrates ist dargestellt.



In Tabelle **10** sind die Einwaagen für den Ansatz einer 1,5 M $\text{Rb}_{0,05}\text{Cs}_{0,05}(\text{FA}_{0,83}\text{MA}_{0,17})_{0,9}\text{Pb}(\text{I}_{0,83}\text{Br}_{0,17})_3$ (gek.:RbCsFAMA) Präkursor Lösung gegeben. Die Perowskit Prekursor Lösung wird in der N_2 -Glove Box angesetzt. Es wird eine 1,5 M Lösung von PbI_2 (691,4 mg) und PbBr_2 (275,3 mg) in 1ml bzw. 0,5 ml DMF:DMSO (4:1) vorbereitet. Die Pb-Stammlösungen werden bei 150°C für 10 min erhitzt, um PbI_2 und PbBr_2 vollständig in DMF:DMSO zu lösen. Es entsteht eine hellgelbe klare PbI_2 - Lösung und eine farblose klare PbBr_2 - Lösung. Die 1,5 M Stammlösung der Alkalimetallsalze werden angesetzt, indem CsI (38,97 mg) und RbI (31,93 mg) in 0,1ml DMSO bzw. 0,1 ml DMF:DMSO (4:1) gelöst wird. Zur vollständigen Lösung der Alkalimetallsalz Lösungen werden diese bei 150 °C für 10 min erhitzt. Eine FAPbI_3 Präkursor-Lösung wird angesetzt. Dazu wird PbI_2 -Stammlösung (0,80 ml) zu FAI (170,9 mg) hinzugefügt. Die MAPbBr_3 -Präkursor Lösung wird angesetzt, indem PbBr_2 - Stammlösung (0,30 ml) zu MABr (42,06 mg) hinzugefügt. Die Stöchiometrie FAI/ PbI_2 (MABr/ PbBr_2) beträgt 1:1,09, damit ist ein Pb Überschuss vorhanden. Die Lösungen werden solange mit VORTEX gerührt, bis eine vollständige klare hellgelbe FAPbI_3 - Lösung bzw. eine klare farblose MAPbBr_3 - Lösung vorliegt. Durch Mischen von FAPbI_3 - und MAPbBr_3 - Lösung (5:1 Volumenverhältnis, 0,8 ml:0,16 ml) wird die $(\text{FA}_{0,83}\text{MA}_{0,17})\text{Pb}(\text{I}_{0,83}\text{Br}_{0,17})_3$ (FAMA)-Präkursor Lösung erhalten. Das Hinzufügen von inorganischen Salzen wie CsI und RbI stabilisiert die FAMA Perowskit Struktur gegenüber äußeren Einflüssen. Die RbCSFAMA Präkursor Lösung wird hergestellt, indem 5 vol% vom 1,5 M CsI (51,2 μl) - und RbI - Stammlösung (54,4 μl) der FAMA - Präkursor Lösung hinzugegeben wird. Die Perowskit Präkursor Lösung wird am selben Tag des Baus der Solarzelle angesetzt.

Tabelle 10: Beispiel für RbCsFAMA Perowskit Präkursor Einwaage.

1,5 M Stammlösungen			RbCsFAMA
PbI₂ 691,4 mg in 1 ml DMF:DMSO, 4:1	FAI 170,9 mg	FAPbI₃ 0,800 ml PbI ₂ -Lösung zu FAI hinzufügen	0,8 ml FAPbI ₃
PbBr₂ 275,3 mg in 0,5 ml DMF:DMSO, 4:1	MABr 42,06 mg	MAPbBr₃ 0,300 ml PbBr ₂ -Lösung zu MABr hinzufügen	0,16 ml MAPbBr ₃
CsI 38,97 mg in 0,1 ml DMSO	----- -----	----- -----	51,2 µl CsI
RbI 31,93 mg in 0,1 ml DMF:DMSO, 4:1	----- ----- -----	----- ----- -----	54,4 µl RbI

Die Spiro-MeOTAD Präkursor Lösung wird im selben Tag des Baus frisch angesetzt. Tabelle 11 zeigt ein Beispiel für die Einwaage für eine Spiro-OMeTAD Präkursor (Spiro) Lösung. Es wird Spiro (72,4 mg, 0,06 mmol) in Chlorbenzol (1 ml) gelöst, um eine 59 mM Lösung zu erhalten. Zudem wird eine 1,81 M LiTFSI – Stammlösung hergestellt, in dem Lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imid (LiTFSI) (520 mg, 1,81 mmol) in Acetonitril (1 ml) gelöst wird. Danach wird 4-tert-Butylpyridine (tBP) (28,8 µl) und LiTFSI - Lösung (17,5 µl) der Spiro - Lösung hinzugefügt.

Tabelle 11: Beispiel für Spiro Einwaage.

Spiro-OMeTAD	Chlorbenzol	tBP	LiTFSI 520 mg in 1 ml ACN
72,4 mg	1 ml	28,8 µl	17,5 µl

Tabelle 12 zeigt ein Beispiel für die Einwaage für eine 70 mM Lösung von Spiro mit Additiven. Spiro (125 mg, 0,102 mmol) wird in Chlorbenzol (1,245 ml) gelöst. Es werden eine 0,25 M tris(2-(1H-pyrazol-1-yl)-4-tert-butylpyridine)cobalt(III) tri[bis(trifluoromethane)sulfonimide] (FK209, CoTFSI) - Stammlösung und eine 1,80 M LiTFSI - Stammlösung angesetzt. Dazu wird CoTFSI (376 mg, 0,25 mmol) in Acetonitril (1 ml) bzw. LiTFSI (516,5 mg, 1,8 mmol) in Acetonitril (1 ml) gelöst. Zu der Spiro - Lösung wird tBP (45µl), LiTFSI -Stammlösung (25 µl) und Co-TFSI - Stammlösung (10 µl) zugegeben.

Tabelle 12: Beispiel für Co-dotierte Spiro Einwaage.

Stammlösungen	FK 209 (0,25 M)	LiTFSI (1,8 M)	Spiro-OMeTAD-Lösung		
	376 mg in 1 ml ACN	516,5 mg in 1ml ACN			
Spiro-OMeTAD	Chlorbenzol	tBP	LiTFSI	FK 209	
125 mg	1,245 ml	45 µl	25 µl	10 µl	

Zusätzlich wird eine **0,75 M TiCl₄ Präkursor** Lösung vorbereitet. Eine konzentrierte TiCl₄ (> 97 %, 2,19 ml) wird unter einer Mischung von flüssigem Stickstoff und Aceton kühl gehalten und zu gefrorenem MilliQ

Wasser (10 ml) dazugegeben. Diese 2M TiCl_4 Stammlösung (1,125 ml) wird mit MilliQ Wasser (1,875 ml) verdünnt, um eine 0,75 M TiCl_4 Präkursor Lösung zu erhalten. Die hergestellte TiCl_4 Lösung wird mit einem unpolaren Filter (PTFE, Porengröße: 0,25 μm) filtriert.

Nachdem die Präkursoren vorbereitet wurden, beginnt die Beschichtung der FTO Substrate. Diese müssen jedoch zunächst gesäubert werden. Das **Säubern der FTO Substrate** wird wie folgt durchgeführt.

- i) Putzen der FTO Oberfläche mit einer Bürste und Hellmanex:Wasser Lösung (2:98, Volumenverhältnis), danach mit MilliQ Wasser gründlich waschen
- ii) 15 min Ultraschall Bad in 2 Vol%igen Helmanex-Lösung, danach mit MilliQ Wasser auswaschen
- iii) 15 min Ultraschall Bad in Aceton, danach mit wenig Isopropanol auswaschen.
- iv) 15 min Ultraschall Bad in Isopropanol.
- v) Isopropanol auf FTO Oberfläche schnell mit Druckluftpistole trocknen.
- vi) 30 min UVO Cleaning bzw. 30 min O_2 -Plasma Cleaning der FTO Substrate.
- vii) Nach dem Säubern der FTO Substrat Oberflächen werden diese additiv beschichtet.

1) Beschichtung von c- TiO_2 (ETL, untere Elektrode) aus TiCl_4

Die Beschichtung des FTO Substrates mit einer c- TiO_2 - Schicht erfolgt in einem Abzug mit integriertem Spin Coater. Der Abzug arbeitet in Trockenluft. Vor der Beschichtung wird der Abzug mit Trockenluft für 30 min geflutet. Die gegenüber der geätzten Fläche liegende Seite auf dem FTO Substrat wird mit *Scotch Tape* zugeklebt (Abbildung 22). Es wird via Spin Coating eine 0,75 M TiCl_4 (80 μl) mit einer Eppendorffpipette auf das FTO Substrat mit einer Geschwindigkeit von 5000 rpm/s für 30 s beschichtet (Abbildung 23).

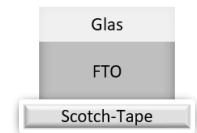


Abbildung 22:
Position des Scotch
Tapes.

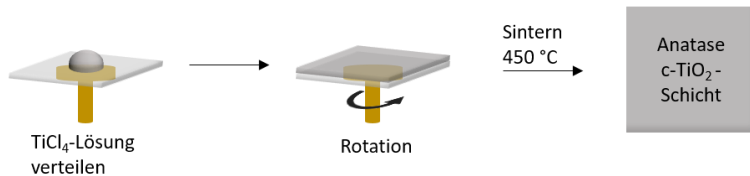


Abbildung 23: Schematische Darstellung des Spin Coating Vorgangs für die Beschichtung mit c- TiO_2 . Die hellere graue Fläche stellt das FTO Substrat und die dunkel grau gefüllte Flächen stellen die c- TiO_2 Schicht dar.

Anschließend werden die FTO/c- TiO_2 Substrate auf einer Heizplatte in dem Abzug bei 150 $^{\circ}\text{C}$ für 5 min getrocknet. Danach werden die FTO/c- TiO_2 Substrate auf einer Heizplatte nach dem Programm, gegeben in Tabelle 13, gesintert.

Tabelle 13: Programm zum Sintern der c- TiO_2 Schicht.

	1	2	3	4	5
Heizrate / $^{\circ}\text{C}/\text{min}$	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Temperatur / $^{\circ}\text{C}$	124	215	325	424	500
Dauer / min	1	1	1	5	30

2) Beschichtung mit m-TiO₂ (ETL)

Der Abzug wird 30 min vor Beginn der Beschichtung mit trockener Luft geflutet. Scotch Tape wird auf die Proben geklebt (Abbildung 4). Die FTO/c-TiO₂ Substrate werden mittels Spin Coating mit 30 NR-D Paste (1:6, 30 NR-D:Ethanol,) beschichtet. Dazu wird mit einer Eppendorffpipette die 30 NR-D Pastenmischung (80 µl) auf das Substrat getropft und mit einer Umdrehungsgeschwindigkeit des Spin Coaters von 5000 rpm für 30 s gedreht.



Abbildung 24: : Schematische Darstellung des Spin Coating Vorgangs für die Beschichtung mit 30 NR-D Paste. Der weiße Tropfen und die weiße Schicht stellt die Titanatpaste dar.

Die FTO/c-TiO₂/m-TiO₂ Substrate werden bei 150°C für 5 min auf der Heizplatte im Abzug ausgeheizt. Anschließend wird nach dem Programm aus Tabelle 13 gesintert. Die Substrate werden nach dem Sintern 30 min UVO gereinigt.

3) Beschichtung des Perowskit Filmes

Die Perowskit Präkursorlösungen werden wie bzw. Tabelle 10 vorbereitet. Die Proben werden aus dem Sintern aus 2) in die Plexiglas Glove Box transportiert und auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Temperatur in der Glove Box beträgt zwischen 24-27°C. Die Feuchtigkeit ist unter 200 rpm. Der Stickstoff wird mit einem Druck von 2 bar durch die Glove Box geflutet. Auf die FTO/c-TiO₂/m-TiO₂ Substrate wird der RbCsFAMA Perowskit Film mittels Spin Coating der Präkursor Lösung in zwei Schritten beschichtet. Im langsamen ersten Schritt wird die gelbfarbene Präkursor Lösung (80 µl) auf die Mitte des FTO/c-TiO₂/m-TiO₂ Substrates getropft und bei 1000 rpm und 200 rpm/s für 10 s auf dem Spin Coater gedreht. Dieser Schritt gewährleistet die vollständige Bedeckung des Substrates mit der gelben Präkursorlösung. Anschließend folgt der zweite Schritt mit den Einstellungen des Spin Coaters 6000 rpm Umdrehung und eine Beschleunigung von 2000 rpm/s für 20s. In der zehnten Sekunde wird das Antisolvent Chlorbenzol (200 µl) auf die Mitte des rotierenden Substrates mit einer Eppendorffpipette getropft. Es entsteht ein hellbraunfarbener Zwischenphasenfilm Perowskit·DMSO·DMF. Das Chlorbenzol wäscht überschüssiges DMSO und DMF aus.

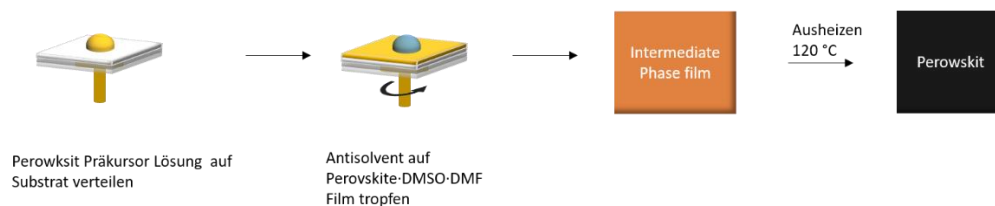


Abbildung 25: Skizze zur Herstellung des Perowskit Filmes. Der gelbe Tropfen stellt die Perowskit Präkursor Lösung dar. Der blaue Tropfen stellt das Antisolvent Chlorbenzol dar. Das Antisolvent wäscht die Präkursor Schicht von überschüssigem Lösungsmittel wie DMF und DMSO frei. Es entsteht der hellbraune Zwischenphasenfilm des Perowskits. Nach Ausheizen des Substrates kristallisiert die Perowskit Struktur in die schwarze α -Phase.

Das Substrat wird anschließend bei 120 °C für 50 min ausgeheizt. Es kristallisiert die schwarze α -Phase Struktur des Perowskites aus.

4) Beschichtung mit Spiro-OMeTAD-Lösung (**HTL**)

In der Glove Box wird nach Tabelle **11** oder Tabelle **12** der Spiro-OmeTAD Präkursor vorbereitet. Die Spiro-Lösung wird mit einer Spritze und unpolarem PTFE Filter filtriert, um nicht gelöste Additive zu beseitigen. Der Filtriervorgang wird in einem Abzug mit Trockenluft durchgeführt, damit das Spiro (aus Tabelle **11**) oxidieren kann. Wird die Spiro Präkursorlösung aus Tabelle **12** verwendet, sorgt das Co-Dopant für die Oxidation des Spiros und der Filtriervorgang findet in der Glove Box statt.

Die FTO/c-TiO₂/m-TiO₂/Perowskit Substrate werden nach dem Ausheizen aus (3) auf Raumtemperatur abgekühlt. Auf die Mitte des Substrates wird die Spiro-Lösung (80 μ l) getropft und mit 4000 rpm für 10 s mit dem Spin Coater **2** rotationsbeschichtet. Die resultierende Schicht ist grünfarben bzw. violettfarben bei der Verwendung der Spiro-Präkursorlösung aus Tabelle **11** bzw. aus Tabelle **12**.

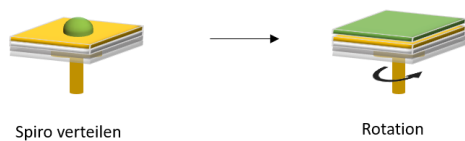


Abbildung 26: Skizze der Herstellung der Spiro Schicht.

Die FTO/c-TiO₂/m-TiO₂/Perowskit/Spiro Substrate werden über Nacht im Exsikkator (relative Feuchtigkeit ca. 3,8 %) gelagert, damit das Li Doping des Spiro-OMeTAD stattfinden kann.

5) Aufdampfen von Gold (**obere Elektrode**)

Durch Abwischen mit Acetonitril und Ankratzen mit einer Spatel wird die FTO bottom Schicht aus den Substraten vom Perowskit- und Spirofilm befreit. Die Oberfläche der Substrate wird mit einer Druckluftpistole von Kleinpartikeln befreit. Die Substrate werden in eine Goldmaske gesetzt und in die Aufdampfanlage gelegt. Gold wird in zwei Schritten auf die Substratoberfläche beschichtet. Im ersten Schritt wird 2 nm Gold mit einer Rate von 0,3 Å/s und im zweiten Schritt wird 50 nm Gold mit einer Rate von 1,2 Å/s auf das Substrat beschichtet.

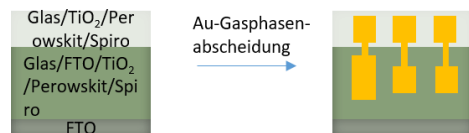


Abbildung 27: Skizze des Resultates aus der Goldverdampfung auf das FTO/c-TiO₂/m-TiO₂/Perowskit/Spiro Substrat. Der Perowskit und Spiro Film muss aus dem unteren FTO bottom Schicht mit Acetonitril und Kratzen mit Spatel entfernt werden. Das Substrat wird in eine Goldmaske gelegt und mit Gold verdampft. Die goldenen Flächen stellen die Goldschicht dar.

6) Messung am Solarsimulator

Die Parameter der hergestellten Perowskit Solarzellen werden mit Hilfe eines Solarsimulators und einer Spannungsquelle mit der Software ReRa Tracer3 gemessen. Zunächst wird das Substrat mit Silberlack kontaktiert. Als Anode dient die FTO Bottom Schicht. Diese Schicht wird mit Silberlack bedeckt. Die

Goldpixel auf der geätzten Seite auf dem Substrat dienen als Kathode. Die Goldpixel werden mit Silberlack mit der geätzten Seite kontaktiert.

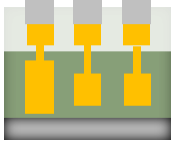


Abbildung 28: Die Goldpixel werden mit dem Silberlack mit dem Substrat auf der geätzten Seite überbrückt. Die FTO Bottom Schicht wird mit Silberlack bedeckt, um eine elektrische Brücke zur Spiro Schicht zu erzeugen. Die silberfarbenen Flächen stellen den Silberlack dar. Die drei Goldpixel haben eine Nummerierung von links nach rechts: Pixel 3, Pixel 2, Pixel 1.

Im Programm ReRa Tracer3 wird zunächst die Referenzzelle (RK5N6880) gemessen. Die gemessene Bestrahlungsstärke aus der Referenzzelle beträgt ca. 930 mW. Die Probe wird in einem Schaltkreis geschlossen. Die Spannungsquelle 1 ist ein SMU Keithley 2400. Dazu wird das Silberlack auf der Probenoberfläche an Goldpins aus der Spannungsquelle 1 kontaktiert. Eine Maske wird auf die gemessene Goldpixel ($0,09 \text{ cm}^2$) auf der Probe gelegt. Es wird in einem Spannungsbereich von $-0,1 \text{ V}$ und $1,2 \text{ V}$ (Vorwärts Scan) bzw. $0,1 \text{ V}$ bis $-1,2 \text{ V}$ (Rückwärts Scan) gemessen und die Probe währenddessen mit dem Solarsimulator SunLite™ AM1.5 bestrahlt.

Auf ITO Basis

Im Folgenden wird eine allgemeine Übersicht zur Herstellung von Perowskit Solarzellen der *n-i-p* Struktur auf ITO Basis erklärt.

Die ITO Substrate werden an einer Seite geätzt. Dazu wird die nicht zu ätzende Seite mit Kapton zugeklebt. Die freie Fläche wird mit Wattestäbchen und konz. HCl frei geätzt. Die Substrate werden im deionisiertem Wasser gewaschen.

Der Perowskit Präkursor wird wie in Tabelle 10 oben beschrieben angesetzt.

Die Spiro-OMeTAD Präkursor Lösung wird wie in Tabelle 11 oben beschrieben angesetzt.

Das Säubern der ITO Substrate wird wie oben beschrieben durchgeführt.

Nach dem Säubern der FTO Substrat Oberflächen werden diese additiv beschichtet.

1) Herstellung der SnO_2 Schicht.

Es wird $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ in Ethanol gelöst ($12,5 \text{ mg/ml}$). Die farblose Lösung wird in offenem Schraubdeckelglas mit Magnetrührer bei Raumtemperatur für 1h gerührt. Die SnCl_2 Lösung ($80 \mu\text{l}$) wird mit einer Eppendorffpipette auf die Mitte des ITO Substrates getropft. Die Rotationsbeschichtung wird mit einer Geschwindigkeit von 3000 rpm für 30 s durchgeführt. Die ITO/ SnO_2 Substrate werden ausgeheizt in zwei Schritten. Im ersten Schritt wird bei $100 \text{ }^\circ\text{C}$ für 30 min geheizt und im zweiten Schritt wird bei $150 \text{ }^\circ\text{C}$ für 1h geheizt.

2) Herstellung des Perowskit Filmes

Der Perowskit Film wird wie oben beschrieben dargestellt.

3) Herstellung der Spiro-OMeTAD Schicht

Die Spiro Schicht wird wie oben beschrieben hergestellt.

4) Goldverdampfung

Die Goldpixel werden wie oben beschrieben beschichtet.

Es werden in einer Stapel von Probe Solarzellen für die Ermittlung der photovoltaischen Eigenschaften und Elektrolumineszenz Eigenschaften hergestellt und halbe Solarzellen (ohne Spiro und Goldschicht) für das Messen am cAFM und Nano-IR fabriziert.

Das Spiro für die die Solarzellen aus Kapitel 4.1.3 wurde nach Tabelle 12 angesetzt.

5.3 Modifizieren des AFM-IR Gerätes

Das AFM Gerät wird umbegaut, um die Strahlen der Elektrolumineszenz aus den Perowskit Zellen resultierend aus Anlegen einer Spannung auf dieser abzufangen und in einem Detektor abzubilden. In der folgenden Abbildung 29 ist eine schematische Skizze des AFM Gerätes dargestellt und ein Realbild ist in Anhang 9 abgebildet. Für die IR Untersuchungen wird im Tapping Modus gearbeitet, um PiFM Signale zu bekommen.

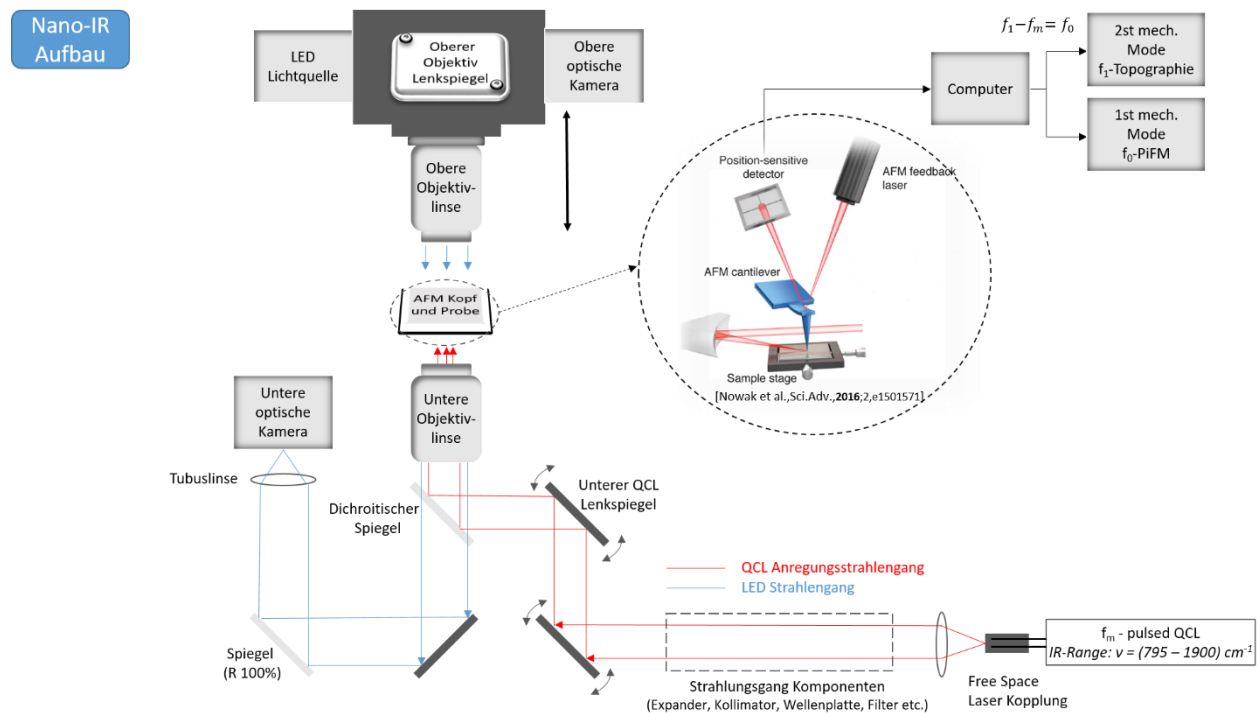


Abbildung 29: Schematischer Aufbau des AFM-IR Gerätes.

Im oberen Teil des AFMs befindet sich eine LED Quelle, die zur Beleuchtung der Probenoberfläche dient. Zusätzlich kann der Cantilever mit der LED Lampe beleuchtet werden. Das daraus resultierende Bild wird von der oberen optischen Kamera erstellt. Der obere Objektiv Lenkspiegel dient zur Justage der LED Lampe auf die Probe und dann auf die Kamera. Die obere Objektivlinse sammelt das reflektierende Licht

von Probe und Cantilever und fokussiert diesen auf einen Brennpunkt, welches sich nach Scharfstellung auf der Kamera befindet.

Ein anderer Teil des LED Lichtes dringt durch die Probe und wird von der unteren Objektivlinse parallelisiert. Das Licht transmittiert durch den dichroitischen Spiegel und wird von einem Spiegel (R 100 %) zur Tubuslinse gelenkt. Die Tubuslinse sammelt das Licht auf einen Brennpunkt und das Licht wird in der unteren optischen Kamera abgebildet.

Die Probe befindet sich unter dem AFM Kopf. Im AFM Kopf ist der AFM Feedback Laser, die PSD und der parabolische Spiegel integriert (Anhang **10** und Anhang **11**). Der AFM Laser bestrahlt den Cantilever und die PSD verfolgt die Verbiegung des Cantilevers (siehe Kapitel **2**). Im AFM Kopf befinden sich drei Schrauben für die Sensorausrichtung. Sie dienen alle dazu, den AFM Feedback Laser so auf den Cantilever zu bewegen, dass das stärk mögliche Signal auf dem PSD erhalten wird. Dabei wird die totale Intensität der reflektierenden Strahlen vom Cantilever auf den PSD durch drehen an den Schrauben maximiert. Der AFM Laser wird so eingerichtet, dass auf der PSD keine Imbalance vorhanden ist. Die Imbalance gibt die Differenz der intensität des AFM Lasers von der unteren und der oberen Hälfte auf dem PSD an.

Im unteren Teil des Aufbaus befinden sich die IR Laserkomponenten. Der Laser ist ein QCL (Quantenkaskadenlaser), der mit einer Repetitionsrate f_m Laserpulse ausstrahlt. Die ausgestrahlte IR-Wellenlänge des QCLs liegt zwischen 795 cm^{-1} - 1900 cm^{-1} . Das IR Licht wird von einer Sammellinse parallelisiert und von den unteren QCL Lenkspiegeln Richtung AFM Kopf gelenkt. Ein Spiegel im AFM Kopf reflektiert den IR Strahl in den parabolischen Spiegel. Der parabolische Spiegel fokussiert den Laserstrahl auf die Probe unter dem Cantilever. Die Anregung der Moleküle durch den IR Strahl induziert eine Oszillation des Cantilevers (siehe Kapitel **2**). Die photoinduzierte Kraftänderung (PiFM) oder die photothermisch induzierte Resonanz (PTIR) wird vom Cantilever in dessen erster Ordnung der mechanischen Verbiegung f_0 detektiert. Die topographische Änderung wird in der zweiten Resonanzmode f_1 des Cantilevers detektiert. Aus dem Gesamtsignal kann nach Gleichung das Topographiebild und das PiFM Bild aufgezeichnet werden. Mit diesem Aufbau werden die Perowskit Schichten aus den Solarzellen topographisch und auf IR Signale im nanometer Bereich untersucht.

Dieser oben genannten Aufbau werden optische Elemente hinzugefügt bzw. ausgetauscht, um das Detektieren der Elektrolumineszenz Strahlung der Perowskit Zellen mit dem Cantilever zu ermöglichen. Weiterhin wird für dieses Vorhaben im cAFM Modus gearbeitet.

Das Gehäuse des AFM-IR Gerätes hat eine Öffnung für optische Anschlüsse (Anhang **9**). Der Spiegel wird mit einem Beam Splitter ausgetauscht. Dieser soll bewirken, dass die Elektrolumineszenz Strahlung zu 30 % in die untere CCD Kamera reflektiert und 70 % durchgelassen wird. Eine Blende wird zur Blockierung des Lichtes in den SPCM eingebaut. Zwei Emissionsfilter (Bandpassfilter 769/41) mit einer optischen Dichte von 6 außerhalb des Wellenlängenbereiches $748,5 \text{ nm} - 789,5 \text{ nm}$ (Anhang **12**) werden montiert, um Lichtstrahlung wie vom AFM Laser zu blockieren und nur das Licht von der Probe Richtung Detektor durchzulassen. Der Kollimator koppelt das Licht in die Glasfaser. Von diesem aus wird das Licht von einem Single Photonen Zähler detektiert.

In Abbildung **30** ist die schematische Aufbauweiterung dargestellt.

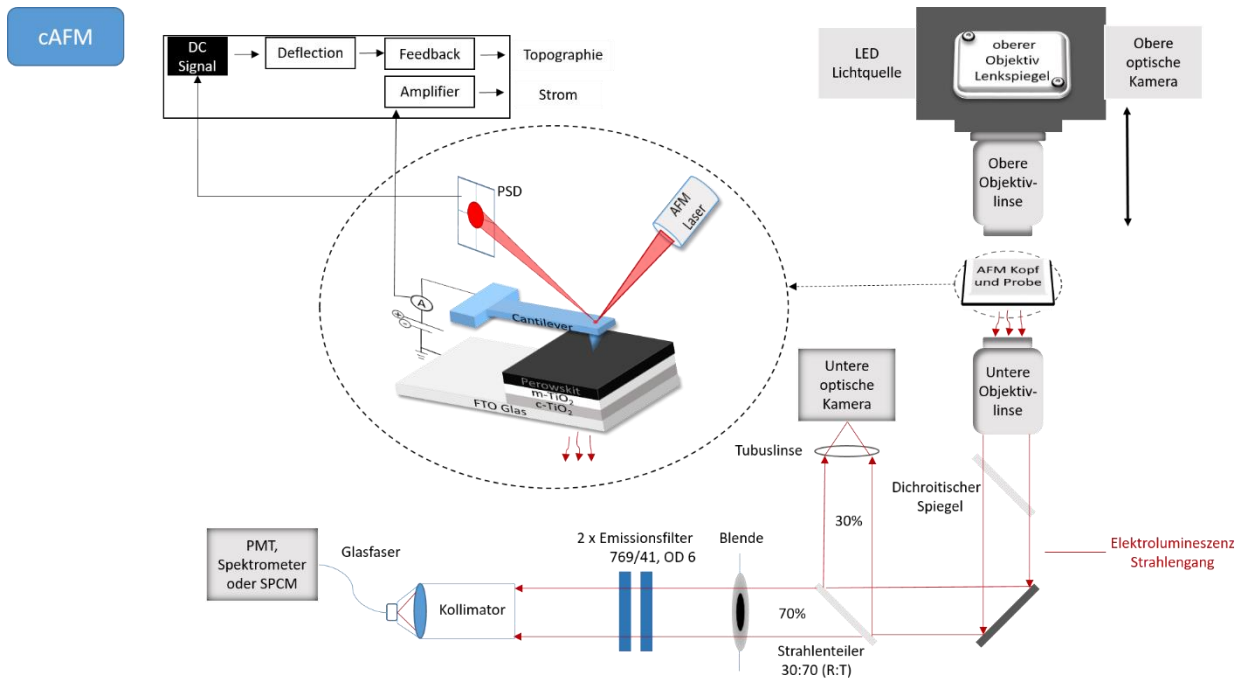


Abbildung 30: Schematischer Aufbau des cAFM Gerätes.

Bevor eine Messung mit der Probe durchgeführt wird, wird die Menge an detektiertem Licht von der Umgebung und dem AFM Laser auf den SPCM gemessen. Dazu wird an dem SPCM ein Funktionsgenerator angeschlossen. Der Funktionsgenerator gibt die Menge des Lichtes in einer Belichtungszeit von 1 s in den Einheiten Hz wieder. Je weiter der Cantilever von der unteren Objektivlinse entfernt ist, desto weniger AFM Laser Licht wird an den SPCM durchgelassen. Wird der Cantilever angenähert, ist ein Intensitätszuwachs des AFM Lasers zu erkennen. Um den SPCM nicht zu sättigen und um ein niedrigeres Signal-zu-Rausch Verhältnis bzw. das Überdecken von den Elektrolumineszenz Strahlen durch das AFM Laser Licht zu verhindern, wird in den AFM Kopf ein weiterer zu dem schon vorhandenen Absorptionsfilter (Langpassfilter *RG850*) eingebaut (Anhang 8). Der Absorptionsfilter dient zur Abschwächung des AFM Laser Lichtes (siehe 4.3 Messung 8-10)

Die Photodiode kann leicht durch einen Spektrometer ersetzt werden. In diesem Aufbau wird der AFM Laser spektral aufgelöst. Zudem wird eine Perowskit Solarzelle auf die Objektivlinse befestigt und eine Spannung angelegt. Die Elektrolumineszenz wird spektral aufgelöst. Somit wird die Überschneidung der beiden Strahlen im Spektrum verglichen.

In Tabelle 14 sind die Messungen des AFM Laserstrahls und der Perowskit Solarzelle mit der Angabe der Belichtungszeit, Anzahl der Messungen und der daraus ermittelten Durchschnittswerte (Average), Anzahl der Bandpassfilter, die Distanz des Cantilevers zum Deckglas und ob eine Dunkelmessung durchgeführt wurde angegeben. Die Ergebnisse sind in Kapitel 3.3 dargestellt.

Tabelle 14: Messung des AFM Laserstrahls und der Elektrolumineszenz der Proben mit dem Spektrometer.

Messungen	Belichtungszeit / s	Average	769/41 Bandpassfilter	Cantilever Distanz zum Deckglas / μm	Dunkelmessung
1 (Laser)	$8 \cdot 10^{-3}$	3	Keine	2000	Nein
2 (Laser)	10	3	1 x	2000	Ja
3 (Laser)	10	3	1 x	0,001 (Kontaktmodus)	Ja
4 (Laser)	10	3	2 x	0,001 (Kontaktmodus)	Ja
5 (Laser rechts)	10	3	2 x	0,001 (Kontaktmodus)	Ja
6	1	3	Keine	-----	Ja
7	1	3	2 x	-----	Ja

5.4 Charakterisierungsmethoden

5.4.1 UV-VIS-Spektroskopie und Schichtdickenbestimmung

Die Proben für die UV-VIS Spektroskopie werden wie in Kapitel **5.2** beschrieben dargestellt. Es findet keine Spiro und Goldbeschichtung statt. Die Referenzzelle wird nicht mit Perowskit, Spiro und Gold beschichtet.

Das Ausheizen der Proben (Schritt 2) erfolgte bei 100°C für 40 min.

Die Temperatur in der Glove Box ist $25,3^{\circ}\text{C}$, der N_2 -Luftdruck ist 2 bar und die Luftfeuchtigkeit ist 12 ppm.

Das Absorptionsspektrum wird mit dem *Spectrometer Lambda 9000* von *Perkin Elmer* aufgenommen.

Die Schichtdicke des Perowskit Filmes wird mit dem Profilometer *KLA Tencor Stylus-Profile r Modell P7* bestimmt. Dazu wird das Glas wie in Kapitel **5.2** beschrieben gereinigt. Unmittelbar nach der UVO Behandlung wird das Glas wie in Kapitel **5.2** beschrieben mit Perowskit durch Rotationsbeschichtung aufgetragen. Mit einer Kanüle wird auf die Perowskitoberfläche gekratzt und die Differenz der Höhen wird gemessen.

5.4.2 Bestimmung der Wellenlänge der Elektrolumineszenz

Für die Bestimmung der Elektrolumineszenz werden Proben wie in Kapitel **5.2** beschrieben hergestellt.

Die Probe wird an einem Multifunktionsgerät (SMU) *Keithley 2450* kontaktiert. Der Pluspol ist das Goldpixel (Rückseitenkontakt) und der Minuspol ist der FTO Frontkontakt. Die ausgegebene Spannung des SMU beträgt 1,5 V für Solarzelle mit FTO Basis und 5 V für die Solarzelle mit ITO basis. Das emittierte Licht wird im Kollimator gesammelt und das Licht wird in die Glasfaser gekoppelt. Das Licht wird spektral aufgelöst mit Spektrometer und das Ergebnis im Computer ausgewertet. In Abbildung **31** ist eine Skizze des Aufbaus und in Anhang **14** der praktische Aufbau dargestellt.

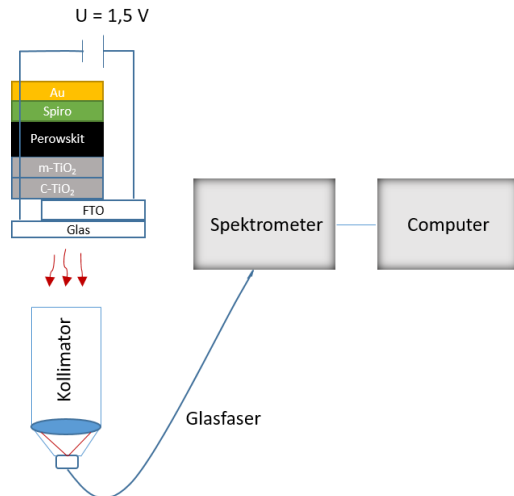


Abbildung 31: Skizze zum verwendeten Aufbau der Bestimmung der Wellenlänge der Elektrolumineszenz der Solarzellen mit der Perowskitzusammensetzung $Rb_{0,05}Cs_{0,05}(FA_{0,83}MA_{0,17})_{0,9}Pb(I_{0,83}Br_{0,17})_3$.

5.4.3 cAFM Messungen

Für die Messung **1,2** und **3** wurden halbe Solarzellen hergestellt, d.h. die Beschichtung von Spiro und Gold wurde nicht durchgeführt. Die Solarzellen auf dünnen FTOs (von *Solaronix*) mit den selben Schichten sind in Messung **4** ausgewertet worden.

Das AFM ist ein *JPK NanoWizard[®] 4*. Es wurde im Quantitative Imaging Mode (QITM) gemessen. In diesem Modus wird für jeden gemessenen Pixel eine Kraft-Abstandskurve durchgeführt. Der Sollwert bestimmt die Kraft des Cantilevers, mit der es auf die Probenoberfläche sich ausdehnt, bevor der Cantilever zurückgezogen wird. Die Z-Länge gibt an, auf welcher Distanz der Cantilever zur Probenoberfläche gehalten wird. Die Pixelzeit bestimmt die Zeit für die Ausdehnung und Zurückziehen des Cantilevers pro Pixel. Eine Bias Spannung zwischen Spitze des Cantilevers und der Probe angelegt. Während des Scans wird der Strom gemessen. Für Messungen muss die Probe mit dem Probenhalter mit Kupferband und Silberlack kontaktiert werden. Der Widerstand von Probe und Halter beträgt $R < 40 \Omega$.

Der Cantilever ist von *Bruker: SCM-PIT V2* und die Spitze ist Pt-Ir beschichtet.

Die Parameter für die Einstellung des cAFM sind in Kapitel **4.4** unter den jeweiligen Abbildungen gegeben.

5.4.4 IR Messungen

Glas (1 cm x 1 cm x 1mm) wird durch Sputtering mit Gold (60 nm) beschichtet (Referenzsubstrat). Die Perowskit Präkursor Lösung wird wie in Kapitel 5.2 beschrieben angesetzt. Die Beschichtung des Perowskit Filmes auf die Goldschicht erfolgt wie in 5.2 mit dem Perowskit-Präkursor (14 μ l) und Chlorbenzol (45 μ l) mittels Rotationsbeschichtung.

5.4.4.1 IR-Spektroskopie

Glas (1 cm x 1 cm x 1mm) wird durch Sputtering mit Gold (60 nm) beschichtet (Referenzsubstrat). Die Perowskit Präkursor Lösung wird wie in Kapitel 5.2 beschrieben angesetzt. Die Beschichtung des Perowskit Filmes auf die Goldschicht erfolgt wie in 5.2 mit dem Perowskit-Präkursor (14 μ l) und Chlorbenzol (45 μ l) mittels Rotationsbeschichtung.

Es wird ein Infrarot-Spektrum von den Proben aufgenommen. Das Gerät ist *Vertex 70* von *Bruker*.

5.4.4.2 Nano-IR Messungen

Die Messungen werden mit *MolekularVista* von *Anfatec* durchgeführt.

Es wird ein Objektträger auf den Halter unter dem AFM Kopf platziert. Der Cantilever *SD-NCH-Au25-W* von *NanoSensorsTM* wird in den AFM Kopf befestigt. Als Feedback Modus wird PiFM gewählt. Der PiFM Modus wird so gewählt, dass der Feedback Modus die zweite Ordnung der Eigenschwingung (ca. 1500 kHz) des Cantilevers ist und der Detektions Modus die erste Ordnung der Eigenmode (ca. 250 kHz) des Cantilevers ist. Aus dem Feedback Modus wird die Information für die Topographie extrahiert und aus dem Detektionsmodus leitet sich das PiFM Signal ab. Der AFM Laser wird auf die Spitze des Cantilevers fokussiert, sodass auf den PSD die totale Intensität maximal ist und die Imbalance null ist. Die Imbalance gibt die Position des reflektierten AFM Lasers auf der Photodiode an. Der Cantilever wird an den Objektträger angenähert. Der QCL Laser muss auf die Spitze des Cantilevers mit Hilfe des parabolischen Spiegels und Pointerlaser in der Wellenlänge $\nu = 1020 \text{ cm}^{-1}$ (Schwingung von Glas) justiert werden. Nach der Justage wird die Probe auf den Halter platziert. Der Cantilever wird angefahren.

Der Sollwert stellt den z Abstandsregelkreis ein. Die Oszillation der Amplitude wird vom Abstandsregelkreis bei einem bestimmten Prozentwert konstant gehalten. Der integrale Regler K_i und der proportionale Regler K_p sorgen dafür, dass der Sollwert erhalten bleibt.

Für die erste Nano-IR Messung wird ein Sollwert von 80 %, $K_i = 0,5 \text{ 1/dt}$ und $K_p = 400 \text{ 1/dt}$ gewählt.

Für die zweite Nano-IR Messung wird ein Sollwert von 83 %, $K_i = 0,5 \text{ 1/dt}$ und $K_p = 300 \text{ 1/dt}$ gewählt.

6. Schlussfolgerung und Ausblick

Das erste Ziel der Arbeit war es, die Perowskit-Solarzellen von *Saliba et. al.* zu reproduzieren.^[15] Es konnten zwar Solarzellen mit der Perowskit-Zusammensetzung $\text{Rb}_{0,05}\text{Cs}_{0,05}(\text{FA}_{0,83}\text{MA}_{0,17})_{0,9}\text{Pb}(\text{I}_{0,83}\text{Br}_{0,17})_3$ erfolgreich hergestellt werden, jedoch hatten die Zellen keine hohen Effizienzen von über 20 % wie in der Literatur erwähnt. Die Untersuchung der photovoltaischen Eigenschaften dieser Zellen in Kapitel 4.1 deuten auf Löcher auf der Perowskit-Oberfläche hin. Eine Möglichkeit hier, um Perowskit-Schichten mit wenigeren Löchern zu erhalten, könnte das Nutzen der Methode des Gas Quenching sein.^[28, 30] Um diese Methode in unserer Glove Box zu realisieren, muss an den Spin Coater eine Stickstoff-Pistole montiert werden. Dies sollte leicht zu realisieren sein. Eine weitere Änderung für die Herstellung von besseren Solarzellen wäre eine bessere Kontrolle der Glove Box Parameter, um den Sauerstoff- und Wassergehalt in unserer Glove Box unter 1 ppm zu halten, wie es *Saliba et. al.* beschreiben.

Die Solarzellen zeigten starke Lumineszenz bei Anlegen einer externen Spannung. Für Messungen der Elektrolumineszenz im nanometer Bereich ist diese stabile Perowskit-Zusammensetzung zu empfehlen. Jedoch konnten wir keine Messungen dieser Art erfolgreich durchführen. Das Problem könnte eine zu niedrigere Intensität der Elektrolumineszenz im nanometer Bereich der Zellen sein, sodass diese Signale im Hintergrundrauschen der Photodiode untergehen. Die in dieser Arbeit verwendete Photodiode hat hohe Detektionsquanteneffizienzen im Emissionswellenlängenbereich der Solarzellen und wurde daher zunächst verwendet. Jedoch zeigt die Abschätzung in Kapitel 4.4, dass die Intensität der Lumineszenz, welches an den Detektor ankommt, zu schwach sein könnten. Eine Lösung wäre in dem Fall eine Photodiode mit niedrigerem Hintergrundrauschen.

Falls die Messungen der Elektrolumineszenz im nanometer Bereich möglich werden sollten, bietet die Nano-IR Technik ergänzende Informationen über die Perowskit-Oberfläche. In Kapitel 4.5.2 ist zu sehen, dass eine bevorzugte Verteilung der organischen Komponenten auf der Perowskit-Oberfläche existieren. Abhängig dieser chemischen Verteilung sind eventuell unterschiedliche Intensitäten der Elektrolumineszenz zu beobachten. Dies ist jedoch eine Hypothese, die noch überprüft werden muss.

7. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Literaturwerte für photovoltaische Parameter und der Shockley-Queisser Wert für Perowskit-Solarzellen.....	12
Tabelle 2: Literaturwerte für Bandlücken E_g von Perowskit Filmen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen.....	18
Tabelle 3: Messungen der Intensität der AFM Laserstrahlen mit der Photodiode mittels Funktionsgenerator.....	24
Tabelle 4: Statistische Größen aus der cAFM Messung 1, 2 und 3	27
Tabelle 5: Statistische Größen aus der cAFM Messung 4	28
Tabelle 6: IR-Schwingungsmoden des RbCsFAMA Perowskit Filmes im Wellenlängenbereich von 900 cm^{-1} – 1800 cm^{-1}	30
Tabelle 7: Chemikalien, Materialien und Lösungsmittel.....	34
Tabelle 8: optische Bauelemente für die Erweiterung des Nano-IRs.....	35
Tabelle 9: Die für die Arbeit verwendeten Ausrüstungen.....	35
Tabelle 10: Beispiel für RbCsFAMA Perowskit Präkursor Einwaage.....	37
Tabelle 11: Beispiel für Spiro Einwaage.....	37
Tabelle 12: Beispiel für Co-dotierte Spiro Einwaage.....	37
Tabelle 13: Programm zum Sintern der c-TiO ₂ Schicht.....	38
Tabelle 14: Messung des AFM Laserstrahls und der Elektrolumineszenz der Proben mit dem Spektrometer.....	45

8. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: a) Die Struktur des Perowskites ABX_3 . Die Zelle besteht aus eckenverknüpften BX_6 Oktaedar und aus das größere Kation A, welches die Kubokteadarlücke besetzt. b) Einheitszelle des kubischen $MAPbI_3$ Perowksites. MA besetzt die A Seite, Pb besetzt die B Seite und die Halogenide besetzen die X Seite. ^[18] 3

Abbildung 2: Toleranzfaktor der Struktur $APbI_3$ für A als Alkalimetalle bzw. MA und FA. Der Toleranzfaktor der photoaktiven schwarzen α -Phase ist mit grauen gestrichelten Linien markiert und liegt zwischen $t = 0,8 - 1$. Ungefüllte Kreise repräsentieren $APbI_3$ -Strukturen mit photoinaktiven Phasen und gefüllte Kreise repräsentieren $APbI_3$ -Strukturen mit photoaktiven Phasen. Rb ist nah an der Grenze zur photoaktiven Phase (roter Kreis), daher ist dieser ein Kandidat für das Beimischen in das Perowskit-Gitter. ^[21] 5

Abbildung 3: a) Aufbau einer Perowskit-Solarzelle. Fluor-dotiertes Zinnoxid dient als TCO ^[23] b) Energiediagramm der utnerschiedlichen Schichten. Licht regt Elektronen e^- im Valenzband des Halbleiters $MAPbI_3$ in den Leitungsband an. Das Elektron hinterlässt ein Loch h^+ . Die Ladungsträger werden vom TiO_2 bzw. Spiro-OMeTAD getrennt und rekombinieren an der Grenzfläche HTM/Au ^[22]. c) Bandkrümmung zwischen den unterschiedlichen Schichten bei der Trennung der Ladungsträger. Das angeregte Elektron wandert in den energetisch günstigeren Leitungsband E_{CB} des m- TiO_2 . Das Elektron aus dem Valenzband des HTL fällt in den energetisch günstigeren Valenzband E_{VB} des Perowskites, wobei es ein Loch h^+ im HTL hinterlässt (Hüpfmechanismus des Lochs). 6

Abbildung 4: Schematischer Aufbau des AFM. Die Laserdiode emittiert Licht auf den Cantilever. Das Licht reflektiert auf die PSD. Die Spitze des Cantilevers rastert über die Probe. Bei Verbiegung des Cantilevers bedingt durch die Topographie der Probe ändert sich die Position des reflektierten Lichtes und somit das AB-Signal aus der Laserdiode auf der PSD. Der PI-Regler reagiert auf diese Änderung und kontrolliert die Höhe des Cantilevers durch den Z-Aktor. Der X-Y Scanner bewegt die Probe. ^[26] 8

Abbildung 5: Schematischer Aufbau des cAFMs. Skizze entlehnt nach ^[27]. 9

Abbildung 6: a) Stromdichte-Spannung-Charakteristik der $Rb_{0,05}Cs_{0,05}(FA_{0,83}MA_{0,17})_{0,9}Pb(I_{0,83}Br_{0,17})_3$ Solarzellen mit mesoporöser und planarer TiO_2 -Schicht unter ca. 900 mW AM1.5 Bestrahlung. Gezeigt ist der Mittelwert der J-U-Kurven der gemessenen Pixel aus den Zellen und die JU-Kurve der Siegerzelle mit der höchsten PCE. B) Die Parameter sind in der Tabelle dargestellt. Die Schichten der Solarzelle sind Glas/FTO/c- TiO_2 /m- TiO_2 /Perowskit/Spiro/Gold. 12

Abbildung 7: a) Stromdichte-Spannung-Charakteristik der $Rb_{0,05}Cs_{0,05}(FA_{0,83}MA_{0,17})_{0,9}Pb(I_{0,83}Br_{0,17})_3$ Solarzellen mit planarer SnO_2 -Schicht unter ca. 900 mW AM1.5 Bestrahlung. Gezeigt ist der Mittelwert der J-U-Kurven der gemessenen Pixel aus den Zellen und die JU-Kurve der Siegerzelle mit der höchsten PCE. b) Die Parameter sind in der Tabelle dargestellt. Die Schichten der Solarzelle sind Glas/ITO/ SnO_2 /Perowskit/Spiro/Gold. 14

Abbildung 8: a) Stromdichte-Spannung-Charakteristik der $Rb_{0,05}Cs_{0,05}(FA_{0,83}MA_{0,17})_{0,9}Pb(I_{0,83}Br_{0,17})_3$ Solarzellen mit mesoporöser und planarer TiO_2 -Schicht unter ca. 900 mW AM1.5 Bestrahlung. Gezeigt ist der Mittelwert der J-U-Kurven der gemessenen Pixel aus den Zellen und die JU-Kurve der Siegerzelle mit der höchsten PCE. b) Die Parameter sind in der Tabelle eingetragen. Die Schichten der Solarzelle sind Glas/FTO/c- TiO_2 /m- TiO_2 /Perowskit/Spiro/Gold. Verglichen wird die J-U-Kurve und die jeweiligen Parameter von Solarzellen auf Basis von dünnem FTO (Dicke 170 μm) und auf FTO Pelkington 7 Ω (Dicke 2,2 mm) 15

Abbildung 9: UV-VIS Spektroskopie der Perowskit Probe mit der Perowskitzusammensetzung $\text{Rb}_5\text{Cs}_5(\text{FAPbI}_3)_{73}(\text{MAPbBr}_3)_7$. Die Probe ist eine halbe Solarzelle. Als Referenz wurde eine halbe Solarzelle ohne die Perowskit Schicht gemessen, um nur die spektrale Eigenschaften der Perowskit Schicht zu bekommen. Hintergrundrauschen wurde vom Probenspektrum abgezogen..... 16

Abbildung 10: Tauc-Plot (schwarz) des UV-VIS Spektrums der Perowskit Probe mit der Annahme, dass direkte elektronische Übergänge in der Perowskit Schicht stattfinden. Der lineare Teil des Plots wird extrapoliert (orange) und der x-Achsenabschnitt gibt die Bandlücke $E_g = 1,63 \text{ eV}$ an. Die lineare Extrapolation wurde in dem schwarzen Rechteck durchgeführt. 17

Abbildung 11: Leuchtende Perowskit Solarzelle bei Anlegen einer Spannung. Der leuchtende Bereich ist eine Goldpixel auf der Zelle. Es sind unterschiedliche Goldpixel a) und b) auf der selben Solarzelle zu sehen. 18

Abbildung 12: Das Spektrum der Elektrolumineszenz für Perowskit Solarzelle mit a) FTO und b) ITO (b) als Basis. Die Intensität ist in Counts der Photonen in Abhängigkeit der Wellenlänge λ eingetragen. Die Wellenlänge $\lambda_{\text{max}} = 760$ bzw. $\lambda_{\text{max}} = 761$ mit der höchsten Intensität wurde mittels Gauß-Fit ermittelt. ... 19

Abbildung 13: AFM Laserspektren resultierend aus a) Messung 1 und b) Messung 2 . Die Intensität ist in Abhängigkeit der Wellenlänge eingetragen. Der Cantilever ist $2000 \mu\text{m}$ über dem Objektivträger. Dies verhindert, dass zu hohe Laserstrahlintensitäten vom Spektrometer erfasst werden. In Messung 1 ist kein Bandpassfilter vor dem Spektrometer eingebaut worden. Für Messung 2 wurde ein Bandpassfilter eingebaut. Mit dem Einbau des Bandpassfilters gelangen die beiden intensivstärksten Lasersignale ($\lambda = 882,7 \text{ nm}$ und $\lambda = 882,7 \text{ nm}$) nicht an den Spektrometer. Jedoch ist ein AFM Lasersignal bei $792,3 \text{ nm}$ zu erkennen. Die roten Pfeile im eingefügten Bild im Graphen stellen die AFM Laserstrahlen dar..... 20

Abbildung 14: Spektren vom AFM Laser im Kontaktmodus des Cantilevers auf einem Objektivträger und von der Elektrolumineszenz einer Perowskit Solarzelle. Die roten Pfeile stellen die AFM Laserstrahlen dar. Der rote Kreis stellt den Fokus des AFM Lasers auf dem Cantilever dar. A): Messung des AFM Laser Signals mit einem Bandpassfilter (Messung 3). b) Messung des AFM Laser Signals mit zwei Bandpassfiltern (Messung 4). c) Messung des AFM Laser Signals mit zwei Bandpassfiltern. Im Unterschied zu den vorherigen Messungen wurde hier der Fokus des AFM Laserstrahls auf die Mitte des Cantilevers verschoben (Messung 5). d) Spektrum der Elektrolumineszenz aus der Probe. Gemessen ohne Bandpassfilter (Messung 6, rot) und mit zwei Bandpassfiltern (Messung 7, schwarz). Das Zentrum der Wellenlängen der beiden Kurven wurde mit einem Gauß Fit (blaue Fitkurve für Messung 6 und grüne Fitkurve für Messung 7) ermittelt. BP ist eine Abkürzung für Bandpassfilter. Das Bild im Spektrum zeigt die Schichten der Perowskit Solarzelle, an der eine Spannungsquelle angelegt wurde. Das Cantilever Bild wurde mit der Beleuchtung der LED Lampe von der oberen CCD Kamera aufgenommen..... 22

Abbildung 15: Vergleich des AFM Lasersignals mit zwei Bandpassfiltern im Aufbau mit dem Elektrolumineszenz Spektrum der Proben. Die Intensität der jeweiligen Strahlen ist in Abhängigkeit der Wellenlänge. Das rote Signal stellt das Elektrolumineszenz Signal ohne Bandpassfilter, das schwarze Signal stellt das Elektrolumineszenz Signal mit zwei Bandpassfiltern im AFM Aufbau und das blaue Signal stellt das AFM Lasersignal mit zwei Bandpassfiltern dar. BP und EL sind Abkürzungen für Bandpassfilter bzw. Elektrolumineszenz. 23

Abbildung 16: a) Topographie (links) und das Strombild (rechts) aus der cAFM Messung 1. Die Einstellungen dieser Messung sind: Sollwert: 20nN , Z-Länge: 500 nm , Pixelzeit: 10ms Bildbreite: $5\mu\text{m}$, Pixelauflösung: 128 px , Bias Spannung: 0V . b) Topographie (links) und das Strombild (rechts) aus der cAFM Messung 2. Die Einstellungen dieser Messung sind: Sollwert: 20nN , Z-Länge: 500 nm , Pixelzeit: 10ms , Bildbreite: $5\mu\text{m}$, Pixelauflösung: 128 px , Bias Spannung: 0V . c) Topographie (links) und das Strombild

(rechts) aus der cAFM Messung 3 . Die Einstellungen dieser Messung sind: Sollwert: 20nN, Z-Länge: 500 nm, Pixelzeit: 10ms, Bildbreite: 5 μm , Pixelauflösung: 128 px, Bias Spannung: 1,5 V.	26
Abbildung 17: a) Topographie und b) das Strombild aus der cAFM Messung 4 . Die Einstellungen dieser Messung sind: Sollwert: 20nN, Z-Länge: 150 nm, Pixel Zeit: 5ms, Bildbreite: 5 μm , Pixelauflösung: 256 px, Bias Spannung: 2 V.....	27
Abbildung 18: Reflexions Infrarot Spektrum von $\text{Rb}_{0,05}\text{Cs}_{0,05}(\text{FA}_{0,83}\text{MA}_{0,17})_{0,9}\text{Pb}(\text{I}_{0,83}\text{Br}_{0,17})_3$ im Wellenlängenbereich $\nu = 1300 \text{ cm}^{-1} - 1800 \text{ cm}^{-1}$	29
Abbildung 19: Nano-IR Messung 1 . a) Topographie der Perowskit Oberfläche mit der Zusammensetzung $\text{Rb}_{0,05}\text{Cs}_{0,05}(\text{FA}_{0,83}\text{MA}_{0,17})_{0,9}\text{Pb}(\text{I}_{0,83}\text{Br}_{0,17})_3$ gemessen mit dem Nano-IR. b) Das dazu korrelierende PiFM Signal zeigt die IR-Detektion bei einer Wellenlänge von $\nu = 1450 \text{ cm}^{-1}$ korrespondierend mit der Anregung der Deformationsschwingung von MA^+ . c) und d) Die IR Spektren für die jeweiligen Punkte auf dem Topographie Bild sind dargestellt.	31
Abbildung 20: Nano-IR Messung 2 . a) Topographie der Perowskit Oberfläche mit der Zusammensetzung $\text{Rb}_{0,05}\text{Cs}_{0,05}(\text{FA}_{0,83}\text{MA}_{0,17})_{0,9}\text{Pb}(\text{I}_{0,83}\text{Br}_{0,17})_3$ gemessen mit dem Nano-IR. b) Das dazu korrelierende PiFM Signal zeigt die IR-Detektion bei einer Wellenlänge von $\nu = 1700 \text{ cm}^{-1}$ korrespondierend mit der Anregung der Schwingung von FA^+ . c) d) Die IR Spektren für die jeweiligen Punkte auf dem Topographie Bild sind dargestellt.	32
Abbildung 21: Die Oberfläche des geätzten FTO Substrates ist dargestellt.	36
Abbildung 22: Position des Scotch Tapes.	38
Abbildung 23: Schematische Darstellung des Spin Coating Vorgangs für die Beschichtung mit c-TiO ₂ . Die hellere graue Fläche stellt das FTO Substrat und die dunkel grau gefüllte Flächen stellen die c-TiO ₂ Schicht dar.	38
Abbildung 24: : Schematische Darstellung des Spin Coating Vorgangs für die Beschichtung mit 30 NR-D Paste. Der weiße Tropfen und die weiße Schicht stellt die Titanatpaste dar.....	39
Abbildung 25: Skizze zur Herstellung des Perowskit Filmes. Der gelbe Tropfen stellt die Perowksit Präkursor Lösung dar. Der blaue Tropfen stellt das Antisolvent Chlorbenzol dar. Das Antisolvent wäscht die Präkursor Schicht von überschüssigem Lösungsmittel wie DMF und DMSO frei. Es entsteht der hellbraune Zwischenphasenfilm des Perowksits. Nach Ausheizen des Substrates kristallisiert die Perowksit Struktur in die schwarze α -Phase.	39
Abbildung 26: Skizze der Herstellung der Spiro Schicht.	40
Abbildung 27: Skizze des Resultates aus der Goldverdampfung auf das FTO/c-TiO ₂ /m-TiO ₂ /Perowskit/Spiro Substrat. Der Perowksit und Spiro Film muss aus dem unteren FTO bottom Schicht mit Acetonitril und Kratzen mit Spatel entfernt werden. Das Substrat wird in eine Goldmaske gelegt und mit Gold verdampft. Die goldenen Flächen stellen die Goldschicht dar.	40
Abbildung 28: Die Goldpixel werden mit dem Silberlack mit dem Substrat auf der geätzten Seite überbrückt. Die FTO Bottom Schicht wird mit Silberlack bedeckt, um eine elektrische Brücke zur Spiro Schicht zu erzeugen. Sie silberfarbenen Flächen stellen den Silberlack dar. Die drei Goldpixel haben eine Nummerierung von links nach rechts: Pixel 3, Pxl 2, Pixel 1.....	41
Abbildung 29: Schematischer Aufbau des AFM-IR Gerätes.....	42
Abbildung 30: Schematischer Aufbau des cAFM Gerätes.....	44
Abbildung 31: Skizze zum verwendeten Aufbau der Bestimmung der Wellenlänge der Elektrolumineszenz der Solarzellen mit der Perowskitzusammensetzung $\text{Rb}_{0,05}\text{Cs}_{0,05}(\text{FA}_{0,83}\text{MA}_{0,17})_{0,9}\text{Pb}(\text{I}_{0,83}\text{Br}_{0,17})_3$	46

9. Anhang

Anhang 1

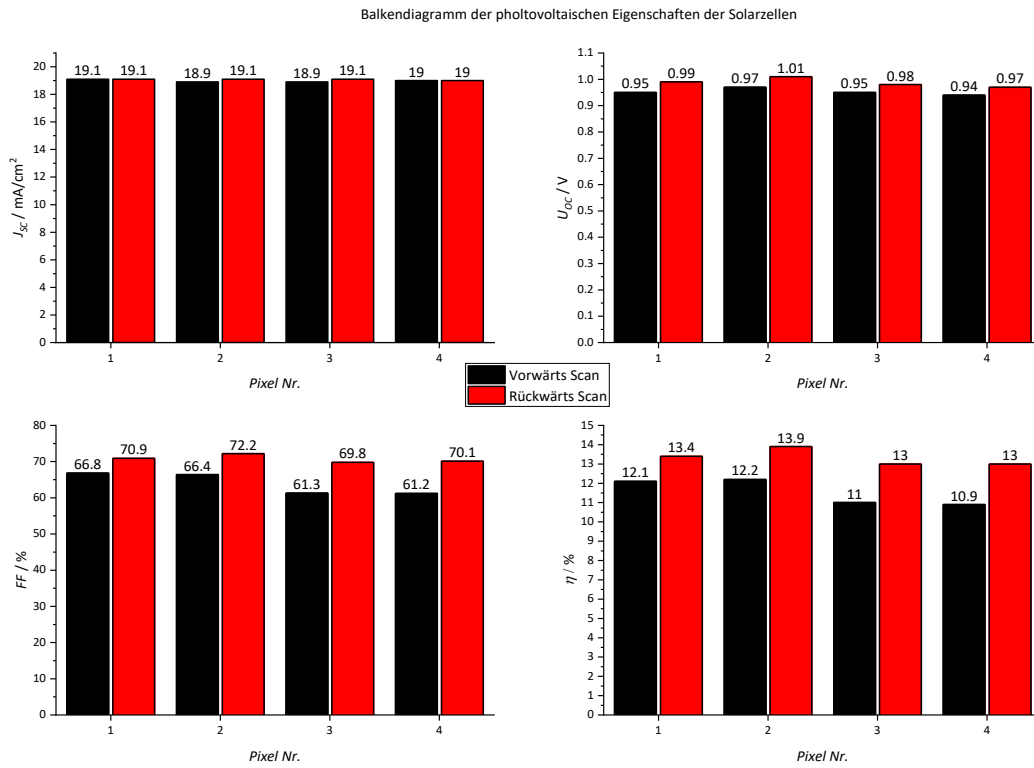


Abbildung 32: Histogramm der einzelnen Parameter der photovoltaischen Parameter der Solarzellen.

Anhang 2

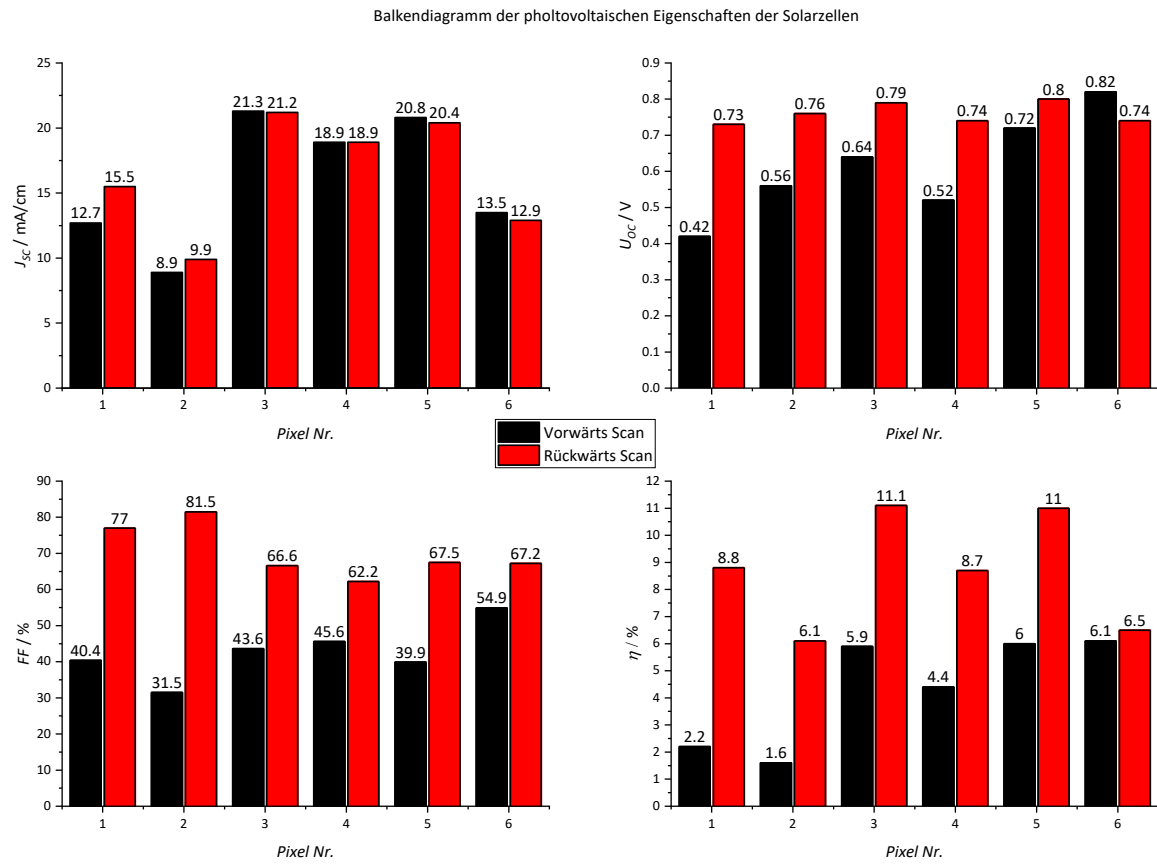


Abbildung 33: Histogramm der einzelnen Parameter der photovoltaischen Parameter der Solarzellen.

Anhang 3

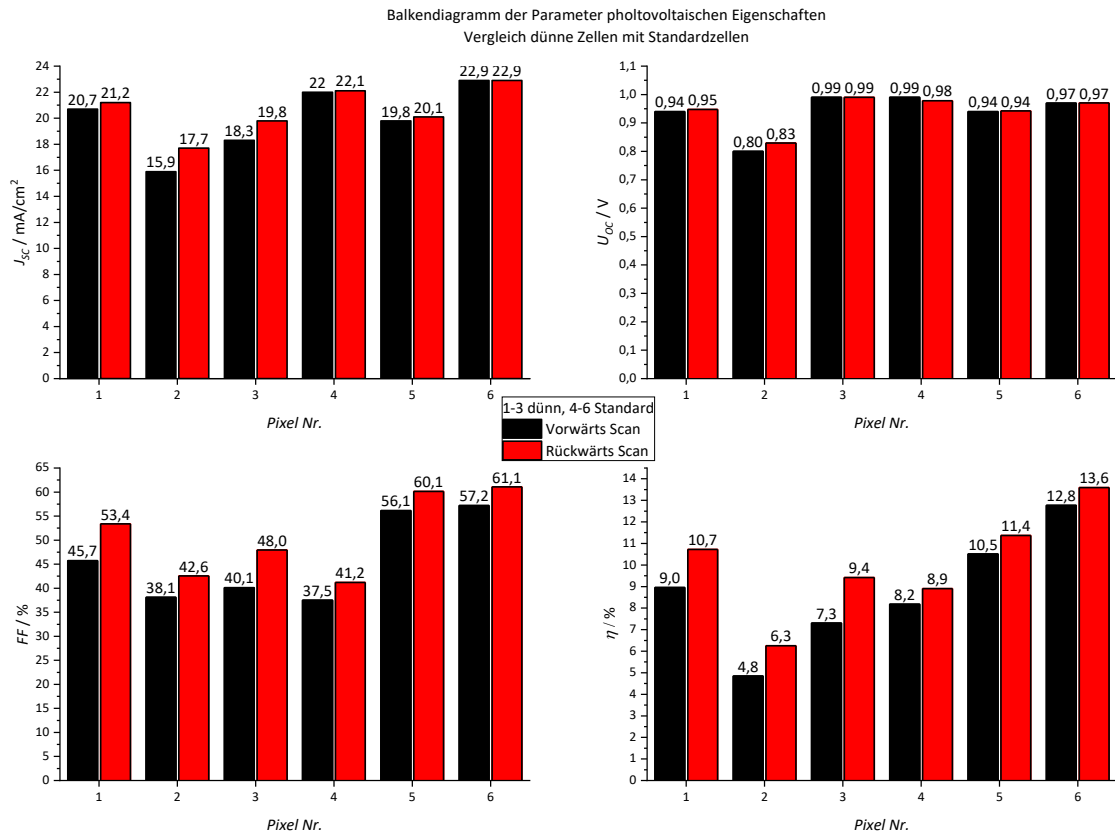


Abbildung 34: Histogramm der einzelnen Parameter der photovoltaischen Parameter der Solarzelle.

Anhang 4

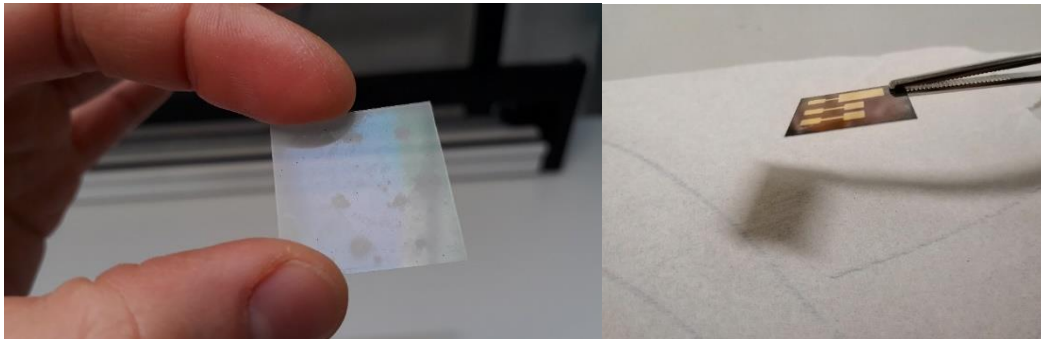


Abbildung 35: Links ist das kundenspezifisch bestellte FTO Substrat mit einer Dicke von 170 μm zu sehen. Rechts ist eine Perowskit Solarzelle mit dem Grundbaustein von dünnen FTO.

Anhang 5

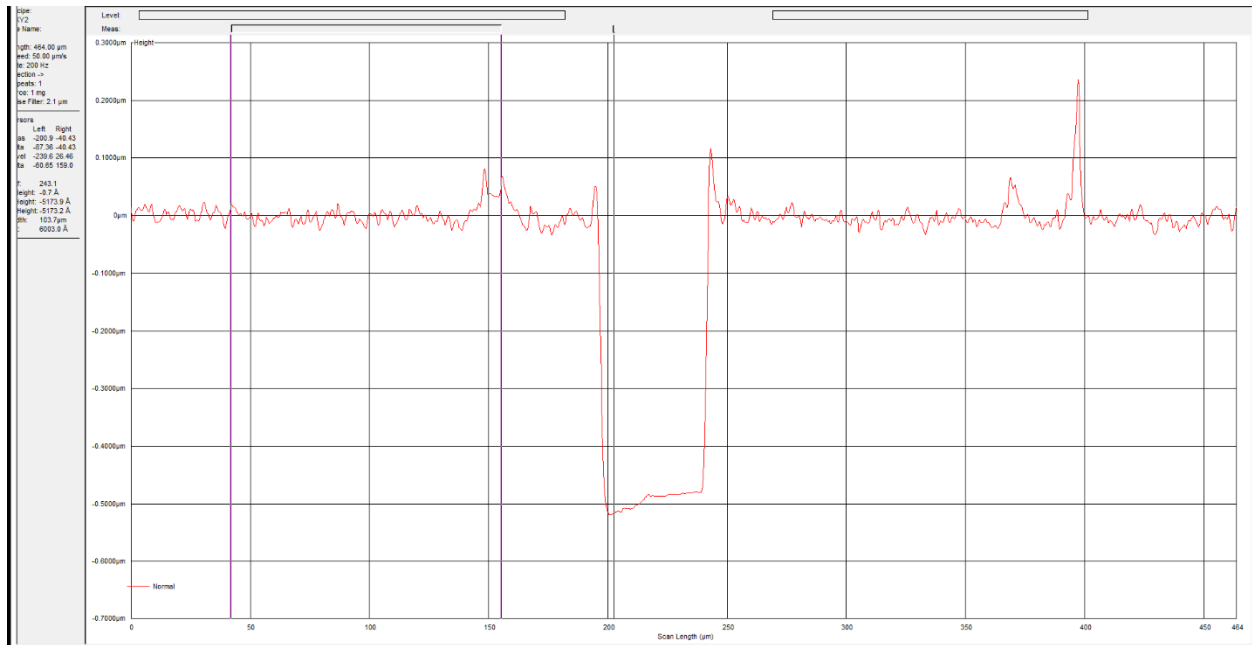


Abbildung 36: Höhenprofil des Kratzers auf der Perowskitoberfläche mit der Unterschicht Glas.

Anhang 6

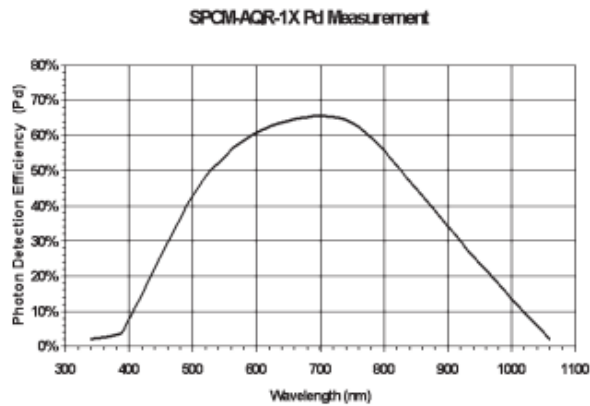
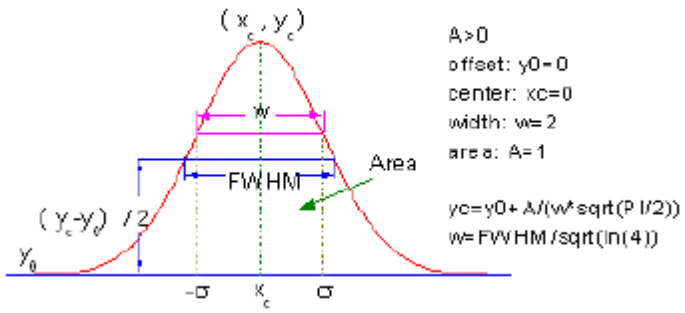


Abbildung 37: Die Photonen Detektions Effizienz in Abhängigkeit der Wellenlänge für die Photodiode in 3.3.

Anhang 7



Anhang 8

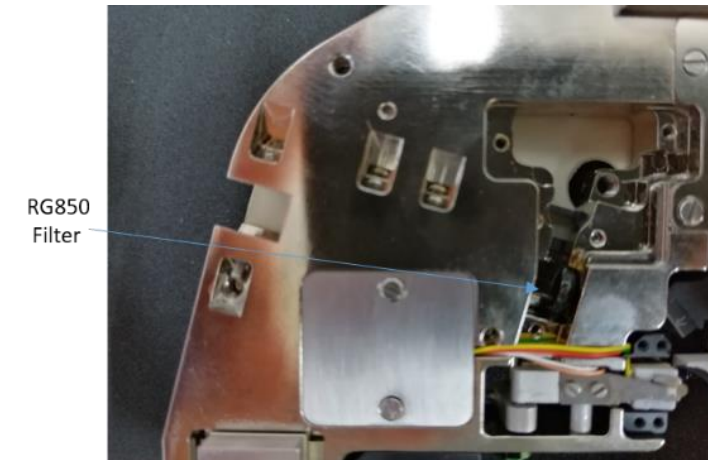


Abbildung 38: Lage des eingebauten Anregungsfilters RG850 im AFM Kopf.

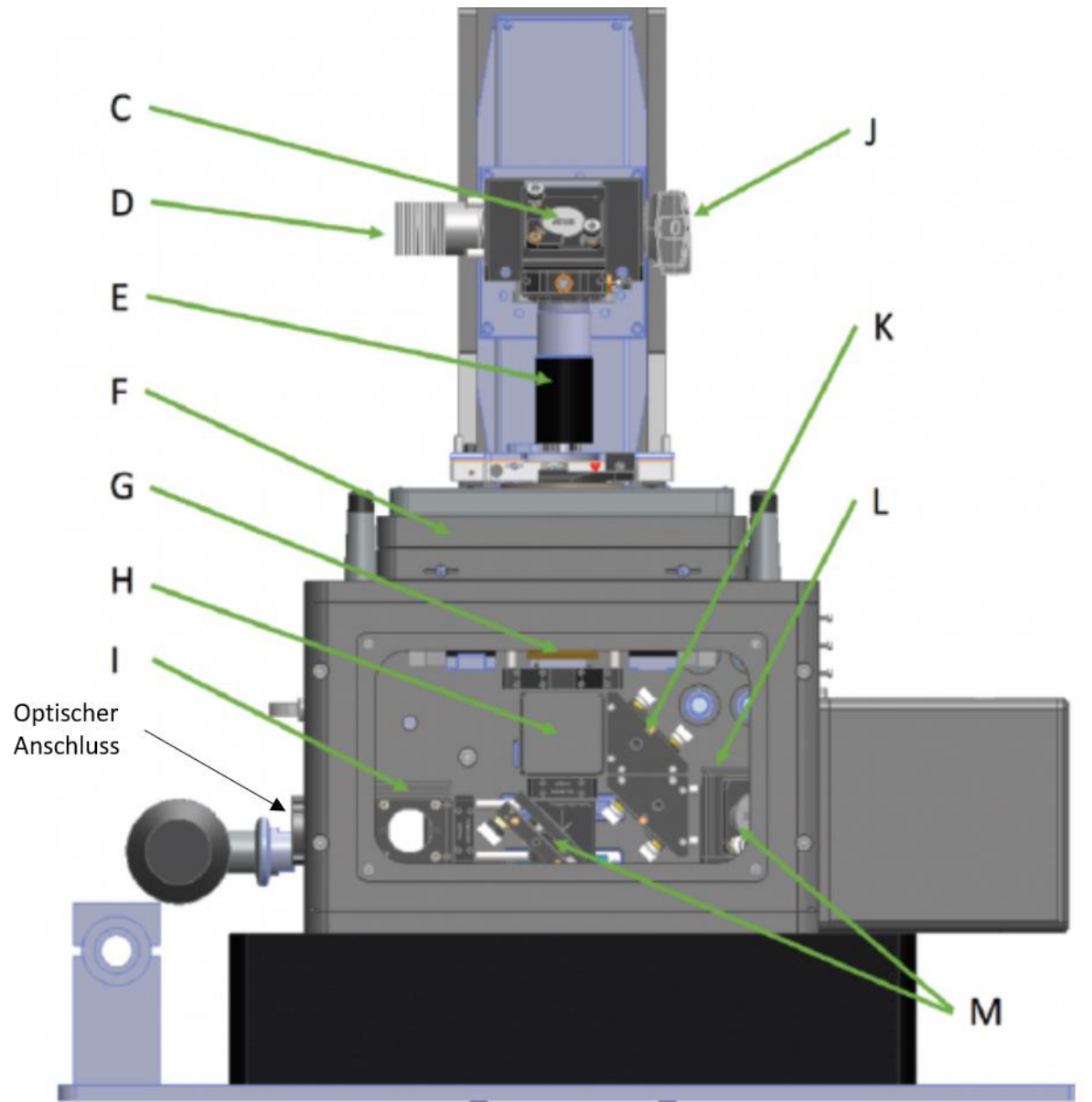


Abbildung 39: Realbild des AFM-IR Gerätes aus der Frontansicht. C: Top Objektiv Steuerungsspiegel, D: LED Lichtquelle, E: Top Objektiv Linse, F: Translation Stage, G: Untere Objektiv Linse, H: Box für dichroitischen Spiegel, I: Spiegel zur Auslenkung des Strahls in die untere CCD Kamera, J: Obere CCD Kamera, K: Steuerungsspiegel für den Anregungslaser, L: Box für dichroitischen Spiegel an der Laserquelle, M: Parabolische Spiegel für den Laserstrahl. Der Optische Anschluss für einen Detektor oder einen Spektrometer ist mit dem schwarzen Pfeil gekennzeichnet.

Anhang 10

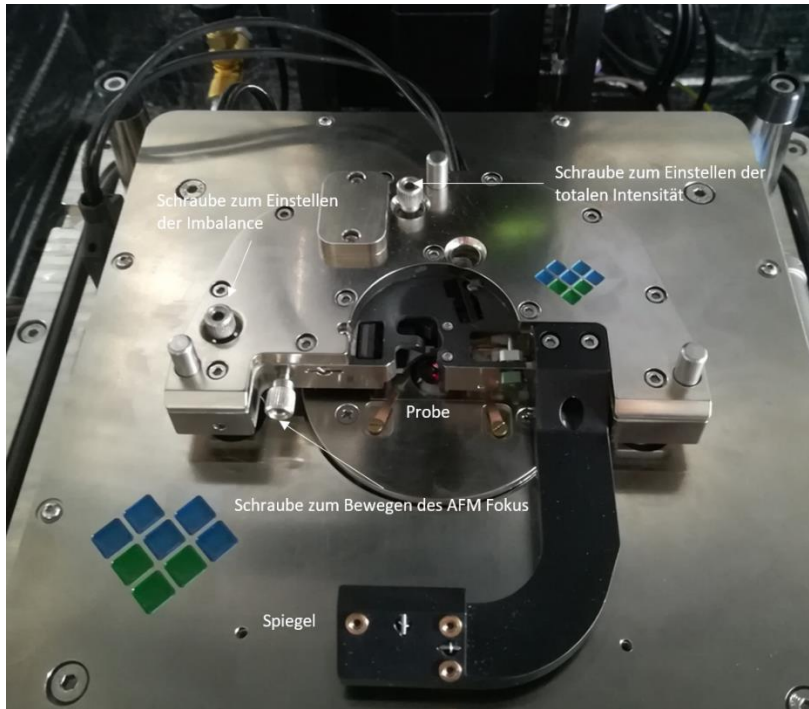


Abbildung 40: Der AFM Kopf auf dem Nano-IR.

Anhang 11

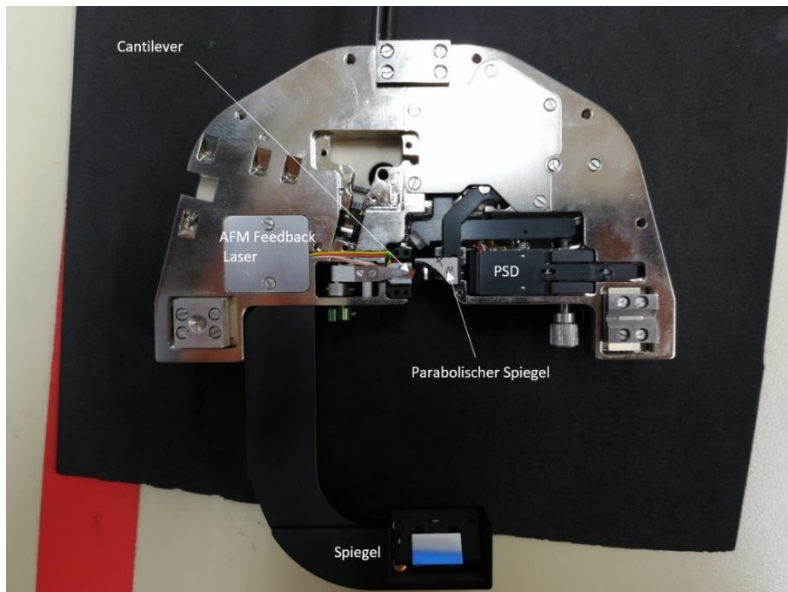


Abbildung 41: Der AFM Kopf auf dem Nano-IR.

Anhang 12

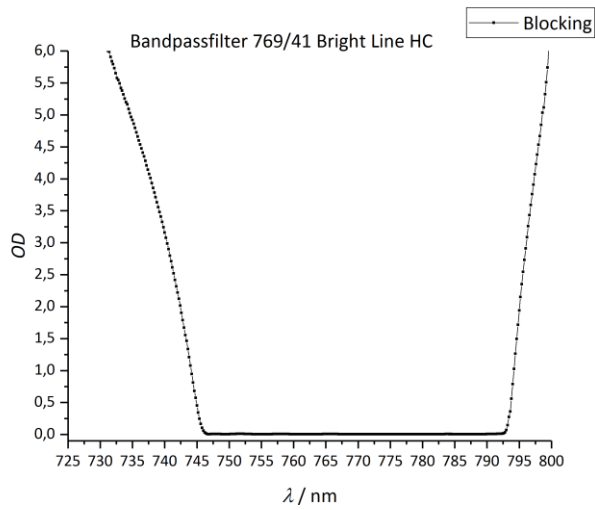


Abbildung 42: :Der Blockungsbereich des Bandpassfilters angegeben in der optischen Dichte in Abhängigkeit der Wellenlänge.

Anhang 13

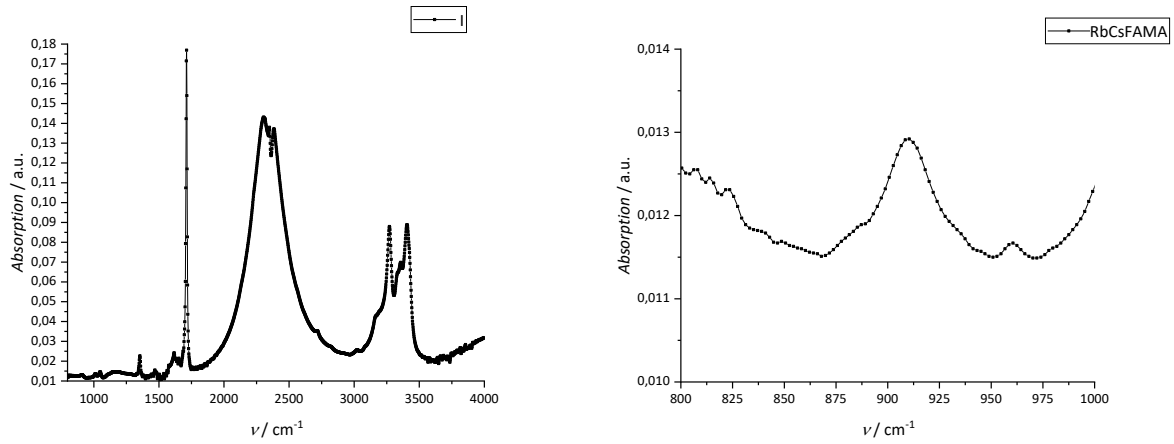


Abbildung 43: Das komplette IR Spektrum aus Kapitel 4.5.1 (links) und das IR Spektrum im Wellenlängenbereich $\nu = 800 \text{ cm}^{-1}$ - 1000 cm^{-1} (rechts).

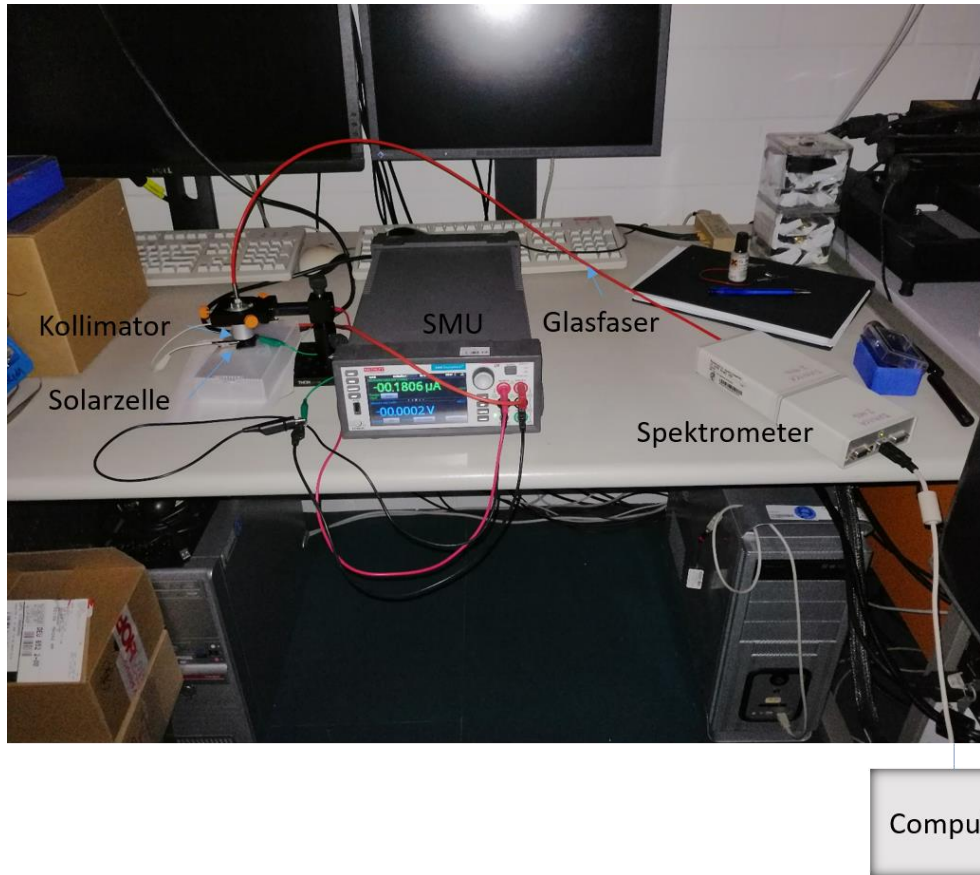


Abbildung 44: Der Aufbau für die Bestimmung der Wellenlänge der Elektrolumineszenz.

10. Literaturverzeichnis

1. Goswami, D.Y., *Principles of Solar Engineering*. 2015: CRC Press.
2. Armaroli, N. and V. Balzani, *The future of energy supply: Challenges and opportunities*. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2007. **46**(1-2): p. 52-66.
3. Shafiee, S. and E. Topal, *When will fossil fuel reserves be diminished?* *Energy Policy*, 2009. **37**(1): p. 181-189.
4. Ginley, D.S. and D. Cahen, *Fundamentals of Materials for Energy and Environmental Sustainability*. 2011: Cambridge University Press.
5. Crabtree, G.W. and N.S. Lewis, *Solar energy conversion*. *Physics Today*, 2007. **60**(3): p. 37-42.
6. Bailie, C.D., et al., *Semi-transparent perovskite solar cells for tandems with silicon and CIGS*. *Energy & Environmental Science*, 2015. **8**(3): p. 956-963.
7. Powell, D.M., et al., *Crystalline silicon photovoltaics: a cost analysis framework for determining technology pathways to reach baseload electricity costs*. *Energy & Environmental Science*, 2012. **5**(3).
8. Tress, W., *Perovskite Solar Cells on the Way to Their Radiative Efficiency Limit - Insights Into a Success Story of High Open-Circuit Voltage and Low Recombination*. *Advanced Energy Materials*, 2017. **7**(14).
9. Petrus, M.L., et al., *Capturing the Sun: A Review of the Challenges and Perspectives of Perovskite Solar Cells*. *Advanced Energy Materials*, 2017. **7**(16).
10. Kanemitsu, Y. and T. Handa, *Photophysics of metal halide perovskites: From materials to devices*. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2018. **57**(9).
11. Gil-Escrig, L., et al., *Mixed Iodide-Bromide Methylammonium Lead Perovskite-based Diodes for Light Emission and Photovoltaics*. *J Phys Chem Lett*, 2015. **6**(18): p. 3743-8.
12. Wang, Q., et al., *Enhancement in lifespan of halide perovskite solar cells*. *Energy & Environmental Science*, 2019. **12**(3): p. 865-886.
13. Bhat, A., et al., *Analysing the Prospects of Perovskite Solar Cells within the Purview of Recent Scientific Advancements*. *Crystals*, 2018. **8**(6).
14. Hu, Y., et al., *Understanding the Role of Cesium and Rubidium Additives in Perovskite Solar Cells: Trap States, Charge Transport, and Recombination*. *Advanced Energy Materials*, 2018. **8**(16).
15. Saliba, M., et al., *How to Make over 20% Efficient Perovskite Solar Cells in Regular (n-i-p) and Inverted (p-i-n) Architectures*. *Chemistry of Materials*, 2018. **30**(13): p. 4193-4201.
16. Kim, H.D., et al., *Photovoltaic Performance of Perovskite Solar Cells with Different Grain Sizes*. *Adv Mater*, 2016. **28**(5): p. 917-22.
17. Mastroianni, S., et al., *Analysing the effect of crystal size and structure in highly efficient CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells by spatially resolved photo- and electroluminescence imaging*. *Nanoscale*, 2015. **7**(46): p. 19653-62.
18. Park, N.-G., *Perovskite solar cells: an emerging photovoltaic technology*. *Materials Today*, 2015. **18**(2): p. 65-72.
19. Stoumpos, C.C., C.D. Malliakas, and M.G. Kanatzidis, *Semiconducting tin and lead iodide perovskites with organic cations: phase transitions, high mobilities, and near-infrared photoluminescent properties*. *Inorg Chem*, 2013. **52**(15): p. 9019-38.
20. Saliba, M., et al., *Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: improved stability, reproducibility and high efficiency*. *Energy Environ Sci*, 2016. **9**(6): p. 1989-1997.
21. Saliba, M., et al., *Incorporation of rubidium cations into perovskite solar cells improves photovoltaic performance*. 2016. **354**(6309): p. 206-209.

22. Mesquita, I., L. Andrade, and A. Mendes, *Perovskite solar cells: Materials, configurations and stability*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2018. **82**: p. 2471-2489.
23. Oku, T., et al., *Fabrication and Characterization of a Perovskite-Type Solar Cell with a Substrate Size of 70 mm*. Coatings, 2015. **5**(4): p. 646-655.
24. Gagliardi, A. and A. Abate, *Mesoporous Electron-Selective Contacts Enhance the Tolerance to Interfacial Ion Accumulation in Perovskite Solar Cells*. ACS Energy Letters, 2017. **3**(1): p. 163-169.
25. Binnig, G., C.F. Quate, and C. Gerber, *Atomic force microscope*. Phys Rev Lett, 1986. **56**(9): p. 930-933.
26. Seo, Y. and W. Jhe, *Atomic force microscopy and spectroscopy*. Reports on Progress in Physics, 2008. **71**(1).
27. CSI. 04.04.2019;16:51 Uhr; Available from: <https://www.csinstruments.eu/afm-modes/conductive-afm-mode/>.
28. Zhang, M., et al., *High-Efficiency Rubidium-Incorporated Perovskite Solar Cells by Gas Quenching*. ACS Energy Letters, 2017. **2**(2): p. 438-444.
29. Yin, W.-J., et al., *Halide perovskite materials for solar cells: a theoretical review*. Journal of Materials Chemistry A, 2015. **3**(17): p. 8926-8942.
30. Troughton, J., K. Hooper, and T.M. Watson, *Humidity resistant fabrication of CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells and modules*. Nano Energy, 2017. **39**: p. 60-68.
31. Eperon, G.E., et al., *Morphological Control for High Performance, Solution-Processed Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells*. Advanced Functional Materials, 2014. **24**(1): p. 151-157.
32. Viezbigke, B.D., et al., *Evaluation of the Tauc method for optical absorption edge determination: ZnO thin films as a model system*. physica status solidi (b), 2015. **252**(8): p. 1700-1710.
33. Eperon, G.E., et al., *Formamidinium lead trihalide: a broadly tunable perovskite for efficient planar heterojunction solar cells*. Energy & Environmental Science, 2014. **7**(3).
34. Umeyashiki, T., et al., *Electronic structures of lead iodide based low-dimensional crystals*. Physical Review B, 2003. **67**(15).
35. AHF. 21.02.2019; Available from: <https://www.ahf.de/en/products/spectral-analysis-photonic/optical-filters/individual-filters/bandpass-filters/700-799-nm/2175/769/41-brightline-hc>.
36. Glaser, T., et al., *Infrared Spectroscopic Study of Vibrational Modes in Methylammonium Lead Halide Perovskites*. J Phys Chem Lett, 2015. **6**(15): p. 2913-8.
37. Idigoras, J., et al., *The interaction between hybrid organic-inorganic halide perovskite and selective contacts in perovskite solar cells: an infrared spectroscopy study*. Phys Chem Chem Phys, 2016. **18**(19): p. 13583-90.