

Fakultät für Physik und Astronomie
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

BACHELORARBEIT
im Studiengang Physik
vorgelegt von

Sebastian Hell

geboren in Heilbronn (Deutschland)

2018

Infrarotspektroskopische Untersuchungen zur
Charakterisierung von flüssigprozessierten
Zinnoxidschichten

Diese Bachelorarbeit wurde ausgeführt von Sebastian Hell am
Kirchhoff-Institut für Physik in Heidelberg
unter der Betreuung von
Prof. Dr. Annemarie Pucci

Infrarotspektroskopische Untersuchungen zur Charakterisierung von flüssigprozessierten Zinnoxidschichten

Die Optimierung des Herstellungsverfahrens flüssigprozessierter Zinnoxidschichten sowie das Verständnis der hierbei beteiligten Prozesse ist das Ziel dieser Arbeit. Hierzu wurde eine Präkursorlösung aus $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in Ethanol beziehungsweise Methoxyethanol auf Siliziumsubstraten per Rotationsbeschichtung aufgebracht. Während des anschließenden Ausheizens der Proben reagierte der Präkursor zu Zinnoxid. Die infrarotspektroskopischen Untersuchungen zeigen, dass der Zinnhydroxid- sowie der Wassergehalt in den Zinnoxidschichten mit zunehmender Ausheiztemperatur abnimmt. Außerdem nimmt die Kristallinität sowie die Größe der Kristallite mit ansteigender Ausheiztemperatur zu. Die Zwischenprodukte SnO und $\text{Sn}(\text{OH})_2$ reagieren ab $350\text{ }^\circ\text{C}$ zu SnO_2 . Während mit dem Lösungsmittel Ethanol inhomogene Zinnoxidoberflächen erzielt werden, weisen Zinnoxidschichten basierend auf einer Präkursorlösung aus Methoxyethanol eine homogene, flache Oberfläche auf.

Infrared spectroscopic investigations for the characterization of solution-processed tin oxide films

The optimization of the production method of solution-processed tin oxide films as well as the understanding of the involved processes is the purpose of this work. A precursor solution of $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in ethanol or methoxyethanol was spin-coated on silicon substrates. During the subsequent annealing, the precursor was converted to tin oxide. The infrared spectroscopic investigations show the decrease of the tin hydroxide and water content in the tin oxide films with increasing annealing temperature. Furthermore, the crystallinity as well as the size of the crystallites increases with rising annealing temperature. The intermediates SnO and $\text{Sn}(\text{OH})_2$ react from $350\text{ }^\circ\text{C}$ to SnO_2 . Whereas inhomogeneous tin oxide surfaces have been obtained with the solvent ethanol, tin oxide films based on a precursor solution of methoxyethanol exhibit a homogeneous, flat surface.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Theoretische Grundlagen	3
2.1. Grundlegende elektronische Eigenschaften von Festkörpern	3
2.2. Die Elektronenextraktionsschicht zur Bauteilmodifikation	5
2.3. Infrarotspektroskopie	7
2.3.1. Wechselwirkung von Licht und Materie	9
2.3.2. Transmission an dünnen Schichten	11
3. Messmethoden	15
3.1. FT-IR Spektroskopie	15
3.1.1. Das MICHELSON-Interferometer	15
3.1.2. Das Spektrometer VERTEX 80V	18
3.2. Rasterkraftmikroskopie	20
3.3. UV-Vis Ellipsometrie	21
3.4. Rasterelektronenmikroskopie	22
4. Materialien	23
4.1. Silizium	23
4.2. Zinnoxid	23
4.2.1. Einkristallines Zinnoxid	24
4.2.2. Flüssigprozessiertes Zinnoxid	25
4.3. Probenherstellung	28
4.3.1. Heizplattencharakterisierung	29
4.3.2. Kaliumbromid Presslinge	32

5. Ergebnisse	33
5.1. Vergleich der Präkursorlösungen	34
5.1.1. Morphologie der Zinnoxidschichten	34
5.1.2. MIR-Messungen der Präkursorschichten und Kaliumbromid Presslinge	39
5.2. Untersuchungen zum Einfluss der Ausheiztemperatur	42
5.2.1. MIR-Messungen der Zinnoxidschichten	42
5.2.2. UV-Vis Ellipsometrie zur Schichtdickenbestimmung	45
5.2.3. FIR-Messungen der Zinnoxidschichten	47
5.3. Probenstabilität der Zinnoxidschichten auf Methoxyethanolbasis	49
5.3.1. Probenstabilität in Vakuum (Druck circa 3 mbar)	50
5.3.2. Probenstabilität in Stickstoff	54
5.4. Reproduzierbarkeit der Zinnoxidschichten	57
6. Zusammenfassung und Ausblick	59
Literatur	63
A. Anhang	73
A.1. Einfluss der Ausheiztemperatur auf ethanolbasierte Zinnoxidschichten	73
A.2. Probenstabilität in Vakuum (Druck circa 3 mbar) bei unterschiedlicher Zinnoxidschichtdicke	75
A.3. Stabilität der unausgeheizten Zinnoxidschicht in Stickstoff	75
A.4. Probenstabilität der Zinnoxidschichten auf Ethanolbasis	79
A.4.1. Probenstabilität in Vakuum (Druck circa 3 mbar)	79
A.4.2. Probenstabilität unter Normalbedingungen an Luft	82
A.5. Lichtmikroskopuntersuchungen der Zinnoxidschichten	84
A.6. Weitere AFM- und SEM-Aufnahmen der Zinnoxidschichten	85
A.7. Fitverfahren zur Bestimmung der Absorptionsbandenintensität der überlagerten C–H-Streckschwingungen	89
Abkürzungsverzeichnis	91
Danksagungen	95

1. Einleitung

Globale Erwärmung, Ölkrisen, saurer Regen und Luftverschmutzung - all das macht deutlich, wie wichtig es ist, die Abhängigkeit von fossilen Energieträgern zu verringern [1, 2]. Um jedoch die Verbrennung fossiler Energieträger zu reduzieren und gleichzeitig der steigenden Energienachfrage gerecht zu werden, bedarf es der Entwicklung erneuerbarer Energietechnologien [3]. Hierbei gehört die Solarenergie als saubere und unerschöpfliche Energiequelle zu den vielversprechendsten Konzepten [4] und weltweit am stärksten wachsenden Industriezweigen [2]. Der Begriff Solarenergie umfasst auch Photovoltaikmodule [4], welche Sonnenenergie in Elektrizität umwandeln [3]. Die Anwendungsgebiete der Solarenergie reichen von Wasserpumpen, Beleuchtung und gebäudeintegrierten Photovoltaikanlagen bis hin zur Raumfahrt [2].

Der Grundstein wurde 1954 mit dem ersten praktikablen Photovoltaikmodule aus kristallinem Silizium gelegt [5]. Auch heute machen siliziumbasierte Photovoltaikmodule 91 % (Stand 2014) des globalen Photovoltaikmarktes aus [6] und erreichen Wirkungsgrade der Energieumwandlung von bis zu 26 % und hohe Lebensdauern [3]. Nachteilig sind jedoch die hohen Kosten des Siliziums, welche über 50 % der Gesamtkosten des Photovoltaikmodules ausmachen [7]. Daher benötigen alternative Photovoltaiktechnologien hohe Wirkungsgrade, geringe Produktionskosten und eine hervorragende Lebensdauer. Perovskitsolarzellen sind einer dieser alternativen Ansätze. Die Forschung der letzten Jahre deutet darauf hin, dass Perovskitsolarzellen die nötigen Bedingungen erfüllen, um sich als konkurrenzfähige Alternative zu siliziumbasierten Photovoltaiktechnologien zu etablieren [6].

Der dramatische Anstieg des Wirkungsgrads von Perovskitsolarzellen von 3,8 % auf 22,7 % innerhalb von nur neun Jahren lässt sich unter anderem auf die Effizienzsteigerung mithilfe von Elektronenextraktionsschichten zurückführen. Aufgrund der hohen Transparenz, der großen Bandlücke, des tiefen-

den Valenz- und Leitungsbandes und der hohen Ladungsträgermobilität eignet sich Zinnoxid hervorragend als Material für Elektronenextraktionsschichten. Darüber hinaus können Perowskitsolarzellen mit Zinnoxidschichten flüssigprozessiert, beispielsweise durch Drucken, hergestellt werden. Somit versprechen Perowskitsolarzellen geringe Produktionskosten sowie ein skalierbares und einfaches Herstellungsverfahren mit hohen Durchsatzraten [8, 9]. Solche gedruckte Elektronik ist eines der Kerngebiete des INNOVATIONLAB in Heidelberg, an welchem diese Arbeit entstanden ist. Auch findet Zinnoxid Anwendung als Elektronenextraktionsschicht in organischen Solarzellen [9], allerdings gibt es noch Herausforderungen auf dem Weg zur Massenproduktion. So bedarf es verbesserter Lebenszeiten, weiterer Effizienzsteigerungen, einer besseren Reproduzierbarkeit, einer kontrollierbaren Synthese, um Bandstruktur und Morphologie abzustimmen, sowie weiterer Untersuchungen zu Modifikationsansätzen wie Dotierung [3, 8].

Um die weitere Entwicklung der Perowskitsolarzellen zu unterstützen, erscheint ein besseres Verständnis der flüssigprozessierten Zinnoxidschichten von Vorteil [8]. Deshalb liegt das Ziel dieser Arbeit in der Charakterisierung flüssigprozessierter Zinnoxidschichten. Zu diesem Zwecke wird eine Präkursorlösung durch Rotationsbeschichtung auf Siliziumsubstraten aufgebracht. Während des Ausheizprozesses reagiert der Präkursor zu Zinnoxid. So können die Zinnoxidschichten unabhängig von dem Bauteil untersucht werden. Zur Charakterisierung der Zinnoxidschichten kommen die FT-IR Spektroskopie, die Rasterkraftmikroskopie, die Rasterelektronenmikroskopie sowie die UV-Vis Ellipsometrie zum Einsatz.

Diese Arbeit ist wie folgt strukturiert: Zunächst werden im zweiten Kapitel die theoretischen Grundlagen zu Elektronenextraktionsschichten und der Infrarotspektroskopie behandelt. Daraufhin werden die verwendeten Messmethoden in Kapitel drei und die untersuchten Materialien in Kapitel vier vorgestellt. Das fünfte Kapitel dient der Präsentation der Ergebnisse zur Charakterisierung der flüssigprozessierten Zinnoxidschichten. Abschließend wird diese Arbeit im sechsten Kapitel zusammengefasst.

2. Theoretische Grundlagen

Dieses Kapitel fasst die nötigen Grundlagen zum Verständnis der Untersuchungen an dünnen Zinnoxidschichten zusammen. Zunächst wird auf die grundlegenden elektronischen Eigenschaften von Festkörpern eingegangen, um im nächsten Abschnitt die Verwendung von Halbleitern als Elektronenextraktionsschichten darzustellen. Anschließend werden die Grundlagen der IR-Spektroskopie beleuchtet. Alle Gleichungen dieses Kapitels verwenden das Internationale Einheitensystem (SI) [10].

2.1. Grundlegende elektronische Eigenschaften von Festkörpern

Bewegen sich Atome in Kristallen als Ganzes um die Gleichgewichtslage, so folgen die Elektronen den Atomrümpfen instantan. Daher ist die Elektronenbewegung unabhängig von den Atomrümpfen direkt mit den elektrischen Eigenschaften verknüpft. Aufgrund des PAULI-Prinzips gilt für die Besetzungswahrscheinlichkeit von Elektronenzuständen die FERMI-Verteilung. Folglich sind in Festkörpern am absoluten Nullpunkt ($T = 0\text{ K}$) die Elektronenzustände bis zur Fermienergie E_f besetzt. Für endliche Temperaturen ($T > 0\text{ K}$) werden Elektronen im Bereich von etwa $2k_B T$ unterhalb der Fermienergie zu Elektronenzuständen oberhalb der Fermienergie thermisch angeregt, wobei k_B die BOLTZMANN-Konstante bezeichnet. Folglich sind nur die Elektronen nahe der Fermienergie für die elektrischen Eigenschaften von Festkörpern relevant. Um ein Elektron vom höchsten besetzten Zustand, mit der Energie E_f , aus dem Festkörper zu lösen und auf das Vakuumniveau E_{vak} zu heben, ist die Austrittsarbeit Φ_A nötig [11, 12].

In der einfachen Näherung des Elektronengases (auch als SOMMERFELD-Theorie bezeichnet) bewegen sich Elektronen in einem konstanten Potential mit einer Potenzialbarriere am Probenrand, welche Elektronen hindert, den Festkörper zu verlassen. Diese Näherung beschreibt äußerst zutreffend die elektrischen Eigenschaften von Alkalimetallen oder einfachen Metallen (zum Beispiel Kupfer, Silber und Gold). Denn in diesem Fall liegen weitgehend freie s -Elektronen und abgeschlossene Elektronenschalen vor, wobei letztere weniger bedeutend für die elektronischen Eigenschaften von Festkörpern sind. Das Modell des Elektronengases vernachlässigt die Wechselwirkung zwischen Elektronen. Diese Näherung kann vor allem wegen der Abschirmung der Wechselwirkung zwischen zwei Elektronen (lokales elektrisches Feld) durch die anderen Elektronen in Metallen getroffen werden [11].

Nimmt man nun ein periodisches, endliches Potential an, in welchem sich die Elektronen bewegen, so treten an den Grenzen der BRILLOUIN-Zone im Impulsraum verbotene Energiebereiche, sogenannte Energielücken beziehungsweise Bandlücken, auf. Die Bereiche zwischen den Bandlücken enthalten die erlaubten Elektronenzustände und werden als Energiebänder bezeichnet. Aufgrund der Wechselwirkung zwischen Atomen und dem Überlappen der Wellenfunktionen kommt es zur Ausbildung von Energiebändern [11].

Anhand der Bandstruktur und der Position der Fermienergie E_f lassen sich Festkörper in drei Kategorien einteilen: Metalle, Halbleiter und Isolatoren. Sind alle Zustände eines Energiebands mit Elektronen besetzt, so wird dieses Band als Valenzband bezeichnet. Teilweise gefüllte oder leere Bänder werden als Leitungsband bezeichnet. Somit tragen Valenzbänder nicht zur elektrischen Leitfähigkeit bei und ein Festkörper mit leerem Leitungsband ist ein Isolator. Gute Isolatoren weisen einen spezifischen Widerstand von über $10^{12} \Omega \text{ m}$ auf. Dahingegen haben Metalle ein halb gefülltes Leitungsband, wodurch sich ein spezifischer Widerstand von circa $10^{-7} \Omega \text{ m}$ bis $10^{-8} \Omega \text{ m}$ ergibt. Überlappen Bänder leicht, so entstehen teilgefüllte Bänder. Solche Festkörper werden als Halbmetalle bezeichnet [11].

Des Weiteren werden Festkörper mit einem spezifischen Widerstand zwischen $10^{-4} \Omega \text{ m}$ und $10^{-7} \Omega \text{ m}$ als Halbleiter bezeichnet. Allerdings verhalten sich Halbleiter am absoluten Nullpunkt ($T = 0 \text{ K}$) wie Isolatoren. Bei endlichen Temperaturen werden Elektronen in Halbleitern aufgrund der geringen

Bandlücke (zwischen ca. 0,1 eV und 3,0 eV [11–13]) vom Valenzband ins Leitungsband angehoben. Infolgedessen ergibt sich die erhöhte Leitfähigkeit im Vergleich zu Isolatoren [11]. Die Leitfähigkeit organischer Halbleiter kann auf die delokalisierten Elektronen konjugierter π -Elektronensysteme zurückgeführt werden, welche in Doppel- oder Dreifachbindungen zwischen Kohlenstoffatomen vorkommen [11, 14].

2.2. Die Elektronenextraktionsschicht zur Bauteilmodifikation

Für die Effizienzsteigerung von Bauteilen wie Solarzellen oder Leuchtdioden werden unter anderem Elektronenextraktionsschichten (EEL, engl.: *electron extraction layer*) beziehungsweise Elektronentransportschichten verwendet [15, 16]. Auch das untersuchte Zinnoxid findet, in Form dünner Schichten, Anwendung als EEL in Solarzellen [8, 17, 18]. Deshalb soll im folgenden Abschnitt die grundlegende Funktionsweise einer Perowskit-Solarzelle skizziert werden, um exemplarisch das Konzept der Elektronenextraktionsschicht vorzustellen.

Als Perowskite werden Materialien mit der Kristallstruktur ABX_3 bezeichnet, wobei es sich bei A und B um Kationen und bei X um Sauerstoff oder ein Halogen handelt [19]. Aufgrund der einfachen Herstellung, der preiswerten Materialien, der hohen Leitfähigkeit und den kleinen Bandlücken sind insbesondere inorganisch-organische Hybridverbunde als Absorptionsschichten für Solarzellen interessant. Solche Hybridverbunde sind durch die ABX_3 Perowskit-Kristallstruktur mit $A = CH_3NH_3$, $X = Ge, Sn$ oder Pb und $B = I, Br$ oder Cl charakterisiert [20–22]. Typischerweise besteht eine solche planare inorganisch-organische Hybridverbund-Solarzelle aus einer Perowskitschicht, welche von einem n-Typ Halbleiter als EEL und einem p-Typ Halbleiter als Löcherextraktionsschicht (HEL, engl.: *hole extraction layer*) umschlossen ist (siehe Abb. 2.1) [8, 23].

Trifft in einer Solarzelle ein Photon mit passender Energie auf den Halbleiter, entsteht ein Elektron-Loch-Paar, ein sogenanntes Exziton. Im Falle einer anorganischen Solarzellen bildet ein p-n-Übergang das zentrale Element, da Exzitonen in der Raumladungszone eines p-n-Übergangs durch das wirkende elek-

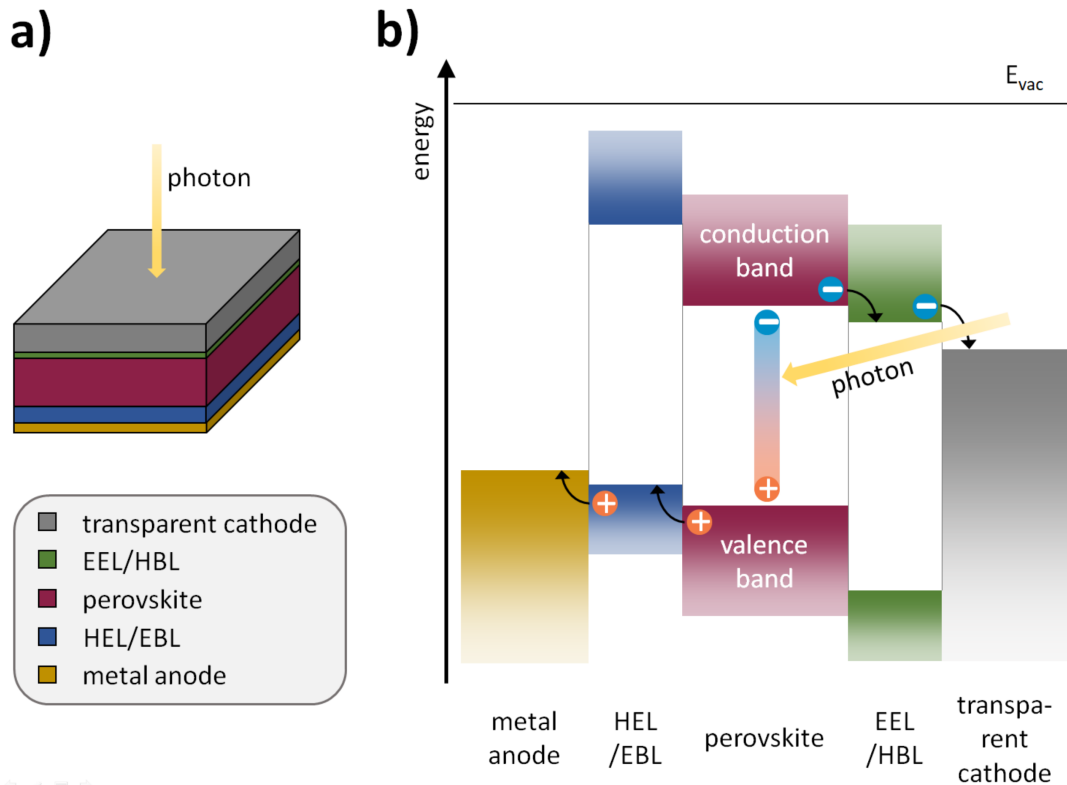


Abbildung 2.1.: a) Systematischer Aufbau einer planaren inorganisch-organischen Hybridverbund Perowskite-Solarzelle. b) Schematisches Energiediagramm einer inorganisch-organischen Hybridverbund Perowskit-Solarzelle mit Elektronenextraktionsschicht und Löcherextraktionsschicht. Das einfallende Photon erzeugt ein Elektron und ein Loch, welche anschließend zur Kathode und Anode transportiert werden. Die Elektronenextraktionsschicht verringert die Ladungsflussbarrieren für Elektronen und dient gleichzeitig als Löchersperrschicht. Analog verringert die Löcherextraktionsschicht die Ladungsflussbarrieren für Löcher und dient als Elektronensperrschicht. Die Abbildungen sind in abgeänderter Form aus [24] entnommen.

trische Feld in freie Ladungsträger getrennt werden [11, 16]. Angesichts der geringen Bindungsenergie der Exzitonen von (55 ± 20) meV in einer inorganisch-organischen Hybridverbund Perowskit-Solarzellen (mit $B = Pb$ und $X = I, Cl$) liegen größtenteils ionisierte Exzitonen in Form freier Ladungsträger vor [25]. Dahingegen werden die verhältnismäßig wenigen Exzitonen an der Grenzfläche zur EEL und der Grenzfläche zur HEL in freie Ladungsträger getrennt [24].

Um die erzeugten Ladungsträger möglichst verlustfrei zur Kathode und Anode zu transportieren, ist eine EEL und eine HEL mit geeigneten Energieniveaus nötig (siehe Abb. 2.1) [15, 16, 21]. Darüber hinaus liegt die freie Weglänge der Ladungsträger zwischen 100 nm und mehr als 1 μm , je nach Chlorgehalt des Perowskits [26]. Allerdings ist auch die Morphologie der Perowskit-Schicht entscheidend für die Diffusionslänge von Ladungsträgern [19]. Daher dienen die EEL und die HEL in Perowskit-Solarzellen auch der selektiven Ladungstrennung [25]. Optimalerweise (Valenzband des Perowskits liegt energetisch höher als das Valenzband des EELs) dient die EEL gleichzeitig als Löchersperrschicht (HBL, engl.: *hole blocking layer*) zur Minimierung von Leckströmen innerhalb der Solarzelle. Infolge der höheren Leitfähigkeit der Extraktionsschicht wird die Wahrscheinlichkeit für Rekombination und Leckströme verringert. Analog dazu dient die HEL optimalerweise als Elektronensperrschicht (EBL, engl.: *electron blocking layer*) [8, 15, 16], wie in Abb. 2.1 veranschaulicht.

2.3. Infrarotspektroskopie

Die Infrarotspektroskopie (IR-Spektroskopie) besteht als Messmethode insbesondere mit ihrer breiten Anwendbarkeit. Die unterschiedlichsten Probenmaterialien können in den verschiedensten Zuständen von fest bis hin zu gasförmig untersucht werden. Im Allgemeinen versteht man unter IR-Spektroskopie die Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung im infraroten (IR) Wellenlängenbereich (ca. 1 mm bis 780 nm) mit Materie. Die spektral aufgelösten Absorption der einfallenden IR-Strahlung erlaubt Rückschlüsse auf die Zusammensetzung und Struktur der untersuchten Proben [27–29].

Die Wechselwirkung von IR-Strahlung mit einem Festkörper lässt sich als Stoß eines Photons mit einem Atom eines Kristallgitters oder Moleküls beschreiben [15]. Jedoch absorbiert ein Molekül oder Kristallgitter infrarote Strahlung nur wenn es ein elektrisches Dipolmoment besitzt oder durch die Atomschwingung ein elektrisches Dipolmoment induziert wird [27, 28].

In einem Molekül können Atomschwingungen durch IR-Strahlung angeregt werden. Diese Atomschwingungen entsprechen oszillierenden Dipolmomenten mit quantisierten Energieniveaus. Daher wird die IR-Strahlung bei festen Ener-

gewerten, sogenannten Absorptionsbanden, durch das Molekül absorbiert. Allerdings sind die Absorptionsbanden verbreitert, wenn sich die dielektrische Umgebungen der einzelnen Moleküle bzw. Atome eines Kristallgitters unterscheiden, wie beispielsweise in amorphen Materialien. Der Übergang von einem angeregten Zustand in ein niedrigeres Molekülorbital kann durch Emission von Strahlung oder strahlungslos durch Energieabgabe an die Umgebung (zum Beispiel Anregung eines akustischen Phonons oder Teilchenstoß) erfolgen [15, 27, 28].

In Kristallen können quantisierte Gitterschwingungen durch IR-Strahlung angeregt werden, wobei ein Schwingungsquant als Phonon bezeichnet wird. Jedoch können nur optische Phononen an elektromagnetische Strahlung koppeln, da diese ein veränderliches elektrisches Dipolmoment aufweisen. Des Weiteren unterscheidet man in longitudinal optische (LO) und transversal optische (TO) Moden je nach Orientierung des Dipolmoments zur Ausbreitungsrichtung. LO-Phononen können im Inneren eines Kristalls nicht durch IR-Strahlung angeregt werden, da die elektrischen Felder des LO-Phonons und der einfallenden IR-Strahlung senkrecht aufeinander stehen. Für eine wirkungsvolle Kopplung müssten die Wellenvektoren der einfallenden Strahlung und des LO-Phonons parallel zueinander sein [11]. Jedoch kann Licht für körnige Oberflächenstrukturen in das Material einkoppeln und ein Oberflächenphonon anregen, dessen Frequenz oberhalb der TO-Mode und unterhalb der LO-Mode liegt [15, 30].

Die Wellenzahl $\tilde{\nu} = \lambda^{-1} = \nu/c$ in Einheiten cm^{-1} ist die gebräuchliche Einheit in der IR-Spektroskopie und proportional zur Energie der Absorptionsbanden. Hierbei bezeichnet die Wellenzahl $\tilde{\nu}$ das Inverse der Wellenlänge λ beziehungsweise den Quotienten aus Frequenz ν und Lichtgeschwindigkeit c . Ferner lässt sich der Wellenzahlbereich der IR-Strahlung unterteilen in fernes Infrarot (FIR) (100 cm^{-1} bis 400 cm^{-1}), mittleres Infrarot (MIR) (400 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1}) und nahes Infrarot (NIR) (4000 cm^{-1} bis $13\,000 \text{ cm}^{-1}$) [27, 28].

Im FIR-Bereich werden unter anderem Kristallgitter-Schwingungen angeregt, wohingegen im MIR-Bereich Fundamentalschwingungen von leichten und schweren Atomen auftreten. Insbesondere für organische Stoffe treten im MIR-Bereich eine Vielzahl an möglichen Banden auf. Aufgrund der ähnlich schweren Massen der C-, N- und O-Atome in organischen Verbindungen kommt es zur gegenseitigen Beeinflussung, sodass die Energien der Molekülschwingun-

gen um mehrere hundert cm^{-1} variieren können. Daher ergibt sich für jedes Molekül ein charakteristisches Spektrum im Fingerabdruckbereich (600 cm^{-1} bis 1700 cm^{-1}). Im NIR-Bereich treten hauptsächlich Ober- und Kombinationschwingungen der fundamentalen Grundschwingungen des Bereiches 1700 cm^{-1} bis 3000 cm^{-1} auf. Jedoch tragen nur wenige funktionelle Gruppen zu den NIR-Absorptionsbanden bei, sodass der NIR-Bereich kaum für qualitative Aussagen geeignet ist. Außerdem ist die Bandenintensität der Oberschwingungen im Vergleich zu den jeweiligen Grundschwingungen um den Faktor 10 bis 100 verringert [15, 27, 28, 31].

2.3.1. Wechselwirkung von Licht und Materie

Mithilfe der MAXWELL-Gleichungen kann die Wechselwirkung elektromagnetischer Wellen mit Materie auf makroskopischer Ebene beschrieben werden [11]:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = \rho, \quad (2.1)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0, \quad (2.2)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}, \quad (2.3)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = \vec{j} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}, \quad (2.4)$$

wobei \vec{D} die dielektrische Verschiebung, \vec{B} die magnetische Flussdichte, \vec{E} die elektrische Feldstärke und \vec{H} die magnetische Feldstärke bezeichnet. Diese makroskopische Feldgrößen werden durch die Zeitableitung ∂t sowie die Ladungsdichte ρ und die Stromdichte \vec{j} verknüpft [12, 15].

Durch ein äußeres elektrisches Feld werden positive und negative Ladungen räumlich in entgegengesetzte Richtungen verschoben und erzeugen ihrerseits ein elektrisches Feld, welches als Polarisation \vec{P} bezeichnet wird [11]. Somit gilt im Falle eines isotropen und linearen Mediums:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \epsilon_0 \epsilon \vec{E}, \quad (2.5)$$

mit der elektrischen Feldkonstanten ϵ_0 und der elektrischen Permittivität ϵ . Die magnetische Flussdichte \vec{B} und die magnetische Feldstärke \vec{H} sind über

2. Theoretische Grundlagen

die Feldkonstante μ_0 des Magnetfelds verknüpft, sodass für nicht magnetische Medien gilt [15, 16, 32]:

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H}. \quad (2.6)$$

Darüber hinaus lässt sich aus den MAXWELL-Gleichungen für ein ladungsfreies ($\rho = 0$), stromfreies ($\sigma = 0$) und nicht magnetisches Medium die Telegraphengleichung herleiten:

$$\Delta \vec{E} - \frac{1}{c^2} \left(\epsilon(\omega) \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} \right) = 0. \quad (2.7)$$

Hierbei wurde für die Herleitung der Telegraphengleichung das ohmsche Gesetz ($\vec{j} = \sigma \vec{E}$) angenommen und die Relation $\frac{1}{c^2} = \epsilon_0 \mu_0$ für die Lichtgeschwindigkeit c im Vakuum benutzt [15, 32]. Als nächstes wird der Ansatz einer ebenen Welle

$$\vec{E} \propto e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)}, \quad (2.8)$$

mit dem Ortsvektor \vec{r} , der Zeit t , dem Wellenvektor \vec{k} und der Kreisfrequenz $\omega = 2\pi\nu$ als Lösung für die Telegraphengleichung verwendet. Somit ergibt sich die Dispersionsrelation

$$|\vec{k}^2| = \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon(\omega) \quad (2.9)$$

für elektromagnetische Wellen [12, 15]. Die optischen Eigenschaften eines Materials werden durch die dielektrische Funktion $\epsilon(\omega)$ beschrieben, welche im allgemeinen Fall ein Tensor zweiter Stufe ist. Im Falle eines isotropen Mediums und kubischen Kristallen wird die dielektrische Funktion zu einem Skalar

$$\epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) + \epsilon''(\omega), \quad (2.10)$$

mit dem Realteil ϵ' und dem Imaginärteil ϵ'' . Nun gilt für die komplexe Brechungszahl $N(\omega)$

$$N(\omega) = n + i\kappa = \sqrt{\epsilon(\omega)}, \quad (2.11)$$

mit dem Brechungsindex n und dem Extinktionskoeffizienten κ . Aus Gleichung (2.10) und (2.11) folgt:

$$\epsilon' = n^2 - \kappa^2, \quad \epsilon'' = 2n\kappa \quad (2.12)$$

[13, 15].

2.3.2. Transmission an dünnen Schichten

Trifft elektromagnetische Strahlung auf Materie, so spaltet sich die Lichtintensität in verschiedene Anteile auf: Die auftreffende Strahlung wird absorbiert ($A = \frac{I_A}{I_0}$), transmittiert ($T = \frac{I_T}{I_0}$), reflektiert ($R = \frac{I_R}{I_0}$) und gestreut ($S = \frac{I_S}{I_0}$). Aufgrund der Energieerhaltung gilt für die normierten Intensitäten ($\frac{I_x}{I_0}$):

$$A + T + R + S = 1. \quad (2.13)$$

Des Weiteren gilt für eine elektromagnetische Welle, die unter dem Winkel ψ_1 zur Flächennormalen auf die Grenzfläche zwischen zwei Medien mit den Brechungszahlen N_1 und N_2 auftrifft, das SNELLIUSSCHE Brechungsgesetz

$$N_1 \sin(\psi_1) = N_2 \sin(\psi_2). \quad (2.14)$$

Allerdings wird ein Teil des Lichts, unter dem Winkel ψ_1 zur Grenzflächennormalen, zurück in das erste Medium reflektiert, während ein anderer Teil des Lichts, unter dem Winkel ψ_2 zur Grenzflächennormalen, in das zweite Medium transmittiert wird. Unter Verwendung der Stetigkeitsbedingungen für die elektrischen und magnetischen Feldstärken an strom- und ladungsfreien Grenzschichten und der MAXWELL-Gleichungen lassen sich die FRESNEL-Gleichungen herleiten. Die FRESNEL-Gleichungen beschreiben das Transmissions- und Reflexionsverhalten elektromagnetischer Wellen an der Grenzfläche zwischen zwei

nichtmagnetischen Medien 1 und 2:

$$r_p = \left[\frac{E_r}{E_0} \right]_p = \frac{N_2 \cos(\psi_1) - N_1 \cos(\psi_2)}{N_2 \cos(\psi_1) + N_1 \cos(\psi_2)}, \quad (2.15)$$

$$r_o = \left[\frac{E_r}{E_0} \right]_o = \frac{N_1 \cos(\psi_1) - N_2 \cos(\psi_2)}{N_1 \cos(\psi_1) + N_2 \cos(\psi_2)}, \quad (2.16)$$

$$t_p = \left[\frac{E_t}{E_0} \right]_p = \frac{2N_1 \cos(\psi_1)}{N_2 \cos(\psi_1) + N_1 \cos(\psi_2)}, \quad (2.17)$$

$$t_o = \left[\frac{E_t}{E_0} \right]_o = \frac{2N_1 \cos(\psi_1)}{N_1 \cos(\psi_1) + N_2 \cos(\psi_2)}. \quad (2.18)$$

Hierbei bezeichnet r den Reflexionskoeffizienten und t den Transmissionskoeffizienten, während die Indizes o und p für die Polarisation der einfallenden Strahlung orthogonal beziehungsweise parallel zur Einfallsebene stehen. Die Einfallsebene wird durch den Wellenvektor \vec{k} der einfallenden Strahlung und die Grenzflächennormale aufgespannt [15, 32, 33].

Da in dieser Arbeit IR-Transmissionsmessungen von dünne Schichten aus Zinnoxid auf Silizium durchgeführt werden, soll im Nachfolgenden das Transmissionsverhalten elektromagnetischer Strahlung an einem Dreischichtsystem betrachtet werden. Aufgrund von Mehrfachreflektionen, wie in Abb. 2.2 veranschaulicht, müssen sowohl die Reflexions- als auch die Transmissionskoeffizienten einbezogen werden. Somit ergibt sich die folgende geometrische Reihe für die Transmission:

$$t_{123} = t_{12}e^{i\beta}t_{23} + t_{12}e^{i\beta}r_{23}e^{i\beta}r_{21}e^{i\beta}t_{23} + \dots \quad (2.19)$$

$$= t_{12}e^{i\beta}t_{23} \left[1 + r_{21}r_{23}e^{2i\beta} + (r_{21}r_{23}e^{2i\beta})^2 + \dots \right] \quad (2.20)$$

$$= \frac{t_{12}t_{23}e^{i\beta}}{1 - r_{21}r_{23}e^{2i\beta}}, \quad (2.21)$$

wobei der Phasenfaktor $e^{2i\beta}$ mit $\beta = 2\pi\nu d\sqrt{N_2^2 - N_1^2 \sin^2(\psi_2)}$ als Phasenverschiebung bezeichnet wird und von der Schichtdicke d und der Frequenz ν der einfallenden Strahlung abhängig ist. Das Transmissionsvermögen eines Systems nach Abb. 2.2 wird dann mit

$$T = \frac{N_3 \cos \psi_3}{N_1 \cos \psi_1} |t_{123}|^2 \quad (2.22)$$

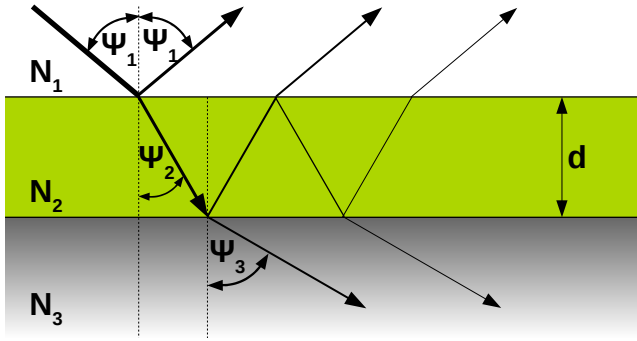


Abbildung 2.2.: Dreischichtsystem bestehend aus Vakuum oder Stickstoff ($N_1 = 1$), einem dünnen Film der Dicke d (N_2) und einem halbusendlichen Substrat (N_3). Für einfallende elektromagnetische Strahlung ist der Strahlengang schematisch dargestellt.

beschrieben [15, 33].

Um einen vereinfachten Ausdruck für das Transmissionsvermögen zu erhalten wird die Dünnschichtnäherung verwendet, welche für Schichtdicken $d \ll \frac{\lambda}{N_2}$ gilt [15]. Außerdem vernachlässigen wir die Rückreflexion von der Rückseite des Substrates und nehmen ein nicht adsorbierendes Substratmaterial (gültig für Silizium im IR-Bereich) mit $N_3 = n_3$ an. Ferner wurde für die Messungen in dieser Arbeit ausschließlich p-polarisiertes Licht verwendet und das gemessene Transmissionsspektrum des dünnen Films auf dem Siliziumsubstrat mit dem Transmissionsspektrum des Siliziumsubstrates referenziert [15]. Darüber hinaus wurden die Messungen in Vakuum (Druck $p \approx 3$ mbar) oder Stickstoff durchgeführt, sodass in guter Näherung $N_1 = 1$ gilt [32, 34]. Somit gilt für die relative Transmission unter den obigen Annahmen [15]:

$$\frac{T_{\text{film/substrate}}}{T_{\text{substrate}}} \approx 1 - \frac{2d\omega \operatorname{Im}(\epsilon_{\text{film}}(\omega)) \sqrt{n_3^2 - \sin^2(\psi_1)} \cos(\psi_1)}{c \left(\sqrt{n_3^2 - \sin^2(\psi_1)} + n_3^2 \cos(\psi_1) \right)} - \frac{2d\omega \operatorname{Im}\left(\frac{-1}{\epsilon_{\text{film}}}\right) n_3^2 \sin^2(\psi_1)}{c \left(\sqrt{n_3^2 - \sin^2(\psi_1)} + n_3^2 \cos(\psi_1) \right)}. \quad (2.23)$$

Im Falle senkrechten Lichteinfalls ($\psi_1 = 0^\circ$) vereinfacht sich die relative Transmission zu

$$\left. \frac{T_{\text{film/substrate}}}{T_{\text{substrate}}} \right|_{\psi_1=0^\circ} \approx 1 - \frac{2d\omega \operatorname{Im}(\epsilon_{\text{film}}(\omega))}{c (1 + n_3)}. \quad (2.24)$$

3. Messmethoden

Dieses Kapitel beschreibt die Messmethoden, welche im Rahmen dieser Arbeit zur Untersuchung flüssigprozessierter Zinnoxidschichten verwendet wurden. Der Fokus liegt hierbei auf der Infrarot-Spektroskopie. Zur Oberflächenuntersuchung wurden Rasterelektronenmikroskopiemessungen von J. TISSERANT¹ und Rasterkraftmikroskopiemessungen durchgeführt. Außerdem wird die UV-Vis Ellipsometrie vorgestellt.

3.1. FT-IR Spektroskopie

Insbesondere im MIR- und FIR-Bereich hat das Fourier-Transform-Infrarot Spektrometer (FT-IR Spektrometer) dispersive Spektrometer verdrängt, da es eine wesentlich kürzere Messdauer und ein besseres Signal-zu-Rausch-Verhältnis aufweist [35]. Anstelle eines Beugungsgitters wird im FT-IR Spektrometer ein MICHELSON-Interferometer zur Spektralzerlegung verwendet [28].

3.1.1. Das MICHELSON-Interferometer

Neben der Strahlungsquelle für IR-Strahlung und dem Detektor bildet das MICHELSON-Interferometer das Kernstück eines FT-IR Spektrometers. Das breitbandige Licht der IR-Strahlungsquelle wird über Spiegel ins MICHELSON-Interferometer geleitet. Sodann wird am Strahlteiler das Licht in zwei Teilstrahlen mit gleicher Intensität aufgespalten, wie in Abb. 3.1 zu sehen ist. Während das am Strahlteiler reflektierte Licht von einem festen Spiegel zurückreflektiert wird, trifft das transmittierte Licht auf einen beweglichen Spiegel. Die beiden

¹Dr. Jean-Nicolas Tisserant, Institut für Hochfrequenztechnik der Technischen Universität Braunschweig und INNOVATIONLAB GmbH

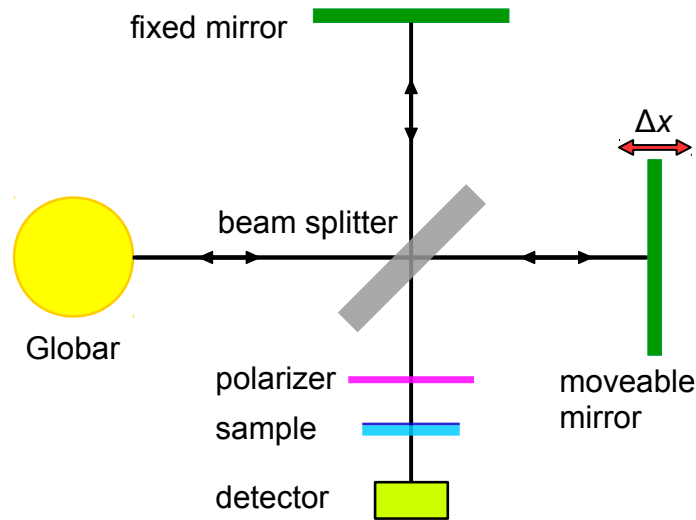


Abbildung 3.1.: Schematische Darstellung eines MICHELSON-Interferometers mit einer Probe im Strahlengang, einer Strahlungsquelle (Globar) und einem Detektor. Die von dem Globar emittierte elektromagnetische Strahlung wird am Strahlteiler aufgeteilt und von den beiden Spiegeln reflektiert. Nach der Interferenz am Strahlteiler wird der Strahl p-polarisiert und trifft nach Transmission der Probe auf den Detektor. Abgeändert entnommen aus [16].

Teilstrahlen werden am Strahlteiler wieder zusammengeführt, sodass ein Strahl mit 50 % der ursprünglichen Intensität den Polarisator passiert. Anschließend trifft der somit p-polarisierte Strahl auf die Probe. Aufgrund des Gangunterschieds Δx zwischen den beiden Teilstrahlen kommt es am Strahlteiler zu Interferenz. Zur Messung des Gangunterschieds Δx verläuft parallel zum IR-Strahl der Strahl eines Helium-Neon-Lasers ($\lambda = 633 \text{ nm}$) durch das Interferometer. Der Detektor misst die Intensität des IR-Strahls bei den Nulldurchgängen der Intensität des interferierenden Laserstrahls, woraus sich das Interferogramm $I(\Delta x)$ ergibt. Die Intensität des Interferenzmusters des Laserstrahls wird mithilfe einer Photodiode bestimmt [15, 16, 28].

Um das gemessene Interferogramm $I(\Delta x)$ in ein Spektrum $I(\tilde{\nu})$ umzuwandeln, verwendet man eine Fouriertransformation. Zunächst nimmt man vereinfachend an, dass beide interferierenden Teilstrahlen die gleiche Feldstärke $E(\tilde{\nu})$

und eine Frequenz $\tilde{\nu}$ aufweisen. Infolgedessen gilt für die Intensität am Detektor

$$\begin{aligned} I(\Delta x, \tilde{\nu}) &= |E(x, t)|^2 = \left| \frac{E(\tilde{\nu})}{2} e^{i(2\pi\tilde{\nu}x - \omega t)} + \frac{E(\tilde{\nu})}{2} e^{i(2\pi\tilde{\nu}[x + \Delta x] - \omega t)} \right|^2 \\ &= \frac{E(\tilde{\nu})^2}{4} (1 + e^{i2\pi\tilde{\nu}\Delta x}) (1 + e^{-i2\pi\tilde{\nu}\Delta x}) = I(\tilde{\nu}) (1 + \cos(2\pi\tilde{\nu}\Delta x)). \end{aligned} \quad (3.1)$$

Durch Integrieren von Gleichung 3.1 über alle Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ wird das breitbandige Spektrum berücksichtigt, welches die IR-Lichtquelle emittiert:

$$I(\Delta x) = \int_{-\infty}^{\infty} I(\Delta x, \tilde{\nu}) = const + \int_{-\infty}^{\infty} I(\tilde{\nu}) \cos(2\pi\tilde{\nu}\Delta x) d\tilde{\nu}. \quad (3.2)$$

Wie aus Gleichung 3.2 ersichtlich, entspricht $I(\Delta x) - const$ der Fourier-Transformation von $I(\tilde{\nu})$. Demzufolge lässt sich durch eine inverse Fourier-Transformation das Frequenzspektrum $I(\tilde{\nu})$ aus dem gemessenen Interferogramm $I(\Delta x)$ berechnen [16, 34]:

$$I(\tilde{\nu}) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} I(\Delta x) \cos(2\pi\tilde{\nu}\Delta x) d\Delta x. \quad (3.3)$$

Allerdings sind die Integralgrenzen in Gleichung 3.3 in der Realität nicht umsetzbar. Daher wird die Auflösung des Spektrometers maßgeblich durch die endliche maximale Auslenkung L des beweglichen Spiegels limitiert. Nach dem Rayleigh-Kriterium gilt für die Auflösung des Spektrometers $\Delta\tilde{\nu} = (2L)^{-1} = (\Delta x)^{-1}$ [15, 16]. Alle IR-Spektren dieser Arbeit sind mit einer Auflösung von 4 cm^{-1} aufgenommen.

Darüber hinaus unterliegt das über die Fourier-Transformation bestimmte Einkanalpektrum $I(\tilde{\nu})$ unterschiedlichen Einflüssen: Dazu zählen das Strahlungsprofil der IR-Quelle, Detektoreigenschaften, Spiegelabsorptionen, die Restgaszusammensetzung im Strahlengang und Umgebungseinflüsse. Um diese unerwünschten Faktoren zu eliminieren, wird immer ein Relativspektrum aus dem gemessene Probespektrum I_{Probe} und dem gemessenen Referenzspektrum I_{Ref}

gebildet [15, 34]:

$$\text{relative Intensität} = \frac{I_{Probe}}{I_{Ref}}. \quad (3.4)$$

Als Referenz wurde in dieser Arbeit das unbehandelte Silizium Substrat vermessen, welches bei der gleichen Temperatur wie die zu untersuchende Probe ausgeheizt wurde. Dadurch wird gewährleistet, dass die Schichtdicke und die Kristallstruktur der nativen Siliziumoxidschicht bei dem Substrat und der Referenz möglichst ähnlich sind [35]. Zusätzlich wurden die Referenzsubstrate vor dem Ausheizen jeweils zehn Minuten in Aceton und Isopropanol im Ultraschallbad gereinigt, um Verunreinigungen zu entfernen.

3.1.2. Das Spektrometer VERTEX 80V

Für die IR-spektroskopischen Messungen dieser Arbeit am INNOVATIONLAB wurde das Spektrometer VERTEX 80V der Firma BRUKER verwendet, welches in Abb. 3.2 skizziert ist. Des Weiteren wurde für die Messungen im MIR- und FIR-Bereich ein Siliziumcarbidstab als IR-Strahlungsquelle verwendet. Im FIR-Bereich wurde das thermische Silizium-Bolometer D111 (geeignet von 100 cm^{-1} bis 680 cm^{-1}) als Detektor und ein Strahlteiler aus einem $6 \mu\text{m}$ freistehendem Mylar-Polymerfilm verwendet. Aufgrund der Kühlung mit flüssigem Helium ist das Rauschen des Bolometersignals sehr gering, allerdings ist die Signallinearität schlecht. Dahingegen wird im MIR-Bereich ein MCT-Detektor (engl.: *mercury cadmium telluride*, Quecksilber-Kadmium-Tellurid) und ein Strahlteiler aus Kaliumbromid (KBr) verwendet. Der linearer Arbeitsbereich des MCT-Detektors liegt zwischen 600 cm^{-1} und 7000 cm^{-1} . Für ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis wird der MCT-Detektor mit flüssigem Stickstoff gekühlt [15, 16, 34, 36].

Darüber hinaus wird der störende Einfluss durch Absorptionsbanden von Restgasen wie H_2O , CO_2 und CO durch Evakuieren des Spektrometers auf einen Druck von ungefähr 3 mbar minimiert. Aus dem gleichen Grund wird die Probenkammer evakuiert oder mit Stickstoff gespült, welcher kein änderbares Dipolmoment besitzt und daher die Messung nicht beeinflusst. Dabei ist darauf zu achten, dass sich während einer Messung die Zusammensetzung des Restga-

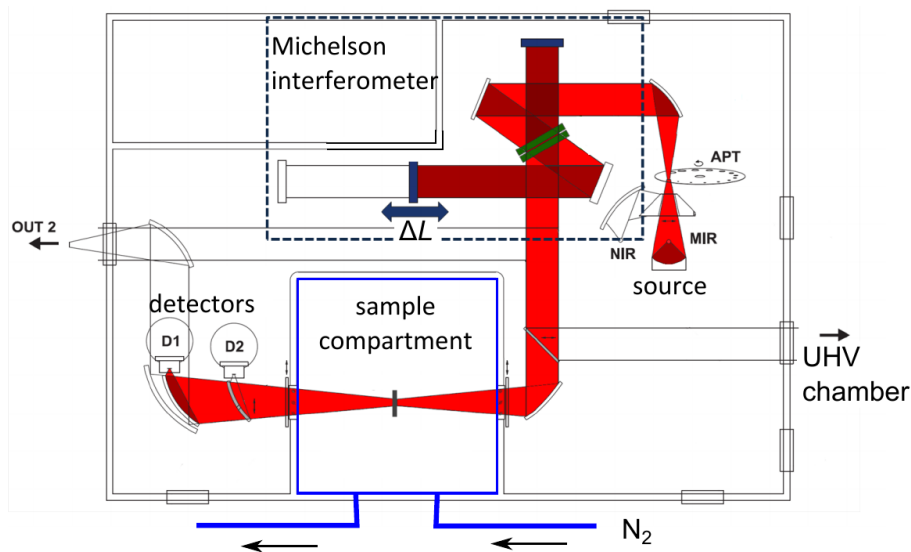


Abbildung 3.2.: Schematische Darstellung des FT-IR Spektrometers VERTEX 80V mit Strahlengang. In dieser Arbeit wurden der MCT-Detektor (D2) für den MIR-Bereich sowie das Bolometer (OUT 2, außerhalb des Spektrometers befestigt) für den FIR-Bereich verwendet. Entnommen aus [15].

ses im Spektrometer zwischen Referenzmessung und Probenmessung nicht zu stark ändert [15, 16, 34]. Um stabile Verhältnisse zu gewährleisten, gelten die folgenden Mindestwartezeiten vor der ersten Messung: Nach dem Einkühlen des MCT-Detektors wird 90 Minuten gewartet. Außerdem wird nach Start des Evakuierens der Probenkammer 45 Minuten gewartet. Falls das ganze Spektrometer belüftet wurde wird nach Start des Evakuierens 120 Minuten gewartet. Ferner wird 30 Minuten nach Start der Stickstoffspülung mit einem Druck von mindestens 0,5 bar gewartet, bevor die ersten Messung beginnt.

Die verwendete Transmissionseinheit erlaubt die Messung von drei Proben und einer Referenz oder zwei Proben und zwei Referenzen. Um Strukturinformationen zu erhalten, lässt sich der Probenhalter rotieren, sodass der Einfallswinkel des p-polarisierten IR-Strahls auf die Proben verändert werden kann [15, 35].

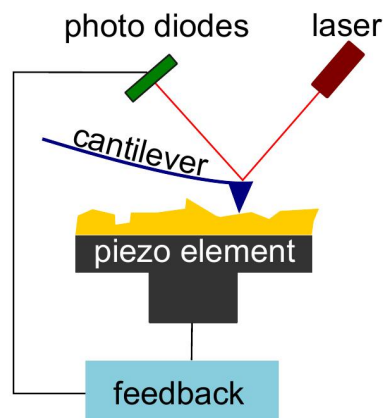


Abbildung 3.3.: Schematische Darstellung eines Rasterkraftmikroskops zur Untersuchung der Oberflächentopographie. Die Probenoberfläche wird hierzu mit der feinen Spitze am Ausleger abgetastet. Entnommen aus [15].

3.2. Rasterkraftmikroskopie

Das Rasterkraftmikroskop (engl.: *atomic force microscope*, AFM) ermöglicht die zerstörungsfreie Untersuchung der Oberflächentopographie auf atomarer Ebene. Hierzu wird mithilfe einer feinen Spitze, welche an einem Ausleger (engl.: *cantilever*) angebracht ist, die Oberfläche der Probe abgetastet (siehe Abb. 3.3).

Im intermittierenden Messmodus (engl.: *tapping mode*) wird der Ausleger zur Schwingung angeregt, wobei intermolekulare Kräfte die Schwingungsamplitude, -frequenz und -phase beeinflussen. Hierbei variiert eine Regelung den mittleren Abstand der Spitze zur Oberfläche, sodass die Schwingungsamplitude sich nicht ändert. Aus dieser Abstandsänderung ergibt sich die Oberflächentopographie. Kraft-Abstands-Kurven (engl.: *peak force tapping mode*) sind eine weitere Möglichkeit zur Vermessung der Oberflächenbeschaffenheit und Topographie der Probe. Dabei wird die Spitze der Probe angenähert bis ein bestimmter Grenzwert der Kraft erreicht ist und die abstoßenden Kräfte dominieren. Anschließend wird die Spitze wieder von der Oberfläche angehoben. Zur Oberflächentopographiemessung wird die relative Änderung der Spitzenposition bei Erreichen des Kraftgrenzwerts verwendet [15, 35, 37, 38].

Die Messungen wurden mit dem NANOSCOPE IV AFM der Firma BRUKER durchgeführt. Mithilfe der freien Software GWYDDION 2.44 wurde die Auswertung der AFM Messdaten vorgenommen.

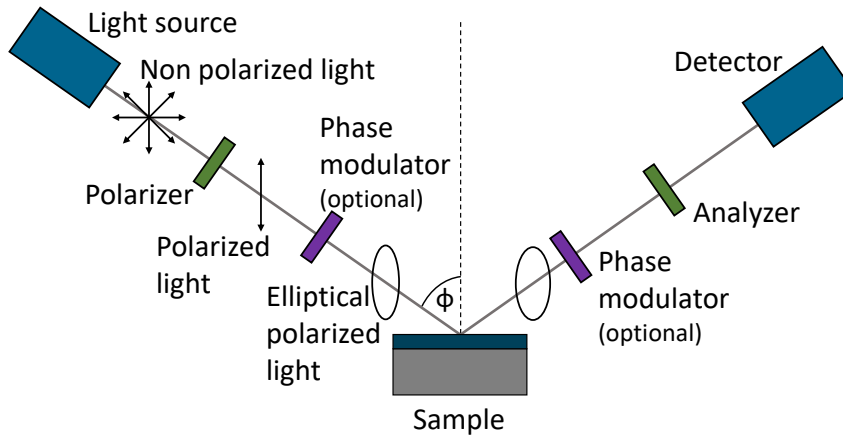


Abbildung 3.4.: Schematische Darstellung des Messaufbaus der UV-Vis Ellipsometrie zur Schichtdickenbestimmung der Zinnoxidschichten. Die von der Lichtquelle emittierte unpolarisierte Strahlung wird mithilfe des Polarisators linear polarisiert. Die Phase zwischen der parallel und senkrecht zur Einfallsebene polarisierten Lichtkomponente kann mithilfe des Phasenmodulators, vor und nach der Reflexion an der Probe, verändert werden. Die von der Probe reflektierte Strahlung wird mithilfe eines weiteren Polarisators, dem Analysator, und eines Detektors untersucht. Modifiziert übernommen aus [39, 40]

3.3. UV-Vis Ellipsometrie

Die Ellipsometrie stellt eine zerstörungsfreie und genaue Methode zur Messung optischer Eigenschaften und Schichtdicken dünner Filme dar. Für Ellipsometriemessungen wird Licht der Wellenlänge λ unter dem Winkel ϕ auf die Probe gelenkt und der reflektierte Strahl vermessen (siehe Abb. 3.4). Durch die Reflexion wird eine Amplitudenänderung Ψ und Phasenänderung Δ zwischen der parallel und senkrecht zur Einfallsebene polarisierten Lichtkomponente des reflektierten Strahls verursacht. Aus den Messgrößen Ψ und Δ wird der komplexe Reflexionskoeffizient ρ_{exp} berechnet [41].

Zur Analyse des untersuchten Schichtsystems wird ein Fitmodell erstellt. Hierzu werden die Literaturwerte für die Materialien der einzelnen Schichten benutzt. Aus dem Fitmodell ergibt sich der berechnete komplexe Reflexionskoeffizient ρ_{cal} , welcher an den gemessenen komplexen Reflexionskoeffizienten ρ_{exp} angepasst wird. Hierbei sind die Schichtdicke L_i und der komplexe Brechungsindex N_i der Schichtkomponente i die Fitparameter. Darüber hinaus wird der

komplexe Reflexionskoeffizient ρ für Licht unterschiedlicher Wellenlängen λ gemessen, um dünne Filme und Schichtsysteme charakterisieren zu können. Für die Ellipsometriemessungen wird Licht vom ultravioletten bis in den sichtbaren Bereich elektromagnetischer Strahlung verwendet [41].

Zur Messung der Schichtdicke dünner Filme wird das spektrale Ellipsometer SPECTRARAY/3 der Firma SENTECH INSTRUMENTS GMBH verwendet. Das Fitmodell besteht aus einer Schicht deren Schichtdicke und komplexer Brechungsindex variable Fitparameter sind. Darunter befindet sich eine native Siliziumoxidschicht von 4 nm Dicke, welche sich wiederum auf einer 1 μm dicken Schicht Silizium befindet.

3.4. Rasterelektronenmikroskopie

In Analogie zur Lichtmikroskopie werden bei der Rasterelektronenmikroskopie (SEM, engl. *scanning electron microscopy*) Elektronen anstelle von Photonen zur bildgebenden Untersuchung der Oberflächenmorphologie verwendet. Die per Feldemission erzeugten Elektronen werden mit einer Beschleunigungsspannung von ca. 1 – 30 kV zur Anode hin beschleunigt und über einen Wehneltzylinder und elektromagnetische Linsen fokussiert. Der fokussierte Elektronenstrahl (Primärelektronen) trifft auf einen Punkt von wenigen Ångström Durchmesser und wechselwirkt mit der Probenoberfläche. Aus der zweidimensionalen Rasterung der Probe ergibt sich die Oberflächentopographie.

Die auftreffenden Primärelektronen lösen unter anderem Elektronen aus den Atomen. Aufgrund der geringen Energie dieser Sekundärelektronen, von wenigen Elektronenvolt, ist die SEM auf die obersten Nanometer der Probenoberfläche limitiert. Elektronen von topographisch höher gelegenen Punkten auf der Probenoberfläche weisen bei der Detektion höhere Energien auf, sodass sich aus dem Kontrast zu Elektronen von tiefer gelegenen Punkten eine Abbildung der Oberflächentopographie ergibt. Um die elektrische Aufladung zu verhindern, muss die Probe leitfähig sein. Auch ist die Anwendung der SEM auf Proben limitiert, welche im Hochvakuum stabil sind [42, 43].

4. Materialien

Das folgende Kapitel dient der Vorstellung der Materialien, welche für diese Arbeit von Bedeutung sind. Außerdem wird auf die Probenherstellung näher eingegangen.

4.1. Silizium

Durch Zuschneiden eines 975 – 1025 μm dicken, beidseitig polierten Siliziumwafers mit nativer Siliziumoxidschicht von SIL'TRONIX entstehen die verwendeten Substrate der Größe 13 mm \times 13 mm. Die (100)-Kristallebene bildet die Oberfläche der Siliziumsubstrate. Aufgrund des hohen spezifischen Widerstands von 5000–7000 $\Omega \cdot \text{cm}$ des intrinsischen Siliziums sind die verwendeten Siliziumwafer ausreichend durchlässig für IR-Transmissionsspektroskopie [15, 16, 34].

4.2. Zinnoxid

Zinnoxid weist gleichzeitig eine hohe Leitfähigkeit und eine hohe optische Transparenz im sichtbaren Bereich auf. Daher eignet sich Zinnoxid gut für optoelektronische Anwendungen [17, 18]. Darüber hinaus hat Zinnoxid mit einer großen Bandlücke, sehr guter optischer, thermischer und chemischer Stabilität sowie einer passenden Bandanordnung hervorragende Eigenschaften für die Anwendung in Solarzellen [8, 9]. Infolgedessen findet Zinnoxid zum Beispiel als EEL in Perowskitesolarzellen und organischen Solarzellen Anwendung, welche einfache Herstellungsverfahren und niedrige Produktionskosten versprechen [8, 44, 45]. Darüber hinaus wird Zinnoxid hauptsächlich für Gassensoren und als Oxidationskatalysator verwendet [17, 18]. Dabei sind neben den Volumeneigenschaften insbesondere Grenzflächeneigenschaften von Zinnoxid für die Verwendung in

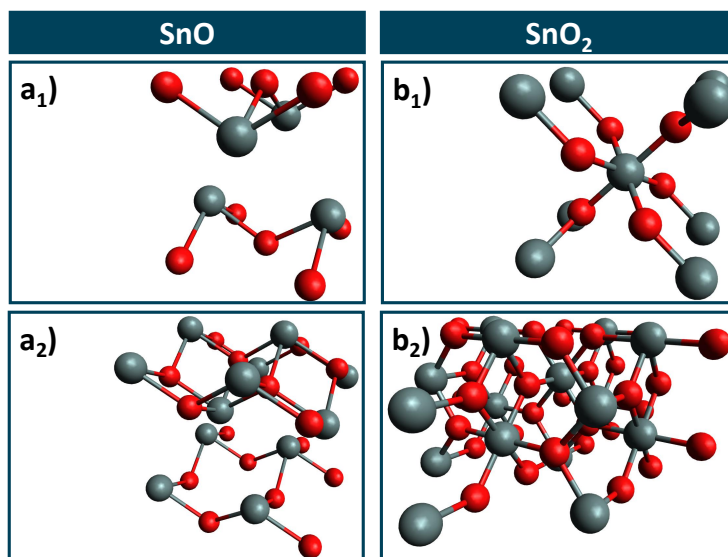


Abbildung 4.1.: Kugel-Stab Modell der Kristallstruktur von Zinnoxid. Die roten Kugeln repräsentieren Sauerstoffatome während die grauen Kugeln Zinnatome verkörpern. Links ist in a₁) die Einheitszelle und in a₂) ein Ausschnitt der SnO Kristallstruktur zu sehen. Auf der rechten Seite ist in b₁) die Einheitszelle und in b₂) ein Ausschnitt der SnO₂ Kristallstruktur dargestellt. Abgeändert übernommen aus [18, 46, 47].

Solarzellen von Bedeutung [8, 18]. Daher soll auf diese Eigenschaften nun näher eingegangen werden.

4.2.1. Einkristallines Zinnoxid

Die Doppelwertigkeit von Zinn mit den Oxidationszuständen Sn²⁺ und Sn⁴⁺ spiegelt sich in den zwei Hauptoxidformen Zinnmonooxid (SnO) und Zinddioxid (SnO₂) wieder [18]. Unter Normalbedingungen weist SnO₂ eine Kristallstruktur mit tetragonaler Elementarzelle und P4₂/mnm Symmetrieraumgruppe auf [48]. Allerdings verursacht eine Druckerhöhung eine sequenzielle Änderung der Kristallstruktur [17, 18]. Dahingegen hat SnO eine Kristallstruktur mit tetragonaler Elementarzelle und P4/nmm Symmetrieraumgruppe [49]. Die Kristallstrukturen von SnO₂ und SnO sind in Abb. 4.1 veranschaulicht. Je nach Temperatur und Mengenverhältnis zwischen Zinn und Sauerstoff liegen die Zwischenprodukte Sn₃O₄ und Sn₂O₃ vor, mit einer Mischung aus Sn²⁺ und Sn⁴⁺. Das thermodynamisch instabilere SnO oxidiert unter erhöhten Temperaturen

(ca. 400 °C – 450 °C) zu SnO₂ [18, 50, 51].

Während für den n-Typ Halbleiter SnO₂ die Bandlücke 3,6 eV [52, 53] beträgt, liegt für den weniger gut charakterisierten p-Typ Halbleiter SnO die Bandlücke zwischen 2,5 eV und 3,0 eV [18, 54, 55]. Des Weiteren weist SnO₂ einen verhältnismäßig niedrigen spezifischen Widerstand im Bereich von 10⁻⁴ Ω cm bis 10⁻⁶ Ω cm, je nach Dotierung, auf. Undotiertes SnO₂ hat eine Ladungsträgerdichte von bis zu 10²⁰ cm⁻³, welche im Bereich von Halbmetallen liegt [56]. Allerdings kann die Ladungsträgerdichte in SnO₂ durch Fremddotanten erhöht werden. Außerdem beträgt die Austrittsarbeit von SnO₂ 4,7 eV für reduzierte Oberflächen mit Sn²⁺ Oberflächenkationen. Für stöchiometrische Oberflächen mit Sn⁴⁺ Oberflächenkationen beträgt die Austrittsarbeit von SnO₂ 5,7 eV [57].

Nach der Gruppentheorie hat SnO die zwei IR-aktive Phononmoden A_{2u} und E_u. Für SnO₂ ergeben sich nach Gruppentheorie die A_{2u} und die dreifach entartete E_u IR-aktive Phononmode. Hierzu sind die Literaturwerte in Tab. 4.1 zusammengefasst. Die Oberflächenmoden (sogenannte Fuchs-Kliwer Phononen) [18, 30] sind für SnO₂-Einkristalle bei 339 cm⁻¹ und 694 cm⁻¹ zu finden [58]. Für polykristalline SnO₂-Proben treten diese Oberflächenmoden bei 290 cm⁻¹ und 669 cm⁻¹ [59], beziehungsweise bei 330 cm⁻¹ und 710 cm⁻¹ im Falle großer SnO₂-Kristallite (mehrere zehn bis hunderte Nanometer groß) [60] auf.

Die physikalische Ursache der Leitfähigkeit in SnO₂ ist Gegenstand laufender Forschung. Weitestgehend wird die Meinung vertreten, dass Sauerstofffehlstellen und Zinnzwischengitterplätze für die Generation von Ladungsträgern und somit für die Leitfähigkeit verantwortlich sind [17, 18, 56]. Dabei erfolgt die Ladungsträgergeneration durch das Einbringen zusätzlicher Elektronen ins Leitungsband [18]. Jedoch wird auch Wasserstoff, anstelle von Sauerstofffehlstellen und Zinnzwischengitterplätzen, als Grund für die n-Typ Leitfähigkeit von SnO₂ angeführt. So können Wasserstoffatome Zwischengitterplätze einnehmen oder Sauerstoffatome ersetzen und dienen somit als Elektronendonator [73].

4.2.2. Flüssigprozessiertes Zinnoxid

Wie im Folgenden dargestellt, haben die Herstellungsparameter einen starken Einfluss auf die morphologischen, elektrischen und optischen Eigenschaften

grundlegende Vibration	Wellenzahl $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]
A_{2u} (TO, SnO_2)	465 [61], 477 [62], 462 – 463,5 [63]
A_{2u} (LO, SnO_2)	704 [61], 705 [62], 699 – 699,5 [63]
E_u (TO, SnO_2)	243 [61], 244 [62, 63]; 284 [61], 288 – 288,5 [63], 293 [62]; 605 [61], 613 – 613,8 [63], 618 [62]
E_u (LO, SnO_2)	273 [61, 63], 276 [62]; 364,5 – 365 [63], 366 [62], 368 [61]; 706,8 – 760 [63], 757 [61], 770 [62]
$\nu(\text{O}-\text{Sn}-\text{O})$	669 [64]
$\nu_s(\text{Sn}-\text{O})$	615 – 625 [65], 617 – 648 [64], 700 – 760 [65]
$\nu(\text{Sn}-\text{O}, \text{T})$	526 – 556 [64], 548 – 578 [66], 580 [67]
$\nu_s(\text{Sn}-\text{O}-\text{Sn})$	465 – 478 [65]
$\nu_{as}(\text{Sn}-\text{O}-\text{Sn})$	580 – 643 [68], 670 [67], 680 [69], 770 – 772 [65], 740 [66]
$\nu(\text{Sn}-\text{O})$ von $\text{Sn}-\text{OH}$	540 [69]
$\nu_{as}(\text{Sn}-\text{OH})$	465 – 520 [65]
$\delta_{\text{OH}}(\text{H}_2\text{O})$	1610 – 1623 [64], 1620 [70], 1645 [27]
$\nu_{\text{OH}}(\text{Sn}-\text{OH}, \text{B})$	3000 – 3500 [64]
$\nu(\text{OH} \cdots \text{O}, \text{B}, \text{W})$	3200 [70], 3350 [71], 3250 [72], 2500 – 3500 [27]
$\nu_{\text{OH}}(\text{Sn}-\text{OH}, \text{T})$	3640 [70], 3655 [64]
$\nu(\text{OH}, \text{T})$	3560 – 3620 [71], 3603 [72], 3600 – 3700 [27]

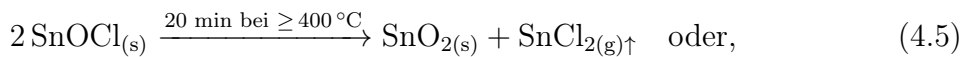
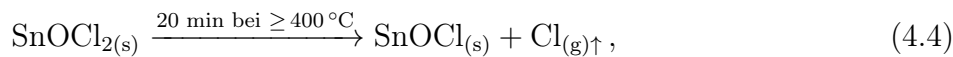
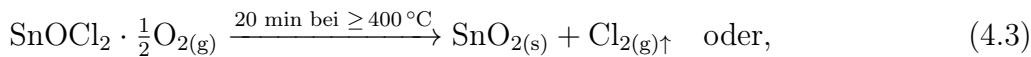
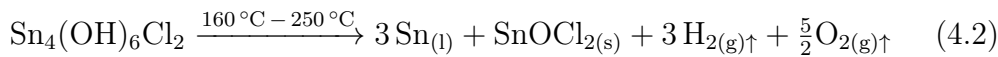
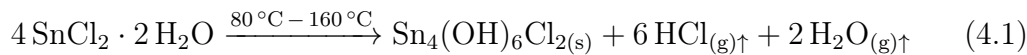
Tabelle 4.1.: IR-aktive Vibrationsmoden von Zinnoxid. Die Messergebnisse aus der Literatur zu jeweils einer Vibrationsbande sind durch Kommata getrennt, während unterschiedlichen Vibrationsbanden durch Semikola separiert sind. Variierende Messergebnisse, aufgrund unterschiedlicher Proben, sind zum Teil als Bereich für die jeweilige Vibrationsmode angegeben. Ein Großteil der präsentierten Vibrationsbanden ist in [18, 64] zusammengefasst. Hierbei bezeichnet ν eine Streckschwingung und δ eine Deformationsschwingung. Die Indizes „s“ und „as“ stehen für symmetrisch und asymmetrisch [15, 28]. Eine endgruppenhaftige Bindung, wird mit T (engl.: *terminal*) und eine Brückenbindung, wird mit B (engl.: *bridged*) bezeichnet [27]. Mit W (engl.: *wide*) wird eine breite Absorptionsbande bezeichnet.

der flüssigprozessierten Zinnoxidschichten [9]. Im Gegensatz zu einkristallinem SnO_2 variiert die Bandlücke für dünne SnO_2 -Schichten je nach Herstellungsmethode zwischen 3,5 eV und 4,0 eV [8, 74–76]. Amorphe SnO_2 -Schichten erreichen sogar Bandlücken von 4,4 eV [8]. Die Literaturwerte IR-aktiver Vibrationsmo-

den für Untersuchungen zu Zinnoxid und flüssigprozessierten Zinnoxidschichten sind in Tab. 4.1 zusammengestellt. Je nach Publikation variieren die Frequenzen der Schwingungsbanden aufgrund von Unterschieden in der Art der Probe (z.B. Pulver oder Einkristall), der Anzahl an Defekten und Verunreinigungen, der Form und Größe der Proben und der Konzentration an Hydroxylgruppen [64].

Eine Vielzahl an verschiedenen Methoden eignet sich für die Herstellung von SnO₂ EELs [8, 17, 67, 77]. Jedoch werden das Sol-Gel Verfahren, mit der Rotationsbeschichtung, und die Atomlagenabscheidung am häufigsten verwendet. Mit der Atomlagenabscheidung können homogene, dichte und bedeckende Filme hergestellt werden [8]. Dahingegen bietet die Flüssigprozessierung den Vorteil der kostengünstigen Produktion, der Skalierbarkeit, des einfachen Herstellungsverfahrens sowie hohe Durchsatzraten in Hinblick auf das Drucken von Solarzellen [9].

Bei der Flüssigprozessierung wird ein Präkursor aus SnCl₂ · 2 H₂O, gelöst in einem Lösungsmittel, durch Rotationsbeschichtung auf ein Substrat aufgetragen. Im nächsten Schritt werden die Präkursorsschichten ausgeheizt, sodass der Präkursor SnCl₂ · 2 H₂O zu Zinnoxid reagiert. Neben dem Einfluss des verwendeten Lösungsmittels auf die Filmbildung [67] wirkt sich auch die Ausheiztemperatur und -dauer auf die Morphologie sowie die optische Bandlücke aus. Die Untersuchung des Ausheizens von SnCl₂ · 2 H₂O (ohne Lösungsmittel) unter atmosphärischen Verhältnissen erlaubt Rückschlüsse auf eine mögliche thermische Zersetzungsreaktion [50]:



Indessen gelangt eine thermische Analyse von SnCl₂ · 2 H₂O gelöst in Ethanol

ebenfalls zu dem Ergebnis, dass SnO_2 bei ca. $400\text{ }^\circ\text{C}$ entsteht [51].

4.3. Probenherstellung

Das folgende Herstellungsprotokoll (basierend auf [16, 78]) wurde angewendet, um saubere und reproduzierbare Zinnoxidschichten im Reinraum herzustellen. Die Probenherstellung ist in Abb. 4.2 schematisch dargestellt. Insbesondere die geringe Partikelkonzentration (Klasse ISO 7), die kontrollierte Raumtemperatur ($(22 \pm 2)\text{ }^\circ\text{C}$) und die konstante Luftfeuchtigkeit ($\sim 40\%$) im Reinraum sind für die Probenherstellung von Vorteil [35].

1. Präkursorlösung: Nach dem Abwiegen des $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ unter Stickstoffatmosphäre in einer Handschuhbox wurde an der Luft das Lösungsmittel hinzugegeben. Das Volumen des Lösungsmittels wurde mithilfe einer Kunststoffspritze (Gesamtvolumen: 5 ml bzw. 10 ml, je nach benötigter Menge) dosiert. Um eine homogene Lösung zu erhalten, wurde die Präkursor-Lösung anschließend für eine Stunde bei $50\text{ }^\circ\text{C}$ auf einen Magnetprüher gestellt. Für die Proben in Abschnitt 5.2 gelten die folgenden Änderungen für das Ansetzen der Präkursorlösung: Die Präkursor-Lösung wurde für mindestens 15 Stunden bei $50\text{ }^\circ\text{C}$ auf einen Magnetprüher gestellt. Dies soll garantieren, dass der Präkursor vollständig im Lösungsmittel gelöst ist, um homogene Filme bei der Rotationsbeschichtung zu erhalten. Zusätzlich wurden die Fläschchen welche die Präkursorlösung beinhalteten mit Parafilm abgedichtet. Somit soll der Verlust von Lösungsmittel durch Verdampfen während der Zeit auf dem Magnetprüher bei $50\text{ }^\circ\text{C}$ verhindert werden.

2. Reinigung der Substrate: Des Weiteren wurden die zugeschnittenen Siliziumsubstrate der Größe $13\text{ mm} \times 13\text{ mm}$ für jeweils zehn Minuten mit Aceton und Isopropanol im Ultraschallbad gereinigt und anschließend mit Stickstoff getrocknet. Wenn die Probenoberfläche, mit dem bloßen Auge betrachtet, nicht sauber war, wurden die beschriebenen Reinigungsschritte in Aceton und Isopropanol wiederholt.

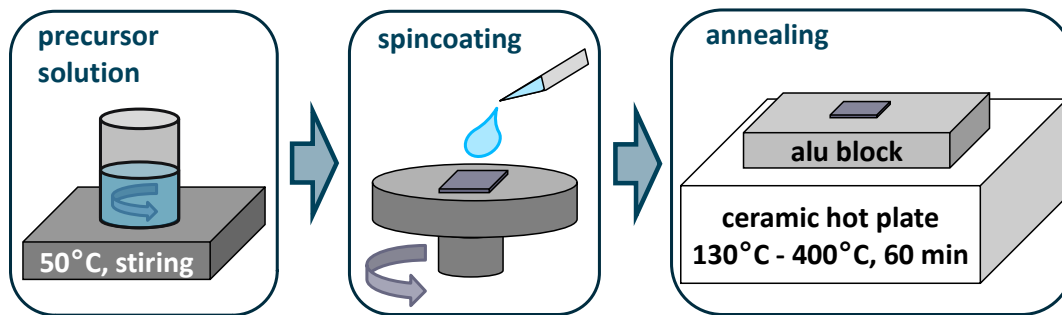


Abbildung 4.2.: Schematische Darstellung der Herstellung flüssigprozessierter Zinnoxidschichten. Zuerst wird die Präkursorlösung aus $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gelöst in Ethanol, bzw. Methoxyethanol angesetzt. Nach Aufbringen des Präkursors auf Siliziumsubstrate durch Rotationsbeschichtung findet beim Ausheizen die Umwandlung des Präkursors zu Zinnoxid statt.

3. Rotationsbeschichtung: Mithilfe der Rotationsbeschichtung [79] wurden 80 μl der Präkursor-Lösung auf dem Siliziumsubstrat aufgebracht. Es wurden homogene Filme durch die Probenrotation bei 2000 U/min für 30 s und einer Beschleunigung von 1000 U/min \cdot s erreicht.

4. Ausheizen: Im darauffolgenden Schritt wurden die Substrate bei konstanter Temperatur für 60 Minuten ausgeheizt, um die Umwandlung des Präkursors in Zinnoxid zu erreichen. Das Ausheizen erfolgte auf einem Aluminiumblock, welcher seinerseits auf einer Keramikheizplatte lag. Hierbei reichen die untersuchten Ausheiztemperaturen von 130 °C bis 400 °C. Die Ausheiztemperatur wurde mittels eines auf der Aluminiumplatte befestigten Typ K Thermoelements genau eingestellt. Außerdem wurden die Aluminiumplatten und die Keramikheizplatten vor jeder Probenpräparation mit Aceton und Isopropanol zur Reinigung abgewischt. Auf die Bedeutung des Alublocks für die Kontrollierbarkeit des Ausheizprozesses wird im folgenden Abschnitt eingegangen.

4.3.1. Heizplattencharakterisierung

Für saubere und reproduzierbare Zinnoxidschichten ist neben der Vorbereitung der Präkursorlösung und der Rotationsbeschichtung insbesondere der Ausheizprozess ausschlaggebend. Daher wird im Folgenden auf die Ergebnisse der Cha-

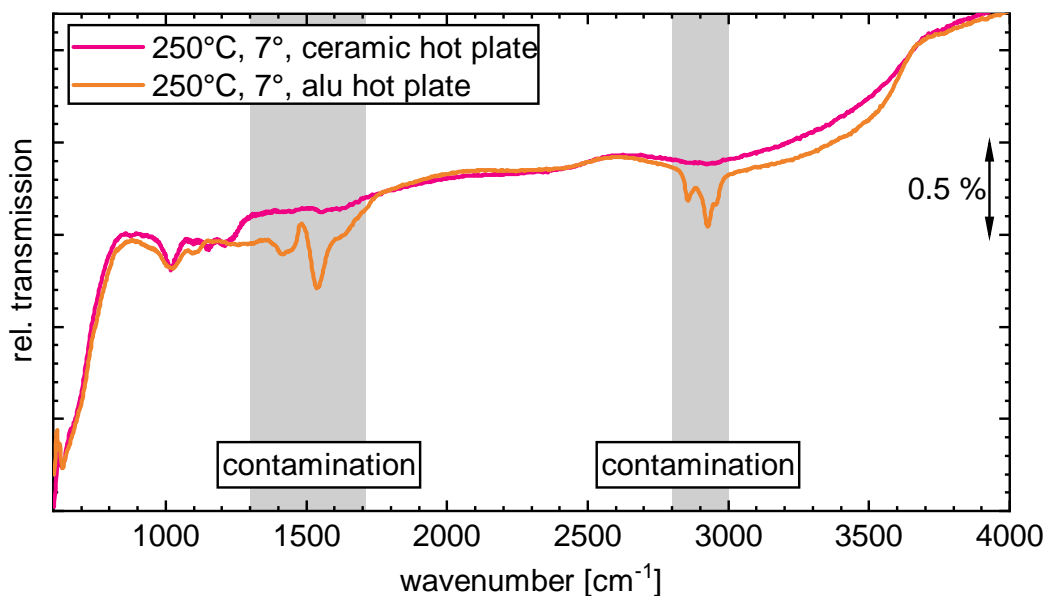


Abbildung 4.3.: MIR-Transmissionsspektrum von Zinnoxidschichten auf Siliziumsubstraten. Die Proben wurden aus einer 0,2 M Lösung von $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in Ethanol durch Rotationsbeschichtung hergestellt. In der Legende ist die Ausheiztemperatur, der Einfallswinkel der p-polarisierten IR-Strahlung zur Flächennormalen der Probe, sowie die verwendete Heizplatte angegeben. Die markierten Bereiche im Absorptionsspektrum lassen auf die Probenverunreinigung durch die Aluminiumheizplatte schließen und sind im Text näher erläutert. Die Transmissionsspektren sind zur besseren Vergleichbarkeit entlang der Achse der relativen Transmission gegeneinander verschoben.

rakterisierung der Keramikheizplatten und die daraus resultierenden Modifikationen der Probenpräparation eingegangen.

Zu Beginn dieser Arbeit wurde festgestellt, dass es zur Anlagerung von Verunreinigungen auf den Proben bei Verwendung der Aluminiumheizplatte zum Ausheizen der Proben kommt. Hierzu wurden zwei Proben aus einer Präkursorlösung auf Ethanolbasis nach der Rotationsbeschichtung bei 250 °C auf einer Aluminiumheizplatte und einer Keramikheizplatte ausgeheizt (im Folgenden als Aluminiumheizplatten-Probe und Keramikheizplatten-Probe bezeichnet). Anschließend wurden die beiden Proben mit der jeweiligen Referenz im FT-IR Spektrometer vermessen (siehe Abb. 4.3).

Das Transmissionsspektrum der Aluminiumheizplatten-Probe weist vor al-

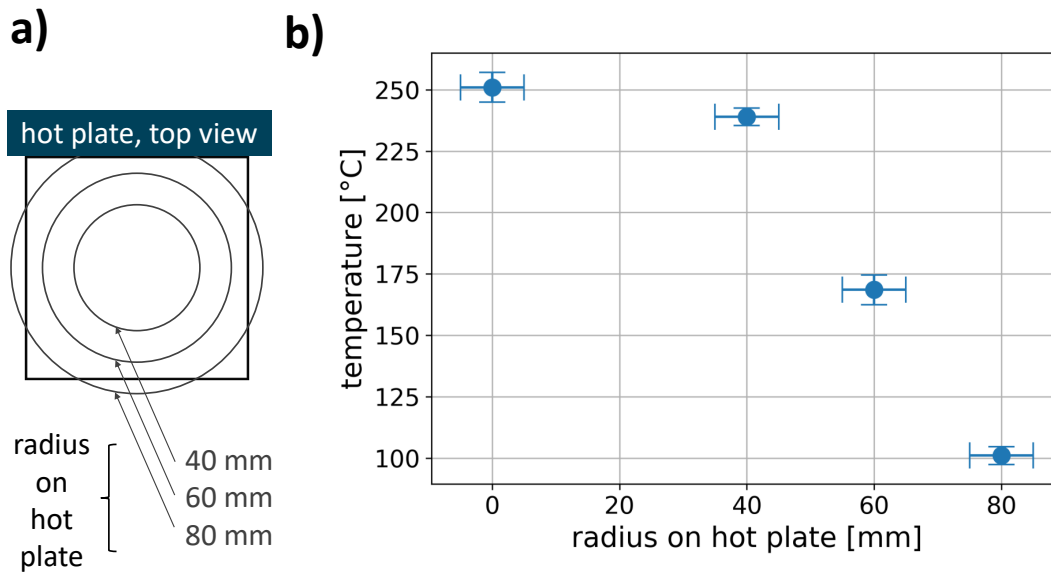


Abbildung 4.4.: a) Schematische Draufsicht der Keramikheizplatte. Die Messpositionen für die Temperaturmessung sind in Form von Kreisen eingezeichnet. b) Temperaturmessung an verschiedenen Positionen auf der Keramikheizplatte mit einem Typ K Thermoelement. Dazu wurden das Thermoelement beschwert um einen guten Kontakt zwischen Thermoelement und Heizplatte zu gewährleisten. Die Messfehler der Temperatur sowie der Position des Thermoelements auf der Heizplatte sind auf Grundlage der Ungenauigkeit der Messverfahren abgeschätzt.

lem im Bereich von 1300 cm^{-1} bis 1700 cm^{-1} sowie von 2800 cm^{-1} bis 3000 cm^{-1} zusätzliche Absorptionsbanden im Vergleich zur Keramikheizplatten-Probe auf. Diese zusätzlichen Absorptionsbanden können C–H-Schwingungen zugeordnet werden. Für die zusätzlichen Absorptionsbanden im Transmissionsspektrum der Aluminiumheizplatten-Probe sind eventuell auch N–H-, C–N- sowie C–O–H-Schwingungen verantwortlich [27]. Außerdem ist die breite O–H-Absorptionsbande zwischen 2700 cm^{-1} und 3700 cm^{-1} [27] bei der Aluminiumheizplatten-Probe stärker ausgeprägt. Daher liegt die Vermutung nahe, dass sich auf der Aluminiumheizplatte organische Verbindungen (Reste von vorherigen Ausheizprozessen) befanden. Durch das Ausheizen werden diese organischen Verbindungen von der Heizplatte gelöst und konnten an die Probenoberfläche binden.

Um solche Verunreinigungen zu vermeiden (siehe Abb. 4.3) sollte die saube-

re Keramikheizplatte verwendet werden. Jedoch weist die Keramikheizplatte räumlich starke Temperaturunterschiede auf (siehe Abb. 4.4). Wenn die Probe und das Referenzsubstrat bei unterschiedlichen Temperaturen ausgeheizt werden, kommt es aufgrund von thermischer Oxidation zu Unterschieden in der nativen Siliziumoxidschicht. Diese Unterschiede sind im IR-Spektrum sichtbar, sodass räumliche Temperaturunterschiede auf der Heizplatte die Interpretation der IR-Transmissionsspektren beeinträchtigen. Des Weiteren liegt es im Interesse der Reproduzierbarkeit und der genauen Charakterisierung der Zinnoxidschichten, dass die Ausheiztemperatur genau bekannt ist.

Durch die Auflage einer 10 mm dicken Aluminiumplatte auf die Keramikheizplatte (siehe Abb. 4.2) konnten die Nachteile der Aluminium- und Keramikheizplatte ausgeglichen werden. Aufgrund der hohen thermischen Leitfähigkeit von Aluminium [11] ist die Temperatur der Aluminiumplatte im Rahmen von 0,4% räumlich konstant. Während des Ausheizens unterliegt die Aluminiumplatte nur geringen zeitlichen Temperaturschwankungen von ca. 0,9% innerhalb von 60 Minuten. Ein konstanter Luftstrom, wie er unter dem Abzug vorliegt, könnte die zeitlichen Temperaturschwankungen weiter reduzieren.

4.3.2. Kaliumbromid Presslinge

Um den Präkursor $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ohne den Einfluss des Lösungsmittels (Ethanol oder Methoxyethanol) und des Siliziumsubstrates zu untersuchen, wurden Kaliumbromid Presslinge hergestellt. Kaliumbromid (KBr) hat den Vorteil, dass es wenig charakteristische Banden im Fingerabdruckbereich aufweist und für IR-Strahlung transparent ist [80]. Daher eignet es sich, um FT-IR Transmissionsspektren des Präkursors SnCl_2 aufzunehmen. Hierzu wird 200 mg KBr und 0,2 mg $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ abgewogen und in einem Achat-Mörser für 15 Minuten zerrieben. Diese beiden Herstellungsschritte erfolgen in der N_2 -Atmosphäre einer Handschuhbox. Die N_2 -Atmosphäre soll den Wassergehalt der KBr-Presslinge minimieren, da KBr sehr hygrophil ist. Anschließend wird dieses Pulver aus dem Mörser in die Pressform gegeben, welche dann für zwei Minuten evakuiert wird. Unter einer Last von ungefähr 14 t wird innerhalb von 15 Minuten der Pressling hergestellt [80]. Der Referenzpressling wird aus 200 mg KBr nach dem gleichen Herstellungsverfahren präpariert.

5. Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Untersuchungen zur Charakterisierung von Zinnoxidschichten präsentiert. Zuerst wird auf die Morphologie der ausgeheizten Zinnoxidschichten der beiden Lösungsmittel eingegangen. Zusätzlich werden die beiden verwendeten Präkursorlösungen auf Methoxyethanol- und Ethanolbasis anhand der MIR-Spektren der unausgeheizten Filme verglichen. Anschließend wird der Einfluss der Ausheiztemperatur auf die Zusammensetzung und Struktur der flüssigprozessierten Zinnoxidschichten betrachtet. Hierzu werden die Ergebnisse der FT-IR Spektroskopie und der UV-Vis Ellipsometrie präsentiert. Abschließend wird die Probenstabilität und die Reproduzierbarkeit der Zinnoxidschichten betrachtet.

Mit leichter Abweichung von der Literaturdefinition [27, 28] werden die Messungen mit dem Bolometer (100 cm^{-1} bis 680 cm^{-1}) dem FIR-Bereich und die Messungen mit dem MCT-Detektor (600 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1}) dem MIR-Bereich zugeordnet. Außerdem sind in dieser Arbeit die Transmissionsspektren innerhalb eines Graphens entlang der Achse der relativen Transmission gegeneinander verschoben. Dies soll die Analyse der IR-Transmissionsspektren, insbesondere in Hinblick auf Unterschiede zwischen den Spektren, erleichtern. Bei Untersuchungen zu Nickeloxid zeigte sich eine Probenbeeinflussung durch das Evakuieren der Probenkammer auf einen Druck von ca. 3 mbar [35]. Aufgrund der Parallelen zwischen Nickel- und Zinnoxid, wird für die MIR-Messungen in dieser Arbeit die Probenkammer mit gasförmigem Stickstoff gespült. Dies soll die Anlagerung von Adsorbaten auf der Probenoberfläche verhindern [35]. Die KBr-Fenster zwischen Spektrometer und Probenkammer absorbieren zu viel IR-Strahlung für die Messung mit dem Bolometer [81]. Daher war die Probenkammer während der FIR-Messungen auf einen Druck von ungefähr 3 mbar evakuiert. Die Position der Absorptionsbanden wurde mithilfe des Mauszeigers in ORIGIN ausgelesen.

5.1. Vergleich der Präkursorlösungen auf Ethanol- und Methoxyethanolbasis

Bei der Flüssigprozessierung von Zinnoxid hat die Art des Lösungsmittel einen starken Einfluss auf die Morphologie und Kristallinität [82]. Die Bildung geschlossene Filme bei der Rotationsbeschichtung hängt von dem Benetzungsverhalten der Präkursorlösung auf dem Substrat und somit von dem verwendeten Lösungsmittel ab [35]. Daher werden im Folgenden die beiden verwendeten Lösungsmittel Methoxyethanol und Ethanol für den Präkursor verglichen.

5.1.1. Morphologie der Zinnoxidschichten

Über die Untersuchung der Oberfläche lässt sich überprüfen, ob ein homogener und geschlossener Zinnoxidfilm vorliegt. Darüber hinaus können Änderungen in der Rauigkeit der Zinnoxidoberfläche ein Indiz für Änderungen in der Kristallinität sein [15, 81]. Zur Oberflächencharakterisierung wurden neben den AFM Untersuchungen ebenfalls Messungen mit dem Rasterelektronenmikroskop (SEM, engl.: scanning electron microscope) von J. TISSERANT¹ und dem Lichtmikroskop von V. ROHNACHER² durchgeführt.

Zuerst wird die Morphologie der Zinnoxidschichten aus einer Präkursorlösung auf Ethanolbasis betrachtet. Hierzu wurden Proben nach dem Standardherstellungsprotokoll (siehe Abschnitt 4.3) aus einer 0,1 M Präkursorlösung aus $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in Ethanol vorbereitet. Nach dem Ausheizen wurden die Proben im AFM mit einer Auflösung von $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ im *tapping mode* vermessen. Die Messergebnisse sind in Abb. 5.1 dargestellt.

Da die verwendeten Siliziumsubstrate sehr glatt sind [15], handelt es sich bei der inselartigen Struktur um Zinnoxid. Die AFM-Messergebnisse (siehe Abb. 5.1) legen die Vermutung nahe, dass die Zinnoxidschichten auf Silizium nicht geschlossen sind. Allerdings war in den Röntgenphotoelektronenspektroskopiemessungen (XPS, engl.: *x-ray photoelectron spectroscopy*) von F. ULL-

¹Dr. Jean-Nicolas Tisserant, Institut für Hochfrequenztechnik der Technischen Universität Braunschweig und INNOVATIONLAB GmbH

²Valentina Rohnacher, Kirchoff-Institut für Physik der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg und INNOVATIONLAB GmbH

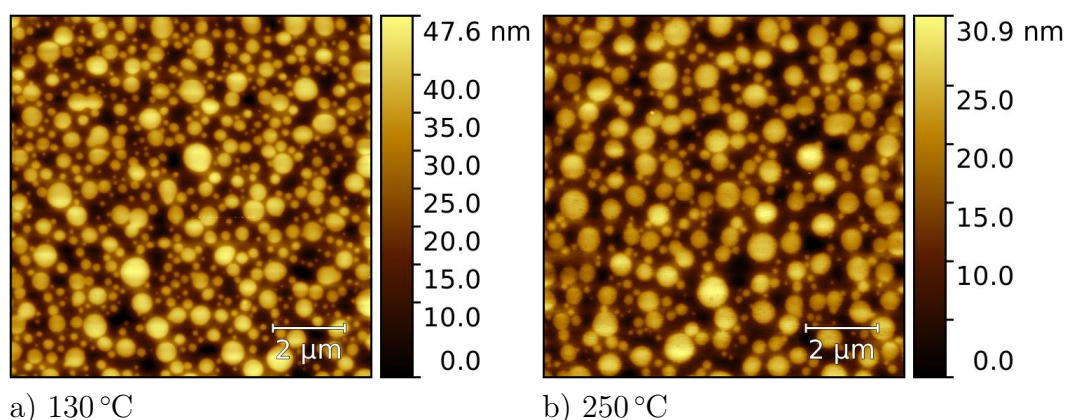


Abbildung 5.1.: AFM-Topographiemessungen im *tapping mode* von Zinnoxidschichten auf Siliziumsubstraten. Die Proben wurden aus einer 0,1 M Präkursorlösung aus $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in Ethanol durch Rotationsbeschichtung hergestellt. Die Ausheiztemperatur der Proben ist in der Bildunterschrift spezifiziert. In der Legende ist die Farbkodierung gemäß der Probenhöhe angegeben.

Si kein Silizium auf der Probenoberfläche detektierbar [83]. Folglich sind die Zinnoxidschichten zwar geschlossen, weisen jedoch nicht die gewünschte glatte Oberfläche auf.

Eine mögliche Erklärung, für die Ausbildung der Oberflächenstruktur mit kreisrunden Hügeln, liegt in der niedrigeren Siedetemperatur des Ethanols von 78 °C [84] im Vergleich zu Wasser. Die starke Polarität der Wassermoleküle könnte nach dem Verdampfen des Lösungsmittels für die inselartige Struktur verantwortlich sein [85]. Weder nach der Rotationsbeschichtung noch nach dem Ausheizen war die hügelige Struktur der Zinnoxidschichten mit bloßem Auge erkennbar. Auch lichtmikroskopische Untersuchungen (siehe Abb. A.7) konnten die hügelige Struktur der Zinnoxidschichten nicht detektieren. Da SEM-Messungen die hügelige Oberflächenstruktur auch für flüssigprozessiertes Zinnoxid auf Indiumzinnoxid (ITO, engl. *indium tin oxide*) zeigten (siehe Abb. A.9), ist das Siliziumsubstrat nicht für die Ausbildung der inselartigen Oberflächenstruktur (siehe Abb. 5.1) verantwortlich.

Im nächsten Schritt wurde die Konzentration der Präkursorlösung verdop-

³Florian Ullrich, Institut für Materialwissenschaften der Technischen Universität Darmstadt und INNOVATIONLAB GmbH

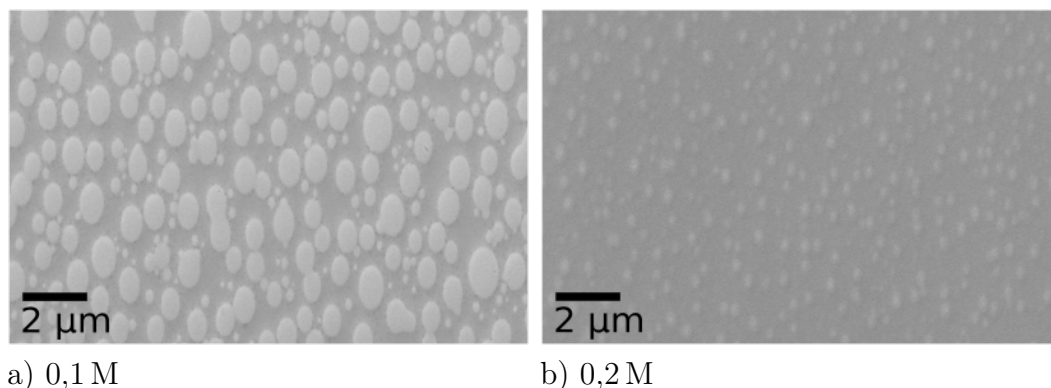


Abbildung 5.2.: SEM-Topographiemessungen von Zinnoxidschichten auf Siliziumsubstraten. Die Proben wurden aus einer Präkursorlösung aus $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in Ethanol durch Rotationsbeschichtung hergestellt, wobei die verwendete Konzentration in der Bildunterschrift angegeben ist. Beide Proben wurde bei 250°C ausgeheizt. Diese Messungen wurden von J. TISSERANT⁴ durchgeführt.

pelt, um die Schichtdicke zu erhöhen [16]. Infolgedessen wird das Verhältnis der Oberfläche zum Volumen verringert, in der Erwartung, dass Oberflächeneffekte dadurch eine geringere Rolle bei der Formation der Präkursorschicht während der Rotationsbeschichtung bilden. Zwar verringert das Erhöhen der Konzentration der Präkursorlösung die Menge und Größe der Inseln (siehe Abb. 5.2), jedoch liegt selbst bei einer 0,2 M Präkursorlösung keine homogene Schicht mit glatter Oberfläche vor.

Bei einem Blick in die Literatur zu flüssigprozessierten Zinnoxidschichten [9, 51, 78, 86, 87] zeichnet sich die häufige Verwendung von Ethanol als Lösungsmittel ab. Auch die vorangegangenen Arbeit zu Zinnoxid [16] verwendet eine Präkursorlösung auf Ethanolbasis. Allerdings konnten mit einer Präkursorlösung auf Ethanolbasis keine homogenen Zinnoxidschichten hergestellt werden (siehe Abb. 5.1 und Abb. 5.2). Die Ursache dieser inhomogenen Zinnoxidschichten ist nicht eindeutig geklärt. Außerdem erhöhen die Effekte, welche die inhomogene Probenoberfläche verursachen, die Komplexität des Systems und erschweren damit die Charakterisierung der Zusammensetzung und Kristallinität der Zinnoxidschichten. Deshalb ist es für das Verständnis der flüssigprozes-

⁴Dr. Jean-Nicolas Tisserant, Institut für Hochfrequenztechnik der Technischen Universität Braunschweig und INNOVATIONLAB GmbH

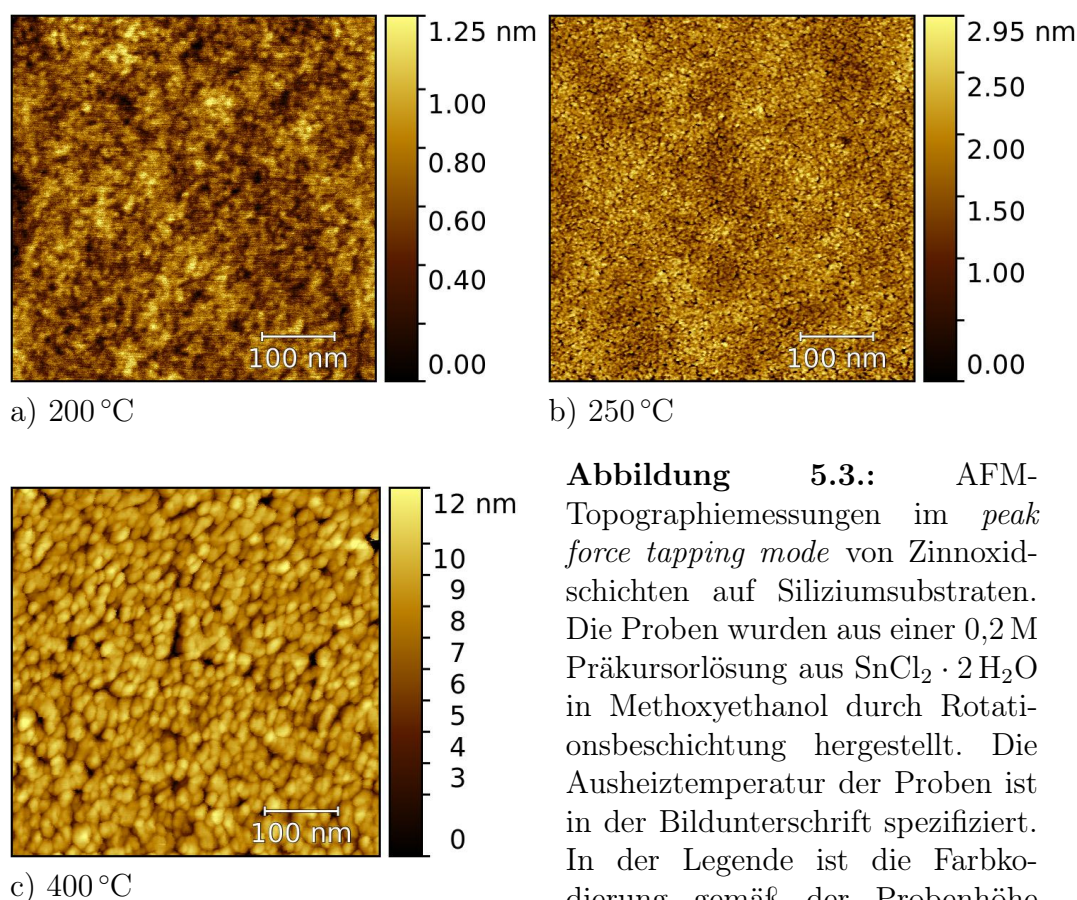


Abbildung 5.3.: AFM-Topographiemessungen im *peak force tapping mode* von Zinnoxidschichten auf Siliziumsubstraten. Die Proben wurden aus einer 0,2 M Präkursorlösung aus $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in Methoxyethanol durch Rotationsbeschichtung hergestellt. Die Ausheiztemperatur der Proben ist in der Bildunterschrift spezifiziert. In der Legende ist die Farbkodierung gemäß der Probenhöhe angegeben.

sierten Zinnoxidschichten von Vorteil homogene Zinnoxidschichten mit glatter Oberfläche herzustellen.

Zu diesem Zweck wurde im Folgenden das Lösungsmittel Methoxyethanol verwendet, welches mit circa 124 °C eine höhere Siedetemperatur [88] als Wasser und Ethanol aufweist. Dadurch soll der Präkursor während der Rotationsbeschichtung mehr Zeit erhalten, um eine homogene Schicht auszubilden, bevor das Lösungsmittel verdampft [81]. Für die folgende Morphologieuntersuchung (siehe Abb. 5.3) wurden Proben nach dem Standardherstellungsprotokoll (siehe Abschnitt 4.3) aus einer 0,2 M Präkursorlösung auf Methoxyethanolbasis durch Rotationsbeschichtung präpariert. Nach dem Ausheizen, bei unterschiedlichen Temperaturen, wurden die Proben im AFM mit einer Auflösung von 500 nm × 500 nm im *peak force tapping mode* vermessen.

Die Morphologien der Zinnoxidschichten unterscheiden sich kaum für Aus-

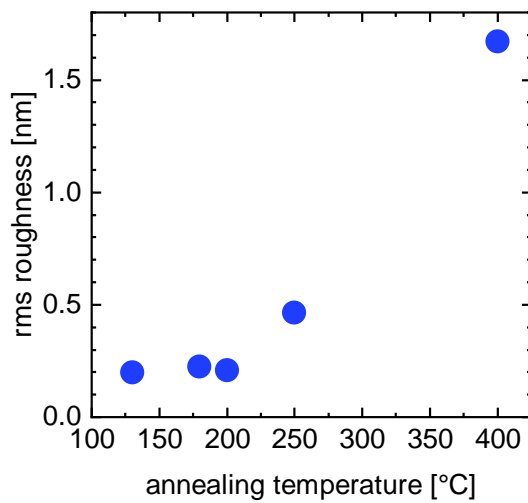


Abbildung 5.4.: Rauigkeit der Zinnoxidprobenoberfläche als Funktion der Ausheiztemperatur. Die Rauigkeit wird mithilfe des quadratischen Mittels (rms, engl. *root mean square*) aus den AFM-Topographiemessungen (siehe Abb. 5.3 und Abb. A.8) bestimmt. Die Proben wurden aus einer 0,2 M Präkursorlösung aus $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in Methoxyethanol durch Rotationsbeschichtung hergestellt.

heiztemperaturen zwischen 130 °C und 200 °C und lassen sich als körnige Oberflächenstruktur von sehr geringer Rauigkeit beschreiben (siehe Abb. 5.3 und A.8). Das quadratische Mittel (rms, engl. *root mean square*) gibt die Rauigkeit an und liegt für Ausheiztemperaturen zwischen 130 °C und 200 °C unter dem Auflöselimit der AFM-Spitze von 1 nm [15]. Es ist möglich, dass die Zinnoxidschichten die Morphologie des Siliziumsubstrates bei diesen niedrigen Ausheiztemperaturen annehmen [81]. Auch wirkt die Morphologie kaum definiert, sodass die Zinnoxidschichten eventuell amorph sind oder nur sehr kleine kristalline Phasen aufweisen, da die Kristallinität der Zinnoxidschichten mit der Ausheiztemperatur zunimmt [50, 67, 77]. So zeigt sich eine deutliche Änderung in der Morphologie der Zinnoxidschichten zwischen den Ausheiztemperaturen 130 °C bis 200 °C und 250 °C. Die Zinnoxidschicht welche bei 250 °C ausgeheizt wurde weist deutlich kleinere Körner auf. Allerdings sprechen die definierteren Körner und die höhere Rauigkeit (siehe Abb. 5.4) im Vergleich zu niedrigeren Ausheiztemperaturen für eine Zunahme der Kristallinität ab einer Ausheiztemperatur von 250 °C.

Besonders deutlich wird die Zunahme der Kristallinität mit der Ausheiztemperatur anhand der Zinnoxidschicht welche bei 400 °C ausgeheizt wurde (siehe Abb. 5.3), denn die Probenoberfläche weist eine relativ hohe Rauigkeit (siehe Abb. 5.4) auf. Diese Oberflächenstruktur wird eindeutig durch Zinnoxid verursacht, da die Siliziumsubstrate im Vergleich sehr glatt sind [15]. Die Kri-

stallite an der Oberfläche der Probe welche bei 400 °C ausgeheizt wurde haben einen Durchmesser von 10 nm bis 30 nm. Auch anhand von Wasserkontaktwinkelmessungen wird der Einfluss der Ausheiztemperatur auf die Oberfläche der Zinnoxidschichten deutlich. Für eine Ausheiztemperatur von 130 °C bildet ein Wassertropfen einen Kontaktwinkel von $(34 \pm 1)^\circ$ mit der Zinnoxidoberfläche. Dahingegen liegt der Wasserkontaktwinkel für die Ausheiztemperaturen 180 °C bis 400 °C unter 10° und war somit nicht messbar. Folglich liegen ab einer Ausheiztemperatur von 180 °C Zinnoxidfilme mit polarer Oberfläche ohne Verunreinigungen vor [35].

5.1.2. MIR-Messungen der Präkursorschichten und Kaliumbromid Presslinge

Die ausgeheizten Zinnoxidschichten der beiden verwendeten Lösungsmittel unterscheiden sich deutlich in ihrer Morphologie. Deshalb wurden zwei Proben aus Präkursorlösungen auf Methoxyethanol- und Ethanolbasis nach dem Standardherstellungsprotokoll (siehe Abschnitt 4.3) jedoch ohne Ausheizen präpariert und anschließend im FT-IR Spektrometer vermessen (siehe Abb. 5.5). Dies soll zeigen, ob sich die Präkursorschichten bereits vor dem Ausheizen in ihrer Zusammensetzung, je nach verwendetem Lösungsmittel, unterscheiden.

Die Präkursorlösungen sind mit einem pH-Wert zwischen 0 und 1 sehr sauer. Daher beeinflusst die Präkursorschicht die Bindungstypen und -verhältnisse der nativen Siliziumoxidschicht des Substrates [35, 81]. Deshalb ist die SiO_2 -Absorptionsbande bei circa 1075 cm^{-1} [89] im MIR-Spektrum sichtbar.

Beide Präkursorschichten weisen bei 1606 cm^{-1} die Absorptionsbanden der H_2O -Deformationsschwingung [70] auf. Untersuchungen zur Probenstabilität (siehe Abschnitt 5.3 und Abschnitt A.3) legen nahe, dass die H_2O -Deformationsschwingung durch eingebettete Wassermoleküle in der Präkursorschicht verursacht wird. In gasförmigem Wasser tritt die H_2O -Deformationsschwingung bei 1595 cm^{-1} auf [90, 91]. Untersuchungen zu Wassermolekülen in festem Stickstoff zeigen, dass die H_2O -Deformationsschwingung für monomerische, dimerische und polymerische Wassermoleküle bei 1600 cm^{-1} , 1620 cm^{-1} und 1633 cm^{-1} zu finden ist. Die Wassermoleküle dieser Polymere sind über Wasserstoffbrückenbindungen gebunden [92]. Folglich wechselwirken die in den Zinnoxidschich-

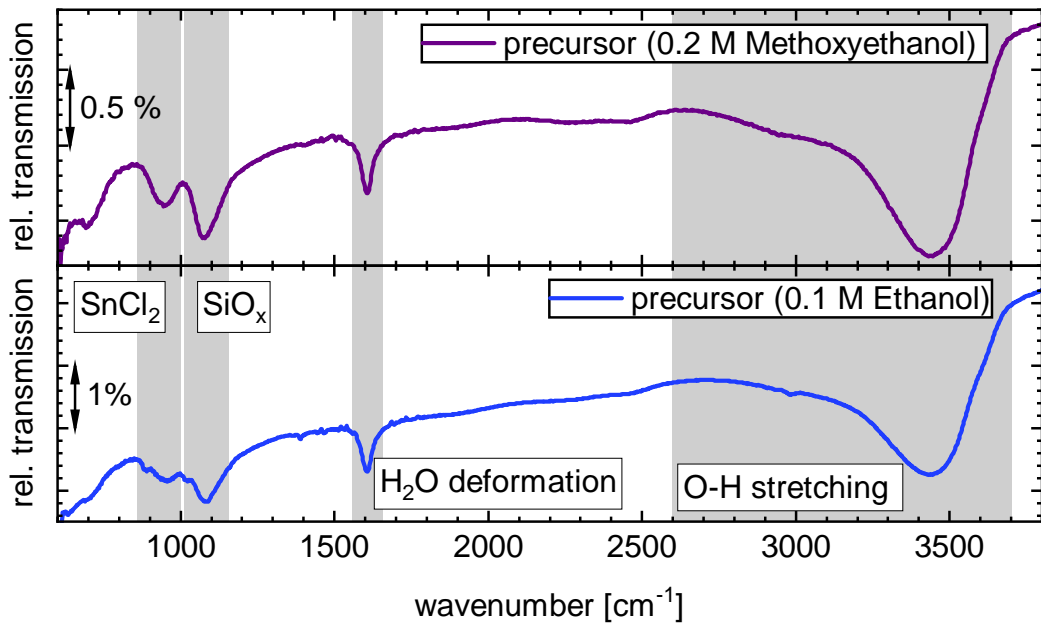


Abbildung 5.5.: MIR-Transmissionsspektrum von nicht ausgeheizten Präkursor-schichten auf Siliziumsubstraten. Die Proben wurden durch Rotationsbeschichtung auf Siliziumsubstraten hergestellt, wobei die Konzentration der Präkursorlösung und das dafür verwendete Lösungsmittel in der Legende angegeben sind. Der Einfallswinkel der p-polarisierten IR-Strahlung zur Flächennormalen der Probe betrug 7° . Die Probenkammer wurde während der Messung mit Stickstoff gespült.

ten eingebetteten Wassermoleküle mit der Umgebung (z.B. über Wasserstoffbrückenbindungen [27]), sodass das Schwingungsverhalten der H_2O -Deformationsschwingung beeinflusst wird.

Auch tritt die O–H-Streckschwingung bei beiden Präkursor-schichten im Bereich von 2600 cm^{-1} bis 3700 cm^{-1} [27] auf. Durch den Einfluss von Wasserstoffbrückenbindungen wird die O–H-Bindung und somit die Schwingungsfrequenz beeinflusst. Deshalb kann die O–H-Streckschwingung neben dem üblichen Bereich (3600 cm^{-1} bis 3700 cm^{-1}), auch zwischen 2500 cm^{-1} und 3500 cm^{-1} zu finden sein [27]. Die überlagerte O–H-Streckschwingung, zwischen 2600 cm^{-1} und 3700 cm^{-1} , wird in den Präkursor-schichten durch eingebettete sowie auf der Oberfläche adsorbierte Wassermoleküle verursacht.

Zum besseren Verständnis der Transmissionsspektren der Präkursor-schichten (siehe Abb. 5.5) wird ein KBr-Pressling mit $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ hergestellt (siehe

Abschnitt 4.3.2). Das FT-IR Transmissionsspektrum des KBr-Presslings (siehe Abb. 5.6) weist mehrere Absorptionsbanden von geringer Intensität auf, welche sich vermutlich auf Verunreinigungen zurückführen lassen. Die starke Bande bei 1614 cm^{-1} wird durch Wassermoleküle im Pressling oder auf der Oberfläche verursacht. Von besonderem Interesse für die Interpretation der MIR-Spektren dieser Arbeit ist die Absorptionsbande bei 946 cm^{-1} , welche Zinnchlorid zugeordnet werden kann. In verbreiteter Form ist die SnCl_2 -Absorptionsbande auch im Spektrum der unausgeheizten Präkursorsschichten zu sehen.

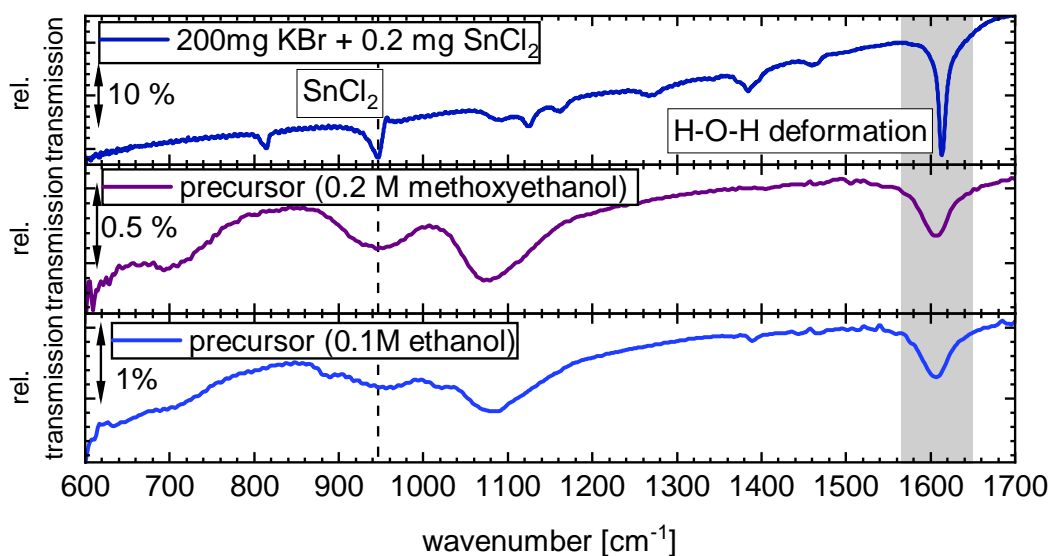


Abbildung 5.6.: MIR-Transmissionsspektrum von nicht ausgeheizten Präkursorsschichten auf Siliziumsubstraten und einem KBr-Pressling mit $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Die Präkursorsschichten wurden durch Rotationsbeschichtung auf Siliziumsubstraten hergestellt, wobei die Konzentration der Präkursorlösung und das dafür verwendete Lösungsmittel in der Legende angegeben sind. Der Einfallswinkel der p-polarisierten IR-Strahlung zur Flächennormalen der Probe betrug 7° . Die Probenkammer wurde während der Messung mit Stickstoff gespült.

5.2. Untersuchungen zum Einfluss der Ausheiztemperatur

Die Ausheiztemperatur hat einen starken Einfluss auf die Morphologie (siehe Abb. 5.3) und Zusammensetzung der Zinnoxidschichten, wobei sich SnO_2 erst ab circa 400 °C bis 450 °C bildet [18, 50, 51]. Interessanterweise erreichen Perowskitesolarzellen mit bei 185 °C ausgeheizten, flüssigprozessierten Zinnoxidschichten bessere Effizienzwerte als solche, mit bei 500 °C ausgeheizten Zinnoxidschichten. Allerdings ist bei den Zinnoxidschichten, welche bei 500 °C ausgeheizt wurden, maßgeblich die schlechte Bedeckung für die Effizienzeinbußen verantwortlich [93]. Auch in anderen Arbeiten wurden oft 180 °C als Ausheiztemperatur für die Zinnoxidschichten verwendet [78, 94, 95]. Daher liegt das Hauptaugenmerk der Untersuchungen dieser Arbeit auf dem Einfluss der Ausheiztemperatur, um ein besseres Verständnis der beteiligten Prozesse während der Herstellung von flüssigprozessierten Zinnoxidschichten zu erlangen. Primär wird auf Zinnoxidschichten aus einer Präkursorlösung auf Methoxyethanolbasis eingegangen, da diese eine homogene Probenoberfläche aufweisen (siehe Abschnitt 5.1.1).

Für die unterschiedlichen Messungen zum Einfluss der Ausheiztemperatur wurden Proben aus einer 0,2 M Präkursorlösung auf Methoxyethanolbasis und aus einer 0,2 M bzw. 0,1 M Präkursorlösung auf Ethanolbasis hergestellt. Die Proben wurden nach dem Standardherstellungsprotokoll (siehe Abschnitt 4.3) präpariert und bei unterschiedlichen Temperaturen ausgeheizt. Allerdings wurden die Fläschchen welche die Präkursorlösung auf Methoxyethanolbasis beinhalteten mindestens 15 Stunden auf den Magnetrührer gestellt und mit Parafilm abgedichtet. Die Proben für die FT-IR Spektroskopie wurden außerdem im UV-Vis Ellipsometer und im AFM vermessen. Zusätzlich wurde jeweils eine unausgeheizte Präkursorschicht nach der Rotationsbeschichtung im FT-IR Spektrometer für beiden Lösungsmittel untersucht (siehe auch Abschnitt 5.1.2).

5.2.1. MIR-Messungen der Zinnoxidschichten

Der MIR-Bereich ist für die Untersuchungen dieser Arbeit insofern von Vorteil, dass die Abwesenheit aller Banden im MIR-Bereich über 800 cm^{-1} ein Indiz für

die vollständige Umwandlung des Präkursors zu SnO_2 ist (siehe Tab. 4.1).

Die Ergebnisse der FT-IR Spektroskopiemessung sind für den MIR-Bereich in Abb. 5.7 dargestellt. Die Absorptionsbande im Spektrum der unausgeheizten Probe bei 920 cm^{-1} kann SnCl_2 zugeordnet werden (siehe Abschnitt 5.1.2). Diese SnCl_2 -Absorptionsbande ist auch in den Spektren der ausgeheizten Probe sichtbar. Allerdings ist diese SnCl_2 -Bande für Ausheiztemperaturen $> 130^\circ\text{C}$ zu circa 903 cm^{-1} verschoben. Mit zunehmender Ausheiztemperatur nimmt die Intensität dieser Bande ab. Folglich reagiert bei höheren Temperaturen ein größerer Anteil des Präkursors zu Zinnoxid. Der Chlorgehalt der Zinnoxidschichten nimmt am stärksten zwischen den Ausheiztemperaturen 130°C und 180°C ab. Ab einer Ausheiztemperatur von 250°C ist weitestgehend kein SnCl_2 mehr in der Zinnoxidschicht enthalten. Diese Zusammenhänge wurden durch XPS-Untersuchungen von F. ULLRICH⁵ bestätigt. Allerdings zeigen die XPS-Messungen, dass die Zinnoxidschichten erst ab einer Ausheiztemperatur von 400°C kein Chlor mehr enthalten.

Des Weiteren kann die Absorptionsbande im Spektrum der Präkursorschicht bei 1069 cm^{-1} Siliziumoxid zugeordnet werden [89]. Auch in den Spektren der ausgeheizten Filme ist diese Bande zwischen 1013 cm^{-1} und 1055 cm^{-1} zu finden. Jedoch ist die Position der Siliziumoxidbande für Ausheiztemperaturen größer als 130°C zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Die Siliziumoxidbande wird eventuell durch leichte Temperaturunterschiede auf der Heizplatte verursacht, welche aufgrund von thermischer Oxidation die native Siliziumoxidschicht der Probe und Referenz beeinflussen. Jedoch kann auch die Beeinflussung der Bindungstypen und -verhältnisse der nativen Siliziumoxidschicht des Substrats durch die Zinnoxidschicht [35, 81] für das Auftreten der Siliziumoxidbande verantwortlich sein.

Aufgrund der Absorptionsbande bei 1607 cm^{-1} , welche der H–O–H-Deformationsschwingung entspricht [27, 70], liegt die Vermutung nahe, dass Wassermoleküle in die Zinnoxidschicht eingebettet sind. Durch die Untersuchungen zur Probenstabilität (siehe Abschnitt 5.3 und Abschnitt A.3) wird diese Vermutung bestätigt. Folglich sinkt der Wassergehalt in den Zinnoxidschichten

⁵Florian Ullrich, Institut für Materialwissenschaften der Technischen Universität Darmstadt und INNOVATIONLAB GmbH

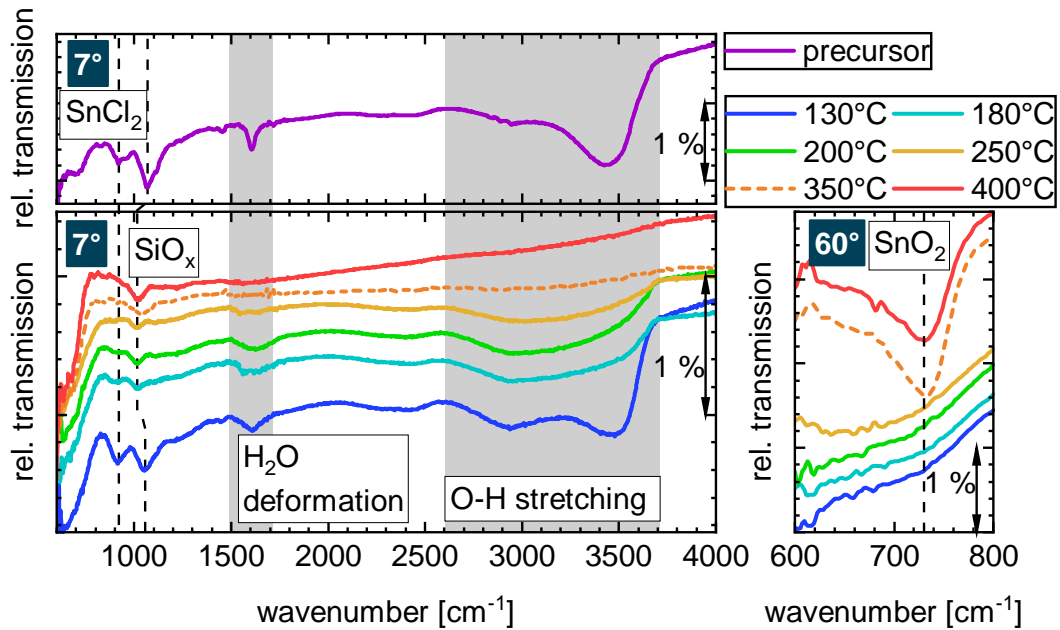


Abbildung 5.7.: MIR-Transmissionsspektrum von Zinnoxidschichten auf Siliziumsubstraten. Die Proben wurden aus einer 0,2 M Präkursorlösung aus $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in Methoxyethanol durch Rotationsbeschichtung hergestellt. Die Probenkammer wurde während der Messung mit Stickstoff gespült. Im oberen Teilgraphen ist das MIR-Transmissionsspektrum einer unausgeheizten Probe zu sehen. Die unteren Teilgraphen zeigen die MIR-Transmissionsspektren für verschiedene Ausheiztemperaturen der Proben, welche in der Legende angegeben sind. Die bei 350 °C ausgeheizten Probe wurde an einem anderen Tag präpariert (0,2 M Präkursorlösung aus $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in Methoxyethanol), weshalb die Messergebnisse gestrichelt dargestellt sind. Der Einfallswinkel der p-polarisierten IR-Strahlung zur Flächennormalen der Probe ist im linken oberen Eck der Teilgraphen spezifiziert.

mit zunehmender Ausheiztemperatur, da die Stärke der Absorptionsbande bei 1607 cm^{-1} abnimmt. Die Verbreiterung der Absorptionsbande bei 1607 cm^{-1} im Vergleich zur unausgeheizten Probe (siehe Abb. A.1) zeigt, dass die Wassermoleküle vermutlich in stärkerer Wechselwirkung mit der Zinnoxidschicht stehen. Durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen H_2O und der Molekülunggebung wird die Bindungsstärke und somit die Frequenz der H–O–H-Deformationsschwingung unterschiedlich stark beeinflusst [27].

Ferner können die Absorptionsbanden im Bereich zwischen 2600 cm^{-1} und

3700 cm^{-1} der O–H-Streckschwingung zugeordnet werden. Wie bereits in Abschnitt 5.1.2 dargelegt, wird die Position der Absorptionsbande der H–O–H-Deformationsschwingung und der O–H-Streckschwingung durch Wasserstoffbrückenbindungen beeinflusst. Die überlagerten O–H-Absorptionsbanden können mehrere Ursachen haben: Eingebettete Wassermoleküle in der Zinnoxidschicht, adsorbierte Wassermoleküle auf der Probenoberfläche [96] sowie das Zwischenprodukt Zinnhydroxid der Umwandlungsreaktion von SnCl_2 zu SnO_2 (siehe Tab. 4.1) verursachen die O–H-Absorptionsbanden in den ausgeheizten Zinnoxidschichten [16, 50, 64]. Mit zunehmender Ausheiztemperatur verringert sich folglich der Anteil des Wassers und des Zwischenprodukts $\text{Sn}(\text{OH})_2$ in den Zinnoxidschichten.

Betrachtet man die Spektren welche bei einem Einfallswinkel der p-polarisierten IR-Strahlung zur Flächennormalen der Probe von 60° gemessen wurden, so deutet die Absorptionsbande bei 730 cm^{-1} auf die Entstehung von SnO_2 ab einer Ausheiztemperatur von 350°C hin [16, 58–60]. Dahingegen lautet der Konsens in der Literatur, dass sich SnO_2 in flüssigprozessierten Zinnoxidschichten erst ab 400°C bildet [18, 50, 51]. Interessanterweise ist die Intensität der Absorptionsbande der SnO_2 -Oberflächenmode [30, 58–60] bei 730 cm^{-1} höher für die bei 350°C ausgeheizte Probe als für die bei 400°C ausgeheizte Probe. Die Zinnoxidschichtdicke der bei 350°C ausgeheizten Probe ist lediglich $0,8\text{ nm}$ geringer als die Schichtdicke des bei 400°C ausgeheizten Zinnoxids. Vermutlich unterscheidet sich der SnO_2 -Gehalt der Zinnoxidschichten je nach Herstellungstag aufgrund von Varianzen im Herstellungsprozess.

Der Einfluss der Ausheiztemperatur auf die resultierenden Zinnoxidschichten wurde auch für den Präkursor auf Ethanolbasis im MIR-Bereich (siehe Abb. A.1) untersucht. Allerdings sind die qualitativen Schlussfolgerungen dieselben wie für Zinnoxidschichten aus einem Präkursor auf Methoxyethanolbasis.

5.2.2. UV-Vis Ellipsometrie zur Schichtdickenbestimmung

Bereits aus den MIR-Spektren des vorherigen Abschnitts wird deutlich, dass der Wassergehalt der Zinnoxidschichten mit der Ausheiztemperatur abnimmt. Auch das mögliche Reaktionsschema in Abschnitt 4.2.2 für die Umwandlungs-

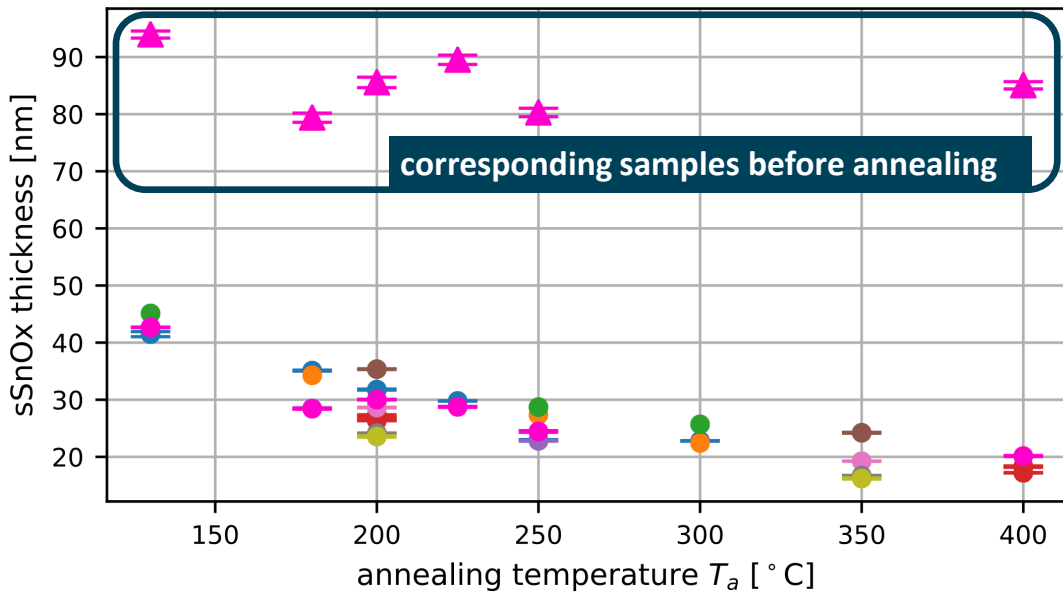


Abbildung 5.8.: Dicke der Zinnoxidschichten als Funktion der Ausheiztemperatur. Die Schichtdicken wurden durch Fits aus den UV-Vis Ellipsometriemessungen extrahiert, wobei sich der Fehler der Schichtdicke aus dem mittleren Fehler des Mittelwerts dreier Einzelmessungen ergibt. Zwischen den drei Einzelmessungen wurde die Probe jeweils um 45° auf dem Proben­tisch des Ellipsometers gedreht. Die Proben wurden aus einer 0,2 M Präkursorlösung aus $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in Methoxyethanol durch Rotationsbeschichtung hergestellt. Datenpunkte der gleichen Farbe entsprechen Proben, welche aus der gleichen Präkursorlösung hergestellt wurden. Für eine der Messreihen (Datenpunkte in pink) ist neben der Schichtdicke nach dem Ausheizen (runde Datenpunkte) zusätzlich die Schichtdicke der jeweiligen Probe vor dem Ausheizen (dreieckige Datenpunkte) angegeben. Auch für die anderen Messreihen geben die runden Datenpunkten die Dicken der ausgeheizten Zinnoxidschichten an.

reaktion von SnCl_2 zu SnO_2 legt nahe, dass sich die Schichtdicke mit zunehmender Ausheiztemperatur verringert. Teile des Präkursors werden im Laufe der Reaktion umgewandelt und verdampfen.

Um den Einfluss der Ausheiztemperatur auf die Schichtdicke der Zinnoxidschichten genauer zu untersuchen, wurden UV-Vis Ellipsometriemessungen an den ausgeheizten sowie den unausgeheizten Zinnoxidschichten durchgeführt. Die Ergebnisse (siehe Abb. 5.8) dieser Messungen zeigen, dass die Schichtdicke wie erwartet mit steigender Ausheiztemperatur abnimmt. Die starken Schwan-

kungen der Schichtdicke bei gleicher Ausheiztemperatur ergeben sich aus den Konzentrationsschwankungen der Präkursorlösung. Aufgrund der elektrischen Aufladung des $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Pulvers ist das Abwiegen des Zinnchlorid besonders für kleine Mengen zwischen 45 mg und 90 mg sehr fehlerbehaftet. Durch regelmäßigen Kontakt des unbenutzten Endes der Spatel mit dem Boden der Handschuhbox konnte die elektrostatische Aufladung minimiert werden. Auch durch Abwiegen des Lösungsmittels, anstatt der Verwendung der Volumenangabe der Spritzen, wird die Konzentration der Präkursorlösung reproduzierbarer. Ebenfalls variiert die Schichtdicke der unausgeheizten Präkursorschichten nach der Rotationsbeschichtung innerhalb der gleichen Präkursorlösung. Diese Unterschiede deuten auf leichte Varianzen in der Wechselwirkung des Präkursors mit dem Siliziumsubstrats während der Rotationsbeschichtung hin.

5.2.3. FIR-Messungen der Zinnoxidschichten

Die meisten charakteristischen Absorptionsbanden von Zinnoxid treten unterhalb von 600 cm^{-1} auf (siehe Tab. 4.1), weshalb Transmissionsmessungen im ferninfraroten Bereich mit dem Bolometer durchgeführt wurden. So kann der Einfluss der Ausheiztemperatur weiter untersucht werden, um die Zinnoxidschichten besser zu charakterisieren. Für unterschiedliche Ausheiztemperaturen sind die Ergebnisse der FT-IR-Messungen mit dem Bolometer in Abb. 5.9 dargestellt. In allen Transmissionspektren ist die Siliziumoxidbande bei 623 cm^{-1} [97] zu sehen, welche durch die Beeinflussung der Bindungstypen und -verhältnisse der nativen Siliziumoxidschicht des Substrats durch die Zinnoxidschicht [35, 81] verursacht wird. Zunächst wird auf die Bandenzuordnung der Transmissionspektren mit einem Einfallswinkel der p-polarisierten IR-Strahlung zur Flächennormalen der Probe von 7° eingegangen.

Die Präkursorschicht weist charakteristische Schwingungsbanden bei 144 cm^{-1} und 340 cm^{-1} auf, welche SnCl_2 zugeordnet werden können [27]. Möglicherweise ist Zinnhydroxid in der Präkursorschicht für die Absorptionsbande bei 546 cm^{-1} verantwortlich. Aufgrund der langen Rührzeit von 15 Stunden bei 50°C könnte bereits ein Teil des SnCl_2 mit dem gelösten Wasser reagiert haben. Durch das gebundene Wasserstoffatom wird die Sn–O Streckschwingung beeinflusst, sodass die Absorptionsbande zu 540 cm^{-1} verschoben ist [69] (vgl. Tab. 4.1).

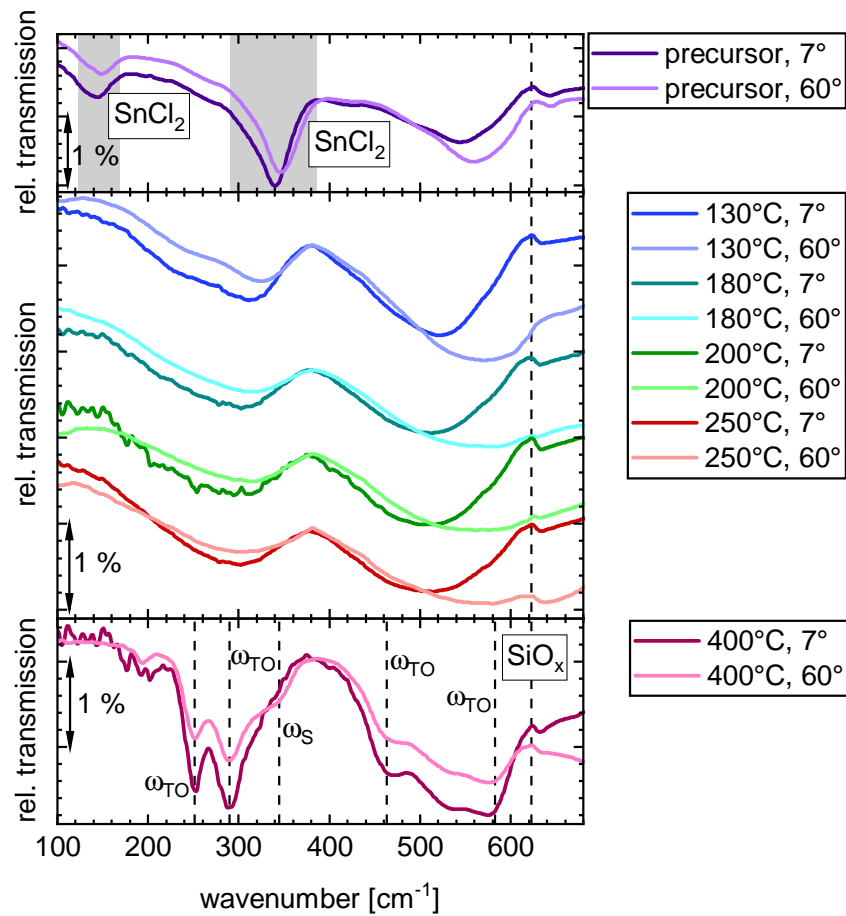


Abbildung 5.9.: FIR-Transmissionsspektrum von Zinnoxidschichten auf Siliziumsubstraten mit dem Bolometer. Die Proben wurden aus einer 0,2 M Präkursorlösung aus $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in Methoxyethanol durch Rotationsbeschichtung hergestellt. Während der Messung war die Probenkammer auf einen Druck von circa 3 mbar evakuiert. Im oberen Teilgraphen ist das FIR-Transmissionsspektrum einer unausgeheizten Probe zu sehen. Die unteren beiden Teilgraphen zeigen die MIR-Transmissionsspektren für verschiedene Ausheiztemperaturen der Proben. In der Legende ist die Ausheiztemperatur sowie der Einfallswinkel der p-polarisierten IR-Strahlung zur Flächennormalen der Probe angegeben.

Auch die Probe welche bei 130°C ausgeheizt wurde enthält SnCl_2 , wie anhand der Schulter bei 321 cm^{-1} deutlich wird. Darüber hinaus deutet die Absorptionsbande im Bereich von 528 cm^{-1} bis 533 cm^{-1} auf Zinnhydroxid in der Schicht hin [69]. Die breiten Absorptionsbanden bei circa 301 cm^{-1} und 510 cm^{-1} entsprechen den Phononmoden von SnO . Diese Phononmoden tre-

ten auch in den Transmissionsspektren für die Ausheiztemperaturen 180 °C bis 250 °C auf. Allerdings weicht die Bande bei 510 cm⁻¹ stark von den berichteten Werten in der Literatur ab (vgl. Tab. 4.1). Diese Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen und die Verbreiterung der Absorptionsbanden liegt vermutlich in der Wechselwirkung des Sn–O mit der Umgebung begründet, beispielsweise über Wasserstoffbrückenbindung. Weder die Position noch die Intensität der SnO-Phononmoden ändert sich merklich zwischen den Ausheiztemperaturen 180 °C und 250 °C.

Die Zusammensetzung der bei 400 °C ausgeheizten Zinnoxidschicht unterscheidet sich deutlich von den Proben, welche bei geringeren Temperaturen ausgeheizt wurden. Die TO-Phononmoden von SnO₂ sind in Abb. 5.9 bei 251 cm⁻¹, 290 cm⁻¹, 463 cm⁻¹ und 583 cm⁻¹ zu erkennen (vgl. Tab. 4.1, bzw. [61–63]).

Unter einem Einfallswinkel der p-polarisierten IR-Strahlung zur Flächennormalen der Probe von 60° werden bei körniger Oberflächenstruktur (vgl. Abb. 5.3) Oberflächenphononen angeregt [15, 30]. Dies wird auch in den Transmissionsspektren für die Ausheiztemperaturen 130 °C bis 250 °C deutlich. Die TO- und die Oberflächenmoden sind überlagert, sodass die Absorptionsbanden der Sn–O Streckschwingung zu größeren Wellenzahlen hin verbreitert sind. Für die bei 400 °C ausgeheizte Probe tritt im Transmissionsspektrum eine zusätzliche Absorptionsbande bei 345 cm⁻¹ auf, welche der Oberflächenmode von SnO₂ zugeordnet werden kann [58–60].

5.3. Probenstabilität der ausgeheizten Zinnoxidschichten auf Methoxyethanolbasis

Die Kenntnis über den Einfluss des Evakuierens und der Stickstoffatmosphäre auf die Proben ist elementar für die Analyse der Messergebnisse der FT-IR Spektroskopie. Darüber hinaus ist dieses Wissen auch für die Lagerung und zukünftige Probenpräparation sowie das Herstellungsverfahren von Perowskit-solarzellen relevant. So muss zum Beispiel für das Einbringen der Proben in die Handschuhbox die entsprechende Schleuse evakuiert werden.

5.3.1. Probenstabilität in Vakuum (Druck circa 3 mbar)

Zur Untersuchung der Probenstabilität in Vakuum (circa 3 mbar) der Zinnoxid-schichten wurden zwei Proben aus einer 0,2 M Präkursorlösung aus $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in Methoxyethanol nach dem Standardherstellungsprotokoll (siehe Abschnitt 4.3) präpariert. Nach dem Ausheizen bei 200 °C und 400 °C wurden die Proben zur gleichen Zeit im FT-IR Spektrometer kontinuierlich vermessen. Während der Messung war die Probenkammer auf einen Druck von circa 3 mbar evakuiert. Die Analyse der FT-IR Spektren (siehe Abb. 5.10) legt nahe, dass sich auf den Zinnoxidschichten Adsorbate im Vakuum (3 mbar) anlagern. Dies wird anhand des Auftretens neuer Banden bei 2856 cm^{-1} , 2872 cm^{-1} , 2925 cm^{-1} und 2952 cm^{-1} deutlich, welche C–H-Schwingungen zugeordnet werden können [27]. Die Intensität dieser Banden, im Bereich von 2800 cm^{-1} bis 3000 cm^{-1} , nimmt mit der Zeit im Vakuum (3 mbar) zu.

Um die zeitliche Anlagerung der Adsorbate besser quantifizieren zu können, wird die Intensität der C–H-Absorptionsbanden bestimmt. Hierzu wird die Fläche der überlagerten C–H-Banden zwischen 2781 cm^{-1} und 3043 cm^{-1} bezüglich der Basislinie durch Integration bestimmt. Mithilfe asymmetrischer Glättung wurde die Basislinie im Bereich von 2600 cm^{-1} bis 3600 cm^{-1} in ORIGIN an den Kurvenverlauf der O–H-Absorptionsbande angepasst. Der Fehler der Bandenintensität ergibt sich aus der Fitungenauigkeit der Basislinie. Die Details des Fitverfahrens sind in Abschnitt A.7 genauer beschrieben. Anhand der Änderung der absoluten Intensität der C–H-Absorptionsbanden (siehe Abb. 5.11 a)) lassen sich folgende Schlüsse ziehen: Die Anlagerung von Adsorbaten auf der bei 200 °C ausgeheizten Probe sättigt sich nach circa 440 Minuten. Dahingegen erfolgt die Anlagerung von Adsorbaten auf der bei 400 °C ausgeheizten Probe langsamer und ist nach 10 Stunden noch nicht abgeschlossen. Außerdem lagern sich deutlich weniger Adsorbate an und die Intensität der C–H-Absorptionsbanden nähert sich exponentiell einer Grenze an. Darüber hinaus unterscheidet sich der Kurvenverlauf der Intensität der C–H-Absorptionsbanden für die Ausheiztemperaturen 200 °C und 400 °C. Allerdings ist die Ursache dieses Unterschieds in der Adsorbatanlagerung noch unklar.

Zum besseren Verständnis der Anlagerung von Adsorbaten wurde untersucht, ob es sich hierbei um einen reinen Oberflächeneffekt oder Volumeneffekt han-

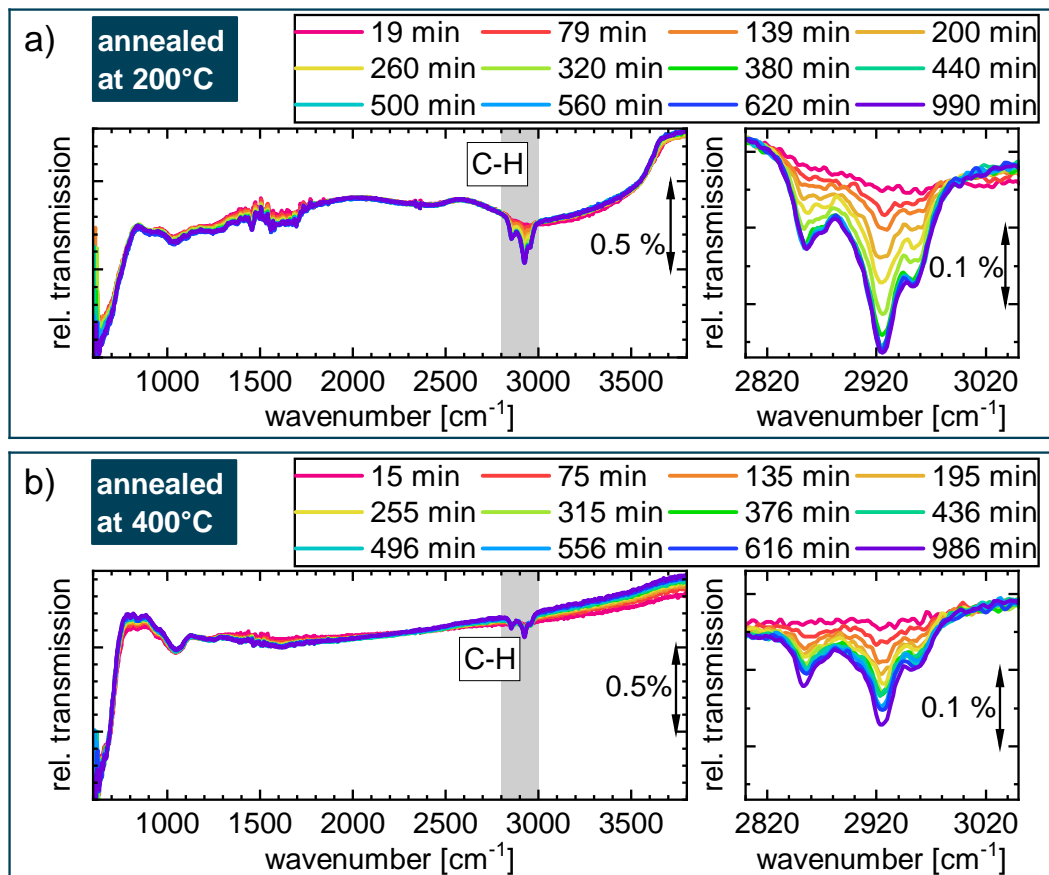


Abbildung 5.10.: MIR-Transmissionsspektrum von Zinnoxidschichten auf Siliziumsubstraten zur Probenstabilität in Vakuum. Die Proben wurden aus einer 0,2 M Präkursorlösung aus $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in Methoxyethanol durch Rotationsbeschichtung hergestellt und bei a) 200°C und b) 400°C ausgeheizt. Nach dem Ausheizen wurden die Proben bei einem Einfallswinkel der p-polarisierten IR-Strahlung zur Flächennormalen der Probe von 7° im FT-IR Spektrometer vermessen. Die Probenkammer war während der Messung auf einen Druck von circa 3 mbar evakuiert. Die beiden rechten Graphen zeigen den Teilausschnitt des jeweils linken Teilgraphen vergrößert, welcher die Intensitätszunahme der C–H-Banden zeigt [27]. In der Legende ist jeweils die Zeit der Probe im Vakuum (circa 3 mbar) angegeben.

delt. Hierzu wurden drei Proben aus einer Präkursorlösung aus $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in Methoxyethanol durch Rotationsbeschichtung hergestellt. Für jede Probe wurde durch schrittweises Verdünnen der Präkursorlösung eine andere Konzentration verwendet. Dadurch unterscheiden sich die drei Proben nach dem zeitglei-

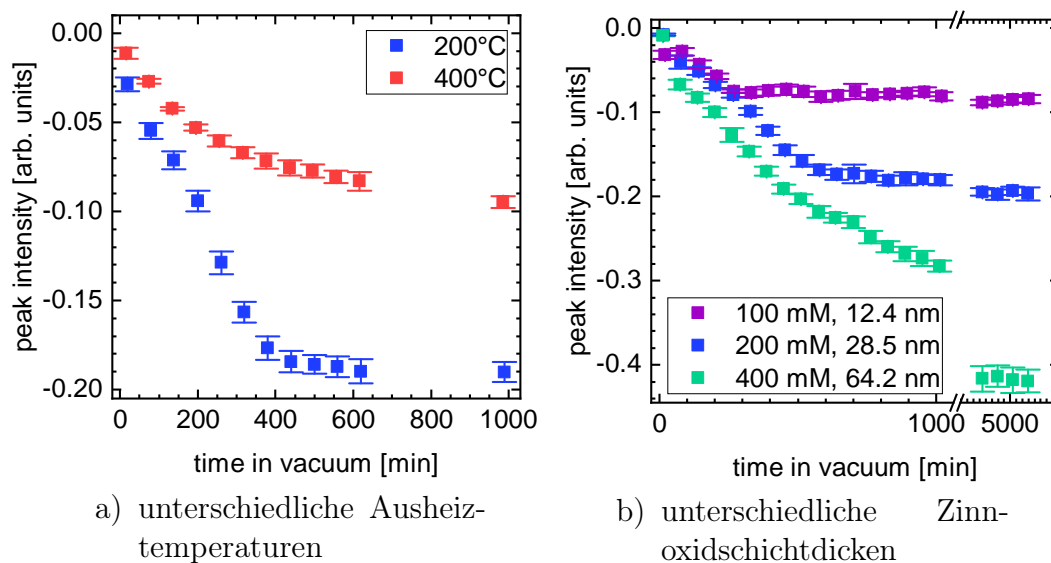


Abbildung 5.11.: Intensität der überlagerten C–H-Absorptionsbanden im Bereich von 2781 cm^{-1} bis 3043 cm^{-1} als Funktion der Lagerzeit im Vakuum (circa 3 mbar). a) Die Proben wurde aus einer 0,2 M Präkursorlösung aus $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in Methoxyethanol durch Rotationsbeschichtung hergestellt. In der Legende ist die Ausheiztemperatur angegeben. b) Die Proben wurden aus Präkursorlösungen aus $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in Methoxyethanol durch Rotationsbeschichtung hergestellt und anschließend bei 200 °C zeitgleich ausgeheizt. In der Legende ist die Konzentration der Präkursorlösung und die durch UV-Vis Ellipsometrie gemessene Zinn-oxidschichtdicke angegeben.

chen Ausheizen bei 200 °C in der Zinn-oxidschichtdicke (siehe Legende in Abb. 5.11 b)). Anschließend wurden die Proben zur gleichen Zeit im FT-IR Spektrometer kontinuierlich vermessen. Während der Messung war die Probenkammer auf einen Druck von circa 3 mbar evakuiert. Die Messergebnisse sind in Abb. A.2 dargestellt. Zur Bestimmung der C–H-Absorptionsbandenintensität wird die Fläche der überlagerten C–H-Banden zwischen 2781 cm^{-1} und 3043 cm^{-1} bezüglich des Kurvenverlaufs der O–H-Absorptionsbande durch Integration berechnet. Die hierzu verwendete Methode ist genauer in Abschnitt A.7 beschrieben und die Ergebnisse sind in Abb. 5.11 b) dargestellt.

Betrachtet man die Intensität der überlagerten C–H-Absorptionsbanden in Abb. 5.11 b) nach über 3 Tagen im Vakuum, so korreliert die Menge an Adsorbaten gut mit der Zinn-oxidschichtdicke der drei Proben. Scheinbar lagern sich

die Adsorbate (im Folgenden auch als Fremdmoleküle bezeichnet) zuerst auf der Oberfläche an und diffundieren dann in die Zinnoxidschicht. Um etwaige Unterschiede in der Oberflächenmorphologie der unterschiedlich dicken Zinnoxidschichten auszuschließen wurden die drei Proben nach der Stabilitätsmessung im AFM untersucht. Die Oberflächenstrukturen der 12,4 nm und 28,5 nm dicken Zinnoxidschichten unterscheiden sich kaum. Dahingegen ist die Oberfläche der 64,2 nm dicken Zinnoxidschicht geringfügig rauer und inhomogener als die Oberflächen der beiden dünneren Zinnoxidschichten (siehe Abb. A.10 und Abb. A.11). Allerdings scheinen leichte Unterschiede in der Oberflächenstruktur die Diffusion der Fremdmoleküle in die Zinnoxidschichten nicht merklich zu beeinflussen, denn die Anreicherung der drei unterschiedlich dicken Zinnoxidschichten mit Fremdmolekülen erfolgt bis zur Sättigung näherungsweise linear mit der Zeit im Vakuum. Der Sättigungszeitpunkt der Anreicherung der Zinnoxidschichten mit Fremdmolekülen korreliert ebenfalls mit der Zinnoxidschichtdicke. Folglich ist die Diffusionsgeschwindigkeit der Adsorbate in die Zinnoxidschicht für die unterschiedlichen Schichtdicke näherungsweise gleich. Allerdings unterscheiden sich die drei Proben in der Zunahme der Intensität der C–H-Absorptionsbanden innerhalb der ersten 80 Minuten in Vakuum. Eventuell ist die Variation der Basislinie für den Fehler des Fitverfahrens (siehe Abschnitt A.7) eine unzureichende Abschätzung bei geringen Intensitäten der C–H-Absorptionsbanden.

Die genauen Prozesse, die zur Anlagerung von Adsorbaten führen, sind unklar. Allerdings erscheint naheliegend, dass durch das Evakuieren Adsorbate von der Probenkammer gelöst werden, welche aufgrund des geringen Drucks von circa 3 mbar eine hohe freie Weglänge aufweisen und somit zur Probenoberfläche diffundieren können. Auch handelt es sich bei der Anlagerung von Adsorbaten sowohl um einen Oberflächen- als auch um einen Volumeneffekt. Nach einer gewissen Zeit im Vakuum sättigt sich der Adsorbatgehalt der Proben. Darüber hinaus diffundieren die Adsorbate in die bei 200 °C ausgeheizten Zinnoxidschichten. Diese Anreicherung der bei 200 °C ausgeheizten Zinnoxidschichten mit Fremdmolekülen ist abhängig von der Zinnoxidschichtdicke. Jedoch sind weitere Untersuchungen nötig um die Anlagerung und Diffusion für unterschiedlich hoch ausgeheizte Zinnoxidschichten zu verstehen. Bei niedrigeren Drücken von ca. 10^{-9} mbar, wie sie in der Messkammer des Photoelektronenspektroskopie-

Aufbaus vorliegen [98], lagern sich dahingegen keine Adsorbate an [83].

Verwendet man Ethanol als Basis für die Präkursorlösung, so lagern sich auch auf den hieraus hergestellten Zinnoxidschichten Adsorbate in der Probenkammer, bei einem Druck von 3 mbar, an. Dies zeigt sich in dem Auftreten von C–H-Banden im Bereich von 2800 cm^{-1} bis 3000 cm^{-1} [27] (siehe Abb. A.4). Die Intensität dieser C–H-Banden nimmt mit zunehmender Zeit in der evakuierten Probenkammer zu und sättigt sich nach circa 880 Minuten für die Probe, welche bei 180 °C ausgeheizt wurde.

5.3.2. Probenstabilität in Stickstoff

Da das Evakuieren der Probenkammer auf einen Druck von circa 3 mbar zur Anreicherung der Zinnoxidschichten mit Fremdatomen führt (siehe Abschnitt 5.3.1), wurde die Probenstabilität in Stickstoff untersucht. Hierzu wurden aus einer 0,2 M Präkursorlösung auf Methoxyethanolbasis zwei Proben nach dem Standardherstellungsprotokoll (siehe Abschnitt 4.3) vorbereitet. Diese Proben wurde nach dem Ausheizen bei 200 °C und 400 °C kontinuierlich im FT-IR Spektrometer vermessen, wobei die Probenkammer mit gasförmigem Stickstoff gespült wurde.

In den Messergebnissen (siehe Abb. 5.12) der bei 200 °C ausgeheizten Probe zeigt sich der Einfluss der Stickstoffspülung: Mit zunehmender Dauer der Stickstoffspülung verliert lediglich die breite Bande bei 3350 cm^{-1} leicht an Intensität, welche der O–H-Streckschwingung entspricht [27]. Deshalb nimmt vermutlich die Menge des Wassers auf der Probenoberfläche durch die Stickstoffspülung ab. Da die Intensität der Bande bei circa 1606 cm^{-1} sich durch die Stickstoffspülung nicht ändert, kann eine Abnahme der Menge an eingebetteten Wassermoleküle in der Zinnoxidschicht ausgeschlossen werden. Die vielen schmalbandigen Absorptionsbanden zwischen 1300 cm^{-1} und 1750 cm^{-1} werden durch gasförmiges Wasser verursacht [31], welches zu Beginn der Stabilitätsmessung noch nicht vollständig durch Stickstoff verdrängt wurde. Auch lässt sich die Anlagerung von Adsorbaten auf und in der Zinnoxidschicht während der Stickstoffspülung ausschließen. Aus den Relativspektren (siehe Abb. 5.13) zeigt sich, dass sich die Zusammensetzung der Zinnoxidschichten nach ungefähr 67 Minuten nicht mehr ändert. Außerdem wird aus Abb. 5.12 und

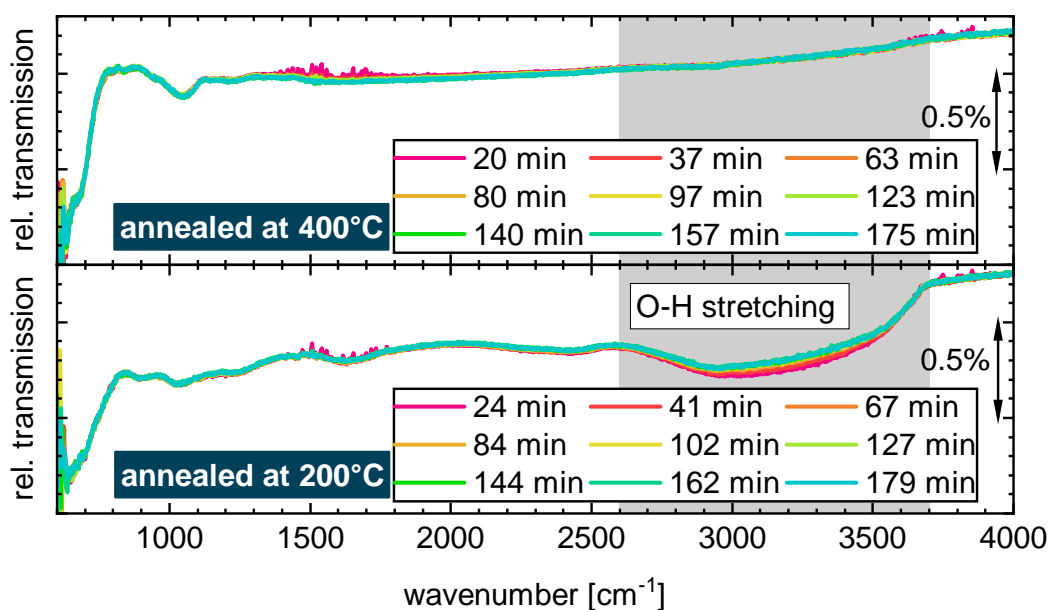


Abbildung 5.12.: MIR-Transmissionsspektrum von Zinnoxidschichten auf Siliziumsubstraten zur Probenstabilität in Stickstoff. Die Probe wurde aus einer 0,2 M Präkursorlösung aus $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in Methoxyethanol durch Rotationsbeschichtung hergestellt und bei 200 °C (unterer Graph) sowie 400 °C (oberer Graph) ausgeheizt. Nach dem Ausheizen wurden die Proben bei einem Einfallswinkel der p-polarisierten IR-Strahlung zur Flächennormalen der Probe von 7° im FT-IR Spektrometer zeitgleich vermessen. Die Probenkammer wurde während der Messung mit Stickstoff gespült. In der Legende sind die Spüldauern der Probenkammer mit Stickstoff angegeben.

Abb. 5.13 deutlich, dass die Zusammensetzung der bei 400 °C ausgeheizten Zinnoxidschicht in Stickstoff gleich bleibt.

Aus der Literatur ist bekannt, dass die SnO_2 -Oberfläche die Adsorption von Wasser favorisiert. Möglich ist die molekulare oder die dissoziative Adsorption. Abhängig von der Oberflächenbeschaffenheit (Art und Konzentration der Sauerstofffehlstellen an der Oberfläche) werden die Wassermoleküle zum Teil dissoziiert, das heißt es bilden sich H^+ -Ionen und OH^- -Ionen, welche die Oberfläche hydroxilieren. Darüber hinaus sind dissoziativ adsorbierte Wassermoleküle stärker gebunden als molekular adsorbierte Wassermoleküle [96]. Basierend auf den MIR-Untersuchungen (siehe Abb. 5.12 und Abb. 5.13) liegt daher folgende Vermutung nahe: Das molekular adsorbierte Wasser auf der bei 200 °C

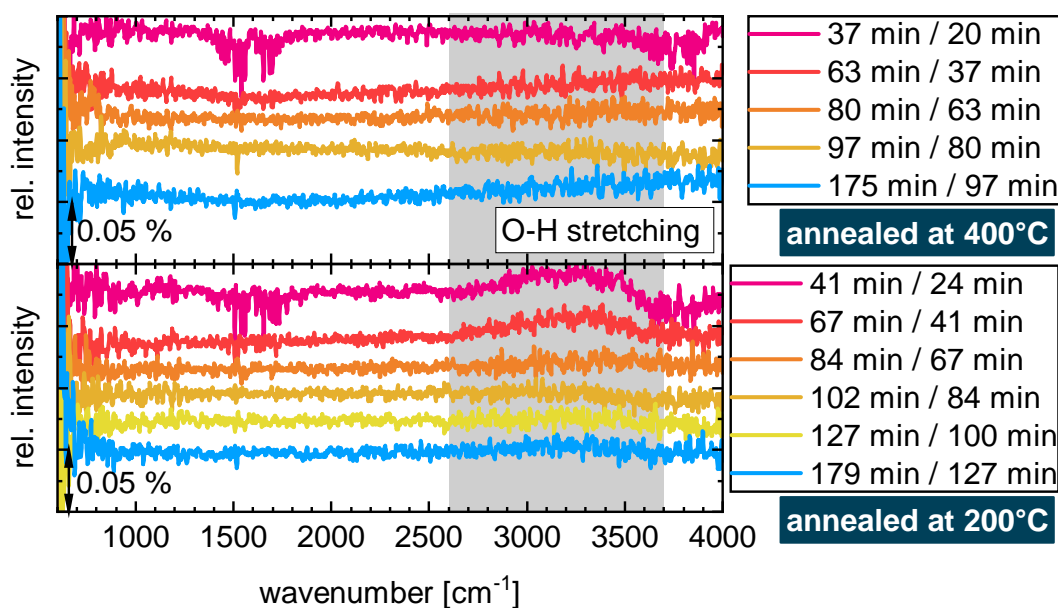


Abbildung 5.13.: Relativspektren der MIR-Transmissionsmessungen von Zinnoxidschichten auf Siliziumsubstraten zur Probenstabilität im Vakuum. Die Proben wurde aus einer 0,2 M Präkursorlösung aus $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in Methoxyethanol durch Rotationsbeschichtung hergestellt und bei 200°C (unterer Graph) sowie 400°C (oberer Graph) ausgeheizt. Anschließend wurden die Proben bei einem Einfallswinkel der p-polarisierten IR-Strahlung zur Flächennormalen der Probe von 7° im FT-IR Spektrometer vermessen. Die Probenkammer wurde während der Messung mit Stickstoff gespült. In der Legende sind jeweils die Zeiten der Proben in Stickstoff der referenzierten Spektren angegeben.

ausgeheizten Probe desorbiert durch die Stickstoffspülung. Im Gegensatz dazu desorbieren die dissoziativ adsorbierten Wassermoleküle weder durch die Stickstoffspülung noch durch das Ausheizen bei unter 400°C vollständig.

Die Zinnoxidschichten aus einer Präkursorlösung auf Ethanol und Methoxyethanol weisen viele Ähnlichkeiten in ihrer Zusammensetzung auf (vgl. Abb. 5.7 und Abb. A.1). Daher kann davon ausgegangen werden, dass sich auch auf den Zinnoxidschichten aus einer Präkursorlösung auf Ethanolbasis in Stickstoffatmosphäre keine Adsorbate anlagern. Werden die Proben unter Normalbedingungen an Luft gelagert, so reichern sich die Zinnoxidschichten aus einer Präkursorlösung auf Ethanolbasis innerhalb von drei Tagen nur geringfügig mit Fremdmolekülen an (siehe Abschnitt A.4.2).

5.4. Reproduzierbarkeit der Zinnoxidschichten

Insbesondere für die genaue Charakterisierung sowie die Verwendung als EEL in Perowskitesolarzellen ist es von großer Bedeutung, dass die Zinnoxidschichten in Struktur, Dicke und Zusammensetzung reproduzierbar sind. Dies zeugt von einem kontrollierbaren Produktionsverfahren. Daher wird der Einfluss der Rotationsbeschichtung auf die Reproduzierbarkeit betrachtet. Hierzu wurden aus einer 0,2M Präkursorlösung auf Methoxyethanolbasis sechs Proben nach dem Standardherstellungsprotokoll (siehe Abschnitt 4.3) präpariert. Hiervon wurden jeweils drei Proben gleichzeitig bei der gleichen Temperatur ausgeheizt und anschließend im FT-IR Spektrometer, unter Verwendung eines gemeinsamen Referenzsubstrats, vermessen.

Der Vergleich der MIR-Spektren (siehe Abb. 5.14) zeigt, dass die Positionen sowie die Intensitäten der Absorptionsbanden für die drei Proben der gleichen Ausheiztemperatur gut übereinstimmen. Lediglich die Basislinie unterscheidet sich zwischen den Proben der gleichen Ausheiztemperatur. Diese Divergenzen in der Basislinie werden höchstwahrscheinlich durch die unterschiedlichen Zinnoxidschichtdicken der verglichenen Proben von bis zu 7% verursacht [85]. Hierzu wurden die Zinnoxidschichtdicken mithilfe der UV-Vis Ellipsometrie bestimmt. Diese Schichtdickenschwankungen werden mitunter durch leichte Unterschiede in der Wechselwirkung zwischen Präkursorlösung und Siliziumsubstrat während der Rotationsbeschichtung verursacht. Dennoch lässt sich resümieren, dass die Rotationsbeschichtung sehr gut reproduzierbar ist. Da die Temperatur der Heizplatten um circa 0,9% innerhalb von 60 Minuten schwankt, wäre darüber hinaus einer Untersuchung der Reproduzierbarkeit des Ausheizprozesses von Vorteil. Auch zeigten vorangegangene UV-Vis Messungen (siehe Abb. 5.8) bereits starke Schwankungen in der Schichtdicke, und somit der Konzentration der Präkursorlösung, bei gleicher Ausheiztemperatur. Zur Überprüfung der empfohlenen Verbesserungsmethoden (Minimierung der elektrostatischen Aufladung, Abwiegen des Lösungsmittel, siehe hierzu Abschnitt 5.2.2) wäre auch eine Untersuchung zur Reproduzierbarkeit der Präkursorlösung von großem Interesse.

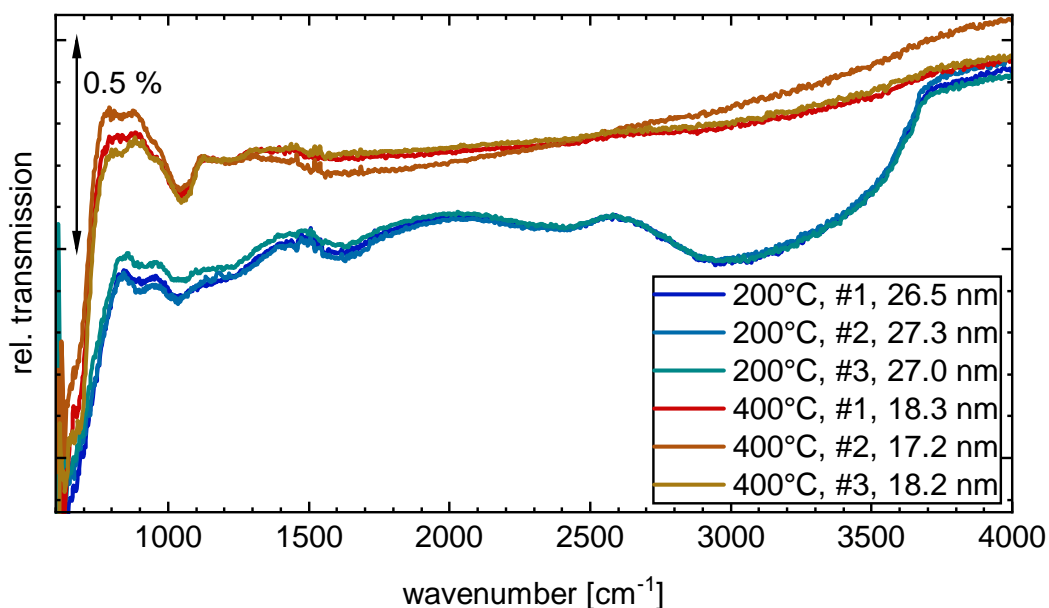


Abbildung 5.14.: MIR-Transmissionsspektrum von Zinnoxidschichten auf Siliziumsubstraten zur Reproduzierbarkeit der Rotationsbeschichtung und des Ausheizprozesses. Die Proben wurden aus einer 0,2 M Präkursorlösung aus $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in Methoxyethanol durch Rotationsbeschichtung hergestellt. Danach wurden die Proben zeitgleich bei 200 °C bzw. 400 °C ausgeheizt und anschließend im FT-IR Spektrometer vermessen. Der Einfallswinkel der p-polarisierten IR-Strahlung zur Flächennormalen der Probe betrug 7°. Die Probenkammer wurde während der Messung mit Stickstoff gespült. In der Legende ist die Ausheiztemperatur, die Probennummer und die Zinnoxidschichtdicke (siehe Abschnitt 5.2.2 für Details) angegeben.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Um konkurrenzfähige Solartechnologien mit hoher Effizienz zu realisieren, sind mitunter Elektronenextraktionsschichten nötig, welche die Extraktionsbarrieren für Elektronen verringern und gleichzeitig Verlustströme durch Rekombination minimieren. Zinnoxid bietet hervorragende Eigenschaften für die Verwendung als Elektronenextraktionsschicht in organischen Solarzellen oder Perowskitsolarzellen. Insbesondere durch die Möglichkeit der Flüssigprozessierung wird ein skalierbares und einfaches Produktionsverfahren mit geringen Kosten möglich [8, 9]. Für die weitere Entwicklung von Perowskitsolarzellen ist jedoch ein besseres Verständnis der flüssigprozessierten Zinnoxidschichten notwendig.

In dieser Arbeit wurde deshalb das Herstellungsverfahren flüssigprozessierter Zinnoxidschichten optimiert und die beteiligten Prozesse während der Herstellung analysiert. Hierzu wurde eine Präkursorlösung aus $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in Ethanol beziehungsweise Methoxyethanol auf Siliziumsubstraten per Rotationsbeschichtung aufgebracht. Während des anschließenden Ausheizens der Proben erfolgte die Umwandlung des Präkursors zu Zinnoxid. Die Charakterisierung der Zinnoxidschichten erfolgte mithilfe der FT-IR Spektroskopie. Zum besseren Verständnis wurden zusätzliche Untersuchungen mit der Rasterkraftmikroskopie, der UV-Vis Ellipsometrie und der Rasterelektronenmikroskopie durchgeführt.

Um Verunreinigungen der Zinnoxidschicht zu vermeiden und einen kontrollierbaren Ausheizprozess zu gewährleisten, wurden die Proben auf gereinigte Aluminiumplatten ausgeheizt. Die Aluminiumplatten lagen ihrerseits auf Keramikheizplatten. Über Thermoelemente des Typs K wurde die Temperatur eingestellt, welche innerhalb von 0,4% auf den Aluminiumplatten konstant war. Während der Ausheizdauer von einer Stunde schwankt die Temperatur lediglich um 0,9%.

Der starke Einfluss des Lösungsmittels auf die Morphologie [82] konnte durch

AFM-Untersuchungen für die beiden verwendeten Lösungsmittel Ethanol und Methoxyethanol bestätigt werden. So weisen die Zinnoxidschichten aus einer Präkursorlösung auf Ethanolbasis eine hügelige Oberflächenstruktur auf. Diese Oberflächenstruktur wird vermutlich durch polare Wassermoleküle verursacht, welche während der Rotationsbeschichtung zeitlich nach dem Lösungsmittel Ethanol verdampfen. Dahingegen erzielt die Verwendung von Methoxyethanol homogene und glatte Zinnoxidoberflächen. Ab einer Ausheiztemperatur von 250 °C nimmt die Kristallinität zu. Jedoch wird durch das Anheben der Ausheiztemperatur auf 400 °C die Größe der Kristallite und die Rauigkeit der Oberfläche noch einmal stark erhöht.

Während die beiden Lösungsmittel sich deutlich in der Oberflächenstruktur der korrespondierenden Zinnoxidschichten unterscheiden, zeigt die Wahl zwischen Ethanol oder Methoxyethanol im MIR-Bereich keinen relevanten Einfluss auf die Zusammensetzung der Zinnoxidschichten. In beiden Fällen nimmt der Gehalt an Zinnhydroxid, Zinnchlorid und Wasser in den Zinnoxidschichten mit zunehmender Ausheiztemperatur ab. Auch die Zinnoxidschichtdicke verringert sich mit steigender Ausheiztemperatur. Der Einfluss der Ausheiztemperatur auf die Zinnoxidschichten zeigt sich nicht nur in den AFM und MIR Untersuchungen, sondern insbesondere in den FIR Messungen: Bereits die unausgeheizten Präkursorsschicht enthält Zinnhydroxid. Dahingegen sind ab 180 °C Ausheiztemperatur bis zu 250 °C hauptsächlich SnO-Absorptionsbanden mit unveränderter Intensität und Position sichtbar. Bei einer Ausheiztemperatur von 400 °C zeigen sich deutlich die SnO₂-Phononmoden im Transmissionsspektrum, passend zu den AFM-Ergebnissen der hohen Kristallinität. Weitere MIR-Untersuchungen deuten auf die Bildung von SnO₂ bei einer Ausheiztemperatur von bereits 350 °C hin.

Für die Probenpräparation sowie die Messungen ist Wissen über die Stabilität der Zinnoxidschichten von Bedeutung. Die MIR-Untersuchungen dieser Arbeit zeigen, dass sich in der Probenkammer bei circa 3 mbar bereits innerhalb der ersten Minuten Adsorbate auf der Probenoberfläche anlagern. Darüber hinaus diffundieren diese Adsorbate in die bei 200 °C ausgeheizten Zinnoxidschichten. Jedoch bedarf es weitere Untersuchungen zum Verständnis der Anlagerung und Diffusion von Fremdmolekülen für unterschiedlich hoch ausgeheizte Zinnoxidschichten. Dahingegen legen Untersuchungen zur Stabilität in Stickstoffat-

mosphäre nahe, dass lediglich molekular adsorbiertes Wasser auf der Oberfläche der Zinnoxidschichten bei Stickstoffspülung der Probenkammer desorbiert. Bei hohen Ausheiztemperaturen von 400 mbar liegt aller Wahrscheinlichkeit nach eine hydroxilierte Probenoberfläche vor, welche in Stickstoffatmosphäre stabil ist.

Die Rotationsbeschichtung ist abgesehen von leichten Schichtdickenschwankungen gut reproduzierbar. Allerdings sind weitere Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit des Ausheizprozesses und der Reproduzierbarkeit der Präkursorlösung vorteilhaft. Des Weiteren sollte die eventuelle Degradation der Präkursorlösung untersucht werden. Messungen zur Leitfähigkeit der Zinnoxidschichten könnten weitere Rückschlüsse zum Einfluss der Ausheiztemperatur auf die Zinnoxidschichten liefern. Bisher wurden die Zinnoxidschichten isoliert auf Silizium untersucht. Basierend auf den Ergebnissen dieser Arbeit liegt der nächste Schritt in der Betrachtung der flüssigprozessierten Zinnoxidschichten integriert in Perowskitesolarzellen. Erste Messungen deuten darauf hin, dass Zinnoxidschichten bei einer Ausheiztemperatur von 180 °C effizientere Perowskitesolarzellen erzielen, als bei 250 °C ausgeheizte Zinnoxidschichten. Allerdings sind weitere Untersuchungen für das Verständnis von flüssigprozessierten Zinnoxidschichten in Perowskitesolarzellen nötig.

Literatur

- [1] RW MILES, KM HYNES und I FORBES. „Photovoltaic solar cells: An overview of state-of-the-art cell development and environmental issues“. In: *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* 51.1-3 (2005), S. 1–42.
- [2] P. G. V. SAMPAIO und M. O. A. GONZÁLEZ. „Photovoltaic solar energy: Conceptual framework“. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 74 (2017), S. 590 –601.
- [3] Juan-Pablo CORREA-BAENA u. a. „Promises and challenges of perovskite solar cells“. In: *Science* 358.6364 (2017), S. 739–744.
- [4] Bhubaneswari PARIDA, S_ INIYAN und Ranko GOIC. „A review of solar photovoltaic technologies“. In: *Renewable and sustainable energy reviews* 15.3 (2011), S. 1625–1636.
- [5] Daryl M CHAPIN, CS FULLER und GL PEARSON. „A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power“. In: *Journal of Applied Physics* 25.5 (1954), S. 676–677.
- [6] Zhaoning SONG u. a. „Pathways toward high-performance perovskite solar cells: review of recent advances in organo-metal halide perovskites for photovoltaic applications“. In: *Journal of Photonics for Energy* 6.2 (2016), S. 022001.
- [7] Martin A GREEN. „Thin-film solar cells: review of materials, technologies and commercial status“. In: *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 18.1 (2007), S. 15–19.
- [8] Liangbin XIONG u. a. „Review on the Application of SnO₂ in Perovskite Solar Cells“. In: *Advanced Functional Materials* 28.35 (2018), S. 1802757.

- [9] Van-Huong TRAN u. a. „Low-temperature solution-processed SnO₂ nanoparticles as a cathode buffer layer for inverted organic solar cells“. In: *ACS applied materials & interfaces* 9.2 (2017), S. 1645–1653.
- [10] Bureau International DES POIDS ET MESURES. *SI Brochure: The International System of Units (SI)*. <https://www.bipm.org/en/publications/si-brochure/>. 8. Edition. 2014.
- [11] Siegfried HUNKLINGER. *Festkörperphysik*. ger. 5. Auflage. De Gruyter Studium. Berlin ; Boston: De Gruyter, 2018, XII, 659 Seiten.
- [12] Charles KITTEL. *Einführung in die Festkörperphysik*. ger. 15., unveränd. Aufl. München: Oldenbourg, 2013, XXII, 754 S.
- [13] Harald IBACH und Hans LÜTH. *Festkörperphysik. Einführung in die Grundlagen ; mit 18 Tafeln und 104 Übungen*. ger. 7. Aufl. Springer-Lehrbuch. Berlin ; Heidelberg: Springer, 2009, XVI, 509 S.
- [14] Wolfgang BRUTTING und Walter RIESS. „Grundlagen der organischen Halbleiter“. In: *Physik Journal* 7.5 (2008), S. 33.
- [15] Sabina HILLEBRANDT. „Infrarotspektroskopische Untersuchung von Elektrodenmodifikationen und deren Auswirkung auf die angrenzenden organischen Halbleiter“. Diss. Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2017.
- [16] Peter KREBSBACH. *Infrarotspektroskopische Untersuchungen zur Charakterisierung von Zinnoxid und Analyse einer neuen Prozessierungsroute für selbstorganisierte Monolagen*. Bachelorarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg. 2017.
- [17] Soumen DAS und V JAYARAMAN. „SnO₂: A comprehensive review on structures and gas sensors“. In: *Progress in Materials Science* 66 (2014), S. 112–255.
- [18] Matthias BATZILL und Ulrike DIEBOLD. „The surface and materials science of tin oxide“. In: *Progress in surface science* 79.2-4 (2005), S. 47–154.
- [19] Nam-Gyu PARK. „Perovskite solar cells: an emerging photovoltaic technology“. In: *Materials today* 18.2 (2015), S. 65–72.

-
- [20] Guangda NIU, Xudong GUO und Liduo WANG. „Review of recent progress in chemical stability of perovskite solar cells“. In: *Journal of Materials Chemistry A* 3.17 (2015), S. 8970–8980.
- [21] Wan-Jian YIN u. a. „Halide perovskite materials for solar cells: a theoretical review“. In: *Journal of Materials Chemistry A* 3.17 (2015), S. 8926–8942.
- [22] Hyun Suk JUNG und Nam-Gyu PARK. „Perovskite solar cells: from materials to devices“. In: *small* 11.1 (2015), S. 10–25.
- [23] Huanping ZHOU u. a. „Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells“. In: *Science* 345.6196 (2014), S. 542–546.
- [24] Martin A GREEN, Anita HO-BAILLIE und Henry J SNAITH. „The emergence of perovskite solar cells“. In: *Nature Photonics* 8.7 (2014), nphoton-2014.
- [25] Valerio D’INNOCENZO u. a. „Excitons versus free charges in organo-lead tri-halide perovskites“. In: *Nature communications* 5 (2014), S. 3586.
- [26] Samuel D STRANKS u. a. „Electron-hole diffusion lengths exceeding 1 micrometer in an organometal trihalide perovskite absorber“. In: *Science* 342.6156 (2013), S. 341–344.
- [27] Barbara H. STUART. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons, Ltd, 2004.
- [28] Helmut GÜNZLER und Hans-Ulrich GREMLICH. *IR-Spektroskopie. eine Einführung*. ger. 4. Weinheim: Wiley-VCH, 2003, XIII, 352 S.
- [29] Christoph GERHARD. *Tutorium Optik. ein verständlicher Überblick für Physiker, Ingenieure und Techniker*. ger. Berlin ; Heidelberg: Springer Spektrum, 2016, xxi, 273 Seiten.
- [30] Ronald FUCHS und KL KLEWER. „Optical modes of vibration in an ionic crystal slab“. In: *Physical Review* 140.6A (1965), A2076.
- [31] Peter R. GRIFFITHS und James A. DE HASETH. *Fourier transform infrared spectrometry*. eng. 2. ed. Chemical analysis ARRAY(0x419d038). Hoboken, NJ: Wiley-Interscience, 2007, XVII, 529 S.

- [32] Eugene HECHT. *Optik*. ger. 7. Auflage. De Gruyter Studium. Berlin: De Gruyter, 2018, XVII, 1365 Seiten.
- [33] Olaf STENZEL. *Das Dünnschichtspektrum. ein Zugang von den Grundlagen zur Spezialliteratur ; 1 Tabelle*. ger. 1. Aufl. Berlin: Akad.-Verl., 1996, IX, 190 S.
- [34] Sebastian BECK. „Untersuchung des Ladungstransfers in organischen Halbleitern mit in-situ Infrarotspektroskopie“. Diss. Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2014.
- [35] Valentina ROHNACHER. *Infrarotspektroskopische Untersuchung zur Charakterisierung und Oberflächenmodifikation von Nickeloxid*. Masterarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg. 2017.
- [36] Sebastian BECK. *Infrarotspektroskopie an organischen Charge-Transfer-Komplexen*. Diplomarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg. 2011.
- [37] BRUKER. *PeakForce Tapping*. <https://www.bruker.com/products/surface-and-dimensional-analysis/atomic-force-microscopes/modes/modes/imaging-modes/peakforce-tapping/overview.html>.
- [38] J. VOGT. *Atomic Force Microscopy - Instructions to the Advanced Lab course*. 1. Aufl. Kirchhoff-Institut für Physik (KIP). Im Neuenheimer Feld 227, 69120 Heidelberg, 2017.
- [39] AN ALIAS u. a. „Optical characterization and properties of polymeric materials for optoelectronic and photonic applications“. In: *International Journal of Applied Science and Technology* 3.5 (2013).
- [40] Maria LOSURDO u. a. „Spectroscopic ellipsometry and polarimetry for materials and systems analysis at the nanometer scale: state-of-the-art, potential, and perspectives“. In: *Journal of Nanoparticle Research* 11.7 (2009), S. 1521–1554.
- [41] EA IRENE. „Applications of spectroscopic ellipsometry to microelectronics“. In: *Thin Solid Films* 233.1-2 (1993), S. 96–111.
- [42] Helge EGGERS. *Optimierung und Charakterisierung von Dünnschichtso-larzellen aus Bleihalogenid-Perowskit-Halbleitern*. Masterarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg. 2017.

-
- [43] Tim HELDER. *Einfluss des Herstellungs-Prozesses auf elektrische Eigenschaften von Methylammonium-Bleiiodid-Filmen*. Bachelorarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg. 2016.
- [44] Ivan LITZOV und Christoph J BRABEC. „Development of efficient and stable inverted bulk heterojunction (BHJ) solar cells using different metal oxide interfaces“. In: *Materials* 6.12 (2013), S. 5796–5820.
- [45] Tayebeh AMERI u. a. „Organic tandem solar cells: A review“. In: *Energy & Environmental Science* 2.4 (2009), S. 347–363.
- [46] *Crystallography Open Database*. <http://www.crystallography.net/>.
- [47] *American Mineralogist Crystal Structure Database*. <http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>.
- [48] Adrian A BOLZAN u. a. „Structural Studies of Rutile-Type Metal Dioxides“. In: *Acta Crystallographica Section B* 53.3 (1997), S. 373–380.
- [49] J PANNETIER und G DENES. „Tin (II) oxide: structure refinement and thermal expansion“. In: *Acta Crystallographica Section B* 36.11 (1980), S. 2763–2765.
- [50] R AL-GAASHANI u. a. „Optical properties of SnO₂ nanostructures prepared via one-step thermal decomposition of tin (II) chloride dihydrate“. In: *Materials Science and Engineering: B* 177.6 (2012), S. 462–470.
- [51] Erzsebet HORVATH u. a. „Investigation of SnO₂ thin film evolution by thermoanalytical and spectroscopic methods“. In: *Applied surface science* 242.1-2 (2005), S. 13–20.
- [52] Robert SUMMITT, James A MARLEY und Nicholas F BORRELLI. „The ultraviolet absorption edge of stannic oxide (SnO₂)“. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 25.12 (1964), S. 1465–1469.
- [53] K REIMANN und M STEUBE. „Experimental determination of the electronic band structure of SnO₂“. In: *Solid State Communications* 105.10 (1998), S. 649–652.
- [54] XQ PAN und L FU. „Oxidation and phase transitions of epitaxial tin oxide thin films on (1012) sapphire“. In: *Journal of Applied Physics* 89.11 (2001), S. 6048–6055.

- [55] J GEURTS u. a. „SnO films and their oxidation to SnO₂: Raman scattering, IR reflectivity and X-ray diffraction studies“. In: *Thin solid films* 121.3 (1984), S. 217–225.
- [56] Çetin KILIÇ und Alex ZUNGER. „Origins of coexistence of conductivity and transparency in SnO₂“. In: *Physical Review Letters* 88.9 (2002), S. 095501.
- [57] Matthias BATZILL, Khabibulakh KATSIEV und Ulrike DIEBOLD. „Tuning the oxide/organic interface: Benzene on SnO₂ (101)“. In: *Applied physics letters* 85.23 (2004), S. 5766–5768.
- [58] PA COX u. a. „Observation of surface optical phonons on SnO₂ (110)“. In: *Vacuum* 33.10-12 (1983), S. 835–838.
- [59] PA COX u. a. „Surface properties of antimony doped tin (IV) oxide: a study by electron spectroscopy“. In: *Surface Science* 123.2-3 (1982), S. 179–203.
- [60] Matthias BATZILL u. a. „Epitaxial growth of tin oxide on Pt (111): Structure and properties of wetting layers and SnO₂ crystallites“. In: *Physical Review B* 69.16 (2004), S. 165403.
- [61] Robert SUMMITT. „Infrared Absorption in Single-Crystal Stannic Oxide: Optical Lattice-Vibration Modes“. In: *Journal of Applied Physics* 39.8 (1968), S. 3762–3767.
- [62] RS KATIYAR u. a. „Dynamics of the rutile structure. III. Lattice dynamics, infrared and Raman spectra of SnO₂“. In: *Journal of Physics C: Solid State Physics* 4.15 (1971), S. 2421.
- [63] F. BRÉHAT u. a. „Infrared reflectivity spectra of single crystal cassiterites“. In: *Physics and Chemistry of Minerals* 17.2 (1990), S. 191–196.
- [64] D AMALRIC-POPESCU und F BOZON-VERDURAZ. „Infrared studies on SnO₂ and Pd/SnO₂“. In: *Catalysis today* 70.1-3 (2001), S. 139–154.
- [65] B JEŻOWSKA-TRZEBIATOWSKA, J HANUZA und W WOJCIECHOWSKI. „Infra-red vibrational frequencies of the X-O-X bonds for the IVth periodic group of elements“. In: *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* 23.10 (1967), S. 2631–2636.

- [66] James S. MORRISON und Helmut M. HAENDLER. „Some reactions of tin (II) chloride in nonaqueous solution“. In: *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 29.2 (1967), S. 393–400.
- [67] Hongmei DENG, FJ LAMELAS und Jeanne M HOSSENLOPP. „Synthesis of tin oxide nanocrystalline phases via use of tin (II) halide precursors“. In: *Chemistry of materials* 15.12 (2003), S. 2429–2436.
- [68] MP BROWN, R OKAWARA und EG ROCHOW. „Infrared spectra of some methyl derivatives of germanium and tin“. In: *Spectrochimica Acta* 16.5 (1960), S. 595–601.
- [69] JC GIUNTINI u. a. „Sol-gel preparation and transport properties of a tin oxide“. In: *Journal of Materials Science Letters* 9.12 (1990), S. 1383–1388.
- [70] Edward W THORNTON und Philip G HARRISON. „Tin oxide surfaces. Part 1.—Surface hydroxyl groups and the chemisorption of carbon dioxide and carbon monoxide on tin (IV) oxide“. In: *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* 71 (1975), S. 461–472.
- [71] Giovanna GHIOTTI, Anna CHIORINO und Wei Xiong PAN. „Surface chemistry and electronic effects of H₂ (D₂) on pure SnO₂ and Cr-doped SnO₂“. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 16.1-3 (1993), S. 367–371.
- [72] Giovanna GHIOTTI u. a. „A comparative study of SnO₂ and CrO_x/SnO₂ powders: their microstructures and their different response to CO, NO, H₂ and CH₄ atmospheres“. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 7.1-3 (1992), S. 691–699.
- [73] Abhishek Kumar SINGH u. a. „Sources of electrical conductivity in SnO₂“. In: *Physical Review Letters* 101.5 (2008), S. 055502.
- [74] J MELSHEIMER und D ZIEGLER. „Band gap energy and Urbach tail studies of amorphous, partially crystalline and polycrystalline tin dioxide“. In: *Thin Solid Films* 129.1-2 (1985), S. 35–47.
- [75] Suhua LUO u. a. „Synthesis and low-temperature photoluminescence properties of SnO₂ nanowires and nanobelts“. In: *Nanotechnology* 17.6 (2006), S. 1695.

- [76] AN BANERJEE u. a. „Synthesis and characterization of nano-crystalline fluorine-doped tin oxide thin films by sol-gel method“. In: *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 28.1 (2003), S. 105–110.
- [77] PS PATIL u. a. „Effect of substrate temperature on structural, electrical and optical properties of sprayed tin oxide (SnO₂) thin films“. In: *Ceramics International* 29.7 (2003), S. 725–734.
- [78] Jinxia DUAN u. a. „Low-temperature processed SnO₂ compact layer for efficient mesostructure perovskite solar cells“. In: *Applied Surface Science* 391 (2017), S. 677–683.
- [79] Niranjana SAHU, B. PARIJA und S. PANIGRAHI. „Fundamental understanding and modeling of spin coating process: A review“. In: *Indian Journal of Physics* 83.4 (2009), S. 493–502.
- [80] Adriana Salazar HAMMANN. *Charakterisierung von neu synthetisierten selbstorganisierenden Monolagen auf Gold*. Bachelorarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg. 2018.
- [81] Valentina ROHNACHER. *Persönliche Kommunikation*. Kirchhoff-Institut für Physik der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg.
- [82] HA ÁVILA und JE RODRÍGUEZ-PÁEZ. „Solvent effects in the synthesis process of tin oxide“. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 355.14-15 (2009), S. 885–890.
- [83] Florian ULLRICH. *Persönliche Kommunikation*. Institut für Materialwissenschaften der Technische Universität Darmstadt, Fachgebiet Oberflächenforschung.
- [84] PUBCHEM. *Ethanol*. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/702#section=Boiling-Point>.
- [85] Sebastian BECK. *Persönliche Kommunikation*. Kirchhoff-Institut für Physik der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg.
- [86] T SERIN u. a. „Electrical, structural and optical properties of SnO₂ thin films prepared by spray pyrolysis“. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 352.3 (2006), S. 209–215.

-
- [87] Jian-Chang LI und Hai-Lin YUAN. „Morphology and Electric Properties of Tin Oxide Composite Thin Films Prepared by Sol-Gel Method“. In: *Crystal Research and Technology* 52.12 (2017), S. 1700183.
- [88] PUBCHEM. *2-Methoxyethanol*. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/8019#section=Boiling-Point>.
- [89] K. T. QUEENEY u. a. „Infrared spectroscopic analysis of the Si/SiO₂ interface structure of thermally oxidized silicon“. In: *Journal of Applied Physics* 87.3 (2000), S. 1322–1330. eprint: <https://doi.org/10.1063/1.372017>.
- [90] Gerhard HERZBERG. *Infrared and Raman spectra of polyatomic molecules*. D. Van Nostrand Company.; New York, 1945.
- [91] Harald H NIELSEN. „The Near Infra-Red Spectrum of Water Vapor. Part I. The Perpendicular Bands ν_2 and $2\nu_2$ “. In: *Physical Review* 59.7 (1941), S. 565.
- [92] Mathias VAN THIEL, Edwin D BECKER und George C PIMENTEL. „Infrared studies of hydrogen bonding of water by the matrix isolation technique“. In: *The Journal of Chemical Physics* 27.2 (1957), S. 486–490.
- [93] Weijun KE u. a. „Effects of annealing temperature of tin oxide electron selective layers on the performance of perovskite solar cells“. In: *Journal of Materials Chemistry A* 3.47 (2015), S. 24163–24168.
- [94] Elham Halvani ANARAKI u. a. „Highly efficient and stable planar perovskite solar cells by solution-processed tin oxide“. In: *Energy & Environmental Science* 9.10 (2016), S. 3128–3134.
- [95] Peerathat PINPITHAK u. a. „Low-temperature and Ambient Air Processes of Amorphous SnO_x-based Mixed Halide Perovskite Planar Solar Cell“. In: *Chemistry Letters* 46.3 (2016), S. 382–384.
- [96] Victoria A GERCHER und David F COX. „Water adsorption on stoichiometric and defective SnO₂ (110) surfaces“. In: *Surface science* 322.1-3 (1995), S. 177–184.
- [97] FA JOHNSON. „Lattice absorption bands in silicon“. In: *Proceedings of the Physical Society* 73.2 (1959), S. 265.

- [98] Maybritt KÜHN. *Korrelation morphologischer und elektronischer Eigenschaften von dotierten organischen Halbleitersystemen*. Diplomarbeit, Technische Universität Darmstadt. 2012.

A. Anhang

A.1. Einfluss der Ausheiztemperatur auf ethanolbasierte Zinnoxidschichten

Zur Untersuchung des Einflusses der Ausheiztemperatur auf die Zinnoxidschichten aus einer Präkursorlösung auf Ethanolbasis wurden die Proben nach der Präparation (siehe Abschnitt 4.3) im FT-IR Spektrometer vermessen. Zusätzlich wurde die unausgeheizte Präkursorschicht im FT-IR Spektrometer untersucht. Die Ergebnisse im MIR-Bereich sind für verschiedene Ausheiztemperaturen in Abb. A.1 dargestellt.

Die SnCl_2 -Absorptionsbande (vgl. Abb. 5.6) tritt bei der Probe, welche bei $130\text{ }^\circ\text{C}$ ausgeheizt wurde, bei ca. 920 cm^{-1} auf. Allerdings ist diese Präkursorabsorptionsbande für Ausheiztemperaturen größer als $130\text{ }^\circ\text{C}$ zu 903 cm^{-1} verschoben. Außerdem nimmt die Intensität der Präkursorabsorptionsbande zwischen 903 cm^{-1} und 920 cm^{-1} mit zunehmender Ausheiztemperatur ab. Folglich verringert sich der Anteil an SnCl_2 in der Zinnoxidschicht mit der Ausheizdauer. Dahingegen weist die SiO_2 -Bande [35, 89] kaum eine Intensitätsänderung bei Änderung der Ausheiztemperatur auf. Lediglich für Ausheiztemperaturen größer als $130\text{ }^\circ\text{C}$ ist die SiO_2 -Bande von circa 1052 cm^{-1} zu ungefähr 1017 cm^{-1} beziehungsweise 1028 cm^{-1} für $300\text{ }^\circ\text{C}$ Ausheiztemperatur verschoben. Auch die Intensität der Absorptionsbande der H–O–H-Deformationsschwingung bei 1606 cm^{-1} sowie der Absorptionsbanden der O–H-Streckschwingung zwischen 2600 cm^{-1} und 3700 cm^{-1} [27] nimmt mit steigender Ausheiztemperatur ab. Folglich verringert sich der Anteil an Wasser- und Zinnhydroxidmolekülen in der Zinnoxidschicht mit steigender Ausheiztemperatur. Die schmalbandigen Spitzen zwischen 1450 cm^{-1} und 1750 cm^{-1} werden durch Reste gasförmigen Wassers in der Probenkammer verursacht [31]. Diese von der Ausheiztempera-

tur der Proben abhängigen Änderungen wurden auch für die Zinnoxidschichten aus einer Präkursorlösung auf Methoxyethanolbasis festgestellt (siehe Abschnitt 5.2.1) und sind an dortiger Stelle genauer analysiert und interpretiert.

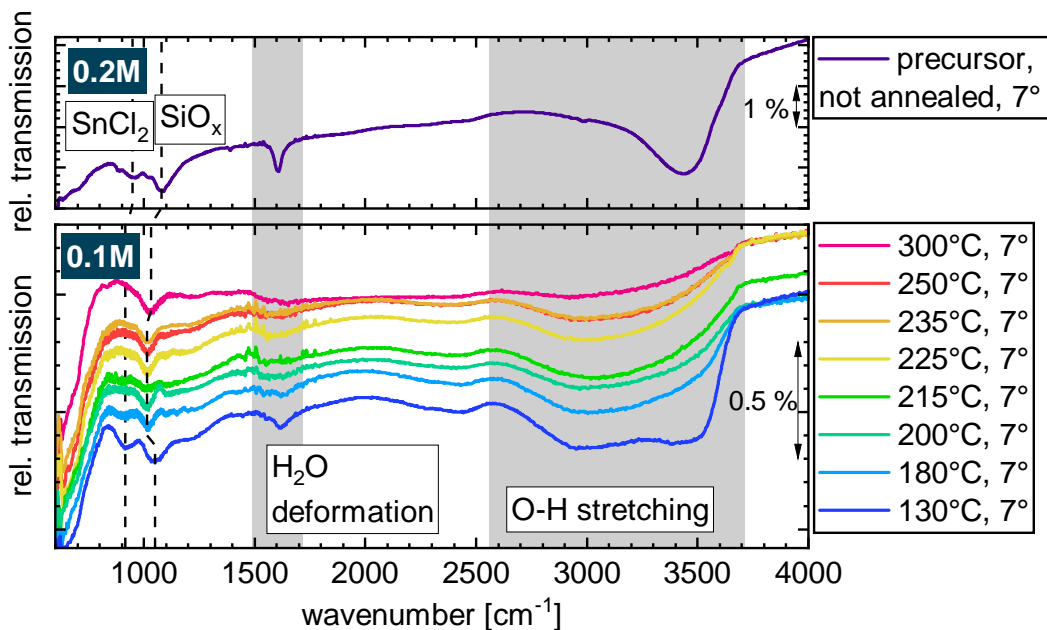


Abbildung A.1.: MIR-Transmissionsspektrum von Zinnoxidschichten auf Siliziumsubstraten. Die Proben wurden aus einer Präkursorlösung aus $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in Ethanol durch Rotationsbeschichtung hergestellt. Die verwendete Konzentration ist im jeweils linken oberen Eck der Graphen angegeben. In der Legende ist die Ausheiztemperatur sowie der Einfallswinkel der p-polarisierten IR-Strahlung zur Flächennormalen der Probe angegeben. Die Probenkammer wurde während der Messung mit Stickstoff gespült. Im oberen Graphen ist das MIR-Transmissionsspektrum einer unangeheizten Probe zu sehen, während im unteren Graphen die MIR-Transmissionsspektren für verschiedene Ausheiztemperaturen der Proben aufgetragen sind.

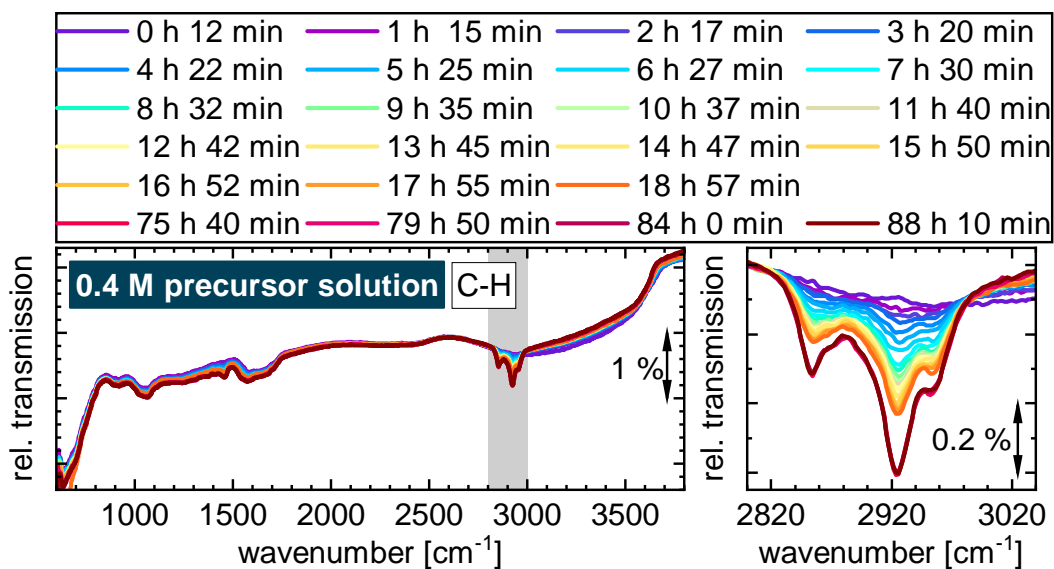
A.2. Probenstabilität in Vakuum (Druck circa 3 mbar) bei unterschiedlicher Zinnoxidschichtdicke

Zur Untersuchung der Probenstabilität in Vakuum bei unterschiedlicher Zinnoxidschichtdicke wurden drei Proben aus einer Präkursorlösung aus $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in Methoxyethanol durch Rotationsbeschichtung nach dem Standardherstellungsprotokoll (siehe 4.3) präpariert. Durch schrittweises Verdünnen der Präkursorlösung wurde für jede Probe eine andere Konzentration verwendet. Deshalb unterscheidet sich die Zinnoxidschichtdicke der drei Proben nach dem zeitgleichen Ausheizen bei 200°C (siehe Bildunterschriften in Abb. A.2). Anschließend wurden die Proben zur gleichen Zeit im FT-IR Spektrometer kontinuierlich vermessen, während die Probenkammer auf einen Druck von circa 3 mbar evakuiert war. Die Messergebnisse sind in Abb. A.2 dargestellt.

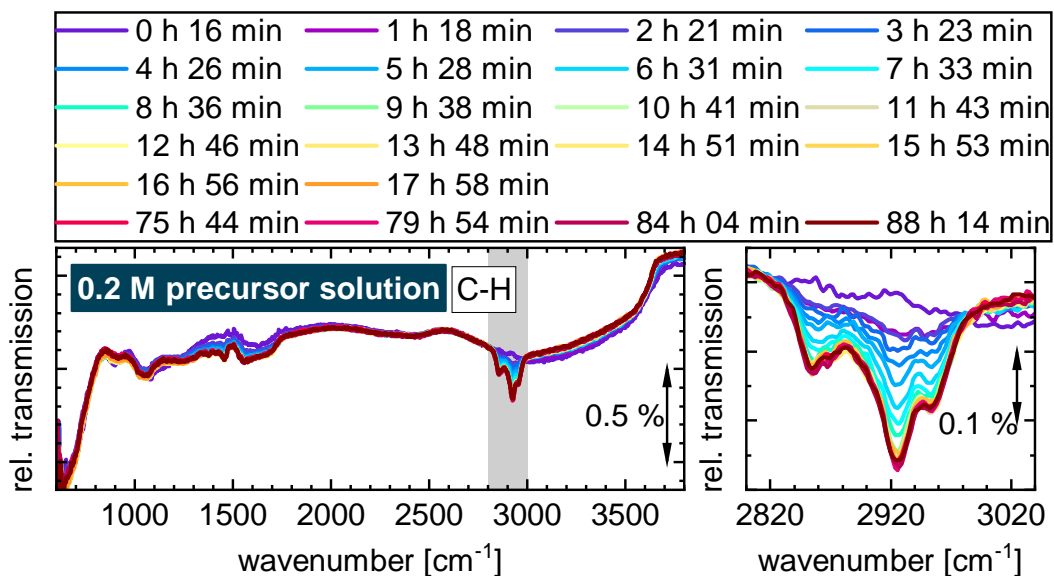
Für alle drei Probe zeigt sich ein ähnliches Verhalten mit zunehmender Zeit in der evakuierten Probenkammer: Es treten neue Banden bei circa 2854 cm^{-1} , 2871 cm^{-1} , 2925 cm^{-1} und 2953 cm^{-1} auf, welche C–H-Schwingungen zugeordnet werden können [27]. Außerdem tritt bei 1456 cm^{-1} eine Absorptionsbande auf. Die Intensität dieser Banden im Bereich von 2800 cm^{-1} bis 3000 cm^{-1} und bei 1456 cm^{-1} nimmt mit der Zeit im Vakuum (circa 3 mbar) zu. Vermutlich lagern sich sowohl auf als auch in den Zinnoxidschichten Adsorbate bei einem Druck von circa 3 mbar in der Probenkammer an. Diese Adsorptionsprozesse sind genauer in Abschnitt 5.3.1 analysiert.

A.3. Stabilität der unausgeheizten Zinnoxidschicht in Stickstoff

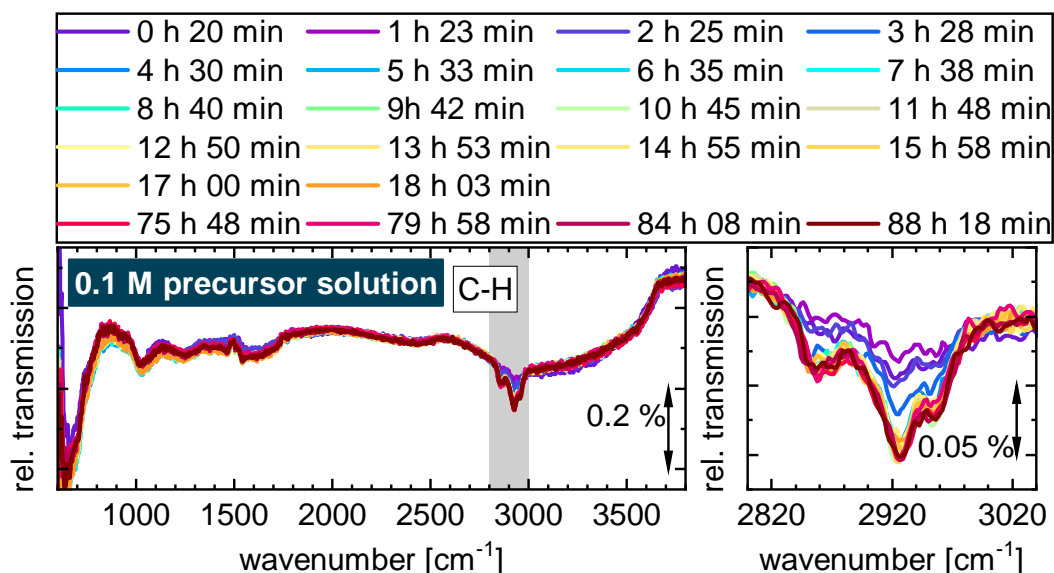
Um den Einfluss des Stickstoffs auf die unausgeheizte Präkursorschicht zu untersuchen, wurde eine weitere Probe aus einer 0,2 M Präkursorlösung aus $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in Methoxyethanol nach dem Standardherstellungsprotokoll (siehe Abschnitt 4.3) vorbereitet. Allerdings wurde diese Probe nicht ausgeheizt, sondern direkt nach der Rotationsbeschichtung im FT-IR Spektrometer kon-



a) 0,4 M, $d = 12,4 \text{ nm}$



b) 0,2 M, $d = 28,5 \text{ nm}$



c) 0,1 M, $d = 64,2$ nm

Abbildung A.2.: MIR-Transmissionsspektrum von Zinnoxidschichten auf Siliziumsubstraten zur Probenstabilität in Vakuum. Die Proben wurden aus einer Präkursorlösung aus $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in Methoxyethanol durch Rotationsbeschichtung hergestellt. Die Konzentration der Präkursorlösung betrug a) 0,4 M, b) 0,2 M und c) 0,1 M. Nach dem zeitgleichen Ausheizen bei 200 °C wurden die Proben bei einem Einfallswinkel der polarisierten IR-Strahlung zur Flächennormalen der Probe von 10° im FT-IR Spektrometer vermessen. Die Probenkammer war während der Messung auf einen Druck von ca. 3 mbar evakuiert. Die drei rechten Graphen zeigen den Teilausschnitt des jeweils linken Teilgraphen vergrößert, welcher die Intensitätszunahme der C–H-Banden zeigt [27]. In der Bildunterschrift ist die Konzentration der Präkursorlösung sowie die Zinnoxidschichtdicke d angegeben. Die Schichtdicke wurde durch UV-Vis Ellipsometriemessungen bestimmt. In der Legende ist jeweils die Zeit der Probe im Vakuum (ca. 3 mbar) angegeben.

tinuierlich vermessen, während die Probenkammer mit Stickstoff gespült wurde. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Abb. A.3 für unterschiedliche Zeitspannen der Stickstoffspülung dargestellt, wobei die für den Präkursor typischen Absorptionsbanden zu sehen sind.

Mit zunehmender Zeit in Stickstoffatmosphäre nimmt sowohl die Intensität der Präkursorabsorptionsbande bei 946 cm^{-1} als auch der SiO_2 -Bande bei 1071 cm^{-1} zu. Folglich ändert sich der SiO_2 -Gehalt der Probe, wenn der Prä-

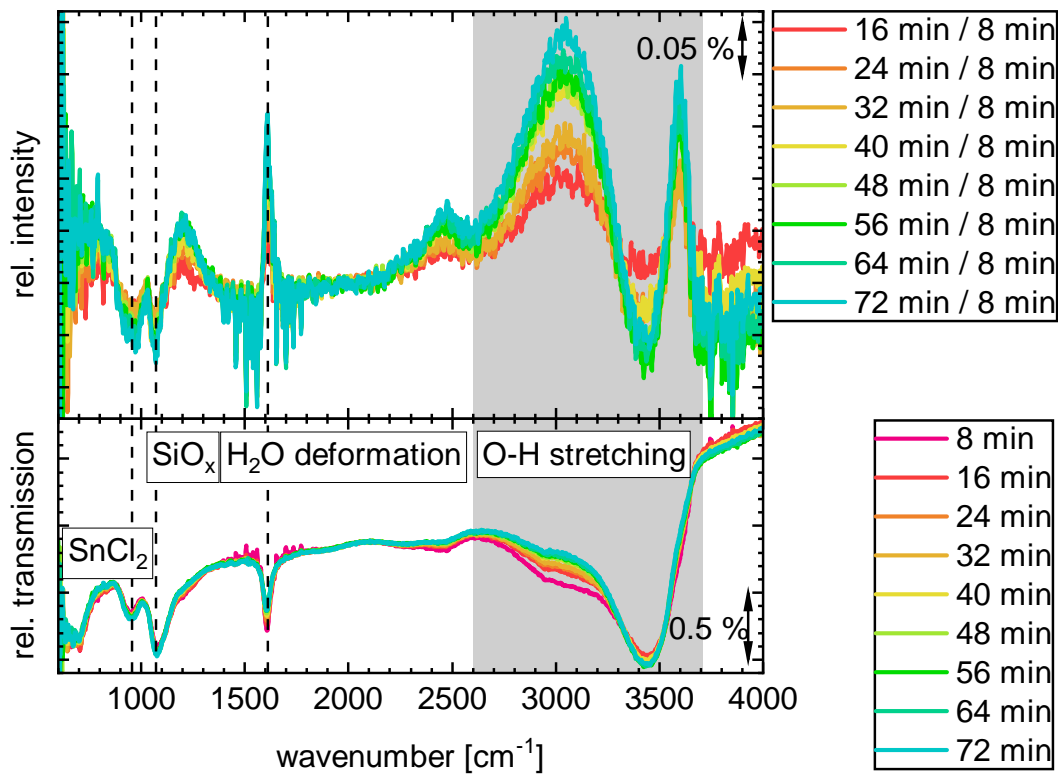


Abbildung A.3.: MIR-Spektren einer unausgeheizten Zinnoxidschicht auf einem Siliziumsubstrat zur Probenstabilität in Stickstoff. Die Probe wurde aus einer 0,2 M Präkursorlösung aus $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in Methoxyethanol durch Rotationsbeschichtung hergestellt. Danach wurde die Probe unausgeheizt im FT-IR Spektrometer vermessen. Die Probenkammer wurde während der Messung mit Stickstoff gespült. Der untere Teilgraph zeigt die Transmissionsspektren für unterschiedliche Lagerzeiten in Stickstoff, welche in der Legende angegeben sind. Die Relativspektren dieser Transmissionsspektren sind im oberen Teilgraphen dargestellt, wobei die Lagerzeiten in Stickstoff der referenzierten Spektren in der Legende angegeben sind.

kursor mehr Zeit erhält, um Einfluss auf das Substrat zu nehmen. Außerdem nimmt die Intensität der Absorptionsbande bei 1205 cm^{-1} mit zunehmender Dauer der Stickstoffspülung ab. Die Abnahme der Intensität der Absorptionsbande der H–O–H-Deformationsschwingung [27] bei 1609 cm^{-1} deutet auf eine Abnahme der eingebetteten Wassermoleküle in der Präkursorschicht aufgrund der Stickstoffspülung hin. Darüber hinaus nimmt die Intensität der Absorptionsbande bei 2472 cm^{-1} mit zunehmender Dauer der Stickstoffspülung ab. Während die Intensität der Absorptionsbanden bei 3040 cm^{-1} und 3597 cm^{-1} der O–H-Deformationsschwingung [27] abnimmt, erhöht sich die Intensität der Absorptionsbande bei 3425 cm^{-1} leicht mit zunehmender Dauer in der Stickstoffatmosphäre. Folglich nimmt der Anteil der eingebetteten Wassermoleküle in der Präkursorschicht als auch der Anteil der Wassermoleküle auf der Probenoberfläche durch die Stickstoffspülung ab.

A.4. Probenstabilität der ausgeheizten Zinnoxidschichten auf Ethanolbasis

Insbesondere für die Lagerung und Produktion der flüssigprozessierten Zinnoxidschichten sowie das Herstellungsverfahren von Perowskitesolarzellen ist die Kenntnis über die Stabilität der Zinnoxidschichten nach dem Ausheizen von Bedeutung.

A.4.1. Probenstabilität in Vakuum (Druck circa 3 mbar)

Zur Untersuchung der Probenstabilität in Vakuum (circa 3 mbar) der Zinnoxidschichten wurde eine Probe aus einer 0,1 M Präkursorlösung aus $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in Ethanol nach dem Standardherstellungsprotokoll (siehe Abschnitt 4.3) präpariert. Nach dem Ausheizen bei 180°C wurde die Probe kontinuierlich im evakuierten (3 mbar) FT-IR Spektrometer vermessen.

Die Analyse der FT-IR Spektren (siehe Abb. A.4) zeigt, dass sich auf den Zinnoxidschichten Adsorbate bei einem Druck von circa 3 mbar in der Probenkammer anlagern. Das Indiz zu dieser Schlussfolgerung liefert das Auftreten neuer Banden bei 2853 cm^{-1} , 2903 cm^{-1} , 2925 cm^{-1} und 2954 cm^{-1} , welche

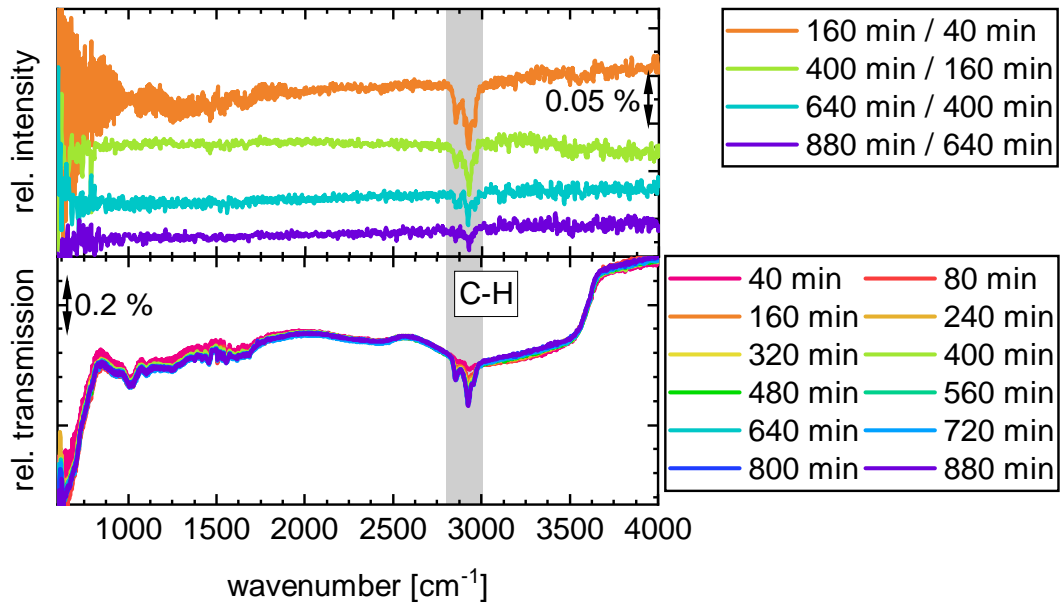


Abbildung A.4.: MIR-Transmissionsspektrum von Zinnoxidschichten auf Siliziumsubstraten zur Probenstabilität in Vakuum. Die Probe wurde aus einer 0,1 M Präkursorlösung aus $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in Ethanol durch Rotationsbeschichtung hergestellt. Danach wurde die Probe bei 180°C ausgeheizt und bei einem Einfallswinkel der p-polarisierten IR-Strahlung zur Flächennormalen der Probe von 7° im FT-IR Spektrometer vermessen. Die Probenkammer war während der Messung auf einen Druck von circa 3 mbar mbar evakuiert. Im unteren Graphen sind die MIR-Transmissionsspektren für unterschiedliche Zeiten im Vakuum, welche in der Legende spezifiziert sind, dargestellt. Im oberen Graphen sind ausgewählte Relativspektren der MIR-Transmissionsspektren des unteren Graphen zu sehen. In der Legende sind jeweils die Lagerzeiten im Vakuum (circa 3 mbar) der referenzierten Spektren angegeben.

C–H-Schwingungen zugeordnet werden können [27]. Die Intensität dieser Banden im Bereich von 2800 cm^{-1} bis 3000 cm^{-1} nimmt mit der Zeit im Vakuum (3 mbar) zu. Die Relativspektren in Abb. A.4 zeigen, dass sich die Anlagerung von Adsorbaten nach circa 880 Minuten sättigt, da die Intensitätsänderung zwischen 640 und 880 Minuten bei 3 mbar in der Probenkammer sehr gering ist. Anhand der Zinnoxidschichten auf Methoxyethanolbasis wurde die Stabilität in Vakuum (Druck $p \approx 3\text{ mbar}$) genauer untersucht. Diese Untersuchungen (siehe Abschnitt 5.3.1) zeigen für die Ausheiztemperatur 200°C , dass die Adsorbate zusätzlich in die Zinnoxidschicht diffundieren.

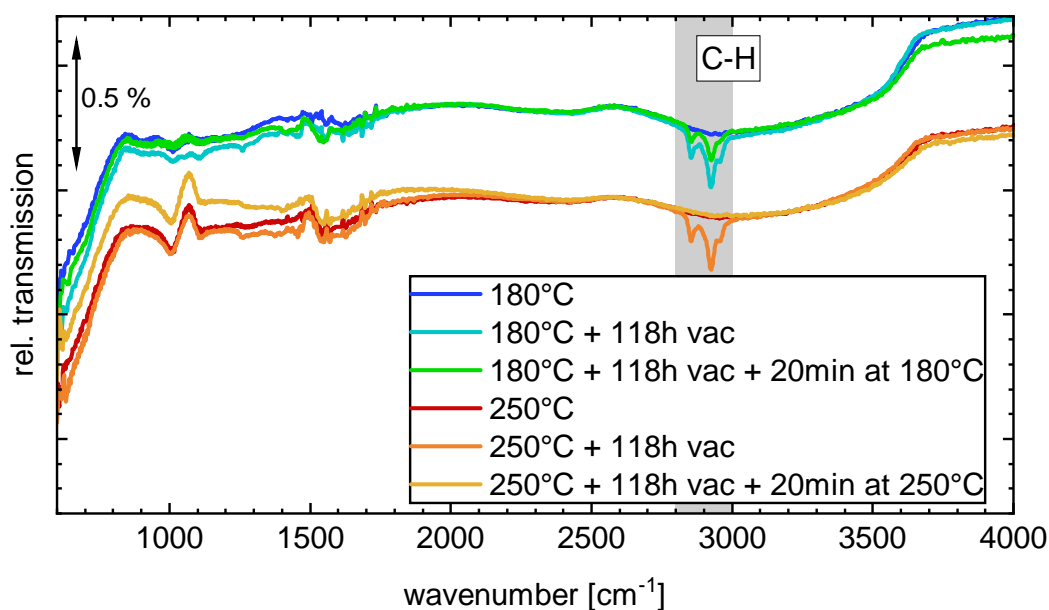


Abbildung A.5.: MIR-Transmissionsspektrum von Zinnoxidschichten auf Siliziumsubstraten zur Probenstabilität in Vakuum und dem Einfluss des erneuten Ausheizens. Die zwei Proben wurden aus einer 0,1 M Präkursorlösung aus $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in Ethanol durch Rotationsbeschichtung hergestellt. Nach dem Ausheizen wurden die Proben bei einem Einfallswinkel der p-polarisierten IR-Strahlung zur Flächennormalen der Proben von 7° im FT-IR Spektrometer vermessen. Die Probenkammer wurde während der Messung mit Stickstoff gespült. Nach der ersten Messung wurden die Proben 118 Stunden bei einem Druck von 3 mbar in der Probenkammer gelagert und dann erneut vermessen. Anschließend wurden die Proben erneut für 20 Minuten ausgeheizt und im FT-IR Spektrometer vermessen. Die Probenkammer wurde während dieser Messung mit Stickstoff gespült. In der Legende ist die Ausheiztemperatur sowie die Probenbehandlung (Lagerzeit im Vakuum und erneutes Ausheizen) für das jeweilige Spektrum angegeben.

Es wurde zudem untersucht, ob ein erneutes Ausheizen der Zinnoxidschichten zur Entfernung der sich im Vakuum (circa 3 mbar) angelagerten Adsorbate führt. Hierzu wurden zwei Proben aus einer 0,1 M Präkursorlösung auf Ethanolbasis (siehe Abschnitt 4.3) hergestellt. Die Proben wurden in Stickstoffatmosphäre im FT-IR Spektrometer vor und nach der Lagerung im Vakuum sowie nach dem erneuten Ausheizen vermessen. Die Ergebnisse (siehe Abb. A.5) des erneuten Ausheizens bei 250°C zeigen, dass die Adsorbate (Absorptionsbanden

zwischen 2800 cm^{-1} und 3000 cm^{-1}) hierdurch entfernt werden. So ändert sich lediglich die Basislinie des Transmissionsspektrums durch das erneute Ausheizen bei 250 °C . Allerdings können die Adsorbate durch das erneute Ausheizen bei 180 °C nicht vollständig entfernt werden. Außerdem nimmt die Intensität der Absorptionsbanden der O–H-Streckschwingung zwischen 2600 cm^{-1} und 3700 cm^{-1} [27] durch das erneute Ausheizen ab. Dies deutet auf eine Verringerung des Wasser- sowie Zinnhydroxidgehalts in den Zinnoxidschichten hin.

Weitere Untersuchungen haben gezeigt, dass auch für Zinnoxidschichten aus einer $0,2\text{ M}$ Präkursorlösung auf Methoxyethanolbasis die Menge an Adsorbate, welche sich bei 3 mbar in der Probenkammer auf der Probenoberfläche anlagern (siehe Abb. 5.10), durch erneutes Ausheizen für 20 Minuten bei 200 °C stark abnimmt. Das erneute Ausheizen für 20 Minuten bei 400 °C entfernt die Adsorbate vollständig. Werden diese Proben nach dem erneuten Ausheizen wieder bei 3 mbar in der Probenkammer des Spektrometers vermessen, so lagern sich erneut Adsorbate auf der Probenoberfläche an.

A.4.2. Probenstabilität unter Normalbedingungen an Luft

Im Rahmen der Forschung ist es insbesondere für die Herstellung von Perowskitsolarzellen von Interesse, welchen Einfluss die Lagerung unter Normalbedingungen an Luft auf die Zinnoxidschicht hat. Somit ist die Stabilität an Luft von Bedeutung, wenn die komplette Perowskitsolarzelle nicht an einem Tag hergestellt werden kann. Daher wurde eine Probe nach dem Standardprotokoll aus einer Präkursorlösung auf Ethanolbasis hergestellt und mehrmals im FT-IR Spektrometer vermessen. Zwischen den Messungen wurde die Probe an Luft im Reinraum in einer Probendose gelagert.

Die Messergebnisse (siehe Abb. A.6) zeigen, dass die Absorptionsbandenintensität der O–H-Deformationsschwingung zwischen 2600 cm^{-1} und 3700 cm^{-1} , [27] maßgeblich innerhalb der ersten 24 Stunden zunimmt. Dies deutet auf eine Zunahme der adsorbierten Wassermoleküle auf der Probenoberfläche hin. Mit zunehmender Zeit der Probe in Luft sättigt sich dieser Prozess. Darüber hinaus lagern sich geringfügig Adsorbate auf der Probenoberfläche an, erkennbar an dem Auftreten von Absorptionsbanden zwischen 2800 cm^{-1} und 3000 cm^{-1} ,

welche C–H-Schwingungen zugeordnet werden können [27]. Im Vergleich dazu lagern sich in der evakuierten Probekammer (3 mbar) bereits in der ersten 80 Minuten wesentlich mehr Adsorbate an, als auf der Probe, welche 71 Stunden in Luft gelagert wurde.

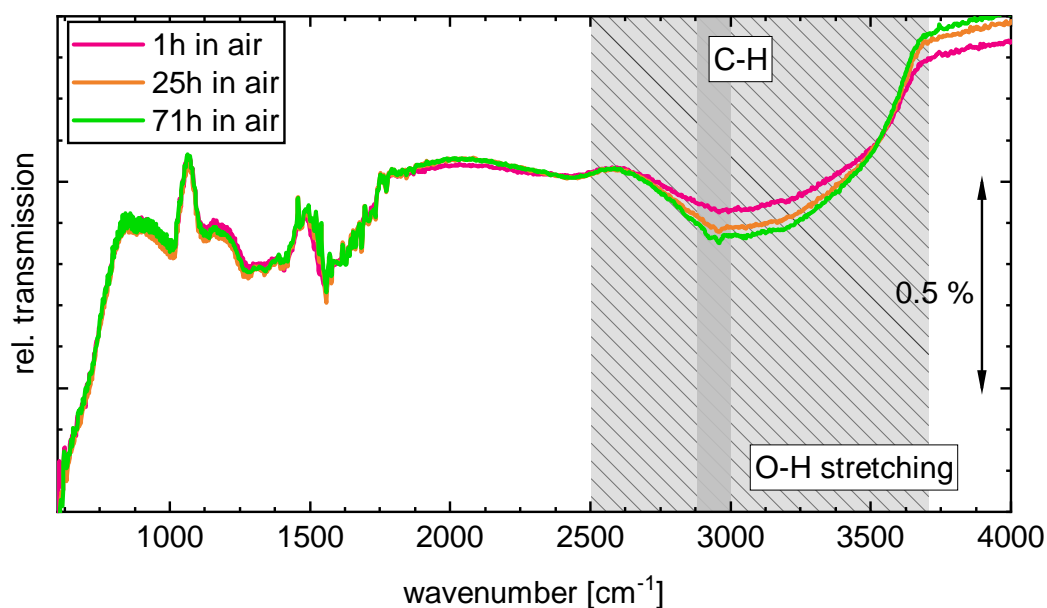


Abbildung A.6.: MIR-Transmissionsspektrum von Zinnoxidschichten auf Siliziumsubstraten zur Probenstabilität unter Normalbedingungen an Luft. Die Probe wurden aus einer 0,1 M Präkursorlösung aus $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in Ethanol durch Rotationsbeschichtung hergestellt und bei 250°C ausgeheizt. Die Messung im FT-IR Spektrometer erfolgte bei einem Einfallswinkel der p-polarisierten IR-Strahlung zur Flächennormalen der Proben von 7° . Die Probekammer wurde während der Messung mit Stickstoff gespült. In der Legende ist die Lagerzeit der Probe in Luft angegeben

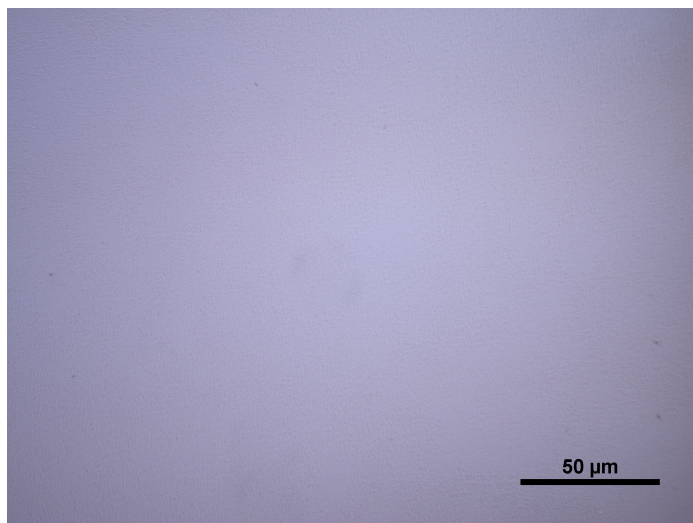


Abbildung A.7.: Lichtmikroskopaufnahme einer Zinnoxidschicht auf einem Siliziumsubstrat. Die Probe wurden aus einer 0,1 M Präkursorlösung aus $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in Ethanol durch Rotationsbeschichtung hergestellt. Nach dem Ausheizen bei 215°C wurde die Probe bei 50-facher Vergrößerung im Lichtmikroskop untersucht. Die Messung wurde von V. ROHNACHER¹ durchgeführt.

A.5. Lichtmikroskopuntersuchungen der Zinnoxidschichten aus Ethanol-Präkursorlösung

Betrachtet man die Zinnoxidschichten mit dem bloßen Auge, so scheint sowohl nach der Rotationsbeschichtung als auch nach dem Ausheizen eine geschlossene Schicht vorzuliegen. Für die Untersuchung mit dem Lichtmikroskop wurde eine Probe nach dem Standardherstellungsprotokoll (siehe Abschnitt 4.3) aus einer 0,1 M Präkursorlösung auf Ethanolbasis präpariert und bei 215°C ausgeheizt. Diese Probe wurde ebenfalls im FT-IR Spektrometer untersucht (siehe Abb. A.1). Auch die Betrachtung unter dem Lichtmikroskop (siehe Abb. A.7) kommt zu dem Ergebnis, dass geschlossene Schichten auf den Siliziumsubstraten vorliegen.

¹Valentina Rohnacher, Kirchhoff-Institut für Physik der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg und INNOVATIONLAB GmbH

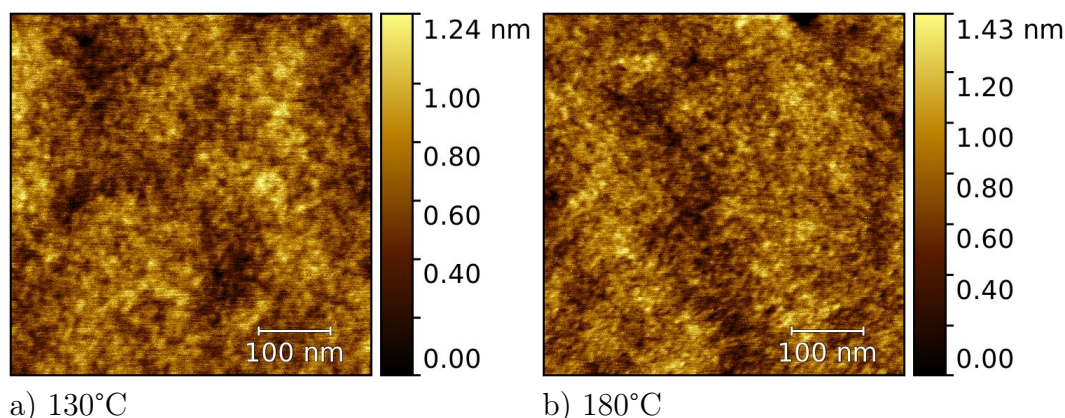


Abbildung A.8.: AFM-Topographiemessungen im *peak force tapping mode* von Zinnoxidschichten auf Siliziumsubstraten. Die Proben wurden aus einer 0,2 M Präkursorlösung aus $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in Methoxyethanol durch Rotationsbeschichtung hergestellt. Die Ausheiztemperatur der Proben ist in der Bildunterschrift spezifiziert. In der Legende ist die Farbkodierung gemäß der Probenhöhe angegeben.

A.6. Weitere AFM- und SEM-Aufnahmen der Zinnoxidschichten

Einfluss der Ausheiztemperatur auf die Oberflächenmorphologie von Zinnoxidschichten aus einer Präkursorlösung auf Methoxyethanolbasis

Zur Untersuchung der Morphologie der Zinnoxidschichten wurde die Oberflächentopographie mithilfe des AFMs vermessen. Neben den bereits präsentierten Ergebnissen (siehe Abb. 5.3) wurden ebenfalls die Ausheiztemperaturen 130 °C und 180 °C im AFM, mit einer Auflösung von 500 nm × 500 nm im *peak force tapping mode*, untersucht (siehe Abb. A.8). Hierzu wurden Proben nach dem Standardherstellungsprotokoll (siehe Abschnitt 4.3) aus einer 0,2 M Präkursorlösung auf Methoxyethanolbasis durch Rotationsbeschichtung präpariert und bei unterschiedlichen Temperaturen ausgeheizt.

Die Morphologien der Zinnoxidschichten unterscheiden sich kaum für die beiden Ausheiztemperaturen 130 °C und 180 °C und lassen sich als körnige Oberflächenstruktur von sehr geringer Rauigkeit beschreiben (siehe Abb. A.8). Das quadratische Mittel (rms, engl. *root mean square*) gibt die Rauigkeit an und liegt mit 0,197 nm (130 °C) und 0,224 nm (180 °C) unter dem Auflöselimit der

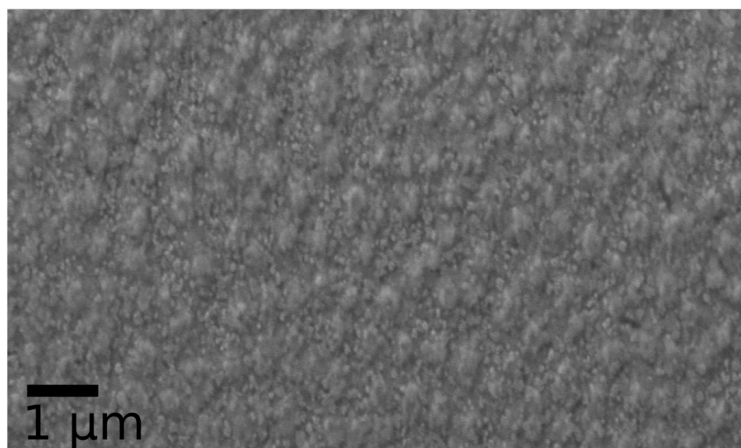


Abbildung A.9.: SEM-Topographiemessung einer Zinnoxidschicht auf einem ITO-Substrat. Die Probe wurde aus einer 0,1 M Präkursorlösung aus $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in Ethanol durch Rotationsbeschichtung hergestellt und anschließend bei 200°C ausgeheizt. Diese Messung wurden von J. TISSERANT² durchgeführt.

AFM-Spitze von 1 nm [15]. Daher nehmen die Zinnoxidschichten eventuell die Morphologie des Siliziumsubstrats bei diesen niedrigen Ausheiztemperaturen an [81]. Die Morphologie wirkt kaum definiert, sodass die Zinnoxidschichten eventuell amorph sind oder nur sehr kleine kristalline Phasen aufweisen.

Oberflächenmorphologie einer Zinnoxidschicht aus einer Präkursorlösung auf Methoxyethanolbasis mit ITO als Substratmaterial

Um den Einfluss des Substrates Silizium auf die Morphologie der Zinnoxidschichten zu untersuchen wird zum Vergleich eine Probe mit ITO als Substratmaterial hergestellt. Diese Probe wird nach dem Standardherstellungsprotokoll (siehe Abschnitt 4.3) aus einer 0,1 M Präkursorlösung auf Ethanolbasis durch Rotationsbeschichtung auf ITO hergestellt und bei 200°C ausgeheizt. Das ITO-Substrat wurde vor der Rotationsbeschichtung zur Reinigung zusätzlich für 5 Minuten mit Sauerstoffplasma behandelt. Die SEM-Messung (siehe Abb. A.9) zur Untersuchung der Oberflächentopographie zeigt sowohl die körnerartige Substruktur des ITO Substrates [81] als auch die inselartige Struktur

²Dr. Jean-Nicolas Tisserant, Institut für Hochfrequenztechnik der Technischen Universität Braunschweig und INNOVATIONLAB GmbH

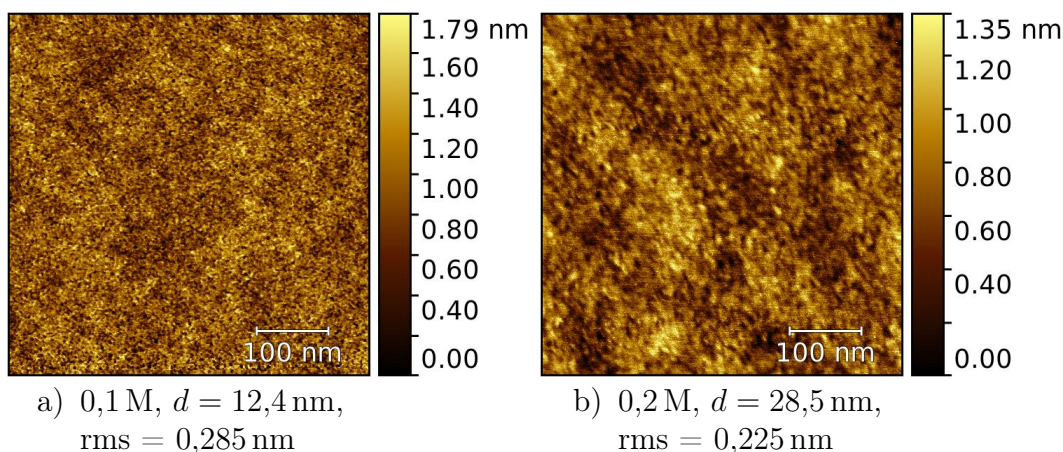
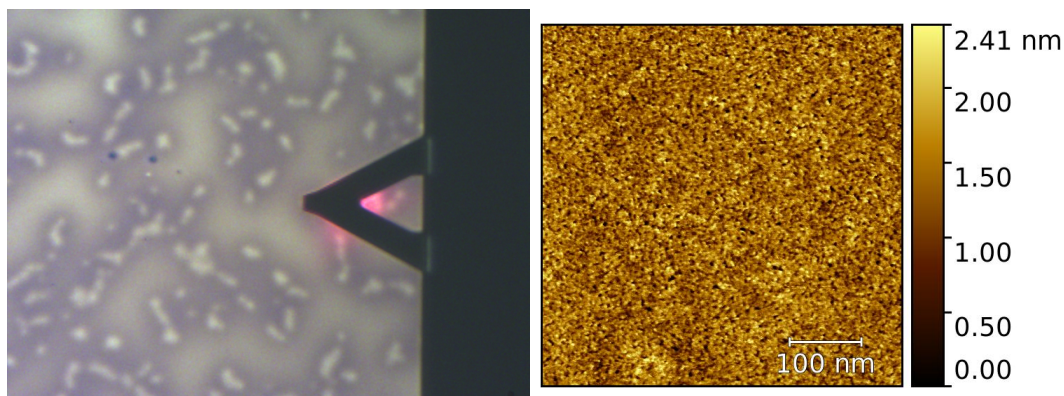


Abbildung A.10.: AFM-Topographiemessungen im *peak force tapping mode* von Zinnoxidschichten auf Siliziumsubstraten. Die Proben wurden aus einer Präkursorlösung aus $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in Methoxyethanol durch Rotationsbeschichtung hergestellt und anschließend bei 200°C ausgeheizt. Die Konzentration der verwendeten Präkursorlösung sowie die Schichtdicke d und die Oberflächenrauigkeit der ausgeheizten Zinnoxidschicht sind in der Bildunterschrift spezifiziert. Die Schichtdicken wurden durch UV-Vis Ellipsometriemessungen bestimmt. Das quadratische Mittel (rms, engl. *root mean square*) gibt die Rauigkeit an und wurde aus den AFM-Aufnahmen bestimmt. In der Legende ist die Farbkodierung gemäß der Probenhöhe angegeben.

der Zinnoxidschichten aus einer Präkursorlösung auf Ethanolbasis. Folglich ist die Ausbildung der inselartigen Struktur der Zinnoxidschichten unabhängig vom Substratmaterial.

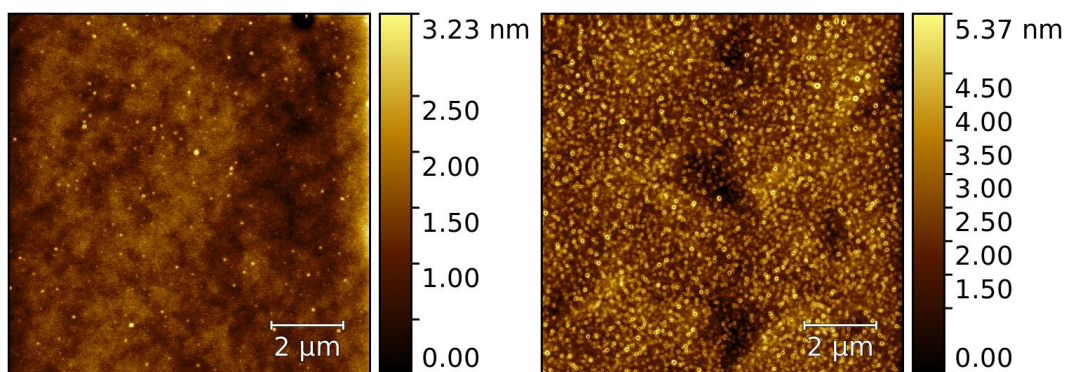
Oberflächenmorphologie von Zinnoxidschichten unterschiedlicher Dicke aus einer Präkursorlösung auf Methoxyethanolbasis

Zum besseren Verständnis der Anlagerung von Adsorbaten auf Zinnoxidschichten unterschiedlicher Dicke (siehe Abb. 5.11 b)) wird die Oberflächenmorphologie dieser Proben im AFM untersucht. Die drei Proben wurden aus einer Präkursorlösung aus $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in Methoxyethanol durch Rotationsbeschichtung hergestellt. Für jede Probe wurde durch schrittweises Verdünnen der Präkursorlösung eine andere Konzentration verwendet. Dadurch unterscheiden sich die drei Proben nach dem zeitgleichen Ausheizen bei 200°C in der Zinn-



a) Zinnoxidoberfläche mit Ausleger des AFMs rechts im Bild

b) AFM Aufnahme im *peak force tapping mode* von Bereich 1, Auflösung: $500 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}$



c) AFM Aufnahme im *tapping mode* von Bereich 1, Auflösung: $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$

d) AFM Aufnahme im *tapping mode* von Bereich 2, Auflösung: $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$

Abbildung A.11.: Lichtmikroskopaufnahme (a)) und AFM-Topographiemessungen (b) bis d)) von Zinnoxidschichten auf Siliziumsubstraten. Die Proben wurden aus einer 0,4 M Präkursorlösung aus $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in Methoxyethanol durch Rotationsbeschichtung hergestellt und anschließend bei 200°C ausgeheizt. In der Legende der AFM Aufnahmen ist die Farbkodierung gemäß der Probenhöhe angegeben. Mit Bereich 1 werden die hellen Stellen der Lichtmikroskopaufnahmen (a)) zwischen den kleinen sogenannten Inseln bezeichnet. Dahingegen bezeichnet Bereich 2 die Inseln und deren Umgebung auf der Zinnoxidoberfläche (vgl. a)).

A.7. Fitverfahren zur Bestimmung der Absorptionsbandenintensität der überlagerten C–H-Streckschwingungen

oxidschichtdicke. Nach der Stabilitätsmessung im FT-IR Spektrometer wurden die Proben im AFM vermessen (siehe Abb. A.10 und A.11).

Die 12,4 nm und 28,5 nm dicken Proben unterscheiden sich nicht nennenswert in ihrer Oberflächenrauigkeit. Allerdings weist die Oberfläche der dünneren Schicht kleinere Körner auf. Dahingegen waren bereits unter dem Lichtmikroskop des AFMs Inhomogenitäten, in Form sogenannter Inseln, auf der Oberfläche der 64,2 nm dicken Zinnoxidschicht sichtbar (siehe Abb. A.11 a)). Im Bereich der mehrere μm großen Inseln und deren Umgebung ist die Oberfläche von einer Vielzahl an kleinen Vertiefungen übersät (siehe Abb. A.11 d)). Im Vergleich dazu sind die Bereiche zwischen den Inseln relativ homogen (siehe Abb. A.11 b) und c)). Die homogenen Bereiche zwischen den Inseln weisen nur eine leicht erhöhte Rauigkeit von 0,368 nm im Vergleich zu den beiden dünneren Zinnoxidschichten auf (siehe Abb. A.10). Das quadratische Mittel (rms, engl. *root mean square*) gibt die Rauigkeit an und wurde aus der AFM-Aufnahme in Abb. A.11 b) bestimmt.

A.7. Fitverfahren zur Bestimmung der Absorptionsbandenintensität der überlagerten C–H-Streckschwingungen

Aufgrund von Unterschieden in der Basislinie ist es oftmals nicht einfach, die Intensität von überlagerten Absorptionsbanden im MIR-Spektrum zu vergleichen. Um die Intensität der CH-Absorptionsbanden (siehe Abb. 5.10) quantitativ besser analysieren zu können, wurde das folgende Fitverfahren verwendet, welches die Intensität der überlagerten C–H-Absorptionsbanden näherungsweise in Summe angibt:

Mithilfe der Software ORIGIN wird an das MIR-Transmissionsspektrum eine Basislinie durch asymmetrische Glättung angepasst (siehe Abb. A.12). Daraufhin wird die Fläche zwischen der Basislinie und dem Transmissionsspektrum durch Integration im Bereich von 2781 cm^{-1} bis 3043 cm^{-1} bestimmt. Dieser Flächenwert entspricht näherungsweise der Summe der Intensitäten der überlagerten C–H-Absorptionsbanden. Der Fehler dieser C–H-Bandenintensität

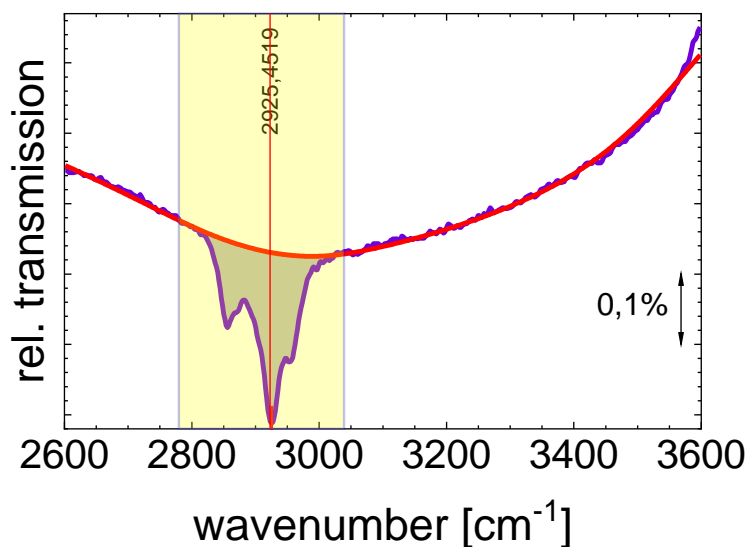


Abbildung A.12.: Veranschaulichung der Basislinienanpassung und Bestimmung der Fläche zwischen Basislinie und Transmissionspektrum durch Integration. Der Flächenwert (graue Fläche) der Integration gibt näherungsweise die Intensität der überlagerten C–H-Absorptionsbanden an. Die Basislinienanpassung erfolgte durch asymmetrische Glättung mithilfe der Software ORIGIN. Die indigo gefärbte Kurve stellt das Transmissionspektrum dar, während es sich bei der roten Kurve um die angepasste Basislinie handelt. Der gelbe Bereich veranschaulicht den Fitbereich für die Kurvenintegration zwischen 2781 cm^{-1} bis 3043 cm^{-1} .

ergibt sich aus dem mittleren Fehler des Mittelwerts aus drei Basislinienanpassungen mit unterschiedlichen Parametern und entspricht somit der Fitungenaugigkeit der Basislinie. Zur Variation der Basislinienanpassung wurde der Parameter „Schwellenwert“ drei mal variiert, während die anderen Parameter der asymmetrischen Glättung („Asymmetrischer Faktor“ = 1, „Glättungsfaktor“ = 6, „Anzahl von Iterationen“ = 100) nicht verändert wurden. Der Fitbereich für die Anpassung der Basislinie reicht von 2600 cm^{-1} bis 3600 cm^{-1} .

Abkürzungsverzeichnis

AFM	Rasterkraftmikroskop (engl.: <i>atomic force microscope</i>)
EBL	Elektronensperrschicht (engl.: <i>electron blocking layer</i>)
EEL	Elektronenextraktionsschicht (engl.: <i>electron extraction layer</i>)
FIR	Ferninfrarot
FT-IR	Fourier-Transform-Infrarot (Spektroskopie)
HBL	Löchersperrschicht (engl.: <i>hole blocking layer</i>)
HEL	Löcherextraktionsschicht (engl.: <i>hole extraction layer</i>)
IR	Infrarot
ITO	Indiumzinnoxid (engl.: <i>indium tin oxide</i>)
KBr	Kaliumbromid
LO	longitudinal-optisch
MCT	Quecksilber-Kadmium-Tellurid (engl.: <i>mercury cadmium telluride</i>)
MIR	Mittelinfrarot
M	Mol pro Liter
NIR	Nahinfrarot
rms	quadratische Mittel (engl.: <i>root mean square</i>)
SEM	Rasterelektronenmikroskop (engl.: <i>scanning electron microscope</i>)
SI	Internationales Einheitensystem (frz. <i>Système international d'unités</i>)
Si, SiO_x	Silizium, Siliziumoxid
(s)SnO_x	(flüssigprozessiertes, engl.: <i>solution-processed</i>) Zinnoxid (Symbol Sn im Periodensystem)
SnO	Zinnmonooxid
SnO₂	Zinndioxid
TO	transversal-optisch

UV	Ultraviolett
Vis	Sichtbarer Spektralbereich (engl.: <i>visible spectral range</i>)
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl.: <i>x-ray photoelectron spectroscopy</i>)

Danksagungen

Abschließend möchte ich mich an dieser Stelle bei allen herzlich bedanken, die zur Entstehung dieser Arbeit beitrugen und mich während der Zeit meiner Bachelorarbeit unterstützt und begleitet haben. Insbesondere danke ich ...

Frau Prof. Dr. Annemarie Pucci, für die freundliche Aufnahme in ihre Arbeitsgruppe, die hervorragende Betreuung und die Ermöglichung dieser Arbeit.

Herr Prof. Dr. Wolfgang Kowalsky, für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens.

Valentina Rohnacher, für die ausgezeichnete Betreuung und große Hilfsbereitschaft bei experimentellen Arbeiten und Fragen ohne die diese Arbeit so nicht möglich gewesen wäre. Auch möchte ich mich für die vielen hilfreichen Diskussionen und Ratschläge sowie die Korrekturlesungen bedanken.

Sebastian Beck, für sowohl die vielen hilfreichen Anregungen und Ratschläge als auch das Korrekturlesen der Arbeit.

Florian Ullrich, für die Durchführung und Auswertung der XPS-Messungen sowie deren Bereitstellung und die hilfreichen Diskussionen.

Jean-Nicolas Tisserant, für die Bereitstellung der SEM-Messergebnisse.

Helge Eggers, für die Herstellung der Perwoskitsolarzellen und die Bereitstellung der Messergebnisse.

der Arbeitsgruppe Pucci und dem Team des INNOVATIONLAB, für die freund-

Danksagungen

liche, angenehme Atmosphäre mit interessanten Gesprächen und lehrreichen Einblicken in die Forschung. Insbesondere möchte ich Sabina Hillebrandt und Rainer Bäuerle, für die vielen guten Tipps und Anregungen danken.

André Pfob für das Korrekturlesen der Arbeit und die vielen hilfreichen Anmerkungen.

Larisa, die immer für mich da war.

Jessica Hannss und Tobias Brand für die jahrelange, wundervolle Freundschaft.

meiner Familie, für die bedingungslose Unterstützung und das Ermöglichen des Studiums in Heidelberg.

Erklärung

Ich versichere, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Ort, Datum

Unterschrift