

# **Ferroelektrizität in Methylammoniumbleiiodid-Solarzellen**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

**DOKTOR-INGENIEURS**

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

genehmigte

**Dissertation**

von

M.Sc. Holger Röhm  
geb. in Nagold

Tag der mündlichen Prüfung:

26.09.2019

Hauptreferent:

Priv.-Doz. Dr.-Ing. Alexander Colsmann

Korreferentin:

Prof. Dr.-Ing. Ellen Ivers-Tiffée



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

## Kurzfassung

Perowskit-Solarzellen erreichen etwa ein Jahrzehnt nach ihrer Entdeckung bereits verblüffende Wirkungsgrade über 25 %. Damit sind sie als kleine Solarzellen im Labormaßstab bereits nahezu so effizient wie die monokristallinen Silizium-Solarzellen, die momentan den globalen Markt der Photovoltaiktechnologien dominieren. Zudem vereinen Perowskit-Dünnschicht-Solarzellen, z.B. aus Methylammoniumbleiiodid, potentiell kostengünstige und energieeffiziente Herstellungsmöglichkeiten mit herausragenden optoelektronischen Eigenschaften. Die optoelektronischen Eigenschaften sind jedoch weder vollständig erforscht, noch herrscht Einigkeit unter Forschern über die Interpretation verschiedener experimenteller Beobachtungen. Hierzu zählen im Besonderen die zeitdynamischen Veränderungen dieser Perowskite unter dem Einfluss von elektrischen Feldern, die entweder ionischen Effekten oder Ferroelektrizität zugeordnet werden.

Diese Arbeit führt den experimentellen Nachweis, dass es sich bei Methylammoniumbleiiodid um einen ferroelektrischen Halbleiter handelt der polare Domänen bildet. Sie widerlegt damit die in der Literatur gängige Interpretation eines durch Ferroelastizität und ionische Leitfähigkeit modulierten Halbleiters. Mittels Piezoantwort-Rasterkraftmikroskopie (PFM) werden ferroelektrische Domänen in den polykristallinen Schichten aus Methylammoniumbleiiodid nachgewiesen. Diese Domänen bilden sich selbstständig während des Herstellungsprozesses und formen symmetrische geordnete Strukturen innerhalb der Körner. Messungen der lateralen und vertikalen Piezoantwort zeigen, dass die Polarisierung der ferroelektrischen Domänen nahezu vollständig in der Schichtebene liegt. Um elektronische Eigenschaften der Domänen zu erforschen, werden hochaufgelöste Strom- und Kelvin-Probe-Rasterkraftmikroskopiemessungen genutzt und ortsgenau mit PFM-Messungen korreliert. Diese Messungen weisen nach, dass die Domänen die örtliche Ladungsträgerextraktion zwischen Perowskitkristalliten und der Messspitze modulieren.

In dieser Arbeit wird ferner nachgewiesen, dass sich die polaren Domänen durch ein externes Feld polen lassen, was in der Literatur bisher oftmals ausgeschlossen wird. Damit ist auch anhand dieses Kriteriums die ferroelektrische Natur von Methylammoniumbleiiodid zweifelsfrei belegt.

Hierzu werden Gleichspannungs-Polungsfelder zwischen zwei Goldelektroden in lateraler Richtung an die Perowskitschicht angelegt. In Kombination mit den PFM-Messungen an denselben Probenstellen, vor und nach der Polung, werden Veränderungen der Domänenformen nachgewiesen.

Anhand der Veränderungen der Strom-Spannungs-Charakteristiken des Perowskits zwischen den Goldelektroden wird gezeigt, dass die ferroelektrischen Polungsvorgänge mit Veränderungen der Schichtleitfähigkeit einhergehen. Somit zeigen sich trotz des symmetrischen Probenaufbaus Diodencharakteristiken, die durch Gleichspannungspolung bipolar schaltbar sind.

Für die Funktionsweise von Perowskit-Solarzellen kann die Ferroelektrizität von Methylammoniumbleiiodid von großer Bedeutung sein. Zum einen könnten sich durch die polaren Domänen Ladungstransportkanäle in den Schichten ausbilden, was zu den hohen Wirkungsgraden der Solarzellen beitragen würde. Zum anderen liegen die domänenverändernden Polungsfeldstärken in der Größenordnung von elektrischen Feldern die bei Betrieb und Vermessung auftreten, wodurch eine weitere Beeinflussung der elektrischen Eigenschaften möglich ist.

# Publikationen

## Veröffentlichungen in referierten Fachjournalen

- H. Röhm, T. Leonhard, M. J. Hoffmann, A. Colsmann, *Ferroelectric domains in methylammonium lead iodide perovskite thin-films*, Energy Environ. Sci. **2017**, 10, 4, 950-955.  
doi:10.1039/C7EE00420F
- D. Landerer, D. Bahro, H. Röhm, M. Koppitz, A. Mertens, F. Manger, F. Denk, M. Heideringer, T. Windmann, A. Colsmann, *Solar Glasses: A Case Study on Semitransparent Organic Solar Cells for Self-Powered, Smart, Wearable Devices*, Energy Technol. **2017**, 5, 11, 1936-1945.  
doi:10.1002/ente.201700226
- D. Rossi, A. Pecchia, M. Auf der Maur, T. Leonhard, H. Röhm, M. J. Hoffmann, A. Colsmann, A. Di Carlo, *On the importance of ferroelectric domains for the performance of perovskite solar cells*, Nano Energy **2018**, 48, 20-26.  
doi:10.1016/j.nanoen.2018.02.049
- H. Röhm, T. Leonhard, A. D. Schulz, S. Wagner, M. J. Hoffmann, A. Colsmann, *Ferroelectric Properties of Perovskite Thin Films and Their Implications for Solar Energy Conversion*, Adv. Mater. **2019**, 31, 1806661.  
doi:10.1002/adma.201806661
- T. Leonhard, A. D. Schulz, H. Röhm, S. Wagner, F. J. Altermann, W. Rheinheimer, M. J. Hoffmann, A. Colsmann, *Probing the Microstructure of Methylammonium Lead Iodide Perovskite Solar Cells*, Energy Technol. **2019**, 7, 1800989.  
doi:10.1002/ente.201800989
- A. D. Schulz, H. Röhm, T. Leonhard, S. Wagner, M. J. Hoffmann, A. Colsmann, *On the ferroelectricity of MAPbI<sub>3</sub> perovskites*, Nat. Mater. **2019**, 18, 10, 1050.  
doi:10.1038/s41563-019-0480-7

- H. Röhm, T. Leonhard, M. J. Hoffmann, A. Colsmann, *Ferroelectric poling of methylammonium lead iodide thin-films*, Adv. Funct. Mater. (Eingereicht)
- A. Colsmann, H. Röhm, *Ferroelectricity and stability measurements in perovskite solar cells*. JPhys Energy (Eingereicht)

### Vorträge auf internationalen Konferenzen

- H. Röhm, T. Leonhard, N. Klasen, T. Scherer, C. Kübel, A. Colsmann, *Optoelectronic Properties of Lead-Perovskites on the Nanoscale*, MRS Spring Meeting & Exhibit, **2016**, Phoenix, USA.
- H. Röhm, T. Leonhard, A. D. Schulz, M. J. Hoffmann, A. Colsmann, *Ferroelectric domains in methylammonium lead iodide perovskite solar cells*, E-MRS Fall Meeting & Exhibit, **2018**, Warschau, Polen.
- H. Röhm, T. Leonhard, A. D. Schulz, M. J. Hoffmann, A. Colsmann, *Ferroelectric domains in methylammonium lead iodide perovskite solar cells*, nanoGe Fall Meeting, **2018**, Torremolinos, Spanien.

### Posterpräsentationen auf internationalen Konferenzen

- H. Röhm, T. Leonhard, A. Colsmann, *Ferroelectric domains in  $CH_3NH_3PbI_3$  perovskite films*, PSCO, **2016**, Genua, Italien.
- H. Röhm, T. Leonhard, M. J. Hoffmann, A. Colsmann, *Ferroelectric domains in  $CH_3NH_3PbI_3$  perovskite thin-films*, SPIE Optics and Photonics, **2017**, San Diego, USA.
- H. Röhm, D. Lymarev, R. Ehmann, T. Leonhard, A. Colsmann, *Electronic response of  $MAPbI_3$  solar cells to dynamic illumination*, PSCO, **2017**, Oxford, Vereinigtes Königreich.

### Vorträge und Posterpräsentation auf Workshops und Fachtagungen

#### Vorträge

- H. Röhm, M. Burgués Dérgnon, C. Feldmann, A. Colsmann, *NanoSolar - Nanokristalle für Perowskit-Solarzellen*, Statusworkshop Kompetenznetz Funktionelle Nanostrukturen Baden-Württemberg, **2015**, Bad Herrenalb, Deutschland.

- H. Röhm, *Shooting Star Perowskit-Solarzellen: Chancen und Risiken*, 22. DAfP Symposium - Solarstrahlung: Wirkung, Anwendung, Messung und Simulation, **2017**, Freiburg i. Br., Deutschland. **Eingeladener Vortrag**
- H. Röhm, D. Landerer D. Bahro, M. Koppitz, A. Mertens, F. Manger, F. Denk, M. Heidinger, T. Windmann, A. Colsmann *Solar glasses - a new view on solar cells*, Global Energy Prize Summit - Youth Talks, **2019**, Karlsruhe, Deutschland.

## Poster

- H. Röhm, C. Feldmann, A. Colsmann, *Kontrollierte Abscheidung von Nanokristallen für Perowskit-Solarzellen (NanoSolar)*, Forschungstag der Baden-Württemberg Stiftung, **2015**, Stuttgart, Deutschland.
- H. Röhm, M. Burgués Dérgnon, C. Feldmann, A. Colsmann, *Kontrollierte Abscheidung von Nanokristallen für Perowskit-Solarzellen (NanoSolar)*, Statusworkshop Kompetenznetz Funktionelle Nanostrukturen Baden-Württemberg, **2015**, Bad Herrenalb, Deutschland.
- H. Röhm, T. Leonhard, A. Colsmann, *Ferroelectric domains in  $CH_3NH_3PbI_3$  perovskite films*, Statusworkshop Kompetenznetz Funktionelle Nanostrukturen Baden-Württemberg, **2016**, Bad Herrenalb, Deutschland.
- H. Röhm, T. Leonhard, M. Burgués Dérgnon, C. Feldmann, A. Colsmann, *Kontrollierte Abscheidung von Nanokristallen für Perowskit-Solarzellen (NanoSolar)*, Forschungstag der Baden-Württemberg Stiftung, **2017**, Stuttgart, Deutschland.
- H. Röhm, T. Leonhard, M. Burgués Dérgnon, C. Feldmann, M. J. Hoffmann, A. Colsmann, *Nanoscale properties of perovskite solar cells (NanoSolar, CT-9)*, Statusworkshop Kompetenznetz Funktionelle Nanostrukturen Baden-Württemberg, **2017**, Bad Herrenalb, Deutschland.

## Preise und Auszeichnungen

- H. Röhm, D. Landerer D. Bahro, M. Koppitz, A. Mertens, F. Manger, F. Denk, M. Heidinger, T. Windmann, A. Colsmann *Solar glasses - a new view on solar cells*, Global Energy Prize Summit - Youth Talks, **2019**, Karlsruhe, Deutschland.  
**Publikumspreis für den besten Vortrag.**

- A. Colsmann, M. J. Hoffmann, S. Wagner, H. Röhm, T. Leonhard, A. D. Schulz.  
**Erwin-Schrödinger-Preis 2019.**



## Betreute studentische Arbeiten

- Nils Klasen, *Gerakelte Perowskit-Solarzellen*, Masterarbeit in Verfahrenstechnik, 2015
- Tobias Leonhard, *Charakterisierung von Blei-Perowskitschichten mittels Rasterkraftmikroskopie*, Masterarbeit in Physik, 2016
- Raphael Ehmann, *Zeitabhängige elektrische Eigenschaften von Perowskit-Solarzellen*, Bachelorarbeit in Elektrotechnik und Informationstechnik, 2016
- Simon Volk, *An Luft gerakelte Perowskit-Solarzellen*, Bachelorarbeit in Elektrotechnik und Informationstechnik, 2016
- Daniel Lymarev, *Externe-Quanteneffizienz-Messung an Perowskit-Solarzellen*, Bachelorarbeit in Elektrotechnik und Informationstechnik, 2017
- Alexander Bisseling, *Lochtransportschichten in MAPbI<sub>3</sub>-Solarzellen*, Bachelorarbeit in Elektrotechnik und Informationstechnik, 2017
- Markus Müller, *Gerakelte MAPbI<sub>3</sub>-Solarmodule*, Bachelorarbeit in Elektrotechnik und Informationstechnik, 2017



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Kontext und Ziele dieser Dissertation</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen und Messtechnik</b>	<b>5</b>
2.1	Perowskit-Solarzellen . . . . .	5
2.2	Kristallstruktur von MAPbI <sub>3</sub> . . . . .	10
2.3	Verwendetes Solarzellenlayout und Beschichtungsmethoden . . . . .	15
2.4	Rasterkraftmikroskopie . . . . .	21
2.5	Solarzellencharakterisierung . . . . .	26
<b>3</b>	<b>Entwicklung eines Herstellungsprozesses für Perowskit-Solarzellen und deren Charakterisierung</b>	<b>33</b>
3.1	Zwei-Schritt-Herstellung von MAPbI <sub>3</sub> -Schichten . . . . .	35
3.2	Herstellung, Optimierung und Charakterisierung von Perowskit-Solarzellen . .	43
3.3	Quantitative Messung des Photostroms . . . . .	56
<b>4</b>	<b>Mikro- und Nanostrukturen in MAPbI<sub>3</sub></b>	<b>65</b>
4.1	Schicht-Topographien . . . . .	66
4.2	Detektion der Piezoantwort mittels PFM . . . . .	67
4.3	Orientierung der Polarisationsachsen in MAPbI <sub>3</sub> -Dünnschichten . . . . .	72
4.4	Kontaktpotentialdifferenzen an Schichtoberflächen . . . . .	80
4.5	Photostrommessung auf der Mikroskala mittels C-AFM . . . . .	84
4.6	Auswirkungen der Mikrostruktur auf die Ladungsträgerdynamik . . . . .	91
<b>5</b>	<b>Ferroelektrische Polung von MAPbI<sub>3</sub></b>	<b>95</b>
5.1	Elektronisches Verhalten von MAPbI <sub>3</sub> -Schichten . . . . .	95
5.2	Wechselspannungsbasierte Polungsmethoden . . . . .	101
5.3	Gleichspannungspolung von MAPbI <sub>3</sub> . . . . .	107
5.4	Einfluss ferroelektrischer Polung auf Au/MAPbI <sub>3</sub> /Au Bauteile . . . . .	114
5.5	Einfluss ferroelektrischer Polung auf MAPbI <sub>3</sub> -Solarzellen . . . . .	122
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>127</b>

<b>A</b>	<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>131</b>
<b>B</b>	<b>Experimentbeschreibungen</b>	<b>139</b>

# 1 Kontext und Ziele dieser Dissertation

Die derzeit von der Menschheit technologisch genutzten Energiequellen umfassen, neben Fission von schweren Elementen, wie Uran und der Bewegungsenergie des Mondes durch Gezeitenkraftwerke, nur direkte oder indirekte Nutzung der Wasserstofffusion der Sonne. Dabei wird etwa 80 % des globalen Energiebedarfs durch fossile Brennstoffe gedeckt, in denen die über lange Zeiträume in der Vergangenheit von Lebewesen aufgenommene Sonnenenergie gespeichert ist.[1] Weitere 18 % stammen aus direkter oder indirekter Nutzung der Sonneneinstrahlung, welche die Erde heutzutage erreicht. Die direkte Nutzung umfasst Photovoltaik (PV) und Solarthermie, die indirekte Nutzung vor allem Wasserkraft, Windkraft und Biomasse.

Die resultierende Freisetzung enormer Mengen von Kohlenstoffverbindungen in die Atmosphäre durch fossile Brennstoffe verändert derzeit das Klima und die Umwelt in beispielloser Weise.[2] Daher ist die zunehmende Nutzung nachhaltiger Energiequellen essenziell für die Zukunft der menschlichen Zivilisation. Neben den schädlichen Auswirkungen auf Mensch und Natur ist der verbleibende Nutzungszeitraum der begrenzten Ressourcen Kohle, Öl und Erdgas, limitiert und erfordert, bereits vor deren vollständiger Erschöpfung, die Entwicklung von Alternativen. Der Weg zu globalen, nachhaltigen Energiesystemen führt über gesellschaftliche Veränderungen, veränderte Energienutzung, technologischen Fortschritt und ganzheitliche Betrachtung von Herausforderungen und möglichen Lösungsansätzen.

Photovoltaische Zellen, auch Solarzellen genannt, ermöglichen die direkte Konversion von elektromagnetischer Strahlung zu elektrischer Energie. Sie gelten damit als eine der vielversprechendsten Technologien, um einen Übergang zu einer nachhaltigen Energienutzung zu realisieren. Kommerziell haben sich bisher vor allem monokristalline und polykristalline Silizium-solarzellen durchgesetzt, die etwa 90 % der globalen photovoltaischen Erzeugungleistung beitragen.[3] Weitere Beiträge stammen von Cadmium-Tellurid-, Kupfer-Indium-Gallium-Diselenid- und amorphen Silizium-solarzellen. Gallium-Arsenid- und Mehrfach-solarzellen erreichen zwar sehr hohe Wirkungsgrade, werden jedoch aufgrund von aufwändigen Herstellungsverfahren bisher nur für Spezialanwendungen genutzt.

Neuere Photovoltaiktechnologien umfassen seit etwa 1990 die Farbstoffsolarzellen, seit 2000 die Organischen Solarzellen, seit 2010 die Quantenpunkt-Solarzellen und seit 2012 die Perowskit-Solarzellen. Der Fokus der vorliegenden Dissertation liegt auf diesem noch sehr

jungen Forschungsgebiet der Perowskit-Solarzellen, auch Organik-Metallhalogenid (OMH)-Solarzellen genannt.

Die Solarzellentechnologien unterscheiden sich insbesondere durch den Energie- und Rohstoffbedarf ihrer Herstellung, die im Verhältnis zur während ihrer Lebensdauer in elektrischen Strom gewandelter Lichtenergie betrachtet werden muss. So kann eine durchschnittliche Energierücklaufzeit (engl. energy payback time) angegeben werden, die eine Betriebszeit der Solarzellen beschreibt, nach welcher die bei der Herstellung investierte Energie als elektrische Energie zurückgewonnen wurde. Je höher die Betriebslebensdauer der Solarzelle ist, desto besser können die Verhältnisse von Energierücklaufzeit zu Gesamtbetriebszeit und von den investierten Rohstoffen zu gewonnener elektrischer Energie ausfallen.

Weiterhin ist bei der Herstellung, im Betrieb und bei der Entsorgung bzw. Wiederaufbereitung die Umweltverträglichkeit einer Technologie entscheidend für ihren Gesamtnutzen. Können beispielsweise giftige Materialien in einer dieser Phasen aus der Solarzelle freigesetzt werden, so verringert dies die Attraktivität einer Technologie, oder verhindert sogar prinzipiell deren Nutzbarkeit. Neben diesen Überlegungen können weitere Eigenschaften von Solarzellen Vorteile mit sich bringen und Alleinstellungsmerkmale gegenüber Technologien, mit ansonsten ähnlichen Eigenschaften, aufweisen. Dazu zählt etwa das Gewicht der Solarzellen, das Erscheinungsbild (Farbe, mögliche Transparenz) sowie die mechanische Stabilität und Verformbarkeit. Perowskit-Solarzellen haben seit ihrer Entdeckung, im Speziellen durch eine bisher einzigartig rasante Verbesserung der Wirkungsgrade, viel Aufmerksamkeit auf sich gezogen. Die derzeit erreichten Wirkungsgradrekorde kleiner Solarzellen im Labormaßstab liegen mit 25,2 % nur noch geringfügig unter entsprechenden Leistungsdaten, der seit 40 Jahren weiterentwickelten und momentan marktführenden, monokristallinen Siliziumsolarzellen (26,1 %). [4, 5] Die Lebensdauern der Perowskit-Solarzellen liegen jedoch noch weit unterhalb der Lebensdauern von Siliziumsolarzellen. [6, 7] Weiterhin enthalten die besten Perowskit-Solarzellen das giftige Schwermetall Blei und Halogene wie Iod, Chlor oder Brom. Dies stellt eine Gefahr für die Umwelt dar und motiviert die Suche nach alternativen Materialien. Für die gezielte Entwicklung geeigneter Alternativen ist jedoch Voraussetzung, dass die Funktionsweisen und Mechanismen, welche zu den vorteilhaften Eigenschaften der Solarzellen führen, verstanden wurden.

Während einige Eigenschaften wie Bandlücke, Absorptionskoeffizient und Leitfähigkeit weitgehend einfach begründ- und erreichbare Zielparameter darstellen, entziehen sich insbesondere Ladungstrennung, Ladungstransportprozesse und Rekombinationsprozesse bisher, in überraschendem Ausmaß, dem Verständnis der Forschenden.

Ein Mechanismus, der 2014 auf Basis von Simulationen und theoretischen Überlegungen von Frost et al. als Ursache für die vorteilhaften Ladungstransporteigenschaften und geringen Rekombinationsverluste, in OMH-Perowskiten vorgeschlagen wurde, ist die spontane Bildung von

---

polaren, geordneten Strukturen, in Form von ferroelektrischen Domänen.[8] Dem waren ähnliche Überlegungen von Yuan et al. ein Jahr zuvor vorangegangen.[9] Diese ferroelektrischen Strukturen könnten in einem lichtabsorbierenden Halbleiter den Ladungsträgertransport beeinflussen und separate, energetisch vorteilhafte, Elektronen- und Lochtransportpfade innerhalb der Perowskitkristalle bilden.

Zu Beginn der vorliegenden Arbeit gab es lediglich eine Veröffentlichungen in der von einem experimentellen Nachweis von ferroelektrischen Strukturen und deren Polbarkeit in OMH-Perowskit-Dünnschichten berichtet wurde.[10] Da in den untersuchten Proben aus Methylammoniumbleiiodid ( $\text{MAPbI}_3$ ) jedoch keine geordneten Strukturen erkennbar waren, und  $\text{MAPbI}_3$  als Halbleiter mit hoher ionischer Leitfähigkeit bekannt war, wurden dieser und nachfolgende Berichte, über den experimentellen Nachweis von ferroelektrischem Verhalten von  $\text{MAPbI}_3$ , oftmals rein ionischen Effekten und Oberflächendefekten zugewiesen.[11, 12, 13] Da es sich bei typischen photovoltaischen  $\text{MAPbI}_3$ -Schichten um sehr dünne polykristalline Filme handelt, die eine Vielzahl von optoelektronischen Effekten über verschiedene Zeitskalen zeigen, ist deren elektrische Charakterisierung herausfordernd.[14]

Ziel dieser Arbeit ist der Nachweis der Ferroelektrizität von  $\text{MAPbI}_3$ -Solarzellen, oder alternativer Mechanismen, die das komplexe Verhalten von  $\text{MAPbI}_3$ -Proben beschreiben. Weiterhin wird geklärt, inwiefern diese Effekte Auswirkungen und möglicherweise Nutzen für Solarzellen und andere Anwendungen bieten können.

Dazu wird zunächst ein Herstellungsprozess entwickelt, mit dem sich reproduzierbar  $\text{MAPbI}_3$ -Solarzellen und Schichtproben fertigen lassen. Diese ermöglichen die optoelektronische Untersuchung der kompletten Bauteile, aber auch die Charakterisierung der verwendeten  $\text{MAPbI}_3$ -Dünnschichten. Insbesondere durch Rasterkraftmikroskopie-Messtechniken werden Mikrostruktur und Ferroelektrizität untersucht.

Für den Nachweis oder das Widerlegen von Ferroelektrizität werden Probenarchitekturen und Messtechniken entwickelt, die, angepasst an die Probeneigenschaften, verlässliche Ergebnisse über deren Aufbau und Verhalten liefern. Dadurch wird das Verständnis der Funktionsweise von Perowskit-Solarzellen weiterentwickelt, das als Schlüssel für die Entwicklung zukünftiger verbesserter Solarzellenmaterialien dienen soll.





## 2 Grundlagen und Messtechnik

### 2.1 Perowskit-Solarzellen

Organik-Metallhalogenid-Solarzellen wurden 2006 unter Nutzung von  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  als Lichtabsorber in Farbstoffsolarzellen durch Kojima et al. entdeckt.[15] Aufgrund des damit erreichten moderaten Wirkungsgrads von 2,2 % und einer sehr kurzen Lebensdauer in Umgebung des verwendeten Flüssigelektrolyten, erhielt diese Arbeit jedoch kaum Aufmerksamkeit. Andere Farbstoffsolarzellen erreichten zum damaligen Zeitpunkt bereits einen Wirkungsgrad von 13 %.[16] Drei Jahre später veröffentlichten Kojima et al. weitere Ergebnisse auf Basis von  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , mit dem nun ein Wirkungsgrad von 3,8 % erzielt wurde.[17] Dabei handelte es sich allerdings weiterhin um einen Farbstoffsolarzellenaufbau unter Verwendung eines Flüssigelektrolyten. Nach weiteren drei Jahren wurden 2012 mehrere Arbeiten über Metallhalogenid-Solarzellen veröffentlicht, die vollkommen feststoffbasiert waren und damit als Beginn der heutigen Perowskit-Solarzellenforschung gesehen werden können.[18, 19, 20, 21] Die berichteten Wirkungsgrade von ca. 10 % in Feststoffsolarzellen lösten eine Welle von Forschungsarbeiten aus, die bis Ende 2014 zu weiteren Wirkungsgradsteigerungen auf bis zu 20 % führten.[22] Mitte 2019 wurde erstmals ein zertifizierter Wirkungsgrad für OMH-Perowskit-Solarzellen von 25,2 % veröffentlicht.[4]

Als Gründe für die hohen Wirkungsgrade, die mit dieser Materialklasse in Solarzellen erreicht werden, sind eine Vielzahl von vorteilhaften, optischen und elektronischen Eigenschaften zu sehen.  $\text{MAPbI}_3$ , das als Ausgangspunkt und Referenzhalbleiter für OMH-Perovskite bezeichnet werden kann, besitzt eine direkte Bandlücke von ca. 1,6 eV und daher einen sehr hohen Absorptionskoeffizienten.[23, 24] Bereits dünne Schichten von wenigen 100 nm Dicke sind ausreichend, um nahezu den kompletten sichtbaren elektromagnetischen Spektralbereich zu absorbieren.[25] In dünnen Schichten bis ca. 300 nm erscheint das Material dadurch braun, bei dickeren Schichten ab etwa 500 nm nahezu schwarz. Die Bandlücke von 1,6 eV liegt nahe an dem Bandlückenoptimum nach Shockley und Queisser von 1,34 eV.[26, 27] Somit können theoretisch Wirkungsgrade in  $\text{MAPbI}_3$ -Einzelsolarzellen von bis zu ca. 30 % erreicht werden.  $\text{MAPbI}_3$  besitzt selbst in polykristallinen Dünnschichten eine sehr scharfe Absorptionskante, die vergleichbar ist mit monokristallinen GaAs-Proben.[28, 14] Dies erhöht das Produkt aus Ladungsträgergenerationsrate und effektivem Bandlückenpotential und damit den erreichba-

ren Wirkungsgrad.[29] Zudem überlappen die Spektralbereiche strahlender Rekombination und Absorption, was ein außergewöhnlich effizientes Photonenrecycling innerhalb der Dünnschichten ermöglicht.[30] Hierdurch kann ein Teil der strahlenden Rekombination zur Generation von freien Ladungsträgern beitragen.

Die Exzitonenbindungsenergie liegt verschiedenen Berichten zufolge unter 16 meV und damit unterhalb der bei Raumtemperatur (RT) gegebenen Phononenenergie, wodurch Exzitonen unmittelbar, innerhalb von wenigen Pikosekunden, zu freien Elektronen und Löchern dissoziiert werden.[14, 31, 32, 33] Aus diesem Grund spielt exzitones Verhalten in OMH-Perowskiten bei den typischen Betriebstemperaturen der Solarzellen keine nennenswerte Rolle und es kann in guter Näherung, nach Absorptionvorgang und Relaxation heißer Ladungsträger (engl. hot carriers), von freien Ladungsträgern in Leitungs- und Valenzband ausgegangen werden.[34] Als Grund für die geringe Exzitonenbindungsenergie wird etwa die sehr hohe statische Dielektrizitätskonstante von  $\sim 70$  genannt.[14] Letztere setzt sich in  $\text{MAPbI}_3$  aus Beiträgen der organischen Dipolmoleküle sowie elektronischen und ionischen Effekten zusammen.[29]

Der Transport von freien Ladungsträgern innerhalb der einzelnen Kristalle der  $\text{MAPbI}_3$ -Dünnschicht (Kristallite, Körner) ist weitgehend ambipolar und ausbalanciert, wodurch dieser unter Beleuchtung effizient ablaufen kann.[35, 36] Sowohl Elektronen als auch Löcher besitzen dabei eine sehr hohe Diffusionslänge von mehr als  $1 \mu\text{m}$ , was eine Größenordnung über der Absorptionslänge des Halbleiters liegt.[37] Die Verluste durch nichtstrahlende Rekombination werden dabei im Wesentlichen durch Shockley-Read-Hall-Rekombination (SRH) bestimmt. Als Erklärungen dieser, für polykristalline Proben ungewöhnlich geringen, Rekombinationsverluste werden in der Literatur oftmals Spin-Bahn-Kopplungs-Effekte und die Bildung von Nanostrukturen, wie ferroelektrischen Domänen, oder dynamisch veränderlichen Polarisationsbereichen, diskutiert.[38, 24, 39, 8, 40] So könnte durch eine Aufspaltung des Leitungsbandniveaus durch Spin-Bahn-Kopplung ein photogeneriertes Elektron um einen gewissen Offset im reziproken  $k$ -Raum relaxieren. D.h. unmittelbar nach der Absorption würde ein Elektron im Kristall von dem entsprechenden Loch räumlich ( $\sim 1 \text{ nm}$ ) getrennt. Einem ähnlichen Konzept folgt die Theorie über den Effekt von polaren Nanostrukturen, wie etwa ferroelektrischen Domänen, die auf einer deutlich größeren Längenskala (10-1000 nm) durch Polarisationsfelder des Kristalls Elektronen und Löcher zu Domänenwänden transportieren und diese dort räumlich getrennt zu den Elektroden abführen könnten.[9, 8, 41, 42, 43, 44]

Weiterhin wurden für  $\text{MAPbI}_3$  und dessen Derivate sehr geringe Energiedifferenzen zwischen häufigen Fallenzuständen (engl. trap state depth) und Bandkantenenergien berechnet und experimentell nachgewiesen.[45, 46, 47, 48] Beispielsweise bilden in  $\text{MAPbI}_3$  die Leerstellendefekte (engl. vacancies)  $V_{\text{Pb}}$  und  $V_{\text{I}}$  sowie die Zwischengitterdefekte (engl. interstitials)  $I_{\text{I}}$  und  $\text{Pb}_i$  flache Fallenzustände, die nur in geringem Maße zur nichtstrahlenden Rekombination von

Ladungsträgern beitragen.[49] Diese Zustände könnten als Dotierung des Kristalls wirken, die Lage des Fermi-niveaus beeinflussen und möglicherweise p-i-n-Strukturen innerhalb von Kristalliten erzeugen.[50]

Aufgrund seiner Materialeigenschaften werden OMH-Perowskite, über ihre Verwendung als lichtabsorbierendes Material für Solarzellen hinaus, auch hinsichtlich einer Vielzahl anderer Anwendungsmöglichkeiten untersucht. So eignen sich diese Perowskite auch zur Lichtemission etwa in Beleuchtungs- und Laseranwendungen.[51, 52, 53, 54, 55] Ebenfalls wurden bereits vielversprechende Ergebnisse mit OMH-Perowskit-basierten Detektoren, z.B. für Röntgenstrahlung, erzielt.[56, 57]

Neben den genannten optoelektronischen Eigenschaften besitzen OMH-Perowskite weitere, sowohl vorteilhafte als auch nachteilige, Merkmale gegenüber anderen Photovoltaikhalbleitern. OMH-Perowskite werden oftmals als weiche Kristalle beschrieben, deren Atome und Moleküle hohe Freiheitsgrade für Gitterdeformation besitzen und die in den tetragonalen und kubischen Phasen eine hohe dynamische Unordnung besitzen.[58, 59, 60, 61, 62] Dies ist zum einen durch die weitgehend rotationsbeweglichen, organischen Kationen, wie Methylammonium (MA) oder Formamidinium (FA), begründet, als auch durch die Verzerrungen des koordinierten  $\text{PbI}_6$ -Oktaeders.[42, 62] Dadurch besitzen OMH-Perowskite die oftmals als "selbstheilend" bezeichnete, vorteilhafte Eigenschaft, Gitterdefekte, die sowohl bei der Herstellung, als auch während Beleuchtung, Erwärmung und elektrischer Zyklisierung im Solarzellenbetrieb entstehen können, zu korrigieren und Defekte zu den Korngrenzen zu transportieren. Dies hat aber umgekehrt nachteilig zur Folge, dass entsprechende Defekte durch geringen Energieaufwand geformt werden können, da beispielsweise Iodatome eine sehr geringe Mobilisierungsenergie im Kristallgitter von  $\text{MAPbI}_3$  besitzen.[63, 64, 65] Dadurch werden OMH-Perowskite auch als ionische Halbleiter oder sogar als Hybridmaterialien mit kristallin-flüssigem Verhalten bezeichnet.[66, 67]

Begünstigt durch die hohe Akzeptanz von Verzerrung des Kristallgitters der OMH-Perowskite ist der Austausch verschiedener Gitteratome bzw. -moleküle möglich, um die Kristalleigenschaften, wie etwa die Bandlücke, gezielt zu verändern. Innerhalb gewisser Ionenradiertoleranzen, die qualitativ durch den Goldschmidt-Toleranzfaktor oder darauf aufbauende Modelle abgeschätzt werden können, lassen sich in der Perowskitstruktur der Form  $\text{ABX}_3$  (Kation A, Kation B, Anion X) alle drei Gitterplätze unterschiedlich besetzen, ohne die Kristallphase zu verändern.[68, 69] Dabei bilden jedoch nicht alle Kombinationen stabile gemischte Kristallphasen, so dass es in gewissen molaren Verhältnissen zu Entmischung oder der Bildung von unerwünschten Kristallphasen kommt.[70] Auf dem A-Gitterplatz werden neben Methylammonium häufig Formamidinium und Cäsium verwendet, was vor allem die Zersetzungstabilität des Kristalls erhöhen und in geringem Maße die Bandlücke verändern kann.[71, 72, 23, 73, 70] Diese Substitution hat sich vor allem in sogenannten Dreifachkationen-Perowskiten (engl.

triple cation perovskites) bewährt, die heutzutage höchste Wirkungsgrade und Lebensdauern erreichen.[74, 75] Bei rein Cäsium-basierten Kompositionen, wie  $\text{CsPbI}_3$ , handelt es sich nicht mehr um Organik-Metallhalogenide, allerdings zeigten Ke et al, dass möglicherweise viele Publikationen über anorganische Metall-Halogenidsolarzellen tatsächlich, durch Dekomposition der verwendeten Lösemittel, Ergebnisse von Cäsium-Dimethylammonium-Blei-Halogeniden beschreiben.[76] In der vorliegenden Arbeit wird der Begriff *Perowskit-Solarzellen* als Überbegriff für alle Organik-Metall-Halogenid Perowskit-Solarzellen verwendet.

Der B-Gitterplatz wird in Perowskiten für Solarzellenanwendungen nahezu ausschließlich mit Blei besetzt, jedoch zeigten Substitutionsanteile von Zinn oder Germanium eine starke Verringerung bzw. Erhöhung der Bandlückenenergie, was beispielsweise in Perowskit-Multischicht-Solarzellen genutzt wurde.[77, 78, 79, 80] Die Verwendung der Halogene Iod, Brom und Chlor führt zu einer, in weiten Teilen frei durchstimmbaren, Bandlückenenergie von ca. 1,6 eV in  $\text{MAPbI}_3$  über 2,3 eV in  $\text{MAPbBr}_3$  bis zu 2,8 eV in  $\text{MAPbCl}_3$ . [70, 81, 82]

Die Zugabe von geringen Cl-Anteilen bei der Herstellung von  $\text{MAPbI}_3$ -Schichten führt aufgrund der hohen Unterschiede der Ionenradien nicht zu einer stabilen Mischphase, sondern zu einer modifizierten Kristallwachstumsroute für  $\text{MAPbI}_3$ -Kristalle.[83, 84] Dadurch kann das Kristallisationsverhalten von  $\text{MAPbI}_3$ -Dünnschichten positiv beeinflusst werden, wodurch sich geschlossene Schichten mit großen Korndurchmessern und hoher Textur erzeugen lassen. Die chlorhaltigen Überschussanteile werden durch die energetische Instabilität bei längerem Ausheizen der Proben vollständig aus dem Kristallgitter verdrängt.

Gängige Ausgangsmaterialien für OMH-Perowskite lassen sich in polaren Lösemitteln als Flüssigkeit abscheiden, was die Herstellung dieser Schichten sehr energieeffizient macht. Es werden dazu meist organische Halogenidsalze wie Methylammoniumiodid (MAI), Methylammoniumbromid (MABr), Methylammoniumchlorid (MACl) und entsprechende Formamidinium- (FAI, FABr, FAcI) und Cäsiumderivate ( $\text{CsI}$ ,  $\text{CsBr}$ ,  $\text{CsCl}$ ) als Quellen für die A- und X-Gitterplätze verwendet.[85, 86, 87, 88] Zur Besetzung des B- und X-Gitterplatzes tragen Salze wie  $\text{PbI}_2$ ,  $\text{PbBr}_2$ ,  $\text{PbCl}_2$  und  $\text{Pb}(\text{Ac})_2$  bei.[89, 90] Um die entsprechenden Ausgangsstoffe gemeinsam in Lösung zu bringen, werden häufig die Lösemittel Dimethylsulfoxid (DMSO), Dimethylformamid (DMF) oder  $\gamma$ -Butyrolacton (GBL) genutzt.[91, 92] Neben der Flüssigprozessierung können OMH-Perowskitschichten durch Co-Verdampfung im Vakuum hergestellt werden, was allerdings kostenaufwändige Hochvakuumkammern erfordert.[93, 94]. Abbildung 2.1 zeigt beispielhaft eine  $\text{MAPbI}_3$ -Dünnschicht auf einem Glassubstrat und die zur Beschichtung genutzten Lösungen.

Die in der Absorberschicht der Solarzellen eingesetzten Ausgangsstoffe sind aufgrund ihrer einfachen Struktur in ihrer Herstellung ebenfalls recht energiesparend, die benötigten Rohstoffe in großen Mengen verfügbar und damit die Herstellungskosten gering. Kritisch kann die



Abbildung 2.1: Ein mit  $\text{MAPbI}_3$  beschichtetes Glassubstrat und Fläschchen mit den gelösten Ausgangsstoffen, die zur Beschichtung verwendet werden.

Verwendung von Iod gesehen werden, dessen weltweite Jahresproduktion von ca. 40 kt die großskalige Nutzung für PV-Anwendungen limitieren könnte.[95] Da die Perowskitschichten in Solarzellen nur eine Dicke von einigen hundert Nanometern benötigen, ist auch der auf die Solarzellenfläche bezogene Material- und Energieverbrauch von OMH-Perowskitschichten sehr gering.[96, 97] Je nach verwendeter Bauteilarchitektur besitzen jedoch die Elektroden- und Anpassungsschichten signifikanten Anteil an Energie-, Material- und damit verbundenem Kostenaufwand. Dies betrifft ebenfalls die verwendeten Substrate, die dank der geringen Dicke der Solarzellenschichten und deren Herstellungsmethoden starr (z.B. Glas) oder mechanisch flexibel (z.B. PET-Folie) gewählt werden können. Die Verwendung von flexiblen Substraten könnte eine kosten- und energiesparende Herstellung der Solarzellen erlauben. Allerdings ist dafür ein hoher Grad an prozesstechnischer Kontrolle und Reproduzierbarkeit erforderlich.[98, 99] Insgesamt könnten somit für Perowskit-Solarzellen sehr geringe Energierücklaufzeiten von etwa 2-4 Monaten erreicht werden.[100, 101]

Als einer der größten Nachteile der heutzutage effizientesten OMH-Solarzellen ist die Toxizität der verwendeten Komponenten zu sehen. Neben den bei der Zersetzung freiwerdenden Halogenverbindungen ist vor allem die bisher alternativlose Verwendung des Schwermetalls Blei problematisch und könnte eine gesetzliche Zulassung von Perowskit-Solarzellen in vielen Ländern verhindern.[102, 103, 104] Die zu erwartenden Umwelteinflüsse könnten perspektivisch insbesondere durch zwei Faktoren verstärkt werden: Zum einen wird Blei bei Kontakt von Organik-Blei-Halogeniden mit Wasser in wasserlöslichen Verbindungen der Oxidationsstufe  $2+$  als  $\text{Pb}^{2+}\text{X}^{-2}$  freigesetzt. Dadurch könnte das Material nicht nur durch Wasser aus beschädigten Solarzellen gelöst werden, sondern sich auch örtlich ansammeln und von Lebewesen über die Nahrung aufgenommen werden. Zum anderen ist ein potentiell Anwendungsg-

gebiet der Perowskit-Solarzellen die niederpreisige und großskalige Energieproduktion, was zu sehr großen Gesamtmengen der Solarzellen führen würde. Durch die sehr geringe Dicke der Absorberschichten, die in Perowskit-Solarzellen benötigt werden, würden diese zwar nur etwa 1 g Blei pro Quadratmeter enthalten, allerdings bleiben mögliche Auswirkungen sorgfältig durch geeignete Studien zu untersuchen, was bisher nur in begrenztem Umfang geschehen ist.[105, 103, 106]

Die Umweltgefahren von Bleihalogeniden sind direkt an die intrinsisch geringe Stabilität vieler Halogenidverbindungen geknüpft. Viele in Solarzellen erprobte Verbindungen besitzen, neben ihrer hygroskopischen Zersetzung bei Kontakt mit Wasser, eine geringe chemische Stabilität in oxidativen Umgebungen und die Lebensdauer entsprechender Solarzellen ist bei hohen Betriebstemperaturen gering.[107, 108, 109, 110] Zudem liegen in einigen Verbindungen sehr geringen Phasenübergangstemperaturen vor die zur Beschleunigung der Degradation führen können. Im Fall von  $\text{MAPbI}_3$  wird die Übergangstemperatur von  $55^\circ\text{C}$  bereits im regulären Betrieb durchlaufen.[111] Grenzflächen zwischen lichtabsorbierender Schicht und Transportschichten können ebenfalls unter Lichteinfall, durch Interdiffusion oder chemische Veränderungen der Materialien die Degradation von Perowskit-Solarzellen beschleunigen.[112]

### 2.2 Kristallstruktur von $\text{MAPbI}_3$

Der Fragestellung, ob  $\text{MAPbI}_3$  ein ferroelektrischer Kristall ist, schließt sich unmittelbar die Frage nach dessen Kristallstruktur an.  $\text{MAPbI}_3$  kristallisiert je nach Temperatur in orthorhombischer, tetragonaler oder kubischer Perowskitstruktur. Bereits 1987 synthetisierten und untersuchten Poglitsch und Weber  $\text{MAPbI}_3$  und dessen halogensubstituierte Derivate.[113] Sie bestimmten mittels Röntgendiffraktometrie die Phasenübergangstemperaturen von  $\text{MAPbI}_3$  zu 162,2 K von orthorhombischer zu tetragonaler und 327,4 K von tetragonaler zu kubischer Phase. Phasenübergangstemperaturen bilden in realen Kristallen jedoch keinen binären Übergang. So wird in der Literatur etwa die Koexistenz der tetragonalen und kubischen Phase von  $\text{MAPbI}_3$  bei Temperaturen bis zu 350 K berichtet.[114]

Für Solarzellen spielen ausschließlich die Temperaturbereiche der tetragonalen und kubischen Phase eine Rolle. Die entsprechende Phasenübergangstemperatur liegt dabei bereits in einem Temperaturbereich der von Solarzellen während des regulären Betriebs in Zentraleuropa erreicht werden kann.[115] Die hochsymmetrische kubische Phase wird mit breitem Konsens der Raumgruppe  $\text{Pm}3\text{m}$  zugeordnet, für die tetragonale Phase bei Raumtemperatur werden  $\text{MAPbI}_3$  jedoch die zwei unterschiedlichen Raumgruppen  $\text{I}4/\text{mcm}$  (zentrosymmetrisch) oder  $\text{I}4\text{cm}$  (nicht-zentrosymmetrisch), je nach verwendeter Messtechnik und Dateninterpretation, zugewiesen.[113, 116, 117, 118, 119, 120, 121, 122]

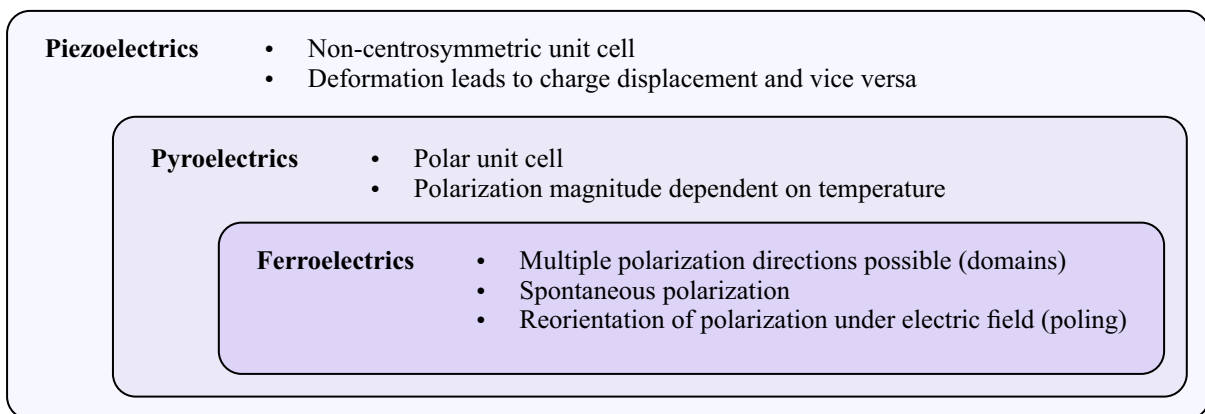


Abbildung 2.2: Diagramm der 20 elektroferroischen, nicht-zentrosymmetrischen Kristallklassen und ihrer charakteristischen Eigenschaften. (Abb. nach eigener Publikation [123])

Diese Unterscheidung ist essenziell für die Eigenschaften des Kristalls, insbesondere hinsichtlich möglicher Piezoelektrizität, Pyroelektrizität oder Ferroelektrizität. Bei diesen handelt es sich um Eigenschaftskategorien von nicht-zentrosymmetrischen Kristallklassen, die eine Kopplung zwischen elektrischen Feldern und Kristallstruktur besitzen. In Abbildung 2.2 sind diese Kategorien und deren charakteristische Eigenschaften in einem Diagramm dargestellt.

20 der insgesamt 21 nicht-zentrosymmetrischen Kristallklassen sind Piezoelektrika. In piezoelektrischen Kristallen führt eine Deformation des Kristalls zu einer Ladungsverschiebung und damit zu einer Potentialdifferenz entlang charakteristischer Kristallachsen (piezoelektrischer Effekt). Wird umgekehrt eine externe Spannung entlang dieser Kristallachsen angelegt, so verformt sich der piezoelektrische Kristall (inverser piezoelektrischer Effekt). Der inverse piezoelektrische Effekt kann je nach Form und Struktur eines ausgedehnten Kristalls, relativ zu Richtung und Verteilung des elektrischen Feldes, z.B. in Form eines Feldgradienten, zu Stauchung, Streckung, Krümmung oder Scherung führen. Bei der tetragonalen Phase I4cm von MAPbI<sub>3</sub> handelt es sich um eine piezoelektrische Raumgruppe, wohingegen die kubische Hochtemperaturphase (Pm3m) zentrosymmetrisch und damit nicht-piezoelektrisch ist. Die Veröffentlichungen die MAPbI<sub>3</sub> der Raumgruppe I4/mcm zuweisen, stehen somit im Widerspruch zum Nachweis der Piezoelektrizität von MAPbI<sub>3</sub>. [124, 125, 126, 127, 128] Aus diesem Grund wird für die vorliegende Arbeit die Phase I4cm zur Beschreibung von MAPbI<sub>3</sub> gewählt. In Abbildung 2.3 ist diese tetragonale Kristallstruktur von MAPbI<sub>3</sub> basierend auf den von Dang et al. veröffentlichten I4cm Kristallstrukturdaten schematisch dargestellt. [121]

Die tetragonale Elementarzelle ist über ein Kristallvolumen von  $1000,0 \text{ \AA}^3$  definiert, da die PbI<sub>6</sub>-Oktaeder um  $\pm 6,105^\circ$  relativ zur kubischen Perowskitanordnung um die gemeinsame Achse in [001]-Richtung verdreht vorliegen. Dies entspricht etwa dem Volumen von vier kubischen Elementarzellen. [113] Die der kubischen Elementarzelle ähnliche Struktur ist in Abbil-

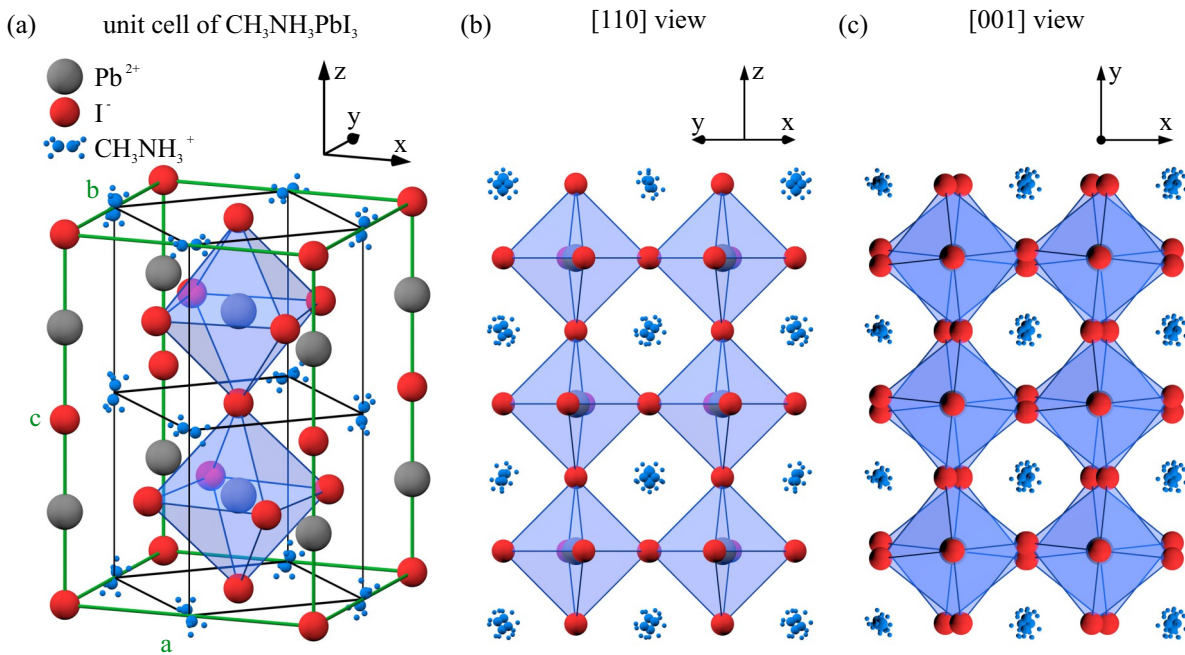


Abbildung 2.3: Tetragonale Kristallstruktur von  $\text{MAPbI}_3$  bei Raumtemperatur (Raumgruppe  $I4cm$ ), hier dargestellt mit zufällig orientierten Methylammoniummolekülen. (a) Die tetragonale Elementarzelle (grüner Rahmen) ist aufgrund der Torsion benachbarter  $\text{PbI}_6$ -Oktaeder (hellblau hervorgehoben) über ein Volumen von ca. vier primitiven Perowskitzellen (schwarze Rahmen) definiert. (b) In [110]-Projektion sind die verzerrten primitiven Perowskitzellen zu erkennen, deren Eckpunkte durch Methylammoniummoleküle gebildet werden. (c) In der [001]-Projektion zeigt sich die Torsion benachbarter  $\text{PbI}_6$ -Oktaeder um  $\pm 6,105^\circ$ .

dung 2.3a anhand von schwarzen Rahmen innerhalb der tetragonalen Elementarzelle dargestellt. In dieser Darstellung wird eine zufällige Orientierung der Methylammoniummoleküle gewählt, jedoch ist von einem statistischen Zusammenhang zwischen der Gitterverzerrung und Orientierung der Dipolmoleküle auszugehen.[129, 122] Die Projektionen in [110]- und [001]-Richtung (Abb. 2.3b+c) zeigen die orthogonal zueinander verlaufenden Ebenen der Methylammoniummoleküle, welche die Eckpunkte der primitiven Perowskitstruktur bilden.

Unter den genannten 20 piezoelektrischen Kristallklassen zählen 10 zu den Pyroelektrika. Die Kristalle dieser Klassen besitzen dauerhaft polarisierte Elementarzellen entlang einer Kristallachse, was zu einem elektrischen Feld führt. Dieses Feld wird durch Ausgleichladungsträger an den Kristallgrenzen kompensiert. Wird die Temperatur von pyroelektrischen Kristallen verändert, so ändert sich auch die Polarisationsstärke und es entsteht eine unkompenzierte Potentialdifferenz entlang der polaren Kristallachse. Dies führt zu einem Strom von Ausgleichladungsträgern, bis die vollständige Kompensation bei der jeweiligen Temperatur erreicht wird. Dies hat zur Folge, dass an pyroelektrischen Kristallen bei Temperaturänderung ein zur Änderungsrate der Temperatur proportionaler Strom gemessen werden kann. Alle Pyroelektrika sind auch piezoelektrisch.



Bei der Punktgruppe 4mm, zu der die Raumgruppe I4cm von MAPbI<sub>3</sub> zählt, handelt es sich um eine pyroelektrische Symmetriegruppe.

Ferroelektrika sind eine Untergruppe der Pyroelektrika, die mindestens zwei verschiedene Polarisationsrichtungen innerhalb desselben Kristalls aufweisen können.[130] Durch ein ausreichend starkes externes elektrisches Feld kann die Orientierung dieser spontanen Polarisation kann zu einer anderen, vom Kristallsystem abhängigen, stabilen Polarisationsrichtung verändert werden. Entsteht dabei eine Ungleichverteilung der Polarisationsrichtungen der Elementarzellen, so resultiert eine Nettopolarisation des Kristalls, die auch als remanente Polarisation bezeichnet wird. Dies kann anhand von Polarisationsströmen nachgewiesen werden, die zu charakteristischen Polarisations-Hysteresekurven führen.[131] Bekannte Ferroelektrika sind beispielsweise Bariumtitanat (BaTiO<sub>3</sub>) und Blei-Zirkonat-Titanat (PZT).[132] Bereiche unterschiedlicher Polarisation, auch ferroelektrische Domänen genannt, bilden sich spontan, wenn ein Kristall bei Abkühlung von der paraelektrischen in die ferroelektrische Phase wechselt. Diese Übergangstemperatur wird als Curie-Temperatur ( $T_C$ ) bezeichnet. Die Bildung dieser Domänen basiert auf der Brechung der Zentrosymmetrie, beim Unterschreiten von  $T_C$ , die zu mechanischem Stress und der Bildung von Polarisationsfeldern führen. Letztere haben die Anhäufung von Kompensationsladungsträgern an den Grenzen der polarisierten Bereiche zur Folge, die wiederum kompensierende Depolarisationsfelder bilden, die der Kristallpolarisation entgegen stehen. Nach diesem durch Domänenbildung vermittelten Entspannungsvorgang, besitzt ein ferroelektrischer Kristall typischerweise keine makroskopische Netto-Polarisation und keine makroskopische Verformung.[133] Die Existenz mehrerer polarer Domänen innerhalb eines Kristalls ist ein klares Erkennungsmerkmal der Ferroelektrika. Die Orientierung der spontanen Polarisation innerhalb einer Probe beeinflusst deren Reaktion auf ein externes Polungsfeld. Existieren ausschließlich Domänenpolarisationsrichtungen in einer Ebene, so haben elektrische Felder, die orthogonal zu dieser Ebene ausgerichtet sind, keinen oder nur einen geringen Effekt auf die Polarisation der Probe und können somit nicht zur ferroelektrischen Polung genutzt werden.[134] Alle Ferroelektrika sind auch piezoelektrisch und pyroelektrisch. Sie müssen jedoch teilweise zuvor ferroelektrisch gepolt werden um entsprechende makroskopische Eigenschaften aufzuweisen.

Über die mögliche Ferroelektrizität von MAPbI<sub>3</sub> ist im Zeitbereich der Forschungsarbeit der vorliegenden Dissertation ein reger Diskurs innerhalb der Forschungsgemeinschaft entbrannt. Dabei wird einerseits diskutiert, ob es sich bei MAPbI<sub>3</sub> um ein Ferroelektrikum handelt und andererseits, welche Auswirkungen dies auf die Funktion und Eigenschaften von Perowskit-Solarzellen hätte. Die Existenz oftmals scheinbar widersprüchlicher Berichte ist wesentlich darauf zurück zu führen, dass dieser Halbleiter eine Vielzahl von Effekten zeigt, die sich räumlich und zeitlich überlagern. So besitzt MAPbI<sub>3</sub> beispielsweise eine hohe ionische Leitfähigkeit,[14,

135] unter Beleuchtung können sich Kristalldefekte ausbilden oder verschwinden [58, 60] und das Kristallgitter enthält am A-Gitterplatz das rotationsbewegliche Dipolmolekül Methylammonium. Mittels Dielektrizitätsmessungen wurde bereits von Poglitsch und Weber dynamische Unordnung in OMH-Perowskiten mit Relaxationszeiten von wenigen Pikosekunden beobachtet.[113] Die Autoren führten diese auf die Rotation und Ausrichtung der Methylammonium-Dipole zurück. Die orthorhombischen und tetragonalen Phasen von  $\text{MAPbI}_3$  sind pyroelektrisch und damit potentiell ferroelektrisch, während die kubische Phase zentrosymmetrisch ist und damit nach klassischem Verständnis weder piezoelektrisch, pyroelektrisch noch ferroelektrisch sein kann. Allerdings wurde in der Literatur bereits die Möglichkeit diskutiert, dass Dipolmoleküle wie Methylammonium und Formamidinium Piezoelektrizität in kubischen Kristallen erzeugen könnten.[136] Weiterhin zeigen Simulationen, dass Dipolmoleküle im Kristallgitter von OMH-Perowskiten durch ihre Ausrichtung dielektrisch verstärkend auf elektrische Felder wirken könnten.[137, 138, 40] Maheshwari et al. kommen sogar zu dem Schluss, dass in  $\text{MAPbI}_3$  die lokale Gitterverzerrung des  $\text{PbI}_6$  Oktaeders durch die Ausrichtung von Methylammoniummolekülen beeinflusst wird und sich dadurch Domänen ausbilden können.[129] Zu einem ähnlichen Ergebnis kommen Breternitz et al. basierend auf Röntgenbeugungsmessungen (engl. X-ray diffraction, XRD) an  $\text{MAPbI}_3$ -Einkristallen.[122] Sie geben die Verschiebung von Iodionen im Kristallgitter in Interaktion mit der Ausrichtung von Methylammonium als Ursache für die Ausbildung einer polaren und möglicherweise ferroelektrischen Phase an. Die in Abbildung 2.3 gezeigte zufällige Orientierung der Dipolmoleküle wäre somit statistisch und dynamisch an die Verzerrung der  $\text{PbI}_6$ -Oktaeder gekoppelt. Die Rolle der organischen Dipolmoleküle in  $\text{MAPbI}_3$ , vor allem hinsichtlich ihrer möglichen Auswirkungen auf die Polarität des Kristalls, ist somit weiterhin nicht vollständig geklärt.[139, 140, 141, 142, 62]

In polykristallinen Dünnschichten eines Ferroelektrikums beeinflussen Defekte sowie mechanischen Spannungen zwischen Körnern und Grenzflächen die Form und Lage von Domänen. Kristalldefekte, die gehäuft in polykristallinen Proben aufgrund der hohen Verhältnisse von Grenzflächen zu Volumen der Körner auftreten, können für ferroelektrische Domänen als Ankerpunkte für die Ausbildung von Domänenwänden und damit die Form von Domänen dienen.[143, 144, 145] Dadurch kann auch die maximale Polarisierung einer ferroelektrischen Dünnschicht zu kleineren Werten begrenzt sein, gegenüber defektarmen Einkristallproben.[144] Diese sogenannten Pinning-Effekte können ebenfalls dafür sorgen, dass gleiche oder ähnliche Domänenformen und Positionen angenommen werden, nach ferroelektrischer Polung oder der zwischenzeitlichen Entfernung von polaren Domänen durch Erwärmen von Proben über  $T_C$ . [146] Ferroelektrika, die sehr starkes Domänenpinning aufweisen, werden auch als harte Ferroelektrika bezeichnet.[147]

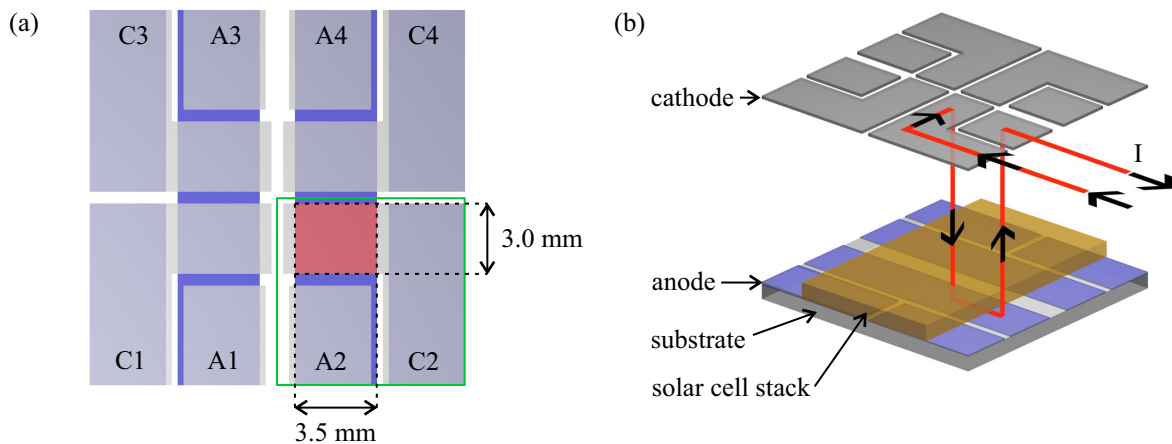


Abbildung 2.4: (a) Draufsicht des Elektrodenlayouts der Solarzellen mit substratseitiger Anode. Rechteckige ITO-Flächen der Glasseite überlappen mit L-förmigen Silberelektroden. Im Überlappungsbereich ergeben sich jeweils aktive Solarzellenflächen von  $3,5 \times 3 \text{ mm}^2$  (roter Bereich). Auf jedem quadratischen Substrat der Kantenlänge 16 mm entstehen so vier Solarzellen (Solarzelle 2 hier grün hervorgehoben). (b) Schematisches Diagramm der Strompfade für photogeneratede Ladungsträger in der Solarzelle. Die laterale Ausdehnung der Schichtstapel (braun) aus Ladungstransportschichten, Anpassungsschichten und aktiver Schicht unterscheidet sich dabei um etwa 4 Größenordnungen von der Dicke des Schichtstapels. (Darstellungen nach eigener Masterarbeit [157])

Grenzflächen zwischen Körnern und zu Substraten beeinflussen durch mechanische Kopplung, auch Clamping genannt, die Spannungen in einer Dünnschicht. Dadurch sind die Freiheitsgrade der Phasenübergänge begrenzt, wodurch auch unmittelbar die Bildung von ferroelektrischen Domänen beeinflusst wird.[148, 149, 150]

In  $\text{MAPbI}_3$ -Dünnschichten können Defekte durch vielerlei Prozesse verursacht werden, jedoch ist eine der häufigsten Defektursachen Herstellung aus der Flüssigphase.[151, 152, 153, 154] Die Defektdichte kann jedoch signifikant reduziert werden durch Verwendung von Additiven bei der Schichtherstellung oder geeignete Temperaturnachbehandlungen.[155, 156] All diese Einflüsse spielen daher sehr wahrscheinlich auch eine Rolle für die Ausbildung der Mikrostruktur der Perowskitschicht in Solarzellen.

## 2.3 Verwendetes Solarzellenlayout und Beschichtungsmethoden

In dieser Arbeit wird für die Herstellung von Dünnschicht solarzellen eine überlappende Elektrodenstruktur aus Indium-Zinn-Oxid (engl. indium tin oxide, ITO) als transparenter Substratelektrode und einer Topoelektrode aus Silber verwendet.<sup>1</sup> Der Aufbau und Strompfad durch das Bauteil sind schematisch in Abbildung 2.4 dargestellt.

<sup>1</sup> Solarzellenlayout basierend auf vorangegangenen Forschungsarbeiten des Lichttechnischen Instituts. Mit strukturiertem Photolack beschichtete Substrate werden für 8 min in ein Säurebad mit konzentrierter Salzsäure gegeben und anschließend mit deionisiertem Wasser gewaschen.

Durch die sich überlappenden Kathoden und Anoden ergeben sich pro Substrat vier Solarzellen, mit einer aktiven Fläche von jeweils  $10,5 \text{ mm}^2$ . Je zwei Solarzellen besitzen eine verbundene ITO-Fläche, jedoch getrennte Silberelektroden. Durch die paarweise Kontaktierung ist eine separate Vermessung der Solarzellen möglich, jedoch keine gleichzeitige Vermessung der Solarzellen 1 und 3 oder 2 und 4. Unter den zuführenden Verbindungen der Kathoden werden bei der ITO-Strukturierung rechteckige ITO-Bereiche belassen, die nicht der elektronischen Zuleitung dienen, sondern bei der anschließenden Flüssigprozessierung eine homogene Benetzung ermöglichen. Zudem sind die Kontaktflächen hierdurch mechanisch robuster für die Verbindung mit Kontaktstiften. Die Kontaktierungsbereiche der ITO-Anoden werden ebenfalls mit Silber beschichtet, um einen verbesserten ohmschen Kontakt zu erzielen.

Alle weiteren Schichten der Solarzelle werden flächig über das Substrat aufgetragen und vor der Deposition der Silberelektroden mechanisch, mithilfe eines Kratzwerkzeugs, an den Kontaktierungsbereichen entfernt. Hiermit wird ein guter vertikaler Kontakt zwischen Silber- und ITO-Elektroden erreicht. Abbildung 2.4b zeigt schematisch den Strompfad (technische Stromrichtung) für in der Solarzelle photogenerierte Ladungsträger.

Neben dem verwendeten Aufbau mit substratseitiger Anode werden in der Literatur oftmals Schichtstapel mit substratseitiger Kathode verwendet.[158, 159, 160, 161] Von der umgekehrten Bauteilpolarität abgesehen, verändert dies nicht das Funktionsprinzip der Perowskit-Solarzellen. Diese Architektur wird vor allem bei Verwendung mesoporöser Elektroden genutzt. Diese schwammartigen Kathodenstrukturen werden meist durch Pasten aus  $\text{TiO}_2$  oder  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hergestellt. Diese Schichtaufbauten erfordern jedoch zum einen Hochtemperaturprozesse von über  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ , zum anderen hängt die Funktionsweise solcher Perowskit-Solarzellen durch die erhöhte Grenzfläche gegenüber planaren (nichtporösen) Aufbauten sehr stark von den Oberflächeneigenschaften der Metalloxide ab.[162] Aus diesen Gründen werden diese Schichtarchitekturen in der vorliegenden Arbeit nicht näher betrachtet.

Neben der essenziellen lichtabsorbierenden  $\text{MAPbI}_3$ -Schicht werden in Perowskit-Solarzellen weitere funktionelle Schichten, wie Anpassungs- und Ladungstransportschichten, verwendet. Diese haben im Wesentlichen zwei Aufgaben: Zum einen muss ein verlustarmer Ladungstransport aus der photoaktiven Schicht zu den Elektroden ermöglicht werden, zum anderen müssen diese Schichten einen selektiven Ladungstransport innerhalb der Solarzelle erzeugen. Letzteres kann durch unterschiedliche Beweglichkeiten für Elektronen und Löcher innerhalb einer Schicht erreicht werden, oder durch selektiven Ladungstransport an den Grenzflächen (Blockschicht). Allgemein können diese Funktionalitäten von einzelnen Materialien, oder auch durch eine Kombination mehrerer Materialien, realisiert werden. Die Ladungstransportschichten werden Lochtransportschicht (engl. hole transport layer, HTL) und Elektronentransportschicht (engl. electron transport layer, ETL) genannt und gegebenenfalls durch eine Elektronen-

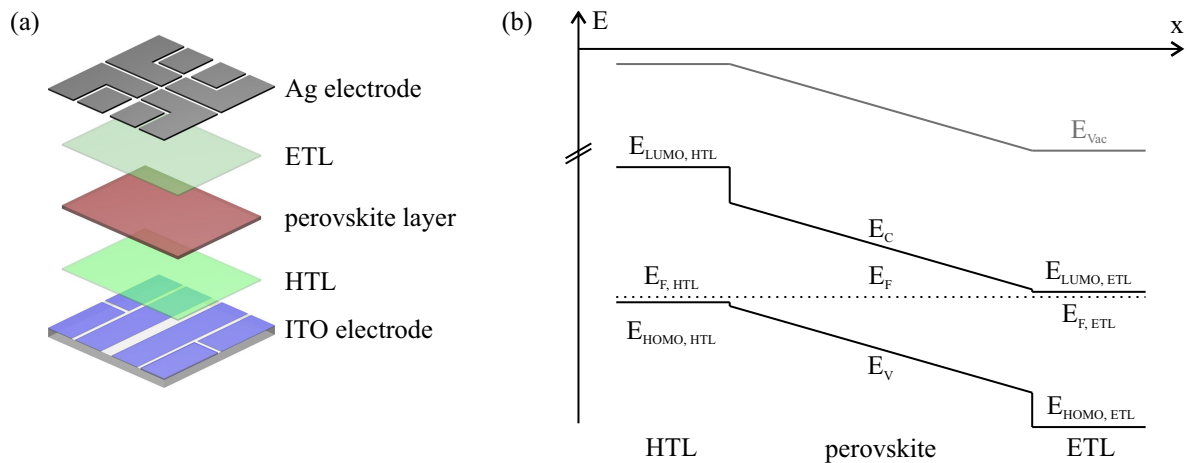


Abbildung 2.5: (a) Unbeleuchtete Solarzellen aus Elektroden, Perowskitschicht und weiteren funktionellen Schichten. (b) Energiediagramm der unbeleuchteten Solarzelle (Elektroden nicht dargestellt). Im Kontakt gleichen sich die Fermi-niveaus durch die Verschiebung von Ausgleichsladungsträger an und es kommt zur Bandverkipfung über der halbleitenden intrinsischen Perowskitschicht. (Abb. (a) nach eigener Masterarbeit [157], Abb. (b) nach Ref. [163, 164])

blockschicht (engl. electron blocking layer, EBL) oder Lochblockschicht (engl. hole blocking layer, HBL) ergänzt. Neben geeigneten elektronischen Eigenschaften ist eine Anforderung an die substratseitigen funktionellen Schichten, ebenso wie an die substratseitige Elektrode, eine möglichst hohe Transmission für die in der Solarzelle nutzbaren Photonen. Abbildung 2.5 zeigt einen entsprechenden Schichtaufbau mit substratseitiger Anode als Explosionszeichnung.

Die Loch- bzw. Elektronentransportschichten erfüllen in der hier gezeigten Betrachtung gleichzeitig die Funktion von Elektronen- bzw. Lochblockschichten. In der unbeleuchteten Solarzelle, deren Energieschema qualitativ und vereinfacht in Abbildung 2.5b dargestellt ist, gleichen sich beim Kontakt von HTL, Perowskitschicht und ETL die Fermi-niveaus durch Ausgleichsladungsträger an.[163, 164] Dadurch kommt es zur Bandverkipfung über der Perowskitschicht. Die Perowskitschicht wird hier entsprechend einer Vielzahl von Publikationen über  $\text{MAPbI}_3$  als intrinsischer Halbleiter betrachtet.[165, 166, 167] Die Elektroden werden hier der Übersichtlichkeit halber nicht näher betrachtet, unter der Annahme, dass an den Metall-Halbleiterübergängen zwischen Elektroden und HTL bzw. ETL keine signifikanten Schottky-Mott Barrieren entstehen.[168, 169, 170] Dies wird in der Regel durch die Wahl von, zur jeweiligen Elektrode passenden, Transportschichtmaterialien erreicht.

Der Übergang zwischen HTL und Perowskitschicht bzw. Perowskitschicht und ETL wird wesentlich durch die Lage der Fermi-niveaus ( $E_{F, HTL}$ ,  $E_F$  und  $E_{F, ETL}$ ) relativ zu den Energieniveaus der LUMO- und HOMO- ( $E_{LUMO, HTL}$ ,  $E_{HOMO, HTL}$ ,  $E_{LUMO, ETL}$ ,  $E_{HOMO, ETL}$ ) bzw. Leitungs- und Valenzbandniveaus ( $E_C$ ,  $E_V$ ) relativ zum Vakuumniveau ( $E_{Vac}$ ) bestimmt.

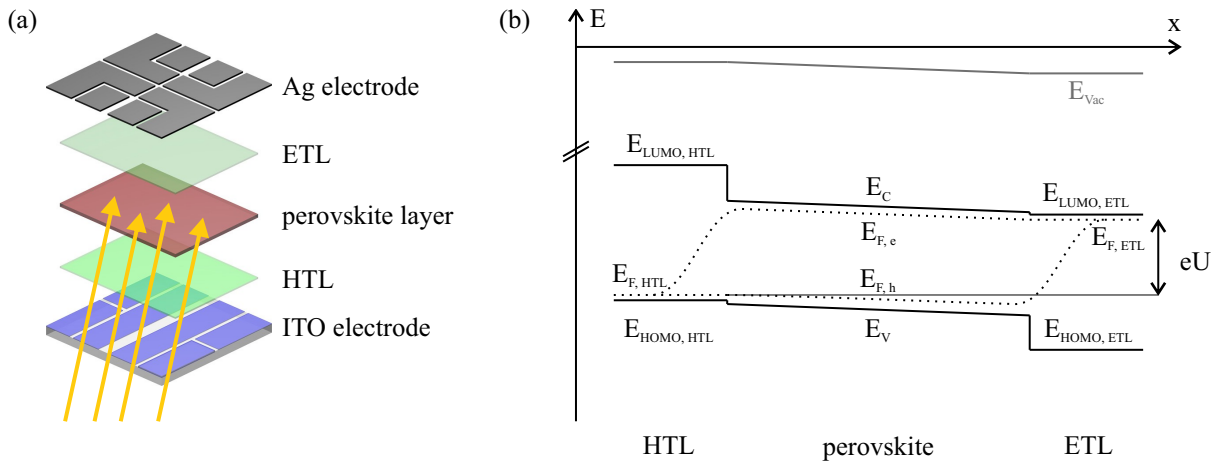


Abbildung 2.6: (a) Schichtstapel einer durch Glassubstrat, transparente ITO-Elektrode und HTL beleuchteten Perowskit-Solarzelle. (b) Energiediagramm der beleuchteten Solarzelle im Bereich des MPP. Durch die Generation von freien Ladungsträgern kommt es in der Perowskitschicht zur Aufspaltung in Quasi-Ferminiveaus  $E_{F,e}$  und  $E_{F,h}$ . Durch die externe Beschaltung werden Elektronen und Löcher, getrieben durch den Gradienten des elektrochemischen Potentials, zu Kathode und Anode transportiert und erzeugen einen Solarzellenstrom. Dabei stellt sich eine Potentialdifferenz  $U$  zwischen den Elektroden ein. (Abb. (a) nach eigener Masterarbeit [157], Abb. (b) nach Ref. [163, 164])

Wird die Perowskit-Solarzelle beleuchtet (Abb. 2.6), kommt es zur Aufspaltung in Quasi-Ferminiveaus ( $E_{F,e}$  und  $E_{F,h}$ ), die wesentlich durch Ladungsträgergenerationsrate (Beleuchtungsintensität und spektrale Verteilung) die effektive Bandlücke des Perowskitkristalls, Thermalisierungsverluste, Rekombinationsprozesse und den Ladungstransport zu den Elektroden bestimmt werden.[163, 164]

Im Flachbandfall (offene Klemmen) entsteht durch die Energiedifferenz dieser zwei Niveaus die Potentialdifferenz (Leerlaufspannung)  $U_{OC}$  der Elektroden (Gl. 2.1) und die Ladungsträgergenerationsrate ist gleich der Gesamtrekombinationsrate innerhalb des Bauteils ( $I = 0$ ). Werden nun die Klemmen über eine Last verbunden, stellt sich ein Arbeitspunkt ein, in dem die Potentialdifferenz  $U$  der Elektroden über die Last abfällt und dabei ein Photostrom  $I$  fließt. Dabei wird der Solarzelle die elektrische Leistung  $P$  entnommen (Gl. 2.2).

$$U_{OC} = \frac{E_{F,e} - E_{F,h}}{e} \quad (2.1)$$

$$P = U \cdot I \quad (2.2)$$

Die höchste Leistung kann einer Solarzelle im Punkt maximaler Leistung (engl. maximum power point, MPP) entnommen werden, an dem das Produkt aus der Spannung  $U_{MPP}$  und  $I_{MPP}$  maximal wird. Abbildung 2.6b zeigt schematisch und vereinfacht das Energiediagramm einer Perowskit-Solarzelle unter Beleuchtung im Bereich des MPP. Innerhalb der Perowskitschicht

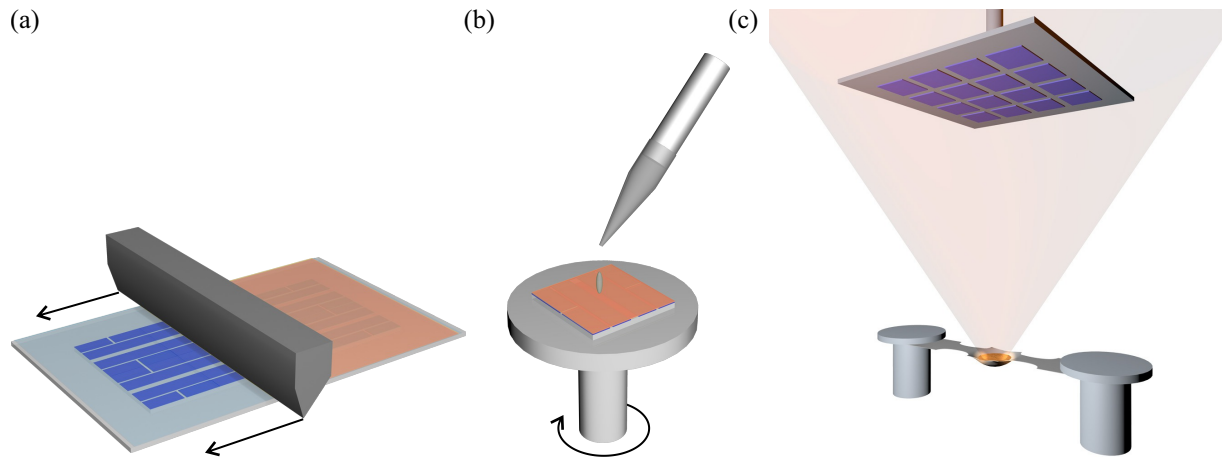


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der in dieser Arbeit verwendeten Schichtdepositionstechniken: Filmziehen, Spincoating und Vakuumverdampfung. (a) Filmziehen: Ein Applikator wird in einem definierten Abstand lateral über das Substrat bewegt. Die zuvor per Mikropipette unter die Klinge gegebene Lösung wird dabei in einem Nassfilm über das Substrat verteilt und trocknet während oder nach der Beschichtung zu einer Schicht. (b) Spincoating: Ein per Vakuumansaugung zentral auf einem Drehteller befestigtes Substrat wird per Mikropipette mit einer Lösung bedeckt. Durch definierte Rotationsgeschwindigkeiten wird die gewünschte Nassfilmdicke erzeugt und überflüssige Lösung heruntergeschleudert. Während des Rotationsprozesses trocknet die Schicht teilweise oder vollständig. (c) Vakuumverdampfung: Zur Deposition von Metallelektroden wird innerhalb einer Vakuumkammer das Metall in einem Wolfram-Verdampferschiffchen zum Schmelzen gebracht. Die in einem Halter darüber angebrachten Proben werden durch Schattenmasken mit der gewünschten Elektrodenstruktur beschichtet. Der Prozess wird mithilfe eines Schwingquarzsensors überwacht und geregelt. (Abb. (a) und (b) nach eigener Masterarbeit [157])

generierte Elektronen und Löcher werden durch einen Gradienten des elektrochemischen Potentials (Gradienten der Quasiferminiveaus) zur Kathode bzw. Anode transportiert und erzeugen einen Photostrom. Durch eine energetische Barriere ( $E_C - E_{LUMO, HTL}$ ) am Übergang von Perowskit und HTL werden Elektronen daran gehindert in die Lochtransportschicht zu diffundieren. Analog dazu werden Löcher aus der Perowskitschicht durch die energetische Barriere am Übergang zur ETL ( $E_C - E_{HOMO, ETL}$ ) geblockt.

Wird etwa diese Blockfunktion durch die funktionellen Schichten nicht erfüllt, oder gar keine HTL oder ETL verwendet, können die Solarzellen dennoch als solche funktionieren, allerdings ist dies mit einer Verringerung des Wirkungsgrads verbunden.[171, 172]

Um den Schichtstapel aus Perowskitschicht, Elektroden und weiteren funktionellen Schichten herzustellen, existiert eine Vielzahl von Verfahren. In der vorliegenden Arbeit wurden jedoch ausschließlich die gängigen Flüssigdepositionsverfahren Filmziehbeschichtung (engl. blade coating) und Rotationsbeschichtung (engl. spin coating, dt. Lehnwort Spincoating) für die Herstellung des Solarzellenschichtstapels sowie die Vakuumverdampfung zur Abscheidung der Metallelektroden verwendet. Diese Verfahren sind in Abbildung 2.7 illustriert.

Zur Filmziehbeschichtung (Abb. 2.7a) wird ein Substrat auf dem beheizbaren Filmziehgerät (Zehntner ZAA 2300) positioniert und eine Spalthöhe zwischen Applikatorklinge (Zehntner ZUA 2000) und Substratoberfläche eingestellt. Anschließend wird der Applikatorschlitten durch den geschwindigkeitsgeregelten Linearmotor auf das Substrat bewegt. Mithilfe einer Mikropipette wird ein Flüssigkeitsvolumen der verwendeten Lösung zwischen Klinge und Probe gegeben und nachfolgend der Beschichtungsprozess gestartet. Die Applikatorklinge bewegt sich hierbei mit konstanter Geschwindigkeit über das Substrat und der sich ausbildende Flüssigkeitskeil zwischen Klinge und Substrat hinterlässt einen Nassfilm, der durch Trocknung in eine homogene Feststoffschicht übergeht. Einfluss auf die Schichtdicke haben vor allem Konzentration, Viskosität und Benetzungsverhalten der Lösung, Lösungsmenge, Spaltabstand, Temperatur und Vortriebsgeschwindigkeit.[173] Dabei führen die Erhöhung von Lösungskonzentration, Lösungsviskosität, Lösungsmenge, Spaltabstand und Vortriebsgeschwindigkeit typischerweise zur Vergrößerung der resultierenden Schichtdicke. Die Temperatur beeinflusst wesentlich die Trocknungsdynamik des Nassfilms sowie die Viskosität und Benetzung der Lösung auf dem Substrat. Zur reproduzierbaren Schichtherstellung müssen daher sowohl die Lösung, als auch der Applikatorschlitten, auf die verwendete Beschichtungstemperatur erwärmt werden.

Beim Spincoating (Abb. 2.7b) wird ein Substrat zunächst per Vakuumsaugung mittig auf dem Drehteller (engl. chuck) des Gerätes (Süss LabSpin6) befestigt und eine definierte Lösungsmenge per Mikropipette auf dem Substrat verteilt. Durch Scherkräfte der Lösung kann je nach Rotationsgeschwindigkeit die Zentripetalkraft nur bis zu einer gewissen Nassfilmdicke übertragen werden, wodurch eine Korrelation zwischen Rotationsgeschwindigkeit und Nassfilmdicke entsteht. Prinzipiell erzeugt eine Erhöhung der Rotationsgeschwindigkeit eine Abnahme der Nassfilmdicke und bei gleichbleibender Lösungszusammensetzung folgt somit eine Abnahme der resultierenden Schichtdicke.[174] Da durch erzeugte Gasverwirbelung neben der Nassfilmdicke auch die Trocknung direkt durch die Drehgeschwindigkeit beeinflusst wird, können durch Kombination von Rampen der Drehgeschwindigkeit und Zeitbereiche konstanter Drehgeschwindigkeit unterschiedliche Trocknungsraten erzielt und dadurch die Schichtmorphologie beeinflusst werden.

Für die Vakuumdeposition (Abb. 2.7c), die in dieser Arbeit ausschließlich für die Herstellung von Metallelektroden genutzt wird, werden die zu beschichtenden Substrate in einem Halter befestigt und eine dünne Metallmaske der gewünschten Elektrodenstruktur angebracht. Der Halter wird in einer Vakuumkammer mit der Maskenseite nach unten befestigt und darunter in einem Wolfram-Verdampferschiffchen unter Hochvakuum (typ.  $10^{-7}$  mbar) Metall über den Schmelzpunkt erhitzt. Nach Öffnen eines mechanischen Shutters, der sich vor den Proben befindet, beschichtet der Kegel aus verdampften Metallatomen die Proben entsprechend der durch die Maskierung vorgegebenen Struktur. Mithilfe eines Schwingquarzsensors wird die Beschich-



tungsrate und Gesamtschichtdicke überwacht und anhand einer Heizleistungssteuerung eine Rate von typischerweise  $2 \text{ \AA}/\text{s}$  eingestellt. Nach Erreichen der gewünschten Schichtdicke wird mithilfe des Shutters die Beschichtung abgebrochen.

## 2.4 Rasterkraftmikroskopie

Die Rasterkraftmikroskopie (engl. atomic force microscopy, AFM) bezeichnet ein bildgebendes Messverfahren, bei dem durch das Abrastern der Oberfläche einer Probe mittels einer Messspitze, die Topographie der Probenoberfläche untersucht wird (mikroskopische Profilometrie). Die Wechselwirkungen zwischen Messspitze und Probe können in orts aufgelösten Messungen mit Auflösungen bis zu etwa  $1 \text{ nm}$  bestimmt werden.[175, 176] Eine AFM Messspitze besteht in der Regel aus einem wenige Millimeter langen Siliziumsubstrat, an dessen Ende sich ein Auslegerarm (engl. cantilever), von typischerweise einigen  $100 \mu\text{m}$  Länge und einigen  $10 \mu\text{m}$  Breite befindet. Am Ende des Cantilevers befindet sich die eigentliche Messspitze, die bis auf einen Spitzendurchmesser von einige Nanometern zuläuft. Das Siliziumsubstrat wird für die Positionierung und Befestigung im Messaufbau benutzt sowie gegebenenfalls zur elektrischen Kontaktierung. Der Cantilever dient einerseits zur Halterung der Messspitze und andererseits als mechanisches Messsystem, das durch seine Federkonstante und Resonanzfrequenzen zur Messung der Wechselwirkungen zwischen Spitze und Probe genutzt wird. Abbildung 2.8 zeigt schematisch das heutzutage gebräuchlichste Messprinzip der Cantileverbewegung, bei dem ein Laserstrahl auf die Rückseite des Cantilevers gelenkt, dort reflektiert und auf einer Vierquadrantendiode detektiert wird.

Dabei wird durch Differenzbildung zwischen den Signalen der oberen (1+2) und unteren (3+4) Quadranten ein Deflektionssignal der Cantileververbiegung erzeugt, das mit der vertikalen Auslenkung der Messspitze korreliert. Durch Differenzbildung der Signale der rechten (1+4) und linken (2+3) Quadranten wird ein Torsionssignal des Cantilevers detektiert, das die laterale Auslenkung der Spitze orthogonal zur Cantileverachse wiedergibt.

Für die AFM-Messung wird eine Feedback-Regelung des Messcontrollers verwendet, die bei Messung mit kontinuierlichem Probenkontakt (Kontaktmessmodus) die Verbiegung des Cantilevers (Deflektion) als Regelparameter nutzt. Die Verbiegung des Cantilevers entspricht über dessen Federkonstante einer Kraft auf die Spitze in vertikaler Richtung, die während der Messung durch die Regelung eines Röhrenpiezos in z-Richtung konstant gehalten wird. Der schematische Aufbau des in dieser Arbeit verwendeten Messsystems (Bruker Dimension Icon in  $\text{N}_2$ -Glovebox) ist in Abbildung 2.9 dargestellt.

Zur Vermessung einer Probe werden die Regelparameter wie beispielsweise die Deflektion über die Messsoftware angepasst und die Scanparameter wie Scanbereich, Linienabstand, An-

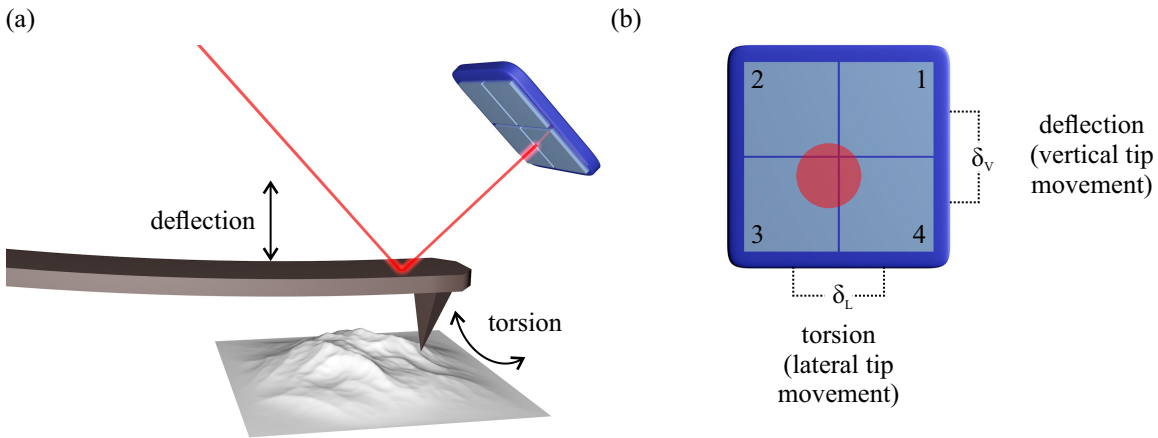


Abbildung 2.8: (a) Schematische Darstellung einer AFM-Messung. Durch Ablenkung eines Laserstrahles und dessen Auslenkung auf einer Vierquadrantendiode kann die vertikale Auslenkung und Torsion des Cantilevers, an dem sich die Messspitze befindet, gemessen werden. Zur Messung wird die Spitze über die Probe bewegt und in einer Regelschleife die Cantilverbiegung konstant gehalten. (b) Die Signalerzeugung der Photodiode erfolgt durch Differenzverstärkung der vier Quadranten. Dadurch entsteht ein Deflektionssignal und ein Torsionssignal des Cantilevers.

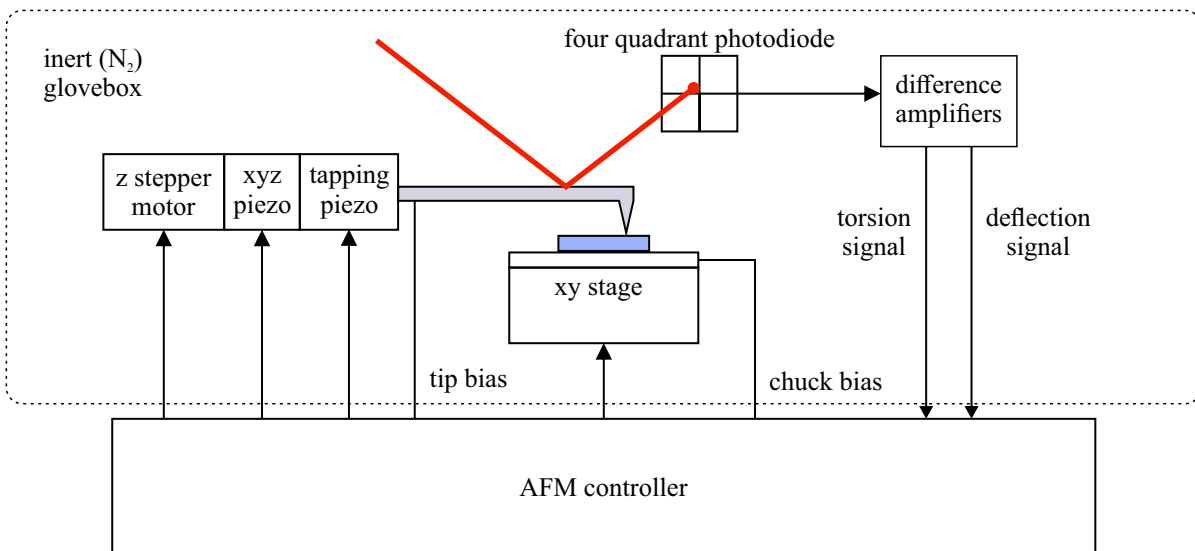


Abbildung 2.9: Schema des verwendeten AFM-Messaufbaus. Die AFM-Messung kann in einem inertem Gloveboxsystem weitgehend abgeschirmt von Wasser und Sauerstoff erfolgen.

zahl der Messpunkte pro Linie und Scangeschwindigkeit eingestellt. Mithilfe einer integrierten Mikroskopkamera wird die zu untersuchende Probenstelle durch den xy-Probentisch unter dem Scankopf des AFM positioniert. Der Scankopf wird anschließend durch einen vom AFM-Controller geregelten Schrittmotor an die Probe angenähert. Um eine Beschädigung der Probe und des Messsystems zu verhindern, erfolgt dies in Kombination mit dem in seiner Reichweite beschränkten, aber schnellen und präzisen Piezoaktor. Wird über die Auslenkung des Messlaserstrahls auf der Photodiode eine zuvor definierte Kraftwirkung zwischen Probe und Spitze detektiert, ist die Annäherung abgeschlossen und der Scanvorgang wird begonnen.

Entsprechend den Scaneinstellungen wird der Scankopf, durch x- und y-Regelung des Röhrenpiezos, über die Probenoberfläche bewegt. Die vertikale Kraft zwischen Probe und Spitze wird durch die Regelung des Röhrenpiezos in z-Richtung während des Scans möglichst konstant gehalten. Diese vertikale Auslenkung wird als Höhensignal für die AFM-Messung verwendet, wodurch in Kombination mit den x- und y- Piezobewegungen eine dreidimensionale Topographiemessung der Probenoberfläche entsteht.

Die Signalbildung wird wesentlich durch die Eigenschaften der AFM-Spitze beeinflusst, insbesondere durch deren Form. Diese begrenzt die Messauflösung und kann vor allem an steilen Flanken der Probe (Gradient in z-Richtung) zur ungenauen Nachbildung der Topographie führen.[177] Für Proben mit schmalen und steilen Topographiemerkmalen müssen daher Messspitzen verwendet werden, die ein sehr hohes Längen- zu Durchmesser Verhältnis (engl. high aspect ratio) und einen sehr schmalen Spitzendurchmesser besitzen. Diese Eigenschaften machen die Spitze jedoch anfälliger für unerwünschte Veränderungen während der Messung. Werden Scaneinstellungen gewählt, die zu hohen Kraftwirkungen zwischen Spitze und Probe führen, kann es zu Veränderungen von Form und Oberflächeneigenschaften der Messspitze oder auch zur Beschädigung der Probe kommen.[178]

Neben der Topographiemessung existiert heutzutage eine Vielzahl von Messmodi, die mit dem beschriebenen AFM-Messprinzip kombiniert werden. So können z.B. über Modulationen von mechanischen oder elektronischen Anregungen zwischen AFM-Messspitze und Probe, ortsaufgelöste Informationen über mechanische Eigenschaften der Probenoberfläche, wie Elastizität und Adhäsion, oder elektronische Eigenschaften wie Leitfähigkeit und Kontaktpotential, ermittelt werden.[179, 180, 181] Dies erfordert teilweise die Nutzung von Messspitzen mit speziellen Beschichtungen, wie Diamantbeschichtung für hohe mechanische Beanspruchung, oder Metallbeschichtungen zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit.

Der zuvor beschriebene Kontaktmessmodus, bei dem die AFM-Spitze während des Scans im ständigen Kontakt zur Probe bewegt wird, erzeugt hohe Anforderungen an die Regelgeschwindigkeit und Genauigkeit und kann bei Regel Fehlern zur Beschädigung von Spitze und Probe führen. Einen dahingehend schonenderen Messmodus stellt die Tapping-Messung dar, bei der

die Spitze während des Scans, mittels eines weiteren Piezostapels, der sich in der Cantileverhalterung befindet, zur Schwingung angeregt wird. Dadurch befindet sich die Spitze nicht oder nur zeitweise im Probenkontakt, wodurch die mechanischen Belastungen von Spitze und Probe verringert werden.[182]

Zur Messung von Wechselwirkungen, die eine Reichweite von mehreren Nanometern oder sogar Mikrometern besitzen, wie etwa Messungen der Coulombkräfte, kann die Messung vollständig kontaktlos erfolgen. Dabei werden der Cantilever und die Spitze zur Schwingung nahe ihrer Resonanzfrequenz angeregt und veränderte Kraftwirkungen zwischen Spitze und Probe können durch Veränderungen der Frequenz oder Amplitude sehr genau ermittelt werden.

Besonders derart durch Resonanzverstärkung empfindliche Messmethoden, oder Messungen von sehr geringen Signalamplituden, die elektronisch verstärkt werden, können zu Messfehlern führen. Entstehen bei der Messung kleine Signalamplituden ähnlicher Größenordnung wie das Rauschen der Verstärker, so zeigt die Messung ein geringes Signal-zu-Rausch-Verhältnis (engl. signal to noise ratio, SNR). Dieses SNR kann etwa durch die Verwendung von Lock-in-Verstärkern erhöht werden. Neben dem Einfluss von Regelfehlern während des Scans, die zu Messartefakten führen können, sind viele Messmethoden sehr empfindlich gegenüber Veränderungen des Spitze-Probe-Kontakts oder für Veränderungen der Spitze selbst, z.B. durch Abrieb oder Anhaftung von Partikeln. Ebenso können elektrostatische Wechselwirkungen zwischen Cantilever und Probe zu Kräften führen, die fälschlicherweise einer Ursache im Spitzen-Probenkontakt zugeordnet werden. Vor allem ein Übersprechen der Probentopographie ist messprinzipbedingt in allen AFM-Messungen in gewissem Maße möglich.

In dieser Arbeit werden neben AFM-Topographiemessungen vor allem AFM-Strommessungen (engl. conductive-AFM, C-AFM), frequenzmodulierte Kelvin-Sonde-Rasterkraftmikroskopie (engl. frequency modulated kelvin probe force microscopy, FM-KPFM) sowie Piezoantwort-Rasterkraftmikroskopie (engl. piezoresponse force microscopy, PFM) verwendet.

Zur orts aufgelösten Strommessung mittels C-AFM werden Messspitzen mit hoher Leitfähigkeit benötigt. In dieser Arbeit werden dazu Platin-Iridium-beschichtete, n-dotierte Siliziumspitzen verwendet. Zusätzlich muss die Probe über eine Gegenelektrode mit dem Messsystem verbunden werden. Aufgrund der kleinen Kontaktfläche zwischen AFM-Spitze und Probe sowie des kleinen zu Leitfähigkeit und Strom beitragenden Probenbereichs, sind teilweise sehr kleine Stromamplituden zu erwarten. Deshalb werden je nach Messmethode verschiedene im Messsystem enthaltene Transimpedanzverstärker verwendet. Da die Messung empfindlich vom elektrischen Kontakt zwischen Probe und Spitze abhängt, müssen geeignete Messeinstellungen gewählt werden, die diesen Kontakt während des Scans konstant halten. Dies wird erschwert durch sehr raue Proben, in denen durch die Topographie Messartefakte bei der C-AFM-Messung

erzeugt werden. Etwaige Beschädigungen der Probe während der Messung wirken sich ebenfalls unmittelbar auf das Messergebnis aus.[183]

Für die FM-KPFM-Messungen werden, wie bei C-AFM-Messungen, elektrisch leitfähige Messspitzen verwendet. Auch hier muss ein elektrischer Kontakt zwischen Probe und Messcontroller hergestellt werden. Für Kelvin-Sonden-Messungen wird eine Messsonde der Probe angenähert. Besteht eine Kontaktpotentialdifferenz (Volta-Spannung) zwischen Probe und Messspitze, so gleichen sich diese bei Annäherung durch den Fluss von Ausgleichladungsträgern an. Diese Ladungsträger führen zu elektrostatischen Wechselwirkung zwischen Probe und Sonde.[184] Bei FM-KPFM-Messungen dient die AFM-Spitze als Sonde und die Annäherung der Messspitze wird durch eine mechanisch angeregte Schwingung des Cantilevers mit seiner Resonanzfrequenz  $f_0$  kontinuierlich wiederholt. Zusätzlich wird, zwischen Messspitze und Probe, eine Wechselspannung geringerer Frequenz  $f_{\text{mod}}$  (in dieser Arbeit 2 kHz) angelegt. Besteht eine Kontaktpotentialdifferenz zwischen Spitze und Probe, so entsteht an der ersten Seitenbande  $f_0 + f_{\text{mod}}$  eine Signalamplitude, die aus Coulomb'scher Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe resultiert. Wird nun dieser Wechselspannung eine Offset-Gleichspannung zwischen Spitze und Probe überlagert, welche die Kontaktpotentialdifferenz kompensiert, so verschwindet das Seitenbandensignal bei  $f_0 + f_{\text{mod}}$ . Diese Kompensation wird bei FM-KPFM-Messungen als Regelungsziel verwendet und die verwendete Kompensationsgleichspannung entspricht an jedem Messpunkt der Kontaktpotentialdifferenz zwischen Spitze und Probe.[185] Da zur Absolutwertbestimmung des Kontaktpotentials die Austrittsarbeit der Messspitze benötigt wird, muss zuvor eine bekannte Referenzprobe vermessen werden. Voraussetzung dafür ist, dass sich die Spitzeneigenschaften nach der Messung der Referenzprobe nicht verändern.

Bei PFM handelt es sich um einen gekoppelten mechanischen und elektrischen AFM-Messmodus, bei dem der inverse piezoelektrische Effekt orts aufgelöst gemessen wird.[186] Wird ein elektrisches Feld an eine piezoelektrische kristalline Probe angelegt, so führt dies, je nach Richtung der piezoelektrischen Achse und Kristallstruktur, zur Kristallverzerrung in Form von Ausdehnung, Zusammenziehen oder Scherung. Während der PFM-Messung wird ein solches elektrisches Feld als hochfrequente Wechselspannung zwischen AFM-Spitze und Probe angelegt. Die resultierende piezoelektrische Bewegung mit derselben Frequenz kann mithilfe eines Lock-In-Verstärkers aus dem Deflektions- bzw. Torsionssignal der Photodiode extrahiert werden. Damit lässt sich der Phasenversatz zwischen elektrischer Anregung und mechanischer Reaktion sowohl getrennt von der Amplitude des PFM-Signals, als auch kombiniert als Real- und Imaginärteil des Messsignals, darstellen. Je nachdem, ob die vertikale Auslenkung der Probe (Deflektion des Cantilevers) oder die laterale Bewegung der Probe orthogonal zur Cantileverachse (Torsion des Cantilevers), aus dem Signal der Vier-Quadrantendiode verwendet wird,

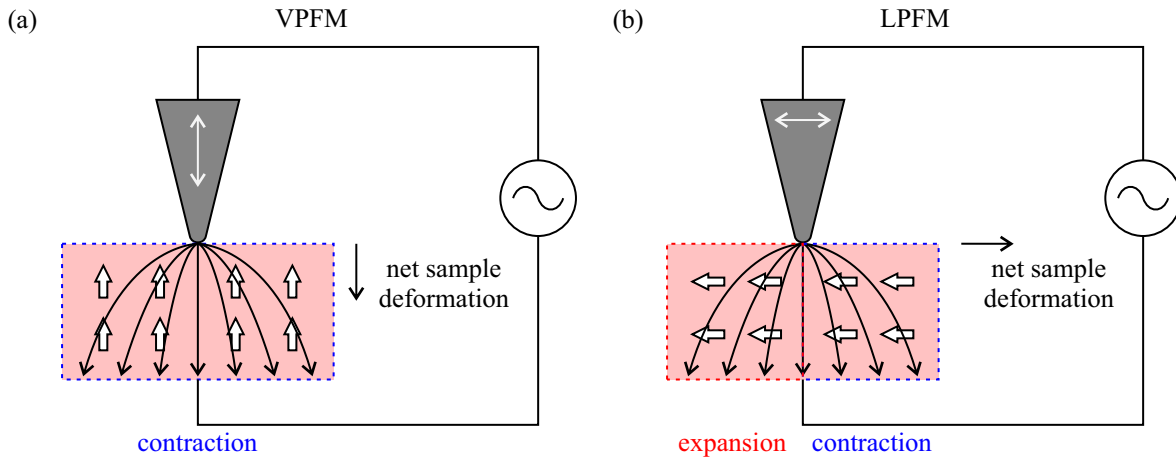


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen elektrischem Anregesignal und mechanischer Probenreaktion in PFM-Messungen. (a) Die vertikale Orientierung der piezoelektrischen Achse der Probe führt, je nach Polarität des zwischen Messspitze und Probe angelegten elektrischen Feldes, zur Kontraktion (hier dargestellt) oder zur Expansion der Probe und damit zu einer vertikalen Auslenkung der Messspitze. (b) Ist die piezoelektrische Achse lateral in der Probenebene orientiert, wird die Messspitze orthogonal zur Cantileverachse ausgelenkt, wodurch eine Torsion des Cantilevers verursacht wird.

bezeichnet man die Messung als vertikale PFM-Messung (VPFM) oder laterale PFM-Messung (LPFM). Dieses Prinzip ist in Abbildung 2.10 schematisch dargestellt.

Mittels PFM kann somit die Richtung der Piezoreaktion der Probe ermittelt werden. Dies kann jedoch mehrere Messungen derselben Probenstelle mit verschiedenen Orientierungen der Probe erfordern, da die AFM-Spitze messprinzipbedingt nur Komponenten der Probenbewegung entlang von zwei Achsen (in vertikaler Deflektionsrichtung und lateral in orthogonaler Richtung zur Cantileverachse) detektiert. PFM eignet sich besonders zur Vermessung von ferroelektrischen Domänen in Dünnschichten, da diese Domänen oftmals in Größen von wenigen 10 nm auftreten und deren piezoelektrische Eigenschaften zur Bestimmung ihrer Form und Lage, oder sogar der vorliegenden Polarisationsrichtungen, genutzt werden können.[187, 188, 186]

## 2.5 Solarzellencharakterisierung

Zur Vermessung der Funktion einer Solarzelle, der Umwandlung von elektromagnetischer Bestrahlungsleistung des Sonnenspektrums in elektrische Leistung, werden Solarzellen den Normen entsprechend<sup>2</sup> elektrisch charakterisiert. Zur Beleuchtung dienen Solarsimulatoren, die ein normiertes Sonnenspektrum nachbilden. Eine Solarzelle kann unter Solarsimulatorbeleuchtung oder im Dunkeln mittels externer Beschaltung mit variablen Impedanzen und Spannungen in verschiedenen relevanten Betriebszuständen untersucht werden. Ein gängiges Verfahren ist die

<sup>2</sup> In dieser Arbeit wurde die Norm ASTM E927-15 verwendet.

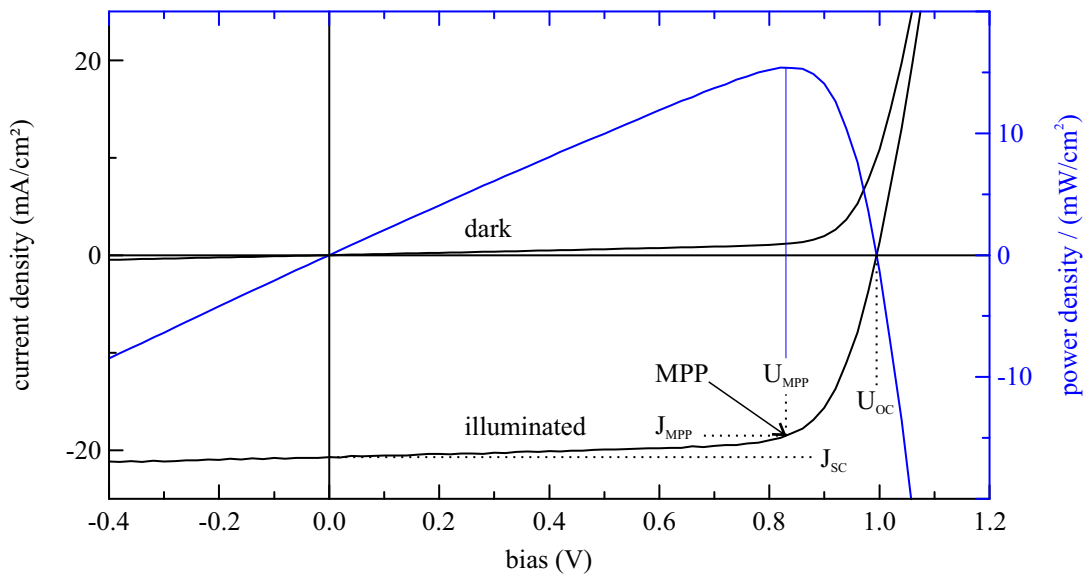


Abbildung 2.11: JU-Kennlinien einer Solarzelle im Dunkeln und unter Beleuchtung. Aus dem Produkt von Stromdichte und Spannung ergibt sich die Leistungsdichte der Solarzelle (blaue Kurve). Um einer Solarzelle die maximale elektrische Leistung zu entnehmen und damit ihren höchsten Wirkungsgrad zu erreichen, wird der MPP als Arbeitspunkt verwendet.

Messung des Stromverlaufs während des Abtastens eines Spannungsintervalls. Dabei wird zur Vergleichbarkeit verschiedener Solarzellenkenngrößen der Strom in der Regel normiert auf die Solarzellenfläche als Stromdichte  $J$  über der Spannung  $U$  dargestellt. Eine beispielhafte JU-Kennlinie ist in Abbildung 2.11 dargestellt.

Die Kennlinie der beleuchteten Solarzelle (Hellkennlinie) entspricht, abgesehen von Leitfähigkeitsveränderungen durch die Beleuchtung, einer um den Photostrom in  $y$ -Richtung verschobenen Kennlinie der unbeleuchteten Solarzelle (Dunkelkennlinie). Im Kurzschlussfall ( $U = 0$  V) fließt der Kurzschlussstrom (engl. short circuit current,  $I_{SC}$ ) der Stromdichte  $J_{SC}$ . Bei offenen Klemmen (Flachbandfall) liegt die von der Solarzelle unter der gegebenen Beleuchtung maximal erreichte Spannung (Leerlaufspannung  $U_{OC}$ ), zwischen Anode und Kathode an. An beiden Punkten wird von der Solarzelle keine elektrische Leistung abgegeben. Wird die Solarzelle mit einer Last beschaltet, stellt sich ein Arbeitspunkt ein, bei dem ein Strom der Dichte  $J$  zwischen 0 und  $J_{SC}$ , bei einer Klemmenspannung  $U$  zwischen 0 und  $U_{OC}$ , fließt. Dabei erzeugt die Solarzelle eine elektrische Leistungsdichte von  $U \cdot J$ . Diese ist in der Abbildung als blaue Kurve dargestellt. Beim Maximum dieser Leistungsdichte, dem MPP (s. Kap. 2.3), fließt  $J_{MPP}$  bei der Spannung  $U_{MPP}$ . Das Verhältnis der MPP-Leistung zum Produkt aus  $I_{SC}$  und  $U_{SC}$  wird als Füllfaktor (engl. fill factor, FF) bezeichnet. Er liefert einen intuitiven Wert für die Güte der Kennlinienform. Neben den energetischen Barrieren innerhalb der Solarzelle, die sich als S-Form (engl. S-shape) der Kennlinie im Bereich der Leerlaufspannung bemerkbar machen, wird

der Füllfaktor durch Rekombinationsverluste und das Widerstandsverhalten der Solarzelle beeinflusst. In der unbeleuchteten JU-Kennlinie ist anhand des Kehrwerts der Kennliniensteigung um den Achsenursprung der Parallelwiderstand  $R_p$  (engl. shunt resistance) der Solarzelle ablesbar. In Vorwärtsrichtung kann analog im linearen Bereich der Kennlinie der Serienwiderstand  $R_s$  abgelesen werden. Dieser kann jedoch durch Photoleitfähigkeitseffekte in der beleuchteten Solarzelle abweichen. Der Wirkungsgrad (engl. power conversion efficiency, PCE) einer Solarzelle wird durch das Verhältnis der im MPP abgegebenen elektrischen Leistung und der einstrahlten elektromagnetischen Bestrahlungsleistung berechnet. Diese Bestrahlungsleistung ergibt sich aus der Summe der Photonenenergien  $E_{ph} = h \cdot f$  und hängt damit von der spektralen Verteilung der Strahlungsquelle ab.

Die spektrale Verteilung und Bestrahlungsleistung der Solarsimulatoren folgt der Norm ASTM E 927 zur Erfüllung des enthaltenen Normspektrums ASTM G 173 AM 1.5. Dieses Normspektrum basiert auf der solaren Beleuchtung durch die Erdatmosphäre unter einem Winkel von  $37^\circ$ . Diese entspricht etwa dem jahresmittleren Zenitstand der Sonne in Mitteleuropa. Dabei durchlaufen die Photonen eine Atmosphärenmasse die der 1,5-fachen Atmosphärenmasse senkrechter Einstrahlung entspricht, weshalb das Spektrum den Zusatz Air Mass 1.5 (AM 1.5) trägt. In dieser Arbeit werden die AAA-zertifizierten Solarsimulatoren 94023A und VeraSol2 (Newport) und AX LightLine (SCIENCETECH) verwendet, welche die Norm ASTM E 927 hinsichtlich spektraler Anpassung, räumlicher Homogenität der Bestrahlung und zeitlicher Stabilität erfüllen. Das Normspektrum ASTM G 173 AM 1.5 sowie die gemessenen Solarsimulatorspektren, sind in Abbildung 2.12 dargestellt.

Da der LED-basierte Solarsimulator VeraSol2 keine UV-Emission erzeugt, ist dessen Beleuchtungsspektrum insbesondere zwischen 300 und 450 nm schlecht an das Normspektrum angepasst. Der Solarsimulator AX LightLine verwendet hingegen eine Xenon-Hochdrucklampe mit Filteranpassung und bildet dadurch zwischen 400 und 800 nm das Normspektrum hinreichend gut nach. Die Einstellung der Solarsimulatoren erfolgt über eine kalibrierte Si-Referenzzelle (M91150V, Newport) anhand derer die Bestrahlungsleistung an derselben Position, in der die Proben vermessen werden, auf eine Bestrahlungsleistung von  $1000 \text{ W/m}^2$  eingestellt wird. Aufgrund der initialen Veränderung des Spektrums und der Intensität der Xenon-Hochdrucklampen, werden diese mindestens 20 min vor jeder Messung eingeschaltet.

Die zur Bestimmung der JU-Kennlinien verwendete Messeinheit (Keithley SMU 2420) besitzt eine Messunsicherheit von  $\pm 0,077 \%$  (Strommessung  $\pm 0,057 \%$ , Spannungsmessung  $\pm 0,02 \%$ ). Eine weitere Messunsicherheit kommt durch die zeitliche Stabilität des Solarsimulators ( $\pm 1 \%$ ) und die räumliche Homogenität der Bestrahlung ( $\pm 1 \%$ ) hinzu. Somit kann die gesamte Messunsicherheit mit ca.  $\pm 2 \%$  angegeben werden.



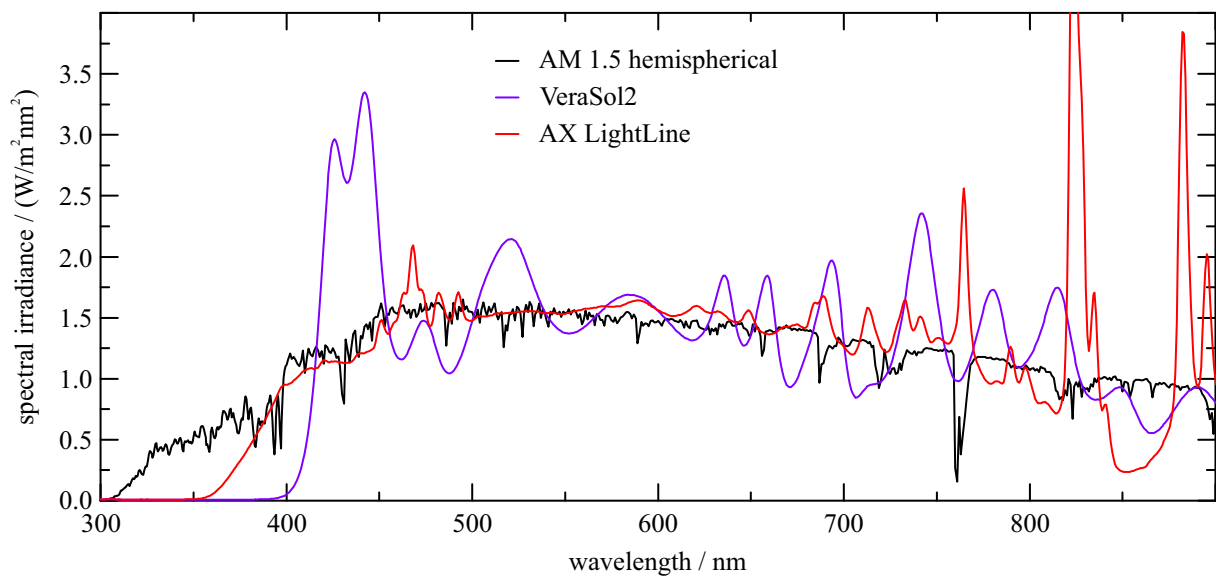


Abbildung 2.12: Das Normsonnenspektrum nach ASTM G 173 AM 1.5 (schwarz) im Vergleich zu den Beleuchtungsspektren der Solarsimulatoren VeraSol2 (lila) und AX LightLine (rot). (Messung der Spektren und Entwicklung der Solarsimulatorsoftware durch Felix Manger.)

Bei der Vermessung von Perowskit-Solarzellen beeinflusst neben den Ungenauigkeiten der Messungen eine Vielzahl von dynamischen Bauteileigenschaften die JU-Kennlinien. Abhängig von Veränderungen der Elektrodenspannung sorgen die oftmals unter dem Begriff "Hystereseeffekte" zusammengefassten Veränderungen des Solarzellenstroms dafür, dass der Verlauf der JU-Kennlinien dieser Solarzellen teilweise erheblich von der Schrittweite der Messpunkte und Geschwindigkeit der Spannungsänderung abhängt. [189, 190, 191] Damit kann der aus Kennlinien abgeleitete Wirkungsgrad von einem tatsächlichen Wirkungsgrad der Solarzelle abweichen, der in einem stabilen Betriebszustand erreicht wird. Um diesen Wert genauer zu bestimmen, kann die Solarzelle durch die Verfolgung des Arbeitspunkts höchster Leistung (engl. maximum power point tracking, MPP-Tracking) mithilfe einer Regelschleife erfolgen, wodurch die Veränderungsrate der Messspannung gegen Null geht. Ebenso kann der Spannungswert  $U_{MPP}$  der Kennlinienmessung unreguliert beibehalten und der sich einstellende Strom gemessen werden. Allerdings kann dadurch der Wirkungsgrad unterschätzt werden, falls sich der ideale Arbeitspunkt während der Messung verschiebt.

Neben der Veränderung der Messspannung treten in den Perowskit-Solarzellen initiale Veränderungen aufgrund von Beleuchtungseffekten (engl. light soaking effects) auf. [192, 58] Diese hängen unter anderem mit ionischen Verschiebungen und Veränderungen der Grenzflächen zusammen. Daher müssen MPP-Messungen über mehrere Minuten durchgeführt und bei auftretenden Veränderungen ggf. fortgeführt oder wiederholt werden.

Voraussetzung für die korrekte Messung der Kennlinie und des MPP ist eine definierte Solarzellenfläche, die zum Photostrom und elektronischen Verhalten des Bauteils beiträgt. In der verwendeten Bauteilarchitektur (s. Kap. 2.3) wird dies durch die Verwendung von sich überlappenden Kathoden und Anoden erreicht. Diese Konfiguration setzt jedoch eine ausreichend geringe laterale Leitfähigkeit von HTL, ETL und Perowskitschicht voraus, so dass die Zuleitung von Ladungsträgern aus beleuchteten Bereichen, die sich außerhalb der Überschneidungsbereiche der Elektroden befinden, vernachlässigbar ist. Ist dies nicht der Fall, so muss eine Maskierung verwendet werden oder eine Strukturierung des gesamten Schichtstapels erfolgen.

Da Solarsimulatoren nie exakt das Normspektrum nachbilden können und zudem die Absorption jeder Solarzelle wellenlängenabhängig ist, kann es zur spektralen Fehlanpassung (engl. spectral mismatch) kommen.[193, 194] Diese Fehlanpassung wird durch die Einstellung des Solarsimulator auf  $1000 \text{ W/m}^2$  mithilfe einer kalibrierten Referenzzelle nicht kompensiert.

Entsprechend der Messnorm ASTM E1021-15 muss daher die externe Quanteneffizienz (EQE) der Solarzelle vermessen werden, daraus die spektrale Fehlanpassung der Solarzelle berechnet und die Solarsimulatorleistung mithilfe einer kalibrierten Referenzzelle entsprechend angepasst werden. Die EQE ist als das Verhältnis aus der Solarzelle durch den Solarzellenstrom entnehmbaren Ladungsträgerpaaren und der eingestrahnten Photonenzahl einer gegebenen Wellenlänge  $\lambda$  definiert. Um die EQE zu bestimmen, wird die spektrale Antwort (engl. spectral response, SR) der Solarzelle vermessen, die für jede gegebene Wellenlänge das Verhältnis von Photostrom der Solarzelle und eingestrahelter Lichtleistung angibt. Aus der spektralen Antwort lässt sich die EQE mit der Planck'schen Konstante  $h$ , der Vakuumlichtgeschwindigkeit  $c_0$  und der Elementarladung  $e$  zu

$$EQE(\lambda) = SR(\lambda) \cdot \frac{h \cdot c_0}{\lambda \cdot e} \quad (2.3)$$

berechnen.[195, 196] Zur Messung der spektralen Antwort einer Solarzelle wird diese senkrecht mit monochromatischem Licht (Xenon-Lampe und Monochromator OMNI-LAMBDA 300, Gilden photonic) beleuchtet und dieses mittels eines optischen Choppers mit einer Frequenz  $f_{\text{chop}}$  ein- und ausgeschaltet. Der Strom der Solarzelle wird zunächst durch einen Transimpedanzverstärker verstärkt und in ein Spannungssignal gewandelt, das als Eingangssignal für einen Lock-In-Verstärker (engl. lock in amplifier, LIA, Anatec eLockIn203) dient. Als Referenzsignal wird dabei die Chopperfrequenz verwendet. Zur Kompensation von zeitlichen Schwankungen der Lichtquelle wird zudem ein geringer Anteil des monochromatischen Lichts durch einen semitransparenten Spiegel auf eine Monitordiode gerichtet, deren Signal durch einen weiteren Transimpedanzverstärker gewandelt und als zweiter Signalkanal durch den LIA verarbeitet wird. Diese Messung wird zunächst mit einer kalibrierten Referenzsolarzelle durch-

geführt, deren spektrale Antwort bekannt ist. Damit ist die Beleuchtungsintensität der Messung für die gewählte Schrittweite des Wellenlängenbereichs ebenfalls bekannt. Wird die Messung anschließend identisch mit einer Solarzelle unbekannter spektraler Antwort wiederholt, so lässt sich letztere aus der Strommessung für jeden einzelnen Wellenlängenmessschritt berechnen. Daraus lässt sich wiederum nach Gleichung 2.3 die EQE der Solarzelle berechnen. Für die Messung der spektralen Antwort können unterstrahlende und überstrahlende Messverfahren genutzt werden. Bei einer unterstrahlenden Messung wird der monochromatische Lichtstrahl auf eine Querschnittsfläche begrenzt, die sowohl kleiner als die aktive Fläche der Referenzsolarzelle, als auch die aktive Fläche der zu untersuchenden Solarzelle ist. Diese Messung besitzt den Vorteil, dass keine zusätzliche Maskierung der Solarzelle nötig ist. Allerdings wird die Solarzellenfläche nur teilweise und zudem inhomogen beleuchtet, weshalb das Rekombinationsverhalten von Ladungsträgern innerhalb der Solarzelle von der vollflächigen Beleuchtung abweichen kann. Bei der überstrahlenden Messung wird der monochromatische Messstrahl, z.B. mittels Optiken und einem Diffusor, aufgeweitet und anschließend parallelisiert. Damit wird ein Bereich, in dem die aktive Fläche der Solarzelle vollständig enthalten ist, beleuchtet. Es entsteht eine einheitliche Ladungsträgergenerationsrate in der gesamten Solarzelle. Allerdings müssen die zum Photostrom beitragenden Flächen hierzu jeweils exakt bekannt sein, da das Verhältnis der Flächen von Referenzzelle und zu vermessender Solarzelle zur Berechnung der EQE verwendet wird.



### 3 Entwicklung eines Herstellungsprozesses für Perowskit-Solarzellen und deren Charakterisierung

Die Untersuchung der mikrostrukturellen und ferroischen Eigenschaften der Perowskit-Solarzellen erfordert die Entwicklung eines Herstellungsprozesses, der eine ausreichende Reproduzierbarkeit bietet. Des Weiteren müssen die hergestellten Perowskitschichten Solarzellen mit guten Wirkungsgraden ergeben, so dass diese Schichten und deren Eigenschaften eine Relevanz für Bauteile besitzen. Insofern können die Schichtherstellung und die Materialcharakterisierung nicht vollständig von der Bauteilcharakterisierung entkoppelt werden.

Der Fokus der vorliegenden Arbeit liegt auf  $\text{MAPbI}_3$ -Solarzellen, die als Referenztyp der OMH-Solarzellen der Struktur  $\text{ABX}_3$  bisher Wirkungsgrade von ca. 20 % erreichen.[197, 198] Daraus entwickelte Derivate und Mischsysteme, wie z.B. Dreifachkationensysteme, besitzen zwar teilweise verbesserte Eigenschaften hinsichtlich chemischer Stabilität, Bandstruktur, Absorption und den daraus resultierenden Wirkungsgraden, weisen aber deutlich erhöhte Komplexität der Kristallstruktur und der Herstellungsverfahren auf.

Der Herstellungsprozess von  $\text{MAPbI}_3$ -Solarzellen lässt sich in zwei Hauptkategorien gliedern: die Abscheidung der Perowskitschicht selbst und die der umgebenden Schichtfolge, wie Ladungstransportschichten und Elektroden. Diese Unterscheidung ergibt im Fall von Perowskit-Solarzellen insofern Sinn, als dass für Transportschichten und Elektroden weitgehend Materialien und Prozesse genutzt werden können, die aus anderen Dünnschicht-Photovoltaiktechnologien wie Organischen, CIGS- und Farbstoffsolarzellen bekannt sind.

Die Herstellung einer polykristallinen  $\text{MAPbI}_3$ -Absorberschicht erfordert dabei, neben der Kontrolle der gewünschten Schichtzusammensetzung, auch eine Kontrolle des Kristallisationsprozesses. Dabei lassen sich Optimierungen nie komplett unabhängig voneinander durchführen, da z.B. die verwendeten Präkursoren unmittelbaren Einfluss auf den Kristallisationsprozess haben. Umgekehrt kann durch die hohe Mobilität der Kristallkomponenten, insbesondere der Halogene, der Kristallisationsprozess die Zusammensetzung der Kristallite beeinflussen. Im Gegensatz zu Einkristallen, in denen eine stöchiometrische Zusammensetzung der Komponenten vorliegt, gibt es in polykristallinen Dünnschichten viele Kristallitoberflächen und Grenzflächen und, je nach Kristallabschluss (engl. capping), kann eine nichtstöchiometrische Zusammensetzung erforderlich sein.

Im Rahmen dieser Arbeit hat sich gezeigt, dass die Eigenschaften der Oberfläche, auf der die Perowskitschicht abgeschieden wird, direkten Einfluss auf die Kristallisation und damit die Eigenschaften der Absorberschicht haben. Dies lässt sich bereits anhand unterschiedlicher Benetzung der Präkursorlösungen auf unterschiedlichen Substraten begründen. Aus diesem Grund kann die Optimierung des Herstellungsprozesses einer Perowskitschicht nie unabhängig von der gewählten Bauelementarchitektur durchgeführt werden. Besitzen unterschiedliche Schichten jedoch ähnliche Eigenschaften, wie z.B. amorphe organische Transportschichten mit ähnlichen Oberflächeneigenschaften, so können Prozesse übertragen und gegebenenfalls angepasst werden. Die Wahl der auf der Perowskitschicht applizierten Transportschicht und deren Herstellungsprozess kann dagegen weitgehend unabhängig erfolgen, sofern eine Veränderung der Perowskitschicht durch Prozesseinflüsse oder Lösemittel ausgeschlossen werden kann.

Die Zielparame-ter des Optimierungsprozesses sind Schichtdicke, Bedeckung, Korngröße, Rauheit und Kristallphase sowie die optoelektronischen Eigenschaften der Bauteile. In Solarzellen stellt das zeitdynamische Verhalten von OMH-Perowskiten, wie Veränderungen durch Lichteinfluss, die Hysterese der JU-Kennlinie oder die Mobilität der Ionen innerhalb des Kristallgitters (s. Kap. 2.5), eine besondere Herausforderung der Charakterisierung dar.

Für die Herstellung der OMH-Perowskitschichten gibt es bereits eine Vielzahl von Prozessrouten, wobei die Mehrzahl der in der Literatur beschriebenen Verfahren auf flüssigprozessierte Ein-Schritt-Herstellung und sequentielle Zwei-Schritt-Herstellung beschränkt ist (s. Kap. 2.1). Beide Verfahren bieten gewisse Vor- und Nachteile. So lässt sich das gewünschte Verhältnis der Komponenten in einem Ein-Schritt-Verfahren fest definieren. Allerdings wurde nachgewiesen, dass die organischen Komponenten unter Wärmebehandlung teilweise in Form von Gasen wie z.B. Methylamin aus der Schicht entweichen können. Damit ist die Schichtstöchiometrie nicht unabhängig von den Ausheizschritten, die Teil nahezu jedes Herstellungsverfahrens sind.[199] Um die Kristallisation in Ein-Schritt-Prozessen zu kontrollieren, hat sich die Verwendung eines Nicht-Lösemittels (engl. anti-solvent) etabliert, dessen Anwendung eine weitere essenzielle Prozesskomponente, mit starken Auswirkungen auf die Eigenschaften der Schicht darstellt.[75] In Zwei-Schritt-Prozessen wird durch das Verhältnis der aufeinander abgeschiedenen Bleisalz- und Organiksalzschichten sowie durch anschließende Ausheizschritte die Zusammensetzung der Perowskitschicht bestimmt. Die Kristallisation wird in diesen Verfahren stark durch die im ersten Schritt aufgetragene Bleisalzschicht beeinflusst, weshalb die Herstellung einer geschlossenen polykristallinen Schicht mit diesen Verfahren auch ohne die Verwendung eines Nicht-Lösemittels gelingt. Allerdings wirken sich hier Schwankungen der Schichtdicken unmittelbar auf die Zusammensetzung der Perowskitschicht aus.

Die Reproduzierbarkeit der Schichtherstellung aus OMH-Perowskiten gilt nach wie vor als eine der größten Herausforderungen in diesem Forschungsgebiet. Oftmals lassen sich selbst

mit denselben Prozessrouten und Geräten derselben Laborinfrastruktur nur Schichten mit recht großer Streuung der Kenngrößen herstellen.[75] Dies ist nicht zuletzt den vielfältigen Einflüssen auf die Kristallbildung geschuldet sowie den Veränderungen der Schichteigenschaften nach der Herstellung, wie beispielsweise durch ionische Effekte, oder Degradation durch Wasserdampf.[75] Um jedoch mikrostrukturelle Eigenschaften mit makroskopischen Effekten der Proben korrelieren zu können, muss eine homogene Beschichtung und eine ausreichende Reproduzierbarkeit erreicht werden.

In dieser Arbeit wird ausschließlich eine flüssigprozessierte Herstellung mittels Zwei-Schritt-Verfahren durchgeführt da diese die Variation von Schichtzusammensetzungen mittels vergleichsweise einfacher Variation von Beschichtungsparametern unter Beibehaltung derselben Präkursorlösungen erlaubt. Des Weiteren kann auf die Verwendung einer Nichtlösemittel-Behandlung verzichtet werden, die schwer kontrollierbaren Einfluss auf die Kornmorphologie nehmen könnte. Die gewonnenen Erkenntnisse zu mikrostrukturellen und ferroischen Zusammenhängen in MAPbI<sub>3</sub>-Schichten, sollten sich jedoch auf andere Proben, unabhängig von der Art der verwendeten Prozessroute, übertragen lassen, solange dieselbe Kristallzusammensetzung erreicht wird.

### 3.1 Zwei-Schritt-Herstellung von MAPbI<sub>3</sub>-Schichten

Um MAPbI<sub>3</sub>-Schichten aus Ausgangslösungen im Zwei-Schritt-Verfahren herzustellen, dienen zunächst die Schichtdicke und die gewünschte Zusammensetzung der Kristallite als wichtigste Zielparameter. Aus der Literatur sind ideale Schichtdicken von ca. 300 nm bekannt, die in Solarzellen die höchsten Wirkungsgrade erzielen.[96, 97] Im Rahmen der dieser Arbeit vorangegangenen Masterarbeit wurden bereits Beschichtungsparameter für die Herstellung von PbI<sub>2</sub>-Schichten entwickelt.[157] Durch die gewählte Beschichtung mittels Filmziehergerät lässt sich, im Gegensatz zu Spincoating, das Schleudern von bleihaltigen Lösungen vermeiden. Dies ist aus Gründen der Sicherheit und Sauberkeit von Vorteil und erlaubt die Verwendung geringer Lösungsmengen. Ein weiteres Ergebnis der genannten Arbeit war ein Trocknungsprozess des applizierten Nassfilms mittels eines N<sub>2</sub>-Gasstroms, der geeignet ist eine homogene Kristallisation und geringe Rauheit der PbI<sub>2</sub>-Schicht zu erreichen.

Aufbauend auf diesem Herstellungsprozess an Luft hergestellter PbI<sub>2</sub>-Schichten, wird dieser für die gewünschten Schichtparameter angepasst und anschließend in ein inertes Gloveboxsystem überführt. Diese Schichten werden nachfolgend durch Filmziehverfahren oder Spincoating von Methylammonium-Lösungen zu MAPbI<sub>3</sub> umgesetzt und gegebenenfalls nachbehandelt werden. In den Schichtversuchen werden im Folgenden, sofern nicht anderweitig spezifiziert, einheitlich Substrate mit dem Schichtaufbau Glas | ITO | Poly-(3,4-ethylendioxythiophen):Polystyrol-

sulfonat (PEDOT:PSS) verwendet (Standardprozess s. Anh. B.1 S. 139. Dabei werden kommerziell verfügbare, ITO-sputterbeschichtete Glassubstrate ( $R = 12 \Omega/\square$ ) von  $1120 \mu\text{m}$  Dicke verwendet. Darauf wird mittels eines Filmziehverfahrens eine  $20 \text{ nm}$  dicke PEDOT:PSS-Schicht abgeschieden.<sup>1</sup>

In den Versuchen zur Trocknung der  $\text{PbI}_2$ -Schichten hat sich die Zugabe von 1 Vol.-% des Additivs 1-Chlornaphtalin zur Präkursorlösung bewährt, um die Homogenität der Trocknung des DMSO-basierten Nassfilms zu erhöhen. Dieses Additiv wurde bereits in der Literatur erfolgreich in Chlorbenzol und DMF-basierten Lösungen angewandt.[200, 201] In den hier gezeigten Versuchen werden weiterhin durchgängig die Lösungskonzentration von  $250 \text{ g/L}$  und eine Beschichtungstemperatur von  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  verwendet (s. Ref. [157]). Werden deutlich geringere Konzentrationen genutzt, dauert die Trocknung des Nassfilms selbst unter Verwendung eines  $\text{N}_2$ -Gasstroms zu lange, um reproduzierbare Ergebnisse zu erzielen. In diesem Fall bestimmen die Oberflächenspannung und Benetzungseigenschaften der Lösung zunehmend den Beschichtungsprozess. Unter Verwendung höherer Konzentrationen ab ca.  $450 \text{ g/L}$  setzt dagegen die Kristallisation der Schicht bereits während der Beschichtung unkontrolliert ein, was zu einer rauen und inhomogenen Schicht führt.

Die ideale Schichtdicke einer  $\text{PbI}_2$ -Schicht lässt sich aus der gewünschten Schichtdicke der  $\text{MAPbI}_3$ -Schicht und den Verhältnissen der Dichte von  $\text{PbI}_2$  und  $\text{MAPbI}_3$  berechnen. Aus Röntgenstrukturanalysen in der Literatur ist das Volumen  $V_E$  der tetragonalen Elementarzelle bekannt:[121]

$$V_E = a \cdot b \cdot c = 8,896 \text{ \AA} \cdot 8,896 \text{ \AA} \cdot 12,637 \text{ \AA} = 1000,08 \text{ \AA}^3 \approx 1 \text{ nm}^3 \quad (3.1)$$

Jede tetragonale Elementarzelle dieser Größe enthält 4 Bleiatome, 4 Methylammoniummoleküle und 12 Iodatome. Daraus ergibt sich die Dichte

$$\rho_{\text{MAPbI}_3} = \frac{4 \cdot 207,20 \text{ g/mol} \cdot 4 \cdot 32,07 \text{ g/mol} \cdot 12 \cdot 126,90 \text{ g/mol}}{V_E \cdot N_A} \approx 4,118 \text{ g/cm}^3. \quad (3.2)$$

Bei einer Dichte von Bleiodid von  $6,16 \text{ g/cm}^3$ [202] und einer  $\text{MAPbI}_3$ -Zielschichtdicke von  $300 \text{ nm}$  ergibt sich somit eine benötigte  $\text{PbI}_2$ -Schichtdicke von

$$d_{\text{PbI}_2} = \frac{\rho_{\text{PbI}_2}}{\rho_{\text{MAPbI}_3}} \cdot 300 \text{ nm} \approx 201 \text{ nm}. \quad (3.3)$$

Da polykristalline Schichten wie  $\text{MAPbI}_3$  aufgrund von Kornzwischenräumen eine geringere Dichte aufweisen können als Einkristalle derselben Zusammensetzung, und da zudem der diffu-

<sup>1</sup> PEDOT:PSS Prozess (am LTI entwickelt): Lösung EtOH:Heraeus VP AI 4083, 3:1 (Vol.:Vol.),  $50 \mu\text{L}$  pro  $16 \text{ mm}$  Substratbreite, Beschichtungstemperatur  $65 \text{ }^\circ\text{C}$ , Klingeabstand  $400 \mu\text{m}$ , Vortriebsgeschwindigkeit  $v = 4 \text{ mm/s}$



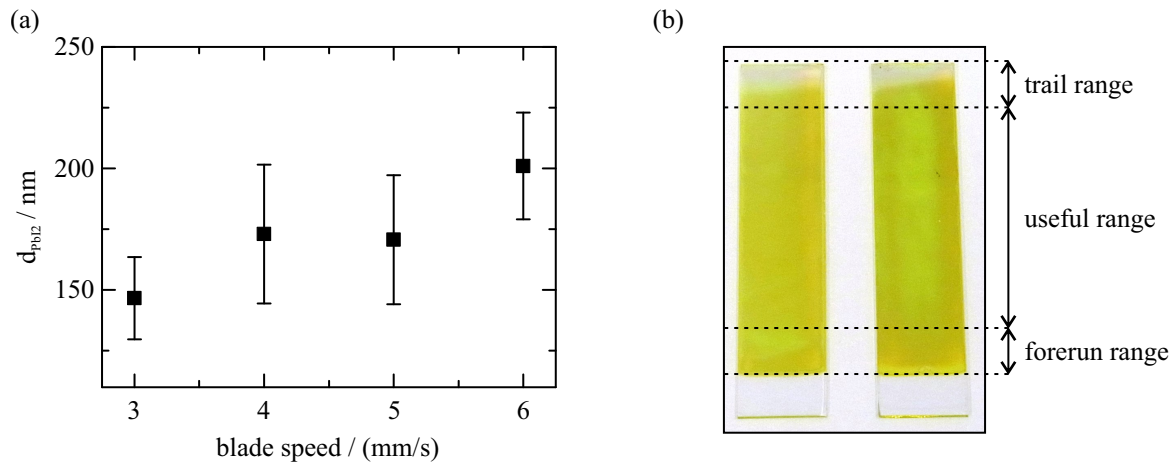


Abbildung 3.1: (a) Schichtdickemessungen von getrockneten PbI<sub>2</sub>-Schichten nach Anwendung verschiedener Vortriebsgeschwindigkeiten des Applikators. (b) Bilder von 16 mm breiten mit PbI<sub>2</sub> beschichteten Glas | ITO | PEDOT:PSS Substraten (Vortriebsgeschwindigkeit 4 mm/s) mit Vor- und Nachlaufbereich sowie einem homogenen nutzbaren Bereich in der Substratmitte. An den Substraträndern kommt es teilweise zu inhomogener Trocknung.

sionsbasierte Zwei-Schritt-Prozess verlässlicher mit dünnen Schichten funktioniert, wird diese PbI<sub>2</sub>-Schichtdicke von ca. 200 nm als obere Grenze der Zielschichtdicke gewählt.

Abbildung 3.1a zeigt den Zusammenhang zwischen Vortriebsgeschwindigkeit des Applikators und resultierender PbI<sub>2</sub>-Schichtdicke unter Verwendung der zuvor beschriebenen Parameter.

Zur Schichtdickenmessung werden die Schichten an den zu messenden Positionen im ersten und letzten Drittel des nutzbaren Substratbereichs sowie in der Substratmitte mithilfe einer Metallnadel gekratzt. In den zu messenden Bereichen von ca. 60  $\mu\text{m}$  Länge werden die mittleren Höhendifferenzen zwischen Substrat und Schichtoberfläche bestimmt und davon pauschal die durchschnittliche Schichtdicke der PEDOT:PSS Schicht (20 nm) abgezogen.

Dabei ergibt sich mit Vortriebsgeschwindigkeiten  $v = 3 \text{ mm/s}$  und  $v = 5 \text{ mm/s}$  die gewünschte Schichtdicke von  $175 \text{ nm} \pm 25 \text{ nm}$ . Die Beschichtung mit  $v = 3 \text{ mm/s}$  ergibt eine Schichtdicke von 150 nm und könnte damit ebenfalls für die Solarzellherstellung geeignet sein. Die zu erwartende Dicke der MAPbI<sub>3</sub>-Schicht von 220 nm könnte jedoch, aufgrund von unzureichender Absorption, zu geringeren Photoströmen und Wirkungsgraden der Solarzelle führen.

Bei der Filmziehbeschichtung tritt zudem prinzipiell ein inhomogener Vorlaufbereich auf, in dem der Applikator beschleunigt wird und sich noch kein konstanter Flüssigkeitskeil ausgebildet hat, sowie ein Nachlaufbereich, in dem überschüssige Lösung verbleibt oder z.B. mittels eines Tuchs aufgesaugt wird (Abb. 3.1b). Dies führt in diesen Bereichen zu unkontrollierten Schichtdicken. Aufgrund der langsamen Trocknung von DMSO-Lösungen ist die Entfernung von überschüssiger Lösung am Substratende durch ein dort befestigtes Tuchstück notwendig, um ein Zurücklaufen der Lösung zu verhindern. Wird eine PbI<sub>2</sub>-Lösung in DMSO verwendet, so

bildet sich mit zunehmender Nassfilmdicke ein inhomogen trocknender und damit nicht nutzbarer Bereich an den Rändern des Substrats. Unter Verwendung von 3 mm/s Vortriebsgeschwindigkeit ist dieser Bereich ca. 1 mm breit. Wird die Vortriebsgeschwindigkeit auf 4 mm/s erhöht, vergrößert sich dieser Bereich bereits auf 2-3 mm und mit 5 mm/s entstehen 4-5 mm breite inhomogene Bereiche. Indem zusätzlich zu den Vor- und Nachlaufbereichen für die Herstellung von Solarzellen ausreichend große Randbereiche vorgesehen werden die nach der Beschichtung abgetrennt werden, können diese Beschichtungsprozesse dennoch verwendet werden.

Um homogene Schichten mit geringer Rauheit zu erhalten, werden alle in dieser Arbeit verwendeten  $\text{PbI}_2$ -Schichten mithilfe einer Stickstoffpistole zeitverzögert getrocknet. Diese Trocknung erfolgt 15 s nach der Beschichtung mit  $v = 3 \text{ mm/s}$  und 25 s nach der Beschichtung mit 4 mm/s. Die Umsetzung der  $\text{PbI}_2$ -Schicht zu  $\text{MAPbI}_3$  basiert auf einer Feststoff-Feststoff-Diffusion nach Applikation von MAI. Wird die Abscheidung von MAI an feuchter Luft durchgeführt, oder wird das Substrat nach der Beschichtung unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre im Anschluss feuchter Luft ausgesetzt, so findet eine Beschleunigung der Umsetzung statt. Diese Umsetzung ist mit bloßem Auge anhand eines Farbumschlags von gelb-hellbraun zu dunkelbraun innerhalb weniger Minuten zu beobachten ist. Diese Beschleunigung der Umsetzung erfolgt möglicherweise durch die Bildung der in der Literatur beschriebenen hydratisierten Phase von OMH-Perowskiten.[203] Da es sich bei der Hydratisierung von  $\text{MAPbI}_3$  jedoch um einen der bedeutendsten Zersetzungsmechanismen handelt, ist für die weitere Optimierung der Schichtherstellung ein Kontakt der Proben mit feuchter Luft, insbesondere nach der Herstellung der  $\text{PbI}_2$ -Schicht, zu vermeiden. Andernfalls könnte in der Schicht eingelagertes Wasser zu unabsehbaren Veränderungen der Bauteileigenschaften während der weiteren Untersuchung führen.

Bei einer Zwei-Schritt-Beschichtung aus der Flüssigphase ist die Orthogonalität der Löslichkeiten zwischen erster und zweiter Schicht zwingend erforderlich. Andernfalls würde die zuerst hergestellte Schicht, ganz oder teilweise, während des zweiten Beschichtungsschritts abgelöst. Dazu hat sich Isopropanol als ungiftiges Lösemittel für MAI und  $\text{MACl}$  bewährt, da dieses ausreichend hohe Löslichkeit für die Methylammonium-Salze bietet, aber keine nennenswerte Löslichkeit für  $\text{PbI}_2$  aufweist. Die Verwendung von chlorhaltigen Präkursoren wird in der Literatur als vorteilhaft für die Kristallisation von  $\text{MAPbI}_3$ -Schichten beschrieben.[83] Obwohl Chlor nicht in signifikanten Mengen in  $\text{MAPbI}_3$ -Kristalle inkorporiert wird, bilden sich mit chlorhaltigen Zusätzen größere Kristallite im Vergleich zu rein iodhaltigen Präkursoren (s. Kap. 2.1 und Abb. 4.9). Die Bildung von solchen großen  $\text{MAPbI}_3$ -Kristalliten und homogenen Schichtoberflächen ist aus messtechnischen Gründen zur Untersuchung der Mikrostruktur und ferroischen Effekten hilfreich. So lassen sich bei sehr hohen Schichtrauheiten kontaktbasierte AFM-Messtechniken, wie C-AFM und PFM, nur eingeschränkt nutzen. In dieser Arbeit werden gute Beschichtungsergebnisse durch die Verwendung eines MAI:MACl-Gemisches im

zweiten Beschichtungsschritt im Gewichtsverhältnis 9:1 erreicht. Zur weiteren Optimierung des Herstellungsprozesses wird dieses Verhältnis beibehalten.

Ein geeignetes Verhältnis von MAI und PbI<sub>2</sub> zur sequentiellen (Zwei-Schritt-) Herstellung lässt sich auf verschiedene Weisen erreichen. So kann durch mehrmaliges Auftragen von dünnen MAI- bzw. MAI:MAcI-Schichten auf der PbI<sub>2</sub>-Schicht die Interdiffusion in einzelnen Schritten erfolgen, bis das gewünschte Verhältnis getroffen ist. Zum anderen kann durch ausreichend hohe Feststoffkonzentrationen in Lösung, oder eine ausreichende Dicke des Nassfilms, die gesamte zur Umsetzung benötigte MAI:MAcI-Salzmenge in einem Beschichtungsschritt aufgetragen werden. Die erste Methode hat den Vorteil, dass nur geringe Lösungskonzentrationen benötigt werden und somit das Prozessfenster erweitert wird. Demgegenüber steht der Nachteil, dass durch die diskrete Anzahl der Beschichtungsschritte das optimale Verhältnis nur schwer getroffen werden kann. Zudem steigt mit einer größeren Anzahl von Prozessschritten der Zeitaufwand und die Wahrscheinlichkeit von Prozessfehlern.

Mittels Röntgenbeugungsmessung können Kristallphasen einer Probe unterschieden und damit die Entwicklung von Schichtzusammensetzungen und Veränderungen in Versuchsreihen nachgewiesen werden. Dazu wird, in dem hier angewandten Verfahren, ein parallelisierter kohärenter Röntgen-Messstrahl unter dem Winkel  $\Theta$  zum Lot der Probenebene auf die Probe gerichtet. Ein Detektor wird symmetrisch in Winkelabständen  $2\Theta$  zum einfallenden Messstrahl auf den selben Probenpunkt gerichtet. Über der Variation des Winkels  $2\Theta$  wird die Röntgenintensität aufgezeichnet. Der Bragg-Bedingung

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_1 \cdot \sin(\Theta) \quad (3.4)$$

folgend, entstehen charakteristische Maxima (Peaks) für die Streuung an Atomen der verschiedenen Kristallebenen des Abstands  $d_1$ , die entsprechenden Kristallstrukturen zugeordnet werden. Anhand der Lage und Intensitätsverteilungen dieser Maxima lässt sich auf die Zusammensetzung der kristallinen Anteile der Probe sowie deren Textur schließen.

Anhand von XRD-Messungen kann somit die Veränderung von einem unterstöchiometrischen bis zu einem überstöchiometrischen Verhältnis von PbI<sub>2</sub> und Methylammoniumiodid verfolgt werden.<sup>2</sup>

In Abbildung 3.2 sind XRD-Messungen einer Versuchsreihe zur mehrschrittigen Umsetzung von PbI<sub>2</sub> zu MAPbI<sub>3</sub> dargestellt.

Anhand des Bragg-Reflexes der hexagonalen PbI<sub>2</sub>-Phase bei  $2\Theta = 12,7^\circ$  und dem Doppelreflex der tetragonalen MAPbI<sub>3</sub>-Phase bei  $2\Theta = 14^\circ$ , lässt sich die Umsetzung von PbI<sub>2</sub> und

<sup>2</sup> Proben der XRD-Versuchsreihen wurden im Rahmen der Masterarbeit von Nils Klasen hergestellt und durch Peter Weidler (KIT, IFG) vermessen.[204]

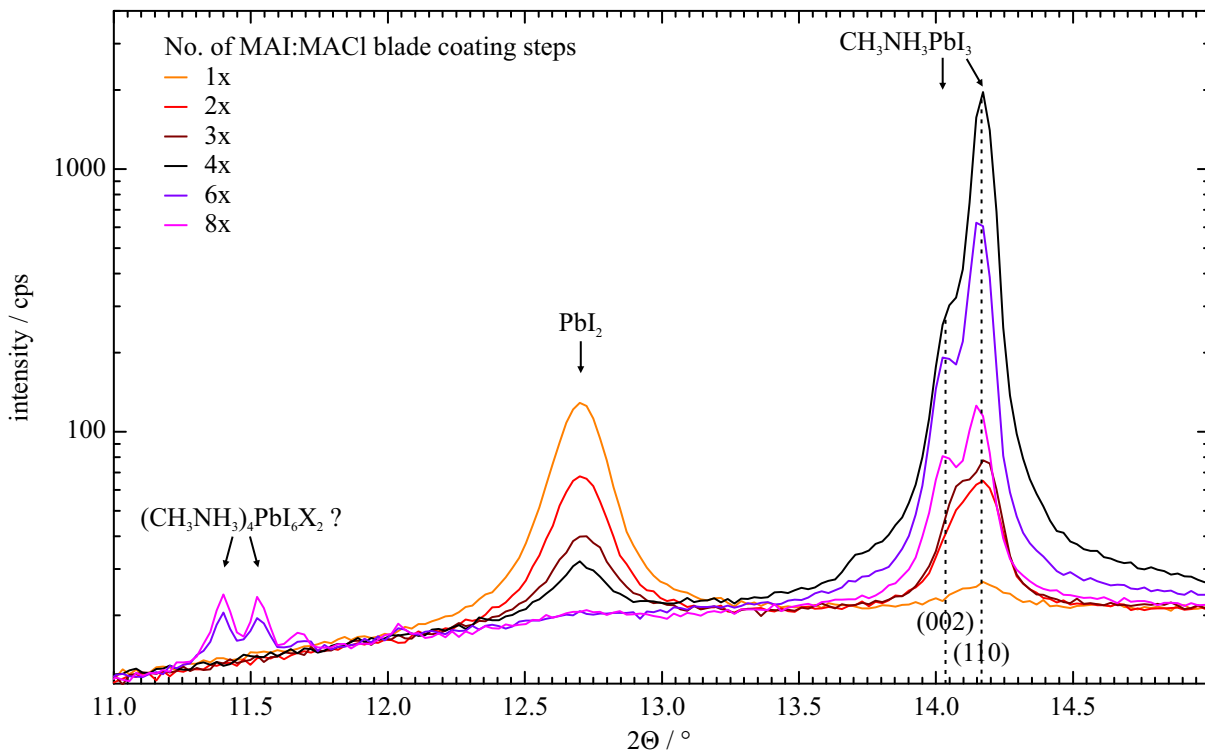


Abbildung 3.2: XRD-Messung an Glas | ITO | PEDOT:PSS |  $\text{PbI}_2$  -Substraten, die unterschiedlich oft durch Filmziehen mit einer MAI:MACl Lösung beschichtet wurden. Die mit jedem Beschichtungsschritt zunehmende Umsetzung von  $\text{PbI}_2$  ( $12,7^\circ$ ) zu  $\text{MAPbI}_3$  ( $14,0^\circ$  und  $14,2^\circ$ ) zeigt sich in der Ab- bzw. Zunahme der Spitzenintensitäten. Wird das stöchiometrische Verhältnis der Präkursoren durch weitere MAI:MACl Beschichtungsschritte überschritten, nehmen die Reflexe der Perowskitphase wieder ab und stattdessen erscheint eine Reflexcharakteristik bei  $11,5^\circ$ , die auf eine weitere unbekannten Kristallphase hinweist.

MAI:MACl nachverfolgen. Dazu wird in mehreren Schritten mittels Filmziehverfahren eine gering konzentrierte Lösung auf die zuvor mit  $\text{PbI}_2$  beschichteten Substrate aufgetragen und für jeweils 1 min bei  $100^\circ\text{C}$  ausgeheizt.<sup>3</sup>

Bis zu vier Beschichtungsschritten ist eine Abnahme des  $\text{PbI}_2$ -Reflexes und eine gleichzeitige Zunahme der  $\text{MAPbI}_3$ -Reflexe zu sehen. Die erste Spitze bei  $2\Theta = 14^\circ$  entspricht dabei der (002)-Ebene der tetragonalen Perowskitphase, die zweite Spitze bei  $2\Theta = 14,2^\circ$  kann der (110)-Ebene zugeordnet werden.[205, 206] Nach 2 bis 4 weiteren Beschichtungen ist der  $\text{PbI}_2$ -Reflex nicht mehr detektierbar, was für eine komplette Umsetzung spricht. Gleichzeitig verringern sich jedoch die Perowskitreflexe und die Charakteristik einer neuen Phase erscheint bei  $2\Theta = 11,5^\circ$ . Diese Charakteristik ähnelt der von Leguy et al. vorhergesagten Dihydratatphase  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_4\text{PbI}_6(\text{H}_2\text{O})_2$  von  $\text{MAPbI}_3$ . [205] Diese könnte durch, während der Herstellung oder Vermessung in der Schicht eingelagertes Wasser entstehen.

<sup>3</sup> PEDOT:PSS,  $\text{PbI}_2$  : 250 250 g/L in DMSO + 1 Vol.%,  $v = 3$  mm/s, Spaltabstand  $70\ \mu\text{m}$ ,  $60^\circ\text{C}$ ; MAI:MACl: 9:1 (wt:wt), 12,5 g/L in IPA,  $30^\circ\text{C}$ ,  $v = 6$  mm/s, Spaltabstand  $200\ \mu\text{m}$ .

In der Literatur wird die thermische Nachbehandlung von Perowskit-Schichten in Umgebung einer Lösemittelatmosphäre moderater Konzentration beschrieben.[207, 208, 209] Dazu werden Lösemittel wie DMF oder DMSO auf der Heizplatte in eine Petrischale gegeben und die beschichteten Substrate unter die umgedrehten Petrischalen gelegt. Insbesondere unter Verwendung von DMF (z.B. 30  $\mu\text{L}$  unter einer Petrischale mit Innenvolumen 114  $\text{cm}^3$ ) zeigte sich, dass sich hierdurch Schichten mit großen Korndurchmessern herstellen lassen, die zu leistungsfähigen Solarzellen führen. Allerdings besitzt dieser Prozess eine geringe Reproduzierbarkeit, da die Aufnahme von Lösemitteln in die Perowskitschicht sehr stark von deren Rauheit abhängen kann, welche prozessbedingten Schwankungen unterworfen ist. Des Weiteren kann der zeitliche Verlauf der Lösemittelkonzentration nur schwer kontrolliert werden. Somit ist die Schichtbildung stark davon abhängig, wie, und zu welchem Zeitpunkt, die Proben unter die Petrischale gegeben werden.

In Abbildung 3.3 ist die Absorption von Schichten gezeigt, die unter verschiedenen Bedingungen von PbI<sub>2</sub> und MAI:MAcI zu MAPbI<sub>3</sub> umgesetzt wurden.

Der Vergleich der Ergebnisse zeigt, dass das Ausheizen bei 100 °C zwar einen Einfluss auf die optischen Eigenschaften der Proben hat, dieser jedoch den Kurvenverlauf nur begrenzt verändert. Anhand der Messungen an MAPbI<sub>3</sub>-Schichten und reinen PbI<sub>2</sub>-Schichten ist zu erkennen dass alle Absorptionsanteile bei Wellenlängen > 540 nm von der Perowskitphase stammen. Die beiden Schichten, die nach dem Aufbringen von MAI:MAcI nicht über Raumtemperatur erwärmt wurden (rote + schwarze Kurve), weisen eine erhöhte Absorption im blauen und UV-Bereich gegenüber den bei 100 °C ausgeheizten Schichten auf. Dies deutet auf teilweise un-reagierte PbI<sub>2</sub>-Anteile hin. Aufgrund der erhöhten Absorption zwischen 540 und 600 nm müssen sich jedoch die unausgeheizten Schichten darüber hinaus von den ausgeheizten Schichten unterscheiden. Bei diesen Unterschieden kann es sich z.B. um die Korngröße oder um schichtinterne Streuung handeln. Die Absorption einer Schicht, der gezielt während der Herstellung geringere Mengen MAI:MAcI beigefügt wurde (türkise Kurve) und die aus diesem Grund einen Überschuss von PbI<sub>2</sub> enthält, unterscheidet sich im Spektralbereich von 300 bis 500 nm, in dem PbI<sub>2</sub> absorbiert, kaum von der Referenz (blaue Kurve). Zwischen 600 und 700 nm ist die Absorption jedoch deutlich verringert. Dies bestätigt die Verringerung des MAPbI<sub>3</sub>-Anteils in der Schicht und zeigt, dass ein PbI<sub>2</sub>-Überschuss vornehmlich die Absorption in diesem Wellenlängenbereich begrenzt. Abgesehen von einer möglichen Verschlechterung der Ladungsträgertransporteigenschaften und einer Erhöhung der Rekombination in Schichten mit PbI<sub>2</sub>-Überschuss, verändert sich auf diese Weise auch die spektrale Fehlanpassung der Solarzellen. Vor allem Messungen unter Verwendung von Solarsimulatoren mit einer Abweichung vom AM 1.5-Solarspektrum im Bereich von 600 bis 700 nm wären somit fehleranfällig für einen Optimierungsprozess der MAPbI<sub>3</sub>-Schichtherstellung.

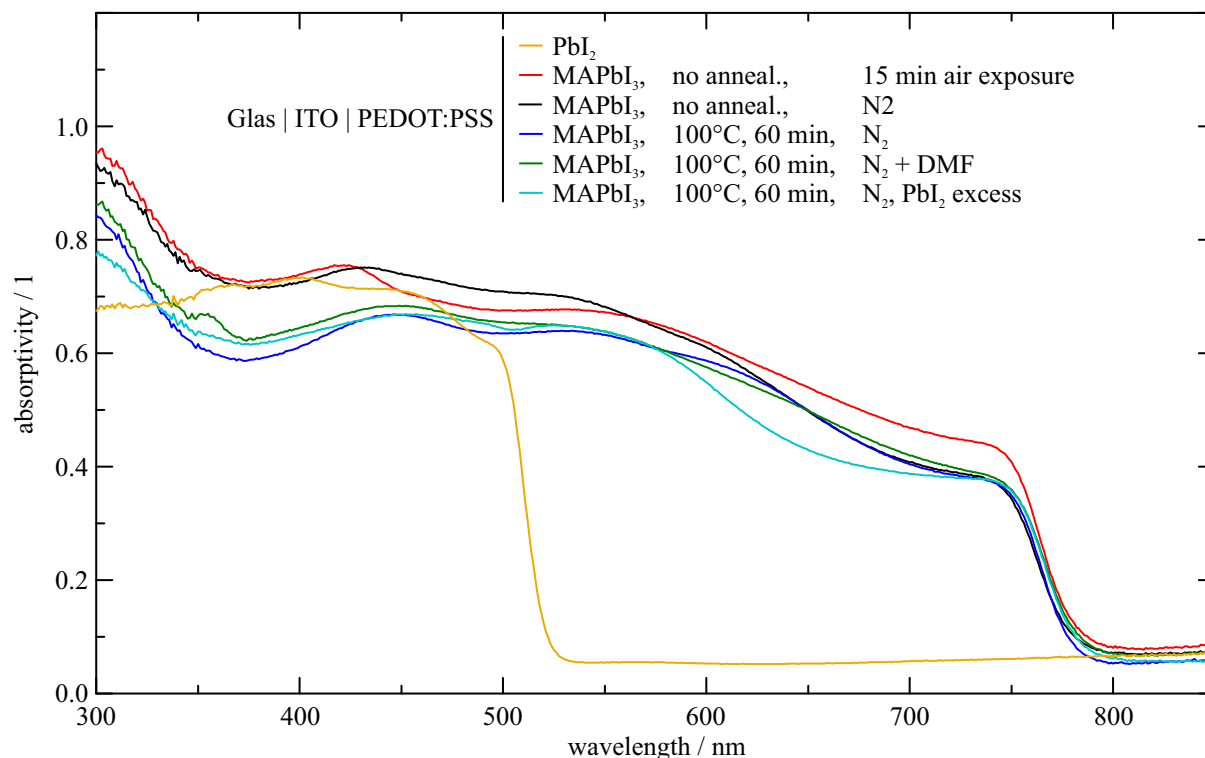


Abbildung 3.3: Mittels Ulbricht-Kugel gemessene Absorption verschiedener Schichten auf Glas | ITO | PEDOT:PSS-Substraten. Der Verlauf der Absorption dieser gemeinsamen Substratarchitektur wurde dazu als Offset abgezogen. Reines PbI<sub>2</sub> (gelb) besitzt eine scharfe Absorptionskante bei ca. 520 nm, während diese bei, mittels MAI:MACI umgesetzten, MAPbI<sub>3</sub>-Schichten bei ca. 780 nm liegt. Proben die nicht wärmebehandelt werden (rot+schwarz), setzen sich auch bei Raumtemperatur zu MAPbI<sub>3</sub> um. Deren Absorption ist gegenüber den ausgeheizten Proben, jedoch insbesondere im UV- und blau-grünen Bereich erhöht. Die bei 100 °C für 60 min ausgeheizten Proben (blau+grün) zeigen unter N<sub>2</sub>- sowie N<sub>2</sub>-DMF-Atmosphäre einen ähnlichen Kurvenverlauf. Eine Schicht die gezielt mit PbI<sub>2</sub>-Überschuss gefertigt wurde (türkis), zeigt eine verringerte Absorption im roten Bereich.

Die Zugabe von DMF, unter einer Petrischale mit der die Probe abgedeckt wurde (grüne Kurve), führt, im Gegensatz zu reiner N<sub>2</sub>-Umgebung (blaue Kurve), zu einer geringfügig erhöhten Absorption im Wellenlängenbereich unter 500 nm, die durch Veränderung der Kornmorphologie und -größe zu erklären ist (vgl. Kap. 4.1)

Um den Schichtumsetzungsprozess möglichst nur von den Beschichtungsparametern abhängig zu machen, hat sich bewährt, anstelle von Zugabe von Lösemittel, nur die Proben mit kleinen Petrischalen (Innenvolumen ca. 5 cm<sup>3</sup>) abzudecken. So wird möglicherweise vom Herstellungsprozess in der Schicht verbleibendes DMSO, sowie flüchtige Gase die bei Erwärmung von MAPbI<sub>3</sub> entstehen können, wie beispielsweise Methylamin, genutzt, um eine Umgebung zu schaffen, in der Kornwachstum- und -entwicklung stattfinden kann.[210, 211]. Durch diesen

Prozess zeigen die Schichten vorteilhafte, große Kristallitdurchmesser (vgl. Kap. 4.1) und eine hohe Reproduzierbarkeit ihrer Eigenschaften zur Solarzellherstellung.

### 3.2 Herstellung, Optimierung und Charakterisierung von Perowskit-Solarzellen

In der Literatur gibt es teilweise widersprüchliche Berichte zur idealen Stöchiometrie von  $\text{MAPbI}_3$  als aktiver Schicht in Solarzellen. Insbesondere ein geringfügiger Überschuss von  $\text{PbI}_2$  gegenüber MA in den Absorberschichten von Solarzellen wird oftmals als hilfreich zum Erreichen von hohen Wirkungsgraden beschrieben.[212, 213, 214] Dadurch ist die vollständige Vermeidung von nicht umgesetztem  $\text{PbI}_2$  kein geeigneter Optimierungsparameter für die Solarzellherstellung. In den weiteren Versuche werden die Optimierungen der einzelnen Beschichtungsparameter und der Nachbehandlung anhand einer planaren Solarzellenarchitektur mit organischen Transportschichten durchgeführt. Neben der Verwendung einer Schicht aus [6,6]-Phenyl-C71-Buttersäuremethylester ( $\text{PC}_{71}\text{BM}$ ) hat sich die Verwendung einer in der Literatur beschriebenen flüssigprozessierten Anpassungsschicht aus Bathocuproin (BCP) bewährt.[215] Die Entwicklung des  $\text{MAPbI}_3$ -Herstellungsprozesses wird im Folgenden, soweit nicht anderweitig spezifiziert, einheitlich anhand dieses Schichtstapels (ITO | PEDOT:PSS |  $\text{MAPbI}_3$  |  $\text{PC}_{71}\text{BM}$  | BCP | Ag) durchgeführt.<sup>4</sup>

Dazu werden  $\text{PbI}_2$ -Schichtdicken von 150 und 175 nm verwendet. Die entsprechenden  $\text{PbI}_2$ -Beschichtungen (3 bzw. 4 mm/s Vortriebsgeschwindigkeit) zeigen gegenüber dickeren Schichten ein vorteilhaftes Trocknungsverhalten, mit geringer Breite inhomogener Randbereiche. Zur weiteren Optimierung wird die Beschichtung der Substrate durch Spincoating von MAI:MAcI durchgeführt, da sich damit deutlich einfacher Beschichtungsvariationen einzelner Substrate durchführen lassen. Hierzu werden alle Substrate vor Beginn der Beschichtung auf der ITO-freien Glasseite mittels Glasschneider angeritzt und an dieser Stelle nach Deposition von PEDOT:PSS und  $\text{PbI}_2$  geteilt. Anschließend werden auf die vereinzelt Substrate der Größe 16 x 16 mm<sup>2</sup> per Spincoating die weiteren Schichten aufgetragen. Dies ist in Abbildung 3.4 schematisch dargestellt.

Der Einfluss der in Abbildung 3.1 gezeigten Randbereiche auf die hergestellten Solarzellen, kann ausgeschlossen werden, indem mehrere Reihen (z.B. 2 x 4 Einzelsubstrate, s. Abb. 3.4a)

<sup>4</sup> Standardprozess: PEDOT:PSS,  $\text{PbI}_2$  : 250 250 g/L in DMSO, gefiltert mit 0,2µm PTFE-Filter, + 1 Vol.%, v = 3;4 mm/s, Spaltabstand 70 µm, 80 µL pro 32 mm Substratbreite, 60 °C; MAI:MAcI: 9:1 (wt:wt), 40 g/L in IPA; Anschließendes Ausheizen bei 100 °C für 60 min;  $\text{PC}_{71}\text{BM}$ : Lösung 20 g/L in Chlorbenzol, Spincoating, 40 µL pro 256 mm<sup>2</sup>; Schritt 1: 1000 RPM, 10 s, 1000 RPM/s, Schritt 2: 4000 RPM, 30 s, 1000 RPM/s. BCP: Lösung 0,5 g/L in Ethanol, Spincoating, 60 µL pro 256 mm<sup>2</sup>; 4000 RPM, 20 s, 1000 RPM/s. Ag: Thermische Vakuumdeposition ca. 2 Å/s, d = 100 nm.

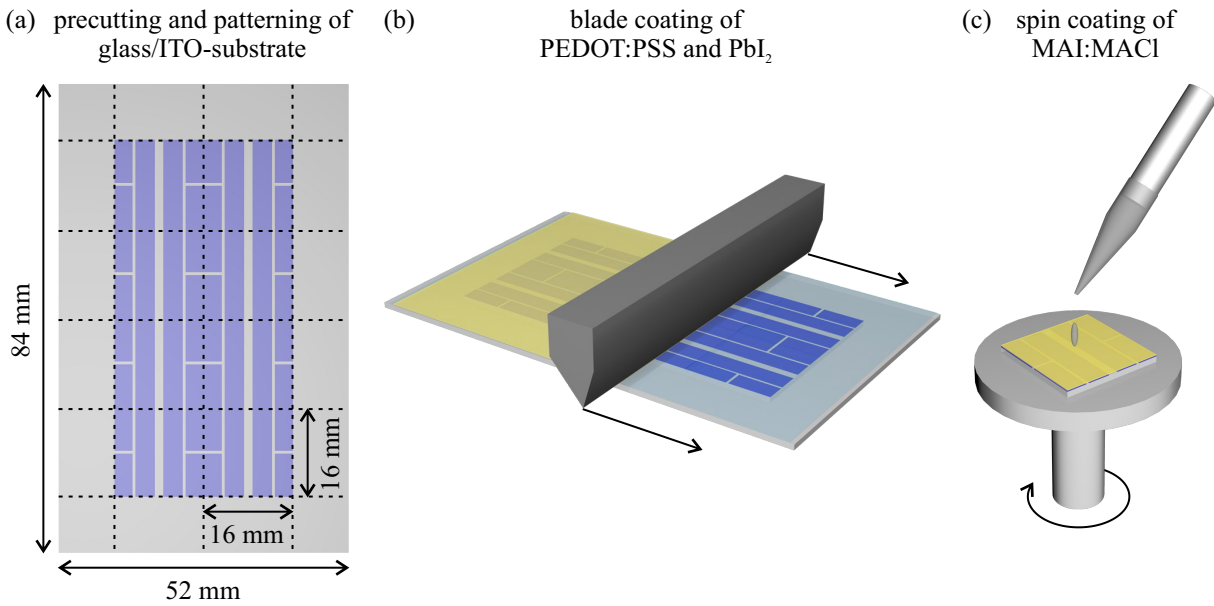


Abbildung 3.4: (a) Entwickeltes Substratlayout zur kombinierten Filmzieh- und Spincoating-Herstellung von MAPbI<sub>3</sub>-Schichten. Vor-, Nachlauf- und Randbereiche erlauben die Entfernung von inhomogen beschichteten Teilen des Substrats. Vor Prozessbeginn wird das Substrat vorgeritzt (rote Markierung), was dessen Teilung nach der Filmziehbeschichtung ermöglicht. (b) Beim Filmziehverfahren werden nacheinander PEDOT:PSS- und PbI<sub>2</sub>-Schichten hergestellt und das beschichtete Substrat anschließend in Einzelsubstrate zerteilt. (c) Per Spincoating wird MAI:MACl aufgetragen und durch Ausheizen mit der darunter liegenden PbI<sub>2</sub>-Schicht zu MAPbI<sub>3</sub> umgesetzt. Abschließend erfolgt die Spincoating-Beschichtung von PC<sub>71</sub>BM und BCP. (Abbildungen basierend auf eigener Masterarbeit [157])

gemeinsam beschichtet werden und die Beschichtungsänderer auf dafür vorgesehenen Randstreifen fallen. Dadurch besitzen die Einzelsubstrate nach Abscheidung von PEDOT:PSS und PbI<sub>2</sub> (Abb. 3.4b) keine signifikanten Schichtdickegradienten durch Randbereiche. Dies ist besonders für die nachfolgende Spincoating-Beschichtung der getrennten Einzelsubstrate mit MAI:MACl (Abb. 3.4c) entscheidend, da hierbei dieselbe Materialmenge auf allen Substratbereichen abgeschieden wird. Dickegradienten der PbI<sub>2</sub>-Schicht innerhalb der Einzelsubstrate würden deshalb zu unterschiedlichen Zusammensetzungen der MAPbI<sub>3</sub>-Schicht innerhalb der vier Solarzellenpixel führen. Die Zusammensetzung der Perowskitschicht soll lediglich durch die Rotationsparameter der Beschichtung bestimmt werden, weshalb einheitlich eine Immersionszeit der MAI:MACl-Lösung von 5 s verwendet wird, in der sich die aufgebrauchte Lösung auf dem Substrat verteilen kann. Unmittelbar nach diesem Beschichtungsschritt werden die Substrate, typischerweise für 60 min bei 100 °C, auf einer Heizplatte zu MAPbI<sub>3</sub>-umgesetzt. Die anhand eines Farbumschlags von hellgelb zu braun beobachtbare Umsetzung erfolgt dabei innerhalb von ca. 5-10 s, weshalb der Großteil der verbleibenden Ausheizdauer als Schichtreifungs- und Kristallisationsprozess betrachtet werden kann. Die anschließende Beschichtung mit PC<sub>71</sub>BM



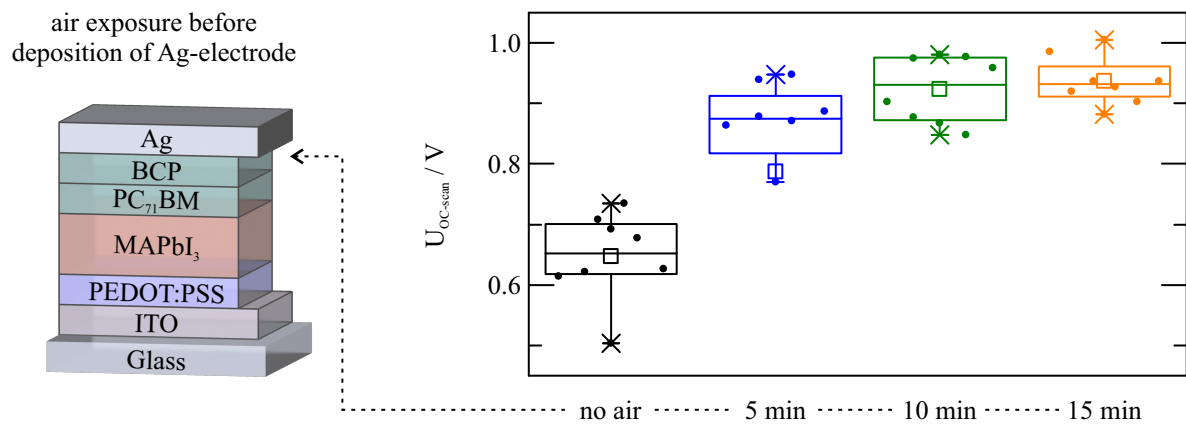


Abbildung 3.5: Einfluss der Luftexposition von MAPbI<sub>3</sub>-Solarzellen, vor Deposition der oberen Silberkathode, auf die Leerlaufspannung der Bauteile. Erst durch eine Expositionsdauer von ca. 15 min wird anschließend die zu erwartende Leerlaufspannung von ca. 1 V erreicht.

und BCP erfolgt ebenfalls per Spincoating, ohne weitere thermische Behandlung. Die anschließend per Vakuumverdampfung abgeschiedenen 100 nm dicken Ag-Elektroden komplettieren die Solarzellen.

Als entscheidender Prozessparameter der Herstellung des verwendeten Solarzellstacks (ITO | PEDOT:PSS | MAPbI<sub>3</sub> | PC<sub>71</sub>BM | BCP | Ag) hat sich die kurzzeitige Exposition der Solarzellen an Luft vor dem Aufdampfen der Kathode erwiesen. In Abbildung 3.5 ist die Abhängigkeit der, aus JU-Kennlinien extrahierten, Leerlaufspannung U<sub>OC-scan</sub> von der Dauer der Luftexposition dargestellt.

Erst wenn die Solarzellen während der Herstellung ca. 15 min an Luft gebracht werden, bevor die Silberelektrode abgeschieden wird, erreichen diese die volle zu erwartende Leerlaufspannung von ca. 1 V. Ein ähnlicher Effekt wurde 2018 von Yao et al. beschrieben und der Oxidation und einer damit einhergehenden Erhöhung der Austrittsarbeit von PCBM zugeordnet.[216] Trotz dieses nützlichen Effekts darf die Zeitdauer an Luft nicht zu lang gewählt werden, da Luftfeuchte den hygroskopischen Perowskit schädigen und zu unerwünschten Effekten und Veränderungen während der Vermessung und Lagerung der Solarzellen führen kann. Aus diesem Grund wird als Teil der Herstellungsprozedur der Solarzellen die mechanische Entfernung der Schichten am Substratrand für diesen Oxidationsschritt genutzt. Dabei wird einheitlich die Zeitdauer von 15 min Luftexposition beibehalten.

Zur Optimierung von Beschichtungsparametern, die zur Herstellung der MAPbI<sub>3</sub>-Schichten im Zwei-Schritt-Verfahren geeignet sind, wird zunächst die dünnere der beiden vorausgewählten PbI<sub>2</sub>-Schichtvariationen (ca. 150 nm) verwendet und die Menge des darauf abgeschiedenen MAI:MAcI Gemischs variiert. In Abbildung 3.6 sind Solarsimulator-Messergebnisse von

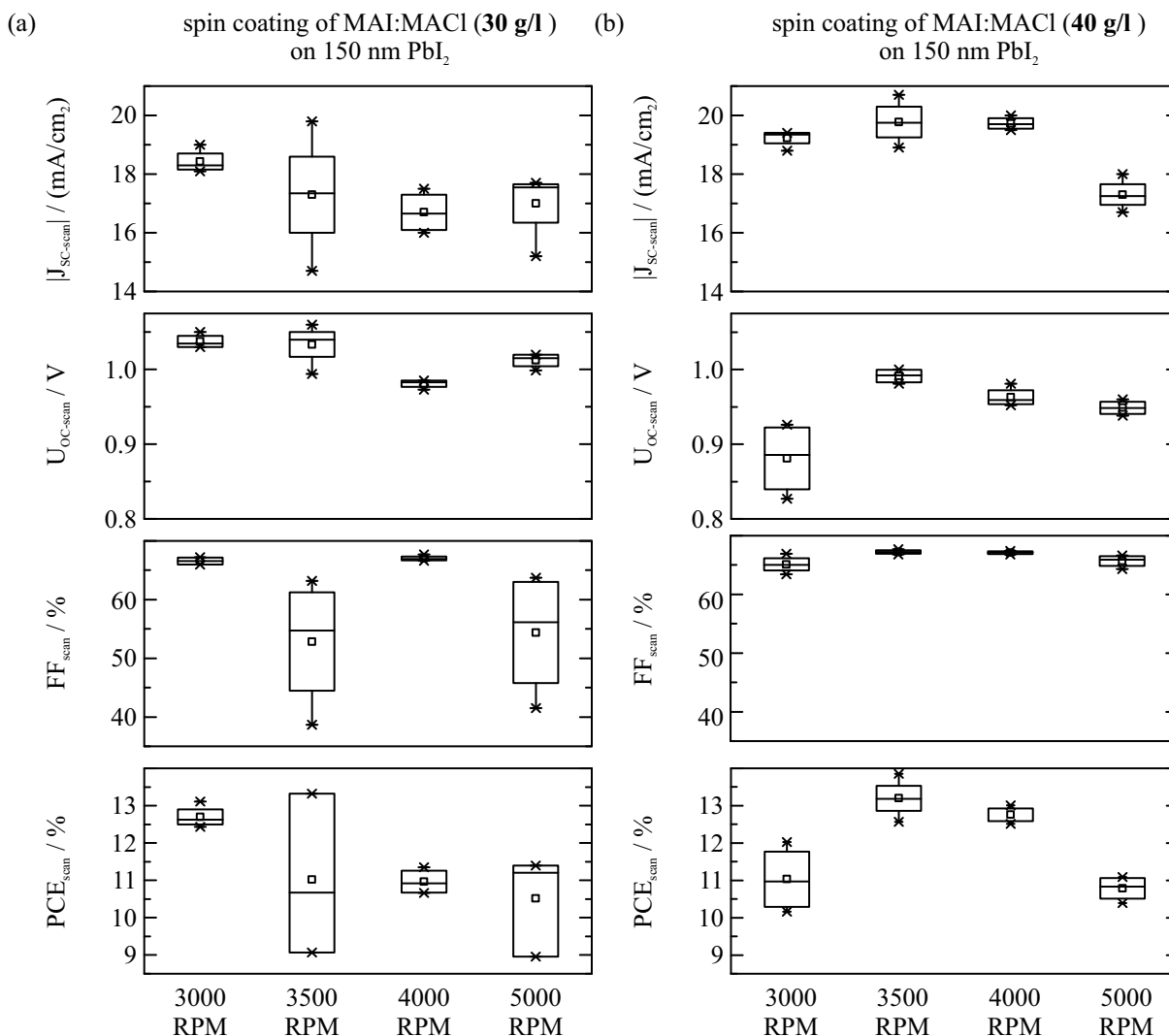


Abbildung 3.6: (a) Durch JU-Kennlinien extrahierte Kenngrößen von Solarzellen, die mit einer MAI:MACl Lösung der Konzentration 30 g/L und vier verschiedenen Spinoating-Geschwindigkeiten hergestellt wurden. Die besten Wirkungsgrade werden für 3000 RPM und 3500 RPM erreicht. Durch Erhöhung der Drehgeschwindigkeit nehmen sowohl  $J_{SC-scan}$  als auch  $U_{OC-scan}$  ab, was zu einer Verringerung des Wirkungsgrads führt. (b) Die gleiche Versuchsreihe, mit einer erhöhten Lösungskonzentration von 40 g/L, führt zu einem klaren Optimum der Rotationsgeschwindigkeit (3500 RPM). Dabei werden Wirkungsgrade von ca. 13-14 % mit geringer Streuung erzielt.

MAPbI<sub>3</sub>-Solarzellen gezeigt, die mittels verschiedener MAI:MACl-Lösungskonzentrationen und Spinoating-Geschwindigkeiten, unter Verwendung von ca. 150 nm dicken PbI<sub>2</sub>-Schichten hergestellt wurden.

Alle gezeigten Kenngrößen  $J_{SC-scan}$ ,  $U_{OC-scan}$ ,  $FF_{scan}$  und  $PCE_{scan}$  wurden aus JU-Kennlinien der Solarsimulatorenmessung (s. Kap. 2.5) extrahiert. Durch die unterschiedlich stark ausgeprägte Messhysterese, die unter anderem von der Scangeschwindigkeit abhängig ist, darf insbesondere der so berechnete Wirkungsgrad  $PCE_{scan}$  nicht als Absolutwert verwendet werden. Die aus den

Kennlinien extrahierten Parameter erlauben jedoch einen qualitativen Vergleich von Solarzellen und darauf basierende Prozessoptimierung.

Abbildung 3.6a zeigt Variationen der abgeschiedenen MAI:MACl-Menge unter Verwendung einer 30 g/L Lösung und Abbildung 3.6b zeigt die entsprechenden Ergebnisse basierend auf einer höher konzentrierten Lösung von 40 g/L. Die Verringerung der MAI:MACl-Menge die mit der  $\text{PbI}_2$ -Schicht reagiert, erfolgt durch Erhöhung der Spincoating-Geschwindigkeit.

Der Vergleich von  $\text{PCE}_{\text{scan}}$  bei Nutzung der Konzentration 30 g/L ergibt kein eindeutiges Optimum. Der höchste Einzelwert von  $\text{PCE}_{\text{scan}}$  von 13,4 % wird jedoch durch die Beschichtung mit 3500 RPM erreicht. Höhere Drehgeschwindigkeiten führen zu einer deutlichen Verschlechterung von  $\text{J}_{\text{SC-scan}}$  sowie  $\text{U}_{\text{OC-scan}}$  während weiterhin teilweise hohe Werte von  $\text{FF}_{\text{scan}}$  um 70 % gemessen werden. In diesen Fällen ist die Menge von MAI:MACl vermutlich unzureichend für die gegebene Menge  $\text{PbI}_2$ , was zu einer unvollständigen Umsetzung und verbleibende  $\text{PbI}_2$ -Bereiche in der Schicht führt (vgl. Abb. 3.2).

Bei Verwendung einer 40 g/L konzentrierten MAI:MACl Lösung ist ein klares Optimum der Solarzellenkenngrößen bei Spincoating mit 3500 RPM zu erkennen (Abb. 3.2b). Während ein hoher Füllfaktor von über 70 % mit allen vier Beschichtungsparametern erreicht wird, sind Leerlaufspannung und Kurzschlussstromdichte bei der Beschichtung mit 3500 RPM maximal. Dies spricht für eine optimale Umsetzung der 150 nm dicken  $\text{PbI}_2$ -Schicht mit diesem Parameter, während nach der Beschichtung mit 3000 RPM vermutlich ein Überschuss von MAI:MACl in, bzw. auf der Schicht verbleibt. Entsprechend könnten bei Verwendung von 4000 RPM und 5000 RPM Reste von unreaktiertem  $\text{PbI}_2$  vorliegen. Neben dem dadurch beeinflussten Kornwachstum können Präkursorreste die Lichtabsorption verringern sowie den Ladungstransport in der Absorberschicht der Solarzelle verschlechtern. Des Weiteren kann eine Veränderung der effektiven Austrittsarbeit der Schichtoberfläche zu einer verschlechterten energetischen Anpassung zwischen den Schichten führen (vgl. Kap. 4.4).

Die hohe Streuung der Kenngrößen bei Verwendung von niederkonzentrierter MAI:MACl-Lösung (30 g/L) könnte, neben zufälligen Abweichungen oder Prozessfehlern, für einen Einfluss der initialen Kristallisation an der Grenzfläche zwischen  $\text{PbI}_2$  und MAI:MACl Lösung sprechen. Bereits vor Beginn der Rotation ist eine Verfärbung des Substrats von hellgelb ( $\text{PbI}_2$ ) zu hellbraun zu sehen, was durch initiale Bildung von  $\text{MAPbI}_3$  an der Grenzfläche verursacht wird. Die Verwendung höherer Lösungskonzentration von 50 g/L ist problematisch, da es dabei bereits zu deutlichen Einflüssen des initialen Kontaktbereichs zwischen MAI:MACl-Lösung und  $\text{PbI}_2$  kommt (Kaffeeringeffekt).

Da mit der 40 g/L-Lösung der höchste mittlere und maximale Wirkungsgrad pro Variation erreicht wird sowie die Streuung der Messergebnisse ausreichend gering ist, wird im Folgenden diese Konzentration beibehalten.

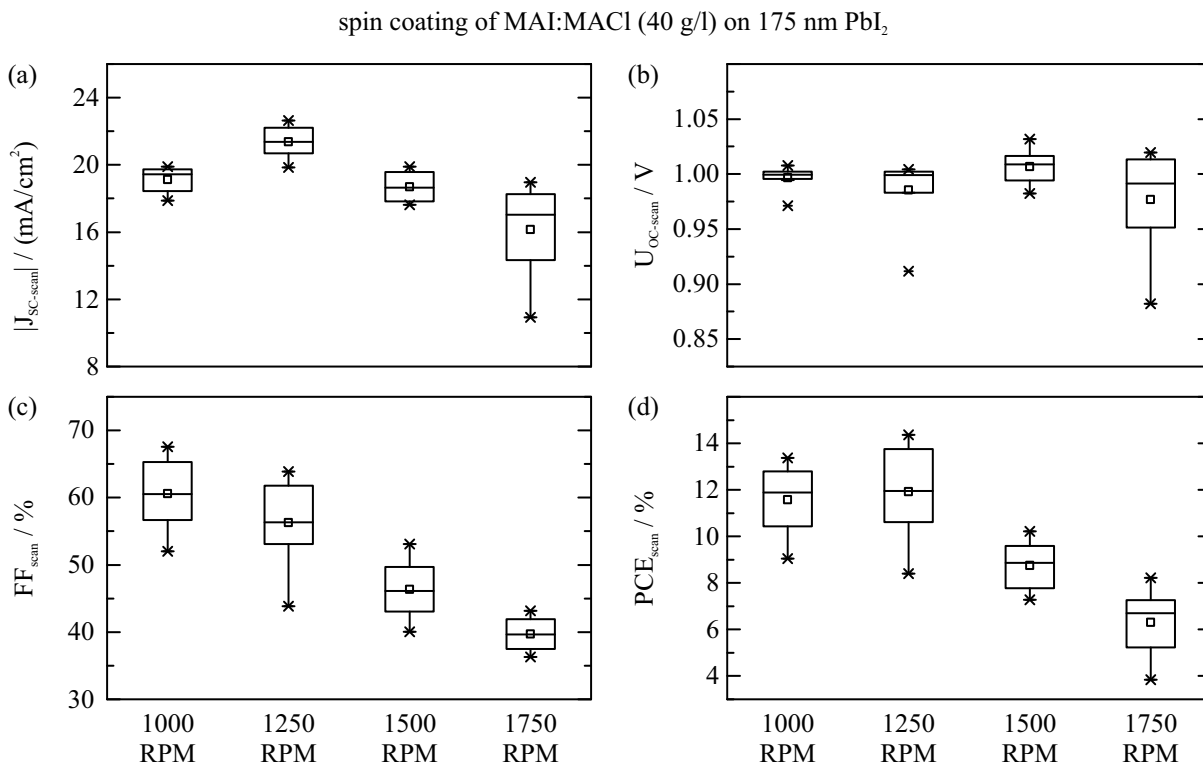


Abbildung 3.7: Kenngrößen der Solarzellen die aus ca. 175 nm dicken  $\text{PbI}_2$ -Schichten mittels 40 g/L-Lösungen von MAI:MACl hergestellt werden (8 Solarzellenpixel pro Variation). (a) Die Kurzschlussstromdichten zeigen ein klares Optimum mit bis zu  $22,6 \text{ mA}/\text{cm}^2$  bei der Beschichtung mit 1250 RPM, während (b) die Leerlaufspannung in allen Variationen weitgehend unverändert bleibt ( $U_{\text{SC-scan}} = 1,0 \text{ V}$ ). (c) Die höchsten Füllfaktoren werden mit 1000 RPM erreicht und verringern sich mit zunehmender Drehgeschwindigkeit. (d) Dies führt zu maximalen Wirkungsgraden von bis zu 14,4 % durch Beschichtung mit 1250 RPM.

Bei Verwendung der vergleichsweise dünnen  $\text{PbI}_2$ -Schichten von ca. 150 nm Dicke erreichen die Solarzellen somit gute Füllfaktoren von bis zu 67 % und Leerlaufspannungen von ca. 1 V. Dennoch ist der Wirkungsgrad durch moderate Kurzschlussstromdichten von ca.  $20 \text{ mA}/\text{cm}^2$  begrenzt. Die angestrebte optimale  $\text{MAPbI}_3$ -Schichtdicke von ca. 300 nm wird durch die Verwendung des zweiten vorausgewählten  $\text{PbI}_2$ -Beschichtungsprozesses ( $175 \pm 25 \text{ nm}$ ) nahezu erreicht (s. Gl. 3.3). In Abbildung 3.7 sind die Ergebnisse der entsprechenden Beschichtungsoptimierung mittels 40 g/L-Lösungen von MAI:MACl gezeigt.

Im Vergleich zur Beschichtung der dünneren  $\text{PbI}_2$ -Variation (ca. 150 nm) sind, mit der hier gezeigten Variation (ca. 175 nm), deutlich höhere Kurzschlussstromdichten von bis zu  $22,6 \text{ mA}/\text{cm}^2$  zu erreichen (Abb. 3.7a). Ein Optimum des erreichten Wirkungsgrads wird hier bei 1250 RPM erreicht. Insbesondere das klare Maximum der Kurzschlussstromdichten zeigt, dass in diesem Bereich die  $\text{MAPbI}_3$ -Umsetzung ein Optimum erreicht.

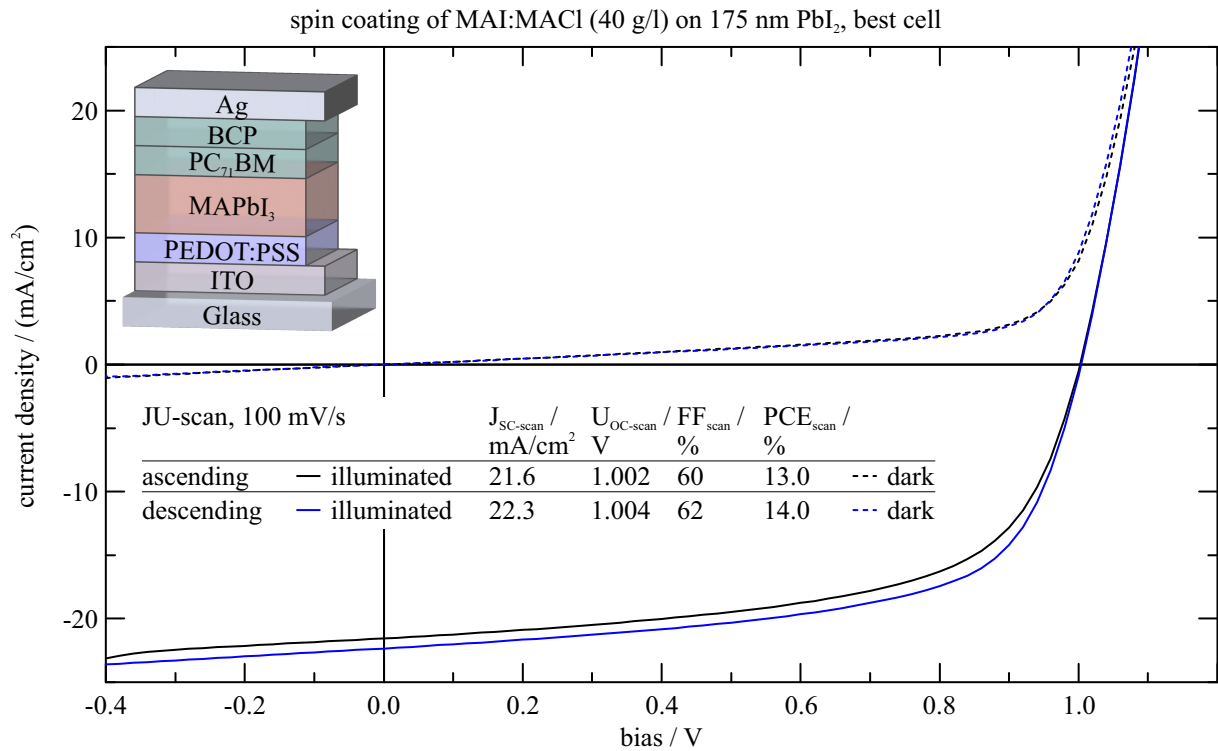


Abbildung 3.8: JU-Kennlinien unter Beleuchtung (durchgängige Linien) und im Dunkeln (gestrichelte Linien), der besten Solarzelle der vorherigen Versuchsreihe (Abb. 3.7) sowie Kenngrößen der Messungen. Abhängig von der Messrichtung ergeben sich hysteretisch verschiedene Werte der Kurzschlussstromdichte und des Wirkungsgrades.

Die Leerlaufspannungen der Solarzellen (Abb. 3.7(b)) scheint weitgehend unabhängig vom Grad dieser Umsetzung zu sein und es werden mit diesem Schichtstapel typische Werte von ca. 1,0 V erreicht. Die gezeigten Kenngrößen wurden anhand von JU-Scans, mit einer Messgeschwindigkeit von ca. 266 mV/s, in absteigender Richtung (1,2 V bis  $-0,4$  V) bestimmt, was zu einem Einfluss von hysteretischem Verhalten führen kann. Durch langsamere Messgeschwindigkeiten kann dieser Einfluss oftmals verringert werden. In Abbildung 3.7 sind die JU-Kennlinien der Solarzelle mit initial höchstem Wirkungsgrad, der in Abbildung 3.7 gezeigten Versuchsreihe, in beiden Messrichtungen zu sehen.

Zur Aufnahme dieser Kennlinien wird die initiale Messung mit einer moderaten Scangeschwindigkeit von 100 mV/s, zunächst in aufsteigender und anschließend in absteigender Messrichtung, wiederholt. Die Dunkelkennlinien zeigen, anhand eines signifikanten Strombetrags in Rückwärtsrichtung, dass die Transportschichten in dieser Betriebsrichtung mangelhafte Selektivität besitzen. Da die PEDOT:PSS-Schicht durch hohe p-Dotierung einen metallähnlichen Kontakt bildet, kann diese einen solchen selektiven Ladungstransport nicht gewährleisten.

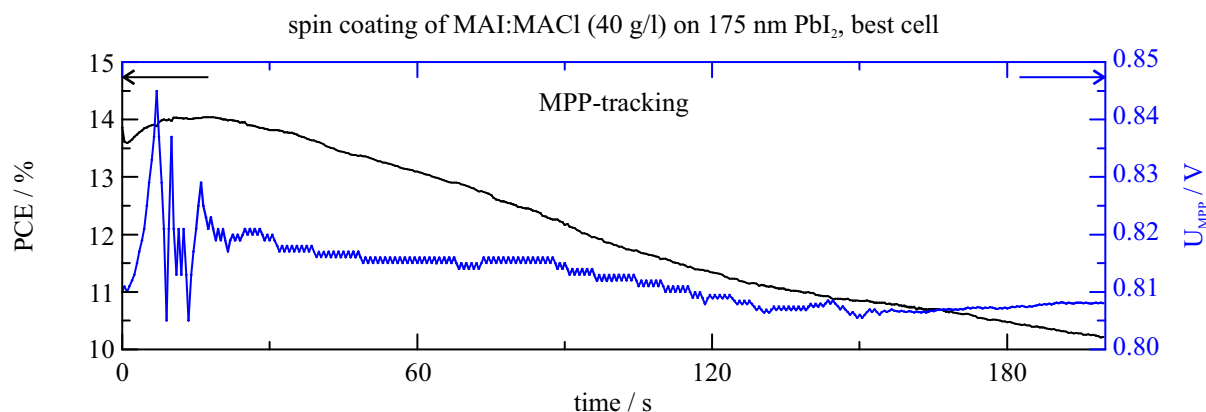


Abbildung 3.9: MPP-Tracking-Messung der Solarzelle deren JU-Kennlinien in Abbildung 3.8 zu sehen sind. Nach anfänglicher Zunahme des Wirkungsgrads auf ca. 14 % nimmt dieser im Verlauf der Messung deutlich ab.

Der Füllfaktor von ca. 60 % liegt unterhalb von, mit vergleichbaren planaren PEDOT:PSS Architekturen erreichten, Werten von ca. 75 %, die in der Literatur beschrieben werden.[215, 217, 216] Dies spricht für vergleichsweise hohe Rekombinationsverluste in der  $\text{MAPbI}_3$ -Schicht, die oftmals mit geringen durchschnittlichen Korngrößen einhergehen.[218, 153]

Während die Kennlinien im Dunkeln weitgehend deckungsgleich bleiben, zeigen die Hellkennlinien eine deutliche Differenz im Betrag des Photostroms. Leerlaufspannung und Füllfaktor bleiben dagegen nahezu unverändert. Neben den hysteretischen Einflüssen durch Veränderung der Messspannung kann eine entsprechende Entwicklung ebenso unter Beleuchtung durch Beleuchtungseffekte (light soaking) auftreten.[219] Die im Anschluss durchgeführte MPP-Tracking-Messung (Abb. 3.9) zeigt, dass anfänglich der messbare Wirkungsgrad unter Anstieg der MPP-Spannung zunimmt. Allerdings wird nach ca. 15 s ein Maximum von ca. 14 % erreicht und der Wirkungsgrad nimmt anschließend über mehrere Minuten kontinuierlich ab.

Diese zeitliche Entwicklung könnte, neben einer durch Beleuchtung ausgelösten Veränderung, oder permanenter Degradation der Perowskitschicht, durch mobile ionischen Spezies wie  $\text{I}^-$  oder  $\text{MA}^+$  verursacht werden. Sind diese Ionen nicht im Kristallgitter gebunden, so könnte unter Anlegen der externen Messspannung von ca. 810 mV eine Ladungsträgeranhäufung stattfinden und diese den Kontakt zu den Transportschichten modifizieren.[220]

Eine schnelle Veränderung der MPP-Spannung bzw. des MPP-verfolgten Wirkungsgrads steht in vielzähligen, im Rahmen dieser Arbeit hergestellten, Solarzellen in Verbindung mit Missverhältnissen der Präkursoren. Diese können durch gezielte Herstellungsvariationen oder ungewollte Prozessschwankungen verursacht werden. Ein Überschuss von MAI bzw. MACl führt oftmals zu Kennlinien mit vielversprechenden Kenngrößen, die allerdings eine starke Messhysterese aufweisen, als auch im MPP-Tracking abnehmende Wirkungsgrade erzielen.

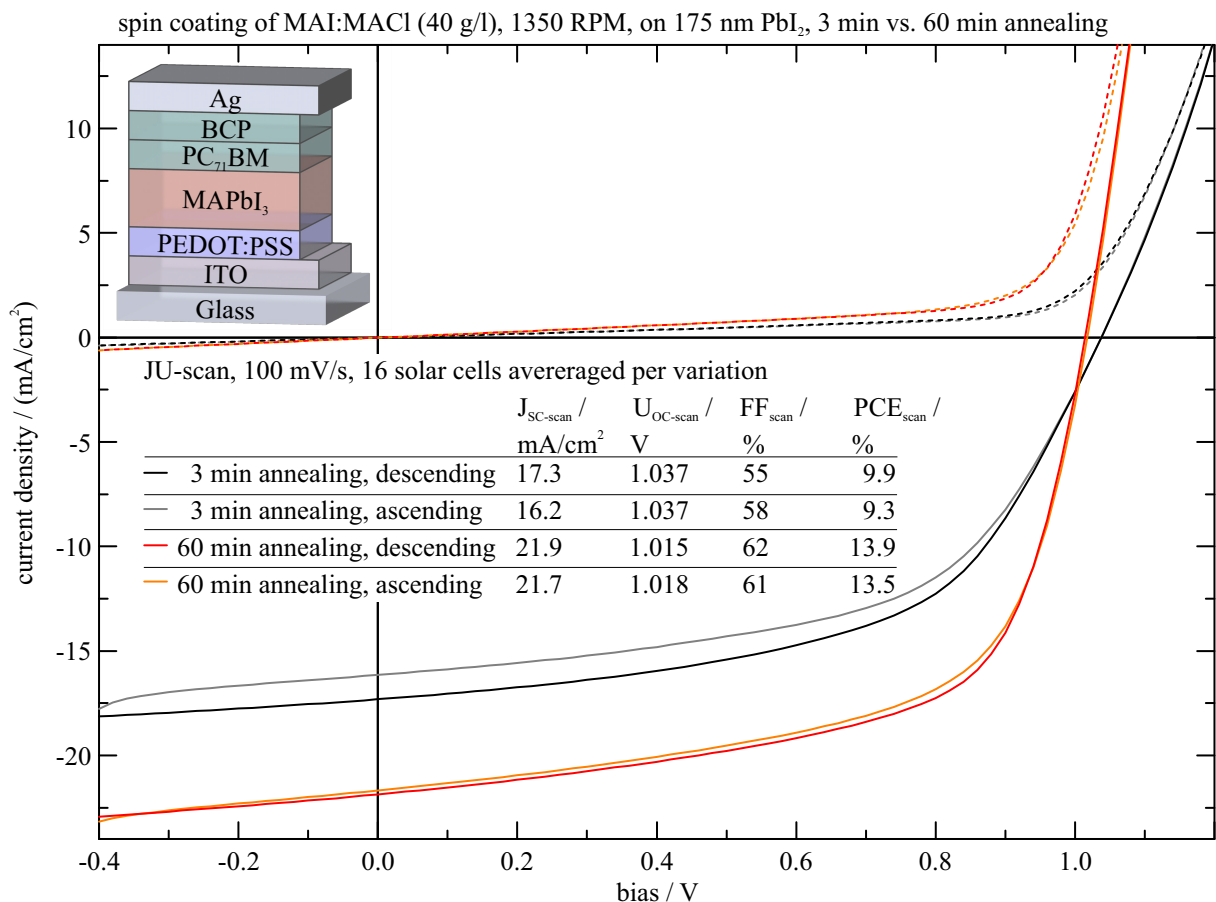


Abbildung 3.10: Gegenüberstellung von gemittelten Hell- (durchgängig) und Dunkelkennlinien (gestrichelt) von Solarzellen, die bei der Herstellung der Perowskitschicht 3 min (schwarz, grau) und 60 min (rot, orange) bei 100 °C ausgeheizt wurden. Die Solarzellen mit kurz ausgeheizten MAPbI<sub>3</sub>-Schichten zeigen im Mittel eine deutlich verringerte Stromdichte, eine leicht erhöhte Leerlaufspannung, stärkere Hysterese und verringerte Füllfaktoren, gegenüber den lang ausgeheizten Proben. Dies führt zusammengenommen zu deutlich höheren Wirkungsgraden der Solarzellen die länger ausgeheizt wurden.

Eine solche hohe Messhysterese und eine insgesamt geringe Stabilität der Perowskit-Solarzellen ist ebenfalls bei der Vermessung von Solarzellen zu beobachten, die nur kurze Zeit ausgeheizt wurden. In Abbildung 3.10 ist der Vergleich von 3 min und 60 min ausgeheizten Proben, mit ansonsten identischer Herstellung zu sehen.

Um zufällige Prozessschwankungen als Ursache von Abweichungen auszuschließen, werden hier die arithmetischen Mittelwerte der JU-Kennlinien von jeweils 16 Solarzellen verwendet. Dabei werden die Messungen jeweils in absteigender und aufsteigender Messrichtung mit einer Geschwindigkeit von 100 mV/s durchgeführt. Zwischen den 3 min und 60 min ausgeheizten Proben sind einige wesentliche Unterschiede zu erkennen: Die kurz ausgeheizten Proben besitzen deutlich geringere mittlere Kurzschlussstromdichten von ca. 17 mA/cm<sup>2</sup>. Darüber hinaus

ist die Messhysterese der Hellkennlinien dieser Variation deutlich höher, als die der lang ausgeheizten Proben. Letztere besitzen ebenfalls einen ca. 6 % höheren Füllfaktor. Dagegen ist die Leerlaufspannung der kurz ausgeheizten Proben um ca. 20 mV erhöht, was zusammengenommen zu deutlich verringerten Wirkungsgraden  $PCE_{scan} < 10\%$  der entsprechenden Solarzellen gegenüber  $PCE_{scan} = 14\%$  der lang ausgeheizten Solarzellen führt.

Diese Unterschiede könnten durch eine unvollständige Umsetzung der Ausgangsmaterialien nach 3-minütiger Temperaturbehandlung verursacht werden. Weiterhin könnte die Defektdichte der kurz ausgeheizten Schichten selbst nach vollständiger Umsetzung von  $PbI_2$  und MAI:MACl zu  $MAPbI_3$  erhöht sein gegenüber länger ausgeheizten Proben. Sowohl durch unvollständige Umsetzung, als auch durch erhöhte Defektkonzentrationen, könnten Grenzflächen der Kristallite andere elektronische Eigenschaften besitzen.

Da der Phasenübergang (tetragonal, kubisch) von  $MAPbI_3$  mit ca.  $55\text{ }^\circ\text{C}$  sehr nahe an der Betriebstemperatur der Solarzellen liegt, spielt die Temperatur nicht nur während des Herstellungsvorgangs, sondern auch für die Vermessung der Perowskit-Solarzellen eine wichtige Rolle. Die Mobilität von Ionen im Kristallgitter ist ebenfalls unmittelbar von der Temperatur abhängig.[221] Durch eine Verfolgung des MPP bei gleichzeitiger Veränderung der Solarzellentemperatur lässt sich eine Korrelation zwischen Solarzellenwirkungsgrad und Temperaturänderungen erkennen. Das Ergebnis einer solchen Versuchsreihe ist in Abbildung 3.11 zu sehen. In diesem Experiment wird die untersuchte Solarzelle auf einem dazu entwickelten Peltier-elementaufbau am Solarsimulatorenmessplatz angebracht und zunächst auf  $0\text{ }^\circ\text{C}$  abgekühlt. Anschließend wird die MPP-Messung gestartet und zum Zeitpunkt  $t = 0\text{ s}$  die Temperaturregelung auf  $10\text{ }^\circ\text{C}$  eingestellt. Zu den jeweils markierten Zeitpunkten wird die Temperaturvorgabe in Schritten von 10 K erhöht. Im Bereich des zu erwartenden Phasenübergangs erfolgt eine feinere Abstufung von 5 K. Nach Vermessung bei  $80\text{ }^\circ\text{C}$  wird die Temperaturregelung ausgeschaltet und die Solarzelle kühlt über 3 min auf ca.  $35\text{ }^\circ\text{C}$  ab.

Der Verlauf des MPP-verfolgten Wirkungsgrads zeigt zunächst einen positiven Temperaturkoeffizienten bis  $30\text{ }^\circ\text{C}$  und die Solarzelle erreicht einen Wirkungsgrad von 14,3 %. Bei höheren Temperaturen nimmt der Wirkungsgrad jedoch deutlich ab und sinkt bis  $80\text{ }^\circ\text{C}$  auf unter 12 %. Bei Temperaturen über  $40\text{ }^\circ\text{C}$  oszilliert die geregelte Temperatur, aufgrund der geringen Wärmekapazität der Warmseite des Peltieraufbaus und der Solarzelle, um ca.  $\pm 1\text{ K}$ , was sich in einer entsprechenden Oszillation des gemessenen Wirkungsgrads widerspiegelt. Während des unregelmäßigen Abkühlens der Probe steigt der Wirkungsgrad wieder innerhalb von 3 min von 12 % auf 13,4 %.

Da sich mit dem verwendeten Aufbau nur die Temperatur der Glasseite der Solarzelle einregeln lässt und die  $MAPbI_3$ -Schicht gleichzeitig durch die Solarsimulatorbestrahlung erwärmt wird, lässt sich in dieser Messung nicht exakt bestimmen zu welchem Zeitpunkt der Phasenübergang



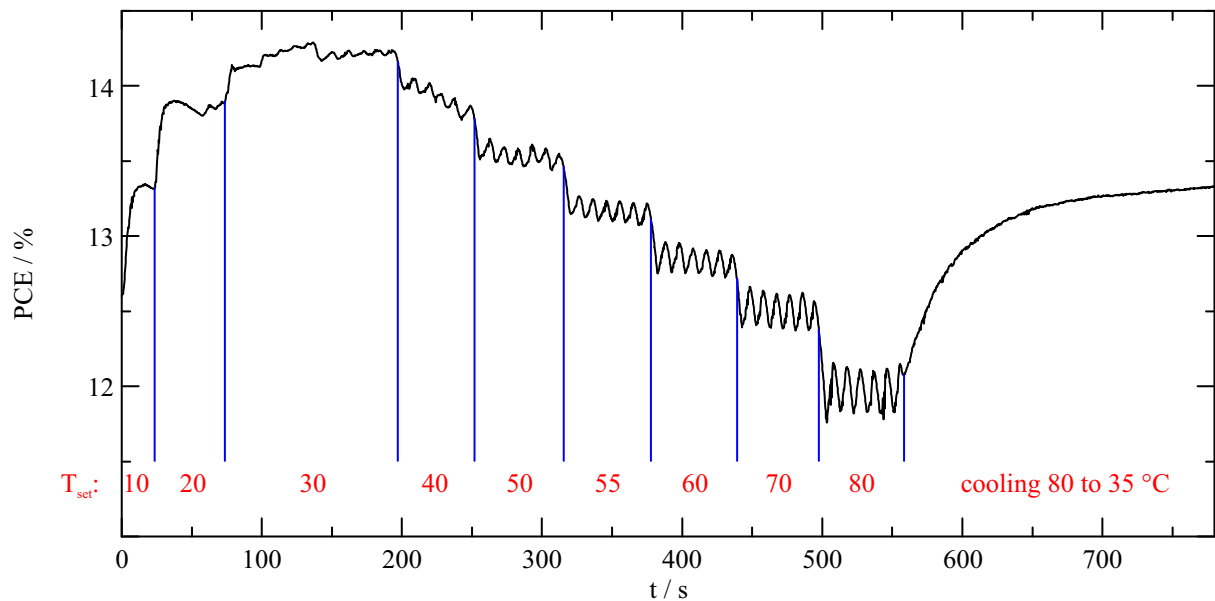


Abbildung 3.11: Messung der Temperaturabhängigkeit des Wirkungsgrads von MAPbI<sub>3</sub>-Solarzellen. Die Solarzelle wird dazu am Solarsimulatormessplatz mittels Peltierelementregelung auf 0 °C abgekühlt und unter Beleuchtung eine kontinuierliche MPP-Messung durchgeführt. Zum Zeitpunkt t = 0 s wird die Regelung schrittweise auf die angegebenen Temperaturwerte eingestellt. Nach Verbesserung bis 30 °C verschlechtert sich der Wirkungsgrad bei weiter zunehmender Temperatur deutlich. Beim anschließenden Abkühlen stellt sich dieser weitgehend wieder her.

der Schicht stattfindet. Zudem kann dieser, insbesondere in Dünnschichten nicht einer festen Temperatur zugeordnet werden. Durch Verspannungen und Defekte können verschiedene Phasen bis zu Temperaturen deutlich über  $T_C$  koexistieren.[114]

Um eine Vergleichbarkeit der Messungen zu gewährleisten, sollte der Messhalter zur Solarzellenmessung eine stabile Temperatur besitzen, was z.B. dadurch erreicht werden kann, dass der Halter für längere Zeit vor der Messung unter dem Solarsimulator beleuchtet wird.

Um die Kurzschlussstromdichten und Wirkungsgrade, die in den verschiedenen Versuchsreihen erreicht werden, einzuordnen, kann die exakte Bandlücke der hergestellten MAPbI<sub>3</sub>-Schichten dienen. In der Literatur werden typischerweise Werte von ca. 1,5 bis 1,6 eV angegeben, die allerdings von der exakten Stöchiometrie und von Kristalldefekten beeinflusst werden.[154, 222, 223] Solche Defekte treten aufgrund der hohen Dichte von Grenzflächen besonders häufig in Dünnschichten auf. Anhand der zuvor gezeigten Absorptionsmessung (Abb. 3.3) lässt sich die Bandlücke auf 1,55 bis 1,65 eV ( $750 \leq \lambda \leq 800$  nm) abschätzen. Die Energiedifferenz der Zustände, über die Absorption bzw. strahlende Rekombination stattfinden kann, lässt sich genauer anhand der Elektrolumineszenz bestimmen, solange die entsprechende Bauteilarchitektur dies zulässt. Abbildung 3.12 zeigt eine solche Messung anhand einer modifizierten Solarzellenarchi-

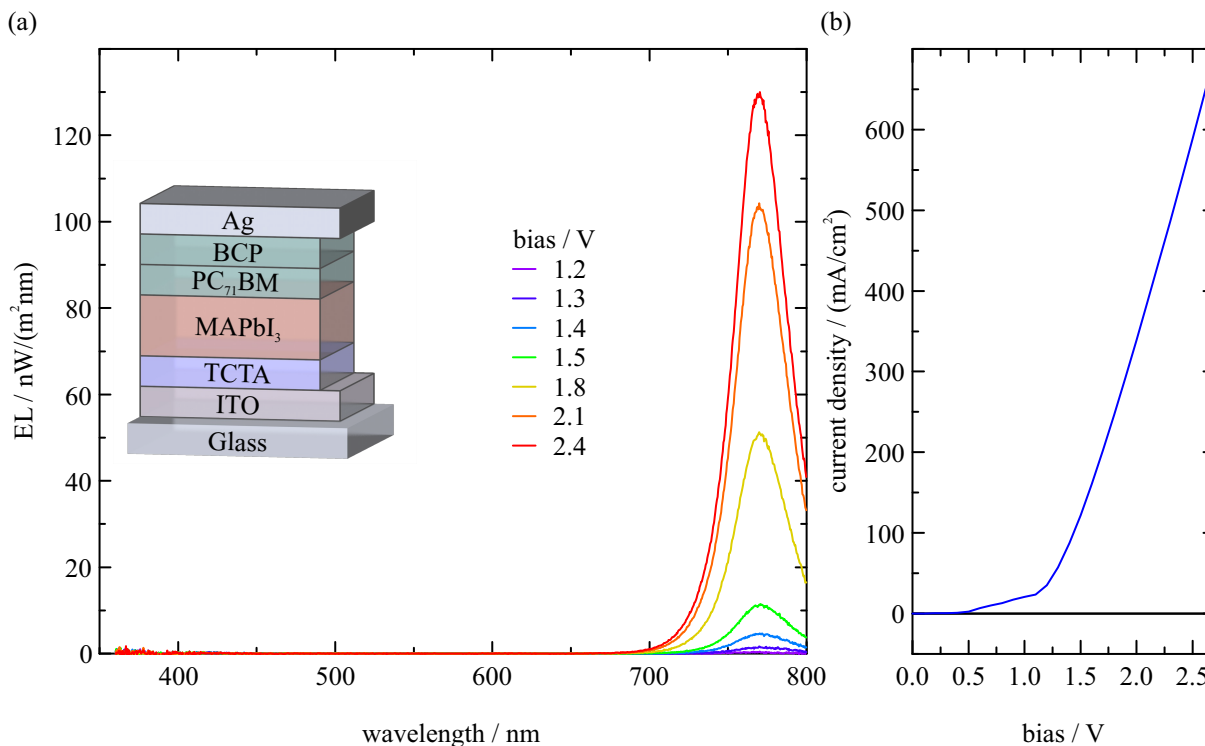


Abbildung 3.12: (a) Elektrolumineszenz der MAPbI<sub>3</sub>-Schicht der gezeigten Solarzellenarchitektur bei Betriebsspannungen zwischen 1,2 und 2,4 V. Die Emission mit Maximum um 770 nm ist ab 1,3 V zu messen und entspricht einer Bandlücke von 1,61 eV. (b) Stromdichte-Spannungs-Kennlinie der als Leuchtdiode betriebenen Perowskit-Solarzelle.

tektur, in der PEDOT:PSS durch den organischen Lochleiter Tris(4-carbazoyl-9-ylphenyl)amin (TCTA) ersetzt wurde.

Von der veränderten Lochtransportschicht abgesehen, wird hierbei derselbe optimierte Herstellungsprozess mit 60-minütigem Ausheizschritt verwendet wie zuvor (vgl. Abb. 3.10). Ab einer Spannung von ca. 1,3 V beginnt die Solarzelle als Leuchtdiode um den Spitzenwert von 770 nm zu emittieren. Dies entspricht einer Photonenenergie von 1,61 eV und liegt damit etwas höher als in gängigen Literaturangaben. Da sich die Absorptionskante, selbst durch gezielte Veränderung des Verhältnisses von PbI<sub>2</sub> und MAI:MAcI, mit dem verwendeten Herstellungsprozess kaum verändert (vgl. Abb. 3.3), kann dies jedoch nicht auf die Stöchiometrie zurückzuführen sein. Stattdessen könnten durch das mittels MAcI verbesserte Kristallwachstum geringere Defektdichten erreicht werden und damit mögliche Rekombinationszentren nahe Leitungs- und Valenzband vermieden werden (s. Kap. 2.1).

Die geringe Einsatzspannung von 1,3 V entspricht sehr genau dem Potentialäquivalent ( $\Delta E / e$ ) zur Energiedifferenz (ca. 1,2 eV) zwischen den Fermi-niveaus von TCTA ( $-5,4$  eV) und PC<sub>71</sub>BM ( $-4,2$  eV).[224, 225] Die JU-Kennlinie zeigt, dass ab ca. 1,2 V Einsatzspannung Elektronen

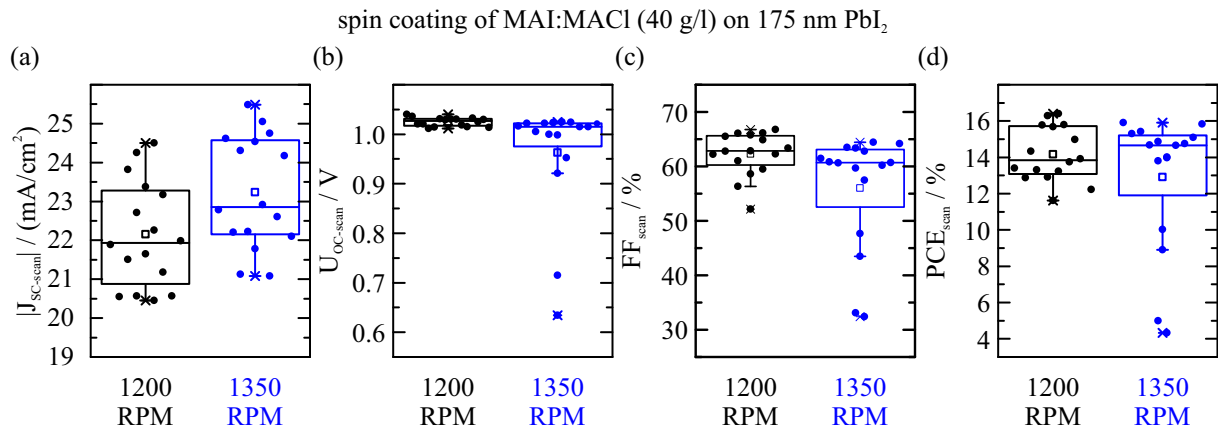


Abbildung 3.13: Kenngrößen von jeweils 16 MAPbI<sub>3</sub>-Solarzellen der optimierten Zwei-Schritt-Herstellungsprozedur (175 nm PbI<sub>2</sub>, MAI:MACI Spincoating 1200 RPM) und einer Variation davon (1350 RPM). Alle Solarzellen wurden auf Einzelsubstraten desselben PbI<sub>2</sub>-beschichteten Substratstreifens hergestellt, um eine hohe Vergleichbarkeit zu garantieren. (a) Die höchsten Werte der Kurzschlussstromdichten werden mit geringfügig verringerter MAI:MACI-Menge (Beschichtungsparameter 1350 RPM) gemessen, während (b) die besten Leerlaufspannungen mit größeren Mengen MAI:MACI (1200 RPM) erreicht werden. (c) Das Optimum der Füllfaktoren wird ebenfalls durch Beschichtung mit 1200 RPM erreicht, (d) was insgesamt zu Wirkungsgraden von ca. 13-16 % führt.

effizient durch einen entsprechenden Tunnelkontakt aus der PC<sub>71</sub>BM-Schicht in die MAPbI<sub>3</sub>-Schicht injiziert werden.

Basierend auf der nun genau bestimmten Bandlücke von 1,61 eV beträgt die maximal erreichbare Kurzschlussstromdichte (nach Shockley und Queisser) unter Verwendung dieser Absorberschicht ca.  $J_{SC} = 25 \text{ mA}/\text{cm}^2$  und die maximale Leerlaufspannung  $U_{OC} = 1,32 \text{ V}$ . [26, 27]

Damit scheinen die entwickelten Solarzellen bereits eine hervorragende Absorption und EQE zu besitzen. Dabei wird jedoch nicht die Messgenauigkeit der Solarsimulatorenmessung (s. Kap. 2.5), oder Ungenauigkeit der durch die strukturierten Elektroden definierten, aktiven Fläche einbezogen. Ein solcher Fehler zeigt sich anhand der in Abbildung 3.13 gezeigten Ergebnisse einer weiteren Verfeinerung der MAI:MACI-Beschichtungsparameter.

Dazu werden jeweils 16 Solarzellen desselben PbI<sub>2</sub>-filmziehbeschichteten Substrats verglichen. Die Kurzschlussstromdichten der Solarzellen zeigen teilweise unrealistisch hohe Werte, die nahe dem zuvor diskutierten theoretischen Maximum nach Shockley und Queisser von ca.  $25 \text{ mA}/\text{cm}^2$  bei  $E_g = 1,61 \text{ eV}$  liegen. Dies lässt in Verbindung mit moderaten Füllfaktoren vermuten, dass in den Solarzellen Ladungsträger von außerhalb der durch die Elektrodenstrukturierung definierten aktiven Fläche, zu den Kontakten geleitet werden. Da dieser Einfluss aufgrund der symmetrischen Elektrodenstruktur einheitlich für alle Solarzellen ist, bleibt ein qualitativer Vergleich der Kenngrößen dennoch zulässig.

Trotz Verwendung desselben, zuvor mit PEDOT:PSS und  $\text{PbI}_2$  beschichteten Substrats treten mit beiden gezeigten MAI:MACI-Beschichtungsvarianten Streuungen der Wirkungsgrade von ca.  $\pm 10\%$  bzw.  $\pm 12\%$  (relativ, 25-75 % Kriterium) auf. Die Leerlaufspannung bleibt weitgehend konstant ( $U_{\text{OC-scan}} = 1\text{ V}$ ) und weist nur geringe Streuung auf. Kurzschlussstromdichten und Füllfaktoren zeigen dagegen in beiden Fällen hohe Streuungen und gegenläufige Tendenzen. Die gemessenen Kennlinien besitzen die höchsten Photoströme nach Beschichtung mit geringen MAI:MACI-Mengen (Variation 1350 RPM) während die höchsten Werte der Füllfaktoren nach Beschichtung mit 1200 RPM erreicht werden.

### 3.3 Quantitative Messung des Photostroms

Die Überschätzung der Photoströme von Solarzellen kann verhindert werden, indem eine Schattenmaskierung verwendet wird. Zur Verwendung einer solchen Verschattung muss deren Fläche allerdings exakt mit der aktiven Fläche übereinstimmen. Durch eine Maske, die kleiner als die aktive Fläche ist, kann ein Überschätzen der Photostromdichte ausgeschlossen werden. Dabei stellen jedoch die gemessenen Kennlinien eine Parallelschaltung dieser beleuchteten Solarzellenfläche und der unbeleuchteten Fläche dar. Aus diesen Gründen sowie aufgrund des mit einer Maskenpositionierung- und -ausrichtung verbundenen Mehraufwands, wird für Solarzellen nur in Einzelfällen eine solche maskierte Absolutwertmessung durchgeführt.

In Abbildung 3.14 sind die mit Maskierung und langsamer Scangeschwindigkeit aufgenommenen JU-Kennlinien, der besten Solarzelle aus dem zuletzt gezeigten Versuch, zu sehen.

Durch die Maskierung und langsame Vermessung mit  $100\text{ mV/s}$  verringert sich die Kurzschlussstromdichte um ca.  $18\%$  (relativ), der gemessene Wirkungsgrad aber nur um ca.  $5\%$  (relativ). Dies führt wiederum zu einer Steigerung des Füllfaktors auf ca.  $73\%$ . All dies bestätigt die Vermutung, dass ohne Maskierung Zuleitung von photogenerierten Ladungsträgern, aus Bereichen außerhalb der definierten aktiven Fläche, stattfindet. Dieser Beitrag ist besonders hoch im Kurzschlussfall, führt aber auch im MPP zu der genannten 5-prozentigen Überschätzung des Wirkungsgrads. Als Ursache dieses unerwünschten Strombeitrags der unmaskierten Messungen kommt insbesondere die Zuleitung über die unstrukturierte PEDOT:PSS-Schicht infrage, die durch den Einfluss von DMSO bei der  $\text{PbI}_2$ -Abscheidung hochleitfähig werden kann.[226] Damit könnten Ladungsträger aus umliegenden Bereichen, an denen die Silberkathode über die aktive Fläche hinausgeht (vgl. Kap. 2.3) zugeführt werden.

Der Vergleich von Kennlinienmessungen am Tag der Solarzellenherstellung und deren Wiederholung nach ca. 72 h zeigt, dass in dieser Zeit kaum Veränderungen der Solarzellen auftreten. Lediglich die Leerlaufspannung verringert sich um ca.  $30\text{ mV}$ , was z.B. an geringfügigen Veränderungen der Grenzflächen durch ionischer Diffusion innerhalb der Perowskitschicht liegen

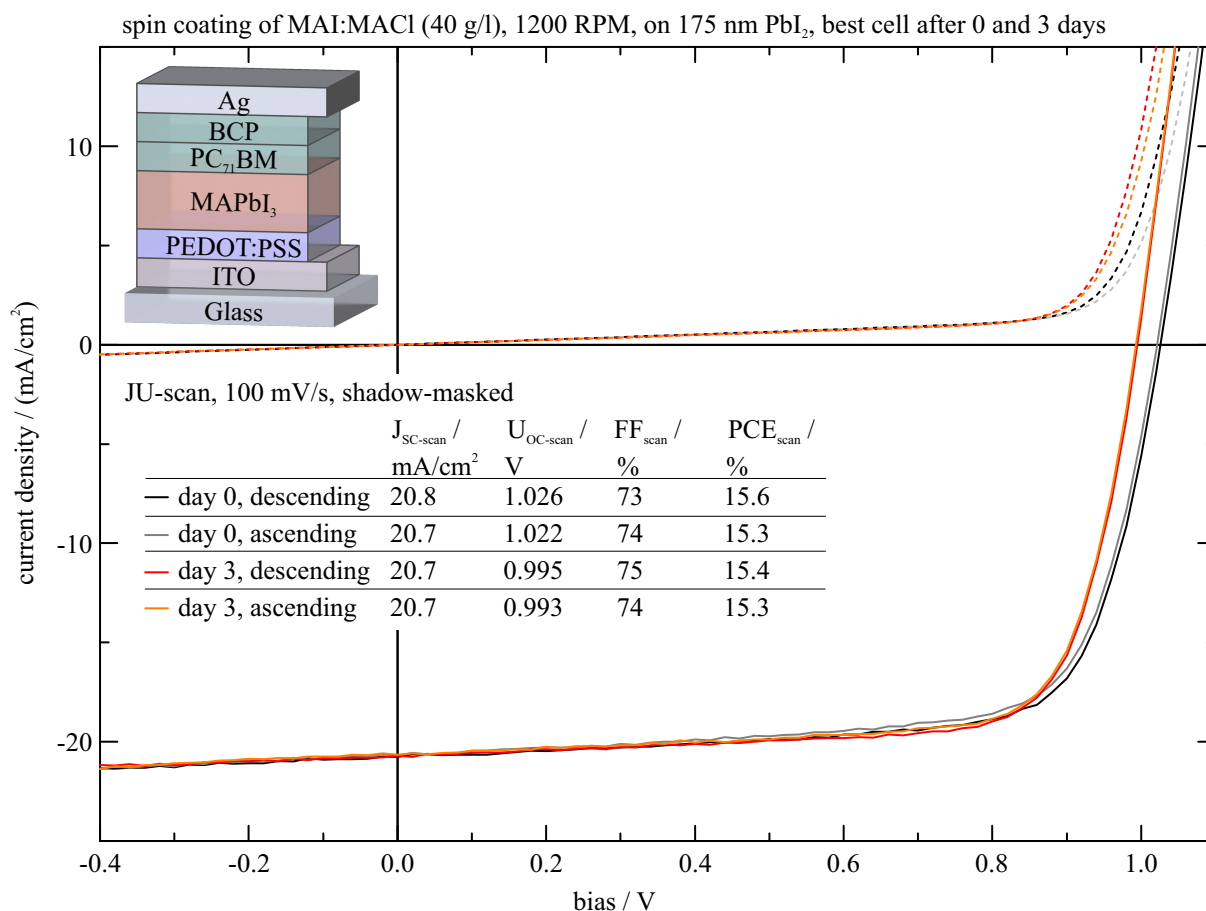


Abbildung 3.14: JU-Kennlinien der optimierten Solarzellen am Tag der Herstellung (schwarz+grau) und nach ca. 72 h (rot+orange). Durch die verwendete Schattenmaskierung wird ein Überschätzen der Stromdichten ausgeschlossen. Dadurch verringert sich im Vergleich zu den unmaskierten Messungen mit hoher Messgeschwindigkeit in Abbildung 3.13 die Kurzschlussstromdichte, allerdings steigt der Füllfaktor auf hohe Werte von ca. 75 %. Alle Messungen zeigen eine sehr geringe Messhysterese, sowohl in Dunkel- als auch Hellkennlinien. Die Kenngrößen der Solarzelle verändern sich nach unbeleuchteter Lagerung (72 h unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre) nur geringfügig.

könnte. Im Bereich des MPP um 0,8 V wird beim Durchlaufen der Messspannung nahezu derselbe Photostrom von ca.  $18 \text{ mA}/\text{cm}^2$  extrahiert, was zu vergleichbaren Wirkungsgraden um 15,4 % führt.

Da trotz der langsamen Messgeschwindigkeit von 100 mV/s hysteretische Effekte eine Rolle spielen könnten, ist weiterhin eine MPP-verfolgte Messung notwendig, um einen exakten Wirkungsgrad zu bestimmen. Wie in Abbildung 3.15 zu sehen, wird der Wirkungsgrad der Kennlinien durch den JU-Scan geringfügig überschätzt und der tatsächliche Wirkungsgrad liegt am Tag der Herstellung bei ca. 14,9 % und nach 3-tägiger Lagerung bei ca. 15,1 %.

Die eingeregelterte MPP-Spannung bleibt, im Gegensatz zur Leerlaufspannung der in Abbildung 3.14 dargestellten Kennlinienmessung, nahezu konstant bei ca. 801 mV an beiden Messzeit-

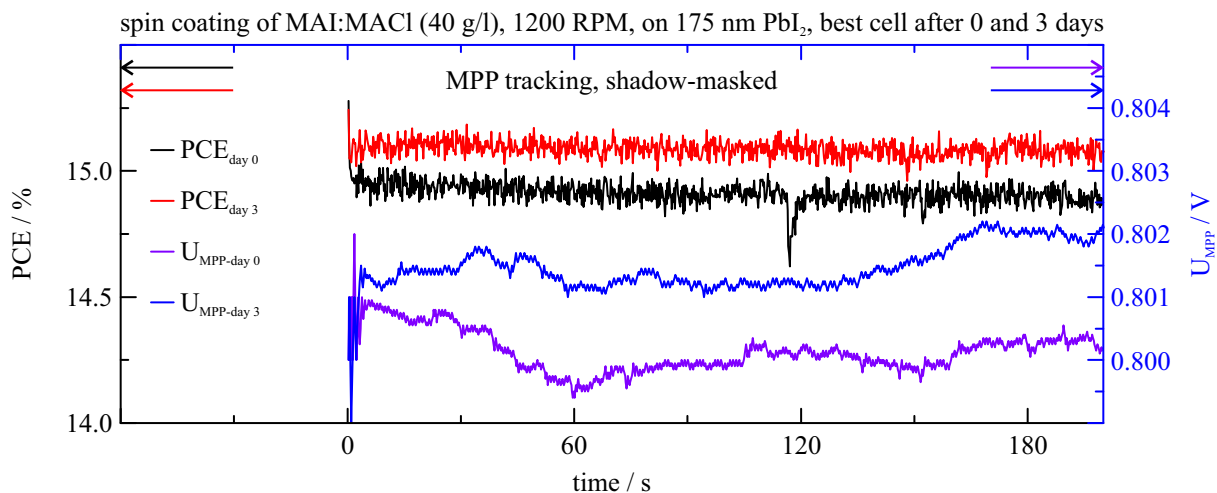


Abbildung 3.15: MPP-Tracking-Messungen die jeweils nach Aufnahme der in Abbildung 3.14 gezeigten Kennlinien erfolgte. Am Tag der Herstellung (schwarze Kurve) wird ein stabilisierter Wirkungsgrad von 14,9 %, drei Tage danach (rote Kurve) von 15,1 % gemessen. Die MPP-Spannung ist in beiden Fällen nahezu identisch und bleibt während der Messung weitgehend konstant ( $U_{\text{MPP}} = 801 \text{ mV}$ ).

punkten. Beide Messungen zeigen zu Beginn der Messung einen erhöhten Wirkungsgrad von ca. 15,3 %, der innerhalb der ersten 3 s der Messung auf den stabilisierten Wert abfällt. Dies könnte auf dieselben Ursachen zurückzuführen sein wie hysteretische Effekte der Kennlinienmessung.

Durch die Maskierung der Solarzellen kann die aktive Fläche, die zum Photostrom der Solarzelle beiträgt, nicht unter- und der Wirkungsgrad der Solarzelle dadurch überschätzt werden. Jedoch kann je nach Absorptionscharakteristik der Solarzelle eine spektrale Fehlanpassung (spectral mismatch) zwischen Solarzelle und Solarsimulator vorliegen. Da Solarsimulatoren niemals perfekt das Normspektrum wiedergeben können ist durch eine solche spektrale Fehlanpassung eine Überschätzung und Unterschätzung der Solarzellenkenngrößen möglich.

Aus diesem Grund muss zur quantitativen Bewertung der Photoströme und zur spektralen Anpassung zwischen Solarsimulator und Solarzelle die externe Quanteneffizienz der Solarzelle wellenlängenabhängig bestimmt werden. Basierend auf dieser Messung kann anschließend die Fehlanpassung zwischen Solarsimulatorbeleuchtung und Probe berechnet und die Intensität des Solarsimulators entsprechend korrigiert werden.

Dabei ist entscheidend die Solarzelle während der EQE-Messung in denselben Betriebszustand zu bringen, wie während der Solarsimulormessung. Dies gilt vor allem für die Ladungsträgerdichte, welche die Shockley-Read-Hall-Rekombination beeinflusst. Dazu kann die Solarzelle durch eine Biasbeleuchtung, die dieselbe Ladungsträgergenerationsrate in der aktiven Schicht erzeugt wie unter Solarsimulatorbeleuchtung, zusätzlich zur monochromatischen Messbeleuchtung bestrahlt werden.

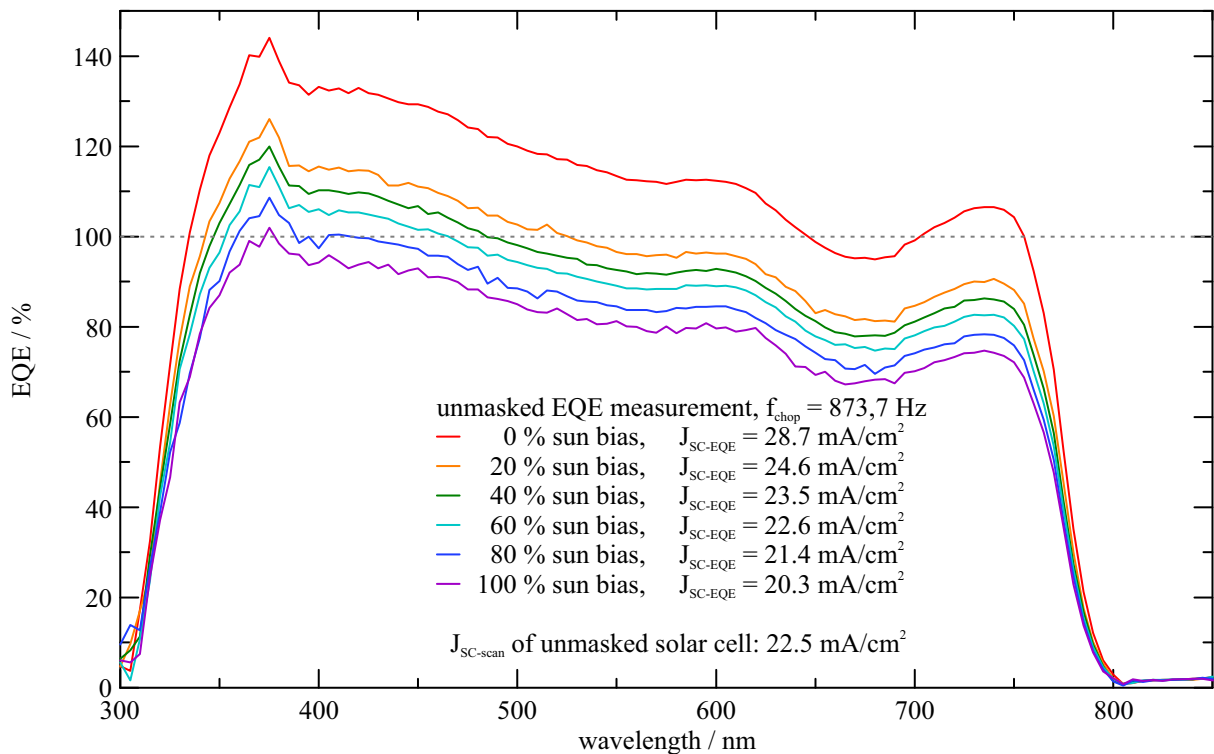


Abbildung 3.16: EQE-Messungen von unmaskierten MAPbI<sub>3</sub>-Solarzellen unter Verwendung des überstrahlenden Verfahrens. Die gesamte Probe wird dazu homogen durch den Messstrahl beleuchtet. Insbesondere mit geringer Biasbeleuchtung entstehen unplausible Messergebnisse von scheinbaren EQE-Werten über 100 %. Mit zunehmender Beleuchtungsstärke verringert sich dieser Einfluss, der durch Zuleitung von photogenerierten Ladungsträgern aus Bereichen, außerhalb der definierten aktiven Solarzellenfläche, verursacht werden könnte.

In Abbildung 3.16 sind die EQE-Messungen einer typischen MAPbI<sub>3</sub>-Solarzelle unter Verwendung von verschiedenen Bias-Bestrahlungsleistungsdichten von 0 bis 100 % Sonnenäquivalent (ASTM AM 1.5) dargestellt.

An diesem Messergebnis ist unmittelbar zu erkennen, dass zumindest allen Messungen mit Biasbeleuchtung von 0 bis 80 % ein Messfehler zugrunde liegt. Alle Messwerte über einer EQE von 100 % sind als unplausibel zu bewerten.

Eine Erklärung für diesen Fehler kann der Beitrag zum Photostrom aus Bereichen außerhalb der definierten aktiven Fläche der Solarzelle sein. Dieser Effekt wurde bereits in den vorangegangenen Solarsimulatorenmessungen beobachtet (vgl. Abb. 3.13 und 3.15). Dies ist im Besonderen bei Verwendung des EQE-Messprinzips mit Überstrahlung (Fläche homogener Messbeleuchtung > aktive Solarzellenfläche) problematisch. Da die Fehlerbeiträge zum Photostrom durch laterale Leitung von Transportschichten verursacht werden müssen, und diese wahrscheinlich höhere laterale Widerstände als die ITO- und Ag-Elektroden besitzen, könnte der Beitrag dieser Ladungsträger gerade im Schwachlichtfall zum Tragen kommen. Wie in den vorangegangenen

Messungen gezeigt, kann unter voller Solarsimulatorbeleuchtung der Fehler der Kurzschlussstromdichte bis zu 16 % betragen. Die Differenz der aus der EQE-Messung berechneten Kurzschlussstromdichte unter voller Biasbeleuchtung (AM 1.5-äquivalent) ( $20,3 \text{ mA/cm}^2$ ) und des aus JU-Kennlinienmessungen bestimmten Wertes ( $22,5 \text{ mA/cm}^2$ ) beträgt ca. 10 %.

Neben der unerwünschten Vergrößerung, der zum Photostrom beitragenden Schichtbereiche, könnte die Signalverarbeitung der Photostrommessung über Transimpedanzverstärker und anschließende Lock-In-Verstärkung in Perowskit-Solarzellen durch zeitdynamische Effekte, wie etwa kapazitive oder induktive Effekte, zu fehlerhaften Messergebnissen führen. Dies könnte eine Abhängigkeit des Messergebnisses von der Frequenz des optischen Choppers erzeugen. Weisen die  $\text{MAPbI}_3$ -Solarzellen ein kapazitives Verhalten auf, so muss die Integrations- und Einschwingzeit des Lock-In-Verstärkers geeignet gewählt werden.

Das Stromantwortverhalten der Perowskit-Solarzellen unter dynamischer Beleuchtung kann untersucht werden, indem die Solarzelle durch einen optischen Chopper beleuchtet und dabei der Kurzschlussstrom gemessen wird. Damit die Beleuchtung möglichst gut einem Rechtecksignal folgt, wird, wie im EQE-Messaufbau, das Chopperrad im Fokuspunkt einer Optik platziert. Dadurch wird der Übergang zwischen Hell und Dunkel durch kleine Drehwinkeldifferenzen des Rads erreicht und es entstehen wohldefinierte Phasen, mit und ohne Beleuchtung der Solarzelle. Zunächst wird der Messaufbau von jeglichem Außenlicht abgeschirmt und die Intensität der als Lichtquelle dienenden LED so eingestellt, dass ein zur EQE-Messung vergleichbarer Kurzschlussstrom von ca. 800 nA erzeugt wird. Die Strommessung wird mit einem Potentiostat ohne Lock-In-Verstärkung durchgeführt, um den Einfluss dieser Signalverarbeitung von der direkten Stromantwort der Probe zu trennen. Die Zeitverläufe der Solarzellenströme unter Verwendung verschiedener Chopperfrequenzen sind in Abbildung 3.17 zu sehen.

Um das Probenverhalten bei verschiedenen Chopperfrequenzen zu vergleichen wird die Zeitachse auf Perioden normiert dargestellt. Durch die mechanische Erzeugung der Beleuchtungsmodulation mittels Chopperrad ist garantiert, dass der, auf Perioden normierte, zeitliche Verlauf der Beleuchtungsintensität vollständig unabhängig von der Chopperfrequenz ist. Dadurch bleibt das Verhältnis von Übergangszeitraum und Periodendauer exakt erhalten. Die  $\text{MAPbI}_3$ -Solarzelle zeigt in dieser Messung ein kapazitives Verhalten, das bei geringen Chopperfrequenzen von unter 100 Hz zu verringerten Auswirkungen auf die Form der Kennlinie führt. Ab ca. 630 Hz erreichen Anstiegs- und Abfallzeiten des Kurzschlussstroms jedoch bereits die Dauer der Hell- bzw. Dunkelphasen. Bei hohen Frequenzen wird offenbar keine vollständige Entladung und Ladung der Bauteilkapazität vor Beginn der nächsten Beleuchtungsphase erreicht. Dies führt zu einer deutlichen Veränderung der Kurvenform sowie einer Veränderung der minimalen und maximalen Stromamplitude.



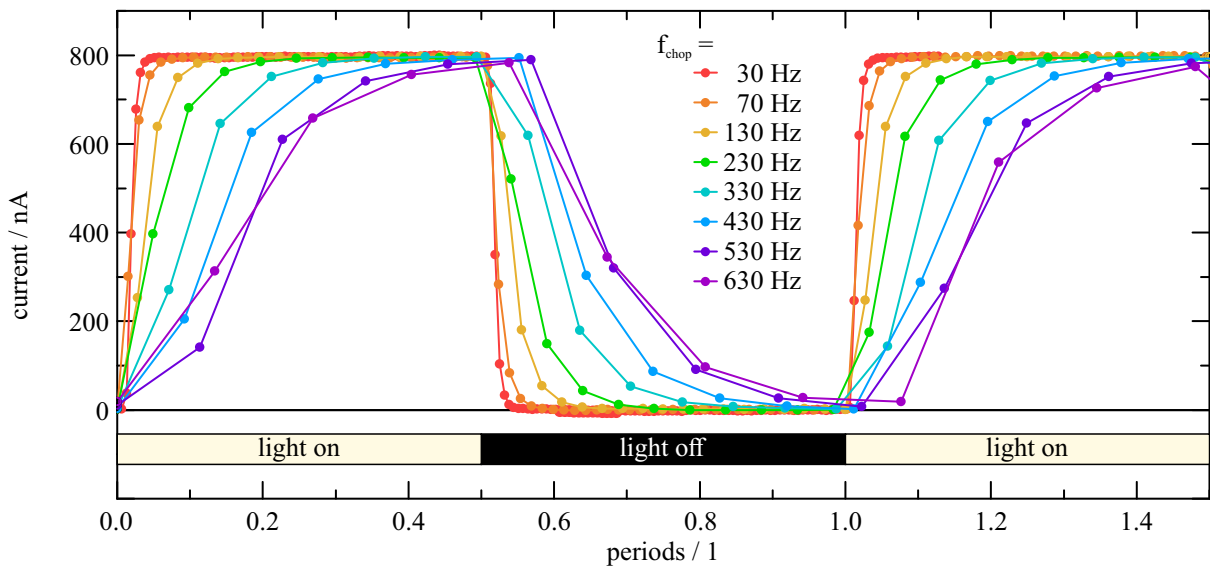


Abbildung 3.17: Stromantwort der MAPbI<sub>3</sub>-Solarzelle aufgrund der Beleuchtungsmodulation durch verschiedene Frequenzen eines optischen Choppers. Die Solarzelle zeigt ein typisches kapazitives Verhalten, das insbesondere für Frequenzen über 100 Hz zu Abweichungen des Stromverlaufs von der nahezu rechteckförmigen Beleuchtungsintensität führt.

Ist die Bauteilkapazität unabhängig von der Beleuchtung, wird also z.B. durch die Bauteilgeometrie und Schichtmorphologie bestimmt, so muss sich der relative Anteil einer Auf- oder Entladung durch Erhöhung der Lichtintensität verringern. Die Stromverläufe einer entsprechenden Messung sind in Abbildung 3.18 gezeigt.

Die Stromamplituden der Solarzelle verursacht durch unterschiedliche Beleuchtungsintensitäten werden hier normiert auf die jeweiligen Maxima  $I_{\max}$  dargestellt. Neben dem relativen Anteil von Reststreulicht in der unbeleuchteten Phase unterscheiden sich die Stromcharakteristiken bei unterschiedlichen Beleuchtungsintensitäten kaum. Dies könnte ein Hinweis darauf sein, dass der verlangsamte Anstieg und Abfall nicht nur durch eine Kapazität der Dünnschichten verursacht wird, sondern durch einen langsamen Prozess, wie z.B. ionischer Ladungsverschiebung, der mit der Beleuchtung skaliert. Stellt sich, wie in der Literatur beschrieben, zu jeder Beleuchtungsintensität eine stabile Verteilung von Iod-Ionen in der MAPbI<sub>3</sub>-Schicht ein, so geht die rasche Veränderung der Beleuchtungsintensität mit einem ionischen Ladungstransport einher.[65, 227]

Derart schnelle Veränderungen der Beleuchtung treten in JU-Kennlinienmessungen nicht auf und spielen deshalb in Solarsimulatormessungen keine Rolle. Während EQE-Messungen werden diese jedoch gezielt herbei geführt und müssen deshalb in die Konzeption von Messung und Datenanalyse einbezogen werden. So könnte je nach Integrationsdauer und Einschwingzeit des Lock-In-Verstärkers während der EQE-Messung dieses kapazitive bzw. ionische Probenverhal-

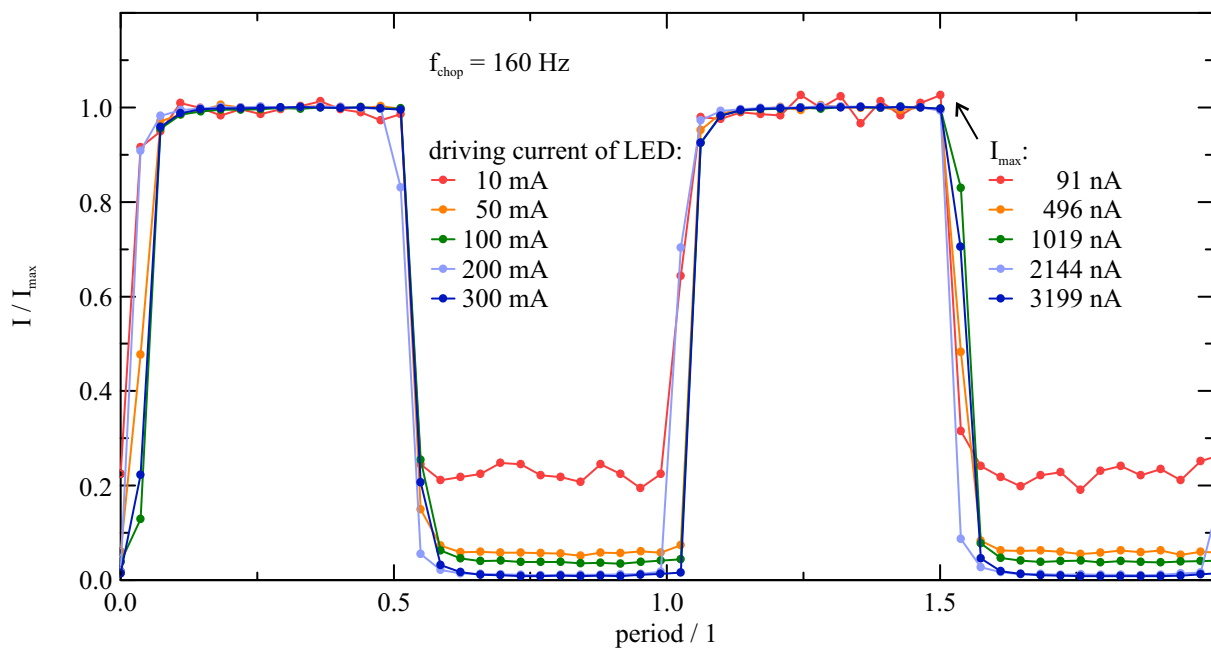


Abbildung 3.18: Stromverlauf einer  $\text{MAPbI}_3$ -Solarzelle bei unterschiedlicher Intensität der LED-Beleuchtung, die durch einen optischen Chopper mit 160 Hz an- und ausgeschaltet wird. Die auf den jeweiligen maximalen Solarzellenstrom  $I_{\text{max}}$  normierten Kennlinien zeigen weitgehend gleichbleibende Anstiegs- und Abfallzeiten des Stroms, unabhängig von der Beleuchtungsintensität.

ten das Messergebnis verfälschen. In weiteren Messungen werden daher beide Zeiten sehr hoch gewählt (Integrationszeit 2 s, Einschwingzeit 6 s).

Um im Folgenden Effekte von unbekannter Zuleitung, aus Randbereichen der definierten aktiven Fläche, als Fehlerquelle der EQE-Messung auszuschließen, wird das unterstrahlende EQE-Messverfahren genutzt. Abbildung 3.19 zeigt die Ergebnisse einer entsprechenden Messung, für die der monochromatische Messstrahl vollständig auf einen Bereich innerhalb der aktiven Fläche gebündelt ist.

Durch die geeignete Wahl von Integrations- und Einschwingzeit zeigen die Messungen nur einen vernachlässigbaren Einfluss der Chopperfrequenz auf die Integrationszeit. Da in dem verwendeten Messverfahren der Messstrahl (ca. 2 mm Durchmesser) auf einen Bereich innerhalb der aktiven Fläche ( $3 \times 3,5 \text{ mm}^2$ ) fokussiert gerichtet wird, werden keine photogenerierten Ladungsträger in umliegenden Bereichen erzeugt. Die in Abbildung 3.19b dargestellte Messreihe mit unterschiedlich hohen Biaslicht-Intensitäten zeigt, dass dadurch eine Abweichung von ca. 5 % zur Kurzschlussstromdichte der Solarzelle ermittelt wird. Dies kann zum einen an der entsprechenden Erhöhung der SRH-Rekombination liegen und weiterhin durch Erhöhung der Solarzellentemperatur durch Bestrahlung beeinflusst werden.

Die JU-Kennlinienmessung der maskierten Solarzelle (Maskenöffnung  $3 \times 3,5 \text{ mm}^2$ ) ergibt eine Kurzschlussstromdichte von  $18,4 \text{ mA/cm}^2$  und weicht damit nur um 3 % von dem aus

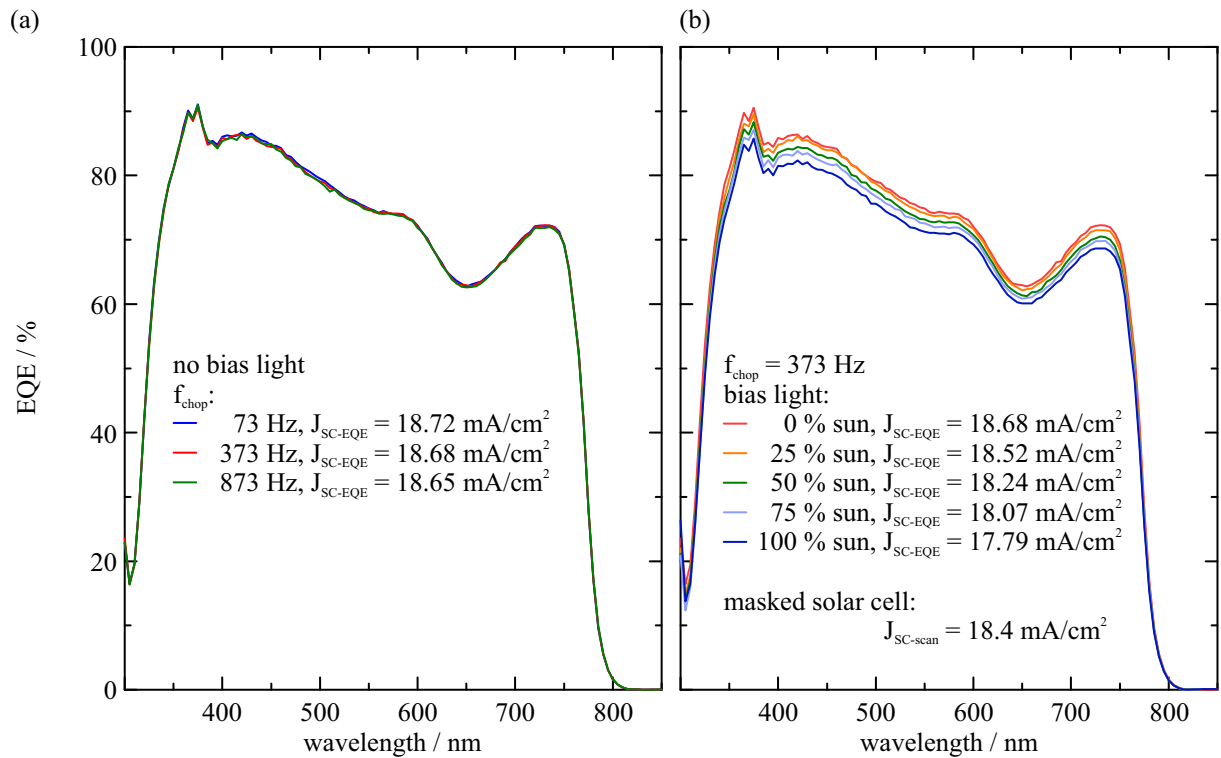


Abbildung 3.19: EQE-Messungen von MAPbI<sub>3</sub>-Solarzellen mittels unterstrahlendem Messverfahren (Messstrahl vollständig innerhalb aktiver Fläche). (a) Variation der Chopperfrequenz ohne Verwendung einer Biasbeleuchtung. Das Messergebnis bleibt weitgehend unabhängig von der Frequenz, was dafür spricht, dass durch die Verwendung der hohen Integrations- und Einschwingzeiten (2 s; 6 s) die Kapazität der Probe für die elektronische Signalverarbeitung keine signifikante Rolle spielt. (b) Variation der Biasbeleuchtung bis zu 100% Sonnenäquivalent, bei gleichbleibender Chopperfrequenz von 373 Hz. Dadurch entstehen Unterschiede der berechneten Kurzschlussstromdichten von ca. 5%. Die gemessene Kurzschlussstromdichte der schattenmaskierten Solarzelle weicht um ca. 3% vom Ergebnis der EQE-Messung ab.

der EQE-Messung berechneten Wert ab. In Anbetracht der hohen Temperaturabhängigkeit von MAPbI<sub>3</sub>-Solarzellen (s. Abb. 3.11) und Veränderungen die innerhalb von wenigen Minuten oder Stunden auftreten (vgl. Abb. 3.9), ist dies ein zufriedenstellendes Ergebnis.

Anhand der gezeigten Eigenschaften von MAPbI<sub>3</sub>-Solarzellen müssen somit mehrere Prinzipien bei EQE-Messung eingehalten werden, um verlässliche Ergebnisse zu erhalten:

- Verwendung hoher Integrations- und Einschwingzeiten des Lock-In-Verstärkers
- Unterstrahlendes Messprinzip oder Maskierung der beleuchteten Fläche
- Verwendung von Biasbeleuchtung, die in Kombination mit dem monochromatischen Messstrahl zu denselben Ladungsträgerdichten in der Solarzelle führt wie während der JU-Kennlinienmessung



## 4 Mikro- und Nanostrukturen in MAPbI<sub>3</sub>

Basierend auf theoretischen und simulativen Arbeiten der vergangenen Jahre stellt sich die Frage, ob MAPbI<sub>3</sub>-Schichten tatsächlich polare Mikrostrukturen bilden, die die Trennung und den Transport von photogenerierten Ladungsträgern innerhalb von Kristalliten beeinflussen.[9, 8, 41, 42, 43, 44] Aufgrund der polaren Perowskit-Kristallstruktur könnte die Bildung von pyroelektrischen Kristalliten oder ferroelektrischen Domänen möglich sein (s. Kap. 2.2). Dabei ist zwischen dynamischen Strukturen zu unterscheiden, die beispielsweise unter Lichteinfall durch Orientierung der Methylammonium-Dipole und Gitterverzerrung auftreten könnten und energetisch stabilen Strukturen, wie ferroelektrischen Domänen, die aus Keramiken bekannt sind. Dynamische Strukturen, die durch die Ausrichtung von Methylammonium verursacht werden, würden sich auf Zeitskalen von wenigen Pikosekunden verändern und wären damit experimentell mit herkömmlichen Messmethoden kaum nachweisbar.[228, 44] Ferroelektrische Domänen, die an die Gitterstruktur gekoppelt sind, könnten dagegen mit geeigneten Messtechniken auf der Nanometerskala nachgewiesen werden.

Klassisch wird der Nachweis von Ferroelektrizität mittels Umschaltung der Kristallpolarisation durch ein extern angelegtes, elektrisches Feld erbracht (s. Kap. 2.2). Da es sich bei MAPbI<sub>3</sub> allerdings um einen Halbleiter handelt, der zudem hohe ionische Leitfähigkeit besitzt, ist dieser Nachweis nicht in derselben Form möglich wie bei klassischen isolierenden Ferroelektrika. Viele Versuche, MAPbI<sub>3</sub> Einkristalle oder Dünnschichten mittels ausreichend starken elektrischen Feldern umzupolen, führten bisher zu ungewollten Veränderungen der Proben durch hohe elektrische Ströme.[229, 230, 12]

Eine alternative Möglichkeit Ferroelektrizität in Proben zu untersuchen, ist der Nachweis von spontaner Polarisation und die Bildung von polaren Domänen innerhalb von Kristalliten. Dabei wird die spontane Selbstpolung der Körner nachgewiesen, ohne die Polung mittels eines externen elektrischen Feldes durchzuführen. Dadurch werden die materialschädigenden, hohen elektrischen Stromdichten in der Probe vermieden. Um Domänen und eine Polarisation in relevanten Dünnschichtproben nachzuweisen, werden Messtechniken benötigt, die Auflösungen deutlich unterhalb der Korndurchmesser ermöglichen. Eines der vielseitigsten Messsysteme, das derartige Messauflösungen bietet, ist das Rasterkraftmikroskop. Im Folgenden werden die

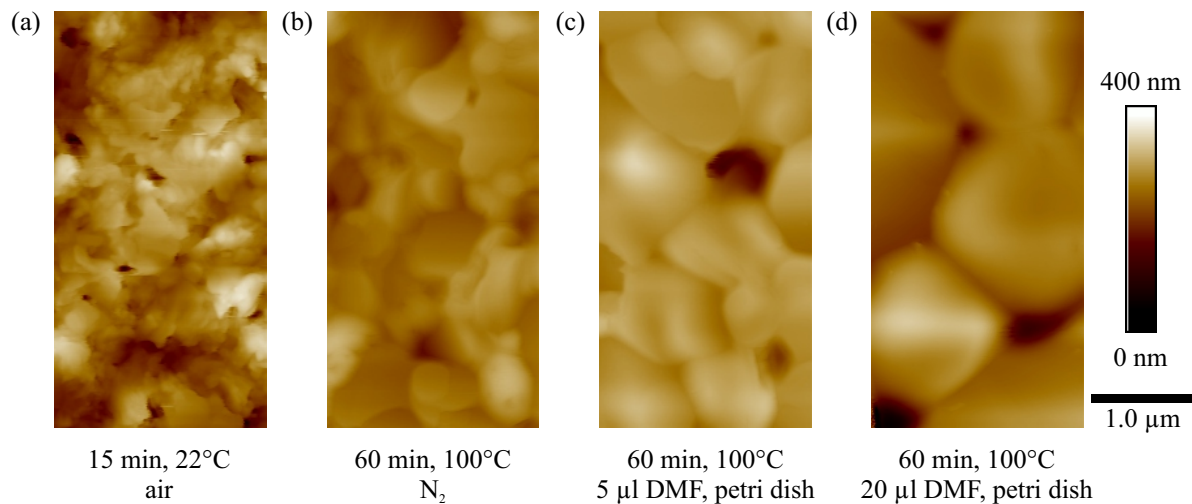


Abbildung 4.1: Vergleich der Topographien von vier Schichtproben, die mit denselben Beschichtungsparametern hergestellt, aber bei unterschiedlichen Bedingungen zu MAPbI<sub>3</sub> umgesetzt wurden. (a) MAPbI<sub>3</sub>-Schicht, die bei Raumtemperatur 15 min lang der Umgebungsluft ausgesetzt wurde. Weitere, bei 100 °C für 60 min ausgeheizte Proben zeigen, je nach dabei umgebender Atmosphäre unter (b) Stickstoff, (c) Stickstoff mit geringen Mengen DMF oder (d) hohen Mengen DMF, verschiedene Kristallitgrößen und -oberflächen.

Messmethoden AFM, LPFM und VPFM sowie KPFM und C-AFM genutzt, um einzelne Körner in MAPbI<sub>3</sub>-Dünnschichten hinsichtlich ihrer ferroischen Eigenschaften zu untersuchen.<sup>1</sup>

#### 4.1 Schicht-Topographien

Jegliche ferroischen Eigenschaften sind unmittelbar an die Kristallstruktur und damit an das Kristallwachstum in den Schichten während der Herstellung geknüpft. Die Eigenschaften der polykristallinen Dünnschichten werden mittels AFM-Methoden messprinzipbedingt nur an der Schichtoberfläche bestimmt. Allerdings lassen einige Messungen, insbesondere durch Korrelation mit anderen Methoden, auch Rückschlüsse auf das Innere der Kristallite zu. Da Korngrenzen in vielen Fällen in der einfachen Topographiemessung deutlich erkennbar sind, können die Korndurchmesser als Maß für den Schichtwachstumsprozess genutzt werden.

Abbildung 4.1 zeigt repräsentative Bereiche vier verschiedener Schichten, die unterschiedliche Formen der Körner, Rauheiten und Korndurchmesser aufweisen. Alle vier Proben in diesem Beispiel wurden mit dem gleichen Schichtherstellungsprozess gefertigt, jedoch nach der sequentiellen Abscheidung der PbI<sub>2</sub>- und MAI:MAI-Schichten bei unterschiedlichen Bedingungen zu MAPbI<sub>3</sub> umgesetzt.

<sup>1</sup> Teile dieses Kapitels basieren auf der eigenen Publikation "Ferroelectric domains in methylammonium lead iodide perovskite thin-films".[231]

Abbildung 4.1a zeigt eine  $\text{MAPbI}_3$ -Schicht, die bei Raumtemperatur und an Umgebungsluft aus  $\text{PbI}_2$  und  $\text{MAI:MACl}$  umgesetzt wurde (s. Kap. 3.2). Die Schicht besitzt eine relativ hohe Rauheit von  $R_a = 29,8$  nm und einzelne Kristallite sind nicht klar unterscheidbar. Die bei  $100^\circ\text{C}$  umgesetzten Proben (Abb. 4.1b-d) zeigen dagegen einzelne ausgedehnte flache Kristallite. Die Anwesenheit kleiner Mengen des Lösemittels DMF führt zu großen Kristalliten, aber auch einer zunehmenden Anzahl von Lochdefekten. Die mittleren Rauheiten dieser Schichten sind geringer (Abb. 4.1b:  $R_a = 13,7$  nm, Abb. 4.1c:  $R_a = 14,0$  nm, Abb. 4.1d:  $R_a = 23,0$  nm) als die der unausgeheizten Probe und auf den flachen Bereichen einzelner Körner werden Rauheiten  $R_a < 5$  nm erreicht. Geringe Rauheiten sind entscheidend, um bei elektronischen Messungen wie PFM, KPFM und C-AFM einheitliche Messbedingungen an den Kornoberflächen jeder Probenstelle vorzufinden. Im Zuge der Entwicklung des Herstellungsprozesses der Perowskit-Solarzellen hat sich dazu das Ausheizen für 60 min bei  $100^\circ\text{C}$  als optimal herausgestellt (s. Kap. 3.2).

## 4.2 Detektion der Piezoantwort mittels PFM

Da es sich bei  $\text{MAPbI}_3$  um einen piezoelektrischen Kristall handelt, kann mittels PFM lokal die mechanische Verformung von  $\text{MAPbI}_3$ -Kristalliten, als Reaktion auf ein angelegtes elektrisches Feld gemessen werden (s. Kap. 2.4). Bisherige Publikationen kamen zu widersprüchlichen Ergebnissen bezüglich der Eigenschaften von  $\text{MAPbI}_3$ -Kristallen. Während das piezoelektrische Verhalten von  $\text{MAPbI}_3$  gut belegt ist, wird Pyroelektrizität oder darüber hinaus Ferroelektrizität in einigen Arbeiten ausgeschlossen oder bestätigt (s. Kap. 2.2). Sollte es sich bei  $\text{MAPbI}_3$  um ein Pyroelektrikum handeln, so würde jeder Kristallit ein elektrisches Feld entlang der polaren Kristallachse besitzen, welches durch Abschirmungsladungsträger an den Oberflächen kompensiert würde. Ist das Material darüber hinaus ferroelektrisch, so können aufgrund spontaner Polarisation innerhalb einzelner Körner der Perowskitschicht mehrere unterschiedlich polarisierte Domänen auftreten. VPFM und LPFM eignen sich in beiden Fällen, um die mechanische Verformung (Piezoantwort) der  $\text{MAPbI}_3$ -Körner, welche mit der polaren Kristallachse korreliert, orts aufgelöst zu bestimmen.

Zur Messung von LPFM und VPFM wird in dieser Arbeit die Resonanzverstärkung der während des Scans im Kontakt befindlichen Messspitze und Probe genutzt (Kontaktresonanz). Dazu wird zunächst vor der Messung ein Frequenz-Sweep eines elektrischen Wechselfeldes zwischen AFM-Spitze und der Substratelektrode der Probe durchgeführt. Das mittels Lock-In-Verstärker verarbeitete Messsignal zeigt dabei ein Amplituden- und Phasenverhalten wie beispielhaft in Abbildung 4.2 dargestellt.

Zur kontaktresonanzverstärkten Messung lässt sich ein Frequenzbereich unterhalb der Resonanzfrequenz nutzen (grüne Markierung), in dem die Signalamplitude gegenüber geringe-

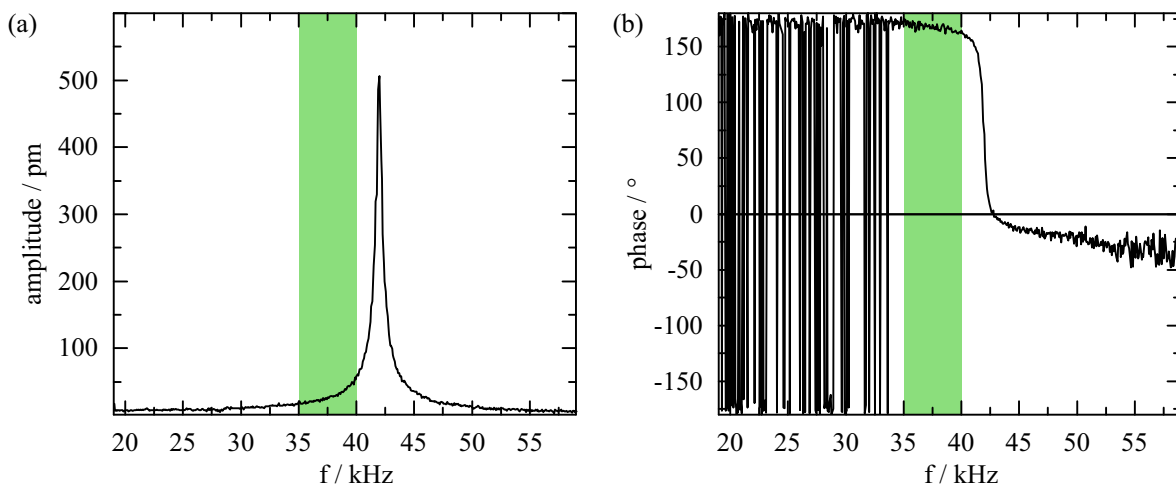


Abbildung 4.2: Frequenz-Sweep einer PFM-Messung bei Kontakt der Messspitze mit der MAPbI<sub>3</sub>-Schicht. Mittels (a) Amplitudensignal und (b) Phasensignal lässt sich ein Frequenzbereich zur Nutzung der Kontaktresonanzverstärkung bestimmen, in dem die Signalamplitude erhöht ist, aber noch keine Phasenumkehr vorliegt (grüner Bereich).

ren Frequenzen erhöht ist, jedoch noch keine 180°-Phasenumkehr stattfindet. Bei VPFM-Messungen werden dabei Schwingungen des Cantilever-Probe-Systems und deren Harmonische gemessen, die zur vertikalen Auslenkung des Cantilevers führen. Entsprechend werden zur LPFM-Messung Torsionsschwingungen des Cantilevers detektiert (s. Kap. 2.4). Die erste Kontaktresonanz vertikaler Oszillation entsteht in den untersuchten MAPbI<sub>3</sub>-Proben in Kombination mit den verwendeten SCM-PICV2-Messspitzen bei ca. 45 kHz und die erste Torsionsresonanz bei ca. 250 kHz. Da durch die Kontaktresonanzverstärkung der Absolutwert des PFM-Signals nichtlinear verstärkt wird, liefert diese Messmethode keine Absolutwerte. Sie erlaubt jedoch einen guten Vergleich der relativen Differenzen innerhalb einer Probe. Daher werden im Folgenden PFM-Signale in willkürlichen Einheiten (engl. arbitrary units, a.u.) angegeben. LPFM ist nicht für Anteile der Probenbewegungen empfindlich, die parallel zur Cantileverachse gerichtet sind. VPFM misst vertikale Auslenkungen der Probe, allerdings können auch laterale Auslenkungen in Form von Buckling in das vertikale Signal eingehen.[186] Zur PFM-Messungen von MAPbI<sub>3</sub>-Dünnschichten hat sich ein Bereich der Anregespannung von 1,5 bis 2,0 V als optimal erwiesen. Geringere Spannungen führen zu einem schwachen Messsignal und geringem SNR, höhere Spannungen treiben unter Umständen hohe Ströme durch die halbleitende Probe was zu unerwünschten Veränderungen führt. Weiterhin führen in kontaktresonanznahen Messungen bereits kleine Veränderungen der AFM-Spitze oder der Probe zur Veränderung der Kontaktresonanzfrequenz ( $f_{CR}$ ) und damit des Messsignals. Kommt die verwendete Messfrequenz der  $f_{CR}$  zu nahe, so kann das Phasensignal um unbekannte Werte verschoben werden



und verliert damit seine Bedeutung. Zusätzlich kann die Phase abhängig von der verwendeten Messfrequenz um einen Offset verschoben sein, der auf die Signallaufzeiten der Signalverarbeitung im Messsystem zurückzuführen ist. Dieser Offset ist jedoch unabhängig von der Probe und beeinflusst damit nicht den relativen Phasenunterschied zwischen unterschiedlichen Bildbereichen während einer einzelnen Messung. Zur Kontaktresonanzverstärkung sind prinzipiell auch Harmonische der Grundschiwingung nutzbar. In dieser Arbeit werden allerdings ausschließlich Messungen nahe der Grundschiwingungsfrequenz durchgeführt.

Die PFM-Messungen liefern zu jedem Bildpixel ein Amplitudensignal und dessen Phasenlage. Dieses kann kombiniert als Inphase-Signal

$$S_{\text{Inphase}} = A_{\text{PFM}} \cdot \cos\phi \quad (4.1)$$

oder Quadratur-Signal

$$S_{\text{Quadratur}} = A_{\text{PFM}} \cdot \sin\phi \quad (4.2)$$

dargestellt werden.[186] Dabei ist  $A_{\text{PFM}}$  die Amplitude und  $\phi$  die Phasenlage des Signals am Ausgang des Lock-In-Verstärkers. Je nach Fragestellung kann die Darstellung der PFM Phase, der Amplitude, der Inphase oder der Quadratur analysiert werden. In der Inphase-Darstellung wird jedem Messpunkt mit  $\phi = \pm 90^\circ$  und entsprechend in der Quadratur bei  $\phi = 0^\circ$  und  $\phi = \pm 180^\circ$ , der Wert 0 zugeordnet, unabhängig von der Amplitude. Dadurch wird in der Inphase und in der Quadratur der Kontrast zwischen Bereichen eines charakteristischen Phasenbezugs zwischen Anregung und Messsignal und anderen Bereichen zufälliger (rauschender) Phasenlage erhöht. Je nach Phasenverschiebungen, durch Probenverhalten oder Messsystem, kann daher die Inphase- oder Quadratur-Darstellung einen höheren Domänenkontrast bieten. Abbildung 4.3 zeigt die Amplitudenbilder sowie die Inphasebilder von VPFM und LPFM an derselben Stelle einer repräsentativen MAPbI<sub>3</sub>-Probe. Die dargestellte Schicht wurde entsprechend, des in Kapitel 3.2 beschriebenen, optimierten Herstellungsverfahrens, auf einem mit ITO und PEDOT:PSS beschichteten Glassubstrat hergestellt und 60 min unter einer Petrischale nach Zugabe von 20 µl DMF ausgeheizt.

In der Darstellung der LPFM-Amplitude (Abb. 4.3a) sind klar Domänen unterschiedlichen Piezoverhaltens innerhalb einzelner Körner zu erkennen. Die Form dieser Domänen ähnelt den typischen Formen ferroelektrischer Domänen in tetragonalen Kristallsystemen.[232] Damit liegt die Schlussfolgerung nahe, dass es sich hier ebenfalls um ferroelektrische und damit polare Domänen handelt. In rein piezoelektrischen Kristallen ist die Richtung der Piezoelektrizität an die Kristallorientierung gebunden und innerhalb eines Kristalllits wäre somit nur eine einheitliche piezoelektrische Orientierung möglich. Rein ferroelastische Domänen eines nicht-

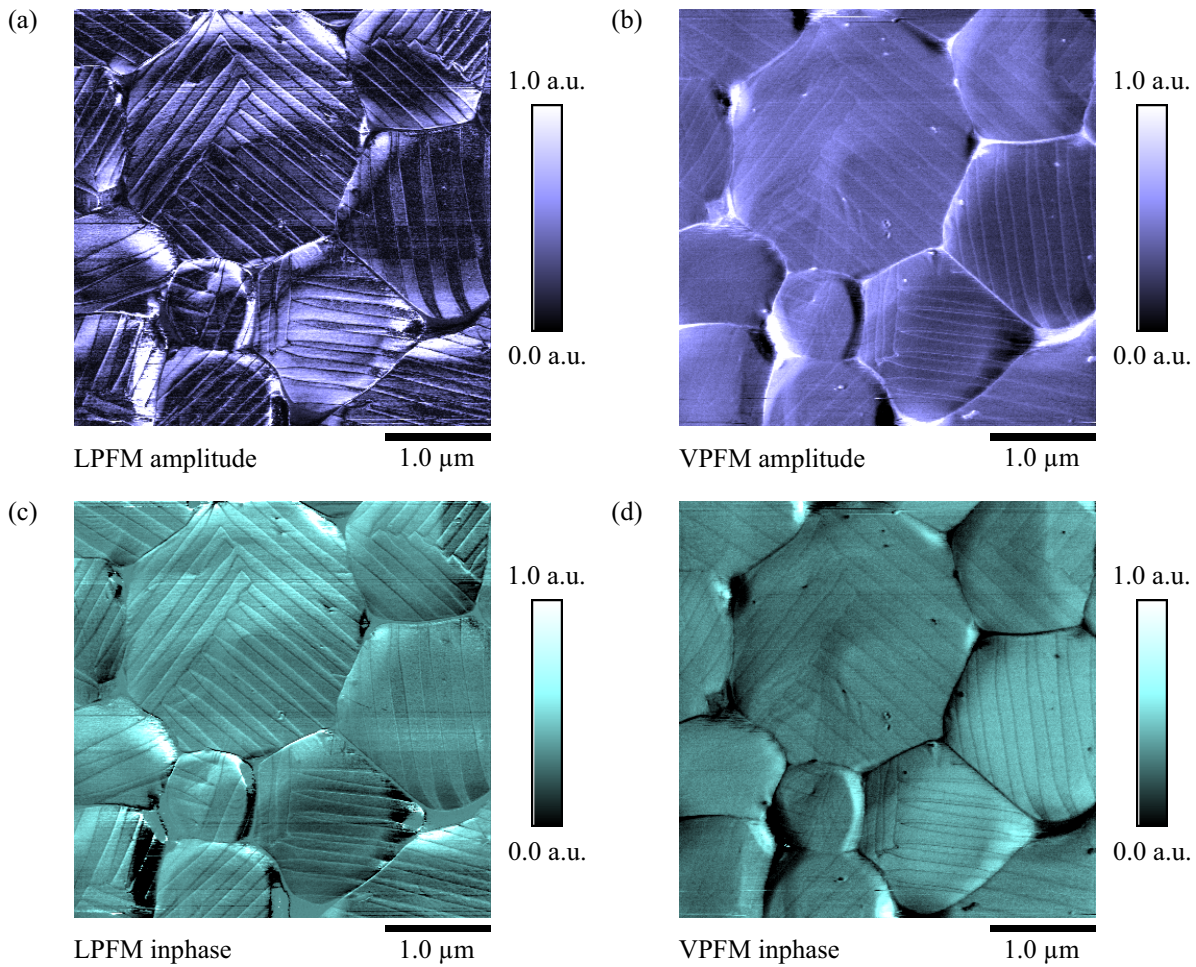


Abbildung 4.3: Vergleich von LPM- und VPM-Messungen an derselben Probenstelle einer MAPbI<sub>3</sub>-Schicht. (a) Die LPM-Amplitude zeigt einen deutlichen Kontrast der Domänen, wohingegen (b) die VPM-Amplitude überwiegend einen Kontrast zwischen Domänen und Domänenwänden aufweist. (c) Das LPM-Inphase-Bild enthält sowohl Amplitude als auch Phase des Messsignales. (d) Mangels Phasenkontrast des VPM Signals der Domänen enthält die entsprechende Inphase-Aufnahme keine zusätzliche nutzbare Information gegenüber (b).

ferroelektrischen Materials würden hingegen nicht auf die Anregung durch ein elektrisches Feld reagieren. Da die LPFM-Messung der hier untersuchten Schicht teilweise einen starken Amplitudenkontrast zwischen benachbarten Domänen zeigt, muss in mindestens einem der Domänenbereiche ein wesentlicher Anteil der Polarisierung in der Bildebene liegen (laterale Komponente). Neben den charakteristischen Domänenmustern sind Einflüsse der Topographie der Körner auf das PFM-Signal zu erkennen, wie beispielsweise anhand der hohen Amplituden des Kornes in der linken unteren Bildecke zu sehen ist. Diese Einflüsse gehen messprinzipbedingt in die PFM-Messung ein. So verändern Regelfehler des z-Piezoes während des Scans den Kontakt zwischen Messspitze und Perowskitschicht. Kornoberflächen, die eine hohe Steigung  $\frac{\partial z}{\partial x}$  in Scanrichtung besitzen, kommen mit anderen Bereichen der Messspitze in Kontakt als horizontale Oberflächen. Diese Einflüsse wirken sich durch die Kontaktresonanzverstärkung besonders stark auf das Ergebnis der PFM-Messung aus. Somit zeigen insbesondere die PFM-Amplitudenbilder eine Überlagerung der Piezoantwort und der Topographie der Probe. Vorteil dieser Überlagerung ist die klare Sichtbarkeit von Korngrenzen in PFM-Messungen, was eine Korrelation mit anderen Messungen vereinfacht.

Um die Richtung der Polarisierung zu bestimmen, kann zusätzlich die vertikale Komponente der Piezoantwort mittels VPFM nahe der zugehörigen Kontaktresonanzfrequenz gemessen werden. Abbildung 4.3b zeigt eine VPFM-Messung an der in Abbildung 4.3a gezeigten Probenstelle und lässt das gleiche Domänenmuster erkennen wie die LPFM-Messung. Allerdings ist hier auf nahezu allen Körnern kein Amplitudenkontrast zwischen benachbarten Domänen zu erkennen, sondern vielmehr zwischen Domänen und Domänenwänden. Das erhöhte vertikale Signal an den Domänenwänden könnte durch den Übergang unterschiedlicher Polarisierungsrichtungen und einer daraus resultierenden vertikalen Piezokomponente, oder durch den gleichzeitigen Einfluss beider Domänenbereiche auf die Spitzenbewegung verursacht werden. Somit besitzt keiner der alternierenden Domänenbereiche in dieser Messung eine signifikante vertikale Polarisierungsrichtung. Sowohl eine  $90^\circ$ -Domänenwandkonfiguration von abwechselnd vertikaler und horizontaler Polarisierung benachbarter Domänen, als auch eine  $180^\circ$ -Konfiguration antiparalleler vertikaler Domänen, würden zu unterschiedlichen VPFM-Amplituden innerhalb benachbarter Domänen führen.

Aus dem Vergleich der LPFM- und VPFM-Messungen lässt sich somit folgern:

- Die Schicht besitzt Domänen mit mindestens zwei verschiedenen Orientierungen der Polarisierung in jedem Korn.
- Die Form der Domänen entspricht den typischen Formen ferroelektrischer Domänen in bekannten tetragonalen Kristallsystemen.

- Die Piezoantwort ist in allen Domänen nahezu vollständig auf die laterale Schichtebene beschränkt.

Der Einfluss der Topographie auf die PFM-Messung kann durch die Nutzung der Phaseninformation teilweise kompensiert werden. Abbildung 4.3c zeigt das Inphase-Bild der LPFM-Messung. Durch die phasenabhängige Gewichtung des Amplitudensignals sind die Formen der Domänen besser zu erkennen als in 4.3a. Im Gegensatz dazu besitzt die VPFM-Messung an dieser Stelle aufgrund der geringen vertikalen Polarisationskomponenten keine Bereiche festen Phasenbezugs und das Inphase-Bild in Abbildung 4.3d zeigt keine zusätzliche Information gegenüber dem Amplitudenbild in 4.3b. Dennoch lässt sich an diesem Beispiel erkennen, dass oftmals sowohl LPFM als auch VPFM in Amplituden- oder Inphase-Darstellungen zur Bestimmung der Position und Form der Domänen geeignet sind.

### 4.3 Orientierung der Polarisationsachsen in MAPbI<sub>3</sub>-Dünnschichten

Anhand der Domänenform lassen sich auf den meisten Körnern in dem in Abbildung 4.3 gezeigten Probenausschnitt mindestens zwei Bereiche erkennen, die jeweils aus parallel verlaufenden Domänen bestehen. An einigen Stellen gehen diese Bereiche, die jeweils in einem Winkel von ca. 90° zueinander stehen, durch stumpf oder pfeilförmig zulaufende Domänen ineinander über (Domänenfrustration). An anderen Stellen verlaufen jedoch Domänen kontinuierlich durch beide Bereiche der verschiedenen Domänenwandorientierungen. Abbildung 4.4a zeigt dies in einer vergrößerten Ansicht der zuvor gezeigten LPFM-Messung. Im Inphase-Bild des großen flachen Korns mit einem Durchmesser von ca. 2 µm ist der Verlauf zweier benachbarter Domänenbereiche in einem Winkel von ca. 90° mit roten Linien hervorgehoben. Da, wie zuvor gezeigt, die Polarisation in diesen Bereichen nahezu ausschließlich lateral orientiert ist, lassen sich aufgrund dieser Symmetrie die möglichen Polarisationsorientierungen stark einschränken. Die gezeigten Domänen setzen sich in einem 90°-Winkel fort, woraus sich schließen lässt, dass die Polarisationsachsen dieser beider benachbarter Domänen in einem 45°- bzw. 135°-Winkel relativ zu den Domänenwänden verlaufen müssen. Jegliche andere Konfiguration würde zu asymmetrischer mechanischer Spannung und Stärke der Depolarisationsfelder innerhalb des Korns führen. Dies würde der Minimierung der Gibbs-Energie entgegenstehen, welche typischerweise Ursache der intrinsischen Bildung von ferroelektrischen und ferroelastischen Domänen ist.[233, 234] In Abbildung 4.4b ist die Topographie desselben Probenbereichs gezeigt, anhand dessen zu sehen ist, dass es keine Korrelation zwischen der Topographie des Korns und der Form und Position der Domänenmuster gibt. Obwohl Topographieeinflüsse der PFM-Messung überlagert sind, ist damit gezeigt, dass die streifenförmigen Domänen kein Topographieartefakt der Messung darstellen.

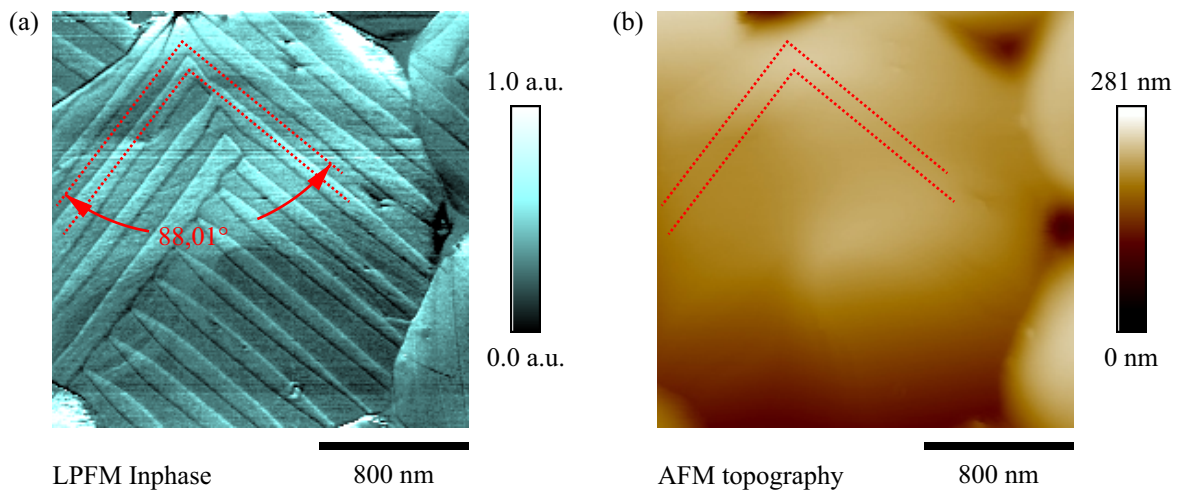


Abbildung 4.4: (a) Vergrößerter Bereich des in Abb. 4.3c gezeigten LPFM-Inphase-Bildes und der (b) Topographie derselben Probenstelle. Rot hervorgehoben sind Bereiche eines kontinuierlichen Übergangs einzelner Domänen in ca. 90° dazu verlaufende Domänenbereiche. Es ist keinerlei Einfluss der Form der Domänen auf den Verlauf der Topographie oder umgekehrt erkennbar.

Einzelne PFM-Messungen liefern zwar keine eindeutige Orientierung der Domänenpolarisationen, allerdings lässt sich in Kombination der gezeigten Messungen die Auswahl mit den Ergebnissen kompatibler Anordnungen einschränken. So kann es sich bei den in Abbildung 4.3 gezeigten Bereichen nicht um laterale 180°-Domänen handeln. In einer solchen Anordnung würden die LPFM-Messung keinen Amplitudenkontrast (vgl. Abb. 4.3a), sondern lediglich einen Phasenkontrast aufgrund der gegensätzlich gerichteten Piezoantwort aufweisen. Damit verbleiben nur acht Anordnungen von 90°-Domänenwänden, die entweder geladen oder ungeladen sind. Basierend auf dem rot hervorgehobenen Bereich in Abbildung 4.4 sind diese Anordnungen schematisch in Abbildung 4.5 dargestellt. Darin ist zu erkennen, dass die in einem 90°-Winkel verlaufenden Domänenbereiche neben der Orientierung der möglichen Polarisationsrichtungen einzelner Domänen auch einen Hinweis auf die in MAPbI<sub>3</sub>-Dünnschichtproben auftretenden Domänenwände liefern. So generieren die Varianten (a)-(d) jeweils in der linken Bildhälfte geladene Domänenwände. An diesen ist die senkrecht zur Domänenwand stehende Polarisationskomponente der einen Domäne entgegengesetzt zur entsprechenden Komponente der benachbarten Domänen. Im Gegensatz dazu liegen in der rechten Bildhälften jeweils ungeladene Domänenwände vor, denn der Verlauf der Domänenwände knickt in einem 90°-Winkel ab (rote Markierung), die Polarisationsrichtung bleibt jedoch gleich. In den Varianten (e)-(h) entstehen in gleicher Weise in der linken Bildhälfte ungeladene und in der rechten Bildhälfte geladene Domänenwände. Diese Überlegung ist allerdings nur gültig, wenn an den hier betrachteten Übergängen der Domänenrichtungen keine Veränderung der Polarisationsrichtung (bspw.

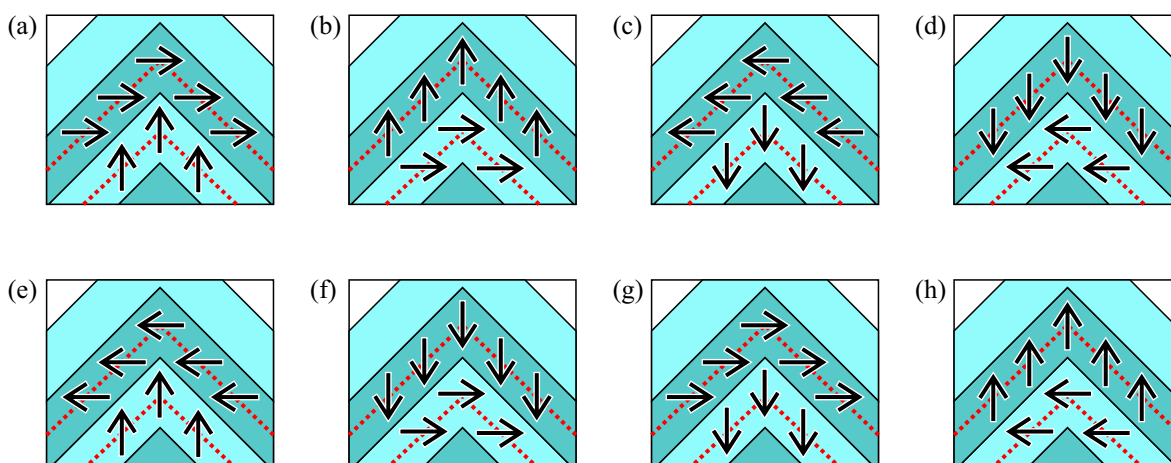


Abbildung 4.5: Schematische Darstellung möglicher Domänenkonfigurationen des in 4.4a hervorgehobenen Bereichs. Die Varianten (a)-(d) der mit Pfeilen dargestellten Polarisationsrichtungen führen in den linken Bildhälften zu geladenen und in den rechten Bildhälften zu ungeladenen Domänenwänden. Die Varianten (e)-(h) führen zu umgekehrter Anordnung von Domänenwandladungen.

durch eine 180°-Domänenwand) innerhalb der rot markierten Domänen auftritt. Ein solcher Übergang lässt sich in einem Phasenkontrast und damit in der Inphase-Darstellung erkennen, der in den gezeigten Messungen nicht vorkommt. Allerdings ist die Zuverlässigkeit der Phasenmessung durch die Kontaktresonanzverstärkung verringert, weshalb anhand dieser Messungen keine endgültige Zuordnung der Domänenwandkonfiguration möglich ist.

Anhand der Schemata in den Abbildungen 4.5a-h lässt sich ebenfalls folgern, dass Bereiche von geladenen 90°-Domänen zu einer lokalen Netto-Polarisationsrichtung des Kristallits parallel bzw. antiparallel zur Domänenwand führen. Entsprechend erzeugen Bereiche von ungeladenen 90°-Domänen eine Netto-Polarisation orthogonal zur Domänenwand. Dies würde in einem halbleitenden MAPbI<sub>3</sub>-Korn zur Ansammlung von Abschirmungsladungsträgern an Kornoberflächen führen, deren Oberfläche orthogonal zur jeweiligen Netto-Polarisationsrichtung verläuft.

Die Ausbildung von Domänen und deren Domänenwänden ist, insbesondere in den hier gezeigten flüssigprozessierten Dünnschichten, unmittelbar an den Herstellungsprozess geknüpft. Dieser führt zur Mikrostruktur der Körner und die Bildung von Domänen stellt eine Minimierung der Gibbs-Energie dar. Neben der Ausbildung von Abschirmungsladungsträgern an den Grenzflächen von polaren Domänen und den resultierenden Depolarisationsfeldern, sind auch mechanische Spannungen treibende Kräfte dieses Prozesses. Mechanische Spannungen treten sowohl bei der Schichtbildung auf, als auch beim Phasenübergang der kubischen zur tetragonalen Kristallstruktur (z.B. bei thermischer Nachbehandlung). Darüber hinaus kann über Dif-

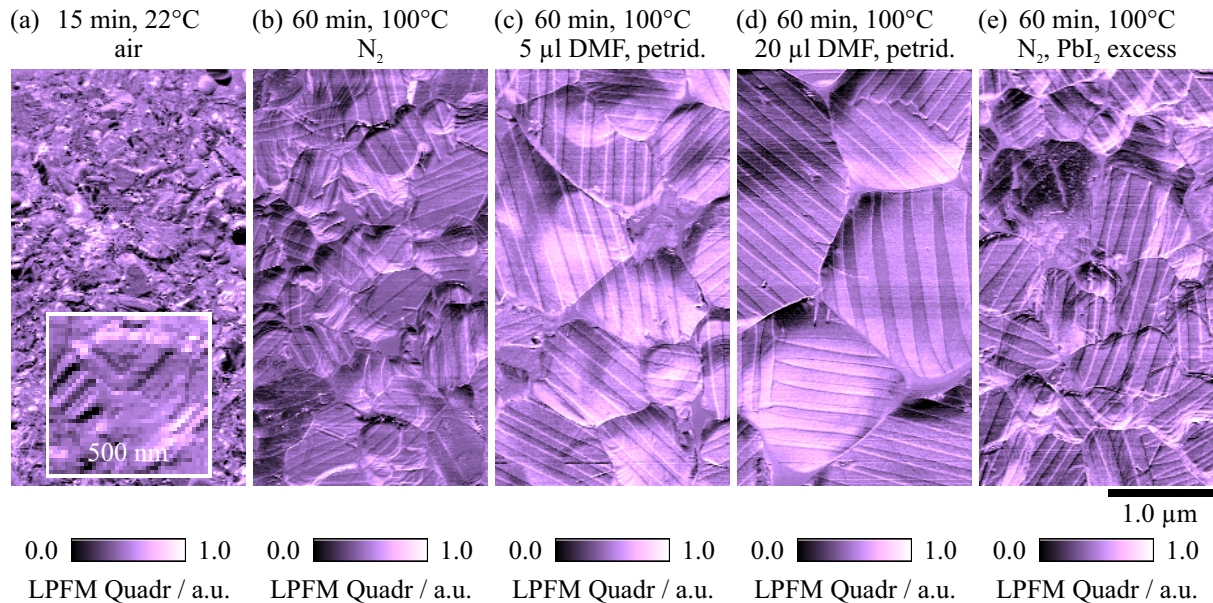


Abbildung 4.6: Vergleich der Domänenformen in fünf unterschiedlich hergestellten MAPbI<sub>3</sub>-Dünnschichtproben, auf einem Glas | ITO | PEDOT:PSS-Substrat (LPMF-Quadratur). (a) MAPbI<sub>3</sub>-Schicht ohne thermische Nachbehandlung, deren Umsetzung über 15 min bei Raumtemperatur an feuchter Luft (rF = 42 %) stattfand. Weißer Kasten: Vergrößerter Bereich der Probe mit Seitenlänge 500 nm. (b) Eine 60 min bei 100 °C unter Stickstoff ausgeheizte Probe besitzt Korndurchmesser von bis zu 1 µm. (c) Durch Zugabe von 5 µl DMF unter einer Petrischale während der Temperaturbehandlung entstehen deutlich größere Körner als in (b). (d) Durch 20 µl DMF unter der Petrischale werden große Körner mit teilweise mehreren geordneten Bereichen paralleler Domänenmuster pro Korn erzeugt. (e) Unter Verwendung derselben Parameter wie in (b) bilden sich trotz verringertem Anteil des Präkursors (MAI:MAI) vergleichbare Domänenmuster wie bei den Proben (b)-(d).

fusionsprozesse ein sekundärer Kristallwachstumsprozess stattfinden.[235] Dieser kann durch Erhöhung der Temperatur, oder durch die Anwesenheit von Lösemitteldämpfen befördert werden.

Die in den Abbildung 4.3 gezeigten Domänenformen sind repräsentativ für MAPbI<sub>3</sub>-Schichten, die längere Zeit unter Lösemittelatmosphäre ausgeheizt wurden. Selbst in Schichten, deren Zusammensetzung variiert wird, lassen sich mittels PFM ähnliche Muster paralleler Domänenformen beobachten. In Abbildung 4.6 ist der Vergleich der Domänenstruktur von fünf auf unterschiedliche Weise hergestellten Schichten zu sehen. Dabei wurden jeweils repräsentative Messbereiche ausgewählt. Die entsprechenden Topographien sind in den Abbildungen 4.1a-d dargestellt. Zur Untersuchung des Einflusses des Ausheizens auf die Bildung von Domänen wurde eine Referenz gleicher Stöchiometrie bei Raumtemperatur hergestellt (Abb. 4.1a). Zur Umsetzung der Präkursoren wurde diese Probe, anstelle eines Ausheizschritts, 15 min feuchter Luft (42 % rF) ausgesetzt. Es ist bekannt, dass Wasserdampf die Kristallisation von MAPbI<sub>3</sub> durch die Hydratation des Kristallgitters befördern kann.[236] Dies wird bereits anhand des charakteristischen Farbumschlags der Schicht offensichtlich: Unter wasserfreier N<sub>2</sub>-Atmosphäre bleibt

die Schicht, nach der sequentiellen Beschichtung mit PbI<sub>2</sub> und MAI:MAcI, über mehrere Minuten gelblich-hellbraun. Wird diese feuchter Luft ausgesetzt, findet selbst bei Raumtemperatur innerhalb von wenigen Sekunden ein Farbumschlag zu Dunkelbraun statt. Die LPFM-Messung dieser Schicht zeigt kleine Körner mit Durchmessern von bis zu einigen 100 nm und kaum geordnete Domänenstrukturen. Auf einigen größeren Körnern treten lokal jedoch streifenförmige Domänen auf. Dies ist deutlicher anhand des vergrößerten Bereichs (weißer Kasten in Abb. 4.6a, 500 nm Seitenlänge) eines Kornes von ca. 450 nm Durchmesser zu sehen. Aufgrund der hohen Schichtrauheit von  $R_a = 29,8$  nm und den geringen Korngrößen ist allerdings die Qualität der Messung und damit die Zuordnung der Domänenbereiche eingeschränkt.

Werden die Schichten länger unter reiner N<sub>2</sub>-Atmosphäre ausgeheizt, so entwickeln diese deutlich größere Körner und streifenförmig geordnete Domänen (Abb. 4.1b). Dabei treten kleine Körner und bis zu 1 µm große flache Körner auf. In derartigen Schichten, in denen sich Körner über längere Zeit bei erhöhter Temperatur entwickeln können, treten oftmals Anpassungen der Domänenformen benachbarter Körner an den jeweiligen Korngrenzen auf. Dies geschieht selbst bei offensichtlich unterschiedlichen Kornorientierungen wie beispielsweise in der oberen Bildmitte von 4.1b zu sehen ist. An derartigen Korngrenzen verlaufen oftmals Domänenwände so, dass sie auf Domänenwände des benachbarten Kornes treffen. Dies kann als Hinweis auf eine Minimierung der Grenzflächenenergie gesehen werden, die während oder nach dem Abkühlvorgang der Schichten stattfindet. Der gleiche Domänenwand-Pinning-Effekt kann in den Abbildungen 4.6c-e beobachtet werden.

Durch Zugabe von kleinen Mengen DMF-Dampf zur N<sub>2</sub>-Lösemittel-Atmosphäre wird das Kornwachstum während des Ausheizens befördert. In Abbildung 4.1c ist das LPFM-Signal einer Schichtprobe zu sehen, die nach Behandlung mit 5 µL DMF große Körner mit glatten Oberflächen gebildet hat. Im Vergleich zu der Probe die in reiner N<sub>2</sub>-Atmosphäre ausgeheizt wurde (Abb. 4.1b), ist der Anteil von Körnern mit Durchmessern < 1 µm sehr gering. Die sichtbaren streifenförmigen Domänen verlaufen nahezu ausschließlich in parallelen Streifen durch die Körner.

Wird die Menge des Lösemittels auf 20 µL erhöht, bilden sich Schichten mit flachen Kristalliten von 1-2 µm Durchmesser (Abb. 4.1d). Es treten jedoch an den Korngrenzen teilweise Lochdefekte in der Schicht auf (vgl. Abb. 4.1d). Die Domänen der Körner verlaufen in geordneten Streifen und innerhalb von einzelnen Körnern treten teilweise mehrere Bereiche von ca. 90° zueinander gedrehten Domänenmustern auf, wie z.B. an dem Korn in der rechten oberen Bildecke zu sehen ist. Wird die Lösemittelmenge weiter erhöht, entstehen vermehrt Defekte in der Schicht, die die Funktion der Solarzellen erheblich beeinträchtigen.

Variation der Stöchiometrie, die während der flüssigprozessierten Herstellung von MAPbI<sub>3</sub>-Schichten durch Prozessschwankungen auftreten oder gezielt herbeigeführt werden, wirken sich



auf die Kristallisation aus und haben damit auch Einfluss auf die Bildung der Domänen. Abbildung 4.1e zeigt das Ergebnis der LPFM-Messung an einer MAPbI<sub>3</sub>-Schicht, deren Anteil von MAI:MACl gezielt verringert wurde, indem die entsprechende Schicht bei höherer Rotationsgeschwindigkeit des Spincoaters abgeschieden wurde (Abb. 4.1a-d: 1250 RPM, Abb. 4.1e: 2000 RPM). Der dadurch erzeugte Überschuss von PbI<sub>2</sub> führt zu Schichten, die sich nicht signifikant in der Form der Körner und Domänen von der Referenzprobe (Abb. 4.1b) unterscheiden. Durch die hohe Mobilität von Methylammonium und Iod in MAPbI<sub>3</sub> bildet sich möglicherweise in den Körnern der hier gezeigten Schicht ähnliche stöchiometrische Zusammensetzungen wie in Abbildung 4.1b. Befördert durch das Ausheizen könnten Präkursorüberschüsse zu den Korngrenzen verdrängt werden (s. Kap. 2.1).[237]

Für die Domänenbreite  $D$  ferroelektrischer lateraler 90°-Domänen gilt in Dünnschichten der Dicke  $d$  der Zusammenhang

$$D \propto \sqrt{d}. \quad [187, 188] \quad (4.3)$$

Unter der Voraussetzung, dass die Kristallite der Proben in Abbildung 4.6a-e keine Korngrenzen zwischen Oberfläche und der darunterliegenden Substratebene besitzen, ist somit zu erwarten, dass die Domänenbreite durch die einheitliche Schichtdicke von ca. 300 nm einheitlich in allen Schichten ist. Dies scheint in den gezeigten Messungen, unabhängig vom lateralen Durchmesser der Körner, weitgehend der Fall zu sein. Ähnliche Beobachtungen ließen sich an einer Vielzahl weiterer MAPbI<sub>3</sub>-Schichten machen, die mit dieser Schichtdicke und unter Anwendung eines 60-minütigen Ausheizschritts hergestellt wurden. Diese Schichten zeigen einheitlich eine typische mittlere Domänenbreite von ca. 90 nm. Mit dem Zusammenhang aus Gleichung 4.3 ist möglicherweise auch zu erklären, warum sich in weniger geordneten Schichttopographien mit Korngrößen unterhalb der Schichtdicke nur vereinzelt domänenähnliche Strukturen nachweisen lassen. Bei Körnern mit einem Durchmesser unterhalb eines bestimmten Grenzdurchmessers ist eine Domänenbildung energetisch nicht mehr sinnvoll (vgl. Abb. 4.6a).

Die vertikale Empfindlichkeit der PFM nimmt entsprechend der Feldverteilung zwischen Messspitze und Probenelektrode ab. Die Messmethode besitzt jedoch eine gewisse Tiefenempfindlichkeit (s. Kap. 2.4). Die Messung an MAPbI<sub>3</sub> ist deshalb keine reine Oberflächenmessung, dennoch sind keine zuverlässigen Aussagen über den Verlauf der Domänen innerhalb der Kristalle möglich. Die Tatsache, dass die Domänenformen oftmals in vertikaler Projektion gleichförmig, unabhängig von Topographiestufen verlaufen (vgl. Abb. 4.4), kann allerdings als Hinweis auf einen vertikalen Verlauf der Domänenwände durch den Kristall gesehen werden. Dies wird auch durch eine Veröffentlichung zu Transmissions-Elektronenmikroskopie an MAPbI<sub>3</sub>-Dünnschichtproben bestätigt, in der Domänenwände mit ähnlicher Form und Größe, wie in Abbildung 4.6 gezeigt, kontinuierlich durch die jeweiligen Körner verlaufen.[238] Da die Aus-

bildung von ferroelektrischen Domänen auch einer Minimierung von mechanischem Stress in der Probe folgt ist ebenfalls ein Zusammenhang zwischen Korn- und Domänenwandorientierung zu erwarten (s. Kap. 2.2). In einer Zusammenarbeit mit Tobias Leonhard et al. konnte mittels Elektronenrückstreubeugung (EBSD) und XRD nachgewiesen werden, dass vergleichbaren MAPbI<sub>3</sub>-Schichten nach längerem Ausheizen eine ausgeprägte (110)-Textur aufweisen und damit die c-Achse der meisten Kristallite in der Schichtebene liegen muss.[206] Dies ist in Übereinstimmung mit den in Abbildung 3.2 gezeigten XRD-Messungen und abgeleiteten Kristalltexturen. Diese Messungen bestätigen die zuvor aus dem Vergleich von VPFM und LPFM gezogene Schlussfolgerung (s. Abb. 4.3), dass die Richtung der Piezoantwort und damit die Orientierung polarer Domänen, für die überwiegende Mehrheit der Körner parallel zur Substratebene (lateral) liegen muss. In MAPbI<sub>3</sub>-Körnern mit einer solchen Orientierung und Domänenkonfiguration wird eine Symmetrie der Domänen nur erreicht, wenn die Domänenwände orthogonal zur Substratebene (vertikal) verlaufen.

Ein Kontrast der vertikalen Deflektion der AFM-Spitze zwischen benachbarten Domänen könnte, neben einer tatsächlichen piezoelektrischen Reaktion, beispielsweise auch der Elektrostatik, lokalen Variationen der Elastizität oder Topographieeinflüssen der Schicht geschuldet sein. Die resultierende Bewegung des Cantileverarms wird jedoch ausschließlich in VPFM zur Messung genutzt (vgl. Abb. 4.3b+d). Die laterale Bewegung der AFM-Spitze, die zur Torsionsbewegung des Cantilevers führt und zur LPFM-Messung genutzt wird, ist dagegen spiegelsymmetrisch zu allen abstoßenden oder anziehenden Kräften in vertikaler Richtung. Damit kommen als Ursache des Kontrasts zwischen benachbarten Domänen in der LPFM-Messung nur Einflüsse infrage, die zu einer Torsionsbewegung des Cantilevers führen. Ob es sich dabei tatsächlich um eine Piezoantwort in Form einer lateralen Oszillationsbewegung der Probe in derselben Frequenz  $f_{LPFM}$  des elektrischen Anregesignals handelt, lässt sich nur dann sagen, wenn es einen festen Phasenbezug zwischen Anregung und Messsignal gibt. Wenn benachbarte Domänen darüber hinaus einen Phasenkontrast von 180° aufweisen, können alle Effekte als Signalursache ausgeschlossen werden, die nicht zu einer Torsionsbewegung des Cantilevers mit  $f_{LPFM}$  führen. Ein 180°-Phasenkontrast in PFM-Messungen wird deshalb als charakteristisches Merkmal ferroelektrischer Wechseldomänen angesehen.[186]

Um den Ursprung des gezeigten PFM Messsignals in MAPbI<sub>3</sub> einzuordnen, sind in Abbildung 4.7 die Topographie, das LPFM-Amplitudenbild sowie das zugehörige Phasenbild derselben Stelle einer MAPbI<sub>3</sub>-Dünnschicht zu sehen. Die auf einem Si/SiO<sub>2</sub>-Substrat abgeschiedene und bei 100 °C unter DMF-angereicherter N<sub>2</sub>-Atmosphäre ausgeheizte MAPbI<sub>3</sub>-Schicht besitzt große Kristallite mit einem Durchmesser von 1-3 µm bei einer Schichtdicke von ca. 300 nm (Abb. 4.7a). Dadurch treten während des Scans auf Kornoberflächen kaum Regelfehler auf und sowohl Amplitudensignal (Abb. 4.7b) als auch Phasensignal (Abb. 4.7c) der LPFM-Messung

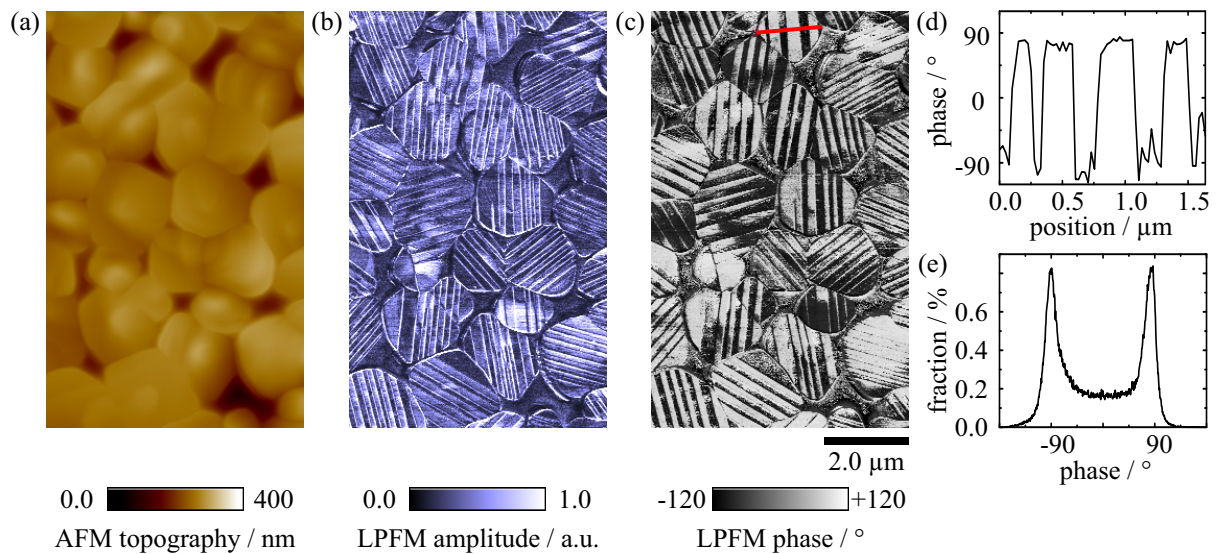


Abbildung 4.7: Topographie, Amplitude und Phase der LPFM-Messung einer MAPbI<sub>3</sub>-Schicht auf einem Si/SiO<sub>2</sub>-Substrat. (a) Die Topographie zeigt große, flache Körner nach 60-minütiger Wärmebehandlung bei 100 °C und Anreicherung der N<sub>2</sub>-Atmosphäre mit DMF. (b) Im LPFM-Amplitudenbild sind typische streifenförmige Domänen mit teilweise hohem Kontrast zu erkennen. (c) Das Phasenbild zeigt auf den meisten Körnern einen charakteristischen 180°-Kontrast zwischen benachbarten Domänen. (d) Verlauf der Phase innerhalb eines einzelnen Kornes entlang der in (c) eingezeichneten roten Linie. (e) Das Phasenhistogramm der gesamten LPFM-Messung zeigt einen hohen Anteil von Messpunkten mit charakteristischen Phasen von ±90°.

können mit geringem Rauschanteil detektiert werden. Die Phase zeigt einen für Ferroelektrika charakteristischen Kontrast von 180° zwischen benachbarten Domänen in einem Großteil der Körner.

Weiterhin fällt ein Bezug zwischen Orientierung der Domänenwände und Korngrenzen auf. In den Körnern, die eine rechteckige Grundform besitzen, bilden die Domänenwände einen Winkel von 45° mit den Korngrenzen. Diese rechteckige Form stellt wahrscheinlich die Gleichgewichtsform der MAPbI<sub>3</sub>-Körner tetragonaler Kristallstruktur dar. Dies würde bedeuten, dass die Polarisationsrichtungen der 90°-Domänen orthogonal zu den rechteckigen Korngrenzen stünden. Dies ist in Übereinstimmung mit den zuvor genannten EBSD-Messungen der Kornorientierungen, worin die Orientierung der Domänenwände in einem 45°-Winkel zu den Hauptebenen (100), (010) und (001) der quasikubischen Elementarzelle verlaufen.[206, 239]

In den gezeigten Amplituden- und Phasenbildern erscheinen die Kontraste zwischen benachbarten Domänen abhängig von der Orientierung der Polarisierungen und der resultierenden Domänenmuster. Dies kann auf die bidirektionale Empfindlichkeit der LPFM-Messung zurückgeführt werden. Da die laterale Piezoantwort mittels Torsionsbewegung des Cantilevers gemessen wird, werden ausschließlich die Komponenten der Probenbewegungen detektiert, die orthogonal zur Cantileverachse ausgerichtet sind (s. Abb. 2.8). Komponenten der Piezoantwort, die parallel zur

Cantileverachse ausgerichtet sind, können dagegen keine Cantilevertorsion auslösen und allenfalls durch Bucklingeffekte zu einer geringen vertikalen Deflektion führen.[186] In Abbildung 4.7d ist der Verlauf der Phase über ein einzelnes Korn entlang der mit einer roten Linie in Abbildung 4.7c markierten Strecke zu sehen. Daran ist klar zu erkennen, dass auf diesem Korn ein Phasenkontrast von  $\pm 90^\circ$  zwischen den Domänenbereichen besteht und nicht nur zwischen Domänen und Domänenwänden. Dieser charakteristische Phasenkontrast ist im Phasenhistogramm der gesamten Messung (Abb. 4.7e) anhand der Häufungen der Messpunkte bei  $\pm 90^\circ$  zu sehen. Aufgrund aller hier gezeigten Eigenschaften ist der Beweis der ferroelektrischen Natur von MAPbI<sub>3</sub> erbracht, auch wenn noch keine ferroelektrische Schaltbarkeit von MAPbI<sub>3</sub> gezeigt wurde.

#### 4.4 Kontaktpotentialdifferenzen an Schichtoberflächen

Durch die Kombination verschiedener AFM-Messmethoden, mit denen sich die mechanischen und elektronischen Eigenschaften einzelner Körner orts aufgelöst untersuchen lassen, ist es möglich, Zusammenhänge zwischen Mikrostrukturen, wie beispielsweise den ferroelektrischen Domänen und der Ladungsträgerdynamik herzustellen. FM-KPFM kann dazu genutzt werden, die Variationen des Oberflächenpotentials von MAPbI<sub>3</sub>-Schichten zu vermessen, das z.B. durch Ladungsträgeraufladungen, Materialzusammensetzungen oder Gitterfacetten beeinflusst wird. Diese Daten sind zur Korrelation mit anderen Messungen nutzbar und tragen somit zum Verständnis der Funktion einer Solarzelle bei. So ist insbesondere der Kontakt zwischen der Absorberschicht und der angrenzenden Transportschicht entscheidend für die effiziente Funktion einer Perowskit-Solarzelle. Da das Oberflächenpotential eines Kristalls, neben dessen Zusammensetzung, vor allem von der Kristallebene der Oberfläche abhängt, wird dieses durch die Orientierungen der Körner in einer Dünnschicht beeinflusst. Eine Topographiemessung kann jedoch nur in Spezialfällen (Gleichgewichtsform) aufgrund der Form der Körner Hinweise auf deren Kristallorientierung geben. Messungen wie EBSD oder PFM sind hingegen direkt und indirekt nutzbar, um die Ebenenorientierung der Kristalloberflächen zu bestimmen. Die durch die Kornoberfläche gebildete Schnittebene durch das Kristallgitter bestimmt, welche Gitteratome mit der Umgebung maßgeblich wechselwirken. In MAPbI<sub>3</sub> wird dabei z.B. zwischen PbI<sub>2</sub>- und Methylammonium-Abdeckung (engl. capping) unterschieden.[214, 212] Abbildung 4.8 zeigt ein vereinfachtes Schema von Grenzflächen eines kubischen Kristallgitters und den entsprechenden Gitterebenen.

Neben der Zusammensetzung dieser Grenzflächen beeinflusst auch die effektive Gitterdichte der Oberfläche, also der mittlere Abstand der Atome in der Grenzflächenebene, die Oberflächenenergie und Austrittsarbeit des Kristalls.[240, 241] In einer polykristallinen Schicht entstehen

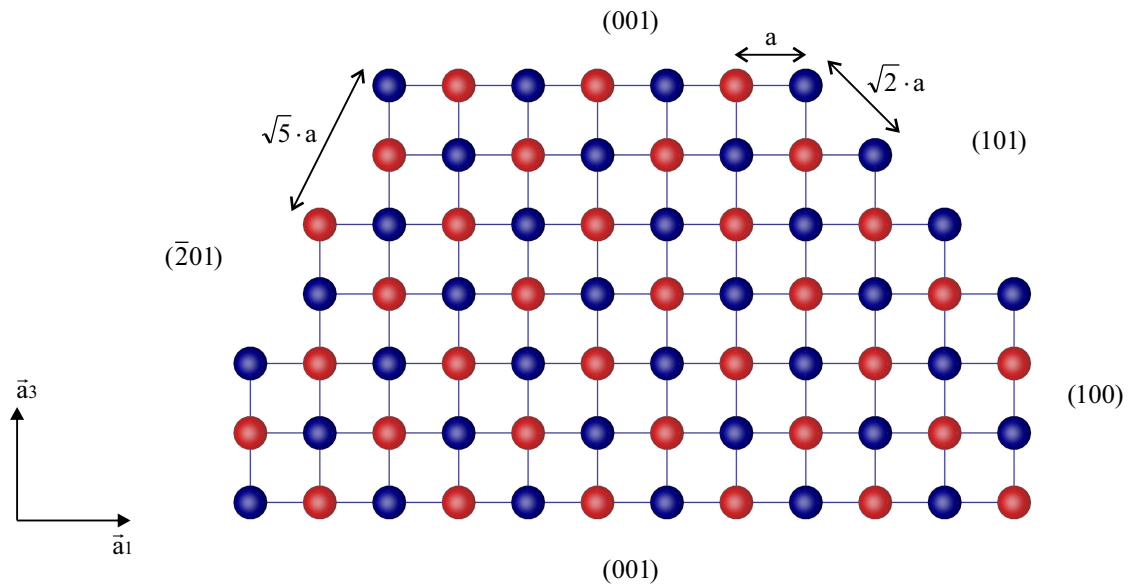


Abbildung 4.8: Vereinfachte schematische Darstellung von Grenzflächen eines kubischen Kristallsystems in 2D-Projektion. Die Richtungen der Kristallebenen, welche die Kristalloberfläche bilden, beeinflussen den Abstand der Atome der Oberfläche sowie das resultierende Oberflächenpotential.

durch die Orientierung der Körner und die Gitterebenen, entlang derer die Oberfläche verläuft, signifikante lokale Variationen des Kontaktpotentials.

Abbildung 4.9 zeigt diesen Effekt an zwei verschiedenen  $\text{MAPbI}_3$ -Proben, anhand der Kontaktpotentialdifferenz (KPD) zwischen den Schichtoberflächen und der zur FM-KPFM-Messung genutzten Platin:Iridium-beschichteten Messspitze. Diese Messungen wurden ohne Beleuchtung durchgeführt, um die Einflüsse von photogenerierten Ladungsträgern zu minimieren.

In Abbildung 4.9a ist die Topographie einer an Luft hergestellten und ausgeheizten  $\text{MAPbI}_3$ -Schicht zu sehen, deren Körner an der Oberfläche eine vorwiegend dreieckige Grundform mit ca. 200 nm Durchmesser besitzen. Zur Herstellung dieser Schicht wurde zudem kein  $\text{MACl}$  als Kristallisationsadditiv verwendet, sondern reines  $\text{MAI}$ . Das KPFM-Bild derselben Probenstelle (Abb. 4.9b) zeigt eine ausgeprägte Heterogenität der KPD von 250 mV bis 900 mV. Diese Unterschiede scheinen mit der im Topographiebild sichtbaren Kornform, jedoch nicht ausschließlich mit dem Höhenprofil zu korrelieren. So zeigen nahezu alle Körner einen Bereich niedriger KPD (blau) und drei umgebende Bereiche hoher KPD (rot). Dieser Zusammenhang wird verdeutlicht in der vertikalen Projektion der KPFM-Messwerte auf die Topographie (Abb. 4.9c). Bei den Oberflächen mit hoher KPD handelt es sich vermutlich um andere Kristallfacetten als bei den Oberflächen mit niedrigem KPD, denn diese besitzen auf jedem Korn unterschiedliche Normalenvektoren. Bezogen auf das primitive kubische Perowskitgitter könnte beispielsweise das Korn in der Bildmitte eine (111)-Orientierung besitzen und die drei Seitenbereiche den Fa-

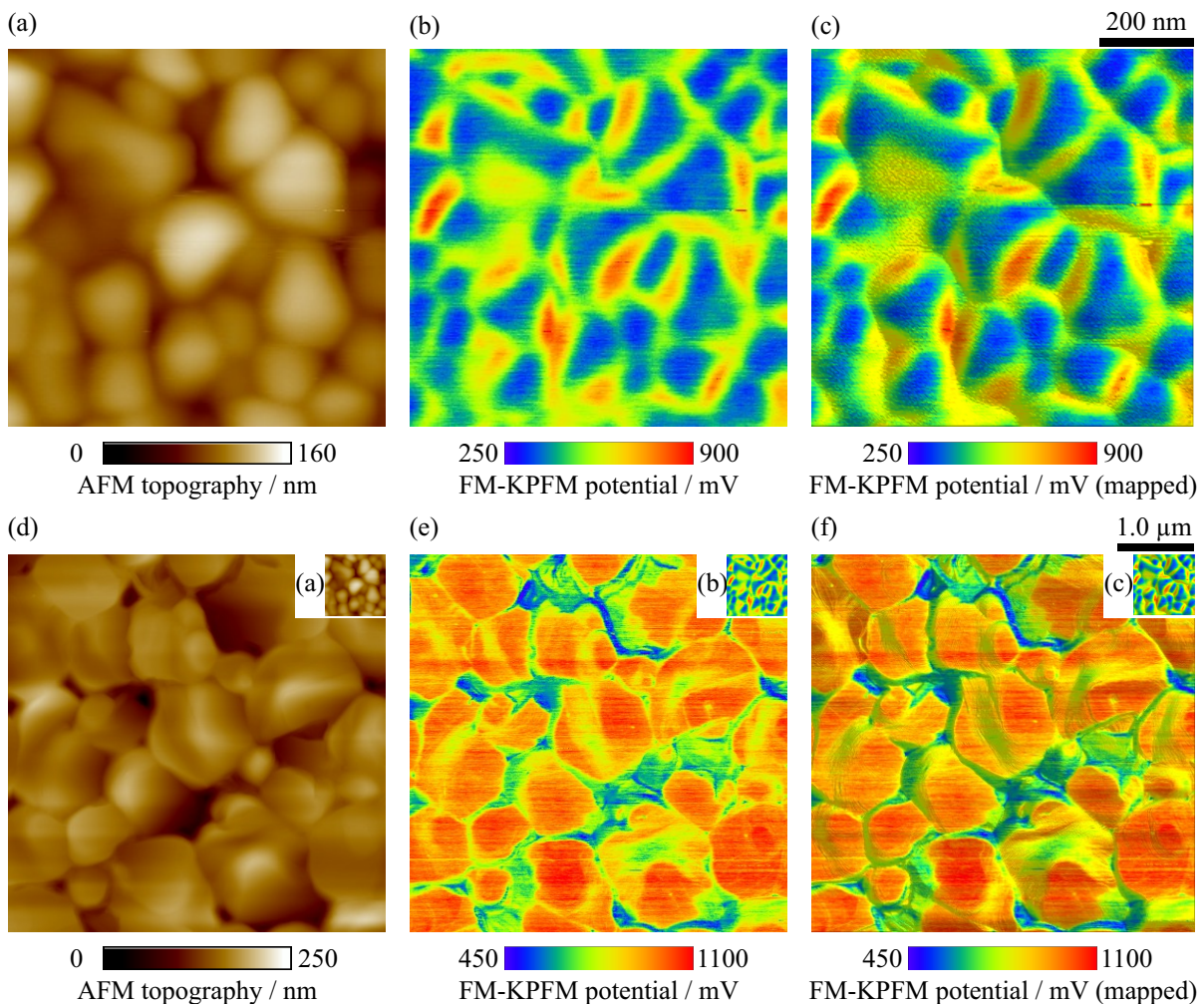


Abbildung 4.9: Topographie und FM-KPFM-Potentiale zweier MAPbI<sub>3</sub>-Schichtvariationen mit unterschiedlichen Korngrößen und -formen. (a) Topographiemessung einer an Luft hergestellten und ausgeheizten MAPbI<sub>3</sub>-Schicht, ohne die Verwendung des MAI-Additivs, mit Korndurchmessern von ca. 200 nm. (b) Die KPD zeigt ortsabhängige Abweichungen von bis zu 700 mV. (c) Eine vertikale Projektion der farbcodierten KPFM-Messwerte in (b) auf die Topographie in (a) verdeutlicht den Zusammenhang zwischen Kontaktpotential und Kristallfacetten. Charakteristische Bereiche der dreieckigen Kornformen zeigen geringe KPD, während die drei flachen Seitenfacetten hohe KPD besitzen. (d) Körner einer unter N<sub>2</sub>-DMF-Atmosphäre und unter Verwendung des MAI-Additivs hergestellten Schicht besitzen Durchmesser von 1-2 μm. (e) Die FM-KPFM-Messung derselben Probenstelle zeigt relative Abweichungen der KPD, ähnlich der KPFM-Messung in (b), jedoch besitzt die Mehrheit der Körner homogene hohe KPD auf den lateralen Kornflächen und geringe KPD an den Kanten und Korngrenzen. (f) Vertikale Projektion von (e) auf (d). Die Einfügungen in den rechten oberen Bildecken zeigen jeweils zum Vergleich die Messungen (a)-(c) in derselben Größenskala. ((a)-(c) gemessen von Tobias Leonhard, Masterarbeit [242])

cetten der (100)-, (010)- und (001)-Ebenen entsprechen. Diese Zuordnung ist jedoch nur mittels der direkten orts aufgelösten Bestimmung der Kornorientierung, z.B. mittels EBSD, zweifelsfrei möglich, was bisher an feinkörnigen MAPbI<sub>3</sub>-Schichten noch nicht gelungen ist.

Im Vergleich zu den an Luft prozessierten Schichten, gezeigt in den Abbildungen 4.9a-c, besitzen Schichten, die unter Verwendung von MAI in inerter N<sub>2</sub>-Atmosphäre hergestellt und unter Zugabe von DMF ausgeheizt wurden, deutlich andere Kornformen (Abb. 4.9d) und Verteilung der Kontaktpotentialdifferenzen (Abb. 4.9e). Die jeweils in der rechten, oberen Bildecke eingefügten Bildbereiche zeigen die entsprechenden Messungen an den feinkörnigen Schichten zum Vergleich in derselben Größenskala. In Abbildung 4.9e ist zu sehen, dass der Großteil der flachen Körner an der Oberfläche eine vergleichsweise hohe KPD zur AFM-Spitze besitzt (rot/orange). Dagegen zeigen die Kanten und Korngrenzen eine deutlich niedrigere KPD. Die durch 60-minütiges Ausheizen hergestellten Schichtproben besitzen wie zuvor gezeigt eine (110)-Textur bezogen auf die tetragonale Elementarzelle. Daher muss die Oberfläche hoher KPD in einem Großteil der Körner ungefähr entlang der (100)- oder (010)-Ebene des primitiven kubischen Kristallgitters verlaufen (s. Kap. 2.2. In der KPFM-Messung sind auf einigen Kornoberflächen rechteckige Bereiche mit einer KPD von ca. 250 mV zu erkennen (z.B. die Körner rechts oben und rechts unten in Abb. 4.9e). Diese Grenzen verlaufen nicht entlang von erkennbaren Topographiestufen und könnten daher z.B. auf Bereiche unterschiedlicher Kristallabdeckung (z.B. PbI<sub>2</sub> und MA) zurückzuführen sein.

In der vertikalen Projektion der KPFM-Messung auf die Topographie (Abb. 4.9f) ist zu sehen, dass Unterschiede der KPD auf den Oberflächen der flachen Körner meist entlang von Unebenheiten auftreten. Dies könnte durch die unterschiedlichen Kristallfacetten verursacht werden, die dort die Kornoberfläche bilden. Messartefakte, basierend auf Abweichungen des Abstands zwischen Probe und Messspitze, können ebenfalls die Messung beeinflussen.

Im gesamten Messbereich sind in der KPFM-Messung keine charakteristischen streifenförmigen Formen erkennbar, wie die zuvor mittels PFM beobachteten, ca. 90 nm breiten Domänen. Dies liefert einen weiteren Hinweis darauf, dass die gezeigten Domänen in der Mehrzahl der Körner keine signifikante vertikale Polarisationskomponente besitzen.

Dies bestätigt sich in der Gegenüberstellung einer FM-KPFM- und einer LPFM-Messung derselben Probenstelle, wie in Abbildung 4.10 gezeigt.

Einige Körner im gezeigten Messbereich besitzen zwar eine deutlich andere KPD von ca. 450 mV (blaue Bereiche) als die Mehrzahl der umliegenden Körner mit einer KPD von ca. 950 mV (rot-orange Bereiche), jedoch sind innerhalb der Körner keine streifenförmigen Strukturen zu sehen. Die Form und Lage der in Abbildung 4.10b erkennbaren Domänen und Domänenwände scheint keine Auswirkung auf das FM-KPFM Potential zu haben. Ob die in 4.10a sichtbaren vereinzelt Körner niedrigen Kontaktpotentials andere Domänenmuster besitzen als die um-

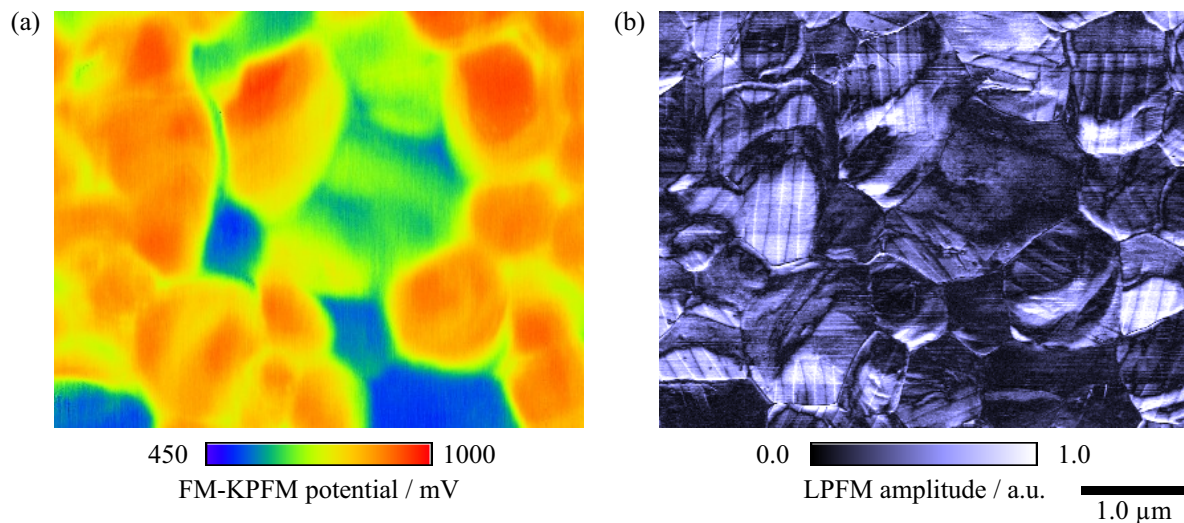


Abbildung 4.10: FM-KPFM- und LPFM-Messungen einer MAPbI<sub>3</sub>-Schicht an derselben Probenstelle. (a) Die KPFM-Messung zeigt an dieser Probenstelle wenige Körner, die eine ca. 500 mV geringere KPD besitzen (blau) als die Mehrzahl der Körner (rot/orange). (b) In der Amplitude der LPFM-Messung sind auf den meisten Körnern typische streifenförmige ferroelektrische Domänen zu sehen, allerdings ist kein Zusammenhang zwischen dem in (a) gezeigten Kontaktpotential und der Form und Lage der Domänen erkennbar. ((a) gemessen von Tobias Leonhard)

liegenden Körner, kann aufgrund der begrenzten Auflösung der LPFM-Messung nicht ausgeschlossen werden. Als Erklärung für diese Abweichungen kommen ebenfalls Oberflächenkontaminationen in Frage.

#### 4.5 Photostrommessung auf der Mikroskala mittels C-AFM

Durch die Verwendung von leitfähigen AFM-Messspitzen, kann ortsaufgelöst ein Stromfluss zwischen Probe und Messspitze bestimmt werden. Dabei kann es sich in MAPbI<sub>3</sub>-Kristalliten, z.B. unter Beleuchtung, um Photoströme handeln, oder um Ströme, die durch eine zwischen Spitze und Probenkontakt angelegte Vorspannung durch die Schicht getrieben werden. Eine der größten Herausforderungen dieser Messung ist es, den Einfluss des effektiven Kontakts zwischen AFM-Spitze und Probe konstant zu halten. Zum einen hängt die Kontaktfläche von der geregelten Federkraft ab, die während eines Scans, insbesondere an steilen Flanken der MAPbI<sub>3</sub>-Körner, Regelabweichungen erfährt. Zum anderen kann sich die Oberfläche der Messspitze während einer Messung verändern, indem beispielsweise die Metallbeschichtung durch die Bewegung über die Probe beschädigt wird, oder Rückstände der Perowskitschicht an der Spitze haften bleiben. Die Zusammensetzung der Spitzenoberfläche beeinflusst deren elektrische Leitfähigkeit sowie die KPD zwischen Probe und Spitze. Eine KPD bildet eine energeti-



sche Barriere, die zur Extraktion von Ladungsträgern gegebenenfalls durch eine Vorspannung kompensiert werden muss.

Welche Bereiche effektiv zum gemessenen Strom einer C-AFM-Messung beitragen und damit welche Probeneigenschaften mit der Messung untersucht werden, hängt unmittelbar von der Probenbeschaffenheit ab. Es können drei verschiedene Fälle der Strommessung in MAPbI<sub>3</sub>-Dünnschichten unterschieden werden:

- Fall 1: Besitzt die Probe eine hohe Leitfähigkeit innerhalb der Körner und an Korngrenzen, so fließen über den lokalen Spitzen-Proben-Kontakt Ströme des kontaktierten Korns, aber auch aus benachbarten Körnern. In diesem Fall wird die Strommessung im Wesentlichen durch den effektiven Kontakt zwischen Probe und Spitze, die laterale Leitfähigkeit der umgebenden Bereiche sowie den Kontakt zwischen Perowskit und Substratelektrode bestimmt.
- Fall 2: Besitzt das gemessene Korn eine hohe Leitfähigkeit, ist jedoch weitgehend durch Korngrenzen oder isolierende Bereiche von anderen Körnern isoliert, so liefert die C-AFM-Messung ein Maß für die Summe der innerhalb des Korns generierten Photoladungsträger und dessen Kontakt zur Substratelektrode.
- Fall 3: Ist die Leitfähigkeit des kontaktierten Korns gering, oder besitzt das Korn eine ausgeprägte Anisotropie der Ladungsträgerbeweglichkeit, z.B. durch polare Kristallbereiche oder Ladungsträgeransammlungen, so gibt die C-AFM-Messung die lokale Ladungsträgergenerierung und den lokalen Ladungsträgertransport aus unmittelbarer Nähe des Kontaktbereichs wieder. Dies ist auch der Fall bei Messungen, in denen der effektive Spitzen-Probe-Kontakt wesentlich durch Oberflächenanisotropien der Probe moduliert wird.

Um die Qualität und Aussagekraft einer C-AFM-Messung zu beurteilen, ist der Regelfehler des z-Piezoes (deflection error) hilfreich. Dieser liefert bei Kontaktmessung ein Maß für die Regelabweichungen der Cantileververbiegung, die während des Scans konstant gehalten werden sollte, um den Spitze-Probe-Kontakt nicht zu verändern. Dieser Regelfehler ist von der Bewegungsrichtung der AFM-Spitze abhängig und damit von der Scanrichtung. In Abbildung 4.11 sind die Strommessung, die Topographiemessung sowie der Regelfehler der C-AFM-Messung an einer MAPbI<sub>3</sub>-Schicht in beiden Scanrichtungen dargestellt.

Die Probe wurde während der Messung mit einer Glasfaser mit weißem Licht eines Solarsimulators beleuchtet und es wurde keine externe Vorspannung angelegt (Kurzschlussfall). In dem Scan in Vorwärtsrichtung (Abb. 4.11a) zeigen die meisten MAPbI<sub>3</sub>-Körner ähnliche Ströme von ca. 3-6 nA, an den Korngrenzen sind jedoch keine Ströme messbar. Auffällig sind dabei

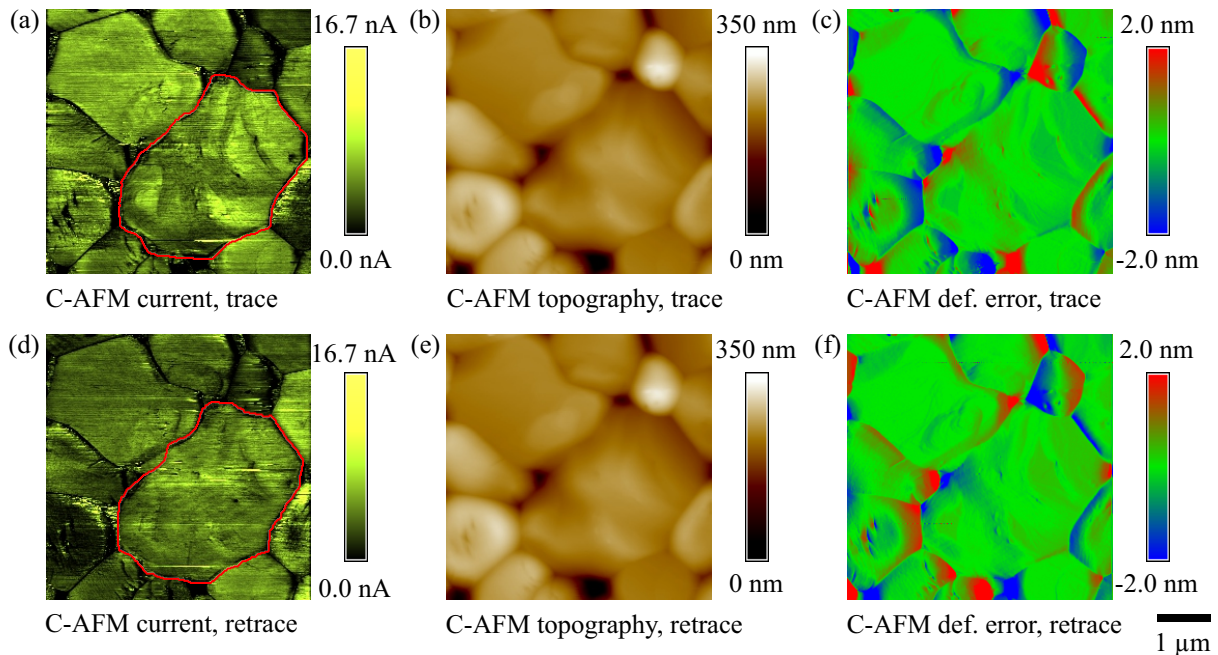


Abbildung 4.11: Strom- Topographie- und Regelfehler der C-AFM-Messung an einer typischen MAPbI<sub>3</sub>-Schicht in Vorwärts- ((a)-(c)) und Rückwärts-Scanrichtung ((d)-(f)) unter Beleuchtung und ohne Vorspannung. (a) Die Strommessung des Vorwärts-Scans zeigt auf den meisten Körnern einen Strom von ca. 3-6 nA mit einem deutlichen Einfluss der Topographie (b) an Höhenstufen. (c) Im Regelfehlerbild sind deutliche Abweichungen an den Korngrenzen zu sehen. (d) In Rückwärts-Scanrichtung sind Unterschiede der Strommessung im Vergleich zu (a) sichtbar. Die entsprechende Topographiemessung zeigt keine signifikanten Unterschiede zu (b). (f) Der Regelfehler an Korngrenzen ist in Rückwärtsrichtung ähnlich zu (c) mit umgekehrtem Vorzeichen. (Messungen von Tobias Leonhard, Masterarbeit [242]).

geringfügige Schwankungen der Stromamplitude auf einigen Körnern, die eine ähnliche Form und Breite der in den PFM-Messungen sichtbaren streifenförmigen Domänen aufweisen, allerdings nicht mit der Topographie (Abb. 4.11b) korrelieren. Dem überlagert besteht eine deutliche Korrelation des gemessenen Stroms mit Höhenstufen der Topographie. Steile Flanken an Korngrenzen führen dabei zu Regelabweichungen der Cantilverbiegung (Abb. 4.11c) und damit zu Messartefakten. Aber auch in den Bereichen der relativ homogenen Kornoberflächen treten kleine Regelfehler auf, die mit höheren oder geringeren Strömen einhergehen. Dabei besteht in einigen Messbereichen ein Zusammenhang zwischen der streifenförmigen Modulation des Photostroms und dem Regelfehler von ca. 100 pm (z.B. linke obere Bildecke). Auf den meisten flachen Körnern ist dieser Zusammenhang aber nicht messbar. In Rückwärts-Scanrichtung (Abb. 4.11d) werden auf den meisten Körnern vergleichbare Werte wie in Vorwärts-Scanrichtung (Abb. 4.11a) gemessen. Insbesondere auf den kleinen Körnern (unten links und unten rechts im Bild) treten allerdings deutliche Unterschiede auf. Das im Rückwärts-Scan entstandene Topographiebild (Abb. 4.11e) unterscheidet sich kaum von dem Scan in Gegenrichtung. Dies ist

zu erwarten, solange der Kontakt zwischen Messspitze und Probe nicht abbricht. Das Bild des Regelfehlers in Rückwärtsrichtung (Abb. 4.11f) zeigt weitgehend dieselben Merkmale wie die Messung in Vorwärtsrichtung (Abb. 4.11c), aber mit umgekehrtem Vorzeichen. Für die Unterschiede der Strommesswerte in den Abbildung 4.11a+d kann der durch die Scanbewegung variierende Spitze-Proben-Kontakt verantwortlich sein, der durch die Regelfehlerbilder wiedergegeben wird. Des Weiteren können während der Messung Veränderungen der Probeneigenschaften durch den Kontakt mit der Messspitze auftreten. Werden z.B. kleine Mengen der Schicht durch die Kontaktmessung in Vorwärtsrichtung abgetragen, so durchläuft die Messspitze beim Rückwärts-Scan dieselben beschädigten Bereiche, was zu veränderten Messergebnissen führen kann.

Laut Vorzeichenkonvention der hier verwendeten Messmodi entspricht ein positives Vorzeichen des Stroms einer Elektronenflussrichtung von der Probe in die Messspitze. Dies kann im Kurzschlussfall leicht anhand der Kontaktpotentialdifferenz zwischen der verwendeten Messspitze und der Probe bestätigt werden. Die untersuchte Schicht wurde auf ein ITO | PEDOT:PSS beschichtetes Substrat abgeschieden, dessen effektive Austrittsarbeit bei ca. 4,9 bis 5,1 eV liegt.[243, 244] Dagegen besitzt die Pt:Ir-beschichtete AFM-Spitze typischerweise eine höhere effektive Austrittsarbeit zwischen 5,4 eV (Ir) und 5,9 eV (Pt), wodurch der gerichtete mittlere Stromfluss der Elektronen hin zur Elektrode höherer Austrittsarbeit und die Abwesenheit von negativen Stromwerten in der Messung erklärbar ist.[245]

Um den Einfluss der Scanrichtung zu vergleichen, kann der gemittelte Strom auf einem Korn genutzt werden. In Bild 4.11a wurde ein Kornbereich, entsprechend der roten Markierung, manuell den erkennbaren Korngrenzen nach festgelegt. Das arithmetische Mittel aller Messpunkte im markierten Bereich beträgt 4,416 nA bei einer vertikal projizierten Fläche von  $4,996 \mu\text{m}^2$ . Damit ergibt sich die mittlere Stromdichte dieses Bereichs zu  $88,39 \text{ mA}/\text{cm}^2$ . Entsprechend besitzt der rot markierte Bereich desselben Kornes im Rückwärts-Scan (Abb. 4.11d) einen ca. 10 % geringeren Mittelwert von 3,954 nA bei einer vertikal projizierten Fläche von  $4,946 \mu\text{m}^2$ . Dies ergibt eine mittlere Stromdichte von  $79,94 \text{ mA}/\text{cm}^2$ .

Um eine Abschätzung zu treffen, ob es sich bei den gemessenen Strömen um lokale Beiträge von photogenerierten Ladungsträgern desselben Kornes handelt, wurde die Beleuchtungsintensität des mittels Glasfaser während der C-AFM-Messung in die Probe eingestrahlt Lichts, anhand einer maskierten Si-Referenzzelle bestimmt. Daraus ergab sich eine Beleuchtung, die ca. 92 % eines AM 1.5 Sonnenspektrums (ASTM G-173-03) entspricht. Da dem Shockley-Queisser Limit nach eine maximale Kurzschlussstromdichte von ca.  $28 \text{ mA}/\text{cm}^2$  in einer  $\text{MAPbI}_3$ -Schicht generiert werden kann, muss somit mindestens eine effektive Fläche von ca.  $17,1 \mu\text{m}^2$  der Perowskitschicht zum gemessenen Strom beitragen, was einem Vielfachen der Fläche der einzelnen hier betrachteten Körner entspricht.[27]

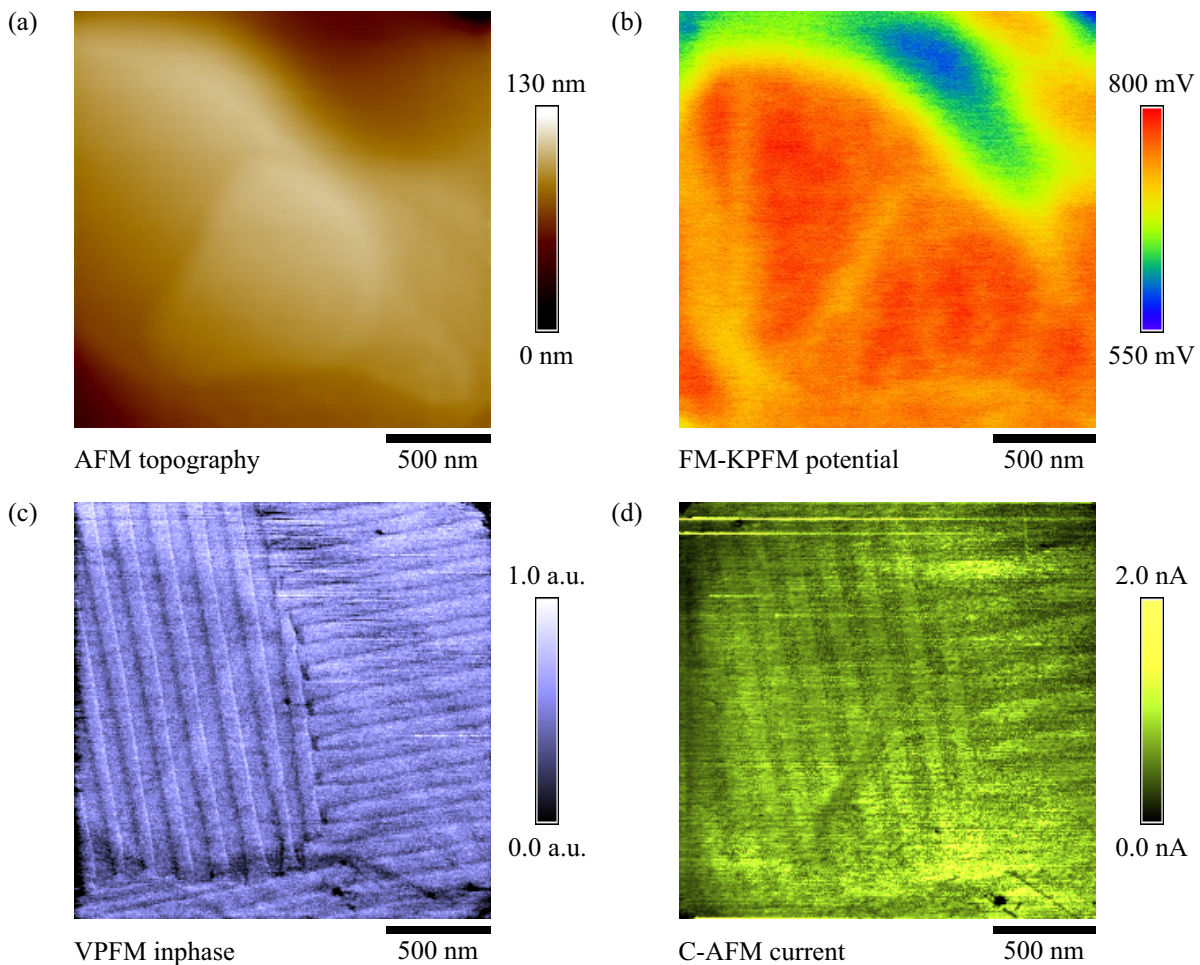


Abbildung 4.12: Vergleich von Topographie, FM-KPFM, VPFM und C-AFM desselben MAPbI<sub>3</sub>-Kristallits. (a) Topographie eines einzelnen Kornes ohne erkennbare Korngrenzen im Messbereich. (b) FM-KPFM-Messung mit KPD-Unterschieden von ca. 400 mV zwischen verschiedenen Bereichen der Kornoberfläche. (c) VPFM-Messung in Inphase-Darstellung mit charakteristischen streifenförmigen ferroelektrischen Domänen einer Breite von ca. 90 nm. (d) Die Strommessung mittels C-AFM unter Beleuchtung zeigt eine klare Korrelation zu der Form und Lage der ferroelektrischen Domänen. (Messungen von Tobias Leonhard, Masterarbeit [242])

Dieses Ergebnis spricht dafür, dass die Strommessung im Wesentlichen die Zuleitung der Ladungsträger aus umliegenden Bereichen und deren ortsabhängige Extraktion in die Messspitze wiedergibt (Fall 1). Örtliche Variationen der Ladungsträgergenerierung und -separation haben demnach einen geringeren Einfluss auf die Messwerte. Dies ist insbesondere zur Korrelation der Ergebnisse mit anderen Probeneigenschaften, wie des ortsabhängigen Kontaktpotentials und der Anordnung von ferroelektrischen Domänen, von Bedeutung.

Um diesen Zusammenhang zu untersuchen, können alle gezeigten Messtechniken korreliert werden. Abbildung 4.12 zeigt Topographie-, Kontaktpotential-, VPFM- und C-AFM-Messung derselben Probenstelle.

Dieser Probenausschnitt zeigt die Oberfläche eines einzelnen  $\text{MAPbI}_3$ -Korns, wodurch störende Messeinflüsse wie Regelabweichungen der Deflektion an Korngrenzen minimiert werden. In der Mitte des Topographiebildes (Abb. 4.12a) sind jedoch Höhenstufen von ca. 10 nm erkennbar, an denen die KPD (Abb. 4.12b) gegenüber den umliegenden flachen Kornbereichen verringert ist (orange bzw. rote Bereiche). Die stärksten Abweichungen treten an den Kornbereichen der oberen Bildhälfte auf, in denen die KPD ca. 160 mV geringer ist (blaue Bereiche) als in der Kornmitte. Dies scheint allerdings nicht allein in der Steilheit der Oberfläche bzw. der Höhendifferenz zu den umliegenden Bereichen begründet. In einem vergleichbaren Bereich (links unten im Bild) zeigt das Korn dieselbe hohe KPD wie in der Bildmitte. Als Erklärung kommen z.B. Variationen der chemischen Zusammensetzung (z.B. Präkursorreste) oder Auswirkungen von ferroelektrischer Polarisierung des Korns in Form von Abschirmungsladungsträgern in Frage.

Anhand der Inphase-Darstellung einer VPFM-Messung (Abb. 4.12c) lassen sich klar die Form und die Position der ferroelektrischen Domänen erkennen. Innerhalb des Korns gibt es mindestens zwei Bereiche paralleler Domänen, deren Domänenwände jeweils ca.  $90^\circ$  zueinander gedreht sind. Innerhalb der Messgenauigkeit ist in der KPFM-Messung kein unmittelbarer Zusammenhang mit den Domänenstreifen erkennbar. Diese Beobachtung spricht dafür, dass die ferroelektrischen Domänen keine signifikante örtliche Modulation von Ladungsträgerkonzentrationen an der Oberfläche benachbarter Domänen erzeugen, was in Übereinstimmung mit einer weitgehend lateralen Polarisationsrichtung der Domänen wäre.

In der C-AFM-Messung der beleuchteten Probe (Abb. 4.12d) ist ein Einfluss der ferroelektrischen Domänen auf die Amplitude des gemessenen Stroms zu beobachten. Die hier gezeigte Messung wurde, im Gegensatz zur den Ergebnissen in Abbildung 4.11, unter Verwendung einer Pt:Si beschichteten Messspitze (SCM-PTSI) durchgeführt und zur Kompensation der Kontaktpotentialdifferenz eine Vorspannung von 800 mV angelegt. Die mittlere Abweichung des Stroms von benachbarten Domänenbereichen in der Bildmitte beträgt absolut ca. 90 pA, bzw. relativ 15 %. Trotz der begrenzten Auflösung der Messung lässt sich anhand der Anzahl der Streifen im Bildbereich erkennen, dass diese Modulationen der Stromamplitude nicht zwischen Domänenwänden und Domänen auftritt, sondern zwischen benachbarten Domänen.

Als Wirkungsursache dieses Zusammenhangs sind zwei Erklärungen denkbar. Zum einen könnte die Ladungsträgerextraktion, abhängig von der Polarisationsrichtung verschiedener Domänen an den Kornoberflächen unterschiedlich effizient erfolgen, zum anderen könnte der Ladungstransport anisotrop von umliegenden Bereichen in benachbarte Domänen oder anisotrop in lateraler Richtung erfolgen. Die KPFM-Messung zeigt keine Hinweise auf unterschiedliche Polarisationskomponenten der Domänen orthogonal zur Probenoberfläche, allerdings könnte die Strommessung deutlich empfindlicher sein für geringe Unterschiede solcher Art. Eine laterale

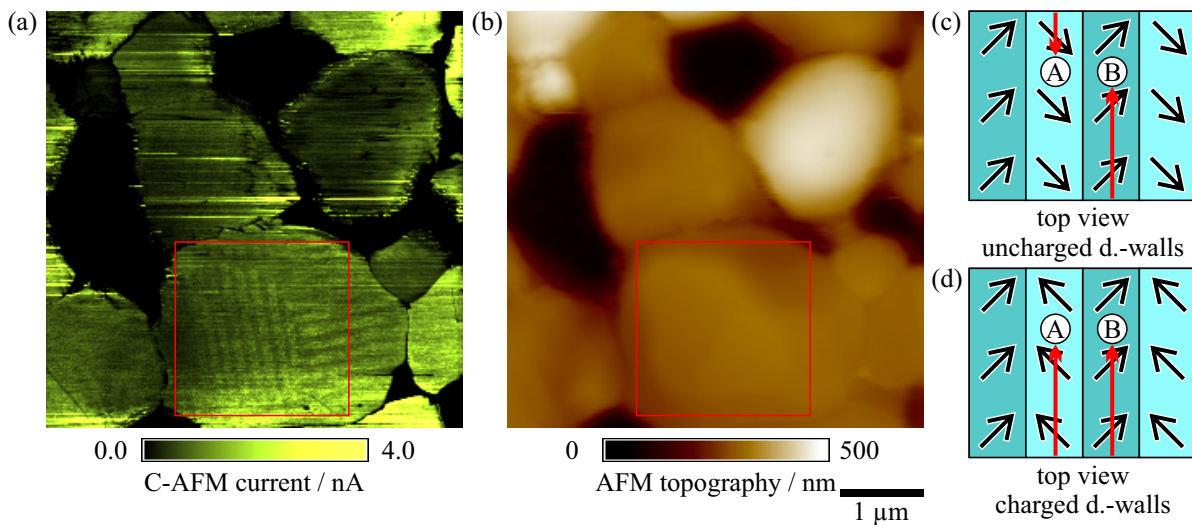


Abbildung 4.13: (a) C-AFM- und (b) AFM-Topographiemessung desselben Probenbereichs wie in Abb. 4.12, deren Messbereich durch rote Rahmen markiert ist. Das betroffene Korn ist durch Körner unterschiedlicher Größe und Leerbereiche umgeben, was zu einer anisotropen Zuleitung von photogenerierten Ladungsträgern führt. Anhand schematischer Darstellungen (Draufsicht) einer (c) ungeladenen und (d) geladenen Domänenanordnung lassen sich mögliche Ursachen einer Modulation der Stromamplitude auf den Messpunkten A und B benachbarter Domänen herleiten. ((a)+(b) gemessen von Tobias Leonhard, Masterarbeit [242])

Anisotropie der Ladungsträgerbeweglichkeit durch die Richtung der Polarisation der Domänen kann nur dann zu unterschiedlichen Strömen in den benachbarten Domänenstreifen führen, wenn der Ursprung der gemessenen Ladungsträger innerhalb der umgebenden Bereiche desselben Korns und benachbarter Körner anisotrop ist und wenn die Domänenwände selbst Potentialbarrieren für Ladungsträger erzeugen. Ersteres könnte z.B. auftreten, wenn umgebende Körner unterschiedlich guten elektrischen Kontakt zu dem betrachteten Korn besitzen oder Bereiche mit geringerem Strombeitrag auftreten. In Abbildung 4.13 ist ein größerer Messbereich derselben Probenposition wie in Abbildung 4.12 zu sehen.

Die Strom- und Topographiemessungen (Abb. 4.13a+b) zeigen, dass das zuvor untersuchte Korn anisotrop von photostromgenerierenden Bereichen unterschiedlich großer Körner und Leerstellen umgeben ist. Die Unterschiede der Stromamplitude benachbarter Domänenbereiche könnten somit durch Effekte unterschiedlich effizienten Ladungstransports entlang der Domänenstreifen zurückzuführen sein. In den Abbildungen 4.13c+d ist dies anhand schematischer Darstellungen von Anordnungen ungeladener und geladener Domänenwände in Draufsicht dargestellt. Durch die Polarität der Domänen, bzw. dadurch erzeugte Ladungsträgeranhäufung an Grenzflächen sind entlang der Domänen bestimmte Transportpfade zu Messpunkten (A+B) begünstigt (rote Pfeile). Unterschiedliche Stromamplituden in Nachbardomänen sind jedoch nur zu erklären, wenn die Domänenwände selbst eine Potentialbarriere darstellen, da andernfalls

Ladungsträger an jedem Messpunkt ungehindert aus benachbarten Domänen zugeleitet werden könnten. Derartige Barrieren könnten z.B. durch Gitterverzerrungen an den Domänenwänden oder durch Ladungsträgeranhäufung ausgelöst werden. Durch eine Anordnung geladener Domänenwände (Abb. 4.13d) würde aufgrund ihrer Symmetrie kein selektiver Ladungstransport entlang der Domänenstreifen verursacht und die Modulation der Stromamplitude, wie in den Abbildungen 4.12d und 4.13a zu sehen, müsste in diesem Fall andere Ursachen haben.

## 4.6 Auswirkungen der Mikrostruktur auf die Ladungsträgerdynamik

Da in den Perowskit-Solarzellen die Ladungsträgerextraktion aufgrund von angepassten Transportschichten sehr effizient ist, spielt die gezeigte Modulation der Ladungsträgerextraktion an der Kornoberfläche nur dann eine Rolle wenn der laterale Transport in besser angepasste benachbarte Körner behindert ist. In Körnern mit einer mittleren Austrittsarbeit, die deutlich vom mittleren Austrittsarbetsniveau der Schicht abweicht, wie z.B. in Abbildung 4.10a zu sehen, könnte durch lateralen Ladungstransport in besser angepasste benachbarte Körner ebenfalls eine Ladungsträgerextraktion möglich sein. Je größer jedoch die lateralen Transportwege der Ladungsträger, desto höher könnten Verlustprozesse im Mittel ins Gewicht fallen. Zur Optimierung der  $\text{MAPbI}_3$ -Schicht zur Verwendung in Solarzellen kann somit nicht nur die makroskopische effektive Austrittsarbeit der Schicht genutzt werden, sondern auch deren örtliche Homogenität. Um die Ladungstransportwege und damit Verluste innerhalb der Körner gering zu halten, muss eine gleichmäßige Austrittsarbeit der Schicht erreicht werden.

Die untersuchten Schichten zeigten aufgrund ihrer Textur und der weitgehend lateralen Polarisationsrichtung keine mittels FM-KPFM messbare Modulation des Kontaktpotentials (vgl. Abb. 4.9e und Abb. 4.12b). Allerdings könnten Körner mit einer anderen Orientierung signifikante vertikale Polarisationskomponenten besitzen, die zu unterschiedlichen Kontaktpotentialen auf Oberflächen benachbarter ferroelektrischer Domänen führen. Dies wurde durch Tobias Leonhard et al. in einer Zusammenarbeit nachgewiesen.[206]

Neben dem vertikalen Ladungstransport an Grenzflächen, die durch Austrittsarbeit, sowie Leitungs- und Valenzband bzw. HOMO und LUMO der benachbarten Schichten bestimmt werden, können ferroelektrische Domänen die Ladungsträgerrekombination innerhalb der Schicht und damit die Effizienz von Solarzellen beeinflussen.

Um derartige Prozesse in  $\text{MAPbI}_3$  verstehen zu können, wurden auf Basis der experimentellen Daten der AFM-, PFM- und C-AFM-Messungen, im Rahmen einer Kooperation mit der Nano&Optoelectronics Gruppe der Universität Tor Vergata in Rom, Simulationen der Ladungsträgerdynamik möglicher Polarisationsmuster in  $\text{MAPbI}_3$  durchgeführt.[246] Daniele Rossi, Alessandro Pecchia und Matthias Auf der Maur nutzten dazu Begrenzte-Elemente-Diskretisierung

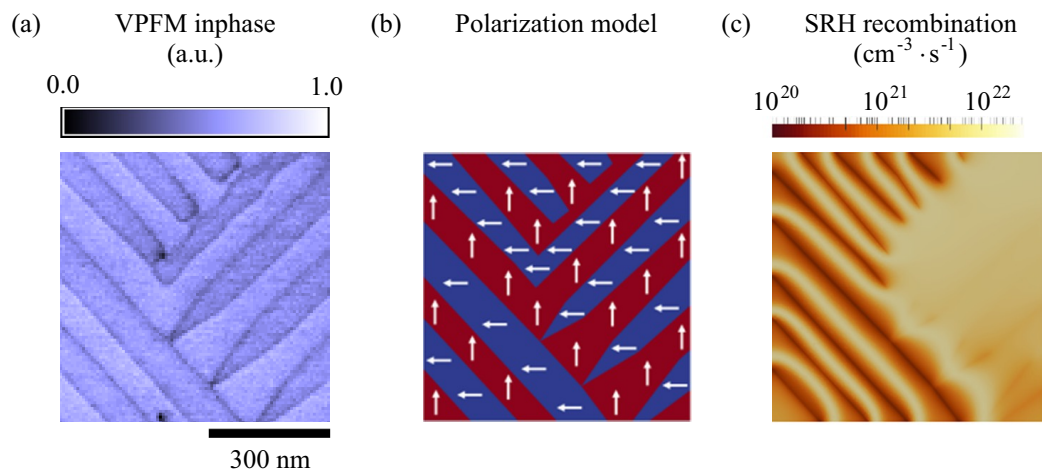


Abbildung 4.14: (a) VPFM-Messung einer MAPbI<sub>3</sub>-Schicht mit 90° Übergang des Domänenmusters. (b) Simulationsmodell der Polarisation. (c) Örtliche SRH-Rekombinationsrate in der Mitte der Perowskitschicht einer Solarzelle als Ergebnis der Simulation. (Adaptiert von Ref. [246])

der Drift-Diffusionsgleichung, um Ladungsträgertransport und lokale Ladungsträgerdichten zu bestimmen. Um den Einfluss der ferroelektrischen Domänen zu simulieren, wurden die Domänenmuster aus repräsentativen PFM-Messungen unter Annahme verschiedener Polarisationsrichtungen als Bereiche jeweils konstanter Polarisierung modelliert. Dabei wurde die Annahme getroffen, dass sich die Domänen in vertikaler Richtung (orthogonal zur Substratebene) durch das Korn ziehen, wie bereits in Kapitel 4.2 diskutiert. Konstanten der dielektrische Leitfähigkeit, der direkten Rekombinationsrate von Ladungsträgern, der Ladungsträgerlebensdauern bezüglich SRH-Rekombination sowie der Elektronen- und Lochbeweglichkeiten wurden aus der Literatur übernommen. Abbildung 4.14a zeigt eine solche PFM-Messung, Abbildung 4.14b die dementsprechend angenommene Polarisationskonfiguration und Abbildung 4.14c das Simulationsergebnis der resultierenden orts aufgelösten SRH-Rekombinationsrate in der Mitte der Perowskitschicht (Schnittebene parallel zur Substratebene) innerhalb einer Solarzelle unter Beleuchtung.

Wie in Abbildung 4.14c zu erkennen ist, führen laut dieser Simulation vor allem Polarisationsbereiche, die geladene Domänenwände enthalten, zur Reduzierung der Verluste durch SRH-Rekombination. In herkömmlichen Ferroelektrika sind ungeladene 90°-Domänenwände zumeist energetisch vorteilhaft gegenüber geladenen Domänenwänden, allerdings sind beide Konfigurationen prinzipiell möglich, bzw. treten in MAPbI<sub>3</sub> möglicherweise sogar innerhalb einzelner Körner gemeinsam auf (vgl. Kap. 4.2).[247, 248] Dies könnte begünstigt werden durch die schwache Polarisierung von  $0,2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  die sich aus den Simulationen ergeben haben. In der hier diskutierten Simulationsstudie wurden die Domänenwände und die damit verbundenen Übergangsbereiche nicht simuliert. Stattdessen wurden binäre Übergänge der Polarisierung



angenommen. Zudem wurde der Einfluss anderer mobiler Ladungsträgerspezies wie beispielsweise Iod-Ionen nicht in Betracht gezogen. Dennoch liefert diese Studie einen weiteren Hinweis darauf, dass Polarisationsfelder innerhalb der kristallinen lichtabsorbierenden Schichten in Solarzellen prinzipiell signifikanten Einfluss auf die Ladungsträgerrekombination ausüben können. In der Simulation von Rossi et al. wurde die Ladungsträgerdynamik durch die Modellierung ideal angepasster Elektroden untersucht. Die mittels LPFM-Messungen beobachteten Domänen lateraler Polarisation sollten demnach den vertikalen Ladungstransport in Solarzellen nicht unmittelbar beeinflussen. Allerdings könnten, je nach Herstellungsprozess, andere Domänenkonfigurationen auftreten, die wesentliche vertikale Polarisation besitzen. Dies könnte die Ladungsträgerextraktion in die Transportschichten behindern und damit die Effizienz der Solarzellen verringern. Darüber hinaus sind Abschirmungsladungsträger ferroelektrischer Domänen in einem Material hoher ionischer Leitfähigkeit wie  $\text{MAPbI}_3$  eine mögliche Ursache für lokale Veränderungen der Stöchiometrie. Derartige Defekte beeinflussen wiederum die Effizienz und Lebensdauer der Solarzellen. Somit könnte die Ferroelektrizität in  $\text{MAPbI}_3$ -Solarzellen, neben den nützlichen Einflüssen auf die Ladungsträgerdynamik, ebenfalls unerwünschte Auswirkungen haben. Daher sollte die Probenpolarisation kontrolliert und gegebenenfalls durch geeignete Herstellungsparameter, oder nachträgliches ferroelektrisches Polen gezielt eingestellt werden.



## 5 Ferroelektrische Polung von MAPbI<sub>3</sub>

Neben dem Nachweis von spontaner Polarisation anhand von polaren Domänen, der mittels AFM-Methoden in Kapitel 4 für MAPbI<sub>3</sub>-Dünnschichten erbracht wurde, gilt die Änderung der Polarisation durch ein elektrisches Feld (ferroelektrische Polung) als Beleg für die Ferroelektrizität eines Kristalls. Da diesbezüglich teilweise widersprüchliche Messergebnisse bzw. Interpretationen von Messdaten publiziert wurden, ist eine genaue Untersuchung der Eigenschaften der MAPbI<sub>3</sub>-Schichten nötig. Dazu gehören insbesondere ionische Ladungstransportprozesse und Aufladungen an den Grenzflächen der Perowskitkörner, die oft als alternative Erklärungen vieler in MAPbI<sub>3</sub>-Solarzellen beobachteter elektronischer Phänomene (z.B. makroskopischer Polbarkeit, hysteretischem Verhalten und frequenzabhängiger Kapazität) genutzt werden. In diesem Zusammenhang ist zu untersuchen, ob und unter welchen Umständen ferroelektrische Polung in MAPbI<sub>3</sub> erreicht werden kann.<sup>1</sup>

### 5.1 Elektronisches Verhalten von MAPbI<sub>3</sub>-Schichten

Im Gegensatz zu Perowskitkeramiken wie BaTiO<sub>3</sub> oder Blei-Zirkonat-Titanat (PZT), die als klassische isolierende Ferroelektrika bekannt sind, handelt es sich bei MAPbI<sub>3</sub> um einen Halbleiter, der zusätzlich eine hohe ionische Leitfähigkeit besitzt. Dadurch wird der gebräuchliche Nachweis von Ferroelektrizität mittels Polarisations-Hysteresekurven erschwert, da ein Strom durch die Probe nicht unmittelbar einem Polungsprozess zugeordnet werden kann. Zudem befinden sich MAPbI<sub>3</sub>-Schichten im Betrieb etwas oberhalb der Raumtemperatur und damit bereits nahe ihrer Curie-Temperatur (55 °C), oberhalb derer der Kristall nicht mehr ferroelektrisch sondern paraelektrisch ist. Ein Abkühlen der Proben kann zwar die Vermessung dahingehend vereinfachen, führt aber zu Daten, die nicht unmittelbar auf Materialeigenschaften des Perowskits bei der Einsatztemperatur von Solarzellen schließen lassen.

Um trotz dieser Herausforderungen Ferroelektrizität, für die es deutliche mikrostrukturelle Hinweise gibt, mittels Polung nachzuweisen, muss zunächst die Leitfähigkeit der Probe und deren frequenzabhängiges elektronisches Verhalten untersucht werden. Die Leitfähigkeit eines Halbleiters ist entscheidend für die auftretenden ohmschen Verluste und eine dadurch hervorgerufe-

---

<sup>1</sup> Teile dieses Kapitels basieren auf der eigenen Publikation "Ferroelectric poling of methylammonium lead iodide thin-films".[249]

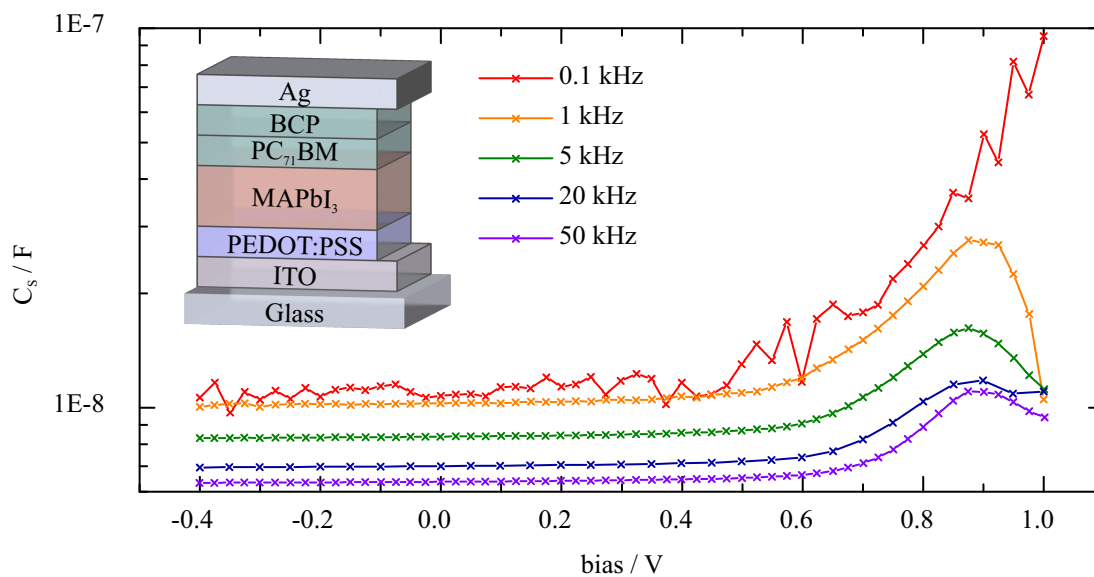


Abbildung 5.1: Frequenz- und Spannungsabhängigkeit der Kapazität einer unbeleuchteten MAPbI<sub>3</sub>-Solarzelle, bestimmt durch das Anlegen einer sinusförmigen Wechselspannung (10 mV) und Vermessung der Stromantwort. Die Kapazität erhöht sich hin zu geringen Frequenzen und ist bei allen untersuchten Frequenzen im Spannungsbereich des Flachbandfalls erhöht.

ne Erwärmung oder Beschädigung der Probe. Aus Untersuchungen der Frequenzabhängigkeit der Probenkapazität  $C_s$  und der Impedanz  $Z$  kann abgeleitet werden, in welchem Bereich eine Polung z.B. durch ionische Prozesse beeinflusst würde.

Abbildung 5.1 zeigt die frequenzabhängige Kapazität einer unbeleuchteten Perowskit-Solarzelle zwischen 100 Hz und 50 kHz bei verschiedenen Vorspannungen.

Die gemessene Kapazität ist bei geringen Frequenzen höher, was für einen Einfluss langsamer Ladungsträgertransportprozesse, wie ionischem Transport oder einer Modulation von flachen Fallenzuständen, z.B. an Grenzflächen, spricht.[63, 45] Die hier verwendete Wechselspannungsamplitude von 10 mV ist zwei Größenordnungen geringer als die Spannungen, die während der UI-Kennlinienmessungen auftreten, weshalb durch diese Messung keine permanenten Veränderungen der Probe wie ferroelektrische Polung zu erwarten sind. Bei allen untersuchten Frequenzen ist die Kapazität im Bereich der Leerlaufspannung deutlich erhöht, da die Ladungsträger in diesem Bereich an beiden Elektroden weitgehend barrierefrei in die Perowskitschicht injiziert werden.

Mittels Impedanzspektroskopie (Abb. 5.2) lässt sich weiterhin die Frequenzabhängigkeit verschiedener Ladungsträgertypen im Bauteil untersuchen.

Der Betrag  $Z$  der komplexen Impedanz des Bauteils im Dunkeln bleibt bis zu einer Frequenz von ca. 100 Hz konstant bei ca. 7 k $\Omega$  und nimmt dann zu hohen Frequenzen ab. Die Solarzelle wird hier nahe des Kurzschlussfalls vermessen, in dem das Bauteilverhalten wesentlich

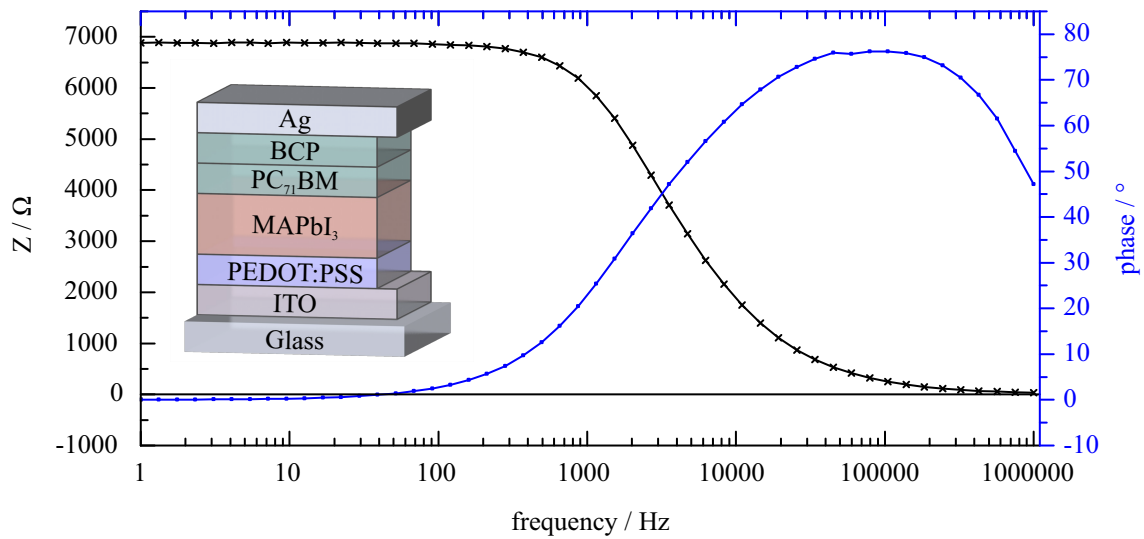


Abbildung 5.2: Bode-Diagramm der Impedanzspektroskopiemessung einer MAPbI<sub>3</sub>-Solarzelle ohne Beleuchtung. Bereits ab ca. 100 Hz tritt ein deutlicher Phasenversatz zur Messspannung (Sinusform, 10 mV) auf, der ab ca. 100 kHz abnimmt. Der Betrag  $Z$  der komplexen Impedanz bleibt weitgehend konstant bis ca. 100 Hz und geht für hohe Frequenzen gegen 0.

durch die selektiven Schichten bestimmt wird. Der beleuchtete Fall wird an dieser Stelle nicht betrachtet, da hier der Photostrom das elektronische Verhalten des Bauteils dominiert. Mit zunehmender Frequenz zeigt das Bode-Diagramm bis ca. 40 kHz einen zunehmenden Phasenversatz, der ab höheren Frequenzen von ca. 200 kHz wieder abnimmt. Dies könnte auf einen Einfluss von ionischen Ladungsträgern auf die Kapazität hinweisen, der hin zu hohen Frequenzen abnimmt.[14, 250] Basierend auf diesem frequenzabhängigen Verhalten ist in den Experimenten zur ferroelektrischen Polung zu erwarten, dass der Einfluss von ionischen Abschirmungsladungsträgern bei geringen Frequenzen eine deutlich größere Rolle spielt, als im oberen kHz-Bereich. Dies betrifft sowohl die Bildung von Ladungsträgeransammlungen an Grenzflächen, als auch den Transport von Ladungsträgern durch die Schicht.

Bei Dünnschichten, wie sie in Perowskit-Solarzellen Verwendung finden, ist dabei zwischen vertikaler und lateraler Leitfähigkeit (Flächenwiderstand) zu unterscheiden. Der vertikale Widerstand einer Perowskit-Dünnschicht lässt sich nicht unabhängig von der Schichtbeschaffenheit bestimmen, da insbesondere Shunts oder dünne Schichtbereiche zur Verringerung der ohmschen Komponente führen. Daher lässt sich diese vertikale Komponente nur als Mittelwert eines seriellen Widerstandes normiert auf die Kontaktierungsfläche darstellen. In Näherung kann dies in Solarzellen über den Kehrwert der Steigung der  $JU$ -Kennlinie erfolgen, wobei in der Regel bei dieser Messung noch nicht der lineare Bereich des Bauteils erreicht wird und das Widerstandsverhalten in Vorwärtsrichtung durch hohe Stromdichten an Shunts und dünnen Schichtbereichen unmittelbar in Durchbruchverhalten übergehen kann.

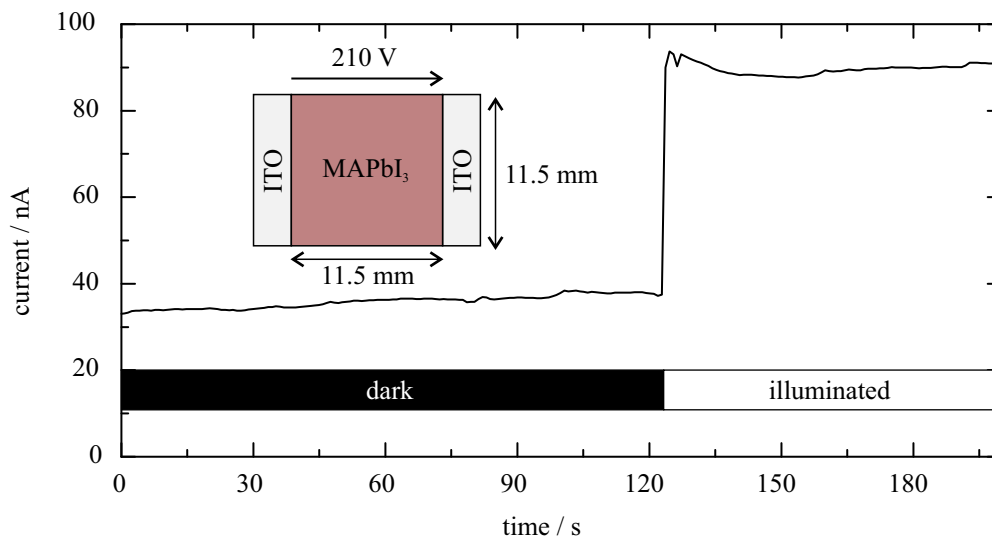


Abbildung 5.3: Bestimmung des Flächenwiderstands von 300 nm dicken MAPbI<sub>3</sub>-Schichten. Durch Kontaktierung der beiden leitfähigen ITO-Elektroden lässt sich anhand der Strommessung der Flächenwiderstand im Dunkeln und unter Raumbeleuchtung berechnen.

In den untersuchten Solarzellen werden typischerweise vertikale Leitfähigkeiten von ca.  $0,36 \text{ S/cm}^2$  aus der Kennlinie in Vorwärtsrichtung bestimmt. Da der vertikale Widerstand jedoch stark von der Homogenität des untersuchten Schichtbereichs abhängig ist, ist die Verteilung der elektrischen Felddichte zwischen den Elektroden beim Anlegen einer Spannung unbekannt. Somit kann eine kontrollierte ferroelektrische Polung zwischen lateralen Elektroden erst mit Schichten homogener Dicke und vollständiger Bedeckung durchgeführt werden. Da weiterhin aus den Untersuchungen der Mikrostruktur (s. Kap. 4) bekannt ist, dass in den MAPbI<sub>3</sub>-Schichten nur ein sehr geringer Teil der Schichtpolarisation vertikal gerichtet ist, erscheint die Durchführung einer vertikalen ferroelektrischen Polung deutlich herausfordernder als eine laterale Polung.

Um die laterale Leitfähigkeit einer MAPbI<sub>3</sub>-Schicht als Grundlage von Polungsexperimenten zu bestimmen, kann eine Flächenwiderstandsmessung, wie in Abbildung 5.3 gezeigt, genutzt werden.

Dazu wird ein Substrat so strukturiert, dass die zu vermessende Schicht zwischen zwei ITO-Elektroden eine quadratische Fläche füllt. Der resultierende Flächenwiderstand ist dadurch unabhängig von der absoluten Größe der vermessenen quadratischen Fläche. Die Verwendung einer PEDOT:PSS-Schicht, wie im Aufbau einer Solarzelle, ist nicht möglich, da diese eine deutlich höhere Leitfähigkeit besitzt als MAPbI<sub>3</sub> und damit das Ergebnis verfälschen würde. Dies führt jedoch dazu, dass die Schichtbildung und Kornmorphologie der Perowskitschicht nicht notwendigerweise exakt dieselbe ist wie in Solarzellen. Die Messung des Flächenwiderstands erfolgt durch Anlegen einer konstanten Spannung von 210 Volt ( $18,3 \text{ mV}/\mu\text{m}$ ). Dabei fließt in

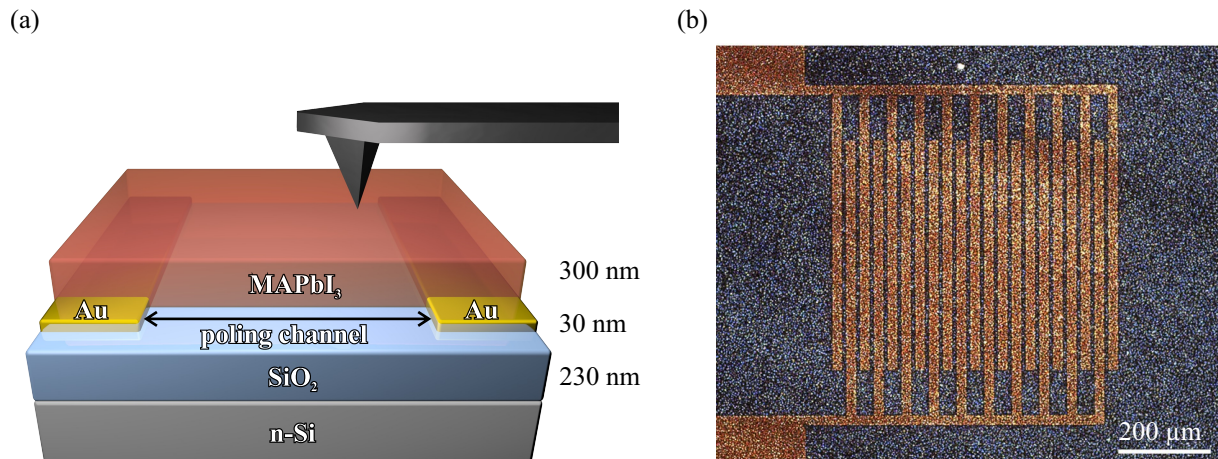


Abbildung 5.4: Aufbau zur lateralen Polung von MAPbI<sub>3</sub>-Schichten. (a) Schematische Darstellung des Polungskanals zwischen zwei Goldelektroden. Eine SiO<sub>2</sub>-Isolatorschicht trennt sowohl Elektroden als auch die zu untersuchende Perowskitschicht vom leitfähigen n-dotierten Siliziumsubstrat. Dieses dient bei elektronischen AFM-Messungen als Gegenelektrode zur AFM-Spitze. (b) Lichtmikroskopaufnahme einer MAPbI<sub>3</sub>-Schicht auf der Elektrodenstruktur entsprechend (a) mit 10 µm Kanalbreite.

der unbeleuchteten Probe ein Strom von ca. 36,5 nA und es ergibt sich ein Flächenwiderstand von  $R_d = 5,8 \text{ G}\Omega/\square$ . Dieser Flächenwiderstand kann in Polungsexperimenten genutzt werden, um Ströme durch die Perowskitschicht abzuschätzen, die nicht von Ladungsverschiebungen ferroelektrischer Polung, sondern aus der Summe der elektronischen und ionischen Leitfähigkeit stammen. Wird dieselbe Probe während der Messung beleuchtet (ab 120 s der Referenzzeit), erhöht sich der Messstrom deutlich auf ca. 90 nA, was einem reduzierten Flächenwiderstand von  $R_b = 1,2 \text{ G}\Omega/\square$  entspricht. Die Beleuchtung erfolgt in diesem Fall undefiniert durch eine Raumbeleuchtung und verdeutlicht, dass Polungsversuche an MAPbI<sub>3</sub>-Proben in völliger Dunkelheit erfolgen müssen. Dadurch können leitfähigkeitsbasierte Ströme durch die Probe, die nicht zur Polung beitragen, gering gehalten werden.

Um ein definiertes elektrisches Feld in lateraler Richtung an einer Perowskit-Dünnschicht anzulegen, ist eine entsprechende Elektrodenstrukturierung nötig. Neben zwei Elektroden zur Polung, die sich in einem definierten Abstand auf dem Substrat befinden, ist zur Untersuchung mittels PFM unter dem zu polenden Schichtbereich eine weitere, von Perowskitschicht und beiden Polungselektroden isolierte, planare Elektrode nötig. Dies kann durch die in Abbildung 5.4a gezeigte Substratarchitektur umgesetzt werden, welche typischerweise zur Herstellung von Feldeffekttransistoren genutzt wird.

In diesem Aufbau wird eine 230 nm dicke Siliziumdioxidschicht verwendet, welche die lithographisch strukturierten Goldelektroden sowie die Perowskitschicht vom n-dotierten, leitfähigen Substrat isoliert. Um einen ausreichend hohen Querschnitt des Polungskanals der Breite  $d_{\text{pol}}$  zu erreichen und damit die Messbarkeit von Strömen zu erleichtern, werden die beiden

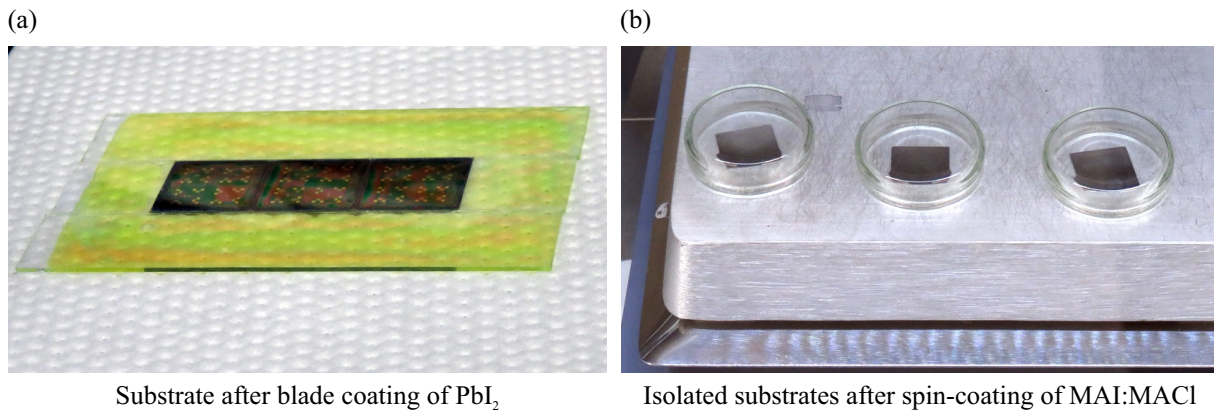


Abbildung 5.5: (a) Kombiniertes Substrat von drei Polungsproben nach Filmziehbeschichtung mit PbI<sub>2</sub>. (b) Vereinzelte Proben nach Beschichtung mit MAI:MAcI auf der Heizplatte.

Goldelektroden in einer kammförmigen Struktur angeordnet, wie im Lichtmikroskopbild in Abbildung 5.4b zu sehen ist. Die verwendeten vorstrukturierten Substrate wurden vom Fraunhofer Institut für Photonische Mikrosysteme hergestellt. Die Polungskanäle der Substrate besitzen jeweils 10 mm Länge und einen Elektrodenabstand von 2,5-20 µm. Im Folgenden wird der Substratbereich zwischen den Goldelektroden als Polungskanal bezeichnet.

Um den zuvor entwickelten MAPbI<sub>3</sub>-Herstellungsprozess auf die 15 x 15 mm<sup>2</sup> großen Polungssubstrate zu übertragen, werden Randstücke derselben Dicke aus Glas zugeschnitten und durch Klebung angefügt. Dies erlaubt die Beschichtung der Proben mit demselben PbI<sub>2</sub>-Filmziehprozess der für die Herstellung von Solarzellen entwickelt wurde (vgl. Kap. 3.2). Ein entsprechend beschichtetes Substrat ist in Abbildung 5.5a zu sehen.

Entlang der Klebeverbindungen entstehen inhomogene Schichtbereiche, im Bereich der Polungskanäle wird jedoch eine weitgehend homogene Beschichtung erreicht. Anschließend werden die Randbereiche entfernt und die vereinzelten Substrate per Spincoating mit MAI:MAcI, entsprechend dem in Kapitel 3.2 beschriebenen Solarzellenherstellungsprozess, beschichtet. Anschließend werden die mit kleinen Petrischalen abgedeckten Proben, teilweise unter Zugabe von DMF, auf der Heizplatte bei 100 °C für 60 min ausgeheizt (Abb. 5.5b). Eine detaillierte Prozessbeschreibung kann dem Anhang B.20 auf Seite 148 entnommen werden.

Zur Vermessung und Polung werden die beiden Elektroden der Polungskanäle jeweils über Kontaktpads und Messspitzen mit den jeweiligen Messsystemen, wie Potentiostat oder SMU, verbunden. Dazu wird der in Abbildung 5.6a gezeigte Aufbau mit gefederten Kontaktierungsnadeln genutzt.

Aufgrund der geringen Größe der Kontaktflächen (0,25 mm<sup>2</sup>) relativ zur Größe der Messspitzen (Abb. 5.6b) muss vor jedem Versuch die Kontaktierung mittels Widerstandsmessung unter Verwendung von kleinen Messspannungen überprüft werden.



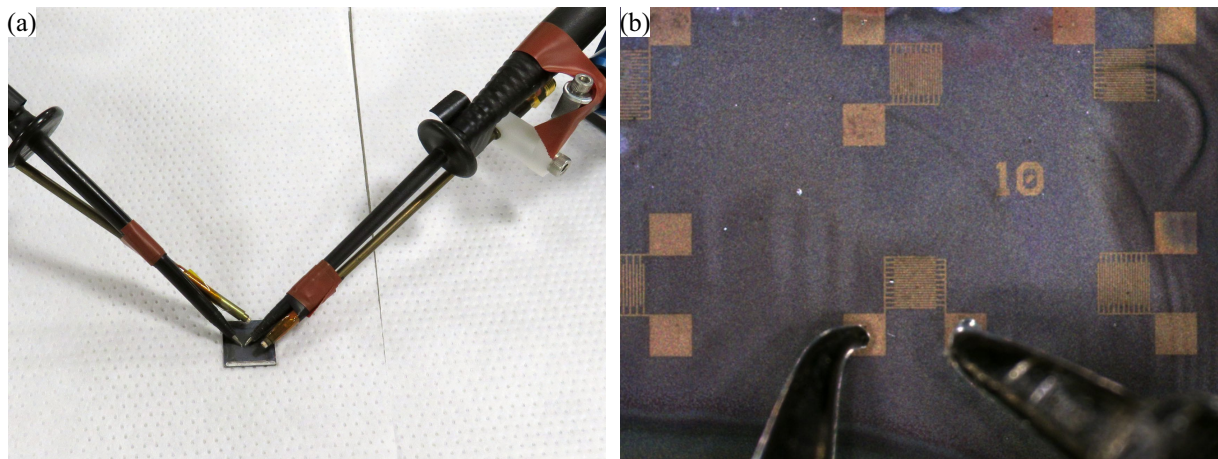


Abbildung 5.6: (a) Messspitzen zur Kontaktierung des Polungssubstrats. (b) Mikroskopaufnahme der Messspitzen auf den Kontaktflächen der kammförmigen Elektroden, hier gezeigt mit 10 µm Kanalbreite.

## 5.2 Wechselspannungsbasierte Polungsmethoden

Zur elektronischen Nachverfolgung eines Polungsvorgangs und der Messung der remanenten Polarisation der Probe werden üblicherweise Wechselspannungen verwendet. Isolierende Keramiken reagieren auf Gleichspannung nur mit kleinen Polarisationsströmen, die bei Sättigung der Polung rasch gegen Null gehen. Darauf treten erst beim Wechsel der Polarität wieder Polarisationsströme auf. Wechselfelder erlauben die Vermessung vieler derartiger Polungsvorgänge und daraus resultierende gemittelte Polarisationskurven besitzen einen verringerten Rauschanteil. Je nach Art der Probe sind Polarisationsströme direkt messbar, oder diese Ströme erzeugen durch das Laden eines Messkondensators eine messbare Spannung. Einen einfachen Aufbau für zweiteres Verfahren stellt eine Tower-Sawyer Schaltung dar, welche die Vermessung von Polarisationskurven selbst an analogen Oszilloskopen ermöglicht. Abbildung 5.7 zeigt die Schaltung des verwendeten Messaufbaus unter Verwendung einer modifizierten Tower-Sawyer Schaltung, eines digitalen Signalgenerators und eines Digitaloszilloskops.

Zur Nutzung dieser Schaltung ist eine Abschätzung der Probenkapazität  $C_S$  nötig, da diese deutlich kleiner als die verwendete Messkapazität  $C_{ref}$  sein muss, damit der Großteil der angelegten Spannung über der Probe abfällt. Eine Erhöhung von  $C_{ref}$  führt jedoch bei einer gegebenen Menge von Polarisationsladungsträgern zu einer proportional verringerten Messspannung und damit zu einer Verringerung des SNR. Deshalb existiert ein Optimum der Messkapazität abhängig von den Probeneigenschaften.

Die Detektion von Polungsströmen basiert in diesem Aufbau auf der Annahme, dass die Leitfähigkeit des Prüflings gering ist und durch diesen nur vernachlässigbare Leckströme fließen. Prinzipiell kann der Beitrag von Leckströmen teilweise in den Messdaten kompensiert werden,

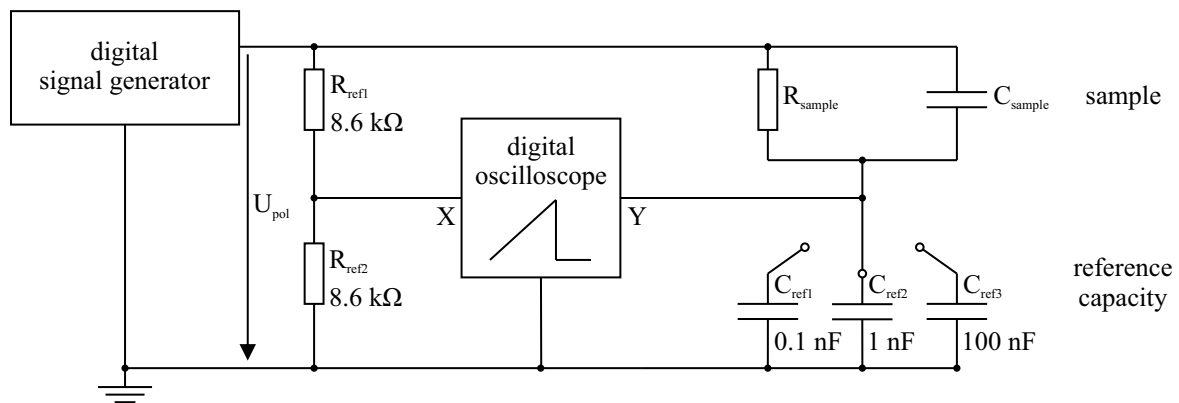


Abbildung 5.7: Aufbau zur Messung von Polarisationsströmen mit Tower-Sawyer Schaltung und variablen Referenzkapazitäten von 0,1 bis 100 nF.

falls bereits ein genaues elektronisches Verhalten der Probe bekannt ist. Da MAPbI<sub>3</sub>-Schichten neben Ferroelektrizität jedoch vielzählige andere Effekte (z.B. ionische Leitfähigkeit, elektronische Leitfähigkeit, Generation und Füllung von Fallenzuständen) zeigen, ist eine solche Kompensation in diesem Materialsystem äußerst fehleranfällig und wird daher nicht verwendet. Unter Verwendung von isolierenden Ferroelektrika mit geringen Leckströmen kann in guter Näherung die Ladung des Messkondensators als direktes Maß für Polarisationsladungsträger verwendet und daraus eine absolute Polarisation der Probe bestimmt werden. Bei der Untersuchung von MAPbI<sub>3</sub>-Schichten wäre dies hingegen eine Fehlinterpretation der Messdaten, da die Leckströme wesentlich die Ladung und Entladung des Messkondensators beeinflussen. Dennoch wird diese Interpretation in der Literatur teilweise genutzt.[230, 251]

Eine weitere Herausforderung der kapazitiven Vermessung eines Ferroelektrikums, vor allem in kleinen Proben geringer Kapazität, ist der Einfluss der Messgeräte, Kabelzuführungen und Elektroden, der von tatsächlicher Probenpolarisation unterschieden werden muss. Durch die vorherige Vermessung der Kapazität des Polungskanals durch das Anlegen einer Spannungsrampe und Messung der Anstiegszeiten, kann die Kapazität eines 2,5 μm Kanals zu ca. 4,8 pF abgeschätzt werden. Diese Probenkapazität ist jedoch möglicherweise veränderlich, z.B. durch die feldabhängige Mobilisierung von Ionen im Kristallgitter. Aus diesem Grund werden in der entsprechenden Messschaltung zur Polung Messkapazitäten von 100 pF bis 100 nF verwendet. Durch Variation der Spannungsamplitude von  $U_{pol}$  und von  $C_{ref}$  kann das Probenverhalten abgeschätzt werden.

Abbildung 5.8a zeigt eine entsprechende Messreihe unter Verwendung von dreieckförmigen, symmetrischen Wechselspannungen  $U_{pol}$  mit unterschiedlichen maximalen Amplituden.

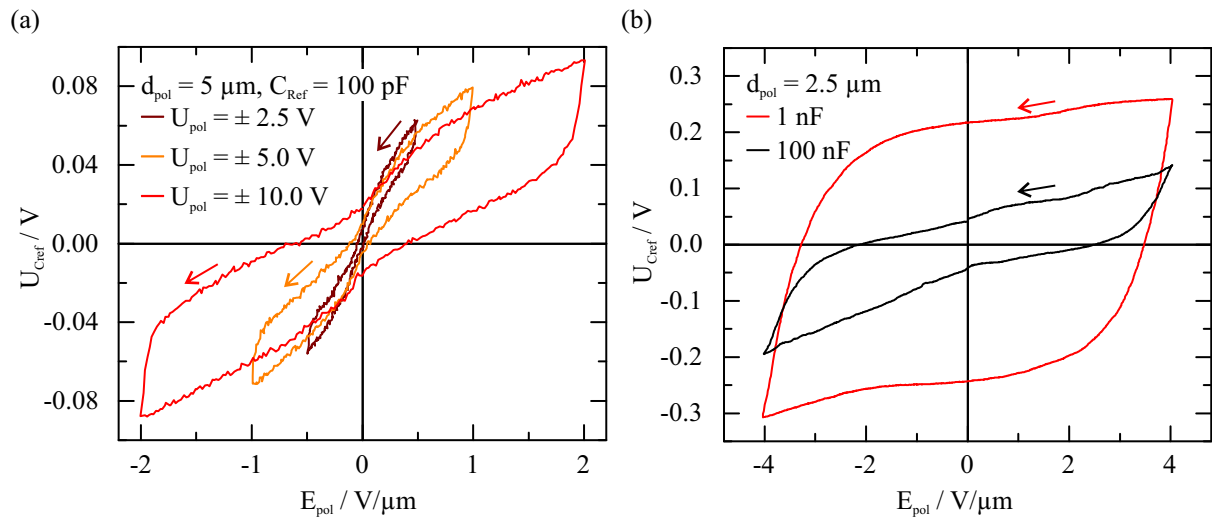


Abbildung 5.8: (a) Vergleich von Messkurven der Tower-Sawyer-Schaltung (s. Abb. 5.7) mit einer Frequenz von  $f \approx 13 \text{ Hz}$  (unbeleuchtet) in Abhängigkeit von den Maximalwerten der dreieckförmigen Polungsspannungen  $U_{\text{pol}}$ . Die Erhöhung der Spannung führt zu einer Vergrößerung der remanenten Ladung im Nulldurchgang, aber nur geringfügiger Erhöhung der Gesamtladung des Messkondensators. (b) Durch die Verwendung einer hohen Referenzkapazität von  $100 \text{ nF}$  wird trotz Verringerung der Frequenz (rote Kurve:  $31 \text{ Hz}$ , schwarze Kurve:  $20 \text{ Hz}$ ) nur ca. die halbe Maximalspannung des Messkondensators erreicht.

Zur besseren Vergleichbarkeit verschiedener Kanalbreiten  $d_{\text{pol}}$  wird die Polungsspannung  $U_{\text{pol}}$  im Folgenden als auf die Kanalbreite bezogene Polungsfeldstärke  $E_{\text{pol}}$  dargestellt. Gezeigt werden jeweils über 10 Perioden gemittelte Kurven einer kontinuierlichen, über ca. 60 s anhaltenden, Messreihe. Diese Mittelwertbildung ist notwendig, um trotz kleinen Messspannungen und hohen Frequenzen hinreichend rauscharme Messergebnisse zu erzielen.

Beim Vergleich der Messkurven unterschiedlich großer, maximaler  $U_{\text{pol}}$  ist keine Sättigung zu erkennen, welche typischerweise in gut isolierenden Ferroelektrika beim Erreichen der Koerzitivfeldstärke auftreten würde. Im Gegenteil zeigt sich in allen drei untersuchten Spannungsbereichen trotz linearem Spannungsanstieg (Dreiecksspannung) eine maximale Zunahme der Messspannung kurz vor dem Umkehrpunkt der Polungsspannung. Dies könnte dafür sprechen, dass Ladeströme durch die  $\text{MAPbI}_3$ -Probe zeitabhängig sind (38 ms Zeitdauer zwischen Umkehrpunkten aller drei Kurven). Eine Erhöhung des Probenstroms erfolgt verzögert ca. 15 ms nach dem Nulldurchgang von  $E_{\text{pol}}$ . Wird die Aufladung des Messkondensators durch ferroelektrische Polungsprozesse verursacht, so könnte der starke Spannungsanstieg kurz vor dem Umkehrpunkt der Polungsspannung mit Polungsvorgängen korrelieren, die erst nahe der Maximalfeldstärke ausgelöst werden. Dies kann z.B. bei der Verschiebung von Domänenwänden oder der Verdrängung von Domänenbereichen auftreten, die durch Pinning- und Clampingvorgänge stark an die Mikrostruktur der Dünnschicht gekoppelt sind. Ebenso ist bei Erhöhung

von  $U_{\text{pol}}$  eine zunehmende remanente Ladung des Messkondensators beim Nulldurchgang der externen Spannung zu beobachten. Da hier eine relativ geringe Messkapazität von 100 pF verwendet wurde, ist nach dem Durchlaufen des Umkehrpunkts jeweils eine deutliche Entladung des Messkondensators zu sehen.

Bei der Verwendung von größeren Messkapazitäten von 1 nF und 100 nF (Abb. 5.8b) verändert sich hingegen diese Charakteristik deutlich. Eine starke Zunahme der Umpolungsgeschwindigkeit des Messkondensators ist unter Verwendung des 1 nF Kondensators ab ca.  $\pm 1,5 \text{ V}/\mu\text{m}$  zu beobachten, wohingegen dies bei 100 nF erst ab ca.  $\pm 2,0 \text{ V}/\mu\text{m}$  zu sehen ist. In beiden Fällen gilt  $C_S \ll C_{\text{ref}}$ , womit in Näherung  $U_{\text{pol}}$  an der Probe anliegt. Die Maximalspannung des Messkondensators ist somit durch die Leitfähigkeit der Probe begrenzt und zum Erreichen derselben Messspannung des 100 nF Kondensators (schwarze Kurve) muss die 100-fache Anzahl an Ladungsträgern pro Zyklus durch die Probe fließen, als unter Verwendung des 1 nF Kondensators. Um ein ausreichend großes Messsignal zu generieren sowie den Umladestrom durch die Probe zu begrenzen, wurde zur Nutzung des 100 nF Kondensators eine geringe Anregefrequenz von 20 Hz verwendet. Dafür lässt sich der Probenstrom abschätzen zu

$$i(t) = C \cdot \frac{dU}{dt} = 100 \text{ nF} \cdot \frac{0,15 \text{ V}}{6,25 \text{ ms}} = 2,4 \mu\text{A}. \quad (5.1)$$

Bei wechsellspannungsbasierten Polungsversuchen wirkt sich entsprechend die Geschwindigkeit bzw. Frequenz der Anregung auf den Probenstrom aus. Das Messprinzip der Tower-Sawyer Schaltung erfordert jedoch eine Veränderung der Anregespannung, da zu detektierende ferroelektrische Polungsströme durch die Sättigung des Polungsvorgangs zum Erliegen kommen. Thermische Veränderung der Probe durch ohmsche Verluste sollten dabei vermieden werden. In Abbildung 5.9a ist der Vergleich von Messungen mit 31 Hz und 1000 Hz Anregefrequenz dargestellt.

Während bei einer Messfrequenz von 31 Hz eine klare Hysterese auftritt, ist bei 1000 Hz eine nahezu lineare Ladung und Entladung des Messkondensators zu beobachten. Die Beträge der Impedanzen von Probe und Messkondensator sind für diese Frequenz bereits deutlich verringert und es lassen sich innerhalb der Messgenauigkeit keine charakteristischen Feldstärken der Ladungsträgerdynamik bestimmen. Die gezeigten frequenzabhängigen Messungen sprechen dafür, dass in der Probe sehr langsame Prozesse die Messergebnisse maßgeblich beeinflussen. Dies macht die Unterscheidung und den Nachweis von ferroelektrischen Effekten, ionischem Ladungstransport und dadurch möglicherweise modulierter Leitfähigkeit, schwierig. Um den Einfluss der Leitfähigkeit der Probe zu untersuchen, kann diese gezielt durch Beleuchtung, wie zuvor gezeigt, erhöht werden (s. Abb. 5.3). In Abbildung 5.9b ist das Ergebnis eines Polungsversuchs an einer MAPbI<sub>3</sub>-Probe (unbeleuchtet und beleuchtet) mit sehr langsamer Veränderung

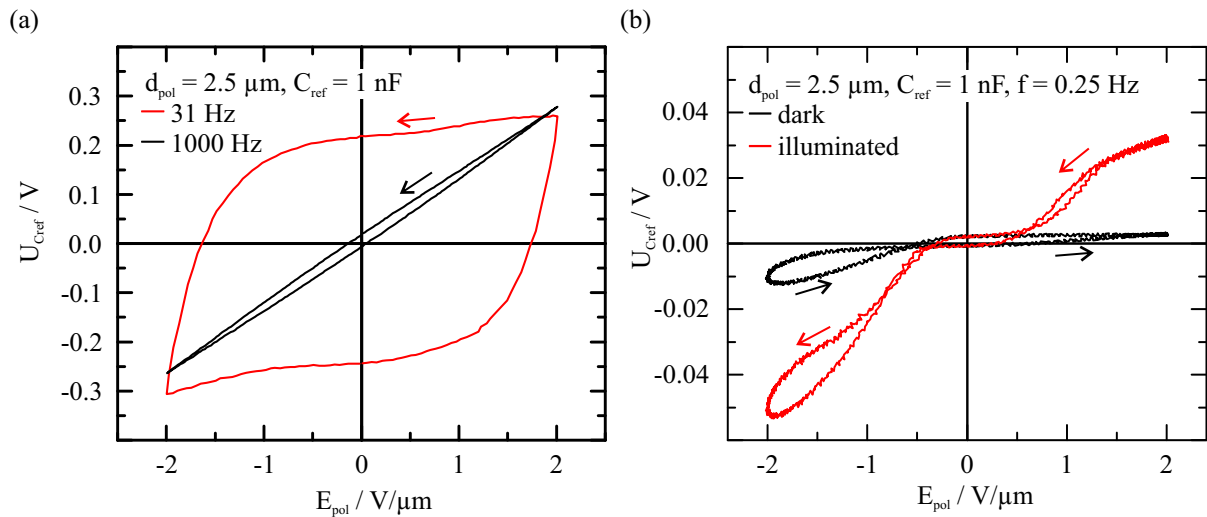


Abbildung 5.9: (a) Vergleich verschiedener Anregfrequenzen der Dreiecksspannung. Bei geringer Frequenz von 31 Hz tritt ein deutlich höherer Ladungstransport durch die Probe bei der Feldstärke  $1,5 \text{ V}/\mu\text{m}$  auf, der eine ausgeprägte Hysterese erzeugt. Bei 1000 Hz ist nur eine geringfügige Hysterese erkennbar. (b) Durch die Beleuchtung der Probe treten bei Feldstärken über  $0,5 \text{ V}/\mu\text{m}$  deutlich höhere Aufladungen des Messkondensators auf als im Dunkeln ( $U_{\text{pol}}$  hier sinusförmig). Die Probe zeigt in beiden Fällen ein unterschiedliches Verhalten für positive und negative Polarität.

von  $U_{\text{pol}}$  mit  $5 \text{ V/s}$  zu sehen. Die Probe zeigt hier im Dunkeln (schwarze Kurve), trotz symmetrischen Spannungsdurchläufen, einen asymmetrischen Kurvenverlauf. Dies kann aufgrund des ebenfalls symmetrischen Probenaufbaus (s. Abb. 5.4) nur durch eine Asymmetrie der Leitfähigkeit der  $\text{MAPbI}_3$ -Schicht auftreten. Diese könnte auf den Herstellungsprozess, oder einen initialen Polungsvorgang während der Vermessung zurückzuführen sein. Unter Beleuchtung (rote Kurve) verändert sich die Messkurve signifikant oberhalb von Feldstärken deren Betrag größer  $0,4 \text{ V}/\mu\text{m}$  ist, während die remanente Ladung bei geringeren Feldstärken nahezu unverändert bleibt. Der Vergleich der unbeleuchteten und beleuchteten Probe weist darauf hin, dass eine feldstärkeabhängige Leitfähigkeit der Probe hin zu größeren Feldstärken auftritt. Die photogenerierten Ladungsträger tragen maßgeblich zur Ladung des Messkondensators bei, verändern aber, abgesehen von dieser Überlagerung, die Form und Hysterese der Messkurve nur unwesentlich. Ob die hier beobachtete Polung der Probe durch die Messung beeinflusst werden kann und welche Zeitabhängigkeit diese besitzt, wird untersucht, indem eine zuvor unvermessene Probe in einer aufeinanderfolgenden Messserie mit Spannungszyklen von negativen, neutralen oder positiven Mittelwerten vermessen wird (Abb. 5.10a).

Wird die Feldstärke zwischen  $-4$  und  $0 \text{ V}/\mu\text{m}$  bei einem Mittelwert von  $-2 \text{ V}/\mu\text{m}$  durchlaufen, so nimmt die maximale Kondensatorspannung, die bei  $-4 \text{ V}/\mu\text{m}$  erreicht wird, auf bis zu ca.  $-2,0 \text{ V}$  zu (blaue Kurve). Wird darauf folgend die Spannung symmetrisch um den Nullpunkt zyklisiert, besitzt die Probe eine stabile, negative Polung, die zu Maximalwerten der Messspan-

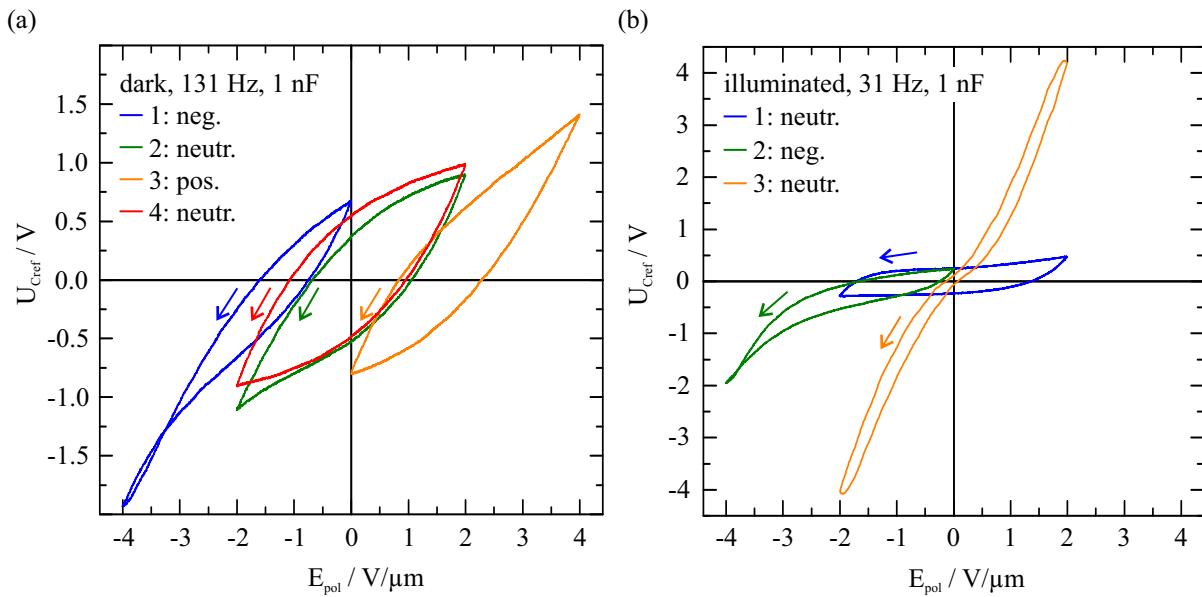


Abbildung 5.10: (a) Wechselspannungsbasierte Messreihe ( $U_{\text{pol}}$  Dreiecksspannung) zur Polung einer MAPbI<sub>3</sub>-Probe im Dunkeln (Kanalbreite 5  $\mu\text{m}$ ). Während rein negativen oder rein positiven Durchläufen (blau, grün) wird die Entladung des Messkondensators von der Probenleitfähigkeit begrenzt und die Spannung  $U_{\text{Cref}}$  nimmt teilweise gegenpolige Werte zu  $U_{\text{pol}}$  an. Nach vorherigem Durchlaufen von negativen  $U_{\text{pol}}$  verbleibt eine Polarisierung der Probe, was zu einer asymmetrischen Kennlinie führt (grün). Dies kann durch entgegengesetzte Polarisierung (gelb) wieder kompensiert werden (rot). (b) Durch die Beleuchtung der Probe treten hohe Spannungsamplituden am Messkondensator auf, was große Ströme durch die Probe voraussetzt. Der Vergleich von symmetrischen Messdurchläufen zeigt eine deutliche Veränderung der Probenleitfähigkeit vor (blau) und nach (orange) der Messung.

nung von -1,2 und +0,8 V führt (grüne Kurve). Durch eine anschließende Behandlung mit positiven Spannungsdurchläufen derselben Dauer (orange Kurve) kann dieser Zustand der Probe aufgehoben werden. Durch abermalige Vermessung mit einem neutralen Zyklus treten nahezu symmetrische Maximalwerte der Messspannung von -0,9 V und +1,0 V auf (rote Kurve). Diese reversible Veränderung der Probe tritt nur in zeitlich begrenzten Messreihen und nur unterhalb von maximalen Feldstärken von ca. 4 V/ $\mu\text{m}$  auf. Wird die Probe über mehrere Minuten hohen Feldstärken ausgesetzt, treten gehäuft irreversible Veränderungen der Probe auf, die mittels eines Lichtmikroskops als lokale Kurzschlüsse identifiziert werden. Abbildung 5.10b zeigt eine solche permanente Veränderung der Probenleitfähigkeit. Nach Durchlaufen eines negativen Polungszyklus (grüne Kurve) tritt eine schlagartige Veränderung der Spannungskurve auf (orange Kurve), die klar von der ursprünglichen Probencharakteristik (blaue Kurve) zu unterscheiden ist. Diese Art der wechelspannungsbasierten Probenvermessung liefert somit Hinweise auf die Zeit- Beleuchtungs- und Feldstärkenabhängigkeit der Veränderungen von MAPbI<sub>3</sub>-Schichten, erlaubt jedoch keine eindeutige Zuordnung zu möglicherweise ursächlichen ferroelektrischen Effekten. Da innerhalb moderater Feldstärken offenbar reversible Veränderungen der Proben-

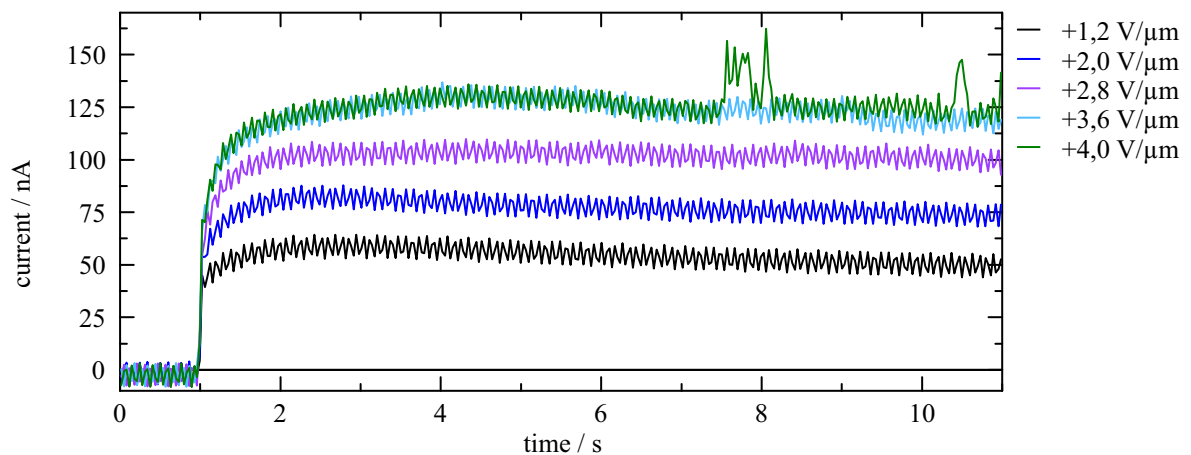


Abbildung 5.11: Versuchsserie lateraler Gleichspannungspolung einer MAPbI<sub>3</sub>-Schicht, durchgeführt an einem Polungskanal der Breite 2,5  $\mu\text{m}$  (vgl. Abb. 5.4). Der Strom der unbeleuchteten Probe wird jeweils für 1 s im Kurzschluss vermessen und anschließend werden für 10 s Gleichspannungen angelegt, die ein E-Feld von 1,2 bis 4,0 V/ $\mu\text{m}$  über dem Kanal erzeugen. Bis zu 2,8 V/ $\mu\text{m}$  ist eine ähnliche Stromantwort der Probe zu beobachten, wohingegen ab 3,6 V/ $\mu\text{m}$  Schwankungen der Stromstärke auftreten. Bei 4,0 V/ $\mu\text{m}$  treten deutliche temporäre Stromspitzen auf.

leitfähigkeit auf einer Zeitskala von einigen Sekunden bis Minuten auftreten, werden im Folgenden Gleichspannungen zur Polung und Vermessung der Proben genutzt.

### 5.3 Gleichspannungspolung von MAPbI<sub>3</sub>

Die Verwendung einer mehrere Minuten andauernden Gleichspannung zur Polung von Ferroelektrika ist eine Strategie, die bereits an anderen Materialien erfolgreich genutzt wurde, um Polung durch deutlich kleinere Feldstärken als der Koerzitivfeldstärke zu erreichen.[252] Während dieser Kriechpolung (engl. creep poling) treten langsame Veränderung von ferroelektrischen Domänen typischerweise durch thermisch aktivierte Domänenwandverschiebungen auf.[253] In Abbildung 5.11 ist das Ergebnis einer Versuchsreihe gezeigt, in der eine MAPbI<sub>3</sub>-Probe mit lateralen Polungskanälen entsprechend Abbildung 5.4 mit zunehmend hohen Gleichspannungen über einen Zeitraum von 10 s gepolt und der resultierende Probenstrom kontinuierlich gemessen wird.

Um einen Einfluss von photogenerierten Ladungsträgern auszuschließen und den Probenstrom bei den jeweiligen Feldstärken gering zu halten, werden alle Messungen im Dunkeln durchgeführt. Bei Feldstärken von 1,2, 2,0 und 2,8 V/ $\mu\text{m}$  ist eine ähnliche Stromantwort der Probe zu beobachten. Nach Zuschalten der externen Spannung bei  $t = 1$  s steigt der Probenstrom innerhalb von ca. 1 s auf einen Wert von jeweils ca. 50, 75 und 100 nA an. Ab 3,6 V/ $\mu\text{m}$  treten zu- und abnehmende Schwankungen der Stromstärke auf und bei 4,0 V/ $\mu\text{m}$  zeigen sich klare Stromspitzen. Diese könnten durch Mikrokurzschlüsse, oder aber durch ferroelektrische

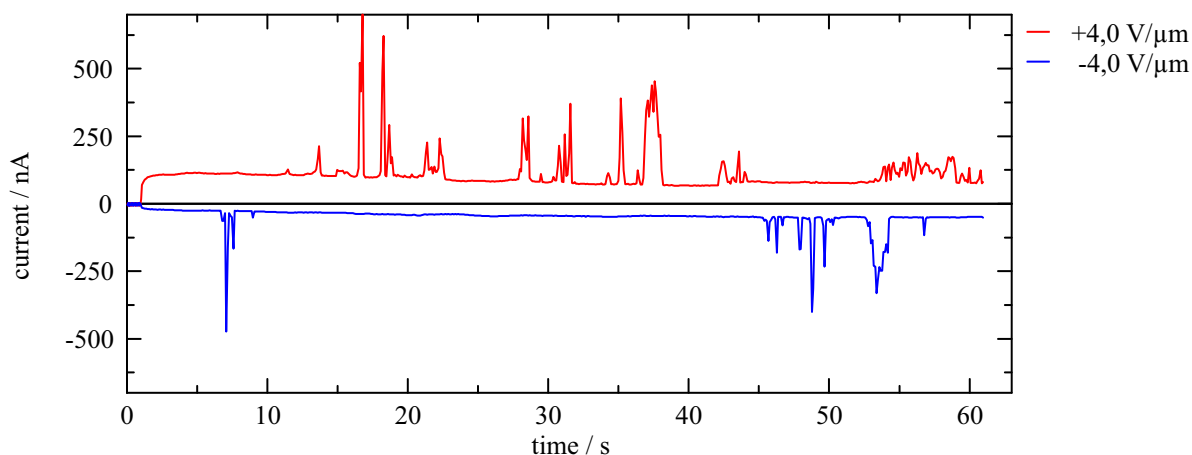


Abbildung 5.12: Fortsetzung der in Abbildung 5.11 gezeigten Gleichspannungspolung. Die unbeleuchtete Probe wird zunächst für 60 s durch ein E-Feld von  $4,0 \text{ V}/\mu\text{m}$  und anschließend durch ein E-Feld derselben Feldstärke umgekehrter Polarität gepolt. Dabei treten an scheinbar zufälligen Zeitpunkten Stromspitzen auf, die teilweise von Perioden konstanten Gleichstroms gefolgt werden. Während der anschließenden Polung mit negativer Polarität treten ähnliche Stromspitzen auf, der mittlere Probenstrom nimmt jedoch langsam über die gesamte Messzeit zu.

Polungereignisse verursacht sein. Ähnliche Stromantworten wurden in der Literatur bei ferroelektrischer Polung beobachtet.[254] Verringert sich die Domänenbreite unterhalb eines Grenzwerts, werden ferroelektrische Domänen instabil, benachbarte Domänen verbinden sich und Abschirmungsladungsträger werden frei.[255, 256]

Abbildung 5.12 zeigt die kontinuierliche Polung der zuvor untersuchten Probe durch ein E-Feld von  $4,0 \text{ V}/\mu\text{m}$  für 60 s und die anschließende Wiederholung des Versuchs mit umgekehrter Polarität.

Nach Anlegen der Polungsspannung bei  $t = 1 \text{ s}$  stellt sich der zuvor in Abbildung 5.11 gezeigte Probenstrom von ca.  $125 \text{ nA}$  ein (rote Kurve). Nach einigen Sekunden treten zu scheinbar zufälligen Zeitpunkten Stromspitzen auf, die der mittleren Probenstromstärke überlagert sind. Diese mittlere Stromstärke erhöht oder verringert sich nach Auftreten der Stromspitzen, was für eine Veränderung der Probenleitfähigkeit spricht. Im Anschluss wird die Polung mit umgekehrter Polarisierung selber Feldstärke durchgeführt (blaue Kurve). Dabei zeigt sich eine zunächst sehr geringe Probenleitfähigkeit, die kontinuierlich über 60 s zunimmt. Die Probe besitzt somit eine deutliche Polarisierung, trotz der symmetrischen Probenarchitektur (Au/MAPbI<sub>3</sub>/Au). Überlagert treten Stromspitzen auf, die allerdings wie bei umgekehrter Polarisierung nur kurzzeitig anhalten. Bei dieser makroskopischen Messung des gesamten Polungskanals lässt sich nicht unmittelbar zwischen den multiplen möglichen Ursachen des Probenverhaltens unterscheiden. Handelt es sich um ferroelektrische Polung, so muss dies anhand von nanoskaligen Veränderungen der Domänenstruktur, z.B. in Form von Domänenwandverschiebungen, beobachtbar sein.



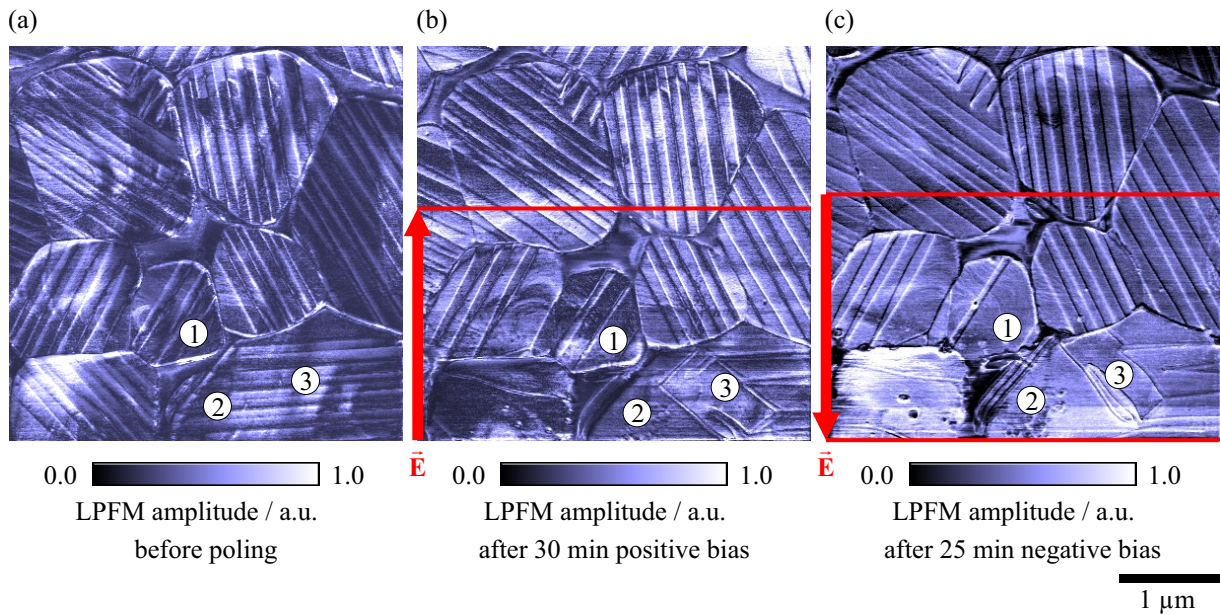


Abbildung 5.13: (a) Vor dem Anlegen eines Polungsfeldes zeigt die MAPbI<sub>3</sub>-Probe geordnete parallele Domänenstreifen. Domänenwände sind auf den meisten Körnern in einem Winkel von 45° relativ zu den Korngrenzen orientiert, die wahrscheinlich die Gleichgewichtsform der Körner wiedergeben. (b) Nach dem Anlegen eines Polungsfeldes von 2 V/μm (roter Pfeil) für 30 min haben sich viele Domänen in Form und Position innerhalb des Polungskanals (rote Grenzlinie) stark verändert. Einige Domänen sind verbreitert (Pos. (1)), während in anderen Bereichen alle Domänenwände verschwunden (Pos. (2)) oder neue Domänenwände entstanden sind (Pos. (3)). Nach dem anschließenden Anlegen eines Polungsfeldes selber Stärke und umgekehrter Polarität nimmt die Anzahl der Domänen auf einigen Körnern weiter ab (Pos. (1)) und einige Domänenbereiche haben sich im Vergleich zu (b) wieder verkleinert. Das obere Bilddrittel zeigt Bereiche außerhalb des Polungskanals, in denen Form und Lage der Domänen in allen Aufnahmen unverändert geblieben sind.

Um dies zu untersuchen, wird an einer frisch hergestellten Probe die Domänenstruktur mittels LPFM im Bereich eines Polungskanals vermessen und anschließend ein moderates elektrisches Polungsfeld (2 V/μm) für 30 min angelegt. Danach wird eine weitere LPFM-Messung desselben Probenbereichs durchgeführt, darauffolgend die Polung mit umgekehrter Polarität und selber Feldstärke wiederholt und abschließend die entsprechende Domänenstruktur mittels LPFM nochmals aufgenommen. In Abbildung 5.13 sind die LPFM-Bilder im direkten Vergleich zu sehen.

In Abbildung 5.13a ist die typische Domänenstruktur erkennbar, die sich in MAPbI<sub>3</sub>-Dünnschichten nach längerer Ausheizdauer bildet: Parallele Domänenstreifen ähnlicher Breite (ca. 90 nm) durchziehen die Körner, teilweise in 90° zueinander gedrehten Mustern innerhalb eines Kornes, wie hier links oben im Bild zu sehen. Wie zuvor in Kapitel 4.2 gezeigt, bilden die Korngrenzen auf einigen Körnern rechteckige Formen, die wahrscheinlich der Gleichgewichtsform entsprechen, zu deren Seiten die Domänenwände in einem 45°-Winkel verlaufen.

Nach 30-minütigem Anlegen eines elektrischen Feldes von  $2 \text{ V}/\mu\text{m}$  (roter Pfeil, Abb. 5.13b) hat sich die Domänenform und -position deutlich innerhalb des Polungskanals verändert. An Position (1) wurden die im Bild dunkel gefärbten Domänen eines Kornes deutlich verbreitert, während die hell gefärbten Domänen im Gegenzug schmaler geworden sind. Im links benachbarten Korn wurde die Anzahl der Domänen verringert und es ist ein ca. 400 nm breiter Bereich ohne Domänenwände zu sehen. An Position (2), ebenso wie am links benachbarten Korn, sind alle zuvor gemessenen streifenförmigen Domänen verschwunden, die nur noch am rechten Rand des Kornes als spitz zulaufende Streifen erkennbar sind. Im Gegenzug entstehen neue Domänenwände, die ungefähr in einem  $45^\circ$  Winkel relativ zu den ursprünglichen Domänenwänden orientiert sind (Pos. (3)). Dies spricht für die Entstehung einer neuen Domänenanordnung von lateralen  $180^\circ$  Domänenwänden, oder aber der Ausbildung von vertikalen Domänen. Letzteres könnte nur mittels, durch die Polung verursachter, mechanischer Spannung erfolgen, da das Polungsfeld vornehmlich lateral verläuft. Die Zuordnung der Grenzen des Polungskanals (rote Linie) erfolgte anhand der AFM Mikroskopkamera, weshalb eine Ungenauigkeit von ca. 200 nm besteht. Dennoch lässt sich anhand des vollkommen unveränderten Bereichs im oberen Bild Drittel erkennen, dass außerhalb des Polungskanals keine vergleichbaren Veränderungen der Domänen aufgetreten sind wie innerhalb des Kanals.

Durch anschließende abermalige Kontaktierung der Elektroden wird die Polung mit derselben Feldstärke von  $2 \text{ V}/\mu\text{m}$  bei umgekehrter Polarisierung für 25 min wiederholt (roter Pfeil, Abb. 5.13c). Das LPFM-Bild zeigt weitere Veränderungen der Domänen gegenüber Abbildung 5.13b. So wurde der Bereich ohne erkennbare Domänenwände an Position (2) weiter vergrößert, während die Domänenbreite an Position (3) wieder verkleinert und die Position der entsprechenden Domänenwände verschoben wurde. Auf dem Korn an Position (1) erscheint nur noch eine sehr schmale Domäne innerhalb des Kornes, die von zwei breiten Domänen umgeben ist.

Neben den deutlichen Veränderungen einiger Domänen gibt es innerhalb des Polungskanals Bereiche, die weitgehend unverändert bleiben. Dies ist zu erwarten, wenn die Polarisationsrichtungen benachbarter Domänen eines Kornes dieselbe Komponente parallel oder antiparallel zum externen Polarisationsfeld besitzen, da sich in diesem Fall die Ursache von Domänenwandverschiebungen symmetrisch aufheben würde. Eine solche Ursache könnte beispielsweise die Verringerung oder Erhöhung der Abschirmungsladungsträgerdichte sein, die eine Verschiebung von Domänenwandpositionen und eine Verbreiterung oder Verringerung der Domänenbreite zur Folge hätte. Des Weiteren beeinflussen, insbesondere in Dünnschichten wie im vorliegenden Fall, Pinning-Effekte die Position und Beweglichkeit von Domänenwänden.[257] Dabei sorgen Defekte eines Kristalls für bestimmte energetisch vorteilhafte Lagen von Domänenwänden, die teilweise sogar nach Überschreiten der Curietemperatur und dem anschließenden Abkühlen beibehalten werden (s. Kap. 2.2).[128] Neben der Orientierung des Polungsfeldes zur

Polarisation der Domänen und dem Einfluss von Defekten, folgt die Veränderung von Domänen und deren energetisch stabile Konfiguration nach Abschalten des Polungsfeldes einer energetischen Optimierung. Dabei ist die Minimierung von Abschirmungsladungsträgeranhäufungen und Depolarisationsfeldern von lateralen 90°-Domänen gegensätzlich zur Minimierung der mechanischen Spannung. Letztere entsteht z.B. nach dem 60-minütigen Ausheizschritt während der Schichtherstellung, beim Abkühlen der Schicht. Dabei gehen die Kristallite von der kubischen paraelektrischen Phase zur tetragonalen ferroelektrischen Phase über und, zusätzlich zu den entstehenden mechanischen Spannungen, führt spontane Polarisation zur Verschiebung von Abschirmungsladungsträgern. Die Bildung der in Abbildung 5.13a gezeigten, geordneten Domänenstreifen stellt dabei eine Form der Minimierung der Gibbs-Energie dar.[258] Bei den durch die Polung herbeigeführten Veränderungen der Domänen, wie in den Abbildungen 5.13b+c gezeigt, würde es sich in diesem Fall um lokale energetische Minima handeln.

Um den Vorgang der Domänenwandverschiebung genauer zu untersuchen, wird in einem weiteren Experiment die Polung einer MAPbI<sub>3</sub>-Schicht durchgeführt und durch Vergleich der LPFM-Messungen vor und nach der Polung auf die Orientierung der einzelnen Domänen geschlossen. In Abbildung 5.14 ist dieser Vergleich anhand von zwei verschiedenen Stellen derselben Probe gezeigt.

Abbildung 5.14a zeigt einen Probenbereich innerhalb eines 5 µm breiten Polungskanals, vor und nach dem Anlegen eines Polungsfeldes. Durch die Polung wurden teilweise Domänen an Korngrenzen eingeschnürt, wie z.B. am Korn unten im rechten Bild anhand einer nadelförmig frustrierten Domäne zu sehen. Einige Domänen in der Bildmitte wurden auf ihrer kompletten Länge an der Kornoberfläche geweitet oder verschmälert. Letzteres wurde in allen Versuchen vornehmlich an kleinen Kristalliten beobachtet, was für einen Einfluss von Größe und Form eines Kornes auf dessen Polbarkeit spricht. Dies könnte z.B. durch die Lösung mechanischer Spannungen an Korngrenzen verursacht werden, bei Körnern, die im Schichtquerschnitt nicht vollständig an benachbarte Körner stoßen (reduziertes Clamping). Große Kornplatten würden hingegen durch starke, von Polung verursachte, Ungleichverteilung der Domänenbereiche größere absolute Ausdehnung erfahren. Dieses Verhalten ist ebenso an einer anderen Stelle derselben Probe in Abbildung 5.14b zu sehen. Das kleine Korn in der Bildmitte besitzt nach der Polung nahezu eine einzige Polarisation (hellblaue Farbe) und zeigt nur noch einen kleinen Bereich anderer Polarisation, an der Korngrenze nahe dem unteren Bildrand. Die großen Kristallplatten im restlichen Bildbereich zeigen stattdessen vornehmlich nahe den Korngrenzen Verbreiterungen und Einschnürungen der Streifen, die vor der Polung weitgehend gleichförmig waren. Durch Verwendung einer hohen Feldstärke von 4,5 V/µm kann die Polungsdauer gegenüber des in Abbildung 5.13 gezeigten Versuchs auf 11 min reduziert werden. In mehreren Versuchsreihen zeigte sich jedoch, dass derart hohe Feldstärken das Risiko für das Auftreten von Kurzschlüssen

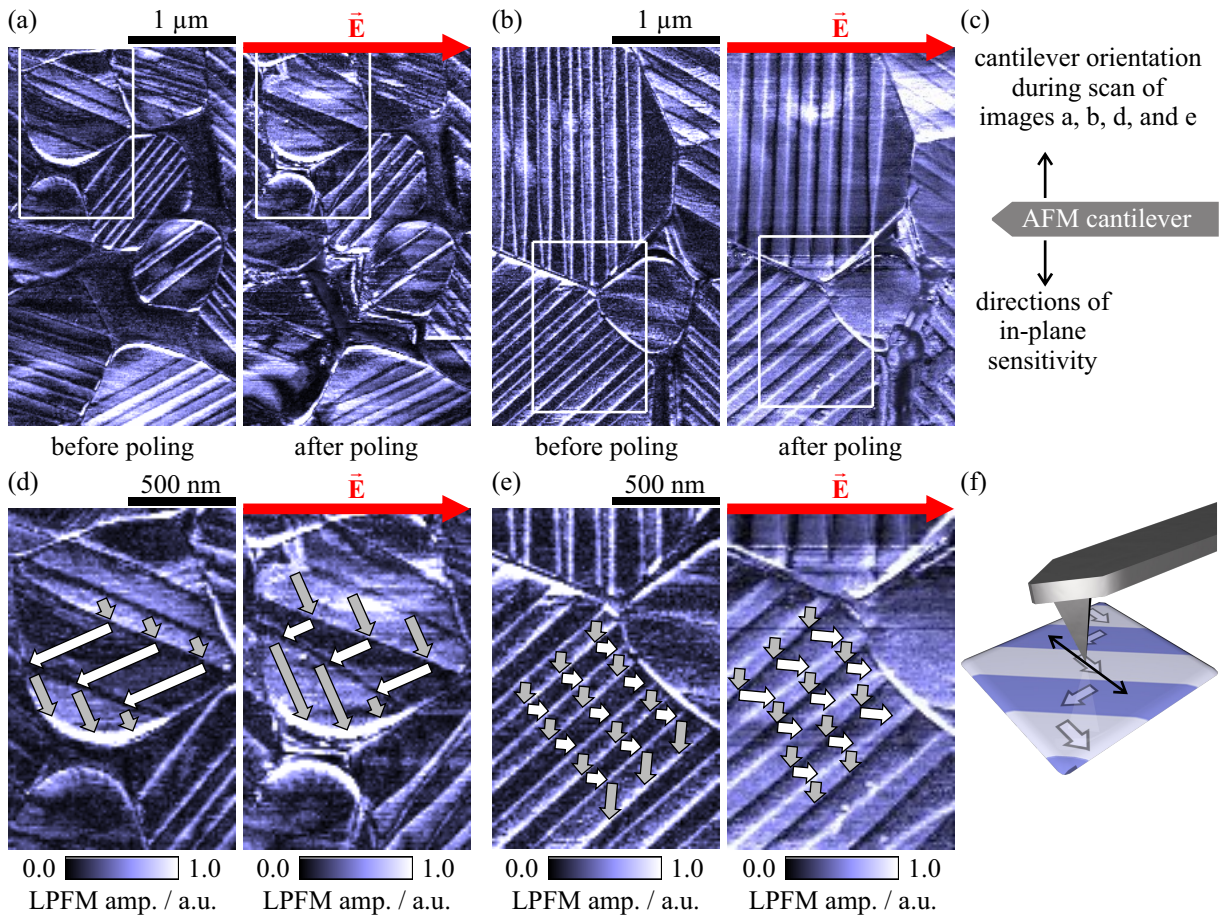


Abbildung 5.14: (a) LPFM Amplitudenbild derselben Probenstelle vor (links) und nach (rechts) dem Polen ( $4,5 \text{ V}/\mu\text{m}$ , 11 min). Das E-Feld (roter Pfeil) lag dabei über den gesamten gezeigten Probenbereich an. Die Mehrzahl der Domänen wurde durch die Polung in Form und Größe verändert. (b) Vergleich der Domänenveränderungen an einer anderen Stelle derselben Probe. Die streifenförmigen Domänen zeigen Verbreiterungen oder Einengungen, vor allem in der Nähe der Korngrenzen. (c) Darstellung der Orientierung des Cantilevers während der Messungen relativ zu den Bildern (a) und (b). Die Richtung der Empfindlichkeit der LPFM-Messung liegt orthogonal zur Cantileverachse. (d)+(e) Vergrößerte Teilbereiche der Bilder (a) und (b) (weiße Rahmen). Durch Korrelation von Cantileverorientierung (c), LPFM Amplitude, Orientierung des Polungsfeldes und den Veränderungen der Domänenbreite lässt sich auf die Polarisationsrichtung der Domänen schließen (weiße und graue Pfeile). (f) Illustration des Zusammenhangs zwischen Cantileverorientierung und LPFM-Amplitude. Durch unterschiedliche Polarisationsbereiche wird die AFM Spitze unterschiedlich stark lateral ausgelenkt, was zur Torsion des Cantilevers führt, die während der Messung detektiert wird.

sen während der Polung erhöht. Um anhand der Veränderungen der Domänenformen auf deren Polarisationsrichtung zu schließen, ist es nötig, die Orientierung des AFM-Cantilevers, und damit die Richtungen dessen Empfindlichkeit der LPFM-Messung, zu kennen (s. Kap. 2.4). Diese ist, bezogen auf die gezeigten LPFM-Messungen, schematisch in Abbildung 5.14c dargestellt. Da das LPFM Signal aus der Torsion des Cantilevers resultiert, werden nur piezoelektrische Bewegungskomponenten der Probe in Richtung der mit schwarzen Pfeilen gezeigten Richtungen, orthogonal zur Cantileverachse, erfasst (s. Abb. 2.8). Aus diesem Grund wird auf lateralen Domänen, die vorwiegend in diese Richtung polarisiert sind, eine hohe LPFM-Signalamplitude gemessen (helle Domänenstreifen). Domänen, deren Polarisation vorwiegend parallel zur Cantileverachse verläuft, erzeugen hingegen eine geringe LPFM-Amplitude (dunkle Domänenstreifen). Setzt man nun die in Kapitel 4.2 gezeigte Orientierung der Polarisation  $45^\circ$  relativ zu den Domänenwänden und  $90^\circ$  zwischen benachbarten Domänen voraus, so kann mithilfe der Richtung des verwendeten Polungsfeldes auf die ungefähre Polarisationsrichtung von veränderten Domänen geschlossen werden. Abbildung 5.14d zeigt diese Zuordnung anhand des weiß umrahmten vergrößerten Ausschnitts aus Abbildung 5.14a. Die weißen Pfeile symbolisieren die zugeordnete Polarisationsrichtung einer Domäne geringer LPFM-Amplitude, deren Polarisation damit weitgehend parallel zur in Abbildung 5.14c gezeigten Cantileverachse gerichtet sein muss. Da die Breite dieser Domäne durch das E-Feld (roter Pfeil) verringert wurde, muss die Hauptkomponente der Polarisationsrichtung dieser Domäne antiparallel zur Richtung des Polungsfeldes gerichtet sein. Für die hellen Domänen hoher LPFM Amplitude, die durch die Polung verbreitert wurden, gilt entsprechend, dass diese eine Polarisationskomponente in Richtung des E-Felds besitzen (graue Pfeile). Sind die Domänenwände nun, wie im Detailausschnitt in Abbildung 5.14e zu sehen,  $45^\circ$  zur Cantileverachse orientiert, so muss ein Domänentyp nahezu orthogonal (hohe LPFM-Amplitude) und der zweite Domänentyp nahezu parallel zur Cantileverachse (geringe LPFM-Amplitude) polarisiert sein. Das Polungsfeld wirkt damit nur direkt auf letzteren Domänentyp, wodurch jedoch die anderen Domänen indirekt in ihrer Breite und Form verändert werden. Die Domänenstreifen geringer LPFM-Amplitude, die durch die Polung verbreitert wurden, müssen damit ungefähr die mit weißen Pfeilen gezeigte Polarisation in Richtung des E-Felds aufweisen. Über die anderen Domänen kann keine definitive Aussage getroffen werden kann. Die gezeigten grauen Pfeile zeigen in diesem Fall die Polarisationsrichtung des typischerweise energetisch vorteilhaften Falls von ungeladenen Domänenwänden. Dies kann jedoch nicht anhand der hier gezeigten Daten belegt werden. Abbildung 5.14f zeigt den Zusammenhang zwischen Cantileverorientierung zur Probe, Probenpolarisation und LPFM-Amplitude anhand einer schematischen Darstellung.

Durch die gezeigten Beobachtungen von Polung der Domänen in MAPbI<sub>3</sub>-Dünnschichten mittels eines elektrischen Feldes ist die Ferroelektrizität dieses Materials belegt. Somit lässt sich

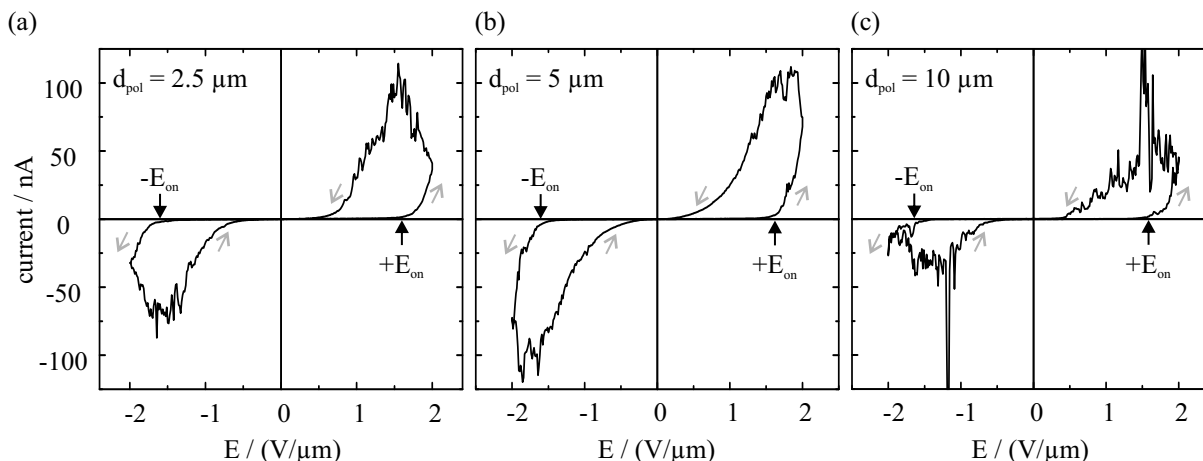


Abbildung 5.15: Vergleich der IE-Kennlinien von Au/MAPbI<sub>3</sub>/Au Polungskanälen mit (a) 2,5 µm, (b) 5 µm und (c) 10 µm Elektrodenabstand, normiert auf die Kanalbreiten als IE-Kennlinien dargestellt. Alle Bauteile zeigen ein Verhalten, das ähnlich einer Doppel-Schottkydiode ist, mit Durchlassfeldstärken  $E_{on}$  von ca.  $\pm 1,6$  V/µm. Dies spricht für zugrundeliegende energetische Barrieren, die mit der Kanalbreite skalieren. Nach Überschreiten von  $E_{on}$  nimmt die Stromstärke selbst bei Verringerung der Feldstärke zu (Messgeschwindigkeit 160 mV/(µms)).

MAPbI<sub>3</sub> als halbleitendes, photoaktives Ferroelektrikum bezeichnen. Nun stellt sich die Frage, wie ferroelektrische Polung die Eigenschaften von Bauteilen beeinflusst und inwiefern Polungsprozesse in MAPbI<sub>3</sub>-Schichten im Betrieb von Bauteilen, wie beispielsweise in beleuchteten Solarzellen, auftreten.

#### 5.4 Einfluss ferroelektrischer Polung auf Au/MAPbI<sub>3</sub>/Au Bauteile

Ferroelektrische Polungseffekte lassen sich nicht unmittelbar von anderen Ursachen wie ionischer Aufladung und Leitfähigkeit, Grenzflächeneffekten und Temperatureinfluss trennen, da diese in einer Dünnschicht unweigerlich miteinander verknüpft sind. Allerdings können Abschätzungen getroffen werden welche Auswirkungen diese jeweils auf makroskopische Effekte, wie beispielsweise die zeitabhängige Veränderung der Strom-Spannungs-Charakteristik haben. Grenzflächeneffekte an Halbleiter-Metall-Übergängen führen durch die Ausbildung energetischer Barrieren zu nichtlinearem Stromverhalten, was beispielsweise in Schottky-Dioden genutzt wird. Diese Grenzflächeneffekte skalieren allerdings nicht mit der Schichtdicke, sobald diese deutlich größer als die Breite der Verarmungszone ist. Um nun die in den Abbildungen 5.9 und 5.10 gezeigten Veränderungen des Strom-Spannungs-Verhaltens von MAPbI<sub>3</sub>-Dünnschichten zwischen Goldelektroden genauer zu untersuchen, wird die in Kapitel 5.3 untersuchte Polung mittels Gleichspannungen mit sehr langsamen Spannungsdurchläufen kombiniert. In Abbildung 5.15 ist die Stromantwort bei langsamen Veränderungen der Spannung zwischen -2 bis +2 V/µm für drei verschiedene Kanalbreiten gezeigt.

Dabei zeigt sich bei allen Kanalbreiten ein charakteristischer Stromanstieg ähnlich einem Doppel-Schottky-Diodenverhalten, bei einer Feldstärke  $E_{on}$  von ca.  $\pm 1,6 \text{ V}/\mu\text{m}$ . Damit muss die zugrundeliegende Ursache dieses Verhaltens mit der Breite der MAPbI<sub>3</sub>-Schicht im Polungskanal skalieren und kann nicht allein in Grenzflächeneffekten der Metall-Halbleiter Grenzflächen begründet sein. Den Strom-Spannungs-Kurven überlagert sind insbesondere bei Feldstärken  $> \pm 1,0 \text{ V}/\mu\text{m}$  Stromspitzen mit ähnlicher Amplitude und Zeitdauer, wie Stromspitzen die in den zuvor gezeigten Gleichspannungs-Strommessungen aufgetreten sind (Abb. 5.11 und 5.12). Nach der Überschreitung von  $E_{on}$  nimmt die Stromstärke weiter zu und bleibt entsprechend einem hysteretischen Verhalten erhöht bis zu geringeren Feldstärken als  $E_{on}$ . Dies zeigt eine anhaltende Veränderung der Probenleitfähigkeit, was z.B. durch ferroelektrische Polung verursacht werden kann.

Um nun zwischen schnell veränderlichen, selbstreversiblen Phänomenen (z.B. ionischen Ladungsanhäufungen an Grenzflächen) und langsamen Prozessen, die zu weitgehend stabilen Veränderungen der Probe führen (z.B. ferroelektrische Kriechpolung), zu unterscheiden, werden Gleichspannungspolungen in Versuchsreihen mit IE-Durchläufen kombiniert. Erstere dienen dazu, eine ferroelektrische Polung herbeizuführen und durch weitere kann das Probenverhalten durch Kennlinien bestimmt werden. Dazu werden die maximalen Spannungen, die während den Spannungsdurchläufen kurzzeitig erreicht werden, zur Gleichspannungspolung über mehrere Minuten verwendet. Abbildung 5.16 zeigt eine solche Messreihe anhand von IE-Kennlinien und Polungsstromverläufen.

Die Kennlinie in Abbildung 5.16a ist weitgehend punktsymmetrisch zum Achsenursprung, mit einer charakteristischen Stromzunahme bei  $E_{on} = \pm 1,6 \text{ V}/\mu\text{m}$ . Das Stromverhalten besitzt eine ausgeprägte Hysterese und bei abnehmenden Feldstärken unterhalb von  $E_{on}$  fließt weiterhin ein signifikanter Strom. Nach anschließender elektrischer Gleichspannungspolung des Kanals mit  $2 \text{ V}/\mu\text{m}$  über mehrere Minuten ist die IE-Charakteristik (Abb. 5.16b) ausgeprägt asymmetrisch. In Rückwärtsrichtung ( $E$  negativ) sperrt der Kanal, so dass bei  $-2 \text{ V}/\mu\text{m}$  nur ein Strom von ca.  $-1 \text{ nA}$  fließt. Dies entspricht einer Verringerung der effektiven Leitfähigkeit um ca. 2 Größenordnungen gegenüber Abbildung 5.16a. In Vorwärtsrichtung ( $E$  positiv) steigt die Kennlinie deutlich früher ab ca.  $E_{on} = 0,5 \text{ V}/\mu\text{m}$  an. Die gezeigte Messung wurde ca. 5 min nach der Polung durchgeführt, womit kurzfristige Ladungsverschiebungen, z.B. durch Ionen, als Ursache der Veränderung auszuschließen sind. Nach Wiederholung der Polung für ca. 8 min, mit umgekehrter Polarität und derselben Feldstärke wie zuvor, entsteht die in Abbildung 5.16c gezeigte Kennlinie. Die Charakteristik der Probe hat sich nahezu punktsymmetrisch zum Ursprung gegenüber Abbildung 5.16b invertiert und bei  $2 \text{ V}/\mu\text{m}$  fließt nun ein geringfügiger Strom von ca.  $+1 \text{ nA}$ . Im Gegenzug steigt der Strom in Rückwärtsrichtung bereits ab  $-E_{on} = -0,5 \text{ V}/\mu\text{m}$  an. Dieses Verhalten der Kennlinie in Abbildung 5.16b entspricht einer Überla-

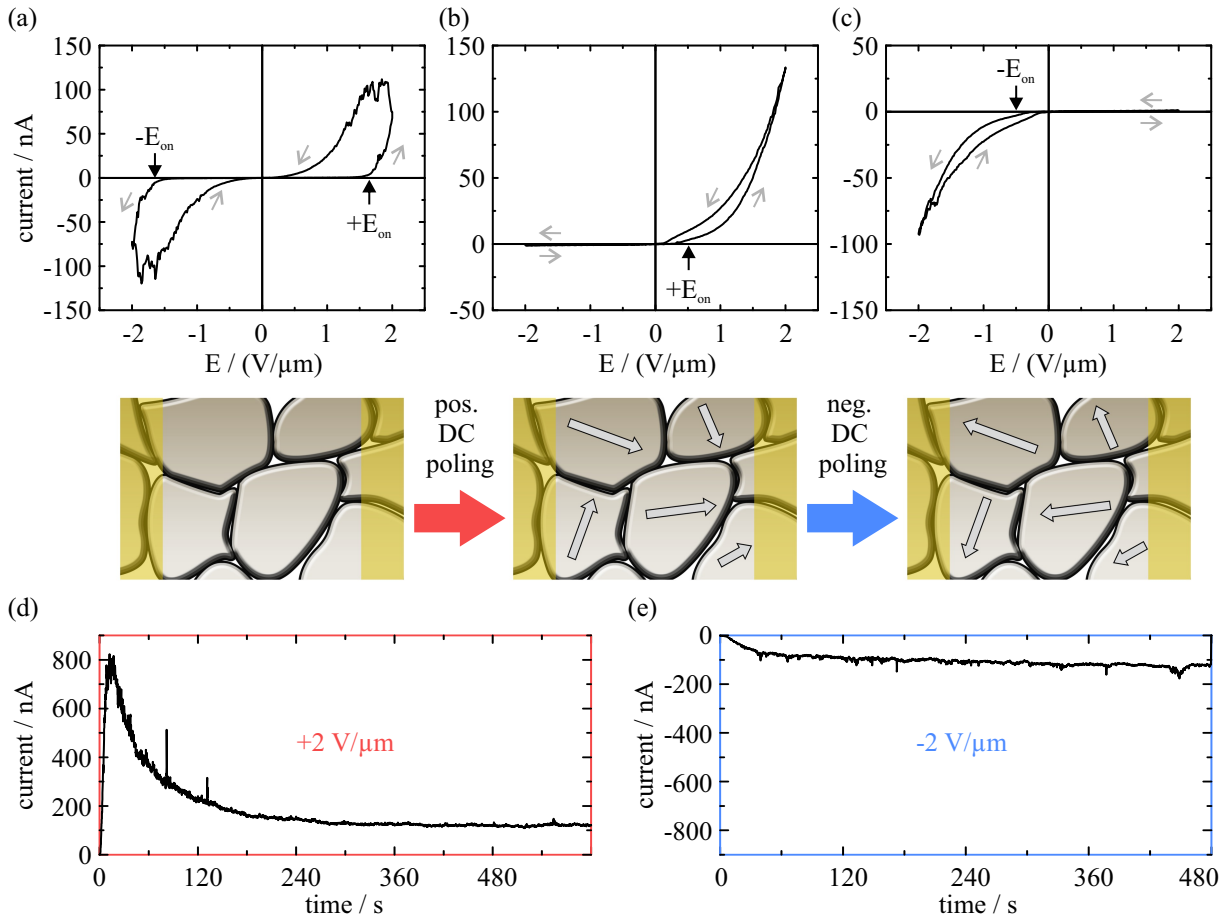


Abbildung 5.16: (a) IE-Messung einer Probe mit Au/MAPbI<sub>3</sub>/Au Polungskanälen von 5  $\mu\text{m}$  Breite, ohne vorherige Polung. Ab dem Erreichen der charakteristischen Feldstärke  $E_{\text{on}} = \pm 1,6$  V/ $\mu\text{m}$  nimmt die Probenleitfähigkeit stark zu. (b) Nach Durchführung einer Gleichspannungspolung über ca. 10 min mit 2 V/ $\mu\text{m}$  ist die Probenleitfähigkeit in Rückwärtsrichtung ( $E$  negativ), bis zu Feldstärken von  $-2$  V/ $\mu\text{m}$ , um ca. zwei Größenordnungen verringert gegenüber (a). In Vorwärtsrichtung ( $E$  positiv) hat sich dagegen die Barriere deutlich verringert ( $E_{\text{on}} = 0,5$  V/ $\mu\text{m}$ ). (c) Nach Durchführung von Gleichspannungspolung umgekehrter Polarität, mit derselben Feldstärke wie zuvor, ist die Probencharakteristik invertiert gegenüber (b). Unter den Bildern (a) bis (c) ist jeweils schematisch dargestellt, wie durch ferroelektrische Polung der Körner eine Nettopolarisation des Kanals und damit die gezeigten Veränderungen der Charakteristik hervorgerufen werden könnten. (d) Verlauf der Stromstärke während der positiven Polung zwischen (a) und (b). Nach den ersten 3 min stellt sich ein weitgehend konstanter Strom von +120 nA ein. (e) Während der negativen Polung fließt zunächst nur ein sehr geringer Strom in Rückwärtsrichtung, der über mehrere Minuten zunimmt und nach ca. 5 min einen Wert von ca. -120 nA erreicht.



gerung der symmetrischen Kennlinie in Abbildung 5.16a mit einem elektrischen Feld von ca.  $1,1 \text{ V}/\mu\text{m}$ . Ebenso kann die Kennlinie in in Abbildung 5.16c durch eine Feldüberlagerung mit  $-1,1 \text{ V}/\mu\text{m}$  erklärt werden. Dieses Verhalten entspricht dem von ferroelektrischer Polarisaton einer Schicht. Unter den Kennlinien in den Abbildungen 5.16a-c ist jeweils schematisch dargestellt, wie eine ferroelektrische Nettopolarisation der MAPbI<sub>3</sub>-Körner innerhalb des Polungskanals zu Veränderungen der Kanalleitfähigkeit führen könnte. Bestehen beispielsweise an Korngrenzen energetische Barrieren, z.B. in Form von Ladungsträgeranhäufungen, die zu dem in Abbildung 5.16a gezeigten Verhalten führen, so kann durch die Polarisaton der Körner diese Barriere erhöht oder verringert werden. Eine solche Bildung einer Nettopolarisation von MAPbI<sub>3</sub>-Körnern ist eine Folge der in Abbildung 5.14 gezeigten Veränderung der Domänen durch die Gleichspannungspolung. Entsteht durch Polung eine asymmetrische Verteilung polarer Domänen innerhalb eines Korns, so folgt unweigerlich eine Nettopolarisation. Diese wird durch die Anhäufung von beweglichen Ladungsträgern, wie sie in MAPbI<sub>3</sub> in Form von Elektronen, Löchern und Ionen vorliegen, weitgehend abgeschirmt.

Abbildung 5.16d zeigt den Probenstrom während der Polung zwischen den Messungen (a) und (b). Dabei ist ein rascher Anstieg der Stromstärke innerhalb der ersten 30 s bis ca.  $+800 \text{ nA}$  zu sehen, die daraufhin auf einen stabilen Wert von ca.  $+120 \text{ nA}$  absinkt. Dieser Strom muss mit Veränderungen der effektiven Probenleitfähigkeit korrelieren, da ionische Ladungsträgerverschiebung nicht mit der Amplitude und Dauer dieses Kanalstroms vereinbar wären. Das Volumen der tetragonalen Elementarzelle beträgt  $250 \text{ \AA}$  und der Polungskanal des Volumens  $V = d_{\text{pol}} \cdot l \cdot h = 5 \mu\text{m} \cdot 10 \text{ mm} \cdot 300 \text{ nm} = 1,5 \cdot 10^{-14} \text{ m}^3$  beinhaltet  $6 \cdot 10^{13}$  Elementarzellen. Dies ergibt eine Gesamtladung aller Iodionen im Kanal von  $Q = 2,884 \cdot 10^{-5} \text{ C}$ . Somit würde durch einen rein ionischen Strom innerhalb der ersten 9,45 s der Messung in Abbildung 5.16d ein Iodatom aus jeder Elementarzelle innerhalb des Polungskanals entfernt, was zur völligen Zerstörung der MAPbI<sub>3</sub>-Schicht führen würde. Ob die Veränderung der Kanalleitfähigkeit vorwiegend direkt durch ferroelektrische Polung ausgelöst wird, oder auch mit reversiblen Veränderung der Au/MAPbI<sub>3</sub>-Grenzflächen einhergehen, lässt sich anhand dieser Messdaten jedoch nicht bestimmen.

In Abbildung 5.16e ist die Strommessung während der zweiten Gleichspannungspolung mit  $-2 \text{ V}/\mu\text{m}$  dargestellt. Die zuvor in Gegenrichtung gepolte Probe besitzt zu Beginn eine sehr geringe Leitfähigkeit in Rückwärtsrichtung, die allerdings während der Polung zunimmt und schließlich nach mehreren Minuten zu einem stabilen Kanalstrom von  $-120 \text{ nA}$  ähnlich zu Abbildung 5.16d, aber mit umgekehrter Polarität, führt.

Neben energetischen Barrieren an Korngrenzen können auch ferroelektrische Domänenwände selbst die Leitfähigkeit eines Kristalls verändern. Dies wurde bereits anhand von anderen Ferroelektrika wie beispielsweise BiFeO<sub>3</sub> und PZT gezeigt.[247, 259, 260, 261, 262] Dabei zeigten

Pantel et al. und Hong et al., dass die Feldstärke der diodencharakteristischen Anstiege des Probenstroms in ihren Untersuchungen mit der Feldstärke übereinstimmte, bei der ferroelektrische Polung einsetzte. Diese Probencharakteristiken sind sehr ähnlich dem hier an MAPbI<sub>3</sub>-Proben beobachteten Verhalten (vgl. Abb. 5.16a).

In den Polungsexperimenten mit MAPbI<sub>3</sub> ist ein deutlicher Einfluss der Polungsdauer sowie der verwendeten Feldstärke zu erkennen, was die Frage nach zeitlicher Stabilität der Polung und dem Einfluss der Messdurchläufe selbst aufwirft.

Zur Untersuchung der Stabilität der Polungseffekte wurde die in Abbildung 5.16 gezeigte Messreihe, anhand von jeweils zusammenhängenden Spannungsdurchläufen durchgeführt und diese in zeitlichem Abstand von mehreren Minuten mehrmals nach der Gleichspannungspolung in Vorwärts- und Rückwärtsrichtung wiederholt. In Abbildung 5.17 sind diese IE-Kennlinien in verschiedenen Zeitabständen jeweils nach positiver und negativer Gleichspannungspolung zu sehen.

5 min nach positiver Polung ( $2 \text{ V}/\mu\text{m}$ , 10 min) verbleibt eine deutliche Probenpolarisation des Au/MAPbI<sub>3</sub>/Au Bauteils (Abb. 5.17a) und diese besteht weiterhin nach 30 min (Abb. 5.17b) und 45 min (Abb. 5.17c). Jedoch nimmt zwischen 5 und 30 min nach der initialen Polung die Feldstärke des ersten Stromanstiegs  $E_{\text{on}}$  von  $0,5 \text{ V}/\mu\text{m}$  auf  $1 \text{ V}/\mu\text{m}$  zu und die maximale Stromstärke verringert sich von 150 nA auf 40 nA. Dies könnte von der Verschiebung von energetisch ungünstigen Domänenanordnungen nach der Polung stammen, welche die Nettopolarisation der Probe verringert. Ebenso könnten langsame Veränderungen der Ionenkonzentration (Drift von Gitterdefekten) aufgrund der Polarisation auftreten, welche dieser entgegenwirken. Des Weiteren ist in Abbildung 5.17a eine geringfügige Verringerung des maximalen Stroms während den ersten Spannungsdurchläufen zu beobachten. Der Durchlauf negativer Spannungen führt hier vermutlich, trotz der relativ kurzen Zeitdauer, zu Polungsprozessen der energetisch instabilsten Veränderungen, die durch die Gleichspannungspolung verursacht wurden. Das Diodenverhalten der Probe bleibt selbst 45 min nach der Polung stabil, so dass die Stromstärke in Rückwärtsrichtung auf ca. -2 nA beschränkt bleibt, in Vorwärtsrichtung hingegen bei gleicher Feldstärke umgekehrter Polarisation +40 nA fließen.

Nachdem die Probe durch ein negatives Feld gepolt wurde ( $-2 \text{ V}/\mu\text{m}$ , 8 min) ist das Diodenverhalten umgekehrt (Abb. 5.17d). Im Vergleich zu Abbildung 5.17a sind allerdings kaum Veränderungen während der Messdurchläufe zu erkennen. Ähnlich wie nach positiver Polung in Vorwärtsrichtung, verringert sich die maximale Stromstärke, nach der negativer Polung in Rückwärtsrichtung, nach einiger Zeit (Abb. 5.17e). Ebenso nimmt der Betrag der charakteristischen Feldstärke  $E_{\text{on}}$  zu. Um den Einfluss von Licht auf die Stabilität der Polung zu untersuchen, wird die Probe nach der Messung (Abb. 5.17e) für 1 min beleuchtet (fokussierte LED Lichtquelle, unbekannter Lichtstrom) und anschließend, insgesamt 20 min nach der Polung, abermals ver-

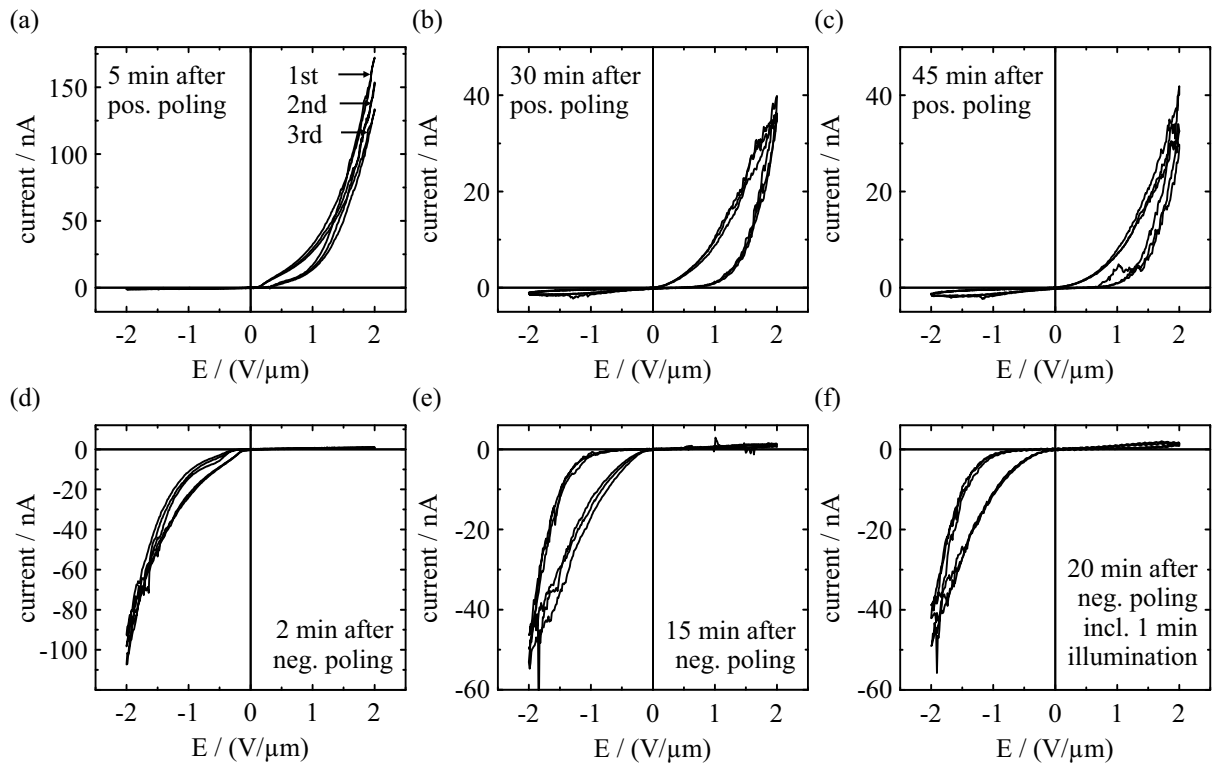


Abbildung 5.17: Zeitliche Entwicklung der IE-Kennlinien in verschiedenen Zeitabständen zur zuvor in Abbildung 5.16 gezeigten Gleichspannungspolungen mit positiver (a, b, c) und negativer (d, e, f) Polarität. (a) 5 min nach positiver Polung ( $2 \text{ V}/\mu\text{m}$ , 10 min) sperrt die Probe in Rückwärtsrichtung, während in Vorwärtsrichtung der Strom bereits ab  $E_{\text{on}} = 0,5 \text{ V}/\mu\text{m}$  ansteigt. Der maximale Strom bei  $2 \text{ V}/\mu\text{m}$  nimmt zwischen den Durchläufen geringfügig ab. (b) 30 min nach der Polung besteht eine ähnliche asymmetrische Charakteristik, in Vorwärtsrichtung hat sich jedoch  $E_{\text{on}}$  auf ca.  $1 \text{ V}/\mu\text{m}$  erhöht und die Stromstärke bei  $2 \text{ V}/\mu\text{m}$  ist auf ca.  $40 \text{ nA}$  gesunken. (c) Nach weiteren 15 min hat sich die Probencharakteristik nicht weiter verändert und es besteht weiterhin eine deutlich Polung. (d) 2 min nach negativer Polung ( $-2 \text{ V}/\mu\text{m}$ , 8 min) hat sich die Kennlinie gegenüber (a) punktsymmetrisch zum Achsenursprung umgekehrt mit  $-E_{\text{on}} = -0,5 \text{ V}/\mu\text{m}$ . (e) 15 min nach der Polung hat sich  $-E_{\text{on}}$  zu  $-1 \text{ V}/\mu\text{m}$  verändert. (f) Nach weiteren 5 min, inklusive 1 min unter Beleuchtung, sind die Kennlinien weitgehend unverändert gegenüber (e). (Messgeschwindigkeit  $160 \text{ mV}/(\mu\text{ms})$ )

messen (Abb. 5.17f). Dabei ist keine Veränderung gegenüber der vorangegangenen Messung zu erkennen, weshalb davon auszugehen ist, dass photogenerierte Ladungsträger innerhalb der MAPbI<sub>3</sub>-Schicht keinen bedeutsamen Einfluss auf die Probenpolarisation nach der Polung haben. Dies bestätigt die Ergebnisse der Versuche der Wechselspannungspolung, mit und ohne Beleuchtung (vgl. Abb. 5.9).

In ungepolten Proben verhindern energetische Barrieren einen Anstieg des Stroms bei geringen Feldstärken ( $|E| < 1,6 \text{ V}/\mu\text{m}$ ). Ob diese durch ferroelektrische Phänomene wie Domänenwände und Polarisationsfelder verursacht werden, kann basierend auf den gezeigten Kennlinienserien, trotz der deutlichen Hinweise auf deren Veränderbarkeit durch Polungsfelder nicht eindeutig belegt werden. Ferroelektrische Einflüsse lassen sich jedoch ausschließen, sobald die Probe deutlich über die Curietemperatur erwärmt und damit in die paraelektrische, kubische Phase überführt wird. Dazu wird eine Probe auf 90 °C erwärmt, und vor der Vermessung für 5 min bei dieser Temperatur gehalten, um eine stabile Temperaturverteilung zu erreichen. In Abbildung 5.18 sind die Kennlinien der anschließenden Messserie dargestellt, in der die Feldstärke zwischen +2 und  $-2 \text{ V}/\mu\text{m}$  über dem Polungskanal durchlaufen wird.

Die unbeleuchtete Probe (Abb. 5.18a) besitzt bei dieser Temperatur eine ca. um eine Größenordnung erhöhte Leitfähigkeit in Vorwärts- und Rückwärtsrichtung gegenüber Messungen bei Raumtemperatur (vgl. Abb. 5.16 + 5.18). Ab  $\pm 2 \text{ V}/\mu\text{m}$  werden dabei Stromstärken von ca. 1000 bis 2000 nA erreicht, die zusätzlich in jedem Messdurchlauf deutlich zunehmen (schwarze Kurven). Dabei verbleibt ein charakteristischer Stromanstieg bei  $\pm 0,9 \text{ V}/\mu\text{m}$ . Diese Barriere für Ladungsträger kann bei 90 °C nicht ferroelektrischen Ursprungs sein. Stattdessen könnten an Korngrenzen, je nach Art der Grenzfläche, Ladungsträgerinjektionsbarrieren bestehen, die erst ab ausreichend hohen Feldstärken von Ladungsträgern überwunden werden. Die Hysterese der Spannungs-Strom-Kurven setzt dabei voraus, dass diese Barrieren reversibel durch elektrische Felder, oder den daraus resultierenden Stromfluss, verändert werden.

Um eine Schädigung der Probe durch hohe Stromdichten zu verhindern, wird die Feldstärke der nachfolgenden Gleichspannungspolung auf  $0,4 \text{ V}/\mu\text{m}$  beschränkt. Dabei steigt der Probenstrom, trotz dieser geringen Feldstärke gegenüber den vorangegangenen Messungen, während der 10-minütigen Polung innerhalb der ersten 2 min auf ca.  $2,1 \mu\text{A}$  an. Der Strom bleibt danach auf einem Niveau von ca.  $1,8 \mu\text{A}$  (s. Einfügung). Anhand der anschließenden IE-Durchläufe im Bereich von  $\pm 2 \text{ V}/\mu\text{m}$  (rote Kurven) ist ein nahezu vollständiger Abbau der Barrieren zu beobachten. Im Gegensatz zu den vorherigen Versuchen bei Raumtemperatur ist nur eine geringfügige Asymmetrie der Kennlinien zu erkennen und kein Sperrverhalten in Gegenrichtung zur vorangegangenen Polungsrichtung.

Die genauere Betrachtung des Nulldurchgangs der Kennlinien zeigt weitere bemerkenswerte, durch die Gleichspannungspolung hervorgerufene Veränderungen (Abb. 5.18b). Die Kennlinie

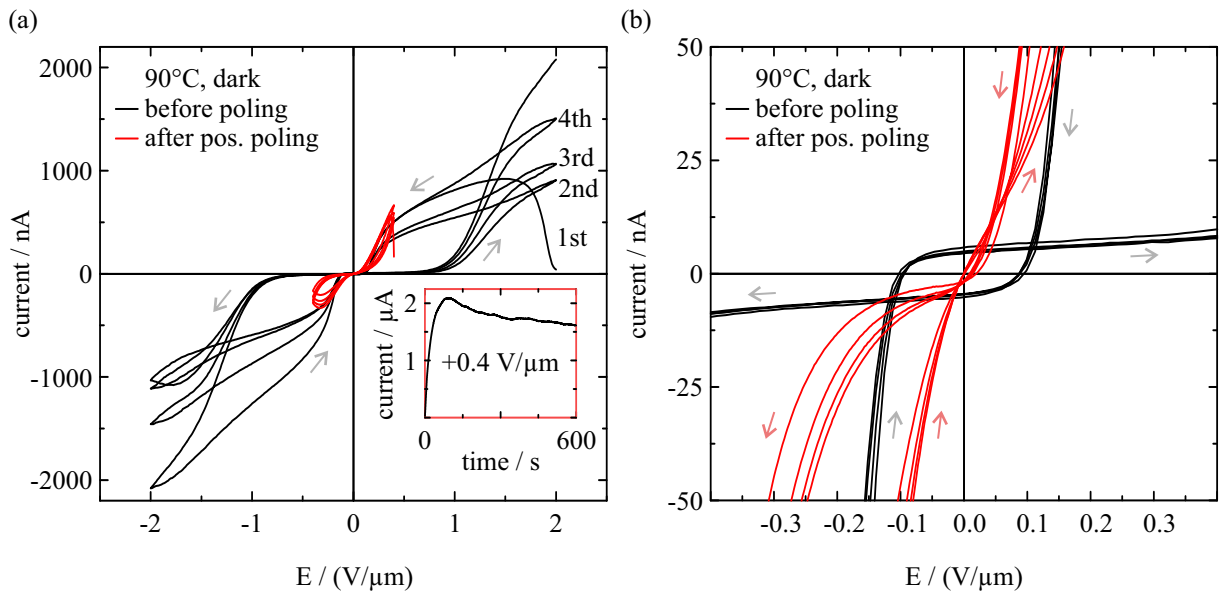


Abbildung 5.18: (a) IE-Kennlinien der MAPbI<sub>3</sub>-Proben bei 90 °C. Die ungepolte Probe (schwarze Kurve) zeigt hysteretische Kennlinien, mit Anstieg der Stromstärke bei  $\pm 1,0 \text{ V}/\mu\text{m}$ . Dabei ist die Gesamtleitfähigkeit gegenüber den Messungen bei Raumtemperatur (Abb. 5.17) um ungefähr eine Größenordnung erhöht. Die maximale Stromstärke von  $\pm 2,0 \text{ V}/\mu\text{m}$  nimmt mit jedem Durchlauf deutlich zu. Nach Gleichspannungspolung ( $0,4 \text{ V}/\mu\text{m}$ , 10 min, Stromverlauf in Einfügung) steigt der Strom in Vorwärts- und Rückwärtsrichtung bereits ab geringen Feldstärken stark an (rote Kurve). Die Kennlinie zeigt eine geringfügige Polarisation, jedoch kein Sperrverhalten. (b) In einer vergrößerten Darstellung der Messung aus (a) ist ein kapazitives Verhalten der ungepolten Kurve zu erkennen. Mit abnehmender Feldstärke wechselt der Strom bei  $\pm 0,1 \text{ V}/\mu\text{m}$  die Polarität. Nach der Gleichspannungspolung geht die Kurve durch den Ursprung und steigt bereits ab geringen Feldstärken deutlich an. (Kanalbreite  $5 \mu\text{m}$ , Messgeschwindigkeit  $160 \text{ mV}/(\mu\text{ms})$ )

der ungepolten Probe zeigt einen Wechsel der Stromrichtung bei  $\pm 0,1 \text{ V}/\mu\text{m}$  unter Verringerung der Feldstärke. Dies entspricht dem Verhalten eines entladenden Kondensators, der parallel zu einem nichtlinearen, spannungsabhängigen und hysteretischen Widerstand geschaltet ist. Die entsprechende Kapazität lässt sich berechnen zu

$$C_{90^\circ\text{C}} = \frac{i(0\text{s})}{\frac{dU}{dt}} = \frac{5 \text{ nA}}{0,4 \frac{\text{V}}{\text{s}}} = 12,5 \text{ nF}. \quad (5.2)$$

Im Vergleich dazu kann bei Raumtemperatur innerhalb der Messgenauigkeit kein kapazitiver Strom beim Nulldurchgang der Feldstärke beobachtet werden (vgl. Abb. 5.16 + Abb. 5.17). Da in diesen Messungen der Kurzschlussstrom bei selber Spannungsänderungsrate und Kanalbreite zumindest  $< 0,25 \text{ nA}$  ist, kann die Kapazität der Proben bei Raumtemperatur zu  $C < 625 \text{ pF}$  abgeschätzt werden. Diese Erhöhung der Probenkapazität um mehr als eine Größenordnung zwischen RT und  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  könnte für die Mobilisierung von Ionen, oder die Vergrößerung der

effektiven Grenzflächen sprechen. Letzteres wäre z.B. durch die mechanische Veränderung der MAPbI<sub>3</sub>-Korngrenzen beim Übergang von tetragonaler zu kubischer Phase denkbar. Dagegen spricht allerdings die deutlich erhöhte Leitfähigkeit der Probe bei Temperaturerhöhung. Ob Domänenwände und Korngrenzen durch ferroelektrische Polarisierung bei Raumtemperatur die Mobilität von Ladungsträgern beschränken, lässt sich allerdings nicht ausschließen.

Trotz der zunehmenden Ströme während den Spannungsdurchläufen 1 bis 4 in Abbildung 5.18a verändert sich weder der Betrag des kapazitiven Probenstroms im Kurzschluss, noch die Feldstärke der Polaritätsumkehr. Daher liegt den kapazitiven Strömen offenbar eine andere Ursache zugrunde, als die Leitfähigkeitsveränderungen der Probe. So könnten Anlagerungen von thermisch mobilisierten Ionen an Korngrenzen und am MAPbI<sub>3</sub>-Metall-Übergang zu kapazitiven Aufladungen führen. Daraus könnten ebenfalls Veränderungen der Grenzflächen resultieren, die zu Änderungen der Elektronenmobilität und der energetischen Barrieren führen.

Nach Durchführung der Gleichspannungspolung zeigen die IE-Kennlinien (rote Kurven) keine kapazitive Aufladung der Probe sowie einen deutlich früheren Stromanstieg in Vorwärts- und Rückwärtsrichtung. Durch die Polung wurden offenbar sowohl die Ursache der erhöhten Kapazität, als auch energetische Barrieren, deutlich verringert. Ersteres könnte durch die Ausräumung von mobilen Ionen aus dem Polungskanal verursacht werden. Dies könnte ebenfalls zu Veränderungen der Korngrenzflächen, wie beispielsweise Veränderungen der Defektkonzentrationen und der Kristallabdeckung durch Methylammonium- oder Iod-Ionen führen. Abgesehen von einer geringfügigen Asymmetrie der Kennlinie nach der Polung, ist allerdings kein mit Abbildung 5.17 vergleichbares Diodenverhalten zu beobachten.

Ferroelektrische Polarisierung ist anhand der gezeigten Ergebnisse somit eine schlüssige Erklärung des schaltbaren Leitfähigkeitsverhaltens von Au/MAPbI<sub>3</sub>/Au-Bauteilen, allerdings beeinflussen ebenso ionische Effekte und Veränderungen von Grenzflächen die Spannungs-Strom-Dynamik.

### 5.5 Einfluss ferroelektrischer Polung auf MAPbI<sub>3</sub>-Solarzellen

Im Gegensatz zu Mikroelektrodenaufbauten, mit denen ein laterales elektrisches Feld, in der Ebene der vorherrschenden ferroelektrischen Polarisierung der MAPbI<sub>3</sub>-Dünnschichten erzeugt werden kann, sind in der Solarzellenarchitektur nur vertikale Polungsfelder realisierbar. Damit dürfte ferroelektrische Polung in vertikaler Richtung nur an dem geringen Anteil von MAPbI<sub>3</sub>-Körnern erreichbar sein, welche nach der Herstellung eine signifikante vertikale Polarisierung besitzen (s. Kap. 4). Da jedoch die in Kapitel 5.3 gezeigte ferroelektrische Kriechpolung von MAPbI<sub>3</sub> bereits ab Feldstärken und Zeitdauern auftritt, denen die Perowskitschicht im Betrieb und bei typischer Kennlinienvermessung von Perowskit-Solarzellen ausgesetzt ist, könnte dabei

ferroelektrische Polung prinzipiell durchaus auftreten. Bei Verwendung einer 300 nm dicken Absorberschicht entspricht die in dieser Arbeit genutzte JU-Kennlinienmessung Feldstärken von ca.  $-1,3$  bis  $+4$  V/ $\mu\text{m}$ . Diese Feldstärken werden während der Vermessung von Kennlinien nur kurzzeitig durchlaufen, allerdings ist nicht ausgeschlossen, dass durch mehrmalige Messungen dennoch ferroelektrische Polung auftritt. Zum anderen sind zur Bestimmung des Wirkungsgrads MPP-Messungen oder sehr langsame Scanraten der JU-Kennlinie nötig. Ebenso entstehen unter Beleuchtung der Solarzelle vergleichbare elektrische Felder durch photogenerierte Ladungsträger. Die verwendete planare Schichtarchitektur mit organischen Transportschichten führt beispielsweise zu einer typischen Leerlaufspannung von 1 V, was einer Feldstärke von ca.  $3,3$  V/ $\mu\text{m}$  über der Perowskitschicht entspricht. Um nun zu untersuchen, ob, trotz weitgehend lateraler ferroelektrischer Polarisation der MAPbI<sub>3</sub>-Schicht, eine makroskopische Veränderung der Solarzellencharakteristik mittels Polung zu erreichen ist, wird die JU-Kennlinie einer Solarzelle aufgenommen und anschließend im Dunkeln für jeweils 10 min eine Gleichspannung zur Polung zwischen Kathode und Anode angelegt. Abbildung 5.19a zeigt Solarzellenkennlinien ohne vorherige Polung sowie Kennlinien jeweils nach negativer und positiver Polung.

Die schwarzen Kurven zeigen die mittels Schattenmaske unter Beleuchtung mit einer Messgeschwindigkeit von 100 mV/s aufgenommenen JU-Kennlinien in absteigender (durchgängige Linie) und aufsteigender Messrichtung (gestrichelte Linie). Dabei besteht nahezu keine Differenz (Hysterese) zwischen beiden Kurven. Nach Messung der Kennlinien wird für 60 s eine MPP-Messung ( $U_{\text{MPP}} \approx 800$  mV) zur Bestimmung des Wirkungsgrads durchgeführt (Abb. 5.19b). Daraus ergibt sich ein Wirkungsgrad von ca. 14,4 %. Während der anschließenden Gleichspannungspolung (Abb. 5.19a) im Dunkeln, mit  $-1$  V über 10 min, bleibt die Stromstärke weitgehend konstant bei  $-1,3$  mA/cm<sup>2</sup>, abgesehen von einer Stromspitze nach ca. 60 s (s. Einfügung). Die anschließend aufgenommenen Hellkennlinien (blaue Kurven) zeigen beim ersten Messdurchlauf in absteigender Richtung eine Verringerung des Füllfaktors. In der darauffolgenden aufsteigenden Messung entspricht der Kurvenverlauf jedoch wieder dem der ungepolten Probe. Zur Bestimmung des Wirkungsgrads wird abermals eine MPP-Messung für 60 s durchgeführt ( $U_{\text{MPP}} \approx 800$  mV). Dabei zeigt sich eine geringfügige Verringerung des Wirkungsgrads auf ca. 14,2 %. Danach wird an der Solarzelle im Dunkeln für 10 min eine Spannung von  $+1$  V angelegt. Die Stromdichte steigt dabei deutlich innerhalb der ersten vier Minuten von  $+6,5$  auf  $10,0$  mA/cm<sup>2</sup> an und nimmt in den folgenden 6 min geringfügig ab. In den nachfolgend aufgenommenen JU-Kennlinien ist in beiden Messrichtungen kein Unterschied zu den Messungen der ungepolten Probe zu erkennen. Die abschließende MPP-Messung ( $U_{\text{MPP}} \approx 805$  mV) zeigt einen mit der vorangegangenen Messung vergleichbaren Wirkungsgrad der Solarzelle von ca. 14,2 %.

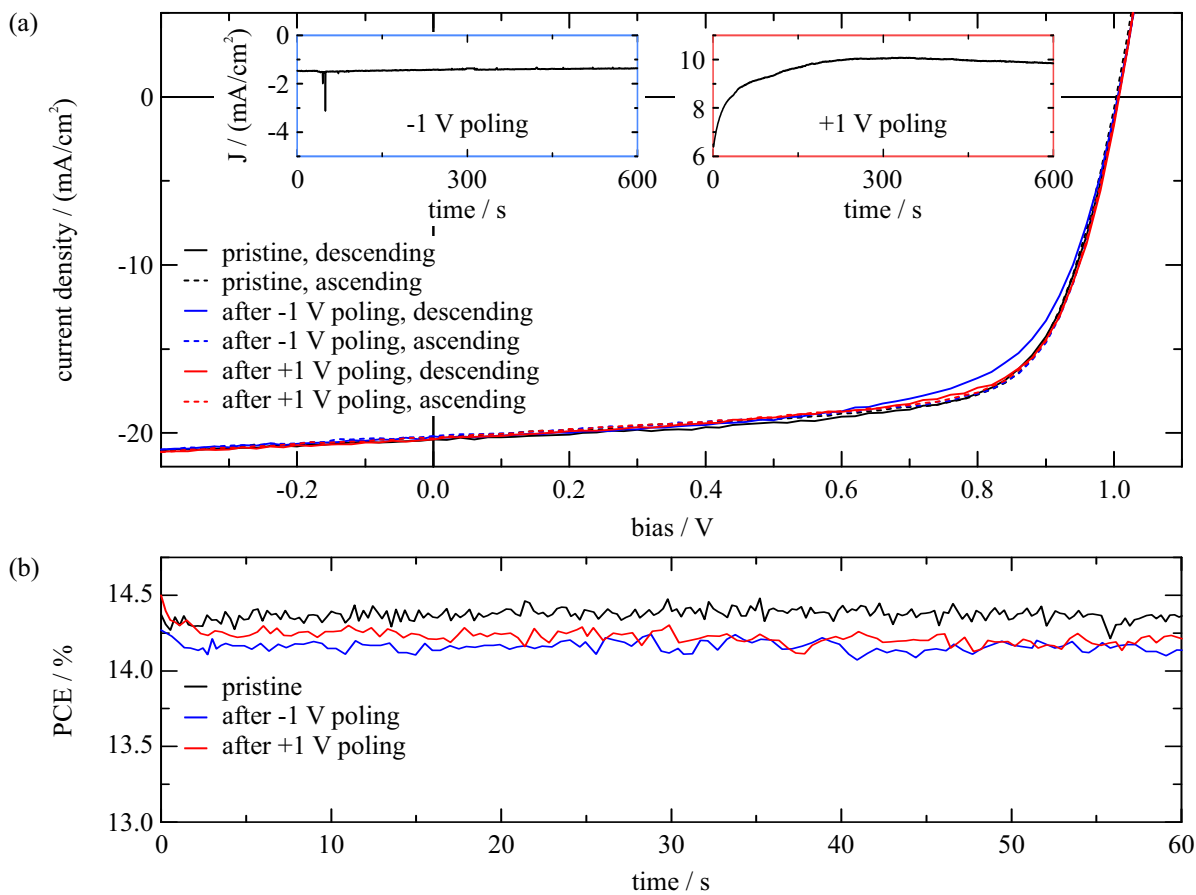


Abbildung 5.19: (a) Mittels Schattenmaske vermessene Spannungs-Stromdichte-Kennlinien einer ITO | PEDOT:PSS | MAPbI<sub>3</sub> | PC<sub>71</sub>BM | BCP | Ag-Solarzelle unter Solarsimulatorbeleuchtung ohne vorherige Polung (schwarz), nach negativer Polung über 10 min (blau) und nach positiver Polung über 10 min (rot). Die Solarzelle zeigt dabei kaum Veränderungen durch die Polung und insbesondere Kurzschlussstromdichte und Leerlaufspannung bleiben konstant. (b) MPP-Messungen der Solarzelle, jeweils nach der Aufnahme der JU-Kennlinien in (a), zeigen eine geringfügige Verringerung des Wirkungsgrades nach der negativen Polung, die nach positiver Polung fortbesteht.

Die Ergebnisse zeigen, dass sich durch Anwendung vertikaler Polungsfelder keine signifikante makroskopische Polung der Solarzelle erreichen lässt. Möglicherweise kann eine Polung durch höhere Feldstärken erzeugt werden, allerdings steigt dabei die Gefahr des Stromdurchbruchs an kleinen Shunts und anderen Inhomogenitäten der Schicht. Im Gegensatz zu den hier gezeigten Solarzellen, deren MAPbI<sub>3</sub>-Absorberschichten bereits eine starke (110)-Textur und vorwiegend lateral polarisierte Wechseldomänen besitzen, könnten Absorberschichten mit hohem Anteil vertikaler Polarisation, beispielsweise durch geringere Textur, deutlich empfindlicher auf vertikale Polungsfelder reagieren. Bei energetisch optimal angepassten Transportschichten dürfte jedoch eine vertikale Polarisation der Perowskitschicht in Vorwärtsrichtung der Photostrompolarität kaum Vorteile bieten, da diese nur den Ladungsträgertransport zu den Elektroden beein-



flusst. Eine vertikale Polarisation, die der gewünschten Photostromrichtung entgegen steht, würde allerdings energetische Barrieren erzeugen, die zur Verringerung von Füllfaktor und Effizienz führen. Verringert die Bildung von lateralen Wechseldomänen die Rekombinationsverluste von Perowskit-Solarzellen, wie durch vorangegangene simulationsbasierte Arbeiten vorhergesagt, so würde vertikale Polarisation diesen positiven Effekt verringern und damit die Effizienz der Solarzellen verschlechtern. Laterale Wechseldomänen lassen sich durch externe Polungsfelder vermutlich nicht erzeugen, allerdings könnten Variationen der Kristallzusammensetzung, der Schichtprozessierung und -nachbehandlung solche optimierten Strukturen zum Ziel haben.

Basierend auf den Ergebnissen dieser makroskopischen Polungsversuche an MAPbI<sub>3</sub>-Solarzellen sowie den Erkenntnissen aus den Versuchen zur lateralen Polung von MAPbI<sub>3</sub>-Dünnschichten lassen sich vier wesentliche Schlussfolgerungen ziehen:

- Durch die hohe Leitfähigkeit durch Ionen und freie Ladungsträger führen bereits moderate Feldstärken zu hohen Stromdichten in MAPbI<sub>3</sub>-Dünnschichten, die eine Beschädigung der Proben zur Folge haben.
- In MAPbI<sub>3</sub>-Dünnschichten mit vorwiegend lateraler Polarisation lässt sich ferroelektrische Polung mittels elektrischer Felder in lateraler Richtung erreichen. Dies ist möglich durch die Verwendung von Gleichspannungsfeldern über mehrere Minuten und durch Abdunklung der Proben zur Reduktion der Photoleitfähigkeit.
- Polykristalline MAPbI<sub>3</sub>-Proben werden durch Ionen, Grenzflächeneffekte, ferroelektrische Polarisation sowie Form und Orientierung von Domänen beeinflusst. Dies führt zu einer komplexen, zeit-, temperatur- und feldstärkeabhängigen, Strom-Spannungs-Charakteristik.
- Die Feldstärken und Zeitdauern die zu ferroelektrischer Polung führen sind vergleichbar mit Bedingungen, die während der Vermessung oder dem Betrieb von MAPbI<sub>3</sub>-Solarzellen auftreten. Damit werden vermutlich viele gängige Messmethoden durch ferroelektrische Effekte, wie beispielsweise dauerhafte Veränderung der Schichtpolarisation, beeinflusst.



## 6 Zusammenfassung und Ausblick

OMH-Perowskit-Solarzellen besitzen zweifelsfrei großes Potential zu einer der bedeutsamsten Photovoltaiktechnologien entwickelt zu werden. Nicht nur die Geschwindigkeit von Fortschritten bei der Steigerung ihrer Wirkungsgrade ist beispiellos, auch die mittlerweile von vielen Forschungsgruppen untersuchten optoelektronischen Eigenschaften von OMH-Perowskiten versprechen weitere Verbesserungen und Anwendungen über Solarzellen hinaus. All diese Bemühungen könnten jedoch technologisch bedeutungslos bleiben, sollten nicht die großen Herausforderungen der Langzeitstabilität der Bauteile und Toxizität der Komponenten gelöst werden.

Diese Arbeit hatte zum Ziel das Verständnis von Wirkmechanismen und optoelektronischen Prozessen in MAPbI<sub>3</sub>-Solarzellen weiterzuentwickeln, mit dem Fokus auf deren ferroelektrischen Eigenschaften und daraus resultierenden Effekten.

Dazu wurde zunächst ein Herstellungsprozess für MAPbI<sub>3</sub>-Solarzellen und -Schichtproben entwickelt, basierend auf Vorarbeiten aus der Literatur. Dieser Prozess besteht aus einer Kombination von Filmzieh- und Spincoatingverfahren, wodurch die gezielte Veränderung von Schichteigenschaften leicht möglich ist. Im Speziellen die Beeinflussung der Korngrößen und Rauheit der Kornoberflächen stellt eine wichtige Zielgröße dar um eine mikroskalige Untersuchung der Probeneigenschaften zu ermöglichen.

Zur Charakterisierung der ferroelektrischen und optoelektronischen Eigenschaften wurden vor allem Rasterkraftmikroskopietechniken verwendet und miteinander kombiniert. Mittels LPFM und VPFM gelang der Nachweis von ferroelektrischen Domänen, die sich selbstständig in MAPbI<sub>3</sub>-Dünnschichten ausbilden. Durch die Korrelation der beiden Messtechniken konnte ebenfalls gezeigt werden, dass diese Polarisation in den polykristallinen Schichten nahezu ausschließlich in lateralen Richtungen vorliegt. Dies wird durch die zur Herstellung verwendete Temperaturbehandlung bei 100 °C verursacht, durch die ein Kornwachstumsprozess in den MAPbI<sub>3</sub>-Schichten stattfindet. Die so erzeugten Schichten aus flachen Körnern mit hoher Textur besitzen hochsymmetrische streifenförmige ferroelektrische Domänenstrukturen mit einer typischen Breite von 90 nm. Dabei handelt es sich um 90° Domänen, deren Domänenwände sich in einem 45°-Winkel zur Polarisationsrichtung der Domänen ausbilden.

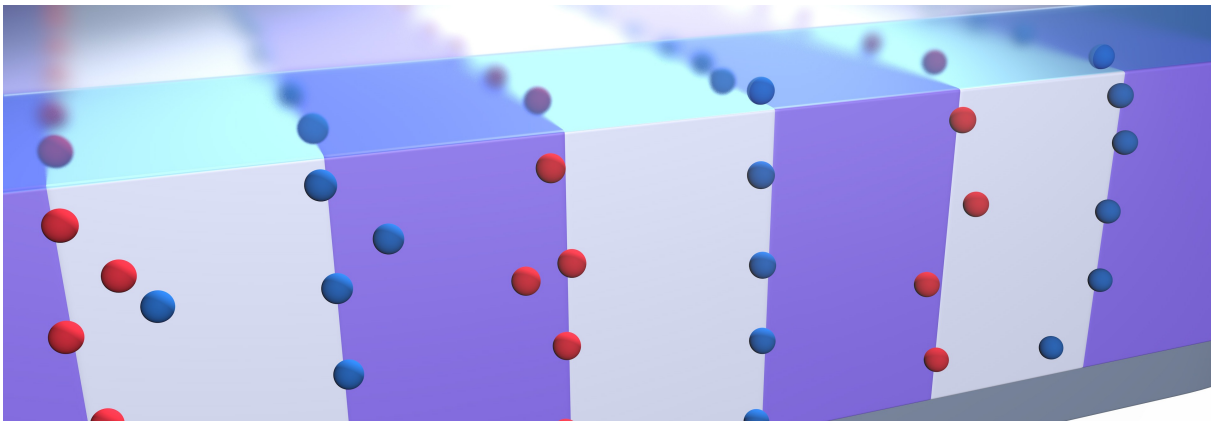


Abbildung 6.1: Illustration von separaten Ladungstransportkanälen für Elektronen und Löcher innerhalb der lichtabsorbierenden Solarzellschicht. Durch Bereiche unterschiedlicher Polarisierung in ferroelektrischen Domänen könnte nach Lichtabsorption eine räumliche Trennung der Ladungstrennung entstehen, die zur Reduzierung von Rekombinationsverlusten führt.

Durch die Korrelation von LPFM, VPFM, FM-KPFM und C-AFM ist es gelungen, einen direkten Einfluss der ferroelektrischen Domänen auf den Transport bzw. die Extraktion von Ladungsträgern in diesen Dünnschichten zu beobachten.

Die ferroelektrische Polung von  $\text{MAPbI}_3$ , die derzeit eine der umstrittensten Forschungsfragen der OMH-Solarzellenforschung darstellt, wurde in dieser Arbeit erstmals direkt nachgewiesen. Dies wurde erreicht durch die Kombination aus einem Probedesign das laterale Polungsfelder ermöglicht und der Verwendung von Gleichspannungs-Kriechpolung bei moderaten Feldstärken. Zum Nachweis der damit einhergehenden nanoskaligen Veränderungen der Domänenstruktur wurden LPFM-Messungen an denselben Probenstellen vor und nach den elektrischen Polungen wiederholt.

Anhand von Strom-Spannungs-Charakteristiken dieser Proben konnten ebenfalls makroskopische Auswirkungen der Polungsvorgänge gezeigt werden. So ließen sich zeitlich stabile Polarisierungen erzeugen, die zu bipolar umschaltbaren Diodencharakteristiken der Proben führten. Somit können Bauteile durch die einfache Herstellung von  $\text{MAPbI}_3$ -Dünnschichten zwischen zwei Goldelektroden realisiert werden, die gerichtete und durch den Polungsvorgang reversibel veränderbare Leitfähigkeit besitzen. Eine Auswirkung auf  $\text{MAPbI}_3$ -Solarzellen durch vertikale Polungsfelder mit vergleichbaren Feldstärken wurde hingegen nicht nachgewiesen.

Ob ferroelektrische Polarisation und im Besonderen die Ausbildung von ferroelektrischen Domänen eine Auswirkung auf den Wirkungsgrad von Solarzellen hat, ist die bedeutsamste Frage, die sich dieser Forschungsarbeit anschließt. Sollten diese Nanostrukturen tatsächlich, wie durch simulative Arbeiten vorhergesagt, die Ausbildung von separaten Ladungstransportkanälen in

Perowskit-Solarzellen erzeugen wie beispielhaft in Abbildung 6.1 illustriert, so wäre dies ein zentrales Kriterium zur weiteren Entwicklung dieser Technologie.

Dabei sollte jedoch langfristig nicht die iterative Verbesserung von Bleihalogenidsolarzellen zum Ziel gesetzt werden, sondern die Entwicklung neuer, umweltfreundlicher Solarzellenmaterialien. Ließen sich die herausragenden Eigenschaften von OMH-Perowskiten auf langzeitstabile Kristallverbindungen übertragen, so könnte deren Nutzung den weltweiten Ausbau der Photovoltaik entscheidend voranbringen. Bei der Umsetzung globaler Herausforderungen, wie dem Wechsel von fossilen Brennstoffen zu vollkommen regenerativen Technologien, muss die damit verbundene Ressourcennutzung ganzheitlich betrachtet werden. Für die Photovoltaik bedeutet dies die energieeffiziente Herstellung der Solarzellen, die durchdachte Verwendung von Rohstoffen und effiziente Konzepte zur Wiederverwendung.

Die Zukunft wird zeigen ob winzige streifenförmige Strukturen in kristallinen Materialien einen Beitrag dazu liefern können.



# A Abkürzungsverzeichnis

## Formelzeichen

$A_{\text{PFM}}$	PFM-Amplitude	a.u.
$C$	Kapazität	F
$C_{\text{ref}}$	Referenzkapazität	F
$C_s$	Probenkapazität	F
$d$	Schichtdicke	nm
$D$	Domänenbreite	nm
$d_l$	Kristallebenenabstand	Å
$d_{\text{pol}}$	Breite des Polungskanals	µm
$\Delta E$	Energiedifferenz	eV
$E$	Elektrische Feldstärke	V/µm
$E_C$	Leitungsbandenergie	eV
$E_F$	Fermi-Energie	eV
$E_{F, e}$	Quasi-Fermi-Energie der Elektronen	eV
$E_{F, \text{ETL}}$	Fermi-Energie der Elektronentransportschicht	eV
$E_{F, h}$	Quasi-Fermi-Energie der Löcher	eV
$E_{F, \text{HTL}}$	Fermi-Energie der Lochtransportschicht	eV
$E_g$	Bandlückenenergie	eV
$E_{\text{HOMO, ETL}}$	HOMO-Energie der Elektronentransportschicht	eV

$E_{\text{HOMO, HTL}}$	HOMO-Energie der Lochtransportschicht	eV
$E_{\text{LUMO, ETL}}$	LUMO-Energie der Elektronentransportschicht	eV
$E_{\text{LUMO, HTL}}$	LUMO-Energie der Lochtransportschicht	eV
$E_{\text{Ph}}$	Photonenenergie	eV
$E_{\text{pol}}$	Elektrische Polungsfeldstärke	V/ $\mu\text{m}$
$E_{\text{V}}$	Valenzbandenergie	eV
$E_{\text{Vac}}$	Vakuumenergie	eV
EQE	Externe Quanteneffizienz	%
$f_0$	Resonanzfrequenz	Hz
$f_{\text{chop}}$	Chopperfrequenz	Hz
$f_{\text{CR}}$	Kontaktresonanzfrequenz	Hz
$f_{\text{mod}}$	Modulationsfrequenz	Hz
FF	Füllfaktor	%
$\text{FF}_{\text{scan}}$	Füllfaktor aus Kennlinienmessung	%
I	Stromstärke	A
$I_{\text{MPP}}$	Stromstärke im Punkt maximaler Leistung	A
$I_{\text{SC}}$	Kurzschlussstromstärke	A
J	Stromdichte	$\text{mA}/\text{cm}^2$
$J_{\text{SC}}$	Kurzschlussstromdichte	$\text{mA}/\text{cm}^2$
$J_{\text{SC-scan}}$	Kurzschlussstromdichte aus Kennlinienmessung	$\text{mA}/\text{cm}^2$
KPD	Kontaktpotentialdifferenz	mV
$\lambda$	Wellenlänge	nm
P	Leistung	W



PCE	Solarzellenwirkungsgrad	%
PCE <sub>scan</sub>	Solarzellenwirkungsgrad aus Kennlinienmessung	%
$\Phi$	Phasenwinkel	°
R	Elektrischer Widerstand	$\Omega$
R <sub>a</sub>	Mittlere Schichtrauheit	nm
R <sub>p</sub>	Parallelwiderstand der Solarzelle	$\Omega$
R <sub>ref</sub>	Elektrischer Referenzwiderstand	$\Omega$
R <sub>s</sub>	Serienwiderstand der Solarzelle	$\Omega$
rF	Relative Feuchte	%
$\rho$	Dichte	g/cm <sup>3</sup>
S <sub>Inphase</sub>	Inphase-Signal	a.u.
S <sub>Quadratur</sub>	Quadratur-Signal	a.u.
SNR	Signal-zu-Rausch-Verhältnis	%
SR	Spektrale Antwort	A/W
T	Temperatur	°C
t	Zeit	s
T <sub>C</sub>	Curie-Temperatur	K
$\Theta$	Einstrahlwinkel	°
U	Elektrische Spannung	V
U <sub>Cref</sub>	Elektrische Spannung über dem Referenzkondensator	V
U <sub>MPP</sub>	Elektrische Spannung im Punkt maximaler Leistung	V
U <sub>OC</sub>	Leerlaufspannung	V
U <sub>OC-scan</sub>	Leerlaufspannung aus Kennlinienmessung	V

$U_{\text{pol}}$	Elektrische Polungsspannung	V
$v$	Vortriebsgeschwindigkeit	mm/s
$V_E$	Elementarzellenvolumen	$\text{Å}^3$
$Z$	Betrag der komplexen Impedanz	$\Omega$

## Abkürzungen

AFM	Rasterkraftmikroskopie
AM	Luftmasse
C-AFM	Rasterkraftmikroskopie-Strommessung
cps	Detektorzählungen pro Sekunde
EBL	Elektronenblocksicht
EBSD	Elektronenrückstreubeugung
ETL	Elektronentransportschicht
FM-KPFM	Frequenzmodulierte Kelvin-Sonde-Rasterkraftmikroskopie
HBL	Lochblocksicht
HOMO	Höchstes besetztes Molekülorbital
HTL	Lochtransportschicht
$I_i$	Zwischengitterdefekt eines Iodatoms
LED	Leuchtdiode
LIA	Lock-In-Verstärker
LPFM	Laterale Piezoantwort-Rasterkraftmikroskopie
LUMO	Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
MPP	Punkt maximaler Leistung

Pb <sub>i</sub>	Zwischengitterdefekt eines Bleiatoms
PFM	Piezoantwort-Rasterkraftmikroskopie
PV	Photovoltaik
RPM	Umdrehungen pro Minute
RT	Raumtemperatur
SMU	Quelle-Messeinheit
SRH	Shockley-Read-Hall
V <sub>I</sub>	Leerstelle eines Iodatoms
V <sub>Pb</sub>	Leerstelle eines Bleiatoms
VPFM	Vertikale Piezoantwort-Rasterkraftmikroskopie
wt:wt	Gewichtsverhältnis
XRD	Röntgenbeugungsmessung

### Konstanten

c <sub>0</sub>	Vakuumlichtgeschwindigkeit	299792458 m/s
e	Elementarladung	1,602176634 · 10 <sup>-19</sup> C
h	Planck-Konstante	6,62607015 · 10 <sup>-34</sup> Js

### Materialien

Ag	Silber
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Aluminiumoxid
Au	Gold
BaTiO <sub>3</sub>	Bariumtitanat

BCP	Bathocuproin
CsBr	Cäsiumbromid
CsCl	Cäsiumchlorid
CsI	Cäsiumiodid
CsPbI <sub>3</sub>	Cäsiumbleiiodid
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
FA	Formamidinium
FABr	Formamidiniumbromid
FACl	Formamidiniumchlorid
FAI	Formamidiniumiodid
GBL	$\gamma$ -Butyrolacton
ITO	Indium-Zinn-Oxid
MA	Methylammonium
MABr	Methylammoniumbromid
MACl	Methylammoniumchlorid
MAI	Methylammoniumiodid
MAPbBr <sub>3</sub>	Methylammoniumbleibromid
MAPbCl <sub>3</sub>	Methylammoniumbleichlorid
MAPbI <sub>3</sub>	Methylammoniumbleiiodid
OMH	Organik-Metallhalogenid
Pb(Ac) <sub>2</sub>	Bleiacetat
PbBr <sub>2</sub>	Bleibromid

PbCl <sub>2</sub>	Bleichlorid
PbI <sub>2</sub>	Bleiiodid
PC <sub>71</sub> BM	[6,6]-Phenyl-C71-Buttersäuremethylester
PET	Polyethylenterephthalat
PTFE	Polytetrafluorethylen
PZT	Blei-Zirkonat-Titanat
TCTA	Tris(4-carbazoyl-9-ylphenyl)amin
TiO <sub>2</sub>	Titanoxid



## B Experimentbeschreibungen

### Standardprozess der sequentiellen Herstellung von MAPbI<sub>3</sub>-Solarzellen

#### 1.) Substrate:

ITO-beschichtetes Glas, ggf. durch photolithographischen Prozess strukturiert, Substratdicke 1120 µm. Vorbereitung von Sollbruchstellen zur Vereinzelung nach Filmziehbeschichtung durch Glasschneider an der ITO-freien Substratseite. Reinigung mit Aceton und anschließendes Abspülen mit Isopropanol. Trocknung der Substrate durch N<sub>2</sub>-Pistole. Reinigung und Modifizierung der ITO-Oberfläche mittels O<sub>2</sub>-Plasma für 2 min.

#### 2.) PEDOT:PSS:

CLEVIOS P VP AI 4083 (Heraeus), 1:3 verdünnt mit Ethanol (Vol:Vol). Filmziehprozess: 65 °C, 400 µm Klingenabstand, Vortrieb 4 mm/s, 31,25 µL pro 1 cm Substratbreite. Anschließende Trocknung auf Heizplatte bei 100 °C für 10 min in N<sub>2</sub>-Atmosphäre.

#### 3.) PbI<sub>2</sub> :

PbI<sub>2</sub> (Sigma-Aldrich), 250 g/L in DMSO, gelöst bei 80 °C. Anschließende Filterung (0,2 µm PTFE). Vor Beschichtung Zugabe von 1 Vol% 1-Chlornaphtalin. Filmziehprozess: 60 °C, 70 µm Klingenabstand, Vortrieb 4 mm/s, 25 µL pro 1 cm Substratbreite. Lösung 10 s unter Klinge vor Beginn der Beschichtung. Trocknung mittels N<sub>2</sub>-Pistole 25 s nach Erreichen des am Substrat angebrachten Tuchstreifens. Anschließende Teilung in Einzelsubstrate entlang der Sollbruchstellen.

#### 4.) MAI:MACl:

Methylammoniumiodid und Methylammoniumchlorid (Lumtec) 1:9 (Gew:Gew), 40 g/L in Isopropanol. Spincoatingprozess: 60 µL pro 2,56 cm<sup>2</sup>. Lösung 5 s auf Substrat vor Beginn der Rotation. 1250 RPM für 20 s, Rampe 1000 RPM/s. Anschließend Transfer des Substrats auf Heizplatte (100 °C). Abdecken des Substrats mit kleiner Petrischale nach 5 s (s. Abb. 5.5b). 60 min Ausheizdauer. Anschließendes Abkühlen auf Raumtemperatur in Probenbox.

5.) PC<sub>71</sub>BM:

PC<sub>71</sub>BM (Solenne), 20 g/L in Chlorbenzol. Spincoatingprozess: 40 µL pro 2,56 cm<sup>2</sup>. Lösung auf Substrat verteilen vor Beginn der Rotation. Schritt 1: 1000 RPM für 30 s, Rampe 1000 RPM/s. Schritt 2: 4000 RPM für 10 s, Rampe 1000 RPM/s.

6.) BCP:

Bathocuproin (Aldrich), 0,5 g/L in Ethanol. Spincoatingprozess: 60 µL pro 2,56 cm<sup>2</sup>. 4000 RPM für 10 s, Rampe 1000 RPM/s.

7.) Ag:

Ag Silberdraht, mit Aceton gereinigt. Vakuumevaporation in Aufdampfanlage (MBraun) bei ca.  $10 \cdot 10^{-7}$  mbar. Depositionsrate 1 Å/s bis 5 nm Schichtdicke, anschließend 2,5 Å/s bis Gesamtschichtdicke 100 nm.

---

**Abbildung 3.1:**

---

Probenherstellung:

Standardprozess (S. 139) bis einschließlich Schritt 3. Abweichende Parameter: Herstellung an Luft. PbI<sub>2</sub>-Beschichtung mit 3, 4, 5 und 6 mm/s Vortriebsgeschwindigkeit, Nutzung von in Ref. [204] entwickeltem N<sub>2</sub>-Trocknungsschlitten.

Charakterisierung:

Schichtdickenmessung mittels Konfokalmikroskop PLu neox (Sensofar). Kratzen der Schicht an 3 Messpunkten im oberen Drittel, der Mitte und dem unteren Drittel des beschichteten Bereichs.

---

**Abbildung 3.3:**

---

Probenherstellung:

Standardprozess (S. 139) bis einschließlich Schritt 4. Abweichende Parameter:

Probe 1: Auslassen von Schritt 4.

Probe 2: Kein Ausheizschritt zur Umsetzung der Perowskitschicht. Stattdessen Probe für 15 min an feuchter Luft (44 % F<sub>rel</sub>, 21 °C).



Probe 3: Kein Ausheizschritt zur Umsetzung der Perowskitschicht. Probe verbleibt unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre.

Probe 4: Kein Abdecken mit Petrischale bei Ausheizschritt.

Probe 5: Ausheizen mit Vorverdampfen von 20 µL DMF unter großer Petrischale. Probe wird anschließend unter Petrischale geschoben.

Probe 6: Spincoating in Schritt 4 mit 2000 RPM.

#### Charakterisierung:

UV-Vis Absorptionsmessung mittels Ulbricht-Kugel (Cary 5000, Agilent). Abzug von Referenzdaten einer Glas | ITO | PEDOT:PSS-Probe von allen gezeigten Messkurven.

### Abbildung 3.5:

#### Probenherstellung:

Standardprozess (S. 139) bis einschließlich Schritt 7. Abweichende Parameter: Schritt 4 mit 2000 RPM, Ausheizen der Proben mit Vorverdampfen von 30 µL DMF unter großer Petrischale. Proben werden anschließend unter Petrischale geschoben. Zusätzlicher Ausheizschritt zwischen Schritt 5 und 6 (20 min, 100 °C).

Variation 1: Vollkommen inerte Herstellung unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre.

Variation 2: Proben 5 min an Luft zwischen Schritt 6 und 7.

Variation 3: Proben 10 min an Luft zwischen Schritt 6 und 7.

Variation 4: Proben 15 min an Luft zwischen Schritt 6 und 7.

#### Charakterisierung:

Standard-Solarsimulatormessung (s. Kap. 2.5). Messgeschwindigkeit 300 mV/s, +1,2 V bis -0,4 V.

### Abbildung 3.6:

#### Probenherstellung:

Standardprozess (S. 139) bis einschließlich Schritt 7. Abweichende Parameter: Beschichtungen bis einschließlich Schritt 3 an Luft. Beschichtung PbI<sub>2</sub> mit Vortriebsgeschwindigkeit 3 mm/s. Anschließendes Ausheizen der Proben unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre (100 °C, 20 min).

Variationen von Schritt 4: Lösungskonzentrationen von 30 und 40 g/L. Spincoatinggeschwindigkeiten 3000, 3500, 4000 und 5000 RPM.

Schritt 5 jeweils mit 10 g/L Lösungskonzentration.

Charakterisierung:

Standard-Solarsimulatormessung (s. Kap. 2.5). Messgeschwindigkeit 300 mV/s, +1,2 V bis -0,4 V.

---

**Abbildungen 3.7, 3.8 und 3.9:**

Probenherstellung:

Standardprozess (S. 139) bis einschließlich Schritt 7. Abweichende Parameter:

Variationen von Schritt 4: Spincoatinggeschwindigkeiten 1000, 1250, 1500 und 1750 RPM.

Charakterisierung:

Abb. 3.7: Standard-Solarsimulatormessung (s. Kap. 2.5). Messgeschwindigkeit 300 mV/s, +1,2 V bis -0,4 V.

Abb. 3.8: Standard-Solarsimulatormessung. Messgeschwindigkeit 100 mV/s in auf- und absteigender Messrichtung.

Abb. 3.9: MPP-verfolgte Messung, Dauer 200 s.

---

**Abbildung 3.10:**

Probenherstellung:

Standardprozess (S. 139) bis einschließlich Schritt 7. Abweichende Parameter: Schritt 4: Spincoatinggeschwindigkeit 1350 RPM. Schritt 5: Erste Spincoatingphase mit 1000 RPM oder 2000 RPM (abwechselnd jede zweite Probe) ohne wesentliche Veränderung der Solarzellparameter.

Variationen 1: Ausheizdauer 3 min bei Schritt 4.

Variationen 2: Ausheizdauer 60 min bei Schritt 4.

Charakterisierung:

Standard-Solarsimulatormessung (s. Kap. 2.5). Messgeschwindigkeit 100 mV/s in auf- und absteigender Messrichtung.

---

**Abbildung 3.11:****Probenherstellung:**

Standardprozess (S. 139) bis einschließlich Schritt 7. Abweichende Parameter: Schritt 4: Spincoatinggeschwindigkeit 1350 RPM.

**Charakterisierung:**

MPP-verfolgte Messung, Dauer ca 15 min. (s. Kap. 2.5). Temperaturkontrolle der Solarzelle durch Auflage auf Peltierelement (QC-127-1.0-3.9M, QuickCool, Controller QC-PC-CO-CH1). Abkühlen des Aufbaus auf 0 °C vor Beginn der MPP-Messung. Anschließend schrittweise Erhöhung der Temperatureinstellung bis 80 °C. Abschließende Abkühlung durch Ausschalten des Peltiercontrollers. Temperaturmessung durch Digitalthermometer.

**Abbildung 3.12:****Probenherstellung:**

Standardprozess (S. 139) bis einschließlich Schritt 7. Abweichende Parameter: Schritt 2: Nach Abscheidung der PEDOT:PSS-Schicht zusätzliches Aufbringen von Anpassungsschicht TCTA. Lösung 8 g/L in Chlorbenzol. Filmziehprozess: Vortrieb 2 mm/s, Klingenabstand 70 µm, Temperatur 60 °C, 30 µL Lösungsvolumen. Schritt 4: Spincoating von MAI:MACl mit 2500 RPM. Ausheizschritt 60 min bei 100 °C, kleine Petrischale mit ca. 1 µL DMF.

**Charakterisierung:**

Elektrolumineszenzmessplatz mit Ulbricht-Kugel. Spektrometer CAS 140CT-151 (Instrument Systems). Messung durchgeführt von Lorenz Graf von Reventlow.

**Abbildungen 3.13, 3.14 und 3.15:****Probenherstellung:**

Standardprozess (S. 139) bis einschließlich Schritt 7. Variationen: Spincoating mit 1200 RPM oder 1350 RPM bei Schritt 4.

**Charakterisierung:**

Abbildungen 3.13 und 3.14: Standard-Solarsimulatormessung (s. Kap. 2.5). Messgeschwindigkeit 100 mV/s in auf- und absteigender Messrichtung. Abbildung 3.14: Maskierung der aktiven Fläche mit rechteckiger Schattenmaske. Beleuchtete Fläche 10,377 mm<sup>2</sup>, vermessen mittels Lichtmikroskop.

Abbildung 3.15: MPP-verfolgte Messung, Dauer ca. 200 s. Maskierung der aktiven Fläche mit rechteckiger Schattenmasken. Beleuchtete Fläche 10,377 mm<sup>2</sup>.

---

**Abbildung 3.16:**

**Probenherstellung:**

Standardprozess (S. 139) bis einschließlich Schritt 7. Abweichende Parameter: Schritt 4: Spincoatinggeschwindigkeit 1350 RPM.

**Charakterisierung:**

EQE-Messplatz (s. Kap. 2.5): Überstrahlende Messmethode, Chopperfrequenz 873,7 Hz, Integrationszeit LIA: 1 s.

Variationen: Biasbeleuchtung von 0 % bis 100 % AM 1.5 Sonnenäquivalent mittels LED-Solarsimulator (VeraSol2).

---

**Abbildung 3.17:**

**Probenherstellung:**

Standardprozess (S. 139) bis einschließlich Schritt 7. Abweichende Parameter: Schritt 4: Spincoatinggeschwindigkeit 1200 RPM.

**Charakterisierung:**

Potentiostat/Galvanostat Autolab PGSTAT302N (Metrohm) und optischer Chopperaufbau. Abschirmung von Umgebungslicht und abgedunkelte Laborumgebung. Lichtstrahl von LED-Lichtquelle durch Blenden begrenzt und auf Chopperrad fokussiert.

Variationen: Chopperfrequenzen von 30 Hz bis 630 Hz.

---

**Abbildung 3.18:****Probenherstellung:**

Standardprozess (S. 139) bis einschließlich Schritt 7. Abweichende Parameter: Schritt 4: Spin-coatinggeschwindigkeit 1350 RPM.

**Charakterisierung:**

Potentiostat/Galvanostat Autolab PGSTAT302N (Metrohm) und optischer Chopperaufbau. Abschirmung von Umgebungslicht und abgedunkelte Laborumgebung. Lichtstrahl von LED-Lichtquelle durch Blenden begrenzt und auf Chopperrad fokussiert. Chopperfrequenz 160 Hz. Variationen: LED-Strom von 10 mA bis 300 mA zur Erhöhung des resultierenden maximalen Solarzellstroms von 91 nA bis 3199 nA.

**Abbildung 3.19:****Probenherstellung:**

Standardprozess (S. 139) bis einschließlich Schritt 7. Abweichende Parameter: Schritt 4: Spin-coatinggeschwindigkeit 1350 RPM.

**Charakterisierung:**

EQE-Messplatz (s. Kap. 2.5): Unterstrahlende Messmethode, Chopperfrequenz 873,7 Hz, Integrationszeit LIA: 2 s, Einschwingzeit LIA: 6 s.

Variationen Abb. (a): Ohne Biasbeleuchtung. Chopperfrequenz 73, 373 und 873 Hz.

Variationen Abb. (b): Chopperfrequenz 373 Hz, Biasbeleuchtung von 0 % bis 100 % AM 1.5 Sonnenäquivalent mittels LED-Solarsimulator (VeraSol2).

**Abbildung 4.1:****Probenherstellung:**

Standardprozess (S. 139) bis einschließlich Schritt 4. Abweichende Parameter:

Abb. (a): Kein Ausheizschritt zur Umsetzung der Perowskitschicht. Stattdessen Probe für 15 min an feuchter Luft (44 %  $F_{\text{rel}}$ , 21 °C).

Abb. (b): Kein Abdecken mit Petrischale bei Ausheizschritt.

Abb. (c): Ausheizen mit Vorverdampfen von 5  $\mu\text{L}$  DMF unter großer Petrischale. Probe wird anschließend unter Petrischale geschoben.

Abb. (d): Ausheizen mit Vorverdampfen von 20  $\mu\text{L}$  DMF unter großer Petrischale. Probe wird anschließend unter Petrischale geschoben.

#### Charakterisierung:

AFM Topographiemessung. Messspitze: SCM-PIC-V2 (Bruker); Scanwinkel:  $0^\circ$ ; Scanrate: 0,25 Hz; Scangeschwindigkeit: 2,5  $\mu\text{m/s}$ ; Integral Gain: 10,0; Proportional Gain: 10,0; Deflection Setpoint: 70,0 nm.

---

### Abbildung 4.1:

#### Probenherstellung:

Standardprozess (S. 139) bis einschließlich Schritt 4. Abweichende Parameter:

Abb. (a): Kein Ausheizschritt zur Umsetzung der Perowskitschicht. Stattdessen Probe für 15 min an feuchter Luft (44 %  $F_{\text{rel}}$ , 21  $^\circ\text{C}$ ).

Abb. (b): Kein Abdecken mit Petrischale bei Ausheizschritt.

Abb. (c): Ausheizen mit Vorverdampfen von 5  $\mu\text{L}$  DMF unter großer Petrischale. Probe wird anschließend unter Petrischale geschoben.

Abb. (d): Ausheizen mit Vorverdampfen von 20  $\mu\text{L}$  DMF unter großer Petrischale. Probe wird anschließend unter Petrischale geschoben.

#### Charakterisierung:

AFM Topographiemessung. Messspitze: SCM-PIC-V2 (Bruker); Scanwinkel:  $0^\circ$ ; Scanrate: 0,25 Hz; Scangeschwindigkeit: 2,5  $\mu\text{m/s}$ ; Integral Gain: 10,0; Proportional Gain: 10,0; Deflection Setpoint: 70,0 nm.

---

### Abbildung 4.2:

#### Probenherstellung:

Standardprozess (S. 139) bis einschließlich Schritt 4. Abweichende Parameter:

Ausheizen mit Vorverdampfen von 20  $\mu\text{L}$  DMF unter großer Petrischale. Probe wird anschließend unter Petrischale geschoben.

**Charakterisierung:**

VPFM Frequenzsweep. Messspitze: SCM-PIC-V2 (Bruker); Scanwinkel: 0°; Integral Gain: 10,0; Proportional Gain: 10,0; Deflection Setpoint: 70,0 nm; Quelle für Lock-In1: Vertical; Drive Amplitude: 1,5 V.

Frequenzsweep von 19 bis 59 kHz.

**Abbildungen 4.3 und 4.4:****Probenherstellung:**

Standardprozess (S. 139) bis einschließlich Schritt 4. Abweichende Parameter:

Ausheizen mit Vorverdampfen von 20 µL DMF unter großer Petrischale. Probe wird anschließend unter Petrischale geschoben.

**Charakterisierung:**

Abb. 4.3a+c und Abb. 4.4: LPFM. Messspitze: SCM-PIC-V2 (Bruker); Scanwinkel: 0°; Scanrate: 0,25 Hz; Scangeschwindigkeit: 2,0 µm/s; Integral Gain: 10,0; Proportional Gain: 10,0; Deflection Setpoint: 70,0 nm; Quelle für Lock-In1: Horizontal; Drive Frequency: 253,83 kHz; Drive Amplitude: 1,5 V.

Abb. (b)+(d): VPFM. Messspitze: SCM-PIC-V2 (Bruker); Scanwinkel: 0°; Scanrate: 0,25 Hz; Scangeschwindigkeit: 2,0 µm/s; Integral Gain: 10,0; Proportional Gain: 10,0; Deflection Setpoint: 70,0 nm; Quelle für Lock-In1: Vertical; Drive Frequency: 40,15 kHz; Drive Amplitude: 1,5 V.

**Abbildung 4.6:****Probenherstellung:**

Standardprozess (S. 139) bis einschließlich Schritt 4. Abweichende Parameter:

Abb. (a): Kein Ausheizschritt zur Umsetzung der Perowskitschicht. Stattdessen Probe für 15 min an feuchter Luft (44 % F<sub>rel</sub>, 21 °C).

Abb. (b): Kein Abdecken mit Petrischale bei Ausheizschritt.

Abb. (c): Ausheizen mit Vorverdampfen von 5 µL DMF unter großer Petrischale. Probe wird anschließend unter Petrischale geschoben.

Abb. (d): Ausheizen mit Vorverdampfen von 20  $\mu\text{L}$  DMF unter großer Petrischale. Probe wird anschließend unter Petrischale geschoben.

Abb. (e): Kein Abdecken mit Petrischale bei Ausheizschritt. Spincoating bei Schritt 4 mit 2000 RPM.

#### Charakterisierung:

Abb. (a): LPFM. Messspitze: SCM-PIC-V2 (Bruker); Scanwinkel:  $0^\circ$ ; Scanrate: 0,25 Hz; Scangeschwindigkeit: 2,5  $\mu\text{m/s}$ ; Integral Gain: 10,0; Proportional Gain: 10,0; Deflection Setpoint: 70,0 nm; Quelle für Lock-In1: Horizontal; Drive Frequency: 238,53 kHz; Drive Amplitude: 1,5 V.

Abb. (b): Wie (a), aber Drive Frequency: 253,83 kHz.

Abb. (c): Wie (a), aber Drive Frequency: 250,43 kHz.

Abb. (d): Wie (a), aber Scangeschwindigkeit: 2,0  $\mu\text{m/s}$ .

Abb. (e): Wie (a), aber Drive Frequency: 250,02 kHz.

---

#### Prozess zur Herstellung von $\text{MAPbI}_3$ -Polungsproben:

---

##### 1.) Substrate:

n-dotiertes Silizium, Substratdicke 700  $\mu\text{m}$ . Substratgröße 15 x 15  $\text{mm}^2$ . Oberflächenbeschichtung durch 230 nm  $\text{SiO}_2$ . Darauf Strukturen aus 30 nm dicken, kammförmigen, verschränkten Goldelektroden. Kanallänge jeweils 10 mm, Kanalbreiten zwischen 2,5 und 20  $\mu\text{m}$ . Kontaktpads 0,5 x 0,5  $\text{mm}^2$ . Reinigung der Proben durch Abspülen mit Aceton und Isopropanol. Trocknung der Substrate durch  $\text{N}_2$ -Pistole. Anschließendes Zusammenfügen von Si-Substraten und Glasstücken derselben Schichtdicke mit Klebeverbindung (s. Abb. 5.5a) Reinigung und Modifizierung der ITO-Oberfläche mittels  $\text{O}_2$ -Plasma für 2 min.

##### 2.) $\text{PbI}_2$ :

$\text{PbI}_2$  (Sigma-Aldrich), 250 g/L in DMSO, gelöst bei 80  $^\circ\text{C}$ . Anschließende Filterung (0,2  $\mu\text{m}$  PTFE). Vor Beschichtung Zugabe von 1 Vol% 1-Chlornaphtalin. Filmziehprozess: 60  $^\circ\text{C}$ , 70  $\mu\text{m}$  Klingeabstand, Vortrieb 4 mm/s, 25  $\mu\text{L}$  pro 1 cm Substratbreite. Lösung 10 s unter Klinge vor Beginn der Beschichtung. Trocknung mittels  $\text{N}_2$ -Pistole 25 s nach Erreichen des am Substrat angebrachten Tuchstreifens. Anschließende Teilung in Einzelsubstrate entlang der Sollbruchstellen.



**4.) MAI:MACl:**

Methylammoniumiodid und Methylammoniumchlorid (Lumtec) 1:9 (Gew:Gew), 40 g/L in Isopropanol. Spincoatingprozess: 60  $\mu\text{L}$  pro 2,56  $\text{cm}^2$ . Lösung 5 s auf Substrat vor Beginn der Rotation. 1100 RPM für 20 s, Rampe 1000 RPM/s. Anschließend Transfer des Substrats auf Heizplatte (100 °C). Ausheizen mit Vorverdampfen von 20  $\mu\text{L}$  DMF unter großer Petrischale. Probe wird dazu unter Petrischale geschoben. Anschließendes Abkühlen auf Raumtemperatur in Probenbox.

**Abbildung 4.7:****Probenherstellung:**

Prozess zur Herstellung von  $\text{MAPbI}_3$ -Polungsproben (S. 148).

**Charakterisierung:**

LPFM. Messspitze: SCM-PIC-V2 (Bruker); Scanwinkel: 0°; Scanrate: 0,15 Hz; Scangeschwindigkeit: 3,0  $\mu\text{m/s}$ ; Integral Gain: 10,0; Proportional Gain: 10,0; Deflection Setpoint: 70,0 nm; Quelle für Lock-In1: Horizontal; Drive Frequency: 178,20 kHz; Drive Amplitude: 1,5 V.

**Abbildung 4.9:****Probenherstellung:**

Abb. (a)+(b)+(c): Standardprozess (S. 139) bis einschließlich Schritt 4. Abweichende Parameter: Herstellung vollständig an Luft. Schritt 3: Vortrieb 3 mm/s. Schritt 4: Verwendung von MAI in Isopropanol 12,5 g/L, viermaliges Pipettieren von 30  $\mu\text{L}$  auf rotierendes Substrat. Rotationsgeschwindigkeit 2500 RPM. Gesamtdauer 30 s. Anschließendes Ausheizen der Probe bei 100 °C für 2 min.

Abb. (d)+(e)+(f): Standardprozess (S. 139) bis einschließlich Schritt 4. Abweichende Parameter: Ausheizen mit Vorverdampfen von 5  $\mu\text{L}$  DMF unter großer Petrischale. Probe wird anschließend unter Petrischale geschoben.

Charakterisierung:

Abb. (a)+(b)+(c): FM-KPFM. Messspitze: SCM-PIT (Bruker). Messung durch Tobias Leonhard, betreute Masterarbeit Ref. [242].

Abb. (d)+(e)+(f): FM-KPFM. Messspitze: SCM-PIT-V2 (Bruker). Scanwinkel: 90°; Scanrate: 0,18 Hz; Scangeschwindigkeit: 1,8 µm/s; Integral Gain: 0,195; Proportional Gain: 5,0; Deflection Setpoint: 9,0 nm; Drive Frequency: 64,93 kHz; Drive Amplitude: 280 mV; Lock-In Phase: 75,38°; Potential Offset 0 V; Potential Feedback: On; Input Igain: 1,8; Input Pgain: 5,0; Drive2 Frequency: 64,93 kHz; Lock-In2 Source: Vertical; Drive3 Frequency: 2 kHz; Drive3 Amplitude: 3 V; Lock-In3 Phase 124°.

---

**Abbildung 4.10:**

Probenherstellung:

Standardprozess (S. 139) bis einschließlich Schritt 4. Abweichende Parameter: Ausheizen mit Vorverdampfen von 5 µL DMF unter großer Petrischale. Probe wird anschließend unter Petrischale geschoben.

Charakterisierung:

Abb. (a): FM-KPFM. Messspitze: SCM-PIT-V2 (Bruker). Scanwinkel: 90°; Scanrate: 0,501 Hz; Scangeschwindigkeit: 5,01 µm/s; Integral Gain: 0,195; Proportional Gain: 5,0; Deflection Setpoint: 8,9 nm; Drive Frequency: 62,92 kHz; Drive Amplitude: 333 mV; Lock-In Phase: 67,07°; Potential Offset 0 V; Potential Feedback: On; Input Igain: 1,9; Input Pgain: 5,0; Drive2 Frequency: 62,92 kHz; Lock-In2 Source: Vertical; Drive3 Frequency: 2 kHz; Drive3 Amplitude: 3 V; Lock-In3 Phase 132°. Messung durch Tobias Leonhard.

Abb. (b): LPFM. Messspitze: SCM-PIC-V2 (Bruker); Scanwinkel: 0°; Scanrate: 0,21 Hz; Scangeschwindigkeit: 2,1 µm/s; Integral Gain: 10,0; Proportional Gain: 10,0; Deflection Setpoint: 70,0 nm; Quelle für Lock-In1: Horizontal; Drive Frequency: 225,00 kHz; Drive Amplitude: 2,2 V.

---

**Abbildung 4.11:**

Probenherstellung:

Standardprozess (S. 139) bis einschließlich Schritt 4. Abweichende Parameter:

Probenprozessierung bis einschließlich Schritt 3 an Luft. Schritt 3: Vortrieb 3 mm/s. Schritt 4: Ausheizen von Probe unter großer Petrischale bei 100 °C. Zugabe von 30 µL DMF an Petrischalenrand nach Verfärbung der Probe. Abkühlen der Heizplatte auf 65 °C und anschließende Abkühlrampe bis 40 °C. Gesamtausheizdauer 60 min.

#### Charakterisierung:

C-AFM, Messspitze SCM-PIT; Scanwinkel: 90°; Transimpedanzverstärker 100 nA/V; Bias Voltage: 0 V; Beleuchtet durch Glasfaseroptik in AFM-Stage. Messung durch Tobias Leonhard, betreute Masterarbeit Ref. [242].

### Abbildungen 4.12 und 4.13:

#### Probenherstellung:

Standardprozess (S. 139) bis einschließlich Schritt 4. Abweichende Parameter: Probenprozessierung bis einschließlich Schritt 3 an Luft. Schritt 3: Vortrieb 3 mm/s. Schritt 4: Ausheizen von Probe unter großer Petrischale bei 100 °C für 60 min. Zugabe von 20 µL DMF an Petrischalenrand nach Verfärbung der Probe.

#### Charakterisierung:

Abb. 4.12a: AFM. Messspitze: SCM-PIC (Bruker); Scanwinkel: 90°.

Abb. 4.12b: FM-KPFM. Messspitze: SCM-PtSi (Bruker); Scanwinkel: 90°; Drive amplitude: 3 V.

Abb. 4.12c: VPFM. Messspitze: SCM-PIC (Bruker); Scanwinkel: 90°; Quelle für Lock-In1: Vertical; Drive Frequency: 34,75 kHz; Drive Amplitude: 1,5 V.

Abb. 4.12d und Abb. 4.13a+b: C-AFM, Messspitze SCM-PtSi; Scanwinkel: 90°; Transimpedanzverstärker 100 nA/V; Bias Voltage: +800 mV; Beleuchtet durch Glasfaseroptik in AFM-Stage.

Messungen durch Tobias Leonhard, betreute Masterarbeit Ref. [242].

### Abbildung 5.1:

#### Probenherstellung:

Standardprozess (S. 139) bis einschließlich Schritt 7. Abweichende Parameter: Schritt 4: Spincoatinggeschwindigkeit 1200 RPM.

Charakterisierung:

Potentiostat/Galvanostat Autolab PGSTAT302N (Metrohm). Gleichspannung an Elektroden der Solarzelle. Zusätzlich aufmodulierte Wechselspannung von 10 mV zwischen 100 Hz und 50 kHz und zeitaufgelöste Messung des Probenstroms.

---

**Abbildung 5.2:**

Probenherstellung:

Standardprozess (S. 139) bis einschließlich Schritt 7. Abweichende Parameter: Schritt 4: Spin-coatinggeschwindigkeit 1200 RPM.

Charakterisierung:

Potentiostat/Galvanostat Autolab PGSTAT302N (Metrohm). Spektroskopische Impedanzmessung mit FRA32M-Modul (Metrohm) von 0 Hz bis 1 GHz. Modulierte Wechselspannung von 10 mV.

---

**Abbildung 5.3:**

Probenherstellung:

ITO-beschichtetes Glassubstrat, ITO-Strukturierung von 11,5 mm breitem Rechteck ITO-freiem Rechteck durch Abdeckungen mittels Dicingtape. Ätzen mittels Säurebad (37 % konz. Salzsäure, 8 min). Vorbereitung von Sollbruchstellen per Glasschneider. Reinigung entsprechend Schritt 1 Standardprozess (S. 139). Abscheidung von Perowskitschicht entsprechend Schritt 3 und 4 Standardprozess. Entfernung von Randstücken entlang Sollbruchstellen. Dadurch entstehen definierte Substratränder ohne Leckstrombeiträge. Kontaktierung der ITO-Flächen durch mechanisches Kratzen der MAPbI<sub>3</sub>-Schicht in diesen Bereichen und anschließendes Aufbringen von Silberleitlack.

Charakterisierung:

SMU (2450, Keithley), Strommessung (in N<sub>2</sub>-Glovebox) bei 210 V Gleichspannung zwischen Elektroden. Vermessung in Dunkelheit und anschließend bei Raumbeleuchtung.

---

**Abbildungen 5.4, 5.5 und 5.6:**

## Probenherstellung:

S. Prozess zur Herstellung von MAPbI<sub>3</sub>-Polungsproben (S. 148).

**Abbildungen 5.8, 5.9 und 5.10:**

## Probenherstellung:

S. Prozess zur Herstellung von MAPbI<sub>3</sub>-Polungsproben (S. 148).

## Charakterisierung:

Modifizierter Tower-Sawyer Aufbau (s. Abb. 5.7). Erzeugung von Dreiecksspannung bzw. Sinusspannung mittels Signalgenerator (81150A, Keysight) zur Anregung. Messung des erzeugten Signals und Spannung des Referenzkondensators  $C_{\text{ref}}$  mittels Digitaloszilloskop (Infiniium S-Series DSO-S 104A, Keysight).

Abb. 5.8a: Variation von Anregesignal (Dreieck) mit Maximalspannungen  $\pm 2,5$  bis  $\pm 10$  V. Vermessung von Elektroden mit Kanalbreite  $5 \mu\text{m}$ .  $C_{\text{ref}} = 100 \text{ pF}$ .

Abb. 5.8b: Variation von  $C_{\text{ref}}$ :  $1 \text{ nF}$  und  $100 \text{ nF}$ . Vermessung von Elektroden mit Kanalbreite  $2,5 \mu\text{m}$ . Anregesignal (Dreieck) mit Maximalspannungen  $\pm 10$  V.

Abb. 5.9a: Variation von Anregesignalfrequenz (Dreieck) mit  $31 \text{ Hz}$  und  $1000 \text{ Hz}$  bei Maximalspannung  $\pm 5$  V. Vermessung von Elektroden mit Kanalbreite  $2,5 \mu\text{m}$ .  $C_{\text{ref}}: 1 \text{ nF}$ .

Abb. 5.9b: Variation mit und ohne LED Beleuchtung. Anregesignal (Sinus) mit  $0,25 \text{ Hz}$  bei Maximalspannung  $\pm 5$  V. Vermessung von Elektroden mit Kanalbreite  $2,5 \mu\text{m}$ .  $C_{\text{ref}}: 1 \text{ nF}$ .

Abb. 5.10a: Variation des Mittelwerts des Anregesignals (Dreieck) von  $-2 \text{ V}$ ,  $0 \text{ V}$  und  $+2 \text{ V}$ . Frequenz  $31 \text{ Hz}$  bei Maximalspannung  $\pm 20$  V. Vermessung von Elektroden mit Kanalbreite  $5 \mu\text{m}$ .  $C_{\text{ref}}: 1 \text{ nF}$ .

Abb. 5.10b: Variation des Mittelwerts des Anregesignals (Dreieck) von  $0 \text{ V}$ ,  $-2 \text{ V}$  und  $0 \text{ V}$  unter Beleuchtung (LED Lichtquelle). Frequenz  $31 \text{ Hz}$  bei Maximalspannungen  $\pm 10 \text{ V}$ ,  $-20 \text{ V}$  bis  $0 \text{ V}$  und  $\pm 10 \text{ V}$ . Vermessung von Elektroden mit Kanalbreite  $5 \mu\text{m}$ .  $C_{\text{ref}}: 1 \text{ nF}$ .

**Abbildungen 5.11 und 5.12:**

## Probenherstellung:

S. Prozess zur Herstellung von MAPbI<sub>3</sub>-Polungsproben (S. 148).

Charakterisierung:

Abb. 5.11 Potentiostat/Galvanostat Autolab PGSTAT302N (Metrohm). Messung von Probenstrom (Dunkel, Kanalbreite 2,5  $\mu\text{m}$ ) bei Gleichspannungen von 3 bis 10 V über 10 s.

Abb. 5.11 Potentiostat/Galvanostat Autolab PGSTAT302N (Metrohm). Messung von Probenstrom (Dunkel, Kanalbreite 2,5  $\mu\text{m}$ ) bei Gleichspannungen von +10 V und -10 V über 60 s.

---

**Abbildung 5.13:**

Probenherstellung:

S. Prozess zur Herstellung von  $\text{MAPbI}_3$ -Polungsproben (S. 148).

Charakterisierung:

Abb. (a): LPFM. Messspitze: SCM-PIC (Bruker); Scanwinkel:  $0^\circ$ ; Scanrate: 0,3 Hz; Scangeschwindigkeit: 2,4  $\mu\text{m}/\text{s}$ ; Integral Gain: 10,0; Proportional Gain: 10,0; Deflection Setpoint: 70,0 nm; Quelle für Lock-In1: Horizontal; Drive Frequency: 179,00 kHz; Drive Amplitude: 1,5 V.

Anschließende Kontaktierung mittels Messspitzen (s. Abb. 5.6a) innerhalb von  $\text{N}_2$  Glovebox. Gleichspannungspolung durch SMU (2450, Keithley) mit +5 V für 30 min. Polarisationsrichtung s. Abb. (b). Elektroden mit Kanalbreite 2,5  $\mu\text{m}$ .

Abb. (b): LPFM. Messspitze: SCM-PIC (Bruker); Scanwinkel:  $0^\circ$ ; Scanrate: 0,25 Hz; Scangeschwindigkeit: 2,0  $\mu\text{m}/\text{s}$ ; Integral Gain: 10,0; Proportional Gain: 10,0; Deflection Setpoint: 70,0 nm; Quelle für Lock-In1: Horizontal; Drive Frequency: 179,40 kHz; Drive Amplitude: 1,5 V.

Anschließende Kontaktierung mittels Messspitzen (s. Abb. 5.6a) innerhalb von  $\text{N}_2$  Glovebox. Gleichspannungspolung durch SMU (2450, Keithley) mit -5 V für 25 min. Polarisationsrichtung s. Abb. (c). Elektroden mit Kanalbreite 2,5  $\mu\text{m}$ .

Abb. (c): LPFM. Messspitze: SCM-PIC (Bruker); Scanwinkel:  $0^\circ$ ; Scanrate: 0,25 Hz; Scangeschwindigkeit: 2,0  $\mu\text{m}/\text{s}$ ; Integral Gain: 10,0; Proportional Gain: 10,0; Deflection Setpoint: 70,0 nm; Quelle für Lock-In1: Horizontal; Drive Frequency: 179,40 kHz; Drive Amplitude: 1,5 V.

---

**Abbildung 5.14:**

Probenherstellung:

S. Prozess zur Herstellung von  $\text{MAPbI}_3$ -Polungsproben (S. 148).

**Charakterisierung:**

Abb. (a), (b), (d) und (e): LPFM. Messspitze: SCM-PIC (Bruker); Scanwinkel:  $0^\circ$ ; Scanrate: 0,3 Hz; Scangeschwindigkeit:  $3,0 \mu\text{m/s}$ ; Integral Gain: 10,0; Proportional Gain: 10,0; Deflection Setpoint: 70,0 nm; Quelle für Lock-In1: Horizontal; Drive Frequency: 178,20 kHz; Drive Amplitude: 1,5 V.

Zwischen Messung von linkem und rechtem Bild in Abb. (a), (b), (d) und (e): Kontaktierung mittels Messspitzen (s. Abb. 5.6a) innerhalb von  $\text{N}_2$  Glovebox. Gleichspannungspolung durch SMU (2450, Keithley) mit 22,5 V für 11 min. Polarisationsrichtung s. Abb. (b). Elektroden mit Kanalbreite  $5,0 \mu\text{m}$ .

**Abbildung 5.15:****Probenherstellung:**

S. Prozess zur Herstellung von  $\text{MAPbI}_3$ -Polungsproben (S. 148).

**Charakterisierung:**

Kontaktierung von Elektroden mit Kanalbreite  $2,5 \mu\text{m}$ ,  $5,0 \mu\text{m}$  und  $10,0 \mu\text{m}$  mittels Messspitzen (s. Abb. 5.6a) innerhalb von  $\text{N}_2$  Glovebox. Dreiecksspannung und Strommessung durch SMU (2450, Keithley), Spannungsänderung mit  $0,4 \text{ V/s}$ ,  $0,8 \text{ V/s}$  und  $1,6 \text{ V/s}$  ( $160 \text{ mV s}/\mu\text{m}$ ).

**Abbildung 5.16:****Probenherstellung:**

S. Prozess zur Herstellung von  $\text{MAPbI}_3$ -Polungsproben (S. 148).

**Charakterisierung:**

Kontaktierung von Elektroden mit Kanalbreite  $5,0 \mu\text{m}$  mittels Messspitzen (s. Abb. 5.6a) innerhalb von  $\text{N}_2$  Glovebox. Polungsspannung und Strommessung durch SMU (2450, Keithley) bei verdunkelter Probe.

Abb. (a), (b) und (c) Dreiecksspannung  $\pm 10 \text{ V}$ , Spannungsänderungsgeschwindigkeit  $0,8 \text{ V/s}$  ( $160 \text{ mV s}/\mu\text{m}$ ) und Messung des Probenstroms.

Abb. (d), Gleichspannung  $+10 \text{ V}$  für 10 min und Messung des Probenstroms zwischen Messung (a) und (b).

Abb. (e), Gleichspannung -10 V für 8 min und Messung des Probenstroms zwischen Messung (b) und (c).

---

### **Abbildung 5.17:**

#### Probenherstellung:

S. Prozess zur Herstellung von MAPbI<sub>3</sub>-Polungsproben (S. 148).

#### Charakterisierung:

Kontaktierung von Elektroden mit Kanalbreite 5,0 μm mittels Messspitzen (s. Abb. 5.6a) innerhalb von N<sub>2</sub> Glovebox. Polungsspannung und Strommessung durch SMU (2450, Keithley) bei verdunkelter Probe.

Dreieckspannung ±10 V, Spannungsänderungsgeschwindigkeit 0,8 V/s (160 mV s/μm) und Messung des Probenstroms.

Abb. (a), (b) und (c): 5, 30 und 45 min nach positiver Gleichspannungspolung (Abb. 5.16d). Dargestellt sind jeweils drei bei 0 V beginnende und endende Spannungsdurchläufe von insgesamt 4 Spannungsdurchläufen zwischen +10 V und -10V.

Abb. (c), (d) und (e): 2, 15 und 20 min nach positiver Gleichspannungspolung (Abb. 5.16e). Dargestellt sind jeweils drei bei 0 V beginnende und endende Spannungsdurchläufe von insgesamt 4 Spannungsdurchläufen zwischen +10 V und -10V. Abb. (e): Wartezeit inkl. 1 min Probenbeleuchtung.

---

### **Abbildung 5.18:**

#### Probenherstellung:

S. Prozess zur Herstellung von MAPbI<sub>3</sub>-Polungsproben (S. 148).

#### Charakterisierung:

Kontaktierung von Elektroden mit Kanalbreite 5,0 μm mittels Messspitzen (s. Abb. 5.6a) innerhalb von N<sub>2</sub> Glovebox. Polungsspannung und Strommessung durch SMU (2450, Keithley).

Dreieckspannung mit Spannungsänderungsgeschwindigkeit 0,8 V/s (160 mV s/μm) und Messung des Probenstroms. Erwärmung der Probe auf 90 °C für 5 min vor der Messung.



Abb. (a) und (b): Dargestellt sind jeweils 4 von 4 Spannungsdurchläufen zwischen +10 V und -10 V. Nach Gleichspannungspolung mit +2 V für 10 min (s. Einfügung Abb. (a)) erfolgen 4 weitere Spannungsdurchläufe zwischen +2 V und -2 V.

---

**Abbildung 5.19:****Probenherstellung:**

Standardprozess (S. 139) bis einschließlich Schritt 7.

**Charakterisierung:**

Abb. (a) Standard-Solarsimulatormessung (s. Kap. 2.5). Messgeschwindigkeit 100 mV/s in auf- und absteigender Messrichtung. Anschließend MPP-verfolgte Messung für 1 min (s. Abb. (b)) und Gleichspannungspolung mit -1 V (Stromverlauf s. blau umrahmte Einfügung). Darauf folgend Wiederholung der JU-Kennlinienmessungen und MPP-Messungen. Abschließend Gleichspannungspolung mit +1 V (Stromverlauf s. rot umrahmte Einfügung) und Wiederholung der JU-Kennlinienmessungen und MPP-Messungen.

---



## Literaturverzeichnis

- [1] Renewable Energy Policy Network for the 21st Century: *RENEWABLES 2018 GLOBAL STATUS REPORT*, 2018.
- [2] Raphael Neukom, N. Steiger, J. J. Gómez-Navarro, J. Wang und J. P. Werner: *No evidence for globally coherent warm and cold periods over the preindustrial Common Era*. *Nature*, 571(7766):550–554, 2019.
- [3] Martin A. Green: *Commercial progress and challenges for photovoltaics*. *Nature Energy*, 1:15015, 2016.
- [4] *Best Research-Cell Efficiency Chart*. Website, 2019. <https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/best-research-cell-efficiencies.20190802.pdf> (abgerufen 05. August 2019).
- [5] Martin A. Green, Ewan D. Dunlop, Dean H. Levi, Jochen Hohl-Ebinger, Masahiro Yoshita und Anita W. Y. Ho-Baillie: *Solar cell efficiency tables (version 54)*. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 27(7):565–575, 2019.
- [6] Yaoguang Rong, Yue Hu, Anyi Mei, Hairen Tan, Makhsud I. Saidaminov, Sang Il Seok, Michael D. McGehee, Edward H. Sargent und Hongwei Han: *Challenges for commercializing perovskite solar cells*. *Science*, 361(6408):eaat8235, 2018.
- [7] Rui Wang, Muhammad Mujahid, Yu Duan, Zhao Kui Wang, Jingjing Xue und Yang Yang: *A review of perovskites solar cell stability*. *Advanced Functional Materials*, Seite 1808843, 2019.
- [8] Jarvist M. Frost, Keith T. Butler, Federico Brivio, Christopher H. Hendon, Mark Van Schilfgaarde und Aron Walsh: *Atomistic origins of high-performance in hybrid halide perovskite solar cells*. *Nano Letters*, 14(5):2584–2590, 2014.
- [9] Yongbo Yuan, Zhengguo Xiao, Bin Yang und Jinsong Huang: *Arising applications of ferroelectric materials in photovoltaic devices*. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(17):6027–6041, 2014.

- [10] Yasemin Kutes, Linghan Ye, Yuanyuan Zhou, Shuping Pang, Bryan D. Huey und Nitin P Padture: *Direct observation of ferroelectric domains in solution-processed  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  perovskite thin films*. The Journal of Physical Chemistry Letters, 5(19):3335–3339, 2014.
- [11] Zhengguo Xiao, Yongbo Yuan, Yuchuan Shao, Qi Wang, Qingfeng Dong, Cheng Bi, Pankaj Sharma, Alexei Gruverman und Jinsong Huang: *Giant switchable photovoltaic effect in organometal trihalide perovskite devices*. Nature Materials, 14(2):193, 2015.
- [12] Mariona Coll, Andre's Gomez, Elena Mas-Marza, Osbel Almora, Germa' Garcia-Belmonte, Mariano Campoy-Quiles und Juan Bisquert: *Polarization switching and light-enhanced piezoelectricity in lead halide perovskites*. The Journal of Physical Chemistry Letters, 6(8):1408–1413, 2015.
- [13] Antonio Rizzo, Francesco Lamberti, Marco Buonomo, Nicola Wrachien, Lorenzo Torto, Nicolò Lago, Simone Sansoni, Roberto Pilot, Mirko Prato, Nicolò Michieli, Moreno Meneghetti, Gaudenzio Meneghesso und Andrea Cester: *Understanding lead iodide perovskite hysteresis and degradation causes by extensive electrical characterization*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 189:43–52, 2019.
- [14] Qianqian Lin, Ardalan Armin, Ravi Chandra Raju Nagiri, Paul L. Burn und Paul Meredith: *Electro-optics of perovskite solar cells*. Nature Photonics, 9(2):106, 2015.
- [15] Akihiro Kojima, Kenjiro Teshima, Tsutomu Miyasaka und Yasuo Shirai: *Novel photoelectrochemical cell with mesoscopic electrodes sensitized by lead-halide compounds (2)*. In: *Meeting Abstracts*, Nummer 7, Seiten 397–397. The Electrochemical Society, 2006.
- [16] Simon Mathew, Aswani Yella, Peng Gao, Robin Humphry-Baker, Basile F. E. Curchod, Negar Ashari-Astani, Ivano Tavernelli, Ursula Rothlisberger, Md Khaja Nazeeruddin und Michael Grätzel: *Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers*. Nature Chemistry, 6(3):242, 2014.
- [17] Akihiro Kojima, Kenjiro Teshima, Yasuo Shirai und Tsutomu Miyasaka: *Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells*. Journal of the American Chemical Society, 131(17):6050–6051, 2009.
- [18] Byunghong Lee, Jiaqing He, Robert PH Chang und Mercuri G Kanatzidis: *All-solid-state dye-sensitized solar cells with high efficiency*. Nature, 485(7399):486, 2012.
- [19] Hui Seon Kim, Chang Ryul Lee, Jeong Hyeok Im, Ki Beom Lee, Thomas Moehl, Arianna Marchioro, Soo Jin Moon, Robin Humphry-Baker, Jun Ho Yum, Jacques E. Moser,

- Michael Grätzel und Nam Gyu Park: *Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%*. Scientific Reports, 2:591, 2012.
- [20] Lioz Etgar, Peng Gao, Zhaosheng Xue, Qin Peng, Aravind Kumar Chandiran, Bin Liu, Md K. Nazeeruddin und Michael Graetzel: *Mesoscopic CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> heterojunction solar cells*. Journal of the American Chemical Society, 134(42):17396–17399, 2012.
- [21] Michael M. Lee, Joël Teuscher, Tsutomu Miyasaka, Takuro N. Murakami und Henry J. Snaith: *Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites*. Science, 338(6107):643–647, 2012, ISSN 0036-8075.
- [22] Martin A. Green, Keith Emery, Yoshihiro Hishikawa, Wilhelm Warta und Ewan D. Dunlop: *Solar cell efficiency tables (Version 45)*. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 23(1):1–9, 2015.
- [23] Nam Joong Jeon, Jun Hong Noh, Woon Seok Yang, Young Chan Kim, Seungchan Ryu, Jangwon Seo und Sang Il Seok: *Compositional engineering of perovskite materials for high-performance solar cells*. Nature, 517(7535):476, 2015.
- [24] Jacky Even, Laurent Pedesseau, Jean Marc Jancu und Claudine Katan: *Importance of spin-orbit coupling in hybrid organic/inorganic perovskites for photovoltaic applications*. The Journal of Physical Chemistry Letters, 4(17):2999–3005, 2013.
- [25] Dianyi Liu, Mahesh K Gangishetty und Timothy L. Kelly: *Effect of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> thickness on device efficiency in planar heterojunction perovskite solar cells*. Journal of Materials Chemistry A, 2(46):19873–19881, 2014.
- [26] William Shockley und Hans J. Queisser: *Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells*. Journal of Applied Physics, 32(3):510–519, 1961.
- [27] Sven Rühle: *Tabulated values of the Shockley–Queisser limit for single junction solar cells*. Solar Energy, 130:139–147, 2016.
- [28] Stefaan De Wolf, Jakub Holovsky, Soo Jin Moon, Philipp Loepfer, Bjoern Niesen, Martin Ledinsky, Franz Josef Haug, Jun Ho Yum und Christophe Ballif: *Organometallic halide perovskites: sharp optical absorption edge and its relation to photovoltaic performance*. The Journal of Physical Chemistry Letters, 5(6):1035–1039, 2014.
- [29] Martin A. Green, Anita Ho-Baillie und Henry J. Snaith: *The emergence of perovskite solar cells*. Nature Photonics, 8(7):506, 2014.

- [30] Luis M. Pazos-Outón, Monika Szumilo, Robin Lamboll, Johannes M. Richter, Micaela Crespo-Quesada, Mojtaba Abdi-Jalebi, Harry J. Beeson, Milan Vrućinić, Mejd Alsari, Henry J. Snaith, Bruno Ehrler, Richard H. Friend und Felix Deschler: *Photon recycling in lead iodide perovskite solar cells*. *Science*, 351(6280):1430–1433, 2016.
- [31] Atsuhiko Miyata, Anatolie Mitioglu, Paulina Plochocka, Oliver Portugall, Jacob Tse Wei Wang, Samuel D. Stranks, Henry J. Snaith und Robin J. Nicholas: *Direct measurement of the exciton binding energy and effective masses for charge carriers in organic–inorganic tri-halide perovskites*. *Nature Physics*, 11(7):582, 2015.
- [32] Ye Yang, Mengjin Yang, Zhen Li, Ryan Crisp, Kai Zhu und Matthew C. Beard: *Comparison of recombination dynamics in  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  and  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  perovskite films: influence of exciton binding energy*. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 6(23):4688–4692, 2015.
- [33] Johannes M. Richter, Kai Chen, Aditya Sadhanala, Justinas Butkus, Jasmine P. H. Rivett, Richard H. Friend, Bartomeu Monserrat, Justin M. Hodgkiss und Felix Deschler: *Direct Bandgap Behavior in Rashba-Type Metal Halide Perovskites*. *Advanced Materials*, 30(52):1803379, 2018.
- [34] Thomas R. Hopper, Andrei Gorodetsky, Jarvist M. Frost, Christian Müller, Robert Lovrincic und Artem A. Bakulin: *Ultrafast Intraband Spectroscopy of Hot-Carrier Cooling in Lead-Halide Perovskites*. *ACS Energy Letters*, 3(9):2199–2205, 2018.
- [35] Yani Chen, Jiajun Peng, Diqing Su, Xiaoqing Chen und Ziqi Liang: *Efficient and balanced charge transport revealed in planar perovskite solar cells*. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(8):4471–4475, 2015.
- [36] Guichuan Xing, Nripan Mathews, Shuangyong Sun, Swee Sien Lim, Yeng Ming Lam, Michael Grätzel, Subodh Mhaisalkar und Tze Chien Sum: *Long-range balanced electron-and hole-transport lengths in organic-inorganic  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$* . *Science*, 342(6156):344–347, 2013.
- [37] Samuel D. Stranks, Giles E. Eperon, Giulia Grancini, Christopher Menelaou, Marcelo J. P. Alcocer, Tomas Leijtens, Laura M. Herz, Annamaria Petrozza und Henry J. Snaith: *Electron-hole diffusion lengths exceeding 1 micrometer in an organometal trihalide perovskite absorber*. *Science*, 342(6156):341–344, 2013.
- [38] Paolo Umari, Edoardo Mosconi und Filippo De Angelis: *Relativistic GW calculations on  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  and  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$  perovskites for solar cell applications*. *Scientific Reports*, 4:4467, 2014.

- [39] Thibaud Etienne, Edoardo Mosconi und Filippo De Angelis: *Dynamical origin of the Rashba effect in organohalide lead perovskites: A key to suppressed carrier recombination in perovskite solar cells?* The Journal of Physical Chemistry Letters, 7(9):1638–1645, 2016.
- [40] Jacob N. Wilson, Jarvist M Frost, Suzanne K. Wallace und Aron Walsh: *Dielectric and ferroic properties of metal halide perovskites.* APL Materials, 7(1):010901, 2019.
- [41] Keith T. Butler, Jarvist M. Frost und Aron Walsh: *Ferroelectric materials for solar energy conversion: photoferroics revisited.* Energy & Environmental Science, 8(3):838–848, 2015.
- [42] Aurelien M. A. Leguy, Jarvist Moore Frost, Andrew P. McMahon, Victoria Garcia Sakai, W. Kockelmann, ChunHung Law, Xiaoe Li, Fabrizia Foglia, Aron Walsh, Brian C. O' regan, Jenny Nelson, João T. Cabral und Piers R. F. Barnes: *The dynamics of methylammonium ions in hybrid organic–inorganic perovskite solar cells.* Nature Communications, 6:7124, 2015.
- [43] Tejas S. Sherkar und L. Jan Anton Koster: *Can ferroelectric polarization explain the high performance of hybrid halide perovskite solar cells?* Physical Chemistry Chemical Physics, 18(1):331–338, 2016.
- [44] Alessandro Pecchia, Desiree Gentilini, Daniele Rossi, Matthias Auf der Maur und Aldo Di Carlo: *Role of ferroelectric nanodomains in the transport properties of perovskite solar cells.* Nano Letters, 16(2):988–992, 2016.
- [45] Hikaru Oga, Akinori Saeki, Yuhei Ogomi, Shuzi Hayase und Shu Seki: *Improved understanding of the electronic and energetic landscapes of perovskite solar cells: high local charge carrier mobility, reduced recombination, and extremely shallow traps.* Journal of the American Chemical Society, 136(39):13818–13825, 2014.
- [46] Andreas Baumann, Stefan V ath, Philipp Rieder, Michael C. Heiber, Kristofer Tvingstedt und Vladimir Dyakonov: *Identification of trap states in perovskite solar cells.* The Journal of Physical Chemistry Letters, 6(12):2350–2354, 2015.
- [47] Dane W. de Quilettes, Sarah M Vorpahl, Samuel D. Stranks, Hirokazu Nagaoka, Giles E. Eperon, Mark E. Ziffer, Henry J. Snaith und David S. Ginger: *Impact of microstructure on local carrier lifetime in perovskite solar cells.* Science, 348(6235):683–686, 2015.
- [48] James M. Ball und Annamaria Petrozza: *Defects in perovskite-halides and their effects in solar cells.* Nature Energy, 1(11):16149, 2016.

- [49] Andrei Buin, Riccardo Comin, Jixian Xu, Alexander H. Ip und Edward H. Sargent: *Halide-dependent electronic structure of organolead perovskite materials*. Chemistry of Materials, 27(12):4405–4412, 2015.
- [50] Lyubov A. Frolova, Nadezhda N. Dremova und Pavel A. Troshin: *The chemical origin of the p-type and n-type doping effects in the hybrid methylammonium–lead iodide (MAPbI<sub>3</sub>) perovskite solar cells*. Chemical Communications, 51(80):14917–14920, 2015.
- [51] Young Hoon Kim, Himchan Cho, Jin Hyuck Heo, Tae Sik Kim, NoSung Myoung, Chang Lyoul Lee, Sang Hyuk Im und Tae Woo Lee: *Multicolored organic/inorganic hybrid perovskite light-emitting diodes*. Advanced Materials, 27(7):1248–1254, 2015.
- [52] Naresh K. Kumawat, Amrita Dey, Aravindh Kumar, Sreelekha P Gopinathan, K. L. Narasimhan und Dinesh Kabra: *Band Gap Tuning of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>Pb(Br<sub>1-x</sub>Cl<sub>x</sub>)<sub>3</sub> Hybrid Perovskite for Blue Electroluminescence*. ACS Applied Materials & Interfaces, 7(24):13119–13124, 2015.
- [53] Yichuan Ling, Zhao Yuan, Yu Tian, Xi Wang, Jamie C. Wang, Yan Xin, Kenneth Hanson, Biwu Ma und Hanwei Gao: *Bright light-emitting diodes based on organometal halide perovskite nanoplatelets*. Advanced Materials, 28(2):305–311, 2016.
- [54] Philipp Brenner, Mareike Stulz, Dorothee Kapp, Tobias Abzieher, Ulrich W. Paetzold, Aina Quintilla, Ian A. Howard, Heinz Kalt und Uli Lemmer: *Highly stable solution processed metal-halide perovskite lasers on nanoimprinted distributed feedback structures*. Applied Physics Letters, 109(14):141106, 2016.
- [55] Michael Saliba, Simon M. Wood, Jay B. Patel, Pabitra K. Nayak, Jian Huang, Jack A. Alexander-Webber, Bernard Wenger, Samuel D. Stranks, Maximilian T. Hörantner, Jacob Tse Wei Wang, Robin J. Nicholas, Laura M. Herz, Michael B. Johnston, Stephen M. Morris, Henry J. Snaith und Moritz K. Riede: *Structured organic-inorganic perovskite toward a distributed feedback laser*. Advanced Materials, 28(5):923–929, 2016.
- [56] Haotong Wei, Yanjun Fang, Padhraic Mulligan, William Chuirazzi, Hong Hua Fang, Congcong Wang, Benjamin R. Ecker, Yongli Gao, Maria Antonietta Loi, Lei Cao und Jinsong Huang: *Sensitive X-ray detectors made of methylammonium lead tribromide perovskite single crystals*. Nature Photonics, 10(5):333, 2016.
- [57] Shreetu Shrestha, René Fischer, Gebhard J. Matt, Patrick Feldner, Thilo Michel, Andres Osvet, Ievgen Levchuk, Benoit Merle, Saeedeh Golkar, Haiwei Chen, Sandro F. Tedde, Oliver Schmidt, Rainer Hock, Manfred Rühlig, Mathias Göken, Wolfgang Heiss, Gisela



- Anton und Christoph J. Brabec: *High-performance direct conversion X-ray detectors based on sintered hybrid lead triiodide perovskite wafers*. *Nature Photonics*, 11(7):436, 2017.
- [58] Wanyi Nie, Jean Christophe Blancon, Amanda J. Neukirch, Kannatassen Appavoo, Hsinhan Tsai, Manish Chhowalla, Muhammad A. Alam, Matthew Y. Sfeir, Claudine Katan, Jacky Even, Sergei Tretiak, Jared J. Crochet, Gautam Gupta und Aditya D. Mohite: *Light-activated photocurrent degradation and self-healing in perovskite solar cells*. *Nature Communications*, 7:11574, 2016.
- [59] Dae Yong Son, Jin Wook Lee, Yung Ji Choi, In Hyuk Jang, Seonhee Lee, Pil J. Yoo, Hyunjung Shin, Namyoung Ahn, Mansoo Choi, Dongho Kim und Dongho Kim Park: *Self-formed grain boundary healing layer for highly efficient  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  perovskite solar cells*. *Nature Energy*, 1(7):16081, 2016.
- [60] Felix Lang, Norbert H. Nickel, Jürgen Bundesmann, Sophie Seidel, Andrea Denker, Steve Albrecht, Victor V. Brus, Jörg Rappich, Bernd Rech, Giovanni Landi und Heinrich C. Neitzert: *Radiation Hardness and Self-Healing of Perovskite Solar Cells*. *Advanced Materials*, 28(39):8726–8731, 2016.
- [61] Davide Raffaele Ceratti, Yevgeny Rakita, Llorenç Cremonesi, Ron Tenne, Vyacheslav Kalchenko, Michael Elbaum, Dan Oron, Marco Alberto Carlo Potenza, Gary Hodes und David Cahen: *Self-Healing Inside  $\text{APbBr}_3$  Halide Perovskite Crystals*. *Advanced Materials*, 30(10):1706273, 2018.
- [62] Jarvist M. Frost und Aron Walsh: *What is moving in hybrid halide perovskite solar cells?* *Accounts of Chemical Research*, 49(3):528–535, 2016.
- [63] Jon M. Azpiroz, Edoardo Mosconi, Juan Bisquert und Filippo De Angelis: *Defect migration in methylammonium lead iodide and its role in perovskite solar cell operation*. *Energy & Environmental Science*, 8(7):2118–2127, 2015.
- [64] Cheng Li, Steffen Tscheuschner, Fabian Paulus, Paul E. Hopkinson, Johannes Kießling, Anna Köhler, Yana Vaynzof und Sven Huettnner: *Iodine migration and its effect on hysteresis in perovskite solar cells*. *Advanced Materials*, 28(12):2446–2454, 2016.
- [65] Christopher Eames, Jarvist M. Frost, Piers R. F. Barnes, Brian C. O' regan, Aron Walsh und M. Saiful Islam: *Ionic transport in hybrid lead iodide perovskite solar cells*. *Nature Communications*, 6:7497, 2015.
- [66] Haiming Zhu, Kiyoshi Miyata, Yongping Fu, Jue Wang, Prakriti P. Joshi, Daniel Niesner, Kristopher W. Williams, Song Jin und X. Y. Zhu: *Screening in crystalline liquids protects energetic carriers in hybrid perovskites*. *Science*, 353(6306):1409–1413, 2016.

- [67] Kiyoshi Miyata, Timothy L. Atallah und X. Y. Zhu: *Lead halide perovskites: Crystal-liquid duality, phonon glass electron crystals, and large polaron formation*. Science Advances, 3(10):e1701469, 2017.
- [68] Victor Moritz Goldschmidt: *Die Gesetze der Krystallochemie*. Naturwissenschaften, 14(21):477–485, 1926.
- [69] Gregor Kieslich, Shijing Sun und Anthony K. Cheetham: *An extended tolerance factor approach for organic-inorganic perovskites*. Chemical Science, 6(6):3430–3433, 2015.
- [70] T. Jesper Jacobsson, Juan Pablo Correa-Baena, Meysam Pazoki, Michael Saliba, Kurt Schenk, Michael Grätzel und Anders Hagfeldt: *Exploration of the compositional space for mixed lead halogen perovskites for high efficiency solar cells*. Energy & Environmental Science, 9(5):1706–1724, 2016.
- [71] Makhsud I. Saidaminov, Ahmed L. Abdelhady, Giacomo Maculan und Osman M. Bakr: *Retrograde solubility of formamidinium and methylammonium lead halide perovskites enabling rapid single crystal growth*. Chemical Communications, 51(100):17658–17661, 2015.
- [72] J. Su, D. P. Chen und C. T. Lin: *Growth of large  $CH_3NH_3PbX_3$  ( $X= I, Br$ ) single crystals in solution*. Journal of Crystal Growth, 422:75–79, 2015.
- [73] Sergii Yakunin, Loredana Protesescu, Franziska Krieg, Maryna I. Bodnarchuk, Georgian Nedelcu, Markus Humer, Gabriele De Luca, Manfred Fiebig, Wolfgang Heiss und Maksym V. Kovalenko: *Low-threshold amplified spontaneous emission and lasing from colloidal nanocrystals of caesium lead halide perovskites*. Nature Communications, 6:8056, 2015.
- [74] Nicholas Rolston, Adam D. Printz, Jared M. Tracy, Hasitha C. Weerasinghe, Doojin Vak, Lew Jia Haur, Anish Priyadarshi, Nripan Mathews, Daniel J. Slotcavage, Michael D. McGehee, Roghi E. Kalan, Kenneth Zielinski, Ronald L. Grimm, Hsinhan Tsai, Wanyi Nie, Aditya D. Mohite, Somayeh Gholipour, Michael Saliba, Michael Grätzel und Reinhold H. Dauskardt: *Effect of cation composition on the mechanical stability of perovskite solar cells*. Advanced Energy Materials, 8(9):1702116, 2018.
- [75] Michael Saliba, Juan Pablo Correa-Baena, Christian M. Wolff, Martin Stollerfoht, Nga Phung, Steve Albrecht, Dieter Neher und Antonio Abate: *How to Make over 20% Efficient Perovskite Solar Cells in Regular ( $n-i-p$ ) and Inverted ( $p-i-n$ ) Architectures*. Chemistry of Materials, 30(13):4193–4201, 2018.

- [76] Weijun Ke, Ioannis Spanopoulos, Constantinos C. Stoumpos und Mercuri G. Kanatzidis: *Myths and reality of HPbI<sub>3</sub> in halide perovskite solar cells*. Nature Communications, 9(1):4785, 2018.
- [77] Yuhei Ogomi, Atsushi Morita, Syota Tsukamoto, Takahiro Saitho, Naotaka Fujikawa, Qing Shen, Taro Toyoda, Kenji Yoshino, Shyam S. Pandey, Tingli Ma und Shuzi Hayase: *CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>Sn<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>I<sub>3</sub> Perovskite solar cells covering up to 1060 nm*. The Journal of Physical Chemistry Letters, 5(6):1004–1011, 2014.
- [78] Jinjin Zhao, Liyu Wei, Chunmei Jia, Hao Tang, Xiao Su, Yun Ou, Zhenghao Liu, Chen Wang, Xingyu Zhao, Hongyun Jin, Peng Wang, Gang Yu, Guanglei Zhang und Jinxi Liu: *Metallic tin substitution of organic lead perovskite films for efficient solar cells*. Journal of Materials Chemistry A, 6(41):20224–20232, 2018.
- [79] David P. McMeekin, Suhas Mahesh, Nakita K. Noel, Matthew T. Klug, JongChul Lim, Jonathan H. Warby, James M. Ball, Laura M. Herz, Michael B. Johnston und Henry J. Snaith: *Solution-Processed All-Perovskite Multi-Junction Solar Cells*. Joule, 3(2):387–401, 2019.
- [80] Fu Yang, Daisuke Hirotsu, Gaurav Kapil, Muhammad Akmal Kamarudin, Chi Huey Ng, Yaohong Zhang, Qing Shen und Shuzi Hayase: *All-Inorganic CsPb<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>I<sub>2</sub>Br Perovskite with Enhanced Phase Stability and Photovoltaic Performance*. Angewandte Chemie International Edition, 57(39):12745–12749, 2018.
- [81] Hua Shang Rao, Bai Xue Chen, Xu Dong Wang, Dai Bin Kuang und Cheng Yong Su: *A micron-scale laminar MAPbBr<sub>3</sub> single crystal for an efficient and stable perovskite solar cell*. Chemical Communications, 53(37):5163–5166, 2017.
- [82] Xiaohua Cheng, Lin Jing, Ying Zhao, Songjie Du, Jianxu Ding und Tianliang Zhou: *Crystal orientation-dependent optoelectronic properties of MAPbCl<sub>3</sub> single crystals*. Journal of Materials Chemistry C, 6(6):1579–1586, 2018.
- [83] Qi Chen, Huanping Zhou, Yihao Fang, Adam Z. Stieg, Tze Bin Song, Hsin Hua Wang, Xiaobao Xu, Yongsheng Liu, Shirong Lu, Jingbi You, Pengyu Sun, Jeff McKay, Mark S. Goorsky und Yang Yang: *The optoelectronic role of chlorine in CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>(Cl)-based perovskite solar cells*. Nature Communications, 6:7269, 2015.
- [84] Yaping Sun, Huiying Chen, Tianjin Zhang und Duofa Wang: *Chemical state of chlorine in perovskite solar cell and its effect on the photovoltaic performance*. Journal of Materials Science, 53(19):13976–13986, 2018.

- [85] Li Xiao, Jia Xu, Jicheng Luan, Bing Zhang, Zhan'ao Tan, Jianxi Yao und Songyuan Dai: *Achieving mixed halide perovskite via halogen exchange during vapor-assisted solution process for efficient and stable perovskite solar cells*. *Organic Electronics*, 50:33–42, 2017.
- [86] Sekai Tombe, Getachew Adam, Herwig Heilbrunner, Dogukan Hazar Apaydin, Christoph Ulbricht, Niyazi Serdar Sariciftci, Christopher J. Arendse, Emmanuel Iwuoha und Markus C. Scharber: *Optical and electronic properties of mixed halide (X= I, Cl, Br) methylammonium lead perovskite solar cells*. *Journal of Materials Chemistry C*, 5(7):1714–1723, 2017.
- [87] Yicheng Zhao, Hairen Tan, Haifeng Yuan, Zhenyu Yang, James Z. Fan, Junghwan Kim, Oleksandr Voznyy, Xiwen Gong, Li Na Quan, Chih Shan Tan, Johan Hofkens, Dapeng Yu, Qing Zhao und Edward H. Sargent: *Perovskite seeding growth of formamidinium-lead-iodide-based perovskites for efficient and stable solar cells*. *Nature Communications*, 9(1):1607, 2018.
- [88] Federico Bella, Polyssena Renzi, Carmen Cavallo und Claudio Gerbaldi: *Caesium for perovskite solar cells: An overview*. *Chemistry—A European Journal*, 24(47):12183–12205, 2018.
- [89] Ganapathy Balaji, Pranav H. Joshi, Hisham A. Abbas, Liang Zhang, Ranjith Kottokkaran, Mehran Samiee, Max Noack und Vikram L. Dalal: *CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> from non-iodide lead salts for perovskite solar cells via the formation of PbI<sub>2</sub>*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(16):10369–10372, 2015.
- [90] Lichen Zhao, Deying Luo, Jiang Wu, Qin Hu, Wei Zhang, Ke Chen, Tanghao Liu, Yi Liu, Yifei Zhang, Feng Liu, Thomas P. Russell, Henry J. Snaith, Rui Zhu und Qihuang Gong: *High-performance inverted planar heterojunction perovskite solar cells based on lead acetate precursor with efficiency exceeding 18%*. *Advanced Functional Materials*, 26(20):3508–3514, 2016.
- [91] Nam Joong Jeon, Jun Hong Noh, Young Chan Kim, Woon Seok Yang, Seungchan Ryu und Sang Il Seok: *Solvent engineering for high-performance inorganic–organic hybrid perovskite solar cells*. *Nature Materials*, 13(9):897, 2014.
- [92] Yongzhen Wu, Ashraful Islam, Xudong Yang, Chuanjiang Qin, Jian Liu, Kun Zhang, Wenqin Peng und Liyuan Han: *Retarding the crystallization of PbI<sub>2</sub> for highly reproducible planar-structured perovskite solar cells via sequential deposition*. *Energy & Environmental Science*, 7(9):2934–2938, 2014.

- [93] Chang Wen Chen, Hao Wei Kang, Sheng Yi Hsiao, Po Fan Yang, Kai Ming Chiang und Hao Wu Lin: *Efficient and uniform planar-type perovskite solar cells by simple sequential vacuum deposition*. *Advanced Materials*, 26(38):6647–6652, 2014.
- [94] Tobias Abzieher, Somayeh Moghadamzadeh, Fabian Schackmar, Helge Eggers, Florian Sutterlüti, Amjad Farooq, Danny Kojda, Klaus Habicht, Raphael Schmager, Adrian Mertens, Raheleh Azmi, Lukas Klohr, Jonas A. Schwenzer, Michael Hetterich, Uli Lemmer, Bryce S. Richards, Michael Powalla und Ulrich W. Paetzold: *Electron-Beam-Evaporated Nickel Oxide Hole Transport Layers for Perovskite-Based Photovoltaics*. *Advanced Energy Materials*, 9(12):1802995, 2019.
- [95] Jeannette M. Kadro und Anders Hagfeldt: *The end-of-life of perovskite PV*. *Joule*, 1(1):29–46, 2017.
- [96] Bo Zhang, Ming Jia Zhang, Shu Ping Pang, Chang Shui Huang, Zhong Min Zhou, Dong Wang, Ning Wang und Guang Lei Cui: *Carrier transport in  $CH_3NH_3PbI_3$  films with different thickness for perovskite solar cells*. *Advanced Materials Interfaces*, 3(17):1600327, 2016.
- [97] C. Momblona, O. Malinkiewicz, C. Roldán-Carmona, A. Soriano, L. Gil-Escrig, E. Bandiello, M. Scheepers, E. Edri und H. J. Bolink: *Efficient methylammonium lead iodide perovskite solar cells with active layers from 300 to 900 nm*. *APL Materials*, 2(8):081504, 2014.
- [98] Benjia Dou, James B. Whitaker, Karsten Bruening, David T. Moore, Lance M. Wheeler, John Ryter, Nicholas J. Breslin, Joseph J. Berry, Sean M. Garner, Frank S. Barnes, Sean E. Shareen, Christopher J. Tassone, Kai Zhu und Maikel F. A. M. van Hest: *Roll-to-Roll Printing of Perovskite Solar Cells*. *ACS Energy Letters*, 3(10):2558–2565, 2018.
- [99] Chuantian Zuo, Doojin Vak, Dechan Angmo, Liming Ding und Mei Gao: *One-step roll-to-roll air processed high efficiency perovskite solar cells*. *Nano Energy*, 46:185–192, 2018.
- [100] Jaume Adrià Alberola-Borràs, Rosario Vidal, Emilio J. Juárez-Pérez, Elena Mas-Marzá, Antonio Guerrero und Iván Mora-Seró: *Relative impacts of methylammonium lead triiodide perovskite solar cells based on life cycle assessment*. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 179:169–177, 2018.
- [101] Jian Gong, Seth B. Darling und Fengqi You: *Perovskite photovoltaics: life-cycle assessment of energy and environmental impacts*. *Energy & Environmental Science*, 8(7):1953–1968, 2015.

- [102] Prachi Patel und Harald F. Krug: *Perovskites: Is there a reason for concern?* MRS Bulletin, 40(8):638–640, 2015.
- [103] Aslihan Babayigit, Anitha Ethirajan, Marc Muller und Bert Conings: *Toxicity of organo-metal halide perovskite solar cells*. Nature Materials, 15(3):247, 2016.
- [104] Ming Gang Ju, Min Chen, Yuanyuan Zhou, Jun Dai, Liang Ma, Nitin P. Padture und Xiao Cheng Zeng: *Toward eco-friendly and stable perovskite materials for photovoltaics*. Joule, 2(7):1231–1241, 2018.
- [105] Lucia Serrano-Lujan, Nieves Espinosa, Thue Trofod Larsen-Olsen, Jose Abad, Antonio Urbina und Frederik C. Krebs: *Tin-and lead-based perovskite solar cells under scrutiny: an environmental perspective*. Advanced Energy Materials, 5(20):1501119, 2015.
- [106] Aslihan Babayigit, Dinh Duy Thanh, Anitha Ethirajan, Jean Manca, Marc Muller, Hans Gerd Boyen und Bert Conings: *Assessing the toxicity of Pb-and Sn-based perovskite solar cells in model organism Danio rerio*. Scientific Reports, 6:18721, 2016.
- [107] Bobo Li, Yafang Li, Chaoyue Zheng, Deqing Gao und Wei Huang: *Advancements in the stability of perovskite solar cells: degradation mechanisms and improvement approaches*. RSC Advances, 6(44):38079–38091, 2016.
- [108] Jeffrey A. Christians, Philip Schulz, Jonathan S. Tinkham, Tracy H. Schloemer, Steven P. Harvey, Bertrand J. Tremolet de Villers, Alan Sellinger, Joseph J. Berry und Joseph M. Luther: *Tailored interfaces of unencapsulated perovskite solar cells for > 1,000 hour operational stability*. Nature Energy, 3(1):68, 2018.
- [109] Mark V. Khenkin, K. M. Anoop, Eugene A. Katz und Iris Visoly-Fisher: *Bias-dependent degradation of various solar cells: lessons for stability of perovskite photovoltaics*. Energy & Environmental Science, 12(2):550–558, 2019.
- [110] Antonio Abate: *Perovskite solar cells go lead free*. Joule, 1(4):659–664, 2017.
- [111] Chuanjiang Qin, Toshinori Matsushima, Dino Klotz, Takashi Fujihara und Chihaya Adachi: *The Relation of Phase-Transition Effects and Thermal Stability of Planar Perovskite Solar Cells*. Advanced Science, 6(1):1801079, 2019.
- [112] Natalia N. Shlenskaya, Nikolai A. Belich, Michael Grätzel, Eugene A. Goodilin und Alexey B. Tarasov: *Light-induced reactivity of gold and hybrid perovskite as a new possible degradation mechanism in perovskite solar cells*. Journal of Materials Chemistry A, 6(4):1780–1786, 2018.

- [113] Albrecht Poglitsch und Daniel Weber: *Dynamic disorder in methylammoniumtrihalogenoplumbates (II) observed by millimeter-wave spectroscopy*. The Journal of Chemical Physics, 87(11):6373–6378, 1987.
- [114] Jin Peng Yang, Matthias Meissner, Takuma Yamaguchi, Xiu Yun Zhang, Takahiro Ueba, Li Wen Cheng, Shinichiro Ideta, Kiyohisa Tanaka, Xiang Hua Zeng, Nobuo Ueno und Satoshi Kera: *Band Dispersion and Hole Effective Mass of Methylammonium Lead Iodide Perovskite*. Solar RRL, 2(10):1800132, 2018.
- [115] Wolfgang Tress, Konrad Domanski, Brian Carlsen, Anand Agarwalla, Essa A. Alharbi, Michael Graetzel und Anders Hagfeldt: *Performance of perovskite solar cells under simulated temperature-illumination real-world operating conditions*. Nature Energy, Seite 1, 2019.
- [116] Yixin Ren, Iain WH Oswald, Xiaoping Wang, Gregory T. McCandless und Julia Y. Chan: *Orientation of organic cations in hybrid inorganic–organic perovskite  $CH_3NH_3PbI_3$  from subatomic resolution single crystal neutron diffraction structural studies*. Crystal Growth & Design, 16(5):2945–2951, 2016.
- [117] Shaojie Jiang, Yanan Fang, Ruipeng Li, Hai Xiao, Jason Crowley, Chenyu Wang, Timothy J. White, William A. Goddard III, Zhongwu Wang, Tom Baikie und Jiye Fang: *Pressure-Dependent Polymorphism and Band-Gap Tuning of Methylammonium Lead Iodide Perovskite*. Angewandte Chemie International Edition, 55(22):6540–6544, 2016.
- [118] Constantinos C. Stoumpos, Christos D. Malliakas und Mercouri G. Kanatzidis: *Semiconducting tin and lead iodide perovskites with organic cations: phase transitions, high mobilities, and near-infrared photoluminescent properties*. Inorganic Chemistry, 52(15):9019–9038, 2013.
- [119] Joshua J. Choi, Xiaohao Yang, Zachariah M. Norman, Simon J. L. Billinge und Jonathan S. Owen: *Structure of methylammonium lead iodide within mesoporous titanium dioxide: active material in high-performance perovskite solar cells*. Nano Letters, 14(1):127–133, 2013.
- [120] Claudio Quarti, Edoardo Mosconi und Filippo De Angelis: *Interplay of orientational order and electronic structure in methylammonium lead iodide: implications for solar cell operation*. Chemistry of Materials, 26(22):6557–6569, 2014.
- [121] Yangyang Dang, Yang Liu, Youxuan Sun, Dongsheng Yuan, Xiaolong Liu, Weiqun Lu, Guangfeng Liu, Haibing Xia und Xutang Tao: *Bulk crystal growth of hybrid perovskite material  $CH_3NH_3PbI_3$* . CrystEngComm, 17(3):665–670, 2015.

- [122] J. Breternitz, F. Lehmann, S. A. Barnett, H. Nowell und S. Schorr: *Iodide-methylammonium interaction is responsible for ferroelectricity in  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$* . Vorveröffentlichung, 2019.
- [123] Holger Röhm, Tobias Leonhard, Alexander D. Schulz, Susanne Wagner, Michael J. Hoffmann und Alexander Colsmann: *Ferroelectric Properties of Perovskite Thin Films and Their Implications for Solar Energy Conversion*. *Advanced Materials*, 31(26):1806661, 2019.
- [124] Yun Jeong Kim, Tran Van Dang, Hyung Jin Choi, Byeong Ju Park, Ji Ho Eom, Hyun A Song, Daehee Seol, Yunseok Kim, Sung Ho Shin, Junghyo Nah und Soon Gil Yoon: *Piezoelectric properties of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  perovskite thin films and their applications in piezoelectric generators*. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(3):756–763, 2016.
- [125] Qingfeng Dong, Jingfeng Song, Yanjun Fang, Yuchuan Shao, Stephen Ducharme und Jinsong Huang: *Lateral-Structure Single-Crystal Hybrid Perovskite Solar Cells via Piezoelectric Poling*. *Advanced Materials*, 28(14):2816–2821, 2016.
- [126] Ilka M. Hermes, Simon A. Bretschneider, Victor W. Bergmann, Dan Li, Alexander Klaseen, Julian Mars, Wolfgang Tremel, Frédéric Laquai, Hans Jürgen Butt, Markus Mezger, Rüdiger Berger, Brian J. Rodriguez und Stefan A. L. Weber: *Ferroelastic fingerprints in methylammonium lead iodide perovskite*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(10):5724–5731, 2016.
- [127] Swathi Ippili, Venkatraju Jella, Jaegyung Kim, Seungbum Hong und Soon Gil Yoon: *Enhanced piezoelectric output performance via control of dielectrics in  $\text{Fe}^{2+}$ -incorporated  $\text{MAPbI}_3$  perovskite thin films: Flexible piezoelectric generators*. *Nano Energy*, 49:247–256, 2018.
- [128] Sarah M. Vorpahl, Rajiv Giridharagopal, Giles E. Eperon, Ilka M. Hermes, Stefan A. L. Weber und David S. Ginger: *Orientation of ferroelectric domains and disappearance upon heating methylammonium lead triiodide perovskite from tetragonal to cubic phase*. *ACS Applied Energy Materials*, 1(4):1534–1539, 2018.
- [129] Sudeep Maheshwari, Magnus Borgar Fridriksson, Sayan Seal, Joerg Meyer und Ferdinand C. Grozema: *The Relation between Rotational Dynamics of the Organic Cation and Phase Transitions in Hybrid Halide Perovskites*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019.
- [130] Jan Fousek und Václav Janovec: *The orientation of domain walls in twinned ferroelectric crystals*. *Journal of Applied Physics*, 40(1):135–142, 1969.



- [131] Hans Jaffe: *Piezoelectric ceramics*. Journal of the American Ceramic Society, 41(11):494–498, 1958.
- [132] Haixue Yan, Fawad Inam, Giuseppe Viola, Huanpo Ning, Hongtao Zhang, Qinghui Jiang, Tao Zeng, Zhipeng Gao und Mike J. Reece: *The contribution of electrical conductivity, dielectric permittivity and domain switching in ferroelectric hysteresis loops*. Journal of Advanced Dielectrics, 1(01):107–118, 2011.
- [133] Prashant Potnis, Nien Ti Tsou und John Huber: *A review of domain modelling and domain imaging techniques in ferroelectric crystals*. Materials, 4(2):417–447, 2011.
- [134] Yuri A. Genenko, Sergey Zhukov, Sergey V. Yampolskii, Jörg Schütrumpf, Robert Dittmer, Wook Jo, Hans Kungl, Michael J. Hoffmann und Heinz von Seggern: *Universal polarization switching behavior of disordered ferroelectrics*. Advanced Functional Materials, 22(10):2058–2066, 2012.
- [135] Yongbo Yuan, Qi Wang, Yuchuan Shao, Haidong Lu, Tao Li, Alexei Gruverman und Jinsong Huang: *Electric-field-driven reversible conversion between Methylammonium lead triiodide perovskites and lead iodide at elevated temperatures*. Advanced Energy Materials, 6(2):1501803, 2016.
- [136] Richa Pandey, Shivani Grover, Sachin Kumar Singh, Ankur Kadam, Satishchandra Ogale, Umesh V. Waghmare, V. Ramgopal Rao und Dinesh Kabra: *Microscopic Origin of Piezoelectricity in Lead-Free Halide Perovskite: Application in Nanogenerator Design*. ACS Energy Letters, 4(5):1004–1011, 2019.
- [137] Yuheng Li, Maziar Behtash, Joseph Wong und Kesong Yang: *Enhancing Ferroelectric Dipole Ordering in Organic–Inorganic Hybrid Perovskite  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ : Strain and Doping Engineering*. The Journal of Physical Chemistry C, 122(1):177–184, 2017.
- [138] Shohei Kanno, Yutaka Imamura, Akinori Saeki und Masahiko Hada: *Rotational Energy Barriers and Relaxation Times of the Organic Cation in Cubic Methylammonium Lead/Tin Halide Perovskites from First Principles*. The Journal of Physical Chemistry C, 121(26):14051–14059, 2017.
- [139] A. Mattoni, Alessio Filippetti, M. I. Saba und P. Delugas: *Methylammonium rotational dynamics in lead halide perovskite by classical molecular dynamics: the role of temperature*. The Journal of Physical Chemistry C, 119(30):17421–17428, 2015.
- [140] Giulia Grancini, Ajay Ram Srimath Kandada, Jarvist M. Frost, Alex J. Barker, Michele De Bastiani, Marina Gandini, Sergio Marras, Guglielmo Lanzani, Aron Walsh und Annamaria Petrozza: *Role of microstructure in the electron–hole interaction of hybrid lead halide perovskites*. Nature Photonics, 9(10):695, 2015.

- [141] Carlo Motta, Fedwa El-Mellouhi, Sabre Kais, Nouar Tabet, Fahhad Alharbi und Stefano Sanvito: *Revealing the role of organic cations in hybrid halide perovskite  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$* . Nature Communications, 6:7026, 2015.
- [142] Mischa Bonn, Kiyoshi Miyata, Euan Hendry und X. Y. Zhu: *Role of dielectric drag in polaron mobility in lead halide perovskites*. ACS Energy Letters, 2(11):2555–2562, 2017.
- [143] J. Y. Jo, H. S. Han, J. G. Yoon, T. K. Song, S. H. Kim und T. W. Noh: *Domain switching kinetics in disordered ferroelectric thin films*. Physical Review Letters, 99(26):267602, 2007.
- [144] Damien Montarnal, Mathieu Capelot, François Tournilhac und Ludwik Leibler: *Silica-like malleable materials from permanent organic networks*. Science, 334(6058):965–968, 2011.
- [145] Ji Young Jo, Sang Mo Yang, T. H. Kim, Ho Nyung Lee, J. G. Yoon, S. Park, Y. Jo, M. H. Jung und Tae Won Noh: *Nonlinear dynamics of domain-wall propagation in epitaxial ferroelectric thin films*. Physical Review Letters, 102(4):045701, 2009.
- [146] E. Snoeck, L. Normand, A. Thorel und C. Roucau: *Electron microscopy study of ferroelastic and ferroelectric domain wall motions induced by the in situ application of an electric field in  $\text{BaTiO}_3$* . Phase Transitions: A Multinational Journal, 46(2):77–88, 1994.
- [147] Talal M. Kamel und G. de With: *Poling of hard ferroelectric PZT ceramics*. Journal of the European Ceramic Society, 28(9):1827–1838, 2008.
- [148] B. S. Kwak, A. Erbil, B. J. Wilkens, J.D. Budai, M. F. Chisholm und L. A. Boatner: *Strain relaxation by domain formation in epitaxial ferroelectric thin films*. Physical Review Letters, 68(25):3733, 1992.
- [149] V. Nagarajan, A. Roytburd, A. Stanishevsky, S. Prasertchoung, T. Zhao, Long qing Chen, J. Melngailis, O. Auciello und R. Ramesh: *Dynamics of ferroelastic domains in ferroelectric thin films*. Nature Materials, 2(1):43, 2003.
- [150] Mingqiang Li, Bo Wang, Heng Jui Liu, Yen Lin Huang, Jingmin Zhang, Xiumei Ma, Kaihui Liu, Dapeng Yu, Ying Hao Chu, Long Qing Chen und Peng Gao: *Direct observation of weakened interface clamping effect enabled ferroelastic domain switching*. Acta Materialia, 171:184–189, 2019.
- [151] Jin Wook Lee, Sang Hoon Bae, Nicholas De Marco, Yao Tsung Hsieh, Zhenghong Dai und Yang Yang: *The role of grain boundaries in perovskite solar cells*. Materials Today Energy, 7:149–160, 2018.

- [152] Dong Shi, Valerio Adinolfi, Riccardo Comin, Mingjian Yuan, Erkki Alarousu, Andrei Buin, Yin Chen, Sjoerd Hoogland, Alexander Rothenberger, Khabiboulakh Katsiev, Yaroslav Losovyj, Xin Zhang, Peter A. Dowben, Omar F. Mohammed, Edward H. Sargent und Osman M. Bakr: *Low trap-state density and long carrier diffusion in organolead trihalide perovskite single crystals*. *Science*, 347(6221):519–522, 2015.
- [153] Wanyi Nie, Hsinhan Tsai, Reza Asadpour, Jean Christophe Blancon, Amanda J. Neukirch, Gautam Gupta, Jared J. Crochet, Manish Chhowalla, Sergei Tretiak, Muhammad A. Alam, Hsing Lin Wang und Aditya D. Mohite: *High-efficiency solution-processed perovskite solar cells with millimeter-scale grains*. *Science*, 347(6221):522–525, 2015.
- [154] Wan Jian Yin, Tingting Shi und Yanfa Yan: *Unusual defect physics in  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  perovskite solar cell absorber*. *Applied Physics Letters*, 104(6):063903, 2014.
- [155] Robert J. Stewart, Christopher Grieco, Alec V. Larsen, Grayson S. Doucette und John B. Asbury: *Molecular origins of defects in organohalide perovskites and their influence on charge carrier dynamics*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(23):12392–12402, 2016.
- [156] Peng Cui, Pengfei Fu, Dong Wei, Meicheng Li, Dandan Song, Xiaopeng Yue, Yaoyao Li, Zhirong Zhang, Yingfeng Li und Joseph Michel Mbengue: *Reduced surface defects of organometallic perovskite by thermal annealing for highly efficient perovskite solar cells*. *RSC Advances*, 5(92):75622–75629, 2015.
- [157] Holger Röhm: *Prozessentwicklung zur skalierbaren Herstellung von Perowskit-Solarzellen an Luft*. Masterarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, Dezember 2014.
- [158] Yajuan Wang, Yongqi Liang, Yongfei Zhang, Wei Yang, Licheng Sun und Dongsheng Xu: *Pushing the Envelope: Achieving an Open-Circuit Voltage of 1.18 V for Unalloyed  $\text{MAPbI}_3$  Perovskite Solar Cells of a Planar Architecture*. *Advanced Functional Materials*, 28(30):1801237, 2018.
- [159] Sang Il Seok, Michael Grätzel und Nam Gyu Park: *Methodologies toward highly efficient perovskite solar cells*. *Small*, 14(20):1704177, 2018.
- [160] Kyung Taek Cho, Sanghyun Paek, Giulia Grancini, Cristina Roldán-Carmona, Peng Gao, Yonghui Lee und Mohammad Khaja Nazeeruddin: *Highly efficient perovskite solar cells with a compositionally engineered perovskite/hole transporting material interface*. *Energy & Environmental Science*, 10(2):621–627, 2017.
- [161] Qi Jiang, Zema Chu, Pengyang Wang, Xiaolei Yang, Heng Liu, Ye Wang, Zhigang Yin, Jinliang Wu, Xingwang Zhang und Jingbi You: *Planar-structure perovskite solar cells with efficiency beyond 21 %*. *Advanced Materials*, 29(46):1703852, 2017.

- [162] Fan Wu, Rajesh Pathak, Ke Chen, Guiqiang Wang, Behzad Bahrami, Wen Hua Zhang und Qiquan Qiao: *Inverted current–voltage hysteresis in perovskite solar cells*. ACS Energy Letters, 3(10):2457–2460, 2018.
- [163] Peter Würfel: *Photovoltaic principles and organic solar cells*. CHIMIA International Journal for Chemistry, 61(12):770–774, 2007.
- [164] Uli Würfel, Andres Cuevas und Peter Würfel: *Charge carrier separation in solar cells*. IEEE Journal of Photovoltaics, 5(1):461–469, 2014.
- [165] Eran Edri, Saar Kirmayer, Sabyasachi Mukhopadhyay, Konstantin Gartsman, Gary Hodges und David Cahen: *Elucidating the charge carrier separation and working mechanism of  $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$  perovskite solar cells*. Nature Communications, 5:3461, 2014.
- [166] Yang Bai, Xiangyue Meng und Shihe Yang: *Interface engineering for highly efficient and stable planar p-i-n perovskite solar cells*. Advanced Energy Materials, 8(5), 2018.
- [167] Kenjiro Miyano, Neeti Tripathi, Masatoshi Yanagida und Yasuhiro Shirai: *Lead halide perovskite photovoltaic as a model p-i-n diode*. Accounts of Chemical Research, 49(2):303–310, 2016.
- [168] Huang Chun Wen, Prashant Majhi, Kisik Choi, C.S. Park, Husam N. Alshareef, H. Rusty Harris, Hongfa Luan, Hiro Niimi, Hong Bae Park, Gennadi Bersuker, Patrick S. Lyssaght, Dim Lee Kwong, S.C. Song, Byoung Hun Lee und Raj Jammy: *Decoupling the Fermi-level pinning effect and intrinsic limitations on p-type effective work function metal electrodes*. Microelectronic Engineering, 85(1):2–8, 2008.
- [169] Osbel Almora, Clara Aranda, Elena Mas-Marzá und Germà Garcia-Belmonte: *On Mott-Schottky analysis interpretation of capacitance measurements in organometal perovskite solar cells*. Applied Physics Letters, 109(17):173903, 2016.
- [170] Thomas Kirchartz, Wei Gong, Steven A. Hawks, Tiziano Agostinelli, Roderick C. I. MacKenzie, Yang Yang und Jenny Nelson: *Sensitivity of the Mott–Schottky analysis in organic solar cells*. The Journal of Physical Chemistry C, 116(14):7672–7680, 2012.
- [171] Yong Zhang, Xiaotian Hu, Lie Chen, Zengqi Huang, Qingxia Fu, Yawen Liu, Lin Zhang und Yiwang Chen: *Flexible, hole transporting layer-free and stable  $CH_3NH_3PbI_3/PC_{61}BM$  planar heterojunction perovskite solar cells*. Organic Electronics, 30:281–288, 2016.
- [172] Jorge Pascual, Iveta Kosta, T. Tuyen Ngo, Andrey Chuvilin, German Cabanero, Hans J. Grande, Eva M. Barea, Iván Mora-Seró, Juan Luis Delgado und Ramon Tena-Zaera:

- Electron Transport Layer-Free Solar Cells Based on Perovskite–Fullerene Blend Films with Enhanced Performance and Stability*. ChemSusChem, 9(18):2679–2685, 2016.
- [173] Felix Nickel, Christian Sprau, Michael F. G. Klein, Panagiota Kapetana, Nico Christ, Xin Liu, Soenke Klinkhammer, Uli Lemmer und Alexander Colsmann: *Spatial mapping of photocurrents in organic solar cells comprising wedge-shaped absorber layers for an efficient material screening*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 104:18–22, 2012.
- [174] Stefan Karpitschka, Constans M. Weber und Hans Riegler: *Physics of Spin Casting Dilute Solutions*. arXiv preprint arXiv:1205.3295, 2012.
- [175] Franz J. Giessibl: *Advances in atomic force microscopy*. Reviews of Modern Physics, 75(3):949, 2003.
- [176] Leo Gross, Fabian Mohn, Nikolaj Moll, Peter Liljeroth und Gerhard Meyer: *The chemical structure of a molecule resolved by atomic force microscopy*. Science, 325(5944):1110–1114, 2009.
- [177] Erin E. Flater, George E. Zacharakis-Jutz, Braulio G. Dumba, Isaac A. White und Charles A. Clifford: *Towards easy and reliable AFM tip shape determination using blind tip reconstruction*. Ultramicroscopy, 146:130–143, 2014.
- [178] Dana L. Sedin und Kathy L. Rowlen: *Influence of tip size on AFM roughness measurements*. Applied Surface Science, 182(1-2):40–48, 2001.
- [179] Maxim E. Dokukin und Igor Sokolov: *Quantitative mapping of the elastic modulus of soft materials with HarmoniX and PeakForce QNM AFM modes*. Langmuir, 28(46):16060–16071, 2012.
- [180] A. Alexeev, J. Loos und M. M. Koetse: *Nanoscale electrical characterization of semi-conducting polymer blends by conductive atomic force microscopy (C-AFM)*. Ultramicroscopy, 106(3):191–199, 2006.
- [181] S. Sadewasser, Th. Glatzel, S. Schuler, S. Nishiwaki, R. Kaigawa und M. Ch. Lux-Steiner: *Kelvin probe force microscopy for the nano scale characterization of chalcopyrite solar cell materials and devices*. Thin Solid Films, 431:257–261, 2003.
- [182] Anders Kühle, Alexis H. Sørensen und Jakob Bohr: *Role of attractive forces in tapping tip force microscopy*. Journal of Applied Physics, 81(10):6562–6569, 1997.
- [183] R. E. Thomson und John Moreland: *Development of highly conductive cantilevers for atomic force microscopy point contact measurements*. Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena, 13(3):1123–1125, 1995.

- [184] S Sadewasser, Th. Glatzel, M. Rusu, A. Jäger-Waldau und M. Ch. Lux-Steiner: *High-resolution work function imaging of single grains of semiconductor surfaces*. Applied Physics Letters, 80(16):2979–2981, 2002.
- [185] Christian Loppacher, Ulrich Zerweck, Sebastian Teich, Elke Beyreuther, Tobias Otto, Stefan Grafström und Lukas M. Eng: *FM demodulated Kelvin probe force microscopy for surface photovoltage tracking*. Nanotechnology, 16(3):S1, 2005.
- [186] Elisabeth Soergel: *Piezoresponse force microscopy (PFM)*. Journal of Physics D: Applied Physics, 44(46):464003, 2011.
- [187] A. Schilling, T. B. Adams, R. M. Bowman, J. M. Gregg, G. Catalan und J. F. Scott: *Scaling of domain periodicity with thickness measured in BaTiO<sub>3</sub> single crystal lamellae and comparison with other ferroics*. Physical Review B, 74(2):024115, 2006.
- [188] S. B. Ren, C. J. Lu, J. S. Liu, H. M. Shen und Y. N. Wang: *Size-related ferroelectric-domain-structure transition in a polycrystalline PbTiO<sub>3</sub> thin film*. Physical Review B, 54(20):R14337, 1996.
- [189] Henry J. Snaith, Antonio Abate, James M. Ball, Giles E. Eperon, Tomas Leijtens, Naki-ta K. Noel, Samuel D. Stranks, Jacob Tse Wei Wang, Konrad Wojciechowski und Wei Zhang: *Anomalous hysteresis in perovskite solar cells*. Journal of Physical Chemistry Letters, 5(9):1511–1515, 2014.
- [190] Wolfgang Tress, Nevena Marinova, Thomas Moehl, Shaik Mohammad Zakeeruddin, Mohammad Khaja Nazeeruddin und Michael Grätzel: *Understanding the rate-dependent J-V hysteresis, slow time component, and aging in CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite solar cells: the role of a compensated electric field*. Energy & Environmental Science, 8(3):995–1004, 2015.
- [191] Sandheep Ravishankar, Saba Gharibzadeh, Cristina Roldán-Carmona, Giulia Grancini, Yonghui Lee, Maryline Ralaiarisoa, Abdullah M. Asiri, Nobert Koch, Juan Bisquert und Mohammad Khaja Nazeeruddin: *Influence of charge transport layers on open-circuit voltage and hysteresis in perovskite solar cells*. Joule, 2(4):788–798, 2018.
- [192] Chen Zhao, Bingbing Chen, Xianfeng Qiao, Lin Luan, Kai Lu und Bin Hu: *Revealing underlying processes involved in light soaking effects and hysteresis phenomena in perovskite solar cells*. Advanced Energy Materials, 5(14):1500279, 2015.
- [193] Clay H. Seaman: *Calibration of solar cells by the reference cell method - The spectral mismatch problem*. Solar Energy, 29(4):291–298, 1982.

- [194] Henry J. Snaith: *How should you measure your excitonic solar cells?* Energy & Environmental Science, 5(4):6513–6520, 2012.
- [195] S. Ashok und K. P. Pande: *Photovoltaic measurements*. Solar Cells, 14(1):61–81, 1985.
- [196] Daniel Bahro: *Externe Quanteneffizienzmessungen an organischen Tandemsolarzellen*. Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2017.
- [197] Jiangshan Feng, Xuejie Zhu, Zhou Yang, Xiaorong Zhang, Jinzhi Niu, Ziyu Wang, Shengnan Zuo, Shashank Priya, Shengzhong Liu und Dong Yang: *Record efficiency stable flexible perovskite solar cell using effective additive assistant strategy*. Advanced Materials, 30(35):1801418, 2018.
- [198] Zhaolai Chen, Bekir Turedi, Abdullah Y Alsalloum, Chen Yang, Xiaopeng Zheng, Issam Gereige, Ahmed AlSaggaf, Omar F Mohammed und Osman M Bakr: *Single-Crystal MAPbI<sub>3</sub> Perovskite Solar Cells Exceeding 21% Power Conversion Efficiency*. ACS Energy Letters, 4:1258–1259, 2019.
- [199] Bruno Brunetti, Carmen Cavallo, Andrea Ciccioli, Guido Gigli und Alessandro Latini: *On the thermal and thermodynamic (in) stability of methylammonium lead halide perovskites*. Scientific Reports, 6:31896, 2016.
- [200] Kristin Schmidt, Christopher J. Tassone, Jeremy R. Niskala, Alan T. Yiu, Olivia P. Lee, Thomas M. Weiss, Cheng Wang, Jean M. J. Fréchet, Pierre M. Beaujuge und Michael F. Toney: *A Mechanistic Understanding of Processing Additive-Induced Efficiency Enhancement in Bulk Heterojunction Organic Solar Cells*. Advanced Materials, 26(2):300–305, 2014.
- [201] Xin Song, Weiwei Wang, Po Sun, Wanli Ma und Zhi Kuan Chen: *Additive to regulate the perovskite crystal film growth in planar heterojunction solar cells*. Applied Physics Letters, 106(3):033901, 2015.
- [202] Wesley Rolls, Etalo A. Secco und U. V. Varadaraju: *Condensed phase diagram in the PbI<sub>2</sub>-PbO system*. Materials Science and Engineering, 65(2):L5–L8, 1984.
- [203] Zhaoning Song, Antonio Abate, Suneth C. Watthage, Geethika K. Liyanage, Adam B. Phillips, Ullrich Steiner, Michael Graetzel und Michael J. Heben: *Perovskite Solar Cell Stability in Humid Air: Partially Reversible Phase Transitions in the PbI<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I-H<sub>2</sub>O System*. Advanced Energy Materials, 6(19):1600846, 2016.
- [204] Nils Manuel Klasen: *Gerakelte Perowskit-Solarzellen*. Masterarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, Oktober 2015.

- [205] Aurélien M. A. Leguy, Yinghong Hu, Mariano Campoy-Quiles, M. Isabel Alonso, Oliver J. Weber, Pooya Azarhoosh, Mark Van Schilfgaarde, Mark T. Weller, Thomas Bein, Jenny Nelson, Pablo Docampo und Piers R. F. Barnes: *Reversible hydration of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  in films, single crystals, and solar cells*. Chemistry of Materials, 27(9):3397–3407, 2015.
- [206] Tobias Leonhard, Alexander D. Schulz, Holger Röhm, Susanne Wagner, Fabian J. Altermann, Wolfgang Rheinheimer, Michael J. Hoffmann und Alexander Colsmann: *Probing the Microstructure of Methylammonium Lead Iodide Perovskite Solar Cells*. Energy Technology, 7(3):1800989, 2019.
- [207] Zhengguo Xiao, Qingfeng Dong, Cheng Bi, Yuchuan Shao, Yongbo Yuan und Jinsong Huang: *Solvent annealing of perovskite-induced crystal growth for photovoltaic-device efficiency enhancement*. Advanced Materials, 26(37):6503–6509, 2014.
- [208] Qiuju Liang, Jiangang Liu, Zhongkai Cheng, Yan Li, Liang Chen, Rui Zhang, Jidong Zhang und Yanchun Han: *Enhancing the crystallization and optimizing the orientation of perovskite films via controlling nucleation dynamics*. Journal of Materials Chemistry A, 4(1):223–232, 2016.
- [209] Jiang Liu, Cheng Gao, Xulin He, Qinyan Ye, Liangqi Ouyang, Daming Zhuang, Cheng Liao, Jun Mei und Woonming Lau: *Improved crystallization of perovskite films by optimized solvent annealing for high efficiency solar cell*. ACS Applied Materials & Interfaces, 7(43):24008–24015, 2015.
- [210] Yan Jiang, Emilio J. Juarez-Perez, Qianqing Ge, Shenghao Wang, Matthew R. Leyden, Luis K. Ono, Sonia R. Raga, Jinsong Hu und Yabing Qi: *Post-annealing of  $\text{MAPbI}_3$  perovskite films with methylamine for efficient perovskite solar cells*. Materials Horizons, 3(6):548–555, 2016.
- [211] Zhongmin Zhou, Zaiwei Wang, Yuanyuan Zhou, Shuping Pang, Dong Wang, Hongxia Xu, Zhihong Liu, Nitin P. Padture und Guanglei Cui: *Methylamine-Gas-Induced Defect-Healing Behavior of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  Thin Films for Perovskite Solar Cells*. Angewandte Chemie International Edition, 54(33):9705–9709, 2015.
- [212] Young Chan Kim, Nam Joong Jeon, Jun Hong Noh, Woon Seok Yang, Jangwon Seo, Jae S. Yun, Anita Ho-Baillie, Shujuan Huang, Martin A. Green, Jan Seidel, Tae Kyu Ahn und Sang Il Seok: *Beneficial effects of  $\text{PbI}_2$  incorporated in organo-lead halide perovskite solar cells*. Advanced Energy Materials, 6(4):1502104, 2016.
- [213] Fangzhou Liu, Qi Dong, Man Kwong Wong, Aleksandra B. Djurišić, Annie Ng, Zhiwei Ren, Qian Shen, Charles Surya, Wai Kin Chan, Jian Wang, Alan Man Ching Ng,



- Changzhong Liao, Hangkong Li, Kaimin Shih, Chengrong Wei, Huimin Su und Junfeng Dai: *Is excess  $PbI_2$  beneficial for perovskite solar cell performance?* *Advanced Energy Materials*, 6(7):1502206, 2016.
- [214] T. Jesper Jacobsson, Juan Pablo Correa-Baena, Elham Halvani Anaraki, Bertrand Philippe, Samuel D. Stranks, Marine E. F. Bouduban, Wolfgang Tress, Kurt Schenk, Joe'l Teuscher, Jacques E Moser, Høakan Rensmo und Anders Hagfeldt: *Unreacted  $PbI_2$  as a double-edged sword for enhancing the performance of perovskite solar cells*. *Journal of the American Chemical Society*, 138(32):10331–10343, 2016.
- [215] Da Xing Yuan, Xiao Dong Yuan, Qing Yang Xu, Mei Feng Xu, Xiao Bo Shi, Zhao Kui Wang und Liang Sheng Liao: *A solution-processed bathocuproine cathode interfacial layer for high-performance bromine-iodine perovskite solar cells*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(40):26653–26658, 2015.
- [216] Yanqing Yao, Gang Wang, Liping Liao, Debei Liu, Guangdong Zhou, Cunyun Xu, Xiude Yang, Rong Wu und Qunliang Song: *Enhancing the open circuit voltage of PEDOT:PSS- $PC_{61}BM$  based inverted planar mixed halide perovskite solar cells from 0.93 to 1.05 V by simply oxidizing  $PC_{61}BM$* . *Organic Electronics*, 59:260–265, 2018.
- [217] Di Huang, Tenghooi Goh, Jaemin Kong, Yifan Zheng, Suling Zhao, Zheng Xu und André D. Taylor: *Perovskite solar cells with a DMSO-treated PEDOT:PSS hole transport layer exhibit higher photovoltaic performance and enhanced durability*. *Nanoscale*, 9(12):4236–4243, 2017.
- [218] Jeong Hyeok Im, In Hyuk Jang, Norman Pellet, Michael Grätzel und Nam Gyu Park: *Growth of  $CH_3NH_3PbI_3$  cuboids with controlled size for high-efficiency perovskite solar cells*. *Nature Nanotechnology*, 9(11):927, 2014.
- [219] Hsinhan Tsai, Reza Asadpour, Jean Christophe Blancon, Constantinos C. Stoumpos, Olivier Durand, Joseph W. Strzalka, Bo Chen, Rafael Verduzco, Pulickel M. Ajayan, Sergei Tretiak, Jacky Even, Muhammad Ashraf Alam, Mercuri G. Kanatzidis, Wanyi Nie und Aditya D. Mohite: *Light-induced lattice expansion leads to high-efficiency perovskite solar cells*. *Science*, 360(6384):67–70, 2018.
- [220] Heejae Lee, Sofia Gaiaschi, Patrick Chapon, Denis Tondelier, Jean Eric Bourée, Yvan Bonnasieux, Vincent Derycke und Bernard Geffroy: *Effect of Halide Ion Migration on the Electrical Properties of Methylammonium Lead Tri-Iodide Perovskite Solar Cells*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019.

- [221] Yi Cheng Zhao, Wen Ke Zhou, Xu Zhou, Kai Hui Liu, Da Peng Yu und Qing Zhao: *Quantification of light-enhanced ionic transport in lead iodide perovskite thin films and its solar cell applications*. *Light: Science & Applications*, 6(5):e16243, 2017.
- [222] Rebecka Lindblad, Dongqin Bi, Byung wook Park, Johan Oscarsson, Mihaela Gorgoi, Hans Siegbahn, Michael Odelius, Erik M. J. Johansson und Ha°kan Rensmo: *Electronic structure of TiO<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite solar cell interfaces*. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 5(4):648–653, 2014.
- [223] Sneha A. Kulkarni, Tom Baikie, Pablo P. Boix, Natalia Yantara, Nripan Mathews und Subodh Mhaisalkar: *Band-gap tuning of lead halide perovskites using a sequential deposition process*. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(24):9221–9225, 2014.
- [224] Gufeng He, Karsten Walzer, Martin P. Pfeiffer, Karl Leo, Robert Pudzich und Josef Salbeck: *Ultra-high-efficiency electrophosphorescent pin OLEDs with double emission layers*. In: *Organic Light-Emitting Materials and Devices VIII*, Band 5519, Seiten 42–47. International Society for Optics and Photonics, 2004.
- [225] Parisa Sehati, Slawomir Braun, Linda Lindell, Xianjie Liu, Lars Mattias Andersson und Mats Fahlman: *Energy-Level Alignment at Metal-Organic and Organic-Organic Interfaces in Bulk-Heterojunction Solar Cells*. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 16(6):1718–1724, 2010.
- [226] Tsu Ruey Chou, Szu Hua Chen, Yen Te Chiang, Yi Ting Lin und Chih Yu Chao: *Highly conductive PEDOT:PSS films by post-treatment with dimethyl sulfoxide for ITO-free liquid crystal display*. *Journal of Materials Chemistry C*, 3(15):3760–3766, 2015.
- [227] Tejas S. Sherkar, Cristina Momblona, Lido´n Gil-Escrig, Jorge A´vila, Michele Sessolo, Henk J. Bolink und L. Jan Anton Koster: *Recombination in perovskite solar cells: significance of grain boundaries, interface traps, and defect ions*. *ACS Energy Letters*, 2(5):1214–1222, 2017.
- [228] Artem A. Bakulin, Oleg Selig, Huib J. Bakker, Yves L. A. Rezus, Christian Mu¨ller, Tobias Glaser, Robert Lovrincic, Zhenhua Sun, Zhuoying Chen, Aron Walsh, Jarvist M. Frost und Thomas L. C. Jansen: *Real-time observation of organic cation reorientation in methylammonium lead iodide perovskites*. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 6(18):3663–3669, 2015.
- [229] Yevgeny Rakita, Omri Bar-Elli, Elena Meirzadeh, Hadar Kaslasi, Yagel Peleg, Gary Hodes, Igor Lubomirsky, Dan Oron, David Ehre und David Cahen: *Tetragonal CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> is ferroelectric*. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 114(28):E5504–E5512, 2017.

- [230] Zhen Fan, Juanxiu Xiao, Kuan Sun, Lei Chen, Yating Hu, Jianyong Ouyang, Khuong P. Ong, Kaiyang Zeng und John Wang: *Ferroelectricity of  $CH_3NH_3PbI_3$  perovskite*. The Journal of Physical Chemistry Letters, 6(7):1155–1161, 2015.
- [231] Holger Röhm, Tobias Leonhard, Michael J. Hoffmann und Alexander Colsmann: *Ferroelectric domains in methylammonium lead iodide perovskite thin-films*. Energy & Environmental Science, 10(4):950–955, 2017.
- [232] Denis Alikin, Anton Turygin, Andrei Kholkin und Vladimir Shur: *Ferroelectric domain structure and local piezoelectric properties of lead-free ( $Ka_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$  and  $BiFeO_3$ -based piezoelectric ceramics*. Materials, 10(1):47, 2017.
- [233] Yongzhong Huo und Qing Jiang: *Modeling of domain switching in polycrystalline ferroelectric ceramics*. Smart Materials and Structures, 6(4):441, 1997.
- [234] B. S. Kwak, A. Erbil, J. D. Budai, M. F. Chisholm, L. A. Boatner und B. J. Wilkens: *Domain formation and strain relaxation in epitaxial ferroelectric heterostructures*. Physical Review B, 49(21):14865, 1994.
- [235] Wolfgang Rheinheimer und Michael J. Hoffmann: *Grain growth transitions of perovskite ceramics and their relationship to abnormal grain growth and bimodal microstructures*. Journal of Materials Science, 51(4):1756–1765, 2016.
- [236] Yaoguang Rong, Xiaomeng Hou, Yue Hu, Anyi Mei, Linfeng Liu, Ping Wang und Hongwei Han: *Synergy of ammonium chloride and moisture on perovskite crystallization for efficient printable mesoscopic solar cells*. Nature Communications, 8:14555, 2017.
- [237] Wenmei Ming, Shiyong Chen und Mao Hua Du: *Chemical instability leads to unusual chemical-potential-independent defect formation and diffusion in perovskite solar cell material  $CH_3NH_3PbI_3$* . Journal of Materials Chemistry A, 4(43):16975–16981, 2016.
- [238] Mathias Uller Rothmann, Wei Li, Ye Zhu, Udo Bach, Leone Spiccia, Joanne Etheridge und Yi Bing Cheng: *Direct observation of intrinsic twin domains in tetragonal  $CH_3NH_3PbI_3$* . Nature Communications, 8:14547, 2017.
- [239] Alexander Deniz Schulz: *Elektronenrückstreubeugung (EBSD) an Methylammoniumbleitriiodid*. Masterarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, April 2018.
- [240] S. Sadewasser: *Surface potential of chalcopyrite films measured by KPFM*. Physica Status Solidi A, 203(11):2571–2580, 2006.
- [241] Florian Kraushofer, Zdenek Jakub, Magdalena Bichler, Jan Hulva, Peter Drmota, Michael Weinold, Michael Schmid, Martin Setvin, Ulrike Diebold, Peter Blaha und Gareth

- S. Parkinson: *Atomic-Scale Structure of the Hematite  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1 $\bar{1}$ 02) "R-Cut" Surface*. The Journal of Physical Chemistry C, 122(3):1657–1669, 2018.
- [242] Tobias Leonhard: *Charakterisierung von Blei-Perowskitschichten mittels Rasterkraftmikroskopie*. Masterarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, April 2016.
- [243] Yinhua Zhou, Canek Fuentes-Hernandez, Jaewon Shim, Jens Meyer, Anthony J. Giordano, Hong Li, Paul Winget, Theodoros Papadopoulos, Hyeunseok Cheun, Jungbae Kim, Mathieu Fenoll, Amir Dindar, Wojciech Haske, Ehsan Najafabadi, Talha M. Khan, Hossein Sojoudi, Stephen Barlow, Samuel Graham, Jean Luc Brédas, Seth R. Marder, Antoine Kahn und Bernard Kippelen: *A universal method to produce low-work function electrodes for organic electronics*. Science, 336(6079):327–332, 2012.
- [244] A. Petr, F. Zhang, H. Peisert, M. Knupfer und L. Dunsch: *Electrochemical adjustment of the work function of a conducting polymer*. Chemical Physics Letters, 385(1-2):140–143, 2004.
- [245] Gregory N. Derry, Megan E. Kern und Eli H. Worth: *Recommended values of clean metal surface work functions*. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 33(6):060801, 2015.
- [246] Daniele Rossi, Alessandro Pecchia, Matthias Auf der Maur, Tobias Leonhard, Holger Röhm, Michael J. Hoffmann, Alexander Colsmann und Aldo Di Carlo: *On the importance of ferroelectric domains for the performance of perovskite solar cells*. Nano Energy, 48:20–26, 2018.
- [247] Dennis Meier, Jan Seidel, Andres Cano, Kris Delaney, Yu Kumagai, Maxim Mostovoy, Nicola A. Spaldin, Ramamoorthy Ramesh und Manfred Fiebig: *Anisotropic conductance at improper ferroelectric domain walls*. Nature Materials, 11(4):284, 2012.
- [248] E. A. Eliseev, A. N. Morozovska, G. S. Svechnikov, Venkatraman Gopalan und V. Ya Shur: *Static conductivity of charged domain walls in uniaxial ferroelectric semiconductors*. Physical Review B, 83(23):235313, 2011.
- [249] Holger Röhm, Tobias Leonhard, Michael J. Hoffmann und Alexander Colsmann: *Ferroelectric poling of methylammonium lead iodide thin-films*. Advanced Energy Materials. Eingereicht.
- [250] Moritz H. Futscher, Ju Min Lee, Lucie McGovern, Loreta A. Muscarella, Tianyi Wang, Muhammad Irfan Haider, Azhar Fakhruddin, Lukas Schmidt-Mende und Bruno Ehrler: *Quantification of ion migration in CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite solar cells by transient capacitance measurements*. Materials Horizons, 2019.

- [251] Jing Wei, Yicheng Zhao, Heng Li, Guobao Li, Jinlong Pan, Dongsheng Xu, Qing Zhao und Dapeng Yu: *Hysteresis analysis based on the ferroelectric effect in hybrid perovskite solar cells*. The Journal of Physical Chemistry Letters, 5(21):3937–3945, 2014.
- [252] Sergey Zhukov, Sergey Fedosov, Julia Glaum, Torsten Granzow, Yuri A. Genenko und Heinz von Seggern: *Effect of bipolar electric fatigue on polarization switching in lead-zirconate-titanate ceramics*. Journal of Applied Physics, 108(1):014105, 2010.
- [253] Zhipeng Gao, Hang Zhang, Yi Liu, Lingfeng Wu, Jia Yang, Tao Zhang, Haiyan Wang, Xuefeng Chen, Genshui Wang und Hongliang He: *An investigation on the dynamics of domain switching of  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ -based ferroelectric ceramics*. Current Applied Physics, 17(4):495–500, 2017.
- [254] Marin Alexe, Michael Ziese, Dietrich Hesse, Pablo Esquinazi, Kunihiko Yamauchi, Tetsuya Fukushima, Silvia Picozzi und Ulrich Gösele: *Ferroelectric switching in multiferroic magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) thin films*. Advanced Materials, 21(44):4452–4455, 2009.
- [255] Th Tybell, Patrycja Paruch, Thierry Giamarchi und J. M. Triscone: *Domain Wall Creep in Epitaxial Ferroelectric  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$  Thin Films*. Physical Review Letters, 89(9):097601, 2002.
- [256] C. H. Ahn, K. M. Rabe und J. M. Triscone: *Ferroelectricity at the nanoscale: local polarization in oxide thin films and heterostructures*. Science, 303(5657):488–491, 2004.
- [257] E. L. Colla, Seungbum Hong, D. V. Taylor, A. K. Tagantsev, N. Setter und Kwangsoo No: *Direct observation of region by region suppression of the switchable polarization (fatigue) in  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  thin film capacitors with Pt electrodes*. Applied Physics Letters, 72(21):2763–2765, 1998.
- [258] A. Yu Belov und W. S. Kreher: *Viscoplastic behaviour of perovskite type ferroelectrics*. Materials Science and Engineering: B, 118(1-3):7–11, 2005.
- [259] T. Choi, Y. Horibe, H. T. Yi, Young Jai Choi, Weida Wu und S. W. Cheong: *Insulating interlocked ferroelectric and structural antiphase domain walls in multiferroic  $\text{YMnO}_3$* . Nature Materials, 9(3):253, 2010.
- [260] Daniel Pantel, Silvana Goetze, Dietrich Hesse und Marin Alexe: *Room-temperature ferroelectric resistive switching in ultrathin  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$  films*. ACS Nano, 5(7):6032–6038, 2011.
- [261] Sahwan Hong, Taekjib Choi, Ji Hoon Jeon, Yunseok Kim, Hosang Lee, Ho Young Joo, Inrok Hwang, Jin Soo Kim, Sung Oong Kang, Sergei V. Kalinin und Bae Ho Park: *Large Resistive Switching in Ferroelectric  $\text{BiFeO}_3$  Nano-Island Based Switchable Diodes*. Advanced Materials, 25(16):2339–2343, 2013.

- [262] Can Wang, Kui juan Jin, Zhong tang Xu, Le Wang, Chen Ge, Hui bin Lu, Hai zhong Guo, Meng He und Guo zhen Yang: *Switchable diode effect and ferroelectric resistive switching in epitaxial BiFeO<sub>3</sub> thin films*. Applied Physics Letters, 98(19):192901, 2011.

## Danksagung

Ich bin dankbar für die Unterstützung, die ich während meiner Forschung am KIT und in der Zeit davor erhalten habe.

Zunächst möchte ich mich herzlich bei Priv.-Doz. Dr. Alexander Colsmann bedanken für das entgegengebrachte Vertrauen und die Betreuung meiner Promotion. Die vielen wissenschaftlichen Diskussionen haben mir sehr geholfen, mich als Wissenschaftler weiterzuentwickeln und auch die oftmals frustrierenden Veröffentlichungsprozesse zum Thema Ferroelektrizität von Perowskit-Solarzellen zu durchlaufen. Ganz besonders weiß ich die Freiheit zu schätzen, mit der ich meine Forschung in Alexanders Arbeitsgruppe durchführen durfte. Durch die vorausschauende Leitung der Gruppe durch den "Außenminister" und durch die hervorragende Laborausstattung wurde die Forschung, die zu dieser Dissertation geführt hat, ermöglicht. Auch die Konferenzreisen, die wir teilweise gemeinsam unternommen haben, waren für mich wertvolle Möglichkeiten meine Forschungsergebnisse mit anderen Forschenden austauschen und diskutieren zu können.

Frau Prof. Ivers-Tiffée danke ich für die Übernahme des Korreferats dieser Arbeit.

Allen früheren und aktuellen Kollegen aus der OPV-Gruppe möchte ich danken für die tolle Zusammenarbeit und die Gespräche über Wissenschaft, Politik und die Welt.

Adrian Mertens, Alexander Schulz, Bernd Ebenhoch, Christian Sprau, Daniel Bahro, Dominik Landerer, Felix Manger, Felix Nickel, Jens Czolk, Joshua Fragoso, Karen Fischer, Konstantin Glaser, Lorenz Graf von Reventlow, Malte Martens, Manuel Koppitz, Mǎn Zhang, Philipp Marlow, Stefan Gärtner, Stefan Höfle, Tanja Schneider und Tobias Leonhard waren immer unterstützend für mich da, sei es inner- oder außerhalb des Labors.

Ganz besonders habe ich die vielen gemeinsamen Unternehmungen geschätzt, sei es das rituelle Kaffeetrinken, der Currywurst-Donnerstag, das OPV-Lunch, Paddeltouren, das gemeinsame Feierabendbier oder die regelmäßigen Boulderabende. Ohne diese wunderbare Gemeinschaft aus der sogar gute Freundschaften entstanden sind, hätte ich vermutlich keine Promotion begonnen.

Ich möchte mich bei den Bachelor- und Masterstudenten Nils Klasen, Tobias Leonhard, Raphael Ehmann, Simon Volk, Daniel Lymarev, Alexander Bisseling und Markus Müller bedanken, die ich betreuen durfte und die durch ihre Arbeit, Ideen und die gemeinsamen Diskussionen ganz erheblichen Anteil an der Entstehung dieser Arbeit hatten. Mein besonderer Dank gilt dabei Tobias Leonhard und Nils Klasen, die während Ihrer Masterarbeit zu Beginn meiner Promotion mit mir gemeinsam als "Team Blei" zum Aufbau unserer Perowskit-Solarzellenforschung beigetragen haben. Tobias, der anschließend als Kollege zum Rasterkraftmikroskopie-Experten der Gruppe wurde, hat, der Widerspenstigkeit der Perowskite zum Trotz, ganz entscheidend zu unseren Forschungserfolgen beigetragen. Für die tolle Zusammenarbeit, die unzähligen gemeinsamen Experimente und die vielen Gespräche danke ich ganz herzlich.

Allen Kollegen des LTI die mich unterstützt haben, danke ich für die vielen kleinen und großen Gefälligkeiten. Ganz besonderer Dank gilt Prof. Uli Lemmer, der als Leiter des Lichttechnischen Instituts alles am Laufen hält und durch die jährlichen Weihnachtsfeieransprachen zur guten Stimmung der Feier beiträgt. Astrid Henne und Claudia Holeisen möchte ich dafür danken, dass sie mit ihrer freundlichen und offenen Art das Sekretariat führen und selbst wenn etwas schief gelaufen ist dafür sorgen, dass eine Lösung gefunden wird. Felix Geislhöringer danke ich für seine Hilfsbereitschaft und dafür, dass er zu Fragen der Elektrotechnik, oder wann immer Not am Mann war, eingesprungen ist. Das Werkstattteam Mario Sütsch, Hans Vögele und Klaus Ochs hatte für alle Sonderkonstruktionen und Laboraufbauten stets eine Lösung und stand immer mit Rat, Tat und Werkzeug bereit. Dies hat mir die Arbeit oftmals erleichtert, wofür ich mich an dieser Stelle bedanken möchte.

Von besonderer Bedeutung für diese Dissertation war die Zusammenarbeit mit Fabian J. Altermann, Dr. Susanne Wagner, Dr. Wolfgang Rheinheimer und Prof. Michael J. Hoffmann vom IAM. Für die Diskussionen und Gespräche zu Kristallographie und Messtechniken danke ich vielmals.

Für die Finanzierung des größten Teils meiner Promotionszeit danke ich der Baden-Württemberg-Stiftung. Zu dem Forschungsprojekt NanoSolar, das die BW-Stiftung finanziert hat, haben Maia Burgués-Dérghon, Mareike Bechtold und Prof. Claus Feldmann beigetragen, denen ich dafür ebenfalls danken möchte.

Abschließend möchte ich mich bei meiner Familie bedanken. Meinen Eltern danke ich dafür, dass sie mich immer unterstützt und zur Neugierde ermuntert haben sowie jederzeit für mich da waren. Meiner Mutter gebührt dabei besonderer Dank für das frühe Wecken meines Interesses an Literatur und der Natur und meinem Vater danke ich für meine Verbundenheit zur Technik, die nicht zuletzt durch die vielzähligen kleinen und großen gemeinsamen Projekte entstanden



ist. Meinen Brüdern Tobias, Daniel und Tom möchte ich für die Hilfe, Unterstützung und Aufmunterungen schon während des Studiums danken. In den Momenten in denen es nötig war, hatte meine Familie immer Zeit für mich.

*Holger Röhm*