

**Mikrostrukturelle Eigenschaften polykristalliner
Methylammoniumbleiiodid-Dünnschichten und ihr Einfluss
auf die Funktionsweise von 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. Tobias Leonhard
geboren in Pforzheim

Tag der mündlichen Prüfung:

12.04.2021

Hauptreferent:

Apl. Prof. Dr.-Ing. Alexander Colsmann

Korreferent:

Prof. Dr. rer. nat. Bernhard Holzapfel



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

Perovskitsolarzellen stellen einen vergleichsweise jungen Solarzellentyp dar, dessen Entwicklung und Optimierung jedoch innerhalb weniger Jahre in rasantem Tempo erfolgte und in aktuellen Wirkungsgraden von über 25% resultiert.[1] Als Ursache für diesen beispiellosen Aufstieg der Organik-Metallhalogenid-(OMH)-Perowskite gilt neben deren außergewöhnlich vorteilhaften Eigenschaften hinsichtlich des Ladungsträgertransports eine fortlaufend verbesserte Mikrostruktur der polykristallinen Schichten.[2, 3] Trotz der bislang erzielten Fortschritte und intensiver Forschungsarbeiten ist das derzeitige Verständnis solcher mikrostrukturellen Merkmale und deren Wirkung auf die Funktion der Solarzelle allerdings recht fragmentarisch. Das liegt zum einen an der Komplexität dieses kristallinen Materialsystems, zum anderen herrscht für manche der beobachteten Phänomene Uneinigkeit über deren Entstehung und Einfluss auf den Ladungsträgertransport.

An dieser Forschungslücke setzt die vorliegende Arbeit an, in der mikrostrukturelle Eigenschaften von polykristallinen Methylammoniumbleiiodid-Dünnschichten (MAPbI_3) analysiert werden, um einzelne, anhand komplementärer Messtechniken ermittelte Merkmale miteinander in Bezug zu setzen und dadurch ihren Nachweis zu validieren. Es gelingt damit im Rahmen dieser Arbeit, mithilfe der Piezoantwort-Kraft-Mikroskopie (PFM) die in der Literatur diskutierten Domänenstrukturen nachzuweisen sowie diese auf Basis einer umfassenden Analyse auf ihren ferroelektrischen Ursprung zurückzuführen.[4, 5] So zeigt der orts aufgelöste Abgleich mit der Kristallorientierung die für perowskitische Ferroelektrika typische Übereinstimmung der Ausrichtung der Polarisationsachse mit der Lage der Einheitszelle. Die für diesen Nachweis notwendige Kenntnis über die lokal hochaufgelöste Orientierung einzelner Kristalle geht auf die erstmals an MAPbI_3 gelungene Implementierung von Elektronenrückstreubeugung zurück. Sie ermöglicht außerdem, den Einfluss der Kornorientierung als wesentliches Element für die Ausprägung spezifischer Oberflächenpotentiale zu identifizieren, wobei letztere - ganz im Zeichen von Ferroelektrika - in Abhängigkeit unterschiedlicher Polarisationskomponenten einer zusätzlichen Modulation unterliegen können.

Darüber hinaus wird im Rahmen der Arbeit die Dauer des in jeglichen Herstellungsprozessen angewandten Ausheizschrittes als wesentliche, die Mikrostruktur prägende Triebkraft entschlüsselt. In Abhängigkeit der Ausheizdauer gelingt es, die Ausprägung unterschiedlicher Domänenfor-

men und Polarisationsorientierungen zu steuern und dadurch die Entstehung von Domänen sowie deren Entwicklung zu energetisch stabilen Zuständen nachzuverfolgen. Es zeigt sich, dass letztere innerhalb der kristallinen MAPbI₃-Dünnschichten für lateral polarisierte Domänen erreicht sind, die - mit einer typischen Domänenbreite von $D = 90\text{nm}$ - in Form lamellarer Zwillingsstrukturen mechanische Verspannungen sowie polarisationsinduzierte Aufladungen kompensieren. Gleichzeitig geht die Formierung derartiger Strukturen mit einer (110)-Textur der Probe einher. Da sich diese Zwillingsdomänen aus Domänen mit dominanter vertikaler Polarisationskomponente entwickeln, stehen für die Analyse zur Auswirkung von Ferroelektrizität in Solarzellen somit erstmals zwei verschiedene mikrostrukturelle Zustände zur Verfügung. Anhand des Verlaufs der Stromdichte-Spannungskurve bestätigen sich die aus einer Simulation prognostizierten Verbesserungen der Solarzellen, wenn in der MAPbI₃-Dünnschicht lateral polarisierte, lamellare Domänen vorliegen. Diese können dann Rekombinationsverluste reduzieren und tragen im Vergleich zu vertikalen Domänen zu einem hohen Füllfaktor und effizienten Solarzellen bei. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit gewonnenen Erkenntnisse über die mikrostrukturellen Eigenschaften der polykristallinen MAPbI₃-Dünnschichten, der darauf beruhende Nachweis des ferroelektrischen Ursprungs von Domänenstrukturen sowie die Befunde zu deren Rolle in der Funktionsweise von Solarzellen liefern damit einen wichtigen Beitrag zu einem besseren Verständnis der Wirkweise und möglicher weiterer Optimierungspotentiale von Perowskitsolarzellen.

Publikationen

Veröffentlichungen in referierten Fachjournalen

- T. Leonhard, H. Röhm, F. J. Altermann, M. J. Hoffmann and A. Colsmann, *Evolution of Ferroelectric Domains in Methylammonium Lead Iodide and Correlation with the Performance of Perovskite Solar Cells*, J. Mater. Chem. A **2021**, 9, 21845-21858.
doi:10.1039/D1TA06290E
- A. Colsmann, T. Leonhard, A. D. Schulz, H. Röhm, *Comment on „Ferroelectricity-Free Lead Halide Perovskites“ by A. Gómez, Q. Wang, AR Goñi, M. Campoy-Quiles and A. Abate*, Energy Environ. Sci., 2019, 12, 2537, Energy Environ. Sci. **2020**, 13, 6, 1888-1891.
doi:10.1039/C9EE04159A
- H. Röhm, T. Leonhard, M. J. Hoffmann, A. Colsmann, *Ferroelectric Poling of Methylammonium Lead Iodide Thin Films*, Adv. Funct. Mater. **2020**, 30, 5, 1908657.
doi:10.1002/adfm.201908657
- A. D. Schulz, H. Röhm, T. Leonhard, S. Wagner, M. J. Hoffmann, A. Colsmann, *On the Ferroelectricity of MAPbI₃ Perovskites*, Nat. Mater. **2019**, 18, 10, 1050.
doi:10.1038/s41563-019-0480-7
- H. Röhm, T. Leonhard, A. D. Schulz, S. Wagner, M. J. Hoffmann, A. Colsmann, *Ferroelectric Properties of Perovskite Thin Films and Their Implications for Solar Energy Conversion*, 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

* Die ersten beiden Autoren trugen gleichermaßen zur Arbeit bei.

- D. Landerer, C. Sprau, D. Baumann, P. Pingel, T. Leonhard, D. Zimmermann, C. L. Chochos, H. Krüger, S. Janietz, A. Colsmann, *Thermal Stabilization of the Bulk-Heterojunction Morphology in Polymer: Fullerene Solar Cells Using a Bisazide Cross-Linker*, Sol. RRL **2019**, 3, 2, 1800266.
doi:10.1002/solr.201800266
- 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
- D. Landerer, A. Mertens, D. Freis, R. Droll, T. Leonhard, A. D. Schulz, D. Bahro, A. Colsmann, *Enhanced Thermal Stability of Organic Solar Cells Comprising Ternary D-D-A Bulk-Heterojunctions*, npj Flexible Electronics **2017**, 1, 11.
doi:10.1038/s41528-017-0011-z
- P. Brenner, O. Bar-On, T. Siegle, T. Leonhard, R. Gvishi, C. Eschenbaum, H. Kalt, J. Scheuer, U. Lemmer, *3D Whispering-Gallery-Mode Microlasers by Direct Laser Writing and Subsequent Soft Nanoimprint Lithography*, Appl. Opt. **2017**, 56, 13, 3703-3708.
doi:10.1364/AO.56.003703
- 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

Vorträge auf internationalen Konferenzen

- T. Leonhard, H. Röhm, A. D. Schulz, S. Wagner, M. J. Hoffmann, A. Colsmann, *Ferroelectricity in Methylammonium Lead Iodide Perovskite Solar Cells*, NanoGe Fall Meeting, **2019**, Berlin, Deutschland.
- T. Leonhard, H. Röhm, A. D. Schulz, S. Wagner, F. J. Altermann, W. Rheinheimer, M. J. Hoffmann, A. Colsmann, *Probing the Microstructure of Methylammonium Lead Iodide Perovskite Solar Cells*, International Workshop on Atomic Force Microscopy for Advanced Functional Materials, **2018**, Nanjing, China.
(Eingeladener Vortrag)

* Die ersten beiden Autoren trugen gleichermaßen zur Arbeit bei.

- T. Leonhard, H. Röhm, A. D. Schulz, F. J. Altermann, S. Wagner, W. Rheinheimer, M. J. Hoffmann, A. Colsmann, *Ferroelectric Twin-Domains in Methylammonium Lead Iodide Thin-Film Solar Cells*, Materials Science and Engineering Congress, **2018** Darmstadt, Deutschland.
- T. Leonhard, H. Röhm, M. J. Hoffmann, A. Colsmann, *Extensive AFM-Study on Hybrid Metal Halide Perovskite Thin-Films in Solar Cells*, International Workshop on Atomic Force Microscopy for Advanced Functional Materials, **2017**, Wuhan, China.
(**Keynote Vortrag**)

Posterpräsentationen auf internationalen Konferenzen

- T. Leonhard, H. Röhm, A. D. Schulz, S. Wagner, F. J. Altermann, W. Rheinheimer, M. J. Hoffmann, A. Colsmann, *Probing the Microstructure of Methylammonium Lead Iodide Perovskite Solar Cells*, The 12th International Summit on Organic and Hybrid Photovoltaics Stability, **2019**, Karlsruhe, Deutschland.
- T. Leonhard, A. D. Schulz, H. Röhm, F. J. Altermann, S. Wagner, W. Rheinheimer, M. J. Hoffmann, A. Colsmann, *Probing the Microstructure of Organometal Halide Perovskite Thin-Films in Solar Cells*, Global Young Scientists Summit, **2019**, Singapur.
- T. Leonhard, H. Röhm, A. D. Schulz, S. Wagner, F. J. Altermann, W. Rheinheimer, M. J. Hoffmann, A. Colsmann, *Probing the Microstructure of Methylammonium Lead Iodide Perovskite Solar Cells*, International Workshop on Atomic Force Microscopy for Advanced Functional Materials, **2018**, Nanjing, China.
- T. Leonhard, H. Röhm, M. J. Hoffmann, A. Colsmann, *Ferroelectric Domains in Methylammonium Lead Iodide Perovskite Thin-Films*, 3rd International Conference on Perovskite Solar Cells and Optoelectronics, **2017**, Oxford, Vereinigtes Königreich.

Beiträge in Sammelbänden

- T. Leonhard, H. Röhm, A. D. Schulz, A. Colsmann, *Ferroelectric Properties in Hybrid Perovskite Solar Cells: Characteristics and Operation*, 1. Auflage, (Ed.: H. Fujiwara), Wiley-VCH **2021**, Weinheim, Deutschland.

Preise und Auszeichnungen

- Stipendiat der Karl-Schlecht-Stiftung, **2020-2021**
Teilnahme an der Leadership Talent Academy
- A. Colsmann, M. J. Hoffmann, S. Wagner, H. Röhm, T. Leonhard, A. D. Schulz.
Erwin-Schrödinger-Preis 2019.
- Stipendiat der Landesgraduiertenförderung Baden-Württemberg, **2017-2019**
- Teilnahme am Global Young Scientists Summit, **2019**, Singapur.
- T. Leonhard, H. Röhm, A. D. Schulz, S. Wagner, F. J. Altermann, W. Rheinheimer, M. J. Hoffmann, A. Colsmann, *Probing the Microstructure of Methylammonium Lead Iodide Perovskite Solar Cells*, International Workshop on Atomic Force Microscopy for Advanced Functional Materials, **2018**, Nanjing, China.
Preis für das beste Poster.

Betreute studentische Arbeiten

- Simon Petrick, *BuPBD in Polymer/Fulleren-Mischsystemen zur Verbesserten Ladungsträgerextraktion aus Organischen Solarzellen*, Bachelorarbeit in Elektrotechnik und Informationstechnik, 2017
- Alexander Schulz, *Elektronenrückstreubeugung (EBSD) an Methylammoniumbleitriiodid*, Masterarbeit in Elektrotechnik und Informationstechnik, 2018
- Marcel Habrik, *Rekombinationsmechanismen in Methylammoniumbleiiodid-Solarzellen*, Bachelorarbeit in Elektrotechnik und Informationstechnik, 2019
- Yanis Fallah, *Nickeloxid als Lochtransportschicht in Methylammoniumbleiiodid-Solarzellen*, Bachelorarbeit in Elektrotechnik und Informationstechnik, 2019
- Jan Bruder, *Lichtinduzierte Verschiebung Ferroelektrischer Domänenwände in MAPbI₃*, Bachelorarbeit in Elektrotechnik und Informationstechnik, 2020

Inhaltsverzeichnis

1	Kontext und Ziele dieser Dissertation	1
2	Grundlegendes zur Kristall- und Mikrostruktur von MAPbI₃	5
2.1	Ladungsträgertransport in Perovskitsolarzellen	5
2.2	Kristallstruktur von MAPbI ₃	7
2.3	Mikrostruktur polykristalliner Dünnschichten	12
3	Messtechniken zur Mikrostrukturanalyse	17
3.1	Rasterkraftmikroskopie	17
3.1.1	Kelvin-Sonde-Kraftmikroskopie	19
3.1.2	Piezoantwort-Kraftmikroskopie	20
3.2	Röntgendiffraktometrie	24
3.3	Rasterelektronenmikroskopie	25
3.3.1	Elektronenrückstreubeugung	27
4	Herstellung und Charakterisierung polykristalliner Perovskitsolarzellen	31
4.1	Herstellung polykristalliner MAPbI ₃ -Dünnschichten für die Verwendung in Solarzellen	31
4.1.1	Aufbau einer typischen Perovskitsolarzelle	32
4.1.2	Fertigung polykristalliner MAPbI ₃ -Dünnschichten im Zwei-Schritt-Prozess	33
4.1.3	Mikrostrukturelle Merkmale der MAPbI ₃ -Dünnschicht	35
4.1.4	Kennlinie einer MAPbI ₃ -Solarzelle	37
4.2	Elektronenrückstreubeugung zur ortsaufgelösten Bestimmung der Kristallorientierung in MAPbI ₃	40

5	Ferroelektrische Domänen in MAPbI₃	47
5.1	Anwendung von PFM zur Detektion der Piezoantwort von Dünnschichten	47
5.2	Polarisationsorientierung und Konfiguration der Domänenwände	53
5.3	Ortsaufgelöste Korrelation ferroelektrischer Domänen mit der Kristallorientierung	60
5.4	Polarisationsabhängige Modulation des Oberflächenpotentials	65
6	Entwicklung der Mikrostruktur in MAPbI₃	73
6.1	Mikrostrukturelle Änderungen an MAPbI ₃ -Dünnschichten während des Ausheizens	73
6.2	Polarisationsorientierungen in vertikalen Domänen	78
6.3	Änderung der Polarisation von vertikaler zu lateraler Ausrichtung	81
6.4	Temperaturinduzierte Entwicklung lamellarer lateraler Domänen	90
7	Auswirkungen der Mikrostruktur auf die Funktionsweise der Solarzelle	97
7.1	Einfluss ferroelektrischer Domänen auf Rekombinationsverluste in MAPbI ₃ . .	97
7.2	Auswirkungen auf den Ladungsträgertransport in MAPbI ₃ -Solarzellen	100
7.3	Stabilität von Solarzellen unter Einwirkung von Licht und elektrischer Spannung	104
8	Zusammenfassung und Fazit	109
A	Abkürzungsverzeichnis	111
B	Experimentbeschreibungen	117
C	Abbildungsverzeichnis	123

1 Kontext und Ziele dieser Dissertation

Die Welt befindet sich im Wandel.

Als im August 2018 eine damals 15-jährige schwedische Klimaaktivistin damit begann, den Schulbesuch zu verweigern und stattdessen während der Unterrichtszeit unter dem Motto „Skolstrejk för klimatet“ (Schulstreik fürs Klima) für die Einhaltung des Pariser Klimaabkommens demonstrierte, hätten wohl die wenigsten Beobachter damit gerechnet, dass aus dieser Aktion einer Einzelnen innerhalb weniger Monate eine die Welt umspannende soziale Bewegung werden würde. Eines der Hauptanliegen der hauptsächlich von jungen Menschen getragenen Protestbewegung *Fridays for Future* ist seither, auf die verheerenden Folgen des menschengemachten Klimawandels für die Erde und ihre Bewohner aufmerksam zu machen. Dabei stellen die Gewinnung von Energie über die Nutzung fossiler Brennstoffe und die damit einhergehenden hohen CO₂-Emissionen einen wesentlichen Treiber der Klimaerwärmung dar.[6] Die daraus resultierenden Auswirkungen sind schon heute zunehmend spürbar und dürften zukünftig - beispielsweise durch den Wandel von Ökosystemen - Interessenskonflikte, Auseinandersetzungen um knapper werdende Ressourcen und soziale Ungleichheiten noch weiter befeuern.

Gleichzeitig zeigen die getroffenen Maßnahmen zur Senkung der CO₂-Emissionen in einigen Industrieländern erste Wirkung. So erreichte in Deutschland der Anteil erneuerbarer Energien zur Nettostromversorgung laut Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme (ISE) im ersten Halbjahr 2020 mit knapp 56% einen neuen Höchstwert.[7] Obwohl die Windkraft nach wie vor die größten Anteile zur Nettostromerzeugung liefert, konnte die Photovoltaik mit einem Beitrag von knapp 28 TWh gegenüber dem Vorjahreszeitraum ein Plus von mehr als 11% verzeichnen. Solarenergie punktet dabei neben ihrer unbegrenzten Energieressource durch eine vergleichsweise einfache und räumlich nahe am Verbraucher befindliche Installation. Mittlerweile sind deshalb, begünstigt durch staatliche Subventionen und gesetzliche Rahmenbedingungen, kommerziell erhältliche Solarzellenmodule aus polykristallinem Silizium auch für Privathaushalte attraktiv. Darüber hinaus steht mit Organischen Solarzellen bereits eine neue, auf der Dünnschichttechnologie basierende Solarzellengeneration für die Kommerzialisierung in den Startlöchern, die das Potential mit sich bringt, den Wandel in der regenerativen Stromerzeugung durch Erschließung neuer Anwendungsbereiche weiter voranzutreiben.[8]

Organische Solarzellen stehen dabei sinnbildlich für die Anforderungen an zukünftige Solarzellengenerationen, bei denen neben neuen Anwendungsgebieten, wie beispielsweise der Integration in Hausfassaden oder Fensterfronten, Aspekte der ökologischen Nachhaltigkeit in den Fokus rücken. Dieser Perspektivwechsel zeigt sich, indem neben der effizienten Stromerzeugung geringere Energierücklaufzeiten, Fragen nach der Verfügbarkeit von Materialressourcen sowie Lösungsansätze zu Entsorgung und Recycling von Solarzellen an Bedeutung gewinnen.

An diesen Bewertungskriterien müssen sich auch die derzeit im Brennpunkt der Forschung stehenden und erstmals 2009 zur Lichtumwandlung verwendeten Perowskitsolarzellen messen lassen.[9] Sie basieren auf Organik-Metallhalogenid (OMH)-Verbindungen und gelten aufgrund ihrer außerordentlich schnellen Entwicklung als weitere vielversprechende Solarzellentechnologie. So konkurriert der aktuell bei über 25% liegende Wirkungsgrad von Perowskitsolarzellen mit dem monokristallinen Siliziumsolarzellen, deren ebenfalls im Labormaßstab gemessener Wirkungsgrad 26% erreicht.[1, 10] Im Gegensatz zu letzteren reichen für OMH-Perowskite jedoch bereits Schichtdicken von wenigen hundert Nanometern zur effizienten Stromerzeugung aus, weshalb sich dieser zur Dünnschichttechnologie gehörende Solarzellentyp durch einen verhältnismäßig geringen Materialeinsatz auszeichnet.[11] Außerdem können die Ausgangsmaterialien gelöst und aus der Flüssigphase verwendet werden, was eine kostengünstige und potentiell skalierbare Herstellung verspricht.[12] Wenngleich Perowskitsolarzellen damit einige unter dem eben erwähnten Aspekt der Nachhaltigkeit durchaus günstige Charakteristika aufweisen, enthalten effiziente OMH-Perowskite als Bindungspartner der Halogene (Brom, Iod und Chlor) das Schwermetall Blei. Die von derartig umweltschädlichen Verbindungen ausgehende Gefahr für Mensch und Natur wird im Fall von Methylammoniumbleiiodid ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, MAPbI_3) - einem der typischen OMH-Perowskite - durch dessen Instabilität gegenüber der Anwesenheit wässriger Substanzen sogar noch erhöht.[13, 14] Obwohl sich die Stabilität des MAPbI_3 -Kristallgitters durch gezieltes Einbringen zusätzlicher Atome und Moleküle, wie Caesium (Cs) oder Formamidinium (FA), verbessern lässt,[15] bleibt die gesundheitsschädliche Wirkung erhalten, da bisherige Versuche, Blei geeignet zu substituieren, an den damit einhergehenden deutlich verminderten Wirkungsgraden der Solarzellen scheiterten.[16]

Ein potentieller Ansatz, mit der für OMH-Perowskite scheinbar nicht lösbaren Problematik umzugehen, besteht in der Suche nach adäquaten alternativen Materialsystemen. Dazu braucht es zunächst geeignete Auswahlkriterien, die sich auf eine langzeitstabile, nachhaltige und für die Umwelt unbedenkliche Wirksamkeit der Solarzelle konzentrieren und gleichzeitig die vorteilhaften Attribute der OMH-Perowskite im Blick behalten.[17] Da sich letztere insbesondere in einer effizienten Stromerzeugung zeigen, müssen der hierfür verantwortliche Ladungsträgertransport und dessen grundlegende Mechanismen analysiert und besser verstanden werden. Darunter fallen sämtliche, die Erzeugung und den Transport von Ladungsträgern betreffende

Prozesse, deren nähere Untersuchung in vorherigen Studien an polykristallinen Dünnschichten untypisch große Diffusionslängen als Zeichen geringer Rekombinationsverluste offenlegte.[18] Als eine der möglichen Ursachen für derartig geringe elektrische Verluste wurden die von einer ferroelektrischen Polarisation hervorgerufenen Domänen vorgeschlagen, deren intrinsische elektrische Felder die freien Ladungsträger separieren und damit durch getrennte Transportpfade Rekombinationsverluste unterbinden.[19, 20]

Obwohl die als piezoelektrische Antwort messbaren Domänen in MAPbI_3 in das Bild eines ferroelektrischen Halbleiters passen würden, herrscht Uneinigkeit über deren Ursprung.[4, 5, 21, 22] Dabei verhindern sowohl die elektrische Leitfähigkeit als auch die Mobilität freier Gitterionen die Anwendung für ferroelektrische Isolatoren gängiger Messverfahren zum Nachweis einer Polarisation, sodass die Domänen in MAPbI_3 stattdessen auch als rein mechanische, ferroelastische Strukturen interpretiert werden.[23, 24]

Die potentiell große Bedeutung der Ferroelektrizität für die Funktionsweise der Solarzelle sowie die abweichenden Interpretationen der Domänen motivieren das im Rahmen dieser Arbeit gewählte Vorgehen zur Untersuchung der Mikrostruktur von MAPbI_3 . Mit der Charakterisierung mikrostruktureller Eigenschaften wird dabei ein für polykristalline MAPbI_3 -Dünnschichten neuer Ansatz verfolgt, den Charakter der Domänen anhand komplementärer Messtechniken zu bestimmen und dadurch ihre Natur zu entschlüsseln.

Hierzu werden geeignete Messtechniken evaluiert und diese für eine mikrostrukturelle Analyse der polykristallinen MAPbI_3 -Dünnschichten auf die entsprechenden Probengeometrien angepasst. Der erste Teil der Arbeit beschäftigt sich insbesondere mit der Möglichkeit einer orts aufgelösten Bestimmung der Kristallorientierung, um darauf aufbauend die Domänen und Kristallstruktur in MAPbI_3 zu korrelieren. Des Weiteren verfolgt die Arbeit das Ziel, die Mechanismen zur Domänenbildung in MAPbI_3 zu identifizieren und mögliche Änderungen mit Modifikationen in der Mikrostruktur abzugleichen. Schließlich ermöglichen die im mikrostrukturellen Kontext durchgeführten experimentellen Analysen von Solarzellen eine Charakterisierung des Einflusses von Domänen auf den Ladungsträgertransport sowie die Funktionsweise der Solarzelle. Damit leisten die Befunde der vorliegenden Arbeit einen wichtigen Beitrag zum besseren Verständnis des Ladungsträgertransports in Perowskitsolarzellen und stellen einen neuen Ansatzpunkt für weitere Entwicklungen im Prozess des Wandels hin zu effizienten und umweltfreundlichen Solarzellen dar.

2 Grundlegendes zur Kristall- und Mikrostruktur von MAPbI₃

Als Basis für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten experimentellen Analysen ist es zunächst notwendig, einige grundlegende Eigenschaften der Kristall- und Mikrostruktur von MAPbI₃ näher zu beleuchten. Dies geschieht im folgenden Kapitel, indem zuerst auf den Ladungsträgertransport in Perowskitsolarzellen eingegangen wird, bevor die Kristallstruktur von MAPbI₃ sowie wichtige Charakteristika der Mikrostruktur polykristalliner Dünnschichten erläutert werden.

2.1 Ladungsträgertransport in Perowskitsolarzellen

Basierend auf dem Konzept von Farbstoffsolarzellen gelang Kojima et al. im Jahr 2009 die Integration von OMH-Perowskiten in photoelektrochemische Solarzellen, die mit einem Wirkungsgrad von 3,8% den Start für eine rasante Entwicklung einer neuen Solarzellentechnologie einläuteten.[9] Begünstigt vom Wechsel zu reinen Feststoffsolarzellen erreichten OMH-Perowskitsolarzellen unter Verwendung von Methylammoniumbleiiodid innerhalb kurzer Zeit Wirkungsgrade nahe 10%.[25, 26] ehe eine Vielzahl weiterer Prozess- und Bauteiloptimierungen Wirkungsgrade von über 20% möglich machten.[27] Aktuell beträgt der höchste zertifizierte Wirkungsgrad 25,5%.[1] der diesen noch jungen Dünnschichtszellentyp zunehmend näher an die nach Shockley und Queisser berechnete maximal erreichbare Ausbeute photogenerierter Ladungsträger bringt.[28, 29] Mit Blick auf Silizium- oder Galliumarsenidsolarzellen, die bis heute in hochkristalliner Form als Maßstab für eine effiziente Erzeugung von Ladungsträgern gelten,[10] erscheint es zunächst verwunderlich, wie solch defektbehaftete, polykristalline Perowskitschichten in einer vergleichsweise kurzen Forschungsperiode derartig hohe Wirkungsgrade erreichen können.

Dabei bestechen die aus OMH-Perowskit bestehenden Dünnschichten mit einer Reihe von außergewöhnlichen optischen und elektrischen Eigenschaften,[30, 31] die, um Besonderheiten in der Kristallstruktur ergänzt,[32] die Qualität des Ladungsträgertransportes ausmachen und im Folgenden erläutert werden.

Beim zuerst verwendeten und deshalb auch als Urform betrachteten Methylammoniumbleiiodid (MAPbI₃) handelt es sich um einen direkten Halbleiter mit einer Bandlücke von $E_g = 1,6\text{eV}$. [33,

34] Die für die Absorption und Leitfähigkeit wichtige und sich nahe der Bandlücke befindende Bandstruktur wird in MAPbI₃ im Wesentlichen durch die Blei- und Iodatome bestimmt.[35, 36] Die p-Orbitale der Iodatome legen zusammen mit den s-Orbitalen der Bleiatome maßgeblich die energetische Lage des Valenzbandes fest, während die p-Orbitale der Bleiatome das Minimum im Leitungsband definieren. Die Bandlücke und der hohe Absorptionskoeffizient begründen die Absorption elektromagnetischer Strahlung aus großen Teilen des sichtbaren Wellenlängenspektrums,[30] die in einer nur mehrere hundert Nanometer dünnen MAPbI₃-Schicht eine charakteristisch rötlich-braune bis schwarze Färbung hervorruft.[31]

In Folge partieller Substitution von geeigneten, in das Perowskitkristallgitter passenden Elementen kann nicht nur die Größe der Bandlücke eingestellt und die Absorption in infrarote Spektralbereiche verschoben, sondern auch die elektrische Leitfähigkeit modifiziert werden.[37, 38, 39] Dabei weisen OMH-Perowskitkristalle aufgrund ihrer hohen statischen dielektrischen Konstanten einen nicht-exzitonischen Charakter auf,[40] sodass infolge der geringen Exziton-Bindungsenergie die photogenerierten Ladungsträger schon bei Raumtemperatur durch die thermische Energie ($E_{\text{therm}} = 26 \text{ meV}$) getrennt und in Form freier Ladungsträger vorliegen.[41] Während in reinem MAPbI₃ die Diffusionslängen von Elektronen und Löchern mit ca. 100 nm in etwa der Absorptionstiefe entsprechen,[42] können beide Ladungsträgerspezies in gemischten Perowskiten wie beispielsweise in einem um Chlor ergänzten Methylammoniumbleiodid-Kristall (MAPbI_{3-x}Cl_x) mehr als einen Mikrometer weit diffundieren.[18] Diese gesteigerten und mit einer längeren Lebensdauer der Ladungsträger einhergehenden Diffusionslängen werden über eine schon von geringen Chlor-Anteilen begünstigte Schichtmorphologie und ein Anwachsen der Kristallgrößen erklärt.[43, 44] Die damit verbundene Reduzierung von Gitterdefekten und Fehlstellen im Kristall gilt als eine der Ursachen für die vergleichsweise geringe Shockley-Read-Hall (SRH) Rekombination. Letztere führt Rekombinationsverluste auf Fehlstellen im Kristall zurück, die energetische Zustände innerhalb der Bandlücke ausbilden, über die Ladungsträger monomolekular und nicht-strahlend rekombinieren können.[45]

Obwohl die optimierte Kristallisation und Schichtmorphologie nachweislich die Funktion von Solarzellen verbessern und mindernd auf SRH-Rekombinationsverluste einwirken, lässt sich die speziell in MAPbI₃ beobachtete dynamische Entstehung von Defektdichten damit nur bedingt in Einklang bringen. So werden in MAPbI₃ und dessen Derivaten viele Vorgänge, die primär auf halbleitende Attribute sowie auf photogenerierte Ladungsträger zurückgehen, von den Auswirkungen mobiler Iodionen überlagert.[46] Dabei genügt eine Beleuchtung der Solarzelle oder das Anlegen einer elektrischen Spannung, um die geringe Aktivierungsenergie zum Verlassen des Gitterplatzes zu überschreiten, sodass Iodionen innerhalb des Kristallgitters diffundieren und eine ionische Leitfähigkeit generieren.[47] Die dadurch dynamisch herbeigeführten Gitterfehler

und Fallenzustände sind von der Schichtherstellung entkoppelt und „heilen“ selbst aus [48] oder können beispielsweise durch Passivierungsschichten kompensiert werden.[49, 50]

Neben den Verlusten über Fallenzustände unterliegen Solarzellen einer bimolekularen Rekombination, in der Elektronen aus den Leitungsbändern direkt und strahlend mit Löchern rekombinieren. Diese von der Anzahl photogenerierter Ladungsträger abhängige Art der Rekombination ist nach einer Studie von Wehrenfennig et al. in MAPbI₃ von geringerer Bedeutung als in anderen Solarzellen.[2] Einer der Erklärungsansätze für die derartige Reduzierung bimolekularer Verluste beruht auf dem Recycling von Photonen, die infolge strahlender Rekombination von OMH-Perowskiten reabsorbiert und zur Generation neuer Ladungsträger verwendet werden.[51] Außerdem ist es möglich, dass durch die schweren Blei- und Iodatome die Wirkung der Spin-Bahn-Kopplung zur Aufspaltung und Verschiebung bandlückennaher Bänder führen kann. Diese als *Rashba-Dresselhaus* benannten Effekte verbieten bestimmte Band-Band-Übergänge und können dadurch Rekombinationsverluste verhindern.[52] Ein anderer Ansatz bezieht sich auf die Existenz einer spontanen Polarisierung, die, begünstigt durch die Kristalleigenschaften von MAPbI₃, ferroelektrische Domänen im halbleitenden Kristall erzeugen könnte.[53, 54] Diese würden dann separierte Transportpfade für Elektronen und Löcher bilden und damit eine nicht-strahlende Rekombination unterdrücken.[19, 55]

Derartige Analysen zum Verständnis des Rekombinationsverhaltens erfordern spezielle experimentelle Aufbauten sowie computergestützte Berechnungen; die Auswirkungen des verlustarmen Ladungsträgertransports lassen sich darüber hinaus jedoch auch anhand der außerordentlichen Eigenschaften von OMH-Perowskiten direkt an der Funktionsweise der Solarzelle nachverfolgen. Beide Herangehensweisen wurden im Rahmen dieser Arbeit verfolgt und werden in den folgenden Kapiteln ausführlicher dargestellt.

2.2 Kristallstruktur von MAPbI₃

Die im vorhergehenden Unterkapitel dargestellten unterschiedlichen Facetten des Ladungsträgertransports in MAPbI₃ zeigen, dass die optoelektronischen Eigenschaften wesentlich von den kristallographischen und mikrostrukturellen Charakteristika des Perowskitkristalls abhängen. MAPbI₃ kristallisiert in der perowskit-typischen ABX₃-Struktur, in welcher die kationischen A- und B-Gitterplätze um den von einem Anion besetzten X-Gitterplatz ergänzt werden.[56] Dabei erfüllen die einzelnen Komponenten die beiden erforderlichen Voraussetzungen für eine stabile Kristallphase. Während sich einerseits die erforderliche Ladungsneutralität im Kristall aus der Kombination von Methylammonium- (MA, CH₃NH₃⁺) und Blei- (Pb²⁺) Kationen mit dem Iod-Anion (I⁻) einstellt, erfüllen andererseits die einzelnen Ionenradien der Elemente das an-

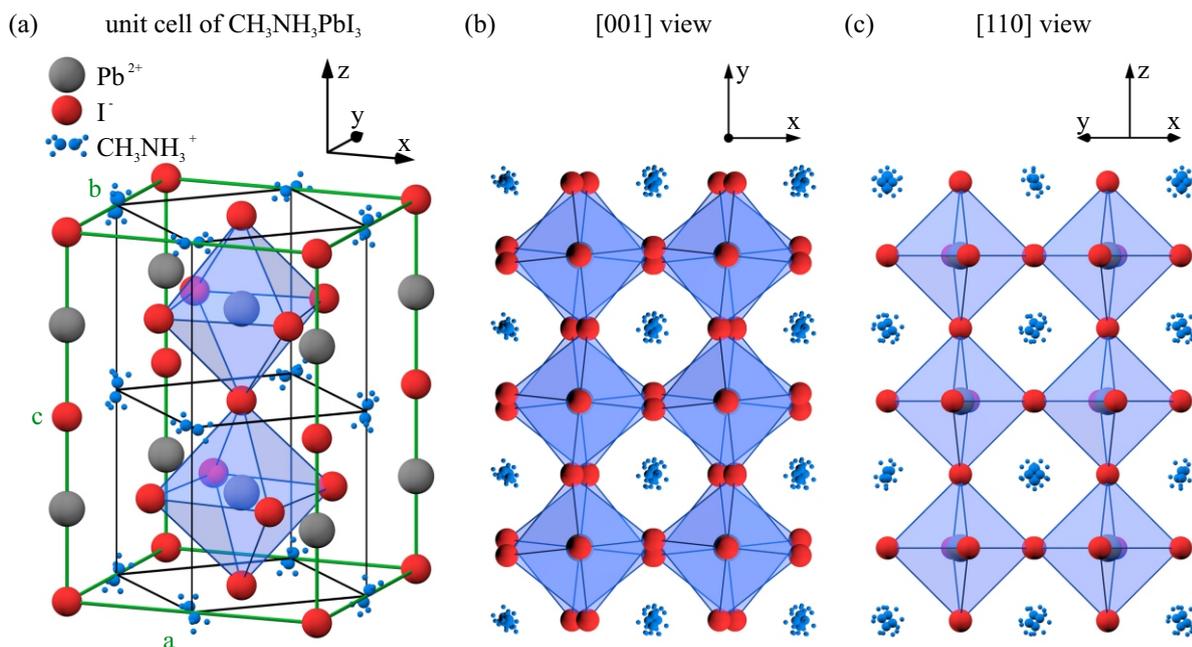


Abbildung 2.1: Kristallstruktur von MAPbI₃. (a) Die tetragonale Einheitszelle von MAPbI₃ enthält neben dem von Blei und Iod gebildeten und für Perowskite typischen Oktaeder das organische Methyammonium-Molekül. Aufgrund der Verdrehung zwischen zwei benachbarten PbI_6 -Oktaedern enthält die in grün dargestellte Einheitszelle gegenüber den in schwarz gezeichneten „quasi-kubischen“ Einheitszellen die komplette kristallographische Information. (b+c) Durch die spezifische Ausrichtung der quasi-kubischen Einheitszelle erscheint das Kristallgitter mit Blick in [001]-Richtung nahezu identisch zu dem der [110]-Richtung. Modifizierte Abbildung aus [60], veröffentlicht unter der Lizenz CC BY-SA 4.0, 2019.

hand des Goldschmidt-Toleranzfaktors abgeschätzte Kriterium für die Ausbildung einer stabilen Kristallphase.[57]

Die von Poglitsch und Weber durchgeführten Studien zur Strukturanalyse von MAPbI₃ bestätigten bereits 1987 die Existenz dreier temperaturabhängiger Kristallphasen.[58] Einer unterhalb von 162,2 K vorliegenden orthorhombischen Phase folgt eine tetragonale Kristallstruktur, die dann bei 327,4 K in eine kubische übergeht. Da sowohl die Herstellung der halbleitenden MAPbI₃-Dünnschichten als auch deren Verwendung in Solarzellen innerhalb eines Temperaturbereichs zwischen 20 °C und 100 °C stattfinden,[59] sind im Rahmen dieser Arbeit einzig die tetragonale und kubische Kristallphase von Interesse.

In der kubischen Phase besitzt die Einheitszelle eine Kantenlänge von $a_c = 6,329 \text{ \AA}$, [58] und die nachweislich hohe Kristallsymmetrie spiegelt sich in der vorliegenden $Pm\bar{3}m$ -Raumgruppe wieder.[61] Infolge mechanischer Verspannungen verzerrt sich die Einheitszelle nach dem Phasenübergang tetragonal und ihr Volumen wächst mit Kantenlängen von $a_t = b_t = 8,896 \text{ \AA}$ und $c_t = 12,637 \text{ \AA}$ um knapp das Vierfache an.[62] Die Ursache dieses deutlichen Volumenzuwachses lässt sich aus der tetragonalen MAPbI₃-Einheitszelle in Abbildung 2.1a erschließen. Um die volle

Kristallinformation abzubilden, setzt sich die in grün dargestellte Einheitszelle aus zwei oftmals als „pseudo-kubisch“ bezeichneten Einheitszellen zusammen, in welcher sich der für Perowskite charakteristische Oktaeder aus der Kombination eines in grau gefärbten, zentralen Pb-Atoms mit sechs Iodatomen formiert. Dabei sind zwei in [001]-Richtung benachbarte PbI₆-Oktaeder um die z-Achse geringfügig gegeneinander verdreht, sodass die Seitenflächen der in schwarz gezeichneten Einheitszelle um einen Winkel von 45° relativ zu den {100}-Ebenen des tetragonalen Pendants orientiert sind. Eine derartige Ausrichtung zwischen den beiden Darstellungen der Einheitszellen resultiert in einer starken Ähnlichkeit verschiedener Kristallebenen, wenn diese aus unterschiedlichen Blickrichtungen analysiert werden. So zeigt Abbildung 2.1b einen Ausschnitt des Kristallgitters in [001]-Richtung, aus dem ersichtlich wird, dass die Zwischenräume innerhalb der verdrehten PbI₆-Oktaederstrukturen vom organischen Methylammonium-Molekül besetzt sind. Betrachtet man das in Abbildung 2.1c dargestellte MAPbI₃-Kristallgitter mit Blick auf dessen (110)-Ebene, erscheinen die Anordnungen der Kristallkomponenten nahezu identisch zu denen der (001)-Ansicht. Die kristallographischen Unterschiede sind dabei so gering, dass es energiereicher Röntgenstrahlung bedarf, um diese innerhalb von Strukturanalysen sichtbar zu machen.[63]

Die in Abbildung 2.1 der Einfachheit halber mit zufälligen Orientierungen eingezeichneten Methylammonium-Moleküle können prinzipiell frei um die eigene Achse rotieren und besitzen infolge ihres asymmetrischen Aufbaus ein intrinsisches Dipolmoment.[64] Mehrere Studien weisen allerdings darauf hin, dass bei Raumtemperatur (mehrere) feste Ausrichtungen wahrscheinlich sind, zwischen denen die Kationen wechseln können.[65, 66] Obwohl Methylammonium (MA) durch die Lage seines höchstbesetzten Molekülorbitals (engl. highest occupied molecular orbital, HOMO) und des niedrigst unbesetzten Molekülorbitals (engl. lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) die Lagen von Valenz- und Leitungsband nicht wesentlich beeinflusst,[35] konnten Breternitz et al. vor kurzem eine für die Kristalleigenschaften wichtige Bedeutung des organischen Moleküls nachweisen.[67] Unter Verwendung hochauflösender Röntgenbeugung gelang es ihnen, die Interaktion zwischen Methylammonium und dem anorganischen Kristallgitter als wesentliche Ursache für eine messbare Auslenkung der Iodatome zu identifizieren. Die daraus resultierende Symmetriebrechung löst die in der Literatur existierenden widersprüchlichen Auslegungen zugunsten einer in MAPbI₃ vorliegenden nicht-zentrosymmetrischen Einheitszelle (polare Raumgruppe *I4cm*).

Die innerhalb eines Kristalls auftretenden Symmetrien bestimmen dessen fundamentale Materialeigenschaften und ermöglichen die Kategorisierung in eine der insgesamt 32 Kristallklassen.[68] Symmetrien prägen dabei nicht nur die Form der Bandstruktur oder die Qualität des Ladungsträgertransports, sondern können in manchen Kristallen auch eher selten vorkommende Merkmale hervorrufen. So kommt der Nachweis einer nicht-zentrosymmetrischen Einheitszelle einer fehlen-

den Inversionssymmetrie gleich, die MAPbI₃ in eine von 20 Kristallklassen hebt, in denen polare Achsen innerhalb der Einheitszelle entstehen können. Polare Achsen verhindern also im Umkehrschluss ein kongruentes Abbilden der Einheitszelle bei Inversion und sind charakteristisch für Piezoelektrizität.

Piezoelektrische Kristalle zeichnen sich dadurch aus, dass sich Atome innerhalb der Einheitszelle unter einer von außen und entlang der polaren Achse angelegten mechanischen Kraft verschieben, wodurch sich eine elektrische Polarisierung ausbildet, die Aufladungen an den zur polaren Achse orthogonal ausgerichteten Kristallfacetten erzeugt (*piezoelektrischer Effekt*). Umgekehrt induziert ein externes elektrisches Feld entlang der polaren Achse mechanische Verformungen des Kristalls (*inverser piezoelektrischer Effekt*).

Bleibt die Polarisierung auch ohne Einwirkung äußerer Kräfte bestehen, bildet sich innerhalb des Kristalls ein elektrisches Feld, das durch eine Aufladung von Kristalloberflächen infolge von Ladungsträgeransammlungen kompensiert wird. Da die Polarisierung auf Temperaturänderungen reagiert, entstehen in diesen pyroelektrischen Kristallen kurzzeitige Potentialdifferenzen, die entsprechende Änderungen der Oberflächenladungen induzieren und auf diese Weise Ausgleichsströme hervorrufen. Letztere sind in einem Pyroelektrikum so lange messbar, bis sich das Gleichgewicht wieder eingestellt hat. Von den 20 Kristallklassen, die Piezoelektrizität zulassen, gehören nur zehn der Klasse der Pyroelektrika an.

Unter pyroelektrischen Materialien besitzen einige eine permanente spontane Polarisierung P_S , die mindestens zwei unterschiedlich ausgerichtete Zustände annehmen und zwischen denen mithilfe eines von außen angelegten, ausreichend starken elektrischen Feldes gewechselt werden kann. Beide Merkmale sind klassische Charakteristika von *Ferroelektrizität*. Abbildung 2.2 fasst die Kennzeichen von Piezo-, Pyro- und Ferroelektrika schematisch zusammen und verdeutlicht, dass die für ferroelektrische Kristalle ebenso anzutreffenden pyro- und piezoelektrischen Attribute umgekehrt nicht automatisch gelten und nur in wenigen Fällen zutreffen mögen. Die in Ferroelektrika vorzufindende spontane Polarisierung kann entweder durch die spezifische Anordnung elektrischer Dipole entstehen oder durch eine innerhalb der Einheitszelle auftretende Verschiebung von Atomen ausgelöst werden.[68] Letztere ist vor allem in bekannten keramischen Isolatoren wie Bariumtitanat (BaTiO₃) oder Blei-Zirkonat-Titanat (Pb(Zr,Ti)O₃, PZT) für die Bildung einer spontanen Polarisierung verantwortlich, in denen das Zentralatom relativ zu den Nachbaratomen, die den Perowskitoktaeder bilden, verschoben ist.[70, 71]

In MAPbI₃, das ebenfalls in der typischen Perowskitstruktur kristallisiert, ist der experimentelle Nachweis einer spontanen Polarisierung im Gegensatz zu ferroelektrischen Isolatoren ungleich schwerer. Aufgrund seiner intrinsischen Leitfähigkeit, die um eine Photoleitfähigkeit und eine Mobilität von Ionen ergänzt wird, ist es nicht möglich, Ferroelektrizität in MAPbI₃ mithilfe des Schaltens zwischen den unterschiedlichen Polarisationszuständen in einem elektrischen Feld

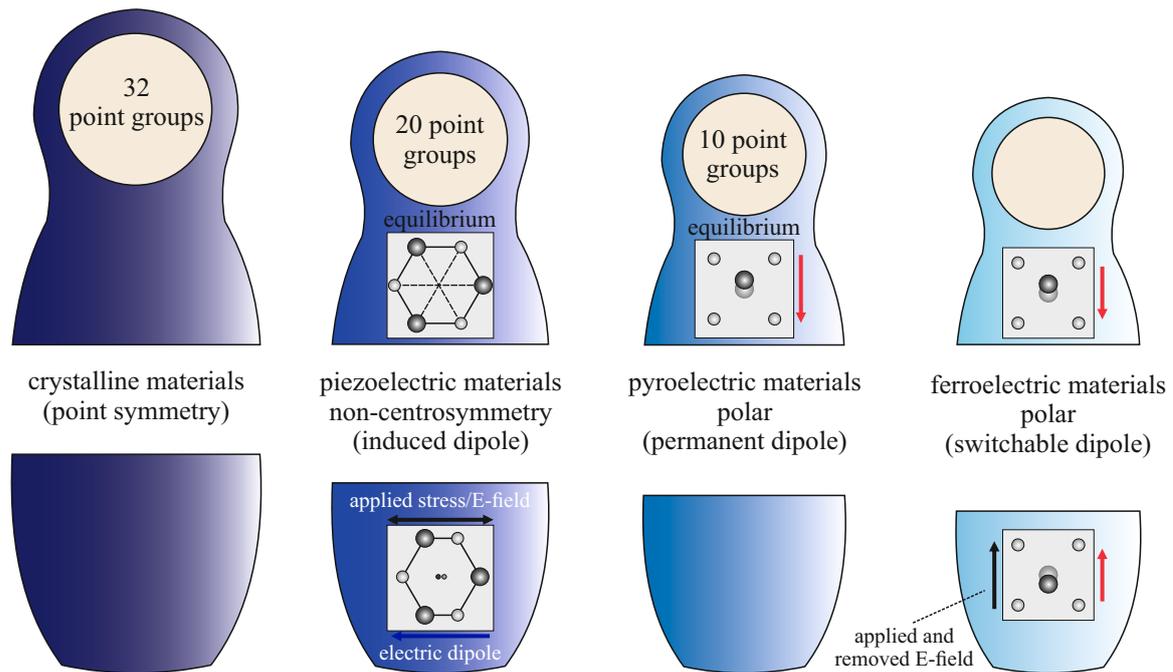


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Kristallklassen mit Fokus auf piezo-, pyro- und ferroelektrische Materialien, bei denen die jeweiligen Symmetrieelemente über die spezifischen Eigenschaften entscheiden. Modifizierte Abbildung aus [69]. Mit freundlicher Genehmigung von American Ceramic Society Inc., Copyright, 2020.

nachzuweisen.[72] Dieses Schalten wird üblicherweise anhand entsprechender Hysteresekurven dokumentiert, in denen sich charakteristische Polarisationsverläufe in Abhängigkeit des angelegten elektrischen Feldes ausbilden.[73]

Wird dieses Verfahren auf MAPbI₃ übertragen, induzieren schon vergleichsweise geringe elektrische Feldstärken hohe Ströme, die in deren rascher thermischer Zerstörung enden. Da sich dieses an isolierenden Ferroelektrika etablierte Charakterisierungsverfahren nicht auf OMH-Perowskite transferieren lässt, herrscht bis heute in der wissenschaftlichen Gemeinschaft Uneinigkeit über die Existenz einer ferroelektrischen Polarisation in diesem Material.

Zusätzlich wird der experimentelle Nachweis einer Polarisation in MAPbI₃ von einigen Degradationsmechanismen erschwert. So überlagern die im Zuge von Beleuchtung und elektrischer Spannung aktivierten Iodionen nicht nur Effekte, die beispielsweise Hinweis auf eine Polarisation gäben, sondern führen im ungünstigsten Fall irreparable Schäden im Kristallgitter herbei. Obwohl es mittlerweile als erwiesen gilt, dass die während der Charakterisierung entstehenden Gitterdefekte in OMH-Perowskiten ausheilen und Iodionen unter gewissen Voraussetzungen an die entsprechenden Gitterplätze zurückkehren können,[48] bleibt oftmals der MAPbI₃-Kristall infolge permanenter Fehlstellen und einer über die Charakterisierung entstehenden Phasenseparation im stöchiometrischen Ungleichgewicht zurück.[74] Die am Ende einer Messreihe

dokumentierten Daten müssen dann nicht zwangsläufig den Zustand des Kristalls zu Beginn der Messung oder dessen eigentliche Charakteristika dokumentieren.

Die Problematik der Probendegradation beschränkt sich bei MAPbI₃ allerdings nicht nur auf die thermische Zerstörung infolge hoher elektrischer Ströme oder auf die Phasenseparation aufgrund diffundierender Iodionen. Sie tritt ebenso auf, wenn MAPbI₃ in Kontakt mit Wasser kommt. Dabei kann bereits eine hohe Luftfeuchtigkeit den Start eines rasch verlaufenden Zersetzungsprozesses initiieren, in dem neben Iodwasserstoff (HI) und Methylamin (CH₃NH₂) reines PbI₂ entsteht.[19] Um dieser Form der Degradation vorzubeugen, sollten MAPbI₃-Proben nicht nur permanent unter inerter Stickstoff-Atmosphäre gelagert, sondern mit Blick auf eine korrekte Beurteilung der Kristalleigenschaften auch unter Schutzgas charakterisiert werden. Änderungen in der Mikrostruktur der polykristallinen MAPbI₃-Schichten sind dabei Indikatoren für aufgetretene Degradation.

2.3 Mikrostruktur polykristalliner Dünnschichten

Im Kontext dieser Arbeit wird der Begriff der *Mikrostruktur* in erster Linie für die Beschreibung der Morphologie einer polykristallinen Dünnschicht verwendet. Dabei richtet sich der Fokus zunächst auf die individuelle Struktur, die neben der Korngröße und Kornorientierung die Gestalt des Kornes und dessen Korngrenzen beinhaltet. Darüber hinaus impliziert der Ausdruck eine mikroskopische Charakterisierung der Dünnschicht, in der vor allem potentielle, als Texturierung bezeichnete Vorzugsorientierungen thematisiert und in Relation zu optoelektronischen Eigenschaften gesetzt werden. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten mikrostrukturellen Analysen an polykristallinen Dünnschichten schließen deshalb die Betrachtung von Effekten ein, die aus der in Abschnitt 2.2 beschriebenen Kristallstruktur und deren Symmetrien entstehen.

Um die mikrostrukturellen Attribute einer Probe untersuchen zu können, sind neben den materialspezifischen kristallographischen Informationen grundlegende Kenntnisse über die geeignete Beschreibung von kristallinen Objekten erforderlich. So ist ein Kristall als „anisotroper homogener Körper“ definiert,[75] dessen Bausteine eine sich in drei Dimensionen ausbreitende, periodische Abfolge bilden und der anhand seines um die jeweiligen Atome und Moleküle ergänzten Raumgitters näher beschrieben werden kann. Dabei sind einzelne Gitterpunkte über Gittergeraden innerhalb eines Koordinatensystems erreichbar, deren Richtung das Zahlentriple $[uvw]$ abbildet. Außerdem ist die Lage von Gitterebenen (Netzebenen) über die *Miller'schen Indizes* (hkl) festgelegt, bei denen es sich um „das kleinste ganzzahlige Vielfache der reziproken Achsenabschnitte“ handelt,[76] die aus den Schnittpunkten zwischen Gitterebenen und Koordinatensystem hervorgehen. Miller'sche Indizes eignen sich deshalb dazu, kristallographische Informationen zu transportieren und somit beispielsweise die zu einer Netzebene gehörenden

Kristallbausteine zuzuordnen. Derartige Zuordnungen erleichtern dann die Identifikation von energetisch günstigen Kristallflächen, an denen das Kornwachstum bevorzugt stattfindet und die den Kristall zur Umgebung abgrenzen.

Eine derartige durch Stapelung von Netzebenen vorangetriebene Kristallbildung gilt unabhängig von der Probengeometrie als fundamentales Wachstumsprinzip.[77, 78] Es ist damit selbst auf die Entstehung polykristalliner Dünnschichten anwendbar, wodurch einzelne Körner einen hohen Grad an Kristallinität erhalten können. Im Gegensatz zu Einkristallen besitzen Dünnschichten allerdings ein hohes Aspektverhältnis, sodass die parallel zum Substrat in x- und y- Richtung definierten, lateralen Dimensionen der Proben gegenüber der z-Richtung um ein Vielfaches erhöht sind. Das kann zu anisotropen mechanischen Verspannungen führen, die gemeinsam mit der Oberflächenrauheit und Grenzflächenenergie des darunterliegenden, im Vergleich zur Dünnschicht deutlich dickeren Substrats, auf die Keimbildung und die Wachstumodynamik einwirken.[79, 80] Da sich die einzelnen, oftmals aus verschiedenen Keimzentren entstandenen Kristalle gegenseitig beeinflussen werden diese Kräfte um weitere Beiträge ergänzt, wenn Körner miteinander in Kontakt kommen. Dann hängen Form, Größe und Orientierung eines Kornes zusätzlich vom Einfluss nächster Nachbarn ab, deren Wachstum sich fortsetzt, sollten sie eine vergleichsweise vorteilhafte Korngrenzenenergie aufweisen.[81]

Obwohl Kristalle oftmals als ideale Abfolge der einzelnen Gitterbausteine betrachtet werden, unterliegen sie in der Realität, unabhängig von der Art ihrer Herstellung, einer gewissen Anzahl von Kristallbaufehlern. Diese sind selbst in hochreinen und unter großem Energieaufwand hergestellten Kristallen nicht vollständig zu eliminieren und gehen im Allgemeinen auf diverse Ursachen zurück. Prinzipiell unterscheidet man zwischen Punkt-, Linien- und Flächendefekten, die sich in unterschiedlicher Weise auf die Mikrostruktur auswirken.[82, 83] Punktdefekte treten beispielsweise infolge von Verunreinigung durch in den Kristall integrierte Fremdatome auf. Dadurch ändern sie nicht nur lokal das Kristallgitter, sondern können zu makroskopisch messbaren Veränderungen beitragen, worauf das Prinzip der gezielten Dotierung halbleitender Kristalle beruht.[84] Des Weiteren kann es in Mischkristallen, die wie MAPbI_3 aus mehreren Komponenten bestehen, zu lokalen Phasenseparationen oder Unregelmäßigkeiten in der Elementverteilung kommen.[85] In Leerstellen bildet sich eine als Fehlordnung bezeichnete und ebenfalls bei MAPbI_3 anzutreffende Variante dieses Defekttyps.[86, 83] Dabei können die von ihrem Gitterplatz gelösten Atome entweder Zwischenstellen im Kristall belegen oder zur Oberfläche diffundieren. Letzteres führt in MAPbI_3 zu der bereits beschriebenen ionischen Leitfähigkeit. Mit der Zwillingsbildung tritt in MAPbI_3 ein Flächendefekt auf, der von Rothmann et al. mittels energiereicher Elektronenstrahlung in Form von Zwillingsdomänen experimentell nachgewiesen wurde.[87] Bei einem Zwilling handelt es sich im Allgemeinen um „eine gesetzmäßige Verwachsung von Kristallbereichen gleicher Art, die symmetrisch zueinander angeordnet sind“.[83] Die

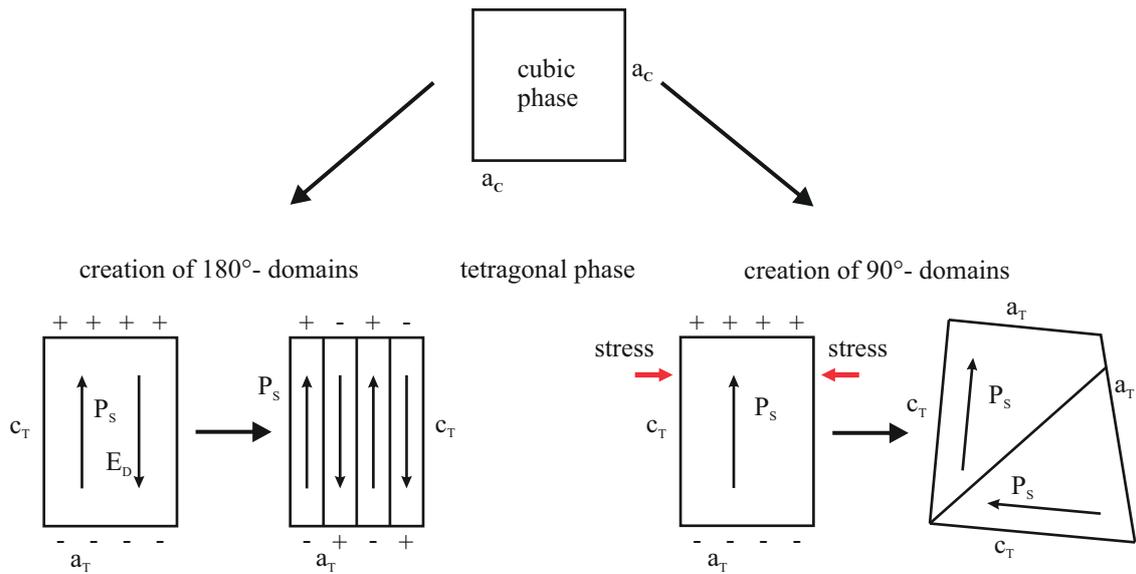


Abbildung 2.3: Mögliche Domänentypen in einem tetragonalen Ferroelektrikum. Aus der paraelektrischen, kubischen Phase können nach dem Unterschreiten der Curie-Temperatur zwei unterschiedliche Arten von Domänentypen entstehen. Links: In 180°-Domänen ist die spontane Polarisation antiparallel angeordnet, wodurch sich starke Depolarisationsfelder reduzieren lassen. Rechts: Unter dem Einfluss mechanischer Spannungen können sich 90°-Domänen bilden, die damit sowohl elektrostatische Aufladungen als auch mechanische Verspannungen kompensieren. Modifizierte Abbildung aus [89]. Mit freundlicher Genehmigung von IOP Publishing, Copyright, 1998.

oftmals in polykristallinen Dünnschichten beobachteten Strukturen sind zum einen Anzeichen für von außen wirkende mechanische Spannungen, die beispielsweise während der Kristallisation infolge unterschiedlicher Ausdehnungskoeffizienten zwischen Substrat und Kristall auf die Körner einwirken.[88] Zum anderen weisen sie auf interne mechanische Verspannungen hin, die in nicht-zentrosymmetrischen Proben entstehen können, wenn sich der Kristall beim Abkühlen aufgrund eines Phasenübergangs von einer paraelektrischen, unpolaren Phase hoher Kristallsymmetrie in eine polare ferroelektrische Kristallstruktur geringerer Symmetrie verzerrt.[89] Aufgrund der fehlenden Zentrosymmetrie ist die Verformung der Einheitszelle unterhalb der materialspezifischen und als Curie-Temperatur T_C bezeichneten Übergangstemperatur mit der Ausbildung einer spontanen Polarisation entlang einer polaren Achse verbunden. Diese korreliert in tetragonalen Perowskitkristallen mit der c -Achse der Einheitszelle und induziert im Kristall Oberflächenladungen, aus denen elektrische, der Polarisation entgegenwirkende Depolarisationsfelder E_D entstehen. Trotz ihrer polarisationskompensierenden Wirkung kann die Stärke dieser elektrischen Felder energetisch ungünstige Zustände annehmen. Da in Ferroelektrika mindestens zwei unterschiedliche Polarisationszustände auftreten können, reagieren die Kristalle mit der Bildung von Domänen, bei denen es sich um Bereiche gleicher Polarisationsausrichtung handelt.

Das Schema aus Abbildung 2.3 veranschaulicht die unterschiedlichen Domänenarten, die ein kubischer Kristall annehmen kann, wenn er durch Abkühlung unter T_C in seine polare, tetragonale Phase übergeht. Ist die Polarisation zwischen benachbarten Domänen antiparallel ausgerichtet, bilden sich zur Minimierung der Depolarisationfelder 180° -Domänen aus, die jeweils durch Domänenwände voneinander getrennt werden. Vor allem innerhalb polykristalliner Dünnschichten addieren sich zu den beim Phasenübergang entstehenden internen Verspannungen die oben bereits diskutierten von außen wirkenden mechanischen Kräfte, sodass die Bildung von 90° -Domänen energetisch vorteilhafter wird.[90, 91] Dann steht die Polarisation zwischen benachbarten Domänen orthogonal, wodurch Depolarisationsfelder und mechanische Verspannungen gleichermaßen reduziert werden können. Kommen 90° -Domänen vor, erzeugen sie häufig lamellare Zwillingsdomänen,[92] aus denen unter Kenntnis der Kristallphase Rückschlüsse auf die Kristallorientierung gezogen werden können.

Obwohl derartige Zwillingsdomänen in MAPbI_3 -Dünnschichten auch mithilfe des inversen piezoelektrischen Effekts nachgewiesen wurden und deshalb im Einklang zur nicht-zentrosymmetrischen Einheitszelle und einer detektierten Pyroelektrizität stehen,[4, 5, 93] herrscht über ihre ferroelektrische Natur keinesfalls Einigkeit. Aufgrund der in Kapitel 2.2 bereits erörterten Herausforderungen, Ferroelektrizität an MAPbI_3 nachzuweisen, werden die Zwillingsdomänen oftmals als rein mechanische Zustände spontaner Deformation interpretiert.[23, 24] Sie bilden sich ähnlich zur spontanen Polarisation unterhalb der Curie-Temperatur aus und gehen auf kleine atomare Verschiebungen innerhalb des Kristallgitters zurück.[94, 95] Analog zur Ferroelektrizität sind sie von außen mithilfe einer ausreichend großen mechanischen Spannung veränderbar und werden deshalb als ferroelastische Domänen bezeichnet.[96] Da das Auftreten von Ferroelektrizität eng mit Ferroelastizität in Verbindung steht und beide Phänomene sowohl auf kristall-interne Verspannungen als auch auf externe mechanische Kräfte reagieren, sind sie schwer voneinander zu trennen.

Um zur Klärung dieser bislang ungelösten Unstimmigkeiten hinsichtlich der Art der Zwillingsdomänen beizutragen, erfolgt in der vorliegenden Arbeit eine detaillierte Analyse der Mikrostruktur, anhand der - basierend auf komplementären Messverfahren - unterschiedliche Facetten der polykristallinen MAPbI_3 -Dünnschicht beleuchtet werden. Da Ferroelektrizität und Domänenbildung untrennbar mit der Kristallstruktur sowie den Beschaffenheiten der Probe verbunden sind, eignet sich das aus der Charakterisierung entstandene Bild der Mikrostruktur, die einzelnen, scheinbar widersprüchlichen Attribute darin einzuordnen.

3 Messtechniken zur Mikrostrukturanalyse

Nachdem im vorhergehenden Kapitel mit dem Ladungsträgertransport in Perowskitesolarzellen, der Kristallstruktur von MAPbI_3 sowie der Mikrostruktur polykristalliner Dünnschichten die für die Arbeit essenziellen Grundlagen dargelegt wurden, schließt sich im folgenden Kapitel eine kurze Beschreibung von zur Analyse der Mikrostruktur geeigneten Messtechniken an. Im Einzelnen erläutert werden die Rasterkraftmikroskopie mit ihren beiden Sonderformen Kelvin-Sonde-Kraftmikroskopie und Piezoantwort-Kraftmikroskopie, die Röntgendiffraktometrie und die Rasterelektronenmikroskopie einschließlich der Elektronenrückstreubeugung.

3.1 Rasterkraftmikroskopie

Die Rasterkraftmikroskopie (engl. atomic force microscopy, AFM) ist ein bildgebendes Messverfahren zur Charakterisierung von Oberflächeneigenschaften im Nano- und Mikrometerbereich.[97] Zur Untersuchung der Oberflächenbeschaffenheit (Topographie) wird mit einer am äußeren Ende eines Auslegerarms (engl. cantilever) befestigten Messspitze die Probe abgerastert und dabei die Kräfte zwischen Spitze und Probe gemessen. Auf Basis dieses Messprinzips lassen sich Strukturen mit einer vertikalen und lateralen Auflösung im Sub-Nanometerbereich darstellen.[98, 99] Abbildung 3.1 zeigt eine schematische Darstellung einer AFM-Topographiemessung, bei der die aus der Interaktion zwischen Spitze und Probe resultierenden Bewegungen des Cantilevers mittels eines von der Rückseite des Cantilevers reflektierten Laserstrahls auf einer Quadrantendiode detektiert werden. Die Anordnung der vier Photodioden ermöglicht eine selektive Bestimmung der Auslenkungsrichtung und -stärke des Cantilevers: so lassen sich Verbiegungen (engl. deflections) senkrecht zur Probenoberfläche über die Verstärkung des Differenzsignals zwischen den beiden oberen und den beiden unteren Photodioden auflösen. Verdrehungen (engl. torsions) des Cantilevers können über die Verstärkung des Differenzsignals der beiden linken und rechten Photodioden detektiert werden.

Die Wahl zwischen einem statischen oder dynamischen Messmodus zur Untersuchung der Topographie orientiert sich an den Oberflächeneigenschaften der Probe und entscheidet, in welcher Weise die Probe abgetastet und das Signal der detektierten Cantileververbiegungen weiterverarbeitet wird. Im statischen *Kontaktmodus* wird die Spitze im permanenten Kontakt mit der Probenoberfläche und mit einer konstanten Kraft über die Probe bewegt.[100] Letztere

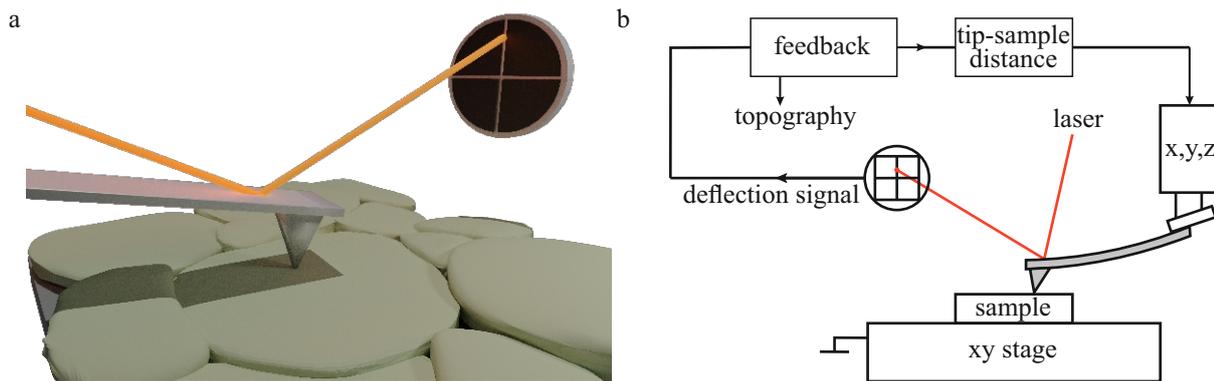


Abbildung 3.1: (a) Darstellung einer AFM-Topographiemessung. Die interagierenden Kräfte zwischen der Spitze und der Probe führen zu Auslenkungen des Cantilevers, die mithilfe eines von der Rückseite des Cantilevers reflektierten Laserstrahls auf einer Vier-Quadrantendiode detektiert werden. (b) Schematischer Aufbau eines Rasterkraftmikroskops. Neben dem Laser und der Photodiode zur optischen Detektion der Cantileverauslenkung beinhaltet der Messaufbau eine Steuer- und Nachregelung, aus der das Höhenprofil der Probe ausgelesen wird.

lässt sich über die Verbiegung des Cantilevers bestimmen, da dieser, gleich einer Blattfeder, eine spezifische Federkonstante und Resonanzfrequenz besitzt. Die im schematischen Messaufbau eines Rasterkraftmikroskops in Abbildung 3.1b als Feedback bezeichnete Steuereinheit gleicht die gemessene Verbiegung des Cantilevers mit dem voreingestellten Sollwert ab. Bei Bedarf justiert ein Piezoröhre Scanner den erforderlichen Abstand zwischen Spitze und Probe in z-Richtung (d.h. senkrecht zur Probenoberfläche) nach, sodass die Verbiegung des Cantilevers und damit die Kraft zwischen Spitze und Probe während des Ab tastens der Oberfläche konstant bleibt. Das Oberflächenprofil der Probe wird im Kontaktmodus deshalb aus der Nachregelung des Piezoröhre Scanners extrahiert.

Im Gegensatz zum Kontaktmodus wird im dynamischen *Tappingmodus* der Cantilever nahe seiner Resonanzfrequenz zu Oszillationen angeregt und die Spitze befindet sich innerhalb einer Schwingung nur kurz im Kontakt mit der Probe.[101] Dabei entspricht eine vorgegebene Schwingungsamplitude während des Abrasterns der Probenoberfläche einem gewissen Abstand zwischen der Spitze und der Probe. Änderungen in der Topographie modifizieren diesen Abstand, sodass die auf die Messspitze wirkenden Kräfte Veränderungen in der Schwingungsamplitude hervorrufen. Das Nachregeln des Piezoröhre Scanners in z-Richtung zur Wiederherstellung der voreingestellten Schwingungsamplitude wird im Tappingmodus als Höhenprofil der Probenoberfläche ausgegeben.

Die Vorteile des Tappings liegen in den kurzen Berührungen zwischen Spitze und Probe, die im Vergleich zum Kontaktmodus den Einfluss der auf die Probe wirkenden Kräfte reduzieren. Dadurch eignet sich das Tapping besonders zur schonenden Charakterisierung weicher Proben.

Das Abtasten der Probenoberfläche erfolgt über den mit dem Cantilever verbundenen Piezoröhrenscanner durch dessen Auslenkungen in x- und y-Richtung. In Kombination mit der Nachregelung in z-Richtung entsteht somit eine in jedem Bildpixel hinterlegte Höheninformation der Probe. Das Nachregeln des z-Piezos unterliegt einer gewissen zeitlichen Verzögerung, weshalb an Proben mit steilen Oberflächenflanken Messartefakte in Form von verwaschenen Konturen oder Beschädigungen an Spitze oder Probe auftreten können. Diese Art von Messfehlern kann sowohl durch die individuelle Auswahl geeigneter Scan-Parameter (Bildgröße, Bildpixelanzahl und Messgeschwindigkeit) als auch durch die Optimierung der Signalverstärkung in der Steuereinheit reduziert werden.

Neben den optimierten Messeinstellungen zählt die Vermeidung von Probenkontamination und -degradation zu den wichtigen Voraussetzungen einer gelungenen Abbildung der Oberflächenbeschaffenheit. Um unerwünschte Probenveränderungen durch Sauerstoff oder Luftfeuchte zu vermeiden, kann die Probe entweder lokal mit einem Schutzgas umspült oder der gesamte Messaufbau in eine mit Schutzgasatmosphäre befüllte Handschuhbox (engl. glovebox) verlegt werden. Diese optimierten Messbedingungen sind vor allem dann von Bedeutung, wenn die Topographiemessung als Basis für eine Vielzahl weiterer Messverfahren genutzt wird, um sowohl mechanische als auch elektrische Eigenschaften der Probe zu bestimmen.

3.1.1 Kelvin-Sonde-Kraftmikroskopie

Die Kelvin-Sonde-Kraftmikroskopie (engl. Kelvin Probe Force Microscopy, KPFM) ist ein gängiges, auf der Rasterkraftmikroskopie basierendes elektrisches Messverfahren zur orts aufgelösten Bestimmung von Kontaktpotentialdifferenzen (engl. contact potential difference, CPD), [102] aus denen Oberflächenpotentiale, [103] Fermi-Energien [104] und elektrostatische Aufladungen der Probenoberfläche berechnet werden können. [105] Dabei wird das Prinzip der Kelvin-Methode genutzt, in der sich bei elektrischem Kontakt zweier metallischer oder halbleitender Kondensatorplatten eine Kontaktpotentialdifferenz als Oberflächenpotential zwischen den Platten einstellt. [106] Grund dafür sind die vom Material geringerer ins Material höherer Austrittsarbeit wandernden Elektronen, die eine Differenz in den Fermi-Energien ausgleichen. Für die Kontaktpotentialdifferenz gilt:

$$-e \cdot CPD = \Phi_{\text{tip}} - \Phi_{\text{sample}} \quad (3.1)$$

wobei e die Elementarladung und Φ die jeweiligen Austrittsarbeiten von Spitze und Probe repräsentieren. [107]

Die Quantifizierung der Kontaktpotentialdifferenz erfolgt über ein externes Potential, welches das Oberflächenpotential auf Null reduziert. [107] Die für diese Arbeit verwendete KPFM-

Methode zur Bestimmung der Kontaktpotentialdifferenz basiert auf einer im Tappingmodus durchgeführten Topographiemessung.[108] In der frequenzmodulierten KPFM (FM-KPFM) wird der Gradient der elektrischen Kraft zwischen Spitze und Probe untersucht und dabei dem mit der Frequenz ω_0 oszillierenden Cantilever eine AC-Spannung V_{AC} der Frequenz $\omega_m \ll \omega_0$ aufmoduliert. Treten nun Kontaktpotentialdifferenzen zwischen der elektrisch leitfähigen Spitze und der Probe auf, entstehen in der Cantileverschwingung Seitenbanden bei Frequenzen $\omega_0 \pm \omega_m$, die mithilfe von Lock-In-Verstärkern detektiert werden.[109] Eine zusätzliche DC-Spannung V_{DC} reguliert diese Seitenbanden auf Null und ermöglicht eine Quantifizierung der Kontaktpotentialdifferenz sowie deren orts aufgelöste Korrelation mit der Topographie in jedem Bildpunkt. Durch eine KPFM-Messung an einer Referenzprobe mit definierter Austrittsarbeit lässt sich die Kontaktpotentialdifferenz der Probe absolut bestimmen. Im Rahmen der Arbeit wurde dazu eine Referenz aus Graphit (highly oriented pyrolytic graphite, HOPG) mit einer Austrittsarbeit von $\Phi_{\text{HOPG}} = 4,4 \text{ eV}$ verwendet.[110]

Die Detektion des Kraftgradienten ermöglicht in der FM-KPFM eine hohe laterale Auflösung von bis zu wenigen zehn Nanometern,[109] die im Wesentlichen durch den Spitzenradius bestimmt und von der Interaktion zwischen Spitze und Probe abhängig ist. Es gilt allerdings zu beachten, dass eine ausreichend hohe energetische Auflösung Spannungen von mehreren Volt benötigt. Diese wiederum können zum einen Messartefakte durch eine verstärkte Interaktion zwischen KPFM- und Topographiesignal begünstigen und zum anderen in halbleitenden oder ionisch leitenden Materialien Bandverbiegungen bzw. Probendegradierung hervorrufen.[111]

3.1.2 Piezoantwort-Kraftmikroskopie

Speziell für die Charakterisierung der in Kapitel 2.3 thematisierten Domänen eignet sich die Piezoantwort-Kraftmikroskopie (engl. piezoresponse force microscopy, PFM), mit der, ebenso auf der Rasterkraftmikroskopie basierend, die Untersuchung von piezoelektrischen Eigenschaften einer Probe möglich wird.[113] Aufgrund der hohen Auflösung von wenigen Nanometern und dank einer vergleichsweise unkomplizierten Probenpräparation gilt PFM heute als eine wichtige Charakterisierungsmethode in der Analyse ferroelektrischer Materialien.[114, 115, 116] PFM bedient sich des inversen piezoelektrischen Effekts, indem eine von außen zwischen Spitze und Probe angelegte Wechselspannung V_{AC} mechanische Verformungen als Probenantwort hervorruft. Abbildung 3.2 zeigt diese piezoelektrische Antwort, wobei die periodische Anregung in Form einer sinusartigen Spannung $V_{AC} = V_0 \cdot \sin(\omega t)$ erfolgt und die spontane Polarisation \vec{P}_S innerhalb der ferroelektrischen Domänen nach unten zeigt. Für $\omega t = 0, \pi, 2\pi, \dots$ ist $V_{AC} = 0$ und die Probe befindet sich ohne mechanische Deformation im Gleichgewicht. Verläuft das aus der Anregung resultierende elektrische Feld \vec{E} parallel zu \vec{P}_S , dehnt sich die Probe aus, während

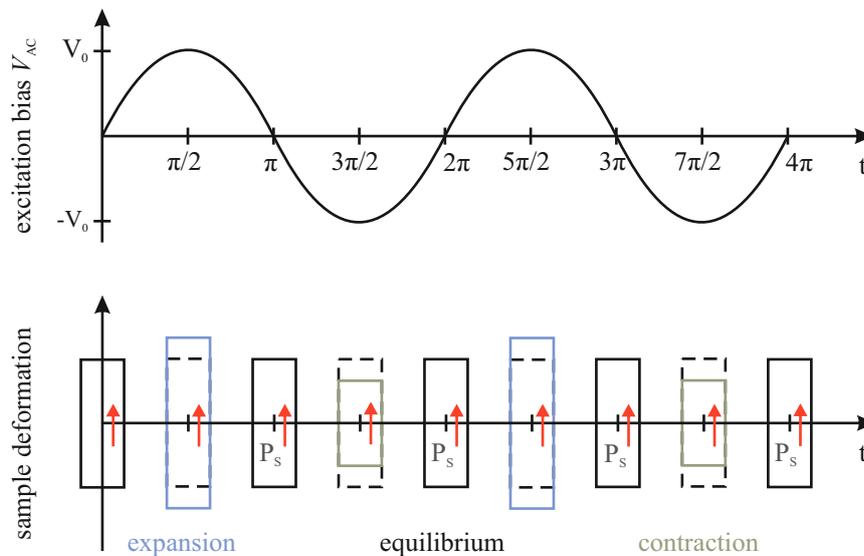


Abbildung 3.2: Funktionsprinzip einer PFM-Messung an einer ferroelektrischen Probe mit einheitlicher Ausrichtung der Polarisation nach oben. Durch die periodische Anregung der sinusförmigen Wechselspannung führt der inverse piezoelektrische Effekt zu periodischen, mechanischen Verformungen der Probe. Relativ zur Gleichgewichtslage dehnt sich die Probe bei parallel zur Polarisation \vec{P}_s ausgerichteter Anregung aus und zieht sich bei antiparalleler Orientierung zusammen. Modifizierte Abbildung aus [112], Copyright Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2021.

eine antiparallele Ausrichtung ein Zusammenziehen zur Folge hat. Die elektrisch leitfähige Spitze übernimmt in der PFM-Messung sowohl die Probenstimulation als auch die Detektion der Verformungen.

Abbildung 3.3 zeigt schematisch eine PFM-Messung, bei der die unterschiedlichen Polarisationsorientierungen in der Probe charakteristische Piezoantworten hervorrufen, die über die Cantileververbiegungen mithilfe des Lasers auf der Quadrantendiode abgebildet werden. Eine in Abbildung 3.3a+b senkrecht zur Probenoberfläche ausgerichtete Polarisation \vec{P}_s führt bei paralleler bzw. antiparalleler E-Feld-Anregung zu einem auf der Photodiode gemessenen vertikalen PFM-Signal (VPFM). Ein laterales PFM-Signal (LPFM) entsteht demzufolge durch die Verdrehung des Cantilevers aufgrund einer sich in der Ebene befindenden (lateralen) Polarisation und eines dazu senkrecht orientierten elektrischen Feldes \vec{E} . Die aus dem VPFM und LPFM gewonnenen Informationen erlauben auf diese Weise eine Zuordnung von Polarisationsorientierungen in einer Probe.[117]

Die durch piezomechanische Verspannungen erzeugten Verbiegungen des Cantilevers überlagern sich dabei mit Cantileverauslenkungen, die aufgrund von Veränderungen im Höhenprofil der Probe entstehen. Um PFM- und Topographie-Signale voneinander zu trennen, wird der in Abbildung 3.1 gezeigte Messaufbau des AFMs um Lock-In-Verstärker, wie sie in Abbildung 3.4a schematisch dargestellt sind, ergänzt.[118] Die Lock-In-Verstärker ermöglichen neben

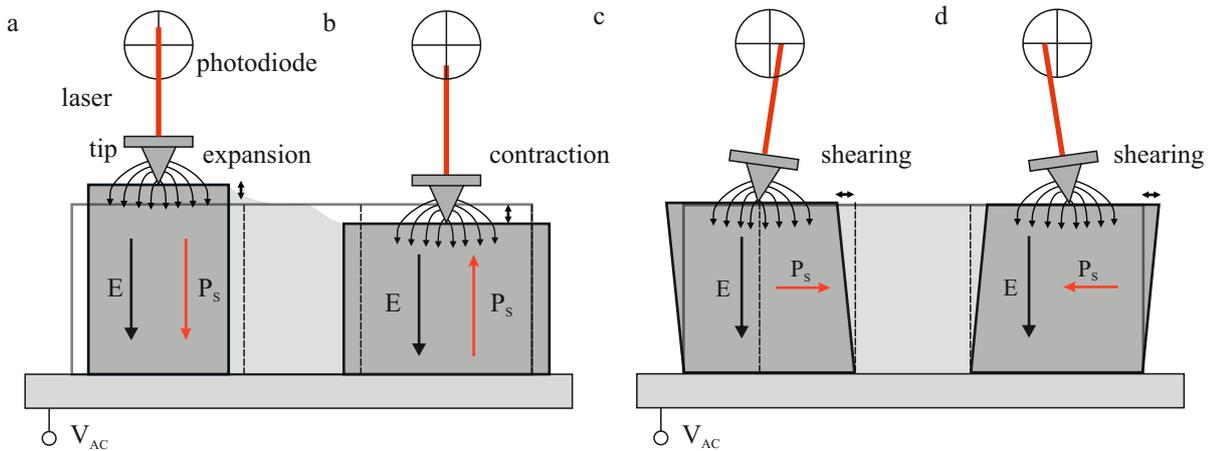


Abbildung 3.3: PFM-Messung mit unterschiedlicher Piezoantwort der Probe, die über die Auslenkungen des Cantilevers auf der Photodiode detektiert wird. (a) Parallele und (b) antiparallele Ausrichtung des anregenden elektrischen Feldes \vec{E} relativ zu einer senkrecht zur Oberfläche stehenden Polarisation \vec{P}_s bewirken eine Ausdehnung bzw. ein Zusammenziehen der Probe sowie ein vertikales PFM-Signal. (c+d) Liegt die Polarisation \vec{P}_s in der Ebene und senkrecht zu \vec{E} , führt die Anregung zu einer Verdrehung des Cantilevers und zu einem lateralen PFM-Signal. Modifizierte Abbildung aus [112], Copyright Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2021.

der als Amplitude A_{PFM} gemessenen Stärke der piezoelektrischen Antwort den Phasenversatz zwischen der elektrischen Anregung und der Probenantwort zu extrahieren. Aus der PFM-Phase ϕ_{PFM} ergibt sich die relative Orientierung der spontanen Polarisation innerhalb einer Domäne. Abbildung 3.4b zeigt eine idealisierte PFM-Messung, bei der sich die Spitze über eine Abfolge von ferroelektrischen 180° -Domänen mit vertikaler Polarisation bewegt. In der PFM-Amplitude (Abbildung 3.4c) zeigt sich durch den gleichbleibenden Betrag der Polarisationsstärke eine über die Domänen konstante Piezoantwort, die nur an den Domänenwänden auf Null zurückgeht, während die alternierende Polarisationsorientierung einen 180° -Phasenkontrast zwischen den Domänen hervorruft (Abbildung 3.4d). In jedem Bildpixel sind damit Informationen über das Höhenprofil der Probe sowie deren definierte Piezoantwort enthalten.

In der Anwendung von PFM auf ferroelektrische Materialien unterliegt das Messsignal allerdings einigen Einflüssen, deren Effekte die eigentliche piezoelektrische Antwort überlagern und Messartefakte erzeugen können.[119] Zu den bedeutendsten zählen neben dem *Buckling* [120] elektrostatische und elektromechanische Kräfte zwischen Spitze und Probe [121] sowie starke Änderungen im Höhenprofil der Probe.[122] Buckling bezeichnet vertikale Auslenkungen des Cantilevers und dadurch entstehende VPFM-Signale, welche jedoch nicht auf eine vertikale Probenauslenkung zurückgehen, sondern durch laterale Kräfte auf die Spitze hervorgerufen werden. [120] Ein durch Buckling erzeugtes VPFM-Signal ist abhängig von der Scanrichtung und

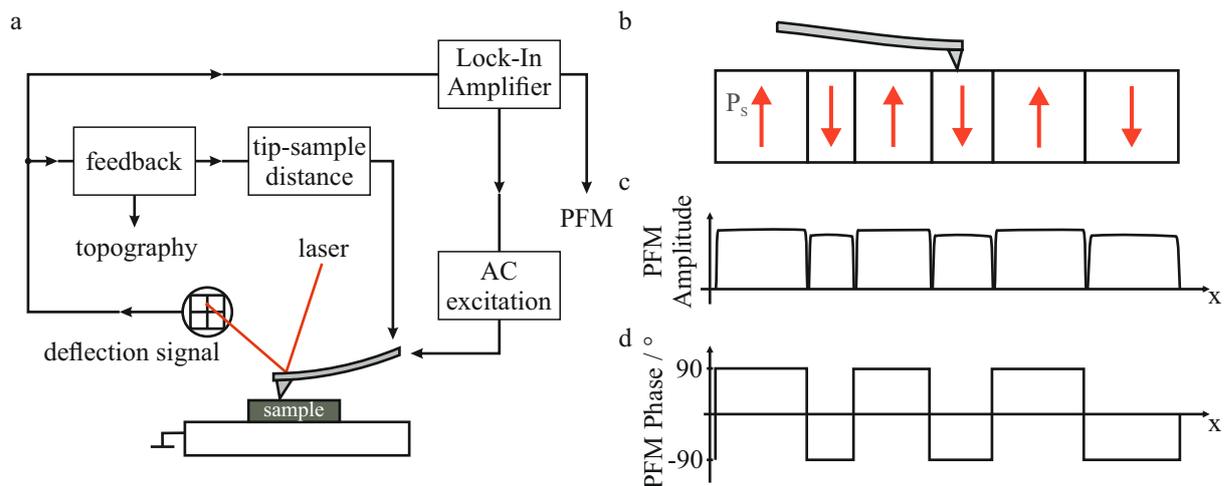


Abbildung 3.4: (a) Schema eines PFM-Messaufbaus, der die zur Detektion der Piezoantwort wichtige Wechselspannung als Anregung sowie die Lock-In-Verstärker beinhaltet. (b) Idealisierte Darstellung einer PFM-Messung an einer Probe mit alternierender, senkrecht zur Probenoberfläche ausgerichteter Polarisation. (c) Die PFM-Amplitude erlaubt Rückschlüsse auf die Polarisationsstärke, (d) die PFM-Phase gibt die relative Polarisationsorientierung an. Modifizierte Abbildungen aus [112], Copyright Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2021.

kann mittels mehrmaligem Abrastern der Probe unter verschiedenen Scanrichtungen identifiziert werden.[123]

Das Unterscheiden zwischen piezomechanischen, elektrostatischen und elektromechanischen Kräften ist wesentlich komplizierter. Letztere sind oft an die spontane Polarisation gekoppelt und gehen auf materialspezifische Eigenschaften wie die Ansammlung von Depolarisationsladungsträgern, ionischen Aufladungen oder elastischen Anisotropien zurück.[121, 124] Da sich diese Effekte genauso wenig unterdrücken lassen wie morphologisch bedingte Änderungen der Probenmorphologie, müssen sie in der Datenanalyse gesondert berücksichtigt werden. Verhindert eine schwache spontane Polarisation ein für die Lock-In-Verstärkung hinreichendes Signal-zu-Rausch-Verhältnis, kann das PFM-Signal mechanisch durch die Kontaktresonanz (engl. contact resonance, CR) des oszillierenden Spitze-Probe-Systems verstärkt werden,[125] die sich aufgrund der Anregung des elektrischen Wechselfeldes bei einer spezifischen Frequenz f_{CR} einstellt. Hierbei gilt zu beachten, dass sich die Resonanzfrequenz bei Änderung der Topographie verschieben und dadurch unterschiedlich starke Signalverstärkung erzeugen kann.[126] Eine quantitative Analyse der PFM-Amplitude oder Phase ist daher bei einer Messung nahe der Kontaktresonanz nicht möglich.

3.2 Röntgendiffraktometrie

Mit Blick auf die mikrostrukturelle Beschreibung einer polykristallinen Dünnschicht ergänzt die Analyse der Kristallstruktur die in den obigen Abschnitten vorgestellten Messmethoden komplementär. Bei der Röntgendiffraktometrie (engl. x-ray diffraction, XRD) handelt es sich um ein häufig angewendetes Messverfahren, das die Interaktion zwischen energiereicher Röntgenstrahlung und dem Kristallgitter nutzt, um neben dem atomaren Aufbau der Probe Kristallphasen und Kristallorientierungen zu identifizieren.[127] Die dazu benötigte charakteristische Röntgenstrahlung stammt bei dem im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Messaufbau aus der Wechselwirkung zwischen beschleunigten Elektronen und einer Metallanode aus Kupfer (Cu). Dadurch entsprechen die einzelnen Wellenlängen den für Cu charakteristischen Energiedifferenzen zwischen den jeweiligen inneren Elektronenschalen.[128] Treffen die Röntgenstrahlen auf das Kristallgitter der Probe, regen sie aufgrund ihrer hohen Energie eine Vielzahl von Atomen aus unterschiedlichen Netzebenen zu Schwingungen an.[129] Infolge kohärenter Streuung ergeben sich dann detektierbare Beugungsreflexe, wenn die als *Bragg-Bedingung* bezeichnete Gleichung 3.2 konstruktiver Interferenz erfüllt ist:

$$n \cdot \lambda = 2d_1 \cdot \sin \theta \quad (3.2)$$

mit

n : ganzzahliges Vielfaches der Netzebene

θ : Beugungswinkel

λ : Wellenlänge der Röntgenstrahlung

d_1 : Netzebenenabstand

Aus Gleichung 3.2 geht hervor, dass die bei einer festen Wellenlänge und für bestimmte Beugungswinkel auftretenden Reflexe dem Abstand von Netzebenen entsprechen, welche mit der Kristallstruktur und spezifischen Gitterorientierungen korrelieren. Somit können aus den identifizierten Gitterabständen die für das jeweilige Kristallgitter zutreffenden Netzebenen errechnet und diese mithilfe der in Kapitel 2.3 eingeführten Miller'schen Indizes den jeweiligen Beugungsreflexen zugeordnet werden.

Diese Art der Strukturanalyse wird in Experimenten häufig mithilfe der *Bragg-Brentano*-Anordnung realisiert, in der die Strahlungsquelle und der Detektor auf einer Kreisbahn positioniert sind, sodass beide zu der sich im Kreismittelpunkt befindenden Probe denselben Radius einhalten.[130] Während der Charakterisierung drehen sie sich separat und in entgegengesetzter Richtung im Winkel Θ um die Probe, woraus die für XRD-Spektren typische hohe Winkelauflösung sowie die Auftragung der Beugungsintensitäten in Abhängigkeit eines 2Θ -Winkels

resultieren. Da der Messstrahl in dieser Anordnung nicht auf die Proben- sondern die Detektorebene fokussiert ist, unterliegt das XRD-Spektrum gleichzeitig einer geringen Ortsauflösung.

Um Kristallphasen oder Vorzugsorientierung einer kristallinen Probe festlegen zu können, werden in der Praxis die XRD-Diffraktogramme häufig um die sogenannte *Rietveld-Verfeinerung* ergänzt.[131] Dabei gleicht eine Software auf Basis der Methode der kleinsten Quadrate (engl. least square) die gemessenen Beugungsreflexe mit dem Modell einer potentiell zutreffenden Kristallstruktur ab. Hierfür eignen sich zur Nachbildung der Spektren mathematische Profilkfunktionen, aus deren Parametern weitere Aussagen über die Probeneigenschaften ableitbar sind.[130] In Abhängigkeit der passenden Funktion stehen so beispielsweise zusätzliche Informationen über die Gestalt der Kristalle oder den Grad der Texturierung zur Verfügung.[127]

3.3 Rasterelektronenmikroskopie

Ein weiteres für die mikrostrukturelle Analyse von kristallinen Proben bedeutendes Charakterisierungsverfahren ist die Rasterelektronenmikroskopie (REM, engl. scanning electron microscopy, SEM), bei der ein Strahl energiereicher Elektronen rasterartig über die Probe bewegt wird und die Auswirkungen der zwischen Elektronen und Probenatomen entstehenden Interaktionen detektiert werden.[132] Diese sowohl durch elastische als auch inelastische Prozesse auftretenden Wechselwirkungen sind in Form von Elektronen, Röntgenstrahlung oder emittierten Photonen messbar,[133] aus denen sich wiederum Informationen über die Oberflächenbeschaffenheit, chemische Zusammensetzung sowie die Kristallstruktur der Probe extrahieren lassen.[134] Die Eigenschaften der energiereichen Elektronen, die in Abbildung 3.5a als gebündelter Primärelektronenstrahl dargestellt sind, bestimmen wesentlich die unterschiedlichen Arten der Wechselwirkungen.[135]

Die durch inelastische Streuung von Primärelektronen an den Atomen der Probe emittierten Sekundärelektronen besitzen eine geringe kinetische Energie ($E_{\text{kin}} < 50 \text{ eV}$) und stammen deshalb meist aus den ersten 10 nm nahe der Probenoberfläche.[136] Die Detektion von Sekundärelektronen ermöglicht demnach eine hohe räumliche Auflösung und wird aus diesem Grund vornehmlich für Topographieaufnahmen verwendet. Rückstreuelektronen entstehen im Gegensatz zu Sekundärelektronen aus elastischen Streuprozessen, bei denen Primärelektronen an Atomkernen oder Elektronen der Atomschalen gestreut werden. Sie verlieren dabei nur einen vergleichsweise geringen Teil ihrer kinetischen Energie und werden relativ zur ursprünglichen Richtung des Elektronenstrahls unter großen Streuwinkeln abgelenkt.[135] Aufgrund ihrer kinetischen Energie stammen Rückstreuelektronen aus tieferen Probenschichten und liefern vor allem Informationen über die Materialzusammensetzung und Kristallstruktur.

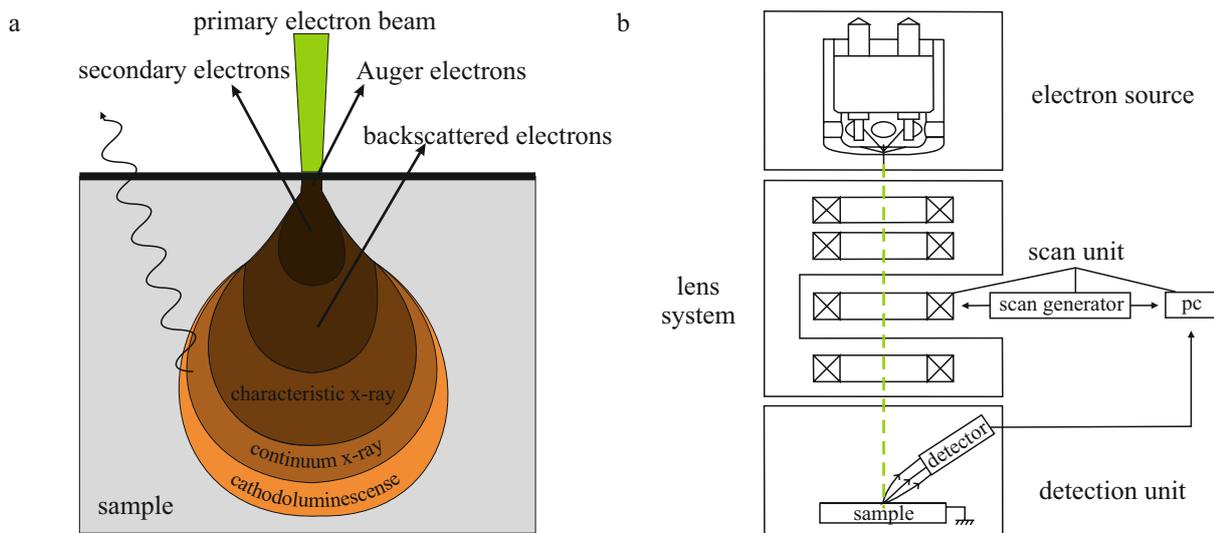


Abbildung 3.5: (a) Darstellung der Wechselwirkungen zwischen Elektronen und Probe, aus denen vielseitige Probeninformationen extrahiert werden können. Modifizierte Abbildung aus [137], veröffentlicht unter der Lizenz CC BY-SA 4.0, 2021. (b) Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops. Der in der Elektronenquelle erzeugte energiereiche Elektronenstrahl wird durch ein Linsensystem verkleinert, gebündelt und auf die Probenoberfläche fokussiert und mithilfe der Steuereinheit rasterartig über die Probe bewegt. Detektoren weisen die unterschiedlichen, aus den Wechselwirkungen zwischen Elektronen und Probe stammenden Signale nach. Modifizierte Abbildung aus [138]. Mit freundlicher Genehmigung von FEI Company, Copyright 2013.

Abbildung 3.5a zeigt weitere Auswirkungen, die in der Probe neben der Entstehung von Sekundär- und Rückstreuerelektronen aus der Interaktion mit den Primärelektronen auftreten können. Dazu zählen die charakteristische Röntgenstrahlung, die Emission von Auger-Elektronen oder Photonen sowie die Kathodolumineszenz, die jedoch allesamt für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Analysen der Mikrostruktur nicht zur Anwendung kamen und deshalb hier nicht ausführlicher behandelt werden.

Einer der wichtigen Bestandteile eines Rasterelektronenmikroskops ist die im oberen Teil des in Abbildung 3.5b skizzierten Messaufbaus installierte Elektronenquelle, die für die Erzeugung und Beschleunigung von Elektronen erforderlich ist.[138] Die heutzutage meist durch den Feldemissionseffekt freigesetzten Elektronen werden auf kinetische Energien von bis zu mehreren zehn Kiloelektronenvolt beschleunigt. Anschließend wird der Elektronenstrahl durch eine Anordnung verschiedener elektromagnetischer Linsen verkleinert, gebündelt und auf die Probenoberfläche fokussiert. Dabei befinden sich die Elektronenquelle und das Linsensystem im Hochvakuum, um Kollisionen von Elektronen mit Molekülen einer (Rest-) Gasatmosphäre zu vermeiden und damit einhergehende Verluste zu minimieren. Zum Nachweis von Sekundär- und Rückstreuerelektronen wurden für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Studien hauptsächlich ein Niedrigvakuumdetektor (engl. low vacuum detector, LVD) sowie ein gasförmiger

Analysedetektor (engl. gaseous analytical detector, GAD) verwendet, die beide für den Betrieb in einer Probenkammer mit Niedrigvakuum geeignet sind.[138] Der LVD nutzt eine Saugspannung, um vor allem die nahe der Oberfläche entstandenen Sekundärelektronen nachzuweisen, während der GAD hauptsächlich Rückstreuelektronen detektiert.

Zu den für eine REM-Messung wichtigen Parametern gehören neben der Elektronenenergie des Primärstrahls, der Vergrößerung sowie der Wahl geeigneter Detektoren die Scanrate, die Verweildauer des Elektronenstrahls auf einer Probenposition sowie die Anzahl der Bildpixel. Durch Erweiterung des Messaufbaus um geeignete Detektoren können selektive Probeneigenschaften untersucht und diese nach Optimierung der Bildkontraste sowie nach Beseitigung von Abbildungsfehlern aus jedem Bildpixel extrahiert werden.

3.3.1 Elektronenrückstreubeugung

Die Elektronenrückstreubeugung (engl. electron backscatter diffraction, EBSD) ist eine in die Rasterelektronenmikroskopie integrierte Messmethode zur ortsaufgelösten Bestimmung der Kristallorientierung einer Probe. Sie nutzt dabei die Detektion der am Kristallgitter der Probe gebeugten Rückstreuelektronen aus, welche die in Abbildung 3.6a dargestellten charakteristischen Beugungsmuster auf einem fluoreszierenden Detektorschirm hinterlassen.[139] Die physikalische Beschreibung der Entstehung dieser auch als *Kikuchi-Bänder* bezeichneten Linien ist komplex.[140] Ein gängiger Ansatz zur Erklärung bedient sich der inelastischen Beugung von Primärstrahlelektronen an Atomen des Kristallgitters, bei der einige gestreute Elektronen mit den Gitterebenen des Kristalls konstruktiv interferieren. Deren Einfallswinkel θ und $-\theta$ relativ zu den Gitterebenen entsprechen dann der in Gleichung 3.2 geforderten Bragg-Bedingung.

Die Elektronen werden daraufhin in Form von Kegeln gebeugt, die aufgrund der hohen kinetischen Elektronenenergie und den daraus resultierenden kleinen Bragg-Winkeln ($\theta < 2^\circ$) einen großen Öffnungswinkel ($180^\circ - 2\theta$) besitzen.[134] Auf dem Detektorschirm erscheinen die abgebildeten Kegelschnitte deshalb als nahezu parallel verlaufende Kikuchi-Linien (vgl. Abbildung 3.6a).

Die Auflösung der EBSD-Messung ist sowohl von der kinetischen Energie der Elektronen als auch von der Probendichte abhängig.[142] Außerdem können die vornehmlich in Vorwärtsrichtung gestreuten Rückstreuelektronen in größerer Anzahl detektiert werden, wenn die Probe zum Primärelektronenstrahl verkippt ist.[134] Diese Verkipfung beträgt typischerweise 20° , sodass sich die in Abbildung 3.6b veranschaulichte Anordnung zwischen einfallendem Elektronenstrahl, der Probenausrichtung sowie der Position des EBSD-Detektors ergibt. Bei letzterem handelt es sich häufig um einen Phosphorschirm mit einer dahinterliegenden CCD-Kamera.

Die Anordnung der aus der Elektronenbeugung entstandenen Kikuchi-Bänder spiegelt die Kristallstruktur und die Kristallorientierung einer bestimmten Probenstelle wider. So entsprechen beispielsweise die Schnittpunkte einzelner Bänder den Zonenachsen und damit charakteristischen kristallographischen Richtungen in einem Kristall.[134] Aus der Linienbreite lassen sich mit Gleichung 3.2 Aussagen über die Abstände der Gitterebenen ableiten. Die Zuordnung einzelner Linien zu Kristallgeometrien erfolgt rechnergestützt unter Verwendung spezieller Software und erfordert eine bestmögliche Auflösung des Beugungsbildes durch optimierte Bildhelligkeit und Bildkontraste.[143] Zur Bildverarbeitung wird jeder Bildpunkt (x,y) mithilfe der *Hough-Transformation*

$$\rho = x \cdot \cos(\vartheta) + y \cdot \sin(\vartheta) \quad (3.3)$$

in eine sinusförmige Funktion umgewandelt, bei der ρ dem Abstand zum Bildursprung und ϑ dem Winkel zur x-Achse entspricht. Folglich erscheinen die ursprünglichen Kikuchi-Bänder im Hough-Raum als Schnittpunkte unterschiedlicher Sinuskurven, wobei helle Bänder mit starkem Kontrast infolge des Übertrags der Bildpixelintensitäten als besonders markante Punkte erscheinen. Die Software extrahiert daraus die lokalisierten Bänder sowie die spezifischen Winkel und Abstände zwischen den Linien und gleicht diese mit einer Vielzahl von als Referenzen im System hinterlegten Gitterstrukturen ab. Liegt eine gewisse Übereinstimmung mit einem der Datensätze vor, werden die einzelnen Kikuchi-Bänder den Kristallebenen zugeordnet und

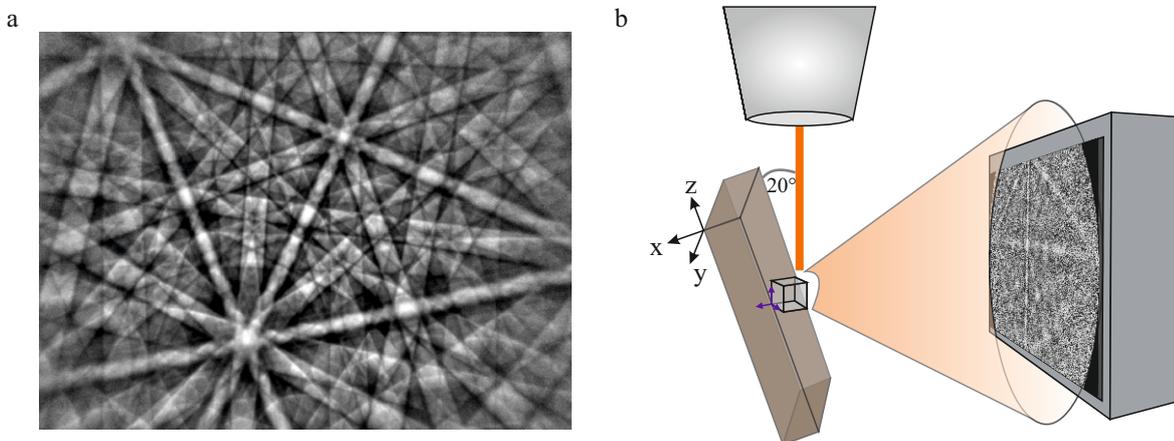


Abbildung 3.6: (a) Aus der Elektronenrückstreubeugung erzeugte Kikuchi-Bänder von Nickel. Aus der Anordnung der Beugungsmuster lassen sich in einer EBSD-Messung Rückschlüsse auf die lokale Kristallorientierung eines Probenbereichs ziehen. Modifizierte Abbildung aus [141]. Mit freundlicher Genehmigung von Oxford Instruments, Copyright 2021. (b) Schematische Darstellung eines EBSD-Messaufbaus. Die beschleunigten Elektronen werden an der um 20° relativ zum Elektronenstrahl verkippten Probe gebeugt und erzeugen auf dem Detektorschirm für bestimmte Kristallorientierungen charakteristische Linienmuster.

eine lokale Kristallorientierung für die Messdaten ausgegeben. Um mögliche Fehlindizierungen offenzulegen, wird softwareseitig jeder Lösung ein errechnetes Analogon gegenübergestellt, sodass ein Bildpixel neben der Topographie eine Vielzahl kristallografischer Informationen enthält.

Zur Darstellung von Kristallorientierungen innerhalb einer Probe bietet sich die Verwendung von Polfiguren an. Sie bedienen sich der stereographischen Projektion, um dreidimensionale Richtungen in zwei Dimensionen relativ zu einem festen, der Probengeometrie entsprechenden Bezugssystem wiederzugeben.[144] Dafür wird ein Pol als Schnittpunkt zwischen einer Normalen zur Gitterebene der Probe und einer Einheitskugel bestimmt und auf der Projektionsebene abgebildet. Daraus entsteht eine probenspezifische Übersicht aller in der Probe vorkommenden Kristallorientierungen. Die Achsen des dafür gewählten Bezugssystems bilden sich aus der senkrecht zur Projektionsebene ausgerichteten Normalenachse der Einheitskugel (engl. normal direction, ND), der rechts dazu orientierten Walzachse (engl. rolling direction, RD) sowie der zu beiden orthogonal orientierten transversalen Richtung (engl. transverse direction, TD).

Liegen in einer Probe starke Texturen vor, erleichtern inverse Polfiguren eine aussagekräftige Darstellung, weil hier die auftretenden Kristallorientierungen auf Ebenen projiziert werden, die charakteristischen Kristallrichtungen der Probe entsprechen.[145] Abhängig von der Kristallsymmetrie und den auftretenden Orientierungen lässt sich die inverse Polfigur auf eine dreieckförmige stereographische Projektion reduzieren. Wird diese mit einem Farbspektrum unterlegt, korrelieren die detektierten Kristallorientierungen mit den Farben der EBSD-Pixel und der inversen Polfigur.

Die in diesem Kapitel vorgestellten Messtechniken stellen das Instrumentarium dar, mithilfe dessen im Rahmen dieser Arbeit die Analyse der Mikrostruktur vorgenommen wurde. Bevor auf die experimentellen Analysen ausführlich eingegangen wird, folgt im nächsten Kapitel jedoch zuerst ein Überblick über die Herstellung und Charakterisierung polykristalliner Perowskitsolarzellen.

4 Herstellung und Charakterisierung polykristalliner Perowskitsolarzellen

In Bezug auf die zentrale Fragestellung dieser Arbeit, inwiefern die Mikrostruktur von MAPbI₃ die Funktionsweise der Solarzelle prägen kann, werden im ersten Teil dieses Kapitels zunächst der Aufbau einer typischen Perowskitsolarzelle beschrieben und die einzelnen Prozessschritte zur Herstellung polykristalliner MAPbI₃-Dünnschichten vorgestellt. Der Fokus liegt dabei auf Prozessparametern, die besonders auf die Kristallisation und Dünnschichtbildung einwirken. Es folgt eine Analyse der Mikrostruktur anhand gängiger Charakterisierungsverfahren, aus der Zusammenhänge zwischen Kornorientierung, Korngröße und der Qualität der Solarzelle abgeleitet werden können. Der zweite Teil des Kapitels thematisiert die Implementierung von EBSD an MAPbI₃, das sich als orts aufgelöste Analysemethode zur lokalen Bestimmung der Kornorientierung eignet und damit den Zugang zu einem der zentralen mikrostrukturellen Merkmale öffnet.

4.1 Herstellung polykristalliner MAPbI₃-Dünnschichten für die Verwendung in Solarzellen

Für die Fertigung von MAPbI₃-Dünnschichten stehen verschiedene Herstellungsverfahren zur Verfügung,[12, 146, 147] unter denen die Flüssigdeposition, in der die Ausgangsmaterialien in geeigneten Lösemitteln gelöst und aus der Flüssigphase auf ein Substrat aufgetragen werden, zu den gängigsten zählt.[12] Diese Technik wird im Rahmen der Arbeit zur Dünnschichtfertigung verwendet, wobei die einzelnen Prozessschritte auf eine optimierte Funktionsweise der Solarzellen ausgelegt wurden.[60] In Kombination mit dem gewählten Aufbau der Solarzelle erlaubt die Flüssigprozessierung eine reproduzierbare Kristallisation der MAPbI₃-Dünnschicht und gestattet außerdem, die Ausbildung der Mikrostruktur nach einzelnen Prozessschritten zu analysieren. Da die MAPbI₃-Dünnschichten nach erfolgreicher mikroskopischer Charakterisierung zu Solarzellen vervollständigt werden können, lassen sich somit direkte Zusammenhänge zwischen mikrostrukturellen Dünnschichtmerkmalen und den gefertigten Solarzellen ableiten.

4.1.1 Aufbau einer typischen Perowskitsolarzelle

Abbildung 4.1 stellt den schematischen Aufbau einer MAPbI₃-Solarzelle in planarer Schichtarchitektur dar, wie er in dieser Arbeit durchgehend verwendet wurde. Auf das Glassubstrat mit transparenter Anode aus Indium-Zinn-Oxid (engl. indium tin oxide, ITO) folgt die zwischen zwei Anpassungsschichten platzierte, lichtsammelnde Perowskitschicht, ehe das Bauteil durch eine Rückelektrode aus Silber (Ag) vervollständigt wird. Dabei definiert die Geometrie der strukturierten ITO-Anoden in Kombination mit den dazu komplementären Silberelektroden vier Solarzellen pro Glassubstrat.

Anhand des Energiediagramms einer MAPbI₃-Solarzelle zeigen sich die für den Ladungsträgertransport wichtigen Eigenschaften der Lochtransportschicht aus Poly-(3,4-ethyldioxythiophen): Polystyrolsulfonat (PEDOT:PSS) sowie der Elektronentransportschichten aus [6,6]-Phenyl-C₇₁-Buttersäuremethylester (PC₇₁BM) und Bathocuproin (BCP). Aufgrund der energetischen Lage der Fermi-niveaus und einer unterschiedlichen Beweglichkeit für Löcher und Elektronen, begünstigen PEDOT:PSS und PC₇₁BM den Ladungsträgertransport in der Solarzelle.[149] Außerdem übernimmt PC₇₁BM an der Grenzfläche eine Blockfunktion für Löcher und verringert damit elektrische Verluste. Gleiches gilt für die sehr dünne BCP-Schicht, die darüber hinaus die Grenzflächenenergie zur Silber-Elektrode positiv modifiziert,[150] und dadurch den Transport von Elektronen verbessert. Die Auswahl der verwendeten Materialien und deren Abfolge im

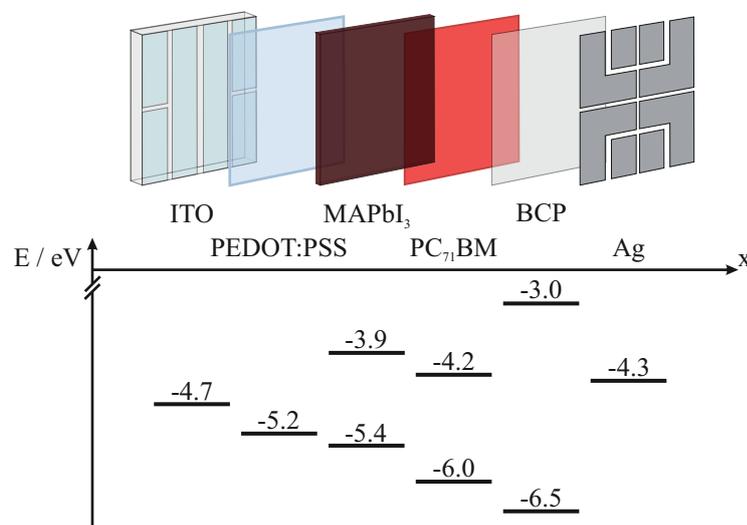


Abbildung 4.1: Darstellung der Schichtabfolge in einer MAPbI₃-Solarzelle. Auf die transparente ITO-Elektrode und die Lochtransportschicht aus PEDOT:PSS folgen die Absorberschicht aus MAPbI₃, die Elektronentransportschichten aus PC₇₁BM und BCP sowie die Rückelektrode aus Silber. Das Energiediagramm der Solarzelle veranschaulicht die Funktion der Ladungstransportschichten, die sowohl einen selektiven Transport der jeweiligen Ladungsträger zu der entsprechenden Elektrode erlauben als auch elektrische Verluste durch Bandanpassungen der Energieniveaus reduzieren. Modifizierte Abbildung aus [148].

Aufbau der Solarzelle orientiert sich damit zunächst am effizienten Transport der Ladungsträger zu den Elektroden. Darüber hinaus können alle Schichten, mit Ausnahme der metallischen Rückelektrode, aus der Flüssigphase aufgetragen und damit in den Herstellungsprozess der MAPbI₃-Dünnschichten integriert werden.

4.1.2 Fertigung polykristalliner MAPbI₃-Dünnschichten im Zwei-Schritt-Prozess

Das Filmziehverfahren ist eines der gängigen Flüssigdepositionsverfahren, das sich zur großflächigen, homogenen Beschichtung eignet. Hierzu werden die gelösten Halbleiter zur Ausbildung eines Flüssigkeitsmeniskus unter eine Rakel gegeben, die anschließend über die Probenoberfläche bewegt wird. In Abhängigkeit vom Spaltabstand, der Rakelgeschwindigkeit sowie der Konzentration der Lösung entsteht ein dünner Film, dessen Trocknung zusätzlich über einen beheizbaren Rakeltisch kontrolliert werden kann.

Bei der Rotationsbeschichtung (engl. spincoating) handelt es sich um ein weiteres Verfahren, das eher für die Beschichtung kleinerer Probenflächen ausgelegt ist. Wenngleich hierbei im Vergleich zum Filmziehverfahren deutlich mehr Lösung pro Fläche verbraucht wird, bietet diese Beschichtungstechnik ein hohes Maß an Flexibilität, um schnell reproduzierbare Variationen in der Schichtdicke zu erzeugen. Die Dünnschicht entsteht dabei durch Rotation der Probe, wobei überschüssige Lösung vom Substrat geschleudert wird.

Für die sequentielle Deposition polykristalliner MAPbI₃-Dünnschichten werden beide Verfahren kombiniert, indem zuerst mittels Filmziehverfahren ein kristalliner PbI₂-Dünnschicht entsteht, der dann durch Rotationsbeschichtung mit einem Gemisch aus Methylammoniumiodid (MAI)- und Methylammoniumchlorid (MACl)-Lösung (MAI:MACl) zum Perowskit umgesetzt wird. Es genügt dabei, die Konzentrationen der Ausgangslösungen geeignet zu wählen und die beiden Schichtdicken aufeinander abzustimmen, damit sich das für die Ausbildung der Perowskitkristallstruktur richtige stöchiometrische Verhältnis einstellt.[60] Die bevorzugte Verwendung des Filmziehverfahrens für die Deposition der gesundheitsschädlichen PbI₂-Lösung schafft nicht nur eine kontrollierbare Kristallisation, sondern begrenzt die Abscheidung auf einen definierten Probenbereich und verhindert dadurch die großflächige Kontamination der Arbeitsgeräte. Abbildung 4.2a zeigt ein mit ITO-beschichtetes Glassubstrat, das nach der Beschichtung mit PEDOT:PSS und PbI₂ an den vorgeritzten Bruchstellen (gestrichelt dargestellt) geteilt wird. Inhomogenitäten im Randbereich, die bei der Schichtbildung unvermeidbar entstehen und zu ungewollten Variationen in der PbI₂-Schichtdicke führen, werden mit den Seitenrändern entfernt. Alle im Folgenden beschriebenen Abläufe finden in inerter Atmosphäre statt, um die unerwünschte und durch Feuchtigkeit beschleunigte Degradation der Dünnschichten zu vermeiden. Auf die gereinigte und mit Sauerstoffplasma vorbehandelte ITO-Oberfläche wird zuerst eine

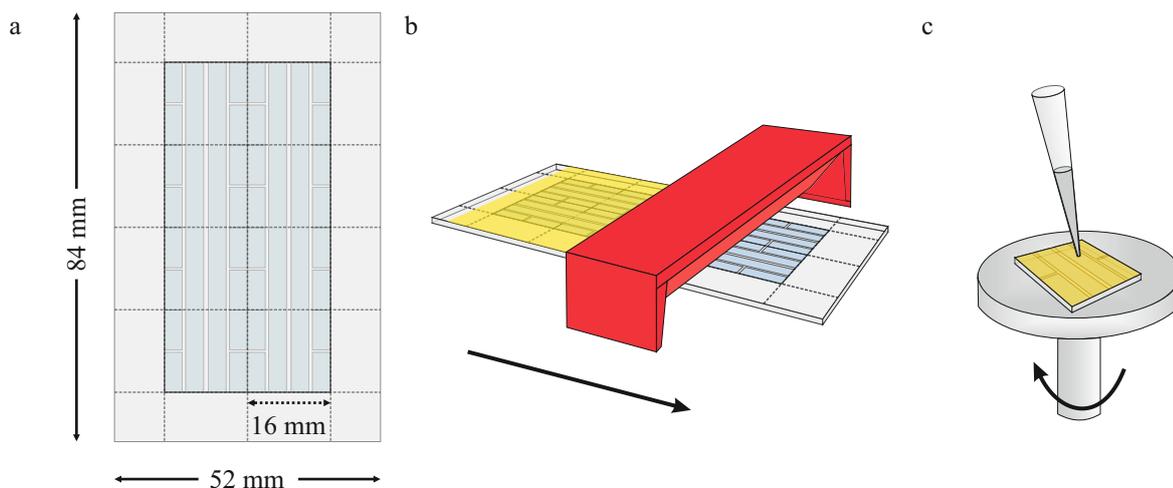


Abbildung 4.2: (a) Geometrie eines Glassubstrats mit strukturierter ITO-Elektrode, dessen Dimensionen für die großflächige Deposition mittels Filmziehverfahren ausgelegt wurden. Die gestrichelten Linien markieren die späteren Bruchstellen, an denen die Probe für die weitere Beschichtung geteilt wird. (b) In der sequentiellen Herstellung von MAPbI_3 wird im Filmziehverfahren zuerst die PbI_2 -Schicht abgeschieden. Der unter der Rakel gebildete Flüssigkeitsmeniskus der PbI_2 -Lösung führt zur Ausbildung eines dünnen Nassfilms, der kontrolliert auskristallisiert. (c) Durch Zugabe der MAI:MACl-Lösung erfolgt im zweiten Schritt die Umsetzung zum Perowskit durch Rotationsbeschichtung. Modifizierte Abbildung aus [151].

20 nm dicke Schicht aus PEDOT:PSS appliziert,¹ der durch gezieltes Ausheizen bei 140 °C Wasserrückstände entzogen werden. Durch Diffusion in die darüber liegenden Schichten könnte Wasser eine Phasenseparation von MAPbI_3 hervorrufen, die wiederum in eine verschlechterte Funktionsweise der Solarzelle mündet.[152] Auf die amorphe Polymerschicht folgt die in Abbildung 4.2b skizzierte Deposition des in Dimethylsulfoxid (DMSO) gelösten Bleiiodids.² Hier hat sich gezeigt, dass sich während der Beschichtung mithilfe des Filmziehverfahrens eine bessere Oberflächenbenetzung einstellt, wenn der PbI_2 -Lösung das Additiv 1-Chlornaphtalin (CN, 1 vol.%) hinzugefügt wird.[153] Die Zugabe des Additivs trägt ferner zu einer vorteilhaften Verlangsamung der Kristallisation bei, sodass die Schichtbildung des aufgetragenen PbI_2 -Nassfilms über eine gezielte Stickstoff-Nachbehandlung in Form eines über die Probenoberfläche gerichteten Gasflusses besser kontrolliert werden kann. Die gesteuerte Kristallisation führt zu einer homogeneren PbI_2 -Schichtdicke sowie einer geringeren Oberflächenrauheit.[154] Für die weitere Prozessierung mittels Spincoating bedarf es einer Verkleinerung der Probengeometrie (quadratische Substrate mit Kantenlänge 16 mm) und der Verwendung orthogonaler

¹ PEDOT:PSS, gemischt mit EtOH, 1:3 (vol:vol), 160 μl pro 52 mm Substratbreite, Rakelvortrieb: 4 mm/s, Spaltabstand 400 μm , Temperatur des Rakeltischs: 65 °C. Anschließendes Ausheizen bei 140 °C.

² PbI_2 , 250 g/l in DMSO, gefiltert mit 0,2 μm PTFE-Filter, + 1 Vol.% CN, 130 μl pro 52 mm Substratbreite, Rakelvortrieb: 4 mm/s, Spaltabstand 70 μm , Temperatur des Rakeltischs: 60 °C.

Lösemittel, um ein erneutes Anlösen der bereits abgeschiedenen Schichten zu verhindern. Das MAI:MAcI-Gemisch wird deshalb in Isopropanol gelöst,³ in welchem PbI₂ nur eine geringe Löslichkeit besitzt. Dabei fördern bereits geringe Mengen an Chlor in der Präkursorlösung ein günstiges Kornwachstum und vergrößern die Perowskitkristalle.[43, 155]

Der in Abbildung 4.2c gezeigte zweite Schritt der sequentiellen Deposition, in dem die MAI:MAcI-Lösung auf die PbI₂-Schicht abgeschieden wird, erzeugt eine hellbraune Färbung der Probe, die auf eine Diffusion der MAI:MAcI-Salze in das anorganische Kristallgitter hindeutet. Diese Beobachtung steht im Einklang mit dem in der Literatur beschriebenen intramolekularen Austausch, der zwischen den in der PbI₂-Schicht verbliebenen DMSO-Molekülen und den MAI:MAcI-Salzen stattfindet und damit eine Kristallbildung erleichtert.[27] Zusätzliche thermische Energie beschleunigt und begünstigt diese Umsetzung,[156, 157] sodass die einzelnen Proben bei 100 °C auf einer Heizplatte innerhalb von 5 s die typische, dunkelbraune Färbung annehmen. Dieser markante Farbumschlag signalisiert die veränderte Absorption von MAPbI₃ gegenüber den Ausgangsmaterialien und gilt als erster wichtiger Indikator für die Bildung der gewünschten tetragonalen Kristallphase.

Die hier verwendete Temperatur von 100 °C sowie die Ausheizdauer von insgesamt 60 min orientieren sich an den in der Literatur vielfach berichteten Prozessparametern des Ausheizverfahrens. [158, 159, 160] Außerdem werden die Proben während des Ausheizens unter umgestülpte Petrischalen gelegt, damit die in der Schicht verbliebenen Lösemittelreste freigesetzt werden und eine das Kornwachstum fördernde Atmosphäre schaffen. Der thermischen Behandlung kommt damit innerhalb der Schichtbildung eine besonders wichtige Rolle zu: Neben dem Ziel einer vollständigen Umsetzung der Präkursoren hin zur tetragonalen Kristallphase wird der Ausheizvorgang als Prozessschritt integriert, um das Wachstum der Körner anzuregen und die Bildung einer für den Ladungsträgertransport der Solarzelle vorteilhaften Mikrostruktur zu begünstigen.

4.1.3 Mikrostrukturelle Merkmale der MAPbI₃-Dünnschicht

Von anderen Solarzellentechnologien ist bekannt, dass die effiziente Funktionsweise einer Solarzelle wesentlich von den mikrostrukturellen Eigenschaften der Absorberschicht abhängt.[161, 162] So beeinflussen beispielsweise spezifische Kornorientierungen und Kornfacetten die optoelektronischen Eigenschaften polykristalliner Dünnschichten aus Kupfer-Gallium-Diselenid (CuGaSe₂) und erzeugen Variationen der Austrittsarbeit.[163] Außerdem kann die Anzahl an Korngrenzen sowie das Ausmaß mechanischer Verspannungen innerhalb einer Dünnschicht über die Qualität des Ladungsträgertransports im Bauteil entscheiden.[164, 165] Damit rücken in

³ MAI:MAcI, 9:1 (wt:wt), 40 g/l in IPA, Spincoating: 1350 rpm, 20 s, Ausheizen unter Petrischale: 100 °C, 60 min.

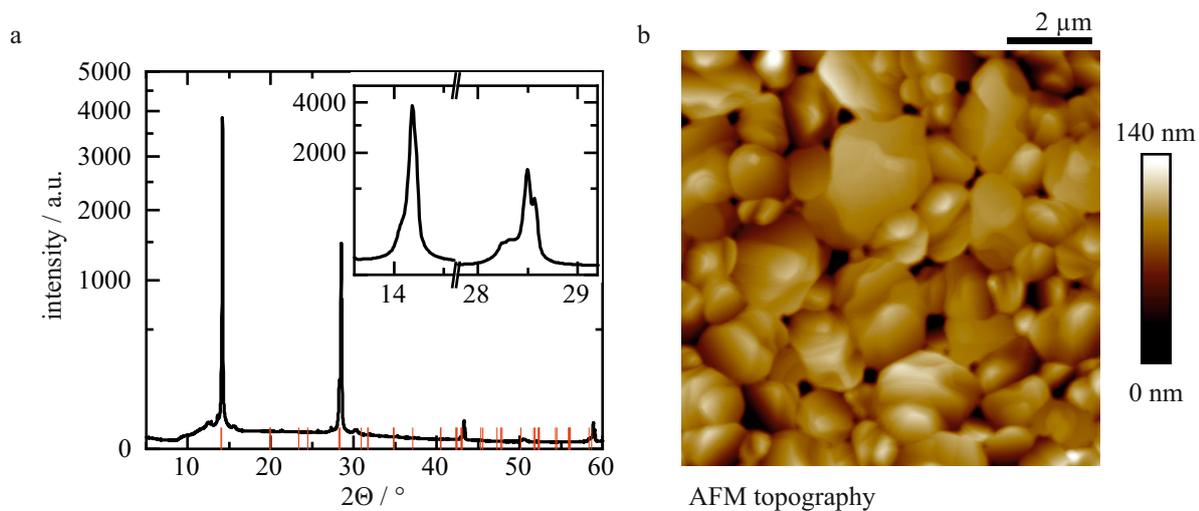


Abbildung 4.3: (a) XRD-Spektrum einer MAPbI_3 -Dünnschicht, die eine (110)-Textur in der Kristallorientierung besitzt. (b) Die AFM-Aufnahme zeigt die Topographie einer repräsentativen MAPbI_3 -Schicht, in der Körner mit Durchmessern von mehreren hundert Nanometern bis zu mehreren Mikrometern vorkommen.

polykristallinen Perovskitsolarzellen vor allem die Kristallstruktur, die Kornorientierung sowie Korngrößeneffekte in den Fokus der Untersuchungen.

Um die Mikrostruktur von MAPbI_3 -Dünnschichten, die nach obigem Zwei-Schritt-Prozess hergestellt wurden, zu analysieren und quantitative Aussagen über Kristallphasen und Kristallorientierungen zu treffen, eignet sich zunächst die Charakterisierung mittels der in Kapitel 3.2 vorgestellten Röntgendiffraktometrie. Abbildung 4.3a zeigt das charakteristische XRD-Spektrum einer typischen MAPbI_3 -Dünnschicht, die nach dem beschriebenen Verfahren hergestellt und für 60 min bei 100°C ausgeheizt wurde. Dem Spektrum zufolge treten über einen Winkelbereich von $5^\circ < 2\Theta < 60^\circ$ nur für spezifische Streuwinkel Interferenzmaxima auf, die anhand des vergrößerten Bildausschnitts den Werten $2\Theta = 14,1^\circ$ sowie $2\Theta = 28,5^\circ$ zugeordnet werden können. Durch Abgleich dieser Beugungswinkel mit berechneten Werten für das tetragonale MAPbI_3 -Kristallgitter lassen sich die gemessenen Beugungsreflexe als (110)- bzw. (220)- Kristallebenen identifizieren.[62] Da über das gesamte Spektrum ausschließlich die (110)-Netzebene detektiert wird, liegen nach der Schichtbildung zum einen keine signifikanten Fremdphasen vor. Zum anderen zeigen die Beugungsreflexe eine starke Texturierung der Dünnschicht an. Dabei entspricht die (110)-Textur in der tetragonalen Kristallphase von MAPbI_3 einer parallel zur Substratoberfläche ausgerichteten c-Achse der Einheitszelle. Solche in polykristallinen Schichten auftretenden Texturen sind aus dem Bereich ferroelektrischer Keramiken bekannt und stehen dort oftmals mit charakteristischem Kornwachstum bzw. Korngrößen in Verbindung.[166] Dieser Zusammenhang zwischen Textur und Kornstruktur ist im Rahmen einer einzelnen XRD-Messung

für MAPbI₃ nicht herstellbar, da das integrierte Signal eines XRD-Spektrums über einen großen Probenbereich gesammelt wird. Folglich sind auch keine Aussagen über die orts aufgelöste Orientierung einzelner Kristalle zulässig.

Allerdings kann eine mithilfe der in Kapitel 3.1 beschriebenen Rasterkraftmikroskopie durchgeführte Charakterisierung der Probenoberfläche die XRD-Daten komplementär ergänzen, indem die AFM-Topographiemessung Informationen über die Korngröße, Kornform und die Oberflächenrauheit der Dünnschicht liefert. Abbildung 4.3b zeigt mit hoher räumlicher Auflösung die AFM-Topographie einer polykristallinen MAPbI₃-Dünnschicht, die identisch zur Probe aus Abbildung 4.3a hergestellt wurde und sich aus Körnern unterschiedlicher Form und Größe zusammensetzt. Dabei variieren die Korndurchmesser von einigen hundert Nanometern bis zu mehreren Mikrometern und die Dünnschicht, deren Oberfläche geschlossen ist und keine Löcher (engl. pinholes) aufweist, besitzt über den Bildausschnitt eine mittlere Rauheit von $R_q = 19$ nm. Dieser geringe Wert der Oberflächenrauheit geht auf die zahlreichen großen und flachen Kristalle zurück, die bevorzugt parallel zur Substratoberfläche gewachsen sind. Derartige Korngrößen und -geometrien sind Anzeichen des Einflusses thermischer Behandlung,[167] sodass sich - begünstigt durch den Ausheizschritt - während der Schichtbildung ein anisotropes Kristallwachstum einstellt.[168] Dabei breiten sich Körner bevorzugt entlang bestimmter Kristallebenen aus und bilden energetisch günstige Formen. Die Bewertung, wie diese charakteristischen Merkmale der Mikrostruktur auf den Ladungsträgertransport wirken, kann anhand der Kenngrößen von fertiggestellten Solarzellen erfolgen.

4.1.4 Kennlinie einer MAPbI₃-Solarzelle

Um die MAPbI₃-Dünnschichten zu Perowskitsolarzellen fertigzustellen, werden die noch fehlenden Elektronentransportschichten aufgetragen,⁴ bevor die Rückelektrode aus Silber mittels Vakuumverdampfung abgeschieden wird. Für die Charakterisierung von Solarzellen wird das Bauteil typischerweise mit einem Solarsimulator, der das Sonnenspektrum nachbildet, beleuchtet und die Stromdichte J als Funktion der Spannung U bestimmt. Aus dem Verlauf der JU -Kennlinie lassen sich Kenngrößen einer Solarzelle ablesen, die Aussagen über die Qualität und die Leistungsfähigkeit des Bauteils zulassen: Während die Leerlaufspannung (engl. open circuit voltage, V_{OC}) für $J = 0$ die maximal entnehmbare Spannung markiert und die Kurzschlussstromdichte (engl. short circuit current, J_{SC}) bei $U = 0$ festgelegt ist, gibt es in der Kennlinie einen Punkt maximaler Leistung (engl. maximum power point, MPP). Aus dem Verhältnis von P_{MPP} zu $P = V_{OC} \cdot J_{SC}$ berechnet sich der Füllfaktor (engl. fill factor, FF) als anschauliches Maß für die Qualität der Kennlinie. Die Auswertung von Kennlinie und Füllfaktor liefert Informationen über

⁴ PC₇₁BM, 20 g/l in Chlorbenzol, 40 µl pro 256 mm² Substratfläche, Spincoating: 1000 rpm, 10 s + 4000 rpm, 30 s. BCP, 0,5 g/l in EtOH, 60 µl pro 256 mm² Substratfläche, Spincoating: 4000 rpm, 20 s.

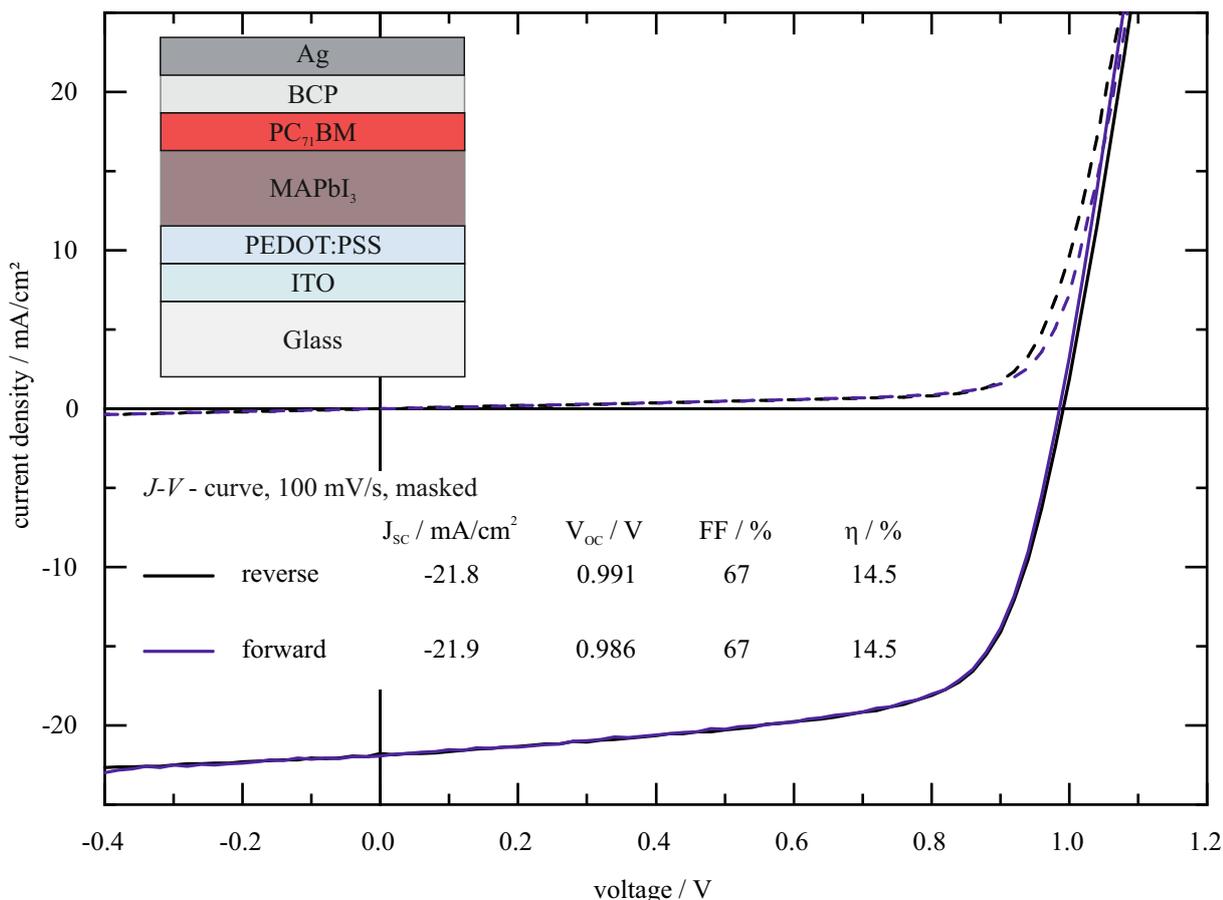


Abbildung 4.4: *JU*-Kennlinie einer typischen MAPbI₃-Solarzelle, die unabhängig von der Messrichtung einen Wirkungsgrad von $\eta = 14,5\%$ aufweist. Die hohen Füllfaktoren zeugen von geringen Rekombinationsverlusten und legen eine für die Funktionsweise günstige Ausbildung der Mikrostruktur von MAPbI₃ nahe.

den Ladungsträgertransport, die Rekombinationsmechanismen sowie die Auswirkungen interner elektrischer Felder innerhalb der Solarzelle. Als weitere wichtige Kenngröße beschreibt der Wirkungsgrad η (engl. power conversion efficiency, *PCE*) die Relation zwischen eingestrahelter Leistung des Lichtes zur im MPP gelieferten elektrischen Leistung der Solarzelle.

Abbildung 4.4 zeigt eine typische *JU*-Kennlinie einer MAPbI₃-Solarzelle, die nach den vorgestellten Prozessen hergestellt wurde. Während der Messung wurde eine Verschattungsmaske verwendet, sodass nur die definierte Fläche der Solarzelle zum Photostrom beiträgt. Dieses Vorgehen ist in dieser Solarzellenarchitektur notwendig, weil durch die laterale elektrische Leitfähigkeit des PEDOT:PSS Bereiche außerhalb der eigentlichen Solarzelle zum Photostrom beitragen könnten.[60, 169] Die 300 nm dicke MAPbI₃-Schicht erzeugt in diesem Aufbau eine Kurzschlussstromdichte $J_{SC} = 21,8 \text{ mA/cm}^2$, zusammen mit einer Leerlaufspannung $V_{OC} = 0,991 \text{ V}$ und einem Füllfaktor von $FF = 67\%$. Der gute Füllfaktor zeugt von geringen Rekombinations-

verlusten und wird zusätzlich durch einen hohen Parallelwiderstand begünstigt. Die Verkippung der Dunkelkennlinie in Sperrrichtung ist eher der fehlenden Blockfunktion von PEDOT:PSS gegenüber Elektronen geschuldet, als dass sie auf Kurzschlüsse, die ggf. durch Pinholes in der Schicht erzeugt werden, zurückzuführen ist. Darüber hinaus zeigt die *JU*-Kennlinie eine nahezu vernachlässigbare Hysterese, sodass sich die Kennlinien in Vorwärts- und Rückwärtsrichtung kaum unterscheiden. Die Kombination all dieser Eigenschaften mündet in einem effizienten Wirkungsgrad von $\eta = 14,5\%$, der mit Werten aus der Literatur vergleichbar ist.[170, 171]

Die effiziente Umwandlung von Licht in elektrische Energie spricht für eine Mikrostruktur der MAPbI₃-Dünnschichten, die den Ladungsträgertransport in diesen Perowskitsolarzellen begünstigt. Erste Messungen mittels XRD und AFM bestätigen die in der Literatur beschriebenen Effekte, wonach die Ausbildung dieser vorteilhaften Mikrostruktur über die einzelnen Prozessschritte innerhalb der Herstellung gesteuert werden kann.[158, 159, 167] Dabei wird in den Dünnschichten eine klare (110)-Texturierung messbar, die mit bestimmten Kristallformen korreliert. Da die Kornorientierung, als wesentliches Merkmal der Mikrostruktur, das Bindeglied zwischen der Herstellung, den Dünnschichteigenschaften und der Funktionsweise von Solarzellen darstellt, wird zuerst ein geeignetes Messverfahren implementiert, um Kornorientierungen mit hoher räumlicher Auflösung zu bestimmen. Erst dann können Auswirkungen der Herstellung auf die mikrostrukturellen Eigenschaften im Detail geprüft und Einflüsse der Mikrostruktur auf die Funktionsweise von Solarzellen miteinander in Verbindung gebracht werden.

4.2 Elektronenrückstreubeugung zur orts aufgelösten Bestimmung der Kristallorientierung in MAPbI₃

Polykristalline Dünnschichten setzen sich aus einer Vielzahl einzelner Körner zusammen, die im Verbund die makroskopisch messbaren Merkmale der Mikrostruktur ausmachen. Dabei kann die individuelle Beschaffenheit eines Kornes innerhalb der Dünnschicht vom Gesamtbild der Mikrostruktur abweichen. Das verbindende Element der mikro- und makroskopischen Perspektiven ist die Kornorientierung, aus der sich lokale, kristallographische Attribute ableiten lassen und welche die individuelle Funktion des einzelnen Kristalls innerhalb der Dünnschicht prägen kann.

Zur Untersuchung der mikrostrukturellen Eigenschaften in kristallinen, anorganischen Proben hat sich die Elektronenrückstreubeugung (EBSD) als bewährte Charakterisierungsmethode etabliert.[172, 173] Auf Basis der Rasterelektronenmikroskopie (vgl. Kapitel 3.3) bietet EBSD im Gegensatz zur herkömmlichen Röntgendiffraktometrie eine hohe räumliche Auflösung und ermöglicht somit eine lokalisierte Bestimmung der Kristallorientierung (vgl. Kapitel 3.3.1).

Obwohl der Mehrwert der Messtechnik für elementare Aussagen über die Mikrostruktur unverkennbar ist, war sie lange Zeit nicht auf MAPbI₃ anwendbar. Gründe dafür liegen in der Natur der organischen Metall-Halogenid-Perowskite, die im Vergleich zu keramischen Isolatoren (vgl. Bariumtitanat, PZT, Strontiumtitanat) mechanisch weich, elektrisch leitfähig und gegenüber dem Einfluss von beschleunigten Elektronen instabil sind.[174, 175, 176] Auf das in der Probenpräparation häufig verwendete mechanische Polieren zur Glättung der Oberfläche muss deshalb genauso verzichtet werden wie auf das nass-chemische Ätzen, welches die Wechselwirkung zwischen Säure und elektrischer Polarisierung nutzt,[177] um gezielt gewünschte Domänenmuster freizulegen. Die EBSD-Charakterisierung von MAPbI₃ muss demnach ohne die sonst üblichen Vorbereitungsschritte für eine optimierte Messung erfolgen.

Des Weiteren gilt es, die während der Messung auftretende elektrische Aufladung der Probenoberfläche zu reduzieren, die ansonsten eine Abschirmung der zu detektierenden Elektronen erzeugt und dadurch Messartefakte sowie eine verringerte Bildauflösung verursacht.[178] Dies kann mithilfe eines über die Probe gelegten Graphitklebebands bewerkstelligt werden, das zusammen mit dem an den Substraträndern angebrachten Silberleitlack einen verbesserten elektrischen Kontakt zum geerdeten Probenhalter herstellt, über den die überschüssigen Elektronen abfließen können.

Erste Versuche, EBSD an OMH-Perowskitschichten zu implementieren, berichten darüber hinaus von verschiedenartigen Strahlschäden aus der Interaktion von Elektronen und der Probe. Teilweise machen sich die Schäden als Löcher in den Kristalloberflächen bemerkbar,[179] teils führen sie dazu, dass die Kikuchi-Bänder im EBSD durch die Probendegradation schneller verschwin-

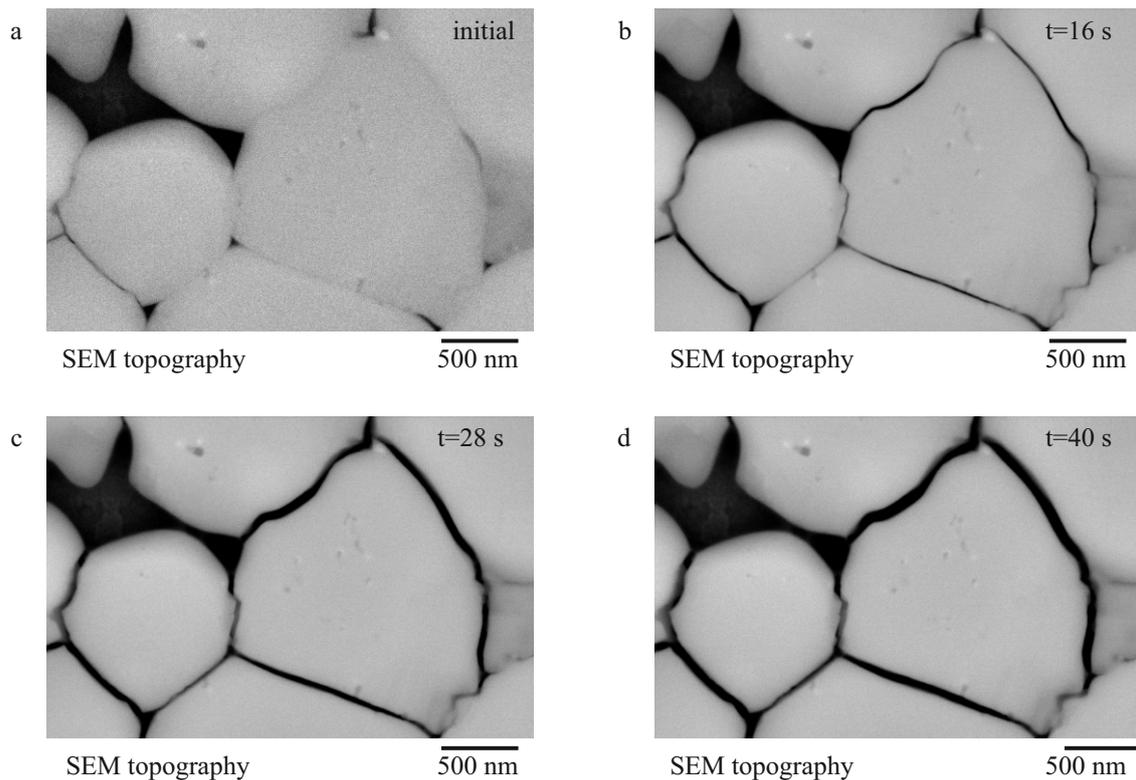


Abbildung 4.5: Elektronenstrahl-induzierte Degradation von MAPbI₃ in Abhängigkeit der Bestrahlungsdauer. Die REM-Aufnahmen des (a) ursprünglichen Zustands, sowie der MAPbI₃-Kristalle nach einer Bestrahlungsdauer t von (b) 16 s, (c) 28 s und (d) 40 s zeigen die Degradation in Form einer Schrumpfung der Körner an den Korngrenzen. Messungen von A. D. Schulz, modifizierte Darstellung aus [182].

den als sie einer Kristallorientierung zugeordnet werden können.[180] Yuan et al. gelang es, die Degradation von MAPbI₃ direkt mit der Migration von Ionen im Kristallgitter in Verbindung zu bringen.[181] Im Zuge dieser Kristallzersetzung entstehen demnach mit Methylamin (CH₃NH₂) und Iodwasserstoff (HI) zwei gasförmige Komponenten, die sich verflüchtigen und einen Kristall im stöchiometrischen Ungleichgewicht hinterlassen.

Diese Art von Strahlschädigung lässt sich mithilfe der in Abbildung 4.5 dargestellten REM-Messungen nachvollziehen, welche die Veränderungen einiger MAPbI₃-Körner in Abhängigkeit der Verweildauer des Elektronenstrahls auf derselben Messposition zeigen. In der ersten Messung wurde die Verweildauer bewusst auf wenige Sekunden verkürzt, um die Probenstelle möglichst unverändert abzubilden (Abbildung 4.5a). Obwohl daraus ein leichtes Messrauschen entsteht, ist die Auflösung hoch genug, sodass die Korngrenzen zwischen den einzelnen Kristallen als feine Linien auszumachen sind. Nach einer Bestrahlungsdauer von $t = 16$ s sind in Abbildung 4.5b die Kristalle geschrumpft. Mit zusätzlicher Verweildauer verstärkt sich dieser Effekt (vgl. Abbildung 4.5c und 4.5d mit $t = 28$ s bzw. $t = 40$ s), sodass die einzelnen Kristalle zunehmend voneinander separiert und die ehemals geschlossenen Korngrenzen tiefen Furchen gewichen sind. Derartige

Veränderungen belegen die Instabilität von Korngrenzen, an denen beispielsweise als Folge von Gitterfehlern eine Degradation des Kristalls bevorzugt einsetzen kann.

Im Rahmen dieser Arbeit hat sich in verschiedenen REM- und EBSD-Messreihen gezeigt, dass einer Degradation der MAPbI₃-Dünnschichten auf verschiedenen Wegen entgegengewirkt werden kann. Als besonders effektiv erwies sich die Verwendung eines Niedervakuums in der Probenkammer anstelle des sonst üblichen Hochvakuums. Wird während der Messung die Probenkammer zusätzlich mit einer Wasseratmosphäre von 0,1 mbar gefüllt, ionisieren Elektronen die vorhandenen Wassermoleküle, wodurch erstere einen Teil ihrer kinetischen Energie verlieren bzw. in geringerer Anzahl auf die Probe treffen. Dadurch verringern sich Strahlschäden und die elektrische Aufladung der Probenoberfläche, ohne dass eine durch Feuchtigkeit hervorgerufene Degradation einsetzt.

Unter Verwendung der Wasseratmosphäre wurden daraufhin die Voreinstellungen der EBSD-Messung mit dem Ziel eines bestmöglichen Kontrasts der Kikuchi-Pattern bei geringen Strahlschäden optimiert. Neben der Distanz zwischen Detektor und Probe sowie der Beschleunigungsspannung des Elektronenstrahls entscheidet insbesondere die Belichtungszeit über die Qualität der Beugungsmuster und bestimmt, wie lange die Kikuchi-Bänder auf dem Detektorschirm sichtbar bleiben. Ein guter Kontrast sowie eine hinreichend lange Sichtbarkeit verbessern die Zuordnung der Beugungsmuster zu errechneten Analoga und damit die korrekte Bestimmung der Kristallorientierung. Bezogen auf die hier untersuchten MAPbI₃-Dünnschichten lieferten eine Belichtungszeit von 175 ms in Kombination mit einer Bildpixelgröße von 130 nm die besten Ergebnisse. Um die EBSD-Messung auf einem Korn als zuverlässig einzustufen, bedarf es zwar nur mehrerer Messpixel mit gleicher Kristallorientierung, allerdings hat der relativ große Pixeldurchmesser zur Folge, dass auf kleineren Körnern oft nur eine unzureichende Anzahl an dafür notwendigen Messungen durchgeführt werden kann.

Um die erforderliche Auflösung unter Beibehaltung der bereits optimierten Parameter zu erzielen, wurde der Korndurchmesser mithilfe einer geringfügigen Anpassung im Herstellungsprozess vergrößert. Schon geringfügig größere Mengen des Lösemittels erhöhen die Dichte der Lösemittelatmosphäre unter der Petrischale,⁵ sodass sich ein verstärktes laterales Kornwachstum einstellte ohne größere Löcher in der Dünnschicht zu erzeugen.

Abbildung 4.6a zeigt die Topographie einer unter diesen modifizierten Bedingungen hergestellten MAPbI₃-Probe, deren polykristalline Schicht neben vorwiegend flachen Kristallen auch stellenweise rundliche, aus der Schicht herausragende Körner enthält. Im Vergleich zur in Abbildung 4.3b dargestellten Probe ergeben sich durch das veränderte Kornwachstum die erwünschten größeren Kristalle mit glatten Oberflächen. Im Zuge des Kornwachstums entstehen an den Korn-

⁵ Dimethylformamid (DMF), $V_{\text{DMF}} \leq 1 \mu\text{l pro } 5 \text{ cm}^3$ Volumen der Petrischale.

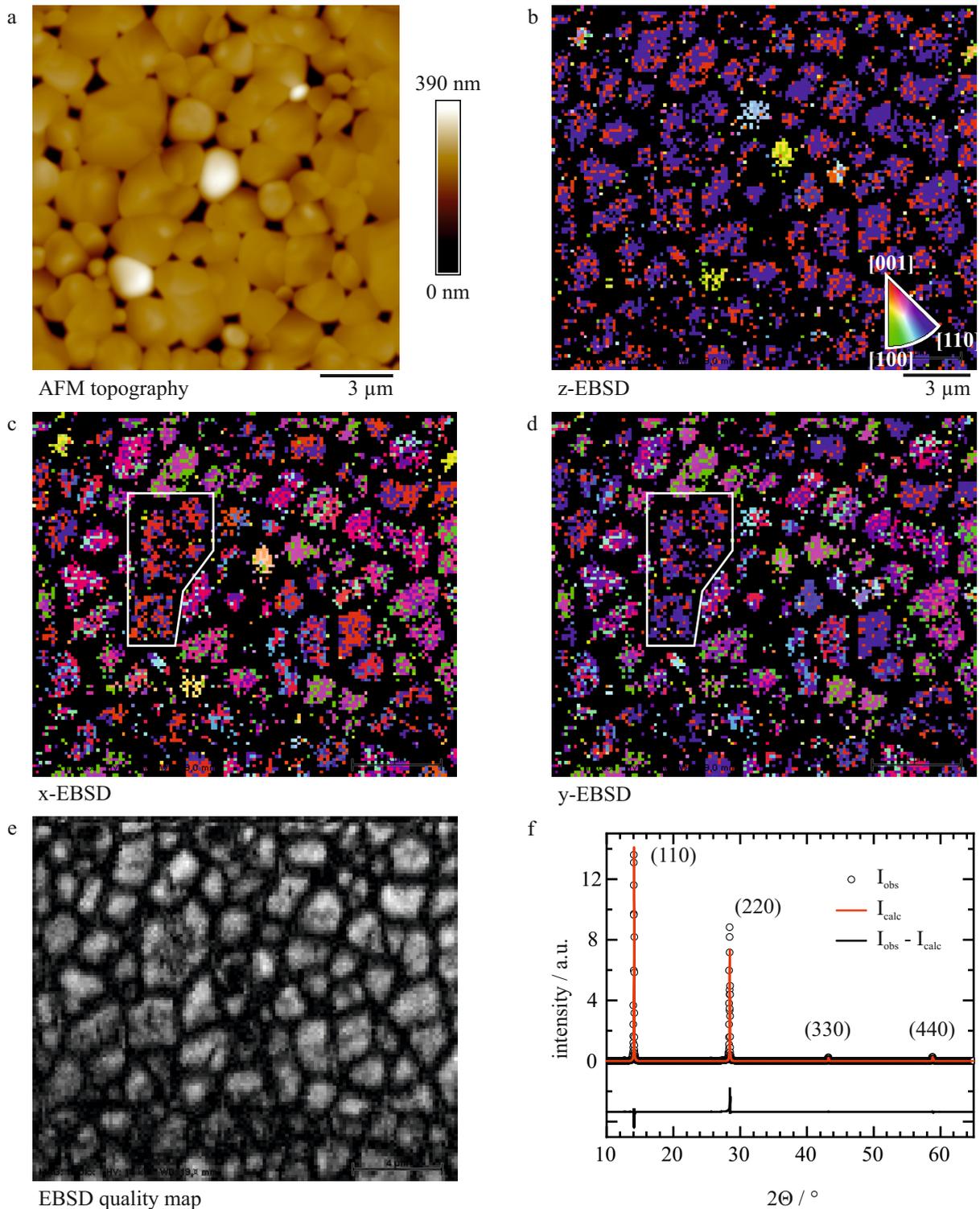


Abbildung 4.6: (a) AFM-Topographie einer polykristallinen MAPbI₃-Dünnschicht. (b) Die dazugehörige, ortsaufgelöste z-EBSD-Messung zeigt die Kristallorientierung in Richtung der Oberflächennormalen (z-Richtung) und korreliert die großen, flachen Kristalle mit der (110)-Textur der Probe. Rundliche, in der Topographie deutlich erhöhte Körner besitzen eine andere Kristallorientierung. (c+d) EBSD-Aufnahmen in x- und y-Richtung. (e) EBSD quality map als Maß für die Güte der Messung. (f) Das an derselben Probe aufgenommene XRD-Spektrum mit Rietveld-Verfeinerung bekräftigt die Vorzugsorientierung des Dünnsfilms in [110]-Richtung. EBSD-Messungen von A. D. Schulz,[182].

grenzen vereinzelt Löcher, die eine vergleichsweise größere Oberflächenrauheit ($R_q = 40\text{ nm}$) mit sich bringen, letztendlich für die EBSD-Messung aber nicht hinderlich sind.

Unter Berücksichtigung aller oben angeführten Optimierungsschritte ist das zur Probenstelle korrelierende Ergebnis der EBSD-Messung in Abbildung 4.6b-d dargestellt. Abbildung 4.6b zeigt die z-EBSD-Messung in Normalenrichtung, in der die einzelnen Farbpixel die jeweilige Ausrichtung der kristallographischen Ebene relativ zur Oberflächennormalen (z-Achse) des Substrats repräsentieren. Die über den gesamten Bildausschnitt mehrheitlich blau gefärbten Pixel entsprechen einer Kristallorientierung in [110]-Richtung, wenngleich häufig auch rote Bildpunkte der (001)-Orientierung auf denselben Kristallen auftreten. Beim gleichzeitigen Auftreten beider Orientierungen auf einem Korn handelt es sich um einen softwareseitigen Fehler in der Pixelindizierung, der durch die tetragonale Perowskitstruktur von MAPbI_3 begünstigt wird, in der sich die (110)- und die (001)-Gitterebenen sehr ähneln. Diese starke Ähnlichkeit entsteht zum einen durch das charakteristisch kleine c/a-Verhältnis von $c/a=1,009$, [67] welches die geringe Gitterverzerrung der deshalb auch als quasi-kubisch bezeichneten, tetragonalen Einheitszelle widerspiegelt. Zum anderen sind in MAPbI_3 zwei benachbarte PbI_6 -Oktaeder gegeneinander verdreht, sodass zur vollständigen Abbildung der kristallographischen Information die quasi-kubische Einheitszelle um 45° rotiert und entlang der c-Achse zur eigentlichen tetragonalen Elementarzelle verdoppelt wird. Sowohl die (110)- als auch die (001)-Kristallebene der tetragonalen Einheitszelle fallen dann mit der {001}-Fläche der quasi-kubischen Elementarzelle zusammen (vgl. Abbildung 2.1 in Kapitel 2.2). Die errechneten Beugungsmuster der in rot gefärbten (001)-Ebene aus Abbildung 4.7a ähneln stark den in blau dargestellten Kikuchi-Bändern der (110)-Ebene (Abbildung 4.7b), sodass beide bei Überlagerung kaum voneinander zu unterscheiden sind und deshalb von der EBSD-Software potentiell fehlerhaft, weil willkürlich, zugeordnet werden (vgl. Abbildung 4.7c).

Um die Mehrdeutigkeit der lokalen Kornorientierung zwischen den tiefblauen und roten Bildpixeln aufzulösen, wurde an derselben Probe ein XRD-Spektrum aufgenommen und daran eine Rietveld-Verfeinerung durchgeführt (Abbildung 4.6f). Die vielen zum integrierten Messsignal beitragenden Kristalle zeigen anhand der Beugungsreflexe die bereits aus Abbildung 4.3a bekannte Textur in [110]-Richtung, wodurch sich eindeutig belegen lässt, dass die in der EBSD-Aufnahme fälschlicherweise der (001)-Orientierung zugeordneten roten Pixel tatsächlich eine (110)-Kristallorientierung repräsentieren. Die auf Basis der tetragonalen Einheitszelle von MAPbI_3 ergänzend angewandte Rietveld-Verfeinerung liefert ausschließlich für die (110)-Gitterebene eine Übereinstimmung und bestätigt neben einer starken Vorzugsorientierung der Dünnschicht deren Zusammensetzung aus plattenartigen Körnern. [183]

Die um die Röntgendiffraktometrie und AFM-Topographiemessung erweiterte z-EBSD-Aufnahme legt mit der quantitativen orts aufgelösten Texturanalyse an einzelnen Körnern ein mikrostruk-

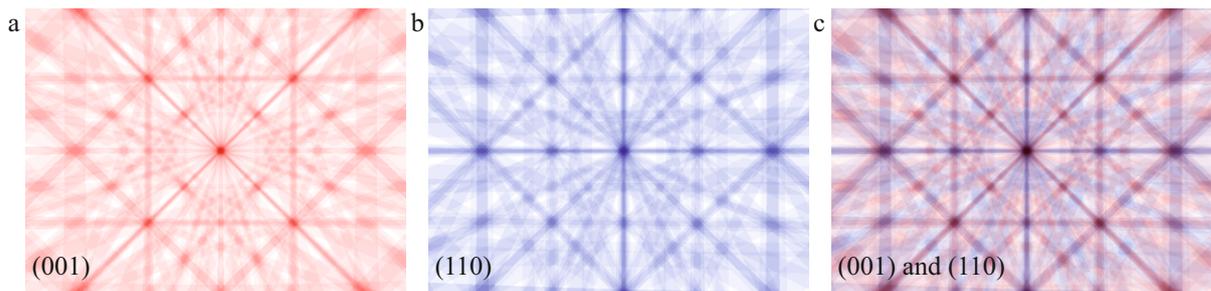


Abbildung 4.7: Errechnete Beugungsmuster spezifischer Kristallebenen in MAPbI₃: (a) Die (001)- Kristallebene und (b) die (110)-Kristallebene. (c) Aufgrund der Kristallstruktur ist das in rot gefärbte Beugungsmuster der (001)-Gitterebene dem der (110)-Ebene sehr ähnlich, und beide sind bei Überlagerung kaum voneinander zu unterscheiden. Die EBSD-Software ordnet deshalb beide Kristallorientierungen willkürlich zu, sodass fälschlicherweise für ein Korn beide Orientierungen ausgegeben werden können. Modifizierte Abbildung aus [183], Copyright Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2019.

turell wichtiges Merkmal der MAPbI₃-Schicht offen. Neben der Kornorientierung lässt sich mithilfe der Software zusätzlich die in Abbildung 4.6e dargestellte „Qualitätsmessung“ extrahieren, in der einzelne Bildpunkte die Anzahl indizierter Kikuchi-Bänder wiedergeben. Je heller das Pixel, desto mehr Linien der Kikuchi-Bänder wurden in diesem Messpunkt bestimmt und einer Kristallordnung zugeschrieben. In Übereinstimmung mit der z-EBSD-Grafik zeigt sich, dass bis auf vereinzelte Ausnahmen nahezu alle Messpixel auf den Körnern einer Kristallorientierung zugeordnet werden können. Nur kleine oder von Nachbarkörnern verschattete Kristalle sowie die Korngrenzen erscheinen als schwarze Bildpunkte ohne messbare Orientierung. Diese hohe räumliche Auflösung ermöglicht neben der individuellen Identifikation texturierter Kristalle eine Charakterisierung von Körnern, die sich schon in der Topographie-Aufnahme aufgrund ihrer rundlichen Form und des starken Höhsignals deutlich von den flachen Kristallen abzeichnen. Ihre im Vergleich zur Vorzugsorientierung signifikant unterschiedliche Kristallorientierung zeigt sich in der Pixelfärbung, wobei nach Auswertung der entsprechenden Euler-Winkel die hellblauen Messpunkte einer (121)- und die gelblich-grünen einer (011)-Kristallorientierung entsprechen. Hierbei ist zu beachten, dass auch bei diesen Kristallorientierungen eine in der Symmetrie der MAPbI₃-Einheitszelle begründete Mehrdeutigkeit auftreten kann, die im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht im Einzelnen untersucht wird.

Die bereits in Abschnitt 4.1 diskutierte (110)-Vorzugsorientierung entspricht in MAPbI₃ einer Ausrichtung der Einheitszelle entlang der c-Achse parallel zur Oberfläche des Substrats, die der x-y-Ebene in einem für die EBSD-Messung gewählten Koordinatensystem der Probe gleichkommt. Im Folgenden wird die (110)-Textur deshalb als eine Vorzugsorientierung beschrieben, bei der die c-Achsen der Einheitszellen der Kristalle hauptsächlich in der Ebene ausgerichtet sind. Unter Berücksichtigung der Messdaten aus den x- und y-EBSD-Aufnahmen in Abbil-

dung 4.6c+d können letztlich auch Aussagen über die Ausrichtung der c-Achse in der Ebene abgeleitet werden. Die vielen unterschiedlichen Farben der einzelnen Körner belegen, dass die polykristalline Dünnschicht im Gegensatz zur Normalenrichtung in x- und y-Richtung keine Vorzugsorientierung besitzt. Wenngleich die c-Achse damit nicht einheitlich über die polykristalline Schicht ausgerichtet ist, so legt die identische Färbung innerhalb einzelner Körner zumindest dort eine homogene Orientierung der c-Achse nahe. Außerdem zeigen die beiden großen flachen Körner (Abbildung 4.6c+d, im linken oberen Bildbereich markiert) beispielhaft für mehrere andere Stellen des Bildausschnitts, dass zwischen benachbarten Körnern ähnliche Orientierungen in x- und y-Richtung vorliegen. Hier bestätigt sich auch für MAPbI_3 das für Dünnschichten bekannte Merkmal, wonach sich benachbarte Körner im Rahmen ihres Wachstums gegenseitig beeinflussen können.[184]

Die in diesem Kapitel vorgestellte Implementierung des EBSD-Messverfahrens auf MAPbI_3 -Dünnschichten ermöglicht erstmals die bis dato unzugängliche Bestimmung der lokalen Kristallorientierung mit einer räumlichen Auflösung von wenigen hundert Nanometern. Mit diesem experimentellen Fortschritt gewinnt nicht nur die orts aufgelöste Texturanalyse an Bedeutung, sondern es eröffnen sich neue Möglichkeiten der mikrostrukturellen Charakterisierung von MAPbI_3 . Die in den folgenden Kapiteln präsentierte Kombination komplementärer Messtechniken macht damit neue mikrostrukturelle Informationen zugänglich, mit denen sich Zusammenhänge zwischen Mikrostruktur und Ladungsträgertransport in MAPbI_3 -Solarzellen besser verstehen lassen.

5 Ferroelektrische Domänen in MAPbI₃

Mit dem experimentellen Nachweis von Zwillingsdomänen in MAPbI₃-Dünnschichten sind in Fachkreisen Diskussionen entstanden, inwiefern für solche Domänen - neben dem Einfluss mechanischer Verspannungen - eine ferroelektrische Polarisation verantwortlich sein könnte. An dieser Fragestellung setzt die vorliegende Arbeit an, indem, wie im folgenden Kapitel dargestellt, zunächst PFM auf polykristalline MAPbI₃-Dünnschichten angewandt wird, um derartige Zwillingsdomänen mikroskopisch zu untersuchen. Die Ergebnisse der PFM-Messungen legen dabei die Existenz einer ferroelektrischen Polarisation nahe, die eng an mikrostrukturelle Eigenschaften gekoppelt ist. So zeigt sich in einem weiteren Analyseschritt anhand einer orts aufgelösten Korrelation zwischen EBSD und PFM, dass die Polarisationsachse - ganz im Zeichen von tetragonalen Ferroelektrika - entlang der c-Achse der Einheitszelle orientiert ist. Außerdem gelingt es mithilfe der KPFM, die von der Polarisation hervorgerufenen Oberflächenladungen als Modulationen in der Kontaktpotentialdifferenz nachzuweisen.

5.1 Anwendung von PFM zur Detektion der Piezoantwort von Dünnschichten

Die innerhalb eines Kristalls vorliegenden Symmetrien bestimmen wesentlich die spezifischen Eigenschaften eines Materials.[68] So sind in MAPbI₃ von kristallographischer Seite die Voraussetzungen für eine spontane, ferroelektrische Polarisation gegeben, da es Breternitz et al. vor kurzem mittels Neutronenstrahlbeugung gelang, den Kristall der nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppe *I4cm* zuzuordnen.[67] Dabei erzeugt die Verschiebung von Iodionen innerhalb der Einheitszelle eine für das Auftreten einer spontanen Polarisation notwendige Symmetriebrechung, sodass eine polare Achse innerhalb der Einheitszelle entstehen kann.

Um eine mögliche Polarisation experimentell nachzuweisen, sieht der klassische Ansatz das elektrische Schalten zwischen zwei unterschiedlichen Polarisationszuständen vor.[72] Werden die dazu notwendigen elektrischen Felder an MAPbI₃ angelegt, treten allerdings infolge der elektrischen Leitfähigkeit sowie der Mobilität von Ionen hohe Ströme auf, sodass die halbleitende Perowskitprobe zerstört wird, bevor das Schalten erreicht werden kann.[185, 186] Da deshalb viele gängige Messverfahren, wie beispielsweise die Aufnahme einer für keramische Ferroelektrika typischen Hysteresekurve, auf MAPbI₃ nicht übertragbar sind, bedarf es alternativer Ansätze, um eine spontane Polarisation in diesem Materialsystem nachzuweisen. So konnten

Rakita et al. die ionische und elektrische Leitfähigkeit der Probe durch Abkühlen reduzieren und dadurch makroskopische Polungskurven an Einkristallen detektieren.[93]

Während Rakita et al. und Breternitz et al. einkristalline Proben zur Untersuchung von MAPbI₃ nutzten, erfolgt die Charakterisierung im Rahmen dieser Dissertation an polykristallinen Dünnschichten, wie sie im Gegensatz zu Einkristallen vornehmlich als Absorberschicht in Solarzellen integriert werden. Zum Nachweis einer Polarisation wird dabei ein wesentliches Kennzeichen ferroelektrischer Materialien genutzt, wonach sich unterschiedliche Polarisationszustände im Auftreten von spezifischen Domänen widerspiegeln.[89, 187] Da Ferroelektrika auch piezoelektrisch sind, können sich die Domänen in der vertikalen und lateralen Piezoantwort der Dünnschicht zeigen, wobei die gemessenen Domänenmuster dann Aufschluss über potentielle Polarisationszustände geben. Aufgrund seiner Kristallsymmetrie eignet sich MAPbI₃ also zur hochaufgelösten mikroskopischen Analyse mithilfe von PFM, wodurch einzelne Körner elektrisch angeregt und deren Piezoantworten detektiert werden, ohne dabei die weiche Kristalloberfläche zu schädigen. Da die Leitfähigkeit der OMH-Perowskite sowie die polykristalline Dünnschichtgeometrie besondere Anforderungen an elektrische Charakterisierungsverfahren stellen, werden im Folgenden zunächst die wichtigsten Anpassungen zur Anwendung von PFM auf MAPbI₃ zusammengefasst. Neben einer hohen räumlichen Auflösung, die wesentlich durch den Radius der Messspitze bestimmt wird,[116] erfordert die PFM-Analyse der Domänen einen ausreichend hohen Signal-contrast. Da die Stärke der Piezoantwort mit der Amplitude der AC-Anregespannung korreliert, lässt sich der Domänencontrast in isolierenden Proben üblicherweise durch eine größere Spannungsamplitude optimieren. Wird dieses Vorgehen auf MAPbI₃ angewendet, setzt dort aufgrund der Leitfähigkeit schon bei moderaten Werten eine Kristalldegradation ein, die sich in Form eines schlechter werdenden PFM-Signals sowie in unerwünschten Veränderungen der Topographie bemerkbar macht.

Um eine geeignete Anregespannung abzuschätzen, gingen den in dieser Arbeit gezeigten PFM-Messungen zahlreiche Versuchsreihen voraus.[148, 188] Aus ihnen geht hervor, dass eine 300 nm dünne MAPbI₃-Schicht bis zu einer Spannung von $V_{AC} = 1500$ mV nicht degradiert. Diese begrenzte Anregespannung reicht jedoch für die Detektion der Piezoantwort in MAPbI₃ nicht aus, sodass eine zusätzliche Verstärkung des Messsignals durch die Kontaktresonanz notwendig wird. Wählt man die Anregespannung f_{AC} nahe dieser Resonanz, welche sich bei einer für die Probe und den verwendeten Cantilever spezifischen Frequenz f_{CR} einstellt, verbessert die mechanische Verstärkung das Signal-zu-Rausch-Verhältnis und den PFM-Bildcontrast.[126] Wenngleich die PFM-Messung an MAPbI₃ mithilfe der Kontaktresonanz gelingt und Domänenmuster sichtbar werden, ist hierbei Folgendes zu beachten: schon geringe Abweichungen in der Topographie können in den dafür sensitiven Resonanzbedingungen des Spitze-Probe-Systems Änderungen und Resonanzverschiebungen hervorrufen, wodurch das detektierte PFM-Signal uneinheitlich

verstärkt und instabil wird.[125] Um mögliche Einflüsse der Topographie zu reduzieren, sollte deshalb eine Anregungsfrequenz gewählt werden, die sich einige Kilohertz unter der eigentlichen Resonanz f_{CR} befindet. Eventuell auftretende Resonanzverschiebungen verursachen dann nur geringfügige Modifikationen in der Signalverstärkung und reduzieren weder die Bildqualität noch verhindern sie eine qualitative Analyse der Domänenstrukturen. Aufgrund der nicht bestimm- baren Signalverstärkung bleibt unter Verwendung der Kontaktresonanz die quantitative Analyse des PFM-Signals jedoch verwehrt, sodass die PFM-Amplitude typischerweise in willkürlichen Einheiten angegeben wird.

Die Kontaktresonanzfrequenz wird wesentlich von den Eigenschaften des Cantilevers bestimmt, wobei dessen Federkonstante k und Resonanzfrequenz f_{res} wiederum von seiner Geometrie, Länge sowie Breite abhängen. Aufgrund des anisotropen Messprinzips stimmen die Resonanzen im VPFM und LPFM nicht miteinander überein und müssen für die jeweiligen Messungen entsprechend angepasst werden. Obwohl in den folgenden PFM-Aufnahmen stets die Grundschiwingung der Kontaktresonanz für die Verstärkung gewählt wurde, können messbedingt kleinere Abweichungen in f_{CR} auftreten, wodurch die spezifischen, für jede Messung neu festgelegten Messwerte von f_{AC} geringfügig abweichen.

Die mit einer Legierung aus Platin-Iridium (Pt/Ir) beschichteten SCM-PIC-Messspitzen sind elektrisch leitfähig und eignen sich mit einem nominellen Spitzenradius von 25 nm zur hochauflösenden PFM-Charakterisierung.[189] Darüber hinaus gewährleistet die mit $k = 0,1 \text{ N m}^{-1}$ vergleichsweise geringe Federkonstante des Cantilevers guten Kontakt zwischen Spitze und Probe, ohne destruktive Anpresskräfte auf die Probenoberfläche während der Messung aufbringen zu müssen. Unter Verwendung dieses Spitzentyps entstanden die in Abbildung 5.1 gezeigten Grafiken der einzelnen Messkanäle einer typischen PFM-Messung an MAPbI_3 , in der eine artefaktfreie Aufnahme der Topographie (Abbildung 5.1a) die Grundlage für die darauf aufbauende Auswertung der Piezoantwort bildet. Letztere wird mithilfe von Lock-In-Verstärkern aus der Cantileverbewegung extrahiert und entsprechend der Detektionsrichtung im VPFM- und LPFM-Messkanal jeweils als Inphase- und Quadratur-Signal ausgegeben. Mithilfe von Gleichung 5.1 kann die Piezoantwort alternativ auch durch die Amplitude A_{PFM} und Phase ϕ_{PFM} des PFM-Signals dargestellt werden:

$$\begin{aligned} \text{Inphase} &= A_{PFM} \cdot \cos \phi_{PFM} \\ \text{Quadratur} &= A_{PFM} \cdot \sin \phi_{PFM} \end{aligned} \tag{5.1}$$

Die LPFM-Amplitude in Abbildung 5.1c und die LPFM-Phase in Abbildung 5.1d zeigen streifenartige Domänen, die sämtliche Kornoberflächen der polykristallinen Schicht bedecken und in

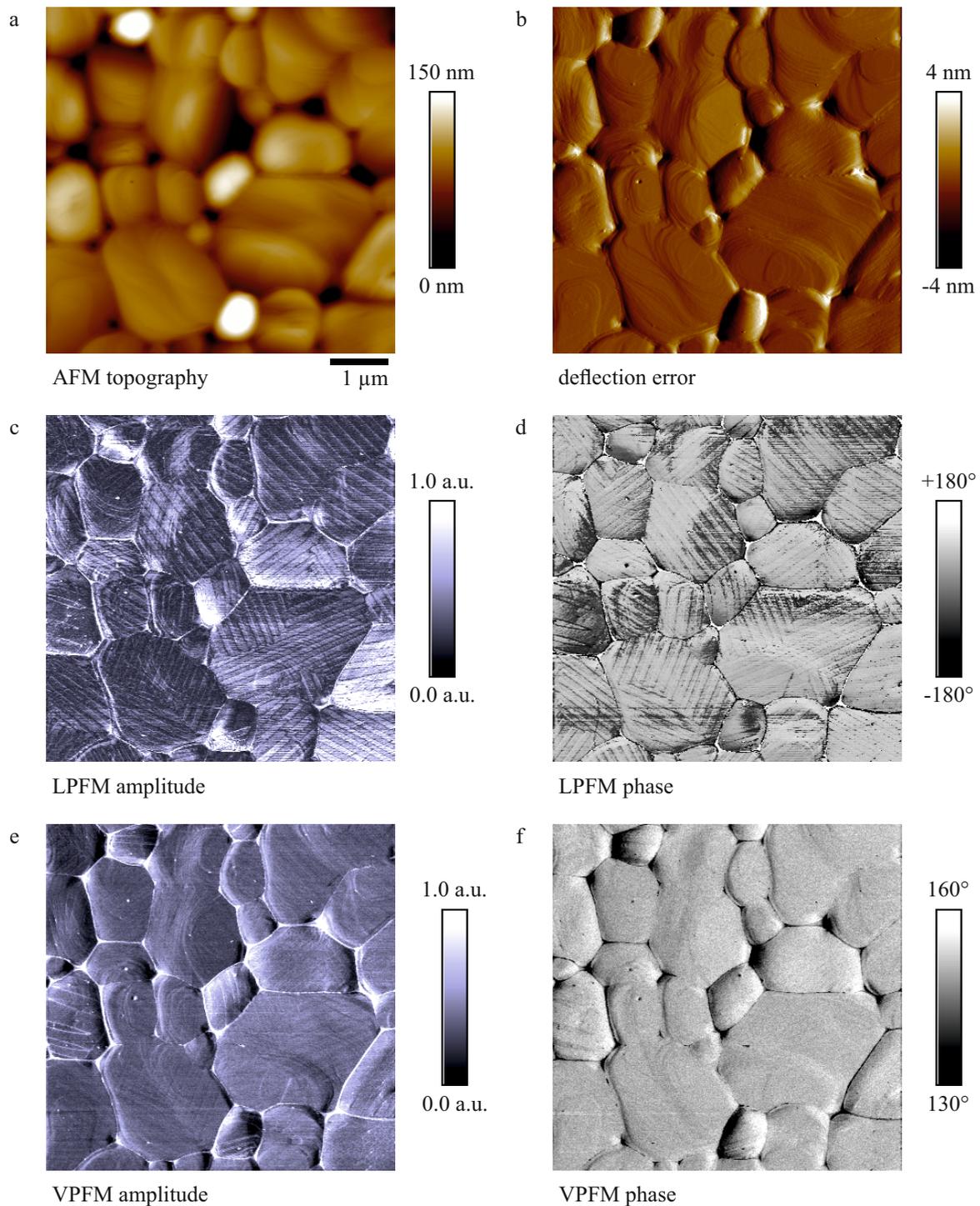


Abbildung 5.1: LPFM- und VPFM-Messung an einer typischen MAPbI₃-Probe. (a) Topographie-Aufnahme der polykristallinen Dünnschicht, die sich aus großen, flachen und kleineren, rundlichen Körnern zusammensetzt. (b) Nachregelfehler der Auslenkung des Cantilevers. (c+d) Die Bilder der LPFM-Amplitude und -Phase zeigen kontrastreiche Domänen, die sich auf flachen Körnern in alternierender Abfolge über die Oberflächen erstrecken und auf rundlichen Körnern eher willkürliche Gestalt annehmen. (e+f) In der VPFM-Amplitude und -Phase liefern nur die rundlichen Körner eine messbare Piezoantwort.

ihrer Erscheinung denen in ferroelektrischen Keramiken ähneln.[190, 191] Sie sind dabei von topographischen Eigenschaften entkoppelt, sodass die Domänen weder mit dem Oberflächenprofil der Probe korrelieren noch in der Topographie oder dem Auslenkungsfehler des Cantilevers zu sehen sind.

Aus dem Amplituden- und Phasenbild der LPFM-Messung geht ferner hervor, dass unterschiedliche geometrische Formen der alternierenden Domänen vorkommen können: flache Kristalle werden entweder von Domänen in paralleler, lamellarer Abfolge durchzogen oder es treten Domänen in 90° zueinander ausgerichteten Anordnungen auf, wie sie in Abbildung 5.1c und 5.1d auf dem großen Korn mittig-rechts im Bild zu sehen sind. Unabhängig von der vorliegenden Orientierung der Domänenwände besitzen diese vornehmlich in der LPFM-Aufnahme sichtbaren Domänen eine charakteristische Breite von 90 nm. Damit stimmt ihr Aussehen mit den in der Literatur dokumentierten und als Zwillingsdomänen bezeichneten Strukturen überein,[4] die allerdings oftmals als rein ferroelastische Domänen interpretiert werden, deren PFM-Signal aus ionischen Ansammlungen resultiert.[24] Derartige ionische Effekte, die als statische Oberflächenauf Ladungen vornehmlich im VPFM-Messkanal sichtbar werden müssten, können allerdings weder die hier beobachtete Anisotropie zwischen lateraler und vertikaler Piezoantwort erklären, noch passen sie zu dem in der LPFM-Messung auf vielen Körnern sichtbaren 180° -Phasenunterschied zwischen benachbarten Domänen. Da ein derartiger Phasenkontrast in der lateralen Piezoantwort nicht mit elektrostatischen Aufladungen an der Kristalloberfläche und rein ferroelastischer Verspannung erklärt werden kann, sind die gemessenen Torsionsbewegungen des Cantilevers Anzeichen für verschiedene Polarisationszustände innerhalb der Dünnschicht. Daher spricht das kontrastreiche laterale PFM-Signal, das auf flachen Körnern mit einem kontrastarmen VPFM-Signal einhergeht, für eine sich in der Ebene befindende und parallel zur Substratoberfläche ausgerichtete Orientierung der spontanen Polarisation (laterale Polarisation).

Während sich in Abbildung 5.1 der Bildausschnitt der polykristallinen Schicht zu großen Teilen aus lateral polarisierten Domänen zusammensetzt, erscheinen die Domänen auf kleinen bzw. erhöhten Kristallen verzerrt und mit variabler Breite. Außerdem sind sie sowohl in den VPFM- als auch in den LPFM-Aufnahmen nachweisbar, was auf eine Koexistenz von lateralen und vertikalen Polarisationsorientierungen in diesen Kristallen hinweist.

Die hier beobachteten Domänen gleichen damit den für Ferroelektrika typischen Strukturen, die auf eine nicht-zentrosymmetrische Kristallstruktur zurückgehen.[192, 193] Sie entstehen dabei durch einen Phasenübergang, indem sich die Einheitszelle nach Unterschreiten der Curie-Temperatur verzerrt und eine Polarisation ausbildet.[21, 89] In MAPbI_3 wird die polare Achse innerhalb der Einheitszelle wesentlich durch eine Verschiebung der Iodionen ausgelöst.[67] Letztere resultiert wiederum aus der Interaktion mit dem organischen Methylammonium-Molekül, das mit seinem eigenen, intrinsischen Dipolmoment theoretisch selbst die Polarisation hervor-

rufen könnte.[66] Allerdings kann es sich bei Raumtemperatur innerhalb des anorganischen Kristallgitters zwischen bestimmten Vorzugsorientierungen auf einer Zeitskala von ca. 5 ps frei drehen.[194] Damit rotiert es zu schnell, als dass es hauptsächlich für die Bildung der hier beobachteten stabilen Domänenstrukturen verantwortlich sein könnte. Die VPFM- und LPFM-Messungen lassen damit vielmehr den Schluss zu, dass sich in MAPbI₃ die Polarisation innerhalb der tetragonalen Einheitszelle entlang der c-Achse ausbildet. Außerdem ist die benötigte Kontaktresonanzverstärkung Anzeichen für eine vergleichsweise geringe Polarisationsstärke. Diese Einschätzung beruht nicht zuletzt auf der im Vergleich zu anderen ferroelektrischen Kristallsystemen relativ kleinen Gitterverzerrung, die sich im geringen c/a-Verhältnis von MAPbI₃ widerspiegelt.

Obwohl die Domänen auf allen Körnern zu sehen sind, zeigt die LPFM-Phase in Abbildung 5.1d ein Messartefakt, das in PFM-Aufnahmen an MAPbI₃ häufig vorzufinden ist. Neben dem deutlichen Phasenunterschied zwischen benachbarten Domänen kann die LPFM-Phase unabhängig von den Domänen über ein einzelnes Korn stark variieren. Anders als bei der Variation zwischen benachbarten Domänen beruht dieser Effekt nicht auf einer materiellen Eigenschaft, sondern geht als Messartefakt auf die Oberflächenrauheit der Probe zurück.

Vergleicht man die jeweiligen Stellen mit den entsprechenden Positionen in der Topographie, so tritt das inhomogene Phasensignal immer dann auf, wenn die Kornoberfläche, beispielsweise an Korngrenzen, starken Änderungen unterliegt. Dieser Zusammenhang bestätigt sich durch den in Abbildung 5.1b gezeigten Fehler in der Auslenkung des Cantilevers (engl. deflection error), der die Abweichung zwischen tatsächlicher und voreingestellter Durchbiegung des Cantilevers wiedergibt und deshalb besonders sensitiv auf Oberflächenänderungen reagiert. Der im Vergleich zu den großen plattenartigen Körnern erhöhte Fehler an Korngrenzen und kleineren Körnern deutet auf einen ungleichmäßigen Kontakt zwischen Spitze und Probe hin. Daraus ergeben sich veränderte, unbeständige Kontaktresonanzbedingungen, die zu Messartefakten in Form von nicht mit Domänen korrelierenden Änderungen in Amplitude und Phase führen.

Wenngleich die feinen Abstufungen, die als plateauartige Formen auf flachen Körnern während des Kristallwachstums entstehen, im Gegensatz dazu weniger starke Unebenheiten darstellen, können sie trotzdem schon ausreichen, um ähnliche Resonanzverschiebungen auf den großen Körnern zu induzieren. Treten solche Änderungen an ferroelektrischen Keramiken auf, können die daraus entstehenden Messartefakte durch eine erhöhte Anpresskraft des Cantilevers auf die Probenoberfläche unterbunden werden. Basierend auf einer Studie von Strelcov et al. ist dieser Lösungsansatz jedoch nicht auf die verhältnismäßig weiche MAPbI₃-Probe übertragbar, da zu hohe Anpresskräfte die Schicht während der PFM-Messung mechanisch zerstören.[23] Den Autoren zufolge sind Kräfte bis zu 40 nN empfehlenswert, die in den hier gezeigten Messungen nicht überschritten wurden. Alternativ würden sowohl eine Glättung der Probenoberfläche als

auch ein sehr langsam durchgeführtes Abtasten der Probe die Aufnahme verbessern. Allerdings erweisen sich auch diese Ansätze aufgrund der Materialeigenschaften und infolge der unter Messbeanspruchung auftretenden, schnellen Degradation von MAPbI_3 als nicht praktikabel, sodass die hier beobachteten Messartefakte nicht vollständig zu eliminieren sind.

5.2 Polarisationsorientierung und Konfiguration der Domänenwände

Um die Frage nach dem polaren Charakter der Domänen zu evaluieren, wird im Folgenden die mittels PFM detektierte mikroskopische Piezoantwort analysiert und daraus Aussagen über die Struktur und die Eigenschaften der Domänen abgeleitet. Zu deren wesentlichen Merkmalen zählen neben ihrer Form und Gestalt charakteristische Orientierungen der Polarisierung, die spezifische Auslenkungen des Cantilevers hervorrufen. Im Fokus der hier beschriebenen Untersuchungen stehen damit die Auswertung der verschiedenen PFM-Messkanäle sowie die Analyse der Bewegungen des Cantilevers. Abbildung 5.2 zeigt neben der Topographie eines einzelnen MAPbI_3 -Korns dessen laterale piezoelektrische Antwort, in der sich die lamellenartigen Zwillingsdomänen über die gesamte Kristalloberfläche ziehen. Um mögliche Einflüsse der Scanrichtung auf die Detektion der Domänen zu überprüfen, werden in Abbildung 5.2b+c die LPFM-Aufnahmen in Vorwärts- (Scanrichtung von rechts nach links) und Rückwärtsrichtung (Scanrichtung von links nach rechts) unter Verwendung identischer Farbskalen gegenübergestellt. Bedingt durch die verkippte und von feinen, linienartigen Strukturen durchzogene Kornoberfläche ergibt der direkte Vergleich der Inphase-Bilder an manchen Stellen leicht abweichende Domänenkontraste. Diese Differenzen sind allerdings so gering, dass im Folgenden nur dann auf die unterschiedlichen Messrichtungen eingegangen wird, wenn diese abweichende Informationen enthalten.

Die Domänen äußern sich als alternierend helle und dunkle Bereiche, die sich aufgrund ihres Inphase-Signals sowie der spezifischen Abfolge klar voneinander unterscheiden lassen und durch geradlinige Domänenwände begrenzt werden. Außerdem erscheinen die Domänen in charakteristisch paralleler Orientierung, die prinzipiell über den Kristall hinweg bestehen bleibt. Neben dieser durchgehend parallelen Domänenabfolge, wie sie auf vielen Körnern in Abbildung 5.1 zu sehen ist, treten auf einigen Körnern Domänen auf, die sich in einem 90° -Winkel fortsetzen und damit die in Abbildung 5.2 gezeigten orthogonalen Übergänge bilden. Der gemessene Winkel zwischen den einzelnen Domänen ist dabei mit $88,2^\circ$ nach Abbildung 5.2b geringfügig kleiner als 90° und spiegelt die zugrundeliegende, tetragonale Kristallstruktur wider.[67, 62]

Für die PFM-Analyse derartiger Domänenstrukturen wurden im Rahmen der Arbeit unterschiedliche Spitzentypen getestet und geprüft, wie sich deren Eigenschaften auf die Detektion der Piezoantwort von MAPbI_3 auswirken. Neben unterschiedlichen Beschichtungen (bspw. Diamant

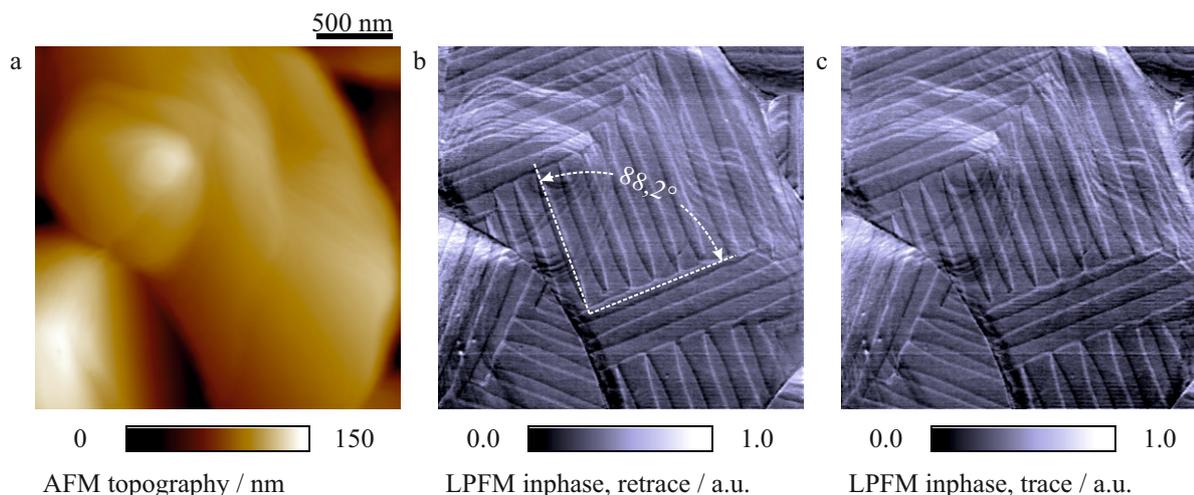


Abbildung 5.2: (a) Topographie eines mehrere Mikrometer großen MAPbI₃-Korns. Aufgrund des nahezu identischen Kontrasts in (b) retrace-Richtung und (c) trace-Richtung zeigen die artefaktfreien LPFM-Inphase-Aufnahmen charakteristische Domänenformen der polykristallinen Dünnschicht. Bilden die Wechseldomänen einen nahezu orthogonalen Übergang aus, so beträgt der Winkel $88,2^\circ$ und spiegelt die tetragonale Kristallstruktur von MAPbI₃ wider.

und Cobalt/Chrom) der Spitze unterschieden sich die Cantilever vor allem in der Geometrie, den Federkonstanten und der Resonanzfrequenz. Für die PFM-Messungen in Abbildung 5.2 wurde im Gegensatz zu Abbildung 5.1 eine PFTUNA-Messspitze verwendet, deren Eigenschaften sich aufgrund der spezifischen Form des Cantilevers klar von den sonst verwendeten SCM-PIC-Messspitzen abgrenzen. Dabei zeichnet sich die PFTUNA-Spitze hauptsächlich durch die beiden Auslegerarme aus, welche die Schenkel eines Dreiecks bilden, an deren Schnittpunkt sich die Messspitze befindet. Trotz der dadurch gesteigerten Sensitivität für planar wirkende Kräfte und einer verbesserten Übertragung auf die Torsionsbewegungen des Cantilevers bedarf es auch bei der Verwendung dieses Spitzentyps an MAPbI₃ einer Kontaktresonanzverstärkung. Die hier gezeigten PFM-Daten sind jedoch ein Beleg dafür, dass der qualitative Nachweis der Domänen nicht auf einen speziellen Cantilever limitiert ist und sich die Resultate unter modifizierten Messbedingungen reproduzieren lassen.

Im Zuge dieser Messungen ließ sich ferner eine Eigenart der PFM-Messung beobachten, die bedeutende Auswirkungen auf die Vergleichbarkeit von PFM-Daten haben könnte. So änderte sich, bedingt durch die schmale Form der PFTUNA-Cantileverarme, im Laufe mehrerer Aufnahmen unbeabsichtigt die Position des reflektierten Laserstrahls auf der Photodiode, woraus ein schwächer werdender Domänenkontrast resultierte. Das daraufhin gezielt durchgeführte Verschieben des Lasers über diverse Positionen der Cantileverrückseite ergab unterschiedlich starke PFM-Signale. Die mit der Laserposition in der Stärke variierende Piezoantwort korre-

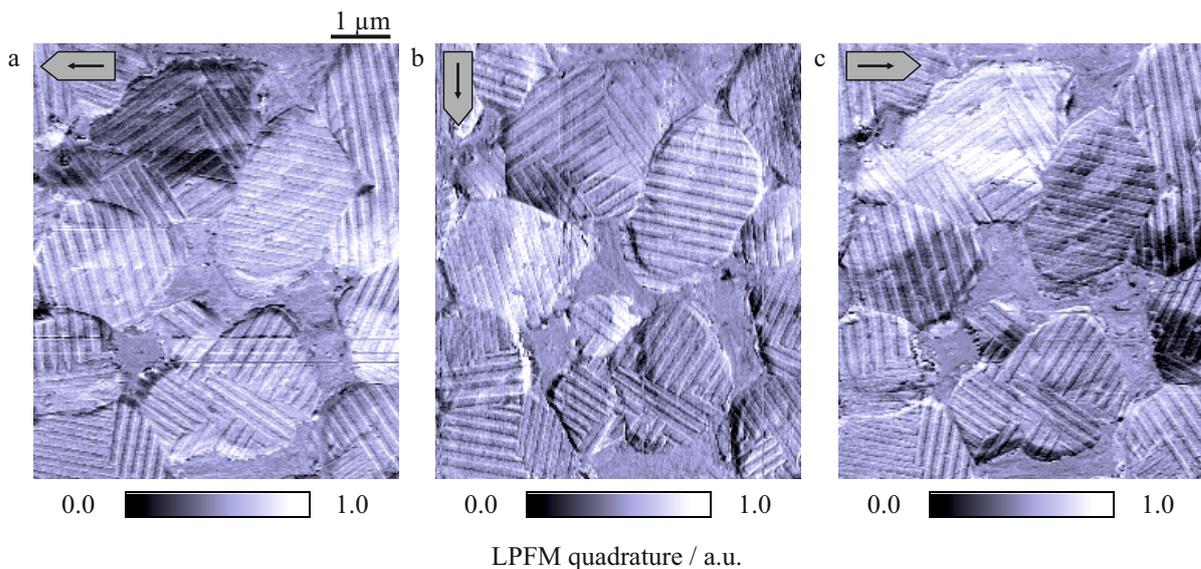


Abbildung 5.3: Einfluss der Cantileverausrichtung auf die Messung lamellarer Zwillingsdomänen. Die manuelle Rotation der Probe relativ zur Scanrichtung führt für die Winkel von (a) 0° , (b) 90° und (c) 180° zu unterschiedlichen Kontrasten in der LPMF-Quadratur, aus denen Rückschlüsse über die Ausrichtung der Polarisation innerhalb der einzelnen Domänen gezogen werden können. Die Orientierung des Cantilevers (grauer Pfeil) und die Scanrichtung (schwarzer Pfeil) ist für jede PFM-Messung im linken oberen Bildbereich eingezeichnet. Messung von J. Bruder, modifizierte Abbildung aus [188].

liert folglich nicht mit den Probeneigenschaften, sondern gehört zu einer Reihe potentieller Messartefakte,[124, 195] deren ausführlichere Thematisierung an den jeweils geeigneten Stellen in den folgenden Kapiteln erfolgt.

Da die SCM-PIC-Messspitzen im Vergleich zur PFTUNA-Spitze und den weiteren getesteten Spitzentypen die stabilsten PFM-Messungen lieferten, wurde die SCM-PIC-Spitze für alle folgenden PFM-Daten verwendet.

Um zu untersuchen, wie sich die Ausrichtung der Domänen auf die Signalstärke der Piezoantwort auswirkt, enthält die in Abbildung 5.3a gezeigte Probenstelle flache MAPbI_3 -Körner, auf denen die Domänenwände in unterschiedlichen Winkeln relativ zur Bewegung des Cantilevers orientiert sind. Im oberen Bildrand wird die Ausrichtung des Cantilevers sowie die Scanrichtung durch einen grauen bzw. schwarzen Pfeil symbolisiert. Abhängig von der Ausrichtung der Domänen entstehen so verschiedene Signalkontraste in der LPMF-Quadratur. So werden senkrecht zur Längsachse des Cantilevers polarisierte Domänen deutlich sichtbar, während eine parallele Ausrichtung einen geringen LPMF-Kontrast erzeugt, bei dem nur die jeweiligen Domänenwände als feine Linien in Erscheinung treten. Wird dieselbe Probenstelle nach manueller Rotation um 90° erneut vermessen (vgl. Abbildung 5.3b), führt die orthogonale Positionierung relativ zur Cantileverachse zu einem umgekehrten PFM-Kontrast in den jeweiligen Domänen. Diese Ambivalenz des PFM-Signals spricht für unterschiedliche Polarisationsorientierungen innerhalb

der Domänen, welche für spezifische Ausrichtungen aufgrund der anisotropen Sensitivität des Cantilevers zu dessen Torsion führen. Die detektierte Piezoantwort geht deshalb hauptsächlich auf Domänen zurück, deren Polarisation einen Anteil senkrecht zur Längsachse des Cantilevers besitzt.

Betrachtet man daraufhin die Domänen auf den beiden mittleren Kristallen, erzeugen diese in Abbildung 5.3a und 5.3b Kontraste in der PFM-Quadratur, die sich nach der Rotation der Probe umkehren. Dabei beträgt der Winkel zwischen den Domänenwänden und der Längsachse des Cantilevers jeweils 45°. Aus diesen Beobachtungen lassen sich für die in MAPbI₃ auftretenden Domänen folgende Aussagen treffen:

- Die laterale Piezoantwort geht auf eine sich in der Ebene befindende, laterale Polarisation zurück.
- Benachbarte Domänen zeigen eine um 90° verdrehte Polarisationsrichtung.
- Die Polarisationsrichtung bildet gemeinsam mit der jeweiligen Domänenwand einen Winkel von 45°.

Diese spezifischen Merkmale sind Kennzeichen ferroelektrisch-ferroelastischer Zwillingsdomänen, die in tetragonaler Kristallstruktur auch als 90°-Domänen bezeichnet werden.[89] Sie ähneln den von BaTiO₃ oder PZT bekannten Strukturen, die dort mechanische Verspannungen in den Kristallen abbauen.[196, 197, 198] Da die laterale Piezoantwort hauptsächlich aus oberflächennahen Bereichen stammt, ist es zunächst schwierig, aus ihr Rückschlüsse über den Verlauf der Domänen innerhalb der Schicht zu schließen.[115] Allerdings gelang es Rothmann et al. mithilfe der Transmissionselektronenmikroskopie (engl. transmission electron microscopy, TEM) nachzuweisen, dass die Zwillingsdomänen die polykristalline Schicht in vertikaler Richtung durchsetzen.[87]

Um Aussagen über die Ausrichtung der Polarisation abzuleiten, wird die Probe erneut um 90° rotiert und es entsteht die in Abbildung 5.3c gezeigte Abfolge alternierender Domänen. Die laterale Piezoantwort erzeugt im Vergleich zu der um 180° verdrehten Aufnahme aus Abbildung 5.3a eine identische LPFM-Quadratur auf nahezu allen Kristallen und weicht nur auf dem Korn im rechten oberen Bildrand ab. Hier bleiben Gestalt und Position der Wechseldomänen zwar unverändert, allerdings liefern die Domänen mit ursprünglich geringer Quadratur nun das höhere Signal und umgekehrt. Eine derartige Signalumkehr spricht für eine Head-to-Tail-Orientierung der Polarisation zwischen benachbarten Domänen.

Die auf einigen Körnern beobachteten Übergänge, an denen Domänen entweder spitz auf eine orthogonale Domänenwand zulaufen oder sich eine Domäne in einem 90°-Winkel fortsetzt,

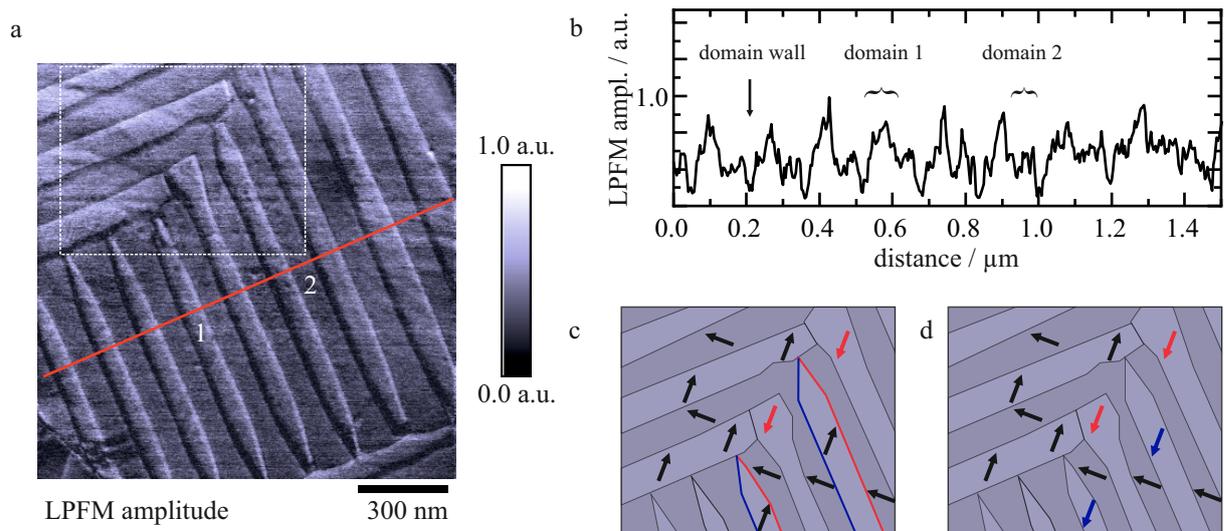


Abbildung 5.4: (a) Die LPFM-Amplitude zeigt lamellenartige Domänen in hoher Auflösung, die ein Korn alternierend durchziehen und an manchen Stellen rechtwinklig aufeinander zulaufen. (b) Aus dem Profil der LPFM-Amplitude, welches sich entlang der in rot eingezeichneten Linie über den Kristall zieht, zeichnen sich die einzelnen Domänen und ihre Domänenwände ab. (c+d) Die beiden zur PFM-Aufnahme passenden Schemata geben mögliche Polarisationsrichtungen an, die aufgrund eines 90° -Übergangs sowohl geladene (blau und rot) als auch ungeladene Domänenwände auf einem Korn ermöglichen oder durchgehend ungeladene Domänenwände erzeugen.

sprechen für Änderungen der Polarisationsorientierung. An ihnen lassen sich deshalb zusätzliche Eigenschaften der Domänen untersuchen, sodass sich die folgenden PFM-Analysen auf diese Domänenmuster konzentrieren. So veranschaulicht die vergrößerte Aufnahme der LPFM-Amplitude in Abbildung 5.4a einen charakteristischen 90° -Übergang der Domänen mit räumlich hoher Auflösung.

Die hohe Messauflösung erlaubt dabei zunächst die LPFM-Amplitude näher zu analysieren. Entlang der rot gefärbten Linie entsteht das in Abbildung 5.4b dargestellte Profil der LPFM-Amplitude von mehreren Domänen nahe des Domänenübergangs. Da die Domänenwände in einem Winkel von 45° relativ zur Cantileverachse und Scanrichtung stehen, sollten die Domänen nach den oben diskutierten Überlegungen Polarisationskomponenten enthalten, die als laterale Piezoantwort Torsionen des Cantilevers auslösen. Obwohl die einzelnen Domänen anhand ihrer Amplitude voneinander unterschieden werden können, sind die gemessenen Unterschiede in der LPFM-Amplitude zwischen den jeweiligen Bereichen eher gering. Sie sind deshalb erneutes Anzeichen einer insgesamt eher schwachen Polarisationsstärke. Gleichzeitig sind Domänenwände durch ihre deutlich reduzierte LPFM-Amplitude zu identifizieren. Es fällt allerdings auf, dass innerhalb einer Domäne nur jeweils eine Wand mit einem verringerten Signal korreliert. Diese Auffälligkeit ist weder von der Scanrichtung abhängig noch von der Topographie induziert und lässt sich auf Basis dieser Messung nicht auflösen.

Der in Abbildung 5.4a weiß markierte Bereich, an dem die Domänen den spezifischen Übergang bilden, steht beispielhaft für drei der in MAPbI₃-Dünnschichten häufig vorkommenden Domänenattribute:

Eine Domäne

- verengt sich und spitzt sich in Richtung der orthogonal orientierten Wand einer Domäne gleicher Amplitude zu (Domänenfrustration).
- setzt sich mit derselben Amplitude ohne Unterbrechung in einem Winkel von 90° fort.
- wird durch eine Domänenwand in ihrer orthogonalen Fortsetzung unterbrochen.

Diese Beobachtungen erweitern die bereits aus vorherigen PFM-Aufnahmen abgeleiteten Eigenschaften dieser Zwillingsdomänen: Geht man angesichts der variierenden LPFM-Amplitude von mindestens zwei unterschiedlichen, ebenen Polarisationsorientierungen aus, so weist die unter einem Winkel von 90° ununterbrochene Fortsetzung einer Domäne auf eine gleichbleibende Ausrichtung der Polarisation hin. Aufgrund dieses Übergangs muss die spontane Polarisation in einem 45°-Winkel relativ zur Domänenwand ausgerichtet sein, da ansonsten die Bildung der Domänen durch die induzierten mechanischen Verspannungen und Depolarisationsfelder energetisch unplausibel erscheint.[60] Wird eine zusätzliche Domänenwand beobachtet, die eine Domäne in ihrer 90°-Sequenz unterbricht, könnte dies eine 180°-Domänenwand markieren, an der sich die Polarisation um 180° dreht.[191]

Unter Berücksichtigung der bisherigen Erkenntnisse erscheinen zwei mögliche Konstellationen der Polarisationsorientierung plausibel. Sie sind durch die jeweiligen Pfeile in Abbildung 5.4c und 5.4d skizziert. Ausgehend von der gewählten Ausrichtung der Polarisation, die sich in den schwarzen Pfeilen widerspiegelt, ergibt die mit roten Pfeilen dargestellte Polarisationskomponente in beiden Schemata eine lokale 180°-Domänenwand. Nimmt man zunächst an, dass die Orientierung in den umliegenden Domänen bestehen bleibt, erzeugt die Polarisation lokal die in Abbildung 5.4c in rot und blau gekennzeichneten geladenen Domänenwände. Geladene Domänenwände entstehen also, wenn die Polarisation in benachbarten Domänen symmetrisch zur Domänenwand orientiert ist. Diese Konfiguration gilt innerhalb eines Kornes als energetisch ungünstiger,[199] da sie eine entlang der Domänenwände gerichtete Netto-Polarisation erzeugt.[60] Infolge des spezifischen Übergangs entstehen in dieser Konstellation jedoch gleichzeitig die im oberen Bildbereich von Abbildung 5.4c in grau dargestellten ungeladenen Domänenwände. Da bei ihnen die Netto-Polarisation senkrecht zu den Domänenwänden gerichtet ist, erwirken sie energetisch günstigere Zustände und würden in diesem Fall einen Teil der von geladenen Domänenwänden ausgehenden Aufladungen kompensieren. Neben mechanischen Verspannungen könnte also die Kompensierung von Aufladungen erklären, weshalb links unten

in Abbildung 5.4c Domänen gleicher Polarisationsrichtung nicht ineinander übergehen, sondern pfeilartige Verengungen bilden.

Alternativ kann sich die Polarisation entsprechend der blauen Pfeile aus Abbildung 5.4d einstellen, sodass die ungeladenen Domänenwände auch bei einem 90° -Übergang erhalten bleiben. Neben den beiden diskutierten Konstellationen wären weitere zu diesem Muster passende Ausrichtungen denkbar,[60] sodass letztendlich auf Basis dieser PFM-Messungen die exakte Bestimmung der Polarisationsorientierung verwehrt bleibt. Gleiches gilt für die Polarisationsstärke: Sie kann aufgrund der Verstärkung mittels Kontaktresonanz nicht quantifiziert werden. Da es zur Messung der Piezoantwort allerdings der Resonanzverstärkung bedarf, kann die Polarisation im Vergleich zu PZT oder BaTiO_3 als eher klein abgeschätzt werden. Für beide Aspekte kann PFM keine ausreichenden Antworten liefern, was auch dazu beitrug, dass über die letzten Jahre die Uneinigkeit über die Polarität der Domänen bestehen blieb. Diese wurde zusätzlich durch die lange Zeit missglückenden Versuche befeuert, Ferroelektrizität an MAPbI_3 über das makro- und mikroskopische Schalten zwischen zwei Polarisationszuständen nachzuweisen.

Erst die von Röhmer et al. vor kurzem veröffentlichte Studie über die elektrische Polung von polykristallinen MAPbI_3 -Dünnschichten konnte das Bild über die Ferroelektrizität in MAPbI_3 entscheidend verbessern und dabei die oben genannten Ergebnisse von Rakita et al. um das ferroelektrische Polen polykristalliner MAPbI_3 -Dünnschichten ergänzen.[175] Dabei wurden die in diesem Kapitel zusammengefassten Erkenntnisse über die alternierenden Domänen genutzt,

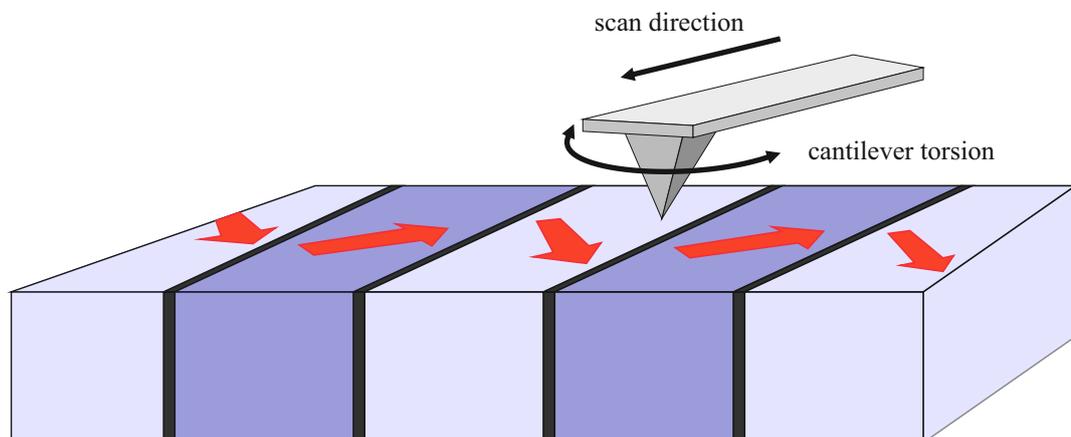


Abbildung 5.5: Schema der Domänenabfolge in polykristallinen MAPbI_3 -Dünnschichten. Aus den Torsionen des Cantilevers ergibt sich eine orthogonale Ausrichtung der Polarisation zwischen benachbarten Domänen, die Kennzeichen ferroelektrisch-ferroelastischer Domänen ist. Dabei bildet die Polarisationsrichtung mit der in schwarz gefärbten Domänenwand einen Winkel von 45° und es kann sich die hier gezeigte Abfolge ungeladener Domänenwände ausbilden.

um die in der Ebene polarisierten Domänen elektrisch zu stimulieren und mittels PFM die von einem elektrischen Feld induzierten Verschiebungen von Domänenwänden erstmals zu beobachten. In diesem Zusammenhang konnten aus den Verschiebungen der Domänenwände auch Aussagen über die Ausrichtung der Polarisation extrahiert werden, wonach in Kristallen mit durchgehend paralleler Domänenabfolge bevorzugt Head-to-Tail-Konfigurationen auftraten. In Abhängigkeit vom lokalen Grad der Verspannungen wären allerdings an Domänenübergängen abweichende Konfigurationen denkbar, sodass über die gesamte Probe verteilt geladene und ungeladene Domänenwände koexistieren könnten.

Die hier vorgestellten und mittels PFM gewonnenen Erkenntnisse über ferroelektrische Domänen lassen sich in MAPbI₃ anhand des in Abbildung 5.5 dargestellten Schemas zusammenfassen. So bilden sich innerhalb polykristalliner Dünnschichten ferroelektrisch-ferroelastische 90°-Zwillingsdomänen aus, deren laterale Polarisation in einem Winkel von 45° relativ zur Domänenwand steht. Diese spezielle Orientierung wird letztlich aufgrund der geometriebedingten, anisotropen Sensitivität des Cantilevers gegenüber lateralen Kräften messbar, wodurch laterale Polarisationskomponenten, die senkrecht zur Längsachse des Cantilevers ausgerichtet sind, im LPFM maximale Torsionsbewegungen und den stärksten Kontrast in der Amplitude hervorrufen. Zur weitergehenden Untersuchung und Charakterisierung wird in einem nächsten Teilschritt der vorliegenden Arbeit eine ortsaufgelöste Korrelation dieser ferroelektrisch-ferroelastischen Zwillingsdomänen mit der Kristallorientierung vorgenommen.

5.3 Ortsaufgelöste Korrelation ferroelektrischer Domänen mit der Kristallorientierung

Mit dem experimentellen Nachweis ferroelektrischer Zwillingsdomänen stellt sich die Frage nach deren Ursprung und dem Zusammenhang mit der Mikrostruktur der polykristallinen Dünnschicht. Von ferroelektrischen Keramiken ist bekannt, dass deren piezo- und ferroelektrische Merkmale vor allem mit der Kornorientierung korrelieren.[200, 201] So ist insbesondere in tetragonalen, ferroelektrischen Perowskitkristallen die Ausrichtung der Polarisation an die Lage der c-Achse innerhalb der Einheitszelle gekoppelt, wodurch die Domänenstruktur mit der Kristallorientierung korreliert.[89] Um diesen Zusammenhang zu überprüfen, sind in Abbildung 5.6 PFM- und EBSD-Aufnahmen derselben MAPbI₃-Probenstelle gegenübergestellt. Der in Abbildung 5.6a-e dargestellte Probenausschnitt fasst mit der Topographie sowie den LPFM- und VPFM-Aufnahmen nahezu alle bisher beschriebenen Eigenschaften der Domänen zusammen: Die auf größeren, flachen Kristallen vorwiegend in der Ebene ausgerichtete Polarisation erzeugt eine Anisotropie im PFM-Signal, sodass sich die Zwillingsdomänen auf den jeweiligen Körnern in einer starken LPFM-Amplitude zeigen ohne in der vertikalen Piezoantwort einen wesentlichen

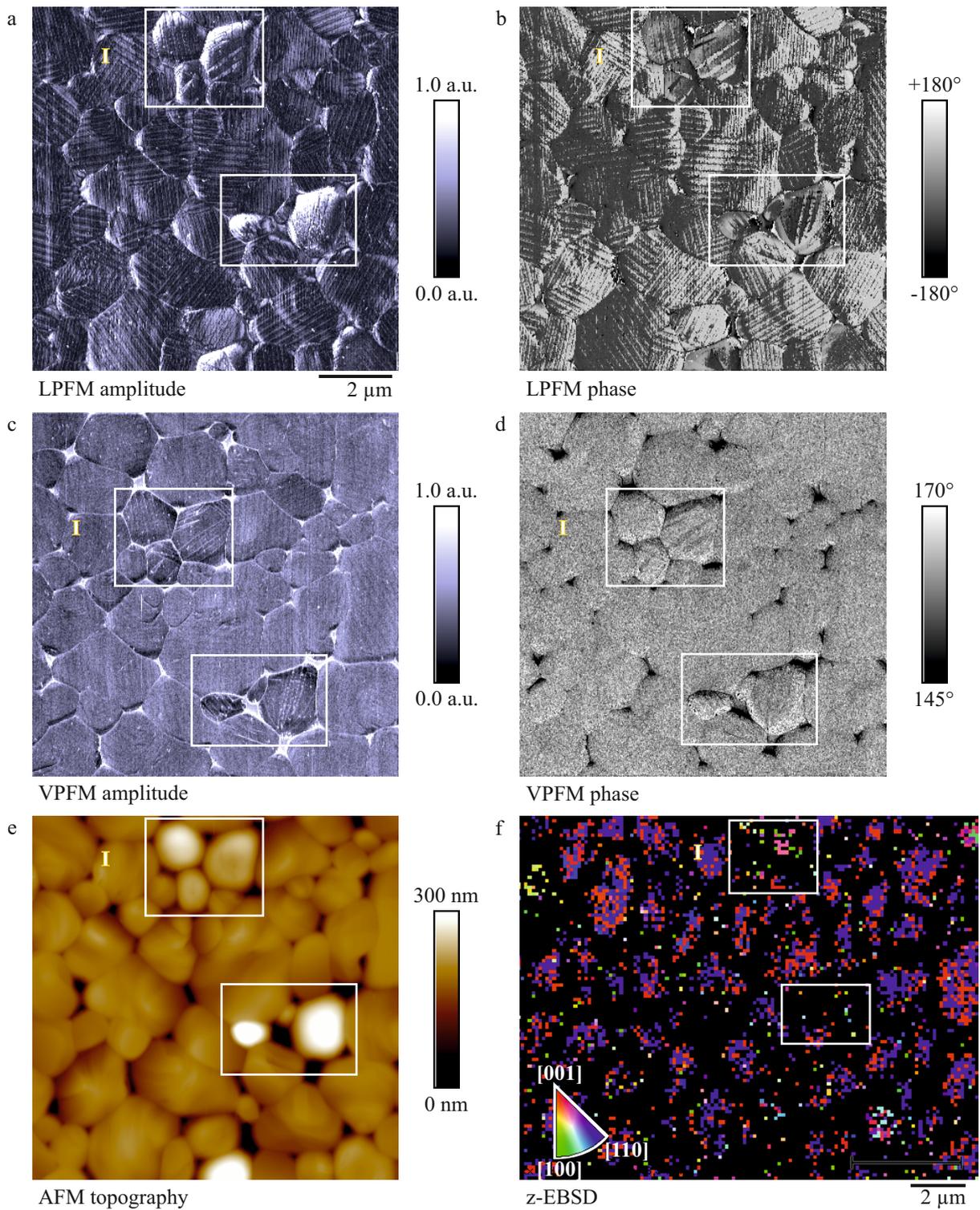


Abbildung 5.6: (a+b) In der LPFM-Amplitude und LPFM-Phase werden Domänen mit hohem Kontrast sichtbar, die sich im Aussehen auf flachen und rundlichen Körnern unterscheiden. (c+d) Rundliche Körner liefern ebenso in der VPFM-Amplitude und -Phase einen Kontrast, (e) und sind aufgrund ihrer Form in der Topographie klar erkennbar. (f) Im Gegensatz zu flachen Körnern, die im z-EBSD eine (110)-Textur zeigen, besitzen rundliche Körner eine abweichende Kristallorientierung. EBSD-Messung von A. D. Schulz, modifizierte Abbildung aus [183], Copyright Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2019.

Kontrast hervorzurufen. Außerdem ist nur in der LPFM-Phase ein deutlicher Kontrast zwischen benachbarten Domänen messbar, der oftmals in einem typischen Phasenunterschied von 180° resultiert.

Mit der z-EBSD-Messung in Abbildung 5.6f werden die PFM-Aufnahmen durch eine ortsauflöste Bestimmung der Kristallorientierung ergänzt. Es zeigt sich, dass die typische (110)-Textur der Körner mit dem Auftreten lateraler Zwillingsdomänen einhergeht. Die hohe räumliche Messauflösung der beiden Charakterisierungsmethoden ermöglicht dabei, die Lage der Kristallachsen und die Ausrichtung der lateralen Polarisation quantitativ miteinander in Bezug zu setzen. Dazu wird das an Position I markierte Korn untersucht, auf dem im vergrößerten LPFM-Bildausschnitt in Abbildung 5.7a die Domänen um 56° relativ zur gewählten x-Achse eines Referenzsystems verdreht sind.

Extrahiert man außerdem die Kornorientierung aus den EBSD-Rohdaten (vgl. MATLAB-Skript in Anhang B.6), entsprechen die später von der Software im z-EBSD als blaue Pixel indizierten Messpunkte den Euler-Winkeln $\phi_1 = 283^\circ$, $\Phi_1 = 85^\circ$ und $\phi_2 = 40^\circ$ und die roten Bildpunkte $\phi_1 = 60^\circ$, $\Phi_1 = 6^\circ$ und $\phi_2 = 267^\circ$. Obwohl sich beide Datensätze gleichermaßen zur Auswertung eignen, werden der Einfachheit halber die Euler-Winkel der roten Bildpunkte betrachtet und dabei die Verkippung um 6° als vernachlässigbar klein angenommen (d.h. $\Phi_1 \approx 0^\circ$). Außerdem erleichtert zunächst die Verwendung einer pseudo-kubischen Einheitszelle eine anschaulichere Diskussion der Messdaten, ohne die allgemeine Gültigkeit der Überlegungen zu beeinträchtigen. Unter Berücksichtigung der Konvention nach Bunge sowie der vierfachen Drehachsensymmetrie reduziert sich die Kristalldrehung damit zuerst auf einen Winkel von $\phi_1 + \phi_2 = 327^\circ$, welcher einer Rotation der pseudo-kubischen Einheitszelle von 57° um die z-Achse des Referenzsystems entspricht.[202, 182] Im Rahmen der Messgenauigkeit stimmt dieser Drehwinkel mit dem der verdrehten Domänenwände überein (Winkel von 56° in der LPFM-Messung). Daraus folgt zunächst eine parallele Ausrichtung der Seitenkanten der pseudo-kubischen Einheitszelle und der lateralen Domänenwand.

Wird nun die tetragonale Einheitszelle berücksichtigt, welche die vollständige kristallographische Information enthält, entsteht in Draufsicht auf die (110)-Kristallebene von MAPbI₃ die in Abbildung 5.7b zusammengefasste Konstellation aus Einheitszellen, Polarisationsorientierungen und der in grün markierten Domänenwand. Die c-Achse der tetragonalen Einheitszelle ist aufgrund der spezifischen Lage der pseudo-kubischen Zelle um $57^\circ - 45^\circ = 12^\circ$ relativ zur x-Achse des Referenzsystems verdreht und fällt mit der Ausrichtung der Polarisationsachse zusammen.

Diese korrelative Messung bestätigt damit die bereits diskutierte und mittels PFM ermittelte Orientierung der Polarisation, welche mit den Domänenwänden einen 45°-Winkel bildet (vgl. Kapitel 5.2). Außerdem ist der Darstellung zu entnehmen, dass sich laterale Domänenwände

bevorzugt entlang der $\{110\}_{\text{cub}}$ -Flächen der pseudo-kubischen Einheitszelle bilden, was den $\{112\}_{\text{tet}}$ -Kristallebenen der tetragonalen Einheitszelle entspricht. Inwieweit die Kristallflächen die Art der Domänenwand und deren Eigenschaften bestimmen, ist derzeit noch unklar und Gegenstand aktueller Forschung. Dank der räumlich hohen Auflösung und der ortsaufgelösten Korrelation zwischen der z-EBSD- und der LPFM-Messung kann ein direkter Bezug zwischen der (110)-Textur in der Kristallorientierung und der lateralen Polarisation hergestellt werden. Analog zu tetragonalen, perowskitischen Ferroelektrika entspricht die laterale Vorzugsorientierung der Polarisation in MAPbI_3 damit einer polaren Achse entlang der c-Achse. Folglich ändert sich in diesen Zwillingsdomänen nicht nur die Polarisation zwischen benachbarten Domänen, sondern mit ihr auch die jeweilige Orientierung der Einheitszelle.

An rundlichen Körnern, die wie in Abbildung 5.6e markiert durch ihre Form und Höhe auffallen, lässt sich ebenfalls ein Zusammenhang zwischen der Polarisationsrichtung und der Kristallorientierung herstellen. Die Piezoantwort auf derartigen Kristallen weicht von dem für Zwillingsdomänen typischen Aussehen ab und wird sowohl in den LPFM- als auch in VPFM-Messkanälen sichtbar. Demnach besitzen rundliche Körner mehrere Polarisationskomponenten, die sich in der z-EBSD-Messung (Abbildung 5.6f) in den zur (110)-Textur abweichenden Kristallorientierungen widerspiegeln.

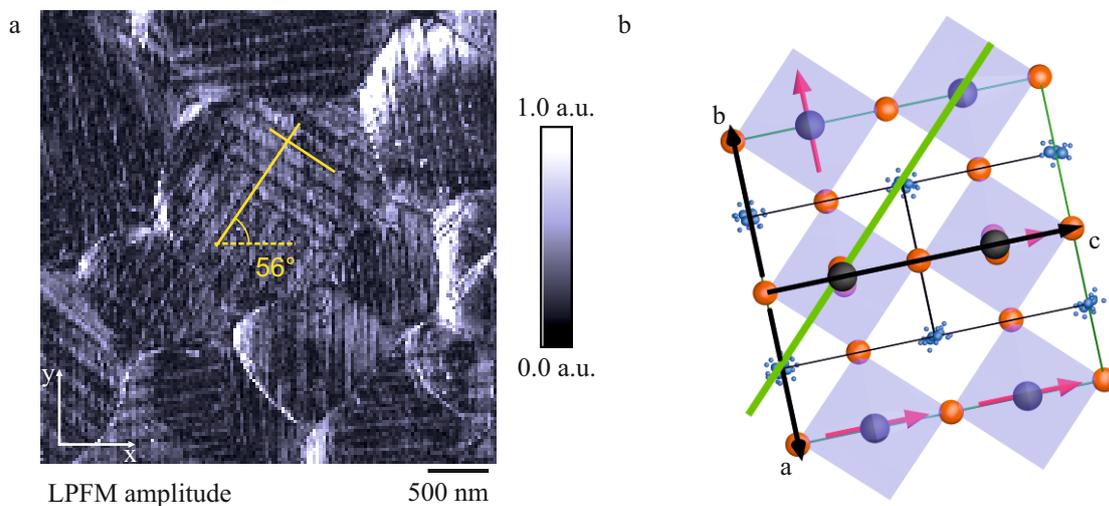


Abbildung 5.7: Mikrostruktureller Zusammenhang zwischen Kristallgitter, Polarisationsachsen und Domänenwänden innerhalb eines MAPbI_3 -Korns. (a) In der LPFM-Amplitude zeigen sich die Domänenwände relativ zu einer horizontal gewählten x-Achse eines Referenzsystems um 56° verdreht. Dieser Winkel stimmt mit der an dieser Stelle vorzufindenden Kristallverdrehung überein. (b) Auf Basis der PFM und EBSD-Daten und unter Berücksichtigung der (110)-Textur sind die tetragonale Einheitszelle von MAPbI_3 und die Polarisationsachse um 45° relativ zur in grün eingezeichneten Domänenwand ausgerichtet. Die Domänenwand bildet sich deshalb entlang der $\{112\}_{\text{tet}}$ -Kristallebenen aus. Modifizierte Abbildung aus [182].

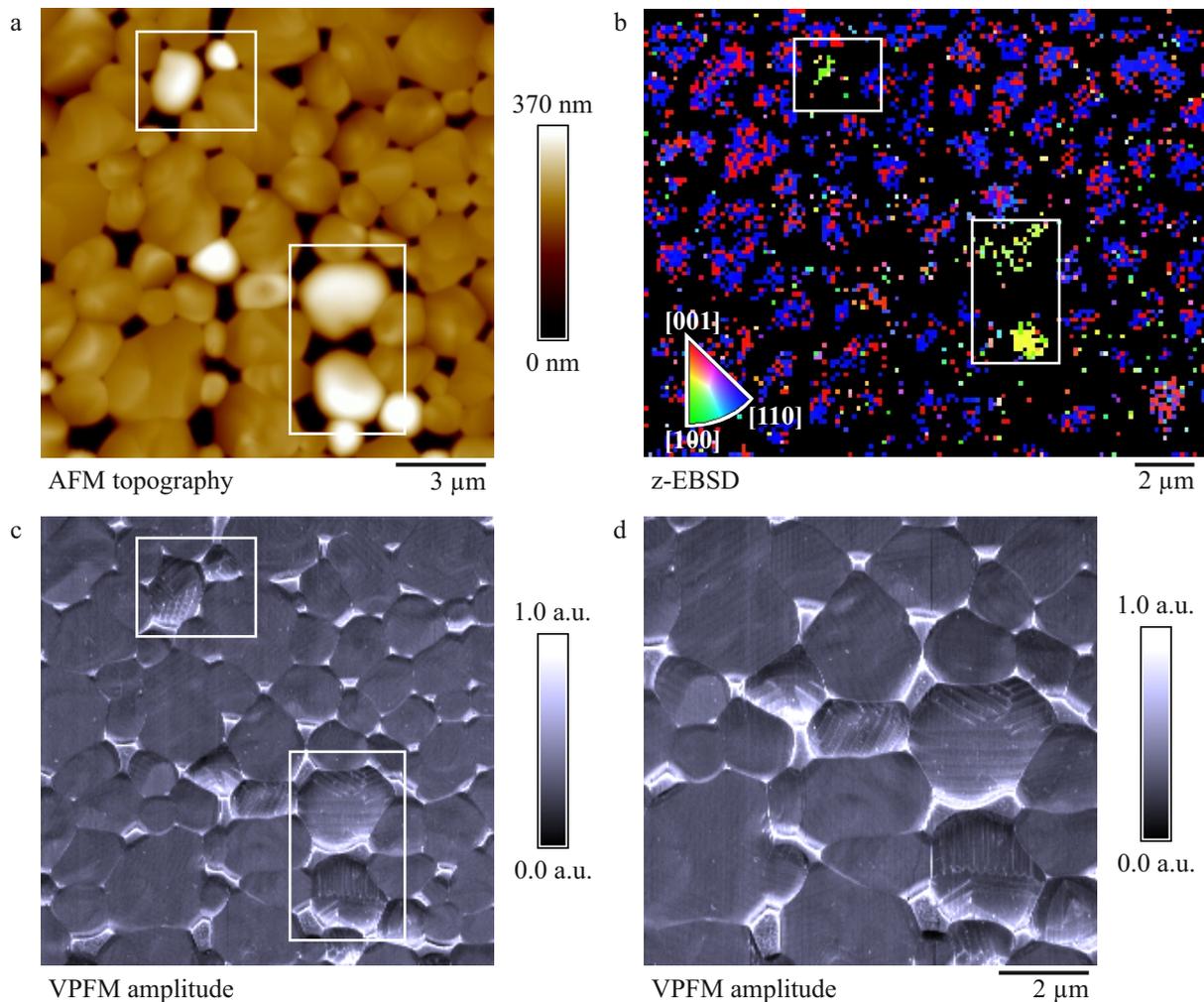


Abbildung 5.8: Domänenmuster in der VPFM-Amplitude und Korrelation mit der Kornorientierung. (a) Topographie einer polykristallinen MAPbI₃-Dünnschicht, die neben flachen Körnern deutlich hervortretende rundliche Kristalle enthält. (b) Die runden Körner zeigen im z-EBSD eine zur (110)-Textur der Probe abweichende Kristallorientierung. (c) In der VPFM-Amplitude ist im Gegensatz zu den flachen, texturierten Kristallen ein klarer Domänenkontrast messbar. (d) Die vergrößerte VPFM-Aufnahme zeigt die aufgrund der modifizierten Kristallorientierung entstandene Projektion der Domänenstrukturen.

EBSD-Messung von A. D. Schulz, modifizierte Abbildung aus [183], Copyright Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2019.

Die in Abbildung 5.8a-c zusammengefassten Aufnahmen der Topographie, Kristallorientierung und VPFM-Amplitude einer weiteren Probenstelle, die eine ähnliche Konstellation aus flachen und rundlichen Körnern enthält, stützen diese Beobachtungen. Dabei unterscheiden sich die rundlichen Körner nicht nur durch eine von der (110)-Textur abweichende Kristallorientierung, sondern auch durch einen scharfen Kontrast in der VPFM-Amplitude. Letzterer tritt im vergrößerten Bildbereich aus Abbildung 5.8d noch offensichtlicher hervor. Es zeigt sich, dass auf den größeren Körnern die parallele Domänenabfolge zwar prinzipiell erhalten bleibt, aber die Übergänge nicht mehr orthogonal, sondern in spitzen bzw. stumpfen Winkeln zueinander auftreten. Außerdem sind die Domänen breiter und an der Kornoberfläche weniger symmetrisch. Bezieht man nun die Kristallorientierung in die Analyse mit ein, ergeben die gelblich-grünen Bildpixel eine Kristallorientierung, bei der die c -Achse nicht mehr in der Ebene und parallel zur Substratoberfläche ausgerichtet, sondern relativ zur (110)-Kristallebene verkippt ist. Folglich stellen die abweichenden Domänenmuster eine Projektion dar, in der die Kornverkipfung die ursprünglich geordneten und parallelen Domänenmuster verzerrt erscheinen lässt. Nach den bislang vorgestellten Analysen zur Polarisationsorientierung und Konfiguration der Domänenwände sowie der orts aufgelösten Korrelation ferroelektrischer Domänen mit der Kristallorientierung soll nun im letzten Schritt dieses Kapitels mit der polarisationsabhängigen Modulation des Oberflächenpotentials eine weitere bedeutsame Eigenschaft ferroelektrischer Domänen in MAPbI_3 in den Blick genommen werden.

5.4 Polarisationsabhängige Modulation des Oberflächenpotentials

Aus der Literatur sind Studien über mikrostrukturelle Eigenschaften von kristallinen Halbleitern bekannt, in denen auf unterschiedlichen Kristallfacetten spezifische Oberflächenpotentiale gemessen wurden.[163, 203] Diese Unterschiede sind für Solarzellenabsorber insofern von besonderer Relevanz, als dass sie die energetische Anpassung der Grenzfläche zur darüber liegenden Transportschicht bestimmen und dadurch im energetisch ungünstigen Fall den effizienten vertikalen Ladungsträgertransport zur entsprechenden Elektrode behindern können. Mit dem Auftreten einer in den ferroelektrischen Domänen detektierbaren spontanen Polarisation kommt in den polykristallinen MAPbI_3 -Dünnschichten eine weitere Größe hinzu, die das Oberflächenpotential zusätzlich zur Kristallorientierung beeinflussen kann.

Die Bildung der Domänen ist das Resultat eines energetischen Prozesses, in dem eine stabile Kristallphase durch das Unterteilen der elektrischen Depolarisationsfelder erreicht wird. Depolarisationsfelder entstehen durch polarisationsinduzierte Oberflächenladungen an den Grenzflächen des Kristalls und schirmen die Polarisation nach außen ab. Existieren solche Oberflächenladungen in einem Kristall, korrelieren sie in Abhängigkeit der Polarisationsrichtung mit den

Domänenmustern und bilden deshalb einen messbaren Indikator für den Einfluss der spontanen Polarisation auf die elektrischen Eigenschaften der Oberfläche.[204] Sie beeinflussen aufgrund ihrer elektrischen Polarität das Oberflächenpotential der Probe, wodurch sie indirekt mittels der FM-KPFM nachgewiesen werden können. Die mit einer hohen räumlichen Auflösung gemessene Kontaktpotentialdifferenz (CPD) bildet dabei die zentrale Messgröße, aus der dann das Oberflächenpotential bestimmt und anschließend mit den Ergebnissen aus PFM und EBSD ortsaufgelöst korreliert werden kann. So lassen sich Einflüsse der ferroelektrischen Polarisation sowie der Kristallorientierung auf die elektrischen Eigenschaften der Oberfläche von MAPbI₃-Dünnschichten experimentell nachweisen.

Abbildung 5.9a zeigt die Topographie einer polykristallinen MAPbI₃-Dünnschicht, die sich hauptsächlich aus großen flachen Kristallen zusammensetzt und dennoch auch die oben diskutierten rundlichen Körner zum Vorschein bringt. Misst man die Kontaktpotentialdifferenz an dieser Stelle, ergibt sich ein für MAPbI₃ typisches Bild, das in Abbildung 5.9b dargestellt ist und dessen Merkmale sich wie folgt zusammenfassen lassen:

- Die CPD zur AFM-Spitze beträgt auf einem Großteil der polykristallinen Schicht 400 mV (gelbe Bildfärbung).
- Flache Kristallflächen korrelieren mit der in rot dargestellten hohen Kontaktpotentialdifferenz von 550 mV.

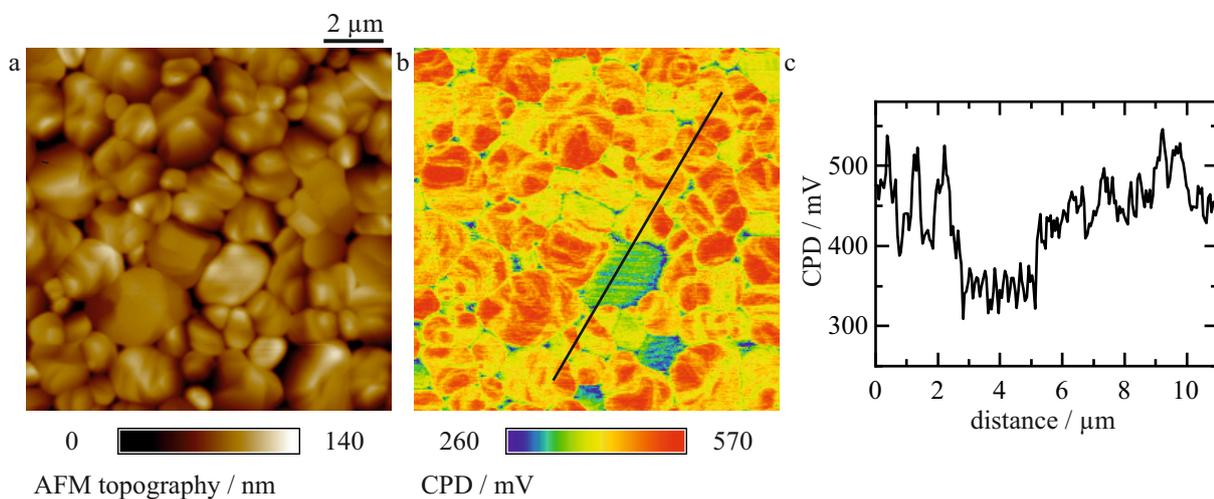


Abbildung 5.9: FM-KPFM-Messung an einer polykristallinen MAPbI₃-Dünnschicht. (a) Topographie. (b) In der KPFM-Messung erzeugen viele Körner eine der gelben Färbung entsprechende Kontaktpotentialdifferenz (CPD) von 400 mV. Während die CPD auf flachen Körnern höhere Werte annimmt, ist sie auf einzelnen Körnern reduziert und unterliegt einer streifenartigen Modulation. (c) Das CPD-Profil zeigt die unterschiedlichen Potentialdifferenzen, die eindeutig den jeweiligen Kristallen zugeordnet werden können.

- Streifenartige Muster, die für diese Probenart mit der Existenz von lamellaren und in der Ebene polarisierten Domänen korrelieren würden, sind auf dem Großteil der Körner nicht zu beobachten.
- Nur drei Körner zeigen eine streifenartige Modulation der CPD, verbunden mit einer deutlich reduzierten Kontaktpotentialdifferenz.

Da im KPFM-Bild nur vereinzelt lokale Bereiche mit geringer CPD auftreten und diese mit Korngrenzen bzw. kleinen Löchern in der Schicht zusammenfallen, können zuallererst großflächige Messartefakte als Grund der beträchtlichen Variationen der CPD ausgeschlossen werden. Diese Unterschiede im CPD, die nicht nur zwischen benachbarten Körnern sondern ebenso auf großen flachen Kristallen auftreten, repräsentieren vielmehr eine mikrostrukturelle Eigenschaft der Dünnschicht.

Obwohl Änderungen in der Topographie einen Einfluss ausüben können, sprechen die im CPD-Profil (Abbildung 5.9c) ersichtlichen und bis zu 200 mV großen CPD-Differenzen zwischen roten und gelben Bereichen eher für unterschiedliche Kristallfacetten auf demselben Korn.[163, 60] Diese entstehen zum einen, wenn sich im Zuge der Kristallisation die Oberfläche verkippter Körner aus mehreren Flächen zusammensetzt, auf denen der mittlere Abstand zwischen den Gitteratomen variiert und dadurch unterschiedliche Oberflächenpotentiale generiert werden.[60, 205] Zum anderen kann die Oberfläche eines MAPbI₃-Kristalls entweder mit einer von PbI₂- oder Methylammoniummolekülen besetzten Kristallebene enden.[206, 207] Das macht das Vorkommen uneinheitlicher Grenzflächen wahrscheinlich, die, von unterschiedlichen Elementen besetzt, wechselnde Kontaktpotentialdifferenzen auf den einzelnen Kristallen auslösen.

Derartige Kristalleigenschaften erklären jedoch nicht die im Vergleich dazu nochmals reduzierte und zwischen 300 mV und 350 mV alternierende CPD auf drei nicht benachbarten Körnern (Abbildung 5.9b). Außerdem geht aus der Messung ebenso wenig hervor, weshalb etwaige ferroelektrische Domänenmuster auf den meisten Körnern keine CPD-Modulationen erzeugen. Um beiden Fragestellungen nachzugehen, wird in Abbildung 5.10 eine Probenstelle mittels der komplementären Messmethoden PFM, EBSD und KPFM analysiert und somit Domänenmuster mit der Kristallorientierung sowie der CPD orts aufgelöst in Zusammenhang gebracht.

Die zur Topographie-Aufnahme aus Abbildung 5.10a passende z-EBSD-Messung in Abbildung 5.10b macht die verschiedenen Kristallorientierungen der hier abgebildeten MAPbI₃-Kristalle sichtbar. Während die flachen Körner die charakteristische (110)-Textur zeigen, ist das Korn in der Bildmitte um einen Winkel $\Delta = 63^\circ$ bzw. $\Delta = 27^\circ$ relativ zur Probenoberfläche verkippt.[182] Auf diesem Kristall erscheinen die ferroelektrischen Domänen in der LPFM-Amplitude verbreitert. Diese Verbreiterung weist auf einen verzerrten Querschnitt der ursprünglich homogenen

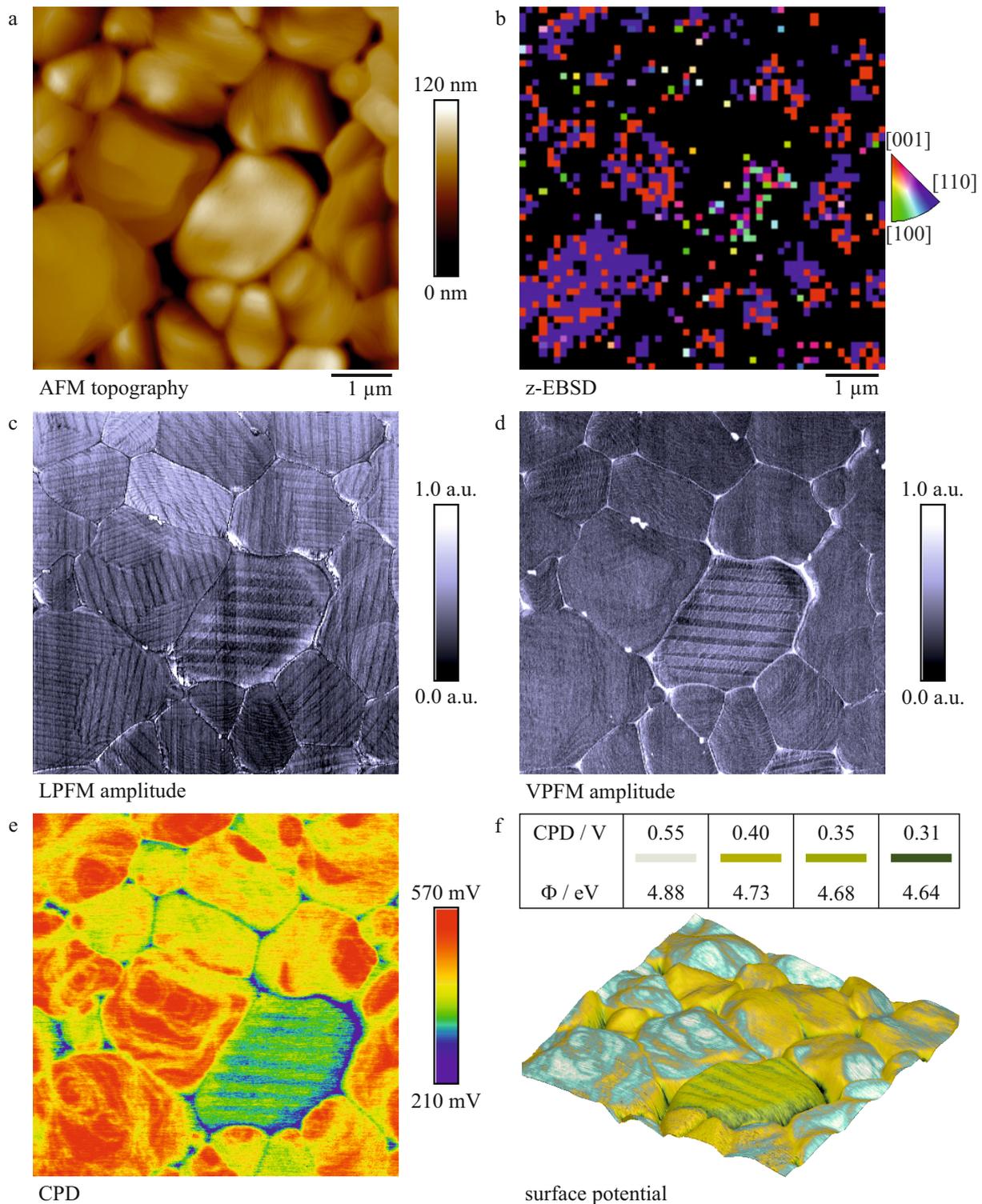


Abbildung 5.10: Korrelative Charakterisierung einer polykristallinen MAPbI₃-Dünnschicht. (a) Topographie. (b) Das mittlere Korn zeigt im Vergleich zu den texturierten Nachbarkristallen eine abweichende Orientierung. (c+d) Diese Verkippung des Kristalls erzeugt ein verbreitertes Domänenmuster, das in der LPFM- und VPFM-Amplitude messbar wird. (e) In der FM-KPFM-Messung resultiert daraus eine geringere CPD, die zusätzlich durch die ferroelektrischen Domänen moduliert wird. (f) In der 3D-Ansicht ist die Topographie von dem aus der CPD errechneten Oberflächenpotential überlagert, das lokal von der Kristallorientierung, einzelnen Kristallfacetten und der Polarisationsorientierung abhängt. EBSD-Messung von A. D. Schulz.

Zwillingsdomänen hin, wie sie auf den benachbarten Kristallen zu beobachten sind (vgl. Abbildung 5.10c). Gleichzeitig werden durch die Kristalldrehung auch in der VPFM-Amplitude Domänen sichtbar (Abbildung 5.10d), sodass auf diesem Korn folglich sowohl laterale als auch vertikale Polarisationskomponenten existieren. Die in Abbildung 5.10e dargestellte FM-KPFM-Aufnahme ergänzt die Messreihe um die orts aufgelöste Kontaktpotentialdifferenz, die auf dem verkippten Kristall deutlich sichtbar moduliert wird. Die streifenartige Abfolge der Modulation stimmt dabei exakt mit den Domänenmustern aus der LPFM- und VPFM-Messung überein und weist deshalb den direkten Einfluss der Domänen auf die CPD nach. Wenngleich dieser direkte Nachweis nur für vertikale Polarisationsanteile zutrifft, ist davon auszugehen, dass die Auswirkungen der lateralen Polarisation zu einer höheren und gleichmäßiger verteilten Kontaktpotentialdifferenz auf (110)-orientierten Körnern beitragen. Die auf den texturierten Kristallen sichtbaren Inhomogenitäten in der CPD werden dann hauptsächlich durch verschiedene Kristallfacetten erzeugt. Ihre Wirkung auf die Kontaktpotentialdifferenz verdeutlicht, dass sich die CPD aus verschiedenen Beiträgen zusammensetzt und dadurch keine experimentelle Abschätzung der Polarisationsstärke erlaubt.

Geht man auf den Ursprung der Kontaktpotentialdifferenz zurück, die einen relativen Potentialunterschied zwischen der Messspitze und der Probe darstellt, erlaubt die KPFM-Messung aus Abbildung 5.10e zunächst keine quantitativen Aussagen über das Oberflächenpotential der MAPbI_3 -Kristalle. Da die CPD-Variationen allerdings lokal unterschiedliche energetische Kontaktflächen zwischen MAPbI_3 und den Transportschichten anzeigen und damit den direkten Einfluss polarisationsinduzierter Oberflächenladungen sowie unterschiedlicher Kornfacetten auf den Ladungsträgertransport in Solarzellen vorhersagen, ist die exakte Bestimmung des Oberflächenpotentials von großer Bedeutung.[180]

Um deshalb aus der detektierten Kontaktpotentialdifferenz die lokalen Werte des Oberflächenpotentials zu errechnen, wurde der FM-KPFM-Scan nach der Messung auf MAPbI_3 an einer HOPG-Referenzprobe wiederholt und ein homogenes CPD-Potential von $CPD_{\text{HOPG}} = 70 \text{ mV}$ gemessen. Da die Austrittsarbeit der mit einer Legierung aus Pt/Ir beschichteten Si-Spitze grundsätzlich schwer bestimmbar ist und sich die Eigenschaften der Spitze außerdem während der Messung aufgrund des ständigen Kontakts mit der Probe ändern können, wird die Austrittsarbeit der Spitze Φ_{tip} mithilfe von Gleichung 3.1 eliminiert.

Aus

$$-e \cdot CPD_{\text{HOPG}} = \Phi_{\text{tip}} - \Phi_{\text{HOPG}} \quad (5.2)$$

und

$$-e \cdot CPD_{\text{MAPbI}_3} = \Phi_{\text{tip}} - \Phi_{\text{MAPbI}_3} \quad (5.3)$$

folgt für die ortsabhängige Austrittsarbeit Φ_{MAPbI_3} von MAPbI_3 :

$$\Phi_{\text{MAPbI}_3} = \Phi_{\text{HOPG}} - e \cdot (\text{CPD}_{\text{HOPG}} - \text{CPD}_{\text{MAPbI}_3}) \quad (5.4)$$

Gleichung 5.4, in welche drei unterschiedliche experimentell bestimmte Messgrößen eingehen, gilt allerdings nur unter der Voraussetzung, dass die Eigenschaften der Spitze während der KPFM-Messungen stabil bleiben und sich insbesondere die Austrittsarbeit der Spitze zwischen den Messungen auf MAPbI₃ und HOPG nicht ändert. Abnutzungen der Spitze treten beispielsweise an Korngrenzen auf, wenn sich die Messspitze aufgrund steiler Kristallflanken in der Oberfläche verhakt. Dies zeigt sich in unnatürlich sprunghaften Änderungen der CPD. Bleiben solche Artefakte aus und erscheint die KPFM-Messung sowohl an MAPbI₃ und HOPG fehlerfrei, können Änderungen an der Spitze mit ausreichend hoher Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden. Dies ist hier der Fall und so liefert Gleichung 5.4 unter Annahme einer für HOPG in der Literatur mit $\Phi_{\text{HOPG}} = 4,4\text{eV}$ bezifferten Austrittsarbeit die in Abbildung 5.10f zusammengefassten Werte für die entsprechenden Oberflächenpotentiale.[110] Dabei sind die jeweiligen Farben der ebenfalls in Abbildung 5.10f gezeigten Grafik entnommen, in der die Topographie in 1,15-facher Überhöhung dargestellt und gleichzeitig von den errechneten Oberflächenpotentialen überlagert wird. So entsteht eine dreidimensionale Ansicht der Probenstelle, in der die Heterogenität der Oberflächenpotentiale aus dem polykristallinen Charakter der Probe, den unterschiedlichen Kristallfacetten und aus den variierenden Polarisationskomponenten resultiert. Berücksichtigt man die energetische Lage von Valenz- und Leitungsband ($E_V = 5,4\text{eV}$ bzw. $E_L = 3,9\text{eV}$) und nimmt an, dass die Oberflächenpotentiale tendenziell die Fermi-Energien des Kristalls widerspiegeln, ist diese MAPbI₃-Dünnschicht insgesamt leicht p-dotiert. Diese intrinsische p-Dotierung ist für MAPbI₃ bereits dokumentiert und scheint auch unter den hier beobachteten mit bis zu 250 meV deutlich auftretenden Differenzen in den Oberflächenenergien Bestand zu haben.[208] Für den vertikalen Ladungsträgertransport wäre es aufgrund der texturbedingt hohen Anzahl von Körnern lateraler Polarisation somit denkbar, dass sich bei Kontakt von MAPbI₃ mit der Transportschicht eine homogene Grenzflächenenergie einstellt.

Aussagen über den Einfluss der Polarisation auf den lateralen Ladungsträgertransport sind ungleich schwerer zu treffen. Studien von Röhm et al. zeigen jedoch, dass auf Kristallfacetten hohen Oberflächenpotentials laterale Zwillingsdomänen Modulationen im Photostrom hervorrufen.[60, 5] Es ist damit nicht auszuschließen, dass spezifische Polarisations- und Kristallorientierungen die Energien von Korngrenzen modifizieren und dadurch auf laterale Ladungsträgertransportmechanismen einwirken.

Somit belegen die in diesem Kapitel mittels komplementärer Messtechniken gewonnenen Daten die Wirkung von Kristallorientierung und spontaner Polarisation auf die Oberflächenpotentiale in MAPbI₃-Dünnschichten. Dabei treten von der ferroelektrischen Polarisation modulierte

Kontaktpotentiale vor allem dann auf, wenn vertikale Polarisationskomponenten durch lokale Kornverkipfung zu Kristallorientierungen führen, die von der (110)-Textur abweichen. Die dann gemessenen Unterschiede im Oberflächenpotential sind mit ca. 50 meV verhältnismäßig gering, könnten aber bei stärkeren Verkipfungen und größeren Anteilen der vertikalen Polarisation durchaus wachsen. Wenngleich der Einfluss vertikaler Polarisationskomponenten in diesen texturierten MAPbI₃-Dünnschichten demnach nur lokal messbar wird, kann eine modifizierte Mikrostruktur mit unterschiedlichen Korn- und Polarisationsorientierungen abweichende energetische Verhältnisse in den Kristallen schaffen.

6 Entwicklung der Mikrostruktur in MAPbI₃

In den vorherigen Kapiteln wurden mit der Bestimmung der Kristallorientierung und dem Nachweis ferroelektrischer Domänen zwei wichtige mikrostrukturelle Eigenschaften von polykristallinen MAPbI₃-Dünnschichten vorgestellt. Auf Basis dieser Erkenntnisse beschäftigt sich das folgende Kapitel mit den Fragestellungen, welche Bedingungen über die Ausbildung der charakteristischen Mikrostruktur entscheiden und inwiefern diese Entwicklungen experimentell nachzuverfolgen sind. Dabei kann der für die Probenherstellung etablierte Ausheizschritt als wesentliche Triebkraft für mikrostrukturelle Änderungen identifiziert werden. Die mittels PFM gewonnenen Daten belegen, dass sich MAPbI₃-Kristalle mit zunehmender Dauer des Ausheizschrittes verändern und sie bestätigen die bereits in Kapitel 5.3 und 5.4 dargestellten Erkenntnisse über die Kopplung der ferroelektrischen Polarisierung an die Kristallorientierung.

6.1 Mikrostrukturelle Änderungen an MAPbI₃-Dünnschichten während des Ausheizens

Nachdem in den vorherigen Kapiteln die (110)-Textur in polykristallinen MAPbI₃-Schichten spezifischen Korngeometrien zugeordnet werden konnte und sich gezeigt hat, dass auf flachen, texturierten Körnern lamellenartige, ferroelektrische Zwillingsdomänen auftreten, wird im Folgenden die Entstehung dieser mikrostrukturellen Charakteristika analysiert. Dabei zeigen Studien, dass sowohl das Kornwachstum als auch die Domänenbildung eng mit der Kristallisation verbunden sind und damit über zahlreiche Herstellungsparameter kontrolliert werden können.[209, 210, 211]

Für das aus der Flüssigphase kristallisierende MAPbI₃ spielen vor allem die Temperatur [158, 212] sowie die Dauer des Ausheizschrittes eine wesentliche Rolle [159, 213] und das Kornwachstum kann zusätzlich durch eine Lösemittelatmosphäre während des Ausheizens manipuliert werden.[170, 167, 214] Darüber hinaus nehmen die unter dem Perowskit liegende Schicht sowie Additive in den Präkursorlösungen Einfluss auf die Ausbildung der Dünnschicht.[215, 211, 216, 217, 218] Die Implementierung neuer Transportschichten kann dabei die Bauteilarchitektur sowie die Schichtabfolgen der Solarzelle modifizieren und ist deshalb oftmals mit weiteren teilweise aufwendigen Anpassungen im Herstellungsprozess verbunden. Obwohl sich im Gegensatz dazu Additive verhältnismäßig einfach in die Herstellung integrieren

ren lassen, erschweren sie als zusätzliche Komponente das Verständnis der grundlegenden Mechanismen der Kristallisation.

Die hier durchgeführten Untersuchungen zum Kornwachstum und der Domänenbildung konzentrieren sich deshalb ausschließlich auf den Ausheizschritt, der, wie in Kapitel 4.1 beschrieben, nach dem Aufbringen von MAI auf die bereits kristallisierte PbI₂-Dünnschicht durchgeführt wird. Die thermische Behandlung begünstigt nicht nur die Umsetzung der Präkursoren zu MAPbI₃, [156, 157] sondern hat ein gesteigertes Kornwachstum [168] sowie die Bildung einer für den Ladungsträgertransport vorteilhaften Mikrostruktur zum Ziel. [160] Als gängigstes Verfahren zur Herstellung effizienter Solarzellen hat sich in der Literatur ein 60-minütiges Ausheizen etabliert, [158] bei der die Dünnschicht einer Temperatur von $T = 100\text{ °C}$ ausgesetzt ist. [159]

Um den Prozess der Kornbildung und Mikrostrukturentwicklung nachzuverfolgen, wird bei gleichbleibender Temperatur ($T = 100\text{ °C}$) die Dauer des Ausheizens variiert. Daraus entsteht die in Abbildung 6.1 gezeigte Messreihe, die sich aus AFM-Topographie-Aufnahmen und PFM-Messungen zusammensetzt und in der fünf unterschiedlich lange ausgeheizte MAPbI₃-Schichten miteinander verglichen werden. Während an Probe 1 das Ausheizen nach dem für die Perowskitphase charakteristischen Farbumschlag nach 5 s beendet wurde, war die Temperaturbehandlung für Probe 2 auf 30 s, für Probe 3 auf 60 s und für Probe 4 auf 3 min ausgedehnt. Probe 5 repräsentiert mit einer Ausheizdauer von 60 min das Ergebnis des etablierten Herstellungsverfahrens (vgl. Kapitel 4.1). Die Proben 2 bis 5 wurden nach der Umsetzung zum Perowskit für die jeweilig verbleibende Zeitspanne mit einer kleinen Petrischale bedeckt, um unter Lösemittelatmosphäre die Kristallisation hin zu großen Korndurchmessern zu begünstigen. Aus Gründen der besseren Reproduzierbarkeit wurde jedoch auf die Gabe von zusätzlichem Lösemittel bei allen Proben verzichtet.

Die erste Bildreihe zeigt die Topographie der polykristallinen Dünnschichten und belegt anhand der mit zunehmender Ausheizdauer wachsenden Korndurchmesser die Abhängigkeit des Kornwachstums von der Dauer des Temperatureinflusses. In den Abbildungen lässt sich ferner beobachten, dass der größte Zuwachs im Korndurchmesser innerhalb der ersten 30 s erfolgt: Setzt sich die Schicht nach einer Ausheizdauer von 5 s aus rundlichen, 200-300 nm großen Körnern zusammen, bilden sich schon nach 30 s deutlich größere und flachere Kristalle aus. Diese scheinen dann mit fortschreitendem Ausheizen zu noch größeren, plattenartigen Strukturen zu verwachsen.

Die während des Kornwachstums auftretenden Modifikationen der Kristalle legen tiefgreifendere mikrostrukturelle Änderungen der Proben zwischen den jeweiligen Ausheizschritten nahe. Um nachzuverfolgen, welche kristallographischen Entwicklungen mit der Dauer des Ausheizens einhergehen, wurden in Abbildung 6.2 die XRD-Daten von Dünnschichten, die für 5 s, 30 s und für 60 min ausgeheizt wurden, aufgenommen. Die Lage der Beugungsreflexe in Abbildung

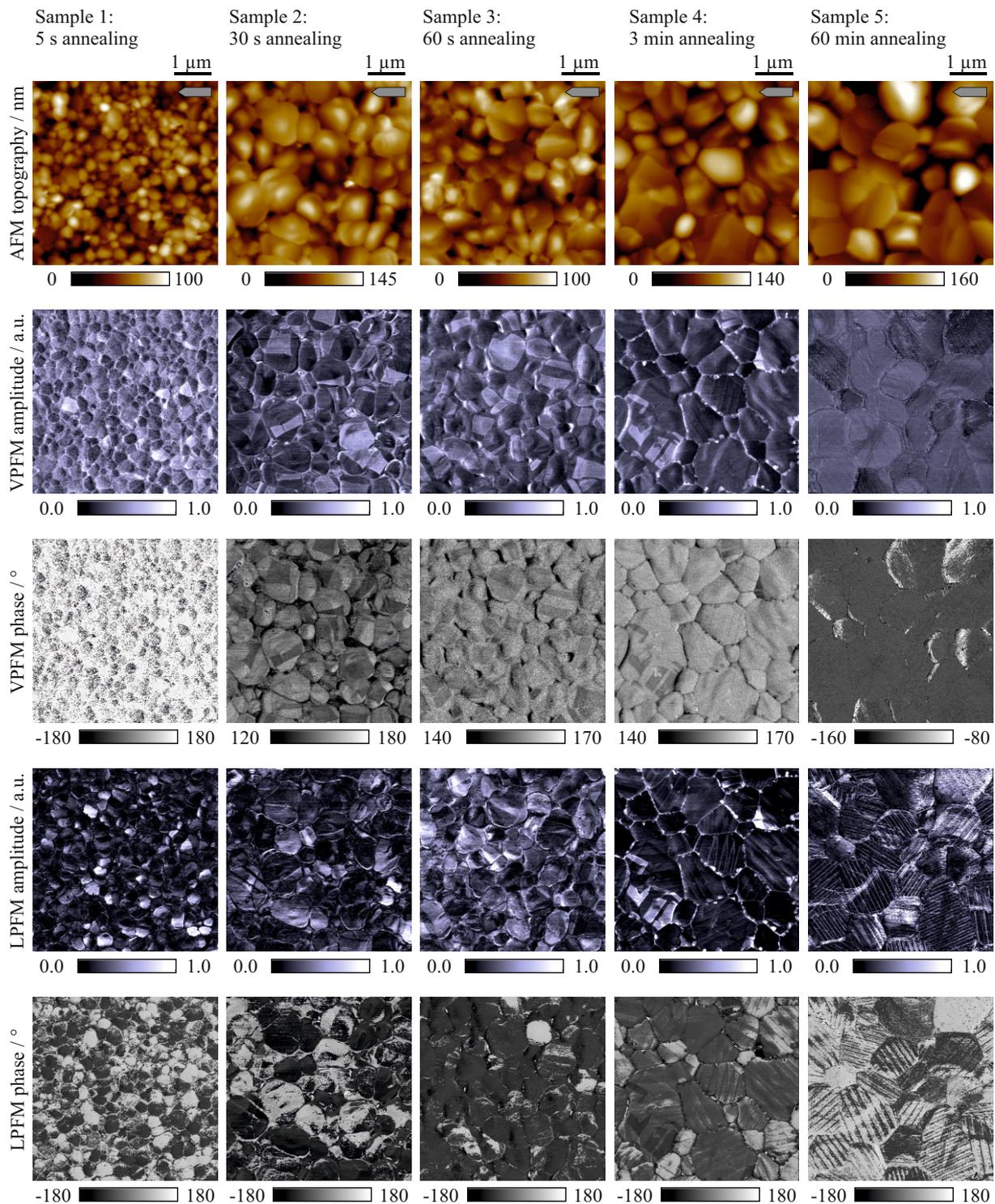


Abbildung 6.1: Mikrostrukturelle Änderungen in polykristallinen MAPbI₃-Proben aufgrund unterschiedlich langer Ausheizdauern. Die Proben 1-5 wurden für 5 s, 30 s, 60 s, 3 min und 60 min ausgeheizt und zeigen in der Topographie (erste Reihe) verschiedene Kristallgrößen. Die VPFM- und LPFM-Messungen in der zweiten und dritten, bzw. vierten und fünften Reihe zeigen unterschiedliche ferroelektrische Domänen. Aus den anfänglich kleinen Kristallen mit vertikalen und lateralen Polarisationskomponenten (Probe 1), entwickeln sich durch längeres Ausheizen größere Körner und die Polarisation ändert sich graduell mit der Zeit, bis sich eine bevorzugt laterale Polarisation gebildet hat (Probe 5). Modifizierte Abbildung aus [219], veröffentlicht unter der Lizenz CC BY 3.0, 2021. 75

6.2a bestätigt den bereits beschriebenen Befund, wonach die Umsetzung zum Perowskitkristall schon nach 5 s abgeschlossen ist und es zeigt sich, dass keine Rückstände von Präkursoren in der Dünnschicht verbleiben. Außerdem zeigen sich bereits nach dieser kurzen Ausheizzeit geringe Texturen entlang der [002]- und [110]-Richtungen, deren Intensitäten allerdings so gering sind, dass über die Probe verteilt eher von einer ungeordneten Orientierung der Kristalle ausgegangen werden kann. Im XRD-Spektrum aus Abbildung 6.2b sind auch nach einer Ausheizdauer von 30 s beide Kristallorientierungen in der Probe messbar, und die erhöhten Intensitäten der gemessenen Reflexe weisen auf eine gesteigerte und mit dem Kornwachstum einhergehende Kristallinität der Dünnschicht hin. Nach 60-minütigem Ausheizen ergibt sich das in Abbildung 6.2c dargestellte Spektrum, das dem der Probe aus Abbildung 4.6 stark ähnelt. Die an den für 5 s ausgeheizten Proben nachgewiesene Koexistenz der Kristallorientierung ist nun einer weitgehend einheitlichen (110)-Textur gewichen, wie sie als wesentliches mikrostrukturelles Merkmal der MAPbI₃-Dünnschichten schon in den vorherigen Kapiteln 4 und 5.3 diskutiert wurde. Aus der Korrelation von EBSD und PFM konnte dabei die Verbindung zwischen der Kristallorientierung und der spontanen Polarisierung entlang der c-Achse der Einheitszelle hergestellt werden. Da sich die Kristallorientierung während des Ausheizens ändert, liegt es nahe, die entsprechenden Proben auf

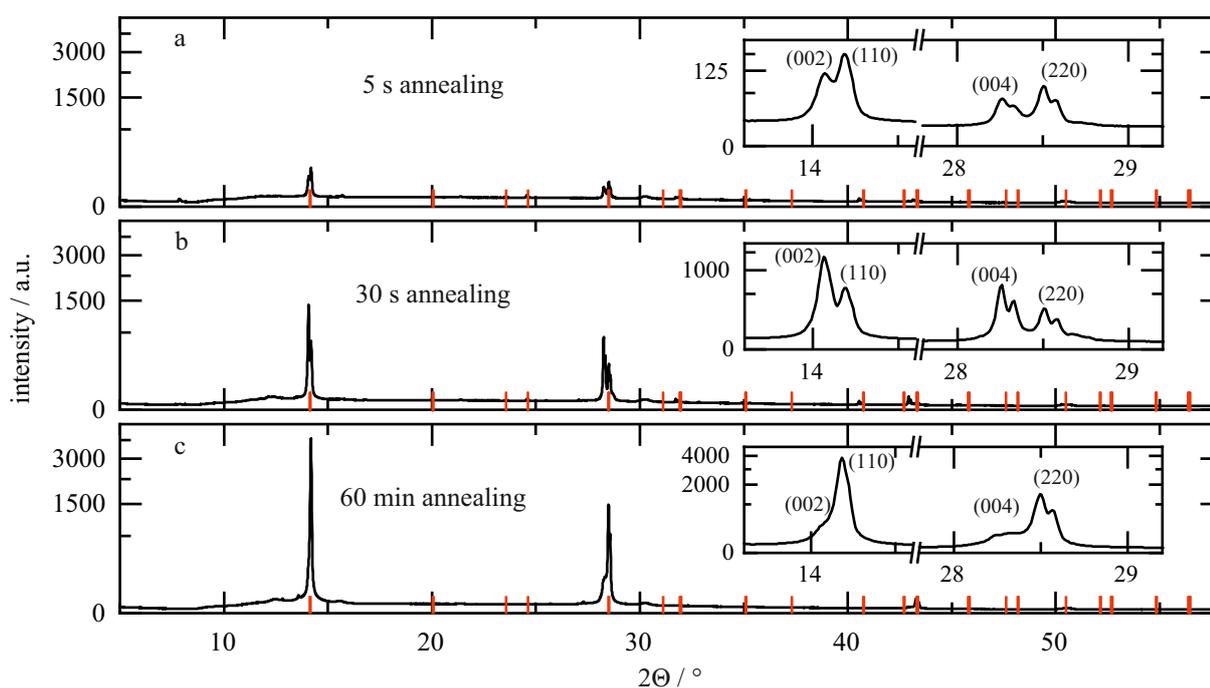


Abbildung 6.2: XRD-Spektren von polykristallinen MAPbI₃-Dünnschichten, die für (a) 5 s, (b) 30 s und (c) 60 min ausgeheizt wurden. Die Ausheizdauer von 5 s genügt, um die Präkursoren vollständig zu Perowskit umzusetzen. Nach längerem Ausheizen steigt die Kristallinität der Probe, und die (002)- und (110)-Orientierungen weichen nach 60 min einer (110)-Textur.

Modifizierte Abbildung aus [219], veröffentlicht unter der Lizenz CC BY 3.0, 2021.

ferroelektrische Domänen zu überprüfen und mittels PFM etwaige Komponenten der spontanen Polarisation nachzuweisen.

In der zweiten und dritten Bildreihe aus Abbildung 6.1 sind deshalb die jeweiligen Topographien um die Amplitude und Phase der VPFM-Messung ergänzt, und die vierte und fünfte Reihe zeigen die LPFM-Messdaten. Dabei ist in diesen PFM-Messungen die Auflösung mit 13 nm/Pixel so gewählt, dass die Detektion potentieller Domänen selbst bei Korngrößen von 200-300 nm nicht durch die Bildauflösung beschränkt sein sollte.

Die mit 5 s am kürzesten ausgeheizte Probe liefert sowohl im VPFM- als auch im LPFM-Bild einen Signalkontrast. Die Amplituden- und Phasensignale (A_{PFM} und ϕ_{PFM}) erscheinen dabei über einzelne Körner weitestgehend homogen, sodass eine einheitliche Polarisation innerhalb eines Kornes geschlussfolgert werden kann. Darüber hinaus sind auf einzelnen Körnern sowohl VPFM- als auch LPFM-Kontraste sichtbar, die das gleichzeitige Auftreten von vertikalen und lateralen Polarisationskomponenten anzeigen. Der Nachweis dieser verschiedenen Polarisationsanteile stimmt mit den unterschiedlichen Kornorientierungen überein, die bereits in diesem Stadium des Ausheizens mittels XRD zu finden sind (vgl. Abbildung 6.2a).

Nach einer Ausheizdauer von 30 s werden an Probe 2 im VPFM-Bild trapezförmige Domänen sichtbar, die sich, von einer vertikalen Polarisationskomponente erzeugt, als helle Bereiche in der Amplitude abzeichnen und entsprechende Kontraste im Phasenbild verursachen. Während in der vertikalen Piezoantwort die Domänen deutlich hervortreten, scheinen die eher diffusen Kontraste im LPFM-Bild damit nicht zu korrelieren. Ähnliche Domänen lassen sich in den VPFM-Aufnahmen auch auf Probe 3 beobachten und erst eine Ausheizdauer von 3 min führt auf Probe 4 zu merklichen Veränderungen in der Domänenform. Hier sind die trapezförmigen Domänen im VPFM-Bild nur noch vereinzelt sichtbar. Stattdessen finden sich auf den Kristallen großflächige Bereiche mit geringer VPFM-Amplitude. Gleichzeitig zeigen sich in den LPFM-Aufnahmen sowohl in der Amplitude als auch in der Phase alternierende, streifenartige Domänen. Diese Beobachtungen zeugen von einer mit zunehmender Ausheizdauer einhergehenden Umorientierung der spontanen Polarisation, die in Probe 5 nach 60-minütigem Ausheizen abgeschlossen ist. Hier ist im Gegensatz zu den Proben 1-4 keine vertikale Piezoantwort mehr messbar, und es stellen sich die aus den vorherigen Kapiteln bekannten Zwillingsdomänen mit einer alternierenden lateralen Polarisation ein.

Zusammenfassend ergeben sich aus der in Abbildung 6.1 dargestellten Messreihe folgende Erkenntnisse:

- Mit zunehmender Ausheizzeit ändern sich neben der Korngröße die Gestalt der Domänen und die Orientierung der spontanen Polarisation.

- Ohne eine klar ausgeprägte Textur in der Kristallorientierung sind an kleinen, rundlichen Kristallen vertikale und laterale Polarisationskomponenten messbar.
- Innerhalb der ersten 30 s des Ausheizens setzt ein starkes Kornwachstum ein, das von der Bildung trapezförmiger Domänen mit vertikaler Polarisationskomponente begleitet wird.
- Weiteres Ausheizen bewirkt neben einem geringfügigen Anwachsen der Körner die Drehung der Polarisation in eine laterale Richtung sowie die Bildung alternierender Domänen.
- Alle auftretenden Domänenformen korrelieren nicht mit der Topographie und setzen sich teilweise über Korngrenzen und gekrümmte Kornoberflächen hinweg fort. Topographisch bedingte Messartefakte können deshalb als Ursprung der Domänen ausgeschlossen werden.

Aufgrund der materialspezifischen Eigenschaften von MAPbI₃ kann nur eine begrenzte Anzahl von Ausheizschritten mit den zur Analyse der Mikrostruktur notwendigen PFM-Messungen an derselben Dünnschicht durchgeführt werden. Andernfalls steigt das Risiko, die Messergebnisse durch Artefakte infolge der Probedegradation zu verfälschen. Obwohl deshalb in der vorgestellten Messreihe für jede Ausheizzeit eine separate Probe verwendet werden musste, sind die abgeleiteten Erkenntnisse aussagekräftig, denn die jeweils beobachteten mikrostrukturellen Änderungen konnten an mehreren identisch hergestellten Dünnschichten reproduziert werden.

6.2 Polarisationsorientierungen in vertikalen Domänen

Durch die experimentelle Variation der Ausheizdauer ist es gelungen, Domänenformen und Polarisationsausrichtungen an MAPbI₃ nachzuweisen, die sich deutlich von den lateralen, alternierenden Domänen unterscheiden. Der in Abbildung 6.3 dargestellte Bildausschnitt einer weiteren Dünnschicht enthält neben vergleichbaren Korngrößen von mehreren hundert Nanometern ähnliche trapezartige Domänen wie Probe 3 aus Abbildung 6.1. Aus dem Vergleich der Topographie (Abbildung 6.3a) mit der VPFM-Amplitude (Abbildung 6.3b) geht klar hervor, dass die Domänen mit gleichmäßig hoher Amplitude nicht mit der Ausprägung der Kristalloberflächen zusammenhängen. Vielmehr setzen sie sich deutlich von Bereichen geringer Amplitude ab und schaffen so charakteristische Domänenmuster: während manche Kristalle dunkel und ohne Domänen erscheinen, sind andere entweder von einer Einkorndomäne vollständig durchzogen oder es bilden sich Abfolgen heller und dunkler Domänen aus, die durch klare, geradlinige Domänenwände voneinander separiert sind. Dabei kann den vertikalen Domänen eine Phase zugeordnet werden (Abbildung 6.3c), deren quantitative Bestimmung allerdings auch hier aufgrund der kontaktresonanzverstärkten PFM-Messung verwehrt bleibt. Die relativ geringen Unterschiede in der Phase könnten zum einen mit der von der jeweiligen Messspitze abhängigen

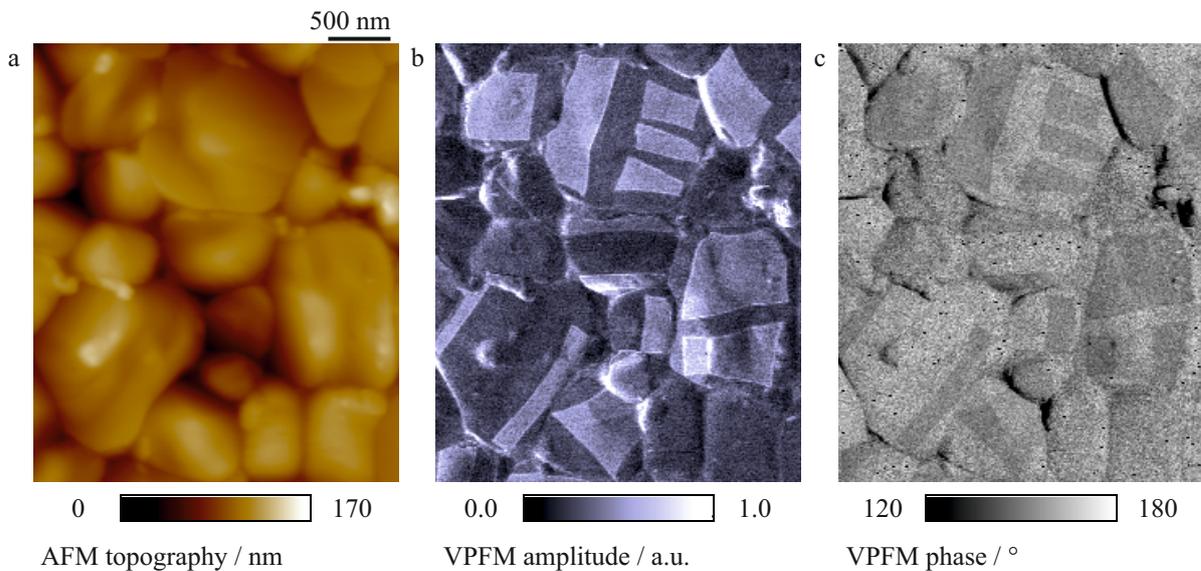


Abbildung 6.3: Ferroelektische Domänen mit vertikaler Polarisation an einer für 60 s ausgeheizten MAPbI_3 -Probe. (a) Topographie der polykristallinen Dünnschicht. (b) Vertikale Domänen erzeugen in der VPFM-Messung Bereiche hoher Amplitude, die Kristalloberflächen vollständig bedecken oder im Wechsel mit Flächen geringer Amplitude charakteristische Muster ausbilden. (c) In der VPFM-Phase sind die Domänen ebenfalls sichtbar, erzeugen aber einen vergleichsweise schwachen Kontrast.

Kontaktresonanz zusammenhängen oder von einem überlagernden und nicht zu eliminierenden Hintergrundrauschen stammen,[220] wofür dann das vertikale Signal besonders sensitiv wäre. Wie schon bei der Analyse der lateralen Domänen in Kapitel 5.2 ist es letztendlich auch für die VPFM-Messungen nicht möglich, Aussagen über die exakte Ausrichtung der Polarisation innerhalb vertikaler Domänen zu treffen. Allerdings lassen sich hier die in Kapitel 5.4 diskutierten Lösungsansätze übertragen, indem die polykristalline Dünnschicht mittels FM-KPFM auf polarisationsinduzierte Oberflächenladungen untersucht wird. Letztere treten in Ferroelektrika zur Kompensation der internen elektrischen Felder auf und sind auch für MAPbI_3 in Form eines modulierten Oberflächenpotentials beobachtbar, falls die Polarisation eine vertikale Komponente besitzt (vgl. Abbildung 5.10). Daher sollten Domänen mit vertikaler Polarisation relativ zu den umliegenden Kristalloberflächen je nach Polarisationsorientierung eine höhere, bzw. geringere Kontaktpotentialdifferenz erzeugen.

Die Abbildungen 6.4a und 6.4b zeigen eine Probenstelle, an der die Kristalle nach einer Ausheizdauer von 60 s die charakteristischen, trapezförmigen vertikalen Domänen aufweisen. In der zum Bildausschnitt passenden FM-KPFM-Messung aus Abbildung 6.4c treten an der Oberfläche der polykristallinen Dünnschicht unterschiedliche Kontaktpotentialdifferenzen hervor: so entstehen an flachen Kristallen hohe CPDs, während kleinere, rundliche Körner oftmals deutlich reduzierte Kontaktpotentialdifferenzen erzeugen. Diese Beobachtungen sprechen für unterschiedliche Kristallfacetten bzw. Kornorientierungen und stimmen mit den Ergebnissen in Abbildung 5.9 überein.

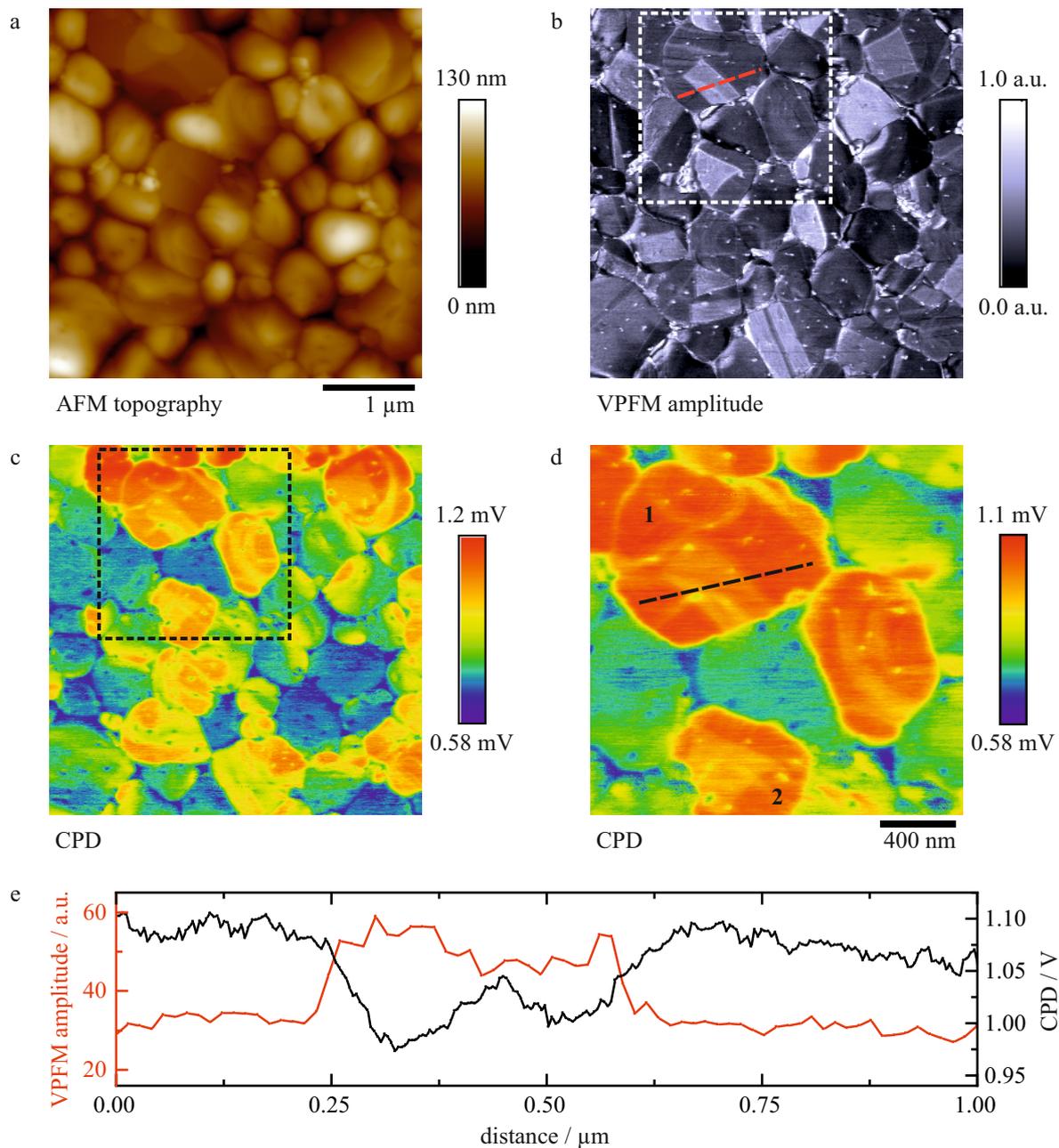


Abbildung 6.4: Variationen in der Kontaktpotentialdifferenz durch vertikale Polarisationskomponenten. (a) Die Topographie und (b) die Amplitude im VPFM-Bild zeigen an einer für 60 s ausgeheizten Probe die typischen Korngrößen sowie helle, trapezförmige Domänen mit einem vertikalen Polarisationsanteil. (c) Mithilfe von FM-KPFM lassen sich Modifikationen in der CPD feststellen, die von unterschiedlichen Kristallorientierungen und vertikalen Domänen ausgelöst werden. (d) Der vergrößerte KPFM-Bildausschnitt zeigt die beiden Kristalle 1 und 2, auf denen die ansonsten gleichmäßig hohe Kontaktpotentialdifferenz im Bereich der vertikalen Domänen reduziert ist. (e) Diese Korrelation zeigt sich auch im direkten Vergleich von CPD und VPFM-Amplitude entlang der gestrichelten Linie. Aus der verringerten Kontaktpotentialdifferenz von 50-100 mV kann auf eine in Richtung des Substrats nach unten gerichtete Polarisation geschlossen werden. Modifizierte Abbildung aus [219], veröffentlicht unter der Lizenz CC BY 3.0, 2021.

Die Wirkung der Kornorientierung auf die CPD ist damit für verschiedene Korndurchmesser nachweisbar.

Die markierten Bereiche in Abbildung 6.4b und 6.4c entsprechen dem Bildbereich, an dem in Abbildung 6.4d in räumlich hoher Auflösung zwei charakteristische Kristalle und deren CPD analysiert werden. Beide Körner weisen eine gleichmäßig hohe CPD auf, die nur an den Positionen der vertikalen Domänen reduziert ist. Das in Abbildung 6.4e dargestellte und entlang der in rot dargestellten Linie aus der KPFM-Messung extrahierte CPD-Profil bestätigt den visuellen Eindruck und quantifiziert eine lokal um 50-100 mV reduzierte Kontaktpotentialdifferenz, die mit den Bereichen hoher VPFM-Amplitude übereinstimmt. Da im hier verwendeten FM-KPFM-Modus eine höhere CPD einer höheren Austrittsarbeit entspricht, geht die reduzierte Kontaktpotentialdifferenz auf eine Ansammlung negativer Ladungsträger zurück, welche, im Fall von MAPbI₃, in Form von Elektronen oder Iodionen vorliegen können.

Zusammenfassend kann daraus eine nach unten, zur PEDOT:PSS-Schicht gerichtete Polarisationskomponente in den Bereichen hoher VPFM-Amplitude abgeleitet werden. Weitere Messungen an vertikalen Domänen an anderen Probenstellen führten ebenfalls stets zu einer nach unten orientierten Polarisation. Aufgrund dieses sich wiederholenden Musters erscheinen derartige Domänen in diesem Stadium der Kristallisation mit ihrer nach unten gerichteten Polarisationsorientierung als energetisch günstig. Letztlich bleibt hier jedoch offen, ob Grenzflächeneffekte mit der darunterliegenden PEDOT:PSS-Schicht, mechanische Verspannungen innerhalb der Dünnschicht oder anderweitige und bisher unbekannte Einflüsse dieses charakteristische Merkmal der MAPbI₃-Dünnschicht verursachen.

6.3 Änderung der Polarisation von vertikaler zu lateraler Ausrichtung

Zu den bedeutendsten Veränderungen in MAPbI₃ während des Ausheizprozesses zählt der Übergang von vertikaler zu lateraler Polarisation, der nach einer Ausheizdauer von 60 s einsetzt. Dabei geht aus den bisher gezeigten Messreihen hervor, dass in Abhängigkeit des thermischen Einflusses unterschiedliche Polarisationskomponenten in der Dünnschicht vorliegen, die charakteristische Domänenformen erzeugen. Die Bildung der Domänen ist ein besonderes Merkmal ferroelektrischer Materialien, um die freie Energie des Kristalls zu minimieren und damit energetisch günstige und stabile Zustände zu erreichen.[89] Häufig teilt sich dazu eine Domäne in mehrere Domänen auf (sogenannte *Alterung*), indem innerhalb des Kristalls Einheitszellen umorientiert und damit mechanische Spannungen des Kristallgitters sowie elektrostatische Aufladungen kompensiert werden.[221, 222] Da die Polarisation an die Lage der Kristallachsen gekoppelt ist, ändert sich ebenfalls die Polarisationsrichtung und die Alterung wird mikroskopisch messbar. Die Entstehung neuer Domänen kommt erst dann zum Erliegen, wenn der energeti-

sche Aufwand für die Schaffung neuer Domänenwände größer ist als die dadurch entstehende Minderung der elektrostatischen und mechanischen Kräfte innerhalb des Kristalls.[223]

Folglich weisen die während der ersten Minuten des Ausheizens messbaren Veränderungen in den Domänen auf die Existenz energetisch ungünstiger Zustände innerhalb der MAPbI₃-Kristalle hin. Um diese Alterungen der Domänen optimal verfolgen zu können, wäre eine in-situ Charakterisierung der Dünnschichten mittels PFM erstrebenswert. Dazu wurde eigens eine Temperatursteuerung entwickelt,[60] bei der die gewünschte Proben temperatur über ein Peltier-Element geregelt und simultan die Veränderungen der Domänen mittels PFM detektiert werden konnte. Trotz erfolgreicher Integration des Peltier-Elements in den unter Stickstoff betriebenen AFM-Messaufbau erwies sich dieser Ansatz als experimentell nicht umsetzbar, da der Temperaturgradient zwischen Peltier-Element und Probenhalter ein starkes Driften der Probe verursachte, das selbst nach einer Anpassungszeit von mehreren Minuten nicht zu unterbinden war.

Darüber hinaus zeigten Vorversuche, dass die verhältnismäßig weichen und elektrisch leitfähigen MAPbI₃-Schichten das häufig wiederholte Abtasten der Kristalloberfläche erschweren, wenn die Körner gleichzeitig einer elektrischen Anregung ausgesetzt sind. So nimmt der PFM-Kontrast bereits nach wenigen Aufnahmen derselben Probenstelle infolge der Degradation merklich ab.

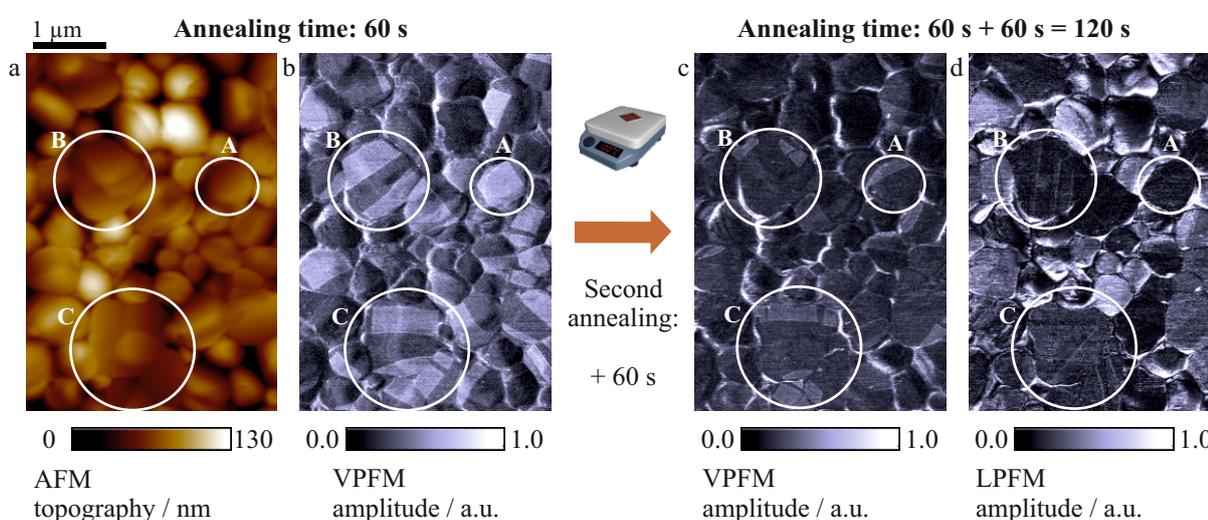


Abbildung 6.5: Entwicklung ferroelektrischer Domänen infolge eines zweiten Ausheizschrittes. (a) Topographie der polykristallinen Probenstelle. (b) In der VPFM-Amplitude zeigen sich nach dem ersten Ausheizschritt trapezförmige Domänen mit vertikaler Polarisation. (c) Nach einem zweiten Ausheizschritt von 60 s sind die vertikalen Domänen geschrumpft oder stellenweise in neue Domänen geteilt. Diese befinden sich nahe der Korngrenzen. Folglich erscheinen große Teile der Kristallflächen frei von hellen Domänen und erzeugen eine geringe VPFM-Amplitude. (d) Auf diesen Bereichen werden in der LPFM-Amplitude nadelförmige laterale Domänen sichtbar, die sich infolge der Polarisationsänderung bilden und vertikale Domänen verdrängen. Modifizierte Abbildung aus [219], veröffentlicht unter der Lizenz CC BY 3.0, 2021.

Dennoch lassen sich die Änderungen der Domänen mit hoher Auflösung nachverfolgen, wenn der Ausheizprozess an geeigneter Stelle unterbrochen wird. So zeigt die in Abbildung 6.5a und 6.5b dargestellte PFM-Messung die Topographie und die VPFM-Amplitude einer Probe, die zunächst für 60 s ausgeheizt wurde. Ein weiterer Ausheizzschritt von 60 s erzeugt an denselben Kristallen die aus der Kombination mit den VPFM- und LPFM-Aufnahmen in Abbildung 6.5c und 6.5d beobachtbaren Modifikationen der Domänen. Besonders deutliche Änderungen treten an den im VPFM-Bild in Abbildung 6.5b markierten Positionen auf: während das mit A gekennzeichnete Korn relativ klein ist und eine über die gesamte Oberfläche gleichmäßig hohe Amplitude besitzt, handelt es sich bei B und C um größere Kristalle, an denen im Wechsel helle und dunkle trapezförmige Domänen erscheinen. Das zweite Ausheizen, bei dem die Probe ebenso unter einer kleinen Petrischale platziert und einer Temperatur von 100 °C ausgesetzt wird, ändert zwar weder die Korngröße noch die Proben topographie (hier nicht dargestellt), allerdings reicht die weitere Behandlungszeit von 60 s aus, um deutliche Änderungen in den Domänen zu verursachen. Die Einkorndomäne an Position A ist in Abbildung 6.5c verkleinert und wurde zur oberen Korngrenze gedrängt. Der Rest der Kornoberfläche liefert in der VPFM-Aufnahme nur noch ein geringes Amplitudensignal. An den Positionen B und C lassen sich ähnliche Phänomene beobachten, wobei hier die Verkleinerung der vertikalen Domänen noch deutlicher in Erscheinung tritt.

Aus dem Vergleich der PFM-Aufnahmen in Abbildung 6.5c und 6.5d geht hervor, dass auf vielen Bereichen geringer VPFM-Amplitude nun feine, nadelartige Domänen in der lateralen Piezoantwort auftreten. Diese neugebildeten Strukturen sind weder in der Topographie noch im VPFM-Bild sichtbar und deuten deshalb auf die geänderte Polarisation in Form lateraler Domänen hin. Da die Polarisationsrichtung und die Lage der Einheitszelle übereinstimmen (vgl. Kapitel 5.3), sind die Verschiebungen von Domänenwänden Anzeichen für die im Kristallgitter vorgehenden Umorientierungen der Einheitszellen: Mit der Verkleinerung vertikaler Domänen und der Entstehung lateraler Domänen dreht sich demzufolge die *c*-Achse der MAPbI₃-Einheitszelle um 90°. Derartige Änderungen in MAPbI₃ scheinen bevorzugt nahe der Korngrenzen einzusetzen, da sich die lateralen Domänen von dort über die Kristalloberfläche ausbreiten, indem sie vertikale Domänen zu den Korngrenzen drängen. Diese Veränderungen sind an mehreren Kristallen zu beobachten, wobei die Piezoantwort der Dünnschicht sowohl in der VPFM- als auch in der LPFM-Aufnahme schwach erscheint (vgl. Abbildung 6.5c+d). Da der geringer werdende PFM-Kontrast an mehreren Proben beobachtet wurde, kann er als Anzeichen für die „Ermüdung“ des Materials aufgrund wiederholten Messens an derselben Probenstelle verstanden werden und ist wesentlich für die messtechnische Begrenzung der Domänenanalyse verantwortlich.

Um die Prozesse, die bei der Transformation von einer vertikalen zu einer lateralen Polarisationsausrichtung stattfinden, besser beschreiben zu können, wurde an einer weiteren Probe auf eine Unterbrechung des Ausheizens unter mehrmaliger PFM-Charakterisierung verzichtet und die

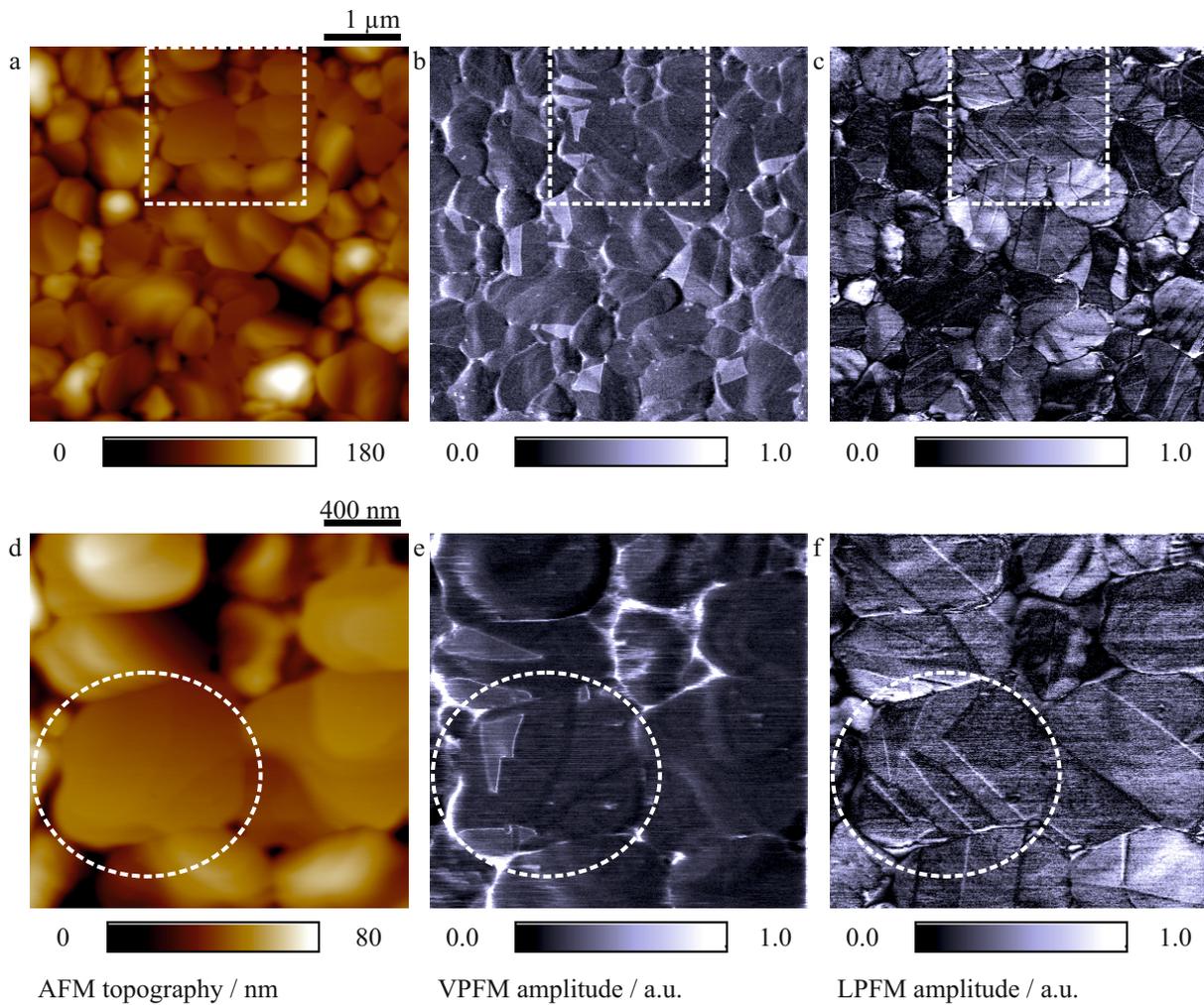


Abbildung 6.6: Nach zweiminütigem Ausheizen treten in einer polykristallinen MAPbI₃-Dünnschicht vertikale und laterale Domänen auf. (a) Topographie, (b) VPFM-Amplitude und (c) LPFM-Amplitude. Während ein Großteil der Kristalle keine signifikante vertikale Piezoantwort erzeugt und nur noch vereinzelte vertikale Domänen an den Korngrenzen messbar werden, entstehen in der LPFM-Aufnahme lamellare, in der Ebene polarisierte Domänen unterschiedlicher Breite. (d-f) In den vergrößerten Bildbereichen der markierten Probenstellen aus a-c bilden sich vertikale Domänen durch die Polarisationsänderung und das damit einhergehende Wachstum lateraler Domänen zurück. Ausgehend von einer Korngrenze dehnen sich so auf dem markierten Korn laterale Domänen aus und erzeugen beim Aufeinandertreffen mit einer Domänenwand Einkerbungen in der vertikalen Domäne bzw. Domänenfrustration. Modifizierte Abbildung aus [219], veröffentlicht unter der Lizenz CC BY 3.0, 2021.

Dünnschicht stattdessen direkt für 2 min ausgeheizt. Die in Abbildung 6.6a-c zusammengefassten Aufnahmen von Topographie, VPFM- und LPFM-Amplitude bestätigen die bereits beobachteten Veränderungen, wonach vertikale Domänen, von lateralen verdrängt, zu den Korngrenzen wandern. Der verbesserte LPFM-Kontrast in Abbildung 6.6c zeigt darüber hinaus, dass nahezu alle Bereiche geringer VPFM-Amplitude mit streifenartigen lateralen Domänen bedeckt sind. Trotz ihrer bereits erkennbaren lamellaren Form, sind diese lateralen Domänen vor allem in ihrer Breite stark heterogen. So kommen mehrere hundert Nanometer breite Domänen zum Vorschein; auf anderen Kristallen bilden sich dünne, nadelartige Domänen, wie sie im vergrößerten Bildausschnitt in Abbildung 6.6d-f zu sehen sind.

Die gemessene Piezoantwort des markierten Kornes hält ferner einen Moment im Ausheizschritt fest, der detaillierte Einblicke in den Umwandlungsprozess der Polarisierung und die damit einhergehenden Veränderungen der Domänen gewährt. Hier erscheinen in der VPFM-Aufnahme an den Korngrenzen zwei trapezförmige Domänen, deren hohes Signal in der Amplitude auf vertikale Polarisationskomponenten zurückgeht und von denen eine Einkerbungen in Form einer gezackten Domänenwand aufweist. Genau an dieser Stelle endet im LPFM-Bild eine laterale Domäne, die sich offensichtlich von der Korngrenze ausgehend über den Kristall ausgebreitet hat und dabei auf die vertikalen Domänen gestoßen ist. Am Punkt des Aufeinandertreffens entsteht eine als Domänenfrustration bezeichnete Verengung der lateralen Domäne.[190, 191]

Das Auftreten von drei unterschiedlichen Polarisierungsorientierungen (zwei laterale und eine vertikale) auf einem einzelnen Korn kann ausschließlich mit einer ferroelektrischen Natur der Domänen erklärt werden. Weder rein mechanische Zustände noch elektrostatische Aufladungen oder Messartefakte erzeugen ein derartiges Zusammenspiel zwischen einer vertikalen und zwei unterschiedlichen lateralen Piezoantworten. Dabei ist diese Art der Interaktion zwischen den beiden Domänentypen keinesfalls typisch für eine bestimmte Ausheizdauer, sondern scheint immer dann aufzutreten, wenn laterale Domänen vertikale verdrängen.

Abbildung 6.7a und 6.7b zeigt die Topographie eines einzelnen großen MAPbI_3 -Korns nach einer Ausheizdauer von 60 s, auf dem die Domänenwände der großen vertikalen Domäne an der linken Korngrenze an mehreren Stellen Einkerbungen aufweisen. Diese Störungen der Domänenwand gehen eindeutig auf die im LPFM-Bild zu sehenden lateralen Domänen zurück (Abbildung 6.7c). Dabei korrelieren weder die vertikale noch die laterale Piezoantwort mit der Oberfläche des Kristalls.

Anhand dieser Probenstelle aus Abbildung 6.7 lässt sich außerdem die Entstehung der in Kapitel 5.2 beschriebenen spezifischen Domänenmuster mit einem 90° -Übergang erklären. Die in Kapitel 5.2 untersuchten lateralen Zwillingsdomänen traten vor allem auf flachen, großen Kristallen auf und bildeten pfeilförmige Domänenfrustrationen zu orthogonalen Domänenwänden. Diese Art der Domänenabfolge bildet sich hier zum Zeitpunkt des unterbrochenen Ausheizschrittes

aus, denn drei lamellare Domänen sind so weit entwickelt, dass sie sich nahezu über die gesamte Kristalloberfläche erstrecken. Sie treffen am oberen Rand des Kornes auf eine weitere laterale Domäne, die aus einer unterschiedlichen Richtung ins Korn gewachsen ist, und es bilden sich infolge des orthogonalen Aufeinandertreffens der Domänenwände Domänenfrustrationen aus. Derartige Übergänge, wie sie in großgewachsenen Körnern häufig zu beobachten sind, entstehen somit in diesem Stadium der mikrostrukturellen Entwicklung. Da sie auf das anisotrope Wachstum lateraler Domänen zurückgehen, sollte ihr Auftreten mit zunehmendem Korndurchmesser wahrscheinlicher werden.[224]

Die in diesem Unterkapitel gezeigten Probenstellen veranschaulichen Momentaufnahmen in der Mikrostrukturentwicklung polykristalliner MAPbI₃-Dünnschichten, aus denen ersichtlich wird, dass innerhalb einzelner Körner mindestens drei verschiedene Polarisationskomponenten und Orientierungen der Einheitszellen vorliegen können. Da sich die MAPbI₃-Dünnschicht in diesem Stadium des Ausheizens in einem energetischen Ungleichgewicht befindet und die Domänen deshalb noch nicht die (langzeit-) stabilen Konfigurationen angenommen haben (vgl. Abbildung 6.1), eignen sich die PFM-Messungen dazu, die innerhalb eines MAPbI₃-Korns auftretenden mechanischen Verspannungen abzuschätzen. Sie entstehen beim Übergang zwischen kubischer und tetragonaler Kristallphase und wirken innerhalb der hier untersuchten Dünnschichten, da MAPbI₃ nach der thermischen Behandlung ($T = 100^\circ\text{C}$) für die PFM-

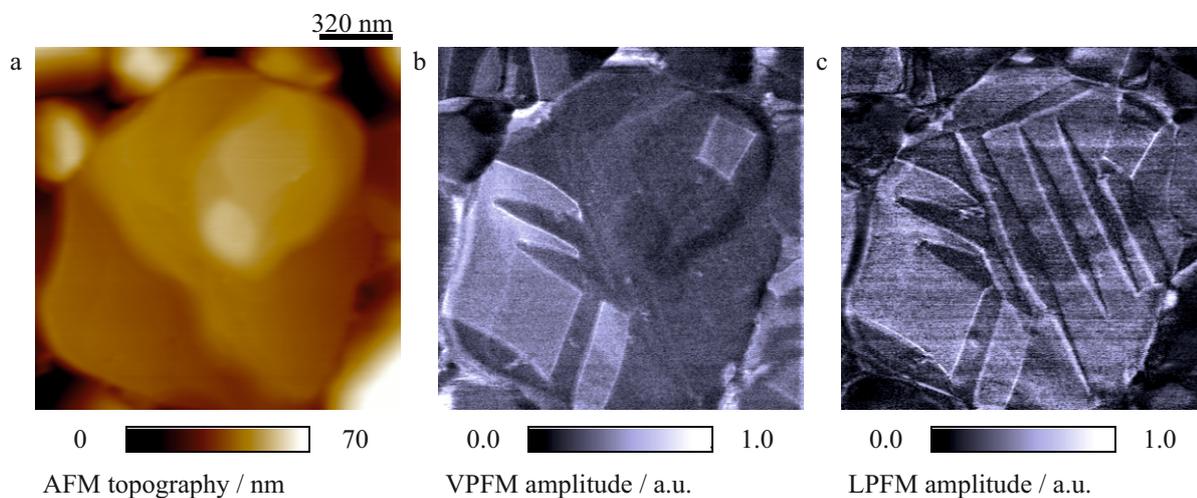


Abbildung 6.7: Vertikale und laterale Domänen in einem MAPbI₃-Korn. (a) Topographie, (b) VPFM-Amplitude und (c) LPFM-Amplitude. Die Einkerbungen der sich nahe der Korngrenze befindenden vertikalen Domäne gehen auf die lateralen Domänen zurück, die sich nahe der vertikalen Domäne pfeilartig verengen. Diese Domänenfrustration ist hier auch zwischen rein lateral polarisierten Domänen sichtbar, die von unterschiedlichen Korngrenzen ausgehend aufeinander zugewachsen sind und damit das frühe Stadium eines von lange ausgeheizten Proben bekannten 90°-Übergangs ausbilden. Modifizierte Abbildung aus [219], veröffentlicht unter der Lizenz CC BY 3.0, 2021.

Charakterisierung auf Raumtemperatur abgekühlt wird. Um zu evaluieren, weshalb sich die Polarisationsrichtung mit zunehmender Ausheizdauer von vertikaler zu lateraler Ausrichtung wandelt, werden im Folgenden diese von der Gitterverzerrung ausgelösten Verspannungen berechnet. Zur Vereinfachung der Rechnung beziehen sich die Überlegungen zunächst auf ein idealisiertes, freistehendes MAPbI_3 -Korn in Form eines Quaders, auf das weder die Einflüsse des Substrats noch die der benachbarten Körner wirken.

Da eine beim Phasenübergang eintretende tetragonale Verzerrung die Maße der Einheitszelle ändert, geht die Verspannung mit modifizierten Korndimensionen einher. So illustriert Abbildung 6.8 drei mögliche Szenarien der Einheitszellen- bzw. Polarisationsorientierung, wie sie im Rahmen dieser Arbeit an MAPbI_3 beobachtet wurden, nachdem die Dünnschicht auf Raumtemperatur abgekühlt wurde. Dabei werden die jeweiligen Domänenkonfigurationen und die modifizierten Korndimensionen einem in grau dargestellten Korn kubischer Phase gegenübergestellt. Anhand der von Poglitsch und Weber bestimmten Maße der kubischen und tetragonalen MAPbI_3 -Einheitszellen lassen sich dann die Änderungen der Korndimensionen berechnen.[58]

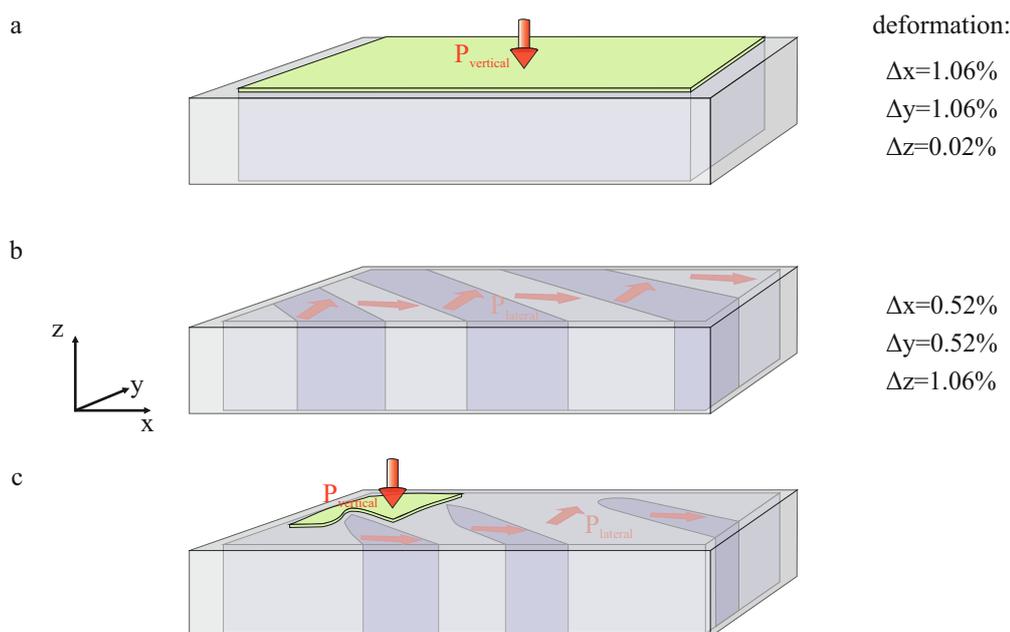


Abbildung 6.8: Domänenkonfigurationen und ihre Wirkung auf die Dimensionen und die mechanischen Verspannungen eines MAPbI_3 -Korns. Ein Korn in kubischer Phase (grau dargestellt) dehnt sich beim Abkühlen unter T_C in Abhängigkeit der Polarisationsorientierung und Ausrichtung der Einheitszelle unterschiedlich aus. So entstehen für (a) eine Einkorndomäne vertikaler Polarisation, für (b) lamellare Zwillingsdomänen lateraler Polarisation sowie für (c) eine Kombination aus vertikal und lateral polarisierten Domänen abweichende mechanische Verspannungen innerhalb des Korn. Die Zwillingsdomänen lateraler Polarisation erzeugen dabei die energetisch günstigsten Änderungen im Korn.

In Anlehnung an die Probenstelle in Abbildung 6.5 (Position A), ist das MAPbI₃-Korn in Abbildung 6.8a vollständig von einer Einkorndomäne mit vertikaler Polarisation durchzogen. Aufgrund der dann vorliegenden Kornorientierung in [001]-Richtung, mit der eine vertikale Polarisation einhergeht, dehnt sich das Korn im Vergleich zur kubischen Phase um 0,02% in z-Richtung aus und schrumpft gleichzeitig in x- und y-Richtung um jeweils 1,06%.

Treten im MAPbI₃-Korn nach einer Ausheizdauer von 60 min die typischen, ca. 90 nm breiten Zwillingsdomänen sowie eine (110)-Kristallorientierung auf, ergibt sich das in Abbildung 6.8b gezeigte Szenario. Während sich hier die Schichtdicke d (in z-Richtung) unterhalb von T_C um 1,06% verringert, sorgt die orthogonale Ausrichtung der Einheitszellen zwischen benachbarten 90°-Domänen für eine gleichmäßige Schrumpfung von 0,52% in x- und y-Richtung.

Beide Szenarien führen damit zu unterschiedlichen Ausdehnungen des Korns, wobei die mit der Bildung von Zwillingsdomänen verbundene Schrumpfung aus mehreren Gründen energetisch günstiger ist. Zum einen kann der Kristall aufgrund der Dünnschichtgeometrie Änderungen in z-Richtung besser kompensieren, da das Korn nur einseitig in [00-1]-Richtung vom Substrat begrenzt wird. Änderungen in x- und y-Richtung werden darüber hinaus durch Pinning- und Clamping behindert (für eine Beschreibung dieser Effekte vgl. Kapitel 6.4). Zum anderen steigt mit zunehmender Ausheizdauer der Korndurchmesser und das Aspektverhältnis des Korns an. Dadurch wird die Bildung lateraler Zwillingsdomänen energetisch günstiger, weil sich dabei der Kristall in x- und y-Richtung im Vergleich zu Szenario 1 (vertikale Einkorndomäne) weniger stark zusammenzieht.

Kommen sowohl vertikale als auch laterale Domänen innerhalb des Korns vor, spiegelt die in Abbildung 6.8c gezeigte Konstellation die PFM-Ergebnisse aus Abbildung 6.6 und 6.7 wider. Mit der Existenz beider Domärentypen ändern sich die Korndimensionen in Abhängigkeit der Domänenart, -größe und -anzahl für die jeweiligen Raumrichtungen. Das Ausmaß der Ausdehnung bzw. Schrumpfung wird dabei allerdings die für die Szenarien 1+2 (Abbildung 6.8a und 6.8b) berechneten Änderungen nicht überschreiten. Da Jacobsson et al. im tetragonalen MAPbI₃ eine Anisotropie des thermischen Ausdehnungskoeffizienten α nachweisen konnten, erlaubt das gleichzeitige Auftreten vertikaler und lateraler Domänen außerdem, die beim Abkühlen entstehenden mechanischen Verspannungen σ_{kristall} innerhalb eines Korns zu berechnen.[225] Mithilfe der thermischen Ausdehnungskoeffizienten entlang der tetragonalen c- und a-Achse ($\alpha_{\text{c,tet}} = -1,06 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ bzw. $\alpha_{\text{a,tet}} = 1,32 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$) sowie des von Ramirez et al. bestimmten Elastizitätsmoduls $E_{\text{EM}} = 17,8 \text{ GPa}$,[88] ergibt sich nach Gleichung 6.1 eine mechanische Verspannung

$$\begin{aligned}
\sigma &= E_{EM} \cdot \Delta\alpha \cdot \Delta T \\
&= E_{EM} \cdot (\alpha_{c,tet} - \alpha_{a,tet}) \cdot (T_C - T_R) \\
&= 123,7 \text{ MPa}
\end{aligned} \tag{6.1}$$

innerhalb des Kornes (mit $T_C = 327,4 \text{ K}$ und $T_R = 298,2 \text{ K}$).

Auf derartige Verspannungen, die aufgrund des Phasenübergangs entstehen und bei unterschiedlichen Korn-, bzw. Polarisationsorientierungen innerhalb eines Kornes wirken, reagiert der Kristall typischerweise mit der Bildung von Domänen.[89] Dabei sind Verspannungen, die infolge unterschiedlicher Ausdehnungskoeffizienten zwischen Glas und MAPbI_3 entstehen und von benachbarten Körnern ausgehen in Gleichung 6.1 noch nicht berücksichtigt.[88] Die berechnete Verspannung $\sigma = 123,7 \text{ MPa}$ unterschätzt deshalb die real wirkende Verspannung, die innerhalb der Dünnschicht auf ein MAPbI_3 -Korn einwirkt.

Die anhand von Abbildung 6.8 diskutierten Abschätzungen, welche mechanischen Verspannungen mit unterschiedlichen Polarisationszuständen innerhalb eines Kornes einhergehen, können also aufzeigen, dass die Bildung von lateralen Zwillingsdomänen in den hier untersuchten MAPbI_3 -Dünnschichten energetisch günstig ist. Treten sowohl vertikale als auch laterale Domänen innerhalb eines Kornes auf, ist deshalb die weitere Entwicklung zu einer bevorzugt lateralen Polarisationsausrichtung aufgrund der internen Verspannung zu erwarten. Weitere Analysen der Mikrostruktur müssen in der Zukunft klären, weshalb sich während des Kornwachstums auch die beobachteten vertikalen Domänen ausbilden. Dabei könnten neben dem Substrat auch die Wahl der Transportschicht und das zur Herstellung der Dünnschicht gewählte sequentielle Depositionsverfahren (vgl. Kapitel 4.1) Einfluss auf das frühe Stadium der Mikrostruktur nehmen und dadurch ebenso auf das Vorkommen vertikaler Domänen einwirken. Da sich im Rahmen der vorliegenden Arbeit speziell der Ausheizprozess als von zentraler Bedeutung für die Entwicklung der Mikrostruktur in MAPbI_3 erwiesen hat, folgt im letzten Abschnitt dieses Kapitels eine genauere Betrachtung des Einflusses der im Herstellungsprozess verwendeten Ausheiztemperatur auf die Entwicklung lamellarer Domänen lateraler Polarisation.

6.4 Temperaturinduzierte Entwicklung lamellarer lateraler Domänen

Das während des Ausheizens innerhalb der ersten Minuten beginnende Wachstum lateraler Domänen ist mit der Rückbildung vertikal polarisierter Bereiche nicht abgeschlossen. Nachdem die vertikalen Domänen verschwunden sind, ist die polykristalline MAPbI₃-Schicht zwar vornehmlich in der Ebene polarisiert, dennoch unterscheidet sich in diesem Stadium das Aussehen der lateralen Domänen von dem der Proben, die einem 60-minütigen Ausheizverfahren unterzogen wurden (vgl. Probe 4 und 5 aus Abbildung 6.1). Da sich die Form und die Breite der Domänen in einem Ferroelektrikum so lange ändern sollten, bis sich ein thermodynamisches Gleichgewicht eingestellt hat und stabile Domänenmuster entstanden sind,[223] werden im folgenden Abschnitt Dünnschichten untersucht, die bereits lateral polarisiert sind und dennoch die typischen nadelartigen Zwillingsdomänen eines frühen Ausheizstadiums erkennen lassen.

Abbildung 6.9a zeigt die Topographie einer polykristallinen MAPbI₃-Probe, an der das Ausheizen nach einer Dauer von 3 min unterbrochen wurde. Zu diesem Zeitpunkt ist die Dünnschicht gemäß der LPFM-Phase aus Abbildung 6.9b bereits von streifenartigen Domänen lateraler Polarisation durchzogen, die auf den vielen Kristallen allerdings unregelmäßige Domänenmuster erzeugen. So erscheinen an Position I die im vorherigen Abschnitt diskutierten nadelartigen Domänen, von denen sich eine über die Korngrenze hinweg auf der Oberfläche eines benachbarten Kristalls ausbreitet und dort orthogonal auf eine weitere laterale Domäne trifft. An den Positionen II und III bilden sich dagegen streifenartige Domänen, die auf den jeweiligen Kristall beschränkt sind und sich aber in der individuellen Ausprägung voneinander unterscheiden. Das Domänenmuster an Position II erscheint mit seiner variierenden Domänenbreite ungleichmäßig, wohingegen die Strukturen bei Position III dem Aussehen der Domänen in lang ausgeheizten Proben am stärksten ähneln.

Obwohl der weitere Ausheizenschritt (2 min bei $T = 100^\circ\text{C}$), während dessen sich MAPbI₃ in der kubischen Kristallphase befindet, weder die Kristalloberflächen noch die Korndurchmesser verändert (vgl. Abbildung 6.9c), treibt die zusätzlich in den Kristall eingebrachte thermische Energie die Evolution lateraler Domänen voran. In der LPFM-Phase in Abbildung 6.9d haben sich an Position I die ursprünglich nadelförmigen Domänen zu alternierenden, lamellaren Domänenmustern entwickelt, welche sich nun, unabhängig von Korngrenzen, ohne Unterbrechung über mehrere Kristalle erstrecken. Dabei orientierten sich Domänenwände orthogonal zu ihrer ursprünglichen Ausrichtung um. Beide Beobachtungen sind auf Position II übertragbar: Hier erzeugt der weitere Ausheizenschritt neben der Ausbildung neuer lateraler Domänen eine 90°-Drehung des gesamten Domänenmusters relativ zur in Abbildung 6.9b vorliegenden Anordnung.

Aus dieser Beobachtung lassen sich mehrere Schlussfolgerungen ziehen:

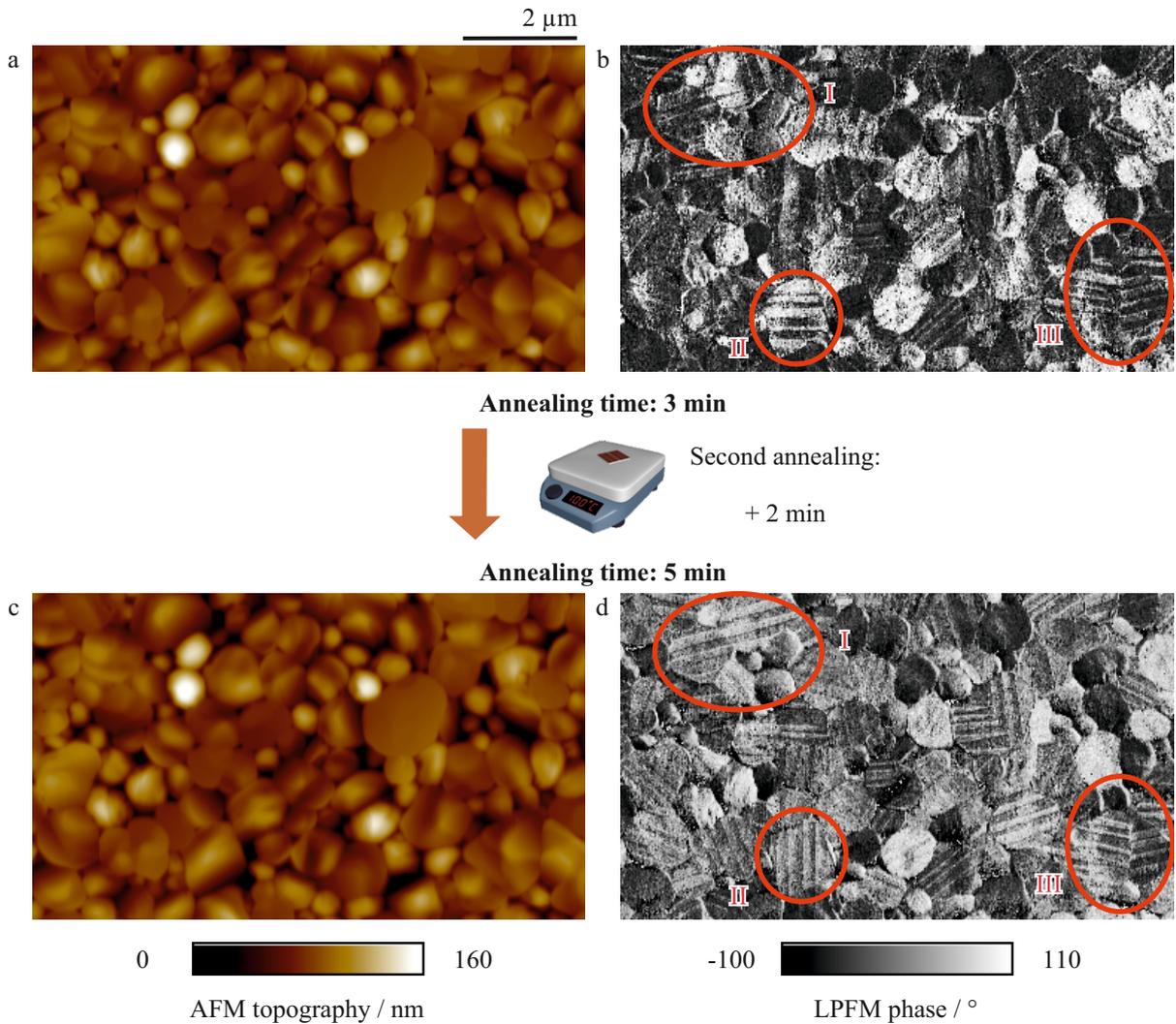


Abbildung 6.9: Weiterentwicklung lateraler Domänen durch thermische Behandlung. (a) Topographie einer für 3 min ausgeheizten MAPbI₃-Dünnschicht. (b) In der LPFM-Phase zeigen sich lamellare Domänen unterschiedlicher Formen. (c) Nach einem weiteren zweiminütigen Ausheizschritt bleibt die Topographie unverändert. (d) In der LPFM-Phase entwickeln sich laterale Domänen weiter: Im Vergleich zu (b) erstrecken sich die Domänen über Korngrenzen hinweg (Position I), sind um einen Winkel von 90° gedreht (Position II) oder bleiben positionsgetreu in Form und Breite erhalten (Position III). Modifizierte Abbildung aus [219], veröffentlicht unter der Lizenz CC BY 3.0, 2021.

Die Domänen entwickeln sich auch in diesem Stadium anisotrop und ein dauerhaft stabiles, thermodynamisches Gleichgewicht hat sich an vielen Stellen der polykristallinen Probe noch nicht eingestellt. Gleichzeitig behalten die an Position III bereits nach dem dreiminütigen ersten Ausheizschritt gebildeten lamellaren Domänen ihre Form und Position auch nach der zweiten thermischen Behandlung bei. Sie mögen deshalb beispielhaft für ein lokal schon nach kurzer Ausheizzeit eingestelltes energetisches Gleichgewicht sein. Die dann in ausreichender Anzahl vorhandenen Domänen bewirken folglich mit ihrer energetisch günstigen Form eine Kompensation mechanischer Verspannungen sowie elektrostatischer Aufladungen.

Die nach dem Unterschreiten von T_C an derselben Stelle in unveränderter Form auftretenden Domänenwände können als Anzeichen für

- die Existenz von Defekten im Kristallgitter
- den Einfluss der Korngrenzen auf das Domänenwachstum
- das Vorkommen umfangreicher, lateral wirkender mechanischer Verspannungen im Dünnschichtfilm

interpretiert werden.

Hohe *Defektdichten* in ferroelektrischen Materialien sind dafür bekannt, als Keimzentren auf die Bildung und das Wachstum von Domänen einzuwirken.[226, 227, 228] Dabei ist eine hohe Defektdichte vor allem in den aus der Flüssigphase abgeschiedenen Dünnschichten zu erwarten, was einen Einfluss von Defekten auf die Bildung der hier untersuchten MAPbI₃-Dünnschichten sehr wahrscheinlich macht. Aufgrund der in MAPbI₃ vergleichsweise geringen Aktivierungsenergie zur Mobilisierung von Iodionen sind Fehlstellen im perowskitischen Kristallgitter als Resultat der Ionenbewegung genauso vorstellbar wie die bei der Kristallisation entstandenen Defekte an der Kristalloberfläche. [46, 229, 230] Außerdem gelten externe Faktoren wie Licht, elektrische Spannungen und mechanische Verspannungen als weitere Ursachen für die Entstehung von Gitterdefekten.[47, 231]

Bereits im vorhergehenden Abschnitt wurde gezeigt, dass *Korngrenzen* bevorzugte Entstehungsorte für die Bildung von Domänen sein können. Grund dafür sind vor allem die dort erhöhten Defektdichten infolge von Fehlstellen und Gitterfehlern,[232] die das Wiederauftreten identischer Domänenmuster auslösen können. Dieses als *Pinning* bezeichnete Anheften von Domänen geht auf energetische Zustände zurück, die, separiert durch Energiebarrieren, im Vergleich zum umliegenden Kristallgitter energetisch vorteilhafte Bedingungen für die Ausbildung von Domänenwänden erzeugen. Je nach energetischer Lage der Barriere kann Pinning das Wandern von Domänenwänden erschweren oder gänzlich unterbinden und die damit einhergehende

Umorientierung der Polarisation blockieren.[233] Dass derartige Pinning-Effekte in MAPbI_3 eine Rolle spielen, äußert sich in der spezifischen Ausrichtung lateraler Domänenwände relativ zu den Korngrenzen. Dabei dehnen sich die Domänen auf einigen Kristallen bevorzugt unter einem 45° -Winkel relativ zu den Korngrenzen aus (vgl. Abbildungen 6.5, 6.6, 6.7), sodass unter Berücksichtigung der Einheitszelle von MAPbI_3 die Polarisation vorzugsweise orthogonal, bzw. parallel zur Korngrenze orientiert ist. Die Domänenwände fallen dann mit den von Methylammonium-Molekülen besetzten $\{110\}_{\text{cub}}$ -Ebenen des Kristalls zusammen (vgl. Abbildung 2.1 und 5.7).

Neben den bereits genannten Aspekten zeigt Abbildung 6.9 allerdings auch, dass die an Position I deutlich auszumachenden Korngrenzen das Wachstum von lateralen Domänen auf manchen Kristallen nicht lokal begrenzen können. Vielmehr expandieren die schon nach einer Ausheizdauer von 3 min über Korngrenzen hinweg gewachsenen Domänen durch zusätzliches Ausheizen weiter und bedecken die Oberflächen mehrerer benachbarter Kristalle. Diese kornübergreifende Ausbreitung bestätigt sich in noch größerem Ausmaß an Proben, die einer 60-minütigen Ausheizdauer unterzogen wurden. Abbildung 6.10 zeigt einen solchen Bildausschnitt, in dem die Zwillingsdomänen mehrere größere Kristalle als fortlaufende Strukturen durchziehen (LPFM-Amplitude, Abbildung 6.10a), sodass die Korngrenzen weder das Amplitudensignal verschlechtern noch den Verlauf der Domänenwände unterbrechen. Nimmt man die Topographie und den deflection error zur Analyse der Probenstelle hinzu (Abbildung 6.10b+c), wirken die Körner, auf denen

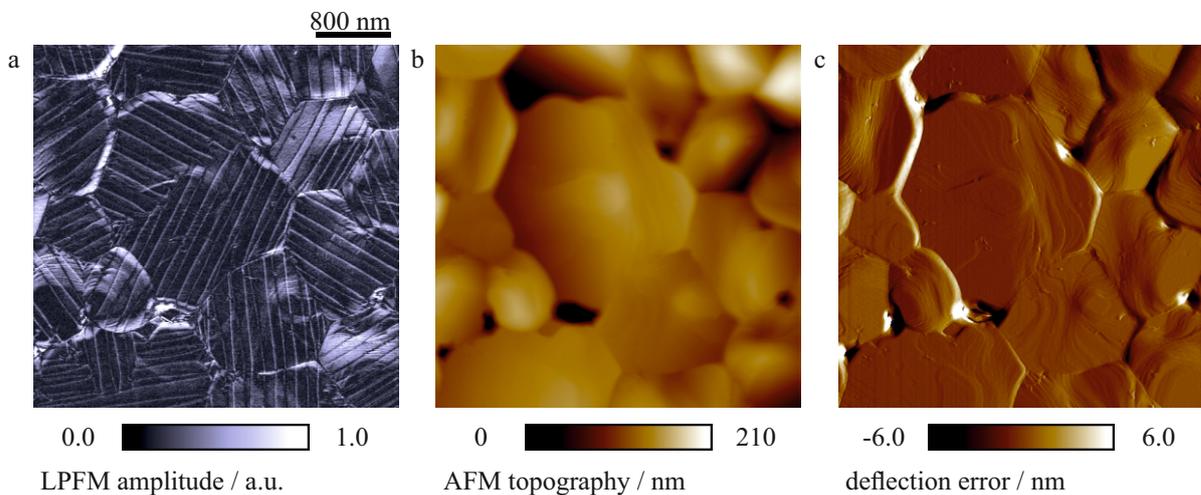


Abbildung 6.10: Kornübergreifende Ausbreitung von Domänen. (a+b) In der LPFM-Amplitude einer polykristallinen MAPbI_3 -Schicht setzen sich laterale Domänen über Korngrenzen hinweg fort und könnten deshalb direkt mit dem nach einer Ausheizdauer von 60 min in der Topographie beobachteten Verwachsen von Körnern in Verbindung stehen. (c) Im Auslenkungsfehler des Cantilevers erzeugen die zusammengewachsenen Kristalle einen geringeren Fehler an den Korngrenzen.

fortlaufende Domänen zu sehen sind, miteinander verwachsen. Obwohl hier offensichtlich ein Zusammenhang zwischen Domänenausbreitung und dem Verwachsen von Körnern besteht, bleibt offen, ob die Polarisierung energetisch günstige Bedingungen für die Vereinigung benachbarter Körner erzeugt oder ob ähnliche Gitterorientierungen derartige Phänomene begünstigen. Letzteres würde zu den in Abschnitt 4.2 diskutierten EBSD-Daten passen, wonach räumlich eng beieinander liegende MAPbI₃-Kristalle neben der (110)-Textur in z-Richtung oftmals ähnliche Kornorientierungen in den x- und y-EBSD-Aufnahmen zeigten (vgl. Abbildung 4.6).

Das noch unvollständige Bild der Zusammenhänge von kornübergreifendem Domänenwachstum, dem Verwachsen einzelner Körner sowie der Rolle von Defekten und Korngrenzen zeigt, dass sich die Erforschung mikrostruktureller Zusammenhänge trotz der hier vorgestellten vielversprechenden Ansätze zum jetzigen Zeitpunkt noch im Anfangsstadium befindet. Analog zu keramischen und metallischen Referenzsystemen braucht es zukünftig vor allem spezifische experimentelle Untersuchungen, um die mikrostrukturellen Vorgänge zu quantifizieren. So könnten beispielsweise aus der Analyse der Diffusion von Korngrenzen Korngrenzenergien abgeleitet werden, die als substantielle Parameter das Kornwachstum einer polykristallinen Dünnschicht konstituieren.

Gleiches gilt für die Evaluation *mechanischer Verspannungen*, die, zusätzlich zu den intrinsischen Gitterverspannungen, als externe Faktoren wesentlich auf die Bildung von Domänen in ferroelektrischen Dünnschichten einwirken.[92] Dabei gehen die von außen eingetragenen Verspannungen vor allem auf die Wechselwirkung zwischen Dünnschicht und Substrat zurück. Aufgrund der Probengeometrie, in der das Substrat oftmals um ein Vielfaches dicker ist als die Dünnschicht, erzeugen unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten Verspannungen und ein als *Clamping* bezeichnetes Festklemmen der Körner an der Substratoberfläche.[88] Diese Clamping-Effekte in der Dünnschicht werden zusätzlich verstärkt, wenn deren Gitterparameter nicht mit denen des Substrats oder der Transportschicht übereinstimmen. Erste Berechnungen von Ramirez et al. zeigen, dass solche Unterschiede zwischen MAPbI₃ und Substrat mechanische Verspannungen der Größenordnung von mehreren hundert GPa erzeugen und daraus im ungünstigsten Fall irreparable Risse in der Dünnschicht entstehen können.[88] Neben Kristalldefekten und Korngrößen würden damit auch mechanische Verspannungen die nach dem Ausheizschritt gleichgebliebene Abfolge der lateralen Zwillingsdomänen erklären.

Die in diesem Kapitel zusammengefassten Beobachtungen zeigen verschiedene Stadien in der Entwicklung der Mikrostruktur polykristalliner MAPbI₃-Dünnschichten. Mithilfe von VPFM- und LPFM-Messungen wird sichtbar, dass sich die Ausrichtung der Polarisierung während des Ausheizprozesses ändert und vertikal polarisierte Domänen von lateralen Domänen verdrängt werden. Unter Einfluss von Korngrenzen, Defekten im Kristallgitter und mechanischen Verspan-

nungen bilden sich im thermodynamischen Gleichgewicht lateral polarisierte Zwillingsdomänen mit einer typischen Domänenbreite von $D = 90 \text{ nm}$ aus.

Nachdem in den beiden vorhergehenden Kapiteln mithilfe komplementärer Messtechniken gewonnene zentrale Befunde hinsichtlich der Mikrostruktur von MAPbI_3 präsentiert wurden, schließt sich in einem letzten Schritt der Arbeit im folgenden Kapitel eine Betrachtung von Auswirkungen der Mikrostruktur auf die Funktionsweise der Solarzelle an.

7 Auswirkungen der Mikrostruktur auf die Funktionsweise der Solarzelle

Auf Grundlage experimenteller und simulativer Daten werden im folgenden Kapitel die Zusammenhänge zwischen mikrostrukturellen Eigenschaften der MAPbI₃-Dünnschichten und der Funktionsweise von Solarzellen evaluiert. Der erste Teil des Kapitels befasst sich mit den Ergebnissen einer in Kooperation mit der Universität Tor Vergata (Rom) entstandenen Simulationsstudie, in welcher der Einfluss ferroelektrischer Zwillingsdomänen auf den Ladungsträgertransport untersucht wurde. Die Berechnungen zeigen, dass in lateral polarisierten Domänen die Domänenwände für Elektronen und Löcher separierte Transportpfade bilden können und diese Rekombinationsverluste in der Dünnschicht reduzieren. Im zweiten Teil des Kapitels werden die *JU*-Kennlinien von Perowskitsolarzellen untersucht, deren MAPbI₃-Schichten aufgrund abweichender Ausheizdauern unterschiedliche mikrostrukturelle Eigenschaften aufweisen. Dabei wirken sich lateral polarisierte MAPbI₃-Schichten vorteilhaft auf die Funktionsweise der Solarzellen aus. So zeigen ihre *JU*-Kennlinien gegenüber den Solarzellen mit vertikal polarisiertem MAPbI₃ einen verbesserten Füllfaktor und die höheren Wirkungsgrade bleiben unter anhaltendem Einfluss von Licht und elektrischer Spannung stabil.

7.1 Einfluss ferroelektrischer Domänen auf Rekombinationsverluste in MAPbI₃

Unter Verwendung komplementärer Messtechniken ist im Rahmen der vorherigen Kapitel ein detailliertes Bild der Mikrostruktur von polykristallinen MAPbI₃-Dünnschichten entstanden. Es wird von einer (110)-Textur der Kristallorientierung geprägt, die mit der Bildung von ferroelektrisch-ferroelastischen Zwillingsdomänen einhergeht. Sowohl die Orientierung der Körner als auch die Ausrichtung der Polarisation wirken sich auf das für die optoelektronischen Eigenschaften wichtige Oberflächenpotential der Dünnschicht aus. Auf Basis dieser Erkenntnisse wird im Folgenden analysiert, inwiefern die genannten Merkmale der Mikrostruktur die Ladungsträgerdynamik in einer Solarzelle beeinflussen können.

Schon in einem frühen Stadium der Forschung galt die intrinsische Polarisierbarkeit des Kristalls als einer der vielversprechenden Erklärungsansätze, um die geringen Ladungsträgerverluste und die daraus resultierenden hohen Wirkungsgrade in OMH-Perowskitsolarzellen zu

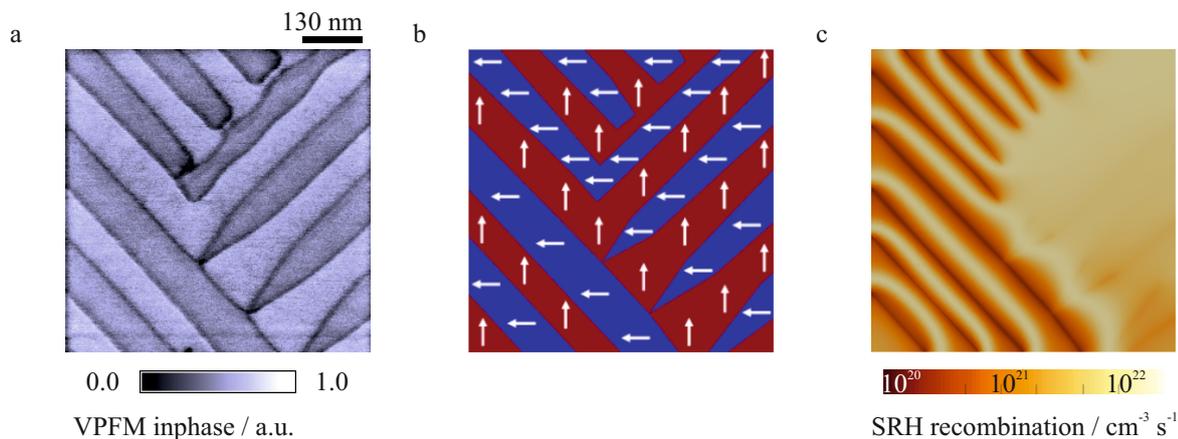


Abbildung 7.1: Auswirkungen der Domänenpolarisation auf Rekombinationsverluste in MAPbI_3 . (a) Lamellare Zwillingsdomänen mit einem typischen 90° -Übergang. (b) Ausrichtung einer (lateralen) Polarisation, die sowohl geladene als auch ungeladene Domänenwände erzeugt. (c) Während an geladenen Domänenwänden die SRH-Rekombination deutlich geringer ist, prognostizieren die Berechnungen für ungeladene Domänenwände geringe Auswirkungen auf die Ladungsträgerdynamik. Modifizierte Abbildung aus [234], Copyright Elsevier Ltd., 2018.

erklären.[19, 55] Mit dem experimentellen Nachweis lateraler Zwillingsdomänen dienen nun reale Messdaten als Basis für Berechnungen der potentiellen Auswirkungen der Polarisation auf den Ladungsträgertransport.

So entstand in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe "Nano & Optoelectronics" der Universität Tor Vergata in Rom eine Studie, in der die Ladungsträgerdynamik in MAPbI_3 -Solarzellen mithilfe experimenteller PFM-Daten berechnet wurde. Die auf Basis von Drift-Diffusionsgleichungen durchgeführten und durch finite Elemente diskretisierten Simulationen sollten potentielle Auswirkungen von Ferroelektrizität auf die Wirkungsweise von Solarzellen aufzeigen, um den Einfluss der Polarisation auf den Ladungsträgertransport abzuschätzen. Um die Analyse bestmöglich auf die in MAPbI_3 vorliegenden Bedingungen auszurichten, wurden nicht nur die in Abbildung 7.1a gezeigte reale Domänenabfolge als Grundlage der Simulationen gewählt, sondern auch die Drift-Diffusionsgleichungen auf Basis experimentell gewonnener Materialparameter aufgestellt.[40, 18, 2] Darüber hinaus flossen die in Kapitel 5.2 diskutierten Erkenntnisse über mögliche Polarisationsorientierungen in die Überlegungen mit ein, sodass die Auswirkungen einer lateralen Polarisation explizit für die in Abbildung 7.1b gezeigte Anordnung simuliert wurden. Dabei bestimmt die Wahl dieser Polarisationsausrichtungen die Konfiguration der Domänenwände auf einem Korn. Während im linken Bildausschnitt die Annahme einer Head-to-Head-Ausrichtung der Polarisation geladene Domänenwände bildet, wandelt sich die Domänenabfolge infolge des 90° -Übergangs sowie der beobachtbaren Domänenfrustrationen in eine

Head-to-Tail-Formation, aus der ungeladene Domänenwände hervorgehen. Wird die Solarzelle beleuchtet, ergeben die Berechnungen die in Abbildung 7.1c dargestellte heterogene Verteilung der SRH-Rekombination über den Bildbereich. Die an geladenen Domänenwänden deutlich reduzierten Verluste gehen auf eine polarisationsinduzierte Trennung von Ladungsträgern zurück, die mit hohen Elektronen- und Löcherdichten an gegenüberliegenden Domänenwänden verbunden ist. Dank der lateralen Polarisation und den von ihr induzierten elektrischen Feldern entstehen an den Domänenwänden für Elektronen und Löcher getrennte Transportpfade. Diese räumliche Trennung und die einhergehende Reduzierung von Rekombinationsverlusten geht laut Berechnung abhanden, wenn sich die Polarisation zu einer Head-to-Tail-Ausrichtung ändert.

Der simulativen Studie gelingt es damit erstmals, experimentell erhaltene Domänenmuster explizit in die Berechnungen miteinzubeziehen und damit die Bedeutung von Ferroelektrizität für die Wirkungsweise von Solarzellen zu veranschaulichen. Es zeigt sich, dass die eigentlich in den Dünnschichten als energetisch günstiger geltenden ungeladenen Domänenwände (vgl. Kapitel 5.2) für die Funktionsweise der Solarzelle zunächst weder vor- noch nachteilhaft erscheinen. Allerdings weisen Liu et al. anhand eigener Studienergebnisse darauf hin, dass an solchen ungeladenen Domänenwänden schon eine Unstetigkeit im elektrischen Feld ausreichen könnte, um dennoch lokal eine Separation von Elektronen und Löchern zu erreichen.[20] Dadurch wäre diese Art von Domänenwänden für den Transport von Ladungsträgern ebenso von Vorteil. Die in Abbildung 7.1 angenommene Koexistenz von geladenen und ungeladenen Domänenwänden ist außerdem insbesondere bei geringer Polarisationsstärke plausibel. Diese wurde im Zuge der Simulationen auf $P_S = 0,2 \mu\text{C cm}^{-2}$ abgeschätzt und ist damit im Vergleich zu ferroelektrischen Keramiken klein.[235, 236] Ihr geringer Wert stimmt demnach gut mit den Überlegungen und Befunden der PFM-Analyse aus Kapitel 5.1 überein. Durch die kleine Polarisation dürften die energetisch unvorteilhaften Bedingungen für die Bildung geladener Domänenwände (Head-to-Head-Polarisation) weniger stark ins Gewicht fallen und deren lokales Auftreten ermöglichen. Gleichzeitig folgt aus der Kombination mit den simulierten Rekombinationswerten, dass schon die daraus entstehenden, verhältnismäßig kleinen elektrischen Felder innerhalb der Domänen für den Ladungsträgertransport günstig sind.

Es bleibt in weiteren Studien zu klären, wie sich vertikale Polarisationskomponenten, die sich beispielsweise infolge einer Kornverkipfung oder verkürzter Ausheizschritte einstellen, auf die Ladungsträgerdynamik auswirken. Um den Einfluss der vertikalen Polarisation auf die vertikale Feldverteilung in der Solarzelle realistisch abzubilden, dürfen die Transportschichten und Elektroden allerdings nicht - wie von Rossi et al. angenommen - als idealisierte Grenzflächen und selektive Schottky-Kontakte betrachtet werden.[234] Außerdem wäre es in zukünftigen Berechnungen wichtig, Effekte mobiler Iodionen in die Analyse mitaufzunehmen, da sie im realen Bauteil die Wirkung der spontanen Polarisation überlagern.

7.2 Auswirkungen auf den Ladungsträgertransport in MAPbI₃-Solarzellen

Mit Wirkungsgraden von bis zu 20% beweisen MAPbI₃-Dünnschichten ihre Qualität in der Erzeugung und dem Transport von Ladungsträgern innerhalb einer Perowskitesolarzelle.[237, 238] Dabei spielen für eine effiziente Ladungsträgerdynamik sowohl die Mikrostruktur als auch die Anpassung der Transportschichten eine entscheidende Rolle. Ist die Schichtabfolge energetisch passend und funktionell aufeinander abgestimmt, wirkt sich dies positiv auf den Wirkungsgrad der Solarzelle aus, indem die erzeugten Ladungsträger unter geringen Verlusten zu den Elektroden transportiert werden.

Da die einzelnen Schichten für die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Solarzellen zuvor bereits analysiert und optimiert wurden,[60, 151] werden im Folgenden ausschließlich die Einflüsse der Mikrostruktur auf die Funktionsweise der Solarzelle untersucht. In diesem Zusammenhang lässt sich anhand der bereits diskutierten und mithilfe von Simulationen gewonnenen Erkenntnisse abschätzen, welche Wirkung eine lateral gerichtete Polarisierung innerhalb lamellarer Wechseldomänen haben könnte. Im Fokus des finalen Analyseschritts stehen somit die unterschiedlichen Polarisations- und Kornorientierungen, die über entsprechend gewählte Ausheizdauern während der Herstellung der MAPbI₃-Dünnschichten zugänglich werden. Konkret werden zwei Typen von Solarzellen miteinander verglichen, die sich in der Herstellung nur durch die Dauer des Ausheizens unterscheiden. Die einzelnen Prozesse entsprechen also dem in Kapitel 4.1 beschriebenen Ablauf.

Hier offenbaren sich die Vorteile der zugrundeliegenden Bauteilarchitektur sowie die Wahl der Depositionsverfahren: Beide waren anfangs durch die Korrelation zwischen Mikrostruktur und Solarzelle motiviert und ermöglichen jetzt eine Unterbrechung des Herstellungsprozesses, um die MAPbI₃-Dünnschichten nach dem Ausheizenschritt mittels PFM zu untersuchen. Anschließend wird die Dünnschicht um die noch fehlenden Transportschichten und die Elektrode zur Solarzelle ergänzt, sodass die individuellen mikrostrukturellen Eigenschaften direkt mit der Funktionsweise des Bauteils in Bezug gesetzt werden können. Modifikationen an der Perowskiteschicht als Folge einer Degradation durch Feuchtigkeit sind unwahrscheinlich, da sich die MAPbI₃-Proben während der Herstellung und der zwischenzeitlichen Charakterisierung ohne Unterbrechung unter einer Schutzgasatmosphäre befinden. Außerdem werden die Dünnschichten, in denen vor allem die vertikalen Domänen empfindlich auf Temperaturänderungen reagieren, bis zur Charakterisierung der Solarzelle keinen weiteren Ausheizprozessen unterzogen. Das unter Vakuum mittels Sublimation aufgetragene Silber stellt den einzig kritischen Prozessschritt dar, der zu Änderungen vertikaler Domänen führen könnte. Da jedoch die Proben hierbei nachweislich nicht

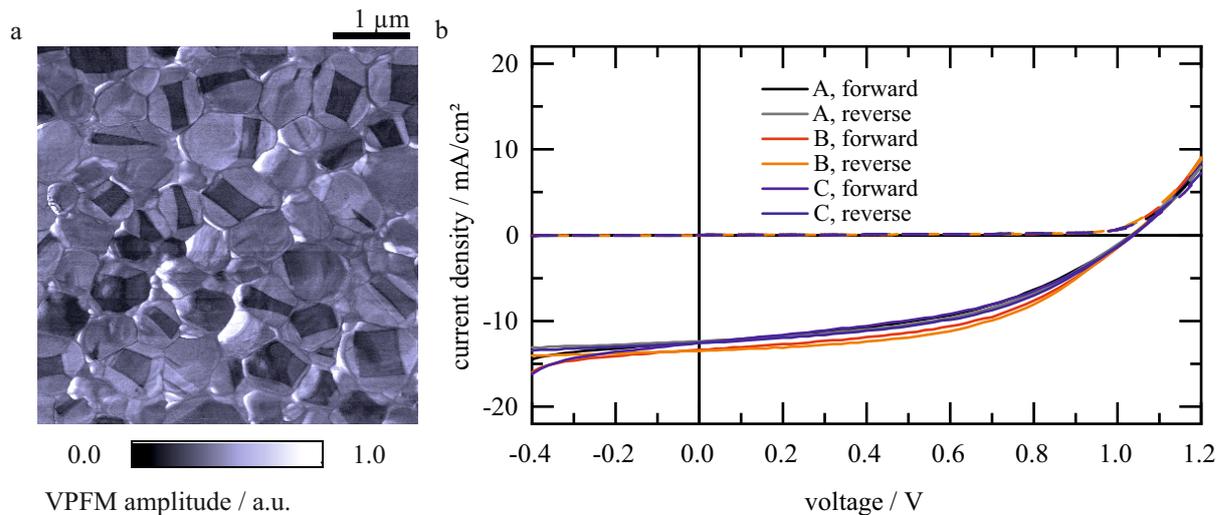


Abbildung 7.2: VPFM-Messung einer typischen MAPbI₃-Schicht und die *JU*-Kennlinien dreier daraus gefertigter Solarzellen. (a) Nach einer Ausheizdauer von 30 s zeigen sich in der VPFM-Amplitude die charakteristischen, trapezförmigen Domänen mit vertikaler Polarisation. (b) Nach der Charakterisierung wird die MAPbI₃-Schicht um die fehlenden Schichten aus PC₇₁BM, BCP und Silber ergänzt. Die drei Solarzellen zeigen geringe Füllfaktoren und erhöhte Leerlaufspannungen. Modifizierte Abbildung aus [219], veröffentlicht unter der Lizenz CC BY 3.0, 2021.

über eine Temperatur von 40 °C erwärmt werden, sind keine Modifikationen der Domänen zu erwarten.

Abbildung 7.2a zeigt eine VPFM-Messung, die direkt nach dem 30-sekündigen Ausheizschritt an einer typischen MAPbI₃-Probe erfolgte, noch bevor die fehlenden Schichten aus PC₇₁BM, BCP und Silber aufgetragen wurden. Die kurze Ausheizdauer führt zu den typischen trapezartigen Domänen vertikaler Polarisation, welche große Teile der Kristalloberflächen bedecken. Das anschließend aus der MAPbI₃-Schicht gefertigte Bauteil besteht aus insgesamt vier Solarzellen, von denen drei die in Abbildung 7.2b gezeigten *JU*-Kennlinien erzeugen. Die in Vorwärts- bzw. Rückwärtsrichtung vermessenen Kennlinien der jeweiligen Solarzellen stimmen gut überein und zeigen eine geringe Hysterese. Dadurch fallen die für MAPbI₃-Solarzellen vergleichsweise geringen Kurzschlussstromdichten und die deutlich reduzierten Füllfaktoren auf.

Um auszuschließen, dass diese Beobachtungen auf die zuvor durchgeführte PFM-Messung zurückgehen, wurde auf diese Charakterisierung in der nächsten Versuchsreihe verzichtet (Abbildung 7.3). Stattdessen wurden die Solarzellen ohne Unterbrechung fertiggestellt. Abbildung 7.3a enthält die gemittelten und sowohl in Vorwärts- als auch in Rückwärtsrichtung vermessenen *JU*-Kennlinien von 26 Solarzellen, deren MAPbI₃-Schichten für 30 s ausgeheizt wurden (in schwarz und rot), und die deshalb hauptsächlich vertikale Polarisationskomponenten besitzen. Diesen werden die in lila und grün dargestellten, gemittelten Kennlinien von elf Solarzellen gegenübergestellt, bei denen die 60-minütige Ausheizdauer an MAPbI₃ für die Bildung late-

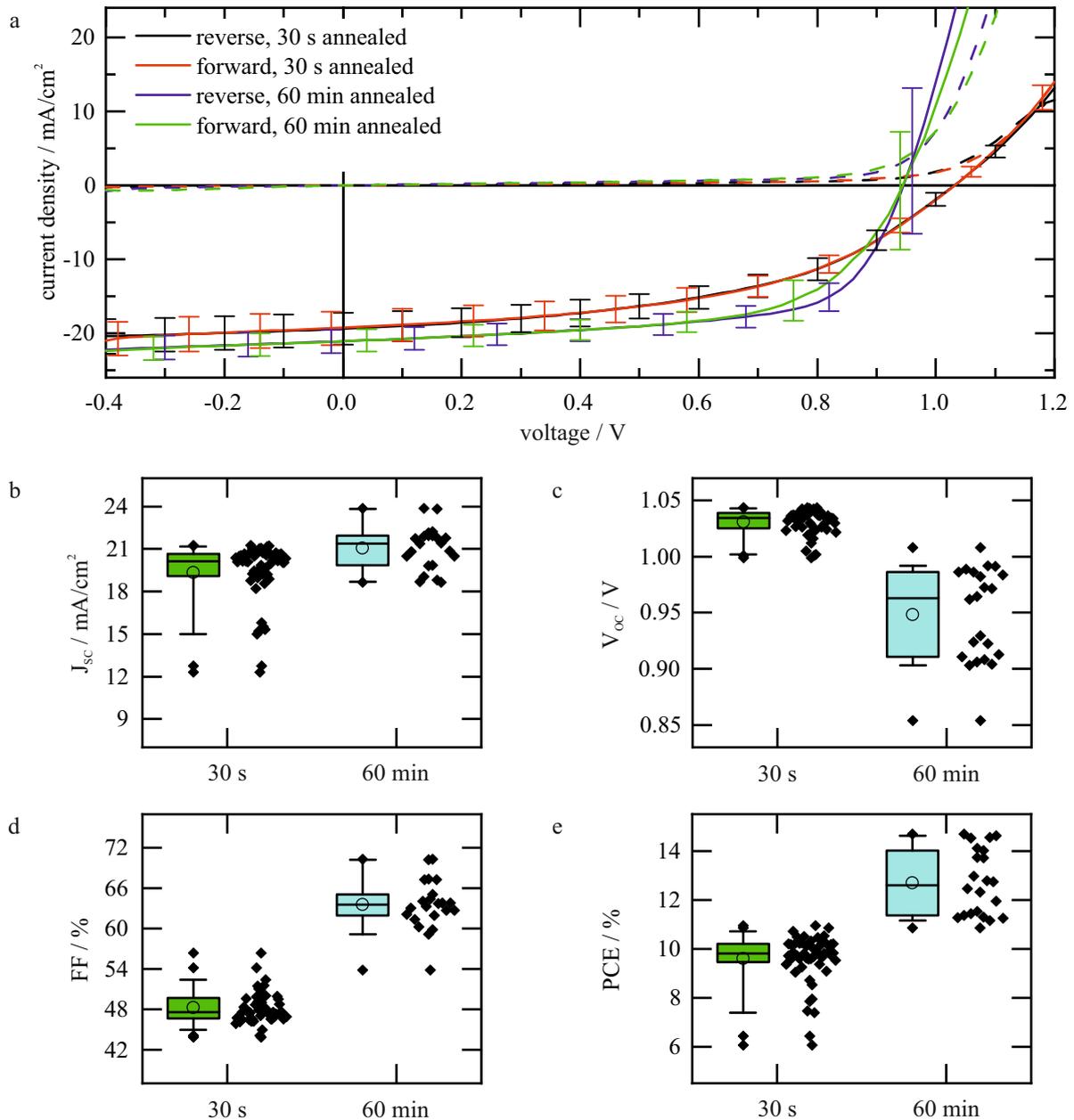


Abbildung 7.3: Auswirkungen der Ausheizdauer auf die Funktionsweise von Solarzellen. (a) Gemittelte Kennlinien von Solarzellen, deren MAPbI_3 -Schicht während der Herstellung für 30 s (schwarz und rot) und für 60 min (lila und grün) ausgeheizt wurden. Die für kurze Zeit ausgeheizten Solarzellen haben im Vergleich einen geringeren Füllfaktor und eine höhere Leerlaufspannung. Aus den in Vorwärts- und Rückwärtsrichtung vermessenen Kennlinien lassen sich für beide Solarzellentypen (b) die Kurzschlussstromdichte, (c) die Leerlaufspannung, (d) der Füllfaktor und (e) der Wirkungsgrad ableiten. Modifizierte Abbildung aus [219], veröffentlicht unter der Lizenz CC BY 3.0, 2021.

ral polarisierter Zwillingsdomänen sorgte. Im direkten Vergleich zeigen sich die Unterschiede zwischen beiden Solarzellentypen besonders deutlich, sodass die statistische Auswertung der Solarzellenparameter aus Abbildung 7.3b-e die Abweichungen quantifizierbar macht. Während die Kurzschlussstromdichte im Rahmen der Standardabweichung vergleichbare Werte liefert, unterscheiden sich vor allem die Füllfaktoren signifikant voneinander. Aus einem durchschnittlichen Füllfaktor von unter 50% resultieren Wirkungsgrade von $\eta = 10\%$, sodass Solarzellen mit vertikal polarisierten Domänen denen mit lateral polarisierten Domänen klar unterlegen sind ($FF = 65\%$, $\eta = 13\%$).

Wenngleich die Zusammenhänge zwischen der Polarisationsorientierung und der Wirkungsweise von Solarzellen offensichtlich erscheinen, verbieten es die in vorherigen Abschnitten nachgewiesenen Verknüpfungen zur Mikrostruktur, diese beobachteten Effekte alleinig dem Auftreten bestimmter Polarisationskomponenten zuzuschreiben. Konkret ist dabei nicht auszuschließen, dass die mit fortschreitender Ausheizdauer wachsenden Korndurchmesser eine modifizierte Dichte der Korngrenzen hervorrufen und sich die Defektdichten durch den unterschiedlich langen Temperatureinfluss unterscheiden.[239, 240, 241] Da Korngrenzen und Defekte im Kristallgitter sowohl die Bildung von Domänen als auch die Bewegung freier Ladungsträger beeinflussen, wirken sie auf die mikrostrukturellen Eigenschaften der Dünnschicht ein und prägen gleichzeitig die Ladungsträgerdynamik innerhalb der Solarzelle.

Trotz der multifaktoriellen Einflüsse stimmen die experimentell gewonnenen Daten gut mit auf Simulationen basierenden Vorhersagen überein. Die Kennlinien von Solarzellen, deren MAPbI₃-Schichten aufgrund der Ausheizdauer in lateralen Wechseldomänen geordnet sind, zeigen die von Rossi et al. und Sherkar et al. berechneten Verbesserungen im Füllfaktor.[234, 55] Beide Studien verweisen außerdem auf die verschwindende Wirkung der Transportpfade, sollte die Polarisation gänzlich fehlen oder ausschließlich auf vertikale Polarisationskomponenten beschränkt sein. Dies äußert sich dann in geringeren Füllfaktoren, die unter anderem als Indikatoren für Rekombinationsverluste innerhalb der Solarzelle angesehen werden. Diese Prognose erweist sich für Solarzellen mit vertikalen Domänen ebenfalls als richtig.

Basierend auf der statistischen Analyse der beiden Solarzellentypen wird nun abschließend auf die in Abbildung 7.3c illustrierten Leerlaufspannungen eingegangen. Solarzellen, deren MAPbI₃-Schicht aus vertikal polarisierten Domänen besteht, zeigen eine durchschnittliche Leerlaufspannung von $V_{OC,vert} = 1031 \pm 11$ mV, die gegenüber den Solarzellen mit lateral polarisierten Domänen nicht nur um 80 mV erhöht ist, sondern auch einer geringeren Streuung unterliegt ($V_{OC,lat} = 948 \pm 42$ mV). Diese Differenz in der V_{OC} korreliert mit den Unterschieden in der Kontaktpotentialdifferenz, die in Kapitel 6.2 zwischen vertikalen Domänen und den umgebenden Oberflächen gemessen wurden. Sie sind damit Anzeichen dafür, dass neben Kornorientierungen und Kornfacetten auch die von einer vertikalen Polarisation induzierten Ober-

flächenladungen Änderungen in der Leerlaufspannung stimulieren können. Je nach Ausrichtung und Stärke wäre eine vertikale Polarisierung für eine modifizierte Feldverteilung zwischen den Elektroden verantwortlich und dürfte dadurch auch den vertikalen Transport von Ladungsträgern beeinflussen.

7.3 Stabilität von Solarzellen unter Einwirkung von Licht und elektrischer Spannung

Auf Grundlage experimentell gewonnener JU -Kennlinien konnten im vorherigen Abschnitt Änderungen der Mikrostruktur und der Einfluss der spontanen Polarisierung erstmals mit Veränderungen von Solarzellenkennlinien verknüpft werden. Dabei blieben bislang die in der Charakterisierung von Solarzellen üblichen Stabilitätsmessungen unberücksichtigt. Sie sehen vor, die Solarzelle unter Beleuchtung durch eine externe Spannung für einen längeren Zeitraum im MPP zu betreiben, um dadurch einen zuverlässigen, von Einflüssen der Hysterese entkoppelten Wirkungsgrad zu erhalten. Da mit diesem Analyseverfahren eine Erwärmung der MAPbI_3 -Schicht wahrscheinlich wird und vertikale Domänen sensitiv auf thermischen Energieeintrag reagieren, wird nun analysiert, wie sich insbesondere die Solarzellen mit vertikalen polarisierten Domänen während einer Stabilitätsmessung verhalten.

Die in Abbildung 7.4a gezeigte Kennlinie einer Solarzelle, deren MAPbI_3 -Schicht durch die kurze Ausheizdauer von 30 s vertikale Domänen enthält, zeigt neben einem geringen Füllfaktor und einem eher niedrigen Wirkungsgrad von $\eta = 9\%$ die charakteristischen Merkmale dieses Solarzellentyps. Dabei signalisieren die hysterese-freien Kurven einerseits einen geringen Einfluss mobiler Ionen; andererseits lässt sich aus den identischen Kennlinienverläufen schließen, dass die energetischen Zustände innerhalb der MAPbI_3 -Schicht durch derartige Messbedingungen unverändert bleiben. Wird die Solarzelle unter einem Solarsimulator beleuchtet (Bestrahlungsstärke $E_{\text{sun}} = 1000 \text{ W m}^{-2}$, Spektrum AM 1.5) und durch Anpassung der Spannung in ihrem Arbeitspunkt gehalten, ergibt sich der in Abbildung 7.4b gezeigte zeitliche Verlauf des Wirkungsgrades. Beginnend bei 9% steigt der Wirkungsgrad innerhalb der 10-minütigen Messdauer stetig an. Dabei wird jeder einzelne Spannungswert für eine Dauer von 300 ms gehalten und dabei der entsprechende Wirkungsgrad aus der gemessenen Leistung errechnet. Zum Ende der Messung ist der Wirkungsgrad der Solarzelle auf nahezu 11% angewachsen, was in Relation zum Ausgangswert einem Zuwachs von mehr als 20% entspricht.

Im direkten Vergleich bleibt der Wirkungsgrad einer Solarzelle mit lateraler Polarisierung während der Stabilitätsmessung konstant bei über 15% (Abbildung 7.4e). Da an den JU -Kennlinien in Abbildung 7.4d und 7.4e ebenso keine Änderungen beobachtbar sind, steht die Stabilität dieser

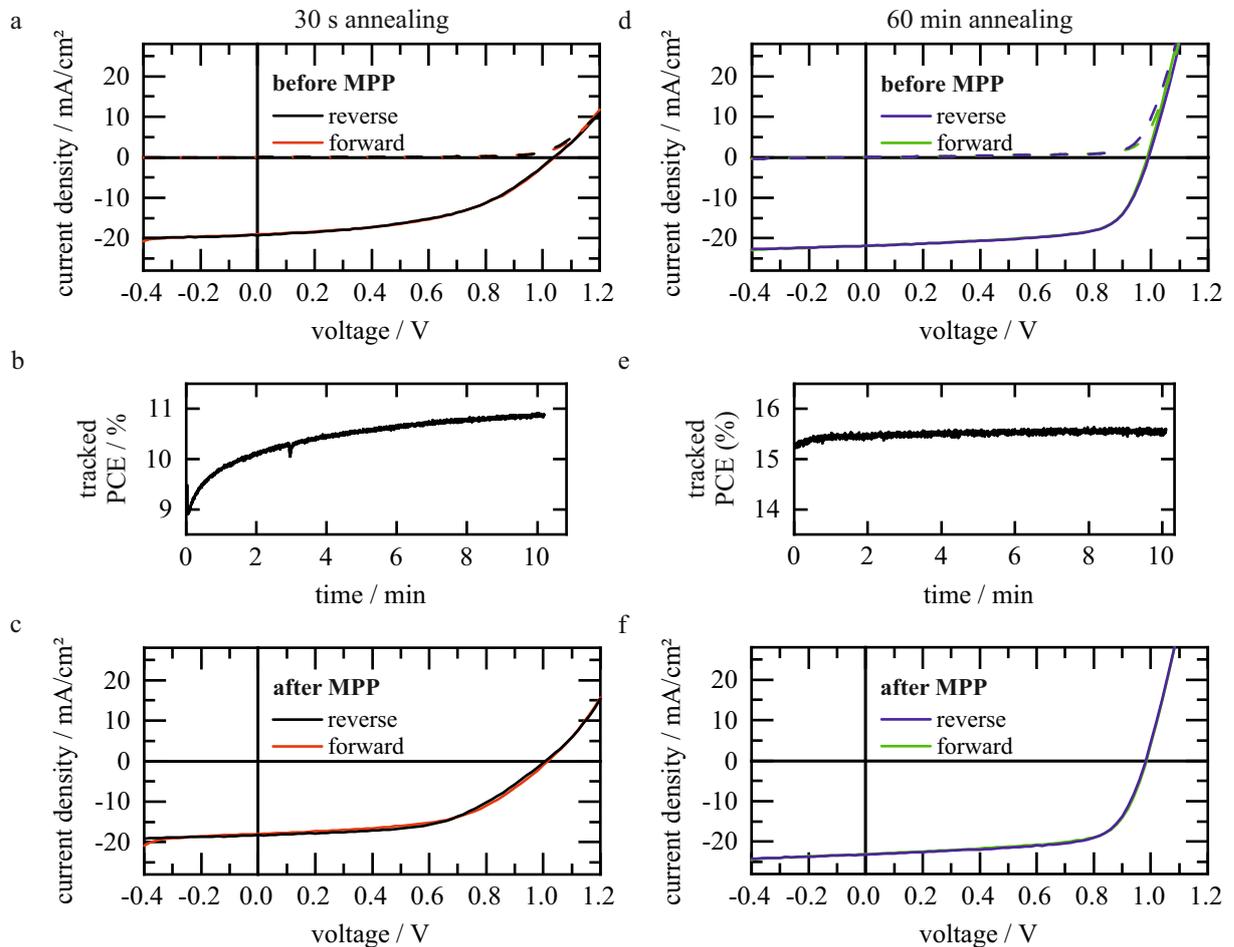


Abbildung 7.4: Einfluss von Licht und elektrischer Spannung auf die elektrischen Eigenschaften der Solarzelle.

- (a) Ursprüngliche JU -Kennlinie einer für 30 s ausgeheizten Solarzelle vor der MPP-Messung.
 (b) Während der 10-minütigen MPP-Messung steigt der Wirkungsgrad der Solarzelle deutlich und kontinuierlich an. (c) Nach der MPP-Messung kehren die Kennlinien in ihre ursprüngliche Form zurück. (d-f) In der Vergleichsmessung an einer Solarzelle, deren MAPbI_3 -Schicht für 60 min ausgeheizt wurde, bleibt der Wirkungsgrad während der MPP-Messung konstant. Auch nach kontinuierlicher Beleuchtung und angelegter elektrischer Spannung sind an den Kennlinien dieses Solarzellentyps keine Änderungen feststellbar. Modifizierte Abbildung aus [219], veröffentlicht unter der Lizenz CC BY 3.0, 2021.

Solarzellenvariante im Einklang mit den ebenfalls unveränderten, weil energetisch günstigen, lateralen Domänenstrukturen.

Dieser Erklärungsansatz lässt sich zunächst auf die Solarzelle mit vertikal polarisierten Domänen übertragen: So steigt der Wirkungsgrad in Abbildung 7.4b aufgrund modifizierter Domänen an. Unter anhaltender Charakterisierungsdauer könnte sich somit eine für den Ladungsträgertransport günstigere laterale Polarisierung einstellen. Allerdings ist damit das unveränderte Verhalten der JU -Kennlinie in Abbildung 7.4a und 7.4c nicht vereinbar, da die während der MPP-Messung auftretenden Änderungen im Wirkungsgrad keine Verbesserungen der Solarzelle herbeiführen. Beruht der gesteigerte Wirkungsgrad allerdings tatsächlich auf Polarisationsänderungen in der MAPbI_3 -Schicht, wäre es möglich, dass der messtechnisch bedingte zeitliche Versatz zwischen den Messungen aus Abbildung 7.4b und 7.4c für die dann erfolgten Relaxationsprozesse ausreichend lange war. Obwohl die Messunterbrechung mit einer Dauer von 35 s bewusst reduziert wurde, könnten Domänen infolge mechanischer Verspannungen in die ursprünglichen vertikalen Zustände zurückkehren.

Um diese Überlegungen zu validieren, wird die Messung an einer weiteren Solarzelle wiederholt und die Stabilitätsmessung auf eine Dauer von 90 min ausgedehnt. Die JU -Kennlinien in Abbildung 7.5a zeigen den typischen Verlauf von Solarzellen, deren MAPbI_3 -Schicht vertikale Domänen enthält. Darüber hinaus steigt auch hier der Wirkungsgrad während der Stabilitätsmessung von anfänglichen 9% auf knapp über 10,5% (Abbildung 7.5b). Allerdings bewirkt der deutlich verlängerte Einfluss der Beleuchtung und elektrischen Spannung die in Abbildung 7.5c dargestellten Änderungen in den Kennlinien, die eine geringere Leerlaufspannung bei

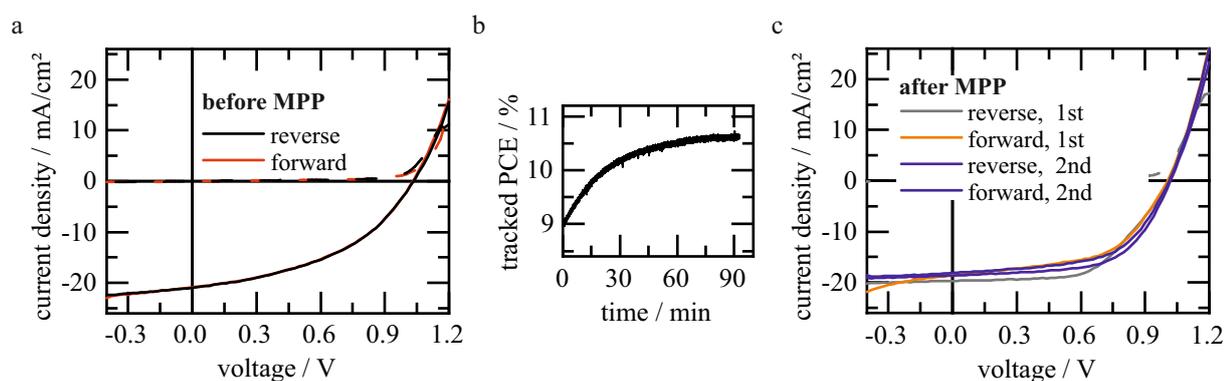


Abbildung 7.5: Veränderungen der JU -Kennlinien infolge dauerhafter elektrischer Charakterisierung.

(a) Ursprüngliche Kennlinien einer Solarzelle, die für 30 s ausgeheizt wurde. (b) Innerhalb der 90-minütigen MPP-Messung verbessert sich der Wirkungsgrad kontinuierlich. (c) Möglicherweise aufgrund von Änderungen in der Polarisationsorientierung infolge der MPP-Messung zeigen die JU -Kennlinien eine reduzierte Leerlaufspannung und einen höheren Füllfaktor. Die erhöhte Hysterese ist Indiz für den gleichzeitigen Einfluss mobiler Iodionen. Modifizierte Abbildung aus [219], veröffentlicht unter der Lizenz CC BY 3.0, 2021.

gleichzeitig verbessertem Füllfaktor zeigen. Derartige Veränderungen deuten auf nachhaltige Modifikationen in den Domänenstrukturen hin, die sich während der verlängerten Stabilitätsmessung in der MAPbI₃-Schicht nachhaltig einstellen. Gleichzeitig unterliegen die *JU*-Kennlinien nun einer Hysterese, die auf mobile Iodionen hinweist, welche infolge der mikrostrukturellen Änderungen einfacher im Kristallgitter diffundieren könnten.

Wenngleich die auf MAPbI₃ abgeschiedenen Transportschichten und die Silberelektrode den experimentellen Nachweis dieser Hypothese verhindern, würden die beobachteten Effekte gut zum bisherigen Kenntnisstand der Entwicklung ferroelektrischer Domänen passen. Der bei einer Messdauer von 10 min einwirkende Einfluss von Beleuchtung und elektrischer Spannung wäre dann also nur für Polarisationsänderungen ausreichend, die nach Beendigung der Messung durch mechanische Verspannungen sowie infolge von Pinning oder Clamping revidiert werden und in einen ursprünglichen Zustand zurückkehren. Mit anhaltender Einwirkung von Licht und externer Spannung mag sich, auch bedingt durch ein potentiellies Erwärmen der Solarzelle, das thermodynamische Gleichgewicht innerhalb der MAPbI₃-Probe nachhaltig verschieben. Neue, vorwiegend laterale Polarisationsausrichtungen blieben dann in energetisch vorteilhaften Domänenstrukturen bestehen.

Zusammenfassend zeigt die Analyse der *JU*-Kennlinien, dass die in dieser Arbeit im Fokus stehenden mikrostrukturellen Merkmale die Eigenschaften von MAPbI₃-Solarzellen wesentlich bestimmen können. So resultiert insbesondere aus den unterschiedlichen Domänenformen und Polarisationsorientierungen ein abweichendes Verhalten zwischen den Solarzellentypen. Die an Solarzellen mit vertikaler Polarisation beobachteten reduzierten Wirkungsgrade könnten letztlich eine der Ursachen gewesen sein, weshalb sich längere Ausheizzeiten in der Herstellung von MAPbI₃-Solarzellen durchgesetzt haben. Die auf Basis von Simulationen prognostizierte rekombinationsreduzierende Wirkung lateraler Zwillingsdomänen resultiert in verbesserten Füllfaktoren und höheren Wirkungsgraden der Solarzellen. Folglich wird das Bild des Ladungsträgertransports, in dem für MAPbI₃ bislang dessen intrinsische Leitfähigkeit, die Fotoleitfähigkeit sowie eine ionische Leitfähigkeit bekannt waren, um die Komponente der Ferroelektrizität ergänzt.

8 Zusammenfassung und Fazit

Die Forschung an polykristallinen OMH-Perowskiten förderte innerhalb der vergangenen Jahre einen beispiellosen und geradezu rasanten Aufstieg der gleichnamigen Solarzellentechnologie. Neben der vorrangig angestrebten Optimierung der Wirkungsgrade der Solarzellen rückt dabei in letzter Zeit zunehmend die Untersuchung von für die Wirkweise der Solarzelle elementar wichtigen Prozessen in den Fokus der Forschungsarbeit.

Eine derartige Neuausrichtung, die neben der nachhaltigen Energiegewinnung auf Basis effizienter Technologien gleichzeitig auch weitere Aspekte der Umweltverträglichkeit in den Blick nimmt, wird notwendig, weil die hohen Wirkungsgrade von Perowskitsolarzellen ausschließlich unter Verwendung gesundheitsschädlicher, bleihaltiger Verbindungen zu erzielen sind. Ein tiefergehendes Verständnis der in OMH-Perowskitsolarzellen ablaufenden komplexen Mechanismen zur effizienten Energieumwandlung ist somit eine wichtige Voraussetzung zur Definition neuer ganzheitlicher Kriterien, nach denen zukünftige Solarzellengenerationen bewertet werden können.

Dabei sind die Mechanismen des verlustarmen Ladungsträgertransports in OMH-Perowskiten bislang keinesfalls vollständig entschlüsselt und es herrscht insbesondere über den experimentellen Nachweis von Ferroelektrizität sowie die potentielle Wirkung einer spontanen Polarisation auf die Funktionsweise der Solarzelle Uneinigkeit.

Dieser dringende Bedarf an angepassten und umfassenden Bewertungskriterien für umweltfreundliche Solarzellentypen einerseits und ungeklärte Fragen insbesondere nach der Existenz von Ferroelektrizität in OMH-Perowskiten andererseits motivierten den in der vorliegenden Dissertation gewählten Ansatz zur Untersuchung der Mikrostruktur in polykristallinen Dünnschichten. Dabei gelang es, wichtige mikrostrukturelle Merkmale polykristalliner MAPbI_3 -Dünnschichten zu analysieren und so zu ihrem Verständnis beizutragen:

Detaillierte und auf der mikroskopischen Analyse der Piezoantwort basierende Untersuchungen legten zunächst nahe, dass die aus der Literatur bereits bekannten Zwillingsdomänen - von mechanischen Verspannungen überlagert - aufgrund einer ferroelektrischen Polarisation entstehen. Dabei ließen sich die beobachteten Domänenkonfigurationen nur aus Wechselwirkungen einer existierenden Polarisation mit mechanischen Spannungen erklären. Mit der Anwendung von EBSD konnte in einem nächsten Schritt nicht nur die Kristallorientierung einzelner MAPbI_3 -

Körner bestimmt und damit eines der wesentlichen Charakteristika der Mikrostruktur untersucht werden, sondern es zeigte sich, dass - ganz im Zeichen tetragonaler Ferroelektrika - die Polarisationsorientierung mit der Ausrichtung der c-Achse innerhalb der Einheitszelle korreliert. Die um die KPFM-Messungen erweiterte Analyse der MAPbI₃-Körner legte offen, dass sowohl die lokale Kristallorientierung als auch die ferroelektrische Polarisation direkt das für den Ladungsträgertransport wichtige Oberflächenpotential beeinflussen.

Der Nachweis von Ferroelektrizität in MAPbI₃ im Rahmen der vorliegenden Arbeit beruht somit zum einen auf der Verwendung komplementärer Messtechniken, mit denen inhaltlich aussagekräftige Zusammenhänge zwischen einzelnen mikrostrukturellen Eigenschaften hergestellt werden konnten. Zum anderen gelang es, die ferroelektrische Polarisation anhand der temperaturabhängigen Entwicklung der Mikrostruktur zu belegen. Dabei setzte die thermische Behandlung der Dünnschichten als wesentliche Triebkraft das Kornwachstum und die Entwicklung polarer Domänen in Gang. In Abhängigkeit der Ausheizdauer lagen somit unterschiedliche Polarisationsorientierungen innerhalb der Dünnschicht vor, deren Einfluss auf die Funktionsweise der Solarzelle im letzten Teil der Arbeit aufgezeigt werden konnte. In Übereinstimmung mit auf Simulationen basierenden Studienergebnissen begünstigten lateral polarisierte Zwillingsdomänen innerhalb der MAPbI₃-Schichten den Ladungsträgertransport der Solarzellen, wodurch sich - im Vergleich zu Solarzellen mit vertikalen Domänen - verbesserte Füllfaktoren sowie höhere Wirkungsgrade einstellen.

Im Gegensatz zur klassischen Untersuchung einer spontanen Polarisation anhand von Hysteresekurven, lieferte die im Rahmen dieser Dissertation detailliert analysierte Mikrostruktur den Nachweis ferroelektrisch-ferroelastischer Domänen in MAPbI₃. Das in dieser Arbeit gewählte Vorgehen der Charakterisierung von Mikrostrukturen mithilfe komplementärer Messtechniken kann zweifelsohne auch für zukünftige Untersuchungen komplexer Zusammenhänge zwischen Struktur und Eigenschaften neuer Materialsysteme als vielversprechende Herangehensweise gelten.

Mit Blick auf den fortschreitenden Wandel hin zu erneuerbaren Energien wird die Zukunft zeigen, inwiefern die Materialklasse der ferroelektrischen Halbleiter den in sie gesetzten Erwartungen gerecht werden und einen wesentlichen Beitrag zur nachhaltigen Nutzung solarer Energie leisten kann. Am Beispiel der hier untersuchten polykristallinen MAPbI₃-Schichten wurde jedenfalls deutlich, dass neben einer hohen Lichtabsorption und elektrischen Leitfähigkeit eine optimierte Mikrostruktur sowie intrinsisch vorhandene, elektrische Felder innerhalb lateraler Domänen einen effizienten Ladungsträgertransport unterstützen. Ferroelektrizität kann demnach eines der geforderten Kriterien darstellen, dem im Zuge der weiteren Entwicklung und ganzheitlichen Bewertung neuer umweltfreundlicher Solarzellenabsorber eine entscheidende Rolle zukommen sollte.

A Abkürzungsverzeichnis

Formelzeichen

α	thermischer Ausdehnungskoeffizient	K^{-1}
A_{PFM}	PFM-Amplitude	a.u.
a, b, c	Achsen der Einheitszelle	a.u.
a_c	a-Achse der kubischen Einheitszelle	-
a_t	a-Achse der tetragonalen Einheitszelle	-
c_t	c-Achse der tetragonalen Einheitszelle	-
CPD	Kontaktpotentialdifferenz	mV
d	Schichtdicke	nm
D	Domänenbreite	nm
d_l	Netzebenenabstand	\AA
Δ	Kornverkipfungswinkel	$^\circ$
E_{EM}	Elastizitätsmodul	Pa
E_{sun}	Bestrahlungsstärke	W m^{-2}
E	elektrische Feldstärke	V m^{-1}
E_g	Bandlückenenergie	eV
E	Energie	eV
E_D	elektrisches Depolarisationsfeld	V m^{-1}
E_{kin}	kinetische Energie	J

A Abkürzungsverzeichnis

E_{therm}	thermische Energie	meV
E_C	Leitungsbandenergie	eV
E_V	Valenzbandenergie	eV
η	Wirkungsgrad	%
f_{AC}	PFM-Anregefrequenz	Hz
f_{res}	Resonanzfrequenz	Hz
f_{CR}	Kontaktresonanz	Hz
FF	Füllfaktor	%
h,k,l	Millersche Indizes	-
I	Intensität der XRD-Beugungsreflexe	a.u.
J	Stromdichte	mA cm^{-2}
J_{SC}	Kurzschlussstromdichte	mA cm^{-2}
k	Federkonstante	N m^{-1}
λ	Wellenlänge	nm
Φ	Austrittsarbeit	eV
ϕ_{PFM}	PFM-Phase	°
$\varphi_1, \Phi_1, \varphi_2$	Eulerwinkel	°
P	Leistung	W
P_S	spontane Polarisation	A s m^{-2}
ρ	Abstand zum Bildursprung, Hough-Transformation	-
R_q	quadratische Mittenrauheit	nm
σ	mechanische Verspannung	Pa
t	Zeit	s

T	Temperatur	$^{\circ}\text{C}$
T_{C}	Curie-Temperatur	K
T_{R}	Raumtemperatur	K
Θ	XRD-Drehwinkel	$^{\circ}$
θ	Beugungswinkel	$^{\circ}$
ϑ	Winkel in Hough-Transformation	$^{\circ}$
U	elektrische Spannung	V
u, v, w	Kristallrichtungen	-
V_0	Amplitude der Wechselspannung	V
V_{AC}	Wechselspannung	V
V_{DC}	Gleichspannung	V
V_{OC}	Leerlaufspannung	mV
ω	Kreisfrequenz	s^{-1}
ω_{m}	Modulationsfrequenz	s^{-1}
ω_0	Oszillationsfrequenz	s^{-1}

Abkürzungen

AFM	Rasterkraftmikroskopie
AM	Luftmasse
CPD	Kontaktpotentialdifferenz
EBSD	Elektronenrückstreubeugung
FM-KPFM	Frequenzmodulierte Kelvin-Sonde-Kraftmikroskopie
GAD	gasförmiger Analysedetektor

HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital
KPFM	Kelvin-Sonde-Kraftmikroskopie
LPFM	laterale Piezoantwort-Kraftmikroskopie
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
LVD	Niedrigvakuumdetektor
MPP	Punkt maximaler Leistung
ND	Normalenrichtung
PFM	Piezoantwort-Kraftmikroskopie
PFTUNA	AFM-Messspitze
RD	Walzachse
REM	Rasterelektronenmikroskop
rpm	Umdrehungen pro Minute
SCM-PIC	AFM-Messspitze
SRH	Shockley-Read-Hall
TD	Transversalachse
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
vol:vol	Volumenverhältnis
VPFM	vertikale Piezoantwort-Kraftmikroskopie
wt:wt	Gewichtsverhältnis
XRD	Röntgendiffraktometrie

Konstanten

e	Elementarladung	$1,602\,176\,634 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
---	-----------------	--

Materialien

Ag	Silber
BaTiO ₃	Bariumtitanat
BCP	Bathocuproin
CH ₃ NH ₂	Methylamin
CH ₃ NH ₃ ⁺	Methylammonium-Kation
CN	1-Chlornaphtalin
Cu	Kupfer
CuGaSe ₂	Kupfer-Gallium-Diselenid
Cs	Caesium
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
EtOH	Ethanol
FA	Formamidinium
HI	Iodwasserstoff
HOPG	hochorientiertes Graphit
ITO	Indium-Zinn-Oxid
I ⁻	Iod-Anion
Ir	Iridium
IPA	2-Propanol
ITO	Indium-Zinn-Oxid
MA	Methylammonium

MACl	Methylammoniumchlorid
MAI	Methylammoniumiodid
MAPbCl ₃	Methylammoniumbleichlorid
MAPbI ₃	Methylammoniumbleiiodid
MAPbI _{3-x} Cl ₃	Mischperowskit aus MAPbI ₃ und MAPbCl ₃
OMH	Organik-Metallhalogenid
Pb ²⁺	Blei-Kation
PbI ₂	Bleiiodid
PC ₇₁ BM	[6,6]-Phenyl-C71-Buttersäuremethylester
PEDOT:PSS	Poly-(3,4-ethylendioxythiophen):Polystyrolsulfonat
PTFE	Polytetrafluorethylen
PZT	Blei-Zirkonat-Titanat
Pt	Platin

B Experimentbeschreibungen

B1: Herstellung polykristalliner MAPbI₃-Solarzellen

Substrat:

ITO-beschichtetes Glas, Substratdicke 1120 µm. Photolithographische Strukturierung für die Verwendung in Solarzellen. Reinigung mit Aceton und Isopropanol und Trocknung der Substrate durch Stickstoff-Pistole. Zweiminütige Reinigung und Modifizierung der ITO-Oberfläche mithilfe von Sauerstoff-Plasma.

PEDOT:PSS:

CLEVIOS P VP AI 4083 (Heraeus), 1:3 gemischt mit Ethanol (vol:vol).

Filmziehprozess: Temperatur des Rakeltischs: 65 °C, 400 µm Spaltabstand, Rakelvortrieb: 4 mm/s, 160 µl pro 52 mm Substratbreite. Anschließende Trocknung auf Heizplatte bei 140 °C für mindestens 10 min in inerter Atmosphäre.

PbI₂ :

PbI₂ (Sigma-Aldrich), 250 g/l in DMSO, gelöst bei 80 °C.

Gefiltert mit 0,2 µm-PTFE-Filter. Zugabe von 1-Chlornaphtalin (1 vol%).

Filmziehprozess: Temperatur des Rakeltischs: 60 °C, 70 µm Spaltabstand, Rakelvortrieb: 4 mm/s, 130 µl pro 52 mm Substratbreite. Lösung 10 s unter Rakelklinge vor Beginn der Beschichtung. Trocknung mittels Stickstoff-Pistole 20-25 s nach Beendigung des Filmziehens.

Teilung in Einzelsubstrate.

MAI:MACl:

MAI und MAcl (Lumtec) 1:9 (wt:wt), 40 g/l in Isopropanol.

Spincoatingprozess: 60 µl pro 256 mm². 1250 rpm, bzw. 1350 rpm, 20 s, Rampe: 1000 rpm/s.

Ausheizen auf Heizplatte bei 100 °C unter kleiner Petrischale nach 5 s.

Verwendete Variationen der Ausheizdauer: 0 s, 30 s, 60 s, 3 min, 60 min.

Bei Zugabe von DMF: $V_{\text{DMF}} \leq 1 \mu\text{l pro } 5 \text{ cm}^3 \text{ Volumen der Petrischale.}$

PC₇₁BM:

PC₇₁BM (Solenne), 20 g/l in Chlorbenzol.

Spincoatingprozess: 40 µl pro 256 mm². 1000 rpm, 30 s + 4000 rpm, 10 s, Rampe: 1000 rpm/s.

BCP:

Bathocuproin (Aldrich), 0,5 g/l in Ethanol.

Spincoatingprozess: 60 µl pro 256 mm². 4000 rpm, 10 s, Rampe: 1000 rpm/s.

Ag:

Ag Silberdraht, mit Aceton gereinigt.

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

B2: AFM-Messungen

Allgemeines:

Die AFM-, PFM-, und FM-KPFM-Messungen wurden mithilfe eines Dimension Icons (Bruker) in inerter Atmosphäre durchgeführt.

Verwendete Messspitzen: PFM: SCM-PIC und PFTUNA, FM-KPFM: SCM-PIT.

Messauflösung: 384 samples/line, Scanfrequenz: 0,5 Hz, Scanwinkel: 0°.

VPFM+LPFM:

Drive Routing: Sample, AC-Drive Amplitude: 1500 mV

jeweils Verwendung der 1. Kontaktresonanz, Anregfrequenz ca. 5 kHz unter f_{CR} .

FM-KPFM:

Modulationsfrequenz: $\omega_m = 2$ kHz.

B3: XRD-Messungen

Allgemeines:

Für die XRD-Messungen stand ein Bruker D8 Advance (Bruker AXS) mit einem LYNXEYE XET 1D Detektor zur Verfügung. Strahlungsquelle: Cu $K\alpha$, Bragg-Brentano-Geometrie. Rietveld-Verfeinerung mithilfe der FullProf Suite, Peak-Funktion: Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt.

B4: EBSD-Messungen

Allgemeines:

Für die EBSD-Messungen wurde ein FEI Nova Nano SEM 450 mit einem eFlashHR-EBSD-Detektor (Bruker) verwendet, das Beugungsmuster mithilfe der Quantax CrystAlign-Software analysiert und mittels der ESPRIT DynamicS-Software (BrukerNano) die Kikuchi-Bänder berechnet.

Verkipfungswinkel der Probe: 70° , Pixelgröße 130 nm, Anregungsspannung: 10-20kV.

B5: Messung der JU -Kennlinie

Allgemeines:

Die Messung der JU -Kennlinien erfolgte unter inerter Atmosphäre mithilfe eines Solarsimulators Sciencetech Lightline und einer Keithley Messeinheit.

Kalibrierung mit einer Silizium-Referenzzelle, Beleuchtungsstärke: 1000 W m^{-2} , Spektrum: AM 1.5, Scangeschwindigkeit: 100 mV/s.

MPP-Messung: Messdauer pro Spannungswert: 300 ms.

B6: Matlab-Code zur Bestimmung der Kristallorientierung, erstellt von Schulz,[182].

```
%Alex' EBSD Data Analysis script
%run startup.m to initialize mtex-5.0.0 beforehand

%DataImportExport();
%importing data, name phase as MAPI and import Dang et al. cif!

%run import_wizard() for all files you want to import and give them a workspace variable name
%Sets less accurate crystal group (ignoring some symmetry) and plots the EBSD map (this gives
a better color map, it would be better to change the color scale for the proper crystal symmetry)
figure(3)
ebsd('MAPI').CS = ebsd('MAPI').CS.properGroup;
oM = ipdfHSVOrientationMapping(ebsd('MAPI'),'antipodal')
color = oM.orientation2color(ebsd('MAPI').orientations);
plot(ebsd('MAPI'),color,'antipodal')
%Sets accurate crystal group for the inverse pole figure map, but this leads to the colors being
off...
figure(1)
plotx2east
ebsd('MAPI').CS = crystalSymmetry('I4cm','mineral','MAPI');

oM = ipdfHSVOrientationMapping(ebsd('MAPI'),'antipodal')
oM.inversePoleFigureDirection = zvector;
plot(oM,'lower')
holdon
plotIPDF(ebsd('MAPI').orientations,oM.inversePoleFigureDirection,...
'MarkerSize',1,'MarkerFaceColor','none','MarkerEdgeColor','k','points','all','antipodal')
holdoff
```

```

%use 10000 random points for full map (damit es übersichtlich bleibt) (use 'all' for all points)
figure(2)
cs = ebsd('MAPI').CS % the crystal symmetry of the MAPI phase
h = [Miller(1, 1, 0, cs), Miller(0, 0, 1, cs), Miller(1, 0, 0, cs)];
plotPDF(ebsd('MAPI').orientations, h, 'points', 'all', 'antipodal') % pole figure plots, antipodal
symmetry because the crystal has a Laue group

figure(5)
odf = calcODF(ebsd('MAPI').orientations, 'points', 'all', 'halfwidth', 1 * degree)
%h = [Miller(1, 1, 0, odf.CS), Miller(-1, 2, 0, odf.CS), Miller(1, 2, 1, odf.CS), Miller(0, 1, 1, odf.CS)];
plotPDF(odf, [Miller(1, 1, 0, odf.CS), Miller(0, 0, 1, odf.CS),
Miller(1, 0, 1, odf.CS)], 'antipodal')
figure(17)
plotPDF(odf, [Miller(1, 1, 0, odf.CS), Miller(1, 0, 1, odf.CS)], '3d')

figure(6)
plot(odf, 'sigma') %Sigma sections split the pole figure (for less distortion)

%plotte die ODF in der IPF aus X, Y und Z-Richtung
figure(7)
plotIPDF(odf, [xvector, yvector, zvector], 'antipodal')

%in odf stecken bereits die statistisch verarbeiteten Daten (durch calcODF)

%gibt für die mit h gegebene Ausrichtung die raumrichtung im referenzsystem abhängig vom
angegebenen Eulerwinkel aus
h = Miller(0, 0, 1, cs)
o = orientation('Euler', 214 * degree, 89 * degree, 132 * degree, cs, ss)
r = o * h
%plottet diese ausrichtung anschließend in die pole figure von h
figure(12)
plot(r, 'labeled')
hold on
plot([xvector + yvector], 'labeled')
plot([-zvector], 'labeled')
hold off

```

```
figure(13)
%zeichne punkt auf 3d kugel ein
scatter3d(r)
holdon
scatter3d(zvector)
scatter3d([xvector + yvector])
scatter3d([-xvector + -yvector])
scatter3d([xvector + -yvector])
scatter3d([-xvector + yvector])
holdoff
```

```
figure(8)
%band contrast/quality plot
plot(ebsd, ebsd.bc)
colormapgray
mtexColorbar
```

C Abbildungsverzeichnis

Abbildung 4.3 | Dateiname

(a) XRD-Messung: 20190405_60min

(b) AFM-Topographie-Messung: 20190219_K_004

Abbildung 4.4 | Dateiname

JU-Kennlinie : 20190328_C44_60min

Abbildung 4.5 | Dateiname

(a)-(d) REM-Aufnahmen: 20171121_V_REM

Abbildung 4.6 | Dateiname

(a) AFM-Topographie-Messung: 20171116_J_013

(b)-(e) EBSD-Messung: 20171113_K_Pos4

(f) XRD-Messung: 20180201_K

Abbildung 5.1 | Dateiname

(a)+(b) AFM-Topographie- und deflection-error-Messung: 20180129_E_003

(c)+(d) LPFM-Messung: 20180129_E_002

(e)+(f) VPFM-Messung: 20180129_E_003

Abbildung 5.2 | Dateiname

(a)-(c) AFM-Topographie- und LPFM-Messung: 20180522_G_023

Abbildung 5.3 | Dateiname

(a) LPFM-Messung: 20200724_P1_90_000

(b) LPFM-Messung: 20180522_P1_180_001

(c) LPFM-Messung: 20180522_P1_270_002

Abbildung 5.4 | Dateiname

(a) LPFM-Messung: 20180522_G_024

Abbildung 5.6 | Dateiname

(a)+(b) LPFM-Messung: 20180221_F_002

(c)+(d) VPFM-Messung: 20180221_F_003

(e) AFM-Topographie-Messung: 20180221_F_002

(f) EBSD-Messung: 201800116_AH_Pos1

Abbildung 5.7 | Dateiname

(a) LPFM-Messung: 20180221_F_002

Abbildung 5.8 | Dateiname

(a) AFM-Topographie-Messung: 20171116_J_005

(b) EBSD-Messung: 20171113_K_Pos2

(c) VPFM-Messung: 20171116_J_005

(d) VPFM-Messung: 20171116_J_006

Abbildung 5.9 | Dateiname

(a) AFM-Topographie-Messung: 20171219_B_008

(b) KPFM-Messung: 20171219_B_008

Abbildung 5.10 | Dateiname

(a) AFM-Topographie-Messung: 20171219_B_018

(b) EBSD-Messung: 2017113_L_Pos3

(c) LPFM-Messung: 20171219_B_019

(d) VPFM-Messung: 20171219_B_018

(e) KPFM-Messung: 20171219_B_011

(f) VPFM-Messung: 20171219_B_011

Abbildung 6.1 | Dateiname

1. Spalte: AFM-Topographie- und LPFM-Messung: 20180703_M_003,
VPFM-Messung: 20180703_M_002

2. Spalte: AFM-Topographie- und VPFM-Messung: 20190717_A_008,
LPFM-Messung: 20190717_A_009

3. Spalte: AFM-Topographie- und LPFM-Messung: 20180711_D_015,
VPFM-Messung: 20180711_D_015

4. Spalte: AFM-Topographie- und LPFM-Messung: 20180509_C_014,
VPFM-Messung: 20180509_C_015

5. Spalte: AFM-Topographie- und LPFM-Messung: 20200722_E_002,
VPFM-Messung: 20200722_E_003

Abbildung 6.2 | Dateiname

(a) XRD-Messung: 20190405_wo

(b) XRD-Messung: 20190405_30s

(c) XRD-Messung: 20190405_60min

Abbildung 6.3 | Dateiname

(a)+(b) AFM-Topographie- und LPFM-Messung: 20180718_B_002

Abbildung 6.4 | Dateiname

(a)+(b) AFM-Topographie- und VPFM-Messung: 20190204_G_012

(c) KPFM-Messung: 20190204_G_015

(d) KPFM-Messung: 20190204_G_016

Abbildung 6.5 | Dateiname

(a)+(b) AFM-Topographie- und VPFM-Messung: 20180718_A_010

(c) VPFM-Messung: 20180718_A_015

(d) LPFM-Messung: 20180718_A_016

Abbildung 6.6 | Dateiname

(a)+(b) AFM-Topographie- und VPFM-Messung: 20180718_A_031

(c) LPFM-Messung: 20180718_A_032

(d)+(f) AFM-Topographie- und LPFM-Messung: 20180718_A_033

(e) VPFM-Messung: 20180718_A_034

Abbildung 6.7 | Dateiname

(a)+(c) AFM-Topographie- und LPFM-Messung: 20190131_A_006

(b) VPFM-Messung: 20190131_A_007

Abbildung 6.9 | Dateiname

(a)+(b) AFM-Topographie- und LPFM-Messung: 20180718_B_005

(c)+(d) AFM-Topographie- und LPFM-Messung: 20180718_B_021

Abbildung 6.10 | Dateiname

(a)+(b) AFM-Topographie- und LPFM-Messung: 20200706_B_002

Abbildung 7.1 | Dateiname

(a) VPFM-Messung: 20160504_G_014

Abbildung 7.2 | Dateiname

(a) VPFM-Messung: 20190219_J_000

(b) *JU*-Kennlinie : 20190219_J_30s

Abbildung 7.3 | Dateiname

JU-Kennlinie : 20190328

Abbildung 7.4 | Dateiname

(a)-(c) *JU*-Kennlinie : 20190328_F22

(d)-(f) *JU*-Kennlinie : 20190328_C44

Abbildung 7.5 | Dateiname

(a)-(c) *JU*-Kennlinie : 20190328_J11

Literaturverzeichnis

- [1] M. Green, E. Dunlop, J. Hohl-Ebinger, M. Yoshita, N. Kopidakis und X. Hao: *Solar Cell Efficiency Tables (version 57)*. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 29(1):3–15, 2021.
- [2] C. Wehrenfennig, G. E. Eperon, M. B. Johnston, H. J. Snaith und L. M. Herz: *High Charge Carrier Mobilities and Lifetimes in Organolead Trihalide Perovskites*. Advanced Materials, 26(10):1584–1589, 2014.
- [3] D. W. de Quilettes, S. M. Vorpahl, S. D. Stranks, H. Nagaoka, G. E. Eperon, M. E. Ziffer, H. J. Snaith und D. S. Ginger: *Impact of Microstructure on Local Carrier Lifetime in Perovskite Solar Cells*. Science, 348(6235):683–686, 2015.
- [4] I. M. Hermes, S. A. Bretschneider, V. W. Bergmann, D. Li, A. Klasen, J. Mars, W. Tremel, F. Laquai, H. J. Butt, M. Mezger, R. Berger, B. J. Rodriguez und S. A. L. Weber: *Ferroelastic Fingerprints in Methylammonium Lead Iodide Perovskite*. The Journal of Physical Chemistry C, 120(10):5724–5731, 2016.
- [5] H. Röhm, T. Leonhard, M. J. Hoffmann und A. Colmann: *Ferroelectric Domains in Methylammonium Lead Iodide Perovskite Thin-Films*. Energy & Environmental Science, 10:950–955, 2017.
- [6] S. Solomon, G. K. Plattner, R. Knutti und P. Friedlingstein: *Irreversible Climate Change due to Carbon Dioxide Emissions*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 106(6):1704–1709, 2009.
- [7] *Nettostromerzeugung im 1. Halbjahr 2020: Rekordanteil Erneuerbarer Energien von 55,8 Prozent*. Website, 2020. <https://www.ise.fraunhofer.de/de/presse-und-medien/presseinformationen/2020/nettostromerzeugung-im-ersten-halbjahr-2020-rekordanteil-erneuerbarer-energien.html> (abgerufen 07. Februar 2021).
- [8] A. Colmann, H. Röhm und C. Sprau: *Shining Light on Organic Solar Cells*. Solar RRL, 4(6):2000015, 2020.

- [9] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai und T. Miyasaka: *Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells*. Journal of the American Chemical Society, 131(17):6050–6051, 2009.
- [10] *Best Research-Cell Efficiency Chart*. Website, 2021. <https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/best-research-cell-efficiencies.20200104.pdf> (abgerufen 07. Februar 2021).
- [11] J. H. Heo, H. J. Han, D. Kim, T. K. Ahn und S. H. Im: *Hysteresis-Less Inverted CH₃NH₃PbI₃ Planar Perovskite Hybrid Solar Cells with 18.1% Power Conversion Efficiency*. Energy & Environmental Science, 8:1602–1608, 2015.
- [12] J. Burschka, N. Pellet, S. J. Moon, R. Humphry-Baker, P. Gao, M. K. Nazeeruddin und M. Grätzel: *Sequential Deposition as a Route to High-Performance Perovskite-Sensitized Solar Cells*. Nature, 499(7458):316–319, 2013.
- [13] A. Babayigit, A. Ethirajan, M. Muller und B. Conings: *Toxicity of Organometal Halide Perovskite Solar Cells*. Nature Materials, 15(3):247–251, 2016.
- [14] J. Li, H. L. Cao, W. B. Jiao, Q. Wang, M. Wei, I. Cantone, J. Lü und A. Abate: *Biological Impact of Lead from Halide Perovskites Reveals the Risk of Introducing a Safe Threshold*. Nature Communications, 11(1):310, 2020.
- [15] C. Yi, J. Luo, S. Meloni, A. Boziki, N. Ashari-Astani, C. Grätzel, S. M. Zakeeruddin, U. Röthlisberger und M. Grätzel: *Entropic Stabilization of Mixed A-cation ABX₃ Metal Halide Perovskites for High Performance Perovskite Solar Cells*. Energy & Environmental Science, 9:656–662, 2016.
- [16] M. Lyu, J. H. Yun, P. Chen, M. Hao und L. Wang: *Addressing Toxicity of Lead: Progress and Applications of Low-Toxic Metal Halide Perovskites and Their Derivatives*. Advanced Energy Materials, 7(15):1602512, 2017.
- [17] W. Ke und M. G. Kanatzidis: *Prospects for Low-Toxicity Lead-Free Perovskite Solar Cells*. Nature Communications, 10(1):965, 2019.
- [18] S. D. Stranks, G. E. Eperon, G. Grancini, C. Menelaou, M. J. P. Alcocer, T. Leijtens, L. M. Herz, A. Petrozza und H. J. Snaith: *Electron-Hole Diffusion Lengths Exceeding 1 Micrometer in an Organometal Trihalide Perovskite Absorber*. Science, 342(6156):341–344, 2013.
- [19] J. M. Frost, K. T. Butler, F. Brivio, C. H. Hendon, M. van Schilfgaarde und A. Walsh: *Atomistic Origins of High-Performance in Hybrid Halide Perovskite Solar Cells*. Nano Letters, 14(5):2584–2590, 2014.

- [20] S. Liu, F. Zheng, N. Z. Koocher, H. Takenaka, F. Wang und A. M. Rappe: *Ferroelectric Domain Wall Induced Band Gap Reduction and Charge Separation in Organometal Halide Perovskites*. The Journal of Physical Chemistry Letters, 6(4):693–699, 2015.
- [21] S. M. Vorpahl, R. Giridharagopal, G. E. Eperon, I. M. Hermes, S. A. L. Weber und D. 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.
- [22] B. Huang, G. Kong, E. N. Esfahani, S. Chen, Q. Li, J. Yu, N. Xu, Y. Zhang, S. Xie, H. Wen, P. Gao, J. Zhao und J. Li: *Ferroic Domains Regulate Photocurrent in Single-Crystalline $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Films Self-Grown on FTO/ TiO_2 Substrate*. npj Quantum Materials, 3(1):30, 2018.
- [23] E. Strelcov, Q. Dong, T. Li, J. Chae, Y. Shao, Y. Deng, A. Gruverman, J. Huang und A. Centrone: *$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Perovskites: Ferroelasticity Revealed*. Science Advances, 3(4), 2017.
- [24] Y. Liu, L. Collins, R. Proksch, S. Kim, B. R. Watson, B. Doughty, T. R. Calhoun, M. Ahmadi, A. V. Ievlev, S. Jesse, S. T. Retterer, A. Belianinov, K. Xiao, J. Huang, B. G. Sumpter, S. V. Kalinin, B. Hu und O. S. Ovchinnikova: *Chemical Nature of Ferroelastic Twin Domains in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Perovskite*. Nature Materials, 17(11):1013–1019, 2018.
- [25] M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. N. Murakami und H. J. Snaith: *Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites*. Science, 338(6107):643–647, 2012.
- [26] H. S. Kim, C. R. Lee, J. H. Im, K. B. Lee, T. Moehl, A. Marchioro, S. J. Moon, R. Humphry-Baker, J. H. Yum, J. E. Moser, M. Grätzel und N. G. Park: *Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9%*. Scientific Reports, 2(1):591, 2012.
- [27] W. S. Yang, J. H. Noh, N. J. Jeon, Y. C. Kim, R. Seungchan, Jangwon S. und S. I. Seok: *High-Performance Photovoltaic Perovskite Layers Fabricated Through Intramolecular Exchange*. Science, 348(6240):1234–1237, 2015.
- [28] B. Ehrler, E. Alarcón-Lladó, S. W. Tabernig, T. Veeken, E. C. Garnett und A. Polman: *Photovoltaics Reaching for the Shockley–Queisser Limit*. ACS Energy Letters, 5(9):3029–3033, 2020.
- [29] S. Rühle: *Tabulated Values of the Shockley–Queisser Limit for Single Junction Solar Cells*. Solar Energy, 130:139 – 147, 2016, ISSN 0038-092X.

- [30] S. De Wolf, J. Holovsky, S. J. Moon, P. Löper, B. Niesen, M. Ledinsky, F. J. Haug, J. H. Yum und C. Ballif: *Organometallic Halide Perovskites: Sharp Optical Absorption Edge and Its Relation to Photovoltaic Performance*. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 5(6):1035–1039, 2014.
- [31] M. Grätzel: *The Light and Shade of Perovskite Solar Cells*. *Nature Materials*, 13(9):838–842, 2014.
- [32] C. C. Stoumpos, C. D. Malliakas und M. G. Kanatzidis: *Semiconducting Tin and Lead Iodide Perovskites with Organic Cations: Phase Transitions, High Mobilities, and Near-Infrared Photoluminescent Properties*. *Inorganic Chemistry*, 52(15):9019–9038, 2013.
- [33] Y. Yamada, T. Nakamura, M. Endo, A. Wakamiya und Y. Kanemitsu: *Near-Band-Edge Optical Responses of Solution-Processed Organic-Inorganic Hybrid Perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ on Mesoporous TiO_2 -Electrodes*. *Applied Physics Express*, 7(3):032302, 2014.
- [34] E. Mosconi, A. Amat, Md. K. Nazeeruddin, M. Grätzel und F. De Angelis: *First-Principles Modeling of Mixed Halide Organometal Perovskites for Photovoltaic Applications*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(27):13902–13913, 2013.
- [35] F. Brivio, A. B. Walker und A. Walsh: *Structural and Electronic Properties of Hybrid Perovskites for High-Efficiency Thin-Film Photovoltaics from First-Principles*. *APL Materials*, 1(4):042111, 2013.
- [36] C. Motta, F. El-Mellouhi, S. Kais, N. Tabet, F. Alharbi und S. Sanvito: *Revealing the Role of Organic Cations in Hybrid Halide Perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$* . *Nature Communications*, 6(1):7026, 2015.
- [37] G. E. Eperon, T. Leijtens, K. A. Bush, R. Prasanna, T. Green, J. T. W. Wang, D. P. McMeekin, G. Volonakis, R. L. Milot, R. May, A. Palmstrom, D. J. Slotcavage, R. A. Belisle, J. B. Patel, E. S. Parrott, R. J. Sutton, W. Ma, F. Moghadam, B. Conings, A. Babayigit, H. G. Boyen, S. Bent, F. Giustino, L. M. Herz, M. B. Johnston, M. D. McGehee und H. J. Snaith: *Perovskite-Perovskite Tandem Photovoltaics with Optimized Band Gaps*. *Science*, 354(6314):861–865, 2016.
- [38] A. Amat, E. Mosconi, E. Ronca, C. Quarti, P. Umari, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel und F. De Angelis: *Cation-Induced Band-Gap Tuning in Organohalide Perovskites: Interplay of Spin–Orbit Coupling and Octahedra Tilting*. *Nano Letters*, 14(6):3608–3616, 2014.
- [39] G. E. Eperon, S. D. Stranks, C. Menelaou, M. B. Johnston, L. M. Herz und H. J. Snaith: *Formamidinium Lead Trihalide: a Broadly Tunable Perovskite for Efficient Planar Heterojunction Solar Cells*. *Energy & Environmental Science*, 7:982–988, 2014.

- [40] Q. Lin, A. Armin, R. C. R. Nagiri, P. L. Burn und P. Meredith: *Electro-Optics of Perovskite Solar Cells*. Nature Photonics, 9(2):106–112, 2015.
- [41] A. Miyata, A. Mitioglu, P. Plochocka, O. Portugall, J. T. W. Wang, S. D. Stranks, H. J. Snaith und R. 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):582–587, 2015.
- [42] G. Xing, N. Mathews, S. Sun, S. S. Lim, Y. M. Lam, M. Grätzel, S. Mhaisalkar und T. C. Sum: *Long-Range Balanced Electron- and Hole-Transport Lengths in Organic-Inorganic $CH_3NH_3PbI_3$* . Science, 342(6156):344–347, 2013.
- [43] Q. Chen, H. Zhou, Y. Fang, A. Z. Stieg, T. B. Song, H. H. Wang, X. Xu, Y. Liu, S. Lu, J. You, P. Sun, J. McKay, M. S. Goorsky und Y. Yang: *The Optoelectronic Role of Chlorine in $CH_3NH_3PbI_3(Cl)$ -Based Perovskite Solar Cells*. Nature Communications, 6(1):7269, 2015.
- [44] Q. Dong, Y. Yuan, Y. Shao, Y. Fang, Q. Wang und J. Huang: *Abnormal Crystal Growth in $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$ Using a Multi-Cycle Solution Coating Process*. Energy & Environmental Science, 8:2464–2470, 2015.
- [45] L. M. Herz: *Charge-Carrier Dynamics in Organic-Inorganic Metal Halide Perovskites*. Annual Review of Physical Chemistry, 67(1):65–89, 2016.
- [46] C. Eames, J. M. Frost, P. R. F. Barnes, B. C. O’Regan, A. Walsh und M. S. Islam: *Ionic Transport in Hybrid Lead Iodide Perovskite Solar Cells*. Nature Communications, 6(1):7497, 2015.
- [47] E. L. Unger, E. T. Hoke, C. D. Bailie, W. H. Nguyen, A. R. Bowring, T. Heumüller, M. G. Christoforo und M. D. McGehee: *Hysteresis and Transient Behavior in Current-Voltage Measurements of Hybrid-Perovskite Absorber Solar Cells*. Energy & Environmental Science, 7:3690–3698, 2014.
- [48] W. Nie, J. C. Blancon, A. J. Neukirch, K. Appavoo, H. Tsai, M. Chhowalla, M. A. Alam, M. Y. Sfeir, C. Katan, J. Even, S. Tretiak, J. J. Crochet, G. Gupta und A. D. Mohite: *Light-Activated Photocurrent Degradation and Self-Healing in Perovskite Solar Cells*. Nature Communications, 7(1):11574, 2016.
- [49] Y. Shao, Z. Xiao, C. Bi, Y. Yuan und J. Huang: *Origin and Elimination of Photocurrent Hysteresis by Fullerene Passivation in $CH_3NH_3PbI_3$ Planar Heterojunction Solar Cells*. Nature Communications, 5(1):5784, 2014.

- [50] X. Zheng, B. Chen, J. Dai, Y. Fang, Y. Bai, Y. Lin, H. Wei, X. C. Zeng und J. Huang: *Defect Passivation in Hybrid Perovskite Solar Cells Using Quaternary Ammonium Halide Anions and Cations*. *Nature Energy*, 2(7):17102, 2017.
- [51] L. M. Pazos-Outón, M. Szumilo, R. Lamboll, J. M. Richter, M. Crespo-Quesada, M. Abdi-Jalebi, H. J. Beeson, M. Vrucinic, M. Alsari, H. J. Snaith, B. Ehrler, R. H. Friend und F. Deschler: *Photon Recycling in Lead Iodide Perovskite Solar Cells*. *Science*, 351(6280):1430–1433, 2016.
- [52] P. Azarhoosh, S. McKechnie, J. M. Frost, A. Walsh und M. van Schilfgaarde: *Research Update: Relativistic Origin of Slow Electron-Hole Recombination in Hybrid Halide Perovskite Solar Cells*. *APL Materials*, 4(9):091501, 2016.
- [53] J. M. Frost, K. T. Butler und A. Walsh: *Molecular Ferroelectric Contributions to Anomalous Hysteresis in Hybrid Perovskite Solar Cells*. *APL Materials*, 2(8):081506, 2014.
- [54] A. Stroppa, C. Quarti, F. De Angelis und S. Picozzi: *Ferroelectric Polarization of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$: A Detailed Study Based on Density Functional Theory and Symmetry Mode Analysis*. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 6(12):2223–2231, 2015.
- [55] T. S. Sherkar und J. A. L. Koster: *Can Ferroelectric Polarization Explain the High Performance of Hybrid Halide Perovskite Solar Cells?* *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18:331–338, 2016.
- [56] N. G. Park: *Perovskite Solar Cells: an Emerging Photovoltaic Technology*. *Materials Today*, 18(2):65–72, 2015.
- [57] V. M. Goldschmidt: *Krystallbau und Chemische Zusammensetzung*. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*, 60(5):1263–1296, 1927.
- [58] A. Poglitsch und D. Weber: *Dynamic Disorder in Methylammoniumtrihalogenoplumbates (II) Observed by Millimeter-Wave Spectroscopy*. *The Journal of Chemical Physics*, 87(11):6373–6378, 1987.
- [59] M. V. Khenkin, E. A. Katz, A. Abate, G. Bardizza, J. J. Berry, C. Brabec, F. Brunetti, V. Bulović, Q. Burlingame, A. Di Carlo, R. Cheacharoen, Y. B. Cheng, A. Colmann, S. Cros, K. Domanski, M. Dusza, C. J. Fell, S. R. Forrest, Y. Galagan, D. Di Girolamo, M. Grätzel, A. Hagfeldt, E. von Hauff, H. Hoppe, J. Kettle, H. Köbler, M. S. Leite, S. (F.) Liu, Y. L. Loo, J. M. Luther, C. Q. Ma, M. Madsen, M. Manceau, M. Matheron, M. McGehee, R. Meitzner, M. K. Nazeeruddin, A. F. Nogueira, Ç. Odabaşı, A. Osherov, N. G. Park, M. O. Reese, F. De Rossi, M. Saliba, U. S. Schubert, H. J. Snaith, S. D.

- Stranks, W. Tress, P. A. Troshin, V. Turkovic, S. Veenstra, I. Visoly-Fisher, A. Walsh, T. Watson, H. Xie, R. Yıldırım, S. M. Zakeeruddin, K. Zhu und M. Lira-Cantu: *Consensus Statement for Stability Assessment and Reporting for Perovskite Photovoltaics Based on ISOS Procedures*. *Nature Energy*, 5(1):35–49, 2020.
- [60] H. Röhm: *Ferroelektrizität in Methylammoniumbleiiodid-Solarzellen*. Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2019.
- [61] P. S. Whitfield, N. Herron, W. E. Guise, K. Page, Y. Q. Cheng, I. Milas und M. K. Crawford: *Structures, Phase Transitions and Tricritical Behavior of the Hybrid Perovskite Methyl Ammonium Lead Iodide*. *Scientific reports*, 6:35685–35685, 2016.
- [62] Y. Dang, Y. Liu, Y. Sun, D. Yuan, X. Liu, W. Lu, G. Liu, H. Xia und X. Tao: *Bulk Crystal Growth of Hybrid Perovskite Material $CH_3NH_3PbI_3$* . *CrystEngComm*, 17:665–670, 2015.
- [63] S. Kavadiya, J. Strzalka, D. M. Niedzwiedzki und P. Biswas: *Crystal Reorientation in Methylammonium Lead Iodide Perovskite Thin Film with Thermal Annealing*. *Journal of Materials Chemistry A*, 7:12790–12799, 2019.
- [64] A. A. Bakulin, O. Selig, H. J. Bakker, Y. L.A. Rezus, C. Müller, T. Glaser, R. Lovrincic, Z. Sun, Z. Chen, A. Walsh, J. M. Frost und T. L. C. Jansen: *Real-Time Observation of Organic Cation Reorientation in Methylammonium Lead Iodide Perovskites*. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 6(18):3663–3669, 2015.
- [65] M. T. Weller, O. J. Weber, P. F. Henry, A. M. Di Pumpo und T. C. Hansen: *Complete Structure and Cation Orientation in the Perovskite Photovoltaic Methylammonium Lead Iodide Between 100 and 352 K*. *Chemical Communications*, 51:4180–4183, 2015.
- [66] A. M. A. Leguy, J. M. Frost, A. P. McMahon, V. G. Sakai, W. Kockelmann, C. Law, X. Li, F. Foglia, A. Walsh, B. C. O’Regan, J. Nelson, J. T. Cabral und P. R. F. Barnes: *The Dynamics of Methylammonium Ions in Hybrid Organic–Inorganic Perovskite Solar Cells*. *Nature Communications*, 6(1):7124, 2015.
- [67] J. Breternitz, F. Lehmann, S. A. Barnett, H. Nowell und S. Schorr: *Role of the Iodide-Methylammonium Interaction in the Ferroelectricity of $CH_3NH_3PbI_3$* . *Angewandte Chemie International Edition*, 59(1):424–428, 2020.
- [68] R. Gross und A. Marx: *Festkörperphysik*. Mathematik, Physik 10-2012. Oldenbourg, München, 2012, ISBN 9783486712940.
- [69] G. Brennecka, R. Sherbondy, R. Schwartz und J. Ihlefeld: *Ferroelectricity-A Revolutionary Century of Discovery*. Website, 2020. <http://ceramics.org/wp-content/bulletin/2020/pdf/JanFeb2020.pdf> (abgerufen 18. Februar 2021).

- [70] J. Harada, T. Pedersen und Z. Barnea: *X-ray and Neutron Diffraction Study of Tetragonal Barium Titanate*. Acta Crystallographica Section A, 26(3):336–344, 1970.
- [71] R. J. Nelmes und W. F. Kuhs: *The Crystal Structure of Tetragonal PbTiO₃ at Room Temperature and at 700 K*. Solid State Communications, 54(8):721–723, 1985, ISSN 0038-1098.
- [72] M. E. Lines und A. M. Glass: *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*. Oxford University Press, Oxford, 1977.
- [73] H. Yan, F. Inam, G. Viola, H. Ning, H. Zhang, Q. Jiang, T. Zeng, Z. Gao und M. J. Reece: *The Contribution of Electrical Conductivity, Dielectric Permittivity and Domain Switching in Ferroelectric Hysteresis Loops*. Journal of Advanced Dielectrics, 01(01):107–118, 2011.
- [74] G. Y. Kim, A. Senocrate, T. Y. Yang, G. Gregori, M. Grätzel und J. Maier: *Large Tunable Photoeffect on Ion Conduction in Halide Perovskites and Implications for Photodecomposition*. Nature Materials, 17(5):445–449, 2018.
- [75] W. Borchardt-Ott und H. Sowa: *Kristallographie : eine Einführung für Studierende der Naturwissenschaften*, Seite 8. Springer Spektrum, Berlin, 9. Auflage, 2018, ISBN 9783662568163.
- [76] W. Borchardt-Ott und H. Sowa: *Kristallographie : eine Einführung für Studierende der Naturwissenschaften*, Seite 16. Springer Spektrum, Berlin, 9. Auflage, 2018, ISBN 9783662568163.
- [77] I. N Stranski: *Zur Theorie des Kristallwachstums*. Zeitschrift für Physikalische Chemie, 136U:259 – 278, 1928.
- [78] H. Salmang, H. Scholze und R. Telle: *Keramik*, Kapitel 3, Seiten 307–313. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 7. Auflage, 2007.
- [79] R. P. Vinci und J. J. Vlassak: *Mechanical Behavior of Thin Films*. Annual Review of Materials Science, 26(1):431–462, 1996.
- [80] P. S. Alexopoulos und T. C. O’Sullivan: *Mechanical Properties of Thin Films*. Annual Review of Materials Science, 20(1):391–420, 1990.
- [81] H. Salmang, H. Scholze und R. Telle: *Keramik*, Kapitel 4, Seiten 335–340. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 7. Auflage, 2007.
- [82] H. Lüth: *Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films*. Springer Berlin / Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2010, ISBN 9783642135927.

- [83] W. Borchardt-Ott und H. Sowa: *Kristallographie : eine Einführung für Studierende der Naturwissenschaften*. Springer Spektrum, Berlin, 9. Auflage, 2018, ISBN 9783662568163.
- [84] P. M. Fahey, P. B. Griffin und J. D. Plummer: *Point Defects and Dopant Diffusion in Silicon*. *Reviews of Modern Physics*, 61:289–384, 1989.
- [85] R. Herberholz, U. Rau, H. W. Schock, T. Haalboom, T. Gödecke, F. Ernst, C. Beilharz, K. W. Benz und D. Cahen: *Phase Segregation, Cu Migration and Junction Formation in Cu(In,Ga)Se₂*. *The European Physical Journal Applied Physics*, 6(2):131–139, 1999.
- [86] S. Hunklinger: *Festkörperphysik*. Oldenbourg, München, 3., verb. und aktualisierte Auflage, 2011, ISBN 9783486705478.
- [87] M. U. Rothmann, W. Li, Y. Zhu, U. Bach, L. Spiccia, J. Etheridge und Y. B. Cheng: *Direct Observation of Intrinsic Twin Domains in Tetragonal CH₃NH₃PbI₃*. *Nature Communications*, 8(1):14547, 2017.
- [88] C. Ramirez, S. K. Yadavalli, H. F. Garces, Y. Zhou und N. P. Padture: *Thermo-Mechanical Behavior of Organic-Inorganic Halide Perovskites for Solar Cells*. *Scripta Materialia*, 150:36–41, 2018, ISSN 1359-6462.
- [89] D. Damjanovic: *Ferroelectric, Dielectric and Piezoelectric Properties of Ferroelectric Thin Films and Ceramics*. *Reports on Progress in Physics*, 61(9):1267–1324, 1998.
- [90] G. Arlt: *Microstructure and Domain Effects in Ferroelectric Ceramics*. *Ferroelectrics*, 91(1):3–7, 1989.
- [91] L. Chen, J. Ouyang, C. S. Ganpule, V. Nagarajan, R. Ramesh und A. L. Roytburd: *Formation of 90° Elastic Domains During Local 180° Switching in Epitaxial Ferroelectric Thin Films*. *Applied Physics Letters*, 84(2):254–256, 2004.
- [92] G. Arlt: *Twinning in Ferroelectric and Ferroelastic Ceramics: Stress Relief*. *Journal of Materials Science*, 25(6):2655–2666, 1990.
- [93] Y. Rakita, O. Bar-Elli, E. Meirzadeh, H. Kaslasi, Y. Peleg, G. Hodes, I. Lubomirsky, D. Oron, D. Ehre und D. Cahen: *Tetragonal CH₃NH₃PbI₃ is Ferroelectric*. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 114(28):E5504–E5512, 2017.
- [94] K. Aizu: *Possible Species of “Ferroelastic“ Crystals and of Simultaneously Ferroelectric and Ferroelastic Crystals*. *Journal of the Physical Society of Japan*, 27(2):387–396, 1969.
- [95] V. K. Wadhawan: *Ferroelasticity and Related Properties of Crystals*. *Phase Transitions*, 3(1):3–103, 1982.

- [96] E. K. H. Salje: *Ferroelastic Materials*. Annual Review of Materials Research, 42(1):265–283, 2012.
- [97] G. Binnig, C. F. Quate und C. Gerber: *Atomic Force Microscope*. Physical Review Letters, 56:930–933, 1986.
- [98] F. J. Giessibl: *Atomic Resolution of the Silicon (111)-(7x7) Surface by Atomic Force Microscopy*. Science, 267(5194):68–71, 1995.
- [99] T. Schimmel, T. Koch, J. Küppers und M. Lux-Steiner: *True Atomic Resolution Under Ambient Conditions Obtained by Atomic Force Microscopy in the Contact Mode*. Applied Physics A, 68(4):399–402, 1999.
- [100] B. Voigtländer: *Scanning Probe Microscopy : Atomic Force Microscopy and Scanning Tunneling Microscopy*. NanoScience and Technology. Springer, Berlin, Heidelberg, 2015, ISBN 9783662452400.
- [101] C. B. Prater, P. G. Maivald, K. J. Kjoller und M. G. Heaton: *Tapping Mode Imaging Applications and Technology*. Santa Barbara, California, USA, 2004.
- [102] M. Nonnenmacher, M. P. O’Boyle und H. K. Wickramasinghe: *Kelvin Probe Force Microscopy*. Applied Physics Letters, 58(25):2921–2923, 1991.
- [103] V. Panchal, R. Pearce, R. Yakimova, A. Tzalenchuk und O. Kazakova: *Standardization of Surface Potential Measurements of Graphene Domains*. Scientific Reports, 3(1):2597, 2013.
- [104] W. Melitz, J. Shen, S. Lee, J. S. Lee, A. C. Kummel, R. Droopad und E. T. Yu: *Scanning Tunneling Spectroscopy and Kelvin Probe Force Microscopy Investigation of Fermi Energy Level Pinning Mechanism on InAs and InGaAs Clean Surfaces*. Journal of Applied Physics, 108(2):023711, 2010.
- [105] F. Mohn, L. Gross, N. Moll und G. Meyer: *Imaging the Charge Distribution Within a Single Molecule*. Nature Nanotechnology, 7(4):227–231, 2012.
- [106] N. A. Surplice und R. J. D’Arcy: *A Critique of the Kelvin Method of Measuring Work Functions*. Journal of Physics E: Scientific Instruments, 3(7):477–482, 1970.
- [107] W. Melitz, Shen J., A. C. Kummel und S. Lee: *Kelvin Probe Force Microscopy and its Application*. Surface Science Reports, 66(1):1 – 27, 2011.
- [108] Y. Hua: *Advanced AFM Applications Training - KPFM Session II: Frequency Modulation*. Bruker, Santa Barbara, California, USA. An optional note.

- [109] C. Li, S. Minne, Y. Hu, J. Ma, J. He, H. Mittel, V. Kelly, S. Erina, N. Guo und T. Mueller: *Application Note #140 - PeakForce Kelvin Probe Force Microscopy*. Bruker, Santa Barbara, California, USA, 2013. An optional note.
- [110] H. Ago, T. Kugler, F. Cacialli, W. R. Salaneck, M. S. P. Shaffer, A. H. Windle und R. H. Friend: *Work Functions and Surface Functional Groups of Multiwall Carbon Nanotubes*. The Journal of Physical Chemistry B, 103(38):8116–8121, 1999.
- [111] T. Glatzel, S. Sadewasser und M. Ch. Lux-Steiner: *Amplitude or Frequency Modulation-Detection in Kelvin Probe Force Microscopy*. Applied Surface Science, 210(1):84 – 89, 2003.
- [112] T. Leonhard, H. Röhm, A. D. Schulz und A. Colmann: *Ferroelectric Properties, in: Hybrid Perovskite Solar Cells: Characteristics and Operation*. Wiley-VCH, Weinheim, 1. Auflage, 2021, ISBN 978-3-527-34729-2.
- [113] P. Güthner und K. Dransfeld: *Local Poling of Ferroelectric Polymers by Scanning Force Microscopy*. Applied Physics Letters, 61(9):1137–1139, 1992.
- [114] A. Gruverman, O. Auciello und H. Tokumoto: *Imaging and Control of Domain Structures in Ferroelectric Thin Films via Scanning Force Microscopy*. Annual Review of Materials Science, 28(1):101–123, 1998.
- [115] F. Johann, Y. J. Ying, T. Jungk, Á. Hoffmann, C. L. Sones, R. W. Eason, S. Mailis und E. Soergel: *Depth Resolution of Piezoresponse Force Microscopy*. Applied Physics Letters, 94(17):172904, 2009.
- [116] T. Jungk, Á. Hoffmann und E. Soergel: *Impact of the Tip Radius on the Lateral Resolution in Piezoresponse Force Microscopy*. New Journal of Physics, 10(1):013019, 2008.
- [117] S. V. Kalinin, B. J. Rodriguez, S. Jesse, J. Shin, A. P. Baddorf, P. Gupta, H. Jain, D. B. Williams und A. Gruverman: *Vector Piezoresponse Force Microscopy*. Microscopy and Microanalysis, 12(3):206–220, 2006.
- [118] E. Soergel: *Piezoresponse Force Microscopy (PFM)*. Journal of Physics D: Applied Physics, 44(46):464003, 2011.
- [119] R. K. Vasudevan, N. Balke, P. Maksymovych, S. Jesse und S. V. Kalinin: *Ferroelectric or Non-Ferroelectric: Why so Many Materials Exhibit Ferroelectricity on the Nanoscale*. Applied Physics Reviews, 4(2):021302, 2017.
- [120] R. Nath, S. Hong, J. A. Klug, A. Imre, M. J. Bedzyk, R. S. Katiyar und O. Auciello: *Effects of Cantilever Buckling on Vector Piezoresponse Force Microscopy Imaging of*

- Ferroelectric Domains in BiFeO₃ Nanostructures*. Applied Physics Letters, 96(16):163101, 2010.
- [121] S. V. Kalinin und D. A. Bonnell: *Contrast Mechanism Maps for Piezoresponse Force Microscopy*. Journal of Materials Research, 17(5):936–939, 2002.
- [122] F. Peter, A. Rüdiger, R. Dittmann, R. Waser, K. Szot, B. Reichenberg und K. Prume: *Analysis of Shape Effects on the Piezoresponse in Ferroelectric Nanograins With and Without Adsorbates*. Applied Physics Letters, 87(8):082901, 2005.
- [123] T. Jungk, Á. Hoffmann und E. Soergel: *Contrast Mechanisms for the Detection of Ferroelectric Domains with Scanning Force Microscopy*. New Journal of Physics, 11(3):033029, 2009.
- [124] L. Collins, Y. Liu, O. S. Ovchinnikova und R. Proksch: *Quantitative Electromechanical Atomic Force Microscopy*. ACS Nano, 13(7):8055–8066, 2019.
- [125] C. Harnagea, M. Alexe, D. Hesse und A. Pignolet: *Contact Resonances in Voltage-Modulated Force Microscopy*. Applied Physics Letters, 83(2):338–340, 2003.
- [126] S. Jesse, B. Mirman und S. V. Kalinin: *Resonance Enhancement in Piezoresponse Force Microscopy: Mapping Electromechanical Activity, Contact Stiffness, and Q Factor*. Applied Physics Letters, 89(2):022906, 2006.
- [127] H. Krischner und B. Koppelhuber-Bitschnau: *Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethode : eine Einführung ; mit 24 Tabellen*. Vieweg-Lehrbuch Analytische Chemie. Vieweg, Braunschweig, 5. neubearbeitete Auflage, 1994, ISBN 3528483245.
- [128] P. A. Tipler und G. Mosca: *Physik für Studierende der Naturwissenschaften und Technik*. Springer Spektrum, Berlin, 8. korrigierte und erweiterte Auflage, 2019, ISBN 9783662582817.
- [129] W. Demtröder: *Experimentalphysik 3 : Atome, Moleküle und Festkörper*. Springer-Lehrbuch. Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg, 5. Auflage, 2016, ISBN 9783662490945.
- [130] L. Spieß, G. Teichert, R. Schwarzer, H. Behnken und C. Genzel: *Moderne Röntgenbeugung : Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*. Springer Spektrum, Wiesbaden, 3. überarbeitete Auflage, 2019, ISBN 9783834882325.
- [131] H. M. Rietveld: *Line Profiles of Neutron Powder-Diffraction Peaks for Structure Refinement*. Acta Crystallographica, 22(1):151–152, 1967.

- [132] M. von Ardenne: *Das Elektronen-Rastermikroskop*. Zeitschrift für Physik, 109(9):553–572, 1938.
- [133] H. Bethe: *Zur Theorie des Durchgangs schneller Korpuskularstrahlen durch Materie*. Annalen der Physik, 397(3):325–400, 1930.
- [134] J. I. Goldstein: *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Springer, New York, NY, 4. Auflage, 2018.
- [135] W. Zhou, R. P. Apkarian, Z. L. Wang und D. Joy: *Fundamentals of Scanning Electron Microscopy*, Seiten 1–40. Springer, New York, NY, 2007.
- [136] D. C. Joy: *The Theory and Practice of High-Resolution Scanning Electron Microscopy*. Ultramicroscopy, 37(1):216 – 233, 1991.
- [137] *Electron Interaction with Matter*. Website, 2021. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Electron_Interaction_with_Matter.svg (abgerufen 08. Oktober 2021).
- [138] M. Dufek: *User Operational Manual - Nova NanoSem*. Hillsboro, OR, USA, 2013.
- [139] S. Nishikawa und S. Kikuchi: *The Diffraction of Cathode Rays by Calcite*. Proceedings of the Imperial Academy, 4(8):475–477, 1928.
- [140] O. C. Wells: *Comparison of Different Models for the Generation of Electron Backscattering Patterns in the Scanning Electron Microscope*. Scanning, 21(6):368–371, 1999.
- [141] *Typical EBSP of Ni (Cubic)*. Website, 2021. <http://www.ebsd.com/ebsd-applications/ebsd-gallery/diffraction-patterns-from-various-materials> (abgerufen 18. Februar 2021).
- [142] R. A. Schwarzer, D. P. Field, B. L. Adams, M. Kumar und A. J. Schwartz: *Present State of Electron Backscatter Diffraction and Prospective Developments*, Seiten 1–21. Springer, New York, NY, 2. Auflage, 2009.
- [143] T. B. Britton, J. Jiang, Y. Guo, A. Vilalta-Clemente, D. Wallis, L.N. Hansen, A. Winkelmann und A.J. Wilkinson: *Tutorial: Crystal Orientations and EBSD - Or Which Way is Up?* Materials Characterization, 117:113 – 126, 2016.
- [144] S. Suwas: *Crystallographic Texture of Materials*. Engineering Materials and Processes. Springer, London, 2014.
- [145] J. K. Mason und C. A. Schuh: *Representations of Texture*, Seiten 35–53. Springer, New York, NY, 2. Auflage, 2009.

- [146] A. T. Barrows, A. J. Pearson, C. K. Kwak, A. D. F. Dunbar, A. R. Buckley und D. G. Lidzey: *Efficient Planar Heterojunction Mixed-Halide Perovskite Solar Cells Deposited via Spray-Deposition*. *Energy & Environmental Science*, 7:2944–2950, 2014.
- [147] C. W. Chen, H. W. Kang, S. Y. Hsiao, P. F. Yang, K. M. Chiang und H. W. Lin: *Efficient and Uniform Planar-Type Perovskite Solar Cells by Simple Sequential Vacuum Deposition*. *Advanced Materials*, 26(38):6647–6652, 2014.
- [148] T. Leonhard: *Charakterisierung von Blei-Perowskitschichten mittels Rasterkraftmikroskopie*. Masterarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2016.
- [149] U. Würfel, A. Cuevas und P. Würfel: *Charge Carrier Separation in Solar Cells*. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 5(1):461–469, 2015.
- [150] D. X. Yuan, X. D. Yuan, Q. Y. Xu, M. F. Xu, X. B. Shi, Z. K. Wang und L. S. Liao: *A Solution-Processed Bathocuproine Cathode Interfacial Layer for High-Performance Bromine-Iodine Perovskite Solar Cells*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17:26653–26658, 2015.
- [151] H. Röhm: *Prozessentwicklung zur Skalierbaren Herstellung von Perowskit-Solarzellen an Luft*. Masterarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2014.
- [152] T. A. Berhe, W. N. Su, C. H. Chen, C. J. Pan, J. H. Cheng, H. M. Chen, M. C. Tsai, L. Y. Chen, A. A. Dubale und B. J. Hwang: *Organometal Halide Perovskite Solar cells: Degradation and Stability*. *Energy & Environmental Science*, 9:323–356, 2016.
- [153] X. Song, W. Wang, P. Sun, W. Ma und Z. K. Chen: *Additive to Regulate the Perovskite Crystal Film Growth in Planar Heterojunction Solar Cells*. *Applied Physics Letters*, 106(3):033901, 2015.
- [154] N. M. Klasen: *Gerakelte Perowskit-Solarzellen*. Masterarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2015.
- [155] M. I. Dar, N. Arora, P. Gao, S. Ahmad, M. Grätzel und M. K. Nazeeruddin: *Investigation Regarding the Role of Chloride in Organic–Inorganic Halide Perovskites Obtained from Chloride Containing Precursors*. *Nano Letters*, 14(12):6991–6996, 2014.
- [156] Z. Xiao, C. Bi, Y. Shao, Q. Dong, Q. Wang, Y. Yuan, C. Wang, Y. Gao und J. Huang: *Efficient, High Yield Perovskite Photovoltaic Devices Grown by Interdiffusion of Solution-Processed Precursor Stacking Layers*. *Energy & Environmental Science*, 7:2619–2623, 2014.

- [157] C. Bi, Y. Shao, Y. Yuan, Z. Xiao, C. Wang, Y. Gao und J. Huang: *Understanding the Formation and Evolution of Interdiffusion Grown Organolead Halide Perovskite Thin Films by Thermal Annealing*. *Journal of Materials Chemistry A*, 2:18508–18514, 2014.
- [158] N. J. Jeon, J. H. Noh, Y. C. Kim, W. S. Yang, S. Ryu und S. I. Seok: *Solvent Engineering for High-Performance Inorganic–Organic Hybrid Perovskite Solar Cells*. *Nature Materials*, 13(9):897–903, 2014.
- [159] M. Saliba, J. P. Correa-Baena, C. M. Wolff, M. Stollerfoht, N. Phung, S. Albrecht, D. Neher und A. 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.
- [160] M. Ralaiarisoa, Y. Busby, J. Frisch, I. Salzmann, J. J. Pireaux und N. Koch: *Correlation of Annealing Time with Crystal Structure, Composition, and Electronic Properties of $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$ Mixed-Halide Perovskite Films*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19:828–836, 2017.
- [161] M. Sanyal, B. Schmidt-Hansberg, M. F. G. Klein, C. Munuera, A. Vorobiev, A. Colsmann, P. Scharfer, U. Lemmer, W. Schabel, H. Dosch und E. Barrena: *Effect of Photovoltaic Polymer/Fullerene Blend Composition Ratio on Microstructure Evolution during Film Solidification Investigated in Real Time by X-ray Diffraction*. *Macromolecules*, 44(10):3795–3800, 2011.
- [162] S. Chaisitsak, A. Yamada und M. Konagai: *Preferred Orientation Control of $Cu(In_{1-x}Ga_x)Se_2$ ($x \approx 0.28$) Thin Films and Its Influence on Solar Cell Characteristics*. *Japanese Journal of Applied Physics*, 41(Part 1, No. 2A):507–513, 2002.
- [163] S. Sadewasser, T. 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.
- [164] J. W. Lee, S. H. Bae, N. De Marco, Y. T. Hsieh, Z. Dai und Y. Yang: *The Role of Grain Boundaries in Perovskite Solar Cells*. *Materials Today Energy*, 7:149–160, 2018, ISSN 2468-6069.
- [165] C. Zhu, X. Niu, Y. Fu, N. Li, C. Hu, Y. Chen, X. He, G. Na, P. Liu, H. Zai, Y. Ge, Y. Lu, X. Ke, Y. Bai, S. Yang, P. Chen, Y. Li, M. Sui, L. Zhang, H. Zhou und Q. Chen: *Strain Engineering in Perovskite Solar Cells and its Impacts on Carrier Dynamics*. *Nature Communications*, 10(1):815, 2019.

- [166] G. L. Messing, S. Trolier-McKinstry, E. M. Sabolsky, C. Duran, S. Kwon, B. Brahmaroutu, P. Park, H. Yilmaz, P. W. Rehrig, K. B. Eitel, E. Suvaci, M. Seabaugh und K. S. Oh: *Templated Grain Growth of Textured Piezoelectric Ceramics*. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 29(2):45–96, 2004.
- [167] J. Liu, C. Gao, X. He, Q. Ye, L. Ouyang, D. Zhuang, C. Liao, J. Mei und W. Lau: *Improved Crystallization of Perovskite Films by Optimized Solvent Annealing for High Efficiency Solar Cell*. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(43):24008–24015, 2015.
- [168] W. Nie, H. Tsai, R. Asadpour, J. C. Blancon, . J. Neukirch, G. Gupta, J. J. Crochet, M. Chhowalla, S. Tretiak, M. A. Alam, H. L. Wang und A. D. Mohite: *High-Efficiency Solution-Processed Perovskite Solar Cells with Millimeter-Scale Grains*. *Science*, 347(6221):522–525, 2015.
- [169] I. Lee, G. W. Kim, M. Yang und T. S. Kim: *Simultaneously Enhancing the Cohesion and Electrical Conductivity of PEDOT:PSS Conductive Polymer Films using DMSO Additives*. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(1):302–310, 2016.
- [170] Z. Xiao, Q. Dong, C. Bi, Y. Shao, Y. Yuan und J. Huang: *Solvent Annealing of Perovskite-Induced Crystal Growth for Photovoltaic-Device Efficiency Enhancement*. *Advanced Materials*, 26(37):6503–6509, 2014.
- [171] P. Fassel, V. Lami, A. Bausch, Z. Wang, M. T. Klug, H. J. Snaith und Y. Vaynzof: *Fractional Deviations in Precursor Stoichiometry Dictate the Properties, Performance and Stability of Perovskite Photovoltaic Devices*. *Energy & Environmental Science*, 11:3380–3391, 2018.
- [172] D. J. Dingley und V. Randle: *Microtexture Determination by Electron Back-Scatter Diffraction*. *Journal of Materials Science*, 27(17):4545–4566, 1992.
- [173] S. I. Wright, M. M. Nowell und D. P. Field: *A Review of Strain Analysis Using Electron Backscatter Diffraction*. *Microscopy and Microanalysis*, 17(3):316–329, 2011.
- [174] Y. Rakita, S. R. Cohen, N. K. Kedem, G. Hodes und D. Cahen: *Mechanical Properties of APbX₃ (A = Cs or CH₃NH₃; X = I or Br) Perovskite Single Crystals*. *MRS Communications*, 5(4):623–629, 2015.
- [175] H. Röhm, T. Leonhard, M. J. Hoffmann und A. Colsmann: *Ferroelectric Poling of Methylammonium Lead Iodide Thin Films*. *Advanced Functional Materials*, 30(5):1908657, 2020.

- [176] C. Xiao, Z. Li, H. Guthrey, J. Moseley, Y. Yang, S. Wozny, H. Moutinho, B. To, J. J. Berry, B. Gorman, Y. Yan, K. Zhu und M. Al-Jassim: *Mechanisms of Electron-Beam-Induced Damage in Perovskite Thin Films Revealed by Cathodoluminescence Spectroscopy*. The Journal of Physical Chemistry C, 119(48):26904–26911, 2015.
- [177] J. A. Hooton und W. J. Merz: *Etch Patterns and Ferroelectric Domains in BaTiO₃ Single Crystals*. Physical Review, 98:409–413, 1955.
- [178] K. H. Kim, Z. Akase, T. Suzuki und D. Shindo: *Charging Effects on SEM/SIM Contrast of Metal/Insulator System in Various Metallic Coating Conditions*. MATERIALS TRANSACTIONS, 51(6):1080–1083, 2010.
- [179] C. Jiang und P. Zhang: *Crystalline Orientation Dependent Photoresponse and Heterogeneous Behaviors of Grain Boundaries in Perovskite Solar Cells*. Journal of Applied Physics, 123(8):083105, 2018.
- [180] S. Y. Leblebici, L. Leppert, Y. Li, S. E. Reyes-Lillo, S. Wickenburg, E. Wong, J. Lee, M. Melli, D. Ziegler, D. K. Angell, D. F. Ogletree, P. D. Ashby, F. M. Toma, J. B. Neaton, I. D. Sharp und A. Weber-Bargioni: *Facet-Dependent Photovoltaic Efficiency Variations in Single Grains of Hybrid Halide Perovskite*. Nature Energy, 1(8):16093, 2016.
- [181] H. Yuan, E. Debroye, K. Janssen, H. Naiki, C. Steuwe, G. Lu, M. Moris, E. Orgiu, H. Uji-i, F. De Schryver, P. Samorì, J. Hofkens und M. Roeflaers: *Degradation of Methylammonium Lead Iodide Perovskite Structures through Light and Electron Beam Driven Ion Migration*. The Journal of Physical Chemistry Letters, 7(3):561–566, 2016.
- [182] A. D. Schulz: *Elektronenrückstreubeugung (EBSD) an Methylammoniumbleitriiodid*. Masterarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, 2018.
- [183] T. Leonhard, A. D. Schulz, H. Röhm, S. Wagner, F. J. Altermann, W. Rheinheimer, M. J. Hoffmann und A. Colsmann: *Probing the Microstructure of Methylammonium Lead Iodide Perovskite Solar Cells*. Energy Technology, 7(3):1800989, 2019.
- [184] C. V. Thompson: *Grain Growth in Thin Films*. Annual Review of Materials Science, 20(1):245–268, 1990.
- [185] Z. Fan, J. Xiao, K. Sun, L. Chen, Y. Hu, J. Ouyang, K. P. Ong, K. Zeng und J. Wang: *Ferroelectricity of CH₃NH₃PbI₃ Perovskite*. The Journal of Physical Chemistry Letters, 6(7):1155–1161, 2015.
- [186] M. N. F. Hoque, M. Yang, Z. Li, N. Islam, X. Pan, K. Zhu und Z. Fan: *Polarization and Dielectric Study of Methylammonium Lead Iodide Thin Film to Reveal its Nonferroelectric Nature under Solar Cell Operating Conditions*. ACS Energy Letters, 1(1):142–149, 2016.

- [187] W. J. Merz: *Domain Formation and Domain Wall Motions in Ferroelectric BaTiO₃ Single Crystals*. Physical Review, 95:690–698, 1954.
- [188] J. Bruder: *Lichtinduzierte Verschiebung Ferroelektrischer Domänenwände in MAPbI₃*. Bachelorarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, 2020.
- [189] *SCM-PIC-V2, AFM probes*. Website, 2020. <https://www.brukerafmprobes.com/p-3951-scm-pic-v2.aspx> (abgerufen 17. Februar 2021).
- [190] A. Hershkovitz, F. , M. Barzilay, A. Hendler Avidor und Y. Ivry: *Mesoscopic Origin of Ferroelectric-Ferroelectric Transition in BaTiO₃: Orthorhombic-to-Tetragonal Domain Evolution*. Acta Materialia, 187:186–190, 2020.
- [191] X. Lu, Z. Chen, Y. Cao, Y. Tang, R. Xu, S. Saremi, Z. Zhang, L. You, Y. Dong, S. Das, H. Zhang, L. Zheng, H. Wu, W. Lv, G. Xie, X. Liu, J. Li, L. Chen, L. Q. Chen, W. Cao und L. W. Martin: *Mechanical-Force-Induced Non-Local Collective Ferroelastic Switching in Epitaxial Lead-Titanate Thin Films*. Nature Communications, 10(1):3951, 2019.
- [192] A. S. Everhardt, S. Matzen, N. Domingo, G. Catalan und B. Noheda: *Ferroelectric Domain Structures in Low-Strain BaTiO₃*. Advanced Electronic Materials, 2(1):1500214, 2016.
- [193] Y. Ivry, J. F. Scott, E. K. H. Salje und C. Durkan: *Nucleation, Growth, and Control of Ferroelectric-Ferroelastic Domains in Thin Polycrystalline Films*. Physical Review B, 86:205428, 2012.
- [194] G. M. Bernard, R. E. Wasylishen, C. I. Ratcliffe, V. Terskikh, Q. Wu, J. M. Buriak und T. Hauger: *Methylammonium Cation Dynamics in Methylammonium Lead Halide Perovskites: A Solid-State NMR Perspective*. The Journal of Physical Chemistry A, 122(6):1560–1573, 2018.
- [195] A. Labuda und R. Proksch: *Quantitative Measurements of Electromechanical Response with a Combined Optical Beam and Interferometric Atomic Force Microscope*. Applied Physics Letters, 106(25):253103, 2015.
- [196] Y. H. Hu, H. M. Chan, Z. X. Wen und M. P. Harmer: *Scanning Electron Microscopy and Transmission Electron Microscopy Study of Ferroelectric Domains in Doped BaTiO₃*. Journal of the American Ceramic Society, 69(8):594–602, 1986.
- [197] U. J. Sutter: *Domäneneffekte in Ferroelektrischen PZT-Keramiken*. Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2006.
- [198] G. Picht: *Einfluss der Korngröße auf Ferroelektrische Eigenschaften Dotierter Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O₃ Materialien*. Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2013.

- [199] D. Meier, J. Seidel, A. Cano, K. Delaney, Y. Kumagai, M. Mostovoy, N. A. Spaldin, R. Ramesh und M. Fiebig: *Anisotropic Conductance at Improper Ferroelectric Domain Walls*. Nature Materials, 11(4):284–288, 2012.
- [200] Z. Yu, R. Guo und A. S. Bhalla: *Orientation Dependence of the Ferroelectric and Piezoelectric Behavior of Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O₃ Single Crystals*. Applied Physics Letters, 77(10):1535–1537, 2000.
- [201] S. Wada, K. Yako, H. Kakemoto, T. Tsurumi und T. Kiguchi: *Enhanced Piezoelectric Properties of Barium Titanate Single Crystals with Different Engineered-Domain Sizes*. Journal of Applied Physics, 98(1):014109, 2005.
- [202] H. J. Bunge: *Texture Analysis in Materials Science : Mathematical Methods*. Butterworths, London, 1982.
- [203] W. Ranke: *Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy Investigation of Electron Affinity and Polarity on a Cylindrical GaAs Single Crystal*. Physical Review B, 27:7807–7810, 1983.
- [204] Y. Kim, C. Bae, K. Ryu, H. Ko, Y. K. Kim, S. Hong und H. Shin: *Origin of Surface Potential Change During Ferroelectric Switching in Epitaxial PbTiO₃ Thin Films Studied by Scanning Force Microscopy*. Applied Physics Letters, 94(3):032907, 2009.
- [205] F. Kraushofer, Z. Jakub, M. Bichler, J. Hulva, P. Drmota, M. Weinold, M. Schmid, M. Setvin, U. Diebold, P. Blaha und G. S. Parkinson: *Atomic-Scale Structure of the Hematite α -Fe₂O₃ (1 $\bar{1}$ 02) “R-Cut” Surface*. The Journal of Physical Chemistry C, 122(3):1657–1669, 2018.
- [206] W. Geng, C. J. Tong, Z. K. Tang, C. Yam, Y. N. Zhang, W. M. Lau und L. M. Liu: *Effect of Surface Composition on Electronic Properties of Methylammonium Lead Iodide Perovskite*. Journal of Materiomics, 1(3):213–220, 2015, ISSN 2352-8478.
- [207] J. Haruyama, K. Sodeyama, L. Han und Y. Tateyama: *Termination Dependence of Tetragonal CH₃NH₃PbI₃ Surfaces for Perovskite Solar Cells*. The Journal of Physical Chemistry Letters, 5(16):2903–2909, 2014.
- [208] Q. Dong, Y. Fang, Y. Shao, P. Mulligan, J. Qiu, L. Cao und J. Huang: *Electron-Hole Diffusion Lengths > 175 μ m in Solution-Grown CH₃NH₃PbI₃ Single Crystals*. Science, 347(6225):967–970, 2015.
- [209] 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 PbTiO₃ Thin Film*. Physical Review B, 54:R14337–R14340, 1996.

- [210] W. Cao und C. A. Randall: *Grain Size and Domain Size Relations in Bulk Ceramic Ferroelectric Materials*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 57(10):1499–1505, 1996.
- [211] C. Bi, Q. Wang, Y. Shao, Y. Yuan, Z. Xiao und J. Huang: *Non-Wetting Surface-Driven High-Aspect-Ratio Crystalline Grain Growth for Efficient Hybrid Perovskite Solar Cells*. Nature Communications, 6(1):7747, 2015.
- [212] A. Dualeh, N. Tétreault, T. Moehl, P. Gao, M. K. Nazeeruddin und M. Grätzel: *Effect of Annealing Temperature on Film Morphology of Organic-Inorganic Hybrid Perovskite Solid-State Solar Cells*. Advanced Functional Materials, 24(21):3250–3258, 2014.
- [213] L. Huang, Z. Hu, G. Yue, J. Liu, X. Cui, J. Zhang und Y. Zhu: *CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x Films with Coverage Approaching 100% and with Highly Oriented Crystal Domains for Reproducible and Efficient Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells*. Physical Chemistry Chemical Physics, 17:22015–22022, 2015.
- [214] Q. Liang, J. Liu, Z. Cheng, Y. Li, L. Chen, R. Zhang, J. Zhang und Y. Han: *Enhancing the Crystallization and Optimizing the Orientation of Perovskite Films via Controlling Nucleation Dynamics*. Journal of Materials Chemistry A, 4:223–232, 2016.
- [215] E. M. Miller, Y. Zhao, C. C. Mercado, S. K. Saha, J. M. Luther, K. Zhu, V. Stevanović, C. L. Perkins und J. van de Lagemaat: *Substrate-Controlled Band Positions in CH₃NH₃PbI₃ Perovskite Films*. Physical Chemistry Chemical Physics, 16:22122–22130, 2014.
- [216] Y. J. Jeon, S. Lee, R. Kang, J. E. Kim, J. S. Yeo, S. H. Lee, S. S. Kim, J. M. Yun und D. Y. Kim: *Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells with Superior Reproducibility*. Scientific Reports, 4(1):6953, 2014.
- [217] B. Lee, T. Hwang, S. Lee, B. Shin und B. Park: *Microstructural Evolution of Hybrid Perovskites Promoted by Chlorine and its Impact on the Performance of Solar Cell*. Scientific reports, 9(1):4803–4803, 2019.
- [218] X. Zheng, Y. Hou, C. Bao, J. Yin, F. Yuan, Z. Huang, K. Song, J. Liu, J. Troughton, N. Gasparini, C. Zhou, Y. Lin, D. J. Xue, B. Chen, A. K. Johnston, N. Wei, M. N. Hedhili, M. Wei, A. Y. Alsalloum, P. Maity, B. Turedi, C. Yang, D. Baran, T. D. Anthopoulos, Y. Han, Z. H. Lu, O. F. Mohammed, F. Gao, E. H. Sargent und O. M. Bakr: *Managing Grains and Interfaces via Ligand Anchoring Enables 22.3%-Efficiency Inverted Perovskite Solar Cells*. Nature Energy, 5(2):131–140, 2020.
- [219] T. Leonhard, H. Röhm, F. J. Altermann, M. J. Hoffmann und A. Colmann: *Evolution of Ferroelectric Domains in Methylammonium Lead Iodide and Correlation with the*

- Performance of Perovskite Solar Cells*. Journal of Materials Chemistry A, 9:21845–21858, 2021.
- [220] T. Jungk, Á Hoffmann und E. Soergel: *Quantitative Analysis of Ferroelectric Domain Imaging with Piezoresponse Force Microscopy*. Applied Physics Letters, 89(16):163507, 2006.
- [221] R. C. Bradt und G. S. Ansell: *Aging in Tetragonal Ferroelectric Barium Titanate*. Journal of the American Ceramic Society, 52(4):192–198, 1969.
- [222] W. A. Schulze und K. Ogino: *Review of Literature on Aging of Dielectrics*. Ferroelectrics, 87(1):361–377, 1988.
- [223] I.S. Zheludev: *Domain Structure of Ferroelectrics and Antiferroelectrics*. In: *Physics of Crystalline Dielectrics.*, Kapitel 4, Seiten 149–204. Springer-Verlag, Boston, 1. Auflage, 1971.
- [224] G. Arlt: *The Influence of Microstructure on the Properties of Ferroelectric Ceramics*. Ferroelectrics, 104(1):217–227, 1990.
- [225] T. J. Jacobsson, L. J. Schwan, M. Ottosson, A. Hagfeldt und T. Edvinsson: *Determination of Thermal Expansion Coefficients and Locating the Temperature-Induced Phase Transition in Methylammonium Lead Perovskites Using X-ray Diffraction*. Inorganic Chemistry, 54(22):10678–10685, 2015.
- [226] P. V. Lambeck und G. H. Jonker: *Ferroelectric Domain Stabilization in BaTiO₃ by Bulk Ordering of Defects*. Ferroelectrics, 22(1):729–731, 1978.
- [227] P. Gao, C. T. Nelson, J. R. Jokisaari, S. H. Baek, C. W. Bark, Y. Zhang, E. Wang, D. G. Schlom, C. B. Eom und X. Pan: *Revealing the Role of Defects in Ferroelectric Switching with Atomic Resolution*. Nature Communications, 2(1):591, 2011.
- [228] S. Jesse, B. J. Rodriguez, S. Choudhury, A. P. Baddorf, I. Vrejoiu, D. Hesse, M. Alexe, E. A. Eliseev, A. N. Morozovska, J. Zhang, L. Q. Chen und S. V. Kalinin: *Direct Imaging of the Spatial and Energy Distribution of Nucleation Centres in Ferroelectric Materials*. Nature Materials, 7(3):209–215, 2008.
- [229] A. Walsh und S. D. Stranks: *Taking Control of Ion Transport in Halide Perovskite Solar Cells*. ACS Energy Letters, 3(8):1983–1990, 2018.
- [230] F. Wang, S. Bai, W. Tress, A. Hagfeldt und F. Gao: *Defects Engineering for High-Performance Perovskite Solar Cells*. npj Flexible Electronics, 2(1):22, 2018.

- [231] T. W. Jones, A. Osherov, M. Alsari, M. Sponseller, B. C. Duck, Y. K. Jung, C. Settens, F. Niroui, R. Brenes, C. V. Stan, Y. Li, M. Abdi-Jalebi, N. Tamura, J. E. Macdonald, M. Burghammer, R. H. Friend, V. Bulović, A. Walsh, G. J. Wilson, S. Lilliu und S. D. Stranks: *Lattice Strain Causes Non-Radiative Losses in Halide Perovskites*. *Energy & Environmental Science*, 12:596–606, 2019.
- [232] Y. Shao, Y. Fang, T. Li, Q. Wang, Q. Dong, Y. Deng, Y. Yuan, H. Wei, M. Wang, A. Gruverman, J. Shield und J. Huang: *Grain Boundary Dominated Ion Migration in Polycrystalline Organic–Inorganic Halide Perovskite Films*. *Energy & Environmental Science*, 9:1752–1759, 2016.
- [233] B. J. Rodriguez, Y. H. Chu, R. Ramesh und Sergei V. Kalinin: *Ferroelectric Domain Wall Pinning at a Bicrystal Grain Boundary in Bismuth Ferrite*. *Applied Physics Letters*, 93(14):142901, 2008.
- [234] D. Rossi, A. Pecchia, M. Auf der Maur, T. Leonhard, H. Röhm, M. J. Hoffmann, A. Colsmann und A. Di Carlo: *On the Importance of Ferroelectric Domains for the Performance of Perovskite Solar Cells*. *Nano Energy*, 48:20–26, 2018.
- [235] H. Basantakumar Sharma, H. N. K. Sarma und A. Mansingh: *Ferroelectric and Dielectric Properties of Sol-Gel Processed Barium Titanate Ceramics and Thin Films*. *Journal of Materials Science*, 34(6):1385–1390, 1999.
- [236] C. L. Jia, V. Nagarajan, J. Q. He, L. Houben, T. Zhao, R. Ramesh, K. Urban und R. Waser: *Unit-Cell Scale Mapping of Ferroelectricity and Tetragonality in Epitaxial Ultrathin Ferroelectric Films*. *Nature Materials*, 6(1):64–69, 2007.
- [237] Y. Li, R. L. Z. Hoyer, H. H. Gao, L. Yan, X. Zhang, Y. Zhou, J. L. MacManus-Driscoll und J. Gan: *Over 20% Efficiency in Methylammonium Lead Iodide Perovskite Solar Cells with Enhanced Stability via “in Situ Solidification” of the TiO₂ Compact Layer*. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12(6):7135–7143, 2020.
- [238] J. Feng, X. Zhu, Z. Yang, X. Zhang, J. Niu, Z. Wang, S. Zuo, S. Priya, S. Liu und D. Yang: *Record Efficiency Stable Flexible Perovskite Solar Cell Using Effective Additive Assistant Strategy*. *Advanced Materials*, 30(35):1801418, 2018.
- [239] G. W. P. Adhyaksa, S. Brittman, H. Āboliņš, A. Lof, X. Li, J. D. Keelor, Y. Luo, T. Duevski, R. M. A. Heeren, S. R. Ellis, D. P. Fenning und E. C. Garnett: *Understanding Detrimental and Beneficial Grain Boundary Effects in Halide Perovskites*. *Advanced Materials*, 30(52):1804792, 2018.

- [240] R. Ciesielski, F. Schäfer, N. F. Hartmann, N. Giesbrecht, T. Bein, P. Docampo und A. Hartschuh: *Grain Boundaries Act as Solid Walls for Charge Carrier Diffusion in Large Crystal MAPI Thin Films*. ACS Applied Materials & Interfaces, 10(9):7974–7981, 2018.
- [241] N. Phung, A. Al-Ashouri, S. Meloni, A. Mattoni, S. Albrecht, E. L. Unger, A. Merdasa und A. Abate: *The Role of Grain Boundaries on Ionic Defect Migration in Metal Halide Perovskites*. Advanced Energy Materials, 10(20):1903735, 2020.

Danksagung

Es kostet nichts, dankbar zu sein, aber es ändert einfach alles.

(unbekannter Verfasser)

An dieser Stelle möchte ich mich für jegliche Unterstützung bedanken, die ich während meiner wissenschaftlichen Ausbildung am KIT und insbesondere im Rahmen der Promotion erfahren durfte.

Mein Dank richtet sich zuerst an Apl. Prof. Dr. Alexander Colsmann für die Betreuung meiner Promotion. Sein mir entgegengebrachtes Vertrauen und die von ihm gewährte Chance, mich thematisch frei zu entfalten, wusste ich jederzeit sehr zu schätzen. Die mit ihm geführten wissenschaftlichen Diskussionen schärften meinen Blick auf die wesentlichen Punkte meiner Forschungstätigkeit und sie trugen damit entscheidend zum Erfolg dieser Arbeit bei. Auf Fragen und Probleme, die mir im wissenschaftlichen Alltag begegneten, reagierte er mit einem offenen Ohr und auf seine Erreichbarkeit konnte ich mich immer verlassen. Der aufmunternde Zuspruch und seine Unterstützung in unzählbaren Review-Runden, die zum Erkennungszeichen gemeinsamer Manuskripte über Ferroelektrizität in MAPbI_3 wurden, waren von unschätzbarem Wert. Außerdem möchte ich mich für seine Unterstützung und Förderung bedanken, die es mir nicht nur ermöglichte, die Ergebnisse meiner Arbeit auf internationalen Konferenzen zu präsentieren und von dort neue Anregungen für die eigene Forschungstätigkeit mitzunehmen, sondern mir auch Weiterbildungsmaßnahmen über die wissenschaftliche Tätigkeit hinaus gestattete. All dies sehe ich nicht als selbstverständlich an und möchte mich von Herzen dafür bedanken.

Herrn Prof. Dr. Holzapfel danke ich für die Übernahme des Koreferats dieser Arbeit.

Ein besonderer Dank gilt Fabian J. Altermann, Dr. Susanne Wagner, Dr. Wolfgang Rheinheimer und Prof. Dr. Michael Hoffmann vom IAM-KWT. Die durch sie ermöglichte interdisziplinäre Kooperation trug ebenfalls maßgeblich zum Erfolg der Forschungsarbeiten bei.

Während meiner Zeit in der OPV-Gruppe durfte ich tolle Menschen kennenlernen und möchte mich insbesondere bei Adrian Mertens, Alexander Schulz, Bernd Ebenhoch, Christian Sprau, Daniel Bahro, Dominik Landerer, Felix Manger, Holger Röhm, Jens Czolk, Joshua Fragoso,

Karen Fischer, Konstantin Glaser, Lorenz Graf von Reventlow, Malte Martens, Manuel Koppitz, Min Zhang, Moritz Braun, Philipp Marlow, Simon Petrick, Stefan Gärtner, Stefan Höfle und Tanja Schneider für die wissenschaftliche Zusammenarbeit, Gespräche in der Kaffecke und die gemeinsamen freizeithchen Aktivitäten bedanken.

Der gute Zusammenhalt der Arbeitsgruppe hat sich nicht zuletzt in der erfolgreich organisierten ISOS-Konferenz niedergeschlagen. Neben der harmonischen und freundschaftlichen Arbeitsatmosphäre innerhalb der OPV-Gruppe werde ich mich an die obligatorische Curry-Wurst, die Paddeltour auf der Alb sowie diverse Feierabendbiere und Kneipentouren immer gern zurückerrinnern.

In bester Erinnerung bleiben mir außerdem die zusammen mit Min, Holger und Lorenz gesammelten Eindrücke während der beiden von Min organisierten China-Rundreisen sowie die gemeinsam mit Holger unternommenen Konferenzreisen nach Genua und Oxford.

An dieser Stelle möchte ich besonders Holger Röhm für die tolle Zusammenarbeit und die über die Jahre entstandene Freundschaft danken. Das gemeinsame Forschen an Ferroelektrizität, das Sinnieren über kristallographische und mikrostrukturelle Zusammenhänge sowie die geteilten Freuden- und Frustmomente im Labor habe ich als ungemein bereichernd und wertvoll empfunden. Ohne seine Kreativität, seinen Enthusiasmus und sein hervorragendes wissenschaftliches Arbeiten wären zahlreiche Forschungserfolge nicht möglich gewesen.

Ausdrücklich bedanken möchte ich mich außerdem bei den Bachelor- und Masterstudenten Simon Petrick, Alexander Schulz, Marcel Habrik, Yanis Fallah und Jan Bruder, deren Abschlussarbeiten ich betreuen durfte. Ihre Ideen, ihre Arbeit und ihr Einsatz sowie die mit ihnen geführten wissenschaftlichen Diskussionen prägen maßgeblich die im Rahmen der vorliegenden Dissertation entstandenen Erkenntnisse.

Den Kolleginnen und Kollegen des LTI danke ich für jedwede Unterstützung. Ein besonderer Dank geht dabei an Astrid Henne und Claudia Holeisen, auf deren gute Arbeit im Sekretariat man stets voll und ganz zählen konnte. Gleiches gilt für das Werkstatt-Team um Mario Sütsch und für Felix Geishhöringer, deren Zuverlässigkeit bei der Konstruktion von Sonderanfertigungen eine große Hilfe war. Darüber hinaus bedanke ich mich bei den LTI-Administratoren Dominik Theobald und Jonathan Lehr für ihre Hilfsbereitschaft sowie ihren Einsatz für reibungslose Abläufe innerhalb der IT-Infrastruktur.

Der Landesgraduiertenförderung Baden-Württemberg danke ich für die dreijährige Förderung im Rahmen eines Promotionsstipendiums.

Abschließend danke ich von Herzen meiner Familie für den Rückhalt während des Studiums sowie jegliche Unterstützung im streckenweise kräftezehrenden Prozess einer Promotion. Die stets offene Tür meines Elternhauses erachte ich dabei als ungemein wertvoll und wohltuend. Ausdrücklicher Dank richtet sich auch an meine Schwester Larissa für das außerordentlich hilfreiche Lektorat der hier vorliegenden Dissertation und die damit verbundenen durchdachten wie präzise formulierten Anmerkungen. Meiner Frau Jana danke ich für ihre Hilfe, ihre Geduld und die Begleitung in den unterschiedlichen Phasen meiner Ausbildung. Ihre aufmunternde, positive Ausstrahlung halfen mir mit Rückschlägen umzugehen und nach vorn zu blicken.

Tobias Leonhard